

참느릅나무의 성분에 관한 연구

문영희 · 임기룡
조선대학교 약학대학

Studies on the Constituents of *Ulmus parvifolia*

Young Hee Moon and Gi Ryong Rim
College of Pharmacy, Chosun University, Kwang-ju 501-759, Korea

Abstract—The bark of *Ulmus parvifolia* Jacq. (Ulmaceae) has been used for the treatment of gonorrhea, edema, scabies and eczema marginatum. Previous investigations conducted with the heartwood and leaves have demonstrated it to contain sesquiterpenes as well as fat acids from the heartwood and flavonol glycosides from leaves. However, no phytochemical work has been done on the bark parts of this plant. Investigation of the phytochemical constituents in the barks of *U. parvifolia* has resulted in the isolation of sterols, sterol glucoside and a catechin glycoside, (+)-catechin 7-O- α -L-rhamnopyranoside, all of which were isolated for the first time from this plant. Sterols were consisted of the three components, β -sitosterol, stigmasterol and campesterol in a ratio of 92.1:4.1:3.8, and sterol glucoside was identified as β -sitosterol 3-O- β -D-glucoside. The structure of the catechin 7-O- α -L-rhamnoside was established primarily by analysis of ¹H- and COSY-45 NMR, HMQC and HMBC and EI mass spectra of the heptaacetate. Especially, HMBC spectrum provides effective way for the determination of the point of attachment of the rhamnosyl group to catechin moiety.

Keywords—*Ulmus parvifolia* · Ulmaceae · sterols · sterol glucoside · (+)-catechin-7-O- α -L-rhamnopyranoside

참느릅나무(*Ulmus parvifolia* Jacq.)는 느릅나무과 Ulmaceae에 속하는 낙엽활엽 큰키나무로 잎은 두껍고 장타원형 또는 난형으로 밑은 거의 멩뚱하고 좌우가 같지 않으며 단거치가 있고 양면에 털이 없다. 꽃은 9월에 황갈색으로 피며 과실은 시과로서 길이 8~11 mm이고 광타원형이며 10월에 익는다. 수직적 표고로는 50~1100 m, 수평적으로는 제주도, 전남·북, 경남·북, 충청도 등지의 산기슭 및 하천유역에 난다.¹⁻³⁾

한방(韓方)에서는 참느릅나무 등의 껍질을 유백피(楡白皮)라 하여 대소변불통(大小便不通), 소종(消腫), 임질(淋疾), 개선(疥癬), 완선(頑癬), 두창(頭瘡) 등에 사용되고 있다. 그리고 우

리나라 민간에서는 줄기 껍질의 수전액(水煎液)을 피부병, 특히 개선(疥癬), 완선(頑癬) 등의 세정제로 널리 사용하기도 한다.⁴⁻⁶⁾

*Ulmus*속 식물의 성분 연구에 관해서는 Doskotch 등⁷⁾이 *U. americana*의 수피로부터 (+)-catechin 7-O- β -D-xylopyranoside를 분리 보고 하였으며, 손 등⁸⁾은 당느릅나무 근피에서 (+)-catechin, (+)-catechin 5-O- β -D-apiofuranoside를 분리 보고하였으며, Lindgren 등⁹⁾은 *U. glabra*의 목부에서 3-hydroxy-8-isopropyl-5-methyl-2-naphthaldehyde와 이의 7-methoxy 및 5,6,7,8-tetrahydro 유도체를 분리 보고하였으며, Chen 등¹⁰⁾은 참느릅나무의 목재에서 sesquiter-

pene계인 manosone C, G, 7-hydroxy cadalenal 및 3-methoxy-7-hydroxy-cadalenal을 보고한 바 있으며 이 외에도 Tsuda¹¹⁾ 등이 지방산을 보고한 바 있다. 김 등¹²⁾은 참느릅나무의 잎에서 iso-quercitrin, rutin을 보고 하였으며, 참느릅나무의 수피의 성분 연구에 대해서는 아직 보고된 바 없으므로 이에 대한 성분 연구를 하여 sterols 및 sterol glucoside, catechin rhamnoside를 분리 그 화학구조를 규명하였으므로 이를 보고하고자 한다.

실 험

식물재료 - 1992년 9월 경상도 지리산에서 참느릅나무의 코르크층을 제거한 수피를 채취하여 음건 세절한 후 사용하였다.

시약 - Column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(230~400 mesh)을 사용하였으며, TLC용으로는 Kieselgel 60 F₂₅₄ precoated plate를, 기타 시약은 일급 시약을 사용하였다.

기기 - 융점 측정기: Mitamura-Riken micromelting point apparatus(미보정), UV: Giford 2600 spectrophotometer, IR: Jasco FT/IR-5300 spectrometer, NMR: Varian Unity 500(¹H: 500 MHz, ¹³C:125 MHz) 및 Bruker AM-300, (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.5 MHz) spectrometer, GC: Hewlett Packard 5840A, MS: Hewlett Packard 5985B GC/MS system.

추출 및 분리 - 음건 세절한 참느릅나무 수피 2.0 kg을 환류 냉각장치를 이용하여 MeOH을 가해 6시간씩 3회 수욕상에서 가열 추출한 후 여액을 감압하에서 용매를 제거하여 MeOH 엑스 225 g을 얻었다. 이 엑스를 증류수로 현탁시키고 등용적의 EtOAc로 3회 분획한 후 용매를 제거하여 EtOAc 엑스 14.0 g을 얻어 silica gel column에 가해서 CHCl₃:MeOH(9:1→1:1)로 gradient elution 시킨 후 CHCl₃:MeOH(4:1)를 전개용매로 TLC를 실시하여 같은 chromatogram을 나타내는 것끼리 합하여 8개의 소분획을 얻었다. 이들 소분획 2 및 8을 다시 silica gel column chromatography를 반복 실시하여 화합물 A, B 및 C를 얻어 재결정하였다.

Compound A(Sterol) - Ether로 재결정하여 백색 무정형분말을 얻었으며 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내었다.

mp 123~125°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3422(OH), 1638(C=C double bond), 840(trisubstituted double bond)cm⁻¹; ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ : 0.683(3H, s, 18-CH₃), 1.010(3H, s, 19-CH₃), 0.935(3H, d, *J*=6.5Hz, 21-CH₃), 0.838(3H, d, *J*=6.4Hz, 26-CH₃), 0.817(3H, d, *J*=6.2Hz, 27-CH₃), 0.849(3H, t, *J*=7.4Hz, 29-CH₃), 3.514(1H, m, H-3), 5.349(1H, br.d, *J*=5.1Hz, H-6); MS, *m/z*(rel. int., %) 414[M]⁺(100), 412(6.5), 400(12.3), 399[M-CH₃]⁺(27.1), 397[412-CH₃]⁺(12.7), 396[M-H₂O]⁺(37.5), 329[M-85]⁺(16.9), 303[M-111]⁺(26.7), 381[M-(CH₃+H₂O)]⁺(18.9), 273[M-SC]⁺(30.2), 255[M-(SC+H₂O)]⁺(37.2), 231[M-(SC+C₃H₆)]⁺(25.3), 213[M-(SC+C₃H₆+H₂O)]⁺(42.5), (SC=side chain).

Compound A의 GC - GC 조건: OV-1 capillary column(25 m), temp. 1: 240°C, time 1: 2 min, temp. 2: 280°C, time 2: 10 min, rate: 5°C/min, carrier gas: He gas(12 ml/min).

Rt: 13.6 min(β -sitosterol) 92.1%, 12.4 min(stigmasterol) 4.1%, 12.0 min(campesterol) 3.8%

Compound B(Sterol glucoside) - Acetone으로 재결정하여 백색 무정형분말을 얻었으며 Liebermann-Burchard 반응 및 Molisch 반응에 양성을 나타내었다.

mp 303~305°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3422(OH), 1638(C=C), 1000~1100(glycosidic C-O)cm⁻¹; ¹H-NMR(300 MHz, pyridine-d₅) δ : 0.669(3H, s, 18-CH₃), 0.945(3H, s, 19-CH₃), 0.993(3H, d, *J*=6.1Hz, 21-CH₃), 0.886(3H, d, *J*=6.8Hz, 26-CH₃), 0.865(3H, d, *J*=5.9Hz, 27-CH₃), 0.899(3H, t, *J*=7.3Hz 29-CH₃), 3.952(1H, m, H-3), 5.357(1H, brs, H-6), 5.034(1H, d, *J*=7.6Hz, Glc H-1); ¹³C-NMR(75.5 MHz, pyridine-d₅) δ : 37.58(C-1), 30.33(C-2), 78.24(C-3), 39.44(C-4), 141.03(C-5), 121.95(C-6), 32.24(C-7), 32.16(C-8), 50.45(C-9), 37.01(C-10), 21.36(C-11), 40.05(C-12), 42.58(C-13), 56.92(C-14), 24.57(C-15),

28.58(C-16), 56.37(C-17), 12.04(C-18), 19.30(C-19), 36.45(C-20), 19.08(C-21), 34.31(C-22), 26.58(C-23), 46.17(C-24), 29.61(C-25), 19.48(C-26), 20.01(C-27), 23.50(C-28), 12.22(C-29), 102.68(C-1'), 75.40(C-2'), 78.48(C-3'), 71.85(C-4'), 78.67(C-5'), 62.97(C-6').

Compound B의 가수분해 - Compound B를 5% HCl-60% dioxane 용액으로 3시간 수욕상에서 가열하여 가수분해시킨 후 반응액을 반으로 감압농축시켰다. 반응액에 빙수를 가해 석출되는 침전을 여과한 후 수층은 Ag_2CO_3 로 중화시켜 TLC를 실시하여 D-glucose를 확인하였다(전개용매: $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=520:280:80$). 침전은 건조 후 MeOH로 재결정하여 백색 분말을 얻었으며 compound A와 직접적으로 대조 실험하여 이를 확인하였다.

Compound C(catechin rhamnoside) - MeOH로 재결정하여 적갈색 무정형분말을 얻었으며 Molisch 반응에 양성을 나타내었다.

mp 165~170°C; $[\alpha]_D^{20} -84^\circ$ (c=0.1, pyridine); UV, λ_{max} (log ϵ) 220(5.45), 281(4.78) nm; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400(OH), 1624, 1518, 1443(aromatic C=C), 1107, 1046(C-O) cm^{-1} ; MS, m/z (rel. int., %) 290[M-Rha] $^+$ (12.4), 272[M-Rha-H $_2$ O] $^+$ (2.2), 152[γ DA fragment with B ring] $^+$ (40.7), 139[A ring+H] in genin part] $^+$ (100), 123[152-CHO] $^+$ (49.0); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.55(1H, d, $J=7.1\text{Hz}$, H-2), 3.87(1H, m, H-3), 2.41(1H, dd, $J=7.7, 16.2\text{Hz}$, H-4), 2.67(1H, dd, $J=5.1, 16.2\text{Hz}$, H-4), 5.90(1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, H-6), 6.09(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-8), 6.59~6.73(3H, m, H-2', H-5', H-6'), 5.33(1H, d, $J=3.7$, H-1''), 3.39~4.02(4H, m, Rha-H), 1.12(3H, d, $J=6.1$, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.97(C-2), 65.98(C-3), 27.47(C-4), 155.20(C-5), 95.76(C-6), 156.22(C-7), 94.88(C-8), 156.17(C-9), 101.70(C-10), 130.39(C-1'), 114.36(C-2'), 144.79(C-3'), 144.79(C-4'), 115.07(C-5'), 118.17(C-6'), 102.22(C-1''), 70.41(C-2''), 70.18(C-3''), 71.79(C-4''), 69.33(C-5''), 17.86(C-6'').

Compound C의 가수분해 - Compound C를 5% HCl-60% dioxane 용액으로 1시간 수욕상

에서 가열하여 감압농축한 후 빙수에 가해 석출되는 침전을 여과하였다. 수층을 Ag_2CO_3 로 중화시켜 TLC를 실시하여(전개용매: $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=520:280:80$) L-rhamnose를 확인하였다.

Acetylation of compound C - Compound C(48 mg)에 pyridine 1 ml을 가한 후 무수초산 1 ml 가하여 실온에서 일야 방치하였다. 반응액을 빙수에 가하여 석출되는 침전을 여과한 후 건조하여 silica gel column에 걸고 hexane-EtOAc으로 gradient elution하여 acetate를 얻었다. MeOH로 재결정하여 백색 무정형분말을 얻었다.

$[\alpha]_D^{20} -16.7^\circ$ (c=0.12, CHCl_3); IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1752(acetate), 1628, 1593(aromatic C=C), 1217(acetate), 1043(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.998(3H, s, OAc), 2.022(3H, s, OAc), 2.057(3H, s, OAc), 2.182(3H, s, OAc), 2.275(3H, s, OAc), 2.281(6H, s, 2 \times OAc), 5.137(1H, d, $J=6.4\text{Hz}$, H-2), 5.242(1H, br.dd, $J=6.1, 5.3\text{Hz}$, H-3), 2.613(1H, dd, $J=6.4, 16.5\text{Hz}$, H-4), 2.820(1H, dd, $J=5.0, 16.5\text{Hz}$, H-4), 6.514(1H, d, $J=2.2$, H-6), 6.653(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-8), 7.168(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2'), 7.192(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$, H-5'), 7.248(1H, dd, $J=2.2, 8.4\text{Hz}$, H-6'), 5.418(1H, d, $J=1.7\text{Hz}$, Rha H-1''), 5.395(1H, br.t, $J=1.7\text{Hz}$, H-2''), 5.460(1H, dd, $J=3.4, 10.1\text{Hz}$, H-3''), 5.139(1H, t, $J=10.1\text{Hz}$, H-4''), 3.993(1H, m, H-5''), 1.220(3H, d, $J=6.1\text{Hz}$, Rha- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table I 참조; MS, m/z (rel. int., %) 730[M] $^+$ (0.4), 670[M-HOAc] $^+$ (1.7), 610[M-2HOAc] $^+$ (0.3), 550[M-3HOAc] $^+$ (0.6), 458[genin part] $^+$ (1.1), 416[458- $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (0.6), 398[458-HOAc] $^+$ (42.4), 374[458-2 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (1.5), 356[458-(HOAc+ $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$)] $^+$ (8.8), 332[458-3 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (0.3), 314[458-(HOAc+2 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$)] $^+$ (4.9), 273[Rha(Ac) $_3$] $^+$ (62.9), 272[458-(HOAc+3 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$)] $^+$ (19.8), 236[B ring] $^+$ (1.1), 213[273-HOAc] $^+$ (18.5), 194[236- $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (6.7), 181[A ring] $^+$ (3.7), 153[273-2HOAc] $^+$ (100.0), 152[236-2 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (13.1), 139[181- $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] $^+$ (26.7), 111[273-(2HOAc+ $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$)] $^+$ (22.9).

결과 및 고찰

Compound A 및 B는 정색반응, 분광학적 데이터 및 물리화학적 데이터를 종합하여 식물에 흔히 존재하는 sterol 및 stanol glucoside임을 알았다. Compound A를 GC를 실시한 결과 주성분은 β -sitosterol(92%)이며 stigmasterol 및 campesterol이 각각 4%씩 함유되어 있음을 알았으며 compound B는 이 sterol의 3-O-glucoside임을 알았다.

Compound C는 융점이 165~170°이며 Molisch 반응 양성을 나타내었으며, 그의 IR spectrum은 3400 cm^{-1} 에서 OH, 1624, 1518, 1443 cm^{-1} 에서 aromatic C=C band, 1107, 1046 cm^{-1} 에서 C-O band들이 나타났다. UV spectrum은 220 및 281 nm에서 극대 peak를 나타내었으므로 이 화합물을 phenolic glycoside로 추정할 수 있었다. 이 화합물을 가수분해하여 당은 L-rhamnose로 확인하였으나 aglycone은 순수하게 얻을 수가 없었다.

그러나 이 화합물의 EI mass spectrum을 보면 high mass region에서 나타나는 fragment ion은 m/z 290에서 나타나며 m/z 139에서 base peak를 나타내었다. 이들 fragment ion 외에 m/z 272, 152, 123, 및 110 등에서도 ion peak가 나타나고 있으므로 이 화합물의 aglycone은 catechin류로 추정되었다.¹³⁾ 이와 같은 추정은 이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum 및 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY-45 spectrum으로 더욱 확실히 증명할 수 있었다. 즉 δ 2.41 및 2.67 ppm에서 나타나는 2개의 doublets of doublet는 각각 1H에 해당하며 이들 proton은 δ 3.87 ppm에서 나타나는 multiplet과 강하게 correlation 함을 알 수 있고 이 multiplet는 다시 δ 4.55 ppm에서 나타나는 doublet($J=7.1$ Hz)와 correlation하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 proton signal의 연계 및 coupling pattern은 catechin류의 전형적인 pattern임을 확인할 수 있으며 각각 H-4, H-3 및 H-2로 assignment 할 수 있었다. 또한 H-2의 coupling constant가 7.1 Hz로 나타나는 것으로 보아 C-2 및 C-3에 결합된 수소는 서로 trans로 결합되어 있음을 알

수 있으므로 epicatechin류 보다는 catechin류로 결정할 수 있었으며¹⁴⁾ 이와 같은 결과는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 δ 80.97 ppm에서 C-2의 carbon signal이 나타나는 것으로 이를 확정할 수 있었다. 이 화합물을 상법에 따라 acetylation 시키면 백색 무정형의 acetate를 얻을 수 있었다. Compound C acetate의 IR spectrum을 보면, 1752 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} 에서 acetate band, 1628, 1593 cm^{-1} 에서 aromatic C=C band, 1043 cm^{-1} 에서 C-O band가 나타났다.

이 compound C acetate의 EI mass spectrum은 m/z 730에서 분자이온 peak가 나타나며 이 이온에서 peracetyl rhamnosyl cation이 탈리되어 genin의 부분에 해당하는 fragment ion이 m/z 458에서 나타나고 peracetyl rhamnosyl cation이 m/z 273에서 나타났다. 따라서 이 화합물에는 1 mole의 rhamnose가 결합되어 있음을 알 수 있었다. 또한 genin part에서 1 mole의 HOAc가 떨어져서 m/z 398에서 강한 ion peak가 나타나고 이 m/z 398 ion에서 3 mole의 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ (ketene)이 떨어져서 m/z 272에서 ion peak가 나타나는 것 등으로 보아 rhamnose는 C-3의 OH 보다는 phenolic OH와 glycoside 결합하고 있음을 추정할 수 있었다.

이들 fragment ion 외에도 retro Diels-Alder 분해에 의한 B-ring에 해당하는 fragment ion이 m/z 236에서 나타나고 rhamnose 부분이 떨어진 A-ring 부분이 m/z 181에서 나타나는 것으로 보아 rhamnose는 A-ring의 OH와 glycoside 결합하고 있음을 알 수 있었다.

한편 compound C acetate의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 δ 1.998, 2.022, 2.057 및 2.182 ppm에서 4개의 aliphatic acetate에 해당하는 singlet signal들이 나타났으며 2.275와 2.281($\times 2$) ppm에서 3개의 aromatic acetate에 해당하는 signal들이 singlet로 나타났으므로 rhamnose는 C-3의 OH에 결합되어 있지 않음을 확정할 수 있었다.^{15,16)} 이들 signal 이외에도 H-4 proton이 δ 2.613 및 2.820 ppm에서 각각 $J=6.4$ Hz, 16.5 Hz와 $J=5.0$ Hz, 16.5 Hz의 doublets of doublet로 나타났으며 H-2 proton이 5.137 ppm에서 $J=6.4$ Hz의 doublet로 나타났다. 또한 H-3 proton은

Table 1. ^{13}C -NMR spectrum chemical shift values of catechin acetate²⁰⁾ and compound C acetate

Carbon No.	(+)-Catechin acetate ^{8,20)}		Compound C acetate
2	77.6 ⁸⁾	77.8 ²⁰⁾	77.80
3	68.2	68.4	68.36
4	23.9	24.0	23.68
5	149.4	149.8	149.76
6	108.7	108.8	104.00
7	154.3	150.0	155.78
8	107.6	107.7	102.04
9	149.8	154.5	154.60
10	110.1	110.2	106.85
1'	136.1	136.2	136.22
2'	123.6	121.8	121.69
3'	142.1	142.2	141.99
4'	142.0	142.2	141.99
5'	124.3	123.7	123.62
6'	121.7	124.4	124.32
Rha-1"			95.80
2"			69.48
3"			68.76
4"			70.82
5"			67.24
6"			17.41

Compound C acetate

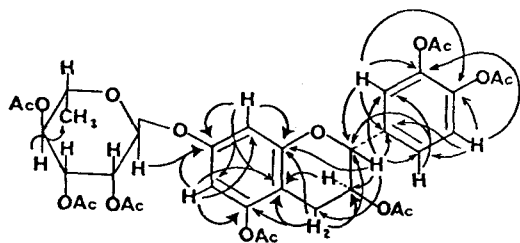
CH_3CO : 20.61, 20.62, 20.71, 20.74, 20.77, 20.85, 20.95.

CH_3CO : 168.02(2C=O), 168.57, 169.95, 169.97(2C=O), 170.12.

Catechin acetate²⁰⁾

CH_3CO : 21.0, 20.8, 20.6, 20.5, 20.5.

CH_3CO : 170.0, 168.8, 168.2, 167.9, 167.9.

**Scheme 1.** Long-range ^1H - ^{13}C correlation in the HMBC spectrum of compound C acetate

5.242 ppm에서 broad doublets of doublet($J=6.1, 5.3$ Hz)로 나타났다. 또한 H-6 proton은 6.514 ppm에서, H-8 proton은 6.653 ppm에서 각각 $J=2.2$ Hz의 doublet로 나타났으며 H-2' proton은 7.168 ppm에서 $J=2.0$ Hz의 doublet로, H-5' proton은 7.192 ppm에서 $J=8.4$ Hz의 doublet로, H-6' proton은 7.248 ppm에서 $J=2.2$ 및 8.4 Hz의 doublets of doublet로 각각 나타나고 있음을 알았다.^{17,18)} 또한 rhamnose의 각 proton은 δ 1.220 ppm에서 $J=6.1$ Hz의 doublet로 rhamnose의 methyl signal 나타났고 rhamnose H-5'' proton은 3.993 ppm 부근에서 multiplet로 나타났다. Rhamnose H-4'' proton은 5.139 ppm에서 $J=10.1$ Hz의 triplet로 나타났으며 H-3'' proton은 5.460 ppm에서 $J=3.4$ 및 10.1 Hz의 doublets of doublet로 나타났고 H-2'' proton은 5.395 ppm에서 $J=1.7$ Hz의 broad triplet으로 나타났고 rhamnose의 anomeric proton은 5.418 ppm에서 $J=1.7$ Hz의 doublet으로 나타났다.^{15,19)} 이상의 결과는 이 화합물의 ^1H - ^1H COSY-45 spectrum을 통하여 확실히 증명할 수 있었으며 total correlation spectroscopy (TOCSY) spectrum에서도 이를 증명할 수 있었다. 즉 TOCSY spectrum에서는 rhamnose의 H-5''와 H-3''가, H-6''와 H-4''가 또한 H-4와 H-2가 correlation하고 있음을 보여주고 있었다. 이상의 결과로써 L-rhamnose는 catechin의 phenol 성 OH와 α 결합하고 있음을 알 수 있었다.^{15,19)}

이 compound C acetate의 ^{13}C -NMR spectrum의 chemical shift를 정확히 assignment하기 위해 이 화합물의 HMQC spectrum을 측정하였고, 이를 통하여 Table 1에서와 같이 각 탄소의 chemical shift를 정확하게 assignment할 수 있었다.

Quaternary carbon의 chemical shift와 rhamnose의 결합위치는 hetero nuclear multiple-bond connectivity(HMBC) spectrum을 통하여 결정하였다.

즉 δ 106.85 ppm에서 나타나는 signal은 H-4, H-3, H-6 및 H-8과 correlation하고 있으므로 C-10 carbon signal로 결정할 수 있었고, 154.60 ppm에서 나타나는 signal은 H-4, H-2, H-8과

correlation되어 있으므로 C-9 carbon signal로 결정하였으며, 155.78 ppm에서 나타나는 signal 들은 H-1", H-6, H-8과 correlation되어 있으므로 C-7 carbon signal로 확정할 수 있었다. 이 결과를 Scheme I에 나타내었다. 따라서 rhamnose는 catechin의 C-7 OH와 glycoside 결합하고 있음을 확정할 수 있었다.

이상의 결과로서 compound C의 화학구조로는 (+)-catechin 7-O- α -L-rhamnopyranoside로 결정하였다.

또한, 손 등⁸⁾이 보고한 (+)-catechin acetate의 carbon signal assignment 가운데 B-ring의 C-2', 5' 및 6'의 chemical shift 값은 서로 바뀌어 assignment되어 있음을 확인할 수 있었다.

Flavan 3-ol glycoside는 지금까지 많이 보고 되어 있지 않으며^{7,8,15-18,21-29)} 이들 catechin glycoside는 고등식물에서 주로 분리 보고 되었으나 Davallia²¹⁾나 Polypodium속²²⁾ 같은 양치류 식물에서도 존재함이 보고 되었다. 한편 Ulmus속 식물로 부터는 (+)-catechin 5-O- β -D-apiofuranoside⁸⁾와 (+)-catechin 7-O- β -D-xylopyranoside⁷⁾가 보고되었으며 (+)-catechin 7-O- α -L-rhamnopyranoside는 금번 처음으로 분리 되었다. 그러나 이 화합물은 1976년 *Spirea hypericifolia*¹⁶⁾로 부터 보고된 바 있다.

결 론

참느릅나무(*Ulmus parvifolia*)의 수피로부터 3종의 화합물(compound A, B, C)을 각각 단리한 후 이화학적 및 기기분석학적 자료를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Compound A는 β -sitosterol로 확인하였으며 미량의 campesterol 및 stigmasterol이 각각 약 4%의 비율로 함유되어 있음을 GC를 실시하여 확인하였다.

Compound B는 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside로, compound C는 (+)-catechin 7-O- α -L-rhamnopyranoside로 결정하였으며, 이 성분은 Ulmus속 식물로 부터는 처음으로 분리하였다.

특히 (+)-catechin 7-O- α -L-rhamnopyranoside

의 구조 결정시에는 ¹H-¹H COSY-45, TOCSY, HMQC 및 HMBC spectrum같은 현대적인 NMR technique를 이용하여 그 화학구조를 규명하였다.

(1994년 12월 20일 접수)

참고문헌

1. 이창복: 대한식물도감, 향문사, 서울, p. 280 (1985).
2. 육창수: 원색한국약용식물도감, 아카데미서적, 서울, p. 132 (1989).
3. Kim, M.Y. and Lee, S.T.: *Kor. J. Plant Tax.* **19**, 31 (1989).
4. 赤松金芳: 新訂和漢藥, 醫齒藥出版社, 東京, p. 518 (1980).
5. 허준: 동의보감, 풍년사, 서울, p. 1216 (1966).
6. 江蘇新醫學院: 中藥大辭典(第四卷), 小學館, 東京, p. 5668 (1985).
7. Doskotch, R.W., Milhail, A.A. and Chatterji, S.K.: *Phytochem.* **12**, 1153 (1973).
8. Son, B.W., Park, J.H. and Zee, O.P.: *Arch Pharm Res.* **12**, 219 (1989).
9. Lindgren, B.O. and Svahn, C.M.: *Phytochem.* **7**, 1407 (1968).
10. Chen, F.C., Lin, Y.M. and Chen, A.H.: *Phytochem.* **11**, 1190 (1972).
11. Tsuda, T., Goto, Y., Mikage, M. and Kindo, K.: *Shoyakugaku Zasshi* **45**, 270 (1991).
12. Kim, S.H., Hwang, K.T. and Park, J.C.: *Kor. J. Pharmacogn.* **23**, 229 (1992).
13. Young, H.S., Park, J.C. and Choi, J.S.: *Kor. J. Pharmacogn.* **18**, 177 (1987).
14. Foo, L.Y. and Porter, L.J.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1535 (1983).
15. Bonefeld, M., Friedrich, H. and Kolodziej, H.: *Phytochem.* **25**, 1205 (1986).
16. Chumbalov, T.K., Pashinina, L.T. and Storozhenko, N.D.: *Khim Prir. Soedin.* **158** (1976).
17. Takani, M., Nakano, M. and Takahashi, K.: *Chem. Pharm. Bull.* **25**, 3388 (1977).
18. Kashiwada, Y., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 3208 (1986).
19. Agrawal, P.K.: *Phytochem.* **31**, 3307 (1992).
20. Agrawal, P.K.: *Carbon-13 NMR of flavonoids.*

- Elsevier, Amsterdam, p. 444 (1989).
21. Hwang, T.H., Kashiwada, Y., Nonaka, G.I. and Nishioka, I.: *Phytochem.* **28**, 891 (1989).
 22. Karl, C., Muller, G. and Pedersen, P.A.: *Z. Naturforsch* **37C**, 148 (1982).
 23. Murakami, T., Wada, H., Tanaka, N., Kuraishi, T., Saiki, Y. and Chen, C.M.: *Yakugaku Zasshi* **105**, 649 (1985).
 24. Langhammer, L., Schulze, G., Gujer, R., Magnolato, D. and Horisberger, M.: *Planta Medica* **49**, 181 (1983).
 25. Nonaka, G.I., Ezaki, E., Hayashi, K. and Nishioka, I.: *Phytochem.* **22**, 1659 (1983).
 26. Ishimaru, K., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Phytochem.* **26**, 1167 (1987).
 27. Morimoto, S., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 633 (1986).
 28. Chumbalov, T.K., Pashinna, L.T. and Storozhenko, N.D.: *Khim Prir. Soedin* **103** (1976).
 29. Cui, C.B., Tezuka, Y., Kikuchi, T., Nakano, H., Tamaoki, T. and Park, J.H.: *Chem. Pharm. Bull.* **40**, 2035 (1992).