

조팝나무 뿌리의 성분 연구

우미희,* 이은희, 정순옥, 김종원

대구효성가톨릭대학교 약학대학

Constituents of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*

Mi Hee Woo,* Eun Hee Lee, Soon Ok Chung and Chong Won Kim

College of Pharmacy, Catholic University of Taegu-Hyosung, Hayang 713-702, Korea

Abstract - *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* (Rosaceae) is a deciduous, latifoliate shrub growing in most parts of Korea. The roots of this plant have been used for malaria, as anti-pyretics and emetics. From the roots of this plant, sterol glycoside and two triterpenoids were isolated and the structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. They were identified as 3 β -hydroxyurs-12-ene-28-oic acid (ursolic acid, 1), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-28-oic acid (tormentic acid, 2) and β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside (3).

Key words - *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*: Rosaceae: 3 β -hydroxyurs-12-ene-28-oic acid: 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-28-oic acid: β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside.

조팝나무(*Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* Nakai)는 장미과에 속하는 낙엽활엽관목으로 수직적으로는 표고 100-1,000 m, 수평적으로는 함복을 제외한 우리나라 전역에 야생하는 한국특산 식물이다. 잎은 어긋나고, 타원형이며 가장자리에 잔톱니가 있고 끝이 뾰족하며 앞뒤 양면에 털이 없다. 꽃은 4-5월에 백색꽃이 피는데, 4-6 mm 정도의 도란형의 홑꽃잎 5개가 윗부분의 짧은 가지에서 산형화서를 이루며, 과실은 골돌과로 털이 없고 9월에 익는다.¹⁻⁵⁾ 이 조팝나무의 뿌리를 木常山⁶⁾이라 부르며 常山(*Dichroa febrifuga* Lour.)의 대용으로 한방에서는 해열, 최도약, 말라리아에 사용하였으며,⁷⁾ 민간에서는 이 뿌리를 해열, 학질에 달여 먹은 것으로 전래되고 있다.^{8,9)}

한국산 *Spiraea*속 식물은 14종, 2품종, 16종류로 알려져 있으며,²⁾ *Spiraea*속 식물에 관한 연구로는 노 등의 형태학적 비교연구¹⁰⁾와 진의 참조팝나무(*Spiraea koreana* Nakai)의 엽으로부터 alka-

loid인 spirajine이 분리보고된 바 있다.¹¹⁾ 일본조팝나무(*Spiraea japonica* L. fil.)에서는 alkaloid로 Frolove 등,¹²⁾ Gorbunov 등¹³⁾은 spirein을, Goto 등은 spiradine A, B, C, D¹⁴⁻¹⁶⁾를, Toda 등은 spiradine F, G 등의 diterpenoid alkaloid를,¹⁷⁾ Gorbunov 등은 새로운 alkaloid인 spiredine을 단리보고하였다.¹⁸⁾ 또한 *Spiraea*속 식물의 triterpenoid에 대하여는 Tanabe 등이 *Spiraea thunbergii* Sieb.로 부터 glutinol, taraxerol을, *Spiraea tosaensis* Yatabe.에서 glutinone, taraxerol을, *Spiraea canthoniensis* Lour.에서는 betulinic acid와 3 epi-betulinic acid를 분리보고하였으며,^{19,20)} Chou 등은 *Spiraea formosana* Hay.에서 fridelin, glutinol 및 β -amyrins 등 triterpenoid 성분을 단리보고하였다.²¹⁾

Spiraea prunifolia var. *simpliciflora* 뿌리의 성분에 관한 연구로는 노의 β -sitosterol, campesterol의 분리보고²²⁾와 윤 등의 3-O-acetyl pomolic acid methyl ester, p-hydroxy cinnamic acid methyl ester가 보고되었을 뿐이다.²³⁾

*교신저자 : Fax 053-850-3620

저자 등은 의약자원개발을 위한 기초 연구로서 이 식물의 화학적성분을 구명할 목적으로 본 실험에 착수하여 2종의 triterpenoid 성분과 1종의 sterol glycoside를 단리하여 그 구조를 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 - 본 실험에 사용한 조팝나무는 경북 경산군의 야산에서 직접 채취하여 음건 후 세절하여 사용하였다.

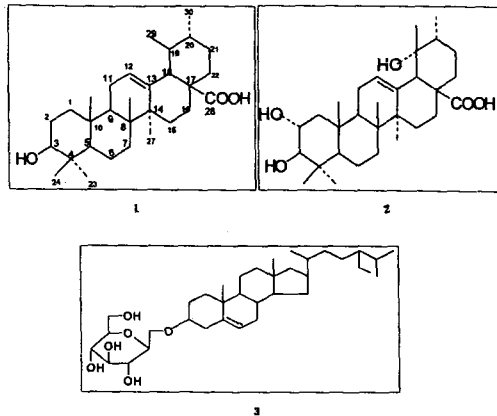
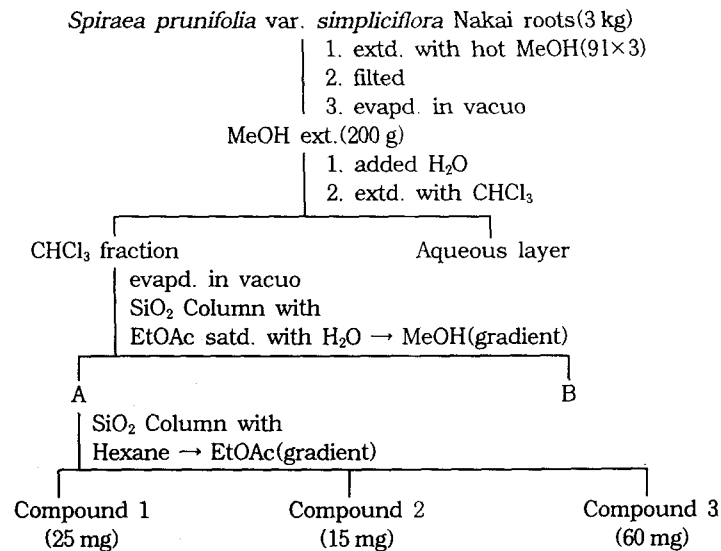


Fig. 1. Structures of isolated compounds from *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*.

기기 및 시약 - 실험에 사용한 기기로 용점은 Reichert Thermovar를 사용하여 측정하였으며, 온도 보정하지 않았다. IR은 Mattson Poraris FT-IR spectrophotometer를 사용하였으며, 내부표준물질로서 TMS를 사용하였다. Mass는 Kratos MS 25 RFA spectrophotometer로 측정하였다. 선광도는 Jasco DIP-360 polarimeter를 사용하여 측정하였다.

추출 및 column chromatography 용매는 시약용 1급을 증류하여 사용하였으며, 기타 시약은 특급을 사용하였다. Column chromatography 용 silica gel은 Kieselgel 60(Merck Art.7729, 9385,7734)을, TLC plate는 precoated Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck Art.5715), HPTLC plate는 precoated Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck Art.5628)를 사용하였다. 당분석용 cellulose plate는 precoated cellulose plate(Merck Art.5552)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 조팝나무의 뿌리 3 kg을 세절하여 Scheme 1과 같이 MeOH로 9시간 씩 3회 추출한 후, 감압농축하여 MeOH extract(이하 ext.)를 200 g(2.6%)을 얻었다. 이 MeOH ext.에 증류수 및 CHCl₃을 가하여 CHCl₃층과 수층으로 나누고, CHCl₃층을 농축하여 CHCl₃ ext. 25 g(12.5%)을 얻었다. CHCl₃ ext.를 수포화 EtOAc-Me



Scheme 1. Extraction and isolation procedure of the compounds from *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* roots.

Table I. Partial ^1H NMR spectral data of compound 1,2,3 and related compounds*

proton	1	1a	2	2a	3	3a	3b
CH ₃	0.97	0.79 s	1.09 s	0.73 s	0.68 s	0.80 s	
	1.04d(5.7)	0.86 s(X2)	1.16 s	0.90 s			
	1.09d(6.0)	0.96 s	1.19 s	0.92 d(10.3)	0.93 s	0.93 s	
	1.11 s	1.08 s	1.20 d (6.8)	0.96 s	0.95 s	0.95 s	
	1.14 s	1.26 s (X2)	1.35 s	1.06 s	1.00 d(6.0)	1.00 d(6.0)	
	1.31 s		1.51 s	1.20 s			
	1.33 s		1.79 s	1.25 s			
	3.55dd	4.49 dd					
3	(8.8, 6.7)	(8.6, 6.6)	3.47 d(9.4)	4.76 d(10.3)	3.52 m	3.52 m	4.53m
6							5.31 m
12	5.58 m	5.25 m	5.66 m	5.33 m	5.35 m	5.35 m	
	2.72						
18	d(11.5)		3.13 s	2.54 s			0.61 s
					0.66 s		
Anomeric		0.24 s				0.65 s	
Esteric CH ₃				1.98 s, 2.06 s	4.98 d(7.8)		1.96 s

*Data are δ (ppm), multiplicity and J (in parenthesis) in Hz from internal TMS in CDCl_3 except for compound 1, 2 and 3 in pyridine- d_5 .

OH(gradient)과 Hexane-EtOAc(gradient)로 SiO_2 column chromatography를 거듭 실시하여 화합물 1(25 mg), 2(15 mg) 및 3(60 mg)을 분리하였다.

화합물 1 - mp: 288-290 °C, $[\alpha]_D^{25}$: +67.5° (c. 1.0 in MeOH), Liebermann-Burchard 반응 양성²⁴⁾, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3418(OH), 1691(C=O), 1637(C=C), Mass m/z (rel. int.): 456(M^+ , 2.0), 438(M^+ -H₂O, 2.1), 248(R.D.A. a species, 100.0), 208(R.D.A. b species, 11.2), 203(a-COOH, 47.5), 190(b-H₂O, 20.0), $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500MHz) δ : Table I, $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ : Table II.

화합물 1의 acetylation²⁵⁾ - 화합물 1을 pyridine에 녹인 후 무수초산을 가하여 실온에서 하룻밤 방치시킨 후, 반응액에 열을 가하여 생성된 백색 침전을 여과, 세척하여 화합물 1의 acetate 1a를 얻었다.

화합물 1a - mp: 223-225 °C, Liebermann-Burchard 반응 양성, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1735(esteric C=O), 1690(C=O), 1637(C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ : Table I.

화합물 2 - mp: 268-271 °C, Liebermann-Burchard 반응 양성, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3404(OH), 1690(C=O), 1647(C=C), Mass m/z (rel. int.): 488

(M^+ , 41.4), 470(M^+ -H₂O, 10.0), 442(M^+ -HC OOH, 39.3), 264(R.D.A. a species, 44.3), 224 (R.D.A. b species, 11.4), 219(a-COOH, 33.3), 218(a-HCOOH, 50.8), 201(a-COOH-H₂O, 44.1), $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500MHz) δ : Table I, $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125MHz) δ : Table II.

화합물 2의 acetylation - 화합물 2를 앞의 화합물 1과 같은 방법으로 acetylation시켜 화합물 2의 acetate 2a를 얻었다.

화합물 2a - mp: 193-174 °C, Liebermann-Burchard 반응 양성, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3483(OH), 1742(esteric C=O), 1698(C=O), 1647(C=C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ : Table I.

화합물 3 - mp: 287-289 °C, $[\alpha]_D^{25}$: -41.9° (c. 0.2 in pyridine), Liebermann-Burchard 반응 양성 및 Molisch 반응 양성,²⁶⁾ IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3401(OH), 1646(C=C) 1024(glycosidic C-O), $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 300MHz) δ : Table I, $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 75.5MHz) δ : Table II.

화합물 3의 산 가수분해 및 당부의 TLC²⁷⁾ - 화합물 3(30 mg)을 5% H₂SO₄ 및 60% dioxane 10 ml에 용해시킨 후, 수욕상에서 환류냉각하에 3시간 가열하여 반응시킨 후 반응액에 열을 가하여 석출하는 침전을 여과하였다. 침전물을 건조 후 MeOH로 재결정하여 화합물 3의 genin인 3a를 얻었다.

Table II. ^{13}C NMR Chemical shift of Compound 1, 2, 3 and related compound*

Carbon No.	1	2	3	3a
1	39.3	47.8	37.6	37.1
2	28.3	68.5	30.3	31.9
3	78.3	83.8	78.3 ^a	71.8
4	39.5	39.8	40.1	42.3
5	56.0	55.9	141.1	140.8
6	19.0	18.9	121.9	121.7
7	33.8	33.5	32.3	31.9
8	40.2	40.4	32.2	31.7
9	48.2	47.8	50.5	50.2
10	37.5	38.4	37.3	36.5
11	17.7	24.0	21.4	21.1
12	125.8	127.9	39.5	39.8
13	139.4	139.9	42.6	42.3
14	42.7	42.1	56.8	56.8
15	29.0	29.3	24.6	24.3
16	25.1	26.3	28.6	28.3
17	48.2	48.2	56.4	56.1
18	53.7	54.5	12.1 ^b	19.4 ^a
19	39.7	72.6	19.5	11.9
20	39.5	42.3	36.5	36.2
21	31.2	26.9	19.1 ^c	18.8 ^a
22	37.6	38.4	34.4	34.0
23	28.9	29.2	26.7	26.1
24	16.7	17.6	46.2	45.9
25	15.8	16.8	29.7	29.2
26	17.6	17.2	19.4 ^c	19.8 ^a
27	24.1	24.6	20.0	19.1 ^a
28	180.1	180.6	23.6	23.1
29	23.8	27.0	12.3 ^b	12.0
30	21.6	16.7		
3-O-sugar moiety				
Glc 1			102.7	
2			75.3	
3			78.3 ^a	
4			71.9	
5			78.6 ^a	
6			63.0	

* δ (ppm) from internal TMS in pyridine- d_5 except for compound 3a in CDCl_3 . ^{a,b,c}Assignments may be reversed in each column.

여액에 BaCO_3 를 가하여 中和시키고 다시 여과한 후, 감압농축하여 이를 수포화 phenol의 전개용매로 TLC를 행하여, 발색제로 aniline phthalide를 사용했을 때²⁸⁾ Rf치는 0.28로써 D-glucose 표준품과 잘 일치하였다.

화합물 3a - mp: 134-135 °C, $[\alpha]_D^{18}$: -20° (c,

0.18 in MeOH), Liebermann-Burchard 반응 양성, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3428(OH), 1646(C=C), Mass m/z (rel. int.): 414(M^+ , 100.0), 399(M^+ - CH_3 , 26.3), 396(M^+ - H_2O , 32.0), 381(M^+ - H_2O - CH_3 , 20.1), 329(M^+ - C_6H_{13} , 27.0), 303(M^+ - $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$, 34.6), 273(M^+ -side chain(sc), 14.5), 255(M^+ -sc- H_2O , 19.4), 231(M^+ -sc- C_3H_6 , 14.6), 229(M^+ -sc- C_3H_8 , 6.1), 213(M^+ -sc- C_3H_6 - H_2O , 19.2), ^1H -NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ : Table I, ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 75.5MHz) δ : Table II.

화합물 3a의 acetylation - 화합물 3a를 앞의 화합물 1과 같이 acetylation시켜 화합물 3a의 acetate 3b를 얻었다.

화합물 3b - mp: 127-128 °C, Liebermann-Burchard 반응 양성, IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1731(esteric C=O), 1645(C=C) 1263(acetate C-O-C), Mass m/z (rel. int.): 456(M^+ , 3.1), 396(M^+ -acetic acid, 100.0), 381(396- CH_3 , 14.6), 255(396-sc- C_3H_6 , 9.7), ^1H -NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ : Table I.

결과 및 고찰

화합물 1은 mp 288-290 °C로 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내었으며, 그의 IR은 3418 cm^{-1} 에서 OH, 1691 cm^{-1} 에서 C=O, 1637 cm^{-1} 에서 C=C에 기인하는 band가 나타났으므로 이 화합물은 triterpenoid계열의 화합물로 추정된다. Mass에서 m/z 456에서 molecular ion peak가 나타났으며, 한 분자의 물이 떨어져 m/z 438에서, HCOOH가 떨어져 m/z 410에서 나타났으므로 이 화합물에는 각각 hydroxyl group과 carboxyl group이 존재할 것으로 예상된다. 또한 Δ^{12} -unsaturated pentacyclic triterpenoid 화합물의 특징적인 retro-Diels-Alder(R.D.A.) 반응²⁹⁾에 기인하여 생성된 D/E ring 부분인 a fragment ion이 m/z 248에서 base peak를 이루며, A/B ring 부분인 b fragment ion이 m/z 208에서 나타났다. a ion에서 COOH기가 떨어져 m/z 203에서, HCOOH가 떨어져 m/z 202에서 나타났으며, m/z 202 ion에서 다시 E ring에 R.D.A. 반응이 일어나 생성된 fragment ion이 m/z 146에서 나타나는 것으로 D/E ring 부분에 COOH기가 존재함

을 알 수 있고, 이것은 또한 17번 탄소에 결합해 있음을 알 수 있다.²⁹⁾ b ion에서 물 한분자가 떨어져 생성된 ion이 m/z 190에서 나타나므로 A/B ring 부분에는 hydroxyl group이 존재함을 알 수 있다. 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ 에서 0.97-1.33 ppm 사이에서 5개의 tertiary methyl singlet signal(23-, 24-, 25-, 26-, 27- CH_3)이 나타났으며, 1.04(3H, d, $J=5.7\text{Hz}$) ppm 및 1.09(3H, d, $J=6.0\text{Hz}$) ppm에서 각각 secondary methyl proton이 doublet으로 나타났다. 또한 2.72 ppm에서 H-18이 doublet(1H, $d=11.5\text{Hz}$)으로 나타나며, 3.55 ppm에서 H-3이 double doublet($J=8.8, 6.7\text{Hz}$)으로, 5.58(1H, m, H-12) ppm에서 olefinic proton의 signal이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 urs-12-ene 계열³⁰⁾로서 3번 탄소에 OH가 β 결합한 것으로 추정할 수 있다.³¹⁾ $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 이중결합 탄소인 C-12 및 C-13의 peak가 각각 125.8 ppm과 139.4 ppm에서 나타났으며, 여기서 C-13의 chemical shift가 upfield 되어 나타난 것으로 보아 이 화합물은 29- CH_3 이 C-19에 결합한 ursane계임을 추정할 수 있다. 또, 180.1 ppm에서 28번의 carbonyl 탄소가 나타났으며, hydroxyl group이 결합한 탄소(C-3)의 peak가 78.3 ppm에서 한 개가 나타난 것으로 보아 이 화합물에는 hydroxyl group이 하나 존재함을 알 수 있다. 화합물 1a의 IR은 1735 cm^{-1} 에서 esteric C=O에 의한 흡수 band가 나타났으며, $^1\text{H-NMR}$ 에서 2.04 ppm에서 acetyl의 methyl proton signal이 singlet으로 나타났으므로 역시 acetylation 되었음을 확인하였으며, acetyl화 함으로써 H-3의 proton이 0.94 ppm downfield shift하여 4.49 ppm에서 나타났다. 이상의 결과를 종합할 때 화합물 1은 3β -hydroxyurs-12-ene-28-oic acid 즉 ursolic acid로 생각되며, 이화학적 및 분광학적 data가 ursolic acid의 문헌치³²⁾와 잘 일치하였으므로 ursolic acid로 동정하였다.

화합물 2는 mp 268-271 $^{\circ}\text{C}$ 로 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내고, IR은 3404 cm^{-1} 에서 OH, 1690 cm^{-1} 에서 C=O, 1647 cm^{-1} 에서 이중결합, $1038, 1006\text{ cm}^{-1}$ 에서 secondary OH, 939 cm^{-1} 에서 tertiary OH에 기인하는 흡수 band가 나타났으므로 triterpenoid계 화합물로 추정된다.^{33,34)}

Mass에서 molecular ion peak가 m/z 488에서 나타났으며, R.D.A. 반응에 기인한 C ring의 분열로 생긴 D/E ring 부분인 a fragment ion이 m/z 264에서, A/B ring 부분인 b fragment ion이 m/z 224에서, a ion에서 물 한분자가 떨어져 m/z 246에서, 다시 COOH가 떨어져 m/z 219에서 나타났으므로 D/E ring에는 각각 hydroxyl group과 carbonyl group이 존재함을 알 수 있으므로, D/E ring에 하나의 free hydroxyl group을 갖는 urs-12-ene-28-oic acid의 유도체임을 잘 나타내 준다.³⁵⁾ 또한 m/z 219에서 E ring에서 R.D.A. 반응에 의해 생성된 ion이 m/z 146에서 base peak를 나타내고 있으므로 D/E ring에 존재하는 carbonyl group은 C-17번에 결합되어 있음을 알 수 있다.²⁹⁾ 또 b ion에서 한분자의 물이 떨어져 생성한 fragment ion이 m/z 206에서 나타나는 것으로 보아 A/B ring 분자에도 hydroxyl group이 존재함을 알 수 있다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 1.09-1.79 ppm 사이에서 5개의 tertiary methyl singlet signal(23-, 24-, 25-, 26-, 27- CH_3)이 나타났으며, 1.51 ppm에서 29번의 secondary methyl proton이 singlet으로, 1.20 ppm에서 30번의 secondary methyl proton이 doublet(3H, d, $J=6.8\text{Hz}$)으로 나타난 것으로 이 화합물은 ursane 계열임을 추측할 수 있으며, 29번 methyl proton이 singlet으로 나타나고, 3.13 ppm에서 H-18의 signal이 singlet으로 나타난 것으로 보아, 이 화합물의 D/E ring에 존재하는 hydroxyl group은 19번 탄소에 결합하고 있음을 알 수 있다.^{33,36,37)} 3.47 ppm에서의 doublet($J=9.4\text{Hz}$)과 4.18 ppm에서의 multiplet은 hydroxyl group이 결합한 3번과 2번 탄소의 proton들로서 그 configuration에 따라서 4개의 이성체가 존재할 수 있는데, 이와 같이 coupling constant가 클 경우는 $2\beta, 3\alpha-(\text{OH})_2$ 와 $2\alpha, 3\beta-(\text{OH})_2$ 의 configuration을 한다. 그런데 2번과 3번 수소의 chemical shift의 차이($\Delta\delta_{2-3}$)가 이 화합물에서는 0.71 ppm이며, 이 화합물의 diacetate(화합물 2a)에서는 0.34 ppm인 것으로 보아 $2\alpha, 3\beta-(\text{OH})_2$ 의 configuration을 하고 있음을 알 수 있다.³⁶⁾ 5.66 ppm에서 olefinic proton인 H-12의 peak가 multiplet으로 나타났다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 68.5, 72.6, 83.8 ppm에서 hydroxyl group

이 결합한 탄소의 peak가 나타나므로 이 화합물에는 3개의 hydroxyl group이 존재함을 알 수 있다. 또 12, 13번 이중결합 탄소의 peak가 127.9 와 139.9 ppm에서 나타나므로 이 화합물에는 하나의 이중결합이 존재하고, 여기서 13번 탄소가 upfield되어 나타났으므로 ursane계임이 더욱 확실하다. 180.6 ppm에서 28번 carbonyl 탄소의 peak가 나타났다. 또한 1번과 2번 탄소의 chemical shift(C-1 47.8 ppm, C-2 68.5 ppm)로 부터 이 화합물은 C₂- α -OH와 C₃- β -OH의 configuration을 하고 있음을 확인하였다.³⁸⁾ 이 화합물의 DEPT spectrum으로 부터 이중결합 탄소는 각각 3급(127.9 ppm)과 4급(139.9 ppm)임을 알 수 있었으며, hydroxyl group이 결합한 탄소 중 둘은 3급(68.5 ppm, 83.8 ppm)이며, 하나는 4급(72.6 ppm)임을 알 수 있었다. 이 화합물의 diacetate 2a의 IR은 3483 cm⁻¹에서 OH, 1742 cm⁻¹에서 esteric C=O, 1698 cm⁻¹에서 C=O, 1647 cm⁻¹에서 C=C에 기인한 흡수 band가 나타났다. 화합물 2a의 2, 3번 hydroxyl group이 acetyl화됨에 따라 1.98 ppm과 2.06 ppm에서 acetyl의 methyl proton 이 2개의 singlet로 나타났으므로 2개의 hydroxyl group이 acetyl화 되었음을 확인하였으며, 19번의 tertiary OH는 입체장애로 acetyl화 되지 않았음을 알 수 있다.^{33,34)} 2.54 ppm에서 H-18의 singlet이, 5.33 ppm에서 H-12의 multiplet이 나타났으며, 4.76 ppm에서 doublet(1H, d, J=10.3 Hz)과 5.11 ppm에서의 multiplet은 각각 H-3과 H-2의 signal이다. 이는 화합물 2와 비교해 볼 때 OH가 OAc로 치환됨에 따라 각각 1.29 ppm, 0.83 ppm downfield shift되었음을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합할 때 화합물 2는 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-28-oic acid 즉 tormentic acid로 생각되며, 이화학적 및 분광학적 data가 tormentic acid의 문헌치³⁰⁾와 잘 일치하였으므로 tormentic acid로 동정하였다.

화합물 3는 mp 287-289 °C로 Liebermann-Burchard 반응과 Molisch 반응 양성을 나타내었다. IR은 3401 cm⁻¹에서 OH, 1646 cm⁻¹에서 C=C, 1075, 1024 cm⁻¹에서 glycosidic C-O로 추정되는 강한 흡수를 나타내었다. ¹H-NMR에서 0.66과 0.95 ppm에서 18-, 19-CH₃에 의한 2개의 singlet, 1.00

ppm에서 H-21의 secondary methyl에 의한 signal이 doublet(3H, d, J=6.3Hz), 4.98 ppm에서 anomeric proton에 의한 peak가 J value 7.8Hz인 doublet으로 나타나 당이 β 결합되어 있음을 알 수 있다.³⁹⁾ 5.35 ppm에서 6번의 olefinic proton이 broad하게 나타났다. ¹³C-NMR에서 102.7 ppm에서 anomeric 탄소, 121.9와 141.1 ppm에서 이중결합 탄소의 peak가 나타났으며, 이 중 하나는 3급(121.9 ppm)임을 DEPT 결과로 알 수 있었다. 60-80 ppm에서 5개의 당의 탄소와 3번 탄소 peak가 나타나 당의 존재를 더욱 확실히 나타내므로, 이 화합물을 산 가수분해하여 TLC에 의해 당으로서 D-glucose를 확인하였으며, genin 3a를 얻었다. 화합물 3a는 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내고, IR은 3428 cm⁻¹에서 OH, 1646 cm⁻¹에서 이중결합, 838, 800 cm⁻¹에서 trisubstituted double bond에 기인하는 흡수를 나타내어 전형적인 sterol의 spectrum을 보였으며, Mass에서 m/z 414에서 molecular ion peak가 나타나 β -sitosterol로 추정하였다.³⁹⁾ 또한 414에서 물 한 분자가 떨어져 m/z 396에서 peak가 나타났으므로 적어도 1개의 hydroxyl group이 존재할 것으로 예상된다. ¹H-NMR에서 0.68과 1.00 ppm의 두개의 tertiary methyl singlet은 각각 18-, 19-CH₃의 peak이며, 3.52 ppm에서 H-3의 multiplet이, 5.36 ppm에서 J value 4.3Hz인 broad한 olefinic proton이 나타났다. ¹³C-NMR에서 140.8 ppm과 121.7 ppm의 peak로 5번과 6번 탄소 사이의 불포화를 확인하였으며, 71.8 ppm에서 3번 OH가 결합된 탄소의 peak가 나타났다. 화합물 3a의 acetate인 화합물 3b의 IR에서 3번 OH가 OAc로 acetyl화 됨에 따라 OH에 기인한 흡수 band가 사라졌으며 esteric C=O에 의해 1731 cm⁻¹에서 흡수 band가 나타났다. Mass에서 m/z 456에서 molecular ion peak가 나타났으며, 한 분자의 초산이 떨어져 m/z 396에서 나타났다. ¹H-NMR에서는 0.61과 0.95 ppm에서 각각 18-, 19-CH₃의 proton이 singlet으로 나타났으며, 1.96 ppm에서 3번의 acetyl의 methyl proton이 singlet으로 나타났다. 또한 4.53 ppm에서 H-3의 multiplet이 나타났으며, 이는 OH가 OAc로 치환됨에 따라 1.01 ppm downfield shift한 것임을 알

수 있다. 5.31 ppm에서 6번의 olefinic proton이 broad하게 나타났다. 화합물 3, 3a, 3b의 data를 비교할 때 화합물 3은 β -sitosterol에 D-glucose가 결합해 있는 화합물임을 알 수 있으며, C-3의 chemical shift치가 6.33 ppm downfield shift하고 2번과 4번 탄소가 각각 1.64, 2.56 ppm up-field shift하고 있는 것으로 보아 당은 β -sitosterol의 3번 탄소의 OH에 결합되어 있음을 알 수 있으며, anomeric proton이 doublet으로 coupling constant가 7.8Hz인 것으로 보아 β 로 결합되어 있음을 알 수 있다.³⁹⁾ 이상의 결과를 종합할 때 화합물 3은 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside로 생각되며, 이화학적 및 분광학적 data가 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside의 문헌치⁴⁰⁾와 잘 일치하였으므로 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다.

결 론

조팝나무의 건조한 뿌리를 MeOH로 추출한 후, 몇 단계의 분획과정을 거쳐 얻은 CHCl_3 ext.를 silica gel column chromatography를 거듭 실시하여 3종의 화합물을 분리하였다. 이 화합물들의 구조는 이화학적 및 분광학적 data 분석에 의해 3 β -hydroxyurs-12-ene-28-oic acid(ursolic acid), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-28-oic acid (tormentic acid) 및 β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다. 이들은 모두 문헌 기지의 물질이나 이 식물에서는 처음 분리되었다.

사 사

본 연구는 대구효성가톨릭대학교 연구비 지원에 의한 것임을 밝혀두며 도와주신분들께 감사드립니다.

인용문헌

1. 정태현 (1965) 韓國植物圖鑑(木草本), V, 506. 문교부, 서울.
2. 李昌福 (1980) 大韓植物圖鑑, 426. 鄉文社, 서울.
3. 鄭台鉉 (1957) 韓國植物圖鑑(上), 160. 신지사, 서울.
4. 金在信 (1984) 天然藥物大辭典(上), 412. 南山堂, 서울.
5. 趙武衍 (1989) 原色韓國樹木圖鑑, 185. 아카데미書籍, 서울.
6. 申佶求 (1973) 申氏本草學(各論), 381. 수문사, 서울.
7. 藥品植物研究會著 (1984) 藥品植物學各論, 190. 韓國學習教材社, 서울.
8. 尹吉榮 (1964) 東醫方劑學, 242. 서울.
9. Lee, S. J. (1975) Studies on the origin of Korea folk medicines. *Kor. J. Pharmacog.* 6: 75-92.
10. 盧載燮, 李京淳 (1975) Spira屬 植物의 形態學的인 比較研究. 忠北大論文集 9: 293-301.
11. 陳甲德 (1967) Studies on the constituents of *Spiraea koreana* Nakai. 대한화학회지 11: 111-116.
12. Flonova, V. I., Ban'kovskii, A. I., Kuzovkov, A. D. and Molodozhnikov, M. M. (1964) Studies on the alkaloid from *Spiraea japonica*. *Med. Prom.* (U.S.S.R.) 18: 19-21.
13. Gorbunov A. D., Ban'kovski, A. I., Pere'son, M. E. and Chizhov, O. S. (1969) Studies on the alkaloid from *Spiraea japonica*. *Khim. Prir. Soedin.* 5: 454.
14. Goto, G., Sasaki, K., Sakabe, N. and Hirata, Y. (1968) The alkaloid obtained from *Spiraea japonica*. *Tetrahedron Lett.* 11: 1369-1373.
15. Goto, G. and Hirata, Y. (1968) The structures of spiradine D. *Tetrahedron Lett.* 25: 2989-2992.
16. Sasaki, K., Sasabe, N. and Hirata, Y. (1971) The structures of spiradine A. *J. Chem. Soc.* 2: 354-356.
17. Toda, M. and Hirata, Y. (1968) The structures of spiradines F and G from *Spiraea japonica*. *Tetrahedron Lett.* 53: 5565-5568.
18. Gorbunov, V. D., Sheichenko, V. I. and Ban'kovski, A. I. (1976) New alkaloid from *Spiraea japonica*. *Khim. Prir. Soedin.* (USSR) 11: 124-125.
19. Tanabe, Y., Sinoda, R., Horioka, Y. and Takahashi, K. (1976) Studies on constituents of Medicinal Plants. XVI. *Yakugaku Zasshi* 96: 248-250.
20. Tanabe, Y. and Kita, A. (1980) Studies on constituents of Medicinal Plants. XVII. *Yakugaku Zasshi* 100: 355-358.
21. Chou, C. J., Wang, C. B. and Lin, L. C. (1982) Studies on constituents of *Spiraea formosana* Hay. *Chin. Chem.* (Taipei) 24: 195-198.
22. 盧載燮 (1982) Studies on the Constituents of the Spiraee Plants(I). Sterols from the root of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*. *Kor. J. Pharmacog.* 13: 39-42.
23. Youn, H. S. and Chung, B. B. (1987) Studies

- on the constituents of the Roots of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*. *Kor. J. Pharmacogn.* 18: 107-111.
24. Stubl, E. (1973) Thin layer chromatography, 855. Gorge Allen and Unwin Ltd, London.
 25. Vigar, U. A., Faryal, V. M. and Tahir, R. (1987) Hirsudiol, a triterpenoid from *Cocculus hirsutus*. *Phytochemistry* 26: 793-794.
 26. 禹鱗根 (1959) 植物成分學, 11. 東明社, 서울.
 27. Hirai, Y., Sanada, S., Ida, Y. and Shoji, J. (1984) Studies on the constituents of Palmae Plants. I. The constituents of *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl(1) *Chem. Pharm. Bull.* 32: 295-301.
 28. Harborne, J. B. (1983) Phytochemical methods, 222-236. Chapman and Hall, New York.
 29. Budzikiewicz, H. (1963) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* 85: 3688-3699.
 30. Numata, A., Yang, P., Takahashi, C., Fujiki, R., Nabaie, M. and Fujita, E. (1989) Cytotoxic triterpenes from a Chinese medicine, Greshi. *Chem. Pharm. Bull.* 37: 648-651.
 31. Kang, S. S. and Woo, W. S. (1986) Synthesis of epaleuritolic acid. *Arch. Pharm. Res.* 9: 153-156.
 32. Lin, C. H., Chung, M. I., Gan, K. H. and Chiang J. R. (1987) Xanthons from Formosan Gentianaceous plants. *Phytochemistry* 26: 2381-2384.
 33. Liang G., Alexander I. G. and Peter G. W. (1989) Pentacyclic triterpenes from the fruits of *Rosa sterilis*. *J. Nat. Prod.* 52: 162-166.
 34. Kotaro T., Satoshi K and Ken-ichi N. (1974) Studies on constituents of medical plants. XIII. Constituents of the pericarps of the capsules of *Euscaphis japonica*(1). *Chem. Pharm. Bull.* 22: 650-653.
 35. Kim, E. and Kim, Y. C. (1987) A triterpene glycoside in berries of *Rubus coreanus*. *Kor. J. Pharmacogn.* 18: 188-190.
 36. Ngounou, F. N., Lontsi, D. and Sondengam, B. L. (1988) A pentacyclic triterpene diacid from *Myrianthus arboreus*. *Phytochemistry* 27: 2287-2289.
 37. Aimi, N., Likhitwitayawuid, K., Goto, J., Ponglux, D., Haginiwa, J. and Sakai, S. (1989): Triterpenoidal constituents of *Uncariaflorida* Vidal. *Tetrahedron* 45: 4125-4134.
 38. Hisashi, K. and Haruo, O. (1989) Configurational studies on hydroxyl groups at C-2, 3 and 23 or 24 of oleanene and ursene-type triterpenes by NMR spectroscopy. *Phytochemistry* 28: 1703-1710.
 39. Kazuo T., Shujiro S. and Yohko Y. (1977) Glycosidation shifts in carbon-13 NMR spectroscopy carbon-13 signal shifts from aglycone glucose to glucoside. *Tetrahedron Lett.* 2: 179-182.
 40. Do, J. C., Son, K. H. and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius*. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 170-173.

(1996년 12월 22일 접수)