

더덕의 알칼로이드 성분에 관한 연구

張 暎 京 · 金 相 烈 · 韓 秉 勳*

曉星女子大學校 藥學大學 · *서울大學校 生藥研究所

(Received November 6, 1985)

Chemical Studies on the Alkaloidal Constituents of *Codonopsis lanceolata*

Young Kyung Chang, Sang Yol Kim and Byung Hoon Han*

College of Pharmacy Hyosung Women's University, Daegu 634 and

*Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110, Korea

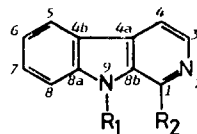
Abstract—The alkaloid components in the root of *Codonopsis lanceolata* were studied. From the ether soluble alkaloid fraction, four β -carboline alkaloids were isolated in crystalline state by chromatographic purification process; comp. I mp 178°, isolated yield $4.5 \times 10^{-5}\%$, comp. II mp 166°, $6.0 \times 10^{-5}\%$, comp. III mp 164°, $1.8 \times 10^{-4}\%$ and comp. IV mp 197°, $3.5 \times 10^{-5}\%$. They were identified by spectral analysis and by total synthesis as being a new component N_9 -formylharman, and already known components in other plant 1-carbomethoxy- β -carboline, perlolyrine and norharman.

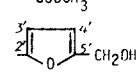
더덕 *Codonopsis lanceolata* Bentham et Hooker 은 도라지과 *Campanulaceae*에 속하는 다년생 蔓草로서 根은 비대하고 방추형이며 민간에서 식용으로 하고 沙蔘이라 하여 약용으로 쓰이고 있다.¹⁾

더덕의 성분에 대한 연구로는 韓^{2,3)} 등이 sterol 과 triterpenoid를 單離 보고하였고 鄭^{4,5)} 등은 triterpenoid성분인 cycloartenol을 同定 보고한 바 있다. 한편 同屬식물인 新疆黨蔘⁶⁾의 지하부에는 codonopsine 및 codonopsinine이라는 pyrrolidine 계 알칼로이드 성분이 함유되어 있음이 보고된 바 있다.

저자는 더덕의 메탄올추출물에 대한 예비시험을 한 바 알칼로이드 반응 양성이었고 더덕이 민간에서 약용으로 쓰이고 있는 점을 고려하여 알칼로이드 성분의 분리를 시도하였다. 더덕의 메탄올추출물을 용매 분획 및 크로마토그래피하여 Dragendorff반응양성인 화합물을 분리하여 R_f 값의 크기 순서로 compound I, -II, -III 및 -IV라 명명하고 comp. I (mp 178°, 수득율 $4.5 \times 10^{-5}\%$), comp. II (mp 166°, $6 \times 10^{-5}\%$), comp. III (mp 164°, $1.8 \times 10^{-4}\%$) 및 comp. IV (mp

197°, $3.5 \times 10^{-5}\%$)를 결정으로 單離하고 그 화학구조를 분광학적인 방법에 의하여 同定하고 트립토판을 출발물질로 한 합성을 통하여 확정하여 N_9 -formylharman [I], 1-carbomethoxy- β -carboline [II], perlolyrine [III] 및 norharman [IV]임을 밝혔다. 이 화합물들은 β -carboline系 알칼로이드이며 [II], [III] 및 [IV]는 더덕에서는 처음 분리한 성분이고 [I]은 천연물에서는 처음 單離된 신물질이다.



Compound	R ₁	R ₂
I N_9 -Formylharman	CHO	CH ₃
II 1-Carboethoxy- β -carboline	H	COOCH ₃
III. Perlolyrine	H	
IV. Norharman	H	H

실 험 방 법

실험재료, 시약 및 기기—본 실험재료는 시판품인 더덕 *Codonopsis lanceolata*의 新鮮根 30kg을 陰乾하고 粗切하여 사용하였다.

Flash 칼럼 크로마토그래피용 실리카 겔은 kiesel gel 60 (Merk Co.), 예비용 박층 크로마토그래피 (prep. TLC)용 판에는 kiesel gel 60 GF₂₅₄ (Merk Co.), 박층 크로마토그래피 판은 precoated TLC plates silica gel 60 F₂₅₄를, 용접은 (Mitamura Riken Co.) heat block model MRK, IR은 Perkin Elmer 281B infrared spectrophotometer, NMR은 varian model F.T. 80A NMR spectrometer, MS는 Hewlett Packard model HP 5985B GC/MS system (70eV, 30eV) mass spectrometer, 원소분석은 Carlo Erba Strumentazione, model 1106 elemental analyzer 등의 기기를 이용하였다.

추출 및 분획—실험재료 10kg을 대형 연속추출장치 (200l 용량)에 넣고 메탄올 90l로 24시간 가열 추출하고 용매를 농축하여 메탄올 추출물 1.23kg을 얻었다. 이 메탄올 추출물을 물 4l에 분산시켜 약 1l씩 나누어 각각을 Et₂O 1l씩으로 4회 추출하고 모든 추출액을 합하여 1l가 되도록

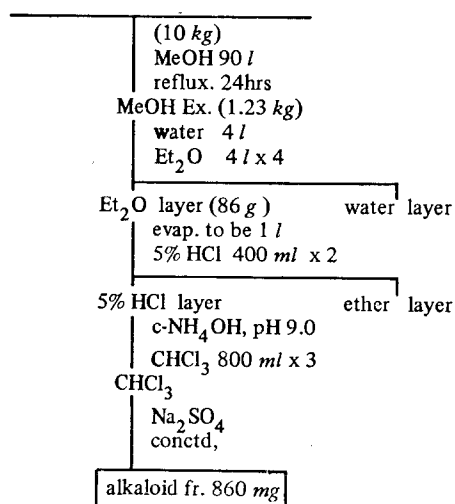
농축한 다음 5% HCl 400ml씩으로 2회 추출하였다. 5% HCl추출액을 같은 용적의 Et₂O로 4회 세척하고 氷冷에서 C-NH₄OH로 pH 9로 하여 클로로포름 800ml씩으로 3회 추출하고 클로로포름층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 용매를 溜去, 알칼로이드분획 860mg을 얻었다 (Scheme 1).

이 알칼로이드 분획은 CHCl₃ : MeOH (10 : 1)을 전개용매로 TLC하여 Dragendorff시액으로 발색하였을 때 Fig. 1과 같은 크로마토그램이 얻어졌다.

이 알칼로이드 분획 850mg을 CHCl₃ : MeOH (10 : 1)을 전개용매로 하여 flash 칼럼 크로마토그래피 (2.5×25cm)하여 comp. I을 함유하는 fr.1 50mg, comp. II를 함유하는 fr.2 75mg, comp. III를 함유하는 fr.3 150mg 및 comp. IV를 함유하는 fr.4 53mg을 각각 얻었다.

Comp. I의 분리—Fraction 1 50mg을 n-hexane·EtOAc (2 : 1)을 전개용매로 하여 prep. TLC하였다. UV에서 관찰되는 R_f 값 0.48인 band를 긁어 모아 CHCl₃ : MeOH (10 : 1)로 추출하여 여과하고 여액을 농축하였다. 잔사를 MeOH : Et₂O (1 : 1)소량에 녹이고 방치하여 mp 178°, 미황색의 침상 결정 4.5mg을 얻었다 (수득률 4.5×10⁻⁵%).

Roots of *Codonopsis lanceolata*



Scheme 1—Extraction and fractionation of alkaloid.

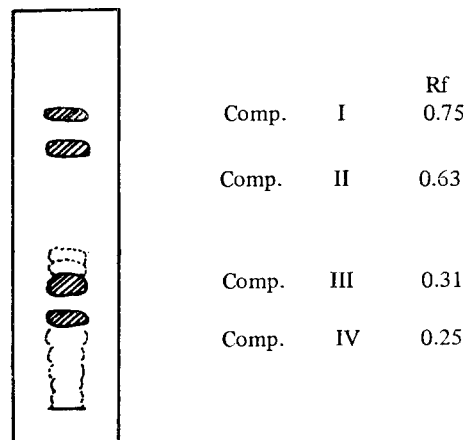


Fig. 1—Thin layer chromatogram of alkaloid fr. solvent: CHCl₃-MeOH (10 : 1) detection: Dragendorff's reagent.

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3,030, 3,010 (CH, arom.), 2,920 (OH, aliph.), 1,660 (C=O, amide), 1,630, 1,600, 1,580, 1,500 (C=C, indole), 1,460, 1,450, 1,430 (C=C, 2-pyridyl), 1,350, 1,330, 1,280 (C=N).

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 10.24 (1H, br. s. CHO), 8.49 (1H, d, J=5, C₃-H), 8.09 (1H, d, J=8, C₅-H), 8.08 (1H, d, J=5, C₄-H), 7.55~7.50 (2H, m, C_{6,8}-H), 7.35~7.16 (1H, m, C₇-H), 2.82 (3H, s, CH₃).

MS $m/z(\%)$: 210(M⁺, 76.7), 195(M⁺-CH₃, 1.1), 182(M⁺-CO₂, 44.1), 168(M⁺-CO-CH₃+H, 100), 140(45), 114(14.6), 113(14.1).

Anal. calcd for C₁₃H₁₀N₂O: C, 74.27; H, 4.8; N, 13.32. Found: C, 73.01; H, 5.10; N, 13.08.

Comp. I의 알칼리분해—Comp. I 3mg을 3N 수산화나트륨·80%에탄올액 1ml에 녹이고 수욕 중에서 3시간 가열하였다. 식힌 다음 물 3ml를 넣어 녹이고 에틸 3ml로 추출하여 농축하고 에틸에서 mp 188°, 결정을 單離하였다.

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 8.90(1H, br, s, NH), 8.35 (1H, d, J=5.4, C₃-H), 8.10(1H, d, J=7.7, C₅-H), 7.81(1H, d, J=5.4, C₄-H), 7.53~7.48(2H, m, C_{6,8}-H), 7.36~7.16(1H, m, C₇-H), 2.81(3H, s, -CH₃).

Comp. II의 분리—Fr.2 75mg을 n-hexane: EtOAc(2:1)을 전개용매로 하여 2회 전개하여 prep. TLC하였다. UV에서 관찰되는 R_f값 0.24인 band를 긁어 모아 CHCl₃:Et₂O(1:1) 소량에 녹이고 방치하여 mp 166°C, 미황색의 침상 결정 6mg을 얻었다(수득률 6×10⁻⁵%).

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 9.85(1H, br, s, NH), 8.55 (1H, d, J=5, C₃-H), 8.14(1H, d, J=8, C₅-H), 8.12(1H, d, J=5, C₄-H), 7.60~7.54(2H, m, C_{6,8}-H), 7.40~7.21(1H, m, C₇-H), 4.11 (3H, s, -OCH₃).

MS $m/z(\%)$: 226(M⁺, 39.4), 194(M⁺-CH₃OH, 9.3), 168(M⁺-CO-CH₃+H, 92.5), 166(M⁺-CH₃OH-CO, 100), 140(34.3), 139(33.4), 114(20.7)

Anal. calcd for C₁₃H₁₀N₂O₂: C, 69.02; H,

4.46; N, 12.23. Found: C, 69.25; H, 4.67; N, 12.23.

Comp. III의 분리—Fr.3 150mg을 CHCl₃: MeOH(10:1)을 전개용매로 하여 3회 전개하여 prep. TLC하였다. UV에서 관찰되는 R_f값 0.54인 band를 긁어 모아 CHCl₃: MeOH(2:1)로 추출하고 여과하여 농축하였다. 그 잔사를 EtOAc에서 재결정하여 mp 164°, Dragendorff반응 양성인 미황갈색의 침상결정 18mg을 얻었다(수득률 1.8×10⁻⁴%).

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 9.40(1H, br, s, NH), 8.26(1H, d, J=5.3, C₃-H), 7.92(1H, d, J=7.6, C₅-H), 7.66(1H, d, J=5.2, C₄-H), 7.45~7.31 (2H, m, C_{6,8}-H), 7.30~7.11(1H, m, C₇-H), 7.04(1H, d, J=3.4, C₄-H), 6.28(1H, d, J=3.4, C₃-H), 4.70(2H, s, -CH₂OH).

MS $m/z(\%)$: 264(M⁺, 100), 247(M⁺-OH, 82.3), 246(M⁺-H₂O, 59.9), 235(12.3), 233 (M⁺-CH₂OH, 7.4), 218(16.8), 205(M⁺-O·C·CH₂OH, 26.5), 168(M⁺-C₅H₅O₂, 17), 167 (39.3), 140(27.5), 114(9.7), 113(9.7).

Comp. III의 아세틸화—Comp. III 5mg을 Ac₂O: pyridine(1:1) 2ml에 녹여 실온에서 방치한 다음 과잉의 시약을 질소기류로 제거하고 EtOAc에서 재결정하여 mp 161°C, 침상 결정을 얻었다.

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 9.84(1H, br, s, NH), 8.43(1H, d, J=5.2, C₃-H), 8.12(1H, d, J=7.8, C₅-H), 7.88(1H, d, J=5.2, C₄-H), 7.66~7.46 (2H, m, C_{6,8}-H), 7.38~7.27(1H, m, C₇-H), 7.21(1H, d, J=3.4, C₄-H), 6.62(1H, d, J=3.4, C₃-H), 5.27(2H, s, -CH₂OAc), 2.16 (3H, s, -COCH₃).

MS $m/z(\%)$: 306(M⁺, 10.8), 263(M⁺-CO-CH₃, 13.2), 247(M⁺-OCOCH₃, 80.3), 246(M⁺-CH₃COOH, 100), 235(3.6), 218(23.6), 205 (11.3), 168(17.8), 167(51.4), 140(31.4), 114 (9.5), 113(10.0).

Comp. IV의 분리—Fr.4 53mg을 Ac₂O: pyridine(1:1) 2ml에 녹이고 실온에서 하룻밤 방치하여 아세틸화하고 과잉의 시약은 질소기류로

제거한 다음 n-hexane : EtOAc(1 : 1)을 전개용매로 하여 2회 전개하여 prep. TLC하였다. UV에서 관찰되는 R_f 값 0.19인 band를 긁어 모아 CHCl_3 : MeOH(10 : 1)로 용출하고 여과하여 농축하였다. 잔사를 CHCl_3 : MeOH(40 : 1)을 용출용매로 하여 칼람 크로마토그래피($2 \times 25\text{cm}$)하고 UV 및 Dragendorff시액에 발색되는 분획을 농축하여 mp 204~205°, 백색의 분말 4.5mg을 얻었다.

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 9.60(1H, br, s, NH), 8.53(1H, d, J=5, C₃-H), 8.24(1H, d, J=8, C₅-H), 8.13~8.04(1H, dd, J=8, C₈-H), 7.89(1H, d, J=5, C₄-H), 7.73~7.43(2H, m, C_{6,7}-H), 2.94(3H, s, -COCH₃).

MS m/z(%) : 210(M⁺, 18.6), 182(0.8), 168(100), 140(15.6), 114(8.8), 113(8.1).

Comp. IV 아세테이트 4mg을 메탄올 0.5ml에 녹이고 C-NH₄OH 0.5ml를 넣고 실온에서 3시간 방치하였다. 질소기류로 용매를 제거하고 CHCl_3 에서 재결정하여 mp 197°, Dragendorff반응 양성, 백색의 침상결정 3.5mg을 얻었다(수득률 $3.5 \times 10^{-5}\%$).

PMR $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}}$: 9.04(1H, br, s, NH), 8.91(1H, s, C₁-H), 8.45(1H, d, J=5.4, C₃-H), 8.13(1H, d, J=8, C₅-H), 7.92(1H, d, J=5.4, C₄-H), 7.57~7.45(2H, m, C_{6,8}-H), 7.35~7.18(1H, m, C₇-H).

MS m/z(%) : 168(M⁺, 100), 140(24.7), 114(14.4), 113(11.2).

Anal calcd for C₁₁H₈N₂ : C, 78.55; H, 4.79; N, 16.66. Found : C, 78.66; H, 4.89; N, 16.81.

실험결과 및 고찰

Comp. II 및 Comp. IV의 구조—Comp. IV 및 Comp. II는 그 NMR 및 질량 스펙트럼에 의하여 그 분자식이 각각 C₁₁H₈N₂ 및 C₁₃H₁₀N₂O₂임을 알 수 있었다. Comp. IV의 PMR spectra는 우연히도 Aldrich catalogue⁷⁾에 나타난 norharman의 PMR spectra와 일치하였다. Comp. IV를 아세틸

화하면 norharman acetate가 생성되었고 또 암모니아로 검화시키면 norharman으로 재생되었다. 따라서 comp. IV는 norharman으로 同定할 수 있었다. Comp. II의 PMR은 norharman의 PMR과 매우 유사하면서도 norharman의 C₁-H로 인한 9.03(1H, s)에 나타난 singlet peak가 소실되고 그 대신 4.11(3H, s)에 피이크가 나타난 점만이 차이가 있을 뿐이므로 comp. II는 norharman의 C₁-位 유도체임을 쉽게 알 수 있었다. 나아가 그 질량 스펙트럼에 의하여 comp. II는 norharman의 C₁-H가 C₁-COOCH₃로 치환된 화합물인 1-carbomethoxy-β-carboline임을 확정하였다. 이 물질은 1965년 H. Achenbach⁸⁾ 등의 *Pleiocarpa mutica* Benth라는 식물에서 분리하였으며 1977년 B.S. Joshi⁹⁾ 등이 *Allanthur Malabarica* DC라는 식물에서 분리 보고한 바 있는 알칼로이드 성분이다.

Comp. II의 PMR 및 질량 스펙트럼은 Snyder^{10,11)}의 방법에 따라 합성한 1-carbomethoxy-β-carboline의 PMR 및 질량 스펙트럼과도 일치하였다.

Comp. III의 구조—Comp. III는 질량 스펙트럼에 의하여 분자식 C₁₆H₁₂N₂O₂임을 알 수 있었다. Comp. III의 PMR spectra는 comp. II의 PMR과 비교하여 4.11(3H, s)의 carbomethoxy proton이 없어지고 그 대신 4.76(2H, s), 6.28(1H, d, J=3.4) 및 7.04(1H, d, J=3.4)에서 새로운 proton peak들이 나타난 것이 그 차이점으로 5-hydroxy-methyl-2-furyl 기의 존재를 예상하였다. Comp. III를 아세틸화하여 얻은 Comp. III acetate, mp 161°는 PMR spectra에서 2.16(3H, s)에 의하여 mono acetate임을 알 수 있었고 아세틸화에 의하여 comp. III에서의 4.70(2H, s), 6.28(1H, d, J=3.4) 및 7.04(1H, d, J=3.4) 피이크들이 각각 5.27, 6.62 및 7.21로 저자장 이동한 것으로 보아 comp. III는 β-carboline의 1번 탄소에 5-hydroxy methyl-2-furyl 기가 붙어있는 화합물로 추정되었으며 comp. III 및 그 아세테이트의 질량 스펙트럼에서 m/z 167(β-carboline moiety)이 강하게 나타난 것은 β-carboline 부분에는 아세틸화 되지 않고 hydrox-

ymethyl furyl 기에만 아세틸화되고 있음을 입증해 주고 있다. 따라서 이 물질은 1-(5'-hydroxymethyl furyl)- β -carboline으로 同定되며 이는 Jeffrey's¹²⁾에 의하여 Rye Glass에서 분리하여 보고한 바 있는 既知 성분인 perlolyrine이라는 알칼로이드 성분이다. 한편 J.A.D. Jeffrey's¹²⁾의 방법에 따라 perlolyrine을 합성한 결과 PMR 및 질량 스펙트럼과 그 물성이 comp. III와 일치하였다.

Comp. I의 구조—이 물질의 IR은 β -carboline계 알칼로이드의 한 성분인 harman이 갖는 주요 흡수들을 보이고 있으면서 amide band로 추정되는 $\nu_{C=O}$ 1,60의 흡수를 갖는 것이 특징적이다. Comp. I은 알칼리 가수분해하면 트립토판과 아세트알데히드로부터 Snyder법으로 합

성한 바 있는 harman($C_{12}H_{10}N_2$)이 생성되고 그 질량 스펙트럼에서 $M^+ m/z$ 210에 의하여 분자식 $C_{13}H_{10}N_2O$ 가 산출된다. 원소분석치는 이론치와 완전히 일치하지는 않지만 comp. I의 검체가 다소 흡수된 것으로 생각하면 잘 부합된다. Comp. I의 분자식과 harman의 분자식에서 1개의 카르보닐기의 차이가 있음을 알 수 있으므로 comp. I은 harman의 어떤 위치에서 formylation되어 있음을 알 수 있었다. Comp. I의 PMR에서 나타난 proton들은 harman의 $>NH$ proton이 소실되고 그 대신 δ 10.3(1H, br, s)가 나타나고 있는데 이는 D_2O 처리로 소실되지 않으므로 comp. I은 harman의 imidazole ring에 있는 $>NH$ 가 formylation된 물질 즉 N_9 -formylharman인 것으로 생각된다. 한편 comp. I의 구조

Table I—CMR chemical shifts of β -carboline alkaloids (DMSO- d_6).

Carbon no.	Harman	1-Carbomethoxy- β -carboline	Norharman	Pelolyrine	Perlolyrine acetate	N_9 -formylharman
1	142.08(142.1)	141.20(141.50)	134.11	140.95	139.98	141.64
3	137.48(137.3)	137.63(137.95)	138.14	138.11	138.34	137.21
4	112.41(112.2)	118.32(118.91)	114.46	113.37	112.61	119.02
4a	121.25(121.2)	119.96(120.11)	120.77	120.62	120.48	119.69
4b	126.90(127.2)	129.66(129.78)	127.64	129.46	129.47	130.74
5	121.48(121.3)	121.37(121.81)	121.64	121.36	121.27	121.45
6	127.63(127.6)	128.69(129.09)	128.01	128.24	128.16	129.60
7	119.06(119.1)	119.75(120.11)	119.22	119.58	119.49	119.93
8	111.86(111.9)	112.58(112.91)	111.93	112.32	112.23	112.85
8a	140.43(140.6)	135.83(136.10)	140.70	133.20	132.50	135.87
8b	134.56(134.7)	130.65(130.94)	136.19	130.59	130.73	133.74
$C_1-\underline{C}H_3$	20.33(20.3)	—	—	—	—	25.33
$C_1-\underline{C}OOCH_3$	—	165.62	—	—	—	—
$C_1-\underline{C}OO\overline{C}H_3$	—	51.74(56.16)	—	—	—	—
$N_9-\underline{C}HO$	—	—	—	—	—	201.04
2'	—	—	—	156.63	153.14	—
3'	—	—	—	109.58	114.49	—
4'	—	—	—	108.95	109.47	—
5'	—	—	—	152.26	150.64	—
6'	—	—	—	56.02	57.88	—
$C_6-\underline{O}COCH_3$	—	—	—	—	170.06	—
$C_6-\underline{O}CO\overline{C}H_3$	—	—	—	—	21.13	—

* Values in parentheses were quoted from the references of no. 13 and 14.

로서 N_9 -methyl-1-formylharman을 생각할 경우에는 D_2O 처리로 10.3 (1H, s)가 소실되지 않는 것은 설명되지만 comp. I을 알칼리 검화하여 harman이 생성되는 것은 설명할 수 없다. 뿐만 아니라 comp. I의 CMR 스펙트럼에 나타난 모든 탄소는 comp. I을 N_9 -formylharman으로 하였을 때 가장 무리없이 귀속시킬 수 있었다. N_9 -formylharman은 문헌에 기재되지 않은 신물질인 것으로 생각된다.

β -carboline 알칼로이드의 CMR assignment

—Table I에는 더덕에서 분리된 4종의 알칼로이드 성분에 대한 CMR 피이크들을 귀속시킨 것이다. Harman¹³⁾과 1-carbomethoxy- β -carboline¹⁴⁾에 대하여 Wagner¹³⁾와 Taichi¹⁴⁾등이 이미 그 CMR 피이크들을 완전하게 귀속시켜 보고한 바 있다. 더덕에서 분리하여 동정한 바 있는 1-carbomethoxy- β -carboline의 CMR 피이크들은 문헌치와 완전히 일치하였으며 이를 토대로 하고 attached proton test와 acetoxylfurfural의 CMR 자료를 참고하여 더덕에서 분리된 comp. IV (norharman), comp. III (perlolyrine) 및 comp. I (N_9 -formylharman)의 CMR 피이크들을 완전히 귀속시킬 수 있었다. Comp. I의 CMR assignment에서 δ 201.04ppm의 피이크는 아미드성 탄소로서는 다소 이례적이라 할만큼 저자장에서 출현하여 알데히드성 탄소로 보는 것이 타당하였다. 이는 β -carboline중의 imidazole환이 갖는 방향성으로 인한 전자흡인력으로 인하여 formyl carbon이 이례적으로 저자장 이동을 하여 아미드성 탄소의 영역을 벗어난 것으로 생각하고 있다.

결 론

1. 더덕 *Codonopsis lanceolata*의 메탄올 추출물을 용매분획하여 얻은 알칼로이드 분획에서 flash 칼럼 크로마토그래피 및 prep. TLC하여 4종의 알칼로이드, comp. I (mp 178°, 수득률 $4.5 \times 10^{-5}\%$), comp. II (mp 166°, 수득률 $6 \times 10^{-5}\%$), comp. III (mp 164°, 수득률 $1.8 \times 10^{-4}\%$) 및 comp. IV (mp 197°, 수득률 $3.5 \times 10^{-5}\%$)를 單離하였다.

2. Comp. I, -II, -III 및 IV를 IR, PMR, CMR, MS등의 spectrometry로 동정한 결과 comp. I은 분자식 $C_{13}H_{10}N_2O$ 인 N_9 -formylharman, comp. II는 분자식 $C_{13}H_{10}N_2O_2$ 인 1-carbomethoxy- β -carboline, comp. III는 분자식 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ 인 perlolyrine, comp. IV는 분자식 $C_{11}H_8N_2$ 인 norharman임을 밝혔고 트립토판을 출발물질로 한 전합성을 통하여 확정하였다.

3. 더덕에서 분리된 4종의 β -carboline알칼로이드의 CMR 피이크들을 완전히 그 화학구조에 귀속시킬 수 있었다.

4. 더덕에서 분리된 4종의 알칼로이드는 β -carboline계 화합물이며 comp. I은 N_9 -formylharman으로서 천연물에서는 처음 분리된 신물질로 생각되고 comp. II, -III 및 -IV는 문헌 既知의 성분이지만 더덕에서는 처음 분리된 알칼로이드 성분이다.

문 헌

- 1) 鄭台鉉, 韓國植物圖鑑, 新志社, 서울, p. 643 (1957).
- 2) Yang, H.S., Choi, S.S., Han, B.H., Kang, S.S., and Woo, W.S.: Sterols and triterpenoids from *Codonopsis lanceolata*. *J. Pharm. Soc. Korea*, **19**, 209 (1975).
- 3) Han, B.H., Kang, S.S., and Woo, W.S.: Triterpenoid from *Codonopsis lanceolata*. *J. Pharm. Soc. Korea*, **20**, 145 (1976).
- 4) Chung, B.S., and Im, D.S.: On the composition of *Codonopsis lanceolata* Benth et Hook, Program the 25th annual convention of the pharmaceutical Society of Korea, 26 (1976).
- 5) Chung, B.S., and Lah, D.S.: Studies on the terpenoid component of the roots of *Codonopsis lanceolata* Benth et Hook. *Kor. J. Pharmacog.* **8**, 49 (1977).
- 6) Matkhalikova, S.F., Malikov V.M., and Yunuskov, S.Y.: *Khim prirodn Soedin.* **6**, 606(1969). [*C.A.* **77**, 135091r (1972), *C.C.* **77** 164902 (1972)].
- 7) Pouchert, C.J., and Campbell, J.R.: *The Aldrich*

- Library of NMR Spectra*, U.S. Aldrich Chemical Company, Vol. VIII, 78 (1974).
- 8) Achenbach H., and Bieman, K.: Isotuboflavine and norisotuboflavine two new alkaloids isolated from *Preiocarpa mutica* Benth. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4177 (1965).
- 9) Joshi, B.S., Kamat V.N., and Gawad, D.H. : Some β -carboline alkaloids of *Allanhus Malabarica* D.C. *Heterocycles*, **7**, 193 (1977).
- 10) Snyder, H.R., Parmeter S.M., and Katz, L.: The synthesis of derivatives of β -carboline III. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 222 (1948).
- 11) Snyder, H.R., Walker, H.G., and Werber, F.X.: The synthesis of β -carboline V. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 527 (1949).
- 12) Jeffreys, J.A.D.: The alkaloids of perennial Rye Grass (*Lolium Perenne* L.), Part IV. Isolation of a new base, perlolyrine. *J. Chem. Soc. (C)*, **1091** (1970).
- 13) Wagner, H., and Nestler, T.: N-methoxy-1-vinyl- β -carboline, Ein neues alkaloid aus *Picrasma Excelsa* (Swartz). *Tetrahedron Letters*, **31**, 2777 (1978).
- 14) Ohmoto T., and Koike, K.: Studies on the constituents of *Picrasma quassioides* Bennet. 1. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 1204 (1982).