

개느삼 (*Echinosophora koreensis*)으로부터 Flavonoid 및 Saponin 성분의 분리

김주선 · 변지혜 · 강삼식* · 손건호¹ · 김현표² · 장현욱³

서울대학교 천연물과학연구소, ¹안동대학교 식품영양학과,
²강원대학교 약학대학, ³영남대학교 약학대학

Isolation of Flavonoids and a Saponin from *Echinosophora koreensis*

Ju Sun Kim, Ji Hye Byun, Sam Sik Kang*, Kun Ho Son¹,
Hyun Pyo Kim² and Hyeun Wook Chang³

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460,

¹Department of Food and Nutrition, Andong National University, Andong 760-749,

²College of Pharmacy, Kangwon National University, Chunchon 200-701, and

³College of Pharmacy, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

Abstract – Seven prenylated flavonoids and two pterocarpan together with a saponin were isolated from the roots of *Echinosophora koreensis*. They were identical with echinoisosophoranone, echinoisoflavanone, isosophoranone, sophoraisoflavanone A, kenusanone C, kenusanone A, sophoraflavanone D, 4-hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan, (-)-maackiain, and 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A. Among them, a pterocarpan, 4-hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan, and a saponin, 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A, were isolated for the first time from this plant.

Key words – *Echinosophora koreensis*, Leguminosae, prenylated flavonoid, pterocarpan, saponin

개느삼(*Echinosophora koreensis* Nakai, Leguminosae)은 우리나라 특산식물로서 세계적으로 1속 1종으로 강원도 양구 이북에서 자라는 낙엽관목으로 높이가 1 m에 달하고, 지하경으로 번식하며 가지는 털이 있고 암갈색이다. 잎은 호생이고 길이 4~6 cm이며, 소엽은 13~27개이다. 꽃은 5월에 피며 길이 15 mm로서 황색이고 털이 있다. 자방은 털이 많으며 6-7개의 배주(胚珠)가 들어 있고 꼬투리는 길이 7 cm로서 겉에 돌기가 많으며 7월에 익는다.¹⁾ 저자 등은 이 식물의 줄기로부터 triterpenoid, sterol 및 coumarin 성분²⁾들과, 1-eicosanoyl cafferate와 hexacosanol 등³⁾을 보고한 바 있다. 이들 성분외에도 수종의 lupin alkaloid^{4,7)}와 flavonoid⁸⁻¹¹⁾ 성분들이 알려지고 있다. 저자 등은 이 식물에 다수의 prenylated flavonoid 성분들이 함유되어 있으므로 이들을 분리하고자 본 연구에 착수하여 7종의 prenylated flavonoid 성분

들과, 2종의 pterocarpan 성분 및 지금까지 그 존재가 보고되지 않은 1종의 saponin 성분들을 분리 확인 하였기에 보고한다.

재료 및 방법

실험재료 – 1998년 여름(8월말 ~ 9월초) 강원도 양구에서 채집하였다. 본 식물의 감정은 한국생명공학연구원의 김태진 박사가 감정하였다.

시약 및 기기 – 용점은 Mitamura-Riken apparatus를 사용하여 측정하였으며, 보정하지 않았다. IR spectrum은 JASCO FT/IR-5300 spectrometer를 사용하여 KBr법으로 측정하였으며, UV spectrum은 Hitachi U-3210을 사용하여 측정하였다. NMR spectrum은 Varian의 Gemini 200 (300 MHz) 및 Bruker AM 500(500 MHz)을 사용하여 측정하였고, mass spectrum은 Hewlett-Packard의 5989B를

*교신저자(E-mail) : sskang@snu.ac.kr

사용하여 측정하였다. TLC는 silica gel 60F₂₅₄(Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리 – 채집한 개느삼을 잎, 줄기, 뿌리로 나누어 음건한 후 뿌리 2.6 kg을 세절하여 MeOH로 추출(냉침 3회, 온침 7회)하였다. 여기서 얻어진 MeOH 엑스를 hexane, CH₂Cl₂, EtOAc, BuOH 및 H₂O 분획으로 나누었다. CH₂Cl₂ 분획 209.3 g을 SiO₂(Merck, No. 7734) column에 걸어 CH₂Cl₂-MeOH의 혼합용매로 기울기 용리시켜 43개의 소분획을 얻었다. 이들 소분획 중 CH₂Cl₂-MeOH 혼합으로 재결정을 반복하여 소분획 04로부터 echinoisosophoranone(1.79 g)을, 소분획 17로부터 echinoisoflavanone(1.37 g)을 얻었다. 또한 소분획 07로부터 isosophoranone(86 mg)을 얻은 후, 모액(2.6 g)을 silica gel column(Merck, No. 7734)에 걸고 hexane-EtOAc를 용매로 사용하여 기울기 용출시켜 4-hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan(14 mg)을 얻었다. 계속하여 소분획 14로부터 sophoraisoflavanone A(50 mg)를 얻었다. 다음에 소분획 22(2.0 g), 29(9.7 g) 및 34(6.4 g)을 각각 silica gel(No. 7729) column에 걸고 hexane-EtOAc를 용매로 사용하여 기울기 용출시켜 chromatography를 실시하고 이들로부터 얻어진 소분획들 중 소분획 22-13으로부터 kenusanone C(150 mg)를, 29-11로부터 kenusanone A(73 mg)를, 34-17로부터 sophoraflavanone D(150 mg)를 각각 얻었다. 또한 소분획 09로부터 재결정을 반복하여 (-)-maackiain(108 mg)을 얻었다.

Echinoisosophoranone – colorless needles, mp 185~186°C, IR, ν_{\max} (KBr) 3437 (OH), 1653 (α,β -unsaturated C=O), 1630, 1580, 1352 (aromatic C=C), 1277, 1196, 1157, 1101, 1009, 837, 814, 756 cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH, log ϵ) 229 (3.98), 288.5 (3.95) nm; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.38 (6H, s, 2 × CH₃), 3.73 (3H, s, OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃), 4.25 (1H, dd, $J=5.7, 11.8$ Hz, H-3), 4.43 (1H, dd, $J=5.7, 11.8$ Hz, H-2_{eq}), 4.58 (1H, dd, $J=11.1, 11.8$ Hz, H-2_{ax}), 5.32 (1H, dd, $J=0.9, 10.5$ Hz, H- γ), 5.37 (1H, br d, $J=17.7$ Hz, H- γ'), 5.98 (1H, s, 4'-OH), 6.17 (1H, dd, $J=10.5, 17.7$ Hz, H- β), 6.01 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.08 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.45 (1H, s, H-3'), 6.97 (1H, s, H-6'), 12.29 (1H, s, 5-OH); EIMS, m/z (rel. int.) 384 [M]⁺ (100), 369 [M - CH₃]⁺ (4.0), 218 [ring B]⁺ (81.0), 203 [ring B - CH₃]⁺ (63.0), 188 [ring B - 2 × CH₃]⁺ (6.0), 167 [A1 + H]⁺ (89.0), 138 (7.0), 95 (6.0), 69 [C₅H₉]⁺ (5.0).

Echinoisoflavanone – colorless needles, mp 198 ~ 199 °C, ¹H-NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ 1.64, 1.71 (3H each, s, γ -CH₃), 3.29 (2H, t-like, H- α), 3.60, 3.83 (3H

each, s, OCH₃), 4.10, 4.76 (1H each, d, $J=11.7$ Hz, H-2), 5.18 (1H, br t, $J=6.5$ Hz, H- β), 5.93 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.99 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.46 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 12.12 (1H, s, 5-OH); EIMS, m/z (rel. int.) 400 [M]⁺ (10.0), 382 [M - H₂O]⁺ (4.0), 354 [M - (CO + H₂O)]⁺ (1.0), 343 [M - C₄H₉]⁺ (1.0), 232 [ring B]⁺ (100), 175 [ring B - C₄H₉]⁺ (16.0), 153 [A₁ + H]⁺ (66.0), 152 [A₁]⁺ (69.0), 138 (7.0), 124 [A₁ - CO]⁺ (23.0), 95 (16.0).

Isosophoranone – amorphous pale yellowish powder, mp 176 ~ 177°C; IR, ν_{\max} (KBr) 3443 (OH), 1638 (α,β -unsaturated C=O), 1609 (C=C), 1285, 1155, 1055 cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 295 nm; ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.77 (6H, br s, 2 × CH₃), 1.82, 1.83 (3H each, br s, CH₃), 3.36 (2H, br d, $J=7.5$ Hz, H-1" or 1'''), 3.43 (2H, br d, $J=6.6$ Hz, H-1" or 1'''), 3.74 (3H, s, OCH₃), 4.35 (1H, dd, $J=6.4, 9.2$ Hz, H-3), 4.45 (2H, m, H-2), 5.22-5.28 (2H, m, H-2", 2'''), 6.16 (1H, s, H-8), 6.62 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.87(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 12.6 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 71.2 (C-2), 45.8 (C-3), 197.8 (C-4), 161.6 (C-5), 106.9 (C-6), 163.6 (C-7), 95.2 (C-8), 161.3 (C-9), 103.3 (C-10), 120.8 (C-1'), 155.8 (C-2'), 120.1 (C-3'), 157.4 (C-4'), 112.5 (C-5'), 127.6 (C-6'), 21.1, 23.7 (C-1", 1'''), 121.4, 121.5 (C-2", 2'''), 135.4, 135.5 (C-3", 3'''), 25.7, 25.8 (C-4", 4'''), 17.9, 18.0 (C-5", 5'''), 62.3 (OCH₃); EIMS, m/z (rel. int.) 438 [M]⁺, 383 [M - C₄H₇]⁺, 248, 231, 221 [A₁ + H]⁺ (100), 218 [B₁]⁺, 203 [B₁ - CH₃]⁺, 165 [A₁ - C₄H₇]⁺ (100), 163 [B₁ - C₄H₇]⁺, 91, 69 [C₅H₉]⁺, 55 [C₄H₇]⁺.

4-Hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan – colorless needles, mp 172 ~ 173°C, $[\alpha]_D^{13} - 211.3^\circ$ (c 0.106, CHCl₃); IR, ν_{\max} (KBr) 3470 (OH), 1628, 1501, 1474 (C=C), 1146, 1105, 777 cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 238 (sh, log ϵ 4.18), 310 (4.07) nm; ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.53 (1H, m, H-6a), 3.70 (1H, t, $J=10.8$ Hz, H-6ax), 4.34 (1H, dd, $J=5.1, 11.1$ Hz, H-6eq), 3.91 (3H, s, OCH₃), 5.52 (1H, d, $J=6.9$ Hz, H-11a), 5.89, 5.92 (1H each, d, $J=1.5$ Hz, OCH₂O), 6.43 (1H, s, H-10), 6.67 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-2), 6.73 (1H, s, H-7), 7.04 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1), 5.47 (1H, br s, 4-OH).

Sophoraisoflavanone A – amorphous pale yellowish powder, mp 175 ~ 180°C; IR, ν_{\max} (KBr) 3463, 3370 (OH), 1642 (α,β -unsaturated C=O), 1609 (C=C), 1275, 1155 cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 290 (log ϵ 4.39), 324 (sh,

3.89) nm; $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) δ : 1.65 (3H, d, $J=0.9$ Hz, CH_3), 1.76 (3H, br s, CH_3), 3.37 (2H, m, H-1"), 3.73 (3H, s, OCH_3), 4.35 (1H, dd, $J=6.4, 9.2$ Hz, H-3), 4.48 (2H, m, H-2), 5.28 (1H, m, H-2"), 5.96 (2H, br s, H-6,8), 6.63 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6'), 8.41, 9.62 (1H each, br s, OH), 12.23 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6) δ : 72.0 (C-2), 46.1 (C-3), 198.7 (C-4), 165.6 (C-5), 96.9 (C-6), 167.2 (C-7), 95.6 (C-8), 164.5 (C-9), 103.7 (C-10), 124.2 (C-1'), 156.9 (C-2'), 120.5 (C-3'), 158.9 (C-4'), 112.1 (C-5'), 128.0 (C-6'), 24.1 (C-1''), 122.5 (C-2''), 131.3 (C-3''), 25.8 (C-4''), 18.0 (C-5''), 62.3 (OCH_3); EIMS, m/z (rel. int.) 370 $[\text{M}]^+$, 315 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7]^+$, 218 $[\text{B}_1]^+$, 203 $[\text{B}_1 - \text{CH}_3]^+$, 163 $[\text{B}_1 - \text{C}_4\text{H}_7]^+$, 153 $[\text{A}_1 + \text{H}]^+$ (100), 91, 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 55 $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$.

Kenusanone A – amorphous white powder, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.53, 1.56, 1.61 (3H each, s, CH_3), 1.89–2.10 (4H, m, H-5'',6''), 3.04 (2H, br d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 4.09 (1H, dd, $J=5.4, 10.2$ Hz, H-3), 4.35 (1H, dd, $J=5.4, 10.8$ Hz, H-2 eq), 4.45 (1H, t, $J=10.8$ Hz, H-2 ax), 5.05 (1H, m, H-7''), 5.17 (1H, m, H-2''), 5.85 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.87 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.35 (1H, s, H-3'), 6.62 (1H, s, H-6'), 9.15, 9.25, 10.7 (1H each, s, OH), 12.34 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 70.0 (C-2), 46.4 (C-3), 197.8 (C-4), 164.0 (C-5), 96.0 (C-6), 166.5 (C-7), 94.9 (C-8), 163.3 (C-9), 102.3 (C-10), 111.8 (C-1'), 153.9 (C-2'), 102.7 (C-3'), 155.1 (C-4'), 118.0 (C-5'), 130.8 (C-6'), 25.7 (C-1''), 123.2 (C-2''), 134.6 (C-3''), 16.0 (C-4''), 40.6 (C-5''), 26.4 (C-6''), 124.4 (C-7''), 130.8 (C-8''), 27.2 (C-9''), 17.7 (C-10''); EIMS, m/z (rel. int.) 424 $[\text{M}]^+$, 406 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 355 $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9]^+$, 339, 301 $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 229, 153 $[\text{A}_1 + \text{H}]^+$, 201, 175, 123 $[\text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 84, 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$ (100).

Kenusanone C – amorphous white powder, mp 132 ~ 134°C; IR, ν_{max} (KBr) 3424 (OH), 1630 (α, β -unsaturated C=O), 1603 (C=C), 1489, 1151 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.60 (3H, br s, CH_3), 1.63 (3H, br s, CH_3), 1.68 (6H, br s, $2 \times \text{CH}_3$), 1.71 (3H, br d, $J=0.9$ Hz, CH_3), 1.82 (3H, br s, CH_3), 2.10 (4H, m, H-5'',6''), 3.28 (2H, br d, $J=6.9$ Hz, H-1''), 3.40 (2H, br d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 3.76 (3H, s, OCH_3), 4.73 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-3), 5.06 (1H, br t, $J=7.0$ Hz, H-6''), 5.10 (1H, br t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 5.23 (1H, br t, $J=7.2$ Hz, H-3''), 5.65 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-2), 6.15 (2H, s, H-3', 5'), 11.5 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 78.1 (C-2), 71.6 (C-3), 195.8 (C-4), 164.0 (C-5), 108.5

(C-6), 161.6 (C-7), 108.2 (C-8), 159.1 (C-9), 100.6 (C-10), 102.2 (C-1'), 156.4 (C-2', 6'), 96.4 (C-3', 5'), 163.2 (C-4'), 21.7 (C-1''), 123.6 (C-2''), 139.8 (C-3''), 39.7 (C-4''), 16.2 (C-5''), 26.2 (C-6''), 123.6 (C-7''), 132.1 (C-8''), 25.7 (C-9''), 17.7 (C-10''), 21.3 (C-1'''), 121.2 (C-2'''), 134.4 (C-3'''), 25.7 (C-4'''), 17.7 (C-5'''), 55.2 (OCH_3); EIMS, m/z (rel. int.) 538 $[\text{M}]^+$, 520 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 451, 415, 397, 357 $[\text{A}_1 + \text{H}]^+$, 330, 301 $[(\text{A}_1 + \text{H}) - \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 245, 233 $[(\text{A}_1 + \text{H}) - \text{C}_9\text{H}_{16}]^+$, 208, 191, 182 $[\text{B}_3]^+$, 177, 167 $[\text{B}_3 - \text{CH}_3]^+$, 163, 153 $[\text{B}_4]^+$, 139 $[\text{B}_3 - \text{CH}_3 - \text{CO}]^+$, 123 $[\text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 81, 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$ (100).

Sophoraflavanone D – amorphous white powder, mp 197 ~ 198°C, IR, ν_{max} (KBr) 3405 (OH), 1636 (α, β -unsaturated C=O), 1603 (C=C), 1155 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) δ : 1.56, 1.62 (3H each, br s, CH_3), 1.77 (3H, d, $J=1.2$ Hz, CH_3), 2.48 (1H, dd, $J=3.0, 17.4$ Hz, H-3 eq), 3.27 (2H, br d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 3.91 (1H, br dd, $J=14.1, 17.4$ Hz, H-3 ax), 5.09 (1H, m, H-7''), 5.26 (1H, m, H-2''), 5.91 (1H, dd, $J=3.0, 14.1$ Hz, H-2), 5.99 (1H, s, H-8), 6.03 (2H, s, H-3', 5'), 8.28, 8.42, 9.47 (br s each, OH), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6) δ : 73.4 (C-2), 41.0 (C-3), 198.9 (C-4), 162.4 (C-5), 108.7 (C-6), 164.5 (C-7), 95.2 (C-8), 163.0 (C-9), 103.1 (C-10), 103.9 (C-1'), 158.7 (C-2', 6'), 96.0 (C-3', 5'), 160.0 (C-4'), 21.5 (C-1''), 123.6 (C-2''), 134.8 (C-3''), 16.2 (C-4''), 40.5 (C-5''), 27.4 (C-6''), 125.1 (C-7''), 131.5 (C-8''), 25.8 (C-9''), 17.7 (C-10''); EIMS, m/z (rel. int.) 440 $[\text{M}]^+$, 422 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 353 $[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O})]^+$, 337, 317 $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 299 $[\text{M} - (\text{C}_9\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O})]^+$, 286, 245, 219 $[\text{A}_1 - \text{C}_5\text{H}_9]^+$, 191 $[\text{A}_1 - (\text{C}_5\text{H}_9 + \text{CO})]^+$, 177, 165 $[\text{A}_1 - \text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 152 $[\text{B}_3]^+$, 126 (ring B) $^+$, 123 $[\text{C}_9\text{H}_{15}]^+$, 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$ (100).

(-)-**Maackiain** – amorphous white powder, mp 178 ~ 180°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} - 266.1^\circ$ (c 0.12, acetone); IR, ν_{max} (KBr) 3569, 3422 (OH), 1620, 1501, 1474, 1456 (C=C), 1148, 932 cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 310 (log ϵ 4.17) nm; $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) δ : 3.54 (1H, m, H-6a), 3.61 (1H, t, $J=10.2$ Hz, H-6 ax), 4.26 (1H, dd, $J=3.9, 9.9$ Hz, H-6 eq), 5.48 (1H, d, $J=6.9$ Hz, H-11a), 5.90, 5.92 (1H each, br s, OCH_2O), 6.39 (2H, s, H-7,10), 6.54 (1H, dd, $J=2.4, 8.7$ Hz, H-2), 6.88 (1H, s, H-4), 7.29 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1), 8.56 (1H, br s, 3-OH).

BuOH 분획(13.1 g)을 MCI gel column에 걸쳐 MeOH- H_2O (0:10 \rightarrow 10:0)로 용출시켰다. Saponin 함유 분획(M-1 \rightarrow

M-6)을 각각 60% dioxane 용액에 용해시킨 후 0.02N-H₂SO₄을 가하여 생성하는 침전을 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 dioxane을 제거한 후 물을 가하여 BuOH로 분획하였다. BuOH 분획을 건조한 후 MeOH에 용해시켜 CH₂N₂로 methylation시켰다. M-3(312 mg)을 RP-18 column에 걸고 MeOH-H₂O(7:3)으로 용출시켜 얻은 분획을 재차 silica gel (No. 7729) column에 걸고 물포화 EtOAc-MeOH로 기울기 용리시켜 순수한 saponin [3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A methyl ester] 8 mg을 얻었다.

3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A methyl ester – amorphous white powder. IR, ν_{\max} (KBr) 3424 (OH), 1736 (ester C=O), 1638 (C=C), 1383, 1256, 1047 (glycosidic C-O) cm^{-1} ; ¹H-NMR (pyridine-d₅) δ : 0.68 (3H, s, 25-CH₃), 0.81 (1H, m, H-5), 0.93 (3H, s, 26-CH₃), 1.29 (3H, s, 28-CH₃), 1.31 (3H, s, 27-CH₃), 1.34 (1H, m, H-19), 1.40 (3H, s, 23-CH₃), 1.50 (3H, s, 30-CH₃), 1.75 (3H, d, $J=6.2$ Hz, Rha-CH₃), 1.84 (1H, m, H-16), 2.08 (1H, m, H-16), 2.54 (1H, t, $J=13.8$ Hz, H-19), 2.69 (1H, dd, $J=3.7, 13.6$ Hz, H-18), 3.22, 4.23 (1H each, d, $J=11.4$ Hz, H-24), 3.32 (1H, dd, $J=4.4, 11.7$ Hz, H-3), 3.62, 4.05 (1H each, d, $J=10.2$ Hz, H-29), 3.84 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-22 α), 4.48 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-21 α), 5.31 (1H, br s, H-12), 4.53 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2', 2''), 4.97 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.29 (1H, t, $J=9.3$ Hz, H-4'), 4.52 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-5'), 5.76 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'''), 4.08 (1H, dd, $J=3.4, 9.9$ Hz, H-3''), 4.31 (1H, m, H-4''), 3.92 (1H, t, $J=6$ Hz, H-5''), 4.49 (1H, dd, $J=6.2, 11.3$ Hz, H-6''), 6.26 (1H, s, H-1'''), 4.78 (1H, dd, $J=1.3, 3.5$ Hz, H-2'''), 4.64 (1H, dd, $J=3.4, 9.2$ Hz, H-4'''), 4.32 (1H, t, $J=9.2$ Hz, H-4'''), 4.95 (1H, m, H-5'''); ¹³C-NMR (pyridine-d₅) δ : 39.0 (C-1), 26.6 (C-2), 91.3 (C-3), 43.9 (C-4), 56.0 (C-5), 18.5 (C-6), 32.9 (C-7), 40.2 (C-8), 47.8 (C-9), 36.4 (C-10), 24.1 (C-11), 122.4 (C-12), 144.7 (C-13), 42.0 (C-14), 26.6 (C-15), 27.3 (C-16), 38.5 (C-17), 43.2 (C-18), 41.1 (C-19,20), 70.4 (C-21), 79.8 (C-22), 23.0 (C-23), 63.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 26.6 (C-27), 22.2 (C-28), 71.6 (C-29), 17.5 (C-30), 105.5 (C-1'), 78.3 (C-2'), 76.5 (C-3'), 73.6 (C-4'), 76.9 (C-5'), 170.4 (C-6'), 101.8 (C-1''), 77.8 (C-2''), 76.6 (C-3''),* 71.2 (C-4''), 76.5 (C-5''),* 61.6 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.4 (C-2'''), 72.8 (C-3'''), 74.4 (C-4'''), 69.4 (C-5'''), 19.0 (C-6'''), 52.1 (COCH₃), *may be exchangeable.

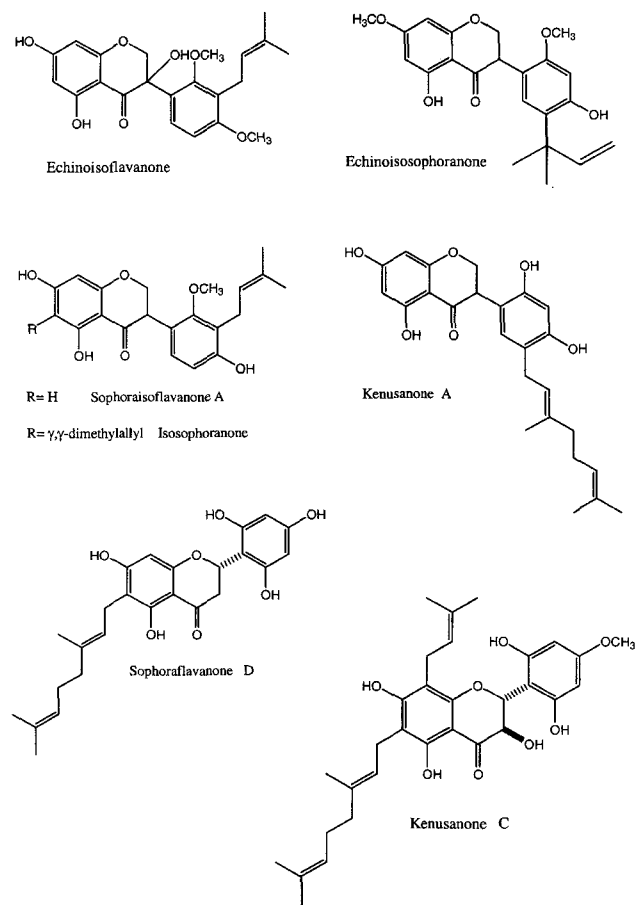


Fig. 1. Structures of the prenylated flavonoids from *Echinosophora koreensis*.

결과 및 고찰

개느삼의 MeOH 추출물을 분획을 실시하여 얻은 CH₂Cl₂ 분획을 column chromatography를 반복하여 7종의 flavonoid 성분들을 분리하였다. 각각 echinosisophoranone,^{8,9)} echinoisoflavanone,^{8,9)} isosophoranone,¹⁰⁾ sophoraisoflavanone A,¹⁰⁾ kenusanone C,¹¹⁾ kenusanone A,⁹⁾ 및 sophoraflavanone D¹⁰⁾로 확인하였다. 이 중 echinosisophoranone과 echinoisoflavanone이 주성분임을 알았다. 이들 성분 이외에도 2종의 pterocarpan계 성분들인 4-hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan과 (-)-maackiain⁹⁾을 분리하였다. 이 중 4-hydroxy-3-methoxy-(6aR,11aR)-8,9-methylenedioxypterocarpan (4-hydroxypterocarpin)¹²⁾은 이 식물로부터 처음으로 분리 확인하였다.

지금까지 이 식물로부터 saponin의 존재는 확인되지 않았다. 그러나 동속식물 중에는 많은 수의 saponin 성분들이 분리되었으므로¹³⁾ 이 식물에도 saponin의 존재 가능성이 크므로 이를 확인하고자 하였다. Saponin이 함유되어 있는 분획

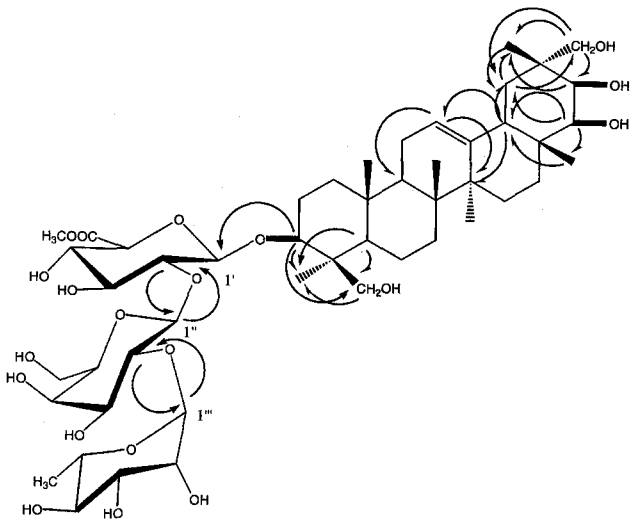


Fig. 2. Key correlations for 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A methyl ester observed in HMBC spectrum.

인 BuOH 분획을 methylation 시킨 후 MCI gel을 통과시켜 얻은 saponin 혼합물을 역상 및 순상 column chromatography를 반복 실시하여 순수한 saponin 성분을 얻었다. 이 화합물의 NMR data를 보면 6개의 angular CH₃ group에 기인하는 singlet signal들이 나타나며, 3개의 anomeric signal들 [δ_H 4.97 (1H, d, $J=7.5$ Hz), δ_C 105.5; δ_H 5.76 (1H, d, $J=7.5$ Hz), δ_C 101.8; δ_H 6.26 (1H, s), δ_C 102.4]이 나타나고 있다. 이 외에도 3개의 2급알콜 [δ_H 3.32 (1H, dd, $J=4.4, 11.7$ Hz, H-3; δ_C 91.3); δ_H 3.84 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-22 α), δ_C 79.8; δ_H 4.48 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-21 α), δ_C 70.4] 등과 2개의 일급알콜 [δ_H 3.22, 4.23 (1H each, d, $J=11.4$ Hz, H-24), δ_C 63.6; δ_H 3.62, 4.05 (1H each, d, $J=10.2$ Hz, H-29); δ_C 71.6]에 기인하는 signal들이 나타남을 확인할 수 있었다. 이상의 결과와 *Sophora*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Trifolium*, *Robinia*, *Medicago*, *Melilotus* 및 Soybean같은 콩과식물로부터 분리된 saponin들은 주로 soyasapogenol 유도체들로 구성되어 있다는 보고¹³⁾를 종합하여, 이 화합물의 aglycon의 구조를 검토한 결과 kuzusapogenol A¹⁴⁾로 확인하였다. 따라서 이 saponin은 kuzusapogenol A에 3 mole의 당이 결합되어 있음을 알 수 있었다. 당은 glucuronic acid, rhamnose 및 galactose임을 NMR data와 TLC plate를 이용한 가수분해 결과 확인하였다.

이 화합물의 1D 및 2D NMR data (¹H-¹H, ¹H-¹³C, DEPT, HMQC, HMBC)를 해석하고 이들을 종합하여 당의 결합 위치를 결정할 수 있었다. 즉 terminal sugar인 rhamnose가 안쪽 당인 galactose의 C-2에 결합되어 있고 이들이 glucuronic

acid의 C-2에 결합되어 있음을 알았으며, 이들 당은 aglycon의 C-3에 결합되어 있음을 알았다. 따라서 이 화합물은 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl kuzusapogenol A methyl ester임을 알았다. 이 화합물은 동속식물인 *Sophora subprostrata*의 뿌리¹⁵⁾에서 분리된 바 있으나 이 식물로부터는 처음으로 분리된 물질임을 알았다.

사 사

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(01-PJ2-PG6-01NA01-0002).

인용문헌

1. 이창복(1989) 대한식물 도감 466, 향문사, 서울
2. 김창민, 강삼식(1986) 개느삼의 성분에 관한 연구, 약학회지 **30**: 139-142.
3. Kang, S. S. and Kim, C. M. (1987) Studies on the Korean Indigenous Plants. Isolation of 1-eicosanoyl cafferate from *Echinosophora koreensis*. *Arch. Pharm. Res.* **10**: 67-68.
4. Murakoshi, I., Fukuchi, K., Haginiwa, J., Ohmiya, S. and Otomasu, H. (1977) *N*-(3-Oxobutyl)cytisine: a new alkaloid from *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **16**: 1460-1461.
5. Murakoshi, I., Watanabe, M., Haginiwa, J., Ohmiya, S. and Otomasu, H. (1982) (-)-*N*-Ethylcytisine, a lupin alkaloid from the flowers of *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **21**: 1470-1471.
6. Murakoshi, I., Kidoguchi, E., Kubota, M., Haginiwa, J., Ohmiya, S. and Otomasu, H. (1982) Lupin alkaloids from *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **21**: 2385-2388.
7. Murakoshi, I., Watanabe, M., Okuda, T., Kidoguchi, E., Haginiwa, J., Ohmiya, S. and Otomasu, H. (1985) Lupin alkaloids from flowers of *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **24**: 2707-2708.
8. Kim, C. M., Ebizuka, Y. and Sankawa, U. (1989) Two new isoflavonoids from *Echinosophora koreensis* Nakai and the structure revision of sophoronol. *Chem. Pharm. Bull.* **37**: 2879-2881.
9. Iinuma, M., Ohyama, M., Tanaka, T., Mizuno, M. and Hong, S.-K. (1991) An isoflavone from roots of *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **30**: 3153-3154.
10. Iinuma, M., Ohyama, M., Tanaka, T., Mizuno, M. and Hong, S.-K. (1991) Three 2',4',6'-trioxygenated flavanones in roots of *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **31**: 665-669.
11. Iinuma, M., Ohyama, M., Tanaka, T., Mizuno, M. and Hong, S.-K. (1992) Three 2',4',6'-trioxygenated flavanones in roots of *Echinosophora koreensis*. *Phytochemistry* **31**: 2855-2858.

12. Cook, J. T., Ollis, W. D., Sutheland, I. O. and Gottlieb, O. R. (1978) Pterocarpanes from *Dalbergia spruceana*. *Phytochemistry* **17**: 1419-1422.
13. 강삼식(1996) 트리테르페노이드 사포닌, 서울대학교 출판부, 서울.
14. Kinjo, J., Miyamoto, I., Murakami, K., Kida, K., Tomimatsu, T., Yamasaki, M. and Nohara, T. (1985) Oleanene-sapogenins from *Puerariae Radix*. *Chem. Pharm. Bull.* **33**: 1293-1296.
15. Sakamoto, S., Kuroyanaki, M., Ueno, A. and Sekita, S. (1992) Triterpenoid saponins from *Sophora subprostrata*. *Phytochemistry* **31**: 1339-1342.

(2002년 4월 26일 접수)