

GC-Mass에 의한 蔓蓼 에텔엑기스의 성분 연구

李 仁 蘭

梨花女子大學校 藥學大學

Studies on the Components of *Codonopsis pilosulae* Radix by GC-Mass

Ihn Rhan LEE

College of Pharmacy, Ewha Womans University, Seoul 120, Korea

Abstract—Sixty-eight kinds of aliphatic and aromatic substances peaks from ether extract of *Codonopsis pilosulae* Radix were shown by GC-Mass. Of them, 3 kinds of compounds were identified as ethyl benzene, acetophenone and 1-phenyl-2-butanone, which are compared with authentic specimen, and one compound was assumed as an aliphatic $C_8H_{16}O$ or C_9H_{20} .

Keywords—Ethylbenzene · acetophenone · 1-phenyl-2-butanone · *Codonopsis pilosulae* Radix

전보¹⁻⁴⁾에서 蔓蓼, *Codonopsis pilosula*(Franch.) Nannfeldt(Campanulaceae)에서 2종의 furfural 유도체, steroid 및 triterpenoid를 분리 보고 한 바 있다.

단삼의 물질 분리시(MeOH) 유상물질이 뜨면서 특이한 방향성이 있어, 이에 흥미를 느껴 지하부의 에텔 엑기스를 GC-Mass로 분석한 결과 68종의 지방족과 방향족 물질이 확인 되었고 그 중 상당히 저분자인 물질은 GC-Mass만으로도 확인할 수 있어 보고 하고자 한다.

0, 2mm i.d.×12m, Temp. 1 : 100°C, Time 1 : 2 min., Rate: 10°C/min. Temp. 2 : 280°C, Time 2 : 20 min., Carrier gas: Helium, Carrier gas flow rate (linear velocity): 20cm/sec, Injection mode: split injection, Inj. Temp.: 250°C, Aux. Temp.: 180°C에서 분석한 결과 68종 물질의 peak중 Rt. 2분(Fig. 1)의 물질(A), Rt 2분 35초(Fig. 2)의 물질(B), Rt 3분 5초(Fig. 3)의 물질(C), 및 Rt 4분 43초(Fig. 4)의 물질(D)를 GC/Mass에 의하여 분석하였다.

실 험

시판 단삼의 지하부(*Codonopsis pilosulae* Radix)의 분말을 Soxhlet추출기에서 에텔로 8시간 reflux하여 농축 한 것을 검체로 하였다.

사용한 GC/Mass는 HP 5985B GC/MS(Hewlett-Packard, U.S.A.)이며 그의 조건은 Parameters: Source temp.가 200°C, Electro multiplier voltage: 1,800V, Electron En: 70eV, Column: OV-101 fused silica capillary, column length:

실험 결과

물질 A의 화학구조 결정

M⁺ 128(11.9%) 화합물(Fig. 1)은 C₃와 C₄에서 가장 강하고 CH₂ 질량 단위로 떨어져나간 peak들은 전형적인 지방족 물질임을 알수 있다.

그리하여 Beynon Appendix⁵⁾에서 분자량 128 물질중에서, N 홀수개의 물질과 방향족 화합물을 제외하고, 에텔가용성 물질은 C₉H₂₀와 C₈H₁₆O의 물질이다. 한편 산소 한개는, ketone, alcohol

또는 aldehyde나 ether 계열의 물질로 사료되나, Chapman^{6,7)}에 의하면, ether계열물질은 배제되고, Spectra에서 전형적인 alcohol물질의 m/z 31 ($\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$), m/z 45 ($\text{R}\overset{\oplus}{\text{H}}>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$), m/z 59 ($\text{R}\overset{\oplus}{\text{R}'}>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$)와 aldehyde 물질의 경우를 고려 한다면 $\text{M}^+-29(\text{CHO}^+)$ 의 peak는 볼수 있으나 M^+-1 이 없으므로 이물질은 ketone계열 물질을 시사한다.

따라서 지금까지 합성 또는 천연물로 존재하는 분자량 128의 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 는 (1) 2-methoxyl-3-heptanone, (2) 2,4-dimethyl-3-hexanone, (3) 2,5-dimethyl-3-hexanone, (4) 3-ethyl-3-methyl-2-pentanone, (5) 3-ethyl-4-methyl-2-pentanone, (6) 3-methyl-4-heptanone, (7) 4-methyl-2-heptanone, (8) 5-methyl-2-heptanone, (9) 5-methyl-3-heptanone (ethylamyl ketone), (10) 6-methoxyl-2-heptanone, (11) 2,2,4-trimethyl-3-pentanone등 11종류의 지방족 ketone 화합물중에 M^+-29 의 m/z 99는 C_2H_5 radical이 떨어져 나간것으로 보아, 화합물 (1), (3), (7), (10) 및 (11)은 제외되고, 한편 ketone이 acetyl체로서 존재하면 M^+-43 의 peak도 나타나지만 떨어져 나간 peak중 CH_3 기의 이탈인 15단위의 차를 볼 수 없어 화합물 (4), (5) 및 (8)도 또한 아닌 것으로 사료되고 $m/z(\%)$ 43(90.0), 57(100), 71(8.1), 85(35.0) 및 99(10.3) peak는 남겨지 세가지 물질 (2), (6) 및 (9)중의 m/z 43 peak의 강도로 인해 물질 (9)도 또한 가능성이 적어지고, 결국 (2)나 (6)중의 하나로 고려되나 또한 물질 (2)인 경우는 (6)가 mass spectrum을 비교할 때 (2)도 배제되어 물질 (6)으로 추정되기도 하나 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 인 경우 $\text{M}^++1/\text{M}^+=8.94\%$ 인데 Fig. 1의 테이타에서는 10.9%이므로 물질 A의 분자식은 C_9H_{20} 일 가능성도 있다. 그러나 이

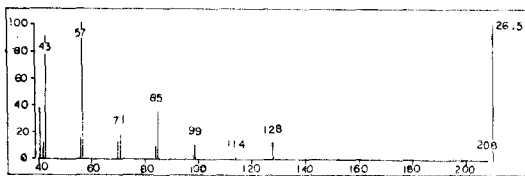
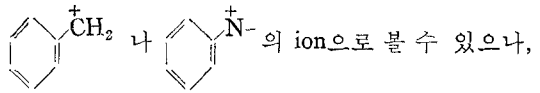


Fig. 1. Mass spectrum of compound A (Rt. 2 min.)

계열 물질을 검토할때, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dimethylheptane, 3,3-, 3,4-, 3,5-dimethylheptane, 4,4-dimethylheptane, 4-ethylheptane, 3-methyloctane의 11종 화합물이 지금까지 합성품으로서 있으나 그 중 어느것에 해당되는지는 알수가 없다. 다만 M^+128 에서 ethyl기의 이탈로 인한 m/z 99 peak로 2,5-, 3,3-, 3,4-, 3,5-dimethylheptane 및 4-ethylheptane일 가능성도 또한 배제 될 수는 없다.

물질 B의 화학구조 결정

Fig. 2에서 분자 이온 피크가 m/z 106(52.0%)가 비교적 안정한 물질로서, m/z 77, 65, 52와 base peak인 m/e 91은 방향족 화합물인



분자량이 우수인 관계로 후자는 제외될 수 있어 benzyl ion(혹은 tropylium ion)임을 알 수 있다.

즉 m/z 106에서 m/z 91의 차가 15(CH_3)이므로 물질 B는 ethyl benzene임을 시사하는데, alkyl치환 방향족 화합물은 고리에 대해서 β -bond가 쉽게 끊어지는 성질이 있으므로 $\cdot\text{CH}_3$ radical이 이탈 된것으로 보아, 물질 B는 Scheme 1과 acetophenone을 Wohl-Ziegler 환원⁸⁾에 의하여 합성된 ethyl benzene의 mass fragmentation과 일치 되므로 ethyl benzene으로 판명되었다.

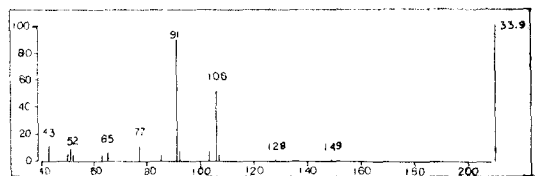
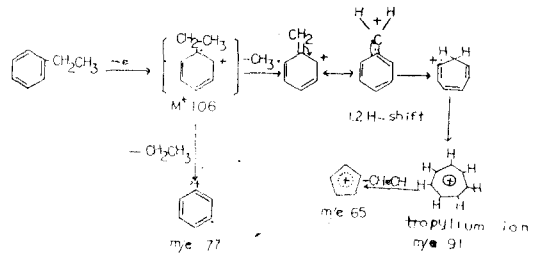


Fig. 2. Mass spectrum of compound B (Rt. 2.35 min.)



Scheme 1. Mass fragmentation of compound B

물질 C의 화학구조 결정

M⁺ peak는 120에서 나타나고, base peak는 m/z 105에서, 그외에 m/z 77(8.1%), m/z 65(3.3%), m/z 51(5.6%)등이 특징적으로 나타났다. (Fig. 3)

한편, m/z 105의 base peak를 볼 때 가장 보편적 fragment ion은 Scheme 2의 I~III의 ion으로 추정되고 m/z 77의 방향족 고리임을 보완한다.

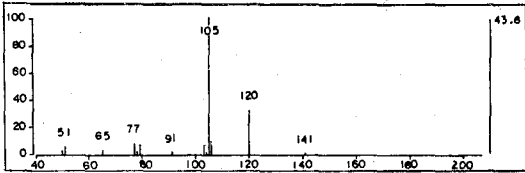
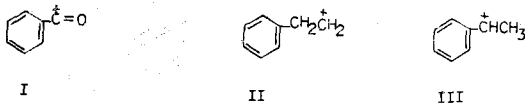
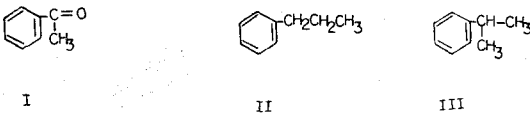


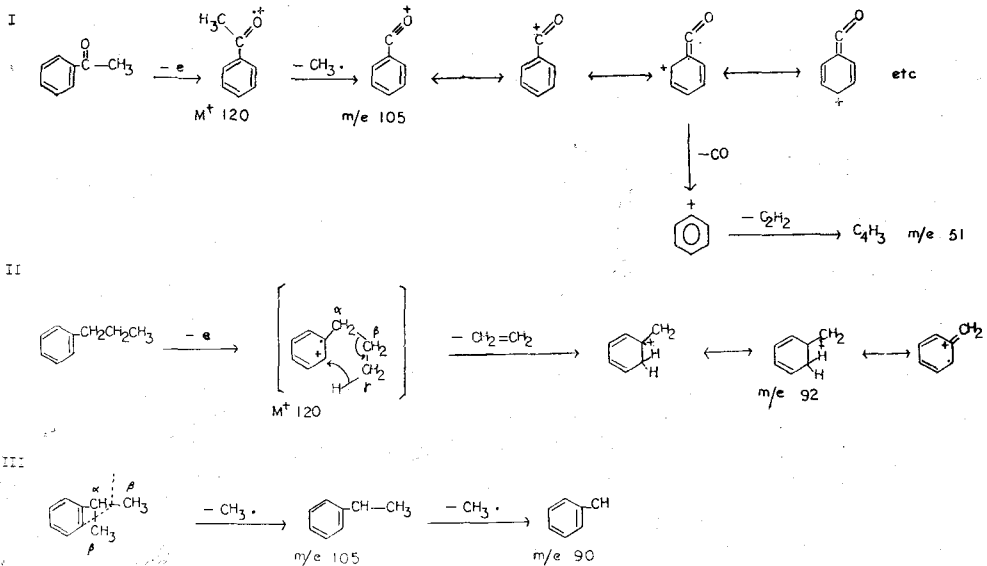
Fig. 3. Mass spectrum of compound C (Rt. 3.05 min.)



Scheme 2. Common fragment peaks of m/e 105



Scheme 3. Possible chemical structures of compound C



Scheme 4. Mass fragmentation of structure I, II and III.

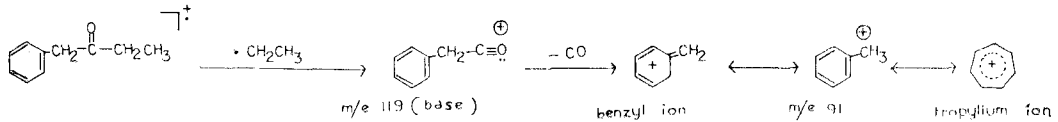
또한, M⁺ peak와 base peak의 차이 15는 ·CH₃의 이탈을 시사하므로 m/z 120에서 peak를 이루는 물질들은 방향족 고리에 두개 이상 치환된 물질로서 ether 불용성 물질을 제외하면 Scheme 3과 같다.

따라서 물질 C의 가능구조(Scheme 4)를 고려할 때 구조 II의 경우, 이물질은 r-carbon의 H-rearrangement가 생겨 안정한 m/z 92의 spectra가 있어야 하나 물질 C의 spectra는 존재하지 않으므로 구조 II는 배제 될 수 있다.

한편 구조 III, 즉 isopropyl benzene의 경우는 먼저 benzyl 분열이 일어나 ·CH₃가 이탈되면 m/z 105 peak를 이루는 물질이 형성되나, 다시 benzyl 분열이 일어나 ·CH₃가 떨어지면 m/z 90에서 peak가 있어야 하는데, 그러한 peak가 없는 것으로 보아 물질 C는 구조 III에 해당되는 물질이 아니었다. 구조 I, 즉 acetophenone으로 사료되어 표품의 MS와 비교하였던바 같은 spectrum을 얻어 물질 C는 acetophenone으로 판명되었다.

물질 D의 화학구조 결정

M⁺ 148화합물을 Beynon부록에서 N홀수개 물질과 ether 불용성 물질을 제외하면 C₆H₁₂O₄, C₂H₁₆O₃, C₈H₄O₃, C₉H₁₈O₂, C₉H₁₂N₂ 및 C₁₀H₁₂O의 분자식의 물질로 볼 수 있다. 그러나 Fig. 4



Scheme 5. Mass fragmentation of compound D

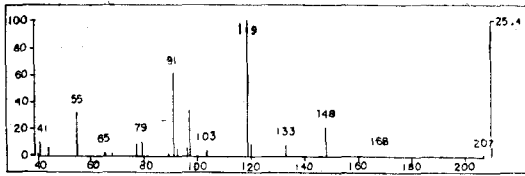


Fig. 4. Mass spectrum of compound D (Rt. 4.43 min.)

에서 base peak m/z 119를 비롯해서 133(8.7%), 91(61.2%), 92(5.4%), 77(9.0%), 79(10.5%) 등의 spectrum을 참고 하면, 그중에서 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ 만이 여기에 해당되고 이 분자식의 천연물 중 anethole, cuminaldehyde, estragole 및 tetrarol 등을 들 수 있으나, m/z 91의 특징적인 peak는 benzyl기가 깨어진 것으로 보아 benzene 고리에 2개의 치환체는 여기에서 제외된다. 한편 Chapman index⁶⁾에 기재된 유기화합물중 물질 A와 같은 식으로 aldehyde, alcohol 및 ether류의 특징적인 mass peak는 볼 수 없으므로 또한 이들은 제외된다. 따라서 oxygen 하나가 있는 물질로는 ketone류 화합물일 수 밖에 없어, 1-phenyl-2-butanone과 4-phenyl-2-butanone이 기재되어 있는데, 그중 Fig. 4의 spectrum은 전자와 잘 일치된다.⁹⁾ 즉 M^+-29 의 base peak인 m/z 119는 ethyl기가 떨어지고 매우 안정된 방향족 ketone 화합물임을 잘 나타낸다(Scheme 5). 한편 Aldrich 試藥인 1-phenyl-2-butanone과의 mass peak가 일치되어 물질 D는 1-phenyl-2-butanone으로 동정되었다.

고찰

만삼의 에틸 엑기스를 GC/Mass에 의하여 68종의 지방족과 방향족 화합물이 함유되어 있음을 알았다. 그러나 그의 대부분의 물질은 GC/Mass만으로는 해석 할 수 없고, 다만 분자량이 극히 적은 4종의 물질만이 특징적인 spectra에

의하여 분석되어 각각 1) $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 또는 C_9H_{20} 물질, 2) Ethyl benzene, 3) Acetophenone, 4) 1-phenyl-2-butanone으로, 이들은 어느것이나 천연물에서 분리 보고된 바는 없고 합성품들이었다.⁷⁻¹⁰⁾

이와같이 저분자 물질이 GC/Mass에 의하여 밝혀진것은 천연물연구의 기초적인 것으로도 흥미 있는 일로 사료되며, 네가지 물질중 ethyl benzene은 styrene monomer로 전환시 수지 용매로서, acetophenone은 고농도인때는 마취성이 있고, 눈, 코 피부 및 점막을 자극하는 성질이 있는 것으로 알려져 있으나, 이러한 물질이 만삼의 방향성을 나타내는 지방족 또는 방향족 물질중의 하나로 사료되며, 그 자체는 생리활성을 나타내기에는 너무 미량이거나 또는 없다고 고려되나 이미 만삼에서 분리된 furfural, steroid, triterpenoid 및 alkaloid계의 물질들과 협동작용을 하는 것으로도 볼 수 있어 앞으로 이들에 관한 생리활성면에서나 또는 생합성전구체일 가능성에 관한 연구를 계속할 필요성이 있다고 사료된다.

<1984년 12월 6일 접수 : 1985년 6월 10일 수리>

文獻

1. Lee, I.R.: *Yakhak Hoeji*, 22, 1 (1978).
2. Lee, I.R., Chung, M.H.: *ibid.*, 23, 57 (1979).
3. Lee, I.R., Kim, Y.H., Park, S.B.: *Kor. J. Pharmacogn.*, 13, 129 (1982).
4. Kim, Y. H., Lee, I. R.: *Yakhak Hoeji*, 28, 179(1984).
5. Beynon, J.H., Saunders, R.A. Williams, A.E. *The Mass Spectra of Organic Molecules*, New York, American Elsevier (1968).
6. Chapman and Hall: *Dictionary of Organic Compounds*, 5th. ed. Vol. 1-5 (1982).
7. Mass Spectrometry Data Center: 8 Peaks Index

- of Mass Spectra
8. Vogel, A.J.: *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed., pp. 605 (1973).
 9. Grayson, J.T.: *J. Chem., Soc. Perkin Trans. 1* 2263 (1977).
 10. Ahlbrecht, H.: *Synthesis*, pp. 897 (1978).