

바늘엉겅퀴의 노르이소프레노이드 성분

정애경 · 권학철 · 최상진 · 민용득 · 이성욱 · 이원빈
양민철 · 이규하 · 남정환 · 곽종환 · 이강노*
성균관대학교 약학부 천연물약품연구실

Norisoprenoids from *Cirsium rhinoceros*

Ae Kyung Chung, Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi, Yong Deuk Min, Sung Ok Lee, Won Bin Lee,
Min Cheol Yang, Kyu Ha Lee, Jung Hwan Nam, Jong Hwan Kwak, Kang Ro Lee*
Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea,

Abstract – Three norisoprenoids (2, 4 and 5) were isolated from the aerial parts of *Cirsium rhinoceros* (Compositae) together with three flavonoids, pectolinarigenin (1), apigenin (3) and cirsimaritin (6). The structures of norisoprenoids were identified as dehydrovomifoliol (2), (+)-loliolide (4) and (–)-epiloliolide (5) on the basis of physico-chemical and spectral evidences. These norisoprenoids were first reported from *Cirsium* species.

Key words – *Cirsium rhinoceros*, Compositae, Norisoprenoids, Dehydrovomifoliol, (+)-Loliolide, (–)-Epiloliolide

바늘엉겅퀴는(*Cirsium rhinoceros* Nakai) 국화과에 (Compositae) 속하는 다년생 초본으로서 국내의 제주도에서 만 자생하는 특산식물이다.¹⁾ 민간에서는 다른 동속식물과 함께 부종, 출혈 및 토혈증의 치료에 사용되어 왔다.^{2,3)} *Cirsium* 속 식물로부터 다수의 flavonoid,^{4,5,6)} apilotaxane⁷⁾ 및 Furan⁸⁾ 유도체 등이 보고되었으며 바늘엉겅퀴에서도 다수의 플라보노이드 성분들이⁹⁾ 보고된 바 있다. 본 연구실에서는 수년간 국내 자생 국화과 식물의 테르페노이드 성분에 대하여 지속적인 연구를 수행해 왔다. 이러한 노력의 일환으로 바늘엉겅퀴 지상부의 염화메틸렌(CH₂Cl₂) 추출물에 대한 성분연구를 수행하여 3종의 테르페노이드와 (2, 4 및 5) 3종의 플라보노이드를 (1, 3 및 6) 분리하였고 화합물들의 이화학적 성상 및 기기분석자료를 분석하여 그 구조를 동정하였다. 화합물 2, 4 및 5는 carotenoid 분해 산물인 노르이소프레노이드 성분군으로¹⁰⁾ 식물의 allelochemical 로서 보고되어 있다.¹¹⁾ 화합물 2, 4 및 5는 *Cirsium*속에서는 처음 보고되는 성분들이다.

실험방법

실험재료

바늘엉겅퀴는(*Cirsium rhinoceros* Nakai) 1992년 8월에 제주도 한라산에 자생하는 것을 채취하였다. 식물표본은 성균관대학교 약학대학내의 표본실에 보관되어 있다 (SKKU-C-R-1).

기기 및 시약

¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruker AMX 500 및 JEOL JNM-LA400FT-NMR (400 MHz) spectrometer로, MS 스펙트럼은 JMS700 (JEOL, JAPAN)로 측정하였다. UV 스펙트럼은 Shimadzu UV1601 (Japan)을, 선광도는 JASCO P-1020 polarimeter (Japan)을, 녹는점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였다. 컬럼 크로마토그래피용 실리카겔은 Kiesel gel 60 (70-230 and 230-400 mesh, ASTM Art. 7734 and 9385, Merck)을 사용하였고, molecular sieve 컬럼 크로마토그래피용 충전제는 Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였다. 저압액상크로마토그래피용 (LPLC) 컬럼은 Lichrorep RP-18 Lobar[®]-A (Merck, 40-63 μm) 또는 silica 60 Lobar[®]-A (Merck, 40-63 μm)를 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ precoated plate

*교신저자(E-mail) : krlee@skku.ac.kr

(Art. 5554, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리

음건한 바늘엉겅퀴의 지상부를 (1.2 kg) 세절한 후 상온에서 염화메틸렌 (CH_2Cl_2)으로 2회 추출하여 염화메틸렌 추출물 50 g을 얻었다. 염화메틸렌 추출물 (50 g)을 n-헥산 : 초산에틸 (5 : 1-0 : 1)을 유출용매로 하여 단계적으로 초산에틸(EtOAc)의 조성을 높여가며 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 수행하여 7개의 소분획 (B1~B7)으로 나누었다. B5 분획 (1.5 g)에 대하여 n-헥산 : 초산에틸 (1 : 1)을 유출용매로 한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 5개의 소분획을 (B51~B55) 얻었다. B51 분획 (50 mg)을 재결정법으로 (아세톤) 정제하여 화합물 1 (20 mg)을 얻었다. B52 분획 (150 mg)에 대하여 염화메틸렌 : 메탄올 (1 : 1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피를 수행하여 3개의 소분획 (B521~B523)을 얻었다. B521 분획 (30 mg)을 90% 메탄올을 유출용매로 한 역상 Lobar[®] A 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2 (7 mg)을 얻었고, B523 분획 (100 mg)을 메탄올로 세척하여 화합물 3 (80 mg)을 얻었다. B53 분획 (170 mg)에 대하여 염화메틸렌 : 메탄올 (1 : 1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 3개의 소분획을 (B531~B533) 얻었다. B532 분획 (100 mg)을 n-헥산 : 초산에틸 (1 : 1)을 용매로 하여 실리카겔 Lobar[®] 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4 (20 mg)을 얻었다. B533 분획 (50 mg)에 대하여 n-헥산 : 초산에틸 (1 : 1)을 용매로 하여 실리카겔 Lobar[®] 컬럼 크로마토그래피를 수행한 후 염화메틸렌 : 메탄올 (1 : 1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 화합물 5 (20 mg)을 얻었다. B54 분획 (350 mg)에 대하여 염화메틸렌 : 메탄올 (1 : 1)을 용매로 하여 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 4개의 소분획 (B541~B544)을 얻었다. B544 분획 (150 mg)을 90% 메탄올을 용매로 하여 역상 Lobar[®] A 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 6 (30 mg)을 얻었다.

Pectolarigenin (1) – White amorphous powder, mp 255°C, UV, λ_{max} (MeOH) nm : 276, 304sh, 332, λ_{max} (MeOH+NaOMe) nm : 275, 294sh, 364, λ_{max} (MeOH+AlCl₃) nm : 296sh, 305sh, 355, λ_{max} (MeOH+NaOAc) nm : 276, 295sh, 367, λ_{max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm : 277, 336; ¹H-NMR (500 MHz, pyridine-d₅) δ : 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.99 (3H, s, 6-OCH₃), 6.91 (1H, s, H-3), 6.94 (1H, s, H-8), 7.10 (2H, dt like, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-3', 5'), 7.97 (2H, dt like, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-d₅) δ : 55.39 (4'-OCH₃), 60.19 (6-OCH₃),

95.13 (C-8), 104.03 (C-3), 105.24 (C-10), 114.75 (C-3', C-5'), 123.99 (C-1'), 128.44 (C-2', C-6'), 132.39 (C-6), 153.60 (C-9), 153.73 (C-5), 162.83 (C-7), 163.91 (C-4'), 170.59 (C-2), 182.96 (C-4)

Dehydrovomifoliol (2) – Pale yellowish oil, $[\alpha]_D^{20} +100.1^\circ$ (c 0.052, CHCl₃) ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.02 (3H, s, 1-CH₃), 1.11 (3H, s, 1-CH₃), 1.88 (3H, s, H-11), 1.91 (1H, s, OH), 2.31 (3H, s, H-10), 2.34 (1H, dd, $J=17.5, 1.0$ Hz, H-2), 2.50 (1H, d, $J=17.5$ Hz, H-2), 5.96 (1H, t, $J=1.0$ Hz, H-4), 6.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 6.83 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 18.95 (C-11), 23.19 (1-CH₃), 24.60 (1-CH₃), 28.71 (C-10), 41.69 (C-1), 49.82 (C-2), 79.56 (C-6), 128.07 (C-4), 130.59 (C-8), 145.17 (C-7), 160.58 (C-5), 197.23, 197.68 (C-3 and C-9)

Apigenin (3) – Yellowish powder, mp. 328°C; UV, λ_{max} (MeOH) nm : 267, 335, 395sh, λ_{max} (MeOH+NaOMe) nm : 274, 325, 392, λ_{max} (MeOH+AlCl₃) nm : 273, 300, 348, 382, λ_{max} (MeOH+NaOAc) nm : 274, 307, 386, λ_{max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) nm : 268, 320sh, 342; ¹H-NMR (500 MHz, pyridine-d₅) δ : 6.76 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.92 (1H, s, H-3) 7.23 (2H, dt like $J=9.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 7.94 (2H, dt like $J=9.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-d₅) δ : 94.78 (C-8), 99.94 (C-6), 103.83 (C-3), 104.90 (C-10), 116.78 (C-3', 5'), 122.21 (C-1'), 128.84 (C-2', 6'), 158.43 (C-9), 162.63 (C-4'), 163.10 (C-5), 164.43 (C-7), 165.84 (C-2), 182.69 (C-4).

(+)-Loliolide (4) – Colorless oil, $[\alpha]_D^{20} +53.6^\circ$ (c 0.04, CHCl₃); EI-MS m/z (rel. int.) : 196 (M^+ , 40), 178 (70), 163 (28), 153 (25), 140 (50), 135 (38), 111 (100), 107 (39), 95 (33), 67 (40); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.26 (3H, s), 1.46 (3H, s), 1.52 (1H, dd, $J=14.7, 3.7$ Hz, H-7), 1.78 (3H, s), 1.77 (1H, dd, $J=13.9, 4.0$ Hz, H-5), 1.97 (1H, dt, $J=14.7, 2.6$ Hz, H-7), 2.46 (1H, ddd, $J=13.9, 2.9, 2.6$ Hz, H-5), 4.32 (1H, br. quintet, $J=3.5$ Hz, H-6), 5.69 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 26.46 (C-9), 26.98 (C-10), 30.64 (C-8), 35.91 (C-4), 45.59 (C-7), 47.28 (C-5), 66.83 (C-6), 86.64 (C-7a), 112.92 (C-3), 171.86 (C-2), 182.36 (C-3a)

(-)-Epiloliolide (5) – Colorless oil, $[\alpha]_D^{20} -60.5^\circ$ (c 0.05, CHCl₃), EI-MS m/z (rel. int.) : 196 (M^+ , 60), 178 (90), 163 (34), 153 (25), 140 (52), 135 (40), 111 (100), 107 (38), 97 (33); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.26 (3H,

s), 1.46 (3H, s), 1.51 (1H, dd, $J=14.7, 3.7$ Hz, H-7), 1.77 (3H, s), 1.76 (1H, dd, $J=13.9, 4.0$ Hz, H-5), 1.97 (1H, dt, $J=14.7, 2.6$ Hz, H-7), 2.46 (1H, ddd, $J=13.9, 2.9, 2.2$ Hz, H-5), 4.31 (1H, br. quintet, $J=3.3$ Hz, H-6), 5.68 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 26.49 (C-9), 27.01 (C-10), 30.66 (C-8), 35.92 (C-4), 45.62 (C-7), 47.31 (C-5), 66.87 (C-6), 86.64 (C-7a), 112.95 (C-3), 171.90 (C-2), 182.34 (C-3a)

Cirsimaritin (6) – White amorphous powder, mp 247°C; UV, λ_{max} (MeOH) nm : 276, 333, λ_{max} (MeOH+NaOMe) nm : 274, 290sh, 385, λ_{max} (MeOH+ AlCl_3) nm : 260sh, 283sh, 300, 362, λ_{max} (MeOH+NaOAc) nm : 274, 340, 385, λ_{max} (MeOH+NaOAc+ H_3BO_3) nm : 276, 335; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, pyridine- d_5) δ : 3.89 (3H, s, OCH_3), 4.01 (3H, s, OCH_3), 6.81 (1H, s, H-3), 6.97 (1H, s, H-8), 7.29 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3' and H-5'), 7.98 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2' and H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 56.32 (OCH_3), 60.50 (OCH_3), 91.48 (C-8), 103.69 (C-3), 106.00 (C-10), 116.88 (C-3', 5'), 122.14 (C-1'), 128.92 (C-2', 6'), 135.8 (C-6), 153.42 (C-5), 153.61 (C-9), 159.27 (C-7), 162.82 (C-4), 164.75 (C-2), 183.08 (C-4).

결과 및 고찰

바늘형경관에서 분리된 3종의 플라보노이드인 *pectolinari-genin* (1),¹²⁾ *apigenin* (3)⁹⁾ 및 *cirsimaritin* (6)¹³⁾는 *Cirsium* 속에서 이미 보고된 물질로서 이들의 이화학적 성상 및 기기분석자료를 기존문헌의 자료와 비교하여 그 구조를 결정하였다.

화합물 2는 $[\alpha]_D$ 값이 +100.1°인 미황색 오일상 물질이다. IR 스펙트럼에서 관찰된 3434 cm^{-1} 및 1676 cm^{-1} 의 흡

수대로부터 hydroxyl기 및 α,β -unsaturated ketone의 존재를 추정할 수 있었다.¹⁴⁾ EIMS 스펙트럼에서 분자이온피크 $[M]^+$ 가 m/z 222로 측정되었으며, EIMS 자료 및 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{H}\times 18$)과 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}\times 13$) 자료와의 비교로 분자식을 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 로 추정하게 되었다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 2.34 (1H, dd, $J=17.5, 1.0$ Hz) 및 2.50 (1H, d, $J=17.5$ Hz)에서 1개의 메틸렌 수소의 피크들과 δ 2.31 (3H, s)에서 메틸기 수소 피크를 관찰할 수 있었고, 이들의 chemical shift는 카르보닐 탄소에 인접에 있음을 시사하였다.¹⁵⁾ 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 5.96 (1H, t, $J=1.0$ Hz), 6.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 및 6.83 (1H, d, $J=16.0$ Hz)에서 이중결합 수소들의 피크와 δ 1.02 (3H, s), 1.11 (3H, s) 및 1.88 (3H, s)에서 3개의 메틸 피크를 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 δ 128.07, 130.59, 145.17 및 160.58에서 α,β -unsaturated ketone group의 이중결합 탄소의 피크들과¹⁵⁾ δ 197.23 및 197.68에서 두 개의 케톤 탄소 피크들과 δ 79.56에서 oxygenated carbon의 피크들을 포함하여 총 13개의 탄소피크들이 관찰되고 분자식으로부터 계산된 불포화도와 상기의 NMR 자료를 통하여 화합물 2는 2개의 α,β -unsaturated ketone group, 1개의 tertiary alcohol 및 1개의 ring으로 구성된 norisoprenoid의 일종인 ionane 유도체로 추정할 수 있다.¹¹⁾ $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 6.47 및 6.83의 이중결합 수소들의 coupling constant로서 ionane type의 ring에 치환된 side chain이 trans 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌과의¹⁰⁾ 비교를 통하여 화합물 2를 *dehydrovomifoliol*으로 동정하였다.

화합물 4는 $[\alpha]_D$ 값이 +53.6°인 무색 오일상 물질이다. EIMS 스펙트럼에서 분자이온피크 $[M]^+$ 가 m/z 196로 측정되었으며, EIMS 자료 및 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{H}\times 15$)과 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}\times 11$) 자료와의 비교로 분자식을 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 로 추정하게 되었다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 1.26 (3H, s), 1.46 (3H, s) 및 1.78 (3H, s)에서 3개의 메틸피크, δ 1.52 (1H, dd, $J=14.7, 3.7$ Hz), 1.77 (1H, dd, $J=13.9, 4.0$ Hz), 1.97 (1H, dt, $J=14.7, 2.6$ Hz), 2.46 (1H, ddd, $J=13.9, 2.9, 2.6$ Hz) 및 4.32 (1H, br. quintet, $J=3.5$ Hz)에서 하나의 카비놀 수소와 그에 인접한 두 개의 메틸렌 피크들과 5.69 (1H, s)에서 한 개의 이중결합 수소피크를 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 δ 112.92, 171.86 및 182.36에서 관찰되는 α,β -unsaturated- γ -lactone group의 이중결합 탄소와 에스테르 탄소의 피크들과 δ 66.83 및 86.64의 oxygenated 탄소피크들을 포함하여 총 11개의 탄소피크들을 관찰할 수 있었다. 분자식으로부터 계산된 불포화도와 상기한 NMR 자료를 통하여 화합물 4는 α,β -unsaturated- γ -lactone group과 카비놀 탄소와 그에 인접한 2개의 메틸렌 탄소 및 3개의 tertiary 메틸

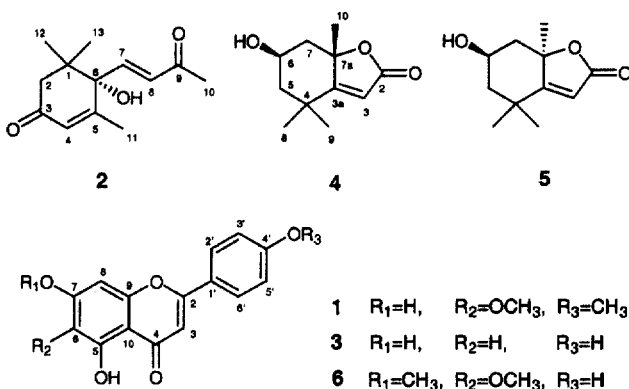


Fig. 1. The Structures of Compounds 1~6 from *Cirsium rhinoceros*.

기로 구성된 2환 구조임을 추정할 수 있었다. 이상의 자료를 기초로하여 화합물 4의 구조를 loliolide로 추정하였고 화합물 4의 NMR 자료는 기존문헌의 자료와 완전히 일치하였다.¹⁶⁾ loliolide는 C-6과 C-7a의 입체구조에 따라 4가지의 입체이성질체가 존재하고, 이들은 각각 다른 선풍도를 가지고 있다.^{17,18)} 화합물 4의 $[\alpha]_D$ 값은 $+53.6^\circ$ 로서 기존에 보고된 (+)-loliolide의 값과 $(+58^\circ)$ 일치하여 화합물 4의 구조는 (+)-loliolide로 결정하였다.

화합물 5는 $[\alpha]_D$ 값이 -60.5° 인 무색 오일상 물질이다. EIMS 스펙트럼에서 분자이온피크 $[M]^+$ 가 m/z 196로 측정되었으며, EIMS 자료 및 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{H}\times 15$)과 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}\times 11$) 자료와의 비교로 분자식을 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 로 추정하게 되었다. 화합물 5의 $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 화합물 4와 완전히 일치하였다. 따라서 화합물 5는 loliolide의 4가지 입체이성질체 중의 하나임을 추정할 수 있었고, $[\alpha]_D$ 값을 기존문헌의 자료와 비교한 결과 (-)-epiloliolide의 $[\alpha]_D$ 값과 (-89.6°) ¹⁸⁾ 유사하여 화합물 5의 구조는 (-)-epiloliolide로 결정하였다.

결 론

바늘엉겅퀴 지상부의 염화메틸렌 (CH_2Cl_2) 추출물에 대한 성분연구를 수행하여 3종의 노르이소프레노이드와 (2, 4 및 5) 3종의 플라보노이드를 (1, 3 및 6) 분리하였고 화합물들의 이화학적 성상 및 기기분석자료를 분석하여 3종의 노르이소프레노이드는 dehydrovomifoliol (2), (+)-loliolide (4) and (-)-epiloliolide (5)으로, 3종의 플라보노이드는 pectolinarigenin (1), apigenin (3) and cirsimaritin (6)으로 각각 동정하였다. 화합물 2, 4 및 5는 *Cirsium*속에서는 처음 보고되는 성분들이다.

사 사

NMR 및 EIMS 측정에 도움을 주신 기초과학지원연구소의 방은정 박사님과 서정주 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. 이창복(1982) 대한식물도감, 768. 향문사, 서울.
2. Lee, S. J. (1966) Korean Folk Medicine, 145-146. Seoul National University Press, Seoul.
3. Kim, J.G. (1984) Illustrated Natural Drugs Encyclopedia (Color Edition) (Vol. 1), 37. Nam San Dang, Seoul.
4. Morita, N., Fukuta, M. and Shimizu, M. (1964) Studies on the medicinal resources. XXIII. Flavonoids of *Cirsium* Plants (Compositae) in Japan. (4). *Syoyakugaku Zasshi* **18**: 9-11.
5. Morita, N., Shimizu, M. and Arisawa, M. (1973) Two new flavone glycosides from *Cirsium lineare*. *Phytochemistry* **12**: 421-423.
6. Lim, C.N., Arisawa, M., Shimizu, M. and Morita, N. (1978) The constituents of *Cirsium japonicum* D.C. var. *takaoense* Kitamura. Isolation of two new flavonoids, Cirsitakaoside (IV) and Cirsitakaogenin (VI). *Chem. Pharm. Bull.* **26**: 2036-2039.
7. Christensen, L.P. (1992) Aplotaxene derivatives from *Cirsium helenioides*. *Phytochemistry* **31**: 2039-2041.
8. Shen Y.M. and Mu, Q.Z. (1990) New Furans from *Cirsium chlorolepis*, *Planta Med.* **56**: 472-474.
9. Lee, H.B., Kwak, J.H., Zee, O.P. and Yoo, S.J. (1994) Flavonoids from *Cirsium rhinoceros*, *Arch. Pharm. Res.* **17**: 273-277.
10. Mori, K. (1974) Carotenoids and degraded carotenoids. IV. Syntheses of optically active grasshopper ketone and dehydrovomifoliol as a synthetic support for the revised absolute configuration of (+)-abscisic acid. *Tetrahedron* **30**: 1065-1072.
11. Macias, F.A., Oliva, R.M., Varela, R.M., Torres, A., Molinillo, J.M.G. (1999) Alleopathic studies in cultivar species. 14. Allelochemicals from sunflower leaves cv. Peredovick. *Phytochemistry* **52**: 613-621.
12. Do, J.C., Jung, K.Y. and Son, K.H. (1994) Isolation of pectolinarin from the aerial parts of *Cirsium nipponicum*. *Kor. J. Pharmacogn.* **25**: 73-75.
13. Yun, H.S. and Chang, I.M. (1978) Separation and identification of Cirsimaritin from *Cirsium pendulum* Fisch. *Kor. J. Pharmacogn.* **9**: 145-147.
14. Pavia, D. L., Lampman G. M. and Kriz, G.S. (1996) Introduction to Spectroscopy, Second Edition, 286. Saunders College Publishing, Orlando.
15. Pavia, D. L., Lampman G. M. and Kriz, G.S. (1996) Introduction to Spectroscopy, 465. Second Edition, Saunders College Publishing, Orlando.
16. Okada, N., Shirata, K., Niwano, M. Koshino, H. and Uramoto, M. (1994) Immunosuppressive activity of a monoterpene from *Eucommia ulmoides*. *Phytochemistry* **37**: 281-282.
17. Buckingham J. (Ed.) (1992) Dictionary of Natural Products, L-00693. Chapman & Hall, London.
18. Mori, K. and Khlebnikov, V. (1993) Synthesis of (+)-dihydroactinidiolide, (+)- and (-)-actinidiolide, (+)- and (-)-loliolide as well as (+)- and (-)-epiloliolide. *Liebigs Ann. Chem.* **77-82**

(2002년 3월 8일 접수)