

## 沙蔘의 Terpenoid成分에 관한 研究

鄭 普 燮 · 羅 燾 善

서울대학교 藥學大學

### Studies on the Terpenoid Component of the roots of *Codonopsis lanceolata* BENTH. et HOOK.

Bo Sup CHUNG and Doe Seon LAH

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea

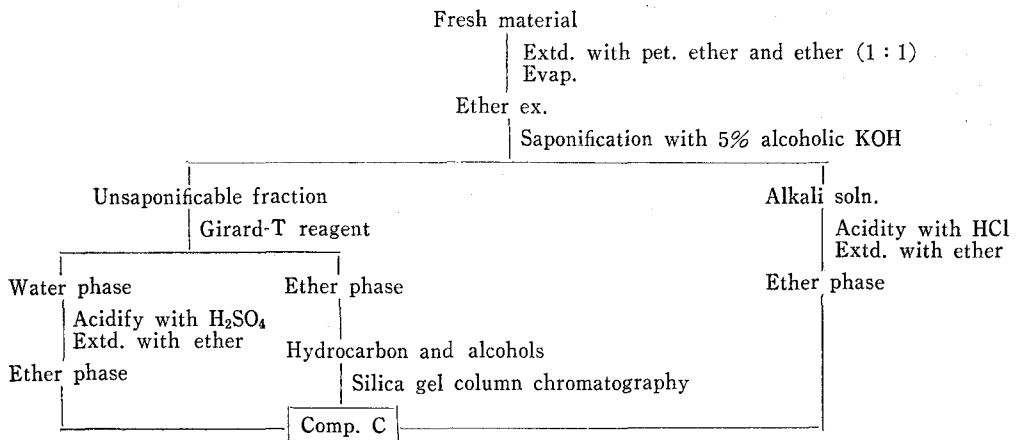
A triterpenoid compound( $C_{30}H_{50}O$ ) was isolated from the hydrocarbon and alcohol fraction of the roots of *Codonopsis lanceolata* BENTH. et HOOK.(Campanulaceae) and it was identified as cycloartenol by physico-chemical data.

#### 서 론

*Codonopsis lanceolata* BENTH. et HOOK.(Campanulaceae)<sup>1)</sup>은 민간에서 더덕이라 하여 食用으로 하고 漢方에서는 沙蔘이라 하여 祛痰藥으로 쓰인다. 더덕에 대한 연구는 1975年 韓<sup>2)</sup> 등이 stigmasterol, spinasterol, echinocystic acid와 albigenic acid<sup>3)</sup>를 單離 보고하였고 1976年 韓<sup>4)</sup> 등은 squalene과 더덕 香氣의 本體라고 추정되는 polyacetylene系 物質 및 분자식  $C_{30}H_{50}O$ 인 tri-

terpenoid를 보고한 바 있다. 本報에서는 上記 triterpenoid의 化學構造를 규명하고자 하였다.

3月初에 市販되는 新鮮한 더덕을 scheme I과 같은 方法으로 처리하여 hydrocarbon 및 alcohol fraction에서 백색 結晶을 얻었다(comp. C). comp. C는 m.p., 92°C silica gel G로 T.L.C. (benzene: chloroform=1:1)할 때 Rf 0.23을 나타낸다. NMR 및 UV spectra에서 고립 이중結合이 예측되며 IR spectrum  $3300cm^{-1}$ 과 NMR spectrum  $\delta$  3.3에 나타나는 signal로 水酸基가 예측된다. 원소분석과 mass spectrum 결과로



Scheme 1. Extraction of material

분자식  $C_{30}H_{50}O$ 를 얻었고 NMR에서 여러개의  $CH_3$ 가 예측되고 Liebermann-Buchard反應 陽性(赤色)인 점으로 미루어 terpenoid로 추정된다. Comp. C(I)의 화학構造를 밝히기 위하여 acetylation시켜서 comp. II(m.p. 123~124°C,  $C_{32}H_{53}O_2$ )를 얻고 Sarett reagent로<sup>5)</sup> 酸化시켜서 comp. III(m.p. 94°C,  $C_{30}H_{48}O$ )를 얻었다.

Comp. II의 IR, NMR에서 acetate가 확인되고 이로써 comp. I에 -OH의 존재가 확실해진다. Comp. II와 comp. III의 IR spectrum에서 10 $\mu$  (1000 $cm^{-1}$ ) 근처의 signal과 3040~45 $cm^{-1}$ 의 signal로 cyclopropane ring이<sup>6)</sup> 존재함을 알 수 있고 826 $cm^{-1}$ ,<sup>7)</sup>에서 trisubstituted double bond ( $-CH=C<$ )가 예상된다. 분자식  $C_{30}H_{50}O$ 는 불포화도 6이고 double bond 하나가 있으므로 comp. C는 cyclopropane ring을 합하여 5개의 환으로 구성된 triterpenoid로 생각된다. Comp. I의 IR에서 750~1500 $cm^{-1}$ 의 signal은 cycloartenol의 signal과 일치하며<sup>8)</sup> Comp. I의 mass spectrum에서 molecular ion peak는 m/e 426에서 나타나고 411[M- $CH_3$ ], 408[M-water], 393[M-( $CH_3$ +water)]; 365;339;297[M-(side chain+water)] 및 286[M-ring A]의 fragmentation을 볼 수 있는데 이것은 cycloartenol의 mass spectrum과 일치하고<sup>9)</sup> comp. II의 mass spectrum에서 molecular ion peak는 m/e 468에서 나타나고 그의 453;408;393;365;339;297;286 및 271등의 fragmentation peak가 나타나는데 이것 또한 cycloartenol acetate의 fragmentation peak<sup>10)</sup>와 일치한다. Cycloartenol에서 특이하게 나타나는 IR spectrum이 comp. I과 일치하고 cycloartenol acetate 및 cycloartenone<sup>11)</sup>의 IR도 comp. II와 comp. III의 IR와 일치하는 점으로 미루어 comp. C는 cycloartenol임을 동정할 수 있었다.

## 실험 방법

### 1. 器 機

m.p. 측정 : Mitumura-Riken(uncorrected)

UV spectra : Hitachi Model EPS-3T

Recording Spectrophotometer

IR spectra : Perkin Elmer 467

(KBr disc and nujol method)

NMR spectra : Varian HA-60MHz

Internal standard : TMS

Solvent :  $CDCl_3$

Mass spectra(直接導入法)

G.L. Chromatogram : Shimadzu Model GC (FID)

2. 中性 ether 分割의 製造 및 物質의 單離 : 沙蔘(*Codonopsis lanceolata*)의 新鮮根 약 6kg을 취하여 ether : pet. ether(1:1)로 냉침한 후 감압 농축하여 ether ext. 약 30g을 얻고 이것을 scheme I과 같이 처리하여 hydrocarbon 및 alcohol fraction 약 10g을 얻은 후 silica gel column chromatography(benzene: chloroform=1:1)하여 T.L.C.(benzene: chloroform=1:1) 상에 Rf 0.23인 물질을 單離하였다.

3. Comp. C의 acetate(II)의 合成 :

Comp. C (I) 약 50mg을 무수 pyridine에 녹인 후 常法에 의해 acetylation시킨다. 24시간 室溫에 放置後 물을 加해 反應을 中止시키고 glass filter로 여과하여 濾液를 얻는다. MeOH로 재결정하여 m.p. 124°C인 結晶을 얻었다.

4. Comp. C (I)의 Ketonete(III)의 合成 :

Comp. C(I) 100mg을 무수 pyridine 2ml에 용해시키고 따로 무수 pyridine 10ml에 무수 chromic acid 1g을 소량씩 添加하면서 pyridine-chromic trioxide complex를 調整하여 2ml를 加한 후 室溫에서 24시간 反應시킨다. 反應後에 dichloromethane-ether 혼합溶液 20ml와 물을 加하여 沈澱한 후 dichloromethane층을 취하여 dil-HCl로 세척하고 dil- $NaHCO_3$ 로 中和한 후 무수  $Na_2SO_4$ 로 탈수 농축하여 얻어지는 結晶을 MeOH에서 재결정하여 m.p. 94°C인 ketone體를 얻었다.

## 실험결과 및 고찰

### 1. Comp. C (I)의 化學構造

IR : 3300 $cm^{-1}$ -OH, 1640 $cm^{-1}$  820 $cm^{-1}$

$>C=CH-$ , 3040 $cm^{-1}$  1000 $cm^{-1}$  cyclopropane, 750~1500 $cm^{-1}$ 의 signal이 cyclo-

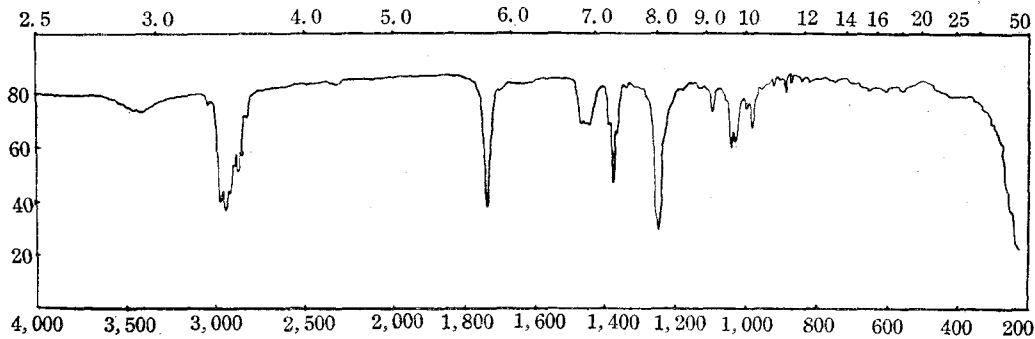


Fig. 1. IR spectrum of comp. I

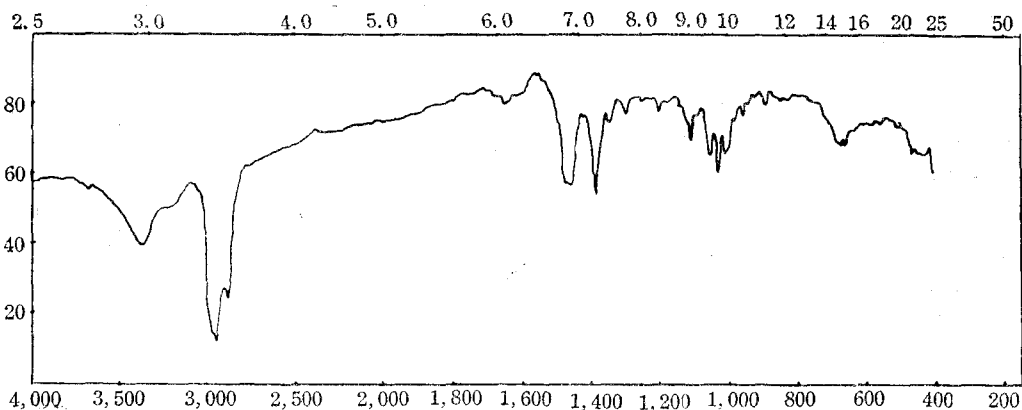


Fig. 2. IR spectrum of comp. II

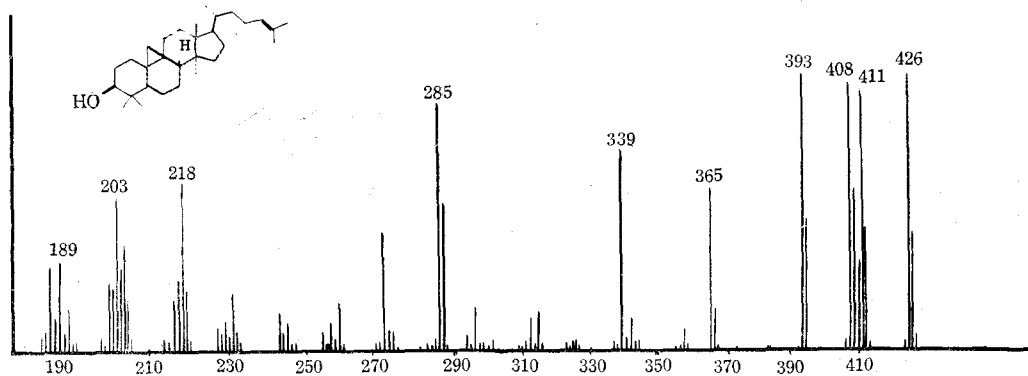


Fig. 3. Mass spectrum of comp. I

artenol의 標準品과 一致하였다.

NMR :  $\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}} = 5.0$  (triplet, olefinic proton);  
 3.07 (oxymethyne proton); 1.63 (3H, S);  
 1.57 (3H, S)에 불포화탄소에 결합된 methyl proton과 0.96, 0.92, 0.87, 0.75에 methyl proton이 관찰된다.

Mass m/e : 426 ( $M^+$ ), 411 ( $M-\text{CH}_3$ ), 408 ( $M-\text{water}$ ), 393 [ $M-(\text{CH}_3+\text{water})$ ], 365; 339; 297 [ $M-(\text{side chain}+\text{water})$ ], 286 ( $M-\text{ring A}$ ) cycloartenol의 Mass fragmentation과 同一하였다.

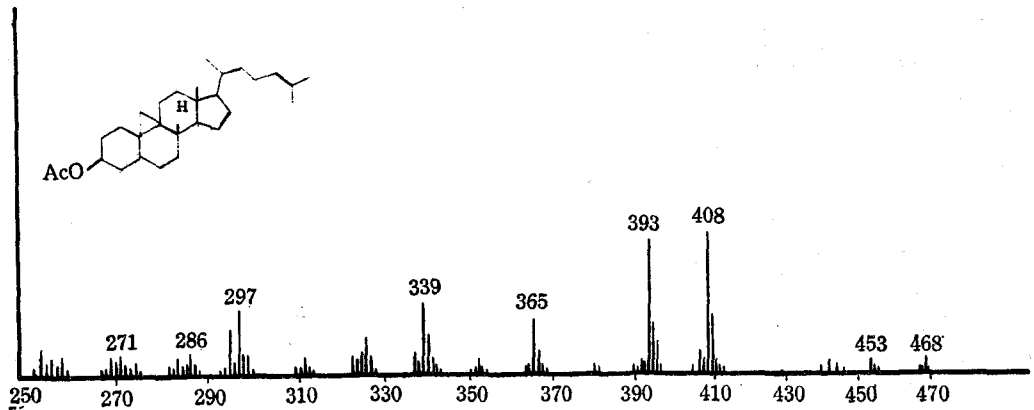


Fig. 4. Mass spectrum of comp. II

MeOH로 재결정한 m.p. 92°C인 결정은 Libermann-Buchard反應 陽性(赤色)이었다.

2. Comp. C의 acetate(II)의 化學構造

IR : 1740cm<sup>-1</sup> 1245cm<sup>-1</sup> acetate, 820cm<sup>-1</sup> -CH=C<, 995cm<sup>-1</sup> 3040cm<sup>-1</sup> cyclopropane, cycloartenol acetate의 signal과 同一하였다.

NMR δ<sub>CDCl<sub>3</sub></sub><sup>MS</sup> : 5.0(olefinic proton), 4.4(oxymethylene proton), 2.05(acetyl기의 methyl proton), 1.72, 1.63, 1.0, 0.72, 0.87에 methyl proton이 관찰되었다.

Mass m/e : 468(M<sup>+</sup>) 453;408;393;365;339;297; 286; 271 cycloartenol acetate의 Mass fragmentation과 同一하였다.

3. Comp. C의 酸化體인 Ketonete(III)의 化學構造

IR : 800cm<sup>-1</sup> >C=CH, 990cm<sup>-1</sup> 3060cm<sup>-1</sup> cyclopropane, 1720cm<sup>-1</sup> -C=O는 cycloartenone의 IR spectra와 同一하였다.

## 고찰

沙蔘에서 현재까지 squalene, spinasterol, stigmasterol 및 pentacyclic triterpene인 oleanolic acid, echinocystic acid, albigenic acid 등이 單離된 점을 생각할 때 squalene의 cyclic product이

며 phytosterol 生合成에 중요한 역할을 하는 cycloartenol이 單離된 것은 자연스런 일이다. Cycloartenol은 동물과 곰팡이類의 sterol生合成에서 중간체 역할을 하는 lanosterol의 역할에 대응된다고 생각된다.

## 결론

1. 桔梗科(*Campanulaceae*)에 속하는 더덕(*Codonopsis lanceolata* BENTH. et Hook.)의 新鮮根에서 m.p. 92°C, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O인 백색 결정을 얻었고 이 물질은 squalene의 cyclic product인 cycloartenol임을 同定하였다.

(1977. 4. 1 接受)

## 문헌

1. 林基興 : 藥用植物學(各論), p. 281. 1966.
2. YANG, H. S., CHOI, S. S., HAN, B. H., KANG, S. S. and Woo, W. S.: *J. Pharm. Soc. Korea*, **19**, 209 (1975).
3. KANG, S. S., HAN, B. H., Woo, W. S.: *Ibid.*, **20**, 149 (1976).
4. HAN, D. S., CHUNG, B. S., YIM, D. S.: 大韓藥學會學術發表要旨 (1976).
5. SARRET, L. H. et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 422 (1953).
6. DEFER, PICKETT and BOORD: *Ibid.*, **71**, 2482 (1949).
7. BARTON, D.H.R. and BROOKS: *Ibid.*, 257 (1951).

Vol. 8, No. 2, 1977

8. COLE, A.R.H. *Ibid.*, 3811, (1954).                      10. EVANS, F. J.: *J. Pharm. Pharmac.*, 24, 228 (1972).  
9. WILLIAMS, B. L., GOOD, L. J. and GOODWIN T. W.:    11. BARTON, D.H.R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1444 (1951)  
*Phytochem.*, 6, 1142 (1967).