

## 흑삼릉 근경의 성분

신수용<sup>#</sup> · 도상학 · 신국현\*

동덕여자대학교 약학대학, \*서울대학교 천연물과학연구소  
(Received May 20, 2000)

### Chemical Constituents of the Rhizomes of *Sparganium stoloniferum*

Soo Yong Shin<sup>#</sup>, Sang Hak Doh and Kuk Hyun Shin\*

College of Pharmacy, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea

\*Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

**Abstract** — The present study was carried out to evaluate biologically active components of the rhizomes of *Sparganium stoloniferum* and to supply the preliminary data for the chemotaxonomy and the medicinal application. Extraction and systematic fractionation of the rhizomes by column chromatography led to the isolation of six compounds from ethylacetate and n-butanol soluble fractions. Elucidation of the chemical structures of these compounds by physicochemical and spectral analysis demonstrated that compound I, II, III, IV, V and VI were  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitosterol-3- $\beta$ -D-glucuronopyranoside, 3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid, sorbose, 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3R, 4E, 8Z)-2-[(2R)-hydroxyeicosanoyl]amido]-4,8-octadecadiene-1,3-diol, and  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, respectively.

**Keywords** □ *Sparganium stoloniferum*,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitosterol-3- $\beta$ -D-glucuronopyranoside, 3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid, sorbose, 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3R, 4E, 8Z)-2-[(2R)-hydroxyeicosanoyl]amido]-4,8-octadecadiene-1,3-diol,  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside.

흑삼릉(*Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham.)은 흑삼릉과(Sparganiaceae)에 속하며 일명 영초(蓼草)또는 삼릉초(三稜草)라고도 부른다. 이 흑삼릉(黑三稜, *Sparganii Rhizoma*)을 영근(蓼根), 경삼릉(京三稜), 홍포근(紅蒲根)또는 광삼릉(光三稜)이라 한다.<sup>1-3,8)</sup>

Sparganiaceae에 속하는 식물은 전세계에 1속 20종이 분포되어 있으며, 우리나라에는 흑삼릉(*Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham.)을 비롯하여 좁은잎흑삼릉(*Sparganium angustifolium* M<sub>ICHX</sub>), 긴흑삼릉(*Sparganium japonicum* sparganium R<sub>OTHERT</sub>)등 모두 1속 3종이 자생하고 있다.<sup>4,5)</sup> 한국에 분포되어있는 3종 중 흑삼릉은 지리적으로는 일본, 만주, 중국, 아무

르, 우수리, 몽고, 시베리아, 중앙아시아, 아프카니스탄에 분포하며, 우리나라에 자생하는 흑삼릉은 중부 이남의 연못이나 도랑에 분포하고 있다.<sup>6,7)</sup> 이 식물은 지하경이 옆으로 뻗어 군락을 만들고, 줄기는 곧추 서며 상부에서 가지치고 높이는 50~100 cm이다. 잎은 선형으로 나비 7~12 mm이고, 하엽의 기부는 엽초로 되어 줄기를 감싸며 줄기보다 길고, 뒤쪽 중앙에 능각이 있으며, 끝이 둔하고 상부의 잎은 퍼진다. 꽃은 6~7월에 피고 화서는 줄기 상부의 잎째에서 나와 하부에 1~3개의 자성두화 및 상부에 많은 양성두화가 달리고 자루는 없다. 수꽃의 화피편은 3~4개로 주걱모양이고, 길이는 약 2 mm이며 수술은 3개이다. 암꽃의 화피편은 3개로 도란형(倒卵形)이며 길이는 3 mm이다. 자성두화는 익으면 구형으로 녹색의 집합과로 되며 과실은 도란형(倒卵形)으로 능각(稜角)이 있다.<sup>5,7)</sup>

<sup>#</sup> 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 02-740-8919 (팩스) 02-762-8322

성분 연구로는 succinic acid,  $\beta$ -sitosterol, daucosterol, methyl benzoate, formononetin, sanleng acid, 5-ene-methyl-cholate-3-O- $\beta$ -D-glucurono-pyranosyl-(1  $\rightarrow$  4)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, 5-ene-methyl-cholate-3-O-D-glucuronoside, pyrrole carboxylic acid ester, phenylpropanoid glycosides 등이 보고되어 있다.<sup>7-16)</sup>

본 보고에서는 한방에서 통경, 최유, 건위, 자궁경부암 치료 등에 사용되고 있는 흑삼롱(Sparganii Rhizoma)으로부터 새로운 성분을 규명함으로써 성분분류학과 유용성 천연물자원 개발을 위한 기초자료를 제시할 목적으로 성분분리를 시도하여 6종의 성분을 분리하여 그 화학구조를 규명하였다.

### 실험방법

**실험재료 및 기기** - 본 실험에 사용한 흑삼롱은 경동시장에서 구입하였으며 그 기원을 확인 감정한 후 음건 세절하여 실험 재료로 사용하였고 표품은 천연물과 학연연구소에 보관하였다. 사용기기로는 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR은 Varian Gemini 2000을, FAB-MS는 JEOL JMS-AX505 WA를, EI-MS는 JEOL JMS-AX505WA 등을 사용하였다.

**추출 및 분획** - 음건한 흑삼롱을 EtOH로 3시간씩 3회 수욕상에서 반복하여 환류 냉각 추출한 후 이 추출액을 합하여 감압 농축하여 EtOH extract(yield: 4.69%)를 얻었다. 이 EtOH extract를 용매분획을 통하여 hexane 가용성 분획을 얻은 후 계속하여 EtOAc, n-BuOH 및 물가용 분획으로 분획 하였다. 흑삼롱 추출 분획물 중 aldose 환원효소 억제효과 및 항산화 효과가 있는 EtOAc 및 n-BuOH 가용 분획은 silica gel column chromatography하고 얻어진 subfraction들은 유사한 TLC pattern을 갖는 것끼리 합쳤다.

**성분의 분리** - EtOAc 가용 분획(70 g)중 subfraction No. 1을 silica gel column chromatography를 이용하여 용매로(CHCl<sub>3</sub>:MeOH=96:4, gradient) 용출시켜 얻은 화합물을 hexane으로 재결정하여 백색의 침상 결정인 Compound I(74.2 mg)을 얻었다. EtOAc 분획 중 subfraction No. 3을 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH:CHCl<sub>3</sub>(1:2)용매로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 Compound II(32 mg)를 얻었으며, subfraction No. 4

를 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH:CHCl<sub>3</sub>(1:2)용매로 용출시켜 얻은 화합물을 acetone으로 재결정하여 백색 무정형 결정인 Compound III(8.0 mg)을 얻었다. n-BuOH 분획(50 g)중 subfraction No. 1을 silica gel column chromatography를 이용하여 용매로(CHCl<sub>3</sub>:MeOH=98:2, gradient) 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 백색의 침상 결정

Compound IV(26.2 mg)를 얻었다. n-BuOH 분획 중 subfraction No. 3을 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH 용매로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 백색의 무정형 결정인 Compound V(11.0 mg)를 얻었으며, subfraction No. 4를 Sephadex LH-20을 사용하여 silica gel column chromatography를 용매로(CHCl<sub>3</sub>-MeOH, gradient) 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 백색의 무정형 결정인 Compound VI(13.1 mg)를 얻었다.

**Compound I**: White needles(hexane), mp: 132~134°C. Liebermann-Burchard test, positive. IR<sub>vmax</sub> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400(-OH), 1640(C=C), 1050(C-O).

EI-MS(70 eV) [*m/z*] (rel. int. %): 414[M]<sup>+</sup>(100.0), 396[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>(75.9), 381[M-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(29.5). <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.68(3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.00(3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.50(1H, m, H-3), 5.35(1H, m, H-6). <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.0(C-18),<sup>a)</sup> 12.3(C-29),<sup>a)</sup> 19.1(C-21), 19.3(C-26),<sup>b)</sup> 19.5(C-19),<sup>b)</sup> 20.1(C-27), 21.3(C-11), 23.5(C-28), 24.5(C-15), 26.5(C-23), 28.6(C-16), 29.6(C-25), 30.3(C-2), 32.1(C-8), 32.2(C-7), 34.3(C-22), 36.5(C-20), 27.0(C-10), 37.5(C-1), 39.4(C-12), 40.0(C-4), 42.5(C-13), 46.1(C-24), 50.4(C-9), 56.3(C-17), 56.9(C-14), 72.2(C-3), 121.9(C-6), 141.0(C-5)(a, b, interchangeable)

**Compound II**: colorless gum, Liebermann-Burchard test, positive.

IR<sub>vmax</sub> (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3423(-OH), 1510, 1460(C=C), 1736(C=O), 1265, 1072(C-O).

EI-MS(70 eV) [*m/z*] (rel. int. %): 414[M]<sup>+</sup>(2.3), 396(13.0), 255(13.0)

<sup>1</sup>H NMR(pyridine-d<sub>5</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 0.67(3H, S, 18-CH<sub>3</sub>), 0.96(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 5.30(1H, d, *J*=6.9 Hz, anomeric), 5.37(1H, m, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR(pyridine-d<sub>5</sub>, 75 MHz): 12.01(C-18),<sup>a)</sup> 12.18

(C-29),<sup>a)</sup> 19.06(C-21), 19.24(C-26b), 19.45(C-19b), 19.99(C-27), 21.36(C-11), 23.42(C-28), 24.55(C-15), 26.46(C-23), 28.58(C-16), 29.53(C-25), 30.36(C-2), 32.12(C-8), 32.23(C-7), 34.27(C-22), 36.44(C-20), 36.98(C-10), 37.67(C-1), 39.42(C-12), 40.05(C-4), 42.55(C-13), 46.09(C-24), 50.47(C-9), 56.36(C-17), 56.93(C-14), 64.72(C-4'), 71.73(C-2'), 75.17(C-3'), 78.40(C-3), 78.6(C-5'), 102.86(C-1), 121.91(C-6), 141.05(C-5), 173.60(glcUA), (a, b interchangeable)

**Compound III**: mp: 212~213°C. IR<sub>vmax</sub>(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3380(-OH), 1670(C=O). EI-MS(70 eV) [*m/z*](rel. int. %): 164[M]<sup>+</sup>(100.0).

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.27(1H, *J*=16.0 Hz, H-8), 6.79(2H, d, *J*=8.5 Hz, H-3,5), 7.48(2H, d, *J*=8.5 Hz, H-2,6), 7.49(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7). <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 115.76(C-8), 115.86(C-3 and C-5), 126.92(C-1), 130.80(C-2 and C-6), 143.70(C-7), 160.55(C-4), 168.30(COOH)

**Compound IV**: White needles(MeOH). mp: 149~151°C.

Molish test, positive. IR<sub>vmax</sub> cm<sup>-1</sup>(KBr): 3440(-OH), 1120, 1060(C-O).

EI-MS(70 eV) [*m/z*] (rel. int. %): 181[M+1]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.52~3.74(m, sugar).

<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 863.05(C-1), 64.80(C-2), 70.20(C-3), 70.48(C-4), 70.91(C-5), 101.22(C-6).

**Compound V**: white amorphous powder(MeOH) Molish test, positive.

IR<sub>vmax</sub> cm<sup>-1</sup>(KBr): 3400(-OH), 1637(α, β-unsaturated C=O), 1540(C=C), 1080(C-O). Positive FAB-MS [*m/z*]: 792[M+Na]<sup>+</sup>, 770[M+H]<sup>+</sup>, 752[(M+H)-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 590[(M+H)-H<sub>2</sub>O]-162]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.82(6H, t, *J*=6.8 Hz, CH<sub>3</sub>×2), 1.20(m, H-11~17, H-4'~19'), 1.40(m, H-3'b), 1.52(m, H-3'a), 1.90(m, H-10), 1.96(m, H-6,7), 2.94(dd, *J*=7.8 Hz, 8.44 Hz), 3.01-3.51(m, H-3''~6''), 3.66(dd, 10.1, 3.7, H-16), 3.78(m, H-2), 3.94(dd, 10.1, 5.8, H-1a), 4.98(t, 5.1 H-8,9), 4.11(d, *J*=7.8 Hz, H-1'', anomeric), 5.33(dd, 15.1, 7.5, H-4), 5.53(dtd, 15.1, 6.2, 1.5, H-5). <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13.90(CH<sub>3</sub>×2), 22.16, 24.61, 26.41, 26.73, 28.73, 28.80, 28.82, 19.15, 31.38(C-11~17, C-4''~19''), 27.70(C-10), 31.78(C-6), 34.54(C-3'a, 3'b), 52.78(NH-C), 61.08(C-6''a, 6''b), 68.84(C-1a, 1b), 70.01(C-4''), 70.54(C-3), 71.11(C-2'), 73.40(C-2''), 76.54(C-5''), 76.89(C-3''), 103.50(C-1'', anomeric), 128.9(C-4), 131.24(C-5), 173.80(C-1').

**Compound VI**: white amorphous powder (MeOH) mp: 298~300°C, Liebermann-Burchard test: positive.

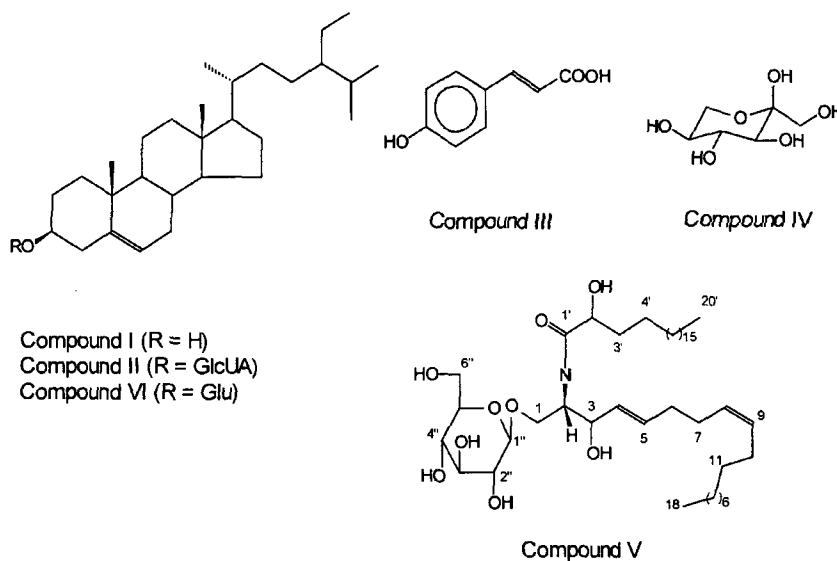


Fig. 1 - Structures of isolated compounds.

Molish test: positive. IR<sub>v</sub><sub>max</sub>(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400(-OH), 1650(C=C), 1100~1000(glycoside). EI-MS(70 eV) [m/z] (rel. int. %): 414[M-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>(87.8), 396[M-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>(75.6), 381[M-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(41.5). <sup>1</sup>H-NMR (pyridine-d<sub>5</sub>, 300 MHz) δ: 0.67, 1.00(6×CH<sub>3</sub>), 5.01(1H, d, J=6.9Hz, anomeric), 5.38(1H, m, H-6). <sup>13</sup>C-NMR(pyridine-d<sub>5</sub>, 75MHz): δ 12.0(C-18),<sup>a)</sup> 12.3(C-29),<sup>a)</sup> 19.1(C-21), 19.3(C-26),<sup>b)</sup> 19.5(C-19),<sup>b)</sup> 20.1(C-27), 21.3(C-11), 23.5(C-28), 24.5(C-15), 26.5(C-23), 28.6(C-16), 29.6(C-25), 30.3(C-2), 32.1(C-8), 32.2(C-7), 34.3(C-22), 36.5(C-20), 37.0(C-10), 37.5(C-1), 39.4(C-12), 40.0(C-4), 42.5(C-13), 46.1(C-24), 50.4(C-9), 56.3(C-17), 56.9(C-14), 62.9(C-5), 71.7(C-4'), 75.3(C-2'), 78.2(C-3),<sup>c)</sup> 78.5(C-3'),<sup>c)</sup> 78.6(C-5'), 102.6(C-1'), 121.9(C-6), 141.0(C-5) (a, b, c interchangeable)

**Compound II 및 VI의 산기수분해** - 화합물 II 및 VI를 TLC(Merck, Kieselgel 60)에 spot한 후 진한 HCl이 포화된 chamber에서 하루밤 방치한 후 꺼내어 열풍으로 건조하고 산기수분해물과 함께 당의 표준품을 spot하고 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O(26:14:5)를 전개용매로 하여 전개시킨 후 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 발색시켜 화합물 II는 그 구성당이 glucuronic acid(Rf=0.35)로 화합물 VI는 glucose(Rf=0.25)가 구성당임을 확인하였다.<sup>17)</sup>

### 실험결과 및 고찰

Compound I은 백색의 침상결정으로 mp는 132~134°C이며, Liebermann-Burchard test에서 positive이며, IR spectrum을 보면 3400 cm<sup>-1</sup>에서 OH 흡수 band와 1640 cm<sup>-1</sup>에서 olefinic absorption band 1050 cm<sup>-1</sup>에서 C-O의 흡수로 추정되는 band들이 관찰되었다. MS spectrum에서 m/z 414에서 sterol에 해당하는 molecular ion peak가 확인되었으며 fragmentation peak가 m/z 396, 381 및 255에 나타나고 있다.<sup>18-19)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 18-CH<sub>3</sub> 및 19-CH<sub>3</sub>의 chemical shift가 각각 δ 0.68 및 δ 1.00에 나타나고, δ 5.35에서 olefinic proton이 나타나는 것으로 보아 Δ<sup>5</sup>-sterol임을 예상할 수 있었으며,<sup>21)</sup> <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 나타난 carbon peak들은 기 보고된 β-sitosterol의 문헌치와 일치하였으며<sup>22,23)</sup> 표준품과 Co-TLC하고 mass spectral peak에 의하여

Compound I은 β-sitosterol과 stigmasterol 약(2:1)의 혼합물로 확인 하였다.

Compound II는 colorless gum 상태의 화합물로 Liebermann-Burchard test와 Molish test에서 positive이고, IR spectrum에서 3423 cm<sup>-1</sup>에서 OH 흡수 band, 1510 및 1460 cm<sup>-1</sup>에서 C=C흡수, 1736 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 흡수 band, 1265, 1072 cm<sup>-1</sup>에서 glycosidic C-O의 stretching vibration으로 인한 흡수 band가 관찰되었다. MS spectrum에서 molecular ion peak가 나타나지 않고 1 mol의 당이 떨어져나간 ion peak가 m/z 414에 나타나며 fragment ion peak가 compound I과 동일한 m/z 396, 381 및 255에 나타나고 있다.<sup>18-19)</sup>

<sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 δ 0.67에서부터 δ 1.00 사이에 methyl group과 δ 3.91에서 δ 4.48 사이에 당 proton과 δ 5.30(d, J=6.9 Hz)에 anomeric proton peak가, δ 5.37에 olefinic proton이 나타나고 있다.

<sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 δ 64.72, 71.73, 75.17, 78.60, 102.86의 당 peak가 관찰되었고, δ 173.60의 peak로 carboxyl carbonyl기를 확인할 수 있었다. 또한 산 기수분해 시에 생성되는 화합물을 compound I과의 mp, co-TLC, MS spectrum을 비교하여 비당부가 compound I임을 확인 하였으며, 당 부분은 glucuronic acid임을 표준당과 co-TLC하여 확인하였다. 이상의 spectral data 해석을 통해서 compound II가 β-sitosterol-3-β-D-glucuronopyranoside임을 구명하였다.<sup>20)</sup>

Compound III는 백색 무정형의 결정으로 mp는 212~213°C이며, IR spectrum에서 hydroxyl기와 carbonyl기에 기인하는 흡수피크를 나타내고, MS spectrum에서 molecular ion peak인 m/z 164에서 관찰되었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에 있어서 aromatic 영역의 δ 6.79(2H, d, J=8.5 Hz), 7.48(2H, d, J=8.5 Hz)에서 1, 4치환 benzene에 기인하는 ortho couple된 proton signal이 관찰되고, δ 6.27과 δ 7.49에서 J=16.0 Hz의 trans형 olefinic proton이 관찰되었으며, <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 나타난 carbon peak들을 보면 기 보고된 phenyl propanoid의 일종인 p-hydroxy cinnamic acid로 추정하고 문헌치의 spectral data를 비교하여 일치함을 확인하였다.<sup>24-26)</sup>

Compound IV는 백색의 침상 결정으로 mp는 149~151°C이며, Molish test에서 positive이고, IR spectrum에서는 3440 cm<sup>-1</sup>에서 OH 흡수 band와

1120, 1060  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O의 흡수로 추정되는 band들이 관찰되었다. MS spectrum에서 molecular ion peak가  $m/z$  180에서 나타나며,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서는  $\delta$  3.52-3.74 에서 당 proton을 관찰하였다. 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서  $\delta$  63.05, 64.80, 70.20, 70.48, 70.91, 101.22의 전형적인 당에 해당하는 signal들이 관찰되었다. 이상의 spectral data 해석을 통해서 compound IV는 sorbose 로 동정하였다

Compound V는 백색 무정형 결정으로, Molish test에서 positive를 나타내며, IR spectrum을 보면 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH 흡수band와 1637  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O 흡수 band, 1540  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=C흡수, 1080  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O의 흡수로 추정되는 band들이 관찰되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서 sugar region에 해당하는 signal이  $\delta$  103.5, 76.89, 76.54, 73.40, 70.01, 61.08에서 관찰되어 이 당은  $\beta$ -glucopyranoside으로 추정하였다. H-1" [ $\delta$  4.11(d,  $J=7.8\text{Hz}$ )]과 H-2" [ $\delta$  2.94(dd,  $J=7.8\text{ Hz}, 8.44\text{ Hz}$ )]는 당의 coupling constant를 나타내며,  $\delta$  52.78은 nitrogen과 결합된 carbon의 존재를 예지 할 수 있으며,  $\delta$  173.80은 amide carbonyl기에 대응하는 signal을 시사한다.

$^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta$  1.20의 강한 signal과  $\delta$  0.82(6H, t,  $J=6.80\text{ Hz}$ )의 triplet은 한 개이상의 long aliphatic chain이 있음을 시사하며 aliphatic long chain으로부터 glycosphingolipid의 존재가 추정된다. 4,5 alkene bond가 큰 vicinal coupling constant( $J_{4,5}=15.1\text{ Hz}$ )와 C-6( $\delta$  31.78)의 chemical shift로부터 double bond가 trans형이라는 것을 뒷받침 해준다. 일반적으로 trans 이중결합의 다음 carbon signal은 chemical shift가  $\delta$  32~33에서 cis form의 경우는  $\delta$  27~28에서 나타나게 된다.<sup>27)</sup> C-7( $\delta$  27,7)과 C-10( $\delta$  26.1)의 carbon signal로 보아 8과 9는 동등한 자격의 olefinic proton들을 시사하며 alkene bond가 cis형임을 시사한다. Positive FAB-MS는  $m/z$  792 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>, 769 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> 및 752 [ $(\text{M}+\text{H})-\text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>의 peak들이 나타나며  $m/z$  589 [ $(\text{M}+\text{H}_2\text{O})-162$ ]<sup>+</sup>에서 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>로부터 하나의 hexose unit가 제거된 peak를 관찰 할 수 있다. 또 하나의 CH signal이  $\delta$  71.11에서 C-2'의 acyl moiety에 해당하는 peak가 관찰되고 기타 proton 및  $^{13}\text{C-NMR}$  signal들이 문헌치<sup>28-30)</sup>와 비교할 때 *Arisaema amurense*에서 분리한바 있는 cerebroside I과 대응하는 것으로 확인 되어 compound V의

구조는 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S,3R,4E,8Z)-2-[(2R)-hydroxyeicosanoly]amido]-4,8-octadecadiene-1,3-diol로 동정하였다.

Compound VI는 무정형 백색분말로 mp는 298~300°C이고, Liebermann-Burchard test와 Molish test에서 positive를 나타내며, IR spectrum에서 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH 흡수 band, 1640  $\text{cm}^{-1}$ 에 double bond의 흡수 band 및 1100~1000  $\text{cm}^{-1}$ 에 glycosidic C-O의 stretching vibration으로 인한 흡수 band가 나타난다. MS spectrum에서 molecular ion peak가 나타나지 않고 1 mol의 당이 떨어져나간 ion peak가  $m/z$  414에 나타나며 fragment ion peak가 compound I과 동일한  $m/z$  396, 381 및 255에 나타나고 있다.<sup>18-19)</sup>

$^1\text{H NMR}$  spectrum에서  $\delta$  0.67에서부터  $\delta$  1.00 사이에 methyl group과  $\delta$  3.83에서  $\delta$  4.60 사이에 당 proton과  $\delta$  5.01에 anomeric proton peak가 doublet으로 보이며  $\delta$  5.38에 olefinic proton이 나타나고 있다. 산 가수분해시에 생성되는 화합물을 compound I과의 mp, co-TLC, MS spectrum을 비교하여 비당부가 compound I임을 확인 하였으며, 당 부분은 D-glucose임을 표준당과 co-TLC하여 확인하였고 당의 결합방식은 anomeric proton의 coupling constant가 6.90 Hz로 나타나는 것으로 보아 1mol의 glucose가  $\beta$  glycosidic 결합을 하고 있음을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에 나타난 carbon peak들은 기 보고된  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside의 문헌치<sup>31)</sup>와 일치하였으므로 compound VI를  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확정하였다.

## 결 론

흑삼류 EtOH 추출물의 EtOAc 분획과 n-BuOH 분획으로부터 6종의 성분을 순수분리 하였다. 이들의 화학구조를 이화학적 실험 및 UV, IR, EI-MS, FAB-MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  등 spectral data 해석을 통해서  $\beta$ -sitosterol(I),  $\beta$ -sitosterol-3- $\beta$ -D-glucuronopyranoside(II), 3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid(III), sorbose(IV), 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S,3R,4E,8Z)-2-[(2R)-hydroxyeicosanoyl]amido]-4,8-octadecadiene-1,3-diol(V) 및  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside 임을 구명하였으며, cerebroside(V)와 phenylpropanoid(III)는 이 식물에서는 처음으로 보고되는 물질이다.

문 헌

- 1) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, p.69 (1985).
- 2) 도상학 : 한국산 약용식물 및 유독식물 도설, p. 19 (1982).
- 3) 육창수 : 한국 약품식물자원도감 진명출판사, p. 58 (1981).
- 4) 이창복 : 식물분류학, 향문사, p. 355 (1993).
- 5) 이영노 : 한국식물도감, 교학사, p. 1054 (1996.)
- 6) 김일혁 : 약품식물학 각론, 진명출판사, p. 476 (1980).
- 7) 이우철 : 원색한국식물도감, 아카데미서적, p. 448 (1996).
- 8) 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 : 완역중약대사전, 도서출판정담, 제5권, p. 2743 (1998).
- 9) 張淑沄 : 三稜化學成分的研究, 中國中藥雜誌, 第20卷 第8期 p. 486 (1995).
- 10) 장위동 : 中藥三稜化學成分的研究, 中國中藥雜誌, 第20卷 第6期 p. 356 (1995).
- 11) 장위동 : 中藥三稜中的新化合物三稜酸, 中草藥, 第26卷 第8期 p. 125 (1995).
- 12) 장위동 : 中藥三稜水溶性成分的研究, 中草藥, 第27卷 第11期 p. 643 (1996).
- 13) 장위동 : 中藥三稜黃酮糖成分的研究, 中國中藥雜誌, 第21卷 第9期 p. 550 (1996).
- 14) Shirota, O., Sekita, S., Satake, M., Ni, Y. and Weiyi, H. : Chemical constituents of chinese folk medicine "San Leng", *Sparganium stoloniferum*, *J. Nat. Prod.* **59**, 242 (1996).
- 15) Shirota, O., Sekita, S. and Satake, M. : Two phenylpropanoid glycosides from *Sparganium stoloniferum*, *Phytochem.* **44**, 695 (1997).
- 16) Miyaichi, Y., Matsuura, Y., Yamaji, S., Namba, T. and Tomimori, T. : Studies on the constituents and anatomical characteristics of the Sparganii Rhizoma Derived from *Sparganium stoloniferum* Buch.- Ham, *Natural Med.* **49**, 24 (1995).
- 17) Amoros, M. and Girre, R. L. : Structure of two antiviral triterpene saponins from *Anagallis arvensis*, *Phytochem.* **26**, 787(1987).
- 18) Kim, C. M. and Kang, S. S. : Isolation of  $\beta$ -pelto-boykinolic acid from *Rodgersia podophylla*, *Kor. J. Pharmacogn.* **17**, 195 (1986).
- 19) Morisaki, N. and Ikekawa, N. : Mass spectra of natural sterols, *有機合成化學會誌.* **31**, 573 (1973).
- 20) Hirakawa, T., Okawa, M., Kinjo, J. and Nohara, T. : A new oleanene glucuronide obtained from the aerial parts of *Melilotus officinalis*, *Chem. Pharm. Bull.* **48**, 286 (2000).
- 21) Garg, V. K. and Nes, W. R. : Cordisterol and other  $\Delta^5$ -sterols in the seeds of *Cucurbita maxima*, *Phytochem.* **23**, 2925 (1984).
- 22) Baek, S. H., Seo, W. J., Bae, K. H. and Jin, K. D. : Studies on the iridoid, triterpenoid and steroid components of *Commeline commnis*, *Yakhak Hoeji*, **34**, 64 (1990).
- 23) Nes, W. D., Norton, R. A. and Benson, M. : Carbon-13 NMR studies on sitosterol biosynthesized from [<sup>13</sup>C]mevalonates, *Phytochem.* **31**, 805 (1992).
- 24) 안병태, 오갑진, 박시경, 정순간, 조의한, 김재길, 노재섭, 이경숙: 꼬리조팝나무 잎의 페놀성 화합물, 생약학 회지, **27**, 178 (1996).
- 25) Yagi, A., Okamura, N., Haraguchi, Y., Noda, K. and Nishioka, I. : Studies on the constituents of Zizyphi Fructus. I. Structure of three new *p*-coumaroylates of aliphatic acid, *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 1798 (1978).
- 26) Konishi, T. and Shoji, J. : Studies on the constituents of *Boschniakia rossica* FEDTSCH. et FLEROV I. Isolation and structure of new phenylpropanoid glycosides, rossicasides B, C and D. *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 2807 (1981).
- 27) Stotheers, J. B. : *Carbon-13 NMR spectroscopy*, Academic Press, New York. (1972).
- 28) Julina, R., Herzig, T., Bernet, B. and Vasella, A. : Enantioselective synthesis of D-erythro-sphingosine and of ceramide, *Helv. Chim. Acta* **69**, 368 (1986).
- 29) Sarimentos, F., Schwarzmann, G. and Sandhoff, K. : Direct evidence by carbon-13 NMR spectroscopy for the erythro configuration of the sphingoid moiety in Gauchu cerebroside and other natural sphingolipids, *Eur. J. Biochem.* **146**, 59 (1985).
- 30) Jung, J. H., Lee, C. O., Kim, Y. C. and Kang, S. S. : New bioactive cerebroside from *Aarisaema amurense*, *J. Nat. Prod.* **59**, 319 (1996).
- 31) Iribarren, A. M. and Pomilio, A. B. : Constituents of *Bauhinia candicans*, *J. Nat. Prod.*, **46**, 752 (1983).