

섬오갈피나무의 成分研究(第一報)

金 榮 鎬·鄭 普 燮·金 漢 柱*

서울대학교 藥學大學·仁壽堂 藥房*

Studies on the Constituents of *Acanthopanax koreanum* NAKAI (I)

Young Ho KIM, Bo Sup CHUNG, and Han Ju KIM*

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151 and

*In Su Dang Pharmacy, Jeju 590, Korea

Abstract— From the BuOH Fr. of the roots of *Acanthopanax koreanum* NAKAI, we have isolated a lignan glucoside, mp 257~259°, C₃₄H₄₆O₁₈ and it was identified to be (-) syringaresinol diglucoside by spectral data and comparing with authentic samples.

Keywords—Araliaceae · *Acanthopanax koreanum* NAKAI · (-)syringaresinol diglucoside · eleutheroside E

섬오갈피나무(*Acanthopanax koreanum* NAKAI)는 五加科(Araliaceae)에 속하는 落葉潤葉灌木으로¹⁾ 제주도 지방에 自生하고 있는 韓國特産植物이다.²⁾ 한국에 自生하는 *Acanthopanax*속 식물로는 9種 3品種이 全國에 分布되고 있으며³⁾ 이들의 根皮나 樹皮는 强壯, 補肝腎, 鎮痛, 祛風濕, 活血등에 有效한 生藥으로 알려져 왔으며⁴⁾ 현재까지도 根皮나 樹皮를 煎劑나 술을 만들어 류머티스와 가벼운 水腫, 乏尿등에 이용하고 있다.⁵⁾

*Acanthopanax*속의 成分에 관한 研究로는 1965년 Ovodov등에 의해서 *E. senticosus*의 根皮에서 Eleutheroside A~G를 分離하여 보고한 이후로⁶⁾ lignan compounds,⁷⁾ coumarins,⁸⁾ diterpenoids,⁹⁾ triterpenoids,¹⁰⁾ phenolic compounds,¹¹⁾ 등 다양한 成分이 계속 報告되어 왔다. *Acanthopanax*속에서 分離된 成分의 藥理學的인 研究로는 1969년 Brekhman에 의해서 Eleutheroside類가 抗疲勞作用과 抗스트레스作用을 갖고 있음이 밝혀져¹²⁾ lignan배당체는 五加皮의 主要成分으로 각광을 받게 되었으며 최근에는 syringaresinol diglucoside가 C¹⁴ labeled amino acid의 incorporation을 亢進시킴으로써 蛋白質 合成의 촉진에

관여하며¹³⁾ 家兔摘出腸管運動, 蛙摘出心臟運動 및 家兔呼吸에 對하여 抑制的으로 作用하며 血壓 降下作用이 있고¹⁴⁾ c-AMP phosphodiesterase의 inhibitor로서의 작용도 보고되었다.¹⁵⁾

本 研究에서는 제주도에 自生하는 韓國特産植物 成分研究의 일환으로 섬오갈피나무의 根皮에서 lignan배당체인 (-) syringaresinol diglucoside를 분리하였다.

實驗 方法

1. 材 料

1982年 9월 제주도 한라산에서 채집하여 風乾 후 음건한 試料를 가지고 실험하였다.

2. 機 器

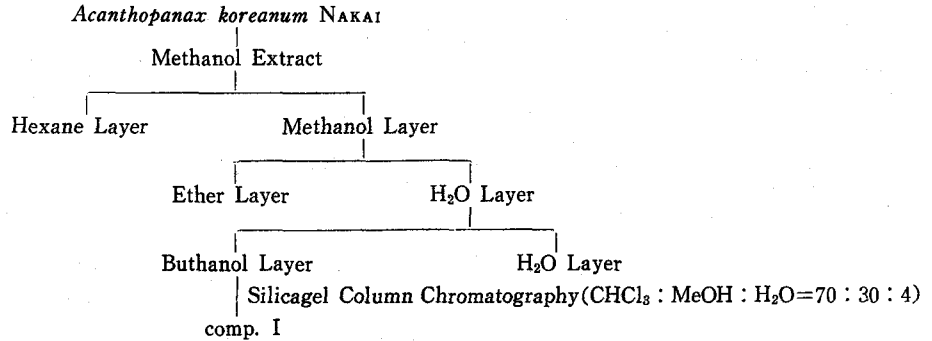
M.P. 측정은 Mitamura Riken Heat Block Model-MRK(Uncorrect), U.V.는 LKB (Biochrom) Ultrospec 4050 U.V. Spectrophotometer, I.R.은 Beckman IR-20A Spectrophotometer, z.M.R.은 Varian T-60A Instrument (60 MHz) NMR Spectrometer, 및 Nicolet NT-360 instruments (360MHz) NMR Spectrometer, CMR은 Varian Model FT 80A NMR Spectrometer (20

MHz), MS는 Varian MAT 212 MS Spectrometer를 사용하였다.

3. 抽出 및 分離

섬오갈피나무의 根皮 8kg을 細切하여 MeOH로 수욕상에서 가열 추출하고 냉후여과하여 여액

을 감압농축하였다. 이를 Scheme I과 같이 처리하여 BuOH Fr.을 얻었고 silicagel column chromatography (CHCl₃ : MeOH : H₂O=70 : 30 : 4)하여 comp. I을 얻었다.



Scheme I. The separation of comp. I from *Acanthopanax koreanum* NAKAI.

實驗 結果

1. comp. I의 物理化學的 性質

silicagel column chromatography로 分離한 comp. I을 MeOH로 3회 再結晶하여 針狀의 結晶을 얻었으며 이 物質은 서로 다른 용매조성을 가진 3가지 전개용매의 TLC에서 단일 Spot를 나타냈다.

mp, 257~259°; $[\alpha]_{25}^D$, -5.6 (C, 9×10^{-4} in H₂O) UV, λ_{max} (MeOH) 270nm. ir, ν_{max} (KBr) 3400 (-OH), 1595, 1505, 1465, 810 (phenyl ring), 1420 (-CH₂-O-), 1365 (methyl) and 890 cm⁻¹ (β -glucose moiety).

¹H-nmr (360 MHz, DMSO-d₆) δ 3.19 (2H, m, 1,5-H), 3.0~3.9 (4H, glucose-H), 3.76 (12H, s, 4×OCH₃), 4.20 (2H, m, 4,8-H, axial), 4.32 (2H, m, 4,8-H, equatorial), 4.67 (2H, m, 2,6-H), 4.94 (2H, glucose anomeric proton), 6.66 (4H, s, aromatic proton)

¹³C-nmr (20MHz, DMSO-d₆), 53.6(1,5-C), 56.6 (-OCH₃), 61.1 (6-C, glucose) 70.1(4-C, glucose), 71.4 (4,8-C), 74.2 (2-C, glucose), 76.6 (3-C, glucose), 77.1 (5-C, glucose), 85.1 (2,6-C), 102.9 (1-C, glucose), 104.6 (2-C, Ar), 134.1 (1-C, Ar) 137.2(4-C, Ar),

152.7 (3-C, Ar)

EI-ms, m/z (rel. int. %), 418 (100), 388 (1.98) 387 (6.63), 236 (9.88), 235 (11.46), 210 (20.43), 193 (35.23), 181 (95.41), 167 (86.30), 154 (22.05),

CI-ms (CH₄, 70eV), 419, 235, 163, 145, 127, 115, 103

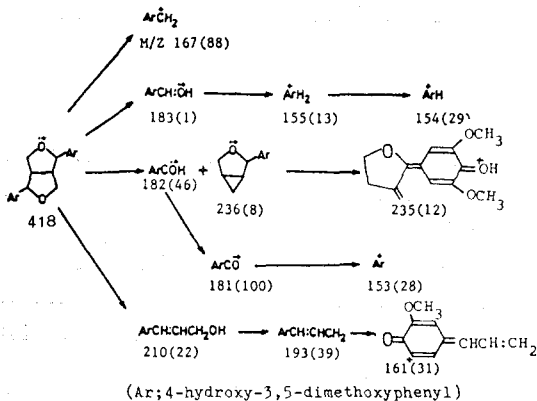
2. comp. I의 acetate體 comp II의 合成

Comp. I을 50mg acetic anhydride 2ml와 pyridine 2ml로 상법에 따라 반응시켜 Comp. I의 acetate體 Comp. II를 얻었다.

¹H-nmr (60MHz, CDCl₃) δ 2.05 (24H, s, OAc-glu), 3.15 (2H, m, 1,5-H), 3.85 (12H, s, -OCH₃), 4.05 (4H, m, 4,8-H), 4.15 (6H, m, 5,6-H, glucose), 4.75 (2H, m, 2,6-H), 5.25 (8H, m, 1,2,3,4-H, glucose), 6.56 (4H, s, Ar-H)

考 察

comp. I은 질소반응이 없고 mäule반응 양성 anthron 반응 양성 등으로 lignan 배당체임을 알 수 있었으며 UV, λ_{max} (MeOH) 270nm에서의 흡수극대는 aromatic absorption으로 추정되었다. ir spectrum에서의 제반 흡수 양상은 lignan系 물질과 유사하였고 nmr spectrum에서 δ 6.66의 4H



(Ar; 4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)

Scheme II. Fragmentation pattern of comp. I.

singlet은 aromatic proton으로 2개의 benzene ring을 시사하며 $\delta 3.76$ 의 12H singlet으로 4개의

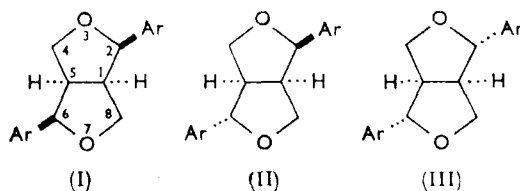
Table I. Chemical shifts of comp. I compared with various lignan compounds

	Form	1-H, 5-H	2-H, 6-H	4-H, 8-H
Comp. I	—	3.19	4.67	4.20~4.32
Lirioresinol B	IIIb	3.11	4.73d(J=4)	4.15~4.45m(2H), 3.90~4.04m(2H)
Lirioresinol A	I Ib	2.9, 3.3	4.83d(J=5) 4.41d(J=7.5)	4.08m(1H), 3.88m(2H) 3.2~5m(1H)
Lirioresinol dimethylether	Ia	3.25	4.98 (J=5)	3.63m(2H) 3.72m (2H)
Eudesmin	IIIc	3.15	4.73d(J=4)	4.2~4.4m(2H), 3.8~4.0m(2H)
Epieudesmin	I Ic	2.9, 3.3	4.85d(J=5.5) 4.45 (J=7)	4.1~4.4m(1H), 3.7~3.9m(2H) 3.87~3.90m (1H)
Dieudesmin	Ic	3.15	4.90d(J=5)	3.65~4.0m (2H), 3.3~3.65m(2H)

- a: Ar=3, 4, 5-trimethoxyphenyl
- b: Ar=4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl
- c: Ar=3, 4-dimethoxyphenyl

methoxyl기의 존재를 알 수 있었다. comp. I 의 acetate體 comp. II의 nmr에서 $\delta 2.05$ 의 8개의 acetate group을 볼 수 있었고 $\delta 4.15$ 와 $\delta 5.25$ 에서 각각 glucose에 붙은 proton이 deshield된 것을 확인할 수 있었다. comp. I의 CI-MS에서도 molecular ion peak는 확인할 수 없었으며 EI-MS에 의한 fragmentation pattern은 Scheme II에서와 같이 aryl-substituted lignan의 특징적인 fragmentation pattern을 보여주었다.¹⁶⁾

C^{13} -nmr에서 34개의 carbon대신 14개의 carbon peak를 나타내는 것으로 보아 comp. I은 equatorial-axial의 unsymmetrical configuration은 아니며 Table I.에서와 같이¹⁷⁾ 여러 isomer type의 lignan과 comp. I의 nmr data를 비교해 본 결과 comp. I은 diequatorial의 configuration을



가짐을 알 수 있었다.

comp. I의 糖部를 확인하기 위해서 eleutheroside E와 comp. I의 cmr data를 비교해 본 결과 糖部の chemical shift가 일치함을 볼 수 있었으며 comp. I을 산 가수분해하여 얻은 모액을 BuOH : acetic acid : water = 4 : 1 : 5의 전개 용매에서 glucose 표준품과 비교 TLC하였을 때 동일한 Rf치를 갖는 것으로 보아 comp. I의 糖部는 glucose로 추정하였다.

최종적으로 comp. I을 *E. senticosus*에서 분

리 보고된 Eleutheroside E의 표준품과 혼용 실험한 결과 용점강하가 없는 것으로 보아 comp. I은 (-) syringaresinol-diglucoside (=Eleutheroside E)임을 알 수 있었다.

結 論

섬오갈피나무 (*Acanthopanax koreanum* NAKAI)의 根皮를 MeOH로 抽出하여 얻은 BuOH Fr.에서 mp 257~259°의 白色 針狀結晶인 glucoside를

일었으며 이 물질의 理化學的 性狀과 spectral data, 標品과의 混融試驗에 의해 이 물질은 (-) syringaresinol diglucoside임을 同定하였다.

謝辭—標品을 보내 주신 München 大學의 Wagner, H. 교수님과 機器를 贈정해 주신 Illinois 大學의 金鎮雄 先輩님, 서울대·생약연구소에 감사드립니다.

〈1985년 8월 21일 접수: 9월 8일 수리〉

文 獻

1. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑(上券), 新志社, 서울, pp. 407, (1967).
2. 安鶴洙, 李春寧: 韓國植物名鑑, 范學社, pp. 139, (1965).
3. 陸昌洙, 李東豪, 徐允校: 生藥學會誌, 7, 179, (1976).
4. 金在佶: 原色天然藥物大事典(上券), 南山堂, pp. 260, (1984).
5. 神戶中醫學研究會: 漢藥의 臨床應用, 中山醫學院, 東京, pp. 172, (1979).
6. Ovodov, Yu. S., Ovodova, R.G., Soloveva, T.F., Elyakov, G.B. and Kochetkov, N.K.: *Khim. Prior. Soedin*, 1, 3 (1965).
7. 陸昌洙, 李東豪, 徐允校, 柳庚秀: 生약학회지, 8, 31 (1977).
8. Ovodov, Yu. S., Flolova, G.M., Nefedova, M. Yu. and Elyakov, G.B.: *Khim. Prior. Soedin*, 3, 63 (1967).
9. 向仁德, 徐任生: 植物學報, 25, 356, (1983).
10. Hahn, D.R., Kasai, R., Kim, J.H., Taniyasu, S. and Tanaka, O.: *Chem. Pharm. Dull.*, 32, 1244 (1984).
11. Wagner, H., Heur, Y.H., Obermeier, A., Tittel, G. and Bladt, S.: *Planta Medica*, 44, 193 (1982).
12. Brekhman, I.I. and Dardymov, I.V.: *Lloydia*, 32, 46 (1969).
13. 盧煥成, 韓秉勳: 藥學會誌, 21, 81 (1977).
14. 金學成: 藥劑學會誌, 4, 5 (1974).
15. Macral, W.D. and Towers, G.H.N.: *Phytochemistry*, 23, 1207 (1984).
16. Jolad, S.D., Hoffman, J.J. and Cole, J.R.: *J. Org. Chem.*, 45, 1327 (1980).
17. Briggs, L.H., Cambie, R.C. and Couch, R.A.F.: *J. Chem. Soc.*, 68, 3042 (1968).