생 약 학 회 지
Kor. J. Pharmacogn.
19(3): 174~176(1988)

국산 피나무屬 植物의 成分硏究(Ⅰ).

찰피나무 樹皮의 成分

金昌玟·姜三植*·朴榮順·金恩英
江原大學校 藥學科*, 서울大學校 生藥硏究所

Studies on the Chemical Constituents of *Tilia* Plants in Korea (Ⅰ).

On the Chemical Constituents of the Stem-Bark of *Tilia mandsurica*

Chang Min Kim, Sam Sik Kang*, Young Soon Park, and Eun Young Kim
Department of Pharmacy, Kang Won National University, Chun Chun, 200-701 and
*Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea.

Abstract—From the stem barks of *Tilia mandsurica*, fraxin (Ⅰ) and 1,10-decanedicarboxylate (Ⅱ) were isolated and characterized by spectral data. 1,10-decanedicarboxylate was the first isolation from Tilia plants.

Keywords : *Tilia mandsurica* • Tiliaceae • coumarin glycoside • fraxin • aliphatic dicarboxylic acid • 1,10-decandicarboxylate

피나무屬 植物은 韓國과 中國이 起原의 중심이 되는 식물로서,[1] 우리나라에는 9種 3變種 2品種이 분포되어 있다.[2]

歐美와 中國 등지에서는 本屬 植物을 發汗, 解熱, 鎭靜 및 鎭痛劑 등으로 이용하고 있으나 分布種이 다양하고 生態學的으로 우점종에 속하는 우리나라에서는 藥用한 예가 거의 없으며 성분에 관한 연구도 찾아보지 못 하였다.[3]

이에 著者 등은 그 중 분포 범위가 넓은 찰피나무 *T. mandsurica*의 樹皮를 대상으로 이들 성분의 成分相과 그 藥用價値를 밝히고자 하였다.

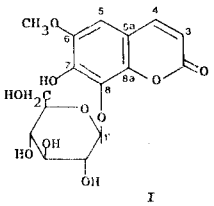
실험 방법

기기—융점은 Mitamura-Riken의 미량융점측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR Spectrum은 Perkin-Elmer 283B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc방법으로 측정하였고, UV spectrum은 Gilford system 2600 spectrophotometer를 사용하였다. ^{1}H- 및 ^{13}C-NMR spectrum은 TMS를 내부표준물질로 하여 Varian FT-80A spectrometer를 사용하여 측정하였고, 질량 spectrum은 Hewlett Packard 5985B GC/MS system을 사용하였다. Column chromatography는 Merck社의 Kieselgel 60과 Lobar Column (Merck社) RP-8A와 8B type을 使用하였고, TLC plate는 Kieselgel 60G F_{254} 및 RP-8 F_{254s} (precoated, Merck社)를 使用하였다.

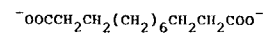
검체의 채취—1987년 9월 강원도 계방산에서 채집한 찰피나무를 사용하였다.

추출 및 分離—檢體 2.9 kg을 MeOH로 抽出하여 얻은 MeOH 엑키스를 N-hexane과 물로 분획하고 수층을 다시 EtOAc로 분획하였다. EtOAc분획을 column에 걸고 $CHCl_3$-MeOH (19 : 1)로 용출시켜 4개의 subfraction을 얻었다. 이중 subfraction Ⅰ를 농축하여 生成된 粗結晶을 다시 MeOH-H_2O로 再結晶을 반복하여 미황색 침상결정인 物質 Ⅰ을 얻었다. Subfraction Ⅱ를

전개용매 MeOH-H_2O (6 : 4)를 使用해서 Lobar column RP-8B 및 RP-8A type으로 chromatography를 반복 실시하여 얻은 물질을 물로 再結晶을 하여 백색의 무정형 분말인 物質 Ⅱ를 얻었다.



I



II

物質 Ⅰ : mp 211—2°; UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε): 230(4.06), 265 (sh, 3.40), 305(sh, 3.69), 345 (3.92); IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3430(OH), 1730, 1705 (α-pyrone), 1610, 1580, 1500(C=C), 1080, 1060, 1040, 1035 (glycosidic (C-O), 930, 850, 760; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6)δ : 3.0～4.0 (6H, m, H-2′～H-6′), 3.82(3H, s, OCH_3), 4.95(1H, d, *J*=7Hz, H-1′), 6.24(1H, d, *J*=9.5Hz, H-3), 7.05(1H, s, H-5), 7.90(1H, d, *J*=9.5Hz, H-4); ^{13}C-NMR (DMSO-d_6)δ : 160.3(C-2), 112.4 (C-3), 144.9(C-4), 105.7(C-5), 145.7(C-6), 144.0(C-7), 131.9(C-8), 110.5(C-5a), 142.9 (C-8a), 56.7(OCH_3), 104.2(C-1′), 73.9(C-2′), 77.4(C-3′), 70.1(C-4′), 76.4(C-5′), 71.2 (C-6′).

物質 Ⅰ의 methylation—물질 Ⅰ 3 mg을 MeOH에 용해시키고 ethereal CH_2N_2를 가하여 室溫에서 一夜放置하여 methylation시키고 MeOH로 再結晶하여 미세한 침상결정을 얻었다.

Mp 185—6°; ^{1}H-NMR(DMSO-d_6)δ : 3.0～4.0 (6H, m, H-2′～H-6′), 3.85 (6H, s, 2×OCH_3), 5.20(1H, d, *J*=7Hz, H-1′), 6.38(1H, d, *J*=9.5 Hz, H-3), 7.10(1H, s, H-5), 7.95(1H, d, *J*=9.5Hz, H-4).

物質 Ⅱ : mp>300°; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 2940, 2860 (CH), 1470, 725(CH_2), 1585, 1550, 1415 (COO^-); ^{1}H-NMR(D_2O)δ : 1.37 [12H, brs, $(CH_2)_6$], 1.57(4H, m, $RC\underline{H}_2CH_2COO^-$), 2.22 (4H, t-like, *J*=6.7Hz, $RC\underline{H}_2COO^-$).

物質 Ⅱ의 methylation—物質 Ⅱ를 60% dioxane에 용해시킨 후 d-H_2SO_4를 加해 산성으로 하고 에텔로 抽出하여 건조후 농축시켰다.

Ethereal CH_2N_2를 加해 室溫에서 methylation 시켰다.

IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 2925, 2850(CH), 1745(ester), 1440(CH_2), 1175(C-O); ^{1}H-NMR($CDCl_3$)δ : 1.25[12H, brs, $(CH_2)_6$], 1.52(4H, m, $RC\underline{H}_2CH_2COOCH_3$), 2.30(4H, t-like, *J*=7Hz, $RC\underline{H}_2COOCH_3$), 3.66(6H, s, 2×OCH_3); MS *m/z*(rel. int.) 227(M^+-OCH_3, 0.2), 194(M-64, 0.2), 185(M-73, 53.1), 184 (M-74, 8.2), 167(M-91, 0.4), 166(M-92, 0.4), 153(M-105, 16.0), 152 (M-106, 100), 143(44.1), 135(M-123, 5.9), 125(26.4), 124(32.5), 111(74.7), 98(22.9), 97(37.3), 87(41.7), 83(78.2), 74(91.5), 59 (57.4), 55(78.2).

실험결과 및 고찰

物質 Ⅰ은 청록색 형광을 나타내고 UV spectrum은 230 및 345nm에서 강한 흡수가 있으며 그의 IR spectrum은 OH 및 α-pyrone에 기인하는 band 및 glycosidic bond에 기인하는 band 등이 나타나는 것으로 보아 coumarin glycoside로 推定되었다. ^{1}H-NMR spectrum에서 coumarin핵의 H-3 및 H-4에 해당하는 典型的인 doublet가 δ 6.24 및 7.90 ppm에서 나타나고 하나의 遊離 OH 및 OCH_3의 存在가 확인되었다. H-3 및 H-4의 chemical shift가 정상적인 범위에서 나타나며 δ7.05 ppm에서 하나의 수소가 singlet로 나타나는 것으로 보아 C-5 位置에는 oxygen function이 없음을 알 수 있으며[4] C-6, 7 및 8位置에 OH, OCH_3 및 glycosidic bond가 있는 것으로 推定된다. ^{13}C-NMR에서 anomeric carbon의 chemical shift가 δ104.2 ppm에서 나타나며 70～77 ppm 사이에서 전형적인 glucose의 各 炭素의 signal이 나타나는 것으로 보아 糖은 glucose이고 δ4.95 ppm에서 doublet (*J*=7Hz)가 나타나는 것으로 보아 β 結合임을 알 수 있다. 이 物質의 物理的 性狀 및 ^{13}C-NMR의 chemical shift가 fraxin의 그것과 一致[5]되는 것으로 보아 이 物質은 Tilia 속식물[6]에서 널리 發見되는 fraxin으로 確定하였다.

物質 Ⅱ는 alcohol, H_2O 같은 통상적인 유기용매에 잘 용해되지 않으며 융점이 매우 높은 것으로 보아 鹽으로 推定된다.[7] 이와 같은 推定은 그의 IR spectrum에서도 1585, 1550 및 1415 cm^{-1}에서 전형적인 COO^-의 band가 나타나며[8] ^{1}H-NMR 상에서 aliphatic dicarboxylate[9]의 典型的인 signal이 나타나는 것으로도 推定할 수 있었다. 따라서 이 物質을 용해시킨 후 酸을 加해 遊離酸으로 한 후 CH_2N_2로 methylation시켜 methylester을 얻었다. 이의 ^{1}H-NMR spectrum은 δ 3.66 ppm에서 2個의 OCH_3 signal이 singlet로 나타나며, mass spectrum에서는 molecular ion은 나타나지 않고 특징적인 $[M^+-OCH_3]$에 해당하는 fragment ion이 m/z 227에서 나타나고 이외에도 aliphatic dimethylester의 典型的인 fragment에 해당하는 ion들이 m/z 194, 185, 166, 152, 98 및 74 等에서 나타나는 것으로 보아 이 物質은 dimethyl-1, 10-decanedicarboxylic acid 임을 알 수 있으며 이는 문헌[10,11]에 보고된 結果와 잘 一致되었다. 따라서 物質 Ⅱ는 1, 10-decanedicarboxylate로 確認하였다.

지방산은 자연에서 흔히 發見되는 物質이지만 α, ω-dicarboxylic acid는 自然에서 지방산보다는 잘 發見되지 않는 物質임에도 불구하고 Tilia屬植物에서 이 物質이 처음 單離된 것은 매우 흥미있는 일로 사료된다.

감사의 말씀—본 연구는 강원대학교 기성회 지원에 의한 것임을 밝히며 이에 심심한 감사의 뜻을 표한다.

〈1988년 6월 28일 접수 : 8월 31일 수리〉

문 헌

1. Hora, B.: The Oxford Encyclopedia of Trees of the Worlds, Oxford University Press. London p. 148(1981).
2. Chung, Y.H. and Kim, K.J.: *Kor. J. Electron Microscopy*, **14**, 14(1984).
3. Duke, J.A.: Handbook of Medicinal Herbs, CRC Press, Florida, p. 485(1982).
4. Steck, W. and Mazurek, M.: *Lloydia*, **35**, 418 (1972).
5. Chen, Y., Takeda, T. and Okihara, Y.: *Yakugaku Zassshi*, **38**, 203(1984).
6. Murray, R.D.H., Mendez, J. and Brown, S.A.: The natural coumarins, Wiley & Sons Ltd., New York, p. 542(1982).
7. Kang, S.S., Lee, Y.S. and Lee, E.B.: *Kor. J. Pharmacogn.*, **18**, 89 (1987).
8. Nakanishi, K. and Solomon, P.H.: Infrared absorption spectroscopy, 2nd ed., Holden-Day Inc., San Francisco, p. 38(1977).
9. Asahi Research Center Co., Ltd.: Handbook of proton-NMR spectra and data, vol. 4, Academic Press, New York, p. 126(1985).
10. Lindstedt, S., Norberg, K., Steen, G. and Wahl, E.: *Clin. Chem.*, **22**, 1330(1976).
11. Viden, I. and Rezanka, T.: *J. Chromatogr.*, **408**, 145(1987).