

## 녹두의 성분연구

신순희 · 강삼식\* · 권경숙  
덕성여자대학교 약학대학, \*서울대학교 생약연구소  
(Received July 4, 1990)

### Studies on the Components of the Seeds of *Phaseolus radiatus*

Soon-Hee Shin, Sam Sik Kang\* and Kyung Sook Kwon

College of Pharmacy, Duksung Women's University, 132-714, Seoul and

\*Natural Products Research Institute, Seoul National University, 110-460 Seoul, Korea

**Abstract**—An hydrocarbon alcohol and steroids were isolated from the hexane fraction of the extract from the seeds of *Phaseolus radiatus* L. And also a flavonoid was identified from the ethyl acetate and butanol fraction. The structure of the obtained compound were elucidated by spectroscopic methods (UV, IR, mass and NMR) and their physicochemical properties. As the results, triacontanol, stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol and vitexin were identified.

**Keywords** □ *phaseolus radiatus*, triacontanol,  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, vitexin

*Phaseolus radiatus* L.는 콩과(Leguminosae)에 속하는 1년생 초본으로 종자를 녹두라고 한다. 주로 식용작물로 재배되나, 청열해독(淸熱解毒), 소서지갈(消暑止渴), 이수소염(利水消炎) 등의 약리작용이 알려져 있으며 또한 민간약으로는 녹두의 생즙이 증금속 및 농약의 해독에 쓰여진다.<sup>1,2)</sup>

*Phaseolus* 속 식물의 성분으로는 수종의 fatty acid, 아미노산 외에 cholesterol 등의 steroid와 phytoalexin, delphinidin-monoglucoside, vitexin 등의 flavonoid가 알려져 있으며, 이외에 soyasapogenol C 등이 보고된 바 있다.<sup>3-6)</sup>

저자 등은 녹두를 methanol로 추출하여 그 extract로부터 고급 alcohol과 steroid 및 flavonoid를 분리하여 구조를 동정하였다.

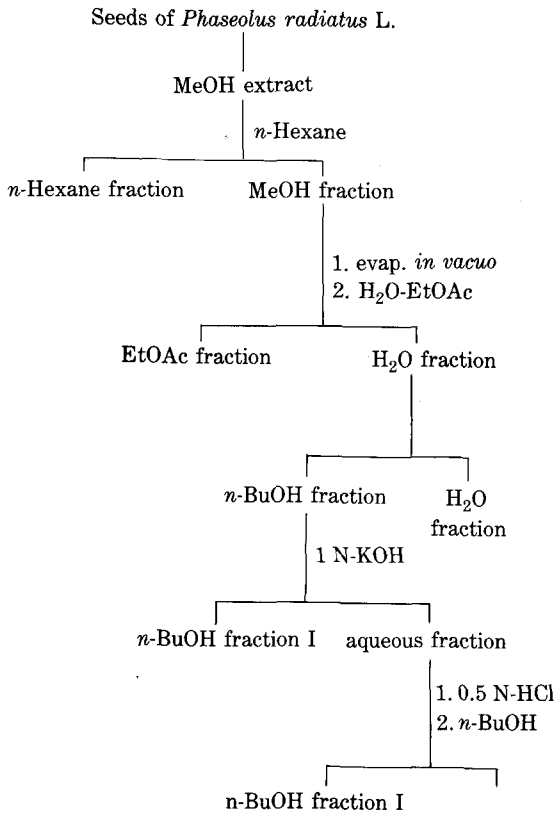
### 실 험

기기—IR은 Perkin-Elmer 281 B를 사용하여 KBr 제정법으로 측정하였으며 mass는 Hewlett Packard 5985 B로 측정하였다. GC는 OV-1(25

m) column, carrier gas로 helium(12 ml/min)을 사용하여 240°C(2 min)에서 280°C까지 5°C/min로 승온하여 측정하였다. NMR은 Varian FT-80A를 사용하여 TMS를 내부 표준물질로 하여 화합물 I, II는 CDCl<sub>3</sub>에, 화합물 III은 DMSO-d<sub>6</sub>에 녹여 측정하였다.

**추출**—녹두 750g을 분말로 하여 methanol 2l를 가해 3시간 동안 추출하여 얻은 extract를 Scheme 1과 같이 분획하였다.

**화합물 I 및 화합물 II의 분리**—녹두 methanol extract의 n-hexane fraction을 농축한 것(1.2g)을 시료로 하여 SiO<sub>2</sub> 120g을 흡착제로 n-hexane : ethylacetate = 9 : 1, 5 : 1 및 2 : 1을 용매로 하여 column chromatography한 결과 9 : 1과 5 : 1의 조건에서 2종의 물질을 분리하여 각각 화합물 I과 II로 명명하였다. Column chromatography로부터 얻은 물질 I은 methanol에 용해시켜 가온한 후 열시여과하여 방치해서 4mg의 분말을 얻고 화합물 II는 hot methanol로 재결정하여 15mg을 얻었다.



Scheme 1. Extraction of the seeds of *Phaseolus radiatus* L.

화합물 III의 단리<sup>7)</sup>—Ethyl acetate fraction을 농축한 후 hexane 및 H<sub>2</sub>O로 세척하고 방치하여 얻은 황색분말(173 mg)과 *n*-butanol fraction II (Scheme 1)를 농축하여 hexane과 H<sub>2</sub>O로 세척하여 얻은 물질(148 mg)은 TLC 결과 동일물질인 것으로 확인되어 화합물 III으로 명명하였다.

화합물 III의 permethylation—화합물 III 100 mg을 dimethyl formamide 3 ml에 용해시키고, 여기에 hexane으로 세척한 후 decantation하고 N<sub>2</sub> gas로 건조한 NaH 100 mg을 가한 후 반응용기를 N<sub>2</sub> gas로 치환시키고 CH<sub>3</sub>I 2 ml를 가해 1시간 동안 암소에서 방치한 후 농축해서 CHCl<sub>3</sub>:methanol=5:1을 용매로 silica gel column chromatography하여 permethylated compound III를 얻었다.

결과 및 고찰

화합물 I은 mp. 84~5°C이고 IR spectrum에서는 3380 및 1055 cm<sup>-1</sup>에서 aliphatic alcohol의 peak를 1470 및 1460 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub>의 피크를 확인할 수 있었고, 726 및 716 cm<sup>-1</sup>에서 (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>에 해당하는 피크를 볼 수 있었으므로, long chain hydrocarbon alcohol계 물질로 추정되었다. 또한 mass 스펙트럼에서는 m/z=420(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O)에서 peak가 나타나며, 이외에도 [C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O]와 [M<sup>+</sup>-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>+H<sub>2</sub>O)]에 해당하는 이온들이 나타났다. NMR spectrum으로부터는 0.87 ppm에서 methyl proton의 broad triplet을, 1.12 ppm에서 long chain methylene proton의 signal, 1.52 ppm에서 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH 및 3.59 ppm에서 -CH<sub>2</sub>OH의 signal을 확인할 수 있었다. 이상의 data를 종합한 결과 이 화합물은 고급 alcohol인 triacontanol CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>28</sub>CH<sub>2</sub>OH 임이 확인되었다.

화합물 II는 Liebermann-Burchard test에 청색으로 나타나 steroid 화합물로 추정되었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 0.68 ppm과 1.00 ppm에서 angular methyl기의 signal, 3.50 ppm에서 H-3의 multiplet, 5.08과 5.34 ppm(J=4.0)에서 olefinic proton peak를 볼 수 있었다. 이 물질은 OV-1(25 m) capillary column을 사용해서 GC를 실시한 결과 27.5분에서 stigmasterol, 29.3분에서 β-sitosterol의 표준품과 일치하는 피크를 확인할 수 있었다. 이 물질의 GC/MS<sup>8)</sup>를 행한 결과 첫번째 물질의 mass 스펙트럼에서는 m/z=412(M<sup>+</sup>), 55(base peak), 394(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O) 등을 확인할 수 있었고, 두번째 물질은 m/z=414(M<sup>+</sup>), 396(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O) 381(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>), 43(base peak) 등의 피크를 나타내었다. 이상의 data를 종합한 결과 이 화합물은 stigmasterol과 β-sitosterol인 것으로 확인되었다.

화합물 III은 anthrone test에 양성, Mg-HCl에 적색, Zn-HCl에 pink로 나타났다. 이 화합물의 TLC상의 spot는 UV 단파장 조사에 의해 적갈색 형광을 나타냈다. 이 화합물의 mp.는 249~250°C이며 IR 스펙트럼에서는 3230 cm<sup>-1</sup>에서 -OH, 1660 cm<sup>-1</sup>에서 α,β-unsaturated C=O, 1580 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic -C=C-, 1290 cm<sup>-1</sup>에서 ether, 1220 cm<sup>-1</sup>에서 phenol성 -OH의 피크를 확인할 수

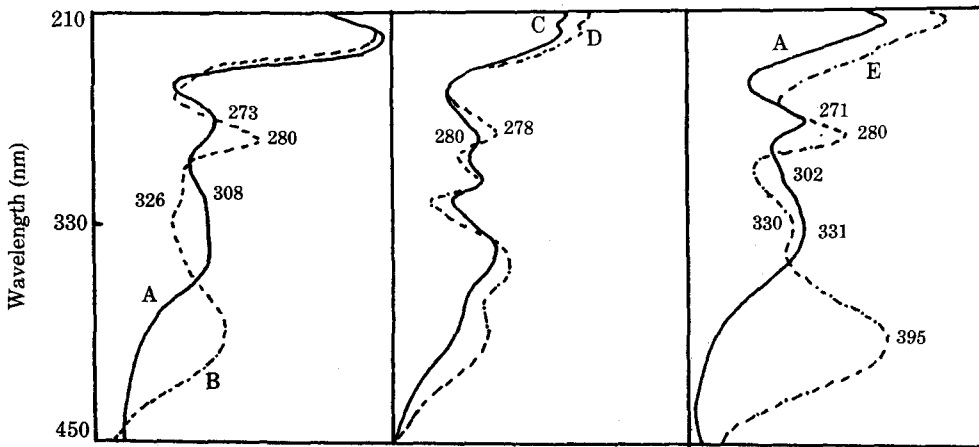


Fig. 1—UV-absorption of compound III

- A: in methanol
- B: in NaOAc
- C: in  $AlCl_3$
- D: in  $AlCl_3/HCl$
- E: in NaOMe

있었으며  $^1H$ -NMR에서는 8.01과 6.89 ppm에서 나타난 2개의 doublet ( $J=8.5$ )이 *para* 치환된 aromatic ring의 존재를 시사하고, 6.75 ppm 및 6.26 ppm에서 H-3 및 H-6가 각각 singlet으로 나타나며 4.70 ppm에서 당의 anomeric proton이 doublet ( $J=9.7$  Hz)로 나타남을 볼 수 있었다. 이상의 data로 이 물질이 flavone glycoside임을 알 수 있었고 flavone 골격의 구성에 대해 좀 더 자세히 알아보기 위해 여러 조건에서 UV 스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 이 화합물의 methanol 용액의 absorption (Fig. 1A) 중 273 nm 및 308 nm에서 나타난 peak는 sodium acetate의 첨가에 의해 (Fig. 1B) 280 nm와 326 nm로 이동하는 bathochromic shift를 보여서 free 7-OH의 존재를 추측할 수 있었다.<sup>7)</sup>

이 화합물의 methanol 용액에  $AlCl_3$ 를 첨가하여 측정한 스펙트럼 (Fig. 1C)과 여기에 HCl을 더 첨가한 후 측정한 spectrum (Fig. 1D)을 비교해 보았을 때 두 개의 피크가 bathochromic shift를 나타낸 것은 4-C에 ketone, 5-C에 -OH가 존재함을 나타냈다. 한편 NaOMe의 첨가에 의해서는 피크들이 각각 64, 28 및 9 nm의 shift를 보였다 (Fig. 1E). 이상의 data는 이 물질이 apigenin의 glycoside임을 시사해 주었다. 또 이것의  $^{13}C$ -NMR signal은 181.9(C-4), 164(C-2), 162.4

(C-7), 160.9(C-4'), 160.6(C-5), 155.8(C-9), 128.5(C-2', 6'), 121.8(C-1'), 116.6(C-3', C-5'), 104.2(C-8, 10), 102.5(C-3), 99.1(C-6) 81.8(C-5''), 79.3(C-3''), 74.3(C-1''), 71.5(C-2''), 69.9(C-4'') 및 63.1(C-6'')로 apigenin 8-C-glucoside의 문헌 data<sup>9)</sup>와 일치하였다. 이어서 이 화합물을 permethylation시켜 분석한 결과, mp가 107~110°C이고 MS spectrum에서는  $m/z=530$ 에서  $M^+$ ,  $m/z=515$ 에서  $M^+-CH_3$ 의 피크를 볼 수 있었으며,  $m/z=499$ 에서  $M^+-OCH_3$ 의 피크가 없는 것으로 glucose가 8번 탄소에 결합되어 있음을 확인할 수 있었다.<sup>10)</sup> 이의  $^1H$ -NMR spectrum은 6.94 ppm과 7.98 ppm에서 AB system의 doublet ( $J=8.9$ ), 6.50 ppm에서 H-3, 6.37 ppm에서 H-6의 signal, 4.89에서 glucose의 H-1이 doublet ( $J=9.8$  Hz)으로 나타나며, 2.92, 3.32, 3.57, 3.58, 3.82, 3.90 및 3.95에서 7개의  $-OCH_3$  proton signal을 확인할 수 있었다.

이상의 data에 의해 화합물 III은 vitexin (apigenin-8-C- $\beta$ -D-glucopyranoside)으로 확인되었다.

## 결 론

녹두를 추출하여 *n*-hexane fraction으로부터 고

급 alcohol 및 steroid를 분리하고 ethylacetate fraction 으로부터 flavonoid 화합물을 분리하여 구조를 동정한 결과 이들은 triacontanol,  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol 및 vitexin 으로 확인되었다.

문 헌

- 1) 李昌福 : 한국식물도감, p. 485, 향문사(1985).
- 2) 陳存仁 : 도설한방의약대사전, Vol. I, p. 185, 동도문화사(1982).
- 3) Altshul, M.A. and Alahiya, M.D.:  $\beta$ -Sitosterol and flavonoids from *Phaseolus vulgaris* pods, *Khim. Prir. Soedin*, 236 (1983).
- 4) Muraru, R. Seshadri, T.R. and Vydeeswaran, S.: Components of the Seeds of *Phaseolus mungo* and *Phaseolus radiatus*, *Curr. Sci.*, 42, 605 (1973).

- 5) Hsu, H.Y., Chen, Y.P. and Hong, M.: The Chemical Constituents of oriental Herbs, p. 405, Oriental Healing Arts Institute (1982).
- 6) 難波恒雄 : 원색화한약도감(상) pp. 298-9, Hoikusha Publishing Co.(1980).
- 7) Markham, K.R.: Techniques of Flavonoid Identification, Academic Press, p. 63 (1982).
- 8) Kim, C.H. and Kang, S.S.: Studies on the Constituents of the Stems of *Echinosophora Koreensis*, *Yakhak Hoeji*, 30, 139 (1986).
- 9) Harborne, J.B. and Mabry, J.J.: The Flavonoids, Chapman and Hall, p. 19 (1982).
- 10) Bouillant, M.L., Favre-Bonvin, J. and Chopin, J.: Structural Determination of C-Glycosylflavones by Mass Spectrometry of their Permethylethers, *Phytochemistry*, 14, 2267 (1975).