

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0036985 (43) 공개일자 2013년04월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) A01N 65/08 (2009.01) A01N 43/42 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)	
(21) 출원번호 10-2011-0101272	(72) 발명자 백남인 경기도 화성시 메타폴리스로 22, 303동 401호 (반송동, 동탄시범타운마을 롯데대동다숲캐슬아파트)	
(22) 출원일자 2011년10월05일 심사청구일자 2011년10월05일	박희정 부산광역시 금정구 금강로279번길 42, 301호 (장전동, 남정빌라) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인 대아	

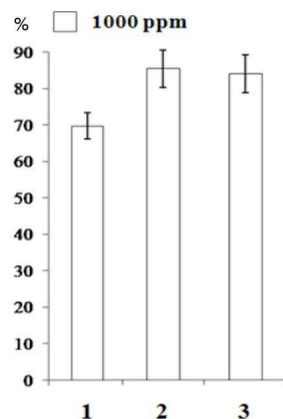
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물

(57) 요약

본 발명은 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 살충제 저항성의 적으며, 친환경 농법에 활용될 수 있는, 목화 진딧물 방제용 살충 조성물을 제공함으로써 농가에서 친환경 농작물 또는 저농약 농작물을 용이하게 생산할 수 있게 한다. 또한, 본 발명은 우리 나라에서 흔히 구할 수 있는 약재이며 원료 수급이 용이한 현호색을 이용한 살충 조성물을 제공함으로써 고부가 가치 창출이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

백미영

서울특별시 구로구 구로동로2다길 7-4 (가리봉동)

이지영

서울특별시 관악구 솔밭로7길 16, 302동 502호 (봉천동, 낙성대현대홈타운)

문선주

충청북도 충주시 목행동 한라비발디아파트 106동 1502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 109090033GC000

부처명 농림수산식품부

연구사업명 농림기술개발사업

연구과제명 양귀비과(Papaveraceae) 식물추출물을 이용한 친환경 해충방제제 개발

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2009.04.10 ~ 2012.04.09

특허청구의 범위

청구항 1

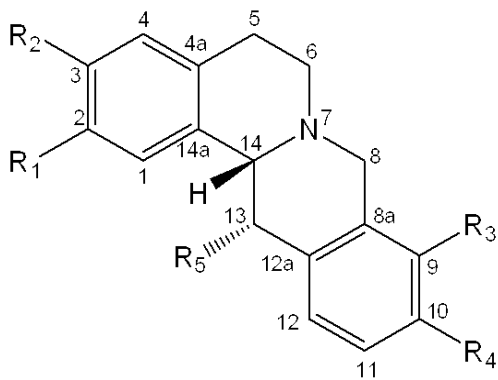
현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼로이드 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 (+)-스티로핀 화합물인 것을 특징으로 하는 살충 조성물:

[화학식 1]



여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 디옥시메틸렌이고, R₅ 는 수소임.

청구항 3

제2항에 있어서,

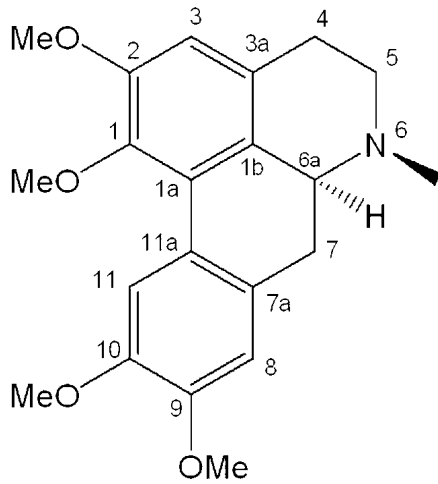
상기 화학식 1로 표시되는 (+)-스티로핀 화합물은 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 n-헥산으로 분배 추출하여 수득된 n-헥산 분획물로부터 분리된 것을 특징으로 하는 살충 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 알칼로이드 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 글라우신 화합물인 것을 특징으로 하는 살충 조성물:

[화학식 2]



청구항 5

제4항에 있어서,

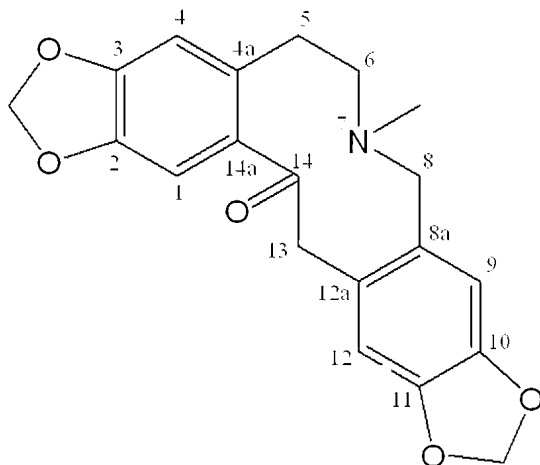
상기 화학식 2로 표시되는 글라우신 화합물은 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 EtOAc으로 분배 추출하여 수득된 EtOAc 분획물로부터 분리된 것을 특징으로 하는 살충 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼로이드 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 슈도프로토피인 화합물인 것을 특징으로 하는 살충 조성물:

[화학식 3]



청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 슈도프로토피인 화합물은 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 EtOAc으로 분배 추출하여 수득된 EtOAc 분획물로부터 분리된 것을 특징으로 하는 살충 조성물.

청구항 8

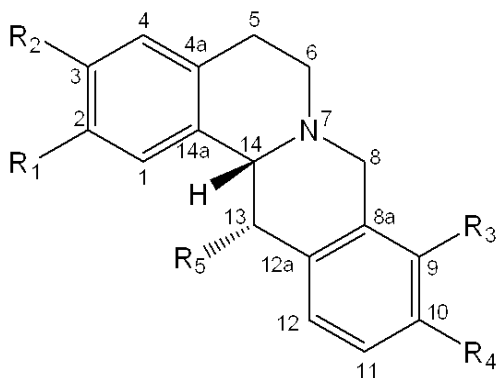
제1항에 있어서,

상기 살충 조성물은 목화 진딧물에 대해 살충 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 살충 조성물.

청구항 9

현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 n-헥산으로 분배 추출하여 수득된 n-헥산 분획물로부터 분리된 화학식 1로 표시되는 (+)-스티로핀 화합물:

[화학식 1]

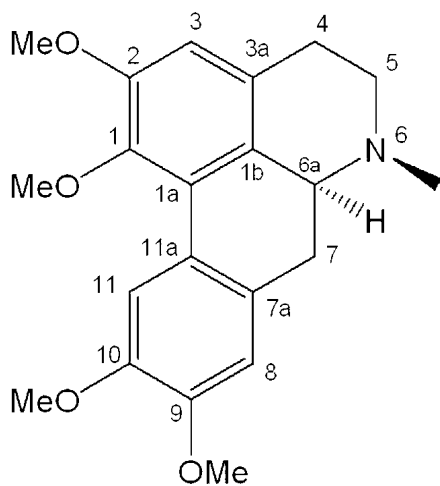


여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 디옥시메틸렌이고, R₅ 는 수소임.

청구항 10

현호색의 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 EtOAc으로 분배 추출하여 수득된 EtOAc 분획물로부터 분리된 화학식 2로 표시되는 글라우신 화합물:

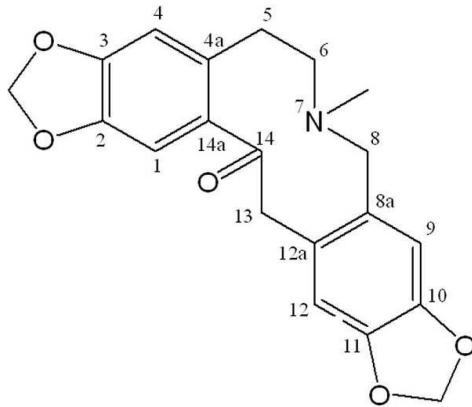
[화학식 2]



청구항 11

현호색의 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 EtOAc으로 분배 추출하여 수득된 EtOAc 분획물로부터 분리된 화학식 3으로 표시되는 슈도프로토피 화합물:

[화학식 3]



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 채소 또는 과수를 재배하는 농가의 골칫거리인 목화 진딧물을 방제할 수 있는 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 진딧물(Aphids)은 길고 작은 몸체를 가지며, 식물의 수액을 빨아먹는다. 목화 진딧물(cotton aphid)은 열대, 아열대 및 온대 지방에서 자생한다. 진딧물이 수액을 빨아먹음으로써 잎의 수축, 그을음병, 식물 바이러스의 침투 등과 같은 피해를 야기한다. 이러한 피해를 방지하기 위해 현재 농업 분야에서는 합성 살충제가 사용된다. 그러나, 이러한 합성 살충제는 여러 부작용을 나타낼 수 있다. 합성 살충제는 주로 유기 염기, 유기 인 및 카바메이트를 포함하여 구성된다. 이들은 높은 독성을 가지며 자연 상태에서 쉽게 분해되지 않기 때문에 먹이 사슬 각 단계에서 누적된다. 그 결과, 환경 오염, 내화학적, 인간 및 동물의 중독 등과 같은 부작용을 발생시킨다.

[0003] 이러한 합성 살충제의 부작용을 해결하고 살진딧물에 대해 살충 효과를 갖는 조성물에 대해 한국등록특허 제 836223호서 개시하고 있다.

[0004] 보다 구체적으로, 대해 한국등록특허 제836223호에서는 건조된 범고비의 근경에 1: 10 중량비율의 메탄올을 넣고 상온 암상태로 48시간 추출하고, 추출된 상기 추출물의 여과한 여액을 40℃에서 감압 농축시켜 동결 건조한 범고비 근경의 추출물(crude extract)을 제조하는 것을 특징으로 하는 살충·살진딧물용 면마과 추출물의 제조 방법 및 이를 이용한 살충·살진딧물용 조성물을 개시하고 있다.

[0005] 최근, 친환경 농산물의 생산에 대한 관심이 증가하고 있다. 미생물 투린지엔시스균을 신경 전달 물질의 수용을 억제하는 곤충 성장 조절제(IGR)를 이용하는 살충제가 최근 개발되었다. 이러한 방법과 관련하여 네오니코티노이드계 화합물, 예를 들어 니텐피렐(nitenpyram), 아세탐프리트(acetamprid) 등이 니코틴의 구조를 변형하여 개발되었다. 그러나, 이들은 살충제 저항성이 문제되고 있다. 그 결과, 알카로이드 화합물이 살충제에 대한 대용물로 고려되고 있다.

[0006] 양귀비과 식물에 속하는 현호색(Tubers of *Corydalis turtschaninovii*)은 대략 20 cm의 높이로 3~4 cm 길이의 타원형 잎을 가지며, 4월경에 10 mm 길이의 옅은 붉은색-보라색의 꽃을 피운다. 한의학에 있어서, 현호색은 심장 부정맥 질병, 생리통, 류마티스, 위장 장애, 심이지장계양 등에 대한 치료에 사용되어 왔다. 현호색에서 발견된 주요 알카로이드는 베르베린, 프로토펙, 팔마틴, 코리달린, 코리놀린 등을 포함한다.

[0007] 상술한 종래 살충제에 대한 문제를 해결하고 상기 한국등록특허와 달리 목화 진딧물에 대한 알카로이드 성분의 살충제를 개발하기 위해, 본 발명자들은 현호색에 대해 메탄올로부터 추출한 추출물로부터의 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 수득한 후 이에 대한 살충 효과를 실험한 결과 목화 진딧물에 대해 우수한 살충 효과를

가짐을 알게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 채소 또는 과수를 재배하는 농가의 골칫거리인 목화 진딧물을 방제할 수 있는 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물을 포함하는 살충 조성물을 제공하는 데 있다.

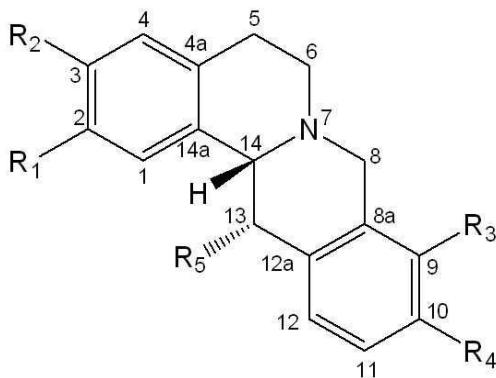
[0009] 본 발명의 다른 목적은 채소 또는 과수를 재배하는 농가의 골칫거리인 목화 진딧물을 방제할 수 있으며, 살충제 저항성의 적으며, 친환경 농법에 활용될 수 있는 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물을 포함하는 살충 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물은 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 n-헥산으로 분배 추출하여 수득된 n-헥산 분획물로부터 분리된 화학식 1로 표시되는 (+)-스티로핀 화합물이다.

[0012] [화학식 1]

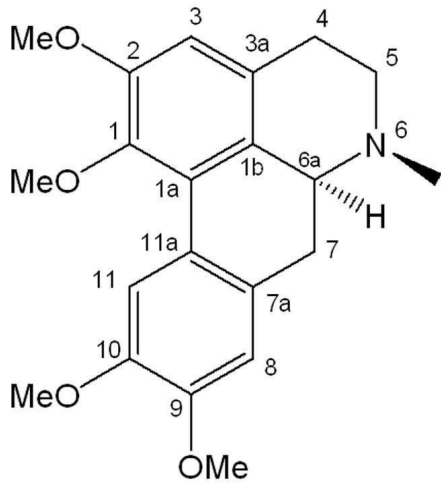


[0013]

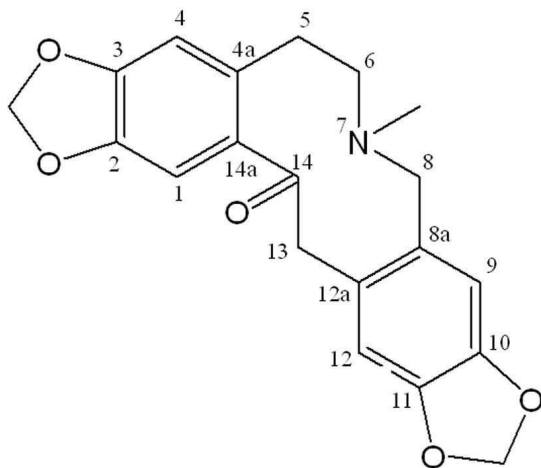
[0014] 여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 디옥시메틸렌이고, R₅ 는 수소임.

[0015] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물은 현호색의 80% MeOH 수용액 추출물을 EtOAc으로 분배 추출하여 수득된 EtOAc 분획물로부터 분리된 하기 화학식 2로 표시되는 글라우신 화합물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 슈도프로토피 화합물이다.

[0016] [화학식 2]



[화학식 3]



상기 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물은 현호색을 80% MeOH 수용액을 사용하여 추출한 후 여과하는 단계; 상기 여과물을 n-헥산 또는 EtOAc 으로 분배 추출하여 n-헥산 분획물 또는 EtOAc 분획물을 수득하는 단계 및 상기 분획물을 컬럼 크로마토그래피로 화합물을 분리하고 정제하는 단계를 수행하여 수득될 수 있다.

본 발명에 따른 현호색 추출물로부터 분획된 현호색 분획물로부터 분리된 알칼로이드 화합물을 포함하는 살충 조성물은 목화 진딧물에 대해 우수한 살충 효과를 가진다.

발명의 효과

본 발명은 살충제 저항성의 적으며, 친환경 농법에 활용될 수 있는, 목화 진딧물 방제용 살충 조성물을 제공함으로써 농가에서 친환경 농작물 또는 저농약 농작물을 용이하게 생산할 수 있게 한다. 또한, 본 발명은 우리나라에서 흔히 구할 수 있는 약재이며 원료 수급이 용이한 현호색을 이용한 목화 진딧물 방제용 살충 조성물을 제공함으로써 고부가 가치 창출이 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 시험에 2에서 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 알칼로이드 화합물 1 내지 3에 대해 살충 활성을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 시험예를 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[0025] 본 명세서에 기재된 실시예, 시험예 및 도면은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.

[0026] 실시예

[0027] 현호색은 2009년 경동 한약재 시장에서 구입한 것을 사용하였으며, 구입한 현호색 3kg 을 건조하고 분말화하고 실온에서 12 시간 동안 80% MeOH 수용액을 사용하여 추출하였고, 여과 종이를 이용하여 여과하였다. 여과물을 진공에서 증발시켰고, 진갈색의 잔류물을 수득하였다. MeOH 추출물을 물(3 L)에 현탁시킨 후, 연속적으로 n-헥산 (3 L×3), EtOAc (3 L×5) 및 n-BuOH (3 L×2)로 분배 추출하여 각각 23 g, 6 g 및 26 g 의 추출물을 수득하였다.

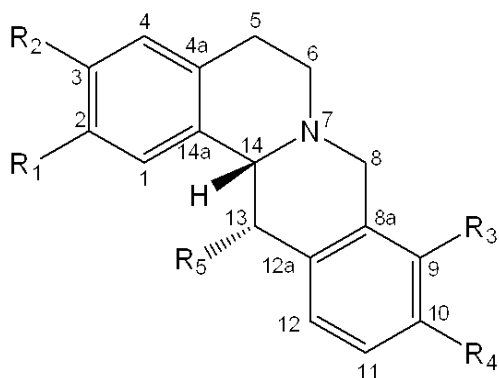
[0028] 용리액으로서 n-헥산-EtOAc (1:1, 1 L) 및 CHCl₃-MeOH (30:1, 1.4 L→15:1, 4.3 L → 8:1, 2 L) 을 사용하고 박막 크로마토그래피(TLC)로 모니터링하면서, 상기 n-헥산 분획물 7g에 대해 플래쉬 컬럼 크로마토그래피 (SNAP Cartridge KP-Sil, 100 g, Biotage®, Uppsala, Sweden) 를 수행하여 13 개의 분획물 (CTH-1 내지 CTH-13) 을 얻었다. 분획물 CTH-2 [Ve/Vt (용리 부피/전체 부피) 0.011-0.022, 1.8 g] 를 CHCl₃-MeOH (200:1, 1.6 L → 100:1, 4 L) 로 용리한 SiO₂ 컬럼 (Φ4×15 cm) 에 제공하여 13 개의 분획물 (CTH-2-1 내지 CTH-2-13) 을 얻었다. 분획물 2-8 [Ve/Vt 0.155-0.200, 369 mg] 을 n-헥산-EtOAc (10:1, 2.5 L) 로 용리된 SiO₂ 컬럼 (Φ3×13 cm) 에 제공하여, 정제된 화합물 1 [CTH-2-8-5, Ve/Vt 0.623-0.697, 21 mg, TLC (Kieselgel 60 F254) Rf 0.60, n-헥산-EtOAc (1:1)] 을 포함한 9 개의 분획물을 얻었다. 용리액으로서 n-헥산-EtOAc (1:1, 2 L) 및 CHCl₃-MeOH (30:1, 5 L → 15:1, 4 L → 8:1, 2 L) 을 사용하고 TLC로 모니터링하면서, EtOAc 분획물에 대해 플래쉬 컬럼 크로마토그래피 (SNAP Cartridge KP-Sil, 100 g, Biotage®, Uppsala, Sweden) 를 수행하여 16 개의 분획물 (CTE-1 내지 CTE-16) 을 얻었다. 분획물 CTE-8 [Ve/Vt 0.327-0.365, 3.5 g] 을 CHCl₃-MeOH (50:1, 3 L) 로 용리된 SiO₂ 컬럼 (Φ4×15 cm) 에 제공하여, 9개의 분획물 (CTE-8-1 내지 CTE-8-9) 을 얻었다. 분획물 CTE-8-2-5 [Ve/Vt 0.300-0.473, 42 mg] 을 MeOH-H₂O (6:1, 0.1 L) 로 용리된 Sephadex LH-20 컬럼 (Φ1×35 cm) (Amersham Pharmacia Biotech Co., Uppsala, Sweden) 에 제공하여 정제된 화합물 2 [Ve/Vt 0.465-0.551, CTE-8-2-5-3, 28.0 mg, TLC (Kieselgel 60 RP-18) Rf 0.25, MeOH-H₂O (10:1)] 를 포함한 8 개의 분획물을 얻었다. 분획물 CTE-10 [Ve/Vt 0.466-0.562, 650 mg] 을 CHCl₃-MeOH (15:1, 10 L) 으로 용리된 SiO₂ 컬럼 (Φ4×15 cm) 에 제공하여 17 개의 분획물 (CTE-10-1 내지 CTE-10-17) 을 얻었다. 분획물 CTE-10-8 (Ve/Vt 0.143-0.207, 148 mg) 을 MeOH-H₂O (1:1, 0.5 L) 로 용리된 옥타데실 실리카겔 컬럼 (Φ3×7 cm) 에 제공하여 화합물 3 [CTE-10-8-12, Ve/Vt 0.937-0.999, 31.0 mg, TLC (Kieselgel 60 RP-18) Rf 0.50, MeOH-H₂O (10:1)] 을 포함한 13 개의 분획물을 얻었다.

[0029] 시험예 1: 화합물 1 내지 3의 구조 분석

[0030] 상기 실시예에서 수득된 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물 1 내지 3에 대해 IR 스펙트럼은 Perkin model 599B(Buckinghamshire, England)를 사용하여 측정하였고, ¹H-NMR (400 MHz) 및 ¹³C-NMR (100 MHz) 스펙트럼은 Varian Unity Inova AS-400 FT-NMR spectrometer (Palo Alto, CA) 로 측정하였고 EI-MS 는 JEOL JMSAX-700 (Tokyo, Japan) 을 사용하여 측정하였고, UV 램프(UV lamp)는 spectrolin Model ENF-240 C/F (Spectronics Corporation, New York, NY) 을 사용하였으며, 선광도는 JASCO P-1010 digital polarimeter (Tokyo, Japan) 를 사용하여 측정하였고, 융점은 Fisher-John's Melting Point Apparatus(Fisher Scientific, Miami, FL, USA)를 사용하여 측정함으로써 구조 분석을 하였고 그 결과는 하기와 같다.

[0031] (1) 화합물 1: (+)-스티로핀((+)-stylopine)

[0032] [화학식 1]



[0033]
[0034] 여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 디옥시메틸렌이고, R₅ 는 수소임.

[0035] 1) 노란색 분말; $[\alpha]_D^{16} +297.0^\circ$ ($c=0.18$, CHCl₃); IR (KBr, n) 2922, 2805, 2750, 1590, 1487, 1466 cm⁻¹; EI-MS m/z 323 [M]⁺, 308, 174, 148; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ_H) 6.69 (1H, s, H-1), 6.64 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-12), 6.60 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-11), 6.54 (1H, s, H-4), 5.91 (1H, d, $J=1.6$ Hz, -O-CH₂-O-), 5.89 (1H, d, $J=1.6$ Hz, -O-CH₂-O-), 5.86 (2H, s, -O-CH₂-O-), 4.02 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8 α), 3.54 (1H, dd, $J=3.2, 11.2$ Hz, H-14), 3.49 (1H, d, $J=15.2$ Hz, H-8 β), 3.24 (1H, dd, $J=16.4, 3.6$ Hz, H-13 α), 3.12 (1H, m, H-6 α), 3.04 (1H, m, H-5 α), 2.75 (1H, dd, $J=11.6, 16.4$ Hz, H-13 β), 2.63 (1H, m, H-5 β), 2.58 (1H, m, H-6 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ_C) 146.8 (C-9), 146.6 (C-3), 145.5 (C-2), 143.7 (C-10), 130.4 (C-14a), 128.3 (C-12a), 127.6 (C-4a), 121.5 (C-8a), 116.4 (C-12), 108.7 (C-11), 107.3 (C-4), 105.5 (C-1), 101.5 (-O-CH₂-O-), 101.2 (-O-CH₂-O-), 60.1 (C-14), 53.1 (C-8), 51.6 (C-6), 36.1 (C-13), 29.2 (C-5) (하기 표 1 참조).

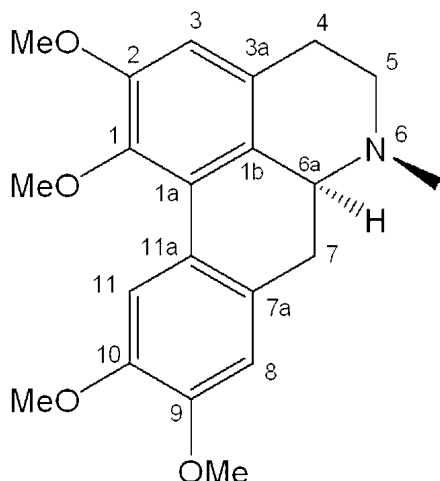
[0036] 2) 융점 : 209~212 °C

[0037] 3) 분석 결과

[0038] 실시예에서 분리된 화합물 1((+)-스티로핀)은 IR 스펙트럼에서 이중 결합(1590 cm⁻¹)으로 인해 흡수 밴드를 나타내었다. 분자량은 323으로 측정되었다. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) 스펙트럼에서 2 개의 싱글렛 올레핀 메틴 (δ_H 6.69, H-1; δ_H 6.54, H-4), 인접 결합을 나타내는 2 개의 더블렛 올레핀 메틴 (δ_H 6.64, d, H-12; δ_H 6.60, d, H-11; $J=8.0$ Hz) 및 2개의 디옥시메틸렌 프로톤 시그널 (δ_H 5.91, d; δ_H 5.89, d, $J=1.6$ Hz; δ_H 5.86, s) 이 관찰되었다. 추가적으로 2 개의 질소화 메틸렌 (δ_H 4.02, d, H-8 α ; δ_H 3.49, d, $J=15.6$ Hz, H-8 β ; δ_H 3.12, m, H-6 β ; δ_H 2.58, m, H-6 α) 및 2개의 메틸렌 프로톤 시그널 (δ_H 3.24, dd, $J=3.6, 16.4$ Hz, H-13 α ; δ_H 2.75, dd, $J=16.4, 11.2$ Hz, H-13 β ; δ_H 3.04, m, H-5 α ; δ_H 2.63, m, H-5 β) 이 관찰되었다. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) 스펙트럼은 19 개의 탄소 시그널을 나타내었다: 4개의 산화 올레핀 4차구조 (δ_C 146.8, C-9; 146.6, C-3; 145.5, C-2; 143.7, C-10), 4 개의 올레핀 4차구조 (δ_C 130.4, C-14a; 128.3, C-12a; 127.6, C-4a; 121.5, C-8a), 4 개의 올레핀 메틴 (δ_C 116.4, C-12; 108.7, C-11; 107.3, C-4; 105.5, C-1), 2 개의 디옥시메틸렌 (δ_C 101.5, -O-CH₂-O-; 101.2, -O-CH₂-O-), 1 개의 질소화 메틴 (δ_C 60.1, C-14), 2 개의 질소화 메틸렌 (δ_C 53.1, C-8; δ_C 51.6, C-6), 및 2 개의 메틸렌 (δ_C 36.1, C-13; δ_C 29.2, C-5). 2 개의 디옥시메틸렌기의 위치는 각각 C-2 내지 C-3 및 C-9 내지 C-10 사이로 결정되었다. 2 개의 디옥시메틸렌 프로톤 시그널 (δ_H 5.89, 5.86) 이 4 개의 산화 올레핀 4차 탄소 시그널 (C-2, δ_C 145.5; C-3, δ_C 146.6; C-9, δ_C 146.8; C-10, δ_C 143.7) 과 관련하여 나타났다. 따라서, 화합물 1의 스펙트럼 데이터를 문헌과 비교한 결과, 화합물 1은 프로토베르베린 타입의 알칼로이드인 (+)-스티로핀으로 구조 동정되었다.

[0039] (2) 화합물 2: 글라우신(glaucine)

[0040] [화학식 2]



[0041]

[0042] 1) 노란색 분말; $[\alpha]_D^{25} -99.6^\circ$ ($c=1.00$, CHCl_3); IR (KBr, cm^{-1}) 2800, 1610, 1450, 1320, 1200; EI-MS m/z 355 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ_{H}) 7.94 (1H, s, H-11), 6.85 (1H, s, H-8), 6.64 (1H, s, H-3), 3.84 (3H, s, 1-OMe), 3.82 (3H, s, 2-OMe), 3.81 (3H, s, 9-OMe), 3.57 (3H, s, 10-OMe), 3.06 (1H, m, H-5a), 3.03 (1H, m, H-7a), 3.02 (1H, m, H-4a), 2.99 (1H, m, H-5b), 2.90 (1H, m, H-6a), 2.63 (1H, m, H-4b), 2.49 (3H, s, N-CH₃), 2.43 (1H, m, H-7a), 2.40 (1H, m, H-7b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ_{C}) 153.4 (C-2), 149.5 (C-9), 148.6 (C-10), 145.4 (C-1), 130.4 (C-7a), 129.7 (C-3a), 127.7 (C-1b), 127.4 (C-1a), 125.4 (C-11a), 113.1 (C-11), 112.3 (C-8), 111.6 (C-3), 63.7 (C-6a), 60.4 (1-OMe), 56.5 (2-OMe), 56.2 (9-OMe), 56.1 (10-OMe), 54.0 (C-5), 43.9 (6-Me), 34.0 (C-7), 29.5 (C-4) (하기 표 1 참조).

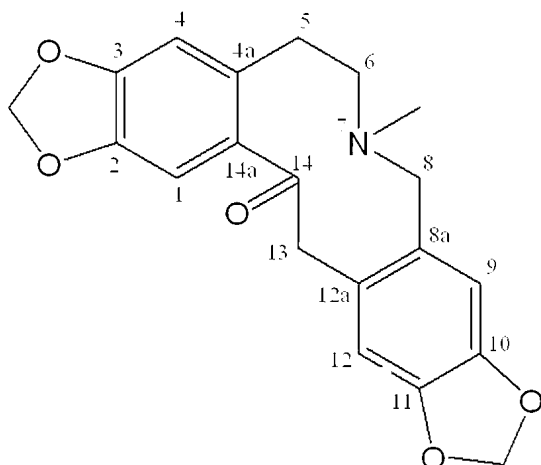
[0043] 2) 융점 : 117~118 $^\circ\text{C}$

[0044] 3) 분석 결과

[0045] 실시예에서 분리된 화합물 2(글라우신)는 IR 스펙트럼에서 이중 결합(1610 cm^{-1})으로 인해 흡수 밴드를 나타내었다. 분자량은 355로 측정되었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 스펙트럼에서 3 개의 싱글렛 올레핀 메틴 (δ_{H} 7.94, H-11; δ_{H} 6.85, H-8; δ_{H} 6.64, H-3) 및 4 개의 메톡시 프로톤 (δ_{H} 3.84, s, 3-OMe; δ_{H} 3.82, s, 2-OMe; δ_{H} 3.81, s, 9-OMe; δ_{H} 3.57, s, 10-OMe) 이 관찰되었다. 고자기장에서 1 개의 질소화 메틸렌 (δ_{H} 3.06, m, H-5 β ; δ_{H} 2.99, m, H-5 β), 2 개의 메틸렌 (δ_{H} 3.03, m, H-7 α ; δ_{H} 3.02, m, H-4 α ; δ_{H} 2.63, m, H-4 β , δ_{H} 2.43, m, H-7 β), 1 개의 질소화 메틴 (δ_{H} 2.90, m, H-6 α) 및 1 개의 질소화 메틸 프로톤 시그널 (δ_{H} 2.49) 이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 스펙트럼은 21 개의 탄소 시그널을 나타내었다: 4 개의 산화 올레핀 4차구조 (δ_{C} 153.4, C-2; 149.5, C-9; 148.6, C-10; 145.4, C-1), 5 개의 올레핀 4차구조 (δ_{C} 130.4, C-7a; 129.7, C-3a; 127.7, C-1b; 127.4, C-1a; 125.4, C-11a), 3 개의 올레핀 메틴 (δ_{C} 113.1, C-11; 112.3, C-8; 111.6, C-3), 4 개의 메톡시 (δ_{C} 60.4, 1-OMe; 56.5, 2-OMe; 56.2, 9-OMe; 56.1, 10-OMe), 1 개의 질소화 메틴 (δ_{C} 63.7, C-6a), 1 개의 질소화 메틸렌 (δ_{C} 54.0, C-5), 1 개의 질소화 메틸 (δ_{C} 43.9, 6-Me) 및 2 개의 메틸렌(δ_{C} 34.0, C-7; δ_{C} 29.5, C-4). 4 개의 메톡시기의 위치는 C-1 내지 C-2 및 C-9 내지 C-10 사이로 결정되었다. 4 개의 메톡시 프로톤 시그널 (δ_{C} 3.84, 1-OMe; 3.82, 2-OMe; 3.81, 9-OMe; 3.57, 10-OMe) 이 4 개의 산화 올레핀 4차 탄소 시그널 (C-2, δ_{C} 153.4; C-9, δ_{C} 149.5; C-10, δ_{C} 148.6 및 C-1, δ_{C} 145.4) 과 관련하여 나타났다. 따라서, 화합물 2는 벤질이소퀴놀린 알칼로이드인 글라우신으로 구조 동정되었다.

[0046] (3) 화합물 3: 슈도프로토피(pseudoprotopine)

[0047] [화학식 3]



[0048]

[0049] 1) 노란색 분말; $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c=1.25$, CHCl_3); IR (KBr, n) 1679, 1618, 1495 cm^{-1} ; EI-MS m/z 353 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ_{H}) 6.88 (1H, s, H-4), 6.65 (1H, s, H-1), 6.64 (1H, s, H-12), 6.62 (1H, s, H-9), 5.92 (2H, s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.90 (2H, s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.64 (2H, m, H-13), 3.50 (2H, m, H-8), 2.52 (2H, m, H-5), 2.45 (2H, m, H-6), 1.90 (3H, s, 7-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ_{C}) 194.2 (C-14), 147.8 (C-3), 146.1 (C-10), 145.8 (C-2), 145.7 (C-11), 135.8 (C-4a), 132.5 (C-14a), 128.7 (C-12a), 124.9 (C-12), 117.6 (C-8a), 110.3 (C-9), 108.1 (C-4), 106.6 (C-1), 101.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 100.7 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 57.7 (C-6), 50.7 (C-8), 46.3 (C-13), 41.4 (N-CH₃), 31.9 (C-5) (하기 표 1 참조).

[0050] 2) 용점 : 200~202 °C

[0051] 3) 분석 결과

[0052] 실시예에서 분리된 화합물 3(슈도프로토피)은 IR 스펙트럼에서 이중 결합(1679 cm^{-1})으로 인해 흡수 밴드를 나타내었다. 분자량은 353으로 측정되었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 스펙트럼에서 4 개의 싱글렛 올레핀 메틴 (δ_{H} 6.88, H-4; δ_{H} 6.65, H-1; δ_{H} 6.64, H-9; δ_{H} 6.62, H-12) 및 2 개의 디옥시메틸렌 프로톤 시그널 (δ_{H} 6.88, H-4; δ_{H} 6.65, H-1; δ_{H} 6.64, H-9; δ_{H} 6.62, H-12) 이 관찰되었다. 고자기장에서 2 개의 질소화 메틸렌 (δ_{H} , 3.50, m, H-8 α , H-8 β ; δ_{H} 2.45, m, H-6 α , H-6 β), 2 개의 메틸렌 (δ_{H} 3.64, m, H-13 α , H-13 β ; δ_{H} 2.52, m, H-5 α , H-5 β) 및 1 개의 질소화 메틸 프로톤 시그널 (δ_{H} 1.90, s, 7-Me) 이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 스펙트럼은 20 개의 탄소 시그널을 나타내었다: 1 개의 케톤 (δ_{C} 194.2, C-14), 4 개의 산화 올레핀 4차 구조 (δ_{C} 147.8, C-3; 146.1, C-10; 145.8, C-2; 145.7, C-11), 4 개의 올레핀 4차 구조 (δ_{C} 135.8, C-4a; 132.5, C-14a; 128.7, C-12a; 117.6, C-8a), 4 개의 올레핀 메틴 (δ_{C} 124.9, C-12; 110.3, C-9; 108.1, C-4; 106.6, C-1), 2 개의 디옥시메틸렌 (δ_{C} 101.1, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$; 100.7, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2 개의 질소화 메틸렌 (δ_{C} 57.7, C-6; 50.7, C-8), 1 개의 질소화 메틸 (δ_{C} 41.4, N-Me) 및 2 개의 메틸렌 (δ_{C} 46.3, C-13; δ_{C} 31.9, C-5). 2 개의 디옥시메틸렌기의 위치는 각각 C-2 내지 C-3 및 C-10 내지 C-11 사이로 결정되었다. 2 개의 디옥시메틸렌 프로톤 시그널(δ_{H} 5.92, 5.90) 은 4 개의 산화 올레핀 4차 탄소 시그널 (C-2, δ_{C} 145.8; C-3, δ_{C} 147.8) 및 (C-10, δ_{C} 146.1; C-11, δ_{C} 145.7) 과 관련하여 나타났다. 따라서, 화합물 3은 베르베린 타입의 알칼로이드인 슈도프로토피으로 구조 동정되었다.

[0053] [표 1]

No of C	1	2	3
1	105.7	145.4	106.6
2	145.5	153.4	145.8
3	146.6	111.6	147.8
4	107.3	29.5	108.1
5	29.2	54.0	31.9
6	51.6	-	57.7
7	-	34.9	-
8	53.1	112.3	50.7
9	146.8	149.5	110.3
10	143.7	148.6	146.1
11	108.7	113.1	145.7
12	116.4	-	124.9
13	36.1	-	46.3
14	60.1	-	194.2
1a		127.4	-
1b	-	127.7	-
3a	-	129.7	-
4a	127.6	-	135.8
6a	-	63.7	-
7a	-	130.4	-
8a	121.5	-	117.6
11a	-	125.4	
12a	128.3	-	128.7
14a	130.4	-	132.5
N-Me	-	43.9	41.4
O-Me	-	60.4	-
O-Me	-	56.5	-
O-Me	-	56.2	-
O-Me	-	56.1	-
13-Me	-	-	-
O-CH ₂ -O	101.5	-	101.1
O-CH ₂ -O	101.2	-	100.7

[0054]

[0055] **시험예 2: 화합물 1 내지 3의 살충 활성 측정**

[0056] 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 알칼로이드 화합물 1 내지 3을 1000 ppm으로 하여 목화 진딧물에 대해 살충 활성을 시험하였고, 3-4 잎 단계(leaf stages)의 오이 묘목이 사용되었다. 상기 오이 묘목으로 목화 진딧물을 묘목 당 50-100개 이동시켰다. 이후, 상기 화합물 1 내지 3을 5% 메탄올에 1000 ppm으로 용해시키고, 250 μgml^{-1} 농도로 Triton X-100을 함유한 증류수에 현탁시켰다. 이들 용액을 상기 묘목의 목화 진딧물에 분무하였다. 상기 처리를 3번 동일하게 수행하여 시험 3일 후 살충 활성(방제가)를 산출하였다.

[0057] 방제가(control value)는 하기 수학식 1의 Abbott 공식에 따라 산출하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0058] [수학식 1]

[0059] 방제가(%) = [비처리 식물에서의 목화 진딧물의 생존률(%) - 처리 식물의 목화 진딧물의 생존률(%)] / [비처리 식물에서의 목화 진딧물의 생존률(%)] × 100

[0060] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 화합물 1((+)-스티로핀), 화합물 2(글라우신) 및 화합물 3(슈도프로토피)의

살충 활성은 각각 69.7 ± 7.2 , 80.2 ± 9.7 , $78.9 \pm 11.3\%$ 를 나타내었으며, 이로부터 본 발명에 따른 화합물 1 내지 3은 목화 진딧물에 대해 우수한 살충 활성을 나타냄을 알 수 있었다.

도면

도면1

