

자작나무의 Triterpenoid

韓 秉 勳 · 池 亨 浚

서울대학교 생藥研究所

Triterpenoids of *Betula latifolia* KOMAROV

Byung Hoon HAN and Hyung Joon CHI

Natural Products Research Institute, Seoul National University

Seoul, Korea

자작나무는 高山性 陽地生 喬木으로서 우리나라에는 자작나무科 (Betulaceae)에 屬하는 植物이 表 I에 表示한 바와 같이 16種이 알려져 있다.

Table I. Betulae Plants in Korea

Scientific Name	Korean Name
<i>Betula chinensis</i>	개박달나무
<i>Betula costata</i>	거계수나무
<i>Betula cyclophylla</i>	대택자작이
<i>Betula davurica</i>	물박달나무
<i>Betula ermanii</i> var. <i>acutifolia</i>	사스레나무
<i>Betula ermanii</i> var. <i>ganzuensis</i>	왕사스레나무
<i>Betula ermanii</i> var. <i>genina</i>	고채목
<i>Betula ermanii</i> var. <i>incisa</i>	가새사시나무
<i>Betula ermanii</i> var. <i>parbifolia</i>	좁고채목
<i>Betula fusenensis</i>	부전자작이
<i>Betula gmelini</i>	좁자작나무
* <i>Betula latifolia</i>	자작나무
<i>Betula latifolia</i> var. <i>mandshurica</i>	만주재작이
<i>Betula microphylla</i> var. <i>coreana</i>	백두산자작이
<i>Betula paisanensis</i>	덤불재작이
<i>Betula Schmidtii</i>	박달나무

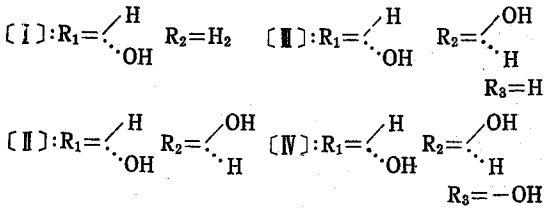
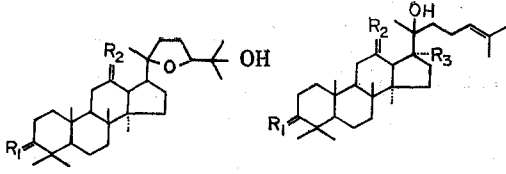
이 科에 屬하는 植物의 葉에서 分離될 수 있는 不鹼化合物 分割中에는 dammarane系 triterpene들이 含有되어 있는데 그 중의 한 成分인 betulafolienetriol [III]은

人蔘의 有效成分으로 推定되어지고 있는 dammarane系 glycoside의 genuine aglycone인 protopanaxadiol과 C₃₀-epimer 關係에 있다. 人蔘 成分의 하나인 protopanaxadiol을 山野에 自生하는 植物의 成分을 出發物質로 하여 誘導 合成할 수 있는 좋은 材料라는 點에 着眼하여 우리나라에서 쉽게 求할 수 있는 자작나무 *Betula latifolia* KOMAROV의 新鮮葉 (7月 中旬頃 採集)에서 分離된 不鹼化合物 分割에서 betulafolienetriol의 分離에 着手하였다. 그 結果, 著者等은 Liebermann-Buchard 反應 陽性인 物質 5種을 結晶으로 分離하였으며 이들의 化學構造를 밝힌 結果¹⁾ Table II에 表示된 바와 같이 compound A, C, D, E는 이미 文獻에 報告되어 있는 物質이며 compound B는 文獻 未記載의 新物質이라 推定되어 betulafolienetriol이라 命名하였으므로 그 化學構造를 밝힌 結果²⁾는 [I]과 같다.

著者들이 이成分에 關한 研究를 하기에 앞서서 FISHER와 SEILER³⁾는 *Betula alba*에서 betulafolienetriol과 betulafolienetetraol을 分離하여 selen脫水素 實驗에 이르기까지 철저히 그 化學構造를 밝힌 바 있으며, 그 후 Nagai⁴⁾等은 *Betula platyphylla* SUKATCHEV var. *japonica* HARA에서 betula-triterpene C를 分離하여 그 化學構造를 確定한 바 있는데 그들은 FISHER 등이 selen脫水素 等의 手法로 炭素骨格을 完全히 究明한 바 있는 betulafolienetriol을 出發物質로 하여 betula

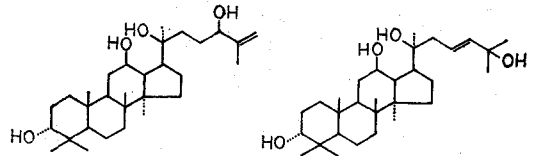
Table II. Isolated components from *Betula latifolia*

Compound	Formula	mp(°C)	Nomenclature	Structure	Reference
A	C ₂₉ H ₅₀ O	136	β-Sitosterol		
B	C ₃₀ H ₅₂ O ₃	165	Betulafolienediol	[I]	1, 2)
C	C ₃₀ H ₅₂ O ₄	237	Betulatrimerpene C	[II]	1, 4)
D	C ₃₀ H ₅₂ O ₃	197	Betulafolienetriol	[III]	1, 3)
E	C ₃₀ H ₅₂ O ₄	121	Betulafolienetetraol	[IV]	1, 3)



triterpene C를 誘導함으로써 그들이 分離한 betulatri-
 terpene C의 全構造를 確定한 바 있다. 著者들은 *Betula*
latifolia KOMAROV 에서 上述한 바와 같이 5種의 結晶性
 物質을 分離하였고 그중에서 compound D는 本 symposium의
 一部分인 “人蔘의 dammarane glycoside”에서 記
 述된 바와 같이 protopanaxadiol로 誘導함으로써 compo-
 und D가 protopanaxadiol의 C₈-epimer인 betulafolien-
 triol이 同定되었다. Compound D를 perbenzoic acid로
 酸化시켜 compound C가 生成되는 事實과 其他 compo-
 und C에 對한 Mass, NMR의 spectral data를 綜合하여

compound C는 이미 文獻에 나타나고 있는 betula triter-
 pene C와 同一物質임이 同定되었고, 新物質인 compo-
 und B의 構造는 이 物質의 Mass, NMR 所見에 依하
 여 決定되어졌다. 其外에 FISHER와 SEILER는 betulafo-
 lienetetraol이라 하여 C₁₇, C₂₀ bical hydroxy compo-
 und의 分離를 報告하고 있는데 著者들이 分離한 compo-
 und E는 HJO₄酸化에 依하여 ν_{C=O} 1745에 吸收가 있는
 5員環狀 ketone이 生成되는 것으로 보아서 이 物質은
 이들이 分離한 바 있는 betulafolientetraol과 同一한 物
 質인 것으로 思料된다. 最近 太田⁵⁾ 등은 *Betula alba*
 에서 dammarane系에 屬하는 新 triterpenoid 2種을
 分離하여 各各 betulafolientetraol-A, mp. 134~6,
 C₃₀H₅₂O₄ [V] 및 betulafolientetraol-B, mp. 131~2,
 C₃₀H₅₂O₄ [VI]로 報告하고 있는데 그 構造式은 다음과
 같다.



Betulafolientetraol-A, [V] Befulafolientetraol-B [VI]

Table III. Triterpenoid compounds from Betulae plants

Scientific Name	Triterpenoid Name
<i>Betula alba</i> = <i>B. verrucosa</i> (European white birch)	Betulin (bk), α-Betulenol (bd), β-Betulenol (bd)
<i>Betula ermanii</i> (Birch)	Betuletol (bd), 3-Methyl betuletol (bd), Ermanine (bd)
<i>Betula</i> (Birch)	α-Betulenol (1b), β-Betulenol (1b)
<i>Betula middendorfi</i> (Birch)	Betmidin (1f)
<i>Betula papyrifera</i> (White birch)	Betulin (bk)
<i>Betula pendula</i> = <i>B. alba</i> = <i>B. verrucosa</i> (European white birch)	Betulafolientriol (wo), Betulafolientetraol (wo)
<i>Betula platyphylla</i> va. <i>japonica</i> = <i>B. tanslii</i>	Betulin (wo), Betuloside (bk), Methyl betulinate (wo), β-Sitosterol (wo), Triterpen A,B,C (1g)
<i>Betula pubescens</i>	Carpinifolid
<i>Betula verrucosa</i> = <i>B. alba</i>	Lupan-3β, 20-diol (bk), Lupan-3β, 20, 28-triol (bk), Origo- terpene alcohols (wo), Triterpene alcohols (wo)
<i>Betula</i> sp. (American origin)	Betulin (bk, wo), Lupeol (bk, wo), β-Sitosterol (bk,wo)

bd : buds, bk : barks, 1b : lefe buds, 1f : leavs, wo : woods

以上 列擧된 것이 자작나무科 植物에서 지금까지 分
 離되어 報告된 dammarane系 triterpenoid成分의 全部인
 데 dammarane系 以外의 triterpenoid成分으로서 現在가
 지 報告된 것을 要約하면 表 III과 같다.

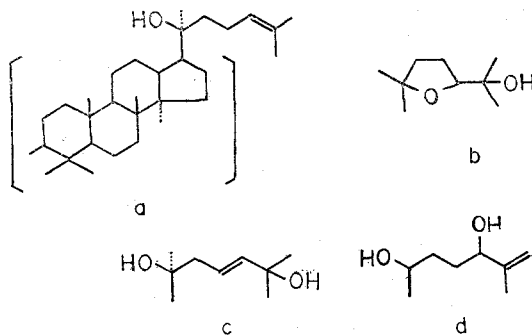
著者들은 最近, 지금까지 分離된 어느 triterpene 보다
 도 極性이 큰 triterpene을 分離하였는데 (mp 197)現在

그 構造를 究明中에 있다. 아직도 자작나무의 不驗化合物
 分割을 TLC로 分析하여보면 그 本體를 알 수 없는
 많은 terpenoid成分이 檢出되고 있는데 早晚間 單離되
 어 그 化學의 本態가 究明되리라 믿는다. 著者들이 이
 成分群에 興味를 가진 것은 이들 成分들이 人蔘의 生
 理活性成分인 protopanaxadiol과 大端히 그 構造가 類

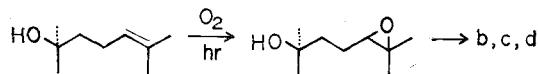
似하여 protopanaxadiol을 誘導合成할 수 있는 좋은 出發物質이 될 수 있다는데에 着眼하였다는 點은 이미 밝힌바 있다. 한편 이들 成分群이 protopanaxadiol과 構造類似體라는 點은 이 成分 自身이 生體에 對하여 어떤 狀態의 生理活性을 發揮할 수 있을 可能性에 對하여 期待를 갖게 된다. 勿論 이 生理活性은 人蔘의 protopanaxadiol이 나타내는 生理活性과 相似할 수도 있겠고 또는 相反될 수도 있겠다. 아직까지 이들 成分의 生理活性에 對한 報告는 나타나지 않고 있으나, 자작나무는 古來로 民間에서 抗류마치스, 消炎, 利尿, 抗糖尿 등의 用途로 使用된 記錄이 있다. 아직까지 이들 生理活性의 어떤 것도 著者들이 分離하고 있는 6種의 triterpenoid 成分과 關聯시킬 수 없었으나 이들 單離된 成分을 가지고 자작나무 抽出物에서 觀察報告된 바 있는 生理活性의 有無를 檢索하는 것은 時急한 問題點인 것으로 思慮된다.

植物生態와 成分相의 關聯性

人蔘과 자작나무는 그 發生學的 系統에 있어서 相互間에 大端히 거리가 멀며, 그 生態에 있어서도 顯著한 對照를 이루고 있다. 即, 人蔘은 半陰地生인 反面에 자작나무는 陽地生이다. 한편 이들이 含有하는 triterpenoid 成分을 比較하면 대단히 興味있는 對照를 이룬다. 即, 자작나무의 dammarane triterpenoid들은 脂肪酸의 ester로서 含有되어 있는 反面에 人蔘의 dammarane triterpenes들은 glycoside로서 含有되어 있다. 그 외에 자작나무의 triterpenes들은 3 α -水酸基를 갖인 反面에 人蔘의 triterpenes들은 3 β -水酸基를 갖고 있다. 가장 두드러지게 서로 對照가 되고 있는 것은 자작나무의 triterpenes들은 그 side chain의 構造에 있어서 部分構造 a,b,c,d. 등이 發見되고 있는데 反하여 人蔘의 dammarane triterpenes들은 現在까지 部分構造 a型인 protopanaxadiol과 protopanaxatriol 以外的 構造는 發見되지 않고 있다는 點에 著者들은 깊은 關心을 갖는다.



部分構造 b, c, d型 物質은 a型 物質의 光酸化에 依하여 다음과 같은 經路로 生成될 수 있는데



자작나무의 triterpenoid成分으로서 含有된 b, c, d型 化合物들이 실제로 a型化合物의 光酸化로 生成될 수 있다면 半陰地生 植物인 人蔘에 b, c, d型 側鎖構造를 갖인 dammarane系 triterpene들이 아직도 發見되지 않고 있다는 點은 至極히 當然한 것인지 모르겠다. 이 點 著者들은 植物의 生態와 그 含有成分을 關聯시킬 수 있는 좋은 例가 아닌가 하여 注目하고 있다.

文 獻

- 1) HAN, B. H., CHI, H. J. and HAN, Y. N.: *Kor. J. Pharmacog.*, 4, 167 (1973)
- 2) CHI, H. J.: *J. Pharm. Soc. Korea*, 18, 11 (1974)
- 3) FISHER, F. G. and SEILER N.: *Liebigs Ann. Chem.*, 611, 224 (1957); *Ibid.*, 626, 185 (1959); *Ibid.*, 644, 146 (1961)
- 4) NAGAI M. et al.: *Tetrahedron*, 40, 4239 (1968)
- 5) 太田明廣: 日本藥學會學術講演要旨”p-198 (1972)