

## 海桐皮成分에 관한 研究 (II) Hederine의 分離 및 同定에 對하여

金學成 · 朴在榮

忠北大學 藥學科 · 서울大學校 藥學大學

### Studies on the Constituents of *Kalopanax Pictum* Nakai var *Typicum* Nakai (II) Isolation and Identification of Hederine

Hack Seang Kim\*, Jae Young Park\*\*

(Received Jan. 20, 1975)

Hederine, m. p. 256~257°  $C_{41}H_{64}O_{11} \cdot 2H_2O$ : 23-hydroxy-3 $\beta$ -( $\beta$ - $\alpha$ -arabinosido-r hamnosido)-oleana-12-ene-oique, was obtained from the cortex of *Kalopanax pictum*. Acid hydrolysis of hederine yielded hederagenin, arabinose and rhamnose. Hederagenin was identified by comparison of its mixed melting point and IR spectra against authentic sample. Arabinose and rhamnose were identified by TLC against standards.

### 緒 論

民間에서 鎮咳·祛痰劑, 神經痛 治療劑 및 利血脈의 用劑<sup>1)2)</sup>로 쓰이고 있는 海桐皮에서 血壓降下作用 成分中の 하나인 liriodendrin을 分離하고 그 genuine aglycon이 liriioresinol

\* Dept. of Pharmacy, Choong Buk National College.

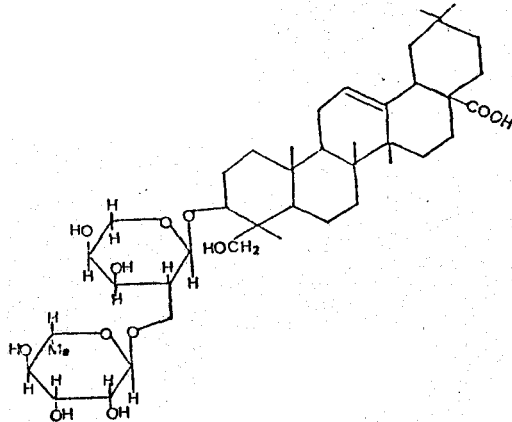
\*\* College of Pharmacy, Seoul National University.

B type임을 報告<sup>3)</sup>한바 있다.

Kalopanax屬의 saponin研究에 關하여는 Kotake와 Taguchi가 kalopanax ricinifolius에서 kalosaponin 및 isokalosaponin을 分離<sup>4)</sup>하고 그들의 aglycon이 hederagenin임<sup>4)</sup>을 밝혔으며, 糖의 種類 및 그 結合狀態에 關하여는 言及한바 없다.

한편 Kochetokove 및 Kohorlin은 kalopanax septemlobum에서 kalopanax-saponin A 및 B를 分離<sup>5)</sup>하였고, Tschesch 및 그 共同研究者들에 依하여 kalopanax-saponin A는 hederine과 同一物質임을 報告<sup>6)</sup>한바 있다.

著者は 海桐皮의 methanol extract를 lead acetate로 處理한後 NaOH로 加水分解하여 Paris 및 그 共同研究者들이 血壓降下作用이 있다고 報告<sup>7)</sup>한 hederine (23-hydroxy-3 $\beta$ -( $\beta$ - $\alpha$ -arabinosido-rhamnosido)-oleana-12-ene-oique) m. p. 256~257°, C<sub>41</sub>H<sub>64</sub>O<sub>11</sub>·2H<sub>2</sub>O (scheme 1)을 分離하여 理化學的으로 同定하고 韓國產 海桐皮의 有效成分中の 하나로 hederine을 追加究明하였다.



Scheme 1. Hederine

이 성분은 Liberman-Burchard test에서 陽性이며 arabinose, rhamnose를 含有하고, 이 aglycon의 理化學的 性質은 hederagenin임을 推定할수 있게되어, 그 aglycon과 標準 hederagenin과의 IR 比較, 混融試驗等으로 hederagenin임을 同定하였고, arabinose, rhamnose는 TLC 上에서 標準 arabinose, rhamnose와 對照展開하여 確認하였다. 以上の 結果 및 이 物質의 元素分析值, 旋光度等으로 미루어 hederine임을 究明하였으므로 이를 報告하는 바이다.

### 實驗方法

使用機器—融點은 Kofler hot stage melting point apparatus를 使用하였고, IR은

Perkin-Elementer 237을 사용하여 KBr disc法으로 測定하였다.

Mass spectra는 A. E. I. Ms 9를 사용하였고, 旋光度는 Bendix automatic polarimeter를 사용하여 測定하였다.

Hederine의 抽出—一九月初旬 江原道 南屏山 地方에서 採集한 海桐皮를 一週間 陰乾시켜 細切한 것을 다음과 같은 方法으로 有效成分을 抽出 分離하였다(chart 1).

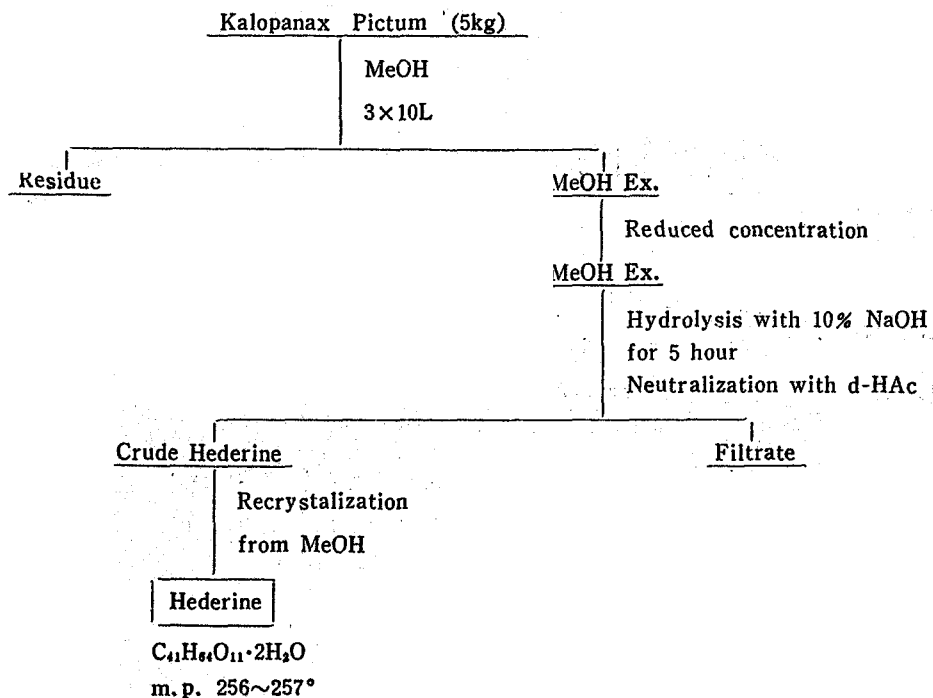


Chart 1.

Hederine의 分離 및 確認—試料 5kg에 methanol 10l씩 3回 (1週間씩) 冷浸한후 濾過하여 水浴上에서 2l가 되도록 減壓濃縮하였다.

이 methanol extract에 過量의 lead acetate 試液을 加하여 鉛沈된 物質을 除去한 濾液에 硫化水素gas를 通하여 過量의 鉛을 除去하였다. 여기에 sodium hydroxide를 加하여 10%-sodium hydroxide로 調節한후 水浴上에서 5時間 加熱하였다.

冷却後 묽은 acetic acid로 中和한 다음 生成되는 物質을 濾過, 洗滌, 乾燥한 다음 methanol에서 再結晶하여 Liberman-Burchard test 陽性的의 m. p. 256~257°  $[\alpha]_D = +9.7$  (EtOH) 白色, 無味, 無臭의 針狀結晶 5.2g을 얻었으며 元素分析值 및 IR chart (Fig.1)는 다음과 같다.

Anal. Calcd. for  $C_{11}H_{14}O_{11} \cdot 2H_2O$  : C, 64.04; H, 8.04

Found: C, 64.40; H, 9.09

IR $_{\lambda_{max}}^{KBr}$  Cm $^{-1}$ : 3400 (OH), 2940, 1710 (COOH), 1460, 1385, 1260, 1255, 1050

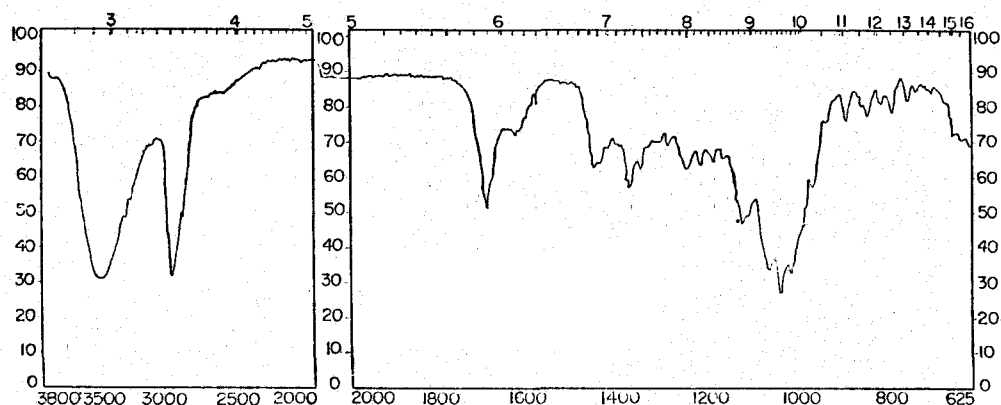


Fig. 1. Infrared absorption spectrum of hederine (KBr)

**Hederine의 加水分解 및 hederagenin의 確認**—Hederine 1.0g을 2N-HCl 20ml에 加하고 水浴上에서 2時間 加熱하여 生成되는 沈澱을 濾過, 洗滌, 乾燥한 다음 ethanol로 2回 再結晶하여 hederagenin m. p. 332~334°  $[\alpha]_D = +80$  (inpy) 無色, 無味, 無臭의 針狀結晶 0.45g을 얻었다.

標準 hederagenin과 混融試驗, IR spectrum 비교에서 同一物質임을 確認하였다(Fig. 2).

Anal. Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>: C, 76.27; H, 10.16; Mol. wt., 472

Found: C, 76.08; H, 10.51; Mol. wt., 472 (mass spectrum)

IR $_{\lambda_{max}}^{KBr}$  Cm $^{-1}$ : 3475, 2975, 1710, 1480, 1400, 1280, 1050

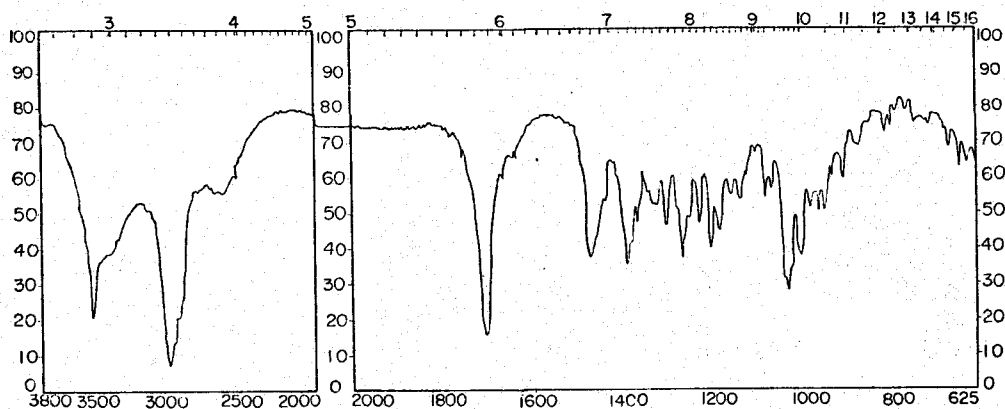


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of hederagenin (KBr)

**Arabinose, Rhamnose의 確認**—Hederagenin을 除去한 濾液은 Fehling 溶液을 還元했다. 5%-sodium bicarbonate 水로 中和한 다음 展開溶媒 ethylacetate: isopropylalcohol: H<sub>2</sub>O (13:15:1)을 使用하여 標準 arabinose, rhamnose와 함께 4時間 對照 展開시켰다.

展開板을 꺼내서 溶媒을 揮散시킨 다음 silver nitrate를 噴霧시키고 130° 熱板上에서 發色시켜 arabinose Rf 0.46, rhamnose Rf 0.76으로써 arabinose, rhamnose를 確認하였다.

## 結 論

海桐皮의 抽出 有效成分中에서 위 實驗에 依하여 分離한 methanol extract中 NaOH-alkali性下에서 加水分解하여 Liberman-Burchard test 陽性인 m.p. 256~257°인  $C_{41}H_{64}O_{11} \cdot 2H_2O$  (23-hydroxy-3 $\beta$ -( $\beta$ - $\alpha$ -arabinosido-rhamnosido)-oleana-12-ene-28-oique)는 理化學的測定法에 依하여 hederine임을 同定할수 있었다.

## 文 獻

1. 林基興, 藥用植物學各論, 東明社, 207, 1961
2. 申信求, 申氏本草學, 壽文社, 209, 1973
3. H. S. Kim; *J. Korean Pharm. Sci.*, 4 4, 1974
4. Kotake, M., Takuchi, K.; *J. Chem. Soc. Japan*, 51, 396, 1930
5. Kochetokove, Kohorlin.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, 150(6), 1289, 1963. C.A. 59, 11886, 1963. C.A. 60, 15964, 1964. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 9, 1588, 1966. C.A. 66, 6216, 1967
6. Tschesch R., Schmidt W., Wulff G.; *Z. Naturforsch*, 20b (7), 708, 1965 C.A. 63, 18177, 1965
7. Paris R., Quevauviller A.; *Therapie*, 2, 64, 1947[Boiteau. P., et al., *Les. Triterp enoides en Physiologie Vegetable et Animale*, Gauthier-Villars Paris 1112, 1964]