

## 靑木香의 Lactam 배당체

李 欽 淑\* · 韓 大 錫

서울대학교 약학대학, 서울산업대학교 식품공학과\*

### Aristolactam Derivatives and Their N-Glycosides from *Aristolochia contorta*

Heum Sook Lee\* and Dae Suk Han

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742 and

\*Department of Food Engineering, Seoul National Polytechnic University, Seoul 139-743, Korea

**Abstract**—Phytochemical studies of the root of *Aristolochia contorta* afforded an unidentified N-glycoside rarely found in natural products. Its structure was elucidated as 8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside by spectral data and chemical analysis. 6-Hydroxy-8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside, aristolactam I and aristolactam AII were also isolated from the same source.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were first assigned and the result confirmed N-C-O glycosidic linkages in the glycosides.

**Keywords**—*Aristolochia contorta* · Aristolochiaceae · N-glycoside · 8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside · 6-hydroxy-8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside · aristolactam I · aristolactam AII · DEPT

저자들은 전보에서 *Aristolochia contorta*의 지하부의  $\text{CHCl}_3$  분획과 BuOH 분획으로부터 aristolochic acid 유도체 oxoaporphine alkaloids,<sup>2)</sup> aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside와 새로운 acylated 배당체인 aristolactam N-(6'-O-*trans*-*p*-coumaroyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside<sup>3)</sup>를 단리하여 보고하였다. 계속되는 연구로서 2종의 lactam 성분과 이들 유도체를 aglycone으로 하는 질소배당체를 단리하여 이화학적 분석과 여러 spectral data에 의하여 그 구조를 동정·설정하여 보고하고자 한다.

### 실 험

시약, 기기, 추출 등은 전보<sup>1-3)</sup>의 방법과 같다.

**Compound I (aristolactam AII)**— $\text{CHCl}_3$  분획중의 A fraction을 hexane- $\text{CHCl}_3$ -acetone=3:1:1을 elution 용매로하여 silica gel column

chromatography하여 강한 형광을 발하는 황색결정성 분말인 compound I( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ )을 얻었다 (120 mg). Compound I은 10% 황산시액에 황색, Dragendorff 발색시액에 황색, 1%  $\text{FeCl}_3$  시액에 갈색으로 발색하였다. mp 280°(decomp.); IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3440(OH), 1700, 1650(conj. C=O), 1630, 1420  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 231, 270, 284, 312, 380 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH+NaOH) 248, 280, 296, 340, 420 nm; MS,  $m/z$  (rel. int.) 265 [ $\text{M}^+$ ] (100.0), 250[ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ] (75.1), 222[ $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{CO}$ ] (30.1);  $^1\text{H}$ -NMR(300MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 4.04(3H, s, OMe), 7.11(1H, s, H-9), 7.57(2H, m, H-6, 7), 7.64(1H, s, H-2), 7.95(1H, dd,  $J=7.8, 1.8$ , H-8), 9.13(1H, dd,  $J=8.1, 1.8$ , H-5), 10.3, 10.8( $\text{D}_2\text{O}$  exch. OH, NH);  $^{13}\text{C}$ -NMR(75MHz, DMSO- $d_6$ ): Table I.

**Compound II (aristolactam I)**— $\text{CHCl}_3$  분획중의 A fraction을  $\text{CHCl}_3$ -MeOH=16:1로

Table I.  $^{13}\text{C}$ -NMR data of compounds I~IV

Carbon No.	I <sup>a</sup>	II <sup>e</sup>	III <sup>f</sup>	IV <sup>g</sup>
1	122.32(C) <sup>a</sup>	124.00 <sup>a</sup>	124.09 <sup>a</sup>	124.71 <sup>a</sup>
2	113.38(CH)	105.51	105.71	105.45
3	152.18(C)	148.73	148.41	148.37
4	148.83(C)	147.04	147.41	147.40
4a	120.34(C) <sup>a</sup>	111.00	111.02	110.75
4b	125.90(C)	124.92 <sup>a</sup>	124.49 <sup>a</sup>	125.62 <sup>a</sup>
5	125.25(CH)	119.26	125.93	111.17
6	126.77(CH) <sup>b</sup>	125.61	126.34 <sup>b</sup>	155.71(C)
7	127.25(CH) <sup>b</sup>	108.24	127.87 <sup>b</sup>	117.57
8	128.94(CH) <sup>b</sup>	155.24(C)	129.20 <sup>b</sup>	130.31
8a	135.30(C) <sup>c</sup>	118.70	134.01 <sup>c</sup>	126.51
9	103.88(CH)	97.73	107.08	107.44
10	134.83(C) <sup>c</sup>	134.69	133.78 <sup>c</sup>	131.34
10a	121.78(C) <sup>a</sup>	124.77 <sup>a</sup>	117.75	117.66
C=O	168.47(C)	168.47	166.29	166.15
OCH <sub>2</sub> O		103.19	103.51	103.44
OCH <sub>3</sub>	59.45(CH <sub>3</sub> )	55.29		
1'			81.87(CH)	81.88
2'			70.06(CH)*	70.15*
3'			77.49(CH)	77.58
4'			69.82(CH)*	69.92*
5'			80.23(CH)	80.06
6'			61.32(CH <sub>2</sub> )	61.31

<sup>a,b,c</sup> Assignments may be reversed<sup>a</sup> DMSO-d<sub>6</sub> (50MHz)<sup>d,f</sup> DMSO-d<sub>6</sub> (75MHz)<sup>e</sup> DMSO-d<sub>6</sub> (20MHz)

silica gel column chromatography하여 얻은 황색분말상의 침전물을 다시 다량의 MeOH과 acetone 용매를 사용하여 용해시킨 후 silica gel에 흡착시키고 용매를 유거하여 benzene-acetone =5:1로 chromatography하여 황녹색 결정인 compound II (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N) 200 mg을 얻었다(Rf=0.35). 이 물질은 10% 황산시액에 황색, Dragendorff 시약에 갈색을 나타내었다. mp 315~317°; IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3440(NH), 1690, 1625, 1400  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$ (MeOH) 236, 280, 324, 390 nm; MS,  $m/z$ (rel. int.) 293[M<sup>+</sup>] (90.2), 278[M<sup>+</sup>-Me] (100.0), 250[278-CO] (35.0); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.14 (3H, s, OMe), 6.47(2H, s, methylenedioxy), 7.15(1H, d, H-7), 7.38(1H, s, H-9), 7.52(1H, t,  $J=8\text{Hz}$ ,

H-6) 7.64(1H, s, H-2), 8.16(1H, br d,  $J=8.0\text{Hz}$ , H-5), 10.77(1H, s, D<sub>2</sub>O exch. NH); <sup>13</sup>C-NMR (50MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Table I.

**Compound III (8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside)**—BuOH 분획의 Bu-B fraction에서 Rf=0.20의 청색형광물질을 분리하기 위하여 aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside와의 혼합물 상태로 acetylation하고 hexane-acetone =23:10으로 chromatography하여 aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside의 acetate와 compound III의 acetate를 분리하고, 분리한 침상결정 compound III의 acetate (40 mg)의 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR을 측정 한 후 다시 deacetylation 시켰다. 0.7M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하여 실온에서 하루 방치하여 deacetylation된 것을 TLC하여 acetylation시키기

전의 물질과 일치함을 확인한 후  $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O}=100:12:5$ 의 용매로 chromatography하여 황색침상 결정 ( $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$ ) 20 mg 얻었다.

mp 282° (decomp.),  $[\alpha]_D^{20} -7.8^\circ (c, 6.4 \times 10^{-2} \%$  in MeOH); IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3440, 2920, 1680, 1650, 1030, 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 212, 226, 260, 274, 286, 330 nm;  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.52 (2H, d,  $J=4.46\text{Hz}$ , methylenedioxy), 7.47 (1H, s, H-9), 7.64 (2H, m, H-6, 7), 7.76 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, dd,  $J=1.8, 8.3\text{Hz}$ , H-8), 8.57 (1H, dd,  $J=1.7, 7.3\text{Hz}$ , H-5), 5.37 (1H, d,  $J=9.3\text{Hz}$ , Glc H-1), 4.6~5.3 ( $\text{D}_2\text{O}$  exch. OH), 3.4~4.1 (6H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz, DMSO- $d_6$ ): Table 1.

**Hydrolysis of compound III**—전보<sup>3)</sup>와 같은 방법으로 85% formic acid를 사용하여 175°C의 油浴 중에서 2시간 reflux하여 가수분해시켜 그 가수분해물에서 같은 방법으로 GC하여 glucose를 확인하고, aglycone도 TLC로 확인하였다.

**Acetylation of compound III**—미황색 분말상의 powder로 얻었으며 Dragendorff 시액에 황색, 10% 황산에서도 황색으로 발색했다. MS (CI),  $m/z$  (rel. int.) 594 [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] (11.0), 264 [ $\text{M}^+ + \text{H}$ -tetraacetyl glucose] (5.0);  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.82, 2.03, 2.11, 2.12 (3H $\times$ 4, each s, 4 $\times$ OAc), 6.37 (2H, s, methylenedioxy), 7.35 (1H, s, H-9), 7.60 (1H, s, H-2), 7.63 (1H, ddd,  $J=7.7, 7.2, 1.5\text{Hz}$ , H-6), 7.56 (1H, ddd,  $J=7.2, 7.9, 1.6\text{Hz}$ , H-7), 7.90 (1H, dd,  $J=7.9, 1.5\text{Hz}$ , H-8), 8.63 (1H, dd,  $J=7.7, 1.6\text{Hz}$ , H-5), 5.90 (1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , Glc H-1), 5.78, 5.48, 5.39 (3H, H-2', 3', 4'), 4.28~4.30 (3H, m, H-5', 6').

**Compound IV (6-hydroxy-8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside)**—Bu-C fraction을  $\text{CHCl}_3$ -MeOH-ammonia=50:10:1로 column chromatography하여 청색 형광물질인 황색 결정성 분말 compound IV ( $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$ ) 220 mg을 얻었다. compound IV는 10% 황산, Dragendorff 시액에 대하여 모두 황색으로 발색되었으며 1%  $\text{FeCl}_3$  용액에도 홍갈색으로 발색되었다.

mp 320° (decomp.),  $[\alpha]_D^{20} -7.3^\circ (c, 5.4 \times 10^{-1} \%$  in MeOH); IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3440, 2920, 1680, 1650, 1620, 1040, 1080  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 238, 266, 282, 296, 340, 400 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH+NaOH) 312, 378, 450 nm;  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.51 (2H, d,  $J=4.2\text{Hz}$ , methylenedioxy), 7.14 (1H, dd,  $J=8.7, 2.4\text{Hz}$ , H-7), 7.35 (1H, s, H-9), 7.73 (1H, s, H-2), 7.87 (1H, d,  $J=8.7$ , H-8), 8.00 (1H, d,  $J=2.4\text{Hz}$ , H-5), 9.96 (1H, s,  $\text{D}_2\text{O}$  exch. OH), 5.33 (1H, d,  $J=9.3\text{Hz}$ , Glc H-1), 5.22, 5.15, 5.10 ( $\text{D}_2\text{O}$  exch. OH), 4.60 ( $\text{D}_2\text{O}$  exch. OH), 3.4~4.05 (6H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (20MHz, DMSO- $d_6$ ): Table 1.

**Hydrolysis of compound IV**—compound III와 같은 방법으로 formic acid를 사용하여 가수분해 후 수층을 GC 분석하여 glucose를 확인하였다.

**Acetylation of compound IV**—compound IV 30 mg을 상법에 따라 acetylation 시켜 compound IV의 pentaacetate ( $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_{14}\text{N}$ )을 얻었다. MS (EI),  $m/z$  (rel. int.) 651 [ $\text{M}^+$ ] (80.0), 609 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$ ] (35.0), 321 [ $\text{M}^+$ -tetraacetyl glucose] (23.0), 279 [321- $\text{CH}_2\text{CO}$ ] (100.0);  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.80, 2.02, 2.10, 2.37 (3H $\times$ 5, each s, 5 $\times$ OAc), 6.36 (2H, s, methylenedioxy), 7.33 (1H, s, H-9), 7.35 (1H, dd,  $J=2.2, 8.2\text{Hz}$ , H-7), 7.60 (1H, s, H-2), 7.91 (1H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ , H-8), 8.34 (1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-5), 5.91 (1H, d,  $J=9.4\text{Hz}$ , Glc H-1), 5.75~5.96 and 5.35~5.47 (3H, each m), 4.00~4.30 (3H, each m).

## 결과 및 고찰

Compound I은 강한 형광을 발하며 IR에서 1700, 1650 $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\gamma$ -lactam에 의한 carbonyl의 흡수를 찾을 수 있었고 Dragendorff 시액에 황색을 나타내는 사실 등으로 질소 함유물질임을 알 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$ 에서 7.64ppm의 singlet은 4,5-dioxoaporphine에 비해 고자장에 나타난 것으로 phenanthrene lactam의 H-2의

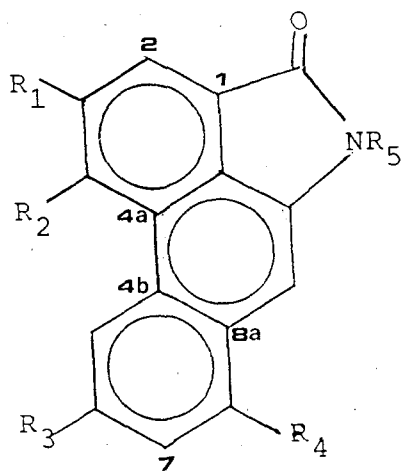
proton의 數值이며, D<sub>2</sub>O exchangeable한 OH, NH의 peak를 각각 10.3, 10.8ppm에서 볼 수 있어 aristolactam 유도체임을 알 수 있었다. 7.57 ppm에서 2개의 proton이 multiplet으로 나타난 것으로 보아 D-ring은 치환기가 없음이 확실해져 한개의 OH는 A-ring의 C-3이나 C-4 위치에 붙어 있음을 알 수 있는데 <sup>13</sup>C-NMR 측정으로 OCH<sub>3</sub>의 chemical shift가 59.45ppm에서 나타나 역시 sterically hindered methoxyl<sup>5)</sup> 이 C-4 위치에 존재함을 명백히 알 수 있었다.

MS spectra에서 intensity가 거의 100에 가까운 [M<sup>+</sup>] peak m/z 265와 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CO]의 m/z 222 peak로 이 물질은 3-hydroxy-4-methoxy-phenanthrene lactam으로 동정하였으며, 많은 *Aristolochia*속 식물에서 다양하게 분리된 lactam 유도체 중의 하나로 aristolactam AII로 명명된 물질이다.<sup>6)</sup> 전보<sup>2)</sup>에서 서술한 바와 같이 aristolactam AII는 생합성적으로는 4,5-dioxodehydro-

asimilobine에서 유래되었다고 생각 할 수 있다.

이 물질의 <sup>13</sup>C-NMR spectra를 처음으로 측정하였다. 각 carbon은 APT와 DEPT를 이용, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C를 구분하였고, 전보의<sup>2)</sup> <sup>13</sup>C-NMR data와 1-methoxy-2-hydroxy pattern의 aporphine의 data를 참조하였다.<sup>7)</sup> C-3, C-4는 lactam의 C-3, C-4의 oxygenation 형태에 따른 <sup>13</sup>C-NMR data<sup>4,6)</sup>에 의거하였으며(C-3 : 152.2 ppm, C-4 : 148.9 ppm), C-9의 수치는 dehydronuciferine (δ 101.7), dehydroglaucine (δ 101.4), dehydrodicentrine (δ 100.7)을 참조하고<sup>8)</sup> N-methylation의 γ-effect -2ppm을 감안하면 102.7 ~ 103.7 ppm에 있을 것이므로 103.88 ppm을 C-9의 chemical shift로 정하였다. 역시 C-1과 C-10a는 구별하지 못했다.

Compound II는 UV, IR, MS pattern이 compound I과 유사하여 같은 lactam 유도체임을 알 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR에서 H-2의 proton singlet은 δ 7.64로 같았으나 한개의 methoxyl이 존재하고 aromatic region의 J=8Hz의 1개의 triplet, 2개의 doublet이 aristolochic acid I과 pattern이 같아 aristolochic acid의 lactam analogue임을 알 수 있었다. MS spectra에서도 [M<sup>+</sup>], [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CO]의 fragmentation 순서와 intensity가 compound I과 같아 aristolactam I으로 동정하였다. aristolactam I은 *Aristolochia* 속에서 다양하게 분리된 lactam 중의 하나이다. <sup>13</sup>C-NMR spectra는 compound I을 주로 참조하였으며 C-8의 methoxyl의 존재로 C-5, 7, 8a의 chemical shift는 additive rule에 의한 이론치와 거의 일치하였으며, C-9의 chemical shift가 compound I에 비하여 6 ppm 가량 highfield shift 한 사실도 aristolochic acid I이 aristolochic acid II에 비해 6.5 ppm 가량 highfield shift 한 사실과도 잘 부합되고 있다. C-3과 C-4는 그 oxygen function이 C-3,4-methylenedioxy group으로 바뀌면서 일어나는 oxycarbon 자체 (C-3, C-4)와 A ring에서의 인접 탄소 (C-2, C-4a)의 shielding effect<sup>8,9)</sup>를 참고로 하여 δ 148.73을 C-3으로, δ 147.04를 C-4로 정하였다(Fig. 1). C-2와 C-4a는 3,4-methylenedioxy를 갖는 phenanthrene 유도체인 duguecalayne의 경우<sup>10)</sup>, C-2는 105.7 ppm에, C-4a는



- Compound I  
R<sub>1</sub>=OH R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>=H
- Compound II  
R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>O R<sub>4</sub>=OCH<sub>3</sub> R<sub>3</sub>,R<sub>5</sub>=H
- Compound III  
R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>O R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>=H R<sub>5</sub>=glucose.
- Compound III-acetate  
R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>O R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>=H R<sub>5</sub>=tetraacetyl glucose
- Compound IV  
R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>O R<sub>3</sub>=OH R<sub>4</sub>=H R<sub>5</sub>=glucose
- Compound IV-acetate  
R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>O R<sub>3</sub>=OAc R<sub>4</sub>=H  
R<sub>5</sub>=tetraacetyl glucose

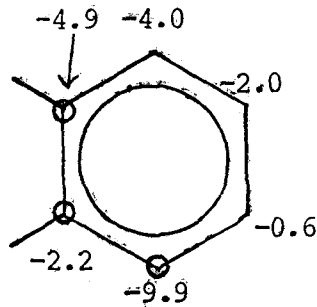


Fig. 1-a.  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift differences between vicinal dimethoxy aporphines and the corresponding methylenedioxy derivatives

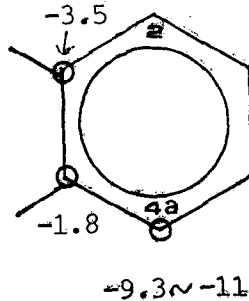


Fig. 1-b.  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift differences between compounds I and II

112.6 ppm에 있음을 참고로 각각 C-2 : 105.51, C-4a : 111.00 ppm으로 정하였다.

Compound III는 acetate 상태로 분리하여 (III-A)  $^1\text{H}$ -NMR과  $^{13}\text{C}$ -NMR을 전보의 data와 비교·분석하고 다시 deacetylation시켜 원물질을 얻었다.  $^1\text{H}$ -NMR에서 H-2와 H-9의 두개의 singlet과 H-5, H-8의 두개의 double doublet을 나타내는 것이 지금까지 보고된 D-ring에 치환기가 없는 alkaloid, lactam과 유사하여 역시 D-ring에는 치환기를 갖지 않음을 알 수 있었고, 당부의  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift들은 모두 aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside와 일치하였고<sup>3)</sup> 비선광도 값도  $-7.8^\circ$ 로 이물질 역시 N- $\beta$ -D-glucopyranoside 구조를 함유함을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR의 data는 APT, DEPT test로 전보의 data와 비교하여 assignment하였는데, C-8의 OMe의 영향으로 인한 C-5, C-7, C-8, C-8a의 변화는 각각  $+7.3$ ,  $+19.3$ ,  $-26.2$ ,  $+16.4$  ppm으로 isoquinoline 골격의 additive rule에 의한  $\delta\text{C}(\text{H}) \rightarrow \delta\text{C}(\text{OMe})$ 의 경우와 잘 부합되고 있다. 이 물질의

data로 C-8의 methoxyl의 영향으로 인한 C-9의 chemical shift의 변화는 aristolochic acid II  $\rightarrow$  aristolochic acid I은  $-6.4$  ppm,<sup>1)</sup> aristolactam AII  $\rightarrow$  aristolactam I은  $-6.0$  ppm, compound III  $\rightarrow$  aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside는  $-6.8$  ppm으로 aristolochic acid, lactam, lactam 배당체의 경우가 모두  $-6 \sim -6.8$  ppm 사이에 있음을 확인할 수 있었다. 또한 그 aglycone moiety와 glycosidation shift value  $\Delta\delta_A$  값을 compound I과 비교하여 계산한 결과로  $\Delta\delta_A C_\beta(\text{C}=\text{O}) = -2.2$  ppm,  $\Delta\delta_A C_\beta(\text{C}_{10}) = -1.1$  ppm,  $\Delta\delta_A C_\gamma(\text{C}_9) = 3.2$  ppm으로 전보에서 비교한 lactam 배당체의 glycosidation shift value와 모두 유사하였다.

Acetate 체에서도 4개의 acetyl proton peak가 생겨 tetraacetate임을 알 수 있고 anomeric proton도 acetate가 되면서  $0.5 \sim 0.6$  ppm 저자장 shift한 사실도 전술한 2개의 배당체와 일치하였으며 MS spectra도 배당체 자체의 분자량은 나타나지 않았으나 acetate의  $[\text{M}+\text{H}]^+ = m/z$  594를 확인할 수 있었다. 그러므로 compound III은 aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside에서 C-8 위치에 methoxyl이 없는 8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside로 구조를 확정지었으며 천연에서 처음부터 분리된 N-glucoside이었으며 생합성적으로는 aristolactam AII에서 3,4-oxygenation pattern이 변환되어 glycosidation이 일어난 것으로 생각할 수 있다.

Compound IV도 선광도, IR, UV,  $^1\text{H}$ -NMR로 lactam의 질소배당체임을 알았다.  $^1\text{H}$ -NMR에서  $\delta$  8.0은  $J=2.4\text{Hz}$ 로써,  $\delta$  7.87의  $J=8.7\text{Hz}$ 의 doublet과  $\delta$  7.14의  $J=8.7$ ,  $J=2.4\text{Hz}$ 의 double doublet과 함께 ABC system을 보여,  $\text{D}_2\text{O}$  exchangeable 한 OH는 C-6에 존재함을 알 수 있었으며 문헌의 data<sup>11)</sup>인, 6-hydroxy-8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucoside로 동일하였다. 이 물질은 *Aristolochia indica*에서만 분리되었다고 했으나 이 물질 자체로서는 MS spectra만을 측정하였고 그  $^1\text{H}$ -NMR data는 acetate 상태로만 보고 되었을 뿐인데<sup>11)</sup>, 그 acetate의 spectra는 문헌치와 잘 일치하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra는 APT test를 하여 1,2,10-trioxygenated aporphine을 참고로 assignment 하였다. 그 결과

compound III와 비교하여 C-6의 OH로 인해 C-5, C-7, C-8a가 *ortho*와 *para*의 additivity에 크게 벗어남이 없었다. 역시  $^{13}\text{C}$ -NMR data로 glucose는 pyranose form인 것을 알 수 있어 compound IV는 6-hydroxy-8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside로 구조를 정하였다.

## 결 론

*Aristolochia contorta*의 지하부의  $\text{CHCl}_3$  분획 으로부터 2종의 물질을 단리하고 여러 spectral data에 의하여 aristolactam AII(compound I)와 aristolactam I(compound II)으로 동정하였고, 그 BuOH 분획 으로부터는 lactam을 aglycone으로 하는 N-glycoside를 단리하여 화학적, 기기분석적인 data와 분해반응을 검토하여 그 구조를 동정·설정하였다. 이중 8-desmethoxy-aristolactam N- $\beta$ -D-glucopyranoside(compound III)는 천연에서 처음으로 분리되었고, DEPT spectra를 이용하여 이들 4종의 물질의  $^{13}\text{C}$ -NMR data를 처음으로 발표하였다.

〈1993년 2월 8일 접수 : 2월 26일 수리〉

## 참 고 문 헌

1. Han, D.S., Chung, B.S., Chi, H.J. and Lee, H.

- S.: *Kor. J. Pharmacogn.* 20, 1 (1989).  
 2. Lee, H.S., Han, D.S. and Won, D.K.: *Kor. J. Pharmacogn.* 21, 52 (1990).  
 3. Lee, H.S. and Han, D.S.: *J. Nat. Prod.* 55, 1165 (1992).  
 4. Rao, K.V. and Reddy, G.C.S.: *J. Nat. Prod.* 53, 309 (1990).  
 5. Stermitz, F.R. and Castro, O.: *J. Nat. Prod.* 46, 913 (1983).  
 6. Priestap, H.A.: *Phytochemistry* 24, 849 (1985).  
 7. Guinaudeau, H., Leboeuf, M. and Cave, A.: *J. Nat. Prod.* 42, 325 (1979).  
 8. Guinaudeau, H., Leboeuf, M. and Cave, A.: *J. Nat. Prod.* 46, 761 (1983).  
 9. Marsaioli, A.J., Reis, F.A.M., Magalhaes, A.F. and Ruveda, E.A.: *Phytochemistry* 18, 165 (1979).  
 10. Hufford, C.D., Sharma, A.S. and Oguntimein, B.O.: *J. Pharm. Sci.* 69, 1180(1980).  
 11. Achari, B., Chakrabarty, S. and Pakrashi, S.C.: *Phytochemistry* 20, 1444 (1981).  
 12. Gassels, B.K., Cave, A. and Leboeuf, M.: *J. Nat. Prod.* 50, 297 (1987).