

물푸레나무(*Fraxinus rhynchophylla*)잎의 성분연구

권용수, 김창민*

강원대학교 약학대학

A Study on the Chemical Constituents from Leaves of *Fraxinus rhynchophylla*

Yong Soo Kwon and Chang Min Kim*

College of Pharmacy, Kang Won National University, Chun Cheon, 200-701, Korea

Abstract - From the EtOAc soluble portion of leaves of *Fraxinus rhynchophylla*, four coumarin glycosides have been isolated and identified as aesculin, cichoriin, scopolin and fraxin.

Key words - *Fraxinus rhynchophylla*: Oleaceae; coumarin glycoside; aesculin; cichoriin; scopolin; fraxin.

물푸레나무(*Fraxinus rhynchophylla*)는 물푸레나무과(Oleaceae)에 속하는 낙엽교목으로 그 수피를 진피(秦皮)라하여 淸肝瀉熱, 燥濕, 滲腸止痢, 平喘止咳, 明目的 효능이 있어 腸炎, 痢疾, 白帶下, 慢性氣管支炎, 急性結膜炎, 關節酸痛 등의 치료에 사용되고 있다.¹⁾ 물푸레나무의 성분으로는 수피에서 aesculin aesculetin, 유기산 등이 보고 되었으며,²⁾ 기타 *Fraxinus*속 식물의 성분으로는 *F. japonica*의 수피로부터 aesculin, fraxiresinol, 8-hydroxysyringaresinol이, *F. mandshurica*의 수피로부터 fraxiresinol, 8-hydroxypinoresinol, 8-hydroxysyringaresinol, isofraxetin, magnolenin, mandshurin이, *F. ornus*의 수피로부터 aesculin, cichoriin, stacyose 등이 분리 보고 되어졌다.³⁾ 또한, Kuwajima 등⁴⁾은 *F. chinensis*의 잎에서 secoiridoid계열의 화합물인 frachinoside, oleuropein, neoleuropein을 분리 보고하였으며, Damtoft 등⁵⁾은 *F. excelsior*의 잎에서 secoiridoid 배당체인 excelsioside를 분리 보고하였다.

이에 저자 등은 강원도 전역에 걸쳐 분포하고 한 방에서도 처방빈도가 높은 물푸레나무를 대상으로

하여 약용부위인 수피뿐만 아니라 잎에 대한 약용자원으로서의 가능성과 성분의 기준을 제시하기 위하여 실험에 착수하였으며 약간의 지견을 얻었기에 이를 보고하고자한다.

재료 및 방법

재료 - 1995년 강원도 오대산 일대에서 채집한 물푸레나무(*Fraxinus rhynchophylla*)의 잎을 강원대학교 생물학과 식물분류학 연구실의 표본과 대조하여 동정을 받은후 재료로 사용하였다.

기기 - 용점은 Fisher/Johns Melting Point Apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보장하지 않았다. Infrared spectrum은 Perkin Elmer 281B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc 법으로 측정하였다. ¹H 및 ¹³C-NMR spectrum은 Varian Gemini 200 spectrometer(200MHz)를 사용하여 측정하였다. Lobar column은 Merck의 Lichroprep RP-18(size B)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건하여 세절한 물푸레나무의 잎(1.8 Kg)에 MeOH을 가하여 4시간씩 3회 추출하고, 감압농축하여 MeOH엑스를 얻은후 이를 물에 혼화시켜 CHCl₃, EtOAc 및 BuOH순으로 분획하

*교신저자 : Fax 0361-55-7865

여 EtOAc분획 23 g을 얻었다. 이를 CHCl_3 :MeOH (6:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 행하여 TLC를 대조로 6개의 분획으로 나누고 분획 4를 다시 MeOH:Water(50:50)의 용매로 Sephadex LH 20 column chromatography를 행하여 10 ml씩 50개의 subfraction을 얻었다. 이중 TLC를 대조로 3-10의 subfraction과 20-30의 subfraction을 모아 각각 증발농축하고, MeOH:Water(40:60)의 용매로 RP-18 Lobar column chromatography를 각각 실시하여 화합물 1과 2를 얻었다. 또한 분획 5를 CHCl_3 :MeOH (5:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 실시하고 A, B 및 C 3개의 소분획으로 나누고, 소분획 B를 MeOH:Water(40:60)과 MeOH:Water(40:60)의 용매로 RP-18 Lobar column chromatography를 반복 실시하여 화합물 3과 4를 얻었다.

Compound 1 - MeOH로 재결정하여 백색침상결정을 얻었다.

mp 204-205; UV, λ_{max} (MeOH)nm 287.5, 326, 345.5; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3320(OH), 1700(α -Pyrone C=O), 1602, 1570, 1502(aromatic C=C), 1140, 1080, 1040(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 9.0(1H, s, 7-OH), 7.92(1H, d, J=9.6Hz, H-4), 7.13(1H, s, H-5), 7.08(1H, s, H-8), 6.29(1H, d, J=9.6Hz, H-3), 5.15(1H, d, J=3.78Hz, 3'-OH), 5.11(1H, d, J=5.32Hz, 4'-OH), 4.93(1H, d, J=7.02Hz, H-1'), 4.66(1H, t, J=5.28Hz, 6'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 160.97(C-2), 149.17(C-7), 148.17(C-8a), 144.56(C-4), 143.92(C-6), 113.78(C-5), 113.28(C-4a), 112.95(C-3), 103.65(C-8), 101.24(C-1'), 77.54(C-3'), 76.12(C-5'), 73.43(C-2'), 70.04(C-4'), 60.97(C-6')

Compound 2 - MeOH로 재결정하여 백색침상결정을 얻었다.

mp 216-217; UV, λ_{max} (MeOH)nm 230, 295, 333.5; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3320(OH), 1700(α -Pyrone C=O), 1620, 1580, 1520(aromatic C=C), 1140, 1080, 1040(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 7.85(1H, d, J=9.52Hz, H-4), 7.39(1H, s, H-8), 6.23(1H, d, J=9.52Hz, H-3), 4.77(D_2O exchange, 1H, d, J=7.02Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ : 160.96(C-2), 151.77(C-7), 150.81(C-8a), 144.89(C-4), 143.06(C-6), 114.85(C-5), 112.36(C-4a), 111.02(C-3), 103.45(C-8), 102.41(C-1'), 77.51(C-3'), 76.28(C-5'), 73.51(C-2'), 69.92(C-4'), 60.85(C-6')

Compound 3 - MeOH로 재결정하여 백색침상결정을 얻었다.

mp 218-219; UV, λ_{max} (MeOH)nm 227, 254, 288, 340; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3460(OH), 1720(α -Pyrone C=O), 1615, 1570, 1515(aromatic C=C), 1120, 1080, 1040(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.96(1H, d, J=9.52Hz, H-4), 7.29(1H, s, H-5), 7.15(1H, s, H-8), 6.32(1H, d, J=9.52Hz, H-3), 5.07(D_2O exchange, 1H, d, J=7.24Hz, H-1'), 3.81(3H, s, OCH_3).

Compound 4 - MeOH로 재결정하여 담황색의 침상결정을 얻었다.

mp 205-206; UV, λ_{max} (MeOH)nm 227.5, 255.5, 297, 343; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3448(OH), 1736(α -Pyrone C=O), 1578, 1524, 1459(aromatic C=C) 1080, 1040(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.91(1H, d, J=9.52Hz, H-4), 7.06(1H, s, H-5), 6.25(1H, d, J=9.52Hz, H-3), 5.16(1H, d, J=3.72Hz, 3'-OH), 5.01(1H, d, J=3.72Hz, 4'-OH), 4.95(1H, d, J=7.38Hz, H-1'), 4.29(1H, t, J=5.44Hz, 6'-OH), 3.81(3H, s, OCH_3)

결과 및 고찰

Compound 1 - MP, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 의 data와 문헌치⁶⁻¹⁰를 비교한 결과 이 화합물을 aesculin으로 동정할 수 있다.

Compound 2 - 이 화합물의 IR spectrum을 보면 3320 cm^{-1} 에서 OH, 1700 cm^{-1} 에서 α -Pyrone C=O, 1620, 1580, 1520 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합 1140, 1080, 1040 cm^{-1} C-O의 흡수대가 나타나고, UV spectrum을 보면 287.5, 326, 345.5 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물이 전형적인 simple coumarin임을 추정할 수 있었고,⁶⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 7.92 ppm과 7.29 ppm에서 J=9.6Hz의 doublet으로 나타나는 C-4, C-3 proton과, 7.13 ppm과 7.08 ppm에서

각각 singlet으로 나타나는 C-5, C-8, proton으로 보아 C-5와 C-8 proton들이 치환되지 않은 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다.⁷⁾ 3.7-3.0 ppm의 sugar proton 그리고 D₂O로 치환할 때 anomeric proton이 4.93 ppm에서 J=7.02Hz의 doublet으로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 1개의 당이 β위로 결합하고 있음을 알 수 있었으며,⁸⁾ ¹³C-NMR spectrum에서 102.41 ppm에서 anomeric carbon의 signal이 나타나고 77.51, 76.28, 73.51, 69.92, 60.85 ppm에서 signal들이 나타나는 것으로 보아 결합된 1개의 당은 β-D-glucose임을 보여 주고 있다.⁹⁾ 이상의 사실들로 보아 이 화합물은 C-6과 C-7에 hydroxyl기와 sugar가 결합된 aesculin(6-O-β-glucosyl-7-hydroxycoumarin) 또는 cichoriin(7-O-β-D-glucosyl-6-hydroxycoumarin)으로 추정되어 문헌치⁶⁻¹⁰⁾를 비교한 결과 이 화합물을 cichoriin으로 동정할 수 있었다.

Compound 3-MP, IR, ¹H-NMR의 data와 문헌치⁶⁻¹⁰⁾를 비교한 결과 이 화합물을 scopolin으로 동정할 수 있다.

Compound 4-MP, IR, ¹H-NMR의 data와 문헌치⁶⁻¹¹⁾를 비교한 결과 이 화합물을 fraxin으로 동정할 수 있다.

사 사

이 연구는 한국학술진흥재단의 학술연구조성비의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

인용문헌

1. 朱有昌(1989) 東北藥用植物, 881-882. 黑龍江科學技術出版社, 哈爾濱
2. Zhang XQ, Xu LX(1982) Polarographic determination of aesculetin in Qin Pi(*Fraxinus rhynchophylla* Hance or *F. chinese* Roxb). *Acta Pharm. Sin.* 18: 305-308.
3. Djerassi, C.(1994) Dictionary of Natural Products Vol. 14, Species index, 569. Chapman & Hall Chemical Database, London.
4. Kuwajima, H., Morita, M., Takaishi, K., Inoue, K., Fujita, T., He, Z. D. and Yang, C. R. (1992) Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinese*. *Phytochemistry* 31: 1277-1280.
5. Damtoft, S., Franzyk, H. and Jensen, S. R.(1992) Excelsioside. A secoiridoid glucoside from *Fraxinus excelsior*. *Phytochemistry* 31: 4197-4201.
6. Richard H. Goodwin and Bruce M. Pollock (1954) Ultraviolet absorption spectra of coumarin derivatives. *Arch. Biochem. Biophys.* 49: 1-6.
7. Steck, W. and Mazurek, M.(1972) Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy. *Lloydia* 35: 418-439.
8. Thastrup, O. and Leminch, L. (1983) Furocoumarin glucosides of *Angelica archangelica* subspecies *litoralis*. *Phytochemistry* 22: 2035-2037.
9. Kalinowski, H. O., Berger, S. and Braun, S. (1988) Carbon-13 NMR spectroscopy. 441. John Wiley & Sons, London.
10. Murray, R. D. H. (1982) The natural coumarins, 27. John Wiley & Sons, London.
11. Kim, C. M., Kang, S. S., Park, Y. S. and Kim, E. Y. (1988) Studies on the chemical constituents of *Tilia* plants in Korea(I). On the chemical Constituents of stem bark of *Tilia mandshurica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 174-176.

(1996년 11월 15일 접수)