

## 榆白皮의 成分에 관한 研究

홍남두\* · 노영수 · 김남재\* · 김진식  
경희대학교 약학대학, 경희대학교 동서의학연구소\*

### Studies on the Constituents of Ulmi Cortex

Nam Doo Hong,\* Young Soo Rho, Nam Jae Kim\* and Jin Sik Kim  
College of Pharmacy and East-West Medical Research Institute,\* Kyung-Hee  
University, Seoul 130-702, Korea

**Abstract**—From the Cortex of *Ulmus davidiana* var. *japonica* three triterpenoids were isolated and identified as friedelin, epifriedelanol and taraxerol on the basis of spectroscopic methods.

**Keywords**—*Ulmus davidiana* var. *japonica* · Ulmi Cortex · triterpenoid · friedelin · epifriedelanol · taraxerol

前報<sup>1)</sup>에서 榆白皮의 活性에 대해 추구한 바 진통, 소염, 항균작용 등이 인정되어 계속해서 榆白皮의 成分에 대해서 추구하고자 한다.

榆白皮의 成分으로는  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, tannin, resin, fatty oil, catechin 및 catechin apioside 등이 알려져 있다.<sup>2-4)</sup>

초산법에 의한 진통작용이 인정된 ether 분획에 대해서 성분분리를 행한 바 triterpenoid系인 friedelin, epifriedelanol 및 taraxerol을 分離하였기에 보고하는 바이다

## 實 驗

### 實驗材料 및 試藥

本 실험에 사용한 材料는 前報와 동일한 것을 사용하였으며 column chromatography用 silicagel은 E. Merck社의 Kieselgel 60을, TLC plate는 Kieselgel 60 GF<sub>254</sub>(precoated)를 사용하였고 그의 다른 시약은 모두 1급을 사용하였다.

### 機 器

IR의 測定은 Beckman IR 4250을, <sup>1</sup>H-NMR은

Bruker WP 80 SY, Varian XL-200을, MS는 Hewlett Packard 5985 B를 사용하였으며 용점은 Fisher Johns melting point apparatus로 測定하였으며 補正하지 않았다.

### 成分의 抽出 및 分離

MeOH 抽出物(U-M)을 전보의 scheme I과 같이 分割하여 얻은 ether 分割物을 n-hexane-EtOAc(9:1)의 용매로 silicagel column chromatography로 단리하여 이 용매로 TLC 上에서 Rf = 0.67, 0.42, 0.29의 fraction을 얻었다(Fig. 1).

### 化合物 I의 單離

Rf=0.67의 fraction을 합쳐 ether로 재결정하여 白色針狀結晶을 얻었다. 이 물질은 Liebermann-Buchard(LB) test에 양성이었다.

Mp.: 258~261°(uncorrected); IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2940(C-H), 1730(C=O), 1460(CH<sub>2</sub>), 1385, 1370(>C< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.73, 0.84, 0.88, 1.05, 1.80(each 3H, s, >C-CH<sub>3</sub>), 1.01 (6H, s, >C< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ), 0.92(3H d, J=6.7 Hz, >CH-CH<sub>3</sub>), 1.2~2.4 (23H, broad, cyclic-H); MS, m/z(rel. int.): 426

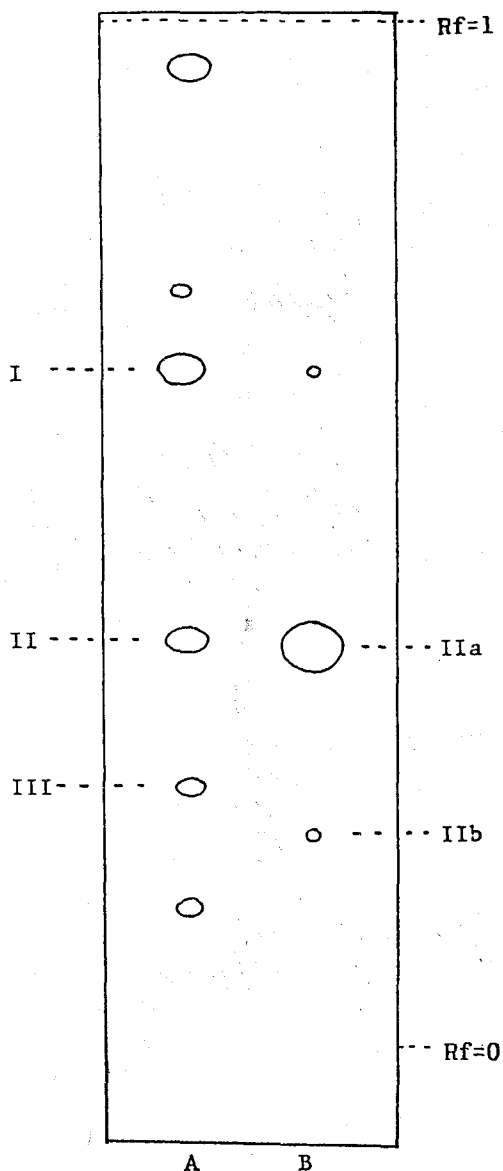


Fig. 1. TLC of the compounds.

Solvent : n-hexane-EtOAc(9 : 1)

Detection : sulphuric acid reagent(10%)

A : U-MEe, B : reduced substance of friedelin

(13.5), 302(11.9), 273(25.4), 246(19.9), 231(17.3), 218(20.0), 205(17.5), 191(18.2), 179(16.4), 163(28.0), 147(18.4), 135(28.6), 123(58.5), 109(73.6), 95(100), 81(87.8), 69(97.9), 55(70.6), 41(32.3).

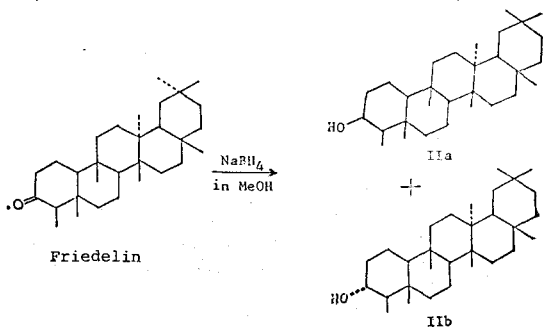
化合物 II의 單離

Rf=0.42의 fraction을 합쳐  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 로 결정화시킨 후 n-hexane으로 재결정하여 白色鱗片狀結晶을 얻었다. 이 물질은 LB test에 양성이었다.

Mp. : 282~284°(uncorrected);  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$  : 3490(OH), 2940(C-H), 1450( $\text{CH}_2$ ), 1385, 1730( $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ );  $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 0.87~1.18(each 3H, s,  $\text{>C-CH}_3$ ), 1.00 (6H, s,  $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 0.96 (3H, d,  $J=7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{>CH-CH}_3$ ), 3.73 (H, m,  $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 1.28~1.95(23 H, broad, cyclic-H); MS,  $m/z$ (rel. int.) : 428(4.4), 413(6.0), 395(2.4), 346(1.3), 327(0.2), 304(1.2), 289(1.4), 275(20.0), 257(10.9), 231(26.7), 220(24.4), 206(26.7), 191(25.1), 177(33.8), 165(79.4), 149(35.5), 135(41.1), 123(68.1), 109(85.7), 95(100.0), 81(76.5), 69(85.0), 55(59.3), 41(33.9).

#### Friedelin의 還元

釜野等の 方法<sup>5)</sup>에 따라 friedelin 50 mg을 MeOH 250 ml에 용해한 용액에  $\text{NaBH}_4$  30 mg을 가하여 상온에서 18시간 반응시키고 반응액을 減壓濃縮後 잔사에  $\text{H}_2\text{O}$  20 ml를 가하고  $\text{CHCl}_3$ 로 추출후 수세하고  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 탈수후 용매를 감압유거하여 얻은 잔사를 n-hexane-EtOAc(9 : 1) 용매로 silicagel column chromatography하여 분리 하였다(Scheme I). 이 용매로 TLC 위에서 Rf=0.42 및 0.24의 fraction을 얻었고(Fig. 1), Rf=0.42의 fraction을 합쳐 n-hexane으로 재결정하여 無色鱗片狀結晶을 얻었다(以下 IIa). 이 물질은 LB test에 양성이고 mp. 279~281°이며 IR,  $^1\text{H-NMR}$ , MS에서 化合物 II와 일치하였다.



Scheme I. Reduction of friedelin

## 化合物 III의 單離

Rf=0.29의 fraction을 합쳐 濃縮後 MeOH로 용해 여과한 잔사를  $\text{CHCl}_3$ 로 재결정하여 無色針狀結晶을 얻었다. 이 물질은 LB test에 양성이었다.

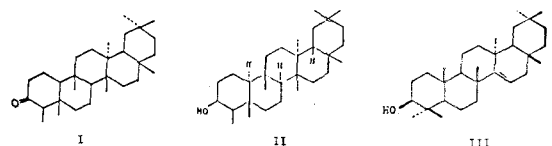
Mp.: 262~265°(uncorrected);  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3500(OH), 2940(CH), 1460( $\text{CH}_2$ ), 1385, 1370 ( $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 1640, 818( $\text{>C=C}<\text{H}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82(3H×2, s,  $\text{>C-CH}_3$ ), 0.98, 1.05 (each 3H, s,  $\text{>C-CH}_3$ ), 0.92(6H×2, s,  $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 3.19 (H, m,  $\text{>C}<\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 5.54 (H, dd,  $\text{>C=C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ); MS,  $m/z$ (rel, int.): 426(17.6), 411(10.9), 302(52.3), 287(53.8), 269(14.8), 255(11.9), 218(31.1), 204(100.0), 189(47.9), 175(19.7), 161(23.4), 147(39.4), 135(76.0), 119(85.0), 105(86.9), 91(83.6), 81(55.9), 68(94.5), 57(62.2), 43(70.6).

## 考察 및 結論

化合物 I 은 白色針狀結晶으로 mp. 259~261°로서 IR spectrum에서 1730  $\text{cm}^{-1}$ 의 carbonyl의 흡수를 보여 주며, 이중결합의 특성흡수대가 관찰되지 않으며,  $^1\text{H-NMR}$ 에서 0.73~2.40 ppm의 proton signal은 포화 aliphatic 및 cyclic의 proton으로 관찰되었다. LB반응에 양성이고 MS spectrum에서 molecular ion peak는 426이며 A ring 또는 E ring에의 치환에 따라 특징적으로 나타나는 포화 friedelan fragment ion peak로서  $m/z$  273, 302, 341을 나타냈고,  $m/z$  205, 191에서 3-ketone 체임을 알 수 있어 5환의 triterpenoid인 friedelin으로 추정되어 표품과 혼용시험에서 용점강하가 없고 IR,  $^1\text{H-NMR}$  및 MS spectrum이 일치하여 friedelin으로 同定하였다.<sup>5-10</sup> 化合物 II 는 白色鱗片狀結晶으로 mp. 282~284°로서 LB반응에 양성이며 IR spectrum 3490  $\text{cm}^{-1}$ 의 hydroxyl 기의 흡수를 보여 주며 이중결합의 특성흡수대가 관찰되지 않았고,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 0.87~1.95 ppm의 proton signal은 포화 aliphatic 및 cyclic proton으로 관찰되었으며 3.73 ppm의 proton signal은 cyclic compound에서 hydroxyl

기를 가진 탄소의 proton으로 관찰되었다.

MS spectrum에서 molecular ion peak는 428, A ring 또는 E ring에서의 치환에 따라 특징적으로 나타나는 포화 friedelin fragment ion peak로서  $m/z$  275, 304를 나타내어 triterpenoid인 friedelanol로 추정되었으나, 釜野等의 方法에 따라 friedelin을  $\text{NaBH}_4$ 로 환원시켜 3位の ketone 체를 hydroxy기로 환원시켜  $\alpha$ -form과  $\beta$ -form을 얻었고, 비율은 8:2였음이 보고된 바 있으며  $\beta$ -form과 化合物 II의 TLC, IR,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum이 일치하였고 文獻과도 잘 일치하여 化合物 II를  $\beta$ -form인 epifriedelanol로 同定하였다.<sup>5,8,10-15</sup> 化合物 III은 無色針狀結晶으로 mp. 262~265°로서 LB test에 양성이며 IR spectrum 3500  $\text{cm}^{-1}$ 의 hydroxyl기의 흡수를 보여 주며  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 0.82~1.05 ppm의 proton signal은 포화 aliphatic 및 cyclic proton으로 관찰되었으며 3.19 ppm의 proton signal은 cyclic compound에서 hydroxyl기를 가진 탄소의 proton으로 관찰되었고, 5.54 ppm의 proton signal은 15位の 이중결합을 가진 탄소의 proton으로 관찰되었다. MS spectrum에서 molecular ion peak는 426, 12位の 이중결합이 있는 triterpenoid의 경우에서 retro-Diels-Alder 분해에 따라나 단지 C ring 보다는 D ring이 끊어지기 때문에 발생하는 ion peak로서  $m/z$  302가 보이고 계속해서 8位の methyl기가 끊어진  $m/z$  287 peak가 보이며 차차  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ 가 끊어져  $m/z$  269, 255의 peak가 관찰되었다. 이러한 사실로 미루어 化合物 III은 triterpenoid인 taraxerol로 추정되었으며 표품과의 혼용시험에서 용점강하가 없었고 IR,  $^1\text{H-NMR}$ , MS spectrum이 일치하여 taraxerol로 同定하였다.<sup>5,10,11,16</sup> 이상의 실험결과로부터 얻은 friedelin, epifriedelanol, taraxerol은 楡白皮에서 처음으로 분리된 물질이며 앞으로 계속해서 유백피의 유효한 生理活性 물질의 탐색과 분리



된 화합물에 대해서도 약리활성을 추구하고자 한다.

〈1990년 7월 1일 접수 : 8월 31일 수리〉

## 文 獻

1. 홍남두, 노영수, 김남재, 김진식 : 생약학회지 21, 217(1990).
2. 지형준, 이상인 : 대한약전의 생약규격집(한약), 295, 한국메디칼인덱스사(1988).
3. 小學館編 : 中藥大辭典, 786, 1664, 2294, 2771~2772, 上海科學技術出版社(昭和 60年)
4. 손병화, 박종희, 지옥표 : 대한약학회 초록집(38회). p.193 (1989).
5. 釜野德明 : 藥學雜誌 88, 1246 (1968).
6. Pouchert, C.J., Campbell, J.R.: The Aldrich Library of NMR spectra, Vol. X, 104 (1974).
7. Pouchert, C.J.: The Aldrich Library of Infrared Spectra 2nd ed., 1279, Aldrich Chem. Co.(1975).
8. Hui, W-H and Li, M-M: *Phytochem.* 15, 985 (1976).
9. 大西善明, 花岡美代次 : 藥學雜誌 88, 1244 (1968).
10. Budzikiewicz, H., Wilson, J.M., Djerassi, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3688 (1963).
11. 菊池 徹 : 藥學雜誌, 94, 1616 (1974).
12. Gunasekera, S.P. and Sultanbawa, U.S.: *J. Chem. Soc. Perkin I*, 418 (1977).
13. Otto Chang, P.T., Cordell, G.A., Fong, H.H.S., Farnsworth, N.R.: *Phytochem.* 16, 1443 (1977).
14. Hui, W.-H., Li, M.-M. and Ng, K.-K.: *Phytochem.* 14, 816 (1975).
15. 有富正和 等 : 藥學雜誌 77, 1353 (1957).
16. Hui, W.-H., Li, M.-M. and Luk, K.: *Phytochem.* 14, 833 (1975).