생 약 학 회 지
Kor. J. Pharmacogn.
18(3), 188~190(1987)

覆盆子의 Triterpene 배당체

金 垠·金 榮 中
서울大學校 藥學大學

A Triterpene Glycoside in Berries of *Rubus coreanus*

Eun Kim and Young Choong Kim
College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Abstract—A triterpene glycoside was first isolated from berries of *Rubus coreanus* Miquel in the family of Rosaceae, which have been used as a tonic in chinese drug. The compound was identified as 28-β-D-glycopyranosyl ester of 2α, 3β, 19α, 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid by IR, MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectra.

Keywords—*Rubus coreanus* · Rosaceae · triterpene glycoside · 28-β-D-glucopyranosyl ester of 2α, 3β, 29α, 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid.

覆盆子딸기(*Rubus coreanus* Miq.)는 장미과(Rosaceae)에 속하는 落葉濶葉性 灌木으로 표고 50~1,000 m, 황해도 이남 한국 전역의 산록양지에 자생하는 한국 및 중국이 원산인 식물이다. 높이가 2~3 m이고 줄기와 잎의 뒷면에 가시와 흰 粉皮를 지니고 있으며, 잎은 羽狀複葉이다. 5~6월에 장미색으로 개화하고 과실군은 7~8월에 半球形의 紅黑色으로 된다.[1~3]

이 과실을 覆盆子라하여 韓方에서 강장, 강정, 遺精, 遺尿, 小便頻數[4]과 固精縮尿, 健腦明目[5]에 쓰이고 있다.

*Rubus*屬 식물은 우리나라에도 많이 자생하고 있으며 세계적으로도 점차 연구대상으로 관심을 모으고 있다. 이들에 대한 연구로는 *R. chinchi*의 잎에서 ellagic acid, β-sitosterol,[6] diterpene 배당체[7]들이 분리되었고, *R. microphyllus*의 잎에서 triterpene배당체[8]를, *R. ulmifolius*의 잎에서 quercetin, kaempherol, linalool, α-terpineol, α- 및 β-ionone[9] 등이, *R. idaeus*에서 anthocyanin[10]이 보고된 바 있다. 그러나 *R. coreanus*에 대한 연구는 거의 수행되지 않았고, *Rubus*屬 식물중에서 강장제로 가장 많이 쓰이고 있다는 점에서 본 연구를 수행하였고, triterpene 배당체를 분리하였기에 보고하는 바이다.

實驗 및 結果

1. 材 料

1985년 7월 전북 무주군 덕유산에서 채집한 복분자딸기(*Rubus coreanus*)의 果實을 陰乾하여 사용하였다.

2. 機 器

IR은 Perkin-Elmer 281-283B를, mp는 Mitamura-Riken을, NMR은 Brucker FT (^{1}H : 200 MHz, ^{13}C : 50MHz)를, MS는 Hewlett Packard Model 5985B GC/MS System을, 원소분석은 Perkin-Elmer 240 C를 사용하였다.

3. 抽出 및 分離

재료 400 g을 분말로 하여 N-hexane 1.5 *l*로 脫脂한 후 여과하여 남은 잔사를 methanol 2.5 *l*로 수욕상에서 추출해서 감압농축하였다. 이 농축액을 물 500 ml에 현탁시키고 EtOAc 500 ml씩 5회 추출하였으며, 이 EtOAc분획을 silica gel (E. Merck, 70~230 mesh) column chromatog-

Table I. ^{13}C-NMR data of compound I and compound Ia

carbon No.	Compound I	Compound Ia
1	48.0(CH2)*	47.9
2	69.9(CH)	69.7
3	78.7(CH)	78.5
4	44.2(C)	44.1
5	48.7(CH)	48.5
6	19.6(CH2)	19.3
7	33.8(CH2)	33.6
8	41.5(C)	41.1
9	48.0(CH)	47.9
10	39.3(C)	39.0
11	25.0(CH2)	24.8
12	129.7(CH)	129.3
13	139.9(C)	140.1
14	43.0(C)	42.8
15	29.9(CH2)	29.6
16	†26.8(CH2)	†26.7
17	48.7(C)	48.3
18	55.2(CH)	55.1
19	73.9(C)	73.7
20	43.1(CH)	43.1
21	†27.4(CH2)	†27.2
22	38.5(CH2)	39.0
23	67.6(CH2)	66.6
24	14.1(CH3)	13.9
25	††18.0(CH3)	††17.6
26	††18.0(CH3)	††16.6
27	25.0(CH3)	24.9
28	178.8(C)	182.3
29	27.4(CH3)	27.3
30	††17.9(CH3)	††17.5
G-1	96.0(CH)	
-2	74.1(CH)	
-3	78.5(CH)	
-4	71.4(CH)	
-5	79.3(CH)	
-6	62.7(CH2)	

† †† Assignments may be reversed.
* The character of each carbon was determined by attached proton test.

raphy ($CHCl_3$: MeOH=10 : 1)를 실시하여 無色針狀結晶 Compound I 100 mg을 얻었다.

4. Compound I의 분석

이 화합물은 mp 231~232°이었고, Liebermann-Burchard반응과 Molisch반응에 모두 양성으로 나타났다.

원소분석 : Calcd for $C_{36}H_{58}O_{12}$: C, 64.85%; H 8.71%. Found : C, 64.86%; H 8.93%. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3400 (OH), 1725 (C=O), 1625 (C=C), 1390, 1380, 1361, 1310, 1273, 1247; MS (*m/z*, 70eV) : 458, 264, 246, 219, 201, 171; ^{1}H-NMR (200MHz, pyridine-d_5+D_2O) δ : 5.95 (1H, d, *J*=7.2Hz, anomeric), 3.5 (1H, m, 2-β-H), 2.75 (1H, s, 18-β-H), 1.34 (3H, s, 30-H), 1.27 (3H, s, 27-H), 1.14 (3H, s, 25-H), 1.02 (3H, d, *J*=6Hz, 30-H), 0.98 (3H, s, 24-H), 0.89 (3H, s, 26-H); ^{13}C-NMR (50MHz, CD_3OD) : Table I.

5. Compound I의 가수분해

Compound I 50 mg을 5% KOH로 수욕상에서 1시간동안 반응시키고 중화하여 감압농축하였다. 이것을 EtOAc로 추출하여 농축한 후 MeOH에서 재결정하여 無色針狀結晶 약 20 mg을 얻었다.

Mp 238~285°; ^{1}H-NMR (200MHz, DMSO-d_6) δ : 5.29 (1H, t, 12-H), 3.14, 3.30 (each 1H, d, *J*=12Hz, 23-H), 2.49 (1H, s, 18-β-H), 1.41 (3H, s, 29-H), 1.20 (3H, s, 27-H), 1.04 (3H, s, 25-H), 0.96 (3H, d, *J*=6.2Hz, 30-H), 0.81 (3H, s, 24-H), 0.66 (3H, s, 29-H); ^{13}C-NMR (50MHz, CH_3OD) : Table I.

考 察

Compound I은 Molisch반응과 Liebermann-Burchard반응에서 모두 양성으로 나타남으로서 terpenoid배당체임을 알 수 있었다. IR spectrum에서 ursolic acid유도체의 특징적인 현상은 1392—1355cm^{-1}와 1330—1245cm^{-1} 사이의 두구간에서 나타나는 3개씩의 흡수대, 즉, 1392—1386cm^{-1}, 1383—1370cm^{-1}, 1364—1359cm^{-1}의 band와, 1312—1308cm^{-1}, 1276—1270cm^{-1}, 1250—1245cm^{-1}의 band로 볼 수 있는데[11], Compound I의 경우에도 이상과 같은 결과와 잘 일치함으로서 ursane계 triterpene 추정할 수 있었으며, 또한

^{13}C-NMR data에서도 (Compound I : 129.7과 139.9 ppm, Compound Ia : 129.3과 140.1 ppm) 이와 같은 사실을 뒷받침해 주었다. mass spectrum에서 Δ^{12}-unsaturated pentacyclic triterpene의 특징적인 Retro-Diels-Alder반응에 의해서 생긴 m/z 264, 246, 219, 201 등의 ion peak는 D나 E ring에 하나의 free hydroxyl group을 갖는 urs-12-en-28-oic acid의 유도체임을 시사해 주었다.[12]

Compound I의 ^{1}H-NMR spectrum에서 sugar moiety의 anomeric proton이 5.95ppm에서 doublet (J=7.2Hz)으로 잘 나타나고 있으며, 2.75 ppm의 singlet은 C-19에 OH가 존재하고 C-17에 COO가 존재할 경우의 C-18-β-H가 확인되었다. C-2와 C-3에 존재하는 hydroxyl group은 ^{13}C-NMR data의 비교[8]로 쉽게 그 orientation을 정할 수 있는데, C_2-α-OH 및 C_3-α-OH일 때는 C-1과 C-2의 chemical shift가 각각 약 42 ppm과 약 66 ppm인 것에 비해서, C_2-α-OH 및 C_3-β-OH일 경우에는 각각 약 48 ppm과 약 69 ppm으로, 약간씩 저자장 shift되므로 Compound I은 2-α-OH, 3-β-OH를 갖는 것임을 알 수 있었다. 따라서 3.5 ppm의 multiplet은 C_2-β-H이며, C_3-α-H은 4.2 ppm 부근에서 나타날 것으로 예상되나 glucose의 signal들과 overlap된 것으로 생각된다. 1.34 ppm의 methyl group은 C-19위치의 α-OH와 인접한 C-29의 methyl이며, 1.27 ppm의 singlet도 C-19-α-OH와 인접한 C_{27}의 methyl인 것으로 보인다.

glucose의 anomeric carbon의 signal이 상당히 고자장인 96.0 ppm에서 나타나는 것으로 보아 tertiary CH (98~100.5 ppm)보다는 ester로 결합되어 있음[13]을 알 수 있었다. 또한 hydroxyl에 결합된 경우라면 hydroxyl이 존재하는 탄소의 chemical shift가 glycosidation shift[14]에 의해서 약 10 ppm정도 저자장 shift된다는 사실로 미루어, Compound I과 그 aglycone인 Compound Ia의 data를 비교해 볼 때 그와 같은 현상을 찾을 수 없었고, 다만 당이 떨어진 후의 ester carbon만 약간 저자장이동[15]을 함으로서 ester결합임을 재확인하였다. 나머지 sugar carbon의 chemical shift는 문헌[15]의 glucose data와 잘 일치하였다.

이상과 같은 spectral data를 종합하여 Compound I은 *R. microphyllus*의 잎에서 분리된 바 있는 2α, 3β, 19α, 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid의 28-β-D-glucopyranosyl ester로 동정하였다.

結 論

장미과(Rosaceae)에 속하는 覆盆子딸기(*Rubus coreanus* Miq.)의 과실에서 무색침상결정인 triterpene 배당체를 單離하였으며, 그 구조를 2α, 3β, 19α, 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid의 28-β-D-glucopyranosyl ester로 동정하였다.

〈1987년 7월 21일 접수 : 8월 21일 수리〉

文 獻

1. 鄭台鉉, 한국식물도감, 교육사, 서울, p. 182.
2. 金在佶, 천연약물대사전, 남산당, 서울, p. 414 (1984).
3. 林基興, 약용식물학, 동명사, 서울, p. 144(1975).
4. 難波恒雄, 원색화한도감, 保育社, 大板, p. 331 (1980).
5. 陳存仁, 漢方醫藥大事典, 講談社, 東京, p. 358 (1982).
6. Zhenwen, X.: *Zhongcaoyao* **12**(6), 19 (1981).
7. Tanaka, T.: *Agri. Biol. Chem.* **45**(9), 2165 (1981).
8. Seto, T., Tanaka, T., Tanaka, O. and Naruhashi, N.: *Phytochemistry* 23(12), 2829 (1984).
9. Karayanni, T.: *Q.J. Crude Drug Res.* **19**(2/3), 127 (1981).
10. George, F.: *J. Chromatography* **283**, 445 (1984).
11. Snatzke, G.: *Tetrahedron* **18**, 1417 (1962).
12. Budzikiewicz, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688 (1963).
13. Usui, T.: *J.C.S. Perkin I* 2425 (1973).
14. Tori, K. Seo, S. Yoshimura, Y. Arita, H. and Tomita, Y.: *Tet. Lett.* 179 (1977).
15. Higuchi, R. Kawasaki, T. Biswas, M. Pandey V.B. and Dasgupta, B.: *Phytochemistry* **21**(4), 907 (1982).