생 약 학 회 지
Kor. J. Pharmacogn.
23(3):121~125(1992)

터리풀의 성분에 관한 식물 화학적 연구

呂 皓 燮·金 鎭 雄·鄭 普 燮
서울大學校 藥學大學

Phytochemical Studies on the Constituents of *Filipendula glaberrima*

Hosup Yeo, Jinwoong Kim and Bo Sup Chung
College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract—Three compounds were isolated from the chloroform and n-butanol extracts of *Filipendula glaberrima* (Rosaceae). The structures of these isolates were elucidated as monotropitin, (+)-catechin, and β-sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside by spectroscopic analysis, and were identified by comparison of their spectra with those of reported ones.

Keywords—*Filipendula glaberrima* · Rosaceae · monotropitin · (+)-catechin · β-sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside

터리풀(*Filipendula glaberrima* Nakai)은 장미과(Rosaceae)에 속하는 다년생 초본으로서, 전체에 거의 털이 없고, 산지의 초지와 냇가에서 자라며, 높이는 0.8~1.6 m에 이른다.[1] 본 속 식물은 전 세계적으로 10~20종이 분포하고, 대부분의 종이 한국, 일본, 만주, 동부시베리아 등 동북아시아에 자생하는데, 특히 터리풀(*F. glaberrima*)은 *F. koreana*, *F. formosa*와 더불어 한반도에만 분포하는 특산종으로 알려졌다.[2] 일찌기 유럽에서는 본 속 식물의 수침액이 소염, 진통, 통풍의 치료 목적으로 사용되었으며[3], 그 성분으로는 salicylate류[4], phenolic glycoside[5,6], flavonoid[7,8], tannin, coumarin[9]이 *F. ulmaria*, *F. hexapetala* 및 *F. purpurea*에서 보고되어 있다.

저자들은 그 성분에 관한 연구가 진행된 바 없는 터리풀로부터 phenolic glycoside인 monotropitin, flavonoid인 (+)-catechin, 그리고 sterol 배당체인 β-sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside를 분리, 동정하였기에 이에 보고하고자 한다.

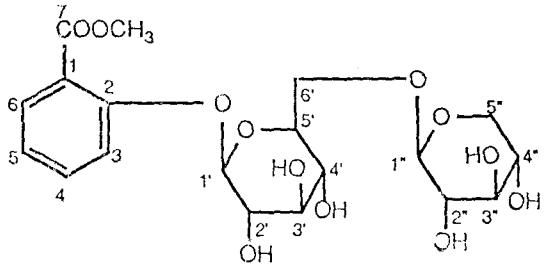
실 험

실험재료, 시약 및 기기—터리풀 *Filipendula glaberrima* Nakai는 1988년 6월 말에 경기도 광릉 부근 산지에서 잎을 제외한 줄기와 지하부를 채집하였으며, 음건한 후 조말로 하여 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피는 silica gel 60(230~400 mesh, Merck Art. 9385)를, vacuum 컬럼 크로마토그래피는 silica gel 60H(mean particle size 15Å, Merck Art. 11695)를, 박층 크로마토그래피는 precoated silica gel 60 F_{254} plate를 각각 사용하였다. 융점은 Gallenkamp melting point apparatus (uncorrected), 선광도는 JASCO DIP-360 digital polarimeter, IR은 Perkin Elmer 1710 FT-IR spectrophotometer, NMR은 Bruker WP 80 SY NMR spectrometer와 Bruker 300MHz NMR spectrometer, MS는 Hewlett Packard Model 5985B GC/MS system(EI)과 JEOL JMS-DX 300 mass spectrometer(FAB)를 사용하여 측

정하였다.

추출 및 분획—터리풀 4 kg을 조말로 하고, 환류 냉각장치를 사용하여 MeOH로 20 *l*씩 3회 중탕하여 추출하고, 그 추출액을 여과후 감압하에서 완전 농축하여 MeOH extract를 얻었다. 이를 증류수로 현탁시키고, n-hexane, $CHCl_3$, n-BuOH 및 H_2O 가용부로 각각 분획하였다.

Monotropitin (1)의 분리—n-BuOH 분획을 $CHCl_3$: MeOH(10 : 1)로부터 $CHCl_3$: MeOH (1 : 1)까지 극성을 증가시키면서 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 8개 분획으로 나누고, 5번과 6번 분획 15 g과 22 g을 각각 상기 전개용매조건의 silica gel vacuum컬럼 크로마토그래피와 MeOH을 사용하는 Sephadex LH-20컬럼 크로마토그래피를 실시하여 780 mg 분리하였다. 이 물질은 acetone에서 재결정시켰을 때, 미황색의 구형상 물질이었고, Molisch test에 양성(적색)이었다. mp 178~181°; $[\alpha]_D^{28}$ −54° (*c*, 0.1 in H_2O); IR, ν_{max}^{KBr} 3420, 1710, 1600, 1490, 1090, 1065, 1045 cm^{-1}; UV, λ_{max} (MeOH) 230 (log ε 4.11), 284 (3.66) nm; MS (EI, 70 eV), *m/z* (rel. int.) 152 (aglycone, 17.1), 121 (aglycone-OCH_3, 100), 120(51.6), 92(36.3), 73(26.3), 60(17.4), 43(10.2); MS (FAB, glycerol), *m/z* 485 $[M+K]^+$, 469 $[M+Na]^+$, 447 $[M+H]^+$, 315 $[M-xyl+H]^+$, 153 $[aglycone+H]^+$; ^{1}H-NMR (300MHz, DMSO-d_6) δ: 3.81 (3H, s, OCH_3), 4.21(1H, d, *J*=7.3Hz, H-1″), 7.09 (1H, t, *J*=7.6Hz, H-5), 7.36 (1H, d, *J*=7.6Hz, H-3), 7.52 (1H, t, *J*=7.6Hz, 1.6Hz, H-4), 7.63 (1H, dd, *J*=7.6Hz, 1.6Hz, H-6);



Monotropitin (1)

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6+D_2O) δ: 4.91 (1H, d, *J*=7.1Hz, H-1′); ^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ : 51.8 (OCH_3), 65.5 (C-5″), 68.6 (C-6′), 69.5 (C-4″), 69.6 (C-4′), 73.3 (C-2′), 73.3 (C-2″), 76.0 (C-5′), 76.3 (C-3′), 76.4 (C-3″), 101.1 (C-1′), 103.8 (C-1″), 116.7 (C-3), 121.1 (C-1), 121.5 (C-5), 130.1 (C-6), 133.5 (C-4), 158.1 (C-2), 166.3 (C-7).

Monotropitin (1)의 산 가수분해—Monotropitin 30 mg을 3% H_2SO_4-H_2O(10 ml)와 benzene (5 ml)의 혼액에서 2시간 동안 환류냉각장치를 사용하여 수욕상에서 가수분해하였다. 반응액을 benzene으로 추출하고 농축하여, 황색의 액체상태 aglycone을 5.6 mg 얻었다. IR, ν_{max}^{KBr} 3200, 1740, 1680, 1620, 1590, 1300, 1200cm^{-1}; MS (70 eV), *m/z* (rel. int.) 152 (M^+, 65.0), 121 (32.5), 120 (100), 92 (30.0), 73 (18.8), 44 (36.3), 39 (11.3); ^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ: 3.94 (3H, s, H-8), 6.86 (1H, t, *J*=7.6Hz, H-5), 6.96 (1H, d, *J*=7.6Hz, H-3), 7.45 (1H, t, *J*=7.6Hz, 1.6Hz, H-4), 7.82 (1H, dd, *J*=7.6Hz, 1.6Hz, H-6), 10.47 (1H, s, OH). 수층은 $Ba(OH)_2$ 포화용액으로 중화하고, 여액을 농축하여 cellulose plate에서 전개용매 MeOH : NH_4OH : $CHCl_3$: $(CH_3)_2CO$ (5 : 3 : 2 : 2)로 표준품과 같이 전개시킨 결과, D-glucose (Rf 0.39)와 D-xylose (Rf 0.53)임을 확인하였다.

(+)-Catechin (2)의 분리—n-BuOH의 4번 분획을 $CHCl_3$: MeOH (8 : 1)로부터 $CHCl_3$: MeOH(1 : 1)까지의 전개 용매를 사용하는 silica gel vacuum liquid 크로마토그래피와 MeOH을 전개 용매로 하는 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 반복 실시하여 생성된 침전물을 H_2O : HOAc(1 : 1)의 용매로 재결정하여 무색의 침상결정 240 mg을 얻었다. 이 물질은 1% $FeCl_3$에 양성(청색)이었다. mp 174~176°; $[\alpha]_D^{23}$ +4.5° (*c*, 0.1 in MeOH); IR, ν_{max}^{KBr} 3420, 1630, 1620, 1525 cm^{-1}; UV, λ_{max} (EtOH) 210 (log ε 3.02), 278(3.02) nm; MS (70eV), *m/z* (rel. int.) 290 (M^+, 17.4), 152 (39.4), 139 (RDA fragment, 100), 123(41.3); ^{1}H-NMR (80MHz, CD_3OD)

δ : 2.33~3.01 (2H, m, H-4_{eq} and H-4_{ax}), 3.97 (1H, m, H-3), 4.57 (1H, d, J=7.7Hz, H-2), 5.86 (1H, d, J=2.2Hz, H-6), 5.92 (1H, d, J=2.2Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-2′), 6.79 (2H, d, J=7.2Hz, H-5′, H-6′); ^{13}C-NMR (20MHz, CD_3OD) δ: 28.2 (C-4), 68.7 (C-3), 82.6 (C-2), 95.6 (C-9), 96.4 (C-7), 100.9 (C-5), 156.9 (C-10), 157.4 (C-6), 157.5 (C-8).

β-Sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside (3)의 분리—$CHCl_3$분획을 $CHCl_3$: MeOH(70 : 1)로부터 $CHCl_3$: MeOH(1 : 1)까지 극성을 증가시키면서 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 5개 분획으로 나누고, 이 중 4번 분획 3.1 g에 대해 재차 $CHCl_3$: MeOH (15 : 1)로부터 $CHCl_3$: MeOH(3 : 1)까지의 전개용매로 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 생성된 물질을 acetone : MeOH (1 : 1) 용매로 정제하여 백색 분말상의 물질 470 mg을 얻었다. 이 화합물은 Liebermann-Burchard test에 양성(녹색), Molisch test에 양성(적색)을 나타내었다. mp 288~290° (decomp.); $[\alpha]_D^{23}$ −24.3° (c, 0.1 in pyridine); IR, ν_{max}^{KBr} 3420, 1640, 1110, 1080, 1020, 840, 800cm^{-1}; MS (30eV), m/z (rel. int.) 414 (aglycone, 13.8), 396 (aglycone $-H_2O$, 100), 275(22.6), 255(47.1), 229(13.8), 213(41.6), 120(30.7), 57(67.3); ^{1}H-NMR (80 MHz, pyridine-d_5) δ : 0.69 (3H, s, CH_3-18), 1.03 (3H, s, CH_3-19), 5.02 (1H, d, J=7.0Hz, H-1′), 5.38 (1H, br. d, H-6); ^{13}C-NMR (20 MHz, pyridine-d_5) δ : 12.3 (C-18), 12.4 (C-29), 19.3 (C-21), 19.5 (C-26), 19.7 (C-19), 20.2 (C-27), 21.6 (C-11), 23.7 (C-28), 24.8 (C-15), 26.8 (C-23), 28.8 (C-16), 29.8 (C-25), 30.5(C-2), 32.4(C-8), 32.5 (C-7), 34.5 (C-22), 36.6 (C-20), 37.2 (C-10), 37.8 (C-1), 39.6 (C-4), 40.3 (C-12), 42.8 (C-13), 46.4 (C-24), 50.7 (C-9), 56.9 (C-17), 57.2 (C-14), 60.3 (C-6′), 71.9 (C-4′), 75.4 (C-2′), 78.4 (C-3), 78.6 (C-3′), 78.6 (C-5′), 102.8 (C-1′), 122.1 (C-6), 141.3(C-5).

β-Sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside (3)의 산가수분해—β-Sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside 30 mg을 HCl-H_2O (5ml)에 녹이고 환류냉각장치를 사용하여 4시간 동안 수욕상에서 가수분해하였다. 반응액을 Et_2O로 추출하여, 물로 세척한 후 농축하고, MeOH에서 재결정하여 백색 침상결정인 aglycone 16.5 mg을 얻었다. mp 135~136°; $[\alpha]_D^{23}$ −32.3° (c, 0.1 in $CHCl_3$); IR, ν_{max}^{KBr} 3420, 1640, 840, 800 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (80MHz, $CDCl_3$) δ: 0.69 (3H, s, CH_3-18), 1.02 (3H, s, CH_3-19), 3.49 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, br. d, H-6); 수층은 $Ba(OH)_2$ 포화용액으로 중화하고 여액을 농축하여 cellulose plate에 MeOH : NH_4OH : $CHCl_3$: $(CH_3)_2CO$ (5 : 3 : 2 : 2)로 전개시킨 결과 D-glucose (Rf 0.39)임을 확인하였다.

실험 결과 및 고찰

Compound 1은 Molisch test에 양성으로 구조 내에 당을 포함하는 것을 예상할 수 있었고, IR spectrum으로부터 3400 cm^{-1}에 OH, 1710 cm^{-1}에 carbonyl group, 1610, 1490 cm^{-1}에 aromatic C=C double bond, 1100~1000 cm^{-1}에 C-O-C로 추정되는 흡수 band를 관찰할 수 있었다. positive FAB MS spectrum에서는 m/z 447에서 $(M+H)^+$ peak, m/z 315에서 D-xylose가 이탈된 peak, m/z 153에서 D-xylose와 D-glucose가 이탈되어 생성된 aglycone peak 등으로부터 구성 당의 결합 순서를 알 수 있었다. ^{1}H-NMR data에서는 δ 7.09, 7.36, 7.52, 7.63의 각각 integral 1H에 상당하는 peak의 splitting pattern으로보아, 이 물질은 1,2-disubstituted benzene ring을 기본 골격으로 하고 있는 물질이며, δ 4.91과 δ 4.21의 당의 anomeric proton들은 각각 J=7.1Hz, 7.3Hz로서, 2개의 당이 aglycone에 β-결합하고 있음을 예상할 수 있었다.[10] 이 물질의 산 가수분해를 통하여, aglycone은 ^{1}H-NMR, IR, MS, 표품과의 co-tlc 등으로 methyl salicylate임을, 당부는 표품과의 co-tlc로 D-glucose와 D-xylose임을 확인하였다. compound 1의 ^{13}C-NMR data를 aglycone인 methyl salicylate[11]와 비교해볼 때, C-2가 δ 4.3 ppm upfield shift하고, C-1이 δ 7.7 ppm

downfield shift하는 것으로 보아, 2번 탄소의 OH에 D-glucose가 결합되어 있음을 예상할 수 있었고, 또한, D-xylose가 결합되어 있지 않은 형태의 model compound인 virgaureoside A의 chemical shift[12]와 비교해 볼 때, C-6′이 6.1 ppm downfield에 존재하고, C-5′은 3.1 ppm upfield에 존재하며, xylose C-1″이 δ 103.8에 나타나는 glycosidation shift를 한 것으로 보아, 당부 구조는 D-glucose의 6번 위치에 D-xylose가 결합되어 있는 6-O-β-D-xylopyranosyl-D-glucopyranoside, 즉, primeverose임을 알 수 있었다. 따라서, compound 1은 methyl salicylate-2-glucoxyloside, 즉, monotropitin으로 그 구조를 결정하였다.

Compound 2는 1% $FeCl_3$에 양성으로 phenolic compound임을 알 수 있었고, IR spectrum에서는 3420 cm^{-1}에서 OH, 1630, 1620, 1525 cm^{-1}에서 aromatic C=C double bond로 추정되는 흡수 band를 볼 수 있었으며, 1820~1660 cm^{-1}에서 carbonyl group에 해당하는 흡수 band는 나타나지 않았다. MS spectrum에서는 m/z 290에서 molecular ion peak를 볼 수 있었고, m/z 139에서 retro-Diels-Alder fragmentation peak인 *ortho*-hydroxybenzyl cation을 관찰할 수 있었다.[13] ^{1}H-NMR data에서 δ 5.92, 5.86의 *meta*-coupled doublets (J=2.2Hz)는 A ring의 H-8과 H-6을 나타내며, 이로부터 C-5와 C-7에 치환체가 존재함을 알 수 있었고, δ 4.57의 doublet (J=7.7Hz)는 C ring의 H-2를 나타내며, 이로부터 C-2에 double bond가 존재하지 않으며, H-2, H-3이 *trans* orientation을 가진다는 것을 예상할 수 있었으며, δ 3.97, δ 2.33~3.01에서 H-3, H-4가 multiplet로 나타나는 것으로 보아, 이 물질은 flavan-3-ol 계통임을 확인할 수 있었다.[14] ^{13}C-NMR data에서, carbonyl group의 부재를 확인하였으며, C-3의 chemical shift δ 68.7은 C-4의 δ 28.2보다 40.5 ppm downfield에 존재하는데, 이는 C-3에 hydroxyl group의 존재를 시사해준다. 이상의 기기분석 결과로부터, 이 물질은 (+)-catechin으로 추정하였으며, 문헌상의 ^{13}C-NMR data와 잘 일치하였다.[15]

Compound 3은 Molisch test에 양성, Liebermann-Burchard test에 양성으로 sterol계 glycoside임을 예상할 수 있었으며, IR spectrum에서는 3420cm^{-1}에 OH, 1640 cm^{-1}에 endocyclic C=C double bond로 추정되는 흡수 band로 볼 수 있었다. MS spectrum에서는 aglycone의 분자 ion peak인 m/z 414, side chain이 떨어져 나간 m/z 255, retro-Diels-Alder fragmentation에 의한 m/z 120, 3,5-dienyl system의 개열에 의한 m/z 275 peak 등 Δ^5-sterol에 특징적인 peak들을 관찰할 수 있었다.[16] ^{1}H-NMR에서는 δ 5.02 (d, J=7.0Hz)에서 당의 anomeric proton을 볼 수 있었고, δ 0.69와 δ 1.03에서 angular methyl proton들을 관찰할 수 있었다. 이 화합물의 가수분해를 통하여 표품과의 co-tlc로 당부는 D-glucose임을, aglycone은 β-sitosterol임을 확인하였다. ^{13}C-NMR data에서는, aglycone인 β-sitosterol의 chemical shift[17]에 비해 C-3이 6.7 ppm downfield shift, C-2와 C-4가 각각 1.1 ppm, 2.7 ppm upfield shift하여 나타났는데, 이것은 전형적인 glycosidation shift의 결과로서, 3번 탄소의 OH기에 glucose가 결합되어 있음을 알 수 있었다.[18,19] 이상의 기기분석 결과로부터, 이 compound는 β-sitosteryl-3-O-β-glucopyranoside로 동정하였다.

감사의 말씀—본 연구는 서울대학교 약학대학 교육연구재단의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드리는 바이다.

〈1992년 7월 18일 접수 : 7월 22일 수리〉

문 헌

1. 이창복 : 대한식물도감, 향문사, 서울, p. 444 (1989).
2. 김기중, 정영호 : 식물학회지 **29**, 19 (1986).
3. Tayler, N., *Plant drugs that changed the world*, Dodd, Mead & Company, New York, p. 292 (1965).
4. Genig, A.Ya., Ladnaya, L.Ya.: *Farm. Zh. (Kiev)* **1**, 50 (1980); *Chem. Abstr.* **93**, 22580 (1980).
5. Barnaulov, O.D., Kumkov, A.V., Khalikova, N.A., Kozhina, I.S. and Shukhobodskii, B.A.: *Restit. Resur.* **13**, 661 (1977); *Chem. Abstr.* **88**, 19061 (1978).
6. Thieme, H.: *Pharmazie* **20**, 113 (1965).

7. Syuzeva, Z.F. and Novikova, N.N.: *Nauch. Tr., Perm. Farm. Inst.* 5, 22 (1973); *Chem. Abstr.* **81**, 74942 (1974).
8. Hörhammer, L., Hänsel, R. and Endres, W.: *Arch. Pharm.* **289**, 133 (1956).
9. Genig, A.Ya., Ladnaya, L.Ya. and Kalashnikov, I.D.: *Master. S'ezda Farm. B. SSS.* **3rd**, 162 (1977); *Chem. Abstr.* 92, 124876 (1980).
10. Bock, K. and Thøgersen, H., *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, ed. by G.A. Webb, Vol. 13, Academic Press, London, p. 1 (1982).
11. Scott, K.N.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8564 (1972).
12. Shimomura, H. Sashida, Y. and Yoshinari, K.: *Phytochemistry* 28, 1499 (1989).
13. Tschesche, R., Braun, T.M. and v. Sassen, W.: *Phytochemistry* **19**, 1825 (1980).
14. Miromoto, S., Nonaka, G.I., Nishioka, I., Ezaki, N. and Takizawa, N.: *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 2281 (1985).
15. Kim, J. and Kinghorn, A.D.: *Tetrahedron Lett.* **28**, 3655 (1987).
16. Partridge, L.G. and Djerassi, C.: *J. Org. Chem.* **42**, 2799 (1977).
17. Wright, J.L.C., McInnes, A.G., Shimizu, S., Smith, D.G., Walter, J.A., Idler, D. and Khalil, W.: *Can. J. Chem.* **56**, 1898 (1978).
18. Tori, K., Seo, S., Yoshimura, Y., Arita, H. and Tomita, Y.: *Tetrahedron Lett.* 179 (1977).
19. Seo, S., Tomita, Y., Tori, K. and Yoshimura, Y.: *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 3331 (1978).