

오갈피나무 *Acanthopanax sessiliflorum*의 成分研究(Ⅱ)

陸 昌 洙·李 東 豪*·徐 允 校**·柳 庚 秀

경희대학교 약학대학, 의과대학*, 동서의학연구소**

Study on the Constituents in the Root Bark of *Acanthopanax sessiliflorum* Seemann(Ⅱ)

Chang Soo Yook, Dong Ho Lee, Yoon Kyo Seo and Kyung Soo Ryu

College of Pharmacy, School of Medicine, Kyung Hee University and Kyung Hee East-West Medical Research Institute, Seoul, Korea

The chemical constituents of root bark of *Acanthopanax sessiliflorum* Seemann(*Araliaceae*) which is distributed in southern region of Korea are studied. The five kinds of chemical constituents are isolated from MeOH extract of root bark by column fractionation and purified by recrystallization. Substance I~III were identified as stigmasterol, β -sitosterol and campesterol. Substance IV is suggested as a lignan substance based on chemical and spectral discussions. The molecular formula of substance V show $C_{20}H_{18}O_6$ and its melting point is $120.5\sim 121.5^\circ$. Due to the spectral data, it is confirmed that substance V is a (+) sesamin of lignan.

서 론

오갈피나무 *Acanthopanax sessiliflorum* Seemann은 오가과 *Araliaceae*에 속하는 낙엽관목으로 根皮를 藥用으로 하고 있다¹⁾.

본속식물의 성분연구에 대하여는 ELYAKOVA등이 오갈피나무根皮에서 acanthoside A,B,C,D, 및 daucosterol, β -sitosterol을 분리하였고²⁾ OVODOV는 가지오갈피나무根皮 추출물에서 eleutheroside A(daucosterol), B(isofraxidine 7- α -glucoside), C,D,E(syringaresinol diglucoside), 등을 각각 분리하여 보고하였으며³⁾ 張은⁴⁾ 지리산오갈피의 줄기 및 뿌리에서 sesamin을 동정하였으나 용점이 $116\sim 118^\circ$ 이었고 노, 한 등은 중부오갈피나무에서 liriiodendrin(eleutheroside E=acanthoside B)을 분리하여 構造를 확인하였다⁵⁾.

또 安江, 加藤 등은 *A. sciadophylloides* Fr. et Sav.의 葉에서 kaemferol-7-rhamnoside, quercetin 7-rhamnoside, hirsutin, taraxerol, 2-nonacosanone, hydrocarbon, 1-dotriacontanol등을⁶⁾, 국

산 *acanthopanax*屬의 분류에 대하여는 陸 등이 系統的인 연구와 아울러 GLC에 의한 steroid系의 종합적 검토를 한 바 있다⁷⁾. 그후 韓의 五加科植物의 lignan배당체에 관한 review가 있다⁸⁾.

著者 등은 아직까지 이 식물에서 발표되지 않은 free상태의 lignan成分과 식물 sterol에 대하여 실험부에 기재한 方法으로 物質 I~V를 分離하고 그 組成을 추구하고 있다.

物質 I~III는 기지물질인 stigmasterol, β -sitosterol, campesterol, 物質 IV는 微黃色結晶 mp $143.5\sim 145.5^\circ$ 로서 NMR, IR, UV 등의 所見으로서 lignan系物質로 추정하였고, 物質 V는 (+) sesamin으로 그 化學構造를 究明하였다.

실 험

實驗材料

本 實驗에 使用한 재료는 남덕유산 一帶에서 1973~1976년 10월에 오갈피나무 根皮를 採取하여 陰乾한 것이다.

成分의 抽出

오갈피나무根皮 1kg을 粗末로 하여 MeOH로 3회 추출하고 메타놀엑스 約 300g을 얻었다.

메타놀엑스를 常法에 의하여 silicagel-column chromat. Al₂O₃를 전개제 *n*-hexane-ethylacetate (3:1)로 流下시켜 TLC, PPC에서 單一反應의 fraction을 모아 용매를 유거하고 物質 I~V의 粗結晶을 MeOH 또는 EtOH로 各各 再結晶하였다. *n*-hexane-AcOEt로 유하시킨 다음 다시 Column에 다른 전개제 MeOH-CHCl₃-H₂O(35:65:10)를 사용하여 lignan 配糖體로 예측되는 物質을 分離하였으나 이 結晶은 실험중에 있다.

成分의 單離

1. 物質 I (stigmasterol)

粗結晶을 MeOH로 再結晶한 바 mp 169~170°, 무색 晶狀 結晶, Mass spectrum m/e : 412(M⁺)
Anal. Calcd. C₂₉H₄₈O: C, 84.40%; H, 11.72%,
Found: C, 84.15%; H, 11.79

IRν KBr/max cm⁻¹ : 3361, 1035, 1168, 1132, 1074, 991, 957, stigmasterol 표준과 혼용시 실험한 바 그 강도가 없었고 Liebermann-Burchard, Tschugaeff反應에 陽性, UV, TLC, GLC에서 各各 一致하였다.

2. 物質 II (β-sitosterol)

粗結晶을 EtOH로 再結晶, mp 138~139°, 無色 鱗片狀 結晶, Anal. Calcd. C₂₉H₅₀O; C, 83.99;

H, 12.15 Found C, 83.54; H, 12.05. Liebermann-Burchard反應 : 陽性, IR KBr/max cm⁻¹ : 3344 (hydroxyl), 1639, 1059(OH) 839, 800

β-sitosterol 標品과 혼용하여 음질강도가 없으며 IR spectrum, GLC에서 一致한다.

3. 物質 III (Campesterol)

acetone으로 再結晶, mp 157~158°, MW400, Anal. Calcd. C₂₈H₄₈O: C, 83.93; H, 12.09, Found: C, 83.91; H, 12.03 標品 campesterol과 GLC에서 一致한다.

4. 物質 IV (Lignan)

MeOH로 再結晶, mp 143.5~145.5°, 白色 結晶
Mass spectrum m/e : 354(M⁺), 分子式 C₂₀H₁₈O₆, 分析值 C, 68.43; H, 4.99

IR KBr/max cm⁻¹ : 2860, 1725(c=O), 1630, 1590(aromatic ring), 1475, 1440(s), 1350, 1340, 1245(methylenedioxyphenyl groups), 1170~1180

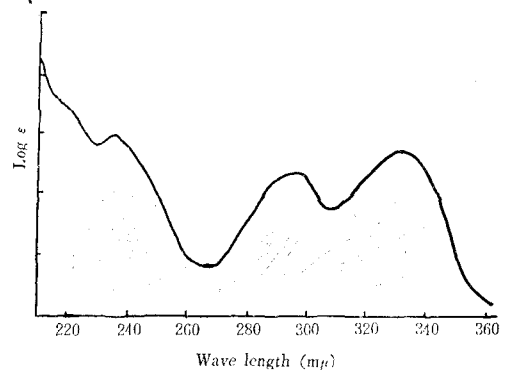


Fig. 1. UV spectrum of substances IV

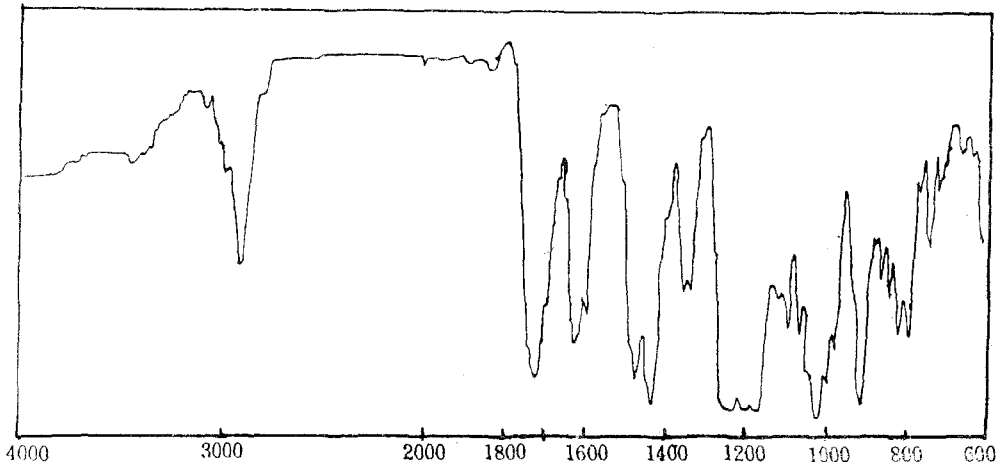


Fig. 2. IR spectrum of substances IV

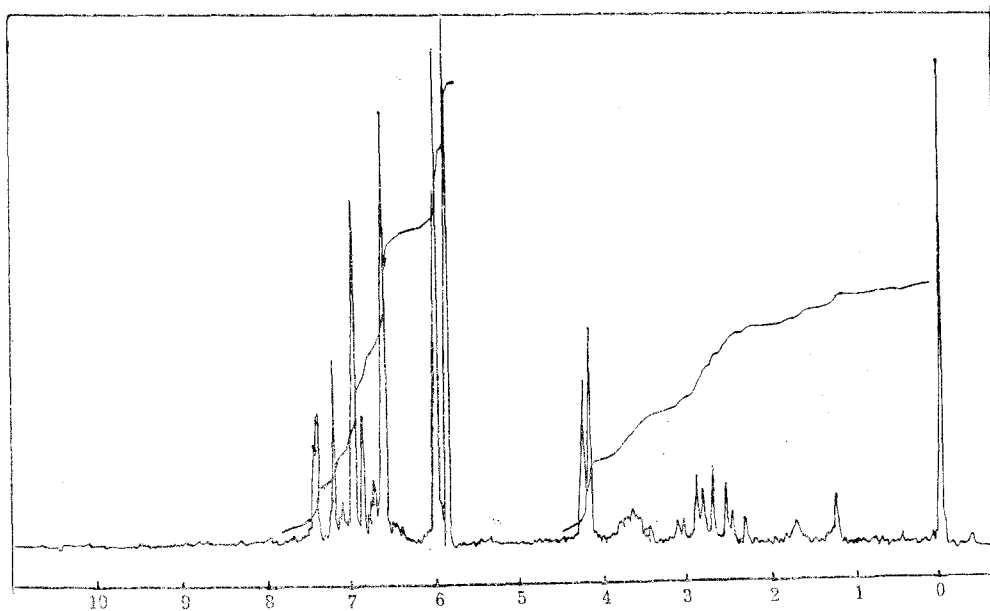


Fig. 3. NMR spectrum of substances IV

(br. methylenedioxyphenoxy group), 1090, 1070, 1025, 915(s), 860, 790, 750

NMR, in $CDCl_3$, ppm : 3.4~2.6(6)(6H at 2, 3, 6, 2', 3', 6') 4.0 (4) (2-O- CH_2 -O-). Gabriel test: methylenedioxy group 陽性. (Fig.1~3)

물질IV는 UV λ EtOH/max.^{nm} 334, 293, 237 μ , UV λ EtOH/min.^{nm} 307, 267, 227 μ 等等은 max., min.에서 기저물질인 savinin과 유사하였다.

5. 物質V (sesamin)

粗結晶을 MeOH로 5회 재결정, mp 120.5~121.

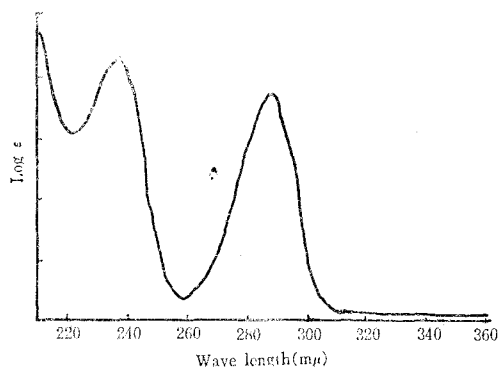


Fig. 4. UV-spectrum of substances V (sesamin)

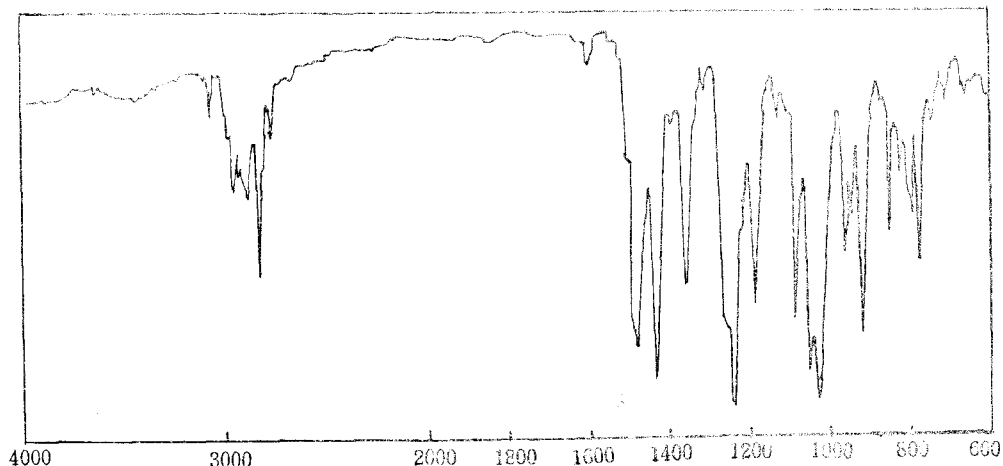


Fig. 5. IR spectrum of substances V (sesamin)

5° Mass spectrum m/e : 354(M⁺) [α]_D+71°(C HCl₃), 白色針狀結晶, Anal. Calcd. C₂₀H₁₈O₆; C, 68.01; H, 5.12 Found C, 68.36; H, 5.29

UV λ EtoH/max^m : 237.5, 287.5, IR KBr/max cm⁻¹ : 2860, 1630, 1505, 1440, 1370, 1250, 1185, 1060, 1040, 930, 790, 750, NMR in CD Cl₃, ppm : 3.0~3.2 (6) (6. H at 2, 3, 6, 2', 3', 6') 4.0s(4) (2—O—CH₂—O) 5.2 6.2 (doublet 7—H, 7'—H) 物質V는 標品(+)*sesamin*과 UV, IR, NMR 기타 理化學的性質이 一致하므로 Lignan系의 成分인 *sesamin*으로 확인하였다 (Fig. 4~5).

본 연구는 경희 동서의학연구소의 연구비에 의하여 수행되었음.

결 론

韓國産 오갈피나무 *Acanthopanax sessiliflorum* Seemann의 根皮에서 物質I~V을 單離하였다.

그중 물질 I~III은 기지물질인 *stigmasterol*, β -*sitosterol*, *campesterol*로 확인하였고 物質 IV는 UV, IR, NMR,의 所見으로 lignan系成分인

*savinin*과 유사한 骨格을 하고 있는 것으로 추정할 수 있고, 物質V는 (+)*sesamin*으로 단정하였다.

끝으로 본실험에 적극 협조하여 주신 慶熙大學 校 趙永植 總長任과 金鍾烈院長에게 深謝를 드리며 分析하여 주신 日本富山大學 和漢藥研究所 佐野清教 博士, 文昌奎, 金昌玟博士에 감사드립니다.

〈1977. 1. 10 接受〉

문 헌

1. 李昌福 : 韓國樹木圖鑑, 143 (1966).
2. ELYAKOVA等 : Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 165, 562 (1965).
3. Ovodov等 : Khim, Prirodnih, Soedin 1, 63 (1967).
4. 장세희 : 대한화학회지, 14, 277(1970).
5. 韓秉勳, 노환성 : 第25回 大韓藥學會學術報告 24~25 (1976).
6. 安江政一等 : 日本藥學雜誌, 88, 738 (1968)
7. 陸昌洙, 李東豪等 : 생약학회지, 7, 179 (1976).
8. 韓德龍 : 생약학회지, 7, 171 (1976).