

## 동이나물의 성분(I)

— 잎의 Saponin —

윤광로 · 한덕룡\*

중앙대학교 산업대학, \*중앙대학교 약학대학

(Received May 29, 1991)

## Studies on the Constituents of *Caltha minor*(I)

— Saponin from the Leaves —

Kwang Ro Yoon and Dug-Ryong Hahn\*

College of Industrial Studies, Chung-Ang University, Seoul 156-756 Korea

\*College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract**—Two triterpenoid saponins were isolated from the methanol extract of *Caltha minor* leave(Ranunculaceae). The structure of these saponin were elucidated as hederagenin-3-O- $\alpha$ -rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside and 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester.

**Keywords** □ *Caltha minor* Nakai, Ranunculaceae, hederagenin monodesmoside, hederagenin bisdesmoside. Korean folk medicine, Calthae Herba

동이나물(*Caltha minor* Nakai)은 다년생 초본으로 전국 각지의 산간습지에 자생하는 우리나라 특산식물의 하나인데 “여제초(Calthae herba)”라 부르며,<sup>1)</sup> 거풍, 진통, 최토제로 약용되고 있다. 우리나라에 분포하는 caltha속 식물에는 이밖에도 누운동이나물 *C. palustris* L. var. *sibirica* Regel과 참동이나물 *C. palustris* L. var. *typica* Regel 2종이 더 알려져 있으나 이들은 지리적으로 일본 및 아시아 북방지역에 널리 분포되어 있다.

산동이나물 *C. palustris* 등은 독특한 것으로 알려져 있기 때문에 유독성 물질의 추구에 노력이 집중되고 있다. Shin<sup>2)</sup> 등은 caltha속 식물에서 saponin 분리를 시도하였으며, Stermitz<sup>3)</sup> 및 Drozd<sup>4)</sup> 등은 *C. leptosepala* 및 *C. biflora*의 뿌리 및 잎에서 senecionine과 magnoflorine 및 N,N-dimethyl lindcarpine을, Dabagh 및 Egger<sup>5)</sup>는 lutein 및 입체이성체인 calthaxanthin을 분리하였다. Strigina 등<sup>6)</sup>은 *C. silvestris*의

뿌리에서 calthoside D를 분리하여 hederagenin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinoside로 동정하였으며, Figurkin 등<sup>7,8)</sup>은 *C. palustris*에서 hederagenin의 monodesmoside와 oleanolic acid계 saponin을 분리 보고하였다.

저자들은 *C. minor*의 불검화물에서  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol<sup>9)</sup>를 분리 보고하였으며, 또 동식물의 뿌리 추출물에서 5종의 saponin을 분리하였다.<sup>10,11)</sup> 저자들은 이 생약에 대한 성분의 계속적인 추구를 위하여 잎 추출물의 column chromatography에 의해 saponin A(1), B(2), C(3), D(4), E(5)를 분리하여 이중에서 2와 4의 구조를 동정하였다. 전자는 hederagenin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside로 후자는 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glycopyranosyl ester로 동정하였기에 이에 보고

한다.

**실 험**

**실험재료**— 실험재료는 1987년 6~7월에 경기도 평내지역에서 수집하고 정확히 감정된 것만을 취해서 음건하여 재료로 사용하였다.

**실험기기**— 융점은 electrothermal digital melting point 측정장치를 사용하였으며, 실측된 융점은 보정하지 않았다. IR spectra는 Bio-Red FT infrared spectrophotometer model FTS-40를, GC는 Shimadzu GC-9A gas chromatograph를 사용하였으며, <sup>1</sup>H-NMR spectra는 JEOL GSX 500을, <sup>13</sup>C-NMR spectra는 JEOL GX 400 spectrometer를 사용했으며, TMS를 internal standard로 사용하였다. chemical shift는 δ (ppm)로 표시하였고, 원소분석은 Perkin Elmer 240 elemental analyzer를 사용하였으며, 비선광도는 Autopol TM III automic polarimeter를, 분자량 측정은 JEOL-JMS-SX-102 spectrometer를 사용하였다.

**일반조작**— saponin 2 및 4를 각각 2 N-HCl : Dioxan(1 : 1) 혼액을 가하고 90°C에서 4시간 반응시켜 산가수분해시켰다. 또 bisdesmoside의 C-28 ester glycosidic linkage를 개열하기 위하여 0.5 N-KOH의 MeOH의 용액을 가하고 1시간 가열하여 알칼리분해시켰다. 여기에서 얻은 산·알칼리 분해액을 각각 Amberite MB-3 column을 통과시켜 중화시켰다.

**추출 및 분리**— 음건한 재료는 메탄올 3회 추출하고, 추출액을 합쳐서 농축한 다음 소량의 물에 녹이고 에테르로 탈지시킨 다음 이를 Amberite XAD-2 컬럼에 흡착시키고, H<sub>2</sub>O, 50%, 70%, 100% 메탄올로 순차 용출하였다. column chromatography(용매, CHCl<sub>3</sub> : MeOH : H<sub>2</sub>O=60 : 40 : 10)로 50% 메탄올 용출분획에서는 saponin 4를, 70% 메탄올 농축분획에서는 saponin 2를 순수분리, 정제하였다. saponin 2와 4는 다같이 Lieberman-Burchard 및 Molish test에 양성반응을 보였다.

**Saponin 2**

무색의 침상결정이며, mp. 249~252°C이고, 산가수분해에 의하여 2a과 rhamnose 및 glucose를 생성한다. 2a는 표품과의 비교에 의하여 hederagenin으로 동정되었다. saponin 2는 다음과 같은 물성을 가졌다.

[α]<sub>D</sub>+18.0°(C=1.0, pyridine). Anal. calcd. for

**Table I**—<sup>13</sup>C-NMR chemical shift in pyridine-d<sub>5</sub> (ppm)

| Carbon No.        | Hederagenin | 2                 | 4                 |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| 3                 | 73.7        | 81.1              | 81.2              |
| 12                | 122.7       | 123.0             | 123.0             |
| 13                | 145.0       | 144.3             | 144.2             |
| 23                | 68.2        | 64.5              | 64.5              |
| 28                | 180.4       | 180.4             | 176.5             |
| 3-O-sugar moiety  |             |                   |                   |
| α-L-ara 1         |             | 104.3             | 104.2             |
| 2                 |             | 75.8              | 75.8              |
| 3                 |             | 74.8              | 74.5              |
| 4                 |             | 69.6              | 69.2              |
| 5                 |             | 65.6              | 65.4              |
| α-L-rha 1         |             | 101.6             | 101.6             |
| 2                 |             | 72.2 <sup>a</sup> | 72.3 <sup>a</sup> |
| 3                 |             | 72.4 <sup>a</sup> | 72.5 <sup>a</sup> |
| 4                 |             | 74.0              | 74.1              |
| 5                 |             | 69.6              | 69.7              |
| 6                 |             | 18.5              | 18.4              |
| 28-O-sugar moiety |             |                   |                   |
| β-D-glu           |             |                   |                   |
| (inner) 1         |             |                   | 95.2              |
| 2                 |             |                   | 73.8 <sup>a</sup> |
| 3                 |             |                   | 78.7 <sup>a</sup> |
| 4                 |             |                   | 70.9              |
| 5                 |             |                   | 78.5              |
| 6                 |             |                   | 69.5              |
| β-D-glu           |             |                   |                   |
| (inter) 1         |             |                   | 104.8             |
| 2                 |             |                   | 75.4              |
| 3                 |             |                   | 76.5              |
| 4                 |             |                   | 78.3              |
| 5                 |             |                   | 77.1              |
| 6                 |             |                   | 61.3              |
| α-L-rha           |             |                   |                   |
| (terminal) 1      |             |                   | 102.4             |
| 2                 |             |                   | 72.7              |
| 3                 |             |                   | 72.8              |
| 4                 |             |                   | 73.9              |
| 5                 |             |                   | 70.2              |
| 6                 |             |                   | 18.4              |

<sup>a</sup>Assignment may be reversed in each column.

C<sub>41</sub>H<sub>66</sub>O<sub>12</sub> : C 62.50 ; H 8.95, Found : C 62.40 ; 9.36, IR Kν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup> : 3400(-OH), 1700(-COOH), 1640(C=C), 1100, 1027(C-O). <sup>1</sup>H-NMR(pyridine d<sub>5</sub>) : 0.69, 0.70, 0.80, 1.15(6H, s), 1.25(3H, s, CH<sub>3</sub>×6), 1.63(3H, d, J=6.2 Hz, CH<sub>3</sub> of rhamnose), 6.27(1H,

s, anomeric) 5.16 ppm (1H, d, J=7.0 Hz, anomeric), <sup>13</sup>C-NMR : Table I 참조

이상의 물리, 화학적인 지견을 종합하여 saponin 2는 그 구조가 hederagenin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinoside임을 밝히고 *Kalopanax pictum* var. *magnificum*<sup>12)</sup>에서 분리된 표품 saponin B를 비교하여 동정하였다.

#### Saponin 4

무색분말이며, 메탄올용액에 EtOAc의 첨가에 의해 분별 침전된다. mp. 227~229°C이며, 산가수분해에 의하여 4a와 glucose, rhamnose, arabinose(2 : 1 : 1)를 생성한다. 4a는 표품 hederagenin과 비교하여 hederagenin으로 동정하였다. 한편, saponin 4의 알칼리분해에 의하여 4a와 triglycosyl residue가 분리된다. 이로써 saponin 4는 C-28-ester type으로 당이 결합한 bisdesmoside임을 알 수 있었다.

Saponin 4는 다음과 같은 제반 특성을 가졌다.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -8.1° (pyridine), Anal. Calcd. for C<sub>59</sub>H<sub>96</sub>O<sub>26</sub>·3H<sub>2</sub>O : C 55.54% ; H 8.25%. Found : C 55.30% ; H 8.26%, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> ; 3400(-OH), 1751(ester linkage), 1100(glycosidic), 1645(C=C). <sup>1</sup>H-NMR(pyridine d<sub>5</sub>) : 0.72, 0.98(6H, s), 1.00, 1.02, 1.25(each 3H, s, CH<sub>3</sub>×6), 1.65, 1.71(each 3H, d, J=6.2 Hz, Me of rhamnose×2), 4.96(<sup>1</sup>H, d, J=7.7 Hz, anomeric), 5.16(<sup>1</sup>H, d, J=7.0 Hz, anomeric), 5.81(<sup>1</sup>H, brs. anomeric), 6.20(<sup>1</sup>H, d, J=7.8 Hz, anomeric). <sup>13</sup>C-NMR : Table I 참조

이상의 제특성에 대한 지견을 종합하여 보면 saponin 4의 구조는 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester로 결정하고 이는 *Kalopanax pictum* var. *magnificum*<sup>13)</sup>에서 분리한 saponin D와 비교하여 동정하였다.

#### 결과 및 고찰

동이나물에서 5종의 saponin을 분리하여 그중에서 2종의 saponin을 순수분리하여 그 화학구조를 밝혔다. caltha속 식물에서는 hederagenin-3-O- $\alpha$ -arabinopyranoside와 oleanolic acid의 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylarabinoside 등<sup>12)</sup>이 이미 분리 보고되어 있다.

이러한 관점에서 볼 때 동이나물에서도 이와 관련된 물질의 존재가 예측되고 있었다. 동이나물에서 분리된 saponin 2는 여러 가지 기기분석 결과 및 표준품과의 비교시험에 의해서 hederagenin monodesmoside로 동정하였다.

Saponin 4는 알칼리 검화 및 기타의 기기분석 결과를 종합하여 본 결과 caltha속 식물에는 그 분포가 낮은 hederagenin bisdesmoside였으며 표품과 비교 시험하여 동정 확인하였다. 이외에도 새로운 oleanolic acid의 bisdesmoside도 존재하나 나머지 saponin들에 대한 결과는 다음에 보고할 것이다.

#### 결 론

동이나물의 뿌리에서 다섯가지의 saponin을 분리하였던 바 그 중 두 가지 saponin을 순수분리하여 물리·화학적 성상과 기기분석에 의하여 saponin 2는 hederagenin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinoside로, saponin 4는 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester로 확인 동정하였다.

#### 문 헌

- 1) 김재길 : 원색천연물대사전 하권 남강당, 서울, p.80 (1984).
- 2) Shin V.A., Lyan, P.M. and Konyukhov; V.P.: Thin-layer chromatography on natural adsorbents from sakhalin. *Tr.-Akad. Nauk SSSR, Dal'nevost. Nauchn. Tsentr. Sakhalin Kompleksn. Nauchno-Issled. Inst.* **35**, 90(1975); *Chem. abstr.* **88**, 13277id(1978).
- 3) Stermitz, F.R. and Adamovics, J.A.: Alkaloids of *Caltha leptosepara* and *Caltha biflora*. *Phytochemistry* **16**, 100(1977).
- 4) Drozd, G.A., Komissarenko, N.F. and Litvinenko, V.I.: Coumarins of some species of the ranunculaceae family. *Farm. Zh.(Kiev)* **25**, 57(1970).
- 5) Dabbagh, A.G. and Egger, K.: Caltaxanthin a stereoisomer of lutein from *Caltha palustris*. *Z. Pflanzenphysiol.* **72**, 177(1974).
- 6) Strigina, L.I. Remennikova, T.M., Shchedrin, A.P. and Elyakov, G.B.: Triterpene glycosides of *Caltha*

- silvestris*. *Khim. Prir. Soedin.* No.3, 303(1972).
- 7) Figurkin, B.A., Khidasheli, V.D. and Figurkin, B.A.: Triterpene glycosides of *Caltha palustris* L. and their effect on some biochemical indexes of the blood serum of rats. *Rastit, Resur.* **14**, 93(1978).
- 8) Khidasheli, V.D., Kir'yanova, A.V. and Figurkin, B.A.: Triterpene glycosides of common marsh-marigold. *Nauch. Tr. Perm. Farmatsevt In-t(10)*, 62 (1986); *Chem. abstr.* **87**, 81249j(1977).
- 9) 윤광로 : 동이나물 성분에 관한연구. 중대논문집 **23**, 227(1979).
- 10) 윤광로 : 동이나물 성분에 관한연구. 중대논문집 **21**, 217(1977).
- 11) Yoon, K.R.: Screening for saponins of the root of *Caltha minor* Nakai. *Kor. J. Pharmacog.* **4**, 101 (1973).
- 12) Park, M.J. and Hahn, D.R.: Saponins from the root of *Kalopanax pictum* var. *magnificum*(I). *Arch. Pharm. Res.* **14**, 7(1991).