

연밥피나무의 성분에 관한 연구

柳 永 弼·姜 三 植*·金 昌 玟

江原大學校 藥學科·*서울大學校 生藥研究所

A Study on the Chemical Constituents of *Tilia koreana* Nakai

Young Pil Yu, Sam Sik Kang* and Chang Min Kim

Kangwon National University, Chunchun 200-701 and

*Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

Abstract—From the stem bark of *Tilia koreana* Nakai(Tiliaceae) friedelin, taraxeryl acetate, *epi*-friedelanol, hydrocarbons and β -sitosterol were isolated and characterized by spectral data.

Keywords—*Tilia koreana* · Tiliaceae · friedelin · taraxeryl acetate · *epi*-friedelanol · hydrocarbon · β -sitosterol.

보리수(Linden tree)로 잘 알려진 피나무속 식물은 주로 북반구의 온대에 분포하고, 드물게는 남부 및 멕시코의 고산지방에도 분포한다.¹⁾

본 속 식물의 수피 및 근피는 중국등지에서 일찍부터 근무력증, 만성외해수, 관절염, 류마치스의 치료에 이용되어 왔고, 구미등지에서는 그 꽃을 발한, 진경, 해열제로 이용되어 왔으나 분포종이 다양한 우리나라에서는 약용한 예를 찾아보기 어렵다.^{2,3)}

Nakai(1922)는 총 9종 2변종 2품종을 한국산이라 보고하면서 이중 7종 2변종 2품종이 한국 특산종이라고 지적하였으며, 그후 10종 4변종 3품종이(Nakai, 1952) 한국에 자생하는 것으로 기록하였다.⁴⁾

본속 식물의 성분에 관하여는 점액질, 지방유, 전분, tannin 등을 비롯하여 flavonoid, coumarin 및 triterpene계 성분들이 보고 되었으며, 최근 *T. europaea*에서 분리한 sesquiterpene계 phytoalexin인 (-)-7-hydroxy calamene은 antifungal activity가 입증되었고⁵⁾, *T. argentea*에서 분리한 tiliroside는 astragalinal의 C-7에 *para*-coumaroyl기를 가지는 새로운 flavonol임에 비추어⁶⁾ 본 속

식물에 대한 생리활성 성분의 추적 및 분류형질로서 가치가 있는 성분을 추적한다는 것은 본 식물의 자원적인 이용 및 분류학적인 문제를 해결하기 위해서도 필요한 일이라 사료된다.

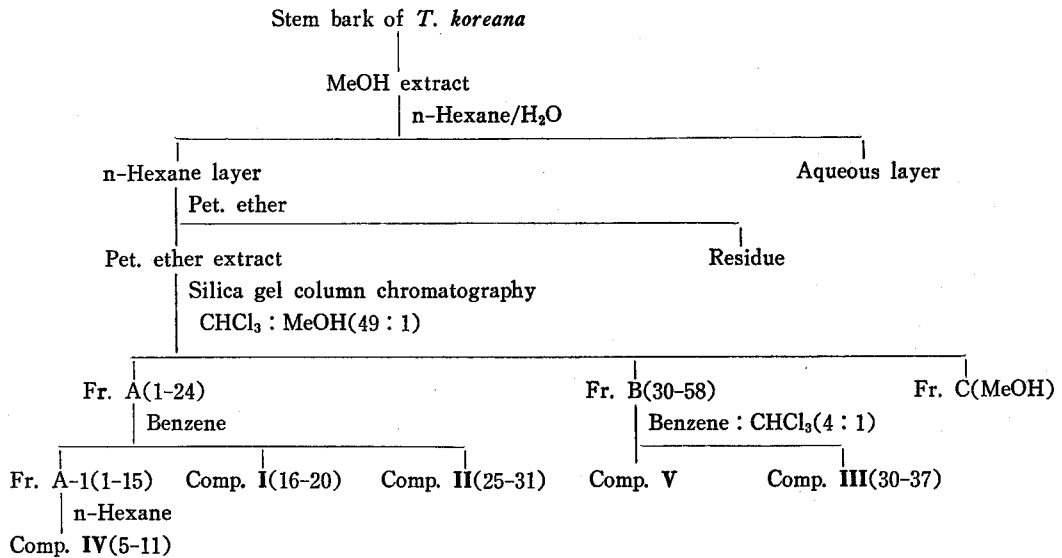
저자 등은 우리나라 임야에서 우점종으로 취급되고 있는 연밥피나무를 대상으로 그 함유성분상을 밝힘으로서 생리활성성분의 추적과 더불어 chemotaxonomy에 대한 분류 형질로서 제시코자 하였다.

그 결과 연밥피나무 수피의 n-hexane 추출물에서 수종의 물질을 분리하고, 이들의 화학적 구조를 이화학적 실험 및 spectral data를 종합하여 taraxeryl acetate, friedelin, *epi*-friedelanol, β -sitosterol 및 수종의 hydrocarbon임을 동정하였다.

실험재료 및 방법

재료—1989년 8월중에 강원도 계방산 일대에서 연밥피나무를 채집하여 동정하고 그 수피를 음건하여 실험재료로 사용하였다.

기기—용점은 Mitamura-Riken의 micromelting



Scheme I. Systematic separation of n-hexane extract from the stem bark of *T. koreana*

point apparatus를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer 283B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였고, 선광도는 Rudolph Autopol III automatic polarimeter로 측정하였다. NMR 스펙트럼은 TMS를 내부표준물질로하여 Varian FT-80A spectrometer를 사용하였고, 질량 스펙트럼은 Hewlett Packard 5985B GC/MS system을 사용하였다.

추출 및 단리—1989년 8월중에 강원도 계방산 일대에서 채집후 동정한 연바피나무의 수피(2.9 kg)을 음건하여 세절하고 MeOH로 수욕상에서 5시간 3회 반복추출하여 MeOH ext.를 얻었다. 이 MeOH ext.를 Scheme I과 같이 처리하여 화합물 I, II, III, IV, V를 얻었다.

화합물 I의 단리—Fr. A에서 benzene으로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound I의 조결정을 얻었고 이를 n-hexane으로 재결정을 반복하여 무색의 침상 결정을 얻었다.

Mp 263~5°; $[\alpha]_D^{18}$ -25.5° ($c=0.5$, CHCl₃); Liebermann-Burchard test: positive(pink); Zimmermann test; positive; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ 1717 (C=O), 1390, 1375(CH₃); NMR(CDCl₃, TMS) δ ppm: 0.72 (3H, s, CH₃), 0.87 (3H, s, CH₃), 0.88 (3H, d, $J=6.7$ Hz, CH₃), 0.95 (3H, s,

CH₃), 1.00 (6H, s, 2×CH₃), 1.05 (3H, s, CH₃), 1.18 (3H, s, CH₃), 2.20~2.40 (3H, m, CH₂-CO-CH): MS m/z (%): 426 (M⁺, 26), 411 (M⁺-CH₃, 5.5), 341 (1.0), 302 (17.3), 273 (39.0), 205 (37.9).

화합물 II의 단리—Fr. A에서 benzene으로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound II의 조결정을 얻은 후 이를 n-hexane으로 재결정을 반복하여 백색의 침상결정을 얻었다.

Mp 298~301°; $[\alpha]_D^{18}$ +10.5° ($c=0.8$, CHCl₃); Liebermann Burchard test: positive(pink); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ 1729, 1252(acetate), 1645, 814(trisubstituted double bond); NMR(CDCl₃, TMS) δ ppm: 0.83 (3H, s, CH₃), 0.87 (3H, s, CH₃), 0.91 (9H, s, 3×CH₃), 0.95 (6H, s, 2×CH₃), 1.10 (3H, s, CH₃), 2.03 (3H, s, CH₃CO), 4.45 (1H, dd, $J=7$ & 9Hz, H-3), 5.51 (1H, dd, $J=4$ & 8Hz, H-15); MS m/z (%): 468 (M⁺), 344 (A/B/C ring, 8.3), 329 (344-CH₃, 5.2), 284 (344-CH₃COOH, 4.7), 269(284-CH₃, 13.0), 204 (D/E ring, 66.1), 189 (204-CH₃, 20.8).

화합물 III의 단리—Fr. B에서 benzene-CHCl₃ (4 : 1)으로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound III의 조결정을 얻었다. 이를 CCl₄로 재결을 하여 백색의 판상 결정을 얻

었다.

Mp 284.5~286.5°; $[\alpha]_D^{25} + 27.5^\circ (c=0.2, \text{CHCl}_3)$; Liebermann-Burchard test: positive(red); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3610(free OH), 3450(OH); NMR (CDCl_3 , TMS) δ ppm: 0.86, 0.97, 0.98, 1.17 (3H each, s, CH_3), 0.99 (9H, s, $3 \times \text{CH}_3$), 1.38 (3H, d, $J=6.4\text{Hz}$, CH_3), 3.75 (1H, m, $W/2=9\text{Hz}$, H-3); MS $m/z(\%)$: 428 (M^+ , 10.7), 413 (M^+-CH_3 , 10.2), 304 (1.7), 275 (30.2), 250 (24.9).

화합물 IV의 단리—Fr. A에서 benzene 및 n-hexane으로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound IV의 조결정을 얻었고 이를 acetone으로 재결정을 반복하여 백색의 판상 결정을 얻었다.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 1450 (CH_2), 1375 (CH_2), 720 [$(\text{CH}_2)_n$]; NMR(CDCl_3 , TMS) δ ppm: 0.87 (CH_3), 1.25 (CH_2)_n; GC/MS: Column, OV-1, 25m, capillary column; Temp., 240°(2 min)→280°; rate, 5°/min; Carrier gas; He 12 ml/min; MS m/z : 352 (M^+), 366 (M^+), 380 (M^+), 394 (M^+), 408 (M^+), 422 (M^+), 436 (M^+), 464 (M^+)

화합물 V의 단리—Fr. B에서 benzene- CHCl_3 (4:1)로 silica gel column chromatography를 실시한 후 MeOH로 재결정을 반복하여 백색의 판상 결정을 얻었다.

Mp 134~135°; $[\alpha]_D^{25} - 32.5^\circ (c=0.78, \text{CHCl}_3)$; Liebermann-Burchard test: positive(blue); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3400 (OH), 1640 (C=C), 1050 (C-O); NMR(CDCl_3) δ ppm: 0.68 (3H, s, CH_3), 1.00 (3H, s, CH_3), 3.50 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, m, H-6); MS $m/z(\%)$: 414 (M^+ , 22.2).

실험결과 및 고찰

화합물 I은 Liebermann-Burchard 및 Zimmermann test에 positive이고, IR spectrum에서는 1717 cm^{-1} 에서 carbonyl peak로 추정되는 peak가 특징적으로 나타났고, 1375 cm^{-1} 와 1390 cm^{-1} 에서 geminal methyl로 추정되는 peak가 나타났으며, H^1 -NMR spectrum에서 δ 0.72 ppm에서 1.18 ppm 사이에서 7개의 angular methyl singlet

signal과 δ 0.88 ppm에서 $J=6.7\text{Hz}$ 의 doublet로 나타나는 하나의 secondary methyl group, δ 2.20~2.40 ppm 사이에서 multiplet로 나타나는 3개의 proton은 cyclohexanone의 α 위치에 존재하는 proton으로 추정되는 바⁷⁾ 이 화합물은 OH group이 없고 ketone이 있는 triterpenoid로 추정된다.

이 화합물의 mass spectrum은 molecular ion peak가 m/z 426에서 나타나며, 이외에도 friedelin의 특징적인 fragment ion들이⁷⁾ m/z 341, 302, 273, 및 205 등에서 나타났으며 이는 문헌과⁸⁾ 비교하여 friedelane-3-one 즉 friedelin임을 알았다.

화합물 II도 Liebermann-Burchard test에 양성이고, IR spectrum에서 1729와 1252 cm^{-1} 에서 acetate로 추정되는 peak가 나타났고, 1645, 814 cm^{-1} 에서 trisubstituted double bond로 추정되는 peak가 나타났으며, 이 화합물의 H^1 -NMR spectrum은 δ 0.83 ppm에서 1.10 ppm 사이에서 8개의 angular methyl기의 singlet가 나타나고 2.03 ppm에서 하나의 acetoxy기의 singlet signal이 나타나며, 4.45 ppm에서 secondary acetoxy기를 갖는 탄소에 결합된 하나의 proton이 doublets of doublet($J=7$ 및 9Hz), 5.51 ppm에서 trisubstituted double bond의 olefinic proton이 doublets of doublet($J=4$ 및 8 Hz)로 나타난다. 따라서 화합물 II는 하나의 acetoxy group을 갖는 pentacyclic triterpenoid계의 화합물이고, acetoxy기는 C-3에 결합된 것으로 추정되며 olefinic proton의 splitting pattern이 doublets of doublet로 나타나는 것으로 보아, olean-12-ene 계열이 아니고, taraxer-14-ene 계열의 화합물로 추정된다. 이와 같은 결과는 mass spectrum을 통해서 더욱 확실해 되었다. 즉 molecular ion peak가 m/z 468에서 나타나고 ring D에서 retro-Diels Alder 분해가 일어나서 A, B, C ring 부분을 포함한 fragment ion peak가 m/z 344에서 나타나고 있다. 이 fragment ion에서 C-8의 angular methyl기가 allylic 활성화되어 떨어지고, 다음 C-3의 acetoxy기가 떨어져서 생긴 ion peak들이 각각 m/z 329 및 m/z 269에서 나타나고 있다. 이외에도 C_{11} - C_{12} 및 C_8 - C_{14} bond의 분열에 의해 생

성된 fragment ion이 m/z 204에서 나타나고 있으며, 이 ion에서 C-28의 methyl기가 떨어져서 생긴 m/z 189 peak가 나타나는 것으로 봐서도 2중 결합이 C₁₄-C₁₅에 위치한 taraxer-14-ene이며, acetoxy기는 A, B, C ring에 위치함을 알 수 있다. 따라서 화합물 II는 문헌과⁸⁾ 비교하여 taraxeryl acetate로 동정하였다.

화합물 III는 Liebermann-Burchard test에 positive이고 IR spectrum에서는 3610 cm⁻¹에서 free OH를 나타내는 absorption이 있으며, 3450 cm⁻¹에서 OH의 absorption을 나타내는 peak가 나타난다. H¹-NMR spectrum은 δ 0.86 ppm에서 1.17 ppm 사이에서 7개의 angular methyl group을 나타내는 signal과 δ 1.38에서 하나의 secondary CH₃ doublet을 나타내며, δ 3.75 ppm의 multiplet는 C-3 proton으로 추정되는 바⁷⁾ 이는 화합물 I과는 달리 ketone group이 없고 hydroxyl group을 갖고 있는 triterpenoid로 추정된다. 이 화합물의 mass spectrum은 molecular ion peak가 m/z 428에서 나타났으며, 이 외에도 friedelin과 유사한 peak 즉 ketone group 이 hydroxyl group으로 치환되어서 생긴 fragment ion들이⁷⁾ m/z 275, m/z 304에서 나타났으며, m/z 341, m/z 205의 fragment ion이 나타나는 것으로 보아 이는 문헌과⁹⁾ 비교하여 *epi*-friedelanol로 동정하였다.

화합물 IV는 IR spectrum에서 CH₂의 peak로 추정되는 1450 cm⁻¹의 peak가 나타나며 1375 cm⁻¹에서 methyl기의 peak외에는 다른 peak는 나타나지 않았다. H¹-NMR spectrum에서도 δ 0.87 ppm에서 methyl기의 signal, δ 1.25 ppm에서 CH₂의 signal외에는 다른 peak가 없으므로 이는 hydrocarbon으로 추정하였다. GC/MS에 의해 분석한 결과 이 화합물은 8가지 이상의 hydrocarbon이 혼재된 혼합물임을 알 수 있었다.

따라서 molecular ion이 m/z 352의 n-pentacosane, m/z 366의 n-hexacosane, m/z 380의 n-heptacosane, m/z 394의 n-octacosane, m/z 408의 n-nonacosane, m/z 422의 n-triacontane, m/z 436의 n-hentriacontane, m/z 464의 n-tritriacontane 등 모두 8종의 hydrocarbon으로 보고 문헌과¹⁰⁾ 대조하여 이를 동정하였다.

화합물 V는 Liebermann-Burchard test에 posi-

tive이고, IR spectrum에서 3400 cm⁻¹의 OH group과 1640 cm⁻¹의 olefinic absorption, 1050 cm⁻¹의 C-O로 추정되는 peak들이 나타났다. 이 화합물의 H¹-NMR spectrum에서 δ 0.68 ppm 및 1.00 ppm에서 2개의 angular methyl group을 나타내는 peak가 보여지고 있으며 δ 3.50 ppm에서의 multiplet는 C-3에 존재하는 proton(CH-OH)으로 추정되며, C-6의 proton이 δ 5.35 ppm에서 multiplet으로 나타나는 바 mass spectrum 및 문헌과^{9,11)} 비교하여 β -sitosterol로 동정하였다.

결론

우리나라 특산 식물이며 분포가 다양한 연방피나무 *Tilia koreana*의 수피에서 3종의 triterpenoid와 sterol 및 8종의 hydrocarbon을 분리하여서 이화학적 시험 및 spectral data에 의해 그 화학적 구조를 밝혔다.

3가지 triterpenoid는 각각 taraxeryl acetate, mp 298~301°, $[\alpha]_D^{25} = +10.5^\circ$ ($c=0.8$, CHCl₃); friedelin, mp 263~265°, $[\alpha]_D^{25} = -25.5^\circ$ ($c=0.5$, CHCl₃); *epi*-friedelanol, mp 284.5~286.5°, $[\alpha]_D^{25} = +27.5^\circ$ ($c=0.2$, CHCl₃), 이었고, sterol은 β -sitosterol, mp 134~135°, $[\alpha]_D^{25} = -32.5^\circ$ ($c=0.78$, CHCl₃), hydrocarbon은 각각 n-pentacosane(C₂₅H₅₂), n-hexacosane(C₂₆H₅₄), n-heptacosane(C₂₇H₅₆), n-octacosane(C₂₈H₅₈), n-nonacosane(C₂₉H₆₀), n-triacontane(C₃₀H₆₂), n-hentriacontane(C₃₁H₆₄), n-tritriacontane(C₃₃H₆₈)이었다.

(1990년 12월 1일 접수: 12월 15일 수리)

문헌

1. Cronquist, A.: An Integrated System of Classification of Flowering Plants, Columbia Univ. Press, New York, p. 350 (1981).
2. Duke, J.A.: Handbook of Medicinal Herbs, CRC Press, Florida, p. 485 (1985).
3. Boericke, W.: Materia Medica with Repertory, Sett Dey & Co., Calcutta, p. 649 (1976).
4. Nakai, T.: *Flora Sylvatica Koreana* 12, 28

- (1922).
5. Burden, R.S. and Kemp, M.S.: *Phytochem.* **22**, 1039 (1983).
 6. Hörhammer, L., Stich, L. and Wagner, H.: *Naturwissenschaften* **46**, 358 (1959).
 7. Betancor, C., Freire, R., Gonzales, A.G., Salazar, J.A., Pascard, C. and Prange, T.: *Phytochem.* **19**, 1989 (1980).
 8. 金榮姬: 단삼의 성분 연구, 이화여자대학원 박사 학위 청구논문 (1983).
 9. Suga, T. and Kondo, S.: *Phytochem.* **13**, 522 (1974).
 10. Tachi, Y., Kamano, Y., Sawada, J., Tanaka, I.: *Yakugaku Zasshi* **98**, 349 (1978).
 11. Hagashi, S., Okuda, T., Shimizu, A. and Matsuura, T.: *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 163 (1969).