

자귀나무 꼬투리로부터 Acylated Sterylglycoside의 분리

김 영 희

상지대학교 이공과대학

Isolation of Acylated Sterylglycosides from the Legumes of *Albizzia julibrissin*

Young Hee Kim

College of Science and Engineering, Sanji University, Wonju 220-702, Korea

Abstract - From the legumes of *Albizzia julibrissin* Durazzini (Leguminosae), a mixture of long-chain alcohols, α -spinasterol, a mixture of acylated sterol glycosides and α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside were isolated. Two mixtures of long-chain alcohols and acylated sterol glycosides were characterized as 1-hexacosanol (major) and 1-tetracosanol, and 3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol (major) and its 6'-O-stearoyl ester. All compounds were identified on the basis of spectral data and chemical reactions.

Key words - *Albizzia julibrissin*; Leguminosae; legume; 1-hexacosanol; 1-tetracosanol; α -spinasterol; 3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol; 3-O-[6'-O-stearoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol; α -spinasteryl glucoside.

자귀나무 (*Albizzia julibrissin*)는 콩과에 속하는 낙엽교목으로서 산야에 자생한다. 큰 가지가 드문드문 퍼지고 아카시아잎과 비슷하게 생긴 잎은 우상복엽이다. 잎과 꽃이 특색있는 나무로 밤에는 잎이 접혀지기 때문에 자귀나무라고 한다.¹⁾ 초여름에 솜털 같은 분홍색 꽃이 작은 가지 끝에 15~20개씩 우산 모양으로 핀다. 열매는 길이가 15센티미터 내외의 콩깍지같은 열매로 들어간 곳마다 5~6개의 씨가 들어 있다. 나무의 수피를 함환피라 하며 강장, 이뇨제 등으로 쓴다.²⁾ 이 식물의 씨로부터는 albizzin과 S-(2-carboxyethyl)-L-cysteine를 분리 보고³⁾ 하였고, 수피로부터 quercetin 3-O-galactoside, quercetin 3-O-rhamnoside,⁴⁾ 3',4',7-trihydroxyflavone과 α -spinasteryl glucoside,⁵⁾ 수종의 triterpenoid,^{6,9)} saponin¹⁰⁻¹³⁾ 및 lignan^{14,15)} 성분 등이 분리되어 보고되었으나, 꼬투리의 성분에 관한 연구는 보고되어 있지 않다. 따라서 자귀나무의 꼬투리로부터 새로운 의약자원개발을 위한 기초연구로서 이의 성분을 구명할 목적으로 본 실험에 착수하여 4가지 물질을 분리하고, 여러

가지 이화학적 실험 및 spectral data를 종합하여 그들의 화학구조를 밝혔으므로 보고하고자 한다.

재료 및 방법

기기 - 용점은 Mitamura-Riken의 미량용점측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Jasco의 FT/IR-5300 spectrometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였고, NMR은 Varian Gemini-2000 (300 MHz for ¹H; 75.5 MHz for ¹³C), MS는 Hewlett-Packard 5989B mass spectrometer를 사용하여 측정하였다.

실험재료 - 본 실험에 사용한 자귀나무 꼬투리는 1998년 10~11월 캠퍼스 주위에서 채집하여 건조 후 세절하여 사용하였다.

추출 및 분리 - 자귀나무 꼬투리 1.63 kg을 MeOH로 3시간씩 3회 수욕상에서 추출하고 농축하여 MeOH 엑스를 얻었다. 이 MeOH엑스를 CHCl₃, EtOAc, BuOH로 순차적으로 분획하여 각각의 분획

을 얻고 이중 CHCl_3 분획 (16.4 g)을 silica gel (Merck No. 7729) column에 걸쳐 CHCl_3 및 CH_2Cl_2 -MeOH로 기울기용리 시켜 29개의 소분획을 얻었다.

화합물 1 - 소분획 10을 hexane-MeOH 혼합액으로 재결정을 반복하여 백색 무정형 분말의 화합물 **1**를 얻었다. mp $74\sim 75^\circ$; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3387 (OH), 2918, 2849, 2368, 1464, 1059(C-O), $719[(\text{CH}_2)_n]$ cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t-like, $J=7\text{Hz}$, CH_3), 1.25[s, $(\text{CH}_2)_n$], 1.56 (2H, m, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 3.64 (2H, t, $J=6.6\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 14.12 (CH_3), 22.69, 25.73, 29.36, 29.43, 29.61, 31.92, 32.80, 63.10 (CH_2OH); MS, m/z 364 ($\text{M-H}_2\text{O}^+$), 336, 307, 281, 265, 236, 223, 207, 167, 153, 125, 111, 97 (100), 83, 69 for major peak; m/z 336($\text{M-H}_2\text{O}^+$), 308, 281, 265, 236, 223, 207, 167, 153, 125, 111, 97, 83, 69, 44 (100) for minor peak.

화합물 2 - 소분획 12로부터 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합액으로 재결정을 반복하여 백색 침상의 화합물 **2**를 얻었다. mp $157\sim 160^\circ$; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3433 (OH), 1647 (C=C), 1041 (C-O), 972 (*trans*-disubstituted double bond) cm^{-1} ; MS, m/z 412(M^+), 397 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 369, 351, 300, 271 (100), 246, 229, 201, 173, 107, 81; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.549 (3H, s, 18- CH_3), 0.797 (3H, s, 19- CH_3), 0.799 (3H, d, $J=6.3\text{Hz}$, 21- CH_3), 0.804 (3H, t, $J=7.2\text{Hz}$, 29- CH_3), 0.849 (3H, d, $J=6.3\text{Hz}$, 27- CH_3), 1.025 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$, 21- CH_3), 3.60 (1H, m, H-3), 5.02 (1H, dd, $J=8.4, 15.2\text{Hz}$, H-23), 5.15 (1H, m, H-7), 5.16(1H, dd, $J=8.4, 15.2\text{Hz}$, H-22); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 12.04 (C-18), 12.24 (C-29), 13.03 (C-19), 18.98 (C-26), 21.09 (C-27), 21.34 (C-21), 21.53 (C-11), 23.00 (C-15), 25.39 (C-28), 28.50 (C-16), 29.62 (C-6), 31.45 (C-2), 31.86 (C-25), 34.20 (C-10), 37.12 (C-1), 37.96 (C-4), 39.44 (C-12), 40.23 (C-5), 40.83 (C-20), 43.26 (C-13), 48.42 (C-9), 51.23 (C-24), 55.10 (C-14), 55.86 (C-17), 71.04 (C-3), 117.44 (C-7), 129.40 (C-23), 138.16 (C-22), 139.54 (C-8).¹⁶⁾

화합물 3 - 소분획 21을 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합액으로 재결정을 반복하여 백색분말의 화합물 **3**을 얻었다. mp $169\sim 171^\circ$; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3416(OH), 1740 (ester), 1466, 1377, 1171, 1082(glycosidic C-O),

972(*trans*-disubstituted double bond), $725[(\text{CH}_2)_n]$ cm^{-1} ; MS, m/z 442, 420, 412, 394, 271, 255, 213; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.540 (3H, s, 18- CH_3), 0.798 (3H, s, 19- CH_3), 0.845 (3H, d, $J=6.3\text{Hz}$, 27- CH_3), 0.864 (3H, d, $J=5.1\text{Hz}$, 26- CH_3), 1.018 (3H, d, $J=6.6\text{Hz}$, 21- CH_3), 1.25[s, $(\text{CH}_2)_n$], 2.34 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, acyl CH_2O), 3.36 (1H, m, H-3), 4.29 (1H, br d, $J=12.0\text{Hz}$, Glc H-6), 4.38 (1H, d, $J=7.8\text{Hz}$, Glc H-1), 4.41 (1H, overlap, Glc H-6), 5.02 (1H, dd, $J=8.4, 15.0\text{Hz}$, H-23), 5.14 (1H, m, H-7), 5.15 (1H, dd, $J=8.4, 15.0\text{Hz}$, H-22); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 12.02, 12.23, 12.99, 14.12, 18.99, 21.09, 21.38, 21.50, 22.68, 23.01, 24.96, 25.38, 28.51, 29.22, 29.37, 29.57, 29.73, 31.85, 31.92, 34.24, 34.32, 34.43, 37.12, 39.41, 40.20, 40.85, 43.23, 49.34, 51.24, 55.08, 55.87, 63.29 (Glc C-6), 70.11 (Glc C-4), 73.50 (Glc C-5), 73.85 (Glc C-2), 76.46 (Glc C-3), 78.97 (C-3), 101.11 (Glc C-1), 117.30(C-7), 129.44 (C-23), 138.13 (C-22), 139.50 (C-8), 174.58 (C=O).

화합물 4 - 소분획 23을 CH_2Cl_2 -MeOH 혼합액으로 재결정을 반복하여 백색 투명한 판상의 화합물 **4**를 얻었다. mp $283\sim 286^\circ$; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3391 (OH), 1636 (C=C), 1073, 1030(glycosidic C-O), 970 (*trans*disubstituted double bond) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.568 (3H, s, 18- CH_3), 0.705 (3H, s, 19- CH_3), 5.17 (1H, m, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, pyridine- d_5) δ : 12.22, 12.52, 13.04, 19.18, 21.29, 21.62, 21.73, 23.33, 25.68, 28.91, 29.99, 32.15, 34.50, 34.69, 37.29, 39.59, 40.13, 41.13, 43.43, 49.55, 51.42, 55.27, 55.99, 62.88, 71.74, 75.35, 77.06, 78.49, 78.63, 102.21, 117.83, 129.60, 138.66, 139.53.

화합물 3의 alkali 가수분해 - 화합물 **3**(10 mg)에 1% alcoholic NaOH 용액 50 ml를 가해 수용액에서 1시간 가열하고 농축한 후 ether를 가해 진탕 방치한 후 ether 가용부를 제거하였다. 수층에 묶은 염산을 가해 산성으로 한 후 ether을 가해 진탕하여 얻은 ether층을 무수망초로 탈수한 후 농축하여 건조하였다. 일부를 취하여 CH_2N_2 로 methylation시켜 얻은 methyl ester를 GC/MS를 실시하여 확인하였다. m/z 270[M^+], 239[$\text{RC}\equiv\text{O}^+$], 227, 143, 129, 97, 87, 74(100), 55 for major peak at t_R 10.5

min; m/z 298[M]⁺, 267[RC≡O⁺], 255, 213, 199, 143, 129, 87, 74, 55, 44 for minor peak at t_R 12.0 min. 수층은 EtOAc로 추출한 후 농축하여 TLC 및 NMR상에서 화합물 4(α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside)와 동일한 화합물임을 확인하였다.

화합물 4의 산 가수분해 - 화합물 3을 TLC상에서 c-HCl vapor에 의한 산 가수분해를 실시하여 당은 glucose임을 확인하였다.

결과 및 고찰

화합물 1은 mp 74~75°이고 이의 IR spectrum을 보면 3387 cm⁻¹에서 OH, 2918과 2849 cm⁻¹에서 C-H, 1059 cm⁻¹에서 C-O 외에 719 cm⁻¹에서 long-chain CH₂에 기인하는 흡수band와는 특징적인 band가 나타나지 않는 것으로 보아 hydrocarbon alcohol로 추정되었다. ¹H-NMR spectrum을 보면 이런 추정을 뒷받침 할 수 있는 signal들이 나타나고 있다. 즉 δ 0.88에서 J=7Hz로 terminal CH₃에 기인하는 signal이 t-like로 나타나고, δ 1.25에서 (CH₂)_n에 기인하는 강한 signal이 singlet로 나타나며, δ 3.64에서 CH₂OH에 기인하는 signal이 triplet(J=6.6Hz)로 나타남을 확인하였으며 이상의 결과는 ¹³C-NMR data로도 증명할 수 있었다. 이 화합물의 GC/MS spectrum을 보면 TIC spectrum에서 2개의 peak가 나타나는데 t_R 16.4분에서 나타나는 주성분의 mass spectrum은 m/z 364에서 [M-H₂O]⁺에 해당하는 ion peak 외에 m/z 336에서 [M-(C_nH_{2n}+H₂O)]⁺에 해당하는 ion이 나타나고, [C_nH_{2n+1}O⁺-H₂O]에 해당하는 ion들이 m/z 69, 83, 97, 111, 125 등에서 나타나는 것으로 이들은 전형적인 long-chain alcohol에 해당하는 특징적인 ion peak들임을 알 수 있었다. 따라서 이 화합물은 1-hexacosanol[CH₃(CH₂)₂₃-CH₂CH₂OH]로 결정하였으며 표준품과 직접적으로 대조하여 이를 확인 할 수 있었다.¹⁷⁾ t_R 15.2분에서 나타나는 minor peak에 해당하는 ion peak들도 major peak보다 탄소 2개 적은 1-tetracosanol에 해당하는 특징적인 ion peak들이 나타나는 것으로 이를 확인할 수 있었다. 따라서 화합물 1은 주성분이 1-hexacosanol이고 여기에 미량의 1-tetracosanol이 함유되어 있는 long-chain alcohol의 혼합물임을 알았다.

화합물 2는 mp 157~160°로 Liebermann-Burchard test에 양성을 나타내며, 그의 IR, NMR 및

mass spectrum에서 전형적인 sterol에 해당하는 특징적인 spectrum을 보여주고 있었다. 즉 mass spectrum에서 m/z 412에서 molecular ion peak가 나타났고, ¹H-NMR spectrum에서 angular CH₃의 signal이 δ 0.549(18-CH₃)과 δ 0.797(19-CH₃)에서 나타나는 것으로 보아 이중결합이 C-7에 있는 α -spinasterol로 추정되었으며, 이를 이 화합물의 ¹³C-NMR data로 확인할 수 있었다. 최종적으로 표준품과 직접적으로 대조실험을 실시하여 확인하였다.^{16,18)}

화합물 3은 mp 169~171°인 화합물이다. 이 화합물의 IR spectrum을 보면 3416 cm⁻¹에서 OH, 1740 cm⁻¹에서 ester, 1082 cm⁻¹에서 glycosidic C-O, 972 cm⁻¹에서 trans-disubstituted double bond, 725 cm⁻¹에서 (CH₂)_n에 해당하는 흡수band들이 나타나는 것으로 보아 acylated sterol glycoside로 추정되었다. 이 화합물을 alkali 분해해서 mp 288~291°의 화합물과 fatty acid를 얻었다. 지방산을 methylation 시키고 GC/MS를 실시하여 TIC spectrum에서 나타나는 2개의 peak들을 확인한 결과 주성분의 peak는 m/z 270에서 [M]⁺이 나타나며 palmitic acid methyl ester의 spectrum과 일치함을 알 수 있었고, m/z 298에서 [M]⁺이 나타나는 peak는 stearic acid methyl ester의 spectrum과 일치함을 알 수 있었다.¹⁹⁾ 또한 mp 288~291°의 화합물은 이미 이 식물에서 분리 확인한 바 있는 α -spinasterol 3-O- β -D-glucoside 임을 직접적으로 대조실험을 실시하여 확인할 수 있었다.⁹⁾ 그러므로 화합물 3은 α -spinasteryl glucoside에 palmitic acid(stearic acid)가 ester결합된 화합물임을 알았다. ¹H-NMR에서 anomeric proton이 δ 4.38에서 J=7.8Hz의 doublet로 나타나고, ¹³C-NMR에서도 δ 101.11에서 anomeric carbon의 signal이 나타나는 것으로 보아 glucose는 α -spinasterol과 β 결합하고 있음을 확정하였다. 또한 glucose의 CH₂에 기인하는 H-6의 signal이 δ 4.29와 4.41에서 저자장 이동하여 나타나고, C-6의 ¹³C chemical shift가 δ 63.29에서 나타나는 것으로 보아 지방산은 glucose의 C-6 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다.²⁰⁾ 따라서 화합물 3의 화학구조는 3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol에 소량의 3-O-[6'-O-stearoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol이 혼합된 혼합물임을 확인하였다. 이 화합물은 상륙 (*Phytolacca esculenta*),²¹⁾ *Pithecellobium cauliflorum*²⁰⁾ 및 *Clinopodium polycephalum*²²⁾ 등 식물에 널리 분포되어 있는 지질성분

중의 하나이다.

화합물 4는 mp 283~286°로 Liebermann-Burchard 반응과 Molisch 반응에 각각 양성을 나타내고, 앞에서 기술한 바와 같이 IR 및 NMR spectrum에서 화합물 3을 alkali 분해시켜 얻은 화합물과 완전히 일치하므로 α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside로 확정하였다.²³⁾

결 론

자귀나무 *Albizzia julibrissin* Durazz(Leguminosae) 꼬투리의 MeOH 엑기스를 분획한 후, CHCl₃ 분획을 silica gel column chromatography를 실시하여 4종의 화합물들을 얻었다. 이들의 화학구조를 이화학적 실험 및 분광학적인 방법으로 밝혔다. 화합물 1, mp 74~75°는 1-tetracosanol이 미량 혼합된 1-hexacosanol 이었고, 화합물 2, mp 157~160°는 α -spinasterol, 화합물 3, mp 169~171°는 3-O-[6'-O-palmitoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol에 소량의 3-O-[6'-O-stearoyl- β -D-glucosyl]- α -spinasterol이 혼합된 혼합물이며, 화합물 4, mp 283~286°는 α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside임을 확인하였다. 이중 화합물 1, 2 및 3은 이 식물로부터 처음으로 분리 확인된 화합물들이다.

인용문헌

1. 이창복 (1989) 대한식물도감, 463. 향문사, 서울.
2. 김영희 (1998) 한약자원식물, 83. 경춘사, 서울.
3. 약품식물학연구회 (1987) 약품식물학각론, 212. 학창사, 서울.
4. Kaneta, M., Hikichi, H., Endo, S. and Sugiyama, N. (1980) Identification of flavones in sixteen Leguminosae species. *Agric. Biol. Chem.* 44: 1407-1408.
5. Chamsuksai, P., Choi, J. S. and Woo, W. S. (1981) 3',4',7-Trihydroxyflavone in *Albizzia julibrissin*. *Arch. Pharm. Res.* 4: 129-131.
6. You, Y. H., Woo, W. S., Choi, J. S. and Kang, S. S. (1982) Isolation of a new saponin from *Albizzia julibrissin*. *Arch. Pharm. Res.* 5: 33-38.
7. Kang, S. S. and Woo, W. S. (1983) Saponin from *Albizzia julibrissin*. *Arch. Pharm. Res.* 6: 25-28.
8. Woo, W. S. and Kang, S. S. (1984) Isolation of a new monoterpene conjugated triterpenoid from the stem bark of *Albizzia julibrissin*. *J. Nat. Prod.* 49: 547-549.
9. Chen S. P. and Zhang, R. Y. (1997) Studies on the triterpene saponin from *Albizzia Cortex*. *Acta Pharm. Sin.* 32: 144-147.
10. Kinjo, J., Araki, K., Fukui, K., Higuchi, H., Ikeda, T., Nohara, T., Ida, Y., Takemoto, N., Miyakoshi, M. and Shoji, J. (1992) Six new triterpenoidal glycosides including two new saponins from *Albizzia Cortex*. *V. Chem. Pharm. Bull.* 40: 3269-3273.
11. Ikeda, T., Fujiwara, S., Kinjo, J., Nohara, T., Ida, Y., Shoji, J., Shingu, T., Isobe, R. and Kajimoto, T. (1992) Three new triterpenoidal saponins acylated with monoterpene acid from *Albizzia Cortex*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68: 3483-3490.
12. Ikeda, T., Fujiwara, S., Araki, K., Kinjo, J., Nohara, T. and Miyoshi, T. (1997) Cytotoxic glycosides from *Albizzia julibrissin*. *J. Nat. Prod.* 60: 102-107.
13. Chen, S.P., Zhang, R. Y., Ma, L. B. and Tu, G.Z. (1997) Structure determination of three saponins from the stem bark of *Albizzia julibrissin* Durazz. *Acta Pharm. Sin.* 32: 110-115.
14. Kinjo, J., Fukui, K., Higuchi, H. and Nohara, T. (1991) The first isolation of lignan tri- and tetra-glycosides. *Chem. Pharm. Bull.* 39: 1623-1625.
15. Higuchi, H., Fukui, K., Kinjo, J. and Nohara, T. (1992) Four new glycosides from *Albizzia Cortex*. III. *Chem. Pharm. Bull.* 40: 534-535.
16. Goad, L.J. and Akihisa, T. (1997) Analysis of sterols. 388. Blackie Academic & Professional, London.
17. Kang, S. S. and Kim, C. M. (1987) Isolation of 1-eicosanoyl cafferate from *Echinosophora ko-reensis*. *Arch. Pharm. Res.* 10: 67-68.
18. Woo, W. S. and Kang, S. S. (1973) Sterols and triterpenoids from *Phytolacca esculenta*. *J. Pharm. Soc. Korea* 17: 152-160.
19. Moon, Y. H. and Kim, Y. H. (1992) Studies on the chemical components from *Erythronium japonicum*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23:

- 115-116.
20. De Castro Ferreira Gomes, D. and Alegrio, L. V. (1998) Acyl steryl glycosides from *Pithecellobium cauliflorum*. *Phytochemistry* 49: 1365-1367.
21. Woo, W. S. and Kang, S. S. (1974) Glycolipid from *Phytolacca esculenta*. *J. Pharm. Soc. Korea* 18: 203-208.
22. Ding, L. S., Chen, P. Q., Peng, S. L. and Huang, Y. Z. (1998) Chemical constituents of *Clinopodium polycephalum*. *Nat. Prod. Res. Development* 10: 6-8.
23. Woo, W. S. and Kang, S. S. (1974) Phytosterolines from *Phytolacca esculenta*. *J. Pharm. Soc. Korea* 17: 161-166.

(1999년 8월 5일 접수)