

수나무의 화학적 성분

주혜경, 황방연,¹ 안병태, 김미정, 최우희, 조봉진, 노재섭, 이경순*

충북대학교 약학대학, ¹생명공학연구소

Chemical Components of *Evodia daniellii* HEMS.

Hei Kyoung Ju, Bang Yeon Hwang,¹ Byong Tae Ahn, Mi Jeong Kim, Woo Hoi Choi,
Bong Jin Cho, Jai Seup Ro and Kyong Soon Lee*

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 361-763,

¹Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Taejon 305-333, Korea

Abstract – Five compounds were isolated from the fruits of *Evodia daniellii* HEMSLEY. Their structures were identified as 2-oxotridecanyl acetate, bergapten, limonin, squalene, β -sitosterol on the basis of spectral data. Among these compounds, 2-oxotridecanyl acetate and squalene were isolated in this plant for the first time.

Key words – *Evodia daniellii*; Rutaceae; 2-oxotridecanyl acetate; bergapten; limonin; squalene; β -sitosterol

수나무 (*Evodia daniellii* HEMSLEY, 수유나무, 식수 유라고도 함)는 운향과 (Rutaceae)에 속하며 전국의 표고 100~600 m 사이에 분포하며 주로 인가부근에 자생하는 낙엽활엽교목으로 수고 15 m까지 자란다. 수간은 한 줄기로 이루어지고 원錐形 또는 圓頂形으로 가지가 밀생하고 수피는 회갈색으로 평활하며 어린 가지는 적갈색이고 꾀목이 발달한다. 잎은 대생하며 寄數羽狀複葉으로 7~11개의 소엽으로 구성되며, 긴 난형으로 길이 5~12 cm이며 뒷면에 텨이 있고 가장자리에 선점과 거치가 있다. 꽃은 잡성화 또는 雌雄異株로서 8월에 聚散花序로 담황색 꽃이 핀다. 열매는 10월에 붉은색 사과로 익어 타원의 흑색 종자를 배출한다. 열매는 제유하여 등유, 머리기름, 피부병약, 기생충구제 및 종양 등의 민간약으로 사용된다.¹⁾

*Evodia*속에 관한 성분 연구로는 Tschesche 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 hydroxyevodiamine, rutaecarpine, evodiamine, evocarpine을,²⁾ Arisawa 등이 *E. rutaecarpa*의 leaves로부터 evodioside B, rutin, hyperin, epimedoside C, guaijaverin, dehydroevodiamine · HCl, limonon, β -sitosterol을 분리하였으며,³⁾ Cyong 등이 *E. rutaecarpa*와 *E. officinalis*로부터 evodiamine, evocarpine, evodiol, evodol, evodione, evodolol을,⁴⁾ Shoji 등이 *E. rutaecarpa*의 leaves로부터 evodiamide를,⁵⁾ Nakatani 등이 *E. gluca*의 root bark로부터 limonoid인 glauccin B를,⁶⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptol A, ethyleptol A, leptene A, isoevodionol, evodione을,⁷⁾ 鄭等이 *E. daniellii*의 樹皮 및 果皮로부터 methyl sinaphate, bergapten, evodiamine을, 종자로부터 β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, Δ^7 -sterol을,⁸⁾ Sugimoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 6 α -acetoxy-5-epilimonin, 6 β -acetoxy-5-epilimonin, limonin, evodol을,⁹⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptin D~H, methylevodionol을,¹⁰⁾ Takagi 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 N, N-dimethyl-5-methoxytryptamine, N-methylantranil amide, N-methylantranilic acid, N-methylantranyltryptamide를,¹¹⁾ Nomoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 evodiamide를,¹²⁾ Tang 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 9종의 quinolone alkaloid 화합물을 분리하였고 바 있다.¹³⁾

생리활성에 관한 연구로는 Lee 등이 *E. officinalis*의 rutaecarpine이 다제약제내성 조절물질로서의 활성이 있음을 보고한 바 있으며,¹⁴⁾ Kang 등이 *E. officinalis*의 fruits로부터 guanosine-3',5'-monophosphate (cyclic-GMP)를 분리보고하였고,⁴⁾ Shoji 등이 *E. rutaecarpa*의 leaves로부터 evodiamide를,⁵⁾ Nakatani 등이 *E. gluca*의 root bark로부터 limonoid인 glauccin B를,⁶⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptol A, ethyleptol A, leptene A, isoevodionol, evodione을,⁷⁾ 鄭等이 *E. daniellii*의 樹皮 및 果皮로부터 methyl sinaphate, bergapten, evodiamine을, 종자로부터 β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, Δ^7 -sterol을,⁸⁾ Sugimoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 6 α -acetoxy-5-epilimonin, 6 β -acetoxy-5-epilimonin, limonin, evodol을,⁹⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptin D~H, methylevodionol을,¹⁰⁾ Takagi 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 N, N-dimethyl-5-methoxytryptamine, N-methylantranil amide, N-methylantranilic acid, N-methylantranyltryptamide를,¹¹⁾ Nomoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 evodiamide를,¹²⁾ Tang 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 9종의 quinolone alkaloid 화합물을 분리하였고 바 있다.¹³⁾

생리활성에 관한 연구로는 Lee 등이 *E. officinalis*의 rutaecarpine이 다제약제내성 조절물질로서의 활성이 있음을 보고한 바 있으며,¹⁴⁾ Kang 등이 *E. officinalis*의 fruits로부터 guanosine-3',5'-monophosphate (cyclic-GMP)를 분리하고 있었고,⁴⁾ Shoji 등이 *E. rutaecarpa*의 leaves로부터 evodiamide를,⁵⁾ Nakatani 등이 *E. gluca*의 root bark로부터 limonoid인 glauccin B를,⁶⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptol A, ethyleptol A, leptene A, isoevodionol, evodione을,⁷⁾ 鄭等이 *E. daniellii*의 樹皮 및 果皮로부터 methyl sinaphate, bergapten, evodiamine을, 종자로부터 β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, Δ^7 -sterol을,⁸⁾ Sugimoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 6 α -acetoxy-5-epilimonin, 6 β -acetoxy-5-epilimonin, limonin, evodol을,⁹⁾ Li 등이 *E. leptia*의 aerial part로부터 leptin D~H, methylevodionol을,¹⁰⁾ Takagi 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 N, N-dimethyl-5-methoxytryptamine, N-methylantranil amide, N-methylantranilic acid, N-methylantranyltryptamide를,¹¹⁾ Nomoto 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 evodiamide를,¹²⁾ Tang 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit로부터 9종의 quinolone alkaloid 화합물을 분리하였고 바 있다.¹³⁾

*교신저자 : Fax : 043-268-2732

*rutaecarpa*로 부터 강력한 COX-2 저해활성을 갖는 rutaecarpine을 분리하여 보고하였다.¹⁵⁾ Itokawa 등이 *E. rutaecarpa*의 evodiamine이 강력한 cytotoxic activity가 있음을,¹⁶⁾ Yu 등이 *E. rutaecarpa*의 unripe fruits의 aqueous extract가 mice에서 intestinal transit를 강력하게 억제하는 활성이 있음을,¹⁷⁾ Matsuda 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit의 70% methanol extract가 mice에서 anti-allergic activity가 있음을,¹⁸⁾ Xu 등이 *E. rutaecarpa*의 dehydroevodiamine이 rat에서 hypotensive effect가 있음을,¹⁹⁾ Wong이 dehydroevodiamine에 의한 서맥이 calcium-antagonizing이 아닌 다른 작용기전에 의한 것이라는 연구결과를,²⁰⁾ King 등이 *E. rutaecarpa*의 미성숙과실로부터 분리한 dehydroevodiamine과 rutaecarpine이 uterotonic activity가 있음을,²¹⁾ Matsuda 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit의 70% methanol extract와 그 주성분인 evodiamine과 rutaecarpine이 antinociceptive activity를 가지고 있음을,²²⁾盧 등이 *E. rutaecarpa*를 수증기 중류하여 얻은 방향성물질이 家兔摘出腸管의 현저한弛緩作用과 motility의 감소효과를 나타내며 acetylcholine에 의한 腸管平滑筋收縮作用에拮抗하며 serotonin, histamine, dihydroergotamine에 의한 腸管平滑筋收縮作用을 억제하고 acetic acid stimulating method에 대한 진통 효과가 있음을,²³⁾ Matsuda 등이 *E. rutaecarpa*의 fruit의 70% methanol extract와 그 alkaloid 성분인 evodiamine과 rutaecarpine이 rat에서 skin blood flow를 증가시킴을 보고한 바 있다.²⁴⁾

*Evodia*속이 이처럼 다양한 성분과 활성을 가지며 일부는 약전생약으로까지 사용되는 것으로 미루어보아 아직 그 성분 연구 결과가 미흡한 *Evodia*속인 쇠나무도 다양한 성분과 활성을 나타낼 것으로 유추되어 국산 천연약품자원의 개발에 기여하고자 쇠나무로부터 5종의 화합물을 분리하여 그 구조를 규명하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 쇠나무 (*Evodia danielii*)의 果穗는 1997년 충북 제원군 덕산면 일대에서 채취한 것을 정확히 감정 후 음건하고, 세척하여 사용하였다. 표본(NPE97005)은 충북대학교 약학대학 표본실에 보관하고 있다.

실험기기 및 시약 – 용점은 Büchi (Model B-540, Switzerland)사의 용점측정기를 사용하였으며 보정하

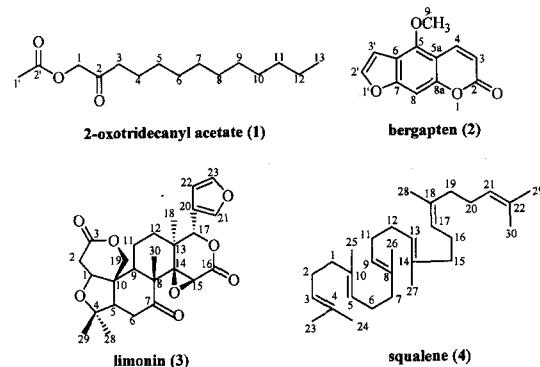


Fig. 1. Chemical structures of isolated compounds.

지 않았다. IR은 FT/IR-300E(Jasco)를, UV는 Jasco V500 UV/VIS spectrophotometer (Model LE599, U.K.)를, EI-MS는 Hewlett-Packard MS Engine-5989 A를, ESI-MS는 Finnigan Navigator mass spectrometer를 사용하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Bruker (Model DPX-300, Germany) 및 Varian Unity 300 spectrometer를 사용하여 측정하였다. Column chromatography용 담체는 Sephadex LH-20 (20-100 μ, Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.) 및 silicagel (70-230 mesh, ASTM 9385, Merck)을 사용하였다. TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ plate (0.2 mm, Merck)를 사용하였으며 시약 및 용매는 분석용 특급 및 1급 시약을 사용하였다.

추출 및 분리 – 음건한 쇠나무의 과실 4 kg을 세척하여 실온에서 MeOH (15 l)로 3회 반복추출하여 MeOH extract 310 g을 얻었다. 이 MeOH extract를 CH₂Cl₂와 물로 분획하고 CH₂Cl₂층을 농축하여 CH₂Cl₂ extract 125 g을 얻었다. 농축된 CH₂Cl₂층을 silicagel column chromatography를 이용하여 CH₂Cl₂ → MeOH gradient로 순차적으로 용출시켜 Fr.1 ~ Fr.6의 6개 fraction으로 분획하였다. Fr.1을 silicagel column chromatography를 이용하여 Hexane:EtOAc (15:1) → 100% EtOAc gradient로 순차적으로 용출시켜 Fr.1A ~ Fr.1F의 6개 fraction으로 분획하였으며, 이 중 Fr.1B와 Fr.1F로부터 재결정을 통하여 compound 1, compound 2를 얻었고 Fr.3로부터 MeOH에서 재결정을 통하여 compound 3을 얻었다. Fr.1A를 silicagel column chromatography를 이용하여 Hexane → Hexane:EtOAc (5:1) gradient로 순차적으로 용출시켜 Fr.1A1 ~ Fr.1A5의 5개 fraction으로 분획하였으며 Fr.1A2에서 compound 4를 얻었다. 또한, Fr.1D로부터 재결정을 통하여 compound 5를 순수단리하였다.

Compound 1 - White crystals; mp 61-62°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 2920, 2854 (C-H bond), 1752 (C=O), 1239 (asymmetric C-O-C); ESI-MS (*m/z*) : 255 [M-H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.88 (3H, t, H-13), 1.25 (18H, s, H-4~H-12), 2.17 (3H, s, H-1), 2.41 (2H, t, H-3), 4.65 (2H, s, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 14.08 (C-13), 20.46 (C-1), 22.66 (C-12), 23.30 (C-4), 29.12 (C-5), 30.30 (C-6~C-10), 31.88 (C-11), 38.81 (C-3), 67.93 (C-1), 170.23 (C-2), 203.98 (C-2)

Compound 2 - Pale yellow needles; mp : 188 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 1729 (unsaturated six-membered lactone), 1617, 1461 (C=C), 1210 (asymmetric C-O-C); EI-MS (*m/z*) : 216 [M]⁺, 201 [M-CH₃]⁺, 173, 159, 145, 117, 89, 74, 51; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 4.26 (3H, s, -OCH₃), 6.26 (1H, d, *J*=10.0 Hz, H-3), 7.01 (1H, dd, *J*=1.0, 2.5 Hz, H-3'), 7.09 (1H, dd, *J*=0.5, 1.0 Hz, H-8), 7.58 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-2'), 8.13 (1H, dd, *J*=0.5, 10.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 59.99 (-OCH₃), 93.66 (C-8), 105.00 (C-3'), 106.26 (C-5a), 112.54 (C-3), 112.71 (C-6), 139.21 (C-4), 144.72 (C-2'), 149.49 (C-5), 152.60 (C-8a), 158.30 (C-7), 161.17 (C-2)

Compound 3 - White needle crystals; mp : 295-297°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 2965, 2899 (C-H bond), 1755 (C=O), 1270 (asymmetric C-O-C), 1025 (symmetric C-O-C); ESI-MS (*m/z*) : 493 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 1.06 (3H, s, H-30), 1.15 (3H, s, H-18), 1.23 (3H, s, H-29), 1.30 (3H, s, H-28), 2.30 (1H, dd, *J*=15, 3 Hz, H-5), 2.48 (1H, dd, *J*=14, 3 Hz, H-6 α), 2.54 (1H, dd, *J*=12, 3 Hz, H-9), 2.67 (1H, dd, *J*=17, 2 Hz, H-2 α), 2.81 (1H, dd, *J*=15, 14 Hz, H-6 β), 2.83 (1H, dd, *J*=17, 4 Hz, H-2 β), 4.04 (1H, br s, H-1), 4.15 (1H, s, H-15), 4.52 (1H, d, *J*=13 Hz, H-19 α), 4.95 (1H, d, *J*=13 Hz, H-19 β), 5.52 (1H, s, H-17), 6.55 (1H, s, H-22), 7.70 (1H, s, H-23), 7.76 (1H, s, H-21); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 17.2 (C-30), 17.5 (C-11), 19.7 (C-18), 21.4 (C-29), 29.7 (C-28), 29.8 (C-12), 35.7 (C-2), 36.2 (C-6), 37.6 (C-13), 45.3 (C-10), 46.5 (C-9), 50.3 (C-8), 53.7 (C-15), 58.0 (C-5), 64.8 (C-19), 65.0 (C-14), 77.4 (C-17), 79.5 (C-1), 79.6

(C-4), 110.2 (C-22), 120.2 (C-20), 141.7 (C-21), 143.4 (C-23), 167.3 (C-16), 170.2 (C-3), 208.0 (C-7)

Compound 4 - yellow oil; EI-MS (*m/z*) : 410 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.54 (18H, s, H-24~29), 1.60 (6H, s, H-23, 30), 1.97 (12H, m, H-1, 6, 7, 15, 16, 19), 2.07 (8H, m, H-2, 11, 12, 20), 5.12 (6H, m, H-3, 5, 9, 13, 17, 21); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 16.01 (C-25, 26, 27, 28), 17.66 (C-24, 29), 25.70 (C-23, 30), 26.69 (C-2, 20), 26.90 (C-6, 16), 28.40 (C-11, 12), 39.77 (C-1, 7, 15, 19), 124.31 (C-5, 9, 13, 17), 124.44 (C-3, 21), 131.24 (C-4, 22), 134.98 (C-8, 14), 135.11 (C-10, 18)

Compound 5 - White needle crystals; mp : 133-135°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3425 (OH), 2937 · 2871 (C-H bond), 1646 (C=C); EI-MS (*m/z*) : 414 [M]⁺, 381 [M-CH₃-H₂O]⁺, 329, 303, 273, 255, 213; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.69 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 3.53 (1H, m, H-3), 5.37 (1H, bd, *J*=4.7 Hz, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 37.3 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-3), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 19.4 (C-18*), 11.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21*), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26*), 19.0 (C-27*), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), * Assignments are reversible

결과 및 고찰

Compound 1은 흰색 결정으로 mp 61~62°C를 나타내었으며, IR spectrum에서는 1752에서 ketone기와 1239에서 ester 결합중의 asymmetric C-O-C기 를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 0.88과 δ 2.17에서 각각 3H분의 methyl proton으로 1'과 13위의 terminal methyl기를 확인할 수 있었고, δ 4.65에서 저자장으로 shift되어 나타나는 2H분의 signal로 1위의 methylene기를 확인할 수 있었고, δ 1.25에서 18H분의 signal로 4번에서 12번의 9개 methylene기를 확인할 수 있었으며, δ 2.41에서 2H 분의 signal로 3위의 methylene기를 확인할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 15개의 carbon

signal을 관찰할 수 있었고, δ 14.08, 20.46에서 13, 1'위의 methyl을 확인할 수 있었다. 또한, δ 170.23에서 2'위의 carboxyl기를, δ 203.98에서 2위의 ketone 기를 확인할 수 있었으며, δ 67.93으로 저자장 shift되어 나타나는 1위의 hydroxy methylene기를 확인할 수 있었다. Negative ESI-MS spectrum에서는 *m/z* 255에서 [M-H] ion peak를 나타내어 분자량이 256임을 확인할 수 있었다. 이상의 각종 spectral data를 검토하고 여러 물리화학적 성상을 문헌과 비교하여 compound 1은 acetic acid 2-oxo-tridecyl ester인 2-oxotridecanyl acetate로 구조를 동정하였다.²⁵⁾

Compound 2는 pale yellow needle crystal로 mp 188°C를 나타내었으며, IR spectrum에서는 1729에서 unsaturated six-membered lactone과 1210에서 asymmetric C-O-C기를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 4.26에서 3H분의 singlet signal로 5위치의 -OCH₃기를 확인할 수 있었고, δ 6.26과 δ 8.13으로 저자장 shift되어 나타나는 3번과 4번의 olefinic proton signal을 관찰할 수 있었고, δ 7.58, δ 7.01, δ 7.09에서 나타나는 각각 1H분의 signal로 2', 3', 8위의 methine기를 추정할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 12개의 carbon signal을 관찰할 수 있었고, δ 59.99에서 5위의 methoxyl기에 기인하는 signal을, δ 161.17에서 2위의 signal을 관찰할 수 있었다. EI-MS spectrum에서는 *m/z* 216에서 molecular ion peak를 나타내었으며, 201, 173, 159, 145, 117 등에서 fragmentation peak를 나타내었다. 이상의 각종 물리화학적 성상과 spectral data를 문헌과 비교 검토하여 compound 2는 coumarin 계인 bergapten으로 구조를 동정하였다.²⁶⁾

Compound 3은 white needle crystal로 mp 295~297°C를 나타내었으며, IR spectrum에서는 1755에서 ketone기와 1270에서 asymmetric C-O-C기와 1025에서 symmetric C-O-C기를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 1.06, 1.15, 1.23, 1.30에서 나타나는 singlet signal로 30, 18, 29, 28 위치에서 기인하는 4개의 *tert*-methyl기를 확인할 수 있고, δ 6.55, 7.70, 7.76에서의 signal로 furan ring에서 기인하는 proton을 확인할 수 있었다. δ 4.52와 δ 4.95에서 *J*값이 13 Hz로 저자장 shift되어 나타나는 19위의 hydroxy methylene signal을 관찰할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 3개의 ketone기를 관찰할 수 있었는데 δ 208.0과 δ 167.3에서 각각 7위와 16위의 ketone기를 확인할 수 있었고, δ 170.2

에서의 signal로 3위의 ketone기를 확인할 수 있었으며, δ 110.2, 120.2, 141.7, 143.4에서 furan ring에 기인하는 4개의 carbon signal을 관찰할 수 있었다. Positive ESI-MS spectrum에서는 *m/z* 493에서 [M+Na] ion peak를 나타내어 분자량이 470임을 확인할 수 있었다. 이상의 각종 spectral data를 검토하여 compound 3은 limonin으로 추정하고 문헌과 비교하여 구조를 동정하였다.²⁷⁾

Compound 4는 yellow oil로 ¹H-NMR spectrum에서는 δ 1.60에서 6H분의 proton signal로 23위와 30위의 methyl기를 확인할 수 있었고, δ 1.54에서의 18H분의 proton signal로 24, 25, 26, 27, 28, 29위의 methyl기를 확인할 수 있었다. δ 2.07에서는 8H분의 signal로 2, 11, 12, 20위의 methylene기를, δ 1.97에서의 12H분의 signal로 1, 6, 7, 15, 16, 19위의 methylene기를 확인할 수 있었다. 또한, δ 5.12에서 6H분의 multiplet으로 각각 3, 5, 9, 13, 17, 21위의 olefinic methine proton을 관찰할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 16.01에서 25, 26, 27, 28위의 methyl과 δ 17.66에서 24, 29위의 methyl 및 δ 25.70에서 23, 30위의 methyl기에 기인하는 총 8개의 methyl carbon signal을 확인할 수 있었다. 또한, δ 26.69, 26.90, 28.40, 39.77에서 10개의 methylene에서 기인하는 signal과, δ 124.31 (C-5, 9, 13, 17) 및 δ 124.44 (C-3, 21)에서 6개의 olefinic carbon signal을 확인할 수 있었다. 이상의 각종 spectral data를 검토하여 compound 4는 squalene으로 추정하고 문헌과 비교하여 구조를 동정하였다.²⁸⁾

Compound 5는 백색침상결정으로 mp 133~135°C를 나타내었으며, IR, MS, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 등의 각종 기기분석 data와 문헌상의 결과를 비교검토하여 5-stigmasten-3 β -ol인 β -sitosterol로 동정하였다.²⁹⁾

결 론

쉬나무의 과실 (4.0 kg)을 MeOH로 추출하여 얻은 엑스를 CH₂Cl₂로 용매분획하고 silicagel column chromatography를 반복실시하여 5종의 화합물을 단리하였다. ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, UV, IR 등의 spectral data를 검토한 결과 각 화합물들은 2-oxotridecanyl acetate, bergapten, limonin, squalene, β -sitosterol으로 동정하였다. 이 성분들 중 2-oxotridecanyl acetate과 squalene은 본 식물에서는 처음으로 분리된 성분이다.

인용문헌

1. 이창복 (1993) 대한식물도감, 503. 향문사, 서울.
2. Tschesche, R. and Werner, W. (1967) Evocarpin, Ein neues Alkaloide aus *Evodia rutaecarpa*, *Tetrahedron*, **23**: 1873-1881.
3. Arisawa, M., Horiuchi, T., Hayashi, T., Tezuka, Y., Kikuchi, T. and Morita, N. (1993) Studies on Constituents of *Evodia rutaecarpa* (Rutaceae). I. Constituents of the Leaves, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**(8): 1472-1474.
4. Cyong, J. C., Takahashi, M., Hanabusa, K. and Otsuoka, Y. (1982) Guanosine 3',5'-monophosphate in Fruits of *Evodia rutaecarpa* and *E. officinalis*, *Phytochemistry*, **21**(3): 777-778.
5. Shoji, N., Umeyama, A., Iuchi, A., Saito, N. and Takemoto, T. (1988) Isolation of a New Alkaloid from *Evodia rutaecarpa*, *J. Nat. Prod.*, **51**(4): 791-792.
6. Nakatani, M., Takao, H., Iwashita, T., Naoki H. and Hase, T. (1988) Glaucin B, A New Bitter Limonoid from *Evodia glauca*, *Phytochemistry*, **27**(5): 1429-1432.
7. Li, G. L., Zeng, J. F., Song, C. Q. and Zhu, D. Y. (1997) Chromenes from *Evodia lepta*, *Phytochemistry*, **44**(6): 1175-1177.
8. Jung, B. S. (1970) Studies on the Components of *Evodia daniellii* in Korea, *Kor. J. Pharmacogn.*, **1**(4): 119-124.
9. Sugimoto, T., Ueno, A., Kadota, S., Cui, C. and Kikuchi T. (1988) New 5β-H Limonoids from *Evodia rutaecarpa* *Chem. Pharm. Bull.*, **36**(3): 1237-1240.
10. Li, G. L., Zeng, J. F. and Zhu D. Y. (1998) Chromans from *Evodia lepta*, *Phytochemistry*, **47**(1): 101-104.
11. Takagi, S., Akiyama, T., Kinoshita, T., Sankawa, U. and Shibata, S. (1979) Minor Basic Constituents of *Evodia* Fruits, *Shoyakugaku Zasshi*, **33**(1): 30-34.
12. Shoji, N., Umeyama, A., Iuchi, A., Saito, N., Takeamoto, T., Nomoto, K. and Ohizumi Y. (1988) Isolation of A New Alkaloid from *Evodia rutaecarpa*, *J. Nat. Prod.*, **51**(4): 791-792.
13. Tang, Y. Q., Feng, X. Z. and Huang, L. (1996) Quinolone Alkaloids from *Evodia rutaecarpa*, *Phytochemistry*, **43**(3): 719-722.
14. Lee, S. W., Hwang, B. Y., Kim, S. E., Kim, H. M., Kim, Y. H., Lee, K. S., Lee, J. J. and Ro, J. S. (1995) Isolation of Modulators for Multidrug Resistance from the Fruits of *Evodia officinalis*, *Kor. J. Pharmacogn.*, **26**(4): 344-348.
15. Kang, S. S., Kim, J. S., Son, K. H. Kim, H. P. and Chang, H. W. (1999) Cyclooxygenase-2 Inhibitor from *Evodia rutaecarpa*. *Natural Product Sciences*, **5**(2): 65-69.
16. Itokawa, H., Inamatsu, M. and Takeya, K. (1990) A Cytotoxic Principle from *Evodia rutaecarpa*, *Shoyakugaku Zasshi*, **44**(2): 135-137.
17. Yu, L. L., Liao, J. F. and Chen, C. F. (1994) Effect of the Crude Extract of *Evodiae Fructus* on the Intestinal Transit in Mice, *Planta Med.*, **60**: 308-312.
18. Matsuda, H., Yoshikawa, M., Ido, Y., Kuwazima, H., Tanaka, T., Iinuma, M. and Kubo, M. (1998) Anti-allergic Activities of 70% Methanol Extract of *Evodiae Fructus* (Fruits of *Evodia rutaecarpa* var. *bodinieri*) and Its Components, *Natural Medicines*, **52**(6): 470-476.
19. Xu, S. B., Huang, Y. M., Lau, C. N. B., Wat, C. K. H. and Kong, Y. C. (1982) Hypotensive Effect of Dehydroevodiamine from *Evodiae Fructus*, *Am. J. Chin. Med.*, **10**: 75-85.
20. Wong, K. K. (1996) Lack of Calcium-antagonizing Activity of Dehydroevodiamine on the Chronotropic and Inotropic Activities of Mouse Isolated Atria, *Planta Med.*, **62**: 246-249.
21. King, C. L., Kong, Y. C., Wong, N. S., Yeung, H. W., Fong, H. H. S. and Soakaway, U. (1980) Uterotonic Effect of *E. Rutaecarpa* Alkaloids, *J. Nat. Prod.*, **43**(5): 577-582.
22. Matsuda, H., Wu, J. X., Tanaka, T., Iinuma, M. and Kubo, M. (1997) Antinociceptive Activities of 70% Methanol Extract of *Evodiae Fructus* (Fruit of *Evodia rutaecarpa* var. *bodinieri*) and Its Alkaloidal Components, *Biol. Pharm. Bull.*, **20**(3): 243-248.
23. Rho, Y. G., Jung, J. C., Ko, K. C. and Han, D. S. (1980) Pharmacologic Action of Essential Substance Obtained from Fruits of *Evodia rutaecarpa*, *Kor. J. Pharmacol.*, **16**(1): 57-63.
24. Matsuda, H., Yoshikawa, M., ido, Y., Tanaka, T., Iinuma, M. and Kubo, M. (1999) Effects of 70% Methanol Extract from *Evodiae Fructus* (Fruit of *Evodia rutaecarpa* var. *bodinieri*) and Its Alkaloidal Components on Blood Circulation, *Natural Medicines*, **53**(1): 5-14.
25. Bergenthal, D., Reisch, J., Kumar, V. and Reisch G. (1994) Volatile Constituents of *Evodia hupehensis* fruit pericarp. Natural product chemistry, part 182, *Pharmazie*, **49**(7): 541-542.
26. Fujika, T., Furumi, K., Fujih, H., Okebe, H., Mihashi, K., Nakano, Y., Matsunaga, H., Katano, M. and Mori, M. (1999) Antiproliferative Constituents from Um-

- belliferae Plants, V, *Chem. Pharm. Bull.*, **47(1)**; 96-100.
27. Sugimoto, T., Miyase, T., Kuroyanagi, M. and Ueno, A. (1988) Limonoids and Quinolone Alkaloids from *Evodia rutaecarpa*. *Chem. Pharm. Bull.*, **36(11)**: 4453-4461.
28. Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Kamada, T. and Ageta, H. (1983) Fern Constituents: Polypodatetraenes, Novel Bicyclic Triterpenoids, Isolated from Polypodiaceous and Aspidiaceous Plants, *Tetrahedron Lett.*, **24(51)**: 5733-5736.
29. Kim, S. K., Hwang, B. Y., Kang, S. J., Lee, J. J., Ro, J. S. and Lee, K. S. (2000) Chemical Components of *Cyperus rotundus* L. and Inhibitory Effects on Nitric Oxide Production, *Kor. J. Pharmacogn.*, **31(1)**: 1-6.

(2000년 6월 23일 접수)