

인삼으로부터 분리된 새로운 Polyphenol 성분의 Permethyl ether 의 구조에 관한 연구

위재준 · 박중대 · 김만욱

한국인삼연구소

(1990년 3월 10일 접수)

Structural Study on a Permethyl Ether of a New Polyphenolic Compound Isolated from *Panax ginseng*

Jae Joon Wee, Jong Dae Park and Man Wook Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 302-345, Korea

(Received March 10, 1990)

Abstract □ A polyphenolic compound was isolated from ethyl acetate fraction of *Panax ginseng*. And the chemical structure of its permethyl ether was suggested as 6-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,8,10-trimethoxybenzo[a]xanthen-9-one by spectroscopic and chemical degradative evidences.

Keywords □ *Panax ginseng*, polyphenol, permethyl ether, $C_{38}H_{34}O_9$, benzo[a]xanthen-9-one.

서 론

그 동안 인삼의 노화억제효능을 밝히기 위한 연구¹⁻⁴⁾는 주로 free radical 에 의한 지질과산화에 따른 생체의 손상에 대한 인삼의 방어효과를 본 것이고 그 활성성분으로는 maltol, salicylic acid, caffeic acid 등 페놀계 화합물이 밝혀졌으나 이들은 모두 일반 식품이나 식물체에 널리 분포하는 것들로서 인삼내 존재의의는 의문시 된다. 따라서 저자 등은 전보⁵⁾에 이어 인삼으로부터 특이한 항산화활성물질을 탐색하던 중 새로운 polyphenol 성분 1종을 순수분리하여 그 화학구조를 검토한 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

전보⁵⁾에서 항산화활성성분 분리에 사용했던 에칠 아세테이트 가용성 산성분획(Fr.II A)을 toluene/

EtOAc/HCOOH (7 : 3 : 1) 및 MeOH/H₂O/HCOOH (80 : 20 : 2, 6 : 5 : 2)를 각각 용매계로 사용한 silica gel, octadecyl silica 및 polyamide column chromatography 를 병용하여 FeCl₃에 양성인 화합물 I 80 mg (yield : 1.6×10^{-4} %)을 순수분리하였고 Hakomori 방법⁶⁾에 의해 permethylation 하였다. NMR 측정엔 Bruker FT (300 MHz) spectrometer 를, MS 측정엔 JEOL JMS-DX303 mass spectrometer 를 사용하였다.

결과 및 고찰

화합물 I 은 백색분말로서 FeCl₃와 Folin-Ciocalteu 에 양성반응을 보여 페놀계 성분으로 시사되었다. ¹H-NMR (MeOH-d₄) 분석결과 δ 6.3-7.6 에서 10 여개의 aromatic proton 및 δ 3.55, 3.75 및 3.93 에서 9개의 methoxyl proton 이 관찰되었고 ¹³C-NMR spectrum 에서도 3개의 methoxyl

group의 존재를 알 수 있었다.

이 화합물의 permethyl ether를 high resolution MS 분석한 결과 분자량이 634.2203으로 분자식은 $C_{38}H_{34}O_9$ 이었다. 이 permethyl ether의 1H -NMR spectrum($CDCl_3$) (Fig. 1)에서 δ 3.67-3.97에 나타난 7개의 singlet은 7개의 methoxyl group에 의한 21개 proton의 signal이고, δ 6.32 및 δ 7.61에서 $J=15.9$ Hz의 두 개의 doublet은 olefinic proton 2개, δ 7.35 및 δ 7.37의 두 singlet은 aromatic proton 2개, 그리고 δ 6.70-7.48에 나타난 doublet 또는 double doublet은 모두 9개의 aromatic proton을 나타냄으로써 분자내 전체 proton 수가 34개로서 high resolution MS의 결과와 일치하였다. HOMCOR-2D-NMR spectrum으로부터 δ 6.70-7.48의 9개 aromatic proton은 3개의 aromatic ring에 3개씩 나뉘어 분포하며 Fig. 1과 같이 각 ring에서 AMX system을 형성함을 알 수 있었다. 또한 δ 7.35 및 δ 7.37의 두 singlet은 한 개의 aromatic ring에서 2개의 상호 para 위치의 proton에 의한 것이거나 또는 두 개의 aromatic ring에 하나씩 존재하는 proton에 의한 것으로 볼 수 있다. ^{13}C -NMR (Fig. 2) 및 DEPT 분석결과 CH carbon이 13개, methoxyl group carbon이 7개로서 나머지 18개는 quaternary carbon임을 알 수 있었는데, 이 중 7개는 methoxyl group과 결합하고, 1개는 carbonyl carbon(δ 167.4), 2-3개는 phenyl group의 C-1 carbon이고 나머지 7-8개는 fused aromatic ring의 quaternary carbon이라고 사료되었다. 또한 분자식에 나타난 9개 oxygen 중 7개는 methoxyl group의 oxygen이고 나머지 2개 중 하나는 carbonyl group의 oxygen, 그리고 하나는 heterocycle을 형성하는 것으로 추정되었다.

지금까지 살펴본 바에 따르면 1H -NMR에 의해 4-5개의 aromatic ring을 추정할 수 있고, 1개의 olefinic bond가 존재하며, DEPT 분석에 의한 fused aromatic ring의 quaternary carbon이 7-8개, 분자식에 나타난 불포화도 22, 그밖에 HETCOR-2D-NMR 분석자료를 종합하여 화합물 I permethyl ether의 화학구조를 Fig. 2와 같이 제안할 수 있었다.

HETCOR-2D-NMR로부터 ^{13}C chemical shift

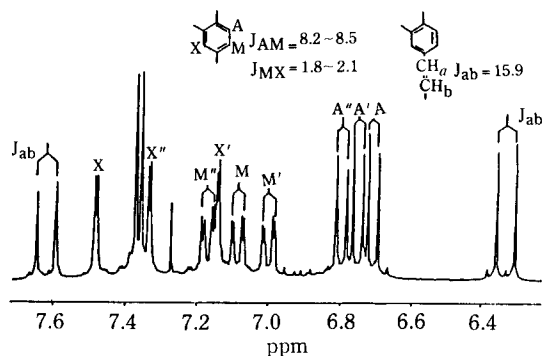


Fig. 1. Expanded 1H -NMR spectrum of compound I permethyl ether

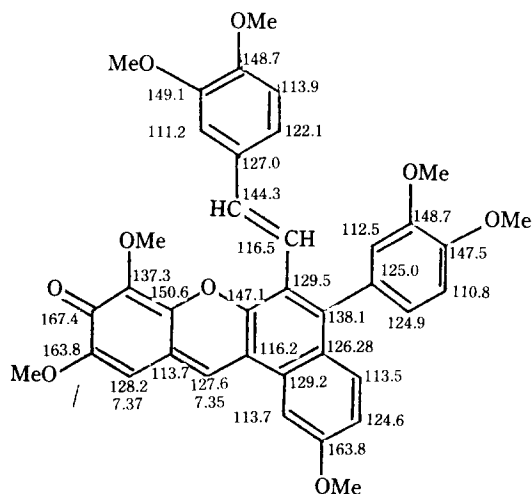


Fig. 2. Proposed structure of compound I permethyl ether

δ 127.6 및 δ 128.2는 각각 δ 7.35 및 δ 7.37에서 singlet로 나타난 두 개의 aromatic proton과 각각 결합하는 carbon의 signal로 밝혀졌으며 이 두 carbon은 ^{13}C -NMR data를 검토한 결과 그림과 같이 두 개의 ring에 존재하는 것이 타당한 것으로 판단된다. 한편, MS 분석결과 B ring의 계열에 의한 m/z 483 및 m/z 455, 그밖에 2-(3,4-dimethoxyphenyl) ethenyl group이 떨어져 생성된 m/z 471 ion peak 등이 제안된 구조를 뒷받침해 주고 있다. 위의 화학구조를 확인하기 위한 permanganate oxidation 및 alkali fission 반응에서 생성된 degradation product 중 varatric acid를 동정함으로써 부분구조를 확인하였다. 화합물 I 및 I permethyl ether는 지금까지 조사된 자료를 검토

하였을 때 같은 계열의 화합물이 *Pterocarpus santalinus* 에서 보고된 바 있으나^{7,8)} 이 물질은 천연에서 처음 발견되는 성분이라 사료된다.

요 약

인삼의 에칠아세테이트 분획으로부터 분리된 FeCl₃에 양성인 화합물을 단리하고 이 화합물의 permethyl ether 의 화학구조를 분광학적 및 이화학적 분석을 통해 6-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,8,10-trimethoxybenzo[a]xanthen-9-one 으로 제안하였다.

인용문헌

1. Han, B.H., Park, M.H., Woo, L.K., Woo, W.S. and

- Han, Y.N.: *Kor. Biochem. J.*, **12**, 32 (1979).
 2. Han, B.H., Park, M.H. and Han, Y.N.: *Arch. Pharm. Res.*, **4**, 53 (1981).
 3. Han, B.H., Park, M.H. and Han, Y.N.: Program of the 32nd Ann. Convention of the Pharmaceutical Society of Korea, p. 110 (1983).
 4. 위재준, 박종대, 김만욱, 이형주: 한국농화학회지, **32**, 50(1989).
 5. 위재준, 박종대, 김만욱, 이형주: 한국농화학회지, **32**, 44(1989).
 6. Hakomori, S.: *J. Biochem.*, **55**, 205 (1964).
 7. Gurudutt, K.N. and Seshadri, T.R.: *Phytochem.*, **13**, 2845 (1974).
 8. Arnone, A., Camarda, L., Merlini, L. and Nasini, G.: *J. C. S. Perkin I*, 186 (1975).