

한국산 꾸지뽕나무의 성분

박종철* · 양한석* · 최재수**

*순천대학교 자연과학대학 한약자원학과

*부산대학교 약학대학

**부산수산대학교 자연과학대학 식품영양학과

(Received January 8, 1992)

Constituents of *Cudrania tricuspidata* in Korea

Jong Cheol Park[#], Han Suk Young^{*} and Jae Sue Choi^{**}

^{*}Department of Oriental Medicine Resource, Suncheon National University, Suncheon 540-742

^{**}College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan, 609-735

[#]Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

Abstract—Four flavonoids have been isolated from the leaves and stems of *Cudrania tricuspidata* Bureau (Moraceae) in Korea.

They were kaempferol and kaempferol 7-O- β -D-glucopyranoside from the leaves, and kaempferide 7-O- β -D-glucopyranoside and naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside from the stem respectively. The structures were established by spectroscopic and chemical methods.

Keywords □ *Cudrania tricuspidata*, Moraceae, kaempferol, kaempferol 7-O- β -D-glucopyranoside, kaempferide 7-O- β -D-glucopyranoside, naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside.

꾸지뽕나무(*Cudrania tricuspidata* Bureau)는 뽕나무과에 속하는 낙엽성 소교목 또는 관목으로서 우리나라의 전남북, 경남북, 충남지방에 분포한다.¹⁾ 이 식물의 가지에는 가시가 있으며, 소지에 털이 있고 잎은 3개로 갈라지는 것과 가장자리가 밋밋하고 난형인 것이 있다. 3개로 갈라지는 잎은 둔두 원저이며 가장자리가 밋밋한 것은 둔두이고 밋밋한 것은 예저이며 길이 6~10 cm, 나비 3~6 cm로서 표면에 잔털이 있고 뒷면에 섬모가 있다. 엽병은 길이 15~25 cm로서 털이 있다. 꽃은 이가화로서 5~6월에 피며 옹화서는 소화가 많고 달리고 둥글며 황색이고 지름 1 cm 정도로서 짧고 연한 털이 밀모한 길이 10~12 mm의 대가 있다.²⁾

*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.
이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

꾸지뽕나무의 목부는 한방에서 자목(柞木)이라 하여, 미는 감하고 성은 온하며 무독한 성질을 가지고 있으며, 주로 부인들의 붕중, 혈결을 치료한다.

콜크피를 벗겨낸 수피와 근피 부분은 자목백피(柞木白皮)라하여, 미는 고하고 성은 평하며, 보신고정, 량혈사근의 효능이 있어 요통, 유정, 객혈, 구혈, 타박상을 치료한다.

꾸지뽕나무의 과실은 자수과실(柞樹果實)이라 하며, 미는 고하고 성은 평하고, 청열, 량혈의 효능이 있다.

이 식물의 잎 부분은 자수경엽(柞樹莖葉)이라 하여, 미는 미감하고 성은 량하며, 소염, 지통, 거풍, 활혈의 효능이 있어 습진, 유행성 이하선염, 폐결핵, 만성 요퇴통, 타박상, 급성관절 등을 치료하는데 사용되어 진다.³⁾

또한 중국문헌⁴⁾에 의하면 꾸지뽕나무잎은 실험동

물의 Ehrlich 암 등의 암주에 대해 일정한 증식억제 작용을 나타내며, *in vitro*에서는 식도암주에 대해 세포독작용을 나타내는 약리 작용이 있어, 임상적으로 위암, 식도암, 결장암, 직장암 같은 소화관 악성종양에 이용되어진다고 보고되어 있다. 그리고 우리나라 민간에서도⁵⁾ 꾸지뽕나무를 다려서 마시면 간암 치료에 효과적인 것으로 알려져 있다.

이 식물의 화학성분 연구로는 근피에서 새로운 isoprenylated xanthone 화합물인 cudraxanthone A, B, C, D, H, I, J 및 K⁶⁻⁸⁾ 그리고 isoprenylated flavone 화합물인 cudraflavone A, B^{9,10)} cycloartocarpesin, populnin, quercimetrin¹¹⁾ 등이 알려졌으며, 목부에서는 β -sitosterol glucoside, arthocarpesin, norarthocarpesin, 5-O-methyl genistein 등이 분리되어졌다.¹²⁾

저자 등은 의약 자원 개발을 위한 기초연구로서 천연물의 화학성분연구를 시도 하였다.

즉 한국산 꾸지뽕나무잎 및 목부를 실험재료로 사용하여 4가지 flavonoid 성분을 분리하여 그 화학구조를 결정하였기에 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료—본 실험에 사용한 한국산 꾸지뽕나무 (*Cudrania tricuspidata* Bureau)는 1989년 9월 20일 전남 순천시 매곡동에서 채집하였으며, 순천대학교 생물학과 식물계통분류학 교실 정 영철 교수에 의해 감정한 후, 건조 분쇄하여 사용하였다. 이의 표본은 순천대 한약자원학과 표본실에 보관중이다.

시약 및 기기—실험에 사용한 column chromatography용 silica gel은 kiesel gel 60 (70~230 mesh, Merck Art. 7734), kiesel gel 60 (Merck Art. 7729) 이었다. Thin Layer Chromatography용 precoated plates는 kiesel gel 60 F₂₅₄ (Merck Art. 5735) 및 cellulose plate (Merck Art. 5577)를 사용하였다. 용매는 특급 및 1급 시약을 사용하였다.

사용기기로는 Gallen Kamp Melting Point Apparatus, Shimadzu IR-400 spectrophotometer, Bomen MB-100 FT-IR spectrophotometer, Varian FT-80A spectrometer, Brucker AM-200, -300 spectrometer를 이용하였다.

추출 및 분리—꾸지뽕나무 잎(900g) 및 목부(2 kg)을 세절 한후, 환류 냉각장치를 이용하여 methanol을

가하여 3회 추출한 후 용매를 감압하에서 제거하여 methanol엑스를 얻었다.

10% methanol을 가하여 현탁시킨 후, chloroform을 가하여 chloroform 분획을 얻고 수층은 다시 ethyl acetate로 추출하여 ethyl acetate 분획을 얻었다. 수층은 계속하여 n-butanol로 분획하여 n-butanol 분획을 얻었다. 이중 ethyl acetate 분획을 silica gel과 혼합하여 분말로 한후 이를 silica gel column에 가하였다. 즉 일 부분은 CHCl₃-MeOH-7% HAc(5-1-1, 하층), CHCl₃-MeOH-7% HAc(25-8-5, 하층)의 용매로 용출하여 화합물 1(15 mg) 및 2(220 mg)를 분리하였으며, 목부로부터는 CHCl₃-MeOH(gradient) 용매를 사용하여 화합물 3(55 mg) 및 4(60 mg)를 순수하게 분리하였다.(Scheme 1)

화합물 1

mp : 277~279°C

FeCl₃ 및 Mg-HCl 반응 : 양성

IR cm⁻¹: 3360(br, OH), 1655(α , β -unsaturated C=O), 1615, 1550, 1510(aromatic C=C)

UV : Table I

¹H-NMR : Table II

화합물 2

mp : 244~246°C

FeCl₃, Mg-HCl 및 Molisch 반응 : 양성

IR cm⁻¹: 3380(br, OH), 1640(α , β -unsaturated C=O), 1610, 1540, 1495(aromatic C=C), 1080(glycosidic C-O)

UV : Table I

¹H-NMR : Table II

¹³C-NMR : Table III

화합물 3

mp : 297~299°C

FeCl₃, Mg-HCl 및 Molisch 반응 : 양성

IR cm⁻¹: 3340(br, OH), 1640(α , β -unsaturated C=O), 1618, 1580, 1500(aromatic C=C), 1075(glycosidic C-O)

UV : Table I

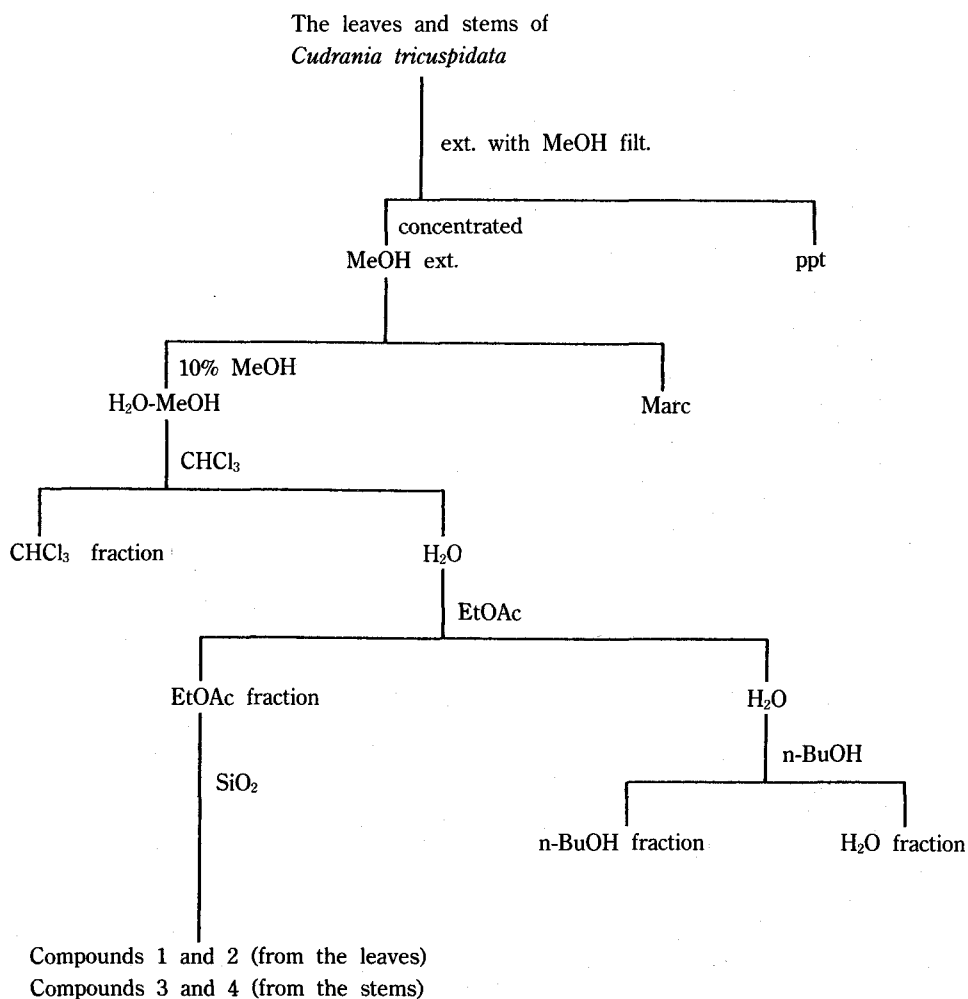
¹H-NMR : Table II

¹³C-NMR : Table III

화합물 4

mp : 218~221°C

FeCl₃, Mg-HCl 및 Molisch 반응 : 양성



Scheme 1—Extraction and isolation of compounds from *Cudrania tricuspidata*

Table I—UV spectral data for compounds 1, 2, 3, and 4 (λ_{\max} , nm)

solvent	1	2	3	4
MeOH	266, 332, 370	260, 272(sh), 295(sh), 330(sh), 376	257, 274, 291, 329, 372	228, 284, 330
+ NaOMe	282, 323, 420	254, 274, 440	260, 278, 333, 412	248, 287, 372, 421
+ AlCl ₃	270, 308, 350, 430	272, 300, 326, 352, 430	272, 300(sh), 360, 428	226, 314, 362
+ AlCl ₃ +HCl	270, 310, 352, 429	270, 300, 324, 355, 430	270, 304(sh), 358, 428	228, 310, 362
+ NaOAc	274, 310, 380	255, 372	257, 274, 292, 325, 372	284, 328
+ NaOAc+H ₃ BO ₃	270, 298, 326, 372	260, 271, 298, 374	258, 275, 291, 328, 370	248, 285, 332

IR cm^{-1} : 3330(br, OH), 1620(α , β -unsaturated C=O), 1580, 1520(aromatic C=C), 1100~1000(glycosidic C-O)

UV: Table I

¹H-NMR: Table II

¹³C-NMR: Table III

화합물 2, 3 및 4의 산 가수분해

화합물 2(30 mg), 3(20 mg) 및 4(30 mg)를 각각

Table II—¹H-NMR spectral data for compounds 1, 2, 3 and 4 in DMSO-d₆

proton	1 (200 MHz)	2 (200 MHz)	3 (300 MHz)	4 (300 MHz)
H-6	6.18, d (2.0)	6.41, d (2.0)	6.43, d (2.0)	6.13, d (2.0)
H-8	6.50, d (2.0)	6.78, d (2.0)	6.81, d (2.0)	6.16, d (2.0)
H-2' & 6'	8.06, d (9.0)	8.07, d (8.8)	8.13, d (9.0)	7.33, d (8.5)
H-3' & 5'	6.95, d (9.0)	6.93, d (8.8)	7.09, d (9.0)	6.80, d (8.5)
H-1"		5.06, d (7.0)	5.07, d (7.8)	4.96, d (7.1)
C ₅ -OH	12.45, brs	12.5, s	12.45, s	12.05, s
H-2				5.50, dd (2.5&12.6)
H-3 _A				2.75, dd (12.6&17.1)
H-3 _B				3.30, dd (12.6&17.1)
-OCH ₃			3.85, s	

Table III—¹³C-NMR Chemical shifts for compounds 2, 3 and 4 in DMSO-d₆

Carbon	2(50.3 MHz)	3(75.5 MHz)	4(75.5 MHz)
C-2	147.6	147.6	78.6
3	136.1	136.5	42.1
4	176.1	176.3	197.2
5	160.4	160.5	162.9
6	98.8	98.9	96.5
7	162.7	162.9	165.3
8	94.4	95.6	95.4
9	155.8	155.9	162.7
10	104.7	104.7	103.2
1'	121.6	123.2	128.6
2'	129.6	129.6	128.4
3'	115.5	114.3	115.2
4'	159.4	160.8	157.8
5'	115.5	114.3	115.2
6'	129.6	129.6	128.4
1"	99.9	100.1	99.6
2"	73.2	73.2	73.0
3"	77.2	76.5	76.3
4"	69.6	69.7	69.5
5"	76.5	77.2	77.1
6"	60.7	60.5	60.6
-OCH ₃		55.5	

10% H₂SO₄로 수용상에서 환류냉각하여 5시간 가열, 가수분해하고 냉각한 후 ethyl acetate에 이행시켜 용매를 유거한 잔사를 methanol로 재결정 하였다.

이 aglycone들은 표준품과의 대조 (TLC, mmp 및 MS)에 의해 kaempferol(mp.275~277°C), kaempferide(mp.226~228°C) 및 naringenin(mp.254~256°C)으로 각각 동정하였다.

한편 수층은 BaCO₃로 중화 시킨 후 여과하여 TLC (전개 용매: pyridine-ethyl acetate-HAc-H₂O=36:36:7:21)로 확인 한 결과 모두 D-glucose임을 알 수 있었다.

실험결과 및 고찰

화합물 1은 FeCl₃, Mg-HCl 반응에서의 양성반응과 IR 측정에서의 OH, α, β-unsaturated C=O의 band가 나타남으로 flavonol aglycone으로 추정되었다.

UV 및 ¹H-NMR spectrum분석과 표준품과의 직접 대조에 의해 kaempferol로 동정하였다.

화합물 2 및 3은 정색 반응, UV 및 IR spectral data를 종합하여 볼때 flavonol glycoside임을 암시하고있다.

즉 화합물 2는 UV spectrum 관측 결과 methanol 용매에서 band I의 376 nm peak로 C-3 위치에 free hydroxyl기가 관측되며, NaOAc 용매에서는 band I의 파장 변화는 보이지 않음으로서 C-7 위치에 당이 결합한 flavonol glycoside임을 알 수 있다.

¹H-NMR spectrum에서 δ 6.78, 6.41의 peak는 A-ring의 proton이 H-8, H-6에서 서로 meta coupling 하고 있으며, δ 8.07, 6.93에서는 H-2', 6' 및 H-3', 5'가 ortho coupling하며 나타난다. 또한 δ 5.06에서 1몰의 aromatic proton이 관측됨으로써, 이 화합물은 kaempferol glycoside임을 알 수 있다.

화합물 2의 산 가수분해로 얻어진 aglycone은 각종 물리 화학적 및 spectral data 분석으로 kaempferol임이 분명하다.

당 부분은 가수분해시 TLC에 의해 D-glucose임을 알 수 있었으나, ¹³C-NMR spectrum에서 δ 99.9(C-1"), 73.2(C-2"), 77.2(C-3"), 69.6(C-4"), 76.5(C-5") 및 60.7(C-6")의 peak관측으로 D-glucopyranose의 문헌치¹⁴⁾와 잘 일치하고 있다. D-glucose의 결합양식은 ¹H-NMR spectrum에서 anomeric proton의 coupling co-

nstant치가 7.0 Hz로서 β -configuration하고 있으며, 결합위치는 UV spectrum 측정결과와 함께 ^{13}C -NMR spectrum 관측에서 kaempferol의 C-7위치에 당이 결합하고 있다.

그러므로 화합물 2는 kaempferol 7-O- β -D-glucopyranoside로 확정하였으며 문헌치¹⁴⁾의 ^{13}C -NMR chemical shift와 잘 일치함을 보여주었다.

화합물 3의 ^1H -NMR spectrum은 화합물 2의 그것과 유사하나 δ 3.85에서 1개의 methoxy기가 존재함을 보여주며, 또한 ^{13}C -NMR spectrum의 δ 55.5 peak에서도 이를 확인할 수 있다.

Methoxy기의 결합위치는 UV spectrum에서의 shift reagent에 의한 변화로서, methanol 용매 band I의 370 nm, 그리고 methanol용매와 $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 용매첨가 비교에서 band I 56 nm 장파장 이동으로 알 수 있는 C-3 또는 C-5의 유리 hydroxyl기 존재, 또한 ^1H -NMR spectrum에서 δ 12.45의 5-OH peak 관측으로 methoxy기는 C-7위치 아니면 C-4' 위치에 결합하고 있음을 예시하고 있다.

이러한 사실은 화합물 3의 산 가수분해시 kaempferide(mp.226~228°C)가 생성함으로써 kaempferol의 C-4' 위치에 methoxy기가 존재함을 알 수 있다.

그러므로 당은 C-7위치에 결합함을 알 수 있으며, 가수분해시 TLC에서 확인 한 D-glucose는 ^1H -, ^{13}C -NMR spectrum에서 화합물 2와 일치함으로써, 화합물 3은 kaempferide 7-O- β -D-glucopyranoside로 확정하였다.

화합물 4의 정성반응, IR 및 UV spectrum에서 band II의 285 nm peak는 이 화합물이 flavanone glycoside임을 나타내고 있다.¹⁵⁾ 이러한 사실은 ^1H -NMR spectrum에서 H-3 및 H-2 proton들의 peak가 δ 2.75, 3.30 및 5.50에 중심을 둔 ABX system으로 나타남으로써 flavanone 화합물임을 뒷받침해 주고 있다.^{16,17)}

UV 및 ^1H -NMR spectrum 분석으로 화합물 4는 C-5, C-4' 위치에 free hydroxyl기가 존재하는 naringenin glycoside임을 알 수 있으며, 또한 산 가수분해시 생성된 aglycone(mp.254~256°C)도 표준품과의 대조에 의해 naringenin으로 동정할 수 있다.

당 부분도 화합물 2 및 3에서와 마찬가지로 UV, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR spectrum 검토에서 C-7 위치에 결합한 β -D-glucopyranose임을 알 수 있으므로, 화합물 4는 naringenin 7-O- β -glucopyranose로 확정하

였다.

결 론

한국산 꾸지뽕나무 잎 및 목부를 추출하여 ethyl acetate fraction으로부터 4가지 flavonoid 성분을 분리하였다. 이들 성분의 구조는 이화학적 성질 및 spectral data 분석에 의해 앞에서는 kaempferol 및 kaempferol 7-O- β -D-glucopyranoside, 목부에서는 kaempferide 7-O- β -D-glucopyranoside 및 naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside으로 확정하였다.

감사의 말씀

저자 중 박종철은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술조성비의 연구비 지원에 깊이 감사드리며 또한 실험에 협조하여 준 경상대학교 대학원 식품영양학과 유 영법에게 감사의 뜻을 포함합니다.

문 헌

- 1) 정태현 : 한국식물도감(상), 창원사. p.122(1956).
- 2) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, p.285(1965).
- 3) 강소 신의학원 : 중약 대사전(제2권), 소학관 p.2383(1985).
- 4) 福島 清吾 : 항암 중약의 임상응용, 의치약 출판사, 동경 p.68(1988).
- 5) 문화 방송 : 한국 민간요법 대전, 금박 출판사, p.31(1987).
- 6) Nomura, T., Hano, Y. and Fujimoto, T.: Three New Isoprenylated Xanthenes, Cudraxanthone A, B and C, from the Root Barks of *Cudrania tricuspidata*. *Heterocycles*, **20**, 213(1983).
- 7) Fujimoto, T., Hano, Y. Nomura, T.: Components of root bark of *Cudrania tricuspidata*, Structures of four new isoprenylated xanthenes, Cudraxanthenes A, B, C and D. *Planta Medica*, 205(1984).
- 8) Hano, Y., Matsumoto, Y., Sun, J. and Nomura, T.: Structures of four new isoprenylated xanthenes, Cudraxanthenes H, I, J and K, *ibid*, 56(1990).
- 9) Fujimoto, T. and Nomura, T.: Structures of cudraflavone A and euchrestaflavanone C. *Heterocycles* **22**, 997(1984).

- 10) Fujimoto, T., Hano, Y., Nomura, T. and Uzawa, J.: Components of root barks of *Cudrania tricuspidata*, 2. Structures of two new isoprenylated flavones, Cudraflavones A and B. *Planta Medica*, 161 (1984).
- 11) Fujimoto, T. and Nomura, T.: Components of root bark of *Cudrania tricuspidata* 3. Isolation and structure studies on the flavonoids. *ibid.*, 190(1985). *Tetrahedron* 34, 1389(1978).
- 12) Young, H.S., Park, J.C., Park, H.J. and Choi, J.S.: Chemical study on the stem of *Cudrania tricuspidata*. *Arch. Pharm. Res.*, 12, 39(1989).
- 13) Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: The systematic identification of flavonoids. Springer, N.Y. p. (1970).
- 14) Markham, K.R., Ternai, B., Stanley, B., Geiger, H. and Mabry, T.J.: Carbon-13 NMR studies of flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron*, 34, 1389(1978).
- 15) Harbone, J.B. and Mabry, H.: *The Flavonoids*, Chapman and Hall, London p.51(1975).
- 16) Rathone, A., Sharma, S.C. and Tandon, J.S.: Flavones from *Polygonum nepaleus*. *Phytochem.*, 25, 2223(1986).
- 17) Wang, M., Li, J. and Liu, W.: Two flavanones from the root bark of *Lespedeza davidii*. *Phytochem.*, 26, 1218(1987).