

## 식물푸레나무 根皮의 Coumarin配糖體 (第2報)

陸 昌 洙·文 昌 奎

경희대학교 약학대학·서울대학교 약학대학

### Coumarin Glycosides from the Root Bark of *Fraxinus sieboldiana* Blume(II)

Chang-Soo Yook and Chang-Kiu Moon

College of Pharmacy, Kyung-Hee University and College of Pharmacy, Seoul National University

The methanol extract of the rootbark of *Fraxinus sieboldiana* Blume(Oleaceae) gave two coumarin glycosides, fraxin (fraxetin-8-glucoside),  $C_{16}H_{18}O_{10}$ , mp 204° and esculin (esculetin-6-glucoside),  $C_{15}H_{16}O_9$ , mp 204~205°. Besides, the methanol extract of the root bark was found to contain mannitol.  $\beta$ -sitosterol is confirmed by massspectrometry.

물푸레나무 屬(*Fraxinus* sp.) 植物은 頂生花序와 側生花序로 區分하거나 翅果 또는 coumarin 성분에 의하여 化學적으로 分類하는 方法이 應用되어 왔으나 아직도 分類上의 많은 問題點이 있다.

우리나라에는 물푸레나무屬이 6種, 7變種이 自生하고 있으며 栽培品 3種을 합쳐서 16種이 알려져 있다<sup>1-2)</sup>.

神農本草經의 中品에 收載된 秦皮는 옛부터 療男子少精 除熱 目中青翳白膜 久服皮膚光澤 身熱 赤眠生醫 天蛇毒瘡 溫痺 洗眼藥 痛風 筋肉류마치스 神經痛等에 民間藥으로 지금까지 쓰여 왔다<sup>3)</sup>.

秦皮類는 亞細亞 全域에서 各各 基原植物이 다른 것을 藥用하며 특히 日本에서는 일본물푸레나무 *F. japonica* Blume의 樹皮를<sup>4)</sup>, 中國產은 *F. chinensis* Roxb.(白蜡樹) *F. bungeana* DC.(小葉白蜡樹), *F. rhynchophylla* Hance(苦枈白蜡樹), *F. malacophylla* Hemsl(白枈杆), *F. ferruginea* Lingelsh.(鏽毛白枈杆), *F. paxiana* Lingelsh.(秦嶺白蜡樹)等<sup>5)</sup>을 使用하며, 臺灣의 野生種으로는 *F. formosana* Hayata(臺灣白蠟樹), *F. insularis* Hemsl(臺灣枈)等<sup>6)</sup>이 있으나 實際는 *F. chinensis* Roxb.의 輸入品을, 韓國에서는 물푸

레나무 *F. rhynchophylla* Hance의 樹皮 및 그 同屬植物을 供用하고 있다<sup>7)</sup>.

本屬植物의 成分研究는 E. Späth<sup>8)</sup>에 의하여 유럽산 *Fraxinus*屬의 樹皮에서 coumarin配糖體를 單離하고 그 誘導體를 合成하였고, 그후 Shimata가<sup>9)</sup> 일본물푸레나무(*F. japonica*)樹皮에서 aesculin(=esculin), aesculetin(=esculetin)을 분리하였고 계속하여 日本產 *Fraxinus*屬 樹皮成分에 대하여 綜合的인 검토가 이루어 졌다.

Lü는<sup>10)</sup> *Fraxinus sinica*의 뿌리에서 alkaloid인 sinine을 單離하였으며 최근에 와서는 Torazawa, Sasaya等<sup>11)</sup>이 들매나무樹皮에서 fraxinol, fraxetin, succinic acid,  $\beta$ -sitosterol, mannitol, aesculetin, aesculin等を 分離하여 보고 한바있다.

同年 Plouvier는 *F. excelsior* var. *diversifolia*에서 배당체 calzcanthoside을 單離하고 그 構造를 밝혔다<sup>12)</sup>.

韓國產에 대하여는 柳, 陸, 朴等<sup>13-14)</sup>이 광릉물푸레나무(*Fraxinus densata*)에서 aesculin, aesculetin, mannitol을 韓等은<sup>15)</sup> 지리산물푸레나무(*Fraxinus chiisanensis*)에서 aesculin을 單離하였다.

藥理學的인 研究로는 S.T. Yang은<sup>16)</sup> *F. malacophylla*, *F. chinensis*의 뿌리에는 抗말라리아작

응(sinine)이 있다고 하였고 Nakaya, Miura 등은<sup>17)</sup> 일본산물푸레나무 樹皮액기스에 대하여 毒性實驗을 한 바 있고 uric acid의 排泄 및 消炎作用이 있다고 보고하였다<sup>18)</sup>.

그밖에도 Saitoh는<sup>19)</sup> 毛細血管透過性에 대한 抑制作用 等の 많은 報文이 있다.

著者は 本屬植物의 根皮成分研究에 대한 報文이 없음을 착안하여 우리나라 全域에 自生하는 쇠물푸레나무 (*F. sieboldiana* Blume)의 根皮 및 樹皮에서 coumarin配糖體인 fraxin, aesculin을 確認하였고 그밖에  $\beta$ -sitosterol, mannitol等を 同定하였기에 이를 報告하고자 한다.

實 驗

가) 實驗材料: 쇠물푸레나무의 根皮, 樹皮, 根木部를 陰乾한 다음 細切하여 材料로 使用하였다.

나) 成分의 抽出: 쇠물푸레나무의 根皮 1kg을 粗末로 하여 常法으로  $\text{CaCO}_3$ 를 加하여  $60\sim 70^\circ$ 에서 MeOH로 2回 抽出하였다. 다시 알콜액기스에 醋酸鉛液을 加하여 濾過하고 脫鉛시킨 濾液을 EtOAc를 加하여 하룻밤 放置하여 mannitol

을 分離하고 다시 EtOAc 可溶部를 氷室에 放置하여 物質 I 과 II 를 分離하였다(Scheme I).

다) 成分의 單離

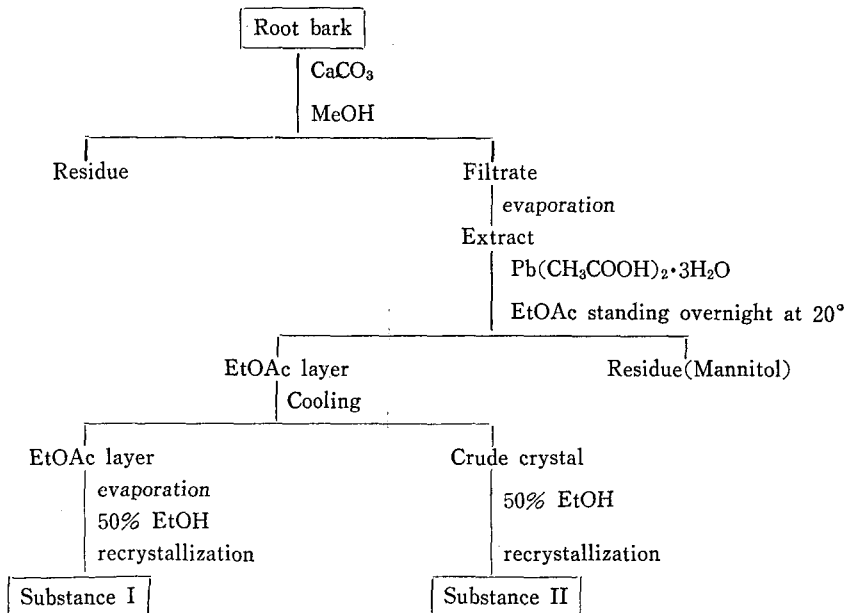
1) 物質 I (Fraxin): 粗結晶을 50% EtOH로 再結晶하고 眞空乾燥 한바 mp.  $204\sim 205^\circ$ (無水)이며 微黃色針晶이었다.

M.W.: 370.30(mass),  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ , EA: Calcd; C, 51.80; H, 4.85, Found; C, 51.89; H, 4.90 IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr cm}^{-1}}$ : 3310(-OH), 1700(C=O), 1370, 1380(-OCH<sub>3</sub>).

이 物質의 水溶液은  $\text{FeCl}_3$ 溶液에 의하여 綠色을 띄며 점차 黃色으로 變하였다.

物質 I 은 *Aesculus turbinata* 樹皮에서 分離한 標品 fraxin과 混融試驗에서 融點降下가 없었고 TLC上의 Rf値는 3種의 서로 다른 溶媒 System에서도 標品과 一致하였다. 物質 I 0.2g을 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 加하여 水浴上에서 加溫하고 冷時에 析出した 粗結晶을 50% MeOH로 3回 再結晶한바 mp  $227^\circ$ 이며 鱗片狀의 結晶을 生成하였다. M.W.: 208.14(mass),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ , EA: Calcd; C, 57.80; H, 3.87, Found; C, 57.70; H, 3.87.

이 物質의 aglycone은 標品 fraxetin과 混融試驗한 바 融點降下가 없었고 TLC上의 舉動도 標



Scheme I. Isolation of substances.

品과 一致하였다.

2) **Diacetyl-fraxetin**: Fraxetin 0.1g을 無水醋酸 5ml, 無水醋酸 나트륨 0.2g에 녹여 直火로 加熱하고 冷時 氷水에 注入하여 析出하는 結晶을 MeOH로 2回 再結晶한바 mp 193~194°로 文獻과 一致 하였다.

3) **物質 II (Aesculin)**: 粗結晶을 50% EtOH로 再結晶하고 眞空乾燥 한바 mp 204°이며 白色 針狀結晶이다.

M.W.: 340.28(mass), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>, EA: Calcd; C, 53.07; H, 4.68, Found; C, 52.94; H, 4.70 IR<sub>ν</sub> <sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3300(-OH), 1700(C=O), 1670, 1600(C=O), 1560, 1250, 1060, 820

이 물질 少量을 試驗管에 넣고 HNO<sub>3</sub> 1適을 加하였더니 鮮黃色으로 溶解하였다(fraxin 배당체 일때는 橙色).

物質 II는 *F. japonica* 樹皮에서 分離한 標品 aesculin과의 混融試驗에서 融點降下가 없었고 TLC上的 擧動도 標品과 一致하였다.

4) **物質 II의 加水分解**: 物質 II 0.2g에 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 加하고 水浴上에서 加水分解하고 冷時에 析出한 粗結晶을 50% MeOH로 再結晶한바 mp 267°이었다.

分解產物인 aglycone은 標品 aesculetin과 混融試驗에서 融點降下가 없었고 IR, TLC, PPC에서도 標品과 一致하였다.

5) **Mannitol의 分離**: Scheme I의 分離過程에서 얻은 白色結晶性物質을 MeOH로 再結晶하여 mp 165°인 白色針狀結晶을 얻었다.

이 물질은 標品 mannitol과 混融試驗에서 融點降下가 없었다.

6) **Sterol의 確認**: 根皮 200g을 가루로 하여 Soxhlet抽出器로 2回 抽出하여 Et<sub>2</sub>O액기스 약 12g을 얻었고 5% KOH溶液(EtOH) 100ml를 加하여 水浴上에서 鹼化시키고 不鹼化物質을 preparative TLC를 利用하여 單離한 物質은 Liebermann-Burchard反應에 陽性이었고 mass-spectrum에서 m/e 414(M<sup>+</sup>)로 標品 β-sistosterol과 一致하였다.

## 結果 및 考察

쇠물푸레나무 (*F. sieboldiana* Blume)의 根皮로부터 coumarin配糖體로서 fraxin과 aesculin을 單離하였고, 그밖에 mannitol, β-sitosterol을 確認하였다.

쇠물푸레나무는 우리나라 高山에 自生하고 있으며 資源이 豊富하여 앞으로 醫藥品の 原料植物로서 價値가 있다고 본다.

<1981년 12월 15일 접수>

## 參 考 文 獻

1. T. Nakai: Flora Sylvatica Koreana, Tokyo Univ. 24~27 (1928)
2. T. Nakai: A Synoptical Sketch of Korean Flora, 國立科學博物館, 92 (1952)
3. 李時珍: 圖解本草綱目 1151~1152 (1973) 高文社
4. Makino: 新日本植物圖鑑 486 (1968) 北隆館
5. 江蘇新醫學院編: 中藥大事典 香港出版社, 1507, 3628, 5178 (1979)
6. Y.C. Liu: Ligneous Plants of Taiwan. National Chung-Shing Univ. 597~598 (1972)
7. 陸昌洙: 韓國藥品植物資源圖鑑, 進明出版社 310 (1981)
8. E. Späth: *Ber.* 70, 698 (1937)
9. Shimata: *日藥誌* 58, 636 (1638), 60, 508 (1940); 72, 6367 (1952)
10. S.K. Lü, Y.T. Chang and T.K. Chuan: *Nati. Med. J. China* 27, 327 (1941)
11. M. Tarazawa and Y. Sasaya: *Enshurin Kenkyu Hokoku* 69, 676 (1968)
12. V. Plouvier: *C.A.* 69, 67662 (1968)
13. 柳庚秀·陸昌洙: 大韓藥學會講演要旨 15 (1968)
14. 朴正雄: 광릉물푸레나무의 수피성분. 碩士學位論文 (1969)
15. D.R. Hahn and S.K. Hong: *Kor. J. Pharmacog* 7(3), 195 (1976)
16. S.T. Yang: *J. Am. Pharm. Sci.* 37, 458 (1948)
17. S. Nakaya, H. Miura et al.: 岩手醫學雜誌 18(3), 224 (1966)
18. S. Nakaya et al.: 藥物療法 3, 239 (1970)
19. K. Saitoh: 岩手醫學雜誌 23(2), 227 (1971)