

모과의 성분에 관한 연구

朴鍾喆 · 李鍾一 · 安相得

順天大學 韓藥資源學科

Study on the Constituents in the Fruit of *Chaenomeles sinensis* Koehne

Jong Cheol Park, Jong Il Lee and Sang Deuk Ahn

Department of Oriental Medicine Resources, Suncheon National University, Suncheon 540-070

Abstracts—Chromatographic separation of the hexane-soluble part and chloroform fraction from the fruits of *Chaenomeles sinensis* Koehne resulted in the isolation of compound 1 and 2, which were characterized as β -sitosterol and oleanolic acid by chemical and spectral analysis, respectively.

Keywords—*Chaenomeles sinensis* · Rosaceae · β -sitosterol · oleanolic acid

모과나무(*Chaenomeles sinensis* Koehne)는 장미과에 속하는 낙엽교목으로서 높이가 10 m에 달한다.¹⁾ 일반적으로 한국에서 모과라 함은 *C. sinensis*의 성숙과실을 건조한 것을 일컬으며 중국에서는 이것을 光皮木瓜라 칭하여 시판되고 있다. 일본에서는 *C. lagenaria*의 성숙과실을 건조한 것을 모과라 하며 *C. japonica*를 和木瓜라 칭하고 있다.²⁾ 모과나무의 열매는 진해, 진통, 利水藥으로서 脚氣浮腫, 四肢轉筋, 霍亂, 久咳 등의 증상에 응용되고 있으며,²⁾ 그 種子는 霍亂, 煩躁 등에 사용되고 있다.³⁾ 모과의 성분에 관한 연구로는 윤등⁴⁾이 *C. sinensis*의 열매에서 flavonoid의 존재를 확인하였으며, Porter 등⁵⁾은 proanthocyanidine의 ¹³C-NMR spectra를 해석한 바 있다. *C. japonica*에서는 Varnaite 등⁶⁾이 (-)-epicatechol을, Tschesche 등⁷⁾이 betulalbuside A, B를 보고했다.

저자들은 모과에서 두가지 물질을 단리하여 이화학적 및 spectral data에 의해 β -sitosterol 과 oleanolic acid임을 동정하였다.

실험 방법

기기

용점측정은 Thomas Hoover 6406-H를 사용하고 보정하지 않았다. 적외선 흡수 스펙트럼(IR)은 Shimadzu IR-400을 사용하여 KBr disk 법으로 측정하였으며, 가스 크로마토그래피(GC)는 Hewlett-Packard 5985-B GC chromatograph로서, ¹H-NMR 스펙트럼은 TMS를 내부표준물질로 하여 Varian FT-80A와 Bruker AM-200 spectrometer를 사용하였고 질량 스펙트럼(MS)은 Hewlett Packard 5985B GC/MS spectrometer를 사용하여 측정하였다.

실험재료

모과나무의 열매는 부산대학교 약학대학 부속 약초원의 재배품을 엄선하여 사용하였다.

추출 및 분리

음건 세절한 모과(5 kg)를 hexane으로 3회 가열 추출하고, 추출물을 감압농축하여 hexane 엑기스 20 g을 얻었다. 잔사를 MeOH로 3회 가열 추출하여 MeOH 엑기스를 얻었으며, 이를

H₂O-hexane(1 : 1) 용매에 분배하여 얻은 hexane 층을 농축하여, 얻은 엑기스 29 g을 앞서 추출한 hexane 엑기스와 합하여 시료로 사용하였다. 수층은 CHCl₃으로 추출하여 CHCl₃ 분획(76 g)을 얻었다. silicagel column chromatography를 실시하여 hexane 및 CHCl₃ 분획에서 compound 1 및 2를 각각 분리하였다.

Compound 1

Hexane 엑기스를 silica gel column chromatography를 행해 분리한 후 CHCl₃-MeOH 용액에서 재결정하여 무색침상결정을 얻었다.

Mp 131~133°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3420(OH), 840-790 (trisubstituted double bond); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 0.66 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19), 3.50(1H, m, H-3), 5.34(1H, bd, $J=5.1$ Hz, H-6); MS, m/z (rel. int. %): 414 (M⁺, 100), 399 (M⁺-CH₃, 24.2), 396(M⁺-H₂O, 35.1), 381 (399-H₂O, 19.4), 329 (M⁺-C₆H₁₃, 10.1), 303 (M⁺-C₆H₁₁O, 5.9), 273(M⁺-SC, 13.0), 255 (M⁺-SC-H₂O, 15.7); GC, column: capillary column OV-101 (0.2 mm × 12 m), column temp.: 200~270°, inj. temp.: 300°, FID temp.: 300°, aux temp.: 250°, bhart speed: 1 cm/min program rate: 2°/min, carrier gas: He, β -sitosterol: t_R. 19.00.

Compound 1의 acetylation

Compound 1을 Ac₂O 및 pyridine을 사용하여 실온에서 하루 방치, acetate를 얻었으며 이를 MeOH로 재결정하여 무색침상결정을 얻었다.

Mp 129~130°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1720, 1265; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 0.66(3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19), 2.01 (3H, s, OAc), 4.59 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, bd, $J=4.1$ Hz, H-6).

Compound 2

CHCl₃ 분획에서 분리하여 MeOH로 재결정, 무색침상결정을 얻었다.

Mp 308~310°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3410, 1700; MS, m/z (rel. int. %): 456 (M⁺, 1.6), 248 (100), 208 (4.5), 203 (77.8), 189 (17.5),

Compound 2의 methylation

Compound 2를 MeOH에 녹여 ethereal diazo-

methane을 가한 후 용매를 농축하여 MeOH로 재결정, 무색침상결정의 methylester (compound 2a)를 얻었다.

Mp 201~203°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 1725; MS, m/z (rel. int. %): 470 (M⁺, 1.7), 262 (74.8), 208 (4.7), 203 (72.8), 189 (21.6); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 0.74 (3H, s, CH₃), 0.78 (3H, s, CH₃), 0.92 (6H, s, 2 × CH₃), 0.98 (6H, s, 2 × CH₃), 1.07 (3H, s, CH₃), 3.21 (1H, t-like, H-3), 3.59 (3H, s, OCH₃), 5.24 (1H, t-like, H-12).

Compound 2a의 acetylation

Compound 2a를 Ac₂O 및 pyridine으로 상법에 의해 acetylation하여 MeOH에서 재결정, 무색침상결정의 methylester acetate를 얻었다.

Mp 220~222°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1730, 1240; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 0.72 (3H, s, CH₃), 0.86 (6H, s, 2 × CH₃), 0.89 (3H, s, CH₃), 0.93 (6H, s, 2 × CH₃), 1.12 (3H, s, CH₃), 2.01 (3H, s, OAc), 3.60 (3H, s, OCH₃), 4.46 (1H, t-like, H-3), 5.25 (1H, m, H-12).

실험결과 및 고찰

Compound 1은 Liebermann-Burchard 반응에 양성이며 그의 IR spectrum은 전형적인 sterol의 spectrum을 보여주므로 sterol로 추정하였다. ¹H-NMR spectrum에서 δ 0.66 및 0.99에서 각각 C-18 및 C-19의 methyl기의 signal이 나타나며 δ 5.43에서 olefinic proton이 나타났다. MS로 분석한 결과 m/z 414에서 molecular ion peak가, m/z 273, 255 등에서 fragment ion peak가 나타나므로써 이 화합물은 분자량이 414인 β -sitosterol로 추정할 수 있었다. GC에서는 한개의 peak가 나타나며 이는 여러 sterol 표준품과의 비교에 의해 t_R 19.00에서 β -sitosterol의 표준품과 일치하였으므로 이 화합물은 β -sitosterol로 동정하였다.

Compound 2는 L-B 반응에 양성이며 IR spectrum에서 1,700 cm⁻¹에서 산에 기인되는 band가 나타나는 것으로 보아 triterpene계의 물질로 추정하였다. MS에서는 분자량이 m/z 456

에서 나타나며 retro Diels- Alder 분해에 의해 D/E ring 부분이 m/z 248에서 base peak로, A/B ring 부분이 m/z 203에서 강한 강도로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 D/E ring에 한 개의 산이, A/B ring에 한 개의 OH가 존재하는 triterpene계로 추정하였다. 또한 그의 methyl-ester acetate의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 7개의 tertiary methyl기가 δ 0.68~1.10에서 나타나며, δ 2.01에서 1개의 acetyl signal, δ 3.60에서 1개의 methylester signal을 볼 수 있었다. δ 4.46의 t-like와 δ 5.25의 multiplet는 C-3과 C-12의 proton에 기인된 것이다. 따라서 이 화합물은 oleanolic acid로 동정하였다. 직접 표준품과의 IR 및 co-TLC에서 일치하였으며 혼용하여도 응집강화가 없었다.

결 론

모과나무의 열매에서 2개의 물질을 분리하여 여러 spectral data에 의해 compound 1은 β -sitosterol, compound 2는 oleanolic acid로 동

정하였다.

감사의 말씀—본 실험은 순천대학 학술연구조성비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

〈1989년 1월 28일 접수 : 2월 28일 수리〉

문 헌

1. 이창복, 대한식물도감, 향문사, 서울, p. 458(1985).
2. 難波恒雄, 原色和漢藥圖鑑(上), 保育社, 大阪, p. 195 (1980).
3. 赤松金芳, 新訂 和漢藥, 醫齒藥出版社, 東京, p. 355 (1970).
4. 윤혜숙, 지형준, 우원식, 생약연구소엽적집 18, 9 (1979).
5. Porter, L.J., Newman, R.H., Foo, L.Y., Wong, H. and Hemingway, R.W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1217 (1982). (CA 97; 126863c).
6. Varnaite, R. and Ratomskyte, G., *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb.* 39 (1981) (CA 96; 65700e).
7. Tschesche, R., Ciper F. and Breitmaier, E., *Chem. Ber.* 110, 3111 (1977) (CA 88; 3054y).