

쉬땅나무 지상부의 Lignan

김대근* · 은재순 · 임종필 · 이강노* · 지옥표*

우석대학교 약학대학, *성균관대학교 약학대학

(Received March 15, 1999)

Lignans from *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*

Dae Keun Kim*, Jae Soon Eun, Jong Pil Lim, Kang Ro Lee* and Ok Pyo Zee*

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract — Two lignans, (+)-8-hydroxypinoresinol (compound 1) and (-)-olivil (compound 2), were isolated together with betulin (compound 3) from the aerial parts of *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila* Max. (Rosaceae). Their structures were characterized by physicochemical and spectral means.

Keywords □ *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*; Rosaceae; (+)-8-hydroxypinoresinol, (-)-olivil, betulin.

쉬땅나무(*Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila* Max.)는 6-7월에 가지 끝에 복총상화서로 백색꽃이 피는 장미과(Rosaceae)에 속하는 낙엽관목¹⁾이며, 성모진주매(星毛珍珠梅)라하여 골절, 타박상에 사용하고 있다.²⁾ 저자 등은 세포독성성분으로 cucurbitacin D, F³⁾와 3종의 flavonoid를 분리보고⁴⁾한 바 있으며, 계속적인 연구로 methylene chloride분획의 식물화학적 성분규명을 목적으로 실험을 실시하여 lignan 화합물 2종과 triterpene 화합물 1종을 분리하고 그 구조를 확인 동정하였기에 이를 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료 - 본 실험에 사용한 쉬땅나무 *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila* Max.는 1997년 6월에 강원도 오대산에 자생하는 것을 채취하였다. 위 식물은 정확히 감정한 후에 음건세절하여 실험에 사용하였으며, 표품(WSU-002)은 우석대학교 약학대학 생약표본실에 보관되어 있다.

시약 및 기기 - Column packing 용 silica gel은 Kiesel gel 60(230~400 mesh)를 사용하였고, TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄ precoated plate를 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH)을 사용하였으며, UV로 254, 365 nm detection을 병행하였다. 융점측정은 Gallenkamp melting point apparatus(uncorrected), 선광도는 Autopol III automatic polarimeter, IR은 Nicolet model 205 FT-IR spectrophotometer를 사용하였다. ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker AC 200 spectrometer(200 MHz)와 Bruker AMX 400 spectrometer(400 MHz)를, EI-MS spectrum은 VG70-VSEQ(VG analytical, UK)을 사용하여 측정하였다.

추출 및 분획 - 신선한 쉬땅나무 지상부 3 kg을 충분히 음건한 다음 세절하여 10일간 상온에서 MeOH로 2회 추출하고, 수욕상(50°C)에서 5시간씩 2회 온침하였다. 추출액을 감압농축하여 MeOH 엑스 70 g을 얻었으며, 이를 증류수 400 ml로 현탁시키고 상법에 따라 동량의 n-hexane, methylene chloride, EtOAc 및 n-butanol로 각각 2회씩 추출하여 분획하였다.

Compound 1 - Methylene chloride 엑스 18 g을 n-hexane : EtOAc : MeOH(3:1:0 → 5:5:1)를 유출용매

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

(전화) 0652-290-1574 (팩스) 0652-290-1567

로 silica gel column chromatography를 실시하여 5개 분획으로 나누었다. 5개 분획 중 3번 분획에 대하여 silica gel column chromatography(CHCl₃:EtOAc=2:3)하여 5개 소분획으로 나누고, 소분획 4를 Lobar column(silicagel, CHCl₃:MeOH=15:1)으로 정제한 다음 MeOH로 재결정하여 무색 분말상 고체 20 mg을 얻었다.

(+)-8-Hydroxypinoresinol - mp: 184~185°C, $[\alpha]_D^{20} +35.5^\circ$ (c 0.5 in MeOH), IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹ 3410(OH), EI-MS(m/z): 374 [M⁺] (18), 207(28), 151(100), 93(45), 65(49), ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃) δ : 7.00~6.65(6H, m, arom. H), 4.87(1H, d, $J=4.9$ Hz, H-7), 4.84(1H, s, H-7), 4.53(1H, dd, $J=8.2, 9.0$ Hz, H-9b), 4.05(1H, d, $J=9.3$ Hz, H-9b), 3.98(1H, d, $J=9.3$ Hz, H-9a), 3.99, 3.97(each 3H, s, OCH₃), 3.94(1H, m, H-9'a), 3.12(1H, m, H-8'), ¹³C-NMR(50 MHz, CDCl₃): (Table I)

Compound 2 - Compound 1과 동일한 과정을 거쳐 얻은 5개의 분획 중 5번 분획을 CHCl₃:EtOAc(1:5)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하고 reverse phase column(RP-18, MeOH:H₂O=4:6)으로 정제한 다음 MeOH로 재결정하여 무색 분말상 고체 15 mg을 얻었다.

(-)-Olivil-mp 130~132°C, $[\alpha]_D^{20} -108^\circ$ (c 0.3 in MeOH), IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹ 3430(OH), EI-MS(m/z): 376 [M⁺] (25), 346(18), 239(19), 180(68), 153(70), 137(100), ¹H-NMR(400MHz, CD₃OD) δ : 7.14(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.90(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 6.86(1H, dd, $J=8.1, 1.8$ Hz, H-6'), 6.73(1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.71(2H, m, H-5, 6), 4.72(1H, d, $J=8.1$ Hz, H-7), 3.84(6H, s, OCH₃), 3.83~3.80(2H, m, H-9b, 9b), 3.72(1H, dd, $J=11.4, 5.7$ Hz, H-9b), 3.59(1H, d, $J=9.2$ Hz, H-9a), 2.98(1H, d, $J=14.1$ Hz, H-7b), 2.90(1H, d, $J=14.1$ Hz, H-7a), 2.29(1H, m, H-8'), ¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃): (Table I)

Compound 3 - Compound 1과 동일한 과정을 거쳐 얻은 5개의 분획 중 1번 분획에 대해 n-hexane:EtOAc:MeOH(3:1:0 → 10:10:1)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개의 소분획으로 나누었다. 2번 소분획을 silica gel column(n-hexane:THF=4:1)과 Lobar column(silicagel, n-hexane:EtOAc=3:1)으로 정제하고 MeOH

Table I - ¹³C-NMR spectrum data of compound 1 and 2

Carbon No.	Compound 1 ^a	Compound 2 ^b
1	127.0	135.4
2	109.3	111.5
3	146.7	148.5
4	145.4 [*]	146.1
5	114.3	115.6
6	119.6	120.8
7	87.8	40.6
8	91.8	82.6
9	74.6	78.0
1'	132.4	130.4
2'	109.0	115.2
3'	146.9	149.0
4'	146.0 [*]	147.1
5'	114.7	115.8
6'	119.6	123.8
7'	85.8	85.9
8'	60.0	61.9
9'	71.9	60.9
OCH ₃	55.9	56.0
	55.9	56.0

^a Recorded at 50 MHz in CDCl₃.

^b Recorded at 100 MHz in CD₃OD.

^{*} Signals corresponding to C-4 and C-4' of compound 1 may be interchanged.

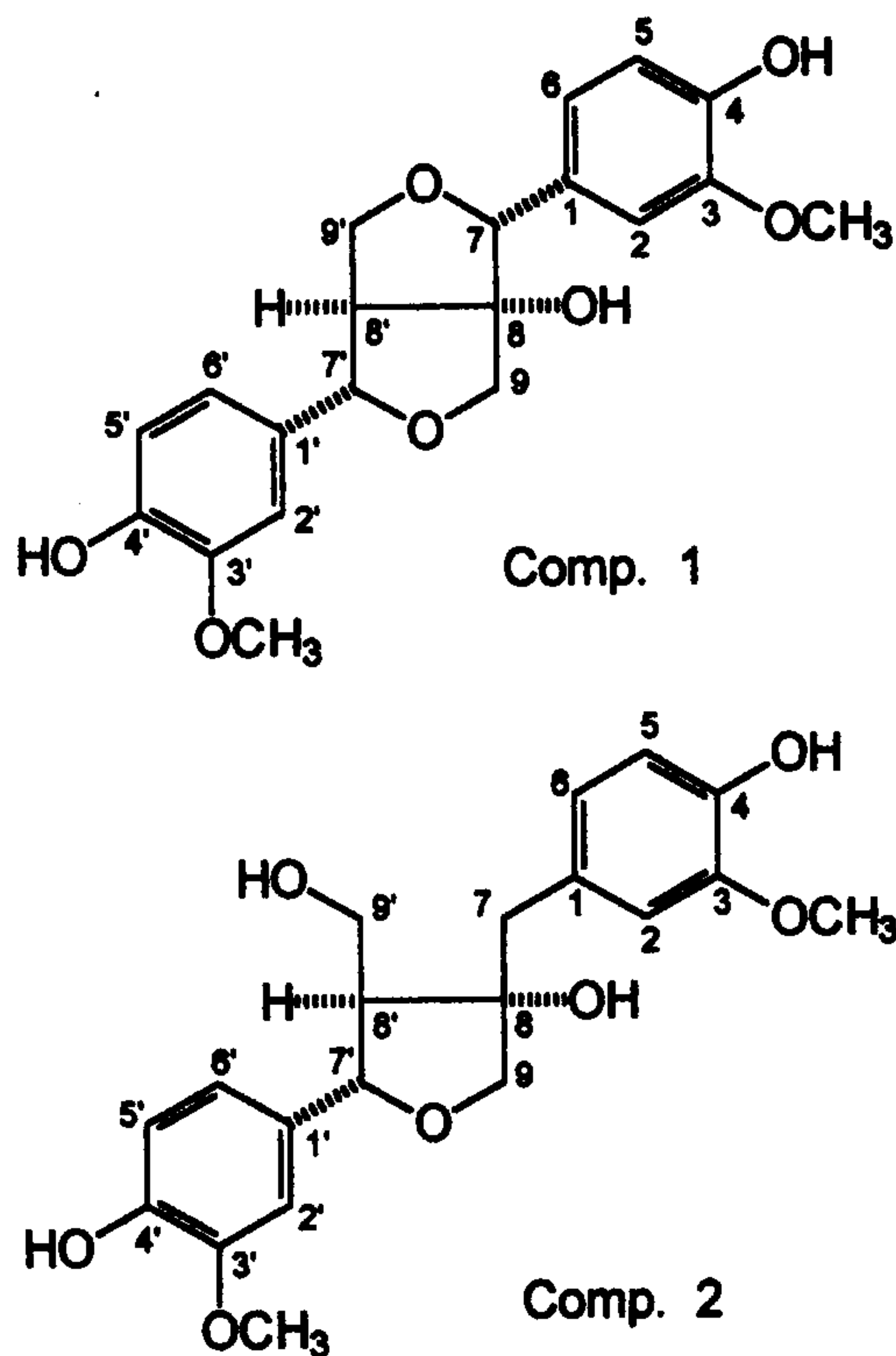


Fig. 1 - Structures of isolated lignans from *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*.

로 재결정하여 흰색 분말상 고체 15 mg을 얻었다.

3 β , 28-Dihydroxylup-20(29)ene (betulin)-mp: 253~

254°C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nigol}}$ cm^{-1} 3410 (OH), 1665, $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 4.66 and 4.55(each 1H, d, $J=1.5\text{Hz}$, H-29), 3.77 and 3.31(each 1H, d, $J=10.7\text{Hz}$, H-28), 3.17(1H, dd, $J=11.2, 4.8\text{Hz}$, H-9b), 2.36(1H, m, H-19), 1.65, 1.00, 0.95, 0.94, 0.80, 0.73(each 3H, s, H-30, 27, 26, 23, 25, 24), $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, CDCl_3): 150.5(C-20), 109.7(C-29), 78.9(C-3), 60.5(C-28), 55.2(C-5), 50.3(C-9), 48.7(C-18), 47.7(C-17, 19), 42.7(C-14), 40.8(C-8), 38.8(C-4), 38.7(C-1), 37.3(C-13), 37.1(C-10), 34.2(C-7), 33.9(C-22), 29.7(C-21), 29.1(C-16), 28.0(C-23), 27.3(C-2), 27.0(C-15), 25.2(C-12), 20.8(C-11), 19.1(C-30), 18.3(C-6), 16.1(C-25), 15.9(C-26), 15.3(C-24), 14.7(C-27)

결과 및 고찰

쉬땅나무의 지상부로부터 얻은 MeOH엑스를 n-hexane, methylene chloride, EtOAc 및 n-butanol 등으로 계통분획하여 얻은 methylene chloride 가용부를 silica gel column과 Lobar column chromatography를 반복 실시하여 2종의 lignan 성분과 1종의 triterpene 성분을 분리하였다.

Compound 1은 IR spectrum에서 3410cm^{-1} 에서 OH가 존재함을 알 수 있었고, MS spectrum에서는 m/z 374에서 molecular ion peak가 나타났다. $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) data에서는 aromatic 영역에서 δ 146.7과 146.9 ppm에서 2개의 oxygenated quaternary carbon peak를, δ 132.4와 127.0 ppm에서 quaternary carbon peak 및 δ 119.6~109.0 ppm에서 6개의 methine peak가 관찰되어 trisubstituted aromatic ring이 2개 있는 화합물로 추정되었다. 나머지 carbon은 oxygenated carbon 영역에서, δ 91.8 ppm에서 1개의 quaternary carbon, δ 87.8, 85.8 ppm에서 2개의 methine peak 및 δ 74.6, 71.9 ppm에서 2개의 methylene peak가 관찰되었으며, 그 외에 δ 60.0 ppm에서 1개의 methine peak와 methoxy peak로 사료되는 2개의 peak가 δ 55.9 ppm에서 관찰되어 furofuran ring을 가지고 있는 lignan화합물로 예상하였다. 이상의 data와 $^1\text{H-NMR}$ (^1H - ^1H COSY) spectrum의 coupling constant를 이용하여 compound 1의 구조를 확인한 결과 (+)-9-hydroxypinoresinol로 추정하였으며, 문헌

상의 data와 비교하여 이를 확정하였다.⁵⁾

Compound 2는 IR spectrum에서 3430cm^{-1} 에서 OH가 존재함을 알 수 있었고, MS spectrum에서는 m/z 376에서 molecular ion peak가 나타났다. NMR spectrum은 compound 1과 매우 유사한 양상을 보였으며, 단지 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 7번(δ 40.6 ppm)과 8번(δ 82.6 ppm)에서 많은 차이가 났으며, 7번 carbon이 methine이 아닌 methylene으로 나타났다. 이것으로 compound 2는 compound 1의 furofuran ring의 한쪽이 열린 (-)-olivil로 추정하고 문헌상의 자료와 비교하여 일치함을 확인하였다.^{5,6)}

Compound 3은 10% H_2SO_4 (in EtOH)에 의하여 남색으로 발색되었으며, Liebermann-Burchard test에서 양성을 나타냈다. IR spectrum에서는 1665cm^{-1} 에서 특징적인 exomethylene C=C로 사료되는 흡수 peak가 나타났다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 30개의 흡수 signal이 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 6개의 methyl singlet signal의 흡수가 나타났으며, δ 4.66, 4.55와 1.65 ppm에서 exomethylene 포함한 isopropylene function으로 추측되는 peak가 관찰되는 점으로 보아 compound 3은 lupane계의 triterpenoid 화합물임을 알 수 있었으며,⁷⁾ 기존 문헌^{7,8,9)}을 조사하여 본 결과 $3\beta, 28$ -dihydroxylup-20(29)ene (betulin)과 일치함을 확인하여 compound 3의 구조를 확정하였다.

결 론

쉬땅나무(*Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*)의 식물 화학적 성분연구를 목적으로 쉬땅나무 지상부의 methylene chloride 가용부를 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 2종의 lignan화합물과 1종의 triterpene화합물을 분리하고, UV, IR, MS, ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 등의 각종 spectral data를 이용하여 화합물의 구조를 밝혔으며, 그 구조는 각각 (+)-8-hydroxypinoresinol(1), (-)-olivil(2) 및 betulin(3)으로 동정되었다. 이들은 쉬땅나무에서 처음으로 분리·보고되는 화합물이다.

감사의 말씀

본 논문은 경기의약연구센터(KPRC) 연구비에 의해

수행되었으며 이에 감사드립니다.

문헌

- 1) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, 서울 p. 132 (1989).
- 2) 蕭培根 : 中國本草圖鑑(第4卷), 麗江出版社, 서울 p. 126 (1994).
- 3) Kim, D. K., Choi, S. H., Lee, J. O., Ryu, S. Y., Park, D. K., Shin, D. H., Jung, J. H., Pyo, S. K., Lee, K. R. and Zee, O. P. : Cytotoxic constituents of *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*. *Arch. Pharm. Res.* **20**, 85 (1997).
- 4) Kim, D. K. and Shin, T. Y. : Flavonoids from *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*. *Kor. J. Pharmacogn.* **29**, 254 (1998).
- 5) Tsukamoto, G., Hisada, S. and Nishibe, S. : Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica*. *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 4482 (1984).
- 6) Watanabe, N., Tamai, M. and Omura, S. : The structures of two lignan glycosides from *Stauntonia chinensis*. *J. Nat. Prod.* **52**, 342 (1989).
- 7) Tatra, A., Chaudhuri, S. K. and Panda, S. K. : Betulin-3-caffeate from *Quercus suber*. ^{13}C -NMR spectra of some lupenes. *J. Nat. Prod.* **51**, 217 (1988).
- 8) Tinto, W. F., Blair, L. C., Alli, A., Reynolds, W. F. and McLean, S. : Lupane triterpenoids of *Salacia cordata*. *J. Nat. Prod.* **55**, 395 (1992).
- 9) Sanada, S., Inaba, K., Ida, Y. and Shoji, J. : Comparative studies on the constituents of the parasitic plant and host (II). *Shoyakugaku Zasshi* **41**, 80 (1987).