

왕초피나무 *Zanthoxylum coreanum* Nakai의 成分研究(I)

陸昌洙 · 金昌致* · 辛應泰
慶熙大學校 藥學大學, *江原大學校 藥學科

Studies on the Constituents of *Zanthoxylum coreanum* Nakai

Chang Soo Yook, Chang Min Kim* and Eung Tae Shin

College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul 131.

*College of Pharmacy, Kang Won National University, Chunchun 200, Korea

Abstract—Pericarp of *Zanthoxylum coreanum* Nakai have been used as a crude medicine for the treatment of ozena, rheumatoid, nasal sinusitis, meno-xenia, dyspepsia, toothache, sore throat, pains in the limbs, etc. in Korea. A sterol fraction and two compounds, compound I and II were isolated from the roots, stems, leaves of *Zanthoxylum coreanum* Nakai. The sterol fraction was identified as a mixture of β -sitosterol and campesterol. Compound I, colorless prismatic crystals, $C_{14}H_{13}NO_4$, mp. $175\sim 177^\circ$, was proved to be skimmianine which is one of the alkaloids and compound II, $C_{14}H_{28}O_2$, mp. $53\sim 55^\circ$, white powdered crystals was identified as myristic acid.

Keywords—*Zanthoxylum coreanum* · Rutaceae · campesterol · β -sitosterol · skimmianine · myristic acid

왕초피나무 *Zanthoxylum coreanum* Nakai는 Rutaceae에 속하는 낙엽소관목으로 높이 3~5 m로서 잎은 어긋나고 광택이 있으며 특이한 향기가 풍기고 원후화서는 5월에 피고 열매의 껍질은 붉은 빛이 나고 성숙한 종자는 卵型으로 바깥면은 검고 윤기가 있다.¹⁾

왕초피나무는 우리나라 특산식물의 하나로서 王山椒라하여 그 열매의果皮는 민간에서 山椒와 같은 목적으로 쓰이며 제주도에 야생한다.²⁾

동속식물인 초피나무 *Z. piperitum* 果皮는 蜀椒, 川椒, 花椒 등의 異名이 있고 除風邪氣, 去寒痺, 明目, 出汗, 上氣咳嗽, 牙齒風痛, 殺蟲 등에 藥用하고 있다.³⁾

本屬植物의 成分研究로는 Katayama⁴⁾가 초피나무의 果皮에서 citronellal, d-limonene, terpenolene 등의 정유성분을, Tomita⁵⁾가 머귀나무 *Z. ailanthoides* 목부에서 alkaloid인 dictamine, skimmianine, magnoflorine 등을, Arthur⁶⁾ 등은, *Z.*

*nitidum*의 수피, 근피에서 oxnitidine, nitidine을, Chatterjee⁷⁾ 등은 *Z. rhetsa*의 수피에서 lupeol, chelerythrine, rhetine을 분리하였다. Freudenberg⁸⁾ 등은 *Z. carolinianum*의 뿌리에서 lignan계 물질인 sesamin, pinoresinol을, Ishii⁹⁾는 분지나무 *Z. manschurica* 수피에서 skimmianine, aesculetin 등의 분리된 보고가 있다.

최근 Abe¹⁰⁾ 등에 의하여 초피나무 果皮에서 dipentene geraniol 등의 정유성분과 신미성분인 α -sanshool, shanshoamide 등을 비롯하여 그 밖에 xanthoxin, xanthoxinic acid 등을, Green¹¹⁾ 등은 *Z. pluviatile* 수피에서 xanthyletin, hesperidin 등을 잎에서 rutaecarpine, kokusaginine 등과 木部로부터 hesperidin 등의 존재를 밝혔다. 또 Massana¹²⁾ 등은 *Z. usamberanse* 뿌리에서 phellopterin, pimpinellin 등을 보고한바 있다.

저자는 왕초피나무 수피, 근피, 잎에 관한 성분연구가 없음을 착안하여 단리 확인된 성분에

대하여 보고하고자 한다.

實 驗

1. 實驗材料

本 實驗의 材料는 1985년 6월 하순 제주도 한라산에서 왕초피나무의 수피, 근피, 엽등을 채취하여 세절한 후 음건한 것을 사용하였다.

2. 成分의 分離

1) Sterol性 物質

수피, 근피, 엽의 건조재료 100 g씩을 각각 Soxhlet 추출기로 4시간 간격으로 3회 연속추출하여 Et₂O 가용부를 얻고 5% alcoholic KOH로 검화시켜 분리한 불검화물의 분획으로부터 Homberg 등의 방법에 따라 preparative TLC 법으로 Liebermann Burchard 반응에 양성이고 0.02% KMnO₄ 반응에 양성인 물질을 분리하였다. 동물질을 MeOH로 재결정하여 mp. 132~134°의 無色針狀結晶을 얻었으며 TLC로 비교한 結果 Rf치 0.33(pink color)으로 표준 β-sitosterol과 일치하였다.

위에서 분리한 물질 소량을 CHCl₃에 용해시켜 GLC分析用 검체로 하였고 이때의 조건은 Table I 과 같고 이 분석에 사용된 표준 campesterol, stigmasterol 및 β-sitosterol의 tr은 각각 19.83, 21.50 및 22.99이였으며(Fig. 1) 분리된 물질은 tr 19.83 및 22.98에서 peak를 보였다(Fig. 2~4). 따라서 분리된 결정물질은 campesterol과 β-sitosterol의 혼합물임을 인지하였다.

2) 물질 I (skimmianine)

왕초피나무 수피, 근피, 엽 등 乾燥材料 400 g씩을 MeOH로 3회 溫浸抽出하여 얻어진 엑기스를

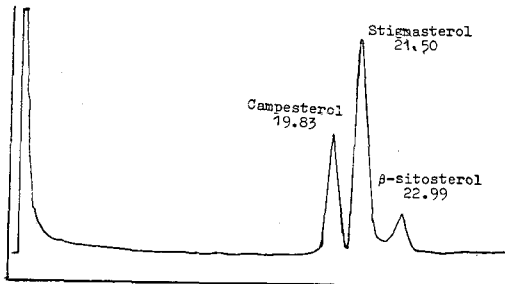


Fig. 1. GLC chromatogram of standards(campesterol, stigmasterol, β-sitosterol)

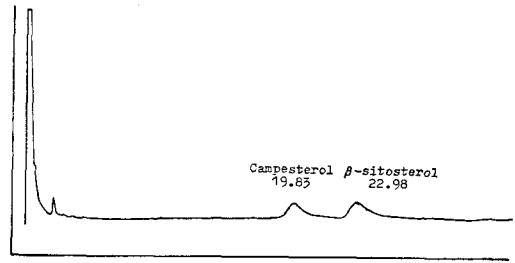


Fig. 2. GLC chromatogram of sterols obtained from *Z. coreanum* Nakai (stem barks)

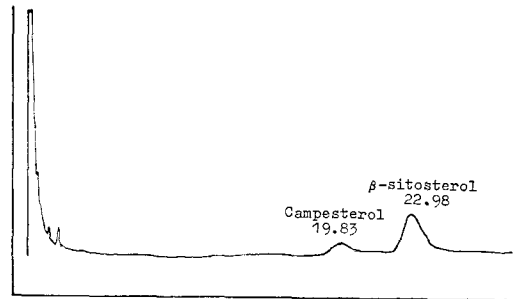


Fig. 3. GLC chromatogram of sterols obtained from *Z. coreanum* Nakai (root barks)

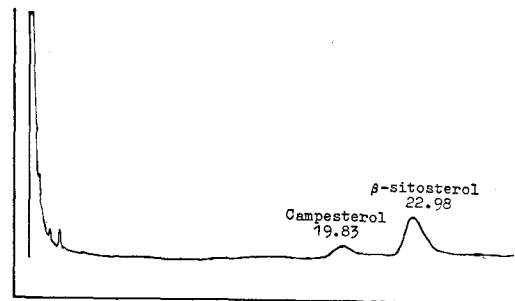
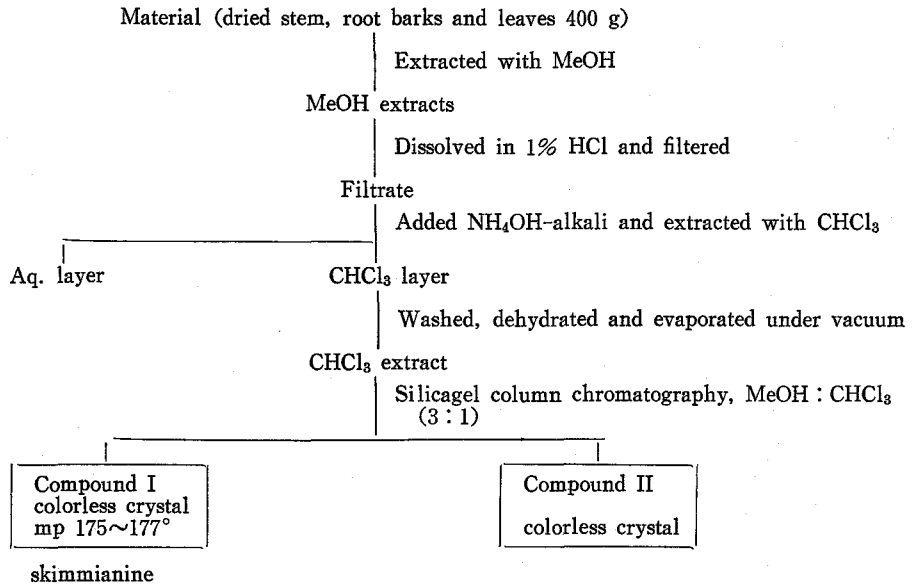


Fig. 4. GLC chromatogram of sterols obtained from *Z. coreanum* Nakai (leaves)

Table I. Operating conditions for GLC

Column	: 3% OV-17 on chromosorb W-HP 80~100 mesh, 1/8' × 2 m
Column temp.	: 255°
Inj. temp.	: 300°
Detect temp.	: 305°
Carrier gas	: N ₂ , 30 ml/min
Instrument	: Hewlett packard 5890

1% HCl로 염기성성분을 용출, 이를 여과한 다음 여액에 NH₄OH를 가하여 alkali 성으로 하고 다시 CHCl₃로 추출, 가용부를 감압, 유거한 다음 silicagel column chromatography(MeOH : CHCl₃, 9 : 1)를 실시하여 Mayer reagent에 양성



Scheme 1. Isolation procedure of Compound I obtained from *Z. coreanum* Nakai (Stem, root barks and leaves)

인 결정성물질을 EtOH로 2회 재결정하여 무색결정을 얻었다(Scheme 1). 이 결정의 mp. 175~177°이었고 Anal. calcd. for C₁₄H₁₃NO₄: C, 64.86; H, 5.05; N, 5.40% Found: C, 64.67; H, 5.10; N, 5.41% 이었다.

표품 skimmianine과의 TLC 비교결과 Rf치 0.8 (developer, CHCl₃:MeOH:H₂O, 70:30:4)에서 일치하였고 자외선하에서 녹색 형광을 띠었다. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3160, 3080(-CH), 3000(furan, -CH), 2950, 2845(-OCH₃, CH), 1650, 1560, 1520(C=C), 1390, 1380, (-CH₃, CH), 885, 870cm⁻¹ (furan, CH).

물질 I은 표품 skimmianine과 혼용시험한 바 융점강하가 없었고 skimmianine으로 확인하였다.

3) 물질 II (myristic acid)

수피 200 g을 MeOH 4시간씩 3회 온침하여 추출액을 얻고 감압농축한 후 Et₂O로 추출 유지하고 column chromatography(7.5 cm×150 cm, 230 mesh silicagel, Merck)를 실시하였으며 column 용매는 n-hexane:EtOAc(3:1)을 사용하고 30 ml 분획하였다. 분획물은 silicagel HF254 TLC plate(20×20 cm Merck)로 단일 반점의 분액을 모아 용매를 유지하여 백색의 결정성 물질을 얻었다. 이 물질을 MeOH로 3회 재결정하여 감압, 건조시켰다. Mp. 53~55°, Anal. calcd. for C₁₄

H₂₈O₂: C, 73.63; H, 12.36. Found: C, 73.68; H, 12.30이었다. 표품 myristic acid와 함께 TLC (silicagel 60F-254, 20×20 cm, 0.25 mm, Merck)를 행한 결과 전개용매 n-hexane:EtOAc(3:1), CHCl₃:MeOH(1:1) Rf치 0.35, 0.84로서 일치하였다.

물질 II는 표품 myristic acid과 혼용시험한 바 그 강하가 없었다.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2840, 2770(-CH), 1680, 920(-COOH), 1400, 1370, (-CH), 1160~1350 (Fatty acid alkyl comp.), 720~740 cm⁻¹(-CH₂); ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 0.88 (S, -CH₃, 3H), 1.25(-CH₂), 2.25(-COOH, 1H).

물질 II는 이상의 소견으로 脂肪酸인 myristic acid로 확인하였다.

結 論

Zanthoxylum coreanum Nakai 수피, 근피, 엽에서 분리한 성분은 기기분석 및 이화학적 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 왕초피나무 수피, 근피, 엽의 sterol 조성은 GLC에 의하여 β -sitosterol과 campesterol로 각각 同定하였다.

2. 물질 I은 mp. 175~177°인 무색 주상결정

성이고 $C_{14}H_{13}NO_4$ 의 분자식을 가지며 기지성분의 alkaloid인 skimmianine(β -fagarine, 7, 8-dimethoxy dictamine)으로 확인하였다.

3. 수피에서 얻은 물질 II는 mp. $53\sim 55^\circ$ 인 백색 결정성 분말상으로 $C_{14}H_{28}O_2$ 의 분자식을 갖는 유리지방산의 myristic acid(tetradecanoic acid)로 확인하였다.

과피에 대하여는 현재 실험을 계속하고 있다.

감사의 말씀 : 표품 skimmianine을 분양하여 주신 日本 富山大 森田教授任에게 深謝를 드립니다.

<1987년 3월 17일 접수 : 6월 30일 수리>

文 獻

1. 鄭台鉉 : 韓國植物圖鑑 上卷 木本部 p.270 新志社, (1957).
2. 陸昌洙 : 韓國藥品資源植物圖鑑 p.234 進明出版社, (1981).
3. 李時珍 : 本草綱目 p.807 高文社, (1975).
4. Katayama, T.: *Nichisuisan* **24**, 511 (1958).
5. Tomita, M. and Ishii, H.: *藥學雜誌* **78**, 558 (1958).
6. Arthur, H.R. and Lee, C.H.: *Chem. and Ind.* 1514 (1958).
7. Chatterjee, A. and Bose: *Tetrahedron* **7**, 257 (1959).
8. Freudenberg, K. and Singh: *Ber.* **94**, 851 (1961).
9. Ishii, H.: *藥學雜誌* **81**, 1633 (1961).
10. Abe, Furukawa.: *藥學雜誌* **93**, 624 (1973).
11. Corrie, Green, H. and Taylor: *Austral. J. Chem.* **23**, 133 (1970).
12. Messana, J.O. and Huffman: *Planta Med.* **47**, 251 (1983).
13. Homberg, F. and Sehr: *Zeitschrift für Leb. Untersuch Forsch.* **148**, 133 (1972).
14. Horning, E.C. Vanden, Heuvel: *Biophys Acta* **64**, 416 (1962).