

## 얇은부채(*Symplocarpus renifolius* Schott) 뿌리의 성분

박동우,\* 엄정록

중앙대학교 약학대학

## Constituents from the Root of *Symplocarpus renifolius* Schott

Dong-Woo Park\* and Jeong-Rok Youm

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract** - From the root of *Symplocarpus renifolius*, four compounds were isolated and their structure was elucidated by chemical and spectroscopic methods. They were identified as  $\beta$ -sitosterol (compound 1), asparagine (compound 2), isocorydine (compound 3) and 3-hydroxymethyl-4-phenyl phenoxy carboxylic acid glucopyranosyl ester (compound 4). These compounds were firstly isolated from roots of *S. renifolius*. Compound 4 was identified as a new compound, named as symplocarposide.

**Key words** - *Symplocarpus renifolius*;  $\beta$ -sitosterol; asparagine; isocorydine; 3-hydroxy methyl-4-phenyl phenoxy carboxylic acid glucopyranosyl ester; symplocarposide

얇은부채(*Symplocarpus renifolius* Schott)는 전남성과에 속하는 다년초로서 원줄기가 없고, 짧은 근경에서 긴 끈같은 뿌리가 사방으로 뻗으며, 개화시 악취가 난다. 잎은 뿌리에서 직접 뭉쳐나고 긴 엽병이 있으며 넓은 심장형이고, 길이 30~40 cm로서 끝이 뾰족하다. 꽃은 잎보다 먼저 1포기에서 1개씩 4월경에 나오며 화경은 길이 10~20 cm이고, 화서를 싸고 있는 불염포는 원형이고 길이 20 cm 내외, 폭은 약 15 cm로서 짙은 자갈색의 반점이 있고 질은 두껍다.<sup>1,2)</sup>

얇은부채의 뿌리는 민간약으로 쓰는 약초로서 '동의학사전' 및 '약초의 성분과 이용' 등에 수재되어 있고 열수추출물은 동물실험에서 강력한 혈압강화작용을 나타내며 민간에서 진통약, 진경약, 진해거담약, 이뇨약, 파상풍, 백선 등에 사용한다.<sup>3,4)</sup>

얇은부채속 식물은 북미와 아시아에 4종이 자생하며,<sup>5)</sup> 얇은부채속 식물의 성분연구는 북미산 얇은부채(*S. foetidus*)의 잎으로부터 5-hydroxytryptamine,<sup>6)</sup> 꽃으로부터 anthocyanin 색소인 cy-

anidin-3-monoglucoside, cyanidin-3-rutinoside 및 peonidin-3-rutinoside,<sup>7)</sup> 뿌리로부터 phytosterols과 triterpenes이 보고된 바 있으며,<sup>8)</sup> 일본산 얇은부채(*S. foetidus* Nutt. var. *latissimus* Hara)의 불염포로부터 anthocyanin 색소인 cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-glucorhamnoside 및 peonidin-glucorhamnoside가 보고된 바 있다.<sup>9)</sup> 한편 한국산 얇은부채(*Symplocarpus renifolius* Schott)에 대한 성분 연구로는 잎으로부터 수종의 flavonoids 성분이 보고된 바 있으나<sup>10)</sup> 뿌리로부터는 단지 saponin 정성시험에 양성임이 보고되었을 뿐이다.<sup>12,13)</sup>

이에 저자 등은 의약자원 개발을 위한 기초연구로서 성분연구가 거의없는 한국산 얇은부채의 뿌리로부터 생리활성성분을 규명할 목적으로 실험에 착수하여 4종의 성분을 단리하였으며, 이화학적 성상과 spectral data를 토대로 3가지는  $\beta$ -sitosterol, asparagine 및 isocorydine의 기지물질이며, 1가지는 신물질인 3-hydroxymethyl-4-phenyl phenoxy carboxylic acid glucopyranosyl ester (symplocarposide)로 확인, 동정하였기에 보고

\*교신저자 : Fax 0331-284-1010

하고자 한다.

## 재료 및 방법

**실험재료** - 실험에 사용한 한국산 앓은부채(*S. renifolius*)는 1994. 7. 17 저자(박동우)에 의해 경기도 천마산 계곡에서 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 표본(No. S01071794)을 중앙대학교 약학대학 분석화학실에 보관하고 뿌리를 음건하여 사용하였다.

**기기 및 시약** - 실험에 사용한 기기로는 음점은 Mettler FP-90(Switzerland)을 사용하여 측정하였으며, IR spectrophotometer는 Bruker IFS 48(Germany)을 사용하였으며, UV spectrophotometer는 Beckman Du-68(U.S.A)을,  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrometer는 Bruker AM-200(Germany), Mass spectrometer는 Finnigan TSQ 700(U.S.A) 및 VG 70-VSEQ(UK)을 사용하였으며, Amino acid analyzer는 Beckman system 6300(U.S.A)을 사용하였고, Polarimeter는 Jasco DIP-370(Japan)을, Gas chromatograph는 Finnigan(U.S.A)을, HPLC는 Hitachi L-600 Pump와 Waters 486 detector를 사용하였으며, prep LC는 JAI LC-20(Japan)을, Elemental analyzer는 240-XA control equipment Co.(U.S.A)를 사용하였다.

Column chromatography는 silica gel 60(63~200  $\mu\text{m}$ , Merck 7734), sephadex LH-20(25~100  $\mu\text{m}$ , Sigma), amberlite XAD-2(20~60 mesh, Sigma)를 사용하였고 TLC는 precoated silicagel 60 F<sub>254</sub>(Merck 5554와 13985)를 이용하였고, 검출은 UV lamp와 Dragendorff's spray reagent(Sigma D7518), Ninhydrine spray reagent(Sigma N0507) 및 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 사용하였으며, GC column은 SE-54 capillary(Alltech 19646)를 사용하였고, HPLC column은  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>(4.6 mm i.d.×15 cm, 5  $\mu\text{m}$ , Waters)와 Lichrospher RP-Select B(4.6 mm i.d.×25 cm, 5  $\mu\text{m}$ , Merck 50389)를, prep LC column은 GS 310 gel filtration(20 mm i.d.×50 cm, 5  $\mu\text{m}$ , JAI)를, Amino acid analyzer column은 anion exchange resin(2.6 mm i.d.×12 cm, Beckman)을 사용하였다.

기타 추출용매로는 1급, 분석용 용매로는 HPLC 용 및 NMR용을 사용하였다.

표준품으로는 stigmasterol(Sigma S6126), campesterol(Sigma C5157),  $\beta$ -sitosterol(Sigma S 9889), asparagine(Sigma A3784) 및 isocorydine(Sigma I5888)을 사용하였다.

**추출 및 분획** - 음건한 재료 2.8 kg을 세절하여 50% MeOH로 3회 60°C에서 추출한 다음 여과하였다. 여액을 감압하에서 용매를 제거한 후 온수에 현탁하고 이것을 각각 CHCl<sub>3</sub>, EtOAc, *n*-BuOH로 계통적으로 분배 추출하여 CHCl<sub>3</sub> 분획(4.8 g), EtOAc 분획(2.3 g)과 *n*-BuOH 분획(38.5 g)을 얻었으며 나머지 수층을 80°C이하에서 감압 농축하여 H<sub>2</sub>O 분획(285 g)을 얻었다.

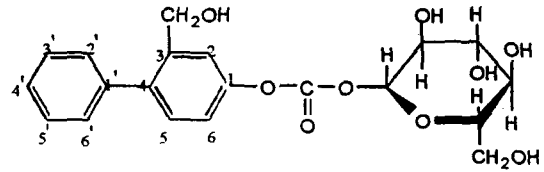
**분리 및 정제** - CHCl<sub>3</sub> 분획을 silica gel column chromatography(용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH, gradient)를 실시하여 얻은 subfraction 중에서 Liebermann-Buchard 반응에 양성을 나타내는 subfraction을 Sephadex LH-20 column chromatography(용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 1:1)를 실시하고 정제하여 화합물 1(8 mg)을 얻었다. 한편, H<sub>2</sub>O 분획을 온수에 현탁시킨 다음 여과지로 여과한 여액을 Amberlite XAD-2 column chromatography(용매: H<sub>2</sub>O)를 실시하여 화합물 2(2,164 mg)를 얻었다. *n*-BuOH 분획을 온수에 현탁시킨 다음 여과하고, 이 여액을 Amberlite XAD-2 column chromatography(용매: MeOH-H<sub>2</sub>O, gradient)를 실시하였다. 이것을 silica gel TLC(전개용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH-NH<sub>4</sub>OH, 5:5:1)상에서 전개하여 Dragendorff's reagent에 주황색으로 발색하는 subfraction을 모아 Sep-pak NH<sub>2</sub>(용매: AcCN-H<sub>2</sub>O, gradient)로 처리하였다. 이 중에서 알칼로이드 양성반응을 나타내는 분획을 모아 prep TLC(전개용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH-NH<sub>4</sub>OH, 5:5:1)를 실시하여 R<sub>f</sub> 값이 0.46의 부분을 긁어 모아 용매(MeOH-NH<sub>4</sub>OH, 5:1)로 추출하였다. 이것을 50°C 이하에서 감압증류하여 MeOH과 NH<sub>4</sub>OH를 제거한 다음 소량의 물을 가하고 동결건조하여 화합물 3(5.8 mg)을 얻었다. EtOAc 분획을 silica gel column chromatography(용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH, gradient)를 실시하여 얻은 subfraction 중에서 TLC(전개용매: CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 10:1)상에서 단일 반점을 나타내는

Subfraction 2에 대해 prep LC(col- umn: JAI GS310 gel filtration, 이동상: 80% MeOH)를 실시하고 주 peak를 모아 감압농축하여 화합물 4(145 mg)를 얻었다.

**화합물 1** - 백색의 침상결정, Liebermann-Buchard 반응 양성, IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$ : 3423(OH), 2960, 1466, 1377(C-H), 1057(C-O),  $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, pyridine- $d_5$ ):  $\delta$ : 0.68(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.83~0.88(9H, m, CH<sub>3</sub>×3), 0.92(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.96(3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.07(1 H, m, H-3), 5.34(1H, s, H-6),  $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, pyridine- $d_5$ ):  $\delta$ : 11.9, 12.0, 18.9, 19.1, 19.3, 19.9, 21.1, 23.3, 24.4, 26.2, 28.4, 29.3, 30.2, 32.0, 32.1, 34.1, 36.3, 36.8, 37.4, 39.2, 39.8, 42.4, 45.9, 50.2, 56.1, 56.7, 71.6, 121.8, 140.8, MS:  $m/z$  414, 412, 400, 396, 394, 385, 382, 381, 369, 367, 354, 351, 340, 329, 315, 314, 303, 300, 289, 273, 271, 255, 231, 213, 173, 159, 145, 107, 105, 83, 81.

**화합물 2** - 백색의 무정형 분말, ninhydrin 반응 양성, mp: 236~238°C,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$ : 3383, 1529(N-H), 2952(C-H), 1683(NH<sub>2</sub>-C=O), 1645(-COOH), 1236(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>),  $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  2.89(2H, m, CH<sub>2</sub>), 3.99(H, dd, J=7.4, 4.6 Hz, CH),  $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  37.2(CH<sub>2</sub>), 53.9(CH), 177.1(CO), MS:  $m/z$  115[M-OH]<sup>+</sup>, 87[M-COOH]<sup>+</sup>, 70[M-NH<sub>2</sub>COOH]<sup>+</sup>, 44[CONH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

**화합물 3** - 미황색의 무정형 분말, Dragendorff 반응 양성, mp: 204~206°C dec.,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$ : 3437(OH), 1653~1457(Phenyl ring), 1385(CH<sub>3</sub>), UV:  $\lambda_{\max}$  nm 222, 268 & 302,  $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.77(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.21(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.68 & 3.72(3H×2, s, OCH<sub>3</sub>), 6.41 & 6.42(1H×2, s, H-8 & H-3), 6.59(1H, d, J=8 Hz, H-9),  $^{13}\text{C-NMR}$ (50HZ, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  24.76, 31.85 & 62.56(CH<sub>2</sub>, C-4, 5&7), 43.49(NCH<sub>3</sub>), 53.92(OCH<sub>3</sub>, C-1), 55.98(OCH<sub>3</sub>, C-2), 56.24(OCH<sub>3</sub>, C-10), 71.43(CH, C-6a), 109.51, 110.49 & 117.03(C-8, 9 & 3), 109.41, 115.86, 121.08, 123.77, 126.08, 149.86, 151.00, 151.86 & 153.25(C, C-1, 2, 3a, 7a, 10, 11, 11a, 11b & 11c), MS:  $m/z$  341(M)<sup>+</sup>, 326[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 310[M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 298[M-CH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



Compound 4

(3-hydroxymethyl-4-phenyl-phenoxy) carboxylic acid glucopyranosyl ester: symplocarposide

**Fig. 1.** Structure of compound 4 isolated from the root of *S. renifolius*.

**화합물 4** - 백색의 침상결정, mp: 198~202°C,  $[\alpha]^{20} = -30.8^\circ$  (c=2.5 in MeOH),  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$ : 3394(OH), 2927(CH<sub>2</sub>), 1706(COO), 1602(aromatic C=C), 1284(CO), 1075, 866, 807 & 710(glucose, C-O-C), UV:  $\lambda_{\max}$  nm 206, 226 & 283,  $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  4.66(1H, d, J=6.4 Hz, H-1'), 5.38(2H, s, H-3a), 6.67(1H, dd, J=8.7, 2.8 Hz, H-6), 6.79(1H, d, J=2.7 Hz, H-2), 7.04(1H, d, J=8.8 Hz, H-5), 7.55(2H, t, J=7.6 Hz, H-3', 5'), 7.69(1H, t, J=7.3 Hz, H-4'), 8.03(2H, d, J=7.9 Hz, H-2', 6'), 9.17(1H, s, OH-3a),  $^{13}\text{C-NMR}$ (50 Hz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  152.52(C, C-1), 114.70(CH, C-2), 148.04(C, C-3), 126.85(C, C-4), 117.92(CH, C-5), 115.32(CH, C-6), 129.91(C, C-1'), 129.00(CH, C-2'), 129.38(CH, C-3'), 133.54(CH, C-4'), 129.38(CH, C-5'), 129.00(CH, C-6'), 102.84(glu. C-1), 76.72, 77.16, 69.98, 73.55 & 61.76(glu. C-2, 3, 4, 5 & 6), 61.03(CH<sub>2</sub>OH), 165.77(C=O), MS:  $m/z$  105[C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 122[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>OH)O]<sup>+</sup>, 244[M-glu]<sup>+</sup> MS(FAB):  $m/z$  407[M+H]<sup>+</sup>, 245[(M+H)-glu]<sup>+</sup>, 813[2M+H]<sup>+</sup>, 429[M+Na]<sup>+</sup>.

## 결과 및 고찰

**화합물 1** - Liebermann-Buchard 반응에 양성 반응을 나타냈으며 IR spectrum에서 3423(OH), 2960(alkane stretching), 1466(CH<sub>2</sub> bending) 및 1377(CH<sub>3</sub> bending)  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수가 있고, 1500  $\text{cm}^{-1}$ 부터 1600  $\text{cm}^{-1}$  사이와 3000  $\text{cm}^{-1}$  윗부분에서 흡수가 없으므로 aromatic hydrocarbon이 없는 구조로 추정되었고,<sup>14-16)</sup>  $^1\text{H-NMR}$

spectrum에서 0.64 ppm과 0.96 ppm사이에서 6개의 angular methyl signal을 관찰할 수 있었으며 5.34 ppm에서 double bond(H-6)에 의한 signal을 관찰하였고, 4.07 ppm에서 H-3에 의한 signal을 관찰할 수 있었으며  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서는 71.6 ppm에서 C-3, 140.8, 121.8 ppm에서 C-5, 6의 이중결합을 관찰할 수 있었고, 11.0 ppm에서 60 ppm사이에서 aliphatic carbon signal을 관찰할 수 있어서 phytosterol의 일종으로 추정할 수 있었다.<sup>14-18)</sup>

대부분의 phytosterol은 analog들의 혼합체로 분리 보고되고 있으므로<sup>19-25)</sup> mass spectrum으로부터 m/z 414에서  $\beta$ -sitosterol, m/z 412에서 stigmasterol 및 m/z 400에서 campesterol의 molecular ion들을 관찰하였고 fragment pattern을 표품과 비교한 결과 일치함을 확인하였으며 이상의 스펙트럼 분석과 GC에 의한 분석결과  $\beta$ -sitosterol(96.7%)에 소량의 불순물로 campesterol(2.7%) 및 stigmasterol(0.6%)이 존재함을 확인할 수 있었다.

**화합물 2**-Ninhydrin 시약에 양성반응을 나타내었으며, IR spectrum에서 3383(NH), 2952(CH), 1683(CO), 1645(COO<sup>-</sup>), 1361(CH<sub>2</sub>), 1236(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 및 1150(C-CN)cm<sup>-1</sup>에서 흡수를 나타냈으므로 amine, amide 및 carboxyl기가 존재하는 화합물로 추정하였고<sup>28)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서는 2.89 ppm signal은 -COCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)-의 methylene, 3.99 ppm signal은 -CH(NH<sub>2</sub>)CO-의 methynyl로 확인하였으며 역시  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서도 37.2, 53.99 및 177.1 ppm에서 각각 methylene, methynyl 및 carbonyl을 확인하고, 아미노산 중 asparagine 표준품과 혼용시험 결과 용점의 변화가 없었으며, 표품의 mass fragmentation pattern과 동일하였고, 아미노산분석기로 표준품과의 머무름시간 비교와 spike 시험결과 동일한 머무름시간을 나타내어 이 화합물을 asparagine으로 동정하였다. 한편 건조한 이 식물 중 asparagine의 함량은 아미노산분석기로 실험한 결과 1.9%이었다.

**화합물 3**-Dragendorff's reagent에 양성반응을 나타내어 amine 그룹이 있으며, UV spectrum에서 222, 268 및 302 nm에서 흡수극대를 나타내었고 IR spectrum에서 3437(OH), 2964(arom-

atic methoxyl), 1653~1457(phenyl ring) 및 1385(OCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>에서 흡수가 있으므로 conjugate된 aromatic ring이 있는 화합물로 추정되었고,<sup>25,26)</sup> mass spectrum에서는 m/z 341에서 molecular ion peak를 나타내었고 m/z 326에서 methyl기가 떨어져 나간 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>의 peak가 나타났으며, m/z 310에서 [M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>의 peak가 m/z 298에서 [M-CH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>의 peak가 N-methyl기를 갖는 aporphine 알칼로이드에서와 같이 M-43 peak가 나타났고, 모든 aporphine 알칼로이드에서 나타나는 m/z 152와 165 peak가 나타났다.<sup>27-29)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서는 2.77 ppm에서 methylimino-resonance(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.19, 3.68 및 3.72 ppm에서 3개의 methoxyl-resonance (3H×3, s, OCH<sub>3</sub>)로 확인하였고, 6.41, 6.42 및 6.59 ppm에서 H-8, 3 및 9의 aromatic hydrogen으로 확인하였으며<sup>27-31)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서는 24.76, 31.85 및 62.56 ppm에서 C-4, 5 및 7의 methylene으로, 43.49 ppm에서 methylimino로, 53.92, 55.98 및 56.24 ppm에서 C-1, 2 및 10의 methoxyl로, 71.43, 109.51, 110.49 및 117.03 ppm에서 C-6a, 8, 9 및 3의 methynyl로 확인하였으며 표품(isocorydine)과 혼용시험 결과 용점의 변화가 없었으며, HPLC로 시험하여 표품과의 머무름시간 비교 및 spike 시험 결과 동일한 머무름시간을 나타내었고, 표품과의 mass spectrum fragmentation pattern도 동일하였으므로 이 화합물을 isocorydine으로 동정하였다.

**화합물 4**-UV spectrum에서 226 및 283 nm에서 흡수극대를 나타내어 conjugate된 화합물로 추정되며 IR spectrum에서 3394(hydroxyl), 2927(aliphatic C-H), 1706(ketone), 1602 및 1497(aromatic C=C), 1284 및 1212(C-O stretching), 1075(glucose, C-O-C) cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수를 나타내어 aromatic ring이 있고, ketone, ether, hydroxyl기가 있는 화합물로 추정된다.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서는 7.55 ppm과 8.03 ppm에서 나타나는 triplet signal과 doublet signal은 J value가 각각 7.6과 7.9Hz이고, 2H에 해당하므로 aromatic ring의 3', 5'와 2', 6' proton으로 assignment 할 수 있었으며 6.67, 6.79 및 7.04 ppm에서 나타나는 double doublet signal, dou-

plet signal 및 doublet signal은 J value가 각각 8.7, 2.8과 2.7 및 8.8Hz이고 1H에 해당하므로 또 다른 aromatic ring의 6, 2 및 5번 탄소의 proton으로 assignment 하였으며 그 외에 4.66 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 6.4 Hz이고 1H에 해당하므로 glucose anomeric proton으로, 5.38 ppm에서 나타나는 singlet signal은 2H에 해당하므로 methyl기의 proton으로, 9.17 ppm에서 나타나는 singlet signal은 methyl hydroxyl 중 hydroxyl기의 proton으로 assignment 하였다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서는 18개의 carbon peak가 관찰되었으나 129.00과 129.38 ppm에 나타난 signal은 benzene ring의 2,6번과 3,5번 탄소에 의한 전형적인 signal로서 총 carbon peak 20개가 관찰되었고, 102.84 ppm에서 glucose의 anomeric carbon peak, 61.76, 69.98, 73.55, 76.72 및 77.16 ppm에서 2~5번 glucose carbon peak, 114.70~152.52 ppm에서 benzene ring 2개에 대한 carbon peak, 165.77 ppm에서 C=O의 carbon peak, 61.03 ppm에서 methylene carbon peak가 관찰되었으며, 특히 152.52 ppm에서는 aromatic ring의 1번 탄소에 -OCOO-가 치환되어 있음을 나타내는 signal이 관찰되었다.<sup>25)</sup>

mass spectrum에서는 m/z 244는 [(M+H)-glucose]<sup>+</sup>의 fragment로 관찰되었고, mass(FAB) spectrum에서는 m/z 407은 (M+H)<sup>+</sup>, 245는 [(M+2H)-glucose]<sup>+</sup>, 429는 [M+Na]<sup>+</sup> signal로 관찰됨으로서 분자량이 406으로 molecular ion peak로부터 glucose 1분자가 떨어져 나가고  $\gamma$ -rearrangement가 되어 m/z 244 peak가 생성되었음이 추정되었다.

한편 가수분해 조건 중 약한 조건인 alkali 가수분해를 하여 aglycone part와 glycone part를 여러 가지 전개용매 조건으로 TLC를 실시하여 관찰한 결과 aglycone part는 여러 개의 반점이 관찰되거나 아니면 연속된 띠로 나타나 반점을 관찰할 수 없었기 때문에 기기분석을 실시하지 못하였으며, glycone part는 단일반점을 관찰할 수 있었고  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서 glucose임을 assignment 할 수 있었으며, 특히  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서는 Table I에 나타난 바와 같이 문헌상의  $\alpha$ -D-glucopyranose와 거의 일치하는 peak가 강

**Table I.**  $^{13}\text{C-NMR}$  spectral data of glycone part after alkaline hydrolysis of compound 4

Carbon No.	$\alpha$ -D-glucopyranose	$\beta$ -D-glucopyranose	glycone part of compound 4
C <sub>1</sub>	99.9	103.7	99.9(104.1)*
C <sub>2</sub>	72.2	73.7	72.8
C <sub>3</sub>	73.9	75.5	73.6(75.2)*
C <sub>4</sub>	70.4	70.3	70.6(70.3)*
C <sub>5</sub>	71.9	75.5	72.2(75.2)*
C <sub>6</sub>	61.5	61.6	61.2(61.5)*

\* ( ): low intensity.

한 강도를 나타내었으므로 대부분의  $\alpha$ -D-glucopyranose에  $\beta$ -D-glucopyranose가 혼재되어 있는 D-glucopyranose로 추정되었다.<sup>26)</sup> 이상의 스펙트럼 데이터와 원소분석시험 결과 이 화합물은 분자식  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 의 분자량 406인 3-hydroxymethyl-4-phenyl-phenoxy carboxylic acid glucopyranosyl ester로 동정하였으며 신물질이라 사료되어 symplocarposide라 명명하였다.

## 결론

얇은부채 (*Symplocarpus renifolius*)의 음건한 뿌리를 50% MeOH로 추출한 후,  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc, n-BuOH 및  $\text{H}_2\text{O}$  분획으로부터 4종의 성분을 분리하고, 이 화합물들에 대하여 이화학적 및 분광학적 실험을하여 그 구조를 규명하였다.

그 결과 화합물 1은 phytosterol( $\beta$ -sitosterol에 소량의 campesterol과 stigmasterol이 혼재됨)로, 화합물 2는 아미노산의 일종인 asparagine으로, 화합물 3은 aporphine alkaloid류인 isocorydine으로, 화합물 4는 3-hydroxymethyl-4-phenyl-phenoxy-carboxylic acid glucopyranosylester로 동정하였으며, 이 화합물들은 이 식물의 뿌리에서는 처음으로 분리되었고, 특히 화합물 4는 신물질이라 사료되어 symplocarposide라 명명하였으며, asparagine을 다량(1.9%) 함유하고 있어 asparagine의 자원으로서의 가능성이 기대된다.

## 인용문헌

1. 고병식, 김윤식 (1988) 원색한국식물도감, 422. 아카데미서적, 서울.

2. 이창복 (1979) 한국식물도감, 183. 향문사, 서울.
3. 과학·백과사전출판사 (1991) 약초의 성분과 이용, 661. 일월서각, 서울.
4. 김동일 (1988) 동의학사전, 1065. 여강출판사, 서울.
5. 한국식물학회 (1985) 식물분류학, 274. 향문사, 서울.
6. Bulard, M. C. and Leopold, M. A. C. (1958) Academie des Sciences: 1382-1384.
7. Chang, N., Collins, R. P. and Knaak, L. E. (1970) Anthocyanins in *Symplocarpus foetidus*(L.) Nutt. (Araceae). *Bot. J. Linn. Soc.* 63: 95-96.
8. Hooper, S. N. and Chandler, R. F. (1984) Herbal remedies of the maritime indians: Phyto-sterols and Triterpens of 67 plants. *J. Ethno-pharmacology* 10: 181-194.
9. Yoshitama, K., Ishii, K. and Yasuda, H. (1980) A chromatographic survey of anthocyanins in the flora of Japan 1. *J. Fac. Sci. Shinshu University* 15: 19-26.
10. Lee, M. T., Oh, I. S., Yook, C. S. and Kim, I. H. (1994) Flavonoids from aerial part of *Symplocarpus renifolius*(I). The 43rd Convention of the Pharmaceutical Society of Korea, 231.
11. Lee, M. T., Whang, W. K., Han, D. Y. and Kim, I. H. (1994) Flavonoids from aerial part of *Symplocarpus renifolius*(II). The 25th Annual Convention of the Korean Society of Pharmacognosy, 107.
12. Yoon, K. R. and Lee, M. K. (1963) A systematic survey of plant drugs of Korea. *J. Chungang Pharmacy Scientific Ed.* 7: 70-74.
13. Kim, S. T., Jun, Y. C., Ahn, W. O., Hahn, C. I. and Park, I. W. (1973) Studies on the constituents of the roots of *Symplocarpus renifolius*(1). *J. Chungang Pharmacy Scientific Ed.* 17: 15-17.
14. Do, J. C., Son, K. H. and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of roots of *Rubus parvifolius*. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 170-173.
15. Kim, C. M. and Kang, S. S. (1986) Isolation of  $\beta$ -peltoboykinolic acid from *Rodgersia podophylla*. *Kor. J. Pharmacogn.* 17: 195-198.
16. Baek, S. H., Seo, W. J., Bae, K. H. and Jin, K. D. (1990) Studies on the iridoid, triterpenoid and steroid components of *Commelina communis*. *Yakhak Hoeji* 34: 64-68.
17. Slomp, G. and Mackellar, F. A. (1962) Nuclear magnetic resonance studies on some hydrocarbon side chains of steroids. *J. Am. Chem. Soc.* 84: 204-206.
18. Shoolery, J. N. and Rogers, M. T. (1958) Nuclear magnetic resonance spectra of steroids. *J. Am. Chem. Soc.* 80: 5121-5135.
19. Adler, G. and Kaspezyk, Z. (1975) Free sterols, steryl esters, glucosides, acylated glucosides and water soluble complexes in *Calendula officinalis*. *Phytochemistry* 14: 627-631.
20. Rubinstein I. and Goad, L. J. (1974) Sterols of the siphonous marine alga *Codium fragile*. *Phytochemistry* 13: 481-484.
21. Massey, I. J. and Djerassi, C. (1979) Structural and stereochemical applications of mass spectrometry in the marine sterol field. *J. Org. Chem.* 44: 2448-2456.
22. Itoh, T., Tamura, T., Iida, T. and Matsumoto, T. (1974) Gas chromatographic differentiation of 4-desmethyl, 4-monomethyl and 4,4-dimethylsterols. *Steroids* 23: 687-695.
23. Knights, B. A. (1967) Identification of plant sterols using combined GLC/Mass spectrometry. *J. Gas Chromatogr.* 5: 273-282.
24. Willuhn, G., Merfort, I. and Matthiesen, U. (1983) The occurrence of lanosterol and 24-methylenelanost-8-en-3 $\beta$ -ol in leaves of *Symphoricarpus albus*. *Phytochemistry* 22: 137-140.
25. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C. (1991) Spectrometric identification of organic compounds 5th ed., 239-240. John Wiley & Sons, Inc., New York.
26. Ikan, R. (1976) Natural products, 178-202. Academic Press, London.
27. Shamma, M. and Slusarchyk, W. A. (1964) The aporphine alkaloids. *Chemical Reviews* 64: 59-79.
28. Shamma, M. and Salgar, S. S. (1973) Pallidine and corydine from *Thalictrum dioicum*. *Phytochemical Reports* 12: 1505-1506.
29. Ohashi, M., Wilson, J. M. and Budzikiewicz, H. (1963) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXI. Aporphines and related alkaloids. *J. Am. Chem. Soc.* 85: 2807-2810.
30. Yang, T. H. (1962) Studies on the alkaloids of magnoliaceous plants. XXX. *藥學雜誌* 82: 804-811.
31. Bick, I. R. C., Harley-Masan, J., Sheppard, N. and Vernengo, M. J. (1960) Structural correlations in the nuclear magnetic resonance spectra of bisbenzylisoquinoline and aporphine alkaloids. *J. Chem. Soc.* 1896-1903.

(1997년 7월 11일 접수)