

## 와송의 성분에 관한 연구

박희준 · 양한석 · 김정옥\* · 이숙희\*\* · 최재수\*\*\*

부산대학교 약학과 · \*부산여자대학 화학과 · \*\*부산대학교 식품영양학과 ·

\*\*\*부산수산대학교 식품영양학과

### A Study on the Chemical Constituents of *Orostachys japonicus* A. Berger

Hee Juhn Park, Han Suk Young, Jeong Ok Kim\*, Sook Hee Rhee\*\*, and Jae Sue Choi\*\*\*  
College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735, \*Department of Chemistry, Pusan  
Women's University, Pusan 607-080, \*\*Department of Food Science and Nutrition, Pusan National  
University, Pusan 609-735 and \*\*\*Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries  
University of Pusan, Pusan 608-737

**Abstract**—From the whole plants of *Orostachys japonicus* (Crassulaceae), fatty acid ester mixture, seco-A-triterpene mixture, glutinone, friedelin,  $\beta$ -amyrin, glutinol, *epi*-fridelanol, 1-hexatriacontanol, sterol mixture, steryl glucoside mixture were isolated and characterized by spectral data.

**Keywords**—*Orostachys japonicus* · fatty acid ester · friedelin ·  $\beta$ -amyrin · glutinone · glutinol · *epi*-fridelanol · 1-hexatriacontanol · sterol mixture

와송은 일명 岩松, 屋松, 祚葉何草 등으로 불리는 돌나물과(Crassulaceae)의 다년생 초본식물로서 한방에서 解熱, 消腫, 止血, 利濕 등에 사용되며 우리나라에서 민간요법으로 암치료에도 많이 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

우리나라에서 사용되는 瓦松은 전국적으로 분포하고 산지의 岩上, 혹은 기와지붕 위에 자생하는 바위술(*Orostachys japonicus* A. Berger)과 해변의 岩上에 자생하는 둥근 바위술(*Orostachys malacophyllus* Fisch) 등이 있으며 중국에서는 *O. fimbriatus* Berger, *O. erubescens* Ohwi, *O. spinosus* C.A. Mey 등을 사용하며 일본에서는 *O. erubescens* Ohwi를 사용하나 문헌상으로는 약효가 비슷한 것으로 생각된다.<sup>3,4)</sup> 瓦松은 肉質의 다년생 초본으로 10~30 cm쯤 곧게 자라며 꽃이 피고 열매를 맺으면 고사하는 특징이 있으며 여름부터 가을에 걸쳐 채취하며 뿌리를 제거한 전초를 헛볕에 말려 약용으로 한다.<sup>5)</sup>

와송을 비롯한 본속 식물의 성분에 관하여서는 이미 저자 등이 *O. japonicus*의 전초로 부터 9종의 flavonoid 화합물을 보고한 바 있으며,<sup>6)</sup> 또한 *O. fimbriatus*에서 sugar 및 flavonoid 화합물들이 알려져 있을 뿐이다.<sup>7,8)</sup> 따라서 저자 등은 계속적인 화학성분 연구에 착수하여 n-hexane 추출물과 CHCl<sub>3</sub> 추출물에서 수종의 물질을 분리하고 이들의 화학적 구조를 이화학적 실험 및 spectral data를 종합하여 각각 수종의 fatty acid ester, glutinone, glutinol, friedelin,  $\beta$ -amyrin, *epi*-fridelanol, 1-hexatriacontanol, sterol 및 sterol glucoside임을 동정하였다.

### 실험

**재료**—1989년 5월 중에 경남 양산에서 채취한 바위술(*O. japonicus* A. Berger)을 채집하여 동정하고 비교 검토한 시판품을 부산 평화시장에

서 구입하여 음전하여 실험재료로 사용하였다.

기기—용점은 Electrothermal digital melting point apparatus를 사용하여 측정 하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Bomem MB-100 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr disk 법으로 측정하였고, 선광도는 Mitamura Ricken polarimeter로 측정하였다. NMR spectrum은 TMS를 내부표준물질로 하여 Brucker-AM 300 및 Jeol-GX 400 spectrometer를 사용하였고, 질량스펙트럼은 Hewlett Packard 5985B GC/MS system 및 Jeol JMS D-300 spectrometer를 사용하였다.

추출 및 분리—전보<sup>6)</sup>에 따라서 실시하였으며 n-hexane 및 CHCl<sub>3</sub> 분획물을 Chart I과 같이 처리하여 화합물 I~XXII를 얻었다.

화합물(I~X)의 단리—Fr. 1에서 n-hexane-용매에 녹여 방치하였을 때 무색의 분말성 물질을 얻을 수 있었다. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>) : 2934(CH), 1,730(ester) GC/MS : Fig. 1. condition : analyzer; quadrupole mass filter(203 mm), ionization potential; 70 eV, column; cross-linked fused silica capillary column(HP) HP-5, 25 m × 0.2 mm × 0.33 μm, injection temp.; 280°, oven; 100° (3 min)  $\frac{15^\circ/\text{min}}{\rightarrow}$  280° (15 min), carrier gas; He, flow rate; 1 ml/min; split ratio; 1/25,

화합물(XI과 XII)의 단리—Fr. 2에서 n-hexane : EtOAc(10 : 1) 용매에 방치하여 무정

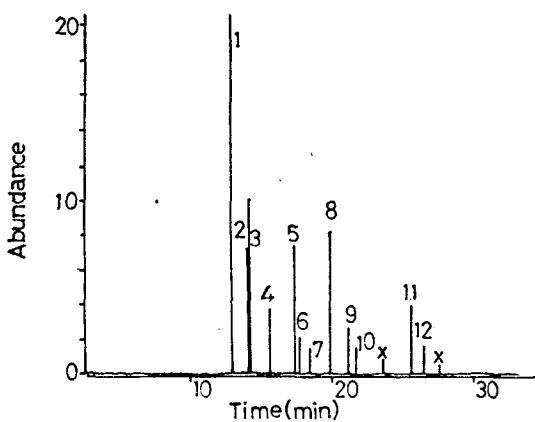


Fig. 1. Total ion chromatogram of Fr. 1.

형 분말로 얻었다. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>; 2,930(CH), 1,733(ester), <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ : 0.75~1.15(—CH<sub>3</sub>), 3.55(3H, s, —COOCH<sub>3</sub>), 3.54(3H, s, —COOCH<sub>3</sub>), 5.34(1H, m, olefin), 5.53 (1H, m, olefin). GC-MS : 화합물 XI; (RRt 2.19), 456(27), 441(11), 425(2), 369 (38), 332(3), 317(3), 289(7), 277(8), 257(13), 251(15), 245(38), 218(100), 207(11), 205(21), 204(22), 203(26), 189(23), 화합물 XII (RRt 2.52); 456(57), 441(9), 425(2), 369(19), 355 (3), 318(4), 299(3), 285(4), 271(11), 257(27), 251(13), 245(22), 231(24), 229(16), 218(22), 205(20), 204(23), 203(20).

화합물 XIII의 단리—Fr. 3에서 n-hexane :

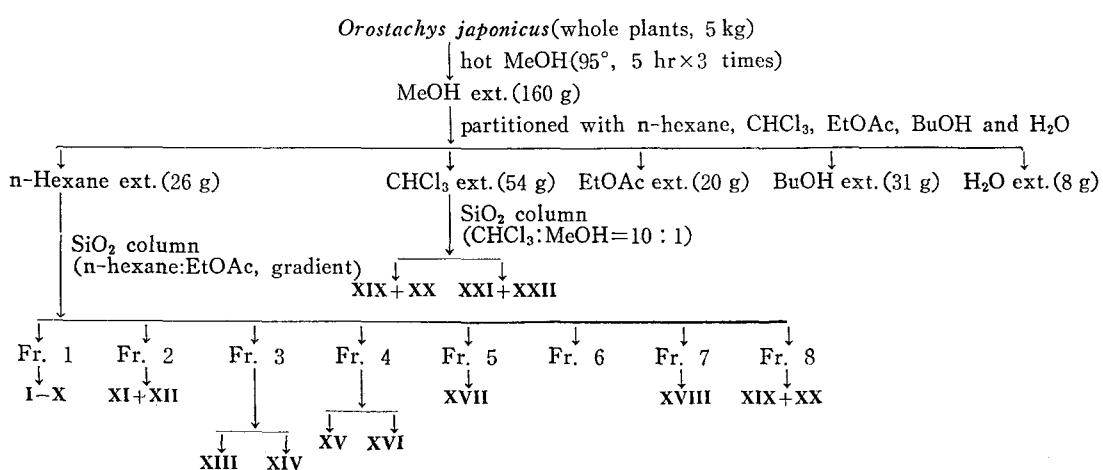


Chart 1. Extraction, fractionation and isolation of *Orostachys japonicus*.

EtOAc(10:1)로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound XIII의 조결정을 얻고 이를 n-hexane으로 재결정을 반복하여 무색의 침상결정을 얻었다. Mp 234~6°, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 2, 920(CH), 1, 705(C=O), <sup>1</sup>H-NMR (Benzend-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ : 0.72, 0.92, 1.08, 1.18, 1.21, and 1.28 (each 3H, s, 6×-CH<sub>3</sub>), 1.02(6H, s, 2×-CH<sub>3</sub>), 5.60(1H, m, olefin), MS(m/z, %) : 424(M<sup>+</sup>, 29), 409(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 15), 300(C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>O, 8), 274(C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>, 100), 259(274-CH<sub>3</sub>, 83), 245(28), 205(68).

화합물 XIV의 단리—Fr. 3에서 n-hexane : EtOAc(10:1)로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound XIV의 조결정을 얻고 이를 n-hexane으로 재결정을 반복하여 무색의 침상결정을 얻었다. Mp 259~260°, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 2, 918(CH), 1, 707(C=O), 1, 385, 1, 360, 835. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ : 0.72(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.87(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.88(3H, d, *J*=5.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.95(3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.00(3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.01(3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.18(3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.20~2.40(3H, m, CH<sub>2</sub>-CO-CH), MS(m/z, %) : 426(M<sup>+</sup>, 100), 411(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 15), 341(5), 302(26), 273(32), 205(39), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ : 22.25(C<sub>1</sub>), 41.48(C<sub>2</sub>), 213.00(C<sub>3</sub>), 51.18(C<sub>4</sub>), 42.10(C<sub>5</sub>), 41.27(C<sub>6</sub>), 18.21(C<sub>7</sub>), 53.08(C<sub>8</sub>), 37.41(C<sub>9</sub>), 59.45(C<sub>10</sub>), 35.32(C<sub>11</sub>), 30.48(C<sub>12</sub>), 38.26(C<sub>13</sub>), 39.66(C<sub>14</sub>), 32.40(C<sub>15</sub>), 36.00(C<sub>16</sub>), 29.96(C<sub>17</sub>), 42.77(C<sub>18</sub>), 35.61(C<sub>19</sub>), 28.14(C<sub>20</sub>), 32.75(C<sub>21</sub>), 39.23(C<sub>22</sub>), 6.80(C<sub>23</sub>), 14.63(C<sub>24</sub>), 17.92(C<sub>25</sub>), 20.23(C<sub>26</sub>), 18.64(C<sub>27</sub>), 31.78(C<sub>28</sub>), 35.01(C<sub>29</sub>), 32.09(C<sub>30</sub>),

화합물(XV와 XVI)의 단리—Fr. 4에서 semi-preparative HPLC (column : μ Bondapak C<sub>18</sub>) 하여 compound XV 및 compound XVI를 단리하였다. 화합물 XV : Mp 195~6°, MS(m/z, %) : 426(M<sup>+</sup>, 0.6), 411(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 0.2), 257(1), 218(100), 203(45). 화합물 XVI : Mp 208~210°, MS(m/z, %) : 426(M<sup>+</sup>, 0.5), 411(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 0.3), 274(100), 259(68).

화합물 XVII의 단리—Fr. 5에서 n-hexane으

로 정제하여 compound XVII을 얻었다. Mp 280~2°; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3, 500(OH), 2, 918(CH), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>+19° (c, 0.12, MeOH), MS(m/z, %) : 428(M<sup>+</sup>, 0.7), 413(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 0.3), 341(4), 275(32), 205(39); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ : 0.88, 0.97, 1.00, 1.18(each 3H, s, 4×-CH<sub>3</sub>), 1.01(9H, s, 3×-CH<sub>3</sub>), 1.38(3H, d, *J*=6.4 Hz, -CH<sub>3</sub>); 3.70(1H, m, C<sub>3</sub>-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz) δ : 20.1(C<sub>1</sub>), 35.0(C<sub>2</sub>), 72.8(C<sub>3</sub>), 49.2(C<sub>4</sub>), 42.8(C<sub>5</sub>), 41.7(C<sub>6</sub>), 18.3(C<sub>7</sub>), 53.2(C<sub>8</sub>), 37.8(C<sub>9</sub>), 61.4(C<sub>10</sub>), 35.4(C<sub>11</sub>), 30.6(C<sub>12</sub>), 37.9(C<sub>13</sub>), 39.7(C<sub>14</sub>), 32.4(C<sub>15</sub>), 36.1(C<sub>16</sub>), 30.0(C<sub>17</sub>), 42.9(C<sub>18</sub>), 35.6(C<sub>19</sub>), 28.1(C<sub>20</sub>), 32.9(C<sub>21</sub>), 39.3(C<sub>22</sub>), 11.6(C<sub>23</sub>), 15.8(C<sub>24</sub>), 17.6(C<sub>25</sub>), 20.2(C<sub>26</sub>), 18.6(C<sub>27</sub>), 31.8(C<sub>28</sub>), 25.0(C<sub>29</sub>), 32.1(C<sub>30</sub>).

화합물 XVIII의 단리—Fr. 7에서 n-hexane : EtOAc(10:1)에 녹여 석출하는 조결정을 얻었다. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3, 400(br. -OH), 2, 918, 2, 842(CH), 1, 474, 1, 465, ; MS(m/z, %) : 504(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 0.2), 448(100), 167(14), 97(52), ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ : 0.86(t-like, -CH<sub>3</sub>), 1.25(-CH<sub>2</sub>~), 1.58(terminal alcohol), 3.64(t-like, -CH<sub>2</sub>-OH), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ : 14.14, 22.72, 25.79, 29.40, 29.73, 31.96, 32.86, 64.00.

화합물(XIX과 XX)의 단리—Fr. 8을 MeOH로 재결정하여 백색 침상결정성 물질을 얻었다. Mp 138~140°, Liebermann-Burchard test : positive(pink→blue), ; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3, 400(OH), 840~790 (tri-substituted double bond), ; MS (m/z, %) : 414(100), 400(40), 329(29), 315(5), 303(45), 289(15), 275(25), 273(10), 261(11), 255(32), 213(33), 161(30), ; Glc : column: 3% OV-17(Chromosorb W, 60~80 mesh), injector temp; 300°, column temp; 270°, carrier gas : N<sub>2</sub>, flow rate; 45 ml/min, β-sitosterol : t<sub>R</sub> 3.4, campesterol : t<sub>R</sub> 2.8.

화합물 (XXI과 XXII)의 단리—CHCl<sub>3</sub> 분획물을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(10:1)로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound XXI과 compound XXII의 혼합물을 얻었다. Mp 276~

9°; Liebermann-Burchard test : positive; Molisch test : positive; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3,400(br.—OH), 1,100~1,000(glycoside) 840~790(trisubstituted double bond); MS(*m/z*, %) : 414(M+glucose); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz)δ : 0.67(3H, s, —CH<sub>3</sub>), 0.81(3H, d, *J*=6.6 Hz, —CH<sub>3</sub>), 0.83(3H, d, *J*=6.6 Hz, —CH<sub>3</sub>), 0.85(3H, t, *J*=4.5 Hz, —CH<sub>3</sub>), 0.91(3H, d, *J*=6.5 Hz, —CH<sub>3</sub>), 0.98(3H, s, —CH<sub>3</sub>), 4.30(1H, d, *J*=7.0 Hz, anomeric), 5.33(1H, br. d, olefin); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>, 75.5 MHz)δ(glucose) : 102.5(C<sub>1</sub>), 75.2(C<sub>2</sub>), 78.3(C<sub>3</sub>), 71.7(C<sub>4</sub>), 78.2(C<sub>5</sub>), 62.8(C<sub>6</sub>).

화합물(XXI과 XXII)의 산 가수분해—화합물(XXI과 XXII) 혼합물 80 mg을 MeOH性 5% HCl용액에서 3시간 가열교반 후 용액을 반량으로 농축하고 엘음물을 가하여 석출하는 침전물을 여별하였다. 이 물질은 화합물(XIX과 XX)의 혼합물과 일치하였다. 모액은 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 중화하여 여과하고 여액을 농축하여 TLC로 D-glucose를 확인하였다.

## 실험결과 및 고찰

Fr. 1로부터 얻은 화합물 I에서 화합물 X까지의 혼합물은 IR spectrum에서 2,934 cm<sup>-1</sup>에서 CH stretching, 그리고 1,730 cm<sup>-1</sup>에서 ester로 추정되는 peak 이외에 다른 peak는 나타나지 않았으므로 지방족의 carboxylic acid ester 화합물로 추정하였다. GC/MS에 의해 분석한 결과 Table I에서 나타난 바와 같이 화합물 I은 hexadecanoic acid methyl ester, 화합물 II는 9-octadecanoic acid methyl ester, 화합물 III은 15-methyl heptadecanoic acid methyl ester, 화합물 IV는 eicosanoic acid methyl ester, 화합물 V는 docosanoic acid methyl ester, 화합물 VI는 phthalic acid ester, 화합물 VII은 tricosanoic acid methyl ester, 화합물 VIII은 tetracosanoic acid methyl ester, 화합물 IX는 1-tetracosene, 화합물 X는 1-hexacosene으로 동정하였다. 화합물 XI와 화합물 XII은 혼합물로서 Liebermann-Burchard 반응에서 처음에는 자주색이었으나 점차 청색으로 변

Table I. GC/MS spectral data of Fr. 1

Peaks	Compounds	t <sub>R</sub> (min)	<i>m/z</i> (ret. int, %)
1	I : Hexadecanoic acid methyl ester	12.89	270(13), 227(7.8), 199(5.2), 171(4.7), 143(15.2), 74(100), 43(40.7)
2	II : 9-Octadecanoic acid methyl ester	14.12	296(10.5), 264(36.8), 235(4.0), 222(15.5), 180(14), 137(13.2), 97(55.3), 69(89.5), 55(100), 41(86.8)
3	III : 15-Methyl heptadecanoic acid methyl ester	14.27	298(31.6), 255(18.4), 199(14.5), 185(5.3), 143(21), 97(77.9), 87(68.4), 74(100), 43(52.6)
4	IV : Eicosanoic acid methyl ester	15.64	326(52.6), 283(14), 227(7.8), 199(6.6), 143(18.4), 129(7.6), 87(68.4), 74(100), 43(52.6)
5	V : Docosanoic acid methyl ester	17.37	354(52.6), 311(21), 255(12.6), 199(12.7), 185(52), 143(21.6), 87(71.1), 74(100), 43(47.4)
6	VI : Phthalic acid ester	17.70	355(4.2), 279(29.5), 207(21.3), 167(34.2), 149(100), 71(21.6), 57(18.4)
7	VII : Tricosanoic acid methyl ester	18.47	368(57.9), 325(26.4), 269(16.6), 143(18.8), 87(65.5), 74(100), 43(57.8)
8	VIII : Tetracosanoic acid methyl ester	19.83	382(46.8), 339(18.4), 283(7.8), 241(5), 199(8.1), 143(23.6), 87(76), 74(100), 43(58.4)
9	IX : 1-Tetracosene	21.11	336(76), 153(5.8), 111(22.3), 98(44.5), 83(47.1), 43(100)
10	unknown	21.65	362(21), 124(16), 82(71), 57(100)
11	X : 1-Hexacosene	25.60	364(5), 167(3.4), 125(45.2), 83(45.5), 43(100)
12	unknown	26.46	390(15.2), 123(12.6), 82(64.4), 43(100)

하였으며, IR spectrum에서  $1,733\text{ cm}^{-1}$ 에서 ester로 추정되는 peak가 나타났으며  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta 0.75\sim\delta 1.15$  사이에 methyl signal이 복잡하게 나타나고 carbomethoxyl기가  $\delta 3.54$  와  $\delta 3.55$ 에서 관측되고 이 중결합에 기인한 vinyl proton이  $\delta 5.34$ 와  $\delta 5.53$ 에서 나타나는 것으로 2종의 triterpene 혼합물임을 알 수 있다. GC/MS spectrum으로 부터 문헌치<sup>9)</sup>와 비교함으로서 화합물 XI와 XII은 각각 5-isopropyl-10(2-methoxycarbonylethyl) des-A-olean-12-en과 5-isopropyl-10(2-methoxycarbonylethyl) des-A-olean-14-en으로 동정하였다.  $m/z 369[\text{M}^+-87]$ 에서 나타나는 공통적인 fragment는 seco-A-triterpenoid acid methyl ester임을 증명한다.<sup>10)</sup>

화합물 XIII는 Liebermann-Burchard test에 양성이었고 IR spectrum에서 carbonyl기에 기인하는 peak를  $1,705\text{ cm}^{-1}$ 에서 볼 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta 0.72\text{ ppm}$ 에서  $\delta 1.28\text{ ppm}$  사이에서 8개의 tertiary methyl signal을 관측할 수 있고,  $\delta 5.60\text{ ppm}$ 에서 vinyl proton을 나타내므로 화합물 XIII는 이중결합 1개와 8개의 methyl기를 가지는 ketone체의 pentacyclic triterpene임을 알 수 있다. 이 화합물의 mass spectrum은 molecular ion peak가  $m/z 424$ 에서 나타나고  $\text{M}^+-\text{CH}_3$ 가  $m/z 409$ 에서 확인되었다. 이중결합의 retro-Diels-Alder fragmentation으로 일어나는 base peak의  $m/z 274$ 와  $274-\text{CH}_3$ 의  $m/z 259$ 로서 이 pentacyclic triterpene은  $C_5$ 에 이중결합을 가진 것으로 추정되고<sup>11)</sup> 생합성적으로  $C_3$ 에 ketone이 있는 glutinone으로 동정하였다.

화합물 XIV 역시 Liebermann-Burchard test에 양성이었고 IR spectrum에서  $1,707\text{ cm}^{-1}$ 에서 carbonyl peak로 추정되는 peak가 특징적으로 나타났고  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta 0.72\text{ ppm}$ 에서  $\delta 1.18\text{ ppm}$  사이에 7개의 tertiary methyl singlet signal,  $0.88\text{ ppm}$ 에서  $J=5.5\text{ Hz}$ 의 doublet로 나타나는 하나의 secondary methyl group,  $\delta 2.20\sim\delta 2.40\text{ ppm}$  사이에서 multiplet로 나타나는 3개의 proton은 cyclohexanone의  $\alpha$ 위치에 존재하는 proton으로 추정되는 바<sup>12)</sup> 이 화합물은 OH group이 없고 ketone이 있는 triterpenoid로 추정되었다. 이 화합물의 mass spectrum은 molecular ion

peak가  $m/z 462$ 에서 나타나며, 이 외에도 friedelin의 특징적인 fragment ion들이<sup>12)</sup>  $m/z 341$ ,  $302$ ,  $273$  및  $205$  등에서 나타났으며 이는 문헌<sup>13)</sup>과 비교하여 friedelane-3-one 즉 friedelin으로 동정하였다.

화합물 XV 역시 Liebermann-Burchard test에서 양성을 나타내었으며, mass spectrum에서 molecular ion peak가  $m/z 426$ 에서 나타나고 RDA 분열 peak가  $m/z 218$ 에 base peak로 나타나는 것으로  $C_{12}$ 에 이중결합을 가진 pentacyclic triterpene인  $\beta$ -amyrin으로 추정되었다. mass spectrum의 문헌치<sup>14)</sup>와 비교하여 이 화합물은  $\beta$ -amyrin으로 동정하였다.

화합물 XVI 역시 Liebermann-Burchard test에서 양성을 나타내었으며 mass spectrum에서 molecular ion peak가  $m/z 426$ 에서 나타나고 RDA 분열 peak가  $m/z 274$ 에서 base peak, 또한  $274-\text{CH}_3$ 에 의한 peak가  $m/z 259(68\%)$ 로 나타나는 것으로 문헌치<sup>15)</sup>와 비교하여 glutinol로 동정하였다.

화합물 XVII 역시 Liebermann-Burchard test에서 양성이며 IR spectrum에서  $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에 OH에 기인하는 peak를 알 수 있다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum은  $\delta 0.88\text{ ppm}$ 에서  $\delta 1.18\text{ ppm}$  사이에서 7개의 angular methyl group을 나타내는 signal과  $\delta 1.38\text{ ppm}$ 에서 하나의 secondary methyl doublet를 나타내며  $\delta 3.70\text{ ppm}$ 의 multiplet은  $C-3$  proton으로 추정되는 바<sup>12)</sup> 이는 화합물 XV와는 달리 ketone group이 없고 hydroxyl group을 갖고 있는 triterpenoid로 추정된다. 이 화합물의 mass spectrum은 molecular ion peak가  $m/z 428$ 에서 나타났으며, 이 외에도 friedelin과 유사한 peak 즉 ketone group이 hydroxyl group으로 치환되어서 생긴 fragment ion들이<sup>12)</sup>  $m/z 275$ ,  $m/z 304$ 에서 나타났으며  $m/z 341$ ,  $m/z 205$ 의 fragment ion이 나타나는 것으로 보아 이는 문헌치<sup>13)</sup>와 비교하여 epi-friedelanol로 동정하였다. 화합물 XVIII은 IR spectrum에서  $3,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH기,  $2,918$  및  $2,842\text{ cm}^{-1}$ 에서 CH stretching 등의 단순한 흡수 peak만이 관측되고,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서도  $\delta 0.86\text{ ppm}$ 에서 methyl group의 signal,  $\delta 1.25\text{ ppm}$ 에서 매우 강한 peak로

$-\text{CH}_2-$ 의 signal을,  $\delta$  3.64 ppm에서 수산기의  $\text{C}_{\alpha}$ -H를 관찰할 수 있으며,  $\delta$  1.50 ppm의 signal은 secondary alcohol에 기인한 peak가 나타났으므로 이 화합물은 aliphatic long chain alcohol로 추정되었다. 구성 탄소수를 알기 위하여 mass spectrum으로부터 molecular ion peak 대신에  $m/z$  504에  $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$  peak가 나타났다. 따라서 이 화합물은 탄소수 36개의 1-hexatriacontanol로 동정하였다. 화합물 XIX와 XX은 혼합물로서 Liebermann-Burchard test에서 sterol로 추정되는 색상(pink에서 blue로 변색)을 나타내었다. Mass spectrum에서 molecular ion peak가  $m/z$  414에서 나타나고  $\Delta^5$ -sterol의 특징적인 peak가  $m/z$  329, 303, 275에서 나타나는 것으로 보아  $\beta$ -sitosterol이며  $m/z$  400과  $m/z$  315, 289, 261에 나타나는 peak로부터 campesterol이 혼재하고 있다.<sup>16)</sup> Glc를 행하여 표준품과 비교한 결과 화합물 XIX와 XX은 각각  $\beta$ -sitosterol과 campesterol로 동정하였다.

화합물 XXI과 XXII 역시 혼합물로서 화합물 XIX와 XX와 유사한 특징외에 Molisch test에서 양성을 나타내었다. 따라서 화합물 XXI과 XXII는 sterol glycoside로서 산가수분해하였을 때 그 genin은 화합물 XIX와 XX으로 일치하였으며, 당은 D-glucose로 확인 되었다. 당의 결합양식은  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 anomeric proton의  $J$ 치가 7.0 Hz인 것으로  $\beta$ -결합하고 있다. 따라서 화합물 XXI과 XXII는 각각  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucopyranoside, campesterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside이다.

## 결 론

다년생 초본식물로서 한방에서 해열, 消腫, 止血, 利濕 등에 사용되며 우리나라에서 민간요법으로 암치료에도 많이 사용되고 있는 와송의 화학적인 성분연구에 착수하여 7종의 triterpenoid와 sterol, sterol glucoside 및 10종의 fatty acid ester를 분리하여서 이화학적 시험 및 spectral data에 의해 그 화학적 구조를 밝혔다. 7종의 triterpenoid는 각각 glutinone, friedelin,  $\beta$ -amyrin, glutinol, epi-friedelanol, 5-isopropyl-10

(2-methoxycarbonylethyl) des-A-olean-12-en과 5-isopropyl-10(2-methoxycarbonylethyl)-des-A-olean-14-en이었고, sterol은  $\beta$ -sitosterol과 campesterol 혼합물이었으며 sterol glucoside는 이들 sterol 혼합물의 배당체이다. 또한 10종의 fatty acid ester는 각각 hexadecanoic acid methyl ester, 9-octadecanoic acid methyl ester, 15-methyl heptadecanoic acid methyl ester, eicosanoic acid methyl ester, docosanoic acid methyl ester, phthalic acid ester, tricosanoic acid methyl ester, tetracosanoic acid methyl ester, 1-tetracosene,과 1-hexacosene이다.

감사의 말씀—이 연구는 1990년도 한국과학재단연구비 지원(과제번호 : 90-0500-03)에 의한 결과의 일부이며 이에 감사드린다.

〈1991년 5월 4일 접수 : 5월 31일 수리〉

## 문 헌

- 金在佶 : 原色天然藥物 大事典(上卷), 南山堂, 서울, p. 447 (1984).
- 배성식 : 한방과 전강, 1, 26 (1990).
- 赤松金芳 : 新丁和漢藥, 醫齒藥出版社, 東京 p. 393 (1985).
- 上海科學 技術出版社 小學館編 : 中藥大事典, 小學館, p. 526 (1985).
- 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文社, 서울, p. 402 (1979).
- Park, H.J., Young, H.S., Park, K.Y., Rheo, S.H., Chung, H.Y. and Choi, J.S.: *Arch. Pharm. Res.* submitted.
- 左春旭, 仲英, 姜岩青, 蔡玉英, 丁杏苞 : 中草藥, 19, 148 (1988).
- 左春旭, 蔡玉英, 姜岩青, 王建國 : 中草藥, 16, 243 (1985).
- Baas, W.J.: *Phytochem.* 22, 2809 (1983).
- Alpin, R.T. and Cox, I.R.: *Org. Mass Spectrom.* 10, 981 (1975).
- Ogunkoya, L.: *Phytochem.* 20, 121 (1981).
- Betancor, C., Freire, R., Gonzales, A.G., Salazar, J.A., Pascard, C. and Prange, T.: *Phytochem.* 19, 1989 (1980).
- Yu, Y.P., Kang, S.S. and Kim, C.M.: *Kor. J. Pharmacogn.* 21, 265 (1990).

14. Hui, W.H., Li, M.M. and Ng, K.K.: *Phytochem.* **14**, 818 (1975).
15. Gaind, K.N., Singla, A.K., Boar, R.B. and Copsey, D.B.: *Phytochem.* **15**, 1999 (1976).
16. Woo, W.S., Choi, J.S., Seligmann, D. and Wagner, H.: *Phytochem.* **22**, 1045 (1983).