

## 함박꽃나무 잎으로 부터 새로운 Aporphine계 Alkaloid 성분의 분리

박희준

상지대학교 자원식물학과

### A New Aporphine-Type Alkaloid from the Leaves of *Magnolia sieboldii* K. Koch

Hee-Juhn Park

Department of Botanical Resources, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

**Abstract** - From the leaves of *Magnolia sieboldii* a new aporphine-type alkaloid named magnoporphine was isolated. The structure of magnoporphine was all assigned by  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  long range NMR. In addition, costunolide, syringin, syringenin 4-O- $\beta$ -cellobioside and echinacoside was isolated.

**Key words** - *Magnolia sieboldii*; Magnoliaceae; magnoporphine; aporphine-type; alkaloid; syringin; syringenin 4-O-cellobioside; echinacoside; costunolide.

목련과 식물로부터는 magnolol, honokiol,<sup>1)</sup> magnoshinin, magnosalin<sup>2)</sup> 등과 같은 많은 생리활성물질이 알려져 있다. 그래서, *M. fargesii*,<sup>3)</sup> *M. officinalis*,<sup>4)</sup> *M. denudata*,<sup>5)</sup> *M. liliiflora*<sup>6)</sup> 등과 같은 목련과 식물에 대한 약학적 연구가 진행되어 왔다.

그러나, 학명이 *Magnolia sieboldii* 인 함박꽃나무에 대해서는 sesquiterpene lactone 성분인 costunolide, 15-acetoxycostunolide<sup>7)</sup> 이외에는 성분연구는 진행된 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 *Magnolia* 속 식물인 함박꽃나무 잎에 또 다른 생리활성 화합물을 함유하는지를 확인하기 위하여 성분연구에 착수하였다.

#### 재료 및 방법

기기 - 점은 Yanagimoto micromelting point apparatus를 사용하여 측정하였고 보정하지

않았다. 선광도는 25 °C에서 JASCO DIP-360 digital polarimeter를 사용하여 측정하였다. IR spectrum은 KBr disk 법으로 Hitachi 260-01 spectrometer로 측정하였으며 UV spectrum은 Shimadzu UV-2200 UV-VIS spectrometer로 측정하였다. 또, 질량 스펙트럼은 JEOL JMS DX-300 spectrometer로 측정하였다. 그리고,  $^1\text{H}$ -NMR과  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum은 TMS를 내부표준 물질로 하여 JEOL JNM-GX 400 spectrometer로 측정하였고, 2D-NMR spectrum( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY)은 JEOL standard pulse sequence를 사용하여 측정하였으며 집적된 데이터는 JEOL standard software로 처리되었다.

**식물 재료** - 함박꽃나무의 잎을 1994년 8월 중에 치악산에서 채집하여 햇볕에 말려서 사용하였다.

**추출 및 분리** - 잘 분쇄된 식물재료 500 g을 수욕상에서 환류하에 3회 추출하고 농축하였다. 이 추출물을 농축하여 건조물 98 g을 얻고 이를 각각  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc 및 *n*-BuOH로 계통적으로 분배추

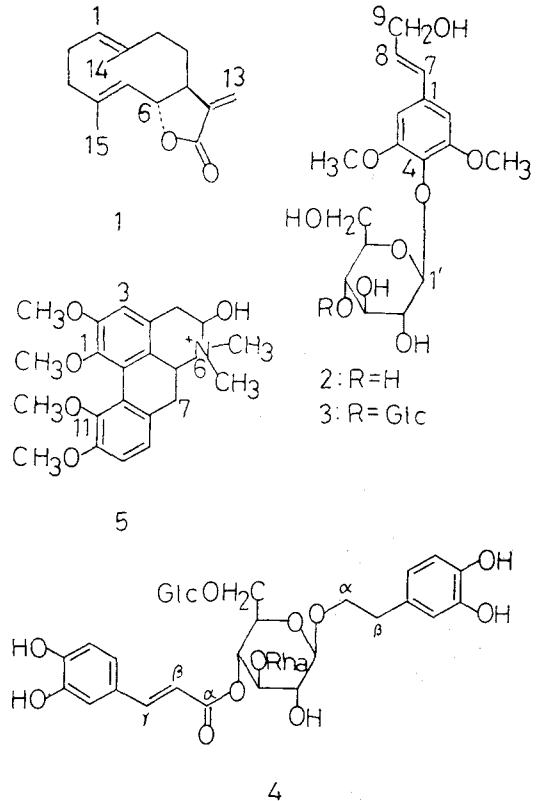
\*교신저자 : Fax 0371-730-0305

출하여  $\text{CHCl}_3$  분획(31 g), EtOAc 분획(19 g) 및 *n*-BuOH 분획(18 g)을 각각 얻었다.

$\text{CHCl}_3$  분획 10 g을 silica gel column chromatography에서 *n*-hexane-EtOAc(3 : 1)로 전개하여 subfraction 1을 얻었으며 이를 분리용 TLC에서 정제한 후 재결정하여 화합물 1(1.2 g)을 얻었다. 또, EtOAc 분획 10 g을 역시 silica gel column chromatography에서  $\text{CHCl}_3$ -MeOH-H<sub>2</sub>O(7:3:1)로 전개하여 subfraction 2와 3을 얻었다. 이들을 각각 MeOH에서 재결정하여 화합물 2(230 mg) 및 3(65 mg)을 각각 얻었다. *n*-BuOH 분획 10 g을  $\text{CHCl}_3$ -MeOH-H<sub>2</sub>O(65:35:10)의 전개용매로 silica gel column chromatography를 행하여 subfraction 4와 5를 얻었다. Subfraction 4 및 5를 각각 sephadex LH-20 chromatography로 정제하여 화합물 4(110 mg)과 화합물 5(88 mg)를 각각 얻었다.

**Costunolide(1)** - Colorless needles, mp. 105-106°,  $[\alpha]_D +117(0.200 \text{ in } \text{CHCl}_3)$ ; UV: end absorbance 210 nm,  $\epsilon \log = 4.05$ ; IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\max}$  1765, 1667, 1285, 1136, 995 and 930  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$ : 1.40(3H, s, 14-CH<sub>3</sub>), 1.68(3H, s, 15-CH<sub>3</sub>), 1.96-2.21(2H, m, H-8, 9), 2.21-2.31(1H, m, H-2), 2.41(1H, m, H-3), 2.55(1H, m, H-7), 4.54((1H, t,  $J=8.9$  Hz, H-1), 4.71(1H, d,  $J=10.1$  Hz), 4.83(1H, dd,  $J=10.1$  Hz), 4.83(1H, d,  $J=10.1$ , 4.3 Hz, H <sub>$\beta$</sub> -6), 5.52(1H, d,  $J=3.6$  Hz, H <sub>$\alpha$</sub> -13), 6.18(1H, d,  $J=3.6$  Hz, H <sub>$\beta$</sub> -13); MS: M<sup>+</sup> at  $m/z$  232(56%).

**Syringin(2)** - Colorless needles from MeOH, mp 193-194 °C. UV,  $\lambda_{\max}(\text{MeOH})(\log \epsilon)$ : 221.6(4.25), 266.2(3.96); IR  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3389(broad, OH), 2938(CH), 1635(olefin), 1588, 1510, 1461, 1420(aromatic C = C), 1350, 1325, 1339, 1100-100(glycoside); FAB-MS  $m/z$ , 373(M<sup>+</sup>+1),  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}) \delta$ : 3.77(6H, s, 3, 5-OMe), 3.23(m, H-5'), 3.29(m, H-2'), 3.38(m, H-3'), 3.41(m, H-4'), 3.57(m, H-6'), 4.45(1H, t,  $J=5.4$  Hz, 6'-OH), 4.93(1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'), 6.32(1H, dt,  $J=16.1$  Hz, 4.5 Hz, H-8), 6.48(1H, d,  $J=16.1$  Hz, H-7), 6.73(2H, s, H-3, 5);  $^{13}\text{C-NMR}$



(DMSO)  $\delta$ : 56.6(3,5-OMe), 61.1(C-6'), 61.7(C-9), 70.2(C-4'), 74.4(C-2'), 76.8(C-5'), 77.5(C-3'), 102.8(C-1'), 104.7(C-2,6), 128.7(C-7), 130.4(C-8), 132.9(C-1), 134.1(C-4), 153.0(C-3,5)

**Syringin 4-O-cellobioside(3)** - Colorless needles from MeOH, mp 161-163 °C,  $[\alpha]_D -76.7^\circ(c=0.3\%, \text{DMSO})$ , IR,  $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 3422(broad, OH), 2909(CH), 1635(olefin), 1584, 1508, 1419(aromatic C=C), 1339, 1243, 1133, 1100-1000(glycoside), 635;  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}) \delta$ : syringenin moiety-3.77(3,5-OMe), 4.11(2H, t-like, H-9), 4.88(1H, d,  $J=4.9$  Hz, C<sub>9</sub>-OH), 6.33(1H, dt,  $J=16.1$  Hz, 4.4 Hz), 6.40(1H, d,  $J=16.1$  Hz), 6.72(1H, s), glucose moiety(inner)-3.22(1H, m, H-5'), 3.29(1H, m, H-2'), 3.40(1H, m, H-3'), 3.43(1H, m, H-4'), 3.60(2H, m, H-6), 4.95(1H, d,  $J=7.3$  Hz), glucose moiety(terminal)-3.02(1H, m, H-2'), 3.07(1H, m, H-4'), 3.17(1H, m, H-

3''), 3.20(1H, m, H-5''), 3.43(1H, m, Ha-6''), 3.71(1H, m, Hb-6''), 4.29(1H, d,  $J=7.9$  Hz), :  $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO)  $\delta$ : syringenin moiety- 61.6(C-9), 104.4(C-2,6), 128.5(C-7), 130.3(C-8), 132.9(C-1), 133.7(C-4), 152.8(C-3,5), glucose moiety(inner)- 60.5(C-6'), 73.4(C-2'), 74.9(C-3'), 75.1(C-5'), 80.3(C-4'), 102.3(C-1'), glucose moiety(terminal), 61.1(C-6''), 70.1(C-4''), 73.9(C-2''), 76.5(C-3''), 76.9(C-5''), 103.2(C-1''), EI-MS  $m/z$ (rel. int., %) 210(aglycone)<sup>+</sup>(100), 182.2(23), 167.1[3, 5-dimethoxy-4-hydroxy benzyl]<sup>+</sup>(81), 149(35); Fab-MS  $m/z$ (rel. int., %): 557(M + Na)<sup>+</sup>, 535(M+H)<sup>+</sup>

**Acetylation of 3** - 화합물 약 30 mg을 pyridine 1 ml에 녹이고 acetic anhydride 2 ml를 가하여 실온에서 약 12 시간 방치시켰다. 반응액에 빙수를 가하여 과량의 시약을 분해시키고 반응액에서 석출하는 침전물을 물로 세척한 후 감압농축시켰다. (3a, 36 mg)

**3a(3 peracetate)** - Mp 228 °C,  $[\alpha]_D -60.0^\circ$ , IR,  $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 2938(CH), 1737(carbonyl), 1636(olefin), 1585, 1506, 1457(aromatic C=C), 1420, 1372, 1338, 1223(acetyl), 1043(glycoside), 604;  $^1\text{H-NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.06(2H, s, H-2, 6), 6.54 (1H, d,  $J=15.7$  Hz, H-7), 6.18(1H, dt,  $J=6.4$  and 15.7 Hz, H-8), 5.20(1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-1'), 4.50(1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-1''), 3.79(6H, s, 3,5-OMe), 2.08, 2.07, 2.05, 2.01, 2.00, 1.99, 1.96(Ac of sugar $\times$ 7), 1.55(C<sub>9</sub>-OAc).

**화합물 3의 산 가수분해** - 5% 황산의 MeOH-H<sub>2</sub>O (1:1) 용액에서 화합물 3을 3 시간동안 수욕상에서 환류하였다. 반응액을 NH<sub>4</sub>OH로 중화하고 CHCl<sub>3</sub>로 추출한 수층을 감압농축하였다. 잔류물을 EtOAc-MeOH-H<sub>2</sub>O-AcOH(13:6:3:3)으로 TLC에서 전개하였을 때 RF 치가 D-glucose와 일치하였다. CHCl<sub>3</sub> 층은 TLC에서 3개 이상의 반점을 나타내었다.

**화합물 3의 효소적 분해** - EtOH(5 ml), 0.2 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0.1 M citric acid buffer(pH 4.0)(10 ml)의 혼합액에 화합물 3 25 mg을 넣고 24 시간동

안 37 °C에서 가볍게 교반하였다. 반응물을 EtOAc로 추출하였고 EtOAc 층을 NaCl 용액으로 세정한 후 농축하였다. 잔류물을 분취용 TLC에서 분리한 결과 3b가 얻어졌다. 3b는 표준 syringenin과 혼용시험 및 co-TLC에서 일치하였다.

**Echinacoside(4)** - Amorphous powder,  $[\alpha]_D -69.9^\circ$ ( $c=1.42$ , MeOH), IR,  $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ (KBr): 3400, 1690, 1625, 1600, 1518. UV  $\lambda_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ): 205(4.51), 217(4.36), 239.8(4.20), 292(4.21), 334(4.35),  $^1\text{H-NMR}$ (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 2.79(2H, t,  $J=7.3$  Hz, H-b), 3.73 and 4.03(each 1H, m, H-a), 6.58(1H, dd,  $J=7.9$ , 1.8 Hz, H-6), 6.69(1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-5), 6.71(1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2), caffeoyl moiety-6.28(1H, d,  $J=15.9$  Hz, H-a), 6.79(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 6.96(1H, dd,  $J=8.9$ , 2.0 Hz, H-6), 7.06(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 7.60(1H, d,  $J=15.9$  Hz, H-b), glucose moiety(inner)-3.40(1H, m, H-2), 3.55(1H, m, H-4), 3.64(1H, m, Ha-6), 3.77(1H, m, H-5), 3.81(1H, m, H-3), 3.95(1H, m, Hb-6), 4.39(1H, m, H-1), rhamnose moiety-5.28(1H, br s, H-1), 3.96(1H, m, H-2), 3.29(1H, m, H-3), 3.29(1H, m, H-4), 3.55(1H, m, H-5), 1.08(3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-6), glucose moiety(terminal)-3.23(1H, m, H-2), 3.23(1H, m, H-3), 3.35(1H, m, H-5), 3.58(1H, m, H-4), 3.67(1H, m, Ha-6), 3.83(1H, m, Hb-6), 4.30(1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1),  $^{13}\text{C-NMR}$ (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : aglycone moiety- 37.5(C-b), 73.1(C-a), 117.2(C-5), 117.3(C-2), 122.1(C-6), 132.2(C-1), 145.3(C-4), 146.8(C-3), caffeoyl moiety-115.4(C-a), 116.0(C-2), 117.9(C-5), 124.1(C-6), 128.2(C-1), 147.5(C-3), 149.0(C-b), 150.3(C-4), 169.3(CO), glucose moiety(inner)- 70.1(C-6), 71.2(C-4), 75.4(C-5), 76.8(C-2), 82.4(C-3), 104.9(C-1), rhamnose moiety(terminal)- 19.2(C-6), 72.1(C-5), 73.0(C-3), 73.1(C-2), 74.5(C-4), 103.8(C-1), glucose moiety(terminal) - 63.3(C-6), 72.8(C-4), 75.8(C-2), 78.6(C-3), 105.3(C-1).

**화합물 4의 아세틸화** - 화합물 4(70 mg)를 pyridine 1 ml 및 acetic anhydride 1 ml에 녹이고

실온에서 하루 방치하였다. 반응액을 빙수에 가하고 난 후 EtOAc추출하였으며 이를 감압농축시켰다. 반응액을 silica gel column chromatography에서 benzene-acetone(5:1)로 분리하여 4a (echinacoside peracetate)를 얻었다. Colorless needles from MeOH, mp 130-131 °C, IR  $\nu_{\max}$  KBr  $\text{cm}^{-1}$ : 1775, 1660, 1523, 1450. UV  $\lambda_{\max}$ (MeOH) nm(log  $\epsilon$ ): 283(4.25).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.05(3H, d,  $J=6$  Hz,  $\text{CH}_3$  of rhamnose), 1.89, 1.96, 1.97, 2.01, 2.11(each 3H, s, OAc), 2.03(9H, s, OAc $\times$ 3), 2.29(3H, s, Ar-OAc), 2.31(9H, s, Ar-OAc $\times$ 3), 2.88(2H, t,  $J=7$  Hz, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 6.35(1H, d,  $J=16$  Hz, Ar- $\text{CH}=\text{CH}$ -), 7.0-7.4(6H, aromatic H), 7.66(1H, d,  $J=16$  Hz, Ar- $\text{CH}=\text{CH}$ -).

**화합물 4의 methanolysis** - 화합물 4를 MeOH 성 5%- $\text{CH}_3\text{COCl}$  2 ml로 환류한 후 감압농축시켜서 반응시약을 제거하였다. 잔류물 중의 methyl caffeate 및 3, 4-dihydroxyphenethyl alcohol의 존재를 TLC( $\text{CHCl}_3$ -MeOH(20:1)) 및 HPLC(column, TSK GEL LS-410AK(4 mm i.d. $\times$ 300 mm); solvent,  $\text{H}_2\text{O}$ -MeOH(4:6); flow rate, 1.5 ml/min). 3, 4-dihydroxyphenethyl alcohol:  $R_f$  0.06,  $t_R$ (min) 2.8 Methyl caffeate:  $R_f$  0.20,  $t_R$ (min) 10.8

**Magnoporphine(5)** - Amorphous powder, 205-207 °C(dec), UV(MeOH)  $\lambda_{\max}$ (log  $\epsilon$ ): 227(3.93), 271(3.93), 310(3.80);  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): see Table I,  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): see Table I; MS  $m/z$ (%): 386( $\text{M}^+$ )(100), 368( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ) $^+$ (98), 353( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$ ) $^+$ (83%), 301(67), 275(73%).

## 결과 및 고찰

화합물 5는 TLC에서 UV로 관찰하면 형광을 나타내고 Dragendorff 시약을 분무하였을 때 명료한 적갈색 반점을 관찰할 수 있었으므로 알칼로이드 화합물로 추측되었다.  $^1\text{H-NMR}$ 에서는 4개의 methoxy기가  $\delta$  3.80(6H, s) 및  $\delta$  3.84(6H, s)에서 나타나고 N-dimethyl이 각각  $\delta$  3.29(3H, s) 및  $\delta$  2.80(3H, s)에서 피크를 나타내었다. *Magnolia*

속 식물에서는 magnoflorine 등 4급 질소를 함유하는 aporphine계의 알칼로이드가 알려져 있으므로  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  COSY 및  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  long range COSY NMR로 수소와 탄소를 Fig. 1에서와 같이 correlation할 수 있었다. 즉, Table I에서 나타낸바와 같이 C-4( $\delta_c$ , 25.4 ppm)에는 두 개의 수소( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ )가 존재하고 C-5( $\delta_c$ , 63.0 ppm)에는 하나의 수소만이 존재하며  $\text{H}_a$ -4 및  $\text{H}_b$ -4가 H-5와 correlation된다. 또,  $\text{H}_a$ -7 및  $\text{H}_b$ -7은 C-6a, C-7a, C-8 및 C-11a 등과  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  long range coupling한다. H-8과 H-9는 서로 *ortho*-coupling ( $J=8.8$  Hz)하며 H-3은 C-3a( $\delta_c$ , 122.2 ppm), C-2( $\delta_c$ , 152.7 ppm), C-1( $\delta_c$ , 147.1 ppm) 등과  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  long range coupling한다. 따라서, 4 개의 methoxyl은 C-1, C-2, C-10 및 C-11에 각각 치환되어 있음을 알 수 있었다. 화합물 5의 질량 스펙트럼을 보면 분자이온이  $m/z$  386에서 나타나므로 수산기가 하나 치환된 aporphine 계의 알칼로이드인 것으로 추측되었다. 화합물 5에 대한 NMR의 분석 결과 수산기를 제외한 모든 수소와 탄소의 assignment가 가능하기 때문에 수산기는 하나의 수소만 관측되는 5-위치에 존재함이 확실하다(Table I). 이 화합물의 Mass fragmentation을 분석하였을 때에 탈수과정과 탈메틸화 과정이 일어나는 것과 지방족 고리의 붕괴과정을 잘 알 수 있으므로 이를 Fig. 2에 나타내었다. 따라서 화합물 5는 5-hydroxymagnoflorine 1, 11-dimethylether로 결

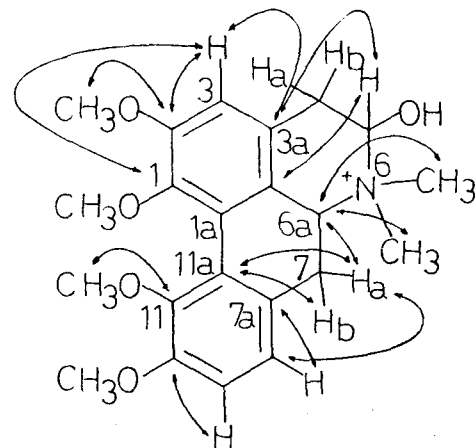


Fig. 1. Long range  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  COSY NMR correlations of magnoporphine(5).

**Table I.**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR assignment of magnoporphine(5)<sup>a</sup>

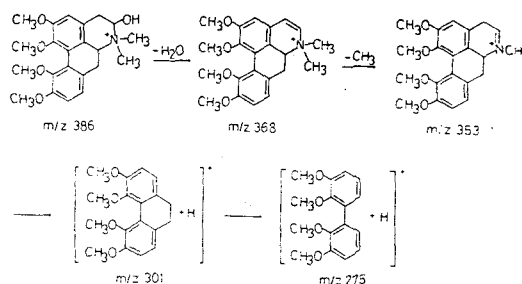
Position	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$
1	147.1	4.01(1H, m) <sup>b</sup>
1a	23.0	-
1b	119.9	-
2	152.7	-
3	111.3	6.65(1H, s)
3a	122.2	-
4	25.4	2.74(1H, dd, $J=17\text{Hz}$ , 3Hz, Ha) 3.20(1H, dd, $J=6\text{Hz}$ , 12Hz, Hb)
5	63.0	3.60(1H, dd, $J=6\text{Hz}$ , 12Hz, Hb)
6	-	-
6a	71.5	4.01(1H, d, $J=12\text{Hz}$ , Hz)
7	32.3	2.48(1H, t, $J=13\text{Hz}$ , Ha) 3.80(1H, dd, $J=10\text{Hz}$ , 2Hz, Hb)
7a	127.2	-
8	120.1	6.77(1H, d, $J=9\text{Hz}$ )
9	112.3	6.69(1H, d, $J=9\text{Hz}$ )
10	151.6	-
11	147.0	-
11a	122.5	-
N-CH <sub>3</sub>	54.9	3.29(3H, s)
N-CH <sub>3</sub>	44.5	2.85(3H, s)
OCH <sub>3</sub>	57.2	3.80(6H, s)
OCH <sub>3</sub>	57.3	3.84(6H, s)

<sup>a</sup>Recorded at 400 MHz for  $^1\text{H}$  and 100 MHz for  $^{13}\text{C}$ ; Chemical shifts are reported in ppm( $\delta$ ) from TMS in CD<sub>3</sub>OD.

<sup>b</sup>Signal multiplicity and coupling constants are in parentheses.

정되며 이는 자연에서 처음으로 분리된 새로운 화합물이므로 이를 magnoporphine으로 명명하였다.

화합물 4는 무정형 분말로 얻어졌다. 이를 산가수 분해하면 D-glucose와 L-rhamnose를 생성한다. 그리고, 메타놀 용매에서 acetyl chloride로 methanolysis하였을 때 methyl caffeate와 3, 4-dihydroxyphenethyl alcohol이 TLC 및 HPLC에서 확인되었다.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서 각 당의 anomeric proton을 관측하였을 때 3개의 당이 존재함을 알 수 있었다. 또, caffeoyl moiety에 기인한 피크들을  $\delta$  7.06(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 6.79(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 6.96(1H, dd,  $J=8.0$ , 2.0 Hz, H-6),  $\delta$  6.28(1H, d,  $J=15.9$  Hz, H- $\beta$ ),  $\delta$  7.60(1H, d,  $J=15.9$  Hz, H- $\gamma$ )에서 볼 수 있었다. 또, 3, 4-dihydroxyphenethyl moiety의 특징적인 피크들을

**Fig. 2.** Mass fragmentation pathway of magnoporphine(5).

$\delta$  6.71(H-2),  $\delta$  6.69(H-5),  $\delta$  6.58(H-6),  $\delta$  4.03(H- $\alpha$ ),  $\delta$  2.79(H- $\beta$ )에서 나타난다. 따라서, 이 화합물은 phenylethanoid glycoside로 추측되므로 문헌<sup>8)</sup>의  $^{13}\text{C}$ -NMR data와 비교하여 2-(3, 4-dihydroxy)phenylethyl *O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-4-*O*-caffeoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside인 echinacoside로 확인되었다. 뿐만 아니라, 실험부에 나타낸 바와 같이  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY 및  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  long range COSY NMR로 all assignment하였다.

화합물 2 및 3은 EtOAc 분획에서 얻어졌으며 각각 syringin 및 syringenin 4-*O*-cellobioside의 특징적인 화학적 및 분광학적 데이터를 얻을 수 있었다. 즉, 화합물 2는 문헌<sup>9)</sup>의 용점 및 선광도 값을 나타내었으며 직접 표품과 혼용시험 및 co-TLC 하였을 때 일치하였으므로 이 화합물을 syringin으로 동정하였다. 화합물 3은 UV spectrum에서 syringinose와 유사한 UV spectrum을 나타내었다.<sup>10)</sup> 이 화합물의 IR spectrum에서는 수산기 (3422  $\text{cm}^{-1}$ ), aromatic double bond (1584, 1508, 1458  $\text{cm}^{-1}$ ) 및 배당체 결합 (1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ )을 나타내었다. 또, 이 화합물의  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서는  $\delta$  6.40에서 doublet ( $J=16.1$  Hz)로 나타나는 피크와  $\delta$  6.33에서 doublet triplet ( $J=16.1$ , 4.4 Hz)로 나타나는 피크로부터 *trans* configuration을 하고 있는 이중결합의 존재를 알 수 있었다. 이 화합물의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data를 cellobiose의 그것과 비교하면 이 화합물의 구성당이 이당류인 cellobiose임을 추측할 수 있다. 한편, 3을 산가수분해 하였을 때 D-glucose를 확인

할 수 있었으며  $\beta$ -glucosidase로 효소적 가수분해를 하였을 때 표품 syringenin과 일치하는 비당부를 생성하였다. 이 화합물을 아세틸화하였을 때 *oc-ta-O-acetyl* compound를 생성하였으며 두 개의 anomeric proton이  $\delta$  5.20(1H, d,  $J=7.8$  Hz)과 4.50(1H, d,  $J=8.2$  Hz)에서 나타나며 그  $J$  값으로부터  $\beta$ -configuration을 하고 있다. 따라서, 이 화합물은 저자 등<sup>11)</sup>이 이미 분리한 바 있는 syringenin 4-*O*-cellobioside와 동일한 화합물로 추측되었으므로 직접 표품과 혼용시험 및 co-TLC 하였을 때 일치하였으므로 이 화합물을 syringenin 4-*O*-cellobioside로 동정하였다. 이 화합물의 DEPT,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 및  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY NMR을 측정하였을 때 syringenin 4-*O*-cellobioside에 대하여 all assignment할 수 있었다.

화합물 1은 클로로포름 분획에서 주로 얻어지는 sesquiterpene lactone 화합물로 Tada 등이 이 식물의 수피에서 이미 분리한 바 있는 costunolide<sup>7)</sup>와 용점, 선광도 및 NMR data가 일치하였으므로 이 화합물을 costunolide로 동정하였으며 이 식물의 잎으로부터 분리한 것은 이번이 처음이다.

## 결 론

저자는 이 식물의 수피로부터 새로운 화합물인 syringenin 4-*O*-cellobioside와 NO synthase inhibitor에 대하여 보고한 바 있으나<sup>11)</sup> 이 식물의 잎으로부터는 성분이 보고된 적이 없다. 따라서, 이 식물의 잎의 메탄올 추출물로부터 성분을 분리하여 새로운 quaternary nitrogen을 가지는 aporphine계의 alkaloid 성분의 구조를 결정할 수 있었다. 이와 더불어 기지의 화합물인 costunolide, syringin, syringenin 4-*O*-cellobioside 및 echinacoside 성분을 밝혔다.

## 인용문헌

1. Fujita, M., Itokawa, H., Sashida, Y. (1972) Honokiol, a new phenolic compound isolated from the bark of *Magnolia ovata*. *Chem. Pharm. Bull.* 20: 183-217.
2. Kimura, M., Suzuki, J., Yamada, M., Yoshizaki, M., Kikuchi, T., Kadota, S., and Matsuda, S. (1985) Antiinflammatory effect of neolignans isolated from the crude drug "Shin-i" (Flos Magnoliae). *Planta Med.* 51: 291 - 293.
3. Huang, Y. L., Chen, C. C., Chen, Y. P., Hsu, H. Y., and Kuo, Y. H. (1990) (-)-Fargesol, a new lignan from the flower buds of *Magnolia fargesii*. *Planta Med.* 56: 237-238.
4. Baek, N. I., Kim, Y. H., Lee, Y. H., Park, J. D., Kang, K. S., and Kim, S. I. (1992) A new dehydroeugenol from *Magnolia officinalis*. *Planta Med.* 58: 556-558.
5. Iida, T., Ichino, K., and Ito, K. (1982) Neolignans from *Magnolia denudata*. *Phytochem.* 21: 2939-2942.
6. Iida, T. and Ito, K. (1983) Four neolignans from *Magnolia liliflora*. *Phytochem.* 22: 763-766.
7. Tada, H., Fujioka, R., and Takayama, Y. (1982) 15-acetoxycostunolide from *Magnolia sieboldii*. *Phytochem.* 21: 458-459.
8. Kobayashi, H., Karasawa, H., Miyase, T., and Fukushima, S. (1984) Studies on the constituents of Cistanchis Herba. III. Isolation and structures of new phenylpropanoid glycosides, Cistanosides A and B. *Chem. Pharm. Bull.* 32: 3009-3014.
9. Sutarjadi, T., Malingre, M., and Van Os, F. H. L. (1978) Iridoid and phenolic glycosides of *Fraxinus griffithii*. *Phytochem.* 17: 564-564.
10. Niwa, M., Iwadare, Y., Wu, Y. C., and Hirata, Y. (1988) Two new phenylpropanoid glycosides from *Wikstroemia sikokiana*. *Chem. Pharm. Bull.* 36: 1158 - 1161.
11. Park, H. J., Jung, W. T., Basnet, P., Kadota, S., and Namba, T. (1996) Magnolioside, a new phenylpropanoid glycoside and costunolide, nitric oxide synthase inhibitor from the stem bark of *Magnolia sieboldii*. *J. Nat. Prod.* (submitted.)