

## 섬오갈피나무잎의 성분(I)

정지연 · 한덕룡  
중앙대학교 약학대학  
(Received May 29, 1991)

### Constituents of *Acanthopanax koreanum* Leaves

Jee Yeon Chung and Dug-Ryong Hahn  
College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract**—A new lupane triterpenoid saponin, 3,11-dihydroxy-lupan-20-en-28-oic acid 28-o- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-B-D-glucopyranosyl ester, have been isolated from the leaves of *Acanthopanax koreanum* Nakai (Araliaceae) together with one known flavonol glycoside, rutin. The structure were elucidated on the basis of spectral and chemical evidence.

**Keywords** □ *Acanthopanax koreanum*, Araliaceae, lupane triterpenoid, acanthodiol triglycoside, flavonol-3-rutinoside, Korean folk medicine, *Acanthopanax Foliu*m.

섬오갈피나무(*Acanthopanax koreanum*)는 낙엽관목으로서 제주도에서 자생하며 그 밖의 지역에서도 식재하고 있다. 우리나라에서는 이 식물의 수피를 오가피(*Acanthopanax cortex*)라 하여 약용하며 근피와 잎도 같은 목적으로 사용되고 있다.

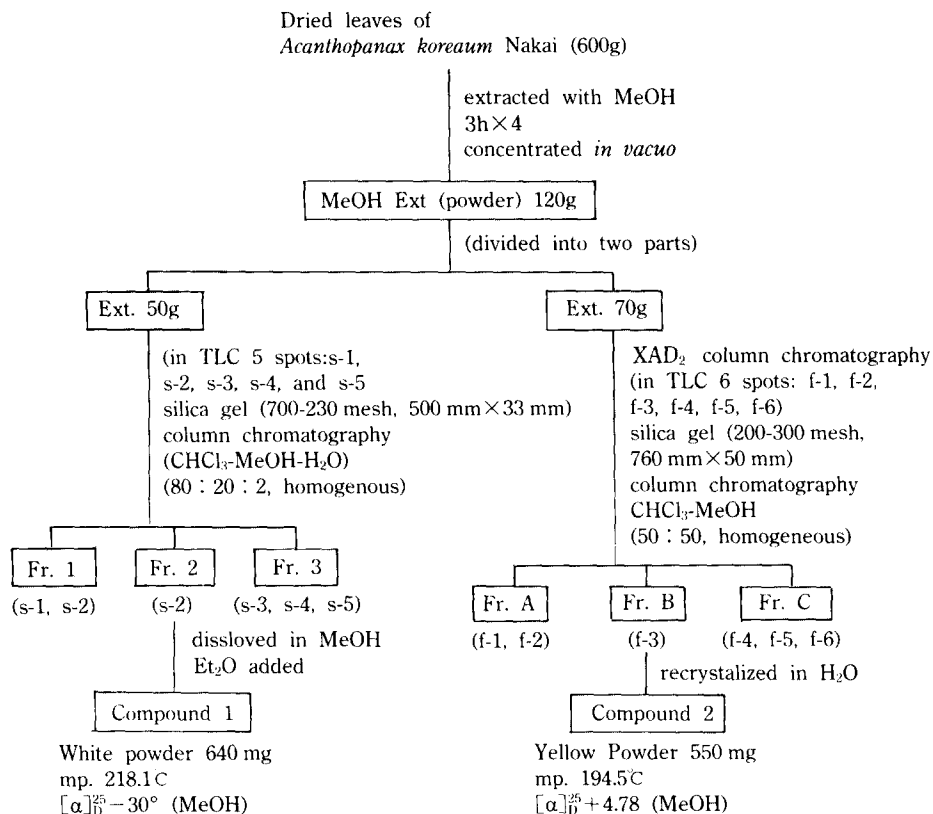
이 생약에서는 acanthoside D, syringoside,<sup>1)</sup> arien-sin, isopimara-9-(11) 15-diene-19-ol,<sup>2)</sup> falcari-nol, falcari-nol, methyl *n*-hexacosanoate, methyl-linolate, coniferin<sup>3)</sup>이 분리 보고되었다. 저자 등은 이 생약성분의 계속적인 구명을 위하여 섬오갈피나무의 잎을 대상으로 하여 실험지부 기재방법에 따라 Amberlite XAD-2 column chromatography 및 silica gel chromatography를 실시하여 saponin A(1)과 flavonol glycoside B(2)를 분리하였으며 그들의 함유율은 각각 1.2%, 1.6%이었다. 전자는 3,11-dihydroxy-lupan-20-en-28-oic acid 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester로, 후자는 rutin으로 동정하였기에 이에 보고하는 바이다.

### 실 험

**실험재료**—본 실험에 공시한 재료식물은 1988년 9월 제주도에 자생하는 것을 채집, 음건하여 공시하였다.

**분석기기**—음접측정기(Gallenkamp MFB), IR spectrophotometer (Nicolet 5-MX), <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer(JEOL GSX 500), <sup>13</sup>C-NMR spectrophotometer(Bruker AMX 500), automatic polarimeter(JASCO CIP 360) 등을 사용하였다.

**추출 및 분리**—음건한 재료 600g을 MeOH로 추출하고(3h $\times$ 4) 추출액을 합하여 감압농축하여 엑기스 120g을 얻었다. 이 중 50g을 200 ml의 MeOH에 녹이고 1000 ml의 Me<sub>2</sub>CO를 추가하여 생성되는 침전물을 감압여과하여 분말상의 가루 1.4g을 얻었다. CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(80 : 20 : 2, homogenous)를 전개용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 fraction 2에서 얻은 조물질을 농축한 다음 소량의 MeOH에 녹히고 다량의 Et<sub>2</sub>O를 가하여 형



**Scheme 1**—Isolation of compound 1 and 2 from the leaves of *Acanthopanax korenum*.

성되는 침전에서 백색분말성 물질 640 mg을 얻어 화합물 1이라 하였다.

한편, 나머지 추출액기스 70g을 소량의 물에 녹힌 후 Amberlite XAD-2 Column에 주입하고 탈염수로서 비흡착물을 완전히 세척 제거시킨 다음 MeOH로 흡착물을 용출시켰다. MeOH 용출물을 합쳐서 감압농축한 다음 CHCl<sub>3</sub>-MeOH(50 : 50, homogenous) 용매를 이용하여 silica-gel column chromatography를 실시하여 fraction B의 물질을 모아 농축하고 증류수에서 재결정하여 황색분말상 결정 550 mg을 얻어 화합물 2라 하였다.

**화합물 1**—화합물 1은 Liebermann-Burchard 반응에 양성이며 Molish test 또한 양성이며 그 물성은 다음과 같았다. mp : 218.1°C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -30° (C=0.5, MeOH), IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup> : 3400(-OH), 1732(C=O), 1639(C=C), 1065(glycosidic). Anal. calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub> : C 65.7 ; H 7.87, Found : C 59.65 ; H 7.87.

FAB-MS(Neg.) 941 M<sup>-1</sup>, 796[M-(rhamnose)], 634[M-(rhamnose + glucose)], 471[M-rhamnose + 2 glucose]<sup>-1</sup>, 43(isopropenyl)

<sup>1</sup>H-NMR(pyridine d<sub>5</sub>, 400 MHz) : δ 0.96(25-Me), 1.02(26-Me), 1.11(27-Me), 1.18(23-Me), 1.25(24-Me), 1.69(29-Me), 3H, s, CH<sub>3</sub>×6), 1.53(3H, d, J=6.1 Hz, Me of rhamnose), 4.64(brs), 4.76(brs)(30-Hz), 3.94(ddd 11-H), 2.97(19-H, ddd), 4.92(1H, d, J=7.6 Hz, glucose outer), 5.82(1H, s, rhamnose), 6.31(1H, d, J=8.1 Hz glucose inner), <sup>13</sup>C-NMR : Table 1.

**화합물 1의 가수분해**—화합물 1 150 mg을 취하여 2%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 4시간 가열분해시키고 CHCl<sub>3</sub>으로 genin을 분리하였다. CHCl<sub>3</sub> 가용부를 합하여 농축하고 EtOH에서 재결정하여 흰색의 침상결정을 얻었다(1a).

1a는 Liebermann-Burchard 반응양성이며 <sup>13</sup>C-NMR, 원소분석, 질량분석에 의하여 C<sub>30</sub>의 triterpenoid계

**Table I**—<sup>13</sup>C-Chemical Shifts (δ) in CDCl<sub>3</sub>.

| C  | 1    | 3     | C  | 1     | 3     |
|----|------|-------|----|-------|-------|
| 1  | 39.8 | 75.0  | 16 | 32.2  | 32.5  |
| 2  | 26.9 | 38.6  | 17 | 56.8  | 56.7  |
| 3  | 75.8 | 173.1 | 18 | 47.1  | 47.5  |
| 4  | 42.9 | 147.6 | 19 | 49.5  | 50.4  |
| 5  | 49.4 | 49.5  | 20 | 150.3 | 150.7 |
| 6  | 24.0 | 25.1  | 21 | 308   | 29.6  |
| 7  | 34.0 | 33.4  | 22 | 37.0  | 36.8  |
| 8  | 42.6 | 41.6  | 23 | 30.0  | 113.9 |
| 9  | 44.5 | 44.0  | 24 | 23.8  | 23.5  |
| 10 | 43.0 | 44.0  | 25 | 18.4  | 19.0  |
| 11 | 69.2 | 70.2  | 26 | 17.6  | 17.9  |
| 12 | 32.8 | 32.8  | 27 | 14.5  | 13.8  |
| 13 | 36.0 | 35.2  | 28 | 175.0 | 175.0 |
| 14 | 42.6 | 42.1  | 29 | 18.4  | 18.9  |
| 15 | 29.9 | 30.7  | 30 | 111.0 | 110.6 |

물질로 추정하고 E-ring의 개열에 의한 isopropenyl의 fragment  $m_s(m/z)$   $M^+ - 43$ 의 이온 peak의 확인에 의하여 1a는 lupane계의 triterpenoid로 확인되었다. 1a의 물성은 다음과 같았다.

mp. 240°C,  $[\alpha]_D + 77$  (C=0.5, CHCl<sub>3</sub>), Anal. calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>: C 76.25%, H 10.27%, Found: C 76.24%, H 10.29% IR  $\nu_{\max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3410(-OH), 2926(-C-H), 1690(-COOH), 1640(C=C).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 0.96, 1.02, 1.11, 1.18, 1.25, 1.69(3H, s, CH<sub>3</sub>×6), 3.00(ddd J=11, 11, 4, 19-H), 3.02(1H, d, br 3-H), 3.35(1H, s, -OH), 3.94(1H, ddd J=11, 11, 5, 11-H), 4.64(brs), 4.76(brs)(30-H<sub>2</sub>), Ms(m/z): 472(M<sup>+</sup> Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>), 454 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 234(base peak), 43(isopropenyl), <sup>13</sup>C-NMR: Table I 참조.

한편, 수층은 Amberlite MB-3 column을 통과시킨 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 중화시킨 다음 1에 결합되어 있던 당을 확인하기 위하여 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(65:40:10, homogenous)를 전개용매로 하고, 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride를 정색시약으로 하여 TLC에 의해 glucose와 rhamnose(2:1)를 확인하였다.

상기의 가수분해 모액을 농축하고 trimethylchlorosilane과 hexanethyldisilazone 존재하에 당의 TMS 유도체를 만들어 GLC에 의해 glucose(R<sub>t</sub> 45') rhamnose(R<sub>t</sub> 29')을 확인하였다.

화합물 1은 산분해 될뿐 아니라 0.5 N-KOH MeOH

**Table II**—<sup>13</sup>C-Chemical Shifts (δ) of Sugar Moiety in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N.

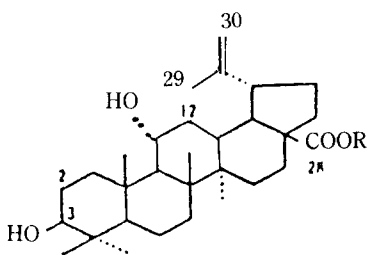
| Carbon | 1     | 3     |
|--------|-------|-------|
| Glc-1  | 95.2  | 85.2  |
| Glc-2  | 73.8  | 73.8  |
| Glc-3  | 78.2  | 78.4  |
| Glc-4  | 70.5  | 70.5  |
| Glc-5  | 77.0  | 76.3  |
| Glc-6  | 69.4  | 69.2  |
| Glc-1' | 105.0 | 104.7 |
| Glc-2' | 75.1  | 75.2  |
| Glc-3' | 76.6  | 76.9  |
| Glc-4' | 78.6  | 78.4  |
| Glc-5' | 77.6  | 77.8  |
| Glc-6' | 61.2  | 61.3  |
| Rha-1  | 102.6 | 102.5 |
| Rha-2  | 72.5  | 82.5  |
| Rha-3  | 72.5  | 72.3  |
| Rha-4  | 73.9  | 73.8  |
| Rha-5  | 70.2  | 70.2  |
| Rha-6  | 18.4  | 18.3  |

용액하에서 1 h. 가열하면 알칼리 분해가 이루어진다. 분해액은 Amberlite MB-3로 중화하고 genin을 CHCl<sub>3</sub>으로 용출하여 재결정하여 mp. 240°C의 침상결정을 얻었다. 이 결정의 여러 성상은 1a와 동일하였다.

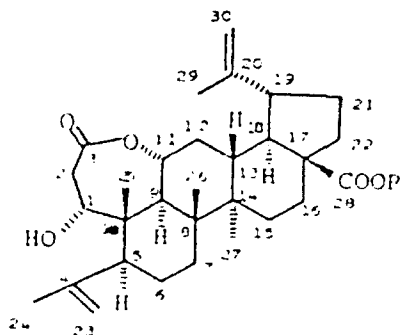
1a는 표준품 acanthodiol<sup>4)</sup>과의 비교에 의해서 acanthodiol로 동정하였다. 따라서 화합물 1은 acanthodiol의 C28-triglycosyl ester로 동정되었다.

**화합물 2**—화합물 2는 황색의 결정으로 Mg+HCl 반응에 양성이며 Molish test에도 양성이며, flavone계의 배당체로 추정된다. 화합물 2의 성상은 다음과 같다. mp. 194.5°C,  $[\alpha]_D + 47.8$  (C=0.2, MeOH), IR  $\nu_{\max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3400(-O-H), 2920(-CH-H), 1690(C=O), 1065(C-OH) Anal. calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>: C 53.01%, H 5.07%, Found: C 53.01%, H 5.07%.

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>), 0.99(3H, d, J=6.0 Hz, Me of rhamnose), 4.38(1H, s, anomeric proton of rhamnose), 5.35(1H, s, J=7.5 Hz, anomeric proton of glucose), <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>), δ 157.0(C-2), 133.5(C-3), 177.6(C-4), 161.4(C-5), 99.0(C-6), 164.0(C-7), 93.6(C-8), 156.3(C-9), 104.2(C-10), 122.9(C-1'), 115.5(C-2'), 144.9(C-3'), 148.6(C-4'), 116.5(C-5'), 121.4(C-6'), 101.4(glc. inner, anomeric), 74.3(glu. C-2), 76.7(glu. C-3), 72.1(glu. C-4), 69.5(glu. C-6).



1 : R =  $\beta$ -Glc<sup>6</sup>- $\beta$ -Glc<sup>4</sup>- $\alpha$ -Rha  
(compound 1)



3 : R =  $\beta$ -Glc<sup>6</sup>- $\beta$ -Glc<sup>4</sup>- $\alpha$ -Rha  
(chiisanoside)

Chart 1.

100.9(rha. terminal. anomeric), 70.6(rha. C-2), 67.2(rha. C-3), 70.8(rha. C-4), 17.9(rha. C-6).

화합물 2는 표준 rutin과 비교하여 동정하였다.

### 결과 및 고찰

화합물 1의 <sup>13</sup>C-NMR spectrum과 reference compound인 chiisanoside,<sup>3)</sup> 3,4-seco-lupan type의 triterpenoid glycosyl ester의 spectrum을 비교하여 chemical shift를 assignment 하였다. 화합물 1의 가수분해물인 genin 1a의 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 C-5서부터 30에 이르는 모든 carbon의 chemical shift가 전혀 일치한다는 것을 확인하였으며, 또한 1a는 *Acanthopanax trifoliatum*의 잎에서 분리한 acanthodiol과 동일함을 확인하였다. 따라서 화합물 1의 genin의 구조는 acanthodiol임을 확정하였다. 한편 화합물 1과 이의 가수분해물인 1a에 있어서 C-28의 chemical shift가 75.2 ppm이어서 carboxyl free state가 아니며 ester 상태를 알 수가 있다.

한편, sugar moiety의 chemical shift에 있어서 anomeric carbon이 각각 105.0, 102.6, 95.2 ppm이고 C-6의 것은 69.4, 61.2, 18.4 ppm인 것으로 보아 C-28의 carboxyl기에 ester type의 결합을 하고 있는 trisaccharide residue는 rhamnopyranosyl-glucosyl-glucosyl ester임을 알 수가 있으며 이러한 사실은 chiisanoside의 경우와도 일치하며 *Kalopanax pictum* var. *typicum*에서 분리한 saponin F의 경우와도 일치하였다.<sup>8)</sup>

따라서, 화합물 1의 화학구조는 3,11-dihydroxylu-

pan-20-en-28-oic acid 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester로 결정되었다. 이 물질과 근연구조를 가진 amphiotic acid가 *Rosa davurica*의 과피에서 분리<sup>9)</sup>되어 있으며, genin인 acanthodiol은 대만산 acanthopanax속 식물에서 분리되었을 뿐<sup>4)</sup> ester type의 glycoside로서 분리된 것은 이 물질이 효시가 된다.

### 결 론

섬오갈피나무, *Acanthopanax koreanum* Nakai의 잎에서 mp. 218°C의 새로운 saponin을 분리하여 제반 물리, 화학적인 지견을 종합한 결과 그 화학구조를 3,11-dihydroxylupan-20-en-28-oic acid 28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester로 결정하였으며 한편으로는 기지물질인 rutin도 함께 분리하였다.

### 문 헌

1. Hahn, D.R., Kim, C.J. and Kim, J.H.: A study on the chemical constituents of *Acanthopanax koreanum* and its pharmaco-biological Activities, *Yakhak Hoeji* **29**, 357(1985).
2. Chung, B.S. and Kim, Y.H.: Studies on the constituents of *Acanthopanax koreanum*. *Kor. J. Pharmacogn.* **17**, 62(1986).
3. Kim, Y.H., Chung, B.S., Ko, Y.S. and Han, H.J.: Studies on the chemical constituents of *Acanthopanax koreanum* (II). *Arch. Pharm. Res.* **11**, 159(1988).

4. Yook, C.S. and Kim, C.T.: Studies on the constituents of *Acanthopanax trifoliata*—chemical structure of acanthodiol—. *Bull. Kyung Hee Pharma. Sci.*, **18**, 33(1990).
5. Kinata, H., Nakashima, T., Kokuban, S., Nakayama, K., Mitoma, Y., Kitama, Y., Yaia, N. and Tanaka, O.: Saponin of pericarps of *Sanpindus mukurosi* and solubilization of monodesmosides by bisdesmoside. *Chem. Pharm. Bull.* **31**, 1989(1983).
6. Gao, F., Chen, F.H., Tanaka, T., Kasai, R., Seto, T. and Tanaka, O.: 19-Hydroxyurane type triterpenene glycosyl ester from the roots of *Rubus suavissimus*, *chem. Pharm. Bull.* **33**, 37(1985).
7. Tanaka, O., Morita, T., Kasai, R., Kinouchi, J., Sanaida, S., Ida, Y. and Shoji, J.: Studies on saponins of rhizomes of *Panax pseudo-ginseng himalaicus* collected at Tzatogang and pari-La. Bhutan-Himalaya. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 2323(1985).
8. Cho, S.H. and Hahn, D.R.: Triterpenoidal saponin from the bark of *Kalopanax pictum* var. *typicum*. *Arch. Pharm. Res.* **14** 19(1991).
9. Kuang, H.X., Kasai, R., Ohtani, K. and Tanaka, O.: Chemical constituents of pericarps of *Rosa davurica*. *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 2232(1989).