

섬쑥부쟁이의 테르페노이드 성분

민용득 · 권학철 · 최상진 · 이강노*

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학 연구실
(Received January 3, 2004; Revised February 17, 2004)

Terpenoids from the Aerial Parts of *Aster glehni*

Young Deuk Min, Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi and Kang Ro Lee*

Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract — The chromatographic separation of MeOH extract of the aerial parts of *Aster glehni* (Compositae) led to the isolation of three sesquiterpenes, two sterols and four terpenes. Their structures were determined to be β -amyryn acetate (1), phytol (2), alismol (3), α -tocopheryl quinone (4), α -spinasterol (5), 10-*O*-methyl alismoxide (6), alismoxide (7), and 3-*O*-(6'-*O*-palmitoyl- β -D-glucosyl)-spinasta 7, 22-diene (8) by physicochemical and spectroscopic methods. These compounds (1~8) were first isolated from the *Aster glehni*.

Keywords □ *Aster glehni*, compositae, 10-*O*-methyl alismoxide, alismoxide, 3-*O*-[6'-*O*-palmitoyl- β -D-glucosyl]-spinasta 7, 22-diene

섬쑥부쟁이(*Aster glehni*)는 국화과의 다년생 초본으로서 울릉도 특산이며, 자연산 또는 재배한 신선한 잎을 식용하고 있다. *Aster*속 식물들은 한방에서 타박상, 뱀에 물린데, 두통 및 졸음 등에 사용되어 왔다.¹⁾ 섬쑥부쟁이에 관한 연구는 거의 수행되지 않았으며, 일부 항산화효과 및 정유성분에 관한 연구가 보고되었을 뿐이다.^{2,3)}

본 연구실에서는 국내 자생되는 국화과 식물의 활성성분을 관심 있게 연구하여오고 있으며, 이의 계속적인 성분연구의 일환으로 섬쑥부쟁이의 지상부를 methanol로 추출하여 column chromatography 방법에 의하여 3종의 sesquiterpenes, 2종의 sterol 및 기타성분 3종을 분리하여 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 확인 동정하였다.

실험방법

실험재료

본 실험에 사용된 섬쑥부쟁이 (*A. glehni*) 지상부는 1999년 7월에 울릉도에서 채집하여 정확히 감정한 후 사용하였고, 그 표

본은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약

융점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 IR spectrum은 Brucker Vector 22 FT-IR spectrophotometer로 측정하였고 UV spectrum은 Shimadzu UV-1601 UV-Visible Spectrophotometer로 측정하였고 Polarimeter는 JASCO P-1020으로 측정하였고 ¹H- 및 ¹³C-NMR은 Varian VXR-500 spectrometer로 측정하였으며 EI-MS spectrum은 JMS700(JEOL)로 측정하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70~230, 230~400 mesh, ASTM Art. 7734, 9385, Merck)과 Lichroprep RP-18 Lobar[®]-A (40~63 μ m, Merck)를 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 packing 물질은 Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ precoated plate (Art. 5552, Merck)를 사용하였다. HPLC는 Gilson 306 모델을 사용하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

추출 및 분리

반 건조된 섬쑥부쟁이 지상부 4.3 kg을 상온에서 methanol로 3회 추출한 후 감압농축하여 methanol 추출물 550 g을 얻었다.

*본 논문에 관한 문의는 저자에게로
(전화) 031-290-7710 (팩스) 031-292-8800
(E-mail) krlee@yurim.skku.ac.kr

Methanol 추출물에 정제수를 가해서 현탁시킨 후 n-hexane, methylene chloride, ethyl acetate, n-butanol로 순차적으로 용매 분획하여 n-hexane 추출물 50 g, methylene chloride (CH₂Cl₂) 추출물 4 g, ethyl acetate 추출물 6 g, 그리고 n-butanol 추출물 3.8 g을 얻었다.

n-Hexane 추출물 50 g을 n-hexane : ethylacetate (EtOAc) : methanol (3 : 1 : 0에서 0 : 0 : 1까지의 농도구배)의 유출용매로 silica gel (500 g) column chromatography를 실시하여 7개의 분획 (H1~H7)으로 나누었다. H1 분획 4.4 g을 n-hexane : EtOAc (17 : 1)을 유출용매로 silica gel (250 g) column chromatography를 실시하고, methylene chloride : methanol (1 : 1)을 유출용매로 하는 Sephadex LH-20 gel filtration을 실시하여 화합물 1 (110 mg)을 얻었다. H2 분획 4.8 g을 n-hexane : EtOAc (5 : 1)을 유출용매로 silica gel (250 g) column chromatography를 실시하여 3개의 분획 (H21~H23)으로 나누었다. H21 분획 2.4 g을 CH₂Cl₂을 유출용매로 silica gel (100 g) column chromatography를 실시하여 2개의 분획 (H21-1, H21-2)로 나누었다. H21-1 분획 550 mg을 RP Lobar-A column (95% MeOH) 및 reversed-phase HPLC (95% MeOH)으로 정제하여 화합물 2 (35 mg)을 얻었다. 또한 H21-2 분획 120 mg을 silica HPLC (n-hexane : EtOAc=10 : 1)로 정제하여 화합물 3 (25 mg)을 얻었다. H22 분획 450 mg을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH=1 : 1)과 silica HPLC (n-hexane : EtOAc=4 : 1)로 정제하여 화합물 4 (10 mg)을 얻었다. H23 분획 2.2 g을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH=1 : 1)과 silica HPLC (n-hexane : EtOAc=3 : 1)로 정제하여 화합물 5 (50 mg)을 얻었다. H3 분획 1.7 g을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH=1 : 1)과 reversed-phase HPLC (70% MeOH)로 정제하여 화합물 6 (20 mg)을 얻었다. H5 분획 2 g을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH=1 : 1), silica gel (CH₂Cl₂ : MeOH=50 : 1), silica gel Lobar-A column (n-hexane : EtOAc=1 : 1) 및 silica HPLC (CHCl₃ : MeOH=30 : 1)로 순차적으로 적용하여 화합물 7 (9 mg)을 얻었다. H6 분획 2.6 g을 silica gel (CH₂Cl₂ : MeOH=50 : 1), Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH=1 : 1), silica gel Lobar-A column (n-hexane : EtOAc : MeOH=10 : 10 : 1) 및 silica HPLC (CHCl₃ : MeOH=22 : 1)로 순차적으로 적용하여 화합물 8 (60 mg)을 얻었다.

화합물 1 (β-amyrin acetate) – Colorless needles (acetone); m.p : 241~242°C; $[\alpha]_D^{20}$: +68.9° (c=0.94, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 1722, 1240, 1635, 812; EI-MS m/z (rel. int.): 468 ([M]⁺, 7), 453 (7), 408 ([M-CH₃COOH]⁺, 4), 218 (100), 203 (63); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.85 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.60 (3H, s), 2.06 (3H, s), 4.52 (1H, t, J=8.0 Hz), 5.20 (1H, t, J=3.6 Hz); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ :

15.55 (C-25), 16.69 (C-24), 16.82 (C-26), 18.27 (C-6), 21.30 (COCH₃), 23.54 (C-11), 23.58 (C-2), 23.69 (C-30), 25.95 (C-27), 26.15 (C-16), 26.94 (C-28), 28.04 (C-23), 28.39 (C-15), 31.08 (C-20), 32.50 (C-17), 32.61 (C-7), 33.32 (C-29), 34.74 (C-21), 36.86 (C-10), 37.15 (C-22), 37.73 (C-4), 38.28 (C-1), 39.83 (C-8), 41.73 (C-14), 46.80 (C-19), 47.25 (C-18), 47.57 (C-9), 55.28 (C-5), 80.95 (C-3), 121.66 (C-12), 145.22 (C-13), 170.99 (COCH₃).

화합물 2 (phytol) – Colorless oil; $[\alpha]_D^{20}$: +0.23°; (c=0.3, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3307, 2923, 1660, 1461, 1377; EI-MS m/z (rel. int.): 296 [M]⁺, 278, [M-H₂O]⁺, 71 (100); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.83~0.87 (12H, m), 1.00~1.60 (CH₃, CH), δ 1.67 (3H, s, CH₃), 1.99 (2H, m), 4.14 (2H, d, J=7.0 Hz, CH₂), 5.41 (1H, td, J=7.0, 1.1 Hz, CH); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ ppm) δ : 16.4, 20.00, 20.01, 22.9, 23.0, 24.7, 25.1, 25.4, 28.2, 32.9, 33.1, 36.9, 37.5, 37.6, 37.7, 39.7, 40.1, 59.7 (C-1), 123.3 (C-2), 140.6 (C-3).

화합물 3 (alismol) – Colorless oil; $[\alpha]_D^{20}$: +3.7° (c=0.38, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3400, 2961, 1625, 1462, 1378; EI-MS m/z (rel. int.): 220 (M⁺, 38), 205 (22), 202 (28), 177 (40), 162 (77), 159 (70), 149 (46), 119 (100), 107 (54), 105 (49), 93 (52), 91 (57), 81 (26), 79 (33); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.99 (3H, d, J=7.0 Hz, H-12), 1.00 (3H, d, J=7.0 Hz, H-13), 1.25 (3H, s, H-14), 1.70-2.55 (11H, m), 4.71, 4.76 (each 1H, s, H-15), 5.55 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 21.57 (C-12), 21.75 (C-13), 24.36 (C-14), 25.02 (C-2), 30.26 (C-8), 37.35 (C-9), 37.71 (C-11), 40.53 (C-3), 47.54 (C-5), 55.28 (C-1), 80.96 (C-4), 106.79 (C-15), 121.55 (C-6), 150.08 (C-7), 154.22 (C-10).

화합물 4 (α-tocopheryl quinone) – Yellow oil; $[\alpha]_D^{20}$: +1.7° (c=0.34, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3501, 2926, 1643, 1461, 1375, 1306, 714; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 261 (2.9); EI-MS m/z (rel. int.) : 446 (M⁺, 28), 428 (39), 221 (100), 178 (76); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.84 (3H, d, J=6.6 Hz, H-7), 0.86 (6H, d, J=6.6 Hz, H-15'), 0.87 (3H, d, J=6.6 Hz, H-11'), 1.23 (3H, s, H-3'), 2.01 (6H, s, H-2, H-3), 2.04 (3H, s, H-5), 2.54 (2H, m, H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 12.26 (Me-3)*, 12.59 (Me-2)*, 12.67 (Me-5)*, 19.99 (Me-7), 20.04 (Me-11'), 21.59 (C-5'), 21.69 (C-1'), 22.91 (Me-15'), 23.01 (Me-15'), 24.78 (C-9'), 25.08 (C-13'), 26.87 (Me-3'), 28.26 (C-15'), 33.05 (C-7'), 33.08 (C-11'), 37.56 (C-12'), 37.72 (C-10', C-8'), 37.88 (C-6'), 39.65 (C-14'), 40.55 (C-2'), 42.56 (C-4'), 72.96 (C-3'), 140.45 (C-2), 140.71 (C-3), 140.81 (C-5), 144.71 (C-6), 187.52 (CO, C-1), 187.99 (CO, C-4); *Assignments may be interchanged.

화합물 5 (α -spinasterol) – Colorless powder; mp : 168°C; $[\alpha]_D^{20}$: -1.3°(c=0.49, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3312, 2931, 1445, 968, 772; EI-MS m/z (rel. int.) : 412 (10), 394 (60), 379 (21), 351 (15), 282 (8), 271 (34), 253 (87), 239 (12), 229 (31), 213 (30), 201 (18), 187 (10), 173 (15), 159 (30), 147 (38), 133 (30), 105 (75), 95 (49), 81 (100), 67 (31), 55 (88); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.56 (3H, s, H-18), 0.78-0.83 (6H, m H-27, H-29), 0.81 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-26), 1.02 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-21), 3.60 (1H, m, H-3 α), 5.02 (1H, dd, *J*=15.2, 8.8 Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, *J*=15.2, 8.8 Hz, H-22), 5.16 (1H, m, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 12.05 (C-18), 12.22 (C-29), 13.03 (C-19), 18.99 (C-27), 21.07 (C-21), 21.37 (C-26), 21.56 (C-11), 23.02 (C-15), 25.38 (C-28), 28.49 (C-16), 29.65 (C-6), 31.51 (C-2), 31.87 (C-25), 34.24 (C-10), 37.17 (C-1), 38.03 (C-4), 39.48 (C-12), 40.29 (C-5), 40.79 (C-20), 43.30 (C-13), 49.48 (C-9), 51.25 (C-24), 55.14 (C-14), 55.94 (C-17), 71.06 (C-3), 117.47 (C-7), 129.47 (C-23), 138.15 (C-22), 139.57 (C-8).

화합물 6 (10-O-methyl-alismoxide) – Colorless oil; $[\alpha]_D^{20}$: -0.34°(c=0.75, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3401, 2962, 1671, 1462, 1378; EI-MS m/z (rel. int.) : 252 (M+, 49), 234 (38), 220 (31), 195 (31), 162 (58), 151 (51), 125 (54), 111 (65), 109 (100), 85 (77); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.96, 0.97 (each 3H, d, *J*=7.0 Hz, H-12 and H-13), 1.18, 1.19 (each 3H, s, H-14, H-15), 1.54-2.26 (12H, m), 3.17(3H, s, OCH₃), 5.46 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 17.92 (C-15), 21.20 (C-12), 21.54 (C-2), 21.61 (C-13), 22.37 (C-14), 24.53 (C-8), 35.39 (C-9), 37.18 (C-11), 40.49 (C-3), 47.88 (C-1), 48.70 (OCH₃), 50.05 (C-5), 79.17 (C-10), 80.17 (C-4), 121.11 (C-6), 149.60 (C-7).

화합물 7 (alismoxide) – Colorless oil; $[\alpha]_D^{20}$: +12.1°(c=0.097, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 2958, 1461, 1378, 1299, 1103; EI-MS m/z (rel. int.) : 220 (M+, 32), 205 (20), 162 (100), 149 (46), 147 (58), 134 (53), 119 (71), 107 (54), 93 (61), 71 (41); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.98 (6H, d, *J*=7.0 Hz, H-12 and H-13), 1.22, 1.27 (each 3H, s, H-14 and H-15), 1.40-2.30 (11H, m), 5.50 (1H, d, *J*=2.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 21.46 (C-12), 21.70 (C-13, C-15), 21.78 (C-2), 22.81 (C-14), 25.36 (C-8), 37.58 (C-11), 40.75 (C-3), 42.87 (C-9), 50.58 (C-5), 50.94 (C-1), 75.55 (C-10), 80.51 (C-4), 121.53 (C-6), 149.97 (C-7).

화합물 8 (3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]-spinasta 7, 22-diene) – Colorless gum; $[\alpha]_D^{20}$: -29.6°(c=0.17, CHCl₃); IR ν_{max}^{neat} cm⁻¹ : 3391, 2922, 2851, 1733, 1077; ¹H-NMR (500

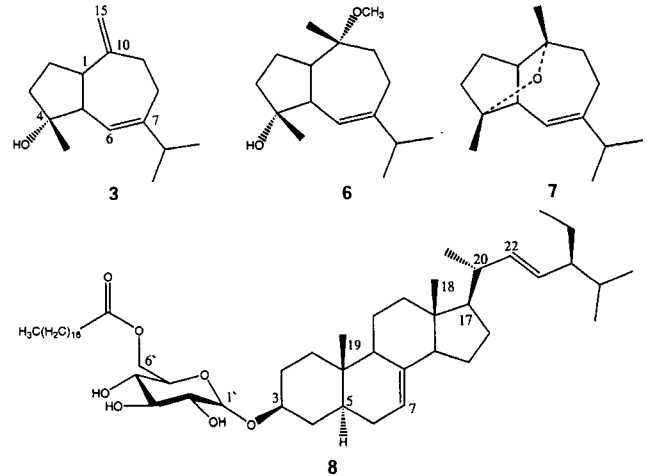


Fig. 1 – Structures of compounds 3 and 6~8 from *Aster glehni*.

MHz, CDCl₃) δ : 0.55 (3H, s, H-18), 0.78-0.83 (9H, m, H-19, H-27, H-29), 0.85 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-26), 0.88 (3H, t, *J*=6.6 Hz, H-28), 1.02 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-21), 1.25 [brs., -(CH₂)_n-], 2.34 (2H, t, *J*=7.7, H-2''), 3.32-3.65 (5H, m, H-3, H-2', H-3', H-4', H-5'), 4.30 (1H, dd, *J*=12.1, 1.8, H-6'b), 4.39 (1H, d, *J*=7.7, H-1'), 4.43 (1H, dd, *J*=12.1, 5.5, H-6'a), 5.02 (1H, dd, *J*=15.0, 8.8 Hz, H-23), 5.14 (1H, m H-7), 5.15 (1H, dd, *J*=15.0, 8.8 Hz, H-22); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 12.32 (C-18), 12.52 (C-29), 13.28 (C-19), 19.29 (C-27), 21.37 (C-21), 21.67 (C-26), 22.98 (C-11), 23.31 (C-15), 25.66 (C-28), 29.52 (C-16), 29.66 (C-2, C-6), 32.22 (C-25), 34.53 (C-4), 34.74 (C-10), 37.42 (C-1), 39.71 (C-12), 40.51 (C-5), 41.13 (C-20), 43.53 (C-13), 49.65 (C-9), 51.54 (C-24), 55.37 (C-14), 56.18 (C-17), 63.59 (C-6'), 70.45 (C-4'), 73.81 (C-5'), 74.14 (C-2'), 76.28 (C-3'), 79.28 (C-3), 101.42 (C-1'), 117.59 (C-7), 129.75 (C-23), 138.42 (C-22), 139.79 (C-8), 21.80, 21.78, 22.98, 25.26, 28.79, 29.87, 29.97, 30.03 (brs.), 32.15, 34.62 (-CH₂-), 14.41 (C-16''), 174.83 (C-1').

Alkaline hydrolysis and methylation of compound 8

화합물 8 (1 mg)을 1 ml MeOH에 녹이고 2.3 g의 sodium methoxide를 넣고 12시간 동안 반응시켰다. 그 후 1 N HCl로 중화시킨 후 감압농축하고 water 2 ml과 hexane 2 ml을 넣고 교반 후 10분 동안 방치하였다. Hexane층을 취하여 얻은 fatty acid methy ester를 magnesium sulfate anhydrous에 통과시켜 수분을 완전히 제거한 후 GC-MS로 확인하였다.

결과 및 고찰

화합물 1은 acetone에서 무색 침상 결정으로 10% 황산에서

적갈색으로 발색되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 0.85 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.15 (3H, s), 및 1.60 (3H, s)에서 8종의 methyl group이 관찰되었고, δ 2.06 (3H, s)에서 acetyl proton이 관찰되었다. 또한 oxygenated proton으로 추정되는 peak가 δ 4.52 (1H, t like, $J=8$ Hz)에 관찰되었으며, δ 5.20 (1H, t, $J=3.6$ Hz)에서 olefinic proton이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 총 32개의 피크를 확인 할 수 있었으며, δ 80.95 (C-3) peak에서 oxygenated carbon 1종, δ 121.66 (C-12), 145.22 (C-13) peak에서 olefinic carbon 2종, δ 170.99 (COCH₃) peak에서 carbonyl carbon 1종으로 추정되는 peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 NMR 스펙트럼 자료를 종합하여 triterpene임을 예측할 수 있었다. 이러한 결과 및 문헌과의 비교연구로부터 그 구조를 β -amyrin acetate임을 예측하였고 모든 자료가 문헌^{4,5,6}과 완전히 일치하여 화합물 1을 β -amyrin acetate로 확인 동정하였다.

화합물 2는 무색 oil상 물질로서 anisaldehyde-10% H₂SO₄에서 보라색으로 발색되었다. IR spectrum에서 3307 cm⁻¹에서 hydroxy group 및 1660 cm⁻¹에서 C=C의 존재를 추정할 수 있었다. EI-MS spectrum에서 molecular ion peak [M⁺]가 296임을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum data의 δ 0.88~0.85 (12H, m), 1.67 (3H, s)의 peak에서 5개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 4.14 (2H, d, $J=7.0$ Hz)에서 oxygenated methylene proton signal과 δ 5.41 (1H, td, $J=7.0, 1.1$ Hz)에서 olefinic proton signal을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum 으로부터 δ 140.6과 δ 123.3에서 olefinic carbon peak를 관찰할 수 있었고, δ 59.7에서 carbinol carbon peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 data를 종합하면 분자식이 C₂₀H₄₀O로서 functional group으로 hydroxy group과 double bond 가 1개씩 존재하는 불포화도 1인 전형적인 linear diterpene type임을 예측할 수 있었다. 이러한 결과로 문헌⁷⁻⁹과의 비교시 화합물 2의 구조를 *trans*-phytol로 결정하였다.

화합물 3은 무색 oil상 물질로서 10% 황산시약에서 적색으로 발색되며, EI-MS spectrum에서 molecular ion peak [M⁺]이 220임을 알 수 있었다. MS 자료와 NMR자료를 종합하여 분자식은 C₁₅H₂₄O로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.99 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-12), 1.00 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-13), 1.25 (3H, s, H-14) peak들이 관찰되었고, δ 1.70~2.55 영역에서 11개에 해당하는 proton이 multiple로 관찰되었고, δ 4.71, 4.76 (each 1H, s, H-15), 5.55 (1H, s, H-6)에서 olefinic proton들이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 15종의 carbon을 확인하였으며, δ 80.96 (C-4) peak는 oxygenated carbon임을 추정할 수 있었고, δ 106.79 (C-15), 121.55 (C-6), 150.08 (C-7), 154.22 (C-10)에서 4개의 olefinic carbon을 추정하였다. 이상의 자료를 종합하면 3은 1개의 hydroxyl group과 2개의 double bond를 가

지고 있으며 불포화도가 4인 것으로 보아 bicyclic sesquiterpene임을 추정하였다. 이러한 결과로 문헌¹⁰과의 비교시 화합물 3의 구조를 alismol로 결정하였다.

화합물 4는 황색 oil상 물질로서 10% 황산에서 적갈색으로 발색되며, EI-MS spectrum에서 molecular ion peak [M⁺]이 446임을 알 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 29종의 carbon을 확인하였으며 δ 140.45 (C-2), 140.71 (C-3), 140.81 (C-5), 144.71 (C-6)에 관찰되는 4종의 peak들에서 olefinic carbon을 추정할 수 있었으며, δ 187.52 (CO, C-1), 187.99 (CO, C-4) peak 2종은 carbonyl carbon임을 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.84 (3H, d, $J=6.6$ Hz), 0.86 (6H, d, $J=6.6$ Hz), 0.87 (3H, d, $J=6.6$ Hz), 1.23(3H, s), 2.01 (6H, s), 2.04 (3H, s) peak에서 methyl proton signal이 관찰되었고, 2.54 (2H, m)에서 benzylic methylene proton signal이 관찰되었을 뿐, olefin 영역에서 아무런 peak가 관찰되지 않았다. 또한 IR spectrum에서는 3501 cm⁻¹에서 hydroxyl group 과 1643 cm⁻¹에서 α,β -unsaturated ketone 이 관찰되었고 UV spectrum에서는 λ_{max} 261 nm에서 전형적인 quinonic function group을 추정할 수 있는 극대흡수가 관찰되었다. 이상의 자료로부터 4는 benzoquinone에 methyl 치환체 및 phytol chain이 있는 물질로 예측할 수 있었다. 이러한 결과로 문헌^{9,11,12}과의 비교시 화합물 4의 구조를 α -tocopheryl quinone으로 결정하였다.

화합물 5는 무색 분말상으로 10% 황산시약에서 연갈색으로 발색되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 0.56 (3H, s, H-18), 0.78-0.83 (6H, m H-27, H-29), 0.81 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-26), 1.02 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21) peak에서 6종의 methyl proton signal 이 관찰되었고, δ 3.60 (1H, m, H-3 α)에서 oxygenated methylene proton signal 이 관찰되었다. 또한 δ 5.02 (1H, dd, $J=15.2, 8.8$ Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, $J=15.2, 8.8$ Hz, H-22)에서 *trans* vicinal olefinic proton과 δ 5.16 (1H, m, H-7)에서 olefinic proton signal이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 carbon 29개를 확인 할 수 있었으며, δ 71.06 (C-3) peak에서 oxygenated carbon 1종, δ 117.47 (C-7), 129.47 (C-23), 138.15 (C-22), 139.57 (C-8) peak에서 olefinic carbon 4종 peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 스펙트럼 자료를 종합하여 5는 sterol type임을 추정할 수 있었다. 이러한 결과로부터 α -spinasterol임을 예측하였고 모든 결과가 문헌^{12,13}과 일치하여 화합물 5를 α -spinasterol로 확인 동정하였다.

화합물 6은 무색 oil상 물질로서 10% 황산시약에서 적색으로 발색되며, EI-MS spectrum에서 molecular ion peak [M⁺]이 252임을 알 수 있었다. MS 자료와 NMR자료를 종합하여 분자식은 C₁₆H₂₈O₂로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.96, 0.97 (each 3H, d, $J=7.0$ Hz, H-12 and H-13), 1.18, 1.19 (each 3H, s, H-14, H-15)에서 4개의 methyl group이 관찰되었고,

δ 1.54-2.26 영역에서 12개에 해당하는 proton이 multiple로 관찰되었다. δ 3.17 (3H, s)에서 methoxyl proton이 관찰되었고, δ 5.46 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6)에서 olefinic proton이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 15종의 carbon을 확인하였으며, δ 79.17 (C-10), 80.17 (C-4) peak는 oxygenated carbon임을 추정할 수 있었고, δ 121.11 (C-6), 149.60 (C-7)에서 2개의 olefinic carbon을 추정하였다. 이상의 결과를 종합하면 6은 methoxy, hydroxy group과 double bond를 가지고 있으며, 불포화도가 3인 것으로 보아 bicyclic sesquiterpene임을 추정하였다. 이러한 결과로 화합물 6의 구조를 10-O-methyl-alismoxide로 결정하였으며, 모든 자료가 문헌¹⁴⁾과 완전히 일치하였다.

화합물 7은 무색 oil상 물질로서 10% 황산시약에서 적색으로 발색되며, EI-MS spectrum에서 molecular ion peak [M^+]이 220임을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.98 (6H, d, $J=7.0$ Hz, H-12 and H-13), 1.22, 1.27 (each 3H, s, H-14 and H-15)에서 4개의 methyl peak들이 관찰되었고, δ 5.50 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-6)에서 olefinic proton이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 15종의 carbon을 확인하였으며, δ 75.55 (C-10), 80.51 (C-4) peak는 oxygenated carbon임을 추정할 수 있었고, δ 121.53 (C-6), 149.97 (C-7)에서 2개의 olefinic carbon을 추정하였다. 이상의 spectrum 결과를 종합하면 7은 double bond 및 ether bond를 갖는 bicyclic sesquiterpene으로 추정되어 문헌과의 비교로부터 alismoxide로 추정하였으며, 모든 자료가 문헌¹⁰⁾과 일치하여 화합물 7의 구조를 alismoxide로 결정하였다.

화합물 8은 무색 gum상 물질로서 10% H_2SO_4 에 보라색으로 발색되었고, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.55 (3H, s, H-18), 0.78~0.83 (9H, m, H-19, H-27, H-29), 0.85 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-26), 0.88 (3H, t, $J=6.6$ Hz), 1.02 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21)에서 methyl group signal이 나타났고, δ 5.02 (1H, dd, $J=15.0$, 8.8 Hz, H-23), 5.14 (1H, m H-7), 5.15 (1H, dd, $J=15.0$, 8.8 Hz, H-22)에서 olefinic signal이 나타났다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 1.25 [very intense brs., $-(\text{CH}_2)_n-$]와 δ 2.34 (2H, t, $J=7.7$, H-2''), $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 carbonyl carbon으로 추정되는 δ 174.83, CH_2 group으로 예상되는 δ 21.80, 21.78, 22.98, 25.26, 28.79, 29.87, 29.97, 30.03 (brs.), 32.15, 34.62 peak들로부터 long chain fatty acid가 있음을 추정하였다. Compound 8를 alkaline hydrolysis 및 methylation을 실시하여 얻은 fatty acid methyl ester를 GC-MS를 통하여 methyl palmitate임을 동정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 당의 anomeric proton으로 예측되는 δ 4.39 (1H, d, $J=7.7$, H-1') signal 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 δ 63.59, 70.45, 73.81, 74.14, 76.28 및 101.42 signal로부터 β -D-glucopyranose sugar moiety가 있음을 추정할 수 있었다. 이상의 결과로서 문헌¹⁵⁾과 비교시 화합물 8의 구조를 3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]-spinasta

7, 22-diene으로 결정하였다.

섬쑥부쟁이의 지상부로부터 8종의 테르페노이드 성분을 분리하여 구조를 확인 동정하였으며, 이들 성분은 본 식물에서는 처음 보고 되는 화합물이다.

문 헌

- 1) Kim, C. M., Sin, M. K., An, T. K. and Lee, K. S. (Ed.), Dictionary of Chinese Herb. JungDam Publisher, Seoul, p. 1431 (1997).
- 2) Cho, Y. O., Kim, Y. N. and Ahn, H. J. : Antioxidative activity of korean wild leaf vegetables: *Pleurospermum kamschaticum*, *Aderophora remotiflor* and *Aster glehni*. *Nutritional Sciences* 4, 85 (2001).
- 3) Lee, M. S. and Chung, M. S. : Analysis of volatile flavor components of *Aster glehni*. *Korean J. Soc. Food Sci.* 14, 547 (1998).
- 4) Hiroyuki, A. and Yoko, A. : Fern constituents: Pentacyclic triterpenoids isolated from *Polypodium niponicum* and *P. formosanum*. *Phytochemistry* 22(8), 1801 (1983).
- 5) Matsunaga, S., Tanaka, R. and Akagi, M. : Triterpenoids from *Euphorbia maculata*. *Phytochemistry* 27, 535 (1988).
- 6) Seo, S., Tomita, Y. and Tori, K. : Carbon-13 NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignment of components of *Isodon japonicus* HARA tissue cultures. *Tetrahedron Lett.* 7 (1975).
- 7) Goodman, R. A., Oldfield, E. and Allerhand, A. : Assignments in the Natural-abundance carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrum of chlorophyll a and a study of segmental motion in neat phytol. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7553 (1973).
- 8) Aoki, T., Takagi, K., Hirata, T. and Suga, T. : Two naturally occurring acyclic diterpene and norditerpene aldehydes from *Tetragonia tetragonoides*. *Phytochemistry* 21, 1361 (1982).
- 9) Sims, J. J. and Jr. Pettus, J. A. : Isolation of free *cis* and *trans*-Phytol from the red Alga *Gracilaria andersoniana*. *Phytochemistry* 15, 1076 (1976).
- 10) Nakajima, Y., Satoh, Y., Katsumata, M., Tsujiyama, K., Ida, Y. and Shoji, J. : Terpenoids of *Alisma orientale* Rhizome and the crude drug *Alismatis Rhizoma*. *Phytochemistry* 36, 119 (1994).
- 11) Choi, S. Z., Lee, S. O., Choi, S. U. and Lee, K. R. : A new sesquiterpene hydroperoxide from the aerial parts of *Aster oharai*. *Arch. Pharm. Res.* 26, 521 (2003).
- 12) Richard, C., C., Ang ser and Tetsuo, K. : Heartwood constituents of *Planchonella vitiensis*. *Biochemical Systemics and Ecology* 25, 677 (1997).
- 13) Yoshijiro, N., Yohko, M., Masumi, K., Kazuko, T., Yoshiteru, I. and Junzo S. : Terpenoids of *Alisma orientale* rhizome and the crude drug *Alismatis rhizoma*. *Phytochemistry* 36, 119 (1994).
- 14) Gomes, D. C. F. and Alegrio, L. V. : Acyl sterol glycosides from *Pithecellobium cauliflorum*. *Phytochemistry* 49, 1365 (1998).