

붉은서나물 지상부의 성분

이재훈 · 권학철 · 최상진 · 이원빈 · 방은정* · 이강노#

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구소

*기초과학지원연구소 서울분소

(Received May 22, 2001; Revised June 12, 2001)

Constituents of Aerial Parts from *Erechtites hieracifolia*

Jae Hun Yi, Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi, Won Bin Lee,
Eun Jung Bang* and Kang Ro Lee#

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

*Korea Basic Science Institute, Seoul, 136-701, Korea

Abstract — A new oxygenated monoterpene (4) was isolated from the methanol extract of the aerial part of *Erechtites hieracifolia* together with six known components, a dimethylheptane (1), three ionone derivatives (2, 3 and 7) and two phenylpropanoids (5 and 6). Their structures were identified by means of physico-chemical and spectral data to be (2*E*, 5*E*)-6-hydroxy-2,6-dimethylhepta-2,4-dienal (1), 3(*R*)-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionone (2), 3(*R*)-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol (3), (3*E*, 6*E*)-3,7-dimethylocta-3,5-dien-1,2,7-triol (4), 2-hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucopyranoside (5), 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucopyranoside (6) and (6*R*, 9*R*)-3-oxo- β -ionol- α -D-glucopyranoside (7).

Keywords □ *Erechtites hieracifolia*, Compositae, (2*E*, 5*E*)-6-Hydroxy-2,6-dimethylhepta-2,4-dienal, 3(*R*)-Hydroxy-5,6-epoxy- β -ionone, 3(*R*)-Hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol, (3*E*, 6*E*)-3,7-Dimethylocta-3,5-dien-1,2,7-triol, 2-Hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucoside, 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucoside, (6*R*, 9*R*)-3-Oxo- α -ionol- β -D-glucopyranoside

붉은서나물(*Erechtites hieracifolia* Raf.)은 국화과(Compositae)에 속하는 일년생 초본으로서 북아메리카 원산의 귀화식물이다. 주로 경기 중부에 분포하며 높이가 0.2~2 m이고 줄기는 내부에 해면질을 가지며 종선과 함께 붉은빛이 있는 특징이 있다.¹⁾ 일본에서는 어린 순을 나물로 먹기도 하며, 북아메리카의 원주민들은 민간요법으로서 인후염, 치질, 이질 등에 사용하였다.²⁾

붉은서나물은 귀화식물이지만 국내에 널리 자생되고 있으며, 문헌조사결과 본 식물에 관한 연구는 pyrrolizidine alkaloids,^{3,4)} syringyl alcohol 유도체⁵⁾ 및 정유성분⁶⁾ 등이 보고된 바가 있을 뿐이었다.

본 연구실에서는 수년간 국내 자생식물로부터 생리활성 성분을 연구하여 오고있으며, 특히 국화과 식물의 생리활성 성분을 관심있게 연구하여 오고 있다.^{7,8)} 본 연구도 국내에 자생되는 국화과 식물에 대한 계속적인 활성성분 연구의 일환으로 수행되었다. 즉, 붉은서나물의 MeOH 추출물을 methylene chloride(MC), ethyl acetate(EtOAc) 및 *n*-butanol(BuOH)로 용매분획한후 MC 및 EtOAc 분획으로부터 7종의 화합물을 분리하여 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 규명하였다.

실험방법

본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

(전화) 031-290-7710 (팩스) 031-290-7750

실험재료 - 본 실험에 사용된 붉은서나물(*Erechtites*

hieracifolia)은 1999년 8월에 성균관대학교 인근 야산에서 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정한후 사용하였고, 표본은 성균관대학교 약학대학 표본실(표본번호 SKK-99-005)에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - IR은 Bruker Vector® 20 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 UV는 Shimadzu UV 1601 spectrophotometer를 사용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR은 Varian VXR-500 spectrometer로 측정하였다. EI-MS 스펙트럼은 VG70-VSEQ(VG Analytical, UK)를 사용하였고 ESI-MS는 Quattro II mass spectrometer(Micro Mass, UK)로 측정하였다. Open column chromatography는 silica gel 60(70~230 mesh, 230~400 mesh ASTM art. 7734 and 9385, Merck)와 Lichroprep Lobar®-A Si-60, Lichroprep RP-18 Lobar®-A (Merck, 40~63 μm)를 사용하였고, molecular sieve column chromatography 용 packing 물질은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. Preparative HPLC는 refractive index detector와 UV detector가 부착된 Gilson semiprep HPLC model에 Econosil® silica 10u(10×250 mm) column 및 Econosil® C₁₈ 10u(10×250 mm) column을 장착하여 사용하였다. TLC plate는 Silica gel 60 F₂₅₄ precoated plate(Art. 5554, Merck)를 사용하였고, 추출 및 컬럼 크로마토그래피용 용매는 1급시약을, 정제용 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

추출 및 분획 - 실온에서 음건한 붉은서나물의 지상부(건조중량 3.8 kg)를 세절한 후 실온에서 MeOH로 2회 추출한 후 감압 농축하여 MeOH 추출물(150 g)을 얻었다. MeOH 추출물을 증류수에 현탁시켜 methylene chloride(CH₂Cl₂, 800 ml×2), ethyl acetate (EtOAc, 800 ml×2) 및 *n*-butanol(BuOH, 800 ml×2)로 용매 분획을 하여 각각 45 g, 10 g 및 35 g을 얻었다.

화합물의 분리 - CH₂Cl₂ 분획(45 g)을 *n*-hexane : EtOAc(10:1~1:1)의 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 8개의 분획(M1~M8)으로 나누었다. M3분획(3.2 g)을 CH₂Cl₂ : MeOH(30:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획(M31-M33)을 얻었다. M33 분획을(130 mg) 30% MeOH를 용매로 하는 RP-18 Sep-Pak®을 실시한 후 다시 CHCl₃ : MeOH(50:1)을 유출용매로 하는 prep-HPLC(Econosil® Silica 10u, 10×250 mm)를 실시하여 미황색 oil상 물질 1(6 mg)을 얻었다.

M5분획(2.8 g)을 *n*-hexane : EtOAc(1:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획을(M51-M53) 얻었다. M52 분획을(700 mg) 다시 CHCl₃ : MeOH(15:1)을 유출용매로 하는 prep-HPLC(Econosil® Silica 10u, 10×250 mm)를 실시하여 백색 가루상 물질 2(8 mg)을 얻었다. M6분획(3 g)을 CHCl₃ : MeOH(15:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하고 4개 소분획(M61-M64)을 얻었다. M64 분획(80 mg)을 다시 *n*-hexane : EtOAc(1:1) 유출용매로 Lobar®-A 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 무색 oil상 물질 3(10 mg)을 얻었다. M7분획(4.5 g)을 CHCl₃ : MeOH(10:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 6개의 소분획(M71-M76)을 얻었다. M76 분획을(400 mg) 얻었고, 이를 다시 EtOAc를 유출용매로 하는 Lobar®-A 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 45% MeOH를 유출용매로 하여 prep-HPLC(Econosil® C₁₈ Silica 10u, 10×250 mm) 정제를 수행한 결과 무색 oil상 물질 4(5 mg)를 얻었다. EtOAc 분획(10 g)에 EtOAc : MeOH : H₂O(10:1:0.1~9:3:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 7개의 분획(E1~E7)으로 나누었다. 이중 E3분획(1.4 g)에 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획(E31-E33)을 얻었다. E32 분획을(110 mg) RP Lobar®-A 컬럼 크로마토그래피(45% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 5(40 mg)을 얻었다. E4분획(3.2 g)에 acetone을 가하여 생긴 침전(1.8 g)을 MeOH를 유출용매로 하는 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하고 2개의 소분획을(E41 및 E42) 얻었다. E41 분획을(170 mg) RP-18 Lobar®-A 컬럼 크로마토그래피(50% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 6(15 mg)을 얻었다. E5 분획(0.8 g)에 대해 CH₂Cl₂ : MeOH(5:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 얻은 3개의 소분획을(E51-E53) 얻었다. E51 분획을(400 mg) MeOH를 유출용매로 하는 Sephadex LH-20 cloumn chromatography를 실시한 후 RP-18 Lobar®-A 컬럼 크로마토그래피(37% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 7(10 mg)을 얻었다.

화합물 1 - UV λ_{max}^{MeOH} : 276 nm, IR ν_{max}^{CHCl₃} cm⁻¹ : 1633, 1671, 2973, 3425, ESI-MS m/z (rel. int.): 153 ([M-H]⁺, 100) ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ :

1.39 (6H, s, H-7, H-9), 1.87(3H, br.s, H-8), 6.27 (1H, d, $J=15.0$ Hz, H-5), 6.73 (1H, dd, $J=15.0$, 11.0 Hz, H-4), 6.85 (1H, dd, $J=11.0$, 0.5 Hz, H-3), 9.45 (s, CHO), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 10.2 (C-8), 30.4 (C-7, C-9), 71.9 (C-6), 122.5 (C-4), 138.5 (C-2), 148.9 (C-5), 151.5 (C-3), 195.8 (C-1)

화합물 2 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 233 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1366, 1676, 3434, EI-MS m/z (rel. int.): 224 (M^+ , 4), 206 (1), 123 (100), 109 (8), 95 (8) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.92 (3H, s, H-12), 1.11 (3H, s, H-13), 1.13 (3H, s, H-11), 1.26 (1H, dd, $J=13.0$, 10.0 Hz, H-2 α), 1.63 (1H, dd, $J=13.0$, 3.6 Hz, H-2 β), 1.66 (1H, dd, $J=14.5$, 8.5 Hz, H-4 α), 2.28 (3H, s, H-10), 2.38 (1H, dd, $J=14.5$, 5.0 Hz, H-4 β), 3.89 (1H, dddd, $J=10.0$, 8.5, 5.0, 3.6 Hz, H-3), 6.29 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-7), 7.00 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-8), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 20.6 (C-12), 25.7 (C-13), 28.9 (C-11), 30.0 (C-10), 35.1 (C-1), 41.3 (C-2), 47.4 (C-4), 64.0 (C-3), 70.2 (C-5), 77.7 (C-6), 133.2 (C-8), 143.1 (C-7), 198.1 (C-9)

화합물 3 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 223 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1273, 3387, EI-MS m/z (rel. int.): 208 ($[\text{M-H}_2\text{O}]^+$, 166 (16), 135 (15), 125 (100), 109 (52), 107 (62) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.97 (3H, s, H-12), 1.13 (3H, s, H-13), 1.16 (1H, dd, $J=13.0$, 10.0 Hz, H-2 α), 1.20 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-10), 1.28 (3H, s, H-11), 1.60 (1H, dd, $J=14.0$, 8.5 Hz, H-4 α), 1.61 (1H, dd, $J=13.0$, 3.5 Hz, H-2 β), 2.37 (1H, dd, $J=14.0$, 5.0 Hz, H-4 β), 3.88 (1H, dddd, $J=10.0$, 8.5, 5.0, 3.5 Hz, H-3), 4.37 (1H, m, H-9), 5.74 (1H, dd, $J=15.5$, 6.4 Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-7), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 20.5 (C-12), 25.4 (C-13), 30.2 (C-11), 35.6 (C-1), 35.7 (C-10), 41.5 (C-2), 47.7 (C-4), 64.8 (C-3), 68.9 (C-9), 70.0 (C-5), 77.9 (C-6), 125.6 (C-8), 138.5 (C-7)

화합물 4 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 237, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3353, ESI-MS m/z (rel. int.): 185 ($[\text{M-H}]^+$, 65), 113 (100) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.30 (6H, s, H-8, H-10), 1.76 (3H, s, H-9), 3.55 (1H, dd, $J=11.0$, 5.0 Hz, H-1a), 3.48 (1H, dd, $J=11.0$, 7.0 Hz, H-1b), 4.06 (1H, dd, $J=7.0$, 5.0 Hz, H-2), 5.8

(1H, d, $J=15.0$ Hz, H-6), 6.08 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-4), 6.49 (1H, dd, $J=15.0$, 11.0 Hz, H-5), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 12.2 (C-9), 29.3 (C-8, C-10), 65.1 (C-1), 70.7 (C-7), 77.9 (C-2), 122.6 (C-6), 126.4 (C-5), 137.0 (C-3), 141.8 (C-4)

화합물 5 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 205, 225sh, 279 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 1278, 1510, 3366, EI-MS m/z (rel. int.): 312 (M^+ , 0.2), 162 (4), 150 (100), 132 (10), 104 (10), 85 (10) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 3.26 (2H, d, $J=6.4$ Hz, H-7), 3.72 (1H, dd, $J=12.0$, 4.9 Hz, H-6'a), 3.88 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6'b), 4.71 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 5.00 (1H, dd, $J=10.0$, 1.5 Hz, H-9a), 5.05 (1H, dd, $J=17.0$, 1.5 Hz, H-9b), 5.92 (1H, ddt, $J=17.0$, 10.0, 6.4 Hz, H-8), 6.59 (1H, dd, $J=8.2$, 2.0 Hz, H-5), 6.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-3), 7.19 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 39.9 (C-7), 61.7 (C-6'), 70.9 (C-4'), 76.9 (C-2', C-5'), 77.6 (C-3'), 103.9 (C-1'), 115.0 (C-6), 116.6 (C-9), 118.4 (C-3), 120.3 (C-5), 136.5 (C-8), 138.4 (C-4), 144.4 (C-2), 147.7 (C-1)

화합물 6 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 206, 226sh, 278, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 1077, 1223, 1512, 3452, EI-MS: 326 (M^+ , 0.1), 164 (100), 149 (19), 133 (9), 121 (7), 105 (6), 85 (6) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 3.32 (2H, d, $J=6.4$ Hz, H-7), 3.69 (1H, dd, $J=12.0$, 5.0 Hz, H-6'a), 3.85 (1H, dd, $J=12.0$, 2.0 Hz, H-6'b), 3.8 (3H, s, H-10), 4.85 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1', overlap with solvent peak), 5.01 (1H, dd, $J=10.0$, 1.5 Hz, H-9a), 5.07 (1H, dd, $J=17.0$, 1.5 Hz, H-9b), 5.99 (1H, ddt, $J=17.0$, 10.0, 6.4 Hz, H-8), 6.72 (1H, dd, $J=8.2$, 2.0 Hz, H-5), 6.82 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, H-3), 7.08 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 40.1 (C-7), 56.0 (C-10), 61.8 (C-6'), 70.7 (C-4'), 74.2 (C-2'), 77.1 (C-5'), 77.5 (C-3'), 102.4 (C-1'), 113.4 (C-3), 115.1 (C-6), 117.6 (C-9), 121.4 (C-5), 135.7 (C-4) 138.3 (C-8), 145.6 (C-1), 150.1 (C-2)

화합물 7 - UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 202, 235 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 1036, 1653, 3390, EI-MS m/z (rel. int.): 370 (M^+ , 0.2), 208 (5), 192 (57), 177 (42), 163 (8), 149 (26), 135 (100), 108 (56), 91 (97) $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD ,

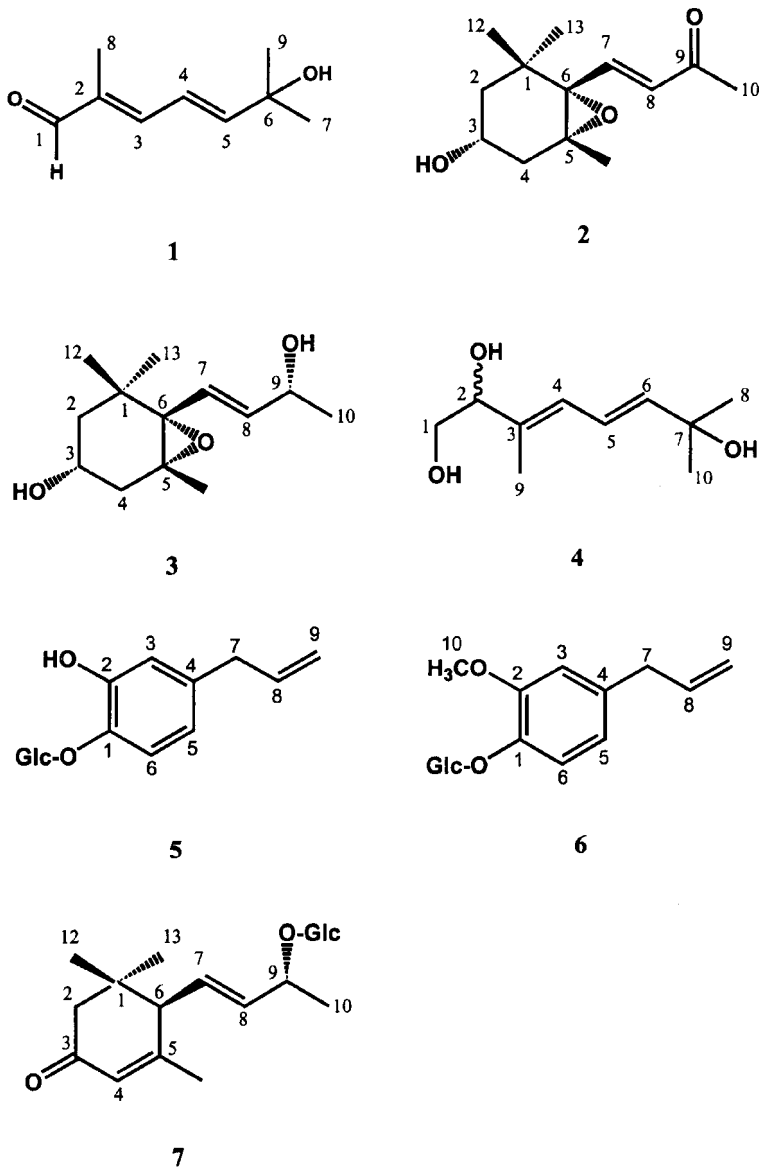


Fig. 1 – Structures of Compounds 1~7 from *E. hieracifolia*.

500 MHz, ppm) δ : 1.01 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-11), 1.29 (3H, d, $J=9.5$ Hz, H-10), 1.94 (3H, s, H-13), 2.05 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-2'), 2.37 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-2), 2.68 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-6), 3.21 (1H, brgd, $J=9.5, 7.0$ Hz, H-9), 4.35 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 5.65 (1H, dd, $J=15.0, 9.0$ Hz, H-7), 5.78 (1H, dd, $J=15.0, 7.0$ Hz, H-8), 5.88 (1H, brs, H-4), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 20.3 (C-10), 23.0 (C-13), 26.9 (C-11), 27.3 (C-12), 36.4

(C-1), 47.6 (C-2), 56.1 (C-6), 62.0 (C-6), 70.8 (C-4') 74.6 (C-2'), 77.3 (C-5), 77.4 (C-3'), 101.7 (C-1'), 125.4 (C-4), 128.1 (C-7), 137.5 (C-8), 165.1 (C-5), 201.3 (C-3)

실험결과 및 고찰

화합물 1은 미황색 오일상으로서 UV 스펙트럼에서 λ_{max} 가 276 nm에서 나타났으며, 10% 황산에 갈색으로

발색되었다. IR 스펙트럼에서 3425 cm^{-1} 의 OH, 1671 cm^{-1} 과 1633 cm^{-1} 에서 각각 C=O와 C=C의 존재를 추정할 수 있었다. Negative ESI-MS 스펙트럼에서 $[M-H]^{-}$ 가 m/z 153에서 관찰되었으며, ^1H - 및 ^{13}C -NMR 자료와 함께 분자식을 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ 로 추정하였고 불포화도가 3임을 알 수 있었다. 또한 ^1H -NMR 스펙트럼에서 δ 9.45의 singlet peak와 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 δ 195.8의 peak에서 aldehyde기의 존재를 추정할 수 있었다. 그리고 ^1H -NMR의 이중결합지역의 δ 6.27(1H, d, $J=15.0$ Hz), 6.74(1H, dd, $J=15.0$, 11.0 Hz) 및 6.85(1H, dd, $J=11.0$, 0.5 Hz)의 peak들과 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 δ 122.5, 138.5, 148.9 및 151.5에서의 signal들과 UV(λ_{max} 276 nm) 자료로부터 2개의 이중결합이 conjugation 되어 있을 것으로 추정하였다. 또한 ^1H -NMR 스펙트럼의 δ 1.41의 dimethyl singlet peak와 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 δ 30.4 peak를 통해 말단에 두개의 methyl group이 hydroxyl group과 함께 존재함을 추정할 수 있었다.⁹⁾ 또한 ^1H -NMR 스펙트럼에서 한 개의 methyl peak가 비교적 저자장인 δ 1.87에서 나타나는 것으로 보아 aldehyde 기 옆의 이중결합에 methyl기가 치환된 것으로 추정할 수 있었다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의¹⁰⁾ 비교로 이 물질의 구조를(2E, 5E)-6-hydroxy-2,6-dimethyl-hepta-2,4-dienal로 동정하였다.

화합물 2는 백색의 분말상 물질로 10% 황산에 회색으로 발색되었다. UV 스펙트럼에서의 233 nm의 최대흡수대와 IR 스펙트럼에서 관찰된 3434 cm^{-1} 및 1676 cm^{-1} 의 흡수대로부터 hydroxyl기 및 α,β -unsaturated ketone의 존재를 추정할 수 있었다.¹¹⁾ EIMS 스펙트럼에서 분자이온피크 $[M]^{+}$ 가 m/z 224로 측정되었으며, EIMS 자료 및 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 자료와의 비교로 분자식을 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 로 추정하게 되었다. ^1H -NMR 스펙트럼에서 δ 3.89(1H, dddd, $J=10.0$, 8.5, 5.0, 3.6 Hz)과 ^{13}C -NMR에서 δ 64.0에서의 peak가 존재하는 것을 확인하였고, 이는 IR 스펙트럼의 3434 cm^{-1} 의 peak와 더불어 oxygenated 된 한 개의 proton이 인접한 2개의 methylene과 결합하는 것임을 시사하였다. ^1H -NMR 스펙트럼에서 상기한 2개의 methylene들은 δ 1.26(1H, dd, $J=13.0$, 10.0 Hz)과 δ 1.63(1H, dd, $J=13.0$, 3.6 Hz), δ 1.66(1H, dd, $J=14.5$, 8.5 Hz)과 δ 2.38(1H, dd, $J=14.5$, 5.0)에서 관찰할 수 있었다. 또한 ^1H -NMR에서 δ 0.92(3H,

s), 1.13(3H, s) 및 1.11(3H, s)의 singlet peak, ^{13}C -NMR에서 δ 20.6, 28.9, 30.0의 peak에서 3개의 methyl기가 존재함을 확인할 수 있었다. 상기의 자료로부터 이 화합물은 norsesquiterpene의 일종인 ionane 유도체로 추정할 수 있다.¹²⁾ 그리고 ^1H -NMR 스펙트럼의 이중결합지역에서 나타나는 δ 6.29(1H, d, $J=15.5$ Hz, H-7), δ 7.00(1H, d, $J=15.5$ Hz, H-8)의 coupling constant로서 ionane type의 ring에 치환된 side chain이 trans 형태로 존재함을 알 수 있다.^{12,13)} 또한 ^{13}C -NMR에서 나타나는 δ 70.2 및 δ 77.7 peak로 2개의 4급의 산소결합탄소(quaternary oxygenated carbon)의 존재를 추정할 수 있었고, 이는 epoxide환의 구조로 추정되었다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의¹⁴⁾ 비교를 통하여 화합물 2를 3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionone으로 동정하였다.

화합물 3은 무색 오일상 물질로서 UV λ_{max} 가 223 nm에서 나타났고, 10% 황산에서 갈색으로 발색되었다. IR 스펙트럼에서 3387 cm^{-1} 의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 EIMS 스펙트럼에서 base peak가 m/z 208에서 관찰되었다. 화합물 3의 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 화합물 2의 스펙트럼과 매우 유사하였으며, 단지 ^1H -NMR 스펙트럼에서 화합물 2에서는 나타나지 않는 δ 4.37의 multiplet peak가 관찰되었고 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 화합물 2에서 볼 수 있는 δ 198.1의 ketone peak 대신 δ 68.9의 oxygenated된 carbon peak가 관찰되었다. 이상의 결과로 이 물질을 화합물 2의 9번 위치에 ketone 대신 hydroxyl기가 치환된 구조로 추정하였다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의^{15,16)} 비교를 통하여 화합물 3의 구조를 3(R)-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol로 동정하였다.

화합물 4는 무색 oil상 물질로서 10% 황산에 갈색으로 발색되었다. UV λ_{max} 는 237 nm에서 관찰되었으며 IR 스펙트럼에서 3353 cm^{-1} 의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. Negative ESI-MS 스펙트럼에서 m/z 185에서 나타난 $[M-H]^{-}$ peak와 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼 data를 통하여 이 물질의 분자식을 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 로 추정하였고, 불포화도가 2임을 알 수 있었다. ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 2개의 methyl peak가 각각 δ 1.30(3H, s)과 δ 29.3에 나타났고, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 δ 70.7의 산소결합탄소(oxygenated carbon)의 peak가 존재하는 것

으로 미루어 화합물 1과 유사하게 dimethyl group이 OH와 같이 존재하는 구조로 추정하였다.⁹⁾ 또 UV 스펙트럼 자료(λ_{\max} 237 nm)와 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 δ 5.80(1H, d, $J=15.0$ Hz), 6.08 (1H, d, $J=11.0$ Hz) 및 6.49(1H, dd, $J=15.0, 11.0$ Hz)의 peak들과 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서의 δ 122.6, 126.4, 137.0 및 141.8의 peak에서 화합물 4는 두 개의 이중결합이 conjugation 되어 있는 형태임을 알 수 있었다. 그리고 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 3.55(1H, dd, $J=11.0, 5.0$ Hz), 3.48 (1H, dd, $J=11.0, 7.0$ Hz) 및 δ 4.06(1H, dd, $J=7.0, 5.0$ Hz) 사이의 ABM type의 coupling과, δ 65.1, 77.9의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 자료로부터 이 물질이 diol 형태의 구조를 가짐을 알게 되었다.¹⁷⁾ 이러한 결과로 이 물질의 구조를 3,7-dimethyl-octa-3,5-dien-1,2,7-triol로 추정하였고, 이 구조는 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 스펙트럼에서 각 proton 간의 correlation과 일치하였다. 또한 3번과 6번 위치의 geometric conformation을 결정하기 위하여 1D-NOE 스펙트럼을 측정한 결과 H-2와(δ 4.06) H-4(δ 6.08) 및 H-4(δ 6.08)와 H-6(δ 5.80) 사이에 NOE가 관찰되었고 그 결과로 3번 위치의 geometry는 trans로 결정하였다. 또한 15.0 Hz의 $J_{5,6}$ 값과 H-5(δ 6.49)와 H-8, H-10 사이에 NOE를 통하여 7번 위치의 geometry를 trans로 결정하였다. 이상의 기기분석 결과로 화합물 4의 구조를 (3E, 6E)-3,7-dimethyl-octa-3,5-dien-1,2,7-triol로 결정하였으나 2번 위치의 OH의 입체구조는 이물질의 불안정성에 의하여 결정하지 못하였다.

문헌검색 결과 5번 위치에 이중결합이 존재하지 않고, 6번 위치에 OH가 치환되어 있는 3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-tetraol이 최근에 새로운 물질로서 분리 보고된 바가 있다.¹⁸⁾ 화합물 4는 3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-tetraol에서 6-OH기의 탈수반응에 의하여 생성되었을 가능성을 완전히 배제할 수는 없으나, 문헌조사결과 아직까지 보고되어있지 않은 새로운 물질로 사료된다.

화합물 5는 무색 gum상 물질로서 10% 황산에 회색으로 발색되며 UV스펙트럼에서 λ_{\max} 는 225, 279 nm에서 측정되었다. IR 스펙트럼에서 3369 cm^{-1} 에서 hydroxyl 기 및 1510 cm^{-1} 의 이중결합의 존재를 추정할 수 있었다. 또한 EIMS 스펙트럼에서 분자이온 peak가 m/z 312에서 관찰되었다. $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 당에 의한 signal들을 관찰할 수

있었고, $^1\text{H-NMR}$ 에서 관찰되는 δ 4.71(1H, d, $J=7.6$ Hz)의 anomeric peak 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼의 chemical shift(δ 56.9, 61.7, 70.9, 76.9, 77.6 및 103.5)로서 당을 glucose로 추정하였다.¹⁹⁾ 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 이중결합 지역에 나타나는 δ 6.59(1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz), 6.68(1H, d, $J=2.0$ Hz), 7.19(1H, d, $J=8.2$ Hz)의 signal들 및 UV 자료(λ_{\max} 279 nm)로 aromatic ring의 존재를 추정할 수 있었고, δ 5.92 (1H, ddt, $J=17.0, 10.0, 6.4$ Hz), δ 5.05(1H, dd, $J=10.0, 1.5$ Hz) 및 δ 5.05(1H, dd, $J=17.0, 1.5$ Hz)의 signal들의 ABM type coupling을 통해 allylic methyl group의 존재를 추정할 수 있었다. 그리고 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 aromatic carbon중 δ 147.7, 144.4의 두 signal이 비교적 downfield shift 되어 나타나는 것으로 미루어 보아 aromatic ring에 2개의 OH가 치환되어 있으며 이중 한 개의 OH에는 당이 치환되어 있음을 추정할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌과의²⁰⁾ 비교를 통하여 화합물 5의 구조를 2-hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucoside로 동정하였다.

화합물 6은 무색 gum상 물질로 10% 황산에서 갈색으로 발색되며, UV 스펙트럼에서 λ_{\max} 가 226 및 278 nm에서 관찰되었다. IR 스펙트럼에서 3452 cm^{-1} 의 hydroxyl기 및 1512 cm^{-1} 의 이중결합의 존재를 확인할 수 있었으며, EIMS 스펙트럼에서 분자이온 peak가 m/z 326으로 나타났다. 화합물 6의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 화합물 5의 스펙트럼과 매우 유사하게 나타났다. 다만 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼과 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 화합물 5의 스펙트럼에서는 볼 수 없는 methoxyl group의 peak(δ 3.85, δ 56.0)를 관찰할 수 있었다. 이상의 결과로 화합물 6의 구조를 화합물 5의 2번 위치에 hydroxy group 대신 methoxy group 이 치환된 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- β -D-glucoside로 추정하였으며 문헌과의²¹⁾ 비교하여 동정하였다.

화합물 7은 무색 gum상 물질로 10% 황산에서 회색으로 발색되었으며, UV λ_{\max} 가 235 nm에서 관찰되었다. 또 IR 스펙트럼에서 3390 cm^{-1} 의 hydroxyl group, 1653 cm^{-1} 에서 ketone group의 존재를 추정할 수 있었다. EIMS 스펙트럼에서 분자이온peak $[M]^+$ 를 m/z 370에서 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 당에 의한 signal들을 관찰할 수 있었고,

δ 4.35(1H, d, $J=7.6$ Hz) 및 δ 101.7에서 나타나는 당의 anomeric signal과 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서의 chemical shift(δ 61.9, 70.8, 76.2, 77.3, 77.4, 101.7) 및 anomeric signal의 coupling constants로서 이 당을 β -D-glucose로 추정하였다.¹⁹⁾ 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 이중결합지역에 δ 5.65(1H, dd, $J=15.0, 9.0$ Hz), 5.78(1H, dd, $J=15.0, 7.0$ Hz), 5.88 (1H, br.s) 3개의 signal을 관찰할 수 있었으며, 이중 δ 5.65과 5.78의 두 개의 signal은 *trans* 이중결합의 peak로 추정되었다.²²⁾ 또한 δ 3.21(1H, br.gd, $J=9.5, 7.0$ Hz)에서 나타나는 carbinol proton signal과 δ 1.29(3H, d, $J=9.5$ Hz)의 methyl signal을 관찰할 수 있었고, 이는 화합물 3의 side chain 에 의해 나타나는 signal 양상과 매우 유사하였다. 화합물 3과 달리 δ 5.88 (1H, br.s)에서 한 개의 이중결합 proton signal을 관찰할 수 있었다. 따라서 화합물 7의 구조를 화합물 3과 유사한 ionol type의 구조이지만 epoxide환 대신 한 개의 이중결합을 더 갖는 구조로 추정하였다.^{16,23)} 그리고 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 δ 201.3 signal 및 IR 스펙트럼에서의 1653 cm^{-1} 흡수대에서 ketone의 존재를 확인할 수 있었고, 이를 통해 화합물 3의 3번 위치의 OH 대신 ketone이 치환된 것으로 추정하였다. 또한 UV λ_{max} 가 235 nm에서 나타난 것과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 peak들의 correlation으로 미루어 ring의 이중결합이 ketone과 conjugation 되어있는 구조로 추정하였다.¹¹⁾ 이상의 기기분석결과와 화합물간의 비교 그리고 문헌과의²³⁾ 비교를 통하여 화합물 7의 구조를 (6R, 9R)-3-oxo- α -ionol- β -D-glucopyranoside로 확인동정하였다.

분리된 7종의 성분들은 붉은서나물에서는 최초로 분리 보고된 화합물들이며, 화합물 4는 천연에서 최초로 분리 보고되는 성분이다.

문 헌

1) 이영노, 원색한국식물도감, 교학사, p. 804 (1998).
 2) 이창복, 대한식물도감, 향문사, p. 743 (1989).
 3) Culvenor, C., J. and Smith, L., W. : The separation of senecio alkaloids and the nature of hieracifoline and pterophine, *Chemistry and Industry*, 1368 (1954).
 4) Adams, R. and Guianturco, M. : Senecio alkaloids. The composition of hieracifoline and i-jacobine, *J.*

Am. Chem. Soc., **78**, 398 (1956).
 5) Bohlmann, F. and Abraham, W., R. : A new syringyl alcohol derivatives from *Erechtites hieracifolia*, *Phytochemistry*, **19**, 469 (1980).
 6) Lemos, T., G., Machado, M., L., Parente, L., L. and Campos, T., A. : Essential oils of *Erechtites hieracifolia*, *Essent. Oil. Res.*, **10**, 217 (1998).
 7) Kwak, J., H., Jang, W., Y., Zee, O., P. and Lee, K., R. : Artekeiskeanin A: A New Coumarin-Monoterpene Ether from *Artemisia keiskeana*, *Planta Med.*, **63**, 389 (1997).
 8) Kwon, H., C., Jung, C., M., Shin, C., G., Lee, J., K., Choi, S., U. and Lee, K., R. : A New Caffeoyl Quinic Acid from *Aster scaber* and Its Inhibitory Activity against Human Immunodeficiency Virus-1 (HIV-1) Integrase, *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 1796 (2000).
 9) Cuesto, M. and Darias, J. : Pantonurotriols : Probable biogenetics precursors of oxygenated monoterpenes from antarctic *Pantoneura plocamioides*, *Tetrahedron*, **54**, 3575 (1998).
 10) Askani, R. and Keller, U. : Halogenlactonisierung zur stereokontrollierten Synthese von *rac*-Isolineatin, *Liebigs Ann. Chem.*, 61 (1988).
 11) Pavia, D. L., Lampman G. M. and Kriz, G.S., Second Edition, Saunders College Publishing, USA, p. 286 (1996).
 12) Macías, F. A., Oliva, R. M., Varela, R. M., Torres, A. and Molinillo, J. M. : Alleochemicals from sunflower leaves cv. Peredovick, *Phytochemistry*, **52**, 613 (1999).
 13) Machida, K. and Kikuchi, M. : Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum*, *Phytochemistry*, **41**, 1333 (1996).
 14) Grecia, M. D., Monaco, P. and Previtiera, L. : Carotenoid-like compounds from *Typha latifolia*, *J. Nat. Prod.*, **53**, 972 (1990).
 15) Hernández, R. L., Riscala, E. C., Catalán, C. A. N., Díaz, J. G. and Herz, W. : Sesquiterpene lactones and other constituents of *Stevia maimarensis* and *Synedrellopsis grisebachii*, *Phytochemistry*, **42**, 681 (1996).
 16) Macías, F. A., Varela, R. M., Torres, A., Oliva, R. M. and Molinillo, J. M. : Bioactive norsesquiterpene from *Helianthus annuus* with alleopathic activities, *Phytochemistry*, **48**, 631 (1998).
 17) Osorio, C., Duque, C., Koami, T. and Fujimoto, Y. : Stereochemistry of (3E)-3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-

- tetraol from *Passiflora quadrangularis*, *Tetrahedron Asymmetry*, **10**, 4313 (1999).
- 18) Osorio, C., Duque, C. and Fujimoto, Y. : Oxygenated monoterpenoids from Badaea (*Passiflora quadrangularis*) fruit pulp, *Phytochemistry*, **53**, 97 (2000).
- 19) Agrawal, P. K. : NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharide and glycosides, *Phytochemistry*, **31**, 3307 (1992).
- 20) Yamamura, S., Ozawa, K., Ohtani, K., Kasai, R. and Yamasaki, K. : Antihistaminic flavones and aliphatic glycosides from *Mentha spicata*, *Phytochemistry*, **48**, 131 (1998).
- 21) Mulkens, A. and Kapetanidis, I. : Eugenylglucoside, a new natural phenylpropanoid heteroside from *Melissa officinalis*, *J. Nat. Prod.*, **51**, 496 (1988).
- 22) Miyase, T., Ueno, A., Takazawa, N., Kobayashi, H. and Oguchi, H. : Studies on the glycosides of *Epimedium grandifolium* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. III, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2485 (1988).
- 23) Pabst, A., Barron, D., Sémon E. and Scherier, P. : Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol- β -D-glucoside from Rapsberry fruit : *Phytochemistry*, **31**, 1649 (1992).