

저령(*Grifola umbellata*)균핵의 추출성분¹

이학주², 이경태³, 박영기⁴, 이민웅³

Chemical Constituents of the Sclerotia of *Grifola umbellata*¹

Hak-Ju Lee², Kyoung-Tae Lee³, Youngki Park⁴ and Min-Woong Lee³

요 약

저령의 균핵으로부터 3개의 알카로이드와 2개의 스테로이드 화합물을 분리하였다. 단리된 물질들은 NMR, MS 등의 기기분석에 의해 9- β -D-ribofuranosyladenine (adenosine)을 비롯하여 1- β -D-ribofuranosyluracil (uridine), 그리고 2, 4-pyrimidinedione (uracil)과 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one, ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol (ergosterol)으로 각각 동정하였다.

ABSTRACT

Three alkaloids and two steroids were isolated from the sclerotia of *Grifola umbellata*. Structures of the isolated compounds were determined as 9- β -D-ribofuranosyladenine (adenosine), 1- β -D-ribofuranosyluracil (uridine), 2, 4-pyrimidinedione (uracil), ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one and ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol (ergosterol) respectively on the basis of spectroscopic data and chemical correlations.

Keywords : *Grifola umbellata*, adenosine, uridine, uracil, ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one, ergosterol

1. 접수 2002년 5월 22일, Received on May 22, 2002

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

3. 동국대학교 응용생물학과 Dept. of Applied Biology Dongguk Univ., Seoul 100-715, Korea

4. 동국대학교 산림자원학과 Dept. of Forest Resouces Dongguk Univ., Seoul 100-715, Korea

서론

저령(*Grifola umbellata*)은 오리나무와 참나무림의 땅속에 생강모양의 균핵을 형성하면서 땅위로 자실체를 만드는 다년생의 식·약용 버섯으로 알려져 있다. 저령의 균핵은 뽕나무 버섯과 공생하고, 한국을 비롯한 동북아시아, 유럽 및 북미지역에 걸쳐 널리 분포하는 것으로 알려져 있다(Lee, 1988).

오래전부터 약용버섯들은 한방에서 널리 사용되어 왔고, 그 중에서 저령의 균핵은 이노, 신장염, 폐암, 항종양, 해열 등의 다양한 기능이 밝혀졌다(Yoo *et al.*, 1994; Sato *et al.*, 1984). 또한 영지, 상황 등의 약용버섯의 추출물에서 혈압조정, 정혈작용, 혈당저하, 면역증진 등의 기능들이 보고되고 있으며(Miyazaki *et al.*, 1978; Ueno *et al.*, 1980), 최근에는 버섯류에서 스테로이드류의 물질 구조 동정이나(Yaoita *et al.*, 1998, 1999), 저령의 균핵으로부터 여러 가지 스테로이드 및 테르페노이드 성분들의 의학적 검토와 화학성분들의 구조가 밝혀지고 있다(Ishida *et al.*, 1999; You *et al.*, 1994; Ohta *et al.*, 1996a, b).

본 연구는 버섯자원의 유효성분을 탐색하는 과정에서 저령의 균핵으로부터 단리 되어진 화합물들의 구조를 동정하였다.

재료 및 방법

2.1 공시재료

저령의 균핵은 1999년 5월 경동약령시장에서 구입하여 사용하였다.

2.2 추출 및 용매분획

저령 균핵 6 kg을 분쇄기로 분쇄한 후, 실온에서 95% 에탄올(ethanol, EtOH)에 72시간

침적시켜 추출하였으며, 이 조작을 3회 반복하여 실시하였다. 여기서 얻어진 EtOH 조추출물은 헥산(*n*-hexane), 디클로로메탄(dichloromethane, DCM), 에틸아세테이트(ethyl acetate, EtOAc) 및 부탄올(*n*-butanol)을 이용하여 순차 연속추출하여 분획하였다.

이중 부탄올 가용부(2.4 g)는 메탄올(methanol, MeOH)을 용출용매로 한 Sephadex LH-20 column (38.5×6.8 cm) 크로마토그래피를 이용하여 11 ml씩 용출시켜 190 개를 분취 하였다. 각 분취물은 박층크로마토그래피(TLC ; silica gel 60 F₂₅₄, 전개용매 ; acetone-EtOAc-H₂O = 10:10:1, v/v/v) 상에서 UV (254, 364 nm) 및 발색제인 50% H₂SO₄로 확인하여 6개의 분획물(Gb-1~Gb-6)로 나누었다.

2.3 기기분석

단리한 화합물의 질량(electron impact mass spectrometry; EI-MS) 스펙트럼은 JEOL JMS-600W, 핵자기공명(nuclear magnetic resonance; NMR) 스펙트럼은 한국기초과학지원연구원 서울분소의 Varian UI 500을 이용하여 측정하였다.

2.4 각 성분의 분리

2.4.1 화합물 I

위의 Gb-4 분획물(51.7 mg)은 MeOH-EtOH (1:1, v/v)을 용출용매로 한 Sephadex LH-20 column (59.2×3.2 cm) 크로마토그래피를 이용하여 7 ml씩 용출시켜 50개의 분취물을 얻었다. 이들 분취물은 TLC상에서 UV로 검색하여 3개의 분획물(Gb-4-1~Gb-4-3)로 나누었으며, 이중 Gb-4-2의 분획물로부터 백색분말의 화합물 I (40 mg)을 단리 하였다.

화합물 I 의 EI-MS *m/z* : 267 (M⁺), 237, 178, 164 (base ion), 136, 135, 108. 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). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) : 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 (^1H Detected Multiple Bond Connectivity) correlations : H-1' \rightarrow C-3/C-4/C-3'.

2.4.2 화합물 II

위의 Gb-2 분획물(480 mg)은 MeOH-EtOH (1:1, v/v)을 용출용매로 Sephadex LH-20으로 충전한 column (58.3 \times 3.0 cm) 크로마토그래피를 이용하여 7 ml씩 용출시켜 80개를 분취한 후, 4개의 분획물(Gb-2-1~Gb-2-4)로 나누었다. 다시 Gb-2-2의 분획물을 용출용매로서 EtOH을 사용한 Sephadex LH-20 column (57.6 \times 2.3 cm) 크로마토그래피를 이용하여 8 ml씩 40개를 용출시켜으며, UV로 검색하여 4개의 분획물(Gb-2-2-1~Gb-2-2-4)로 나누었다. 이 중 분획물 Gb-2-2-3 (42 mg)로부터 acetone-EtOAc-H₂O (10:10:1, v/v/v)를 전개용매로 한 preparative TLC (Kieselgel 60 F₂₅₄, 2 mm, Merck)를 이용하여 여과·정제하여 분말상의 화합물 II (33 mg)을 얻었다.

화합물 II의 EI-MS m/z : 244 (M^+), 226, 209, 195, 171, 155, 141, 133, 113 (base ion), 69. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) : δ 3.72 (1H, *dd*, $J = 3.0, 12.2$ Hz, H-5'), 3.82 (1H, *dd*, $J = 3.0, 12.2$ Hz, H-5'), 3.98 (1H, *m*, H-4'), 4.14 (1H, *t*, $J = 5.0$ Hz, H-3'), 4.17 (1H, *t*, $J = 5.0$ Hz, H-2'), 5.68 (1H, *d*, $J = 7.9$ Hz, H-4), 5.88 (1H, *d*, $J = 5.0$ Hz, H-1'), 7.92 (1H, *d*, $J = 7.9$ Hz, H-3). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) : δ 62.33 (*t*, C-5'), 71.27 (*d*, C-3'), 75.74 (*d*, C-2'), 86.22 (*d*, C-4'),

91.04 (*d*, C-1'), 102.86 (*d*, C-4), 142.26 (*s*, C-3), 154.88 (*s*, C-2), 169.56 (*s*, C-1). HMBC correlations : H-3 \rightarrow C-1/C-2/C-1', H-1' \rightarrow C-2/C-3/C-2', H-2' \rightarrow C-4', H-3' \rightarrow C-1'/C-4'/C-5', H-5' \rightarrow C-3'/C-4'.

2.4.3 화합물 III

위의 Gb-2-2-2 분획물(52 mg)은 acetone-EtOAc-H₂O (10:10:1, v/v/v)을 전개용매로 한 prep. TLC를 이용하여 전개시킨 후 여과·정제하여 분말상의 화합물 III (32 mg)을 분리 하였다. 화합물 III의 EI-MS m/z : 112 (M^+ , base ion), 69. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) : δ 5.55 (1H, *d*, $J = 7.0$ Hz, H-4), 7.44 (1H, *d*, $J = 7.0$ Hz, H-3). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) : δ 100.82 (*d*, C-4), 148.58 (*d*, C-3), 157.01 (*s*, C-2), 168.93 (*s*, C-1). HMBC correlations : H-4 \rightarrow C-1/C-3, H-3 \rightarrow C-1/C-2/C-4.

2.4.4 화합물 IV

위의 hexane 가용부는 benzene-EtOAc (70:1, v/v)를 용출용매로 silica gel column (62.5 \times 3.2 cm) 크로마토그래피를 이용하여 40 ml씩 용출시켜 150개로 분취하였으며, UV (365 nm)로 검색하여 3개의 분획물(Gh-1~Gh-3)로 나누었으며, 이 중 Gh-2 분획물로부터 분말상 화합물 IV (43 mg)를 분리 하였다.

화합물 IV의 EI-MS m/z : 392 (M^+), 375, 349, 293, 268 (base ion), 253, 214, 173, 69. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.80 (3H, *d*, $J = 6.7$ Hz, H₃-26), 0.82 (3H, *d*, $J = 6.7$ Hz, H₃-27), 0.90 (3H, *d*, $J = 6.7$ Hz, H₃-28), 0.93 (3H, *s*, H₃-18), 0.97 (3H, *s*, H₃-19), 1.03 (3H, *d*, $J = 6.7$ Hz, H₃-21), 1.23 (1H, *m*, H-17), 1.26 (1H, *m*, H-12), 1.45 (1H, *m*, H-24), 1.46 (1H, *m*, H-16), 1.59 (1H, *m*, H-11), 1.67 (1H, *m*, H-11), 1.77 (1H, *m*, H-16), 1.78 (1H, *m*, H-2), 1.83 (1H, *m*, H-25), 1.98 (1H, *m*, H-1), 2.08 (2H, *m*, H-9, 12),

2.12 (1H, *m*, H-20), 2.35 (2H, *m*, H-2, 15), 2.45 (1H, *m*, H-15), 2.51 (1H, *m*, H-1), 5.18 (1H, *dd*, *J* = 7.6, 15.2 Hz, H-22), 5.23 (1H, *dd*, *J* = 7.6, 15.2 Hz, H-23), 5.71 (1H, *s*, H-4), 6.01 (1H, *d*, *J* = 9.4 Hz, H-6), 6.58 (1H, *d*, *J* = 9.4 Hz, H-7). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ 16.64 (*q*, C-19), 17.62 (*q*, C-28), 18.94 (*q*, C-18), 18.96 (*t*, C-11), 19.65 (*q*, C-26), 19.97 (*q*, C-27), 21.21 (*q*, C-21), 25.36 (*t*, C-15), 27.70 (*t*, C-16), 33.07 (*d*, C-24), 34.10 (*t*, C-1), 34.12 (*t*, C-2), 35.57 (*t*, C-12), 36.75 (*s*, C-10), 39.27 (*d*, C-20), 42.86 (*d*, C-25), 43.98 (*s*, C-13), 44.31 (*d*, C-9), 55.68 (*d*, C-17), 122.96 (*d*, C-4), 124.40 (*d*, C-6), 124.44 (*s*, C-8), 132.52 (*d*, C-23), 134.03 (*d*, C-7), 134.99 (*d*, C-22), 156.11 (*s*, C-14), 164.44 (*s*, C-5), 199.57 (*s*, C-3). HMBC correlations : H-1→C-2/C-3/C-5/C-10, H-2→C-1/C-3/C-10, H-4→C-2/C-6/C-10, H-6→C-3/C-4/C-8/C-10, H-7→C-5/C-6/C-8/C-9, H-9→C-11/C-14, H-11→C-8/C-9/C-12/C-13, H-12→C-9/C-11/C-13/C-14/C-17, H-15→C-8/C-14/C-16, H-16→C-13/C-14, H-17→C-12/C-13/C-16/C-18/C-20/C-21/C-22, H-20→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, H₃-26→C-24/C-25/C-27, H₃-27→C-24/C-25/C-26, H₃-28→C-23/C-24/C-25.

2.4.5 화합물 V

위의 DCM 가용부는 여과하여 침전물(3.15 g)을 얻었으며, 이중 50 mg을 취하여 benzene-EtOAc-CHCl₃ (3:1:1, v/v/v)를 전개 용매로 한 prep. TLC에 전개시켜 분리·정제하여 백색분말의 화합물 V (13 mg)를 단리하였다.

화합물 V의 EI-MS *m/z* : 396 (M⁺, base ion), 376, 363, 337, 271, 251, 211, 159, 69.

¹H-NMR [500 MHz, (CD₃)₂CO] : δ 0.65 (3H, *s*, H₃-18), 0.83 (3H, *d*, *J* = 6.7 Hz, H₃-26), 0.84 (3H, *d*, *J* = 6.7 Hz, H₃-27), 0.91 (3H, *d*, *J* = 6.7 Hz, H₃-28), 0.93 (3H, *s*, H₃-19), 1.05 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz, H₃-21), 1.29 (3H, *m*, H-1, 12, 17), 1.33 (2H, *m*, H-15, 16), 1.47 (2H, *m*, H-2, 25), 1.64 (2H, *m*, H-11, 15), 1.73 (2H, *m*, H-11, 16), 1.75 (2H, *m*, H-1, 2), 1.83 (2H, *m*, H-14, 24), 1.92 (1H, *m*, H-9), 2.04 (1H, *m*, H-20), 2.07 (1H, *m*, H-12), 2.23 (1H, *m*, H-4), 2.38 (1H, *m*, H-4), 3.48 (1H, *m*, H-3), 5.22 (1H, *dd*, *J* = 7.6, 15.5 Hz, H-23), 5.27 (1H, *dd*, *J* = 7.6, 15.5 Hz, H-22), 5.36 (1H, *d*, *J* = 2.7 Hz, H-7), 5.51 (1H, *d*, *J* = 2.7 Hz, H-6). ¹³C-NMR [125 MHz, (CD₃)₂CO] : δ 12.36 (*q*, C-18), 16.63 (*q*, C-19), 18.06 (*q*, C-28), 19.95 (*q*, C-26), 20.30 (*q*, C-27), 21.54 (*q*, C-21), 21.74 (*t*, C-11), 23.67 (*t*, C-15), 29.03 (*t*, C-16), 32.87 (*t*, C-2), 33.83 (*d*, C-25), 37.82 (*s*, C-10), 39.26 (*t*, C-1), 39.89 (*t*, C-12), 41.32 (*d*, C-20), 41.78 (*t*, C-4), 43.53 (*s*, C-13), 43.73 (*d*, C-24), 47.15 (*d*, C-9), 55.23 (*d*, C-14), 56.51 (*d*, C-17), 70.27 (*d*, C-3), 117.40 (*d*, C-7), 119.94 (*d*, C-6), 132.71 (*d*, C-23), 136.60 (*d*, C-22), 141.33 (*s*, C-5), 141.61 (*s*, C-8). 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, 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-21/C-26/C-28, 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.

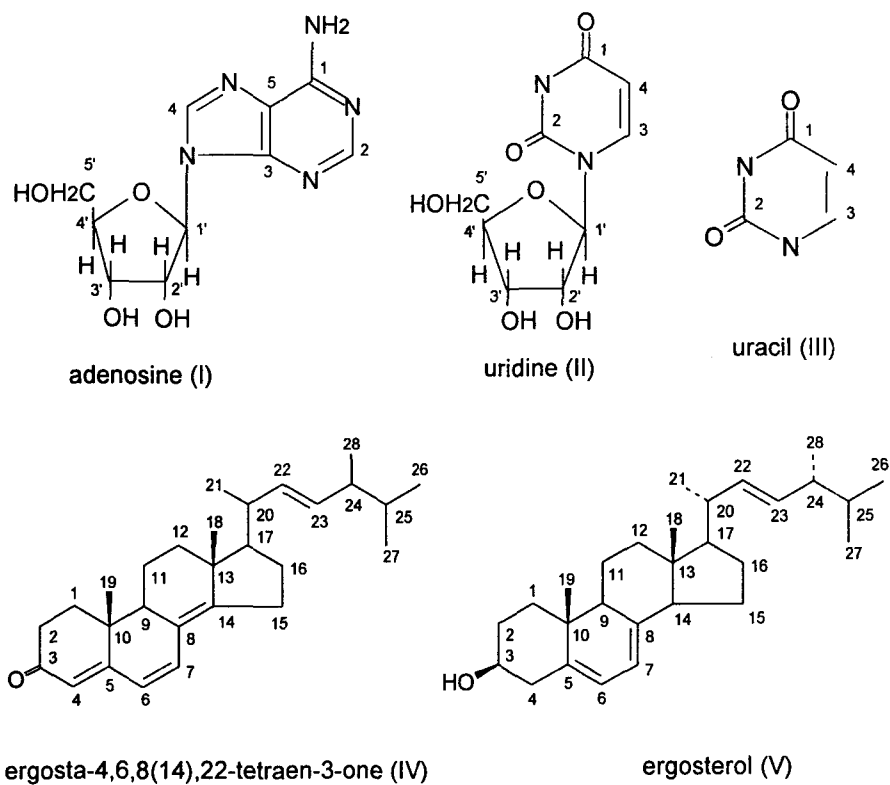


Fig. 1. Compounds isolated from the sclerotia of *Grifola umbellata*.

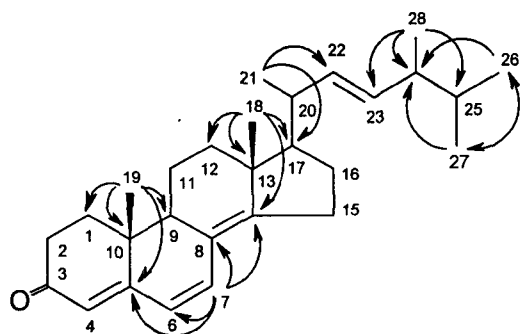


Fig. 2. HMBC correlations for compound.

결과 및 고찰

3.1 화합물 I

저령 균핵의 부탄을 가용부의 주요성분의 하나로 여겨지는 화합물 I은 백색분말로 단리되어 졌으며, 화합물 I의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온 peak (M^+)로 m/z 267을 나타냈으며, 주요이온 peak로서는 m/z 237, 178, 164, 136, 135 등이며, 이중 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 I의 aglycone인 adenine 부분구조의 H-2, H-4에 각각 귀속하였으며, δ 5.95 (1H, *d*, $J = 6.8$ Hz, H-2)의 doublet의 시그날은 ribofuranose 부분구조에 기인하는 아노머 proton 인 H-1'에 귀속하였다.

DEPT(45°, 90°, 135°)법에 의한 화합물 I의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 10개의 시그날이 나타나 있으며, 이중 메틸렌(methylene) 탄소가 1개, 메친(methine) 탄소가 6개 그리고 quaternary 탄소가 2개 있음을 알 수 있었다. 이중 δ 157.61, δ 150.01의 시그날은 C-1 및 C-3의 탄소에, 그 외의 δ 63.47은 당 부분구조에서 기인하는 C-5'의 methylene 탄소에 각각 귀속하였다. 그리고 화합물 I의 HMBC 스펙트럼에서는 ribofuranosyl 에서 유래하는 H-1'의 아노머 proton과 adenine 부분구조의 C-3, C-4의 탄소와의 교차 peak의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 분석결과, 화합물 I은 9- β -D-ribofuranosyladenine, 즉 adenosine으로 동정하였다(Fig. 1).

3.2 화합물 II

화합물 II의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온 peak (M^+)로 m/z 244를 나타냈다. 1H -NMR 스펙트럼의 δ 5.68 (1H, *d*, $J = 7.9$

Hz, H-4), δ 7.92 (1H, *d*, $J = 7.9$ Hz, H-3)의 2개의 doublet 시그날은 그 결합정수 ($J = 7.9$ Hz)로부터 *ortho* 관계에 기인하는 것으로 uracil 부분구조의 H-4, H-3의 proton에 귀속하였으며, 또한 고자장측의 δ 3.72 (1H, *dd*, $J = 3.0, 12.2$ Hz, H-5'), δ 3.80 (1H, *dd*, $J = 3.0, 12.2$ Hz, H-5')의 2H에 해당하는 2개의 double doublet 시그날은 ribofuranose 부분구조의 H-5'위의 methylene proton에 기인한다.

화합물 II의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 δ 154.88과 δ 169.56의 시그날은 ketone기에 유래하는 것으로 C-2, C-1의 quaternary 탄소에 귀속하였다. 그리고 화합물 II의 HMBC 스펙트럼에서는 아노머 proton인 H-1'와 C-3, C-2 및 C-2'탄소와의 교차 peak의 존재를 확인함으로써 ribofuranose의 결합위치를 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과, 화합물 II는 1- β -D-ribofuranosyluracil 인 uridine으로 동정하였다(Fig. 1).

아데노신과 우리딘은 생체 반응에서 NAD, NADP의 원료로 사용되어 필수적인 성분으로, 이들은 주로 생체신호전달, ATP 합성, 생체 에너지 대사과정에서 필수적으로 작용하고 있는 것으로 알려져 있다(Murray *et al.*, 1996).

3.3 화합물 III

화합물 III의 EI-MS에서는 분자이온 peak (M^+)가 m/z 112를 나타냈다. 1H -NMR 스펙트럼에서는 δ 5.55 (1H, *d*, $J = 7.0$ Hz, H-4), δ 7.44 (1H, *d*, $J = 7.0$ Hz, H-3)의 2H에 해당하는 2개의 doublet의 시그날은 *ortho* 결합에 기인하는 것으로 H-4 및 H-3의 proton에 귀속하였는데, 이는 화합물 III의 1H - 1H COSY 스펙트럼에서의 상관 peak의 존재로부터도 확인되었다. 또한 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 methine 및 quaternary 탄소에 기인하는 4개의 탄소 시그날만이 나타나 있으며, 이중 δ

157.01과 δ 168.93의 시그널은 C-2 및 C-1의 탄소에 각각 귀속하였다. 그리고 화합물 III의 HMBC 스펙트럼에서는 H-3의 proton과 C-1, C-2 및 C-4의 탄소와의 교차 peak를 보여주고 있다. 이상의 결과, 화합물 III은 2,4-pyrimidinedione, 즉 uracil로 동정하였다(Fig. 1).

3.4 화합물 IV

화합물 IV의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온(M^+)로 m/z 392를 나타냈으며, 1H -NMR 스펙트럼의 적분곡선 강도로부터 40개의 proton이 존재함을 알 수 있었으며, 이중 δ 0.93 (3H, s, H₃-18), 0.97 (3H, s, H₃-19)의 2개의 singlet는 tertiary methyl기에 유래하며, δ 0.80 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H₃-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H₃-27), 0.90 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H₃-28) 및 δ 1.03 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H₃-21)의 12H에 상당하는 4개의 doublet의 시그널은 secondary methyl기에 기인하는 것으로 H₃-26, H₃-27, H₃-28 및 H₃-21에 각각 귀속하였는데, 이는 화합물 IV가 ergostane-type 골격의 스테로이드 화합물임을 시사하고 있다. 또한, δ 5.18 (1H, dd, $J = 7.6, 15.2$ Hz, H-22), δ 5.23 (1H, dd, $J = 7.6, 15.2$ Hz, H-23)의 2H에 상당하는 double doublet의 시그널은 스테로이드 측쇄 부분구조의 H-22 및 H-23의 methine proton에 기인하며, δ 6.01 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), δ 6.58 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-7)의 2개의 doublet 및 δ 5.71 (1H, s, H-4)의 1H에 해당하는 singlet는 methine proton인 H-6, H-7 및 H-4위에 각각 귀속하였다.

화합물 IV의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 28개의 탄소 시그널이 나타났고, methyl 및 methylene이 각각 6개, methine 탄소에서 유래하는 시그널이 9개, 그리고 tertiary 탄소가 6개 존재함을 확인할 수 있었다. 이중 저자장측의 δ 122.96, 124.40, 122.40의 시그널은 C-4,

C-6 및 C-7의 olefine 탄소에 각각 귀속하였으며, 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-17 그리고 H-28과 C-23, C-24 및 C-25위와의 교차 peak의 존재를 확인할 수 있었다(Fig. 2). 이상의 결과, 화합물 IV는 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one으로 동정하였다(Fig. 1).

이 화합물은 Abe 등(1981)이 보고한 물질로 다른 버섯류에서는 아직 확인되지 않고 있어 저령에 존재하는 특징적인 물질로 생각되어졌다(Ohnuma *et al.*, 2000; Ohta *et al.*, 1996a; Yaoita *et al.*, 1998, 1999; Yokoyama *et al.*, 1975).

3.5 화합물 V

화합물 V의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온 peak (M^+)로 m/z 396을 나타냈다. 1H -NMR 스펙트럼에서는 δ 0.2~2.5사이에 나타난 시그널들은 스테로이드 구조의 화합물에서 유래하는 시그널로 δ 0.31, δ 0.58의 6H에 상당하는 2개의 singlet는 methyl기에 기인하는 것으로 H-18 및 H-19에, 그리고 δ 0.53, δ 0.63에서도 4개의 methyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 그리고 δ 4.99의 시그널은 methine proton에 기인하는 것으로 H-6에 귀속하였다. 또한 화합물 I의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 28개의 시그널이 나타났고, methyl기가 6개, methylene이 7개, methine 탄소가 11개, 이외에 quaternary 탄소가 4개 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 고자장측의 δ 12.02, 12.21, 19.07, 19.26, 19.46 및 δ 20.01의 시그널은 methyl기에서 유래하는 것으로 C-19, C-18, C-21, C-27, C-29, 그리고 C-26의 탄소에 각각 귀속하였으며, δ 121.92는 C-6의 methine 탄소에 귀속하였다.

또한 HMBC 스펙트럼에서 H-19의 proton

과 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 확인 할 수 있었다. 이상의 결과, 화합물 V는 ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol인 ergosterol로 동정하였다(Fig. 1).

이 물질은 Lu 등(1985)이 저령에서 이미 보고하였고, 일반 버섯류에서도 존재하는 것으로 알려져 있다(Ohta *et al.*, 1996a).

결 론

저령의 균핵으로부터 3개의 알카로이드와 2개의 스테로이드 화합물을 분리하였다. 단리된 물질들은 NMR, MS 등의 기기분석에 의해 9- β -D-ribofuranosyladenine (adenosine)을 비롯하여 1- β -D-ribofuranosyluracil (uridine), 그리고 2, 4-pyrimidinedione (uracil)과 ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one, ergosta-5, 7, 22-triene-3 β -ol (ergosterol)으로 각각 동정하였다.

참고문헌

- Blunt, J. W, and J. B. Stothers, 1977. ¹³C NMR Spectra of Steroids-A Survey and Commentary. *Organic Magnetic Resonance* 9(8): 439-464.
- Ishida, H., Inaoka, Y., Nozawa, A., Shibatani, J. I., Fukushima, M. and Tsuji, K. 1999. Studies of active substances in herbs used for hair treatment. IV. The structure of the hair regrowth substance, Polyporusterone A, from *Polyporus umbellatus* F. *Chem. Pharm. Bull.* 47(11): 1626-1628.
- Lee, J. Y. 1988. Coloured Korean Mushroom. Academic Press. Korea. 365pp.
- Miyazaki, T., Oikawa, N., Yamada, H. and Yadomae, T. 1978. Structural examination of antitumor, water-soluble glucans from *Grifora umbellata* by use of four types glucanase. *Carbohydrate Research* 65: 235-243.
- Murray, R. K., Granner, D. K., Mayes P. A. and Rodwell, V. W. 1996. *Harper's Biochemistry.* 24th. Printice-Hall International, Inc. 868pp.
- Natori, S., Yokoyama, A. and Aoshima, K. 1973. Distribution of tetracyclic triterpenoids of lanostane group in pore fungi(Basidiomycetes). *Nobel Symposium* 25: 173-178.
- Ohta, K., Yaoita, Y., Matsuda, N. and Kikuchi, M. 1996a. Sterol constituents from the sclerotium of *Polyporus umbellatus* fries. *Natural Medicines* 50(2): 179-181.
- Ohta, K., Yaoita, Y., and Kikuchi, M. 1996b. Sterols from sclerotium of *Polyporus umbellatus* Fries. *Natural Medicines* 50(5): 366.
- Silverstein R. M., G. Clayton Bassler and Terence C. Morrill. 1991. Spectrometric identification of organic compounds. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc, USA. 482pp.
- Ueno, Y., Abe, M., Yamauchi, R. and Kato, K. 1980. Structural analysis of the alkali-soluble polysaccharide from the sclerotia of *Grifola umbellata* pilat. *Carbohydrate Research* 87: 257-264.
- Yokoyama, A., Natori, S. and Aoshima K. 1975. Distribution of tetracyclic triterpenoids of lanostane group and sterols in the higher fungi especially of

- the Polyporaceae and related families. *Phytochemistry* 14: 487-497.
12. Yaoita, Y., Amemiya, K., Ohnuma, H., Furumura, K., Masaki, A., Matsuki, T. and Kikuchi, M. 1998. Sterol Constituents from five edible mushrooms. *Chem. Pharm. Bull.* 46(6): 944-950.
13. Yaoita, Y., Endo, M., Tani, Y., Machida, K., Amemiya, K., Furumura, K. and Kikuchi, M. 1999. Sterol constituents from seven mushrooms. *Chem. Pharm. Bull.* 47(6): 847-851.
14. You, J. S., Hau, D. M., Chen, K. T. and Huang, H. F. 1994 Combined effects of Chuling extract and mitomycin C on experimental liver cancer. *Amer. J. Chinese Medicine* 22(1): 19-28.
15. 水野 卓, 川合正允. 1992.キノコの化学・生化学. 學會センター. 372pp.