

원추리 지하부의 성분 연구

김주선 · 강삼식* · 손건호¹ · 장현욱² · 김현표³ · 배기환⁴
서울대학교 천연물과학연구소, ¹안동대학교 식품영양학과, ²영남대학교 약학대학,
³강원대학교 약학대학, ⁴충남대학교 약학대학

Constituents from the Roots of *Hemerocallis fulva*

Ju Sun Kim, Sam Sik Kang*, Kun Ho Son¹, Hyeun Wook Chang²,
Hyun Pyo Kim³ and KiHwan Bae⁴

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea,
¹Department of Food and Nutrition, Andong National University, Andong 760-749, Korea,
²College of Pharmacy, Yeongnam University, Kyongsan 712-749, Korea,
³College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-749, Korea and
⁴College of Pharmacy, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

Abstract – Besides chrysophanol and friedelin, mixtures of *n*-hydrocarbons [pentacosane (72.6%), heptacosane (14.6%), tetracosane (5.8%), nonacosane (4.1%) and hexacosane (2.9%)], *n*-hydrocarbon alcohols [octacosanol (70.5%) and hexacosanol (29.5%)], 1-monoacyl glycerols [acyl part; behenic acid (43.5%), lignoceric acid (32.4%), cerotic acid (9.3%), tricosanoic acid (8.9%), pentacosanoic acid (2.6%), octacosanoic acid (2.3%), heneicosanoic acid (1.0%)], wax esters [behenic acid (56.3%), lignoceric acid (23.0%), cerotic acid (19.8%), tricosanoic acid (4.6%), octacosanoic acid (4.0%), pentacosanoic acid (1.7%), triacontanoic acid (0.6%)/ octacosanol (33.7%), hexacosanol (21.0%), tetracosanol (15.6%), triacontanol (10.5%), docosanol (6.0%), tricosanol (6.0%), heptacosanol (4.2%), nonacosanol (3.0%)] and sterols [β -sitosterol (73.2%), stigmasterol (14.6%), campesterol (12.2%)] were isolated from the roots of *Hemerocallis fulva*. The acid : alcohol combinations of the major wax esters were C₄₈: 22 : 26, 24 : 24, C₄₆: 22 : 24, and C₄₄: 22 : 22. This is the first report of 1-monoacyl glycerols and friedelin from this plant. All isolates were identified on the basis of spectral data and chemical reactions.

Key words – *Hemerocallis fulva*, Liliaceae, aliphatic compounds, monoacyl glycerol, triterpenoid, sterol, friedelin, anthraquinone, chrysophanol.

원추리(*Hemerocallis fulva* L., Liliaceae)는 우리나라 전국 산야에 자생하는 다년생 초본으로 봄철에 어린 순을 나물로 하며, 뿌리는 환초근(萱草根, *Hemerocallis Radix*)이라 하여 이뇨, 지혈, 소염, 결석, 간질환 등에 쓰이는 생약제이다.¹⁻⁴ 원추리 잎에 수종의 지방족 화합물성분(*n*-alkanols, *n*-alkanals, fatty acids, waxes)이 함유되어 있음이 보고되었으며,⁵ 지상부로부터 수종의 2,5-dihydrofuryl- γ -lactam 유도체들^{6,7}과, saponin 성분들⁸이 분리 보고되었다. 이 식물의 지하부로부터 수종의 지방족화합물, β -sitosterol 및 anthraquinone 화합물 등이 보고되어 있으며, 이 중 anthraquinone 및 sterol 성분들은 항균작용이 있음이 보고되었다.⁹ 또한 원추리뿌리의 50% EtOH 엑스로부터 얻은 BuOH 분획물이 진

정작용도 있음이 밝혀졌고,¹⁰ 어린 식물의 지상부로부터 얻은 EtOH 엑스가 HL60 세포의 분화를 유도함도 밝혀졌으나¹¹ 이들의 유효성분들에 관하여서는 알려지지 않았다. 우리나라 전역에 자생하고 있는 자생식물의 하나인 원추리로부터 새로운 식품의약품의 개발 가능성을 검토하고자 본 연구에 착수하여 원추리 지하부로부터 분리한 화합물들의 구조를 확인하였으므로 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 2000년 10월과 2001년 5월 덕유산에서 채집한 원추리 지하부를 음건한 후 세절하여 실험재료로 사용하였다.

기기 및 시약 – 용점은 Mitamura-Riken의 미량용점측정

*교신저자(E-mail) : sskang@snu.ac.kr

기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR은 JASCO의 FT/IR-5300을 사용하여 KBr법으로 측정하였다. NMR은 Varian의 Gemini 2000(300 MHz)과 Bruker의 AMX 500(500 MHz), EI Mass spectrum은 VG70-VSEQ mass spectrometer(VG Analytical, UK), GC-MS spectrum은 HP 5890 SERIES II plus/HP 5989B를 사용하여 측정하였다. Column용 silica gel은 Kieselgel 60(Merck)을 사용하였고, TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck)를 사용하였다. GC는 HP 5890 SERIES II plus를 사용하여 분석하였다. GC 조건은 다음과 같다. HP-5 capillary column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), oven temp. 240°C(2.0 min) → 280°C(20 min) (rate : 5°C/min), carrier gas : He (3.0 ml/min), FID detector. 발색시약은 10% H₂SO₄와 I₂ 증기를 사용하였다. 추출, 분획 및 column chromatography용 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였고 나머지 시약은 1급 시약을 정제해서 사용하거나 특급 시약을 사용하였다.

추출 및 분획 - 음건한 후 세절한 원추리 지하부 7.8 kg을 MeOH(70 l)로 추출하여 MeOH 엑스(1,384.3 g)를 얻고 이 엑스를 hexane, EtOAc, BuOH로 순차적으로 분획하여 hexane 분획 58.0 g, EtOAc 분획 54.4 g, BuOH 분획 154.4 g 및 H₂O 분획 1,115.0 g을 각각 얻었다.

화합물의 분리 - Hexane 분획(58.0 g)을 silica gel(Merck 7734) column에 걸고 hexane, hexane-CH₂Cl₂=1 : 1, CH₂Cl₂과 CH₂Cl₂-MeOH을 기울기용리시켜 22개의 소분획을 얻었으며, 이들로부터 재결정을 반복하여 6종의 화합물(1~3 및 5~7)을 분리하였다. 다음 EtOAc 분획(14.9 g)을 silica gel(Merck 7734) column에 걸고 CH₂Cl₂-MeOH-H₂O=8 : 2 : 0.2의 혼합용매로 chromatography를 실시하여 12개의 소분획을 얻었다. 이들 가운데 소분획 E01(2.2 g)과 E02(2.3 g)에 대하여 hexane 및 hexane-EtOAc로 기울기 용리시켜 silica gel(Merck 7729) column chromatography를 반복 실시하여 각각 20개씩의 소분획을 얻었다. 이 가운데 E01로부터 4종의 화합물 2~5를, E02로부터는 화합물 3~5를 각각 분리하였다.

화합물 1 - 소분획 H01로부터 hexane으로 재결정을 반복하여 백색분말의 화합물 1(863 mg)을 얻었다. mp 47~50°C; IR, ν_{\max} 2957, 2918, 2857 (aliphatic C-H), 1464, 1377 (CH₃), 729, 720 [(CH₂)_n] cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.88 (t-like, CH₃), 1.25 [br s, (CH₂)_n]; GC/MS, t_R 3.43: m/z 338 [M⁺] (tetracosane, C₂₄H₅₀, 5.8%), t_R 4.19: m/z 352 [M⁺] (pentacosane, C₂₅H₅₂, 72.6%), t_R 4.98: m/z 366 [M⁺] (hexacosane, C₂₆H₅₄, 2.9%), t_R 5.90: m/z 380 [M⁺] (heptacosane, C₂₇H₅₆, 14.6%), t_R 7.93: m/z 408 [M⁺] (nonacosane, C₂₉H₆₀, 4.1%).

화합물 2 - 소분획 E0102와 H03으로부터 hexane으로 재결정을 반복하여 백색분말의 화합물 2(196 mg)를 얻었다. mp 75~76°C; IR, ν_{\max} 2957, 2919, 2851 (aliphatic C-H), 1736 (C=O), 1474, 1464 (CH₂, CH₃), 1377 (CH₃), 1177 (C-O), 729, 720 [(CH₂)_n] cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.88 (6H, t-like, CH₃ × 2), 1.25 [br s, (CH₂)_n], 1.61 (4H, m, (CH₂CH₂COOCH₂CH₂)), 2.29 (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH₂COOCH₂), 4.05 (2H, t, $J=6.9$ Hz, CH₂COOCH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ : 14.1 (CH₃), 22.7~64.4 [(CH₂)_n], 174.0 (C=O).

화합물 2의 알칼리분해 - 화합물 2(13 mg)를 10% 알콜성 KOH 25 ml을 가하여 4시간동안 환류시킨 후 감압농축하여 증류수로 희석시켜 ethyl ether로 추출하여 Na₂SO₄로 탈수후 농축하여 long-chain alcohol 분획을 얻어 GC/MS를 실시하였다. 수층은 c-HCl로 산성화하여 ethyl ether로 추출한 후 Na₂SO₄로 탈수하여 이를 CH₂N₂로 methylation시켜 얻은 지방산 methyl ester에 대하여 GC/MS를 실시하였다. Long-chain alcohol의 GC/MS; t_R 3.99: m/z 308 [M-H₂O]⁺ [docosanol, CH₃(CH₂)₂₀CH₂OH, 6.0%], t_R 4.81: m/z 322 [M-H₂O]⁺ [tricosanol, CH₃(CH₂)₂₁CH₂OH, 6.0%], t_R 5.72: m/z 336 [M-H₂O]⁺ [tetracosanol, CH₃(CH₂)₂₂CH₂OH, 15.6%], t_R 7.77: m/z 364 [M-H₂O]⁺ [hexacosanol, CH₃(CH₂)₂₄CH₂OH, 21.0%], t_R 8.85: m/z 378 [M-H₂O]⁺ [heptacosanol, CH₃(CH₂)₂₅CH₂OH, 4.2%], t_R 9.99: m/z 392 [M-H₂O]⁺ [octacosanol, CH₃(CH₂)₂₆CH₂OH, 33.7%], t_R 11.20: m/z 406 [M-H₂O]⁺ [nonacosanol, CH₃(CH₂)₂₇CH₂OH, 3.0%], t_R 12.68: m/z 420 [M-H₂O]⁺ [triacontanol, CH₃(CH₂)₂₈CH₂OH, 438, 10.5%]. 지방산 methyl ester의 GC/MS; t_R 4.26 : m/z 354 [M⁺] [methyl docosanoate (methyl behenate), C₂₁H₄₃COOCH₃, 56.3%], t_R 5.11 : m/z 368 [M⁺] [methyl tricosanoate, C₂₂H₄₅COOCH₃, 4.6%], t_R 6.05: m/z 382 [M⁺] [methyl tetracosanoate (methyl lignocerate), C₂₃H₄₇COOCH₃, 23.0%], t_R 7.05 : m/z 396 [M⁺] [methyl pentacosanoate, C₂₄H₄₉COOCH₃, 1.7%], t_R 8.11 : m/z 410 [M⁺] [methyl hexacosanoate (methyl cerotate), C₂₅H₅₁COOCH₃, 19.8%], t_R 10.32 : m/z 438 [M⁺] [methyl octacosanoate, C₂₇H₅₅COOCH₃, 4.0%], t_R 13.15 : m/z 466 [M⁺] [methyl triacontanoate, C₂₉H₅₉COOCH₃, 0.6%].

화합물 3 - 소분획 E0107, E0206, H09로부터 hexane-CH₂Cl₂ 혼합용매로 재결정을 반복하여 백색분말의 화합물 3(96 mg)을 얻었다. mp 80~81°C; IR, ν_{\max} 3424 (OH), 2918, 2849 (aliphatic C-H), 1473, 1462 (CH₂, CH₃), 1062 (C-O), 729, 720 [(CH₂)_n] cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.88 (3H, t-like, CH₃), 1.25 [br s, (CH₂)_n], 1.56

(2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64 (2H, t, $J=6.6$ Hz, CH_2OH); GC/MS, t_R 7.96: m/z 364 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$] [hexacosanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$, 29.5%], t_R 10.19: m/z 392 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$] [octacosanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{OH}$, 70.5%].

화합물 4 – 소분획 E0108, E0209, H13으로부터 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합용매로 재결정을 반복하여 백색침상의 화합물 4(826 mg)을 얻었다. mp 138~139°C; IR, ν_{\max} 3431 (OH), 2959, 2936, 2868 (C-H), 1638 (C=C), 1466 (CH_2), 1379 (CH_3), 1057 (C-O), 959 (trans double bond), 839, 801 (trisubstituted double bond) cm^{-1} ; GC/MS, t_R 13.28: m/z 414 [M^+] (β -sitosterol, 73.2%), t_R 12.29: m/z 412 [M^+] (stigmasterol, 14.6%), t_R 11.82: m/z 400 [M^+] (campesterol, 12.2%).

화합물 5 – 소분획 E0115와 E0214로부터 EtOAc로 재결정을 반복하여 미백색 분말의 화합물 5(22 mg)을 얻었다. mp 84~85°C; IR, ν_{\max} 3393 (OH), 2918, 2851 (aliphatic C-H), 1732 (C=O), 1469, 1178, 1103, 1047 (C-O), 802, 721 [$(\text{CH}_2)_n$] cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 300 MHz) δ : 0.85 (3H, t-like, CH_3), 1.29 [s, $(\text{CH}_2)_n$], 1.63 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.35 (2H, t, $J=7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 4.13 (2H, d, $J=5.4$ Hz, H-3), 4.45 (1H, m, H-2), 4.65 (1H, dd, $J=11.1$, 6.3 Hz, H-1a), 4.73 (1H, dd, $J=11.1$, 4.8 Hz, H-1b); $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 75.5 MHz) δ : 14.3 (CH_3), 22.9, 25.3, 29.4~30.0 [$(\text{CH}_2)_n$], 32.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 34.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 64.3 (C-3), 66.8 (C-1), 71.0 (C-2), 173.7 (C=O).

화합물 5의 산기수분해¹²⁾ – 화합물 5(3 mg)에 82% 수용성 MeOH 용액으로 조제한 0.9N-HCl 용액 10 ml를 가하여 18시간 환류시킨 후 냉각하여 *n*-hexane으로 추출하였다. Na_2SO_4 로 탈수시켜 여과한 후 농축하여 얻어진 지방산 methyl ester에 대하여 GC/MS를 실시하였다. GC/MS, t_R 3.64: m/z 340 [M^+] [methyl heneicosanoate, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{COOCH}_3$, 1.0%], t_R 4.45: m/z 354 [M^+] [methyl docosanoate (methyl behenate), $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOCH}_3$, 43.5%], t_R 5.28: m/z 368 [M^+] [methyl tricosanoate, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{COOCH}_3$, 8.9%], t_R 6.26: m/z 382 [M^+] [methyl tetracosanoate (methyl lignocerate), $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOCH}_3$, 32.4%], t_R 7.23: m/z 396 [M^+] [methyl pentacosanoate, $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{COOCH}_3$, 2.6%], t_R 8.31: m/z 410 [M^+] [methyl hexacosanoate (methyl cerotate), $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOCH}_3$, 9.3%], t_R 10.53: m/z 438 [M^+] [methyl octacosanoate, $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{COOCH}_3$, 2.3%].

화합물 6 – 소분획 H06으로부터 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합용매로 재결정을 반복하여 적색 판상의 화합물 6(12 mg)을 얻었다. mp 194~195°C; IR, ν_{\max} 3436 (OH), 2920, 2852

(CH), 1676 (free C=O), 1628 (chelated C=O), 1562, 1475, 1460 (aromatic C=C), 1375 (CH_3), 1271 (aromatic C-O), 1161 (phenolic OH) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.47 (3H, t, $J=0.6$ Hz, CH_3), 7.11 (1H, dd, $J=0.9$, 1.8 Hz, H-2), 7.29 (1H, dd, $J=1.2$, 8.4 Hz, H-7), 7.66 (1H, dd, $J=0.6$, 1.5 Hz, H-4), 7.67 (1H, t, $J=8.1$ Hz, H-6), 7.83 (1H, dd, $J=1.2$, 7.5 Hz, H-5), 12.02 (OH), 12.13 (OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ : 162.72 (C-1), 124.36 (C-2), 149.34 (C-3), 121.36 (C-4), 119.93 (C-5), 136.95 (C-6), 124.56 (C-7), 162.42 (C-8), 192.55 (C-9), 182.01 (C-10), 133.28 (C-11), 115.88 (C-12), 113.74 (C-13), 133.65 (C-14), 22.27 (CH_3); EI-MS m/z (rel. int., %) 254 [M^+](100), 239 [$\text{M}-\text{CH}_3$]⁺(11), 237 [$\text{M}-\text{OH}$]⁺(15), 226 [$\text{M}-\text{CO}$]⁺(42), 225 [$\text{M}-\text{CO}-\text{H}$]⁺(19), 198 [$\text{M}-2\text{CO}$]⁺(22), 197 [$\text{M}-2\text{CO}-\text{H}$]⁺(28), 152 [$\text{M}-102$]⁺(22), 151 [$\text{M}-103$]⁺(13).

화합물 7 – 소분획 H08로부터 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합용매로 재결정을 반복하여 백색침상의 화합물 7(20 mg)을 얻었다. mp 261~263°C; IR, ν_{\max} 1717 (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.72 (24- CH_3), 0.87 (25- CH_3), 0.89 (23- CH_3), 0.95 (30- CH_3), 1.00 (29- CH_3), 1.01 (26- CH_3), 1.05 (27- CH_3), 1.18 (28- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ : 22.28 (C-1), 41.53 (C-2), 213.27 (C-3), 58.21 (C-4), 42.14 (C-5), 41.27 (C-6), 18.22 (C-7), 53.09 (C-8), 37.43 (C-9), 59.45 (C-10), 35.61 (C-11), 30.49 (C-12), 39.68 (C-13), 38.28 (C-14), 32.75 (C-15), 35.99 (C-16), 29.99 (C-17), 42.76 (C-18), 35.33 (C-19), 28.16 (C-20), 32.40 (C-21), 39.24 (C-22), 6.83 (C-23), 14.65 (C-24), 17.94 (C-25), 20.25 (C-26), 18.66 (C-27), 32.08 (C-28), 31.77 (C-29), 35.02 (C-30); EI-MS m/z 426 (M^+), 411, 341, 302, 273, 205, 163, 123, 95, 69.

결과 및 고찰

원추리 지하부로부터 얻은 MeOH 엑스를 분획하고 이들 분획중 hexane 및 EtOAc 분획에 대하여 silica gel column chromatography를 반복 실시하여 7종의 화합물들을 얻었다. 이 중 화합물 1, 2, 3 및 5의 분광학적 특성을 보면 이들 화합물들이 long chain CH_2 로 구성된 화합물들임을 쉽게 추정할 수 있었다. 즉 IR spectrum에서 729~720 cm^{-1} 에서 long chain $(\text{CH}_2)_n$ 의 rocking에 의한 특징적인 흡수 band가 나타나며, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.88 부근에서 CH_3 의 signal이 triplet 모양으로 나타나고, δ 1.25 부근에서 $(\text{CH}_2)_n$ 의 broad singlet signal이 나타나는 것으로 보아 이들 화합물들은 long chain의 CH_2 로 구성된 화합물들임을 알 수 있

었다. 화합물 1은 다른 특징적인 관능기가 없는 것으로 보아 *n*-alkane으로 추정되어 GC/MS를 실시한 결과 pentacosane(C₂₅H₅₂)이 72.6%로 주성분이며, heptacosane (C₂₇H₅₆)이 14.6%, tetracosane (C₂₄H₅₀)이 5.8%, nonacosane (C₂₉H₆₀)이 4.1%, hexacosane (C₂₆H₅₄)이 2.9%로 함유되어 있는 혼합물임을 확인하였다. 이와 같은 결과는 Isono 등⁵⁾이 이 식물의 잎에서 얻은 결과와는 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉 이들의 결과는 nonacosane이 주성분(39.2%)이며 pentacosane은 미량이고, 이 외에도 C수가 많은 *n*-alkane으로 구성되어 있다고 보고하였다.

화합물 2의 IR spectrum에서 1736 cm⁻¹에서 ester C=O에 기인한 band가 나타나며, NMR에서도 long chain의 *n*-alkanol과 지방산이 ester 결합된 wax의 특징적인 signal들이 나타남을 확인할 수 있었다. 이 화합물을 알칼리 분해¹⁴⁾하여 얻은 알콜을 확인한 결과 octacosanol, hexacosanol, tetracosanol이 각각 33.7, 21.0, 15.6%로 주성분이며 이 외에도 tricontanol이 10.5%, tricosanol이 6.0%, docosanol이 6.0%, heptacosanol이 4.2%, nonacosanol이 3.0%로 이루어져 있고, 지방산은 behenic acid가 56.3%로 주성분이며 lignoceric acid가 23.0%, cerotic acid가 19.8%, tricosanoic acid 4.6%, octacosanoic acid 4.0%, pentacosanoic acid 1.7%, tricontanoic acid 0.6%로 구성되어 있음을 확인하였다.

화합물 3의 IR spectrum을 보면 3424 cm⁻¹에 OH에 기인하는 흡수 band가 나타나며, ¹H-NMR spectrum의 δ 3.64에서 CH₂OH의 CH₂에 기인하는 signal이 triplet (*J*=6.6 Hz)로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 long chain alcohol (C_{*n*}H_{2*n*+1}OH)임을 추정할 수 있었다. GC/MS를 실시하여 octacosanol이 70.5%, hexacosanol이 29.5% 함유된 혼합물임을 확인하였다. 이 식물의 잎에서 얻은 결과는 C₂₈ 및 C₃₀의 octacosanol과 tricontanol이 주성분으로 알려지고 있다.⁵⁾

화합물 5의 IR spectrum을 보면 ester C=O에 기인한 흡수 band가 1732 cm⁻¹에서 나타나고 있다. ¹H-NMR에서는 δ 4.13에서 glycerol의 methylene signal이 *J*=5.4 Hz의 doublet로, δ 4.45에서 glycerol의 methine signal이 multiplet로 나타나며, δ 4.65 (*J*=11.1, 6.3 Hz)와 4.73 (*J*=11.1, 4.8 Hz)에서 acyl기가 결합된 glycerol의 methylene signal들이 각각 doublet of doublets로 나타나는 것으로 보아 화합물 5는 1-monoacyl glycerol임을 알 수 있었으며, 이와 같은 사실은 ¹³C-NMR 및 ¹H-¹H와 ¹H-¹³C COSY spectrum을 통해서도 확인할 수 있었다.¹³⁾ Ester 결합하고 있는 지방산 종류를 확인하기 위하여 산 가수분해¹²⁾를 실시하여 얻어진 지방산 methyl ester에 대하여 GC/MS를 실시한 결과 behenic acid와 lignoceric acid가 43.5%와 32.4%로 각각 주성분이며, 미량성분으로 cerotic acid (9.3%), tricosanoic acid (8.9%),

pentacosanoic acid (2.6%), octacosanoic acid (2.3%) 및 heneicosanoic acid (1.0%)를 확인할 수 있었다.

화합물 4는 mp가 138~139°C이며 IR과 ¹H-NMR data를 통하여 표준품과 직접적으로 대조하여 sterol의 혼합물임을 알 수 있었으며, GC/MS에 의해 화합물 4는 β-sitosterol이 73.2%로 주성분이며 소량의 stigmasterol (14.6%)과 campesterol (12.2%)이 혼합된 혼합물임을 알 수 있었다.

화합물 6의 IR spectrum을 보면 3436 cm⁻¹에서 OH에 기인하는 흡수 band가 나타나고 1676 cm⁻¹에서 free C=O에 기인하는 흡수 band가 약하게 나타나며 1628 cm⁻¹에서 chelated C=O에 기인하는 흡수 band가 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 anthraquinone계 화합물임을 추정할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서 chelation하고 있는 phenolic OH에 기인한 signal이 각각 δ 12.0와 12.1에서 나타나며, δ 2.47에서 CH₃의 signal이 *J*=0.6 Hz의 triplet으로 나타나고 이와 benzylic coupling을 하고 있는 methine signal들이 δ 7.11과 7.66에서 *J*=0.9, 1.8 Hz와 *J*=1.2, 8.4 Hz의 doublet of doublets로 각각 나타나고 있음을 알 수 있었다. 또한 δ 7.29 (dd, *J*=1.2, 8.4 Hz), δ 7.67 (t, *J*=8.1 Hz) 및 δ 7.83 (dd, *J*=1.2, 7.5 Hz)에서 signal들이 나타나는 것으로 보아 6은 1,8-dihydroxy 3-methyl anthraquinone인 chrysophanol로 추정되었다. 이와 같은 사실은 EI-MS spectrum에서 분자이온 peak가 *m/z* 254에서 base peak으로 나타나고, 이 화합물의 ¹³C-NMR data가 문헌치¹⁵⁾와 일치하는 것으로도 확인할 수 있었다.

화합물 7은 mp 261~263°C이고, IR spectrum을 보면 1717 cm⁻¹에서 carbonyl group에 기인하는 흡수 band가 나타나고, ¹H-NMR에서 7개의 CH₃ singlet와 하나의 secondary CH₃기에 기인하는 signal들이 나타나며, δ 2.40 부근에서 C=O기에 인접된 methylene signal이 multiplet으로 나타나는 것으로 보아 friedelin으로 추정되었다. EI-MS에서 *m/z* 426에서 나타나는 분자이온 peak외에 friedelin의 특징적인 fragment ion들이, *m/z* 341, 302, 273 및 205에서 나타나고 있으며 ¹³C-NMR data가 friedelin의 문헌치¹⁶⁾와 일치하는 것으로도 이를 확인할 수 있었다.

이상에서 분리한 7종의 화합물 가운데 화합물 5는 이 식물에서는 처음으로 분리된 화합물이며, 화합물 7은 동속식물인 *H. longituba*로부터 분리 보고된 바 있으나¹⁷⁾ 이 식물로부터는 처음 분리된 화합물이다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 자생식물이용 기술개발사업단의 연구비지원(PF 002104-03)에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

1. 이창복(1989) 대한식물도감, 201, 향문사, 서울.
2. 배기환(2000) 한국의 약용식물, 534. 교학사, 서울.
3. 김재길(1992) 원색천연약물대사전(하), 239. 남산당, 서울.
4. 지형준(1998) 한약규격주해(제2개정), 703. 한국메디칼인텍스사, 서울.
5. Isono, H., Tachinami, S. and Kurono, G. (1976) Studies on the Constituents of Liliaceae Plants. V. Convenient Analytical Method on the Constituents of Aliphatic Compounds. *Yakugaku Zasshi* **96**: 86-90.
6. Inoue, T., Iwagoe, K., Konishi, T., Kiyosawa, S. and Fujiwara, Y. (1990) Novel 2,5-dihydrofuryl- γ -lactam derivatives from *Hemerocallis fulva* L. var. *kwanzo* Regel. *Chem. Pharm. Bull.* **38**: 3187-3189.
7. Inoue, T., Konishi, T., Kiyosawa, S. and Fujiwara, Y. (1994) 2,5-Dihydrofuryl- γ -lactam derivatives from *Hemerocallis fulva* L. var. *kwanzo* Regel. II. *Chem. Pharm. Bull.* **42**: 154-155.
8. Konishi, T., Fujiwara, Y., Konoshima, T., Kiyosawa, S., Nishi, M. and Miyahara, K. (2001) Steroidal saponins from *Hemerocallis fulva* var. *kwanzo*. *Chem. Pharm. Bull.* **49**: 318-320.
9. Sarg, T. M., Salem, S. A., Farrag, N. M., Abdel-Aal, M. M. and Ateya, A. M. (1990) Phytochemical and Antimicrobial Investigation of *Hemerocallis fulva* L. grown in Egypt. *Int. J. Crude Drug Res.* **28**: 153-156.
10. Hsieh, M.-T., Ho, Y.-F., Peng, W.-H., Wu, C.-R. and Chen, C.-F. (1996) Effects of *Hemerocallis flava* on motor activity and the concentration of central monoamines and its metabolites in rats. *J. Ethnopharmacol.* **52**: 71-76.
11. Hata, K., Ishikawa, K. and Hori, K. (1998) Differentiation-inducing activities of human leukemia cell line (HL60) by extracts of edible wild plants in Akita. *Natural Medicines* **52**: 269-272.
12. Gaver, R. C. and Sweeley, C. C. (1965) Methods for methanolysis of sphingolipids and direct determination of long-chain bases by gas chromatography. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **42**: 294-298.
13. Kitajima, J., Mukai, A., Masuda, Y. and Tanaka, Y. (1989) Studies on the constituents of *Trichosanthes* root. III. Constituents of roots of *Trichosanthes bracteata* Voigt. *Yakugaku Zasshi* **109**: 265-270.
14. Herbin, G. A. and Robins, P. A. (1968) Studies on Plant Cuticular Waxes-III. The Leaf Wax alkanes and ω -Hydroxy Acids of Some Members of The Cupressaceae and Pinaceae. *Phytochemistry* **7**: 1325-1337.
15. Lin, C. N., Chung, M. I. and Lu, C. M. (1990) Anthraquinones from *Rhamnus formosana*. *Phytochemistry* **29**: 3903-3905.
16. Klass, J., Tinto, W. F., Mclean, S. and Reynolds, W. F. (1992) Friedelane Triterpenoids from *Peritassa compta*; Complete ^1H and ^{13}C Assignments by 2D NMR Spectroscopy. *J. Nat. Prod.* **55**: 1626-1630.
17. Takemoto, T. and Kusano, G. (1966) Studies on the Constituents of *Hemerocallis*. I. Constituents of *Hemerocallis longituba*. *Yakugaku Zasshi* **86**: 1116-1119.

(2002년 4월 26일 접수)