

## 수종의 (20R)-ginsenosides에 대한 $^{13}\text{C}$ -NMR 데이터의 수정

김동선 · 백남인<sup>1</sup> · 박종대<sup>1</sup> · 이유희<sup>1</sup> · 김신일<sup>1\*</sup>

충남대학교 자연과학대학 생화학과, <sup>1</sup>한국인삼연초연구원 인삼효능부  
(1996년 2월 21일 접수)

### Revision of $^{13}\text{C}$ -NMR Data in Some (20R)-ginsenosides

Dong Seon Kim, Nam-In Baek<sup>1</sup>, Jong Dae Park<sup>1</sup>, You Hui Lee<sup>1</sup> and Shin Il Kim<sup>1\*</sup>

Department of Biochemistry, College of Natural Sciences, Chungnam National University,  
Taejeon 305-764, Korea

<sup>1</sup>Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea

(Received February 21, 1996)

**Abstract :** The chemical shifts of C-21 and C-23 in the  $^{13}\text{C}$ -NMR for (20R)-protopanaxatriol, (20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub> and (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub> were revised by employing some extensive 2D-NMR techniques.

**Key words :** (20R)-protopanaxatriol, (20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub>, (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>,  $^{13}\text{C}$ -NMR, 2D-NMR.

## 서 론

인삼사포닌을 산으로 가수분해하는 경우 그 protopagenin 및 sapogenin은 (20S)-와 (20R)-epimer가 거의 동등한 비율로 생성된다.<sup>1)</sup> 저자 등<sup>2,3)</sup>은 diol계 사포닌인 (20R)-과 (20S)-의 ginsenoside Rh<sub>2</sub> 및 그 sapogenin인 (20R)-과 (20S)-protopanaxadiol의 <sup>1</sup>H-및  $^{13}\text{C}$ -NMR을 완전히 동정한 바 있다. 이들을 근거로 지금까지 보고된 여러 가지 ginsenoside들의  $^{13}\text{C}$ -NMR 자료를 면밀히 비교 검토하였는데, (20R)-protopanaxatriol, (20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub> 및 (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>의 C-21과 C-23에 대한 chemical shift에 오류가 있는 것으로 추정되었다. 따라서 이들 ginsenosides들에 대하여 DEPT, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (Correlation Spectroscopy), HMQC(Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) 및 HMBC (Heteronuclear Multiple Bonding Connectivity)를 사용하여 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

인삼사포닌의 분리를 위해 사용된 홍삼은 한국담배인삼공사 고려인삼창에서 6년근 수삼을 사용하여 제조된 것을 제공받아 사용하였으며, column chromatography-용 silica gel은 Kieselgel 60 (70~230 mesh, Merck)을, 그외 시약은 모두 일급, 또는 특급을 사용하였다.

NMR은 BRUKER Model ARX 400을, optical rotation은 JASCO DIP-370을 사용하였다.

사포닌의 분리 및 사포제닌의 제조는 저자 등<sup>4,5)</sup>이 확립한 방법에 따라 홍삼으로부터 제조하였다.

## 결과 및 고찰

먼저 기존의 자료는 C-21이 C-23보다 고자장에서 관측되는 것으로 보고되어 있는데(Table 1), DEPT 실험결과 오히려 C-21의 methyl이 C-23의 methyl-

**Table 1.**  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR chemical shifts of (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>, (20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub> and (20R)-protopanaxatriol (100 MHz and 400 MHz,  $d_5$ -pyridine)

Ginsenosides	No. of C, H	$\delta_{\text{C}}$		$\delta_{\text{H}}$
		Past	This study	
(20R)-protopanaxatriol	21	22.6 <sup>6,7)</sup>	22.71	1.38
	23	22.7 <sup>6,7)</sup>	22.58	2.41, 2.48
	24	-	-	5.30
(20R)-ginsenoside Rh <sub>1</sub>	21	22.6 <sup>8)</sup>	22.65	1.36
	23	22.6 <sup>8)</sup>	22.51	2.39, 2.46
	24	-	-	5.29
(20R)-ginsenoside Rg <sub>3</sub>	21	21.6 <sup>8)</sup>	22.71	1.30
	23	23.2 <sup>8)</sup>	22.52	2.34, 2.41
	24	-	-	5.23

lene signal 보다 저자장에서 관측된 것으로 판명되어 Table 1과 같이 각각 동정하였다. 이 결과를 확인하기 위하여 2D-NMR을 측정하였는데, 예를들어 (20R)-protopanaxatriol의  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY에 있어서 5.30 ppm에서 관측된 H-24의 olefinic proton signal과 2.48 ppm에서 관측된 methylene proton signal과의 사이에서 cross peak가 관측되어 이것을 H-23으로 동정하였고, HMQC spectrum 상에서 H-23과 cross peak를 형성하는 22.58 ppm의 signal을 C-23 methylene으로 확인할 수 있었다. 또한 HMBC에서 C-20( $\delta$ 72.97)과 coupling하고 있는 1.38 ppm의 methyl proton signal을 H-21로 동정하였으며, 이 H-21은 HMQC spectrum 상에서 22.71 ppm의 methyl carbon과 cross peak를 형성함으로써, C-21을 확인하였다.

(20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub>과 (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>에 대하여도 같은 방법으로 C-21과 C-23을 동정하여, Table 1과 같이 모두 수정하였다.

(20R)-과 (20S)-epimer는 C-20을 중심으로한 그 입체배치의 차이로 인해 C-21, C-17 및 C-22의 chemical shift 값에 특이적으로 큰 차이를 보임으로서,  $^{13}\text{C}$ -NMR로 각각의 입체이성체를 구별할 때 중요한 자료가 된다. 이후, 연구자들은 본 논문에서 수정한 자료를 참고하여야 할 것이다.

## 요 약

(20R)-protopanaxatriol, (20R)-ginsenoside Rh<sub>1</sub> 및 (20R)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>의  $^{13}\text{C}$ -NMR에 있어서, C-21과 C-23의 chemical shift가 틀리게 보고되어 있던 바, DEPT 및 2D-NMR을 이용하여 수정하였다.

## 인 용 문 헌

1. Kaku T. and Kawashima Y.: *Arzneim.-Forsch./ Drug Res.* **30**, 936 (1980).
2. 백남인, 김동선, 이유희, 박종대, 정소영, 이천배, 김신일: *한국농화학회지* **38**, 184 (1995).
3. 백남인, 김동선, 이유희, 박종대, 정소영, 이천배, 김신일: *고려인삼학회지* **19**, 45 (1995).
4. 백남인, 김동선, 이유희, 박종대, 이천배, 김신일: *Arch. Pharm. Res.* **18**, 164 (1995).
5. 김동선: 홍삼사포닌류의 분리, 제조 및 항암작용, 충남대학교 박사학위논문, p. 120 (1996).
6. Yahara, S. Tanaka, O. and Komori, T.: *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 2204 (1976).
7. Yahara, S., Kaji, K. and Tanaka, O.: *Chem. Pharm. Bull.* **27**, 88 (1979).
8. Morita, T.: Hiroshima Univ. Doctoral Thesis, p. 6 (1986).