

## 홍삼 뇌두로부터 수종의 폴리아세틸렌 화합물의 분리

백남인 · 김동선 · 박종대 · 이유희 · 김신일

한국인삼연초연구원  
(1996년 3월 17일 접수)

### Polyacetylenes from the Rhizome of Korean Red Ginseng

Nam-In Baek, Dong Seon Kim, Jong Dae Park, You Hui Lee and Shin Il Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea

(Received March 17, 1996)

**Abstract :** Some polyacetylenes were isolated from the rhizome of Korean red ginseng through repeated column chromatography, and identified as 3-hydroxy-1,9-heptadecadiene-4,6-diyne(panaxynol), 9,10-epoxy-3-hydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxydol), 3,9,10-trihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxytriol), 9,10-epoxy-3-hydroxy-1,16-heptadecadiene-4,6-diyne(ginsenoyn A) and 10-chloro-3,9-dihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxydol chlorohydrine) by several spectral and chemical methods.

**Key words :** *Panax ginseng*, rhizome, polyacetylene, panaxynol, panaxydol, panaxytriol, ginsenoyn A, panaxydol chlorohydrine.

## 서 론

뇌두는 인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer) 뿌리 가장 위쪽의 근경부위로, 한방에서는 '최토작용이 있다'<sup>1)</sup>고 하여 예로부터 인삼을 약용으로 복용할 때에 뇌두는 제거하고 사용되어져 왔다. 그러나 뇌두가 인삼 뿌리의 4%를 차지<sup>2)</sup>할 정도로 양이 작지 않으며, 최토작용에 대한 과학적 증거도 아직 보고된 바가 없기 때문에, 그 화학성분 및 약리활성에 관한 연구의 필연성이 제기되어 왔다.

지금까지 뇌두의 성분에 관하여는 주종 사포닌의 조성<sup>3)</sup> 및 일반성분<sup>4)</sup>에 관한 보고가 있고, 약리활성에 관하여는 노화<sup>5)</sup> 및 과산화지질 형성<sup>6)</sup>에 미치는 효과에 관한 보고가 있을뿐 거의 연구가 이루어진 바가 없다.

따라서 저자들은 홍삼 뇌두를 수용성 MeOH로 추출하고 계통별 용매 분획한 후, 각 분획으로부터 칼람 크로마토그래피하여 뇌두에 함유되어 있는 활성물질

을 탐색하고자 하였다. 본보에서는 우선 비극성분획인 *n*-hexane과 EtOAc 분획을 silica gel column chromatography하여 수종의 폴리아세틸렌 화합물을 분리하였고, 분리된 각 화합물에 대하여 NMR, MS 등의 스펙트럼 데이터의 해석과 간단한 화학반응을 적용하여 그 구조를 구명하였기에 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

본 실험에서는 한국담배인삼공사 고려인삼창에서 6년근 수삼(*Panax ginseng*)으로 제조한 홍삼의 뇌두를 분리하여 사용하였다.

### 2. 시약

Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(70~230 mesh, Merck)을, 그외의 시약은 모두 일급, 또는 특급을 사용하였다.

### 3. 기기

녹는점은 Fisher-John Apparatus를 사용하여 측정하였고, 미보정하였다.  $^1\text{H}$ - (400 MHz) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz)은 Bruker Model AMX 400으로 측정하였고, EI-MS는 Varian Mat 212MS로 측정하였다. Optical rotation은 JASCO, DIP-370로 측정하였고, IR은 Perkin-Elmer Model 599B로 측정하였다.

#### 4. 추출 및 분리

홍삼 뇌두 분말(2.5 kg)을 80% 수용성 MeOH(4 L)로 실온에서 2회 추출하고 감압, 농축하였다. 얻어진 추출물을 *n*-hexane, EtOAc, *n*-BuOH로 순차적으로 물과 분배 추출하여 각 용매 분획 18 g, 23 g 및 212 g을 얻었다. *n*-Hexane 분획(18 g)으로부터 silica gel column chromatography( $\text{CHCl}_3$ -MeOH, *n*-BuOH-EtOAc, *n*-hexane-EtOAc)를 반복하여 panaxynol(**1**, 1.25 g), panaxydol(**2**, 1.63 g)을 분리하였다. EtOAc 분획(23 g)으로부터도 silica gel column chromatography( $\text{CHCl}_3$ -MeOH, *n*-hexane-EtOAc)를 반복하여 panaxynol(**1**, 159 mg), panaxydol(**2**, 229 mg), panaxytriol(**3**, 101 mg), ginsenosyne A(**4**, 82 mg) 및 panaxydol chlorohydrine(**5**, 144 mg)을 분리하였다.

Panaxynol<sup>10)</sup> (**1**): colorless oil;  $[\alpha]_D^{25}$  -24.4° ( $c=1.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); EI-MS ( $m/z$ ): 244  $[\text{M}]^+$ ; IR  $\nu$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410, 2930, 2260, 2240, 1630;  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR: Table 1 and 2.

Panaxydol<sup>7)</sup> (**2**): colorless oil;  $[\alpha]_D^{25}$  -20.6° ( $c=1.91$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); EI-MS ( $m/z$ ): 260  $[\text{M}]^+$ ; IR  $\nu$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3458, 2937, 2260, 2165, 1630;  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR: Table 1 and 2.

Panaxytriol<sup>8)</sup> (**3**): colorless needles( $\text{H}_2\text{O}$ ); mp. 70~72°C;  $[\alpha]_D^{25}$  -13.9° ( $c=1.50$ , MeOH); EI-MS ( $m/z$ ): 278  $[\text{M}]^+$ ; IR  $\nu$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 2925, 2860, 2257, 1628;  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR: Table 1 and 2.

Ginsenosyne A<sup>9)</sup> (**4**): colorless oil;  $[\alpha]_D^{25}$  -123.9° ( $c=1.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); EI-MS ( $m/z$ ): 258  $[\text{M}]^+$ ; IR  $\nu$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 2944, 2257, 1637;  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR: Table 1 and 2.

Panaxydol chlorohydrine<sup>10)</sup> (**5**): colorless oil;  $[\alpha]_D^{25}$  -5.4° ( $c=1.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); EI-MS ( $m/z$ ): 296  $[\text{M}]^+$ ; IR  $\nu$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3610, 3420, 2937, 2870, 2271; 1635,  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR: Table 1 and 2.

#### 5. Panaxydol chlorohydrine (**5**)의 아세틸화

Compound **5**(10 mg)을 pyridine(3 ml)에 녹인 후, acetic anhydride(3 ml)를 빙냉하에서 적하하였다. 실온에서 15시간 교반시킨 후, 반응액에 빙냉수와 EtOAc를 가하고 분배 추출하였다. 유기층을 5% HCl, 포화 중조 및 염수로 차례로 씻어내고,  $\text{MgSO}_4$  anhydrous로 탈수한 후 여과하고 감압 농축하였다. 반응물을 silica gel column chromatography(*n*-hexane-EtOAc =4:1)하여 정제된 아세틸화합물 **5a** (5.9 mg)을 얻었다.

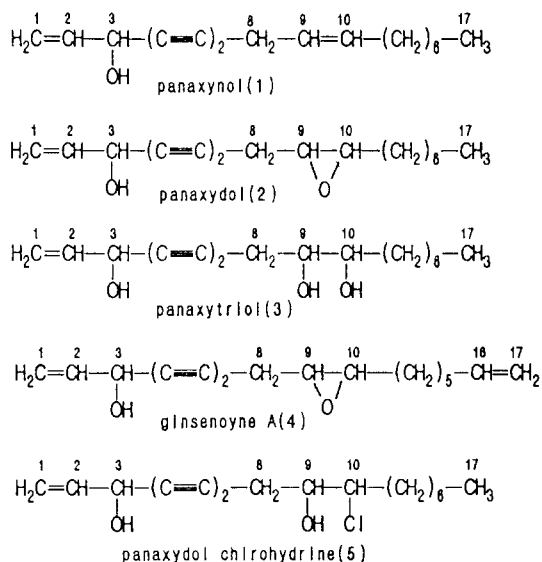
**5a**: colorless oil;  $[\alpha]_D^{25}$  -3.1° ( $c=0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2937, 2860, 2265, 1750, 1640;  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tables 1 and 2.

### 결과 및 고찰

뇌두로부터 새로운 활성물질을 분리하기 위하여 홍삼으로부터 2.5 kg의 뇌두를 채집하여 분말화한 후, 수용성 MeOH로 추출하였다. 얻어진 MeOH 추출물로부터 인삼의 주요성분으로 알려진 사포닌 및 폴리아세틸렌 관련 성분을 분리하기 위하여 계통별 용매분획하여, *n*-hexane, EtOAc, *n*-BuOH 및 수층을 얻었다. 그중에서 상대적으로 비극성분획인 *n*-hexane과 EtOAc 분획에 대하여 silica gel column chromatography를 반복하여 5종의 폴리아세틸렌 화합물을 분리하였다.

화합물 **1**은 무색 oil로 얻어졌으며, IR( $\text{CHCl}_3$ ) spectrum으로부터 수산기(3410  $\text{cm}^{-1}$ ), 공역 3중결합(2260, 2240  $\text{cm}^{-1}$ ) 및 2중결합(1630  $\text{cm}^{-1}$ )의 존재가 추정되었다.  $^1\text{H}$ -NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 2)에 있어서도 vinyl기의 특징적인 signal [ $\delta$  5.93(1H, ddd,  $J=17.1, 10.9, 5.2$  Hz), 5.46(1H, ddd,  $J=17.1, 1.3, 1.3$  Hz), 5.23(1H, ddd,  $J=10.9, 1.3, 1.3$  Hz)] 및 그와 인접한 oxy-methine 수소의 signal ( $\delta$  4.91, 1H, d,  $J=5.2$  Hz)이 관측되었다. 또한 다른 1쌍의 이중결합 [ $\delta$  5.51(1H, dtt,  $J=10.6, 6.9, 1.5$  Hz), 5.37(1H, dtt,  $J=10.6, 6.8, 1.5$  Hz)]과 이웃하고 있는 2개의 methylene [ $\delta$  3.03(2H, dd,  $J=6.8, 1.5$  Hz), 2.02(2H, ddt,  $J=6.9, 1.5, 7.0$  Hz)]의 존재가 확인되었으며, 많은 methylene ( $\delta$  1.27~1.39) 및 말단 methyl( $\delta$  0.88, 3H, t,  $J=6.8$ )의 존재도 확인되었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 1)에 있어서 4개의 4급탄소가 80.19, 74.19, 71.21, 63.97 ppm에서 관

측되어 2쌍의 3중결합이 존재함이 밝혀졌고, vinyl 기( $\delta$  116.99, 136.08)와 다른 또하나의 2중결합에서



**Fig. 1.** Some polyacetylenes isolated from the rhizome of Korean red ginseng.

유래한 2개의 methine 탄소( $\delta$  121.87, 133.03) signal이 관측되었다. 또한, 1개의 oxy-methine 탄소 ( $\delta$  63.44), 1개의 methyl ( $\delta$  14.07) 및 7개의 methylene 탄소 signal( $\delta$  17.63, 22.61, 27.14, 29.11, 29.14, 29.18, 31.78)이 관측되었다. 따라서 화합물 **1**은 2쌍의 allyl alcohol과 3중결합을 갖는 탄소수 17개의 폴리아세틸렌 화합물로 판명되었으며, EI-MS로부터 결정된 분자량( $M^+$ :244)과  $^{13}\text{C}$ -NMR의 chemical shift를 소상히 조사함으로써 그 구조를 3-hydroxy-1,9-heptadecadiene-4,6-diyne(panaxynol)으로 결정하였다. 이때 C-9,10 이중결합의 입체구조는  $^1\text{H}$ -NMR에 있어서의 H-9와 H-10 signal간의 coupling constant(10.6 Hz)로부터 *cis*로 판명되었다(Fig. 1).

화합물 **2**(무색 oil)는 IR spectrum상에서 폴리아세틸렌 화합물의 특징적인 흡수[3458(수산기), 2260(공역 3중결합), 1630(공역 2중결합)  $\text{cm}^{-1}$ ]를 보여주었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 1)에 있어서 모두 17개의 signal이 관측되었는데, 그 중에는 1개의 vinyl기에서 유래한 olefinic methylene( $\delta$  116.76) 및 olefinic methine( $\delta$  135.97), 2쌍의 삼중결합에서 유

**Table 1.**  $^{13}\text{C}$ -NMR data of some polyacetylenes isolated from the rhizome of Korean red ginseng (100 MHz)<sup>a</sup>

C-No	Panaxyno (1)	Panaxydol (2)	Panaxytriol (3)	Ginsenoyne A (4)	Panaxydol chlorohydrine (5)	5a
1	116.99	116.76	115.50	117.06	117.20	119.65
2	136.08	135.97	136.86	135.95	135.91	132.01
3	63.44	63.07	62.32	63.34	63.42	64.44
4	74.19	75.07	75.44	74.95	74.90	76.17
5	71.21	70.38	69.85	70.69	70.78	71.52
6	63.97	66.23	65.77	66.27	66.62	66.61
7	80.19	76.29	78.14	76.53	77.10	76.93
8	17.63	19.20	25.47	19.35	25.71	22.65
9	121.87	54.31	71.76	54.27	72.03	71.30
10	133.03	57.01	72.23	56.92	66.77	72.46
11	27.14	27.28	33.32	27.37	34.79	34.38
12	29.18 <sup>b</sup>	26.28	24.57	26.23	26.62	26.46
13	29.14 <sup>b</sup>	29.25 <sup>b</sup>	29.27 <sup>b</sup>	28.84 <sup>b</sup>	29.06 <sup>b</sup>	29.03 <sup>b</sup>
14	29.11 <sup>b</sup>	29.02 <sup>b</sup>	28.89 <sup>b</sup>	28.69 <sup>b</sup>	28.99 <sup>b</sup>	28.95 <sup>a</sup>
15	31.78	31.58	31.43	33.47	31.71	31.70
16	22.61	22.47	22.26	138.86	22.60	22.60
17	14.07	13.95	13.73	114.36	14.12	14.07
acetyl						170.08, 169.49 20.90, 20.81

<sup>a</sup> Compound **1**, **2**, **3**, **5** and **5a** were measured in  $\text{CDCl}_3$  and compound **4** was done in  $\text{CDCl}_3$ - $d_5$ -Py=2:1.

<sup>b</sup> Assignments may be interchanged in each column.

래한 4개의 4급탄소( $\delta$  66.23, 70.38, 75.07, 76.29), 3개의 oxy-methine 탄소( $\delta$  63.07, 57.01, 54.31) 및 말단 methyl( $\delta$  13.95) signal들이 동정되었다. 또한 2개의 oxy-methine 탄소의 chemical shift가  $\delta$  57.01, 54.31과 같이 비교적 고자장에서 관측된 점과 EI-MS로부터 분자량이 260으로 결정된 점으로부터 C-9와 C-10 사이에서 epoxy가 형성되어 있음이 예측되었다.  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 2) 에 있어서도 vinyl기 [ $\delta$  5.93(1H, ddd,  $J=17.1, 10.4, 4.9$  Hz), 5.45(1H, ddd,  $J=17.1, 1.4, 1.2$  Hz), 5.23(1H, ddd,  $J=10.4, 1.4, 1.2$  Hz)] 및 3개의 oxy-methine 탄소에 결합한 수소( $\delta$  4.90, 1H, d,  $J=4.9$  Hz,  $\delta$  3.16, 1H, ddd,  $J=7.2, 5.7, 3.9$  Hz,  $\delta$  2.99, 1H, br. dt,  $J=3.9, 6.0$  Hz) signal이 관측되었다. 특히 epoxy 형성에 의해 결합축의 회전이 부자유스러워짐에 따라 H-8 methylene의 2개의 수소 signal이 각각 다른 chemical shift에서( $\delta$  2.39, 2.75) geminal 및 long-range coupling하여 ddd으로 관측되었다. 이상의 결과로부터 화합물 2의 구조는 9,10-epoxy-3-hydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne (panaxydol)으로 판명되었다. 한편 H-9와 H-10간의 coupling constant(3.9 Hz)로부터 이 화합물의 epoxy는 *cis* 구조를 취하고 있음이 밝혀졌다.

화합물 3은 화합물 2와 비교하여 물리적 성상이 달라서 물로 재결정하면 무색 침상으로 얻어지며, 극성이 2보다 월등히 높으나, IR 및 NMR data는 매우 유

사하였다. 다만  $^1\text{H-NMR}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -CD<sub>3</sub>OD(2:1), Table 2]에 있어서 화합물 3의 H-9와 H-10 signal이 화합물 2에 비해 각각 0.54 및 0.66 ppm 저자장으로 이동하여 관측되었으며,  $^{13}\text{C-NMR}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -CD<sub>3</sub>OD(2:1), Table 1]에 있어서도 화합물 2에서는 epoxy화에 의해 고자장으로 이동되어 관측되었던 2개의 oxy-methine 탄소 C-9와 C-10 signal이 화합물 2에서는 71.76, 72.23 ppm과 같이 15 ppm 정도 저자장쪽으로 이동되어 관측되어, 화합물 2에서 epoxy환이 개열되어 생길 화합물로 추정할 수 있었다. EI-MS로부터도 분자량이 278로 판명됨에 따라 화합물 3의 구조는 3,9,10-trihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxytriol)으로 결정되었다.

화합물 4(무색 oil)는 IR에서 폴리아세틸렌 화합물의 특징을 보여 주었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 1) 에 있어서, 2쌍의 vinyl기에서 유래한 2개의 olefinic methylene( $\delta$  114.36, 117.06) 및 2개의 olefinic methine signal( $\delta$  135.95, 138.86)이 관측되었고, 3개의 oxy-methine signal( $\delta$  63.34, 56.92, 54.27)이 관측되었는데, 그중 2개 signal의 chemical shift( $\delta$  56.92, 54.27)로부터 epoxy가 형성되어 있음이 추정되었다.  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 2) 에 있어서도 2쌍의 vinyl기 유래의 signal이 5.25(1H, ddd,  $J=10.0, 1.4, 1.1$  Hz), 5.47(1H, ddd,

**Table 2.**  $^1\text{H-NMR}$  data of some polyacetylenes isolated from the rhizome of Korean red ginseng (400 MHz)<sup>a</sup>

H-No	Panaxynol (1)	Panaxydol (2)	Panaxytriol (3)	Ginsenoyno A (4)	Panaxydol chlorohydrine (5)	5a
1a	5.23 (ddd, $J=10.9, 1.3, 1.3$ )	5.23 (ddd, $J=10.4, 1.4, 1.2$ )	5.17 (ddd, $J=10.3, 1.4, 1.2$ )	5.25 (ddd, $J=10.0, 1.4, 1.1$ )	5.26 (ddd, $J=10.2, 1.3, 1.0$ )	5.35 (ddd, $J=10.2, 1.3, 1.0$ )
1b	5.46 (ddd, $J=17.1, 1.3, 1.3$ )	5.45 (ddd, $J=17.1, 1.4, 1.2$ )	5.47 (ddd, $J=17.0, 1.4, 1.2$ )	5.47 (ddd, $J=17.0, 1.4, 1.1$ )	5.47 (ddd, $J=17.0, 1.3, 1.0$ )	5.54 (ddd, $J=17.0, 1.3, 1.0$ )
2	5.93 (ddd, $J=17.1, 10.9, 5.2$ )	5.93 (ddd, $J=17.1, 10.4, 4.9$ )	5.98 (ddd, $J=17.0, 10.3, 5.2$ )	5.94 (ddd, $J=17.0, 10.0, 5.7$ )	5.94 (ddd, $J=17.0, 10.2, 5.5$ )	5.87 (ddd, $J=17.0, 10.2, 5.5$ )
3	4.91 (d, $J=5.2$ )	4.90 (d, $J=4.9$ )	4.96 (d, $J=5.2$ )	4.92 (d, $J=5.7$ )	4.92 (d, $J=5.5$ )	5.91 (d, $J=5.5$ )
8a		2.39 (ddd, $J=17.5, 7.2, 1.2$ )	2.56 (dd, $J=17.2, 6.3$ )	2.38 (dd, $J=17.8, 6.2$ )		2.70 (dd, $J=17.0, 6.1$ )
8b	3.03 (2H, dd, $J=6.8, 1.5$ )	2.75 (ddd, $J=17.5, 5.7, 1.2$ )	2.65 (dd, $J=17.2, 5.9$ )	2.71 (dd, $J=17.8, 7.7$ )	2.66 (2H, d, $J=6.6$ )	2.80 (dd, $J=17.0, 7.0$ )
9	5.37 (dtt, $J=10.6, 6.8, 1.5$ )	3.16 (ddd, $J=7.2, 5.7, 3.9$ )	3.70 (ddd, $J=6.3, 5.9, 4.0$ )	3.15 (ddd, $J=7.7, 6.2, 4.4$ )	3.87 (dt, $J=2.9, 6.6$ )	5.11 (ddd, $J=2.9, 7.0, 6.1$ )
10	5.51 (dtt, $J=10.6, 6.9, 1.5$ )	2.99 (br. dt, $J=3.9, 6.0$ )	3.65 (dt, $J=4.0, 6.1$ )	2.98 (dt, $J=4.4, 6.4$ )	4.14 (dt, $J=2.9, 6.5$ )	4.12 (dt, $J=2.9, 6.5$ )
11	2.02 (dtt, $J=6.9, 1.5, 7.0$ )				1.82 (dt, $J=6.6, 6.5$ )	1.70 (dt, $J=6.6, 6.5$ )
12	1.38 (tt, $J=7.0, 6.6$ )					
13				1.31~1.54 (m)		
14		1.29~1.54 (m)	1.18~1.59 (m)		1.25~1.37 (m)	1.22~1.33 (m)
15	1.27~1.39 (m)			2.06 (m)		
16				5.81 (dtt, $J=17.1, 10.2, 6.7$ )		
17a				4.94 (dtt, $J=10.2, 2.1, 1.5$ )		
17b	0.88 (t, $J=6.8$ )	0.89 (t, $J=6.7$ )	0.87 (t, $J=6.7$ )	5.01 (dtt, $J=17.1, 2.1, 1.5$ )	0.89 (t, $J=7.1$ )	0.89 (t, $J=6.8$ )
acetyl						2.11 (s), 2.13 (s)

<sup>a</sup> Compound 1, 2, 3, 5 and 5a were measured in  $\text{CDCl}_3$ , and compound 4 was done in  $\text{CDCl}_3$ - $\text{d}_5$ -Py=2:1.

$J=17.0, 1.4, 1.1$  Hz), 5.94(1H, ddd,  $J=17.0, 10.0, 5.7$  Hz), 4.94(1H, ddt,  $J=10.2, 2.1, 1.5$  Hz), 5.01(1H, ddt,  $J=17.1, 2.1, 1.5$  Hz), 5.81(1H, ddd,  $J=17.1, 10.2, 6.7$  Hz)와 같이 관측되었고, vinyl기의 olefinic methine 수소와 coupling 하고있는 1개의 oxy-methine ( $\delta$  4.92, 1H, d,  $J=5.7$  Hz) signal 및 epoxy화에 의해 약간 고자장으로 이동되어 있는 2개의 oxy-methine [ $\delta$  3.15(1H, ddd,  $J=7.7, 6.2, 4.4$  Hz), 2.98(1H, dt,  $J=4.4, 6.4$  Hz)] signal이 관측되었으며, H-8은 geminal coupling하여, 2.38, 2.71 ppm에서 dd으로 나타났다. 따라서 위의 결과 및 분자량 ( $M^+$ : 258)으로부터 화합물 **4**의 구조는 9,10-epoxy-3-hydroxy-1,16-heptadecadiene-4,6-diyne(ginsenoynone A)로 판명되었고, epoxy의 입체구조는  $^1\text{H-NMR}$ 에 있어서의 H-9와 H-10의 coupling constant (4.4 Hz)로부터 *cis*로 밝혀졌다.

화합물 **5**는 무색 oil로 얻어졌고 화합물 **3**에 비해 월등히 극성이 낮았으나 IR 및 NMR data는 화합물 **3**과 매우 유사하였다. 다만  $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 1)에 있어서 C-10의 chemical shift가 66.77 ppm으로 화합물 **3**에 비해 5.46 ppm 고자장에서 관측된 것이 달랐고,  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 2)에 있어서는 H-9와 H-10의 chemical shift 값이 각각 3.87, 4.14 ppm으로 화합물 **3**보다 저자장에서 관측된 점과, H-8의 methylene signal이 doublet으로 관측된 점만이 달랐다. 따라서 이 화합물은 화합물 **3**의 C-10에 수산기대신에 다른 원소가 결합한 구조로 추정되었다. 이 사실은 acetic anhydride/pyridine으로 아세틸화하여 얻어진 **5a**의  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Table 2)에 있어서 2개의 singlet methyl signal이 2.11, 2.13 ppm에서 관측된 점으로부터 2개의 아세틸기만이 도입된 점과, 아세틸화에 의해 H-3와 H-9 signal이 각각 5.91과 5.11과 같이 0.99, 1.24 ppm 저자장으로 이동되어 관측된 점으로부터 3번과 9번 수산기에만 아세틸기가 도입된 사실로부터도 확인되었다. 한편 EI/MS에서 분자량이 296으로 결정됨에 따라 C-10에 치환된 원소는 chlorine으로 밝혀져, 화합물 **5**의 구조는 10-chloro-3,9-dihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxydol chlorohydrine)으로 결정되었다.

홍삼 뇌두의 지용성 분획의 주요 물질은 폴리아세틸렌 화합물인 panaxynol(**1**)과 panaxydol(**2**)로 밝혀졌으며, 이들은 뇌두 2.5 kg으로부터 각각 1.41 g 및 1.86 g이 분리되었다. 또한 Panaxytriol(**3**), ginsenoynone A(**4**) 및 panaxydol chlorohydrine(**5**)이 각각 101 mg, 82 mg, 144 mg이 분리되었고, 그외에 수종의 폴리아세틸렌, 지방산 및 glyceride가 수십 mg씩 분리되었다. 이들의 화학구조에 대해서는 추후 보고하고자 한다.

## 요 약

한국홍삼 뇌두의 MeOH 추출물을 용매분획하여 얻어진 비극성 분획으로부터 silica gel column chromatography를 반복하여 5종의 폴리아세틸렌 화합물을 분리하였다. 이들의 화학구조를 NMR, IR, MS 등의 스펙트럼 데이터의 해석과 간단한 화학반응을 이용하여 3-hydroxy-1,9-heptadecadiene-4,6-diyne(panaxynol), 9,10-epoxy-3-hydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxydol), 3,9,10-trihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxytriol), 9,10-epoxy-3-hydroxy-1,16-heptadecadiene-4,6-diyne(ginsenoynone A) 및 10-chloro-3,9-dihydroxy-1-heptadecene-4,6-diyne(panaxydol chlorohydrine)으로 결정하였다.

## 인 용 문 헌

1. 相賀徹夫: 中藥大辭典, 小學館, 東京, p. 2027 (1985).
2. 김만옥, 고성룡, 최강주, 김석창: 고려인삼학회지 **11**(1), 10 (1987).
3. 장진규, 이광승, 권대원, 오현근: 고려인삼학회지 **11**(1), 84 (1987).
4. Zhao, X. Z.: *Chung Hsi I Chieh Ho Tsa Chih* **10**(10), 586 (1990).
5. Sun, N. J. and Ma, N.: *Chung Kuo Chung Yao Tsa Chih* **14**(5), 319 (1989).
6. Bohlmann, F., Niedballa, U. and Rode, K. M.: *Chem. Ber.* **99**, 3552 (1966).
7. Poplawski, J., Wrobel, J. T. and Glinka, T.: *Phytochemistry* **19**, 1539 (1980).
8. Kitagawa, I., Yoshikawa, M., Yoshihara, M., Hayashi, T. and Taniyama, T.: *Yakugaku Zasshi* **103**, 612 (1983).
9. Hirakura, K., Morita, M., Nakajima, K., Ikeya,

- Y. and Mitsuhashi, H. : *Phytochemistry* **30**(10), 3327 (1991).
10. Kitagawa, I., Taniyama, T., Shibuya, H., Noda, T. and Yoshikawa, M. : *Yakugaku Zasshi* **107**(7),