

竹茹의 成分研究

권창호* · 홍남두 · 김남재 · 공영운 · 장순욱**
경희대학교 약학대학*, 경희의료원, 한국신약**

Studies on the Constituents of *Bambusae Caulis in Taeniam*

Chang Ho Kwon,* Nam Doo Hong, Nam Jae Kim,
Young Yun Kong* and Soon Wook Chang**

College of Pharmacy* and Medical Center, Kyung-Hee University, Seoul 130-701
and Han-Kook Sin-Yak Co. Ltd.,** Taejeon 302-243, Korea

Abstract—An aromatic hydrocarbon, mp 79~80°, $C_{11}H_{12}O_5$, was first isolated from *Phyllostachys* sp. and identified as 1,4-benzenedicarboxylic acid 2'-hydroxyethyl methyl ester. Five compounds isolated after alkali hydrolysis were identified as vanillin, 4-hydroxyacetophenone, terephthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde and friedelin.

Keywords—*Bambusae caulis in Taeniam* · *Phyllostachys* sp · 1,4-benzenedicarboxylic acid 2'-hydroxyethylmethylester · vanillin · 4-hydroxyacetophenone · terephthalic acid · 4-hydroxybenzaldehyde · friedelin.

竹茹(*Bambusae caulis in Taeniam*)는 벼과 (Gramineae)에 속하는 多年生竹類植物로 우리나라, 中國, 臺灣, 日本等 各地에서 재배하며, 동남아시아에 56種 5變種이 알려져 있다.^{1,2)}

竹稈을 加熱하여 얻어지는 竹瀝은 消風降下, 潤燥, 行痰要藥으로 中風失音不語, 中風, 口禁 등에 使用하며, 竹稈의 上部靑皮를 除去하고 白色의 속껍질을 굵은 것을 竹茹라 하여 清肺胃要藥으로 不眠, 止嘔, 解鬱, 煩熱, 鼻出血, 吐血 등에 使用하고, 이외에 竹葉, 竹筍, 竹實, 竹黃, 竹根等도 各各 藥用으로 使用되고 있다.³⁻⁵⁾

竹茹의 成分으로 phenol, guajacol, capric acid, cresol 등이,⁶⁾ 竹茹에는 pentosan, lignin, cellulose 등이,⁷⁾ 竹葉에는 arundoin, cylindrin, taraxerol, friedelin 등이,⁸⁾ 竹筍에는 chrysanthemin, cyanin, paeonin, cyanidin, paeonidin 등⁹⁾이 알려져 있다.

藥理作用에 관한 研究로 洪等¹⁰⁾은 竹瀝이 鎮痛作用, 平滑筋 弛緩作用, 血管擴張作用, 鎮咳作用 등이, 鄭等¹¹⁾은 竹瀝이 정상원귀 및 自發性 高血壓원귀에서 血壓降下作用이, 張等¹²⁾은 竹瀝이 中樞抑制作用, 腸管 및 血管平滑筋 弛緩作用과 血壓降下作用이 EtOAc 分割物에 있음을 報告하였다. 또한 山本等^{13,14)}은 笹葉水可溶分割 (以下 Folin)이 抗腫瘍作用이 있음을 밝혔고, 柴田等^{15,17)}은 Folin이 急性毒性은 없으며 抗炎症, 抗潰瘍, 中樞抑制作用 및 重金屬解毒作用이 있고 循環器와 摘出臟器에 對하여 지속적인 低血壓과 心拍數의 감소가 있음을 報告하였다.

이에 저자는 옛부터 中風, 뇌졸중 등 긴급을 요하는데 使用되어온 竹瀝이 강한 生理活性을 갖고 있으며, 또한 竹茹도 이와 類似한 目的으로 臨床에서 使用되고 있고, 竹瀝 및 竹茹가 모두 *phyllostachys* sp.을 起源으로 하고 있는 生

藥으로서 국내에 풍부한 자원임을 감안하여 천연藥物資源開發의 一環으로 竹茹의 成分分離를 시도 하여 몇가지 知見을 얻었기에 報告한다.

實 驗

1. 實驗材料

本 實驗에 使用한 材料는 慶南 昌寧郡 南旨邑 月上里에서 1986年 9월에 채집한 *Phyllostachys* sp.의 竹箨(지름 4~6 cm)의 上部靑皮를 除去 하고 白色의 속껍질을 칼로 긁은 것을 使用하였다.

2. 抽出 및 分割

竹茹 9 kg 을 MeOH 120 l로 加熱抽出하여 얻은 MeOH 抽出物을 Scheme I 과 같이 分割하여 이들 分割物을 column chromatography하여 成分分離를 行하였다.

3. 分析機器

IR Spectrometer는 Perkin Elmer 283B를 ¹H-NMR은 Varian FT 80A를, ¹³C-NMR은 Brucker AM-300NMR 및 MS는 Hewlett Packard 5985B를 使用하였다.

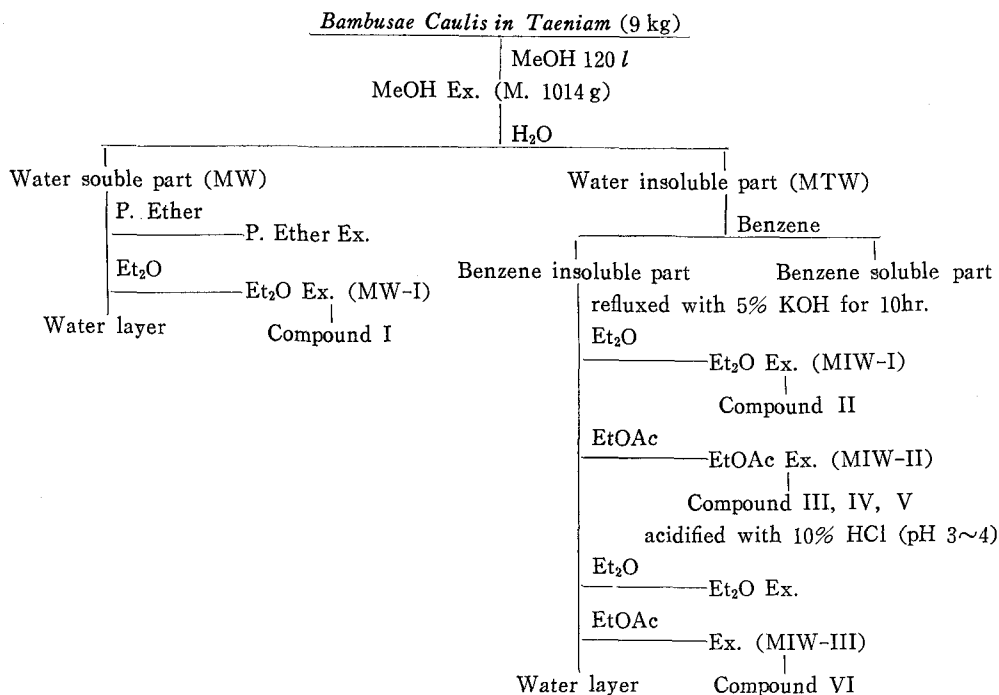
4. 成分의 分離

1) 化合物 I 의 單離

MW- I 을 CHCl₃ : Et₂ O=9 : 1로 silicagel column chromatography하여 Rf 0.3의 fraction 을 습한 조절정을 n-Hexane : EtOAc=3 : 1로 劑 column하여 Rf 0.2의 fraction을 습쳐 cyclohexane으로 劑 결정하여 白色針狀結晶을 얻었다. mp.79~80° (uncorrected) ; IR_{max}^{KBr}cm⁻¹ : 3490(OH), 2980(C-H), 1740(C=O) 1290, 1110(C-O) ; ¹H-NMR(CDCl₃)δ : 2.50(1H, s, OH), 3.92 (3H, s, OCH₃), 3.98(2H, t, J=5Hz, OCH₂CH₂OH), 4.47(2H, t, J=5Hz, -OCH₂-CH₂OH), 8.04(4H, s, aromatic-H) ; ¹³C-NMR (CDCl₃)δ : 52.4(methoxy-C), 61.1(2'-C), 66.9 (1'-C), 129.5(3,5-C), 129.6(2,6-C), 133.7 (1-C), 134.1(4-C), 166.0(4位-COOCH₃), 166.2 (1位-COO-) ; MS, m/z(rel. int.) : 207(0.3), 193(9.0), 181(65.0), 163(100.0), 149(12.4), 135(21.5), 120(6.3), 104(15.9), 76(14.5),

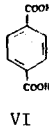
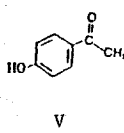
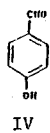
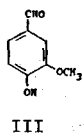
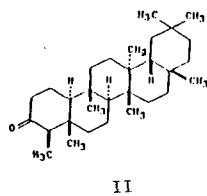
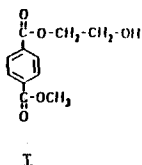
① 化合物 I -Acetate의 合成

化合物 I 20 mg을 pyridine 2 ml와 acetic anhydride 2 ml를 加하여 常法에 따라 反應시켜



Scheme I. Fractionation and separation of the extract from *Bambusae Caulis in Taeniam*

化合物 I 의 acetate를 얻었다. mp. 42~43° (uncorrected); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 1740(C=O), 1110~1290(C-O); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 2.05(3H, s, COCH₃), 3.90(3H, s, OCH₃), 4.45(4H, broad, -COOCH₂CH₂OCOCH₃), 8.03(4H, s, aromatic-H); MS, *m/z* (rel. int.): 266 (0.5), 235(3.0), 223(0.4), 207(0.5), 163(100.0), 149(9.9), 135(9.4), 104(8.8).



② 化合物 I 의 加水分解

化合物 I 20 mg을 5% KOH-MeOH 용액으로加水分解後 MeOH을 유기한 잔유물을 5% KOH에 용해시킨 후 5% HCl로 酸性(pH 1~2)으로 하여 석출하는 結晶을 升华시켜 白色粉末 結晶을 얻었다. IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 2550~2100(OH), 1690(C=O), 1430~1600(aromatic C=C), 1300(C-O); ¹H-NMR(DMSO) δ: 7.93(4H, s, aromatic-H); MS, *m/z* (rel. int.): 166(85.8), 149(100.0), 121(38.4), 104(4.3), 76(9.8).

2) 化合物 II 의 單離

MIW-I 을 CHCl₃로 silicagel column chromatography하여 Rf 0.7의 fraction을 습하여 EtOAc로 재결정하여 白色針狀結晶을 얻었다. mp. 260~261°(uncorrected); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 2940(C-H), 1730(C=O), 1460(CH₂); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 0.70, 0.85, 0.92, 1.01, 1.15(Each 3H, s, >C-CH₃), 0.98(6H, s, >C< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$), 0.85 (3H, d, J=5Hz, >CH-CH₃), 1.3~2.4(23H, broad, cyclic-H); MS, *m/z* (rel. int.): 426(19.4), 302(15.5), 273(24.2), 231(22.2), 218(25.8), 191(20.6), 179(33.3), 163(34.9), 149(27.0), 137(31.7),

3) 化合物 III, IV 및 V 의 單離

MIW-II 을 CHCl₃:Et₂O=4:1. silicagel column chromatography하여 Rf 0.7의 fraction(A), Rf 0.5의 fraction(B)를 各各 습한 組結晶(A)를 CHCl₃:MeOH=20:1로 재 column하여 Rf 0.6의 fraction을 습쳐 hexane으로 재결정하여 방향성의 白色針狀結晶(III)을 얻었다. 또한 Rf 0.5의 組結晶(B)를 P. Ether:Et₂O=3:1로 재 column하여 Et₂O-cyclohexane으로 재결정하여 白色小針狀結晶(IV)와 白色大針狀結晶(V)를 各各 얻었다.

化合物 III: mp. 80~81° (uncorrected); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3200(OH), 1680(C=O), 1610(aromatic C=C), 1170(C-O); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 3.93(3H, s, OCH₃), 6.13(1H, s, OH), 6.97(1H, d, J=5Hz, C₅-H), 7.35(2H, broad, C_{2,6}-H), 9.75(1H, s, -CHO); MS, *m/z* (rel. int.): 152(96.5), 151(100.0), 137(4.2), 109(20.6), 81(28.7).

化合物 IV: mp. 114~115°(uncorrected); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3200(OH), 1680(C=O), 1610-1460(aromatic C=C); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 5.95(2H, d, J=5Hz, C_{2,6}-H), 6.80(2H, d, J=5Hz, C_{3,5}-H), 8.85(1H, s, CHO); MS, *m/z* (rel. int.): 122(85.8), 121(100.0), 93(37.8), 65(32.2).

化合物 V: mp. 108~109°(uncorrected); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3140(OH), 1660(C=O), 1600-1450(aromatic C=C); ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 2.59(3H, s, COCH₃), 6.90(2H, d, J=5Hz, C_{2,6}-H), 7.90(2H, d, J=5Hz, C_{3,5}-H); MS, *m/z* (rel. int.): 136(37.1), 121(100.0), 93(34.8).

4) 化合物 VI 의 單離

MIW-III 을 MeOH에 용해시켜 氷냉방치하여 석출되는 結晶을 升华시켜 白色粉末 結晶을 얻었다. IR, ¹H-NMR, MS spectrum, 化合物 I 의 가수분해물과 同一하였다.

實驗結果 및 考察

1. 化合物 I 의 同定

化合物 I 은 白色針狀結晶, mp. 79~80°로서

IR spectrum에서 3,490 cm^{-1} 의 OH, 1,740 cm^{-1} 의 carbonyl, 1,460~1,600 cm^{-1} 의 aromatic ring 및 1,290~1,110 cm^{-1} 의 C-O 흡수 peak를 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 3.92 ppm에서 methoxy基의 singlet proton signal이 관찰되어 졌으며, 3.98 및 4.47ppm에서 proton signal이 triplet이며 저자장으로 shift되어 있는 것과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서의 61.1과 66.9 ppm의 carbon signal로 볼 때 ROCH₂CH₂OR'라 생각되고, 129.5, 129.6, 133.7과 134.1 ppm에서 전형적인 1,4-disubstituted aromatic ring, coupling pattern을 볼 수 있었다. 또한 化合物 I의 OH基는 FeCl₃反應에 음성인 것으로 보아 alcohol性 OH基이며 acetylation한 결과 IR spectrum에서 OH基의 특성흡수대가 소실되었고 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 alcohol性 OH基의 2.50 ppm에서의 singlet signal이 소실되었고, 2.05 ppm에서 methyl基의 signal이 3개의 proton인 것으로 보아 1개의 OH基를 가지며, 3.98 ppm의 proton signal이 4.45 ppm으로 shift됨으로서 aromatic ring 1위에 결합된 基는 -COOCH₂CH₂OH라 추정되어 졌다. MS spectrum에서 alcohol性 OH基가 분열된 207(M⁺-OH), 193(M⁺-CH₂OH), 181(M⁺-CH₂CH₂OH) 및 ester化合物의 base peak인 161(M⁺-OCH₂CH₂OH)가 관찰되어 졌고, alcohol性 化合物이 β -cleavage한 31(CH₂=⁺OH)의 특징 peak를 볼 수 있었다. 한편, alcohol性 化合物의 molecular ion peak는 보통 잘 관찰되지 않으며¹⁸⁾, acetylation하여 分子量 42 m/z 266(M⁺) 化合物 I-acetate를 얻을 수 있었다. 또한 化合物을 alkali加水分解한 결과 terephthalic acid가 생성되어 化合物 I은 terephthalic acid와 ester를 형성하고 있는 것으로 思慮되어 졌다.

以上の 實驗結果의 spectral data를 綜合해 보면 化合物 I은 1,4-benzenedicarboxylic acid 2'-hydroxyethyl methyl ester로 同定하였으며, 이 化合物은 天然物에서 처음으로 分離된 것이라 생각된다.

2. 化合物 II의 同定

化合物 I은 白色針狀結晶, mp. 260~261°로서, IR spectrum에서 1,730 cm^{-1} 의 carbonyl의

흡수를 보여주며, 이중결합의 특성흡수대가 관찰되지 않으며, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 0.70~2.40 ppm의 proton signal은 포화 aliphatic 및 cyclic의 proton으로 생각되었다. Liebermann-Burchard 反應에 양성이고 MS spectrum에서 molecular ion peak는 m/z 426이며 friedelin으로 추정되어 표품과 혼용시험에서 융점강하가 없고 IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 MS spectrum이 일치하였으므로 friedelin으로 同定하였다.^{19,20)}

3. 化合物 III의 同定

化合物 III은 白色針狀結晶, mp. 80~81°로서 IR spectrum에서 3,200 cm^{-1} 의 OH, 1,680 cm^{-1} 의 carbonyl, 1,170 cm^{-1} 에서 C-O 및 1,400~1,600 cm^{-1} 사이에서의 aromatic ring의 흡수대가 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서, 3.93 ppm에서 methoxy基의 proton signal이 singlet로 강하게 나타났으며 9.75 ppm에서 aldehyde의 singlet proton을 관찰할 수 있었다. MS spectrum과 元素分析 結果 分子式 C₈H₈O₃인 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde(vanillin)이라 추정되었으며, 표품과 혼용시험 결과 융점강하가 없고 IR, $^1\text{H-NMR}$, MS spectrum이 一致하여 vanillin으로 同定하였다.^{20,21)}

4. 化合物의 IV의 同定

化合物 IV는 白色針狀結晶, mp. 114~115°로서 IR spectrum에서 3,200 cm^{-1} 의 6OH, 1,680 cm^{-1} , carbonyl과 1,400~1,600 cm^{-1} 에서 aromatic ring의 흡수대를 볼 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum 8.85 ppm에서 aldehyde의 proton signal이 singlet로 나타났으며 5.95와 6.80 ppm에서 doublet로 대칭을 이루어 전형적인 1,4-disubstituted aromatic ring의 coupling pattern을 보여주고 있다. MS spectrum에서 molecular ion peak가 m/z 122이며 m/z 121(M⁺-H), m/z 93(M⁺-CHO) 및 m/z 65[M⁺-(CO+CHO)]로 fragmentation되는 것으로 보아 4-hydroxybenzaldehyde라 推定되어 표품과 혼용시험에서 융점강하가 없고 IR, $^1\text{H-NMR}$, MS spectrum이 一致하여 4-hydroxybenzaldehyde로 同定하였다.^{20,21)}

5. 化合物 V의 同定

化合物 V는 白色針狀結晶, mp. 108~109°로

서 IR spectrum에서 $3,140\text{ cm}^{-1}$ 의 OH, $1,660\text{ cm}^{-1}$ 의 carbonyl 및 $1,450\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 aromatic ring의 흡수대를 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 2.59 ppm 에서 acetyl기의 3개의 proton signal이 singlet로 나타났으며 6.90 과 7.90 ppm 에서 doublet로 대칭을 이루어 전형적인 1,4-disubstituted aromatic ring의 coupling pattern을 볼 수 있었다. MS spectrum에서 molecular ion peak $135(\text{M}^+)$ 와 ketone의 α -cleavage한 $121(\text{M}^+-\text{CH}_3)$ 및 $93(\text{M}^+-\text{COCH}_3)$ 로 fragmentation되어 4-hydroxyacetophenone이라推定되어 포뮬과 혼용시험 결과 용접강하가 없고 IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 MS spectrum이一致하여化合物 V를 4-hydroxyacetophenone으로同定하였다.^{20,21)}

6. 化合物 VI의 同定

승화하여 얻은 白色粉末結晶은 IR spectrum의 $2,550\sim 3,100\text{ cm}^{-1}$ 에서 carboxylic acid의 OH, $1,690\text{ cm}^{-1}$ 에서 carbonyl 및 $1,400\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic ring의 흡수대를 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 7.93 ppm 에서 aromatic ring의 proton signal이 singlet로 나타나며, MS spectrum에서 166의 molecular ion peak와 $149(\text{M}^+-\text{OH})$, $121(\text{M}^+-\text{COOH})$, $104[\text{M}^+(\text{OH}+\text{COOH})]$ 및 $76(\text{M}^+-2\text{COOH})$ 로 fragmentation되어 terephthalic acid라推定되었으며 文獻의 IR, $^1\text{H-NMR}$, MS spectrum 및 물성이一致하였다.^{20,21)}

結 論

竹茹에 관한 성분연구결과 Phyllostachys 속식물에서 보고된 바 없는 1,4-benzenedicarboxylic acid 2'-hydroxyethyl methyl ester와 alkali가 수분해하여 vanillin, 4-hydroxyacetophenone, terephthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde 및 friedelin을 각각 분리 동정하였다.

(1988년 3월 16일 접수 : 6월 30일 수리)

文 獻

1. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文社, 서울, p.79(1980).
2. T. Namba, K. Bae; 生藥學雜誌, 38, 187(1984).
3. 許 浚 : 東醫寶鑑, 高文社, 서울, p.740 (1972).
4. 李時珍 : 本草綱目, 高文社, 서울, p.1235 (1975).
5. 黃道淵 : 方藥合編, 杏林出版社, 서울, p.238 (1977).
6. 栗原蘭三郎 : 藥學雜誌, 63, 330 (1943).
7. 赤松金芳 : 和漢藥, 醫齒藥出版社, 東京, p.646 (1980).
8. 高木敬次郎, 木村正康, 原田正敏, 大塚恭男 : 和漢藥物學, 南山堂, 東京, p.119 (1982).
9. 河原重信, 池 尻 : 奈良榮養大, 8, 27 (1959).
10. 洪南斗, 金鍾禹, 崔乘基, 金南宰, 孫楨坤 : 慶熙藥大論文集, 10, 69, (1982).
11. 鄭泰皓, 李京燮 : 慶熙漢醫大論文集, 5, 309 (1982).
12. 張仁圭, 洪南斗, 金南宰, 金恩浩 : 大漢醫學會誌, 6, 83 (1985).
13. 山本郁夫, 緒方幸雄, 金森政人, 中澤昭三, 辻明良 : 杏林醫學會誌, 2, 73 (1971).
14. 山本郁夫, 緒方幸雄, 金森政人, 中澤昭三, 辻明良 : 杏林醫學會誌, 4, 163 (1973).
15. 柴田 丸, 山竹 美和, 坂本 滿夫 : 日藥理誌, 71, 481 (1975).
16. 柴田 丸, 久保 恭子, 小野田眞 : 日藥誌, 72, 531 (1976).
17. 柴田 丸, 久保恭子, 小野田眞 : 藥學雜誌, 98, 1436 (1978).
18. 朴萬基 : 分光學的 分析入門, 自由아카데미, p.269 (1987).
19. 釜野德明 : 藥學雜誌, 88, 1246 (1968).
20. C.J. Pouchert; The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, (1975).
21. Asahi Research Center; Handbook of Proton-NMR Spectra and Data, Academic Press, (1986).