

조팝나무 지하부의 성분 연구

尹 河 植 · 鄭 普 燮

서울대학교 藥學大學

Studies on the Constituents of the Roots of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*

Ha Sik Youn, Bo Sup Chung

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Abstract—3-O-acetyl pomolic acid methyl ester and p-coumaric acid methyl ester were isolated from the root of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* NAKAI and their structures were identified on the basis of spectral data.

Keywords—*Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* NAKAI · *Spiraea* · 3-O-acetyl pomolic acid methyl ester · p-coumaric acid methyl ester

조팝나무(*Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* NAKAI)는 落葉灌木으로 수직적(垂直的)으로 표고(標高) 100~1,000 m, 수평적(水平的)으로 남북(咸北)을 제외한 우리나라 전역(全域)에 야생(野生)하는 한국특산식물(韓國特産植物)이다. 잎은 互生하고 타원형이며 가장자리에 잔톱니가 있고 끝이 뾰족하며 4~5월에 백색꽃이 피고 꽃은 홀꽃잎으로 繖形花序이며 과실은 골돌과로서 털이 없고 果期는 9월이다.¹⁻³⁾ 이 조팝나무 뿌리를 木常山⁴⁾이라 부르며 常山(*Dichroa febrifuga* Lour)의 대용으로 傷寒寒熱, 發熱溫虛鬼毒, 胸中痰結吐逆, 水脹 등에 사용되었고⁵⁾ 민간에서는 이 뿌리를 解熱, 학질에 달여먹는 것으로 진래되고 있다.⁶⁾ 한국산 조팝나무屬 植物은 16種類³⁾로 알려져 있으며, *Spiraea*屬 식물에 관한 成分研究로는 glutinol, glutinone, taraxerol, betulinic acid, 3-epi-betulinic acid^{7,8)} fridelin, β -amyrin⁹⁾ 등의 triterpen類, 그리고 spirein^{10,11)} spiradine A, B, C, D^{12~14)} spiradine F, G¹⁵⁾ 등의 diterpene alkaloid와 caffeic acid, p-coumaric acid, cinnamic acid^{16,17)} ferulic acid¹⁸⁾ chlorogenic acid 등의 phenolic acid類가 보고되어 있으나 본 식물은 지금까지 성분연구가 거의 되

어있지 않은 바 기타 *Spiraea*屬 식물들과의 성분 비교 및 천연물 연구의 일환으로 실험에 착수하였다.

실 험

1. 재료, 시약 및 기기

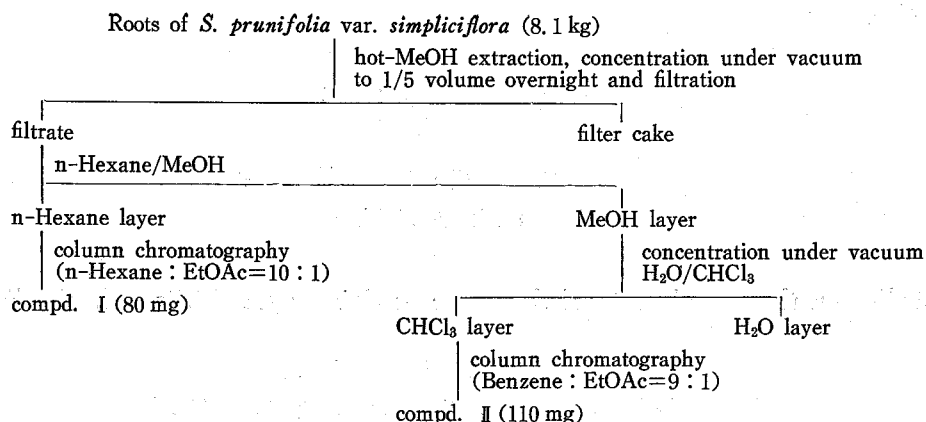
1) 재료: 1984년 5월 경기도 남양주군 백봉일대에서 채집한 조팝나무 뿌리를 세절하여 사용하였다. 표본은 본 연구실에 보관하고 있다.

2) 시약: 시약은 분석용 一級(일급) 시약을 사용하였고 용매는 모두 사용직전 증류하여 사용하였다.

Column chromatography用 흡착제로는 silica gel 60(230 mesh E. Merck)을 사용하였고 TLC用 흡착제로는 silica gel GF 254(E. Merck)를 사용하였다.

3) 기기: MP 측정은 Gallenkamp(uncorrected)를, IR spectra는 Beckman IR-20A를, NMR spectra는 Varian FT-80A를 Mass spectra는 Hewlett-Packard 5985B GC/MS system를 사용하였다.

2. 추출 및 분리



Scheme 1. Fractionation of the extract from the roots of *S. prunifolia* var. *simpliciflora*

시료 8.1 kg을 세절하여 scheme I 과 같이 추출 분리하여 무색침상 결정인 compd. I 과 백색 분말형태의 compd. II 를 얻었다.

3. 이화학적 분석

1) compd. I : mp : 235~236°(uncorrected); LB test : violet, SbCl_3 in CHCl_3 : red. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400(-OH), 1725(-C=O), 1240(C-O). MS m/z (rel. int.) : 528(1.1), 468(20.3), 396(10.5), 203(13.0), 201(34.4), 191(13.0), 190(38.7), 189(19.8), 179(100), 147(27.5), 146(57.7), 133(21.2), 119(28.3), 105(25.7); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 5.35(1H, t, $J=4.0\text{Hz}$, -CH

=C-), 4.5(1H, dd, $J=8.9$ and 6.6Hz , - CH_2 -CH-OAc) 3.59(3H, s, - OCH_3), 2.04(3H, - OCOCH_3) 1.25(3H, s, CH_3), 1.21(3H, s, CH_3), 0.93(3H, s, CH_3), 0.90(3H, d, $J=8\text{Hz}$, CH_3 -CH), 0.86(3H, s, CH_3), 0.69(3H, s, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Table I.

2) compd. II : mp : 134~135°(uncorrected); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3370(-OH) 1700(-C=O) 1650, 1610, 1590(aromatic), 1200(C-O). MS m/z (rel. int.) : 178(56.5), 147(100), 119(28.9), 118(10.0), 91(16.5); $^1\text{H-NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: 8.75(1H, s, OH), 7.60(1H, d, $J=16\text{Hz}$,

Table I. $^{13}\text{C-NMR}$ data for compound I in CDCl_3

Carbon	ppm	Carbon	ppm	Carbon	ppm
1	38.25(CH_2)*	11	23.60(CH_2)	21	26.08(CH_2)
2	23.68(CH_2)	12	129.00(=CH)	22	37.41(CH_2)
3	80.97(CH)	13	138.20(=C)	23	28.28(CH_3)
4	37.14(C)	14	41.27(C)	24	16.64(CH_3)
5	55.36(CH)	15	28.28(CH_2)	25	15.27(CH_3)
6	18.38(CH_2)	16	25.19(CH_2)	26	16.64(CH_3)
7	32.85(CH_2)	17	47.99(CH)	27	24.39(CH_3)
8	40.06(C)	18	53.42(CH)	28	178.17(CO)
9	47.21(CH)	19	77.01(C)	29	27.41(CH_3)
10	36.95(C)	20	41.27(CH)	30	16.01(CH_3)

COOCH_3 : 51.35

OCOCH_3 : 21.09

OCOCH_3 : 170.8

* Note: Each carbon was assigned by APT of $^{13}\text{C-NMR}$ spectra.

alkene) 7.55(2H, d, $J=8\text{Hz}$, aromatic), 6.85(2H, d, $J=8\text{Hz}$, aromatic), 6.30(1H, d, $J=16\text{Hz}$, alkene), 3.70(3H, s, OCH_3).

3) compd. III : compd. II 50 mg을 무수 pyridine 2 ml에 녹인 후 acetic anhydride 4 ml를 가하여 실온에서 24시간 방치 후 냉수를 가하여 반응을 중지시키고 생긴 침전을 여과 하였다. 이것을 CHCl_3 에서 재결정하여 compd. III 40 mg을 얻었다. Mp : $78\sim 79^\circ$ (uncorrected); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3020(=C-H), 1760(C=O), 1700(C=O), 1640, 1600(aromatic), 1225(C-O), 1200(C-O); MS : m/z (70eV) (rel. int. %): 220 (M^+ , 12.1), 178(100), 147(90.7), 119(15.0), 91(10.0); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.63(1H, d, $J=16\text{Hz}$, alkene), 7.58(2H, d, $J=8\text{Hz}$, aromatic), 6.88(2H, d, $J=8\text{Hz}$, aromatic), 6.33(1H, d, $J=16\text{Hz}$, alkene), 3.73(3H, s, OCH_3), 2.25(3H, s, COCH_3).

고 찰

Compound I 은 LB test에서 양성으로 나타났고 질량분석에서 분자량 528로 분자식이 $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_5$ 인 triterpene임을 알 수 있었다.

IR spectrum에서 3400 cm^{-1} 의 OH기는 무수초산과 pyridine에 의해 acetylation 되지 않으므로 sterically hindered된 tertiary OH임을 알 수 있었고 $1,725\text{ cm}^{-1}$ 에서 carbonyl기를 확인한 수 있었다.

이 물질의 분자식으로 보아 double bond equivalent는 8이므로 1개의 carboxyl기와 1개의 acetate기 그리고 1개의 二重結合을 갖는 pentacyclic triterpene으로 추정되었다.

Compd. I 의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum은 178.17 ppm에서 ester의 C=O, 170.66 ppm에서 acetate의 C=O, 80.97 ppm과 73.14 ppm에서 전자흡입기에 인접한 carbon signal을 확인한 수 있었고 또 129.00 ppm(d)과 138.20 ppm(s)에서 2개의 olefin계 carbon signal을 확인했으며 이 1개의 trisubstituted double bond의 chemical shift는 19 α -hydroxy ursolic acid type compound들과 유사한 spectrum pattern을 보여주었다.¹⁹⁾

다음은 compd. I 의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에 관한 해석이다.

C_3 proton : 4.5 ppm(1H, d \times d, $J=8.8\text{ Hz}$)에 나타난 signal은 C_3 의 OH가 β 위치인 rotundic acid²⁰⁾, astilbic acid²¹⁾, β -peltoboykinolic acid의 coupling constant와 유사하나(8~10Hz) α 위치인 clethric acid¹⁹⁾나 barbinerbic acid²⁰⁾와는 다르다(3Hz) [$J_{ax/ax}=10\text{Hz}$, $J_{ax/eq}=5\text{Hz}$] 그러므로 4.5 ppm의 signal은 triterpene의 일반적 생합성 과정과 coupling pattern, coupling constant로 보아 3번 carbon의 α -proton signal임을 알 수 있었다.

C_{12} proton : 5.35 ppm(t, 1H)는 methyl euscarphate²²⁾의 5.32, methyl tormentate²³⁾의 5.27, methyl barbinerbate의 5.31, methyl rotandate²⁰⁾의 5.38, methyl clethrate¹⁹⁾의 5.35와 유사하나 methyl astilbate의 5.61과는 다르다 이는 double bond가 12, 13 위치에 있고 COOH기가 C_{17} 위치에 있음을 시사해 준다.

C_{18} proton : 2.58 ppm(s, 1H)는 methyl euscarphate의 2.58, diacetyl tormentic acid의 2.5, barbinerbic acid의 2.58과 유사하나 methyl oleanolate의 2.75(g, 1H)나 methyl ursolate의 2.2(d, 1H)와는 다르다.²⁴⁾ 이는 compd. I 이 유사한 chemical shift를 갖는 compound들과 같이 C_{19} 에 methyl기와 OH기가 있고 C_{18} 의 proton이 β -configuration을 갖는 α -amyrin type triterpene임을 시사해 준다.

Angular methyl group : highest C-CH₃ peak가 0.775 ppm보다 고자장에서 나타나므로 COOCH₃기는 C_{17} 위치에 치환되었음을 알 수 있었고²⁵⁾ 1.25 ppm의 peak는 C_{19} -OH기와 근접한 C_{29} 의 β -methyl기임을 알 수 있었고 1.22 ppm의 peak는 C_{27} 의 methyl기로 입체위치가 C_{19} 의 α -OH기와 인접해서 저자장으로 shield되었음을 알 수 있었다.²⁶⁾

C_{12} 와 C_{13} 위치에 double bond를 갖는 unsaturated pentacyclic triterpene은 그림과 같이 일반적으로 C ring에서 Retro-Diels-Alder reaction이 일어나 a ion과 b ion을 생성한다.

a ion은 치환된 관능기에 거의 영향을 받지 않고 일정한 pattern을 보여주나 b ion은 D, E환

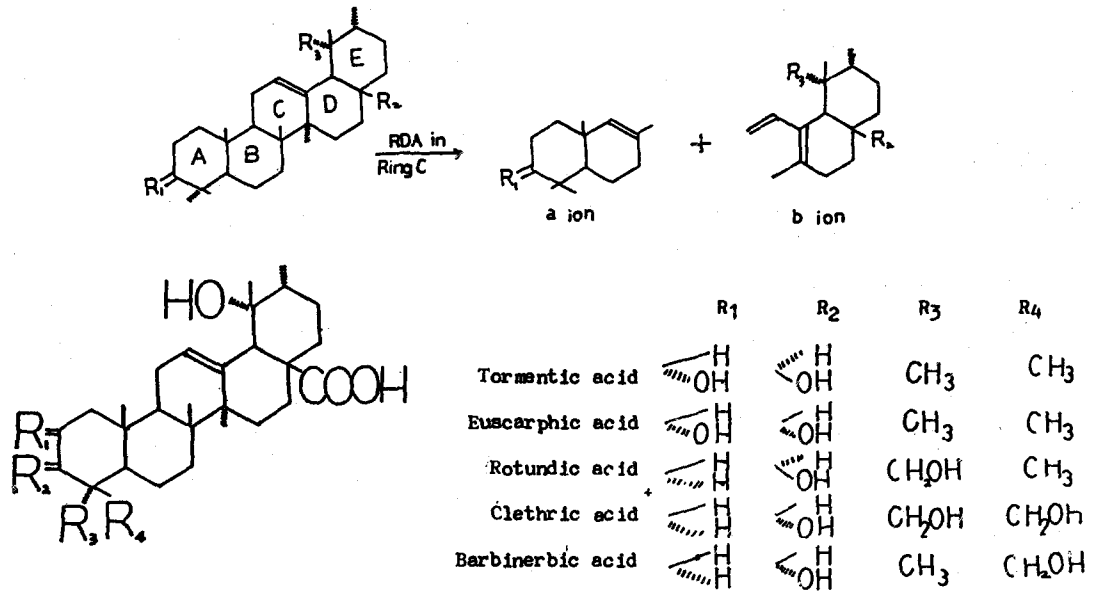


Fig. 1.

의 치환 관능기에 따라 다양한 fragmentation pattern을 보여준다. Fig. 1에서 R₂, R₃가 각각 COOH와 OH인 경우 Brieskorn 등은²⁷⁾ meta stable ion peak를 추적하여 methyl pomolate의 mass spectra를 해석했는데 compd. I의 mass spectra와 일치함을 알 수 있었다.

이상의 고찰에서 compd. I은 3-O-acetyl pomolic acid methyl ester로 판명되었으며 그 ¹³C-NMR spectra는 문헌과 일치함을 알 수 있었다(Fig. 1).

compd. II는 1% FeCl₃ 시액에 양성반응으로 질량분석에서 분자량 178로 분자식이 C₁₀H₁₀O₃인 aromatic compound로 추정 되었다.

Compd. II의 IR spectra에서 1700 cm⁻¹에서 C=O기를 확인했으며 3370 cm⁻¹에 OH기를 확인하여 acetylation하여 compd. III를 얻었다. compd. III의 mass spectra는 compd. II와 비교해 볼때 42 mass unit의 증가와 IR에서 OH기의 흡수대가 없어진 것으로 보아 분자내에 1개의 OH기를 가지고 있음을 알 수 있었고 compd. II의 ¹H-NMR spectra는 6.8, 6.9, 7.5, 7.6 ppm에서 전형적인 1,4-disubstituted aromatic ring의 coupling pattern(J=8Hz)을 보여주고 3.7 ppm에서 methoxyl기의 peak, 그리고 6.2, 6.4, 7.5, 7.7 ppm에서 alkene의 proton signal을 확

인할 수 있었다(trans, J=16Hz). 이상의 고찰에서 compd. II는 p-hydroxy cinnamic acid methyl ester로 판명되었다.

결론

常山の 대응품인 한국특산식물 조팝나무 지하부에 관한 성분연구결과 Spiraea 속에서 보고된 바 없는 19-α-hydroxy ursolic acid type triterpene인 3-O-acetyl pomolic acid methyl ester 및 p-coumaric acid methyl ester를 분리동정하였다.

<1987년 2월 2일 접수 : 4월 11일 수리>

문헌

1. 文教部：韓國植物圖鑑(木草本), V, 506 (1965).
2. 金在佶：天然藥物大事典(上), 412 (1984).
3. 李昌福：大韓植物圖鑑, 426 (1979).
4. 申佶求：申氏本草學(各論), 381 (1973).
5. 姜孝信, 李尙仁：韓國産本草資源調査, 34 (1973).
6. 尹吉榮：東醫方劑學, 242 (1964).
7. Tanabe, Y., Sinoda, R., Horioka, Y., and Takahashi, K.: *Yakugaku Zasshi* 96, 248 (1976).
8. Tanabe, Y. and Kita, A.: *Yakugaku Zasshi* 100 (3), 355 (1980).

9. Chou, C.J., Wang, C.B., and Lin, L.C.: *J. Chim. Chem.* (Taipei) **24**, 195 (1977).
10. Frolova, V.I., Bankovski, A.I., Kuzovkov, A.D. and Molodozhnikov, M.M.: *Med. Prom* (U.S.S.R) **18**, 19 (1964).
11. Gorbunov, A.D., Bankovski, A.I., Perelson, M.E. and Chizhov, O.S.: *Khim. Prir. Soedin.* **5**, 454(1969).
12. Goto, G., Sasaki, K., Sakabe, N. and Hirata, Y.: *Tetrahedron Lett.* 1369 (1968).
13. Goto, G. and Hirata, Y.: *Tetrahedron Lett.* 2989(1968).
14. Sasaki, K., Sakabe, N. and Hirata, Y.: *J. Chem. Soc.* 354 (1971).
15. Toda, M. and Hirata, Y.: *Tetrahedron Lett.* 5565 (1968).
16. Sennikov, G.A., Dranik, L.I. and Makarova, G.V.: *Farm. Zh.* **95**, 45 (1970).
17. Paris, R. and Murgu, Lucia: *Planta Med.* **4**, 138 (1970).
18. Sennikov, G.A. and Dranik, L.I.: *Farm. Zh.* **27**, 63(1972).
19. Takahashi, K. and Takani, M.: *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 2689 (1978).
20. Takani, M., Kubota, K., Nozawa, M., Ushiki, T. and Takahashi, K.: *Chem. Pharm. Bull.* **25**, 181(1977).
21. Takahashi, K., Kanayama, K., Tanabe, Y. and Takani, M.: *Chem. Pharm. Bull.* **20**, 2106 (1972).
22. Takahashi, K., Kawaguchi, S. and Nisimura, K.: *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 650 (1974).
23. Takahashi, K., Ogura, M. and Tanabe, Y.: *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 2223 (1969).
24. Cheung, H.T., and Yan, T.C.: *Aust. J. Chem.* **25**, 2003 (1972).
25. Shamma, M., Glick, E., and Mumma, O.: *J. Org. Chem.* **27**, 4512 (1962).
26. Bermejo, J. et al.: *Tetrahedron Lett.* 4649 (1967).
27. Brieskorn, C.H. and Wunderer, H.: *Chem. Ber.* **100**, 1252 (1967).