

송이(*Tricholoma matsutake*) 자실체의 화학성분*¹

이 학 주*^{2†} · 최 윤 정*² · 가 강 현*² · 박 원 철*²

Chemical Constituents from the Fruit Bodies of *Tricholoma matsutake**¹

Hak-Ju Lee*^{2†} · Yun-Jeong Choi*² · Kang-Hyeon Ka*² · Won-Chul Bak*²

요 약

송이(*Tricholoma matsutake*) 자실체의 메탄올(methanol, MeOH) 추출물로부터 4개의 화합물을 분리하였으며, 기기분석 결과 adenosine (9- β -D-ribofuranosyladenine)을 비롯하여, methyl *trans*-cinnamate, ergosterol (ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol) 및 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one으로 각각 동정하였다.

ABSTRACT

One alkaloid derivatives, one amide and two steroids were isolated from the fruit bodies of *Tricholoma matsutake*. The structures were determined as adenosine, methyl *trans*-cinnamate, ergosterol and ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one, respectively, on the basis of spectroscopic data.

Keywords: *Tricholoma matsutake*, fruit bodies, adenosine, methyl *trans*-cinnamate, ergosterol, ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one

*¹ 접수 2002년 11월 1일, 채택 2002년 12월 2일

이 논문은 농림부 농림기술개발사업의 연구개발 결과 임

*² 임업연구원 화학미생물과 Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이학주(e-mail: hakju99@hanmail.net)

1. 서 론

송이는 아미노산, 향기성분, 무기성분, 지질 등 다양한 성분들을 함유하고 있으며(衣川과 小川, 2000), 송이의 향기성분은 사람들의 호기심을 발동시킬 뿐만 아니라 포자를 전파시키기 위하여 동물들을 유인하는 물질로도 알려져 있다(Alsheikh and Trappe, 1983; Cazares and Trappe, 1994; Maser *et al.*, 1978; Talou *et al.*, 1990). 또한 버섯마다 독특한 향기를 가지고 있는데, 송이는 1-octen-3-ol과 methyl cinnamate, 덩이버섯류(*Tuber spp.*)는 dimethyl sulphide (Pacioni *et al.*, 1990), *Lactarius helvus*는 cinnamic acid (Rapior *et al.*, 2000), 느타리와 버들송이는 1-octen-3-ol (홍 등, 1986; Takama *et al.*, 1978) 등의 화합물들이 향기성분으로 알려져 있다.

최근에 버섯의 항균 활성 및 항암 효과에 따른 약리 활성들이 알려지면서 기능성 활성성분 탐색에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 (Mizuno *et al.*, 1996; 衣川과 小川, 2000), 송이 속의 버섯류에서는 ergostane-type의 sterol 성분들이 많이 보고되고 있다(Yaoita *et al.*, 1999; Invernizzi *et al.*, 1995; Garlaschelli *et al.*, 1995, 1996; Benevelli *et al.*, 1995; Knops *et al.*, 1995; Ohnuma *et al.*, 2000; Pang and Sterner, 1996).

본 연구는 국내에 자생하는 버섯들의 유효성분 이용을 목적으로 활성물질을 탐색 하는 과정에서 단리되어진 화합물에 대해 NMR 등의 분광학적 방법을 이용하여 그 화학구조를 명확히 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시재료는 1999년 9월 강원도 홍천군 동면 노천리 국유림에서 채취하였다.

2.2. 추출 및 용매분획

송이 자실체(107 g)는 동결건조 시킨 후, 믹서기로

분쇄하여 분말화 하였으며, 분말시료는 환류냉각기가 부착된 추출장치에서 MeOH로 12시간 가온추출하였다. 여기서 얻어진 메탄올 조추출물은 헥산(*n*-hexane), 디클로로메탄(dichloromethane, CH_2Cl_2), 에틸아세테이트(ethyl acetate, EtOAc) 및 부탄올(butanol, BuOH) 등의 용매를 이용하여 순차연속 추출하여 분획하였다.

이 중 부탄올 가용부(6.4 g)를 MeOH을 용출용매로 한 Sephadex LH-20 column (3.0×74 cm) 크로마토그래피를 이용하여 25 ml 씩 용출시켜 41개로 분획하였다. 각 분획물은 박층크로마토그래피(TLC; silica gel 60 F₂₅₄, 전개용매; acetone-EtOAc-H₂O = 10:10:1, v/v/v) 상에서 UV (254, 364 nm) 및 50% H₂SO₄로 확인하여 5개의 분획물(SYB-1~SYB-5)로 나누었다.

2.3. 기기분석

단리한 화합물의 핵자기공명(NMR) 스펙트럼(¹H-, ¹³C-NMR, ¹H-¹H COSY, NOESY, HMQC, HMBC)은 한국기초과학지원연구원 서울분소의 Varian UI 500, 질량(MS) 스펙트럼은 임업연구원의 JEOL JMS-600W으로 측정하였다.

2.4. 각 성분의 분리

2.4.1. 화합물 I

부탄올 가용부의 SYB-4 분획물(390 mg)은 CHCl_3 -MeOH (7:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (2.5×32 cm) 크로마토그래피를 이용하여 10 ml씩 용출시켜 57개의 분획물을 얻었다. 이들 분획물은 UV로 검색하여 6개의 분획물(SYB-4-1~SYB-4-6)로 나누었으며, 이 중 SYB-4-5의 분획물로부터 화합물 I (345 mg)를 단리하였다.

white powder, EI-MS m/z : 267 (M^+), 237, 178, 164 (base ion), 136, 135, 108. ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) : δ 3.58 (1H, *dd*, J = 3.0, 12.0 Hz, H-5'), 3.68 (1H, *dd*, J = 3.0, 12.0 Hz, H-5'), 3.98 (1H, *dd*, J = 3.0, 5.5 Hz, H-4'), 4.15 (1H, *dd*, J

= 3.0, 5.5 Hz, H-3'), 4.61 (1H, *t*, $J = 5.5$ Hz, H-2'), 5.43 (*br s*, OH), 5.89 (1H, *d*, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 7.34 (2H, *s*, NH₂), 8.14 (1H, *s*, H-2), 8.35 (1H, *s*, H-4). ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 3.73 (1H, *dd*, $J = 2.5, 12.5$ Hz, H-5'), 3.87 (1H, *dd*, $J = 2.5, 12.5$ Hz, H-5'), 4.16 (1H, *dd*, $J = 2.5, 5.2$ Hz, H-4'), 4.31 (1H, *dd*, $J = 2.5, 5.2$ Hz, H-3'), 4.73 (1H, *dd*, $J = 5.2, 6.5$ Hz, H-2'), 5.95 (1H, *d*, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 8.17 (1H, *s*, H-2), 8.29 (1H, *s*, H-4). ¹³C-NMR [125 MHz, (CD₃)₂SO] : δ 61.57 (*t*, C-5'), 70.56 (*d*, C-3'), 73.34 (*d*, C-2'), 85.80 (*d*, C-4'), 87.82 (*d*, C-1'), 119.26 (*s*, C-5), 139.84 (*d*, C-4), 148.96 (*s*, C-3), 152.30 (*d*, C-2), 156.07 (*s*, C-1). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 63.47 (*t*, C-5'), 72.67 (*d*, C-3'), 75.46 (*d*, C-2'), 88.19 (*d*, C-4'), 91.27 (*d*, C-1'), 121.05 (*s*, C-5), 142.01 (*d*, C-4), 150.01 (*s*, C-3), 153.49 (*d*, C-2), 157.61 (*s*, C-1). HMBC correlations : H-1' → C-3/C-4/C-3', H-2' → C-1'. H-5' → C-4'. NOESY correlations : H-2 ↔ H-1', H-2' ↔ H-1'.

2.4.2. 화합물 II

hexan 가용부는 hexane-EtOAc (100:1~20:1, v/v)를 용출용매로 하여 silica gel column (3.5×50 cm) 크로마토그래피를 이용하여 13 ml 씩 용출시켜 250 개로 분취하였으며, UV로 검색하여 7개의 분획물 (SYH-1~SYH-7)로 나누었다. 이 중 SYH-1 분획물 (2.3 g)을 hexane-CHCl₃-acetone (5:1:0.5, v/v/v) 용출용매로 한 silica gel column (3.5×52 cm)을 이용하여 10 ml 씩 용출시켜 50개로 분취 후, 2개의 분획물 (SYH-1-1~SYH-1-2)로 나누었다. 다시 SYH-1-2 분획물 (450 mg)을 cyclohexane-EtOAc (60:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (2.5×20 cm)을 이용하여 1.2 ml 씩 용출시켜 150개로 분취 후, 3개의 분획물 (SYH-1-2-1~SYH-1-2-3)로 나누었으며, 이 중 SYH-1-2-2 분획물(66 mg)로부터 cyclohexane-EtOAc (6:1, v/v)를 전개용매로 한 prep. TLC에서 정제하여 화합물 II (5 mg)를 분리하였다.

white power. EI-MS m/z : 162 (M⁺), 131 (base ion), 103, 77. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 3.81 (3H, *s*, OCH₃), 6.44 (1H, *d*, $J = 16.0$ Hz, H-8), 7.38 (3H, *m*, H-3, 4, 5), 7.53 (2H, *m*, H-2, 6), 7.70 (1H, *d*, $J = 16.0$ Hz, H-7). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ 51.71 (*q*, OCH₃), 117.82 (*d*, C-8), 128.08 (*d*, C-3, 5), 128.90 (*d*, C-2, 6), 130.30 (*d*, C-4), 134.40 (*s*, C-1), 144.89 (*d*, C-7), 167.45 (*s*, C=O).

2.4.3 화합물 III

hexan 가용부에 생성된 침전물을 MeOH, hexane으로 순차 여과·정제하여 화합물 III (250 mg)를 얻었다.

white crystal, EI-MS m/z : 396 (M⁺, base ion), 376, 363, 337, 271, 251, 211, 159, 143, 119, 69. HMBC correlations : H-1 → C-2/C-3/C-5/C-6/C-10/C-19, H-2 → C-10, H-4 → C-2/C-3/C-5/C-6/C-10, H-6 → C-4/C-5/C-7/C-10, H-7 → C-6/C-8, H-11 → C-8/C-9/C-10/C-12/C-13, H-12 → C-9/C-11/C-13/C-14/C-17, H-15 → C-13/C-14/C-16/C-17/C-20, H-16 → C-15, H-17 → C-16/C-18, H-18 → C-12/C-13/C-14/C-17, H-19 → C-1/C-5/C-9/C-10, H₃-21 → C-17/C-21/C-26/C-28, H-25 → C-23/C-24/C-26/C-27/C-28, H₃-18 → C-12/C-13/C-14/C-17, H₃-19 → C-1/C-5/C-9/C-10, H₃-21 → C-17/C-20/C-22, H₃-21 → C-17/C-20/C-22, H-22 → C-20/C-24, H-23 → C-20/C-24/C-28, H-24 → C-22/C-23/C-25/C-26/C-27, H-25 → C-23/C-24/C-26/C-27/C-28, H₃-26 → C-24/C-25/C-27, H₃-27 → C-24/C-25/C-26, H₃-28 → C-23/C-24/C-25. NOESY correlations : H-4 ↔ H-6, H-15/H-16 ↔ H-7, H-24 ↔ H-22.

2.4.4. 화합물 IV

hexan 가용부의 SYH-6 분획물(224 mg)은 cyclohexane-EtOAc (15:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column (2.5×60 cm)을 이용하여 7 ml 씩 용출시켜 1320개로 분취 후, 4개의 분획물(SYH-6-1~

Table 1. ^1H - and ^{13}C -NMR data of compounds III and IV

C	III (acetone- d_6)		IV (chloroform- d)	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	1.29 1H (<i>m</i>)	39.26 <i>t</i>	1.98 1H (<i>m</i>)	34.10 <i>t</i>
	1.75 1H (<i>m</i>)		2.51 1H (<i>m</i>)	
2	1.47 1H (<i>m</i>)	32.87 <i>t</i>	1.78 1H (<i>m</i>)	34.12 <i>t</i>
	1.75 1H (<i>m</i>)		2.35 1H (<i>m</i>)	
3	3.48 1H (<i>m</i>)	70.27 <i>d</i>	-	199.57 <i>s</i>
4	2.23 1H (<i>m</i>)	41.78 <i>t</i>	5.71 1H (<i>s</i>)	122.96 <i>d</i>
	2.38 1H (<i>m</i>)			
5	-	141.33 <i>s</i>	-	164.44 <i>s</i>
6	5.51 1H (<i>d</i> 2.7)	119.94 <i>d</i>	6.01 1H (<i>d</i> 9.4)	124.40 <i>d</i>
7	5.36 1H (<i>d</i> 2.7)	117.40 <i>d</i>	6.58 1H (<i>d</i> 9.4)	134.03 <i>d</i>
8	-	141.61 <i>s</i>	-	124.44 <i>s</i>
9	1.92 1H (<i>m</i>)	47.15 <i>d</i>	2.08 1H (<i>m</i>)	43.31 <i>d</i>
10	-	37.82 <i>d</i>	-	36.75 <i>s</i>
11	1.64 1H (<i>m</i>)	21.74 <i>t</i>	1.59 1H (<i>m</i>)	18.96 <i>t</i>
	1.73 1H (<i>m</i>)		1.67 1H (<i>m</i>)	
12	1.29 1H (<i>m</i>)	39.89 <i>t</i>	1.26 1H (<i>m</i>)	35.57 <i>t</i>
	2.07 1H (<i>m</i>)		2.08 1H (<i>m</i>)	
13	-	43.53 <i>s</i>	-	43.98 <i>s</i>
14	1.83 1H (<i>m</i>)	55.23 <i>d</i>	-	156.11 <i>s</i>
15	1.33 1H (<i>m</i>)	23.67 <i>t</i>	2.35 1H (<i>m</i>)	25.36 <i>t</i>
	1.64 1H (<i>m</i>)		2.45 1H (<i>m</i>)	
16	1.33 1H (<i>m</i>)	29.03 <i>t</i>	1.46 1H (<i>m</i>)	27.70 <i>t</i>
	1.73 1H (<i>m</i>)		1.77 1H (<i>m</i>)	
17	1.29 1H (<i>m</i>)	56.51 <i>d</i>	1.23 1H (<i>m</i>)	55.68 <i>d</i>
18	0.65 3H (<i>s</i>)	12.36 <i>q</i>	0.93 3H (<i>s</i>)	18.94 <i>q</i>
19	0.93 3H (<i>s</i>)	16.63 <i>q</i>	0.97 3H (<i>s</i>)	16.64 <i>q</i>
20	2.04 1H (<i>m</i>)	41.32 <i>d</i>	2.12 1H (<i>m</i>)	39.27 <i>d</i>
21	1.05 3H (<i>d</i> , 6.0)	21.54 <i>q</i>	1.03 3H (<i>d</i> , 6.7)	21.21 <i>q</i>
22	5.27 1H (<i>dd</i> 7.6 15.5)	136.60 <i>d</i>	5.18 1H (<i>dd</i> 7.6 15.2)	134.99 <i>d</i>
23	5.22 1H (<i>dd</i> 7.6 15.5)	132.71 <i>d</i>	5.23 1H (<i>dd</i> 7.6 15.2)	132.52 <i>d</i>
24	1.83 1H (<i>m</i>)	43.73 <i>d</i>	1.45 1H (<i>m</i>)	33.07 <i>d</i>
25	1.47 1H (<i>m</i>)	33.83 <i>d</i>	1.83 1H (<i>m</i>)	42.86 <i>d</i>
26	0.83 3H (<i>d</i> , 6.7)	19.95 <i>q</i>	0.80 3H (<i>d</i> , 6.7)	19.65 <i>q</i>
27	0.84 3H (<i>d</i> , 6.7)	20.30 <i>q</i>	0.82 3H (<i>d</i> , 6.7)	19.97 <i>q</i>
28	0.91 3H (<i>d</i> , 6.7)	18.06 <i>q</i>	0.90 3H (<i>d</i> , 6.7)	17.62 <i>q</i>

Values are in ppm (δ_{H} and δ_{C}). ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were measured at 500 MHz and 125 MHz, respectively. Figures in parentheses are coupling constants (*J*) in Hz.

SYH-6-4)로 나누었다. 이 중 SYH-6-3 분획물(25 mg)로부터 hexane-EtOAc (4:1, v/v)를 전개용매로 한 prep. TLC에서 정제하여 화합물 IV (3.8 mg)를 단리하였다.

Amorphous powder. EI-MS m/z : 392 (M^+), 375, 349, 293, 268 (base ion), 253, 214, 173, 69. HMBC correlations: H-1 \rightarrow C-2/C-3/C-5/C-10, H-2 \rightarrow C-1/C-3/C-10, H-4 \rightarrow C-2/C-6/C-10, H-6 \rightarrow C-3/C-4/C-8/C-10, H-7 \rightarrow C-5/C-6/C-8/C-9, H-9 \rightarrow C-11/C-14, H-11 \rightarrow C-8/C-9/C-12/C-13, H-12 \rightarrow C-9/C-11/C-13/C-14/C-17, H-15 \rightarrow C-8/C-14/C-16, H-16 \rightarrow C-13/C-14, H-17 \rightarrow C-12/C-13/C-16/C-18/C-20/C-21/C-22, H-20 \rightarrow C-17/C-21/C-26/C-28, H-25 \rightarrow C-23/C-24/C-26/C-27/C-28, H₃-18 \rightarrow C-12/C-13/C-14/C-17, H₃-19 \rightarrow C-1/C-5/C-9/C-10, H₃-21 \rightarrow C-17/C-20/C-22, H₃-21 \rightarrow C-17/C-20/C-22, H₃-26 \rightarrow C-24/C-25/C-27, H₃-27 \rightarrow C-24/C-25/C-26, H₃-28 \rightarrow C-23/C-24/C-25. NOESY correlations: H-1/H-2 \leftrightarrow H₃-19, H-6 \leftrightarrow H-4, H-11 \leftrightarrow H₃-18, H-12 \leftrightarrow H₃-21, H-15 \leftrightarrow H-17, H-18 \leftrightarrow H-20, H-26 \leftrightarrow H-24.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화합물 I (adenosine)

화합물 I 은 EI-MS 스펙트럼에서 분자이온 peak (M^+)로 m/z 267을 나타냈으며, 주요이온 peak로서는 m/z 237, 178, 164, 136, 135 등이며, 이 중 base ion peak는 m/z 164 이었다. ¹H-NMR 스펙트럼의 저자장측에 나타나는 δ 8.17 (1H, s, H-2)과 δ 8.29 (1H, s, H-4)의 2H에 해당하는 singlet의 시그날은 화합물 I 의 aglycone 인 adenine 부분구조의 H-2, H-4의 proton에 각각 귀속하였으며, δ 5.95 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-2)에서 나타나는 1개의 doublet의 시그날은 ribofuranose 부분구조에 기인하는 아노머 proton인 H-1'에 귀속하였다. 화합물 I 의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 총 10개의 탄소 시그날이 나타나 있으며, 이 중 methylene 탄소가 1개, tertiary 탄소가 6개, quaternary 탄소가 3개 있음을 알 수 있었다. 이

중 δ 157.16, δ 149.94의 시그날은 C-1 및 C-3의 탄소에, 그 외의 δ 63.47은 당 부분구조에서 기인하는 C-5'의 methylene 탄소에 각각 귀속하였다. 또한 화합물 I 의 HMBC 스펙트럼에서는 당에서 유래하는 H-1'의 아노머 proton과 adenine 부분구조의 C-3, C-4의 탄소와의 교차 peak의 존재를 함으로서 구조의 결합위치를 알 수 있었는데, 이는 화합물 I 의 NOESY 스펙트럼에서 아노머 proton H-1'와 aglycone 부분구조에서 유래하는 H-4 proton과의 교차 peak의 존재로도 확인할 수 있었다. 이상의 결과, 화합물 I 은 9- β -D-ribofuranosyladenine인 adenosine 으로 동정하였다(Fig. 1).

3.2. 화합물 II (methyl *trans*-cinnamate)

화합물 II 의 EI-MS에서 분자이온 peak (M^+)가 m/z 162를 나타냈다. ¹H-NMR 스펙트럼에서는 δ 3.81에서 3H에 해당하는 1개의 singlet 시그날은 메톡실기의 proton에 기인하며, δ 6.44 (1H)과 δ 7.70 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7)에 나타나는 2개의 doublet는 그 결합정수($J = 16.0$ Hz)로부터 *trans*형태를 나타내며, H-8위 및 H-7위에 각각 귀속하였다. 화합물 II 의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 모두 10개의 탄소 시그날이 나타났다. 이 중 δ 51.71의 시그날은 메톡실기에 유래하며, 또한, 방향핵에 기인하는 δ 128.08, δ 128.90, δ 130.30, δ 134.40는 C-3, C-5, C-2, C-6, C-4 및 C-1위의 탄소에 각각 귀속하였다. 이상의 결과, 화합물 II 는 methyl *trans*-cinnamate로 동정하였다(Fig. 1).

3.3. 화합물 III (ergosterol)

화합물 III 의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온 peak (M^+)로 m/z 396을 나타냈다. ¹H-NMR 스펙트럼에서는 δ 0.2~2.5 사이의 고자장측에 나타나는 proton 시그날은 스테로이드 구조의 화합물에서 유래하는 특징적인 시그날로 δ 0.65, δ 0.93의 6H에 해당하는 2개의 singlet는 메틸기에 기인하는 것으로 H-18 및 H-19에, 그리고 δ 0.83, δ 0.84, δ 0.91

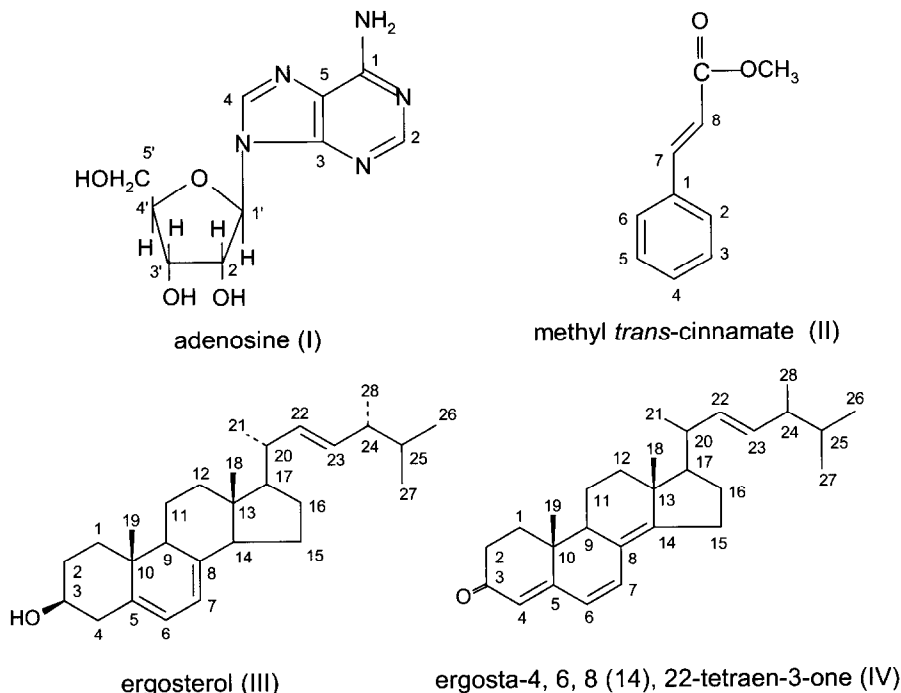


Fig. 1. Constituents from the fruit bodies of *Tricholoma matsutake*.

및 δ 1.05의 4개의 doublet 시그날은 H-26, H-27, H-28, H-29의 메틸기의 proton에 각각 귀속하였다. δ 4.99의 시그날은 methine proton에 기인하는 것으로 H-6에 해당한다. 또한 화합물 III의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 모두 28개의 시그날이 나타났는데, 이 중 메틸기가 6개, methylene이 7개, methine 탄소가 11개, 이외에 quaternary 탄소가 4개 있음을 확인할 수 있었다. 고자장측의 δ 12.02, δ 12.21, δ 19.07, δ 19.26, δ 19.46 및 δ 20.01의 시그날은 methyl기에서 유래하는 것으로 C-19, C-18, C-21, C-27, C-29, 그리고 C-26의 탄소에 기인하며, δ 121.92는 C-6의 methine 탄소에 귀속하였다. 또한 HMBC 스펙트럼에서 H-19의 proton과 C-1, C-5, C-9, C-10의 탄소와의 교차 peak, 그리고 H-18위와 C-12, C-13, C-14 및 C-17위와, H-29위와 C-28, C-24위와의 교차 peak의 존재를 각각 확인할 수 있었다. 화합물 III의 NOESY 스펙트럼에서는 H-1'와 H-4번 proton과의 교차 peak의 존재는 이들 proton들이 서로 공간

적으로 근접해 있음을 시사하고 있다. 이상의 결과, 화합물 III은 ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol인 ergosterol로 동정하였다(Fig. 1).

3.4. 화합물 IV (ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one)

화합물 IV의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온(M^+)이 m/z 392를 나타냈다. ^1H -NMR 스펙트럼에서의 적분곡선 강도로부터 40개의 proton이 존재함을 알 수 있었으며, 이 중 δ 0.93 (3H, s, H₃-18), δ 0.97 (3H, s, H₃-19)의 2개의 singlet는 tertiary methyl기에 유래하며, δ 0.80 (3H, J = 6.7 Hz, H₃-26), δ 0.82 (3H, J = 6.7 Hz, H₃-27), δ 0.90 (3H, J = 6.7 Hz, H₃-28) 및 δ 1.03 (3H, J = 6.7 Hz, H₃-21)의 12H에 상당하는 4개의 doublet의 시그날은 secondary methyl기에 기인하는 것으로 H₃-26, H₃-27, H₃-28

및 H₃-21에 각각 귀속하였는데, 이는 화합물 IV가 ergostane-type 골격의 스테로이드 화합물임을 의미하고 있다. 또한, δ 5.18 (1H, *J* = 7.6, 15.2 Hz, H-22), δ 5.23 (1H, *J* = 7.6, 15.2 Hz, H-23)의 2H에 상당하는 double doublet의 시그날은 스테로이드 측쇄 부분구조의 H-22 및 H-23의 methine proton에 기인하며, δ 6.01 (1H, *J* = 9.4 Hz, H-6), δ 6.58 (1H, *J* = 9.4 Hz, H-7)의 2개의 doublet 및 δ 5.71 (1H, H-4)의 1H에 해당하는 singlet는 methine proton인 H-6, H-7 및 H-4위에 각각 귀속하였다.

화합물 IV의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 총 28개의 탄소 시그날 중, methyl 및 methylene이 각각 6개, methine 탄소에서 유래하는 시그날이 9개, 그리고 tertiary 탄소가 6개 존재함을 확인할 수 있었다. 이중 저자장측의 δ 122.96, δ 124.40, δ 122.40의 시그날은 C-4, C-6 및 C-7의 olefine 탄소에 기인하며, δ 199.57은 carbonyl기의 탄소인 C-3에 귀속하였다. 그리고 화합물 IV의 HMBC 스펙트럼에서 H-19의 proton과 C-1, C-5, C-9, C-10의 탄소와의 교차 peak, H-18과 C-12, C-13, C-14, C-17위 그리고 H-28과 C-23, C-24 및 C-25위와의 교차 peak의 존재를 확인 하였다. 이상의 결과, 화합물 IV는 ergostane-type 골격의 스테로이드인 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one으로 동정하였다(Fig. 1).

4. 결 론

송이 자실체의 MeOH 조추출물로부터 silica gel 및 Sephadex LH-20 column 크로마토그래피를 이용하여 분리하였다. 이들 단리 화합물들은 NMR 등의 기 분석 결과, adenosine (I)을 비롯하여 methyl *trans*-cinnamate (II), ergostane-type의 sterols 화합물인 ergosterol (III) 과 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one (IV)으로 각각 동정하였다.

참 고 문 헌

1. Alsheikh, A. M. and J. M. Trappe. 1983. Taxonomy of *Phaeangium lefeburei*, a desert truffle eaten by birds. *Can. J. Bot.* 61: 1919~1925.
2. Benevelli, F., O. Carugo, A. G. Invernizzi, and G. Vidari. 1995. The structures of trichoaurantianolides B, C and D, novel diterpenes from *Tricholoma aurantium*. *Tetrahedron Letters* 36(17): 3035~3038.
3. Blunt, J. W., and J. B. Stothers, 1977. ¹³C N.m.r Spectra of Steroids-A Survey and Commentary. *Organic Magnetic Resonance*. Vol 9(8): 439~464.
4. Cazares, E. and J. M. Trappe. 1994. Spore dispersal of ectomycorrhizal fungi on a glacier forefront by mammal mycophagy. *Mycologia* 86(4): 507~510.
5. Knops, L., M. Nieger, B. Steffan and W. Steglich. 1995. Neuartige Diterpenoide aus den Ritterlingen *Tricholoma aurantium* und *T. fracticum*(Agicales). *Liebigs Ann.* pp. 77~80.
6. Garlaschelli, L., E. Magistrali, G. Vidari, and O. Zuffardi. 1995. Tricholomenyns A and B, novel antimitotic acetylenic cyclohexenone derivatives from the fruiting bodies of *Tricholoma acerbum*. *Tetrahedron Letters* 36(31): 5633~5636.
7. Garlaschelli, L., G. Vidari, and P. Vita-Finzi. 1996. Tricholomenyns C, D and E, novel dimeric dienyn geranyl cyclohexenones from the fruiting bodies of *Tricholoma acerbum*. *Tetrahedron Letters* 37(34): 6223~6226.
8. Invernizzi, A. G., G. Vidari, and P. Vita-Finzi. 1995. Trichoaurantianolide A, a new diterpene with an unprecedented carbon skeleton from *Tricholoma aurantium*. *Tetrahedron Letters* 36(11): 1905~1908.
9. Maser, C., J. M. Trappe, and D. C. Ure. 1978. Implications of small mammal mycophagy to the management of western coniferous forest. *Transactions of the 43rd North American Wildlife and Natural Resources Conference*. pp. 78~88.
10. Mizuno, T., B. K. Kim, and Il-Yang Pharm.Co., Ltd. 1996. *Ganoderma lucidum*. pp 298.
11. Ohnuma N., K. Amemiya, R. Kakuda, Y. Yaoita, K. Machida, and M. Kikuchi. 2000. Sterol Constituents from Two Edible Mushrooms, *Lentinula edodes* and *Tricholoma matsutake*. *Chem. Pharm. Bull.* 48(6): 749~751.

1990. Odour composition of the *Tuber melanosporum* complex. Mycol. Res. 94(2): 201~204.
12. Rapior S., F. Fons, and J. M. Bessiere. 2000. The fenugreek odor of *Lactarius helvus*. Mycologia 92(2): 305~308.
13. Takama, F., M. Sasaki and N. Nunomura. 1978. Flavor components of *Agrocybe aegerita* (Yanagi-Matsutake). Mushroom Science X(Part II): 677~684.
14. Talou, T., A. Gaset, M. Delmas, M. Kulifaj, and C. Montant. 1990. Dimethyl sulphide: the secret for black truffle hunting by animal? Mycol. Res. 94(2): 277~278.
15. Yaoita, Y., M. Endo, Y. Tani, K. Machida, K. Amemiya, K. Furumura, and M. Kikuchi. 1999. Sterol constituents from seven mushrooms. Chem. Pharm. Bull. 47(6): 847~851.
16. 홍재식, 이지열, 김영희, 김명곤, 정기태, 이극로. 1986. 느타리버섯의 향기성분에 관한 연구. 한국균학회지 14(1): 31~36.