

만삼의 Sterol 및 Steryl glycoside에 관한연구

이 인 란 · 김 영 희 · 박 성 배*

이화여자대학교 약학대학 · 서울시종합기술연구소*

Sterols and Steryl glycosides from the Root of *Codonopsis pilosula*

Ihn-Rhan LEE, Young-Hee KIM and Sung-Bae PARK*

College of Pharmacy, Ewha Womans University and

Seoul Municipal Laboratory of Technology and Inspection*

From the roots of *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannfeldt (Campanulaceae), α -spinasterol, mp 165~7° and α -spinasteryl-D-glucoside, mp 283~5°, were isolated and identified on the basis of chemical and spectral data. Spectral data showed that Δ^7 -stigmasterol and its glucoside were contained as minor components.

서 론

만삼(蔓蔘) *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannfeldt (Campanulaceae)는 일명 黨蔘이라고도 부르며 强壯, 健胃, 衰弱症, 初期糖尿病, 淋巴 및 血管系의 신진대사를 증진시키고, 혈색소를 증가시키므로서 쇠약성 빈혈등에 유효하다고 하며¹⁾ 또한 人蔘이 체질에 맞지 않을 경우 그의 대용으로 사용되어 온 생약이다.²⁾ 만삼의 성분연구로는 furfural誘導體³⁾와 α -spinasterone등⁴⁾이 단리 보고되어 있다. 저자들은 만삼뿌리의 에틸가용부에서 두가지 물질을 단리하여 (Comp. A, Comp. B) 이화학적 및 spectral data에 의하여 물질 A는 α -spinasterol 및 Δ^7 -stigmastenol이며, 물질 B는 α -spinasteryl- β -D-glucoside 및 Δ^7 -stigmastenyl- β -D-glucoside의 혼합물임을 확인하였다.

실 험

가) 추출 및 단리: 만삼의 뿌리를 세절하여 EtOH로 추출해서 얻은 엑기스에 H₂O를 가하고

Et₂O로 추출하여 Et₂O ext.를 얻었다. 이 Et₂O ext를 silicagel column에 걸쳐 CHCl₃ 및 CHCl₃: EtOH (97:3)으로 용리해서 얻은 fraction을 각각 MeOH로 재결정을 반복하여 물질 A 및 B를 얻었다.

나) 물질 A: mp 165~7°, [α]_D²⁰: -4.5° (C=0.5, CHCl₃), Liebermann-Burchard test: positive, IR ν_{\max}^{KBr} : 3400cm⁻¹(OH), 1650, 839, 820 (trisubstituted double bond), 964 (trans-disubstituted double bond), MS m/e(%): 414(3.2), 412 (M⁺, 23.0), 397 (M⁺-CH₃, 9.7), 394 (M⁺-H₂O, 4.5), 383 (M⁺-C₂H₅, 3.1), 379 (M⁺-CH₃-H₂O, 3.4), 369 (M⁺-iso C₃H₇, 15.2), 351 (M⁺-iso C₃H₇-H₂O, 6.0), 300 (18.1), 273 (M⁺-side chain, 41.0), 271 (M⁺-side chain-2H, 100), 255 (273-H₂O, 64.5), 253 (271-H₂O, 13.5), 246 (273-C₁₆ and C₁₇, 30.5), 231 (273-ring D, 24.8), 213(231-H₂O, 25.1), GLC: column 2% OV-17 on chromosorb W (60~80 mesh), column length; 1.5m × 4mm, column temperature; 265°, injection temperature; 285°, FID temperature; 320°, carrier gas (N₂): 40ml/min., chart speed; 1cm/

min., α -spinasterol; Rt. 12 min., Δ^7 -stigmast-enol; Rt. 13.2 min.

다) 물질 B: mp. 283~5°, $[\alpha]_D^{20}$ -37.5° (C=0.25, DMF), Liebermann-Burchard test: positive, Molisch test: positive, IR ν_{\max}^{KBr} : 3510 cm^{-1} , 3420, 3380 (OH), 1640, 835, 820 (trisubstituted double bond), 1065, 1022, 1005 (glycoside), 962 (trans-disubstituted double bond), MS m/e(%): 576 (M^+ , 14.5), 574 (M^+ , 19.8), 559 (M^+ - CH_3 , 5.1), 531 (M^+ -iso- C_3H_7 , 4.8), 462 (5.0), 433 (M^+ -side chain-2H, 25.8), 414 (13.5), 412 (18.9), 397 (75.8), 395 (100), 379 (6.1), 369 (5.1), 351 (9.3).

라) 물질 B의 가수분해: 물질 B 30mg을 Et-OH 100ml에 용해시키고, H_2SO_4 1ml를 가하여 1시간 가열하여 산가수분해시키고 물을 가하여 석출하는 침전을 여과하여 MeOH로 재결정하여 mp. 163~6°의 aglycone을 얻었다. 이 화합물은 물질 A와 IR 및 혼용시험에서 융점강하가 없었으며 물질 A와 동일조건에서 GLC를 실시한 결과 일치하였다. 여액을 BaCO_3 로 중화시킨 다음 여과하고 농축하여 TLC로 glucose를 확인하였다 (CHCl_3 -MeOH- H_2O =5:3:1, Rf 0.4).

마) 물질 B의 Acetylation: 물질 35mg을 pyridine 5ml와 무수초산 5ml를 가해 실온에서 하루 방치한 후, 빙수에 가해 석출하는 침전을 여과하고, MeOH로 재결정하여 mp. 174~6°의 acetate를 얻었다.

NMR (CDCl_3 , TMS): δ 0.55 (3H, s, 18- CH_3), 0.78 (3H, s, 19- CH_3), 1.03 (3H, d, J=6.7 Hz, 21- CH_3), 2.03 (3H, s, acetyl), 2.05 (6H, s, 2 \times acetyl), 2.08 (3H, s, acetyl), 4.60 (1H, d, J=8Hz, anomeric H).

결과 및 고찰

물질 A는 Liebermann-Burchard반응에 양성이며, 그의 IR spectrum에서 전형적인 sterol의 spectrum을 보여주는 것으로 보아 sterol로 추정되었다. Mass spectrum에서 m/e 412에서 molecular ion peak가 비교적 강한 intensity를 나타

내며 m/e 369, 300, 271등에서 fragment ion peak들이 나타나므로 side chain의 22번 탄소에 이중결합이 있음을 보여주고⁵⁻⁷⁾, m/e 246에서 강한 peak가 나타나는 것으로 봐서 Δ^7 에 이중결합이 존재함을 추정할 수 있다.^{5,6,8,9)} 따라서 이 물질 A는 α -spinasterol로 추정되며, 이외에도 m/e 414에서 ion peak가 나타나는 것으로 보아 α -spinasterol외에 side chain의 이중결합이 포화된 Δ^7 -stigmast-enol의 존재가 추정된다. 따라서 α -spinasterol에 Δ^7 -stigmast-enol이 소량 혼합된 표준품을 사용하여 GLC를 실시한 결과, 이들의 retention time과 일치되는 peak를 보여주므로 물질 A는 α -spinasterol에 소량의 Δ^7 -stigmast-enol이 혼합된 물질임을 알 수 있었다.

물질 B도 물질 A와 같이 정색반응과 IR spectrum을 보아 sterol glycoside로 추정되었다. Mass spectrum에서 molecular ion peak가 m/e 574에서 나타나며, glycoside bond의 당부분이 끊어지고, H가 이동되어 aglycone의 분자량이 m/e 412에서 나타나며^{6,8)} 이외에도 이중결합이 Δ^7 ,²²에 있음을 추정할 수 있는 fragment ion peak들이 각각 m/e 531, 462, 433등에서 나타나는 것으로 보아⁵⁻⁸⁾, α -spinasterol에 한분자의 당이 결합된 물질로 추정할 수 있다. 이외에도 m/e 576, 414, 397 등에서도 ion peak가 나타나는 것으로 보아 물질 A와 같이 aglycone의 Δ^{22} 가 포화된 Δ -stigmast-enol glycoside가 혼합된 것으로 여겨진다.⁵⁾ 이 물질을 산가수분해하여 GLC를 실시한 결과, 예상했던 바와 같이 α -spinasterol과 소량의 Δ^7 -stigmast-enol이 확인되고 당은 glucose로 확인되었다.

물질 B를 acetylation시켜 얻은 acetate를 NMR spectrum을 측정한 결과로도 α -spinasteryl- β -D-glucoside가 확인되었다. 즉 Δ^7 의 이중결합으로 인하여 C-18, 19의 methyl기의 chemical shift값이 고자장으로 이동되어 나타났으며^{10,11)} Δ^{22} 의 이중결합으로 인하여 C-21 methyl기의 chemical shift값이 저자장으로 이동되어 나타났다¹⁰⁻¹²⁾ 또한 δ 4.60에서 anomeric proton의 값이 J=8Hz의 doublet로 나타나므로 glycoside결합은 β -결합임을 알았다.¹³⁻¹⁵⁾ 이와같은 사실은

Klyne의 법칙¹⁶⁾에 따라 molecular rotation difference ($\Delta C=197$)를 계산해도 잘 일치하였다.

따라서 물질 B는 α -spinasteryl- β -D-glucoside에 소량의 Δ^7 -stigmasteryl- β -D-glucoside가 혼합된 물질임을 알 수 있었다.

결 론

만삼(蔓蔘)의 에틸엑기스에서 α -spinasterol과 α -spinasteryl- β -D-glucoside를 각각 분리하여 그 구조를 확인하였다. 또한 이들 화합물 이외에 Δ^7 -stigmasteryl 및 이의 glucoside가 α -spinasterol 및 α -spinasteryl- β -D-glucoside에 각각 소량씩 혼합되어 있음을 spectral data를 통하여 확인하였다.

<1982년 9월 10일 접수>

참 고 문 헌

1. 李樹猷：現代中藥之研究，正中書店，臺灣，673 (1970).
2. 李尙仁：本草學，醫藥社，서울，146 (1975).
3. 李仁蘭：藥學會誌，22, 1 (1978).

4. 李仁蘭，鄭明姬：藥學會誌，23(1)，57 (1979).
5. J. W. Clark-Lewis and I. Dainis: *Aust. J. Chem.*, 20, 1961 (1967).
6. B. A. Knight; *J. Gas Chromat.*, 5, 273 (1967).
7. S. G. Wyllie and C. Djerassi: *J. Org. Chem.*, 33, 305 (1968).
8. N. Morisaki and N. Ikekawa; 有機合成化學, 31 (7), 573 (1973).
9. A. N. Misra and H. P. Tiwari: *Phytochem.*, 12, 393 (1973).
10. J. K. Shoolery and Max T. Rogers: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5121 (1958).
11. M. J. Thompson, S. R. Dutky G. W. Patterson and E. L. Gooden: *Phytochem.*, 11, 1781 (1972).
12. G. Slomp and F.A. Mackellar: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 204 (1962).
13. J. M. Van der Veen: *J. Org. Chem.*, 28, 564 (1963).
14. R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H.J. Bernstein and W. G. Schneider: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6098 (1958).
15. W. Sucrow: *Chem. Ber.*, 99, 2765 (1966).
16. W. Klyne: *Biochem. J.*, 47, Xli (1950).