

## 배풍등의 페놀성 배당체 및 스테로이드 사포게닌

강소영 · 정상현 · 박종희\* · 조정희\*\* · 김영중#

서울대학교 약학대학, \*부산대학교 약학대학, \*\*식품의약품안전청 생약제제과  
(Received October 24, 2000)

### A Phenolic Glucoside and Steroidal Sapogenins of *Solanum lyratum*

So Young Kang, Sang Hyun Sung, Jong Hee Park\*, Jung Hee Cho\*\*  
and Young Choong Kim#

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.

\*College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea.

\*\*National Medicinal Products Division, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea.

**Abstract** – A phenolic glucoside and two steroidal sapogenins were isolated from the aerial part of *Solanum lyratum* (Solanaceae). They were identified as 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid glucose ester (1),  $\Delta^{3,5}$ -deoxytigogenin ((25R)-spirosta-3,5-diene) (2), diosgenin ((3 $\beta$ , 25R)-spirost-5-en-3-ol) (3), respectively by several spectroscopic methods including IR, MS and NMR. Compound 1 has not been previously isolated from Solanaceae plants. Compounds 2 and 3 are isolated from *S. lyratum* for the first time in the present study.

**Keywords** □ *Solanum lyratum*, Solanaceae, 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid glucose ester,  $\Delta^{3,5}$ -deoxytigogenin, diosgenin.

배풍등(*Solanum lyratum* Thunb.)은 가지과(Solanaceae)에 속하는 다년생 덩굴성 목본 식물로 결실기는 11월이며 한국, 중국 등지에 자생한다. 배풍등의 동속 식물로는 천년불란심(*S. dulcamara*), 왕배풍등(*S. megacarpum*), 좁은잎 배풍등(*S. japonense*) 등이 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 유럽에서는 특히 *S. dulcamara*를 항종양 작용이 있다고 하여 민간에서 널리 사용하고 있다.<sup>3)</sup> 배풍등은 청열(淸熱)하고 습(濕)을 이(利)하고 풍(風)을 거(去)하며 해독(解毒)하는 효능이 있어 한방에서 말라리아, 황달, 수종, 임병(淋病), 류마치스성 관절통, 단독(丹毒), 소변불리, 간염, 용종(癰腫), 습진 등의 치료에, 민간에서는 해열 진통약으로 사용하고 있다. 배풍등의 알려진 성분으로는, steroidal alkaloid glycosides,<sup>4,5)</sup> steroidal glycosides,<sup>3,6,7)</sup> sesquiterpenoid

와 sterol 화합물,<sup>8)</sup> rutin<sup>1)</sup>등이 있다. 이 중 몇몇 steroidal alkaloid glycoside들이 human cervical cell line(JTC-26)에 대한 성장억제효과<sup>9)</sup>가 있다고 보고되어 있다. 또한 배풍등의 물 추출물이 Ehrlich ascites carcinoma<sup>9)</sup> 및 human normal embryonic cell(HE-1)lines에 대한 암세포 증식억제효과<sup>10,11)</sup>가 있다고 보고되어 있다.

본 연구진에서는 배풍등이 한방에서 황달, 간염 등의 치료에 응용되고 있다는 문헌 자료에 근거하여 사염화탄소로 독성을 유발시킨 일차배양한 흰쥐의 간세포를 검색계로 이용하여 간세포 보호 활성을 갖는 유효 성분을 추적, 분리하던 중 간세포 보호 활성 성분으로 scopoletin을 분리하여 이의 간세포 보호 활성의 기전에 관하여 보고한 바 있다.<sup>12)</sup> 또한 이 과정에서 배풍등으로부터 1종의 phenolic glucoside와 2종의 steroidal sapogenin을 분리하여 그 구조를 밝혔기에 이를 보고하고자 한다.

# 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 02-880-8147 (팩스) 02-888-2933

### 실험방법

#### 식물재료

배풍등은 경남 언양의 주왕산에서 채집한 것을 부산 대학교 약학대학 박 종희 교수님으로부터 감정 및 제공 받아 사용하였다. 화증표본은 서울대학교 약학대학 생약표본실에 보관하였다.

#### 기기 및 시약

Column chromatography용으로는 silica gel 60H (Merk, Germany), thin layer chromatography(TLC)용 plate로는 precoated silica gel 60F<sub>254</sub> plate(layer thickness 0.25 mm, 20×20 cm, Art, 5715, Merk, Germany), 발색시약으로는 anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>를 사용하였다. 유기용매는 Duksan Co.(Korea) 제품을 사용하였으며 기타 시약은 특급시약을 사용하였다.

#### 추출 및 분획

세말한 배풍등(9 kg)에 80% MeOH로 40°C에서 초음파 추출하여 여과하고 이를 감압 농축하여 총 메탄올 추출물 450 g을 얻었다. 각 분획은 Scheme 1에서와 같은 순서로 분획하여 감압 농축하여 제조하였다.

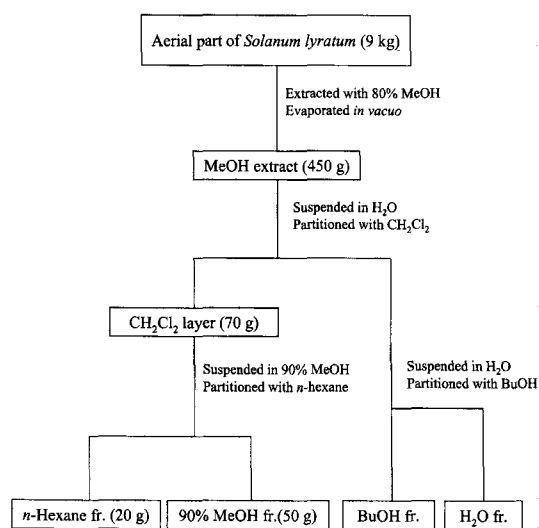
#### Compound 1의 분리

90% MeOH 분획(50 g)을 step gradient vaccum

silica gel column chromatography(CHCl<sub>3</sub>:MeOH:50:1 → CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O → MeOH)를 수행하여 11개의 소분획으로 나누었다. 소분획 4(1.3 g)를 Sephadex LH-20 column chromatography(*n*-hexane:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH-2:2:1)를 실시하여 흰색의 침전물을 얻은 후 이를 MeOH로 재결정하여 흰색의 분말인 compound 1(200 mg)을 얻었다.

**Compound 1** - white amorphous powder(MeOH). C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>. mp. 120~121°C. UV λ<sub>max</sub>(logε) (MeOH): 214 (4.20), 244 (3.83), 313 (3.52) nm. IR (KBr): 3370 (hydrogen bonded OH), 1680 (C=O), 1470 (C=C), 1250 (C-O) cm<sup>-1</sup> FABMS (*m/z*) (rel. int.): 331 [M+H]<sup>+</sup> (37), 169 [M+H-glucose]<sup>+</sup> (100). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.38 (1H, *dd*, *J*=9.0, 1.5 Hz, H-4), 6.84 (1H, *t*, *J*=9.0 Hz, H-5), 7.34 (1H, *dd*, *J*=9.0, 1.5 Hz, H-6), 3.86 (3H, *s*, -OCH<sub>3</sub>), 4.84 (1H, *d*, *J*=7.3 Hz, glucosyl anomeric proton), 10.1 (1H, -OH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 114.9 (C-1), 146.4 (C-2), 150.3 (C-3), 123.2 (C-4), 119.2 (C-5), 121.2 (C-6), 101.5 (C-1'), 73.6 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.6 (C-5'), 61.1 (C-6'), 169.1 (-COO), 52.8 (-OCH<sub>3</sub>) ppm.

**Compounds 2와 3의 분리** - *n*-hexane 분획(20 g)을 silica gel column chromatography(*n*-hexane → *n*-hexane:EtOAc → EtOAc:MeOH→MeOH)을 시행하여



Scheme 1. Extraction and fractionation of *Solanum lyratum*

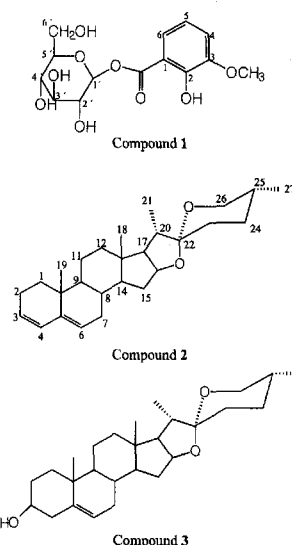


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1, 2 and 3.

5개의 소분획으로 나누었다. 이 중 소분획 2(2.5 g)를 silica gel column chromatography(petroleum ether → petroleum ether : *n*-hexane → *n*-hexane)를 시행하여 흰색의 분말인 compound 2(14 mg)를 얻었다. 또한 소분획 4(1.5 g)를 MeOH로 재결정하여 흰색의 침상결정인 compound 3(300 mg)을 얻었다.

**Compound 2** – white amorphous powder(petroleum ether).  $C_{27}H_{40}O_2$ .

$[\alpha]_D^{18}$ : -177.4°(c, 0.05 in  $CHCl_3$ ). mp. 155~160 °C. IR (neat): 2930 (aliphatic CH), 1450, 1370 ( $-CH_3$ ), 1240 (C-O), 750 (H-C=C-H)  $cm^{-1}$ .

EIMS ( $m/z$ ) (rel. int.): 396  $[M]^+$  (15), 282 (40), 267 (14), 253 (25), 237 (29), 139 (99), 126 (100).  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.53 (1H, *m*, H-3), 5.85 (1H, *d*,  $J=10.0$  Hz, H-4), 5.33 (1H, *m*, H-6), 4.40 (1H, *m*, H-16), 0.71 (3H, *s*, H-18), 0.92 (3H, *s*, H-19), 0.90 (3H, *d*,  $J=4.0$  Hz, H-21), 3.31 (1H, *t*,  $J=11.0$  Hz,  $H_{\beta-26}$ ), 3.41 (1H, *m*,  $H_{\alpha-26}$ ), 0.74 (3H, *d*,  $J=4.0$  Hz, H-27) ppm.

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 23.0 (C-1), 31.9 (C-2), 125.1 (C-3), 128.9 (C-4), 141.5 (C-5), 122.8 (C-6), 33.7 (C-7), 31.4 (C-8), 48.3 (C-9), 35.3 (C-10), 20.8 (C-11), 39.8 (C-12), 40.4 (C-13), 56.7 (C-14), 31.8 (C-15), 80.9 (C-16), 62.1 (C-17), 16.4 (C-18), 18.8 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 31.3 (C-23), 28.8 (C-24), 30.3 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27) ppm.

**Compound 3** – white needles(MeOH).  $C_{27}H_{42}O_3$ .  $[\alpha]_D^{18}$ : -129.8°(c, 0.1 in  $CHCl_3$ ), mp. 204~207°C. IR (neat): 3270 (free OH), 2930 (aliphatic CH), 1450, 1370 ( $CH_3$ ), 1240, 1170, 1050 (C-O)  $cm^{-1}$ . EIMS ( $m/z$ ) (rel. int.): 414  $[M]^+$  (8), 396 (12), 282 (18), 267 (7), 253 (12), 139 (100).  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  3.45 (1H, *m*, H-3), 5.32 (1H, *m*, H-6), 4.40 (1H, *m*, H-16), 0.74 (3H, *s*, H-18), 1.01 (3H, *s*, H-19), 0.95 (3H, *d*,  $J=4.0$  Hz, H-21), 3.35 (1H, *t*,  $J=1.0$  Hz,  $H_{\beta-26}$ ), 3.40 (1H, *m*,  $H_{\alpha-26}$ ), 0.75 (3H, *d*,  $J=4.0$  Hz, H-27) ppm.  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.7 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.4 (C-6), 32.0 (C-7), 31.4 (C-8), 50.0 (C-9), 36.6 (C-10), 20.9 (C-11), 39.8 (C-12), 40.3 (C-13), 56.5 (C-14), 31.8 (C-15), 80.8 (C-16),

62.1 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 31.4 (C-23), 28.8 (C-24), 30.3 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27) ppm.

## 결과 및 고찰

Compound 1은 백색의 분말상의 물질로 TLC상에서 UV 램프로 관찰시 장파장 (365 nm)에서 보라색을 나타내고 anisaldehyde- $H_2SO_4$ 로 발색시 어두운 청록색을 나타내었다. 또한  $FeCl_3$ 에 양성반응을 나타내어 페놀성 물질임을 확인하였다. UV 스펙트럼에서 214, 244, 313 nm에서의 전형적인 aromatic 흡수파장을 관찰하였고<sup>13)</sup>, IR 스펙트럼에서 3370  $cm^{-1}$ 에서 수소 결합된 OH, 1680  $cm^{-1}$ 에서 C=O, 1470  $cm^{-1}$ 에서 C=C, 1250  $cm^{-1}$ 에서 C-O를 확인하여 이는 aromatic ester 구조를 포함하는 것으로 추정하였다. FABMS에서  $m/z$  331에서의  $[M+H]^+$  peak와 169에서의  $[M+H-glucose]^+$  peak로 분자량이 330인 배당체임을 확인하였다.  $^1H$ -NMR의  $\delta$  4.84에서  $J_{값}$ 이 7.3 Hz인 glucosyl anomeric proton을 확인하였고, 당이 비당부에  $\beta$ -linkage를 하고 있으며, 이 위치의  $^1H$ -NMR와  $^{13}C$ -NMR의 chemical shift가 upfield되어 나타나는 것으로 당이 ester 결합을 하고 있는 구조로 추정하였다.  $\delta$  7.38 (1H, *dd*,  $J=9.0, 1.5$  Hz, H-4),  $\delta$  6.84 (1H, *t*,  $J=9.0$  Hz, H-5),  $\delta$  7.34 (1H, *dd*,  $J=9.0, 1.5$  Hz, H-6)에서 3개의 aromatic proton과  $\delta$  3.86의 methoxyl proton,  $\delta$  10.1의 phenolic hydroxyl proton으로 이 화합물은 1,2,3-trisubstituted aromatic compound임을 확인하였다. 이상의 data와  $^{13}C$ -NMR에 의해 각 탄소들을 assigning하고 이를 문헌치<sup>14)</sup>와 비교하여 compound 1을 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid glucose ester로 동정하였다. Compound 1은 가지과에서 처음 분리 보고되는 물질이다.

Compound 2는 백색의 분말상의 물질로 anisaldehyde- $H_2SO_4$ 을 가했을 때 녹색으로 발색하였으며 IR spectrum에서 C=O나 OH는 관찰할 수 없었고, 2900  $cm^{-1}$  부근의 강한 흡수대의 존재로부터 지방족 CH가 있음을 확인하였고, 1240  $cm^{-1}$ 에서 C-O를, 또한 750  $cm^{-1}$ 에서 H-C=C-H를 확인하였다. EIMS에서  $m/z$  396에서 분자량 피크를,  $m/z$  324, 282, 267, 253에서의 fragments와  $m/z$  139에서의 base 피크로 이는 불포화된 spirostan 구조임을 예상할 수 있었다.<sup>15-17)</sup>

$^1\text{H-NMR}$ 과  $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$  및  $^1\text{H-}^{13}\text{C COSY}$ 에 의해  $\delta$  0.70~ $\delta$ 1.0에서 4개의  $-\text{CH}_3$ 와  $\delta$  4.40 (1H, m, H-16)를 확인하였고,  $\delta$  3.31 (1H, t,  $J=11.0$  Hz,  $\text{H}_\beta$ -26) 3.41 (1H, m,  $\text{H}_\alpha$ -26)로 spirostan의 25번 탄소의 configuration이 R form임을 알 수 있었다.<sup>15,18,19)</sup> 또한,  $\delta$  5.33 (1H, m, H-6),  $\delta$  5.53 (1H, m, H-3),  $\delta$  5.85 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-4)에서의 vinyl proton 피크들로 3,5-conjugated double bond 구조를 가짐을 알 수 있었다. 이 사실은 UV 스펙트럼에서  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 가 232 nm에서 나타나는 것으로도 알 수 있는데, 이것은 Woodward's rule에 따른  $\Delta^{3,5}$ -unsaturation의 특징이기도 하다.<sup>15)</sup> 이상의 data와  $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의하여 각 탄소들을 assigning하고 이를 문헌치<sup>15)</sup>와 비교하여 compound 2를  $\Delta^{3,5}$ -deoxytigogenin ((25R)-spirosta-3,5-diene)으로 동정하였다.

흰색의 침상 결정으로 얻은 compound 3은 IR 스펙트럼의 패턴과 EIMS의 fragmentation 패턴이 compound 2와 매우 유사하여 동일한 구조의 unsaturated spirostan임을 예상할 수 있었다.<sup>15-17)</sup> 이상의 결과와  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 문헌치<sup>19)</sup>와 비교하여 compound 3을 diosgenin(3 $\beta$ , 25R)-spirost-5-en-3-ol)으로 동정하였다. Compound 2는 배풍등으로부터 처음 분리 보고되는 물질이며 compound 3은 배풍등으로부터 배당체의 형태로 보고된 적은 있으나<sup>1)</sup> sapogenin으로는 처음 분리, 보고된다.

### 결 론

배풍등의 지상부의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  분획으로부터 1종의 phenolic glycoside와 2종의 steroidal sapogenin을 분리하였으며 분광학적 결과에 근거하여 이들을 각각 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid glucose ester,  $\Delta^{3,5}$ -deoxytigogenin 및 diosgenin으로 동정하였다. 이중 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid glucose ester는 가지과에서 처음 분리, 보고되는 물질이며  $\Delta^{3,5}$ -deoxytigogenin 및 diosgenin은 배풍등에서 처음 분리되는 steroidal sapogenin이다.

### 감사의 말씀

본 연구는 교육부 2000년도 BK21의 의생명 분야의 지원으로 이루어짐.

### 문 헌

- 1) Shim, K. H., Yang, H. S., Lee, T. W. and Choi, J. S. : Studies on the chemical components and antioxidative effects of *Solanum lyratum* Thunb. *Kor. J. Pharmacogn.* **26**, 130 (1995).
- 2) 정보섭, 신민교 : 도해향약대사전 (식물편) 영림사, 서울 p. 832 (1989).
- 3) Yahara, S., Morooka, M., Ikeda, M., Yamasaki, M. and Nohara, T. : Two new steroidal glucuronides from *Solanum lyratum*. II. *Planta Med.* **6**, 496 (1986).
- 4) Murakami, K., Saijo, R., Nohara, T. and Tomimatsu, T. : Studies on the constituents of *Solanum* plants. I. : On the constituents of the stem parts of *Solanum lyratum* Thunb. *Yakugaku Zasshi* **101**, 275 (1981).
- 5) Murakami, K., Ezima, H., Takaishi, Y., Takeda, Y., Fujita, T., Sato, A., Nagayama, Y. and Nohara, T. : Studies on the constituents of *Solanum* plants. V. : The constituents of *S. lyratum* Thunb. II. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 67 (1985).
- 6) Yahara, S., Ohtsuka, M., Nakano, K. and Nohara, T. : Studies on the constituents of solanaceous plants. XIII. : A new steroidal glucuronide from Chinese *Solanum lyratum*. *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 1802 (1989).
- 7) Yahara, S., Murakami, N., Yamasaki, M., Hamada, T., Kinjo, J. E. and Nohara, T. : A furostanol glucuronide from *Solanum lyratum*. *Phytochemistry* **24**, 2748 (1985).
- 8) Yu, S. M., Kim, H. J., Woo, E. R. and Park, H. K. : Some sesqui-terpenoids and 5 $\alpha$ , 8 $\beta$ -epideoxysterols from *Solanum lyratum*. *Arch. Pharm. Res.* **17**, 1 (1994) .
- 9) Kosuge, T., Yokota, M., Sugiyama, K., Yamamoto, T., Ni, M. Y. and Yan, S. C. : Studies on antitumor activities of Chinese herbs. *Yakugaku Zasshi* **105**, 791 (1985).
- 10) Sato, A. : Studies on antitumor activities of crude drugs, I. : The effects of aqueous extracts of some crude drugs in short term screening test (1). *Yakugaku Zasshi* **109**, 407 (1989).
- 11) Sato, A. : Studies on antitumor activities of crude drugs, II. : The effects of aqueous extracts of some crude drugs in short term screening test (2). *Yakugaku Zasshi* **110**, 144 (1990).

- 12) Kang, S. Y., Sung, S. H., Park, J. H. and Kim, Y. C. : Hepatoprotective activity of scopoletin, a constituent of *Solanum lyratum*. *Arch. Pharm. Res.* **21**, 718 (1999).
- 13) Sakurai, N., Kobayashi, M., Shigihara, A. and Inoue, T. : Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid glucoside from *Berchemia racemosa*. *Chem. Pharm. Bull.* **40**, 851 (1992).
- 14) Kuo, S. H., Yen, M. H., Chung, M. I. and Lin, C. N. : A flavone C-glycoside and an aromatic glucoside from *Gentiana* species. *Phytochemistry* **41**, 309 (1996).
- 15) Yang, M. and Chen, Y. : Steroidal sapogenins in *Dioscorea collettii*. *Planta Med.* **49**, 38 (1983).
- 16) Dawidar, A. A. M. and Fayez, M. B. E. : Steroid sapogenins-XIII. : The constituents of *Balanites Aegyptiaca*. *Phytochemistry* **8**, 261 (1969).
- 17) Dawidar, A. A. M. and Fayez, M. B. E. : Mass spectra of steroid sapogenins. *J. Pharm. Sci.* **63**, 140 (1974).
- 18) Puri, R., Wong, T. C. and Puri, R. K. : Solasodine and diosgenin:  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  assignments by two-dimensional NMR spectroscopy. *Mag. Res. Chem.* **31**, 278 (1993).
- 19) Agrawal, P. K., Bunsawansong, P., Morris, G. A. : Complete assignment of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of steroidal sapogenins : smilagenin and sarsasapogenin. *Mag. Res. Chem.* **35**, 441 (1997).