

Chrysanthemum sinense Sabine의 成分 研究

金 鍾 源

(Received February 5, 1978)

Chong Won Kim

Faculty of Pharmacy, Hyosung Women's College, Taegu 634

Studies on the Constituents of *Chrysanthemum sinense* Sabine

Abstract—A colorless sublime needles(A), $C_{10}H_{10}O_4$, mp 142 ~143°, was isolated from the fresh flowers of *Chrysanthemum sinense* Sabine in 0.16% yield. Its ir, nmr and mass spectral data suggested that it may have an aromatic methylester structure. Hydrolysis of this substance with 10% sodium hydroxide solution yielded terephthalic acid and methanol. This substance was confirmed as dimethyl terephthalate by comparison of ir and nmr spectra, and TLC and GC behaviors of an authentic sample which was prepared from terephthalic acid by methylation. This is the first report that dimethyl terephthalate was isolated in the Compositae plants.

Chrysanthemum sinense Sabine 은 국화과에 속하는 多年生 草本으로써 가을에 枝端에 黃色의 頭狀花가 달리며 일찍부터 栽培되어 왔다. 이 植物의 꽃을 慶尙北道 地方에서는 甘菊으로 使用하고 있다. 中國에서는 일명 杭菊花라하고¹⁾ 그 頭狀花를 古來로 漢方에서 眩暈, 耳鳴, 瘡瘍 腫痛 等に 使用하고 있다. 中國에서는 綠茶에 섞어서 飲料(菊茶)用으로 使用한다고 한다²⁾. *Chrysanthemum sinense* Sabine 에 관한 研究는 Kotake 등이 生花에서 benzoic acid, benzaldehyde, borneol, bornyl acetate, camphor, chrysanthenone 등을 分離하였고³⁾, Hsu 등이 건조시킨 꽃에서 linarin 을⁴⁾, Kimatsu 등이 이 植物의 變種인 *Chrysanthemum sinense* Sabine var. *japonicum* Makino 에서 dl-camphor 와 l-camphene 을 分離 확인하였다⁴⁾.

著者는 *Chrysanthemum sinense* Sabine 을 漢方에서 甘菊으로 調製함에 있어 生花를 炒用하게 되어 있고⁵⁾ 실제로 栽培地에서 蒸乾하여 市販하고 있으므로 生花와 蒸乾品の 成分上의 差異點을 究明하고자 먼저 生花의 精油部分을 精査키로 하였다.

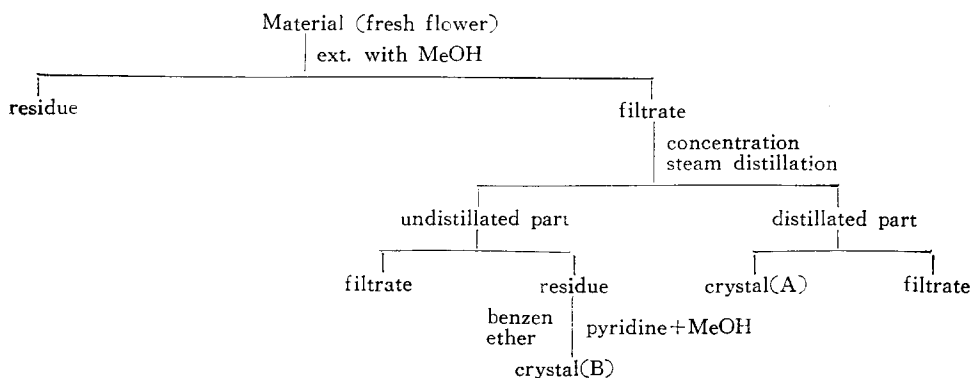
이 植物 生花의 메탄올 추출물에서 아직 알려지지 않은 成分(A)와 (B)를 分離하였으며 그중 (A)의 本體를 究明하였으므로 報告하고자 한다.

實 驗

實驗 材料—實驗 材料는 慶尙北道 高靈郡 茶山面에서 栽培하고 있는 *Chrysanthemum sinense*

Sabine 의 生花를 1975年 11월에 採取한 것과 蒸乾品은 大邱 市販品을 使用하였다.

成分의 抽出 및 單離—生花 8.76 kg 을 MeOH 로 3시간씩 2회 抽出한 液을 減壓 濃縮하여 그 液을 수증기 증류하였다. 그 溜出液에 析出된 白色 粗結晶을 MeOH 로 再結晶하여 mp 142~143°의 無色針狀結晶 (A)를 얻었으며 그 收得量은 8 g 이었다. 증류되지 않은 部分을 濾過하여 얻은 殘渣를 benzene 및 ether 로 充分히 脫脂한 후 pyridine 에 용해하고 과량의 MeOH 을 가하여 2~3日間 放置할 때 黃白色의 粗結晶(B) 0.95 g 을 얻었다. 또한 蒸乾品을 같은 操作으로 抽出하였으나 結晶(A)을 얻지 못하였다.



Scheme 1—Isolation method

結晶(A)의 性狀 및 分析—이 物質은 無色 無味 無臭이고 昇華性이며 benzene, ether, chloroform, acetone 등에 잘 용해하고 MeOH 에는 冷時는 녹지 않으며 溫時에 溶解된다.

分子量 194(mass spectrum) $C_{10}H_{10}O_4$: Anal. calcd. C, 61.86; H, 5.15, Found C, 62.4; H, 5.27

結晶(A)의 加水分解—結晶(A) 500 mg 에 10% NaOH 40 ml 를 넣고 수욕상에서 加溫 溶解하여 濾過 放冷한 후 10% H_2SO_4 를 酸性이 될때까지 加하여 生成된 白色 沈澱을 濾別하고 그 濾液은 메탄올 시험에 사용하였으며 白色 結晶은 MeOH 로 再結晶하여 淡黃白色 結晶(I)을 얻었고 이 結晶은 mp 300°이하에서 녹지 않았다.

上記 濾液은 大韓藥典 메탄올 시험법에 따라 시험할바 陽性을 나타내었다.

Dimethyl terephthalate 의 合成—표품 terephthalic acid(Nakarai 特級) 4 g 에 무수 MeOH

Table I— R_f value of crystal(A) and dimethyl terephthalate

component	R _f value		short-wave uv light
	(i)	(ii)	
crystal(A)	0.52	0.72	blue purple
dimethyl terephthalate	0.52	0.72	blue purple

Experimental conditions:

Layer: Eastman chromatogram sheet with fluorescent indicator

Solvent: (i) petroleum ether-benzene(1 : 1)

(ii) benzene

400 ml 및 C. H₂SO₄ 25 ml을 가하고 수욕상에서 5시간 가열한 후 방치하여 석출된 無色結晶을 濾過하고 MeOH로 再結晶하여 mp 142~143°의 無色 針狀結晶을 얻었다. 이 結晶은 문헌기재⁶⁾의 dimethyl terephthalate의 性狀과 一致하였다.

Thin Layer Chromatography—結晶(A) 및 dimethyl terephthalate 소량을 ether에 용해하여 검액 및 표준액으로 하고 상법에 의하여 전개하였다.

Gas Chromatography—結晶(A)를 acetone에 용해하여 GC(Pye Unicm社 GCV型)로 측정 한 保留時間은 1.6分 이었고, dimethyl terephthalate를 acetone에 용해하여 측정 한바 같았고 두 결정 용액의 混合物도 單一 peak이었으며 RT도 同一하였다.

結晶(B)의 性狀—淡黃白色의 針狀結晶으로 pyridine, ethylene glycol에 잘 용해하고 MeOH에는 溫時 少量 溶解되며 이들을 제외한 유기용매는 거의 용해하지 않는다. 이 물질은 10% KOH 또는 10% NaOH에 잘 녹고 黃色을 나타내며, 이 물질의 MeOH 용액에 10% FeCl₃시액을 넣으면 綠黃色을 나타내고, HCl과 Mg末을 작용시키면 淡紅色을 나타내었다.

考察 및 結論

結晶(A)의 ir spectrum에서는 3,035에서 aromatic CH, 2,975에서 CH₃, 1,735에서 C=O, 1,510 및 1,445에서 aromatic C=C, 1,285 및 1,120에서 aromatic ester의 吸收 band를 관찰하였으며, nmr(CDCl₃)에서는 δ 3.96 및 8.10에서 2개의 singlet peak가 나타났는데 前者는 OCH₃ proton, 後者는 aromatic proton이며 integral intensity는 6:4의 비율이었고 모두가 singlet peak로 나타난 것으로 보아 para dicarboxylic ester임을 알수 있었다. mass spectrum에서는 parent peak가 194이었으며 base peak는 163이었는데 이는 M-31로써 結晶(A)分子에서 OCH₃, 135는 M-59이며 COOCH₃, 120 peak는 M-74로써 COOCH₃+CH₃, 104는 COOCH₃+OCH₃, 76은 2×COOCH₃가 이탈된 分단이온 peak이다. 이상의 mass spectrum 결과는 McLafferty 등이⁹⁾ 보고한 dimethyl terephthalate의 mass spectrum 결과와 일치하였다.

이상의 ir, nmr, mass spectrum 결과를 종합하여 結晶(A)는 dimethyl terephthalate로 추정하였다. 이 추정을 확인하기 위하여 結晶(A)를 加水分解하여 分解產物을 검토하였다.

結晶(I)은 淡黃白色 結晶이며 融點은 300°이상 이었다. 이 物質의 ir spectrum은 3,000~2,550 까지의 여러개 peak는 COOH의 peak이고 1,700은 C=O, 1,580에 aromatic C=C, 1430에서 OH, 1,295에서 C-O 등의 吸收 band를 관찰하였으며, nmr(DMSO)에서는 δ 8.38 및 δ 11.62에서 singlet peak가 2개 관찰되었는데 前者는 aromatic proton, 後者는 COOH의 proton이며 그 integral intensity는 4:2의 비율로 관찰되었다.

이상의 ir 및 nmr spectrum은 표준 terephthalic acid의 spectrum과 일치하였으므로 結晶(I)을 terephthalic acid로 同定하였다.

또한 結晶(A)를 표준 terephthalic acid를 methyl ester化하여 얻은 mp 142~143°의 無色 針狀結晶인 dimethyl terephthalate와 비교한바 ir 및 nmr spectrum이 일치하였고 TLC의 R_f值 및 GC의 retention time도 같았으며 混融試驗 結果, 融點 降下가 없었다.

이상의 實驗 結果로 보아 結晶(A)는 dimethyl terephthalate로 同定하였다.

古來로 *Chrysanthemum sinense* Sabine의 頭狀花를 甘菊으로 使用할때 炒用하거나⁵⁾ 蒸乾하는데 이것은 防腐의 目的도 있으나 蒸乾品에서 結晶(A)가 分離되지 않은 것으로 보아 terephthalic acid 등의 자극성을⁷⁾ 피하기 위한 修治에 그 意義가 있는 것으로 인정된다.

dimethyl terephthalate 는 1973年 Lin 등이⁶⁾ *Liliaceae* 에 속하는 *Hemerocallis disticha* Donn 에서 分離된 것이 처음이며 그뒤 1975年 Thakur 등에 의하여⁸⁾ *Rhamnaceae* 에 속하는 *Zizyphus sativa* Gaertner 에서 分離되었고, 이어서 *Compositae* 에서 처음으로 分離된 成分이다.

그리고 結晶(B)는 계속 연구를 진행중에 있으므로 追後 報告하고자 한다.

이 논문을 시종 지도하여 주신 成均館大學校 藥學大學 李容柱 教授, 식물 감정 및 많은 助言을 하여주신 劉承兆 教授에게 감사드립니다.

文 献

1. K.K. Hsu and W.H. Hong, *Taiwan Ke Hsueh* 18, 102(1964).
2. 刈米達夫 外, 藥用植物大事典, 廣川書店, 東京, p-104, 1970.
3. M. Kotake and H. Nonaka, *Ann.* 607, 153 (1957).
4. S. Kimatsu, *J. Chem. Soc. Japan.* 36, 803 (1909).
5. 申佶求, 申氏 本草學, 名論, 壽文社, 서울, p-249, 1973.
6. C.N. Lin, C.H. Chang and T.S. Wu, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 20, 239 (1973).
7. M. Windholz, ed., theMerck Index, 9th ed., Merck and Co., Rahway, N.J. p-1180 1876.
8. R.S. Thakur, M.P. Tain, L. Hruban and F. Santavy, *Planta Med. (India)*, 28, 172 (1975).
9. F.W. McLafferty and R.S. Gohlke, *Anal. Chem.* 31, 2076 (1959).