DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 14, No. 3, 1970
Printed in Republic of Korea

《Note》

지이오갈피 (*Acanthopanax Chiinensis*) 의 성분연구 (I)

Sesamin의 분리와 확인

서 론

오갈피 (Acanthopanax) 는 한방에서 강장, 강정등의 목적으로 옛부터 씌어온 약제이다. 우리나라에는 *A. Sessiliflorum* 을 비롯하여 몇종의 식물들이 자생하고 있다. 본 연구에는 이중에서 우리나라 특산종인 *A. Chiinensis* 를 재료로 하여 그의 화학적인 성분을 검토하였다.

오갈피의 성분에 관한 연구는 현재까지도 그다지 보고된 바가 없고 몇가지의 glycoside 와 sterol의 분리가 보고 되어 있을 뿐이나 이들에 대한 구조의 해명은 이루어지지 않고 있다.[1-3] 이들의 약리적인 작용에 대해서는 오갈피의 유연식물인 가시오갈피 (Eleutherococcus), 엄나무 (Kalopanax), 인삼 (Panax) 등과 아울러 그의 비교 연구가 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 지이오갈피의 줄기 및 뿌리의 껍질로 부터 결정성 물질을 분리하고 이것의 분자식과 IR 및 n.m.r. spectra 를 조사하여 이 물질이 이미 알려져 있는 Sesamin($C_{20}H_{18}O_6$)과 동일 물질임을 확인하였다.

실 험

재료 : 본 연구에 사용된 재료는 1969년 9월경 전남 구례군 소재 서울대학교 농과대학 연습림에서 채집하였다.

추출 : 줄기 또는 뿌리에서 벗겨낸 껍질은 잘게 썰어 실온에서 공기건조를 한 후 대형 Soxhlet 추출기에 담고, 메탄올로 약 48시간 추출한다. 추출액은 회전식 진공증발기에서 감압하에 농축한다. 메탄올이 거의 다 제거되면 녹아있는 Saponin으로 말미암아 심한 거품이 일게 되므로 더 이상의 농축은 곤난하였다. 농축액 (줄기의 경우는 암록색이고 뿌리의 경우는 짙은 갈색)은 석유 에테르로 계속추출한다(석유에테르층이 더 이상 노란색을 띄우지 않게 될 때까지). 석유에테르 추출액은 물로 씻은 후 물 중탕에서 감압농축한다. 여기에서 얻어지는 끈끈한 기름 모양의 찌끼는 여러가지 고급 알코올 및 알데히드들에서 유래되는 독특한 향기를 가지고 있다.

추출물의 비누화 : 위에서 얻은 찌끼에 부피로해서 약 3~4배 가량의 20% 메탄올성 KOH 용액을 가하고 물 중탕위에서 약 2시간 가열하여 비누화 한다. 비누화된 액이 식은 다음, 약 5배 가량의 물을 가하고 에테르로 추출한다. 에테르 추출액을 소량의 물로 씻고 무수 황산나트륨으로 건조한 후 에테르를 제거하면 소량의 노란색의 점성이 큰 액이 남는다.

스테로이드의 분리 : 비누화되지 아니하는 부분(위의 에테르 추출분)을 끓는 메탄올에 녹인 후 방치하면 흰색의 무정형 앙금이 얻어진다. 이것을 걸러 메탄올로 여러번 재결정을 시도하였으나 결정이 얻어지지 아니하였다.

Liebermann-Buchard 시험 및 Carl-Price 시험에 양성이므로 불포화 스테롤의 혼합물로 생각된다. 이것을 실리카—겔을 써서 관크로마토그레피로 정제한 즉 (용제 : *n*-헥산—클로로포름—메탄올) 무색 판상의 결정이 얻어졌다. m.p. 116~118°, 초산에스테르 m.p. 97~98.

Sesamin의 분리 : 스테로이드를 분리한 모액을 다시 농축하여 대부분의 메탄올을 제거하고, 소량의 아세톤을 가한 후 며칠동안 방치하면 긴

침상 또는 프리즘형의 무색결정이 석출된다. 이것을 걸러서 메탄올로 씻은 후 뜨는 메탄올로 재결정하였다. m.p. 120~122°. 수득량, 출기의 껍질로 부터는 0.001% 미만, 뿌리의 껍질로 부터는 0.05% 전후. 원소분석 : C, 68.13; H, 5.07 N, 0.00. 질량분석에 의한 분자량(parent peak), 354. 분자식 $C_{20}H_{18}O_6$ 로 부터 계산한 값, C, 67.79; H,5.12, 분자량, 354.36.

IR-spectra: IR spectra는 fig. 1과 같다. λ_{max}: 3075cm^{-1} (방향족 C—H 신축진동), 1605 (방향족 C=C 신축진동), 1245 및 1050 (방향족 및 지방족 C—O 신축진동).

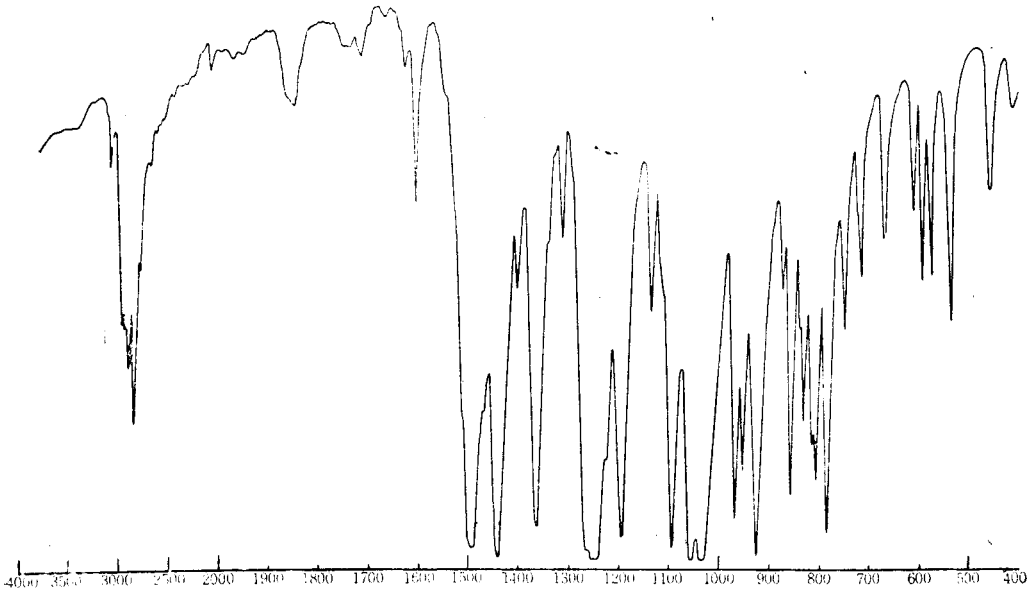


Fig.1. IR spectra of sesamin from *A. chiinensis*, KBr disk

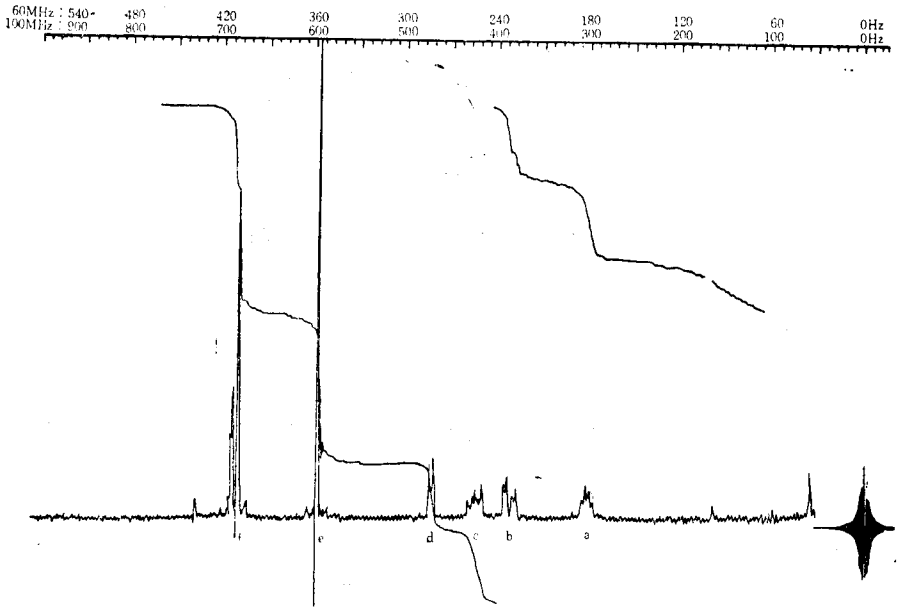


Fig. 2. n.m.r. spectra of sesamin from *A. chiinensis*, solvent; $CDCl_3$, 100mHz, TMS as internal standard

n.m.r. spectra: n.m.r. spectra는 fig. 2와 같다. τ: a, 6.98 (multiplet, 2H); b, 6.10 (quartet, 2H); c, 5.74 (multiplet, 2H); d, 5.28 (doublet, 2H); e, 4.05 (singlet, 4H); f, ~3.17(multiplet, 6H). J_{ab}=3.9Hz, J_{ac}=6.6, J_{ad}=4.5, J_{bc}=9.0. a proton irradiation 으로 b와 c는 doublet 그리고 d는 singlet가 되나 e와 f는 영향을 받지 아니한다.

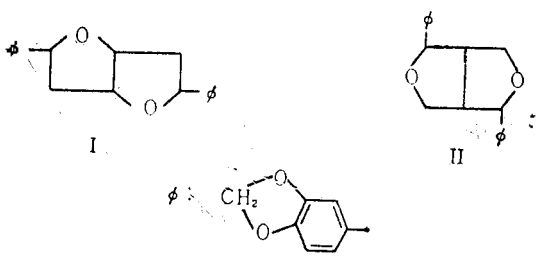
검 토

적외선 스펙트럼의 흡수(3075 및 1605cm^{-1}) 및 n.m.r. 스펙트럼 (τ=~3.17) 으로 부터 분자내에 두개의 삼치환 페닐기의 존재가 예상된다.

한편 τ=4.05에 있는 singlet는 4개의 proton에 해당되는 것인데 이것은 piperonal 과 같은 methylenedioxyphenyl 기를 가진 화합물에서 볼 수 있는 것으로 —O—CH_2—O—proton 의 signal에 해당된다.[5] 이 사실은 또한 IR 의 2775cm^{-1}에 나타나있는 흡수가 역시 뒷받침을 해주고 있다.

따라서 이 화합물은 lignan 계의 화합물이란 예측을 할 수 있다. 같은 분자식을 가진 기지의 lignan 계의 화합물 중 비슷한 녹는 점을 가진 것으로는 sesamin(I)과 asarinin(II)이 있다.

문헌에 보고된 sesamin 의 IR 및 n.m.r. 스펙트럼이 본 화합물과 잘 일치한다.[6,7] 따라서 본 화합물은 sesamin 으로 확인이 되었다.



I

II

추 기

본 연구는 1970년도 문교부학술연구조성금의 보조에 의하여 이루어진 것이다. 본 연구에 쓰인 재료수집을 도와주신 서울대학교 농과대학 김 갑덕 교수, 채집한 재료에 대한 감정을 맡아주신 서울대학교 문리과대학 정 영호 교수께 감사를 드린다. 또한 원소분석, 질량분석 및 n.m.r.은 일본국 동경대학 이학부에서 이루어진 것으로 이를 알선하여 주신 성심여자대학 김 재순 교수께 감사의 뜻을 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1) T.N. Il'inskaya, *Aptechnoe Delo* **3**, No.4, 18 (1954)
2) L.A. Elyakova, *Khim. prirodn. Soedin., Akad. Nauk Uz. USSR* **2(1)**, 32 (1966)
3) L.A. Elyakova, *Izv. Akad. USSR* **1965** (3), 555
4) T. Munesada, *J. Pharm. Soc. Japan* **52**, 979 (1932)
5) R.M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A.) (1963)
6) M. Beroza, *J. Am. Chem.* Soc. **78**, 5082 (1956)
7) M. Beroza, *Tetrahedron letters* **1962**, 157

서울대학교 문리과대학
화학과 장 세희

(1970. 9. 3. 接受)