

매자나무과 식물의 Alkaloid 연구

왕매 발톱나무의 Alkaloid 성분

李容柱 · 劉承兆 · 李聖圭 · 朴東夏

성균관대학교 약학대학

Studies on the Alkaloids of *Berberidaceus* Plants

Alkaloids of *Berberis amurensis* RUPRECHT var. *latifolia* NAKAI

Yong Choo LEE, Seung Jo YU, Sung Kyu LEE, and Dong Ha PARK

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Seoul, Korea

Examination of the alkaloids in the stem of *Berberis amurensis* RUPRECHT var. *latifolia* NAKAI was carried out. As tertiary bases, the biscoclaurin type base berbamine and oxyberberine as the berberine type were isolated, and jatrorrhizine, berberine, shobakunine as the berberine type and the aphyorphine type magnoflorine were obtained as the quaternary bases.

왕매 발톱나무 *Berberis amurensis* RUPRECHT var. *latifolia* NAKAI(Berberidaceae)는 강원도, 울릉도, 함경남북도 일대에 분포하는 한국특산 식물로 廣葉小蘗, 참빗살나무 또는 매자나무 등으로 불리운다^{1,2)}. 민간에서는 본식물의 煎劑를 고미진위약, 지사제로 복용하거나 洗眼劑로 사용한다고 하는데 이에 대한 화학적 연구가 아직 없으므로 본 식물의 성분을 규명하고 또한 제1보에서³⁾ 발표한 매자나무 *Berberis koreana* PALIBIN와의 성분관계를 비교하고자 이 실험에 착수하였다.

저자는 1964년 6월 강원도 평창군 대화리 주왕산에서 채집한 본식물의 건조 지상경 10kg을 CHART I, II에서와 같이 함유 alkaloid를 분별 처리한 결과 6종의 alkaloid를 단리하였다.

제3급 염기중 phenol성 염기로는 biscoclaurine형 염기인 berbamine(A염기)을 benzene adduct 형태로, 비phenol성 염기로는 berberine형 염기인 oxyberberine(B염기)을 분리하였고, 이들 3급염기를 분리한 수성모액으로부터는 제4급염기를 iodide로서 침전시키고 이 iodide를 亞鉛과 묽은황산으로 환원시켜 tetrahydro체로 분리하였다. 이들 berberine형 염기중 phenol성 염기로 tetrahydrojatrorrhizine(C염기)을, 비 phenol성 염기로는 tetrahydroberberine(D염기) tetrahydroshobakunine(E염기)을 각각 확인하였다. 다음 4급 iodide를 분리한 모액을 상법에 따라 reineckate로 분리 처리하여

CHART I.

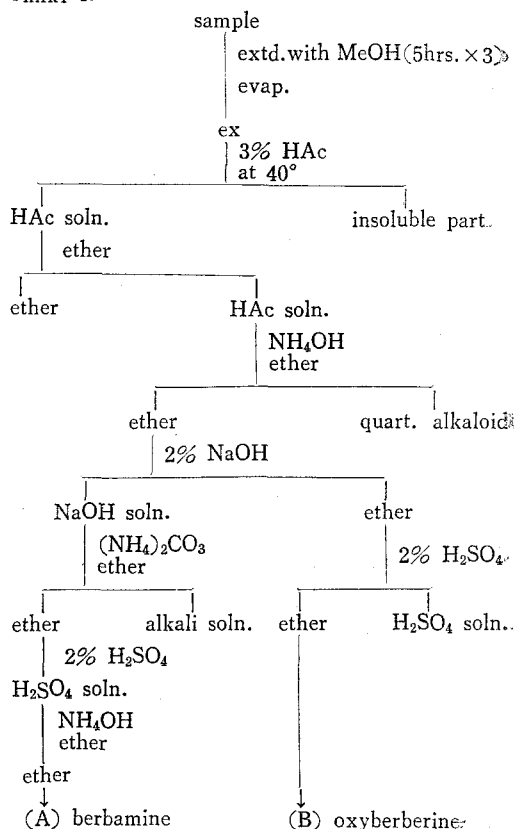
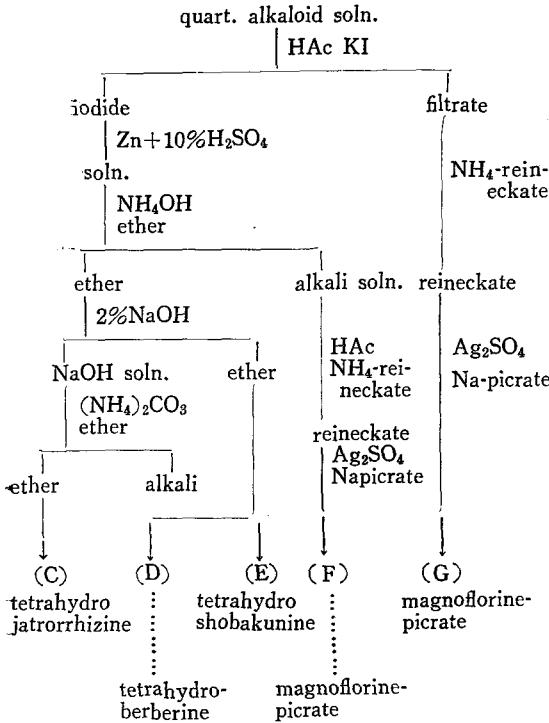


CHART II.



aorphiphine 형 염기인 magnoflorine(F염기)을 picrate 로 확인하였다.

본식물과 매자나무와의 함유 alkaloid 를 비교하건데 매자나무에 미지의 3급염기 미량이 함유하는 이외에는 3급염기로 berbamine, oxyberberine, 4급염기로 jatrorrhizine, berberine, shobakunine, magnoflorine 을 모두 함유하고 있는것을 알 수 있었다.

끝으로 원소분석을 하여주신 본교 유기분석교실 林 順子장사에게 감사드린다.

실 험

1. 염기의 추출 및 분리

원료 건조 지상경 10kg을 세절하여 MeOH 로 온침 (5hrs×3)하고 추출액을 감압농축하여 액기스 1.3kg을 얻었다.

액기스에 약 5배량의 3% HAc용액을 가하여 40°C 에서 온침, 냉후 여과한 여액을 Et₂O로 여러번 추출하여 그 Et₂O 가용물은 제거한다.

다음 HAc 용액은 NH₄OH 알칼리성으로 하여 Et₂O에 이행하는 3급염기와 이행치 않는 4급염기(물층)로 나누었다.

2. 제 3 급 염기

3 급염기의 Et₂O 용액은 2% NaOH 로 여러번 진탕하

여 phenol 성 염기를 이에 전용, 이 phenolate 수용액에 (NH₄)₂CO₃를 가해 유리하는 phenol 성 염기를 다량의 Et₂O 로 추출하였다. 용매를 유기하고 benzene 에서 재결정하여 무색침상결정, m.p. 124~126°의 A염기 약 0.5g을 얻었다. 한편 phenol 성 염기를 2% NaOH 수용액에서 진탕하여 제거했던 비 phenol 성 염기의 Et₂O 용액은 2% H₂SO₄와 혼들어 이에 전용되는 부분을 제거하고 용매를 유기, 잔류분을 acetone 으로 재결정하여 m.p. 201~203°의 미 황갈색 침상결정 B염기 약 0.02g을 얻었다.

A 염기(berbamine) : 무색침상결정, benzene adduct로서 m.p. 124~126° C₃₇H₄₅O₆N₂. C₆H₈ Anal. calcd: N, 4.14; Found: N, 4.58. HCl, H₂SO₄에 가용, NH₄OH에 불용이며 Et₂O, MeOH, EtOH, benzene, acetone에 가용. c-H₂SO₄에 무색, c-HNO₃에 갈색을 나타낸다.

본 물질의 EtOH 용액에 FeCl₃ 용액을 가하면 정색하지 않으나 본 물질의 HCl 염 용액은 열시 FeCl₃ 용액에 녹색을 나타낸다. 은경반응이 양성이며 본 물질은 표준품 berbamine과 혼용시험한 결과 용점강하가 없었다⁴⁻⁶).

B염기(oxyberberine) : 미 황갈색 침상결정, m.p. 201~203, C₂₉H₁₇O₅N Anal. Calcd.: N, 3.98; Found: N, 4.71 본물질의 용액은 청자색 형광을 발하며 EtOH benzene, Et₂O, acetone 등에 가용이다. 본물질은 c-H₂SO₄에 용해하고 c-HNO₃를 적하하면 갈색, 다음에 짙은 자색을 나타낸다. 본 염기와 표준품 oxyberberine (m.p. 202~204)과의 혼용시험 결과 용점강하가 없었다^{4,5,7,8,14}).

3. 제 4 급 염기

제 3 급염기를 분리한 NH₄OH 알칼리성 모액을 HAc 산성으로 하여 KI용액을 가하고 생성한 흑갈색 paste 상 침전을 여취, 풍건후 아연가루와 d-H₂SO₄로 수용상에서 환원시켜, 제4급염기의 tetrahydro체를 함유하는 무색용액을 얻었다. 이용액을 NH₄OH알칼리성으로 하여 유리되는 염기를 Et₂O로 추출, Et₂O층을 2%NaOH 수용액으로 진탕하여 phenol 성 염기를 이에 전용시키고 이 NaOH 용액에 (NH₄)₂CO₃를 가하여 유리하는 염기를 Et₂O 로 추출, 그 유기잔사를 MeOH 로 재결정 m.p. 207~210°의 마름 모형의 무색 판상결정 (C염기)을 0.01g 얻었다.

phenol 성 염기를 제거한 Et₂O 층을 유기, 그 잔사를 MeOH 로 분별결정하여 m.p. 170~173°의 무색주상 또는 침상결정 D염기 약 0.8g과 m.p. 139~141°인 백색 침상결정 E염기 약 0.5g을 얻었다.

C 염기(tetrahydrojatrorrhizine) : 무색마름모형판상 결정 m.p. 207~210°, 표준품인 tetrahydrojatrorrhizine (m.p. 210~212)과의 혼용시험 결과 융점강하가 없었다^{4,5}.

D 염기(tetrahydroberberine) : 무색주상 및 침상결정 m.p. 170~173 C₂₆H₂₁O₄N Anal. calcd.: N, 4.13; Found: N, 4.44 d-HCl, H₂SO₄에 가용 NH₄OH에 불용이며, acetone Et₂O에 가용, benzene에 이용이며 SANCHES's 반응에 양성, 본물질은 표준품인 tetrahydroberberine (m.p.170~172°)와 혼용시험한 결과 융점강하가 없었다^{4,5,6,9,14}.

E 염기(tetrahydroshobakunine) : 백색침상결정, m.p. 139~141° C₂₁H₂₅O₄N+C₂₀H₂₁O₄N Anal. Calcd.: N, 4.34 Found: N, 4.93. d-HCl, H₂SO₄에 가용 NH₄OH에 불용이다. Et₂O, EtOH, acetone에 가용이며 SANCHES's 반응 양성. 본염기를 표준품인 tetrahydroshobakunine (m.p. 138~140)과 혼용시험한 결과 융점강하가 없었다^{4,5,9,14}.

4. 제4급 iodide 분리모액처리

Berberine 형 4급염기를 iodide로서 분리한 모액에 NH₄-reineckate 포화수용액을 가하여 하루밤 방치후 석출된 적갈색의 침전을 여취 건조시킨다. 이 reineckate 염을 소량의 acetone에 용해시키고 이 용액에 열포화 Ag₂SO₄ 수용액을 가하여 분해, 생성하는 Ag-reineckate 침전을 제거하고 여액을 약반량으로 감압농축, 여기에 Na-picrate 수용액을 가하여 황색침전을 얻었다. 이 picrate를 acetone에 녹혀 수지상의 불용분을 제거하고 농축방치하면 황색결정이 석출한다. 이것을 acetone으로 재결정 선황색의 주상결정 m.p. 225~227°의 F염기 약 5g을 얻었다.

F 염기(magnoflorine picrate) : 선황색 주상결정, m.p. 225~227°(dec.) MeOH, EtOH에 가용 본 picrate 1g을 acetone에 용해시키고 2% HCl을 가하여 유리하는 picric acid를 Et₂O로 제거, 수층에 KI를 가하고 생성하는 침전을 MeOH로 재결정, 미황색 주상결정을 얻었다. m.p.247~249(decomp.) 본 물질을 표준품

magnoflorine picrate(m.p. 226~229°)와 혼용시험한 결과 융점강하가 없었다^{10~13}.

5. 제 4 급 iodide 를 환원하여 tetrahydro 유도체 를 분리한 모액처리

4 급 iodide 를 d-H₂SO₄ 와 Zn 가루로 환원하여 tetrahydro 유도체를 분리한 NH₄OH 알칼리성 수성모액을 H Ac 산성으로 하여 위의 4.에서와 동일한 방법으로 NH₄-reineckate 와 picrate 처리를 해서 황색주상결정 m.p. 224~226의 G염기를 얻었다.

G 염기(magnoflorine picrate) : 황색주상결정, m.p. 224~226(decomp.) 본 염기를 앞에서 얻은 F염기와 혼용시험한 결과 융점강하가 없었기에 동일한 magnoflorine picrate 임을 확인하였다.

(본 논문은 매자나무과 식물의 알칼로이드 연구 제2보임)

<1971. 2. 17. 접수>

문 헌

- 1) 鄭 : 韓國植物圖鑑 上, 43(1958)
- 2) 中井 : 朝鮮森林植物編(21輯), 70(1936)
- 3) 李, 李 : 成均館大學論文集(自然系) 12, 85(1967)
- 4) KONDO U, TONITA: *J. Pharm. Soc. Jap.* 50, 309 (1930)
- 5) T.A. HENRY: *The Plant Alkaloids* 331(1946)
- 6) O. HESSE: *Ber. Chem. Ges.* 19, 3190(1886)
- 7) W.H. PERKIN: *J. Chem. Soc. (London)* 57, 1085 (1891)
- 8) W.H. PERKIN: *ibid.*, 97, 321(1910)
- 9) 富田 : 日藥誌 61, 251(1941)
- 10) 富田, 菊池 : 日藥誌 76, 597(1956)
- 11) 富田, 久郷 : 日藥誌 79, 317(1959)
- 12) 楊, 盧 : 日藥誌 80, 849(1960)
- 13) 楊 : 日藥誌 80, 1302(1960)
- 14) 船久保 : 有機化合物確認法 上, 636(1954)