

## 실거리나무의 성분

손순주 · 권용수 · 김창민\*

강원대학교 약학대학

### Chemical constituents from the stem of *Caesalpinia japonica*.

Soon Joo Sohn, Yong Soo Kwon and Chang Min Kim\*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

**Abstract** – Five compounds have been isolated from the stem of *Caesalpinia japonica*. On the basis of spectral evidences, the structures of these compounds were identified as 4',7-dihydroxyflavone, 3,4',7-trihydroxyflavone, catechin, 3',4',7-trihydroxyflavone and 2',3,4',5,6,7-hexahydroxyflavone.

**Key words** – *Caesalpinia japonica*; Leguminosae; flavonoids; 4',7-dihydroxyflavone; 3,4',7-trihydroxyflavone; catechin; 3',4',7-trihydroxyflavone; 2',3,4',5,6,7-hexahydroxyflavone.

실거리나무(*Caesalpinia japonica*)는 Leguminosae에 속하는 덩굴성 낙엽활엽 관목으로 띄거리가시라고도 불리며 중국, 일본 및 한국에 분포하며, 우리나라에는 제주도를 비롯하여 전남의 도서지방에 자생하며, 민간의학에서 이질, 화질의 열을 내리는데 이용하고 있다.<sup>1,2)</sup> 실거리나무의 성분으로는 줄기로부터 flavon계 화합물인 apigenin, 유기 지방산인 palmitic acid, terpenoid계인(+)-pinitol, sterol인 sitosterol을, 꽃으로부터 heptacosane, nonacosane,  $\beta$ -carotene, arachic acid, heparin, *O*-(*p*-hydroxybenzoyl)- $\beta$ -D-glucose를, 변재로부터 homoisoflavonoid인 3'-deoxy-4-*O*-methylsappanol, 4-*O*-methylsappanol, 4-*O*-methylepisappanol, sappanol, sappanone A, sappanone B, isoliquiritigenin, 3-deoxysappanchalcone, butein과, brazilin, 그리고 dibenzoxocin 유도체인 protosappanin A, protosappanin B, protosappanin C 등이 분리 보고되었다.<sup>3)</sup> 이와 같이 한방에서 經閉通經, 產後瘀阻, 胸腹刺痛, 外傷腫痛의 치료에 중요한 약물로 널리 이용되고 있는 소목(*Caesalpinia sappan*)<sup>4)</sup>과 동속 식물이면서도 소목의 용도와는 다르게 사용되고 있으며, 성분에 관한 연구도 homoisoflavonoids가 주를 이루고 있는 실거리

나무를 대상으로 주성분 이외의 미량성분을 밝힘으로써 소목의 대체생약으로서의 가능성여부를 타진함과 동시에 이 식물에 대한 식물화학적 기초 자료를 제시하고자 본 연구에 착수하였으며, 그 결과 줄기의 EtOAc와 BuOH 분획으로부터 약간의 지견을 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

**실험재료** – 실거리나무(*Caesalpinia japonica*)는 1999년 7월 제주도 북제주군의 야산에서 채집하여 음건한 후 잎을 제외한 가지를 실험재료로 사용하였으며, 표본은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관중이다.

**기기 및 시약** – 용점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 온도는 보정하지 않았다. 선광도는 JASCO의 DIP 1000 digital polarimeter를 사용하여 측정하였다. Infrared Spectra는 Bio-Rad FTS-7 Spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였고, UV Spectra는 HITACHI U-2000 Spectrophotometer를 사용하였다. <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR Spectra는 Varian Gemini-200을 사용하여 측정하였다. 각 분획의 추출용매 및 column chromatography용 용매는 일반시약을 재증류하여 사용하였다. TLC 전개용매 및

\*교신저자 : Fax : 033-255-9041

기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 precoated Kieselgel 60F(layer thickness 0.25 mm, 20×20, Merck Art. 5715), RP-18 F254s를 사용하였으며, column chromatography의 충전제는 Kieselgel 60(230-400 mesh ASTM, Merck Art. 9385), Kieselgel 60(70-230 mesh ASTM, Merck Art. 7734), TosoHaas의 TSK-gel Toyopearl HW-40F, Pharmacia Biotech의 Sephadex LH-20, 및 YMC gel ODS-A(70-230 mesh)를 사용하였다.

**추출 및 분획** - 음건하여 파쇄한 실거리나무의 줄기(3 Kg)에 MeOH을 가하고 80°C의 수욕상에서 4시간씩 3회 반복 추출하여 MeOH ext.(117 g)를 얻었다. 이 MeOH ext.를 물에 현탁시키고 *n*-hexane, EtOAc, BuOH 순으로 분획하여 EtOAc 분획 14.2 g과 BuOH 분획 33.7 g을 얻었으며, 얻어진 EtOAc 분획을 silica gel을 충전제로 하여 CHCl<sub>3</sub>:MeOH(19:1)에서 CHCl<sub>3</sub>:MeOH(2:1)까지 stepwise column chromatography를 실시하여 4개의 분획으로 나누었다. 분획 2에 대하여 benzene:EtOAc(4:1)와 MeOH:water(60:40)을 용매로 silica gel column chromatography와 ODS column chromatography를 각각 실시하여 화합물 1(4 mg)과 화합물 2(2 mg)를 얻었으며, 다시 benzene:EtOAc(1:1)와 MeOH:water(50:50)을 용매로 silica gel column chromatography와 ODS column chromatography를 각각 실시하여 화합물 4(3.7 mg)를 얻었다. 분획 3을 대상으로 CHCl<sub>3</sub>:MeOH(5:1)과 benzene:EtOAc:MeOH(6:3:1)을 용매로 silica gel column chromatography를 반복 실시하여 화합물 3(20 mg)을 얻었다. 또한, BuOH 분획을 대상으로 silica gel을 충전제로 하여 EtOAc:MeOH:water(9:2:1)에서 EtOAc:MeOH:water(7:2:1)까지 stepwise column chromatography를 실시하고 4개의 분획으로 나누었으며, 이중 분획 3'에 대하여 Toyopearl과 Sephadex LH-20을 충전제로, MeOH:water(10:90)와 MeOH:water(20:80)를 용매로 column chromatography를 실시하여 화합물 5(14 mg)를 얻었다.

**화합물 1** - mp >300°; IR,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3270 (OH), 1718 (C=O), 1473 (aromatic C=C), 1146 (C-O)cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 275.5, 396.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOH) 247.0, 287.5, 344.5, 462.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc) 283.6, 350.5, 403.0 nm; <sup>1</sup>H-NMR, (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.90 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-5), 7.84 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-2', H-6'), 6.95 (1H, d,

*J*=2.3 Hz, H-8), 6.91 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-3', H-5'), 6.89 (1H, dd, *J*=9.0, 2.3 Hz, H-6), 6.71 (1H, s, H-3)

**화합물 2** - mp >300°; IR,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3270 (OH), 1710 (C=O), 1470 (aromatic C=C), 1140 (C-O)cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 371.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOH) 430.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc) 391.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>) 382.0, 421.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl) 382.0, 419.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR, (200 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ 8.16 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 7.78 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', H-6'), 6.95 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', H-5'), 6.49 (1H, dd, *J*=8.8, 2.4 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8)

**화합물 3** - mp 175-177°; IR,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3276 (OH), 1439 (aromatic C=C), 1047 (C-O)cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 280.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOH) 297.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc) 280.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 287.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>) 287.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl) 280.0 nm; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ 6.67-6.85 (3H, m, H-2',5' and 6'), 5.97 (1H, d, *J*=2.6 Hz, H-8), 5.83 (1H, d, *J*=2.6 Hz, H-6), 4.50 (1H, d, *J*=7.4 Hz, H-2), 3.98 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, *J*=16.2, 5.2 Hz, H-4b), 2.47 (1H, dd, *J*=16.2, 8.3 Hz, H-4a); <sup>13</sup>C-NMR, (50 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ 157.76 (C-7), 157.25 (C-5), 156.92 (C-9), 145.74 (C-4'), 145.67 (C-3'), 132.13 (C-1'), 120.06 (C-6'), 115.69 (C-5'), 115.24 (C-2'), 100.61 (C-10), 96.12 (C-6), 95.39 (C-8), 82.69 (C-2), 68.31 (C-3), 29.40 (C-4)

**화합물 4** - mp >300°; IR,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3270 (OH), 1718 (C=O), 1473 (aromatic C=C), 1146 (C-O)cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 256.5, 274.5, 390.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOH) 248.0, 282.5, 341.0, 450 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc) 279.0, 400.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 280.0, 337.5, 422.0 nm; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.48 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 7.46 (1H, d, *J*=2.6 Hz, H-2'), 7.20 (1H, dd, *J*=8.4, 2.6 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.72 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-8), 6.65 (1H, dd, *J*=8.4, 1.9 Hz, H-6), 6.50 (1H, s, H-3)

**화합물 5** - mp 191-193°; IR,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3270 (OH), 1718 (C=O), 1473 (aromatic C=C), 1146 (C-O)cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 258.0 349.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOH) 272.0 388.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc) 258.0

349.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 257.0 349.0 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>) 266.0 376.5 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl) 257.5 369.0 nm; <sup>1</sup>H-NMR, (200 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.84 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-6'), 7.36 (1H, d, *J*=2.6 Hz, H-3'), 7.10 (1H, dd, *J*=2.8, 8.8 Hz, H-5'), 6.48 (1H, s, H-8), <sup>13</sup>C-NMR, (50 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 178.36 (C-4), 164.19 (C-7), 162.78 (C-5), 161.24 (C-2'), 160.01 (C-4'), 157.11 (C-9), 149.75 (C-2), 137.42 (C-3), 131.82 (C-6), 127.64 (C-6'), 122.47 (C-1'), 121.64 (C-5'), 107.70 (C-3'), 107.03 (C-10), 99.56 (C-8)

### 결과 및 고찰

화합물 1은 IR, UV 및 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 문헌<sup>5,6)</sup>과 비교하여 4',7-dihydroxyflavone으로 동정하였다.

화합물 2의 IR spectrum을 보면 3270 cm<sup>-1</sup>에서 -OH에 의한 흡수가 나타나고, 1710 cm<sup>-1</sup>에서 C=O의 흡수, 1470 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C에 의한 흡수가 나타나며, 1140 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum은 371.5 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone 계열의 화합물로 추정할 수 있었다.<sup>5)</sup> shift reagent로 NaOH와 NaOAc를 가하고 측정된 UV spectrum을 보면 각각 Band I이 58.5 nm와 20 nm 장파장으로 이동하는 것으로 보아 C-4'와 C-7 위치에 hydroxyl기가 치환되어 있음을 확인 할 수 있었고,<sup>5)</sup> AlCl<sub>3</sub>+HCl을 가했을 때 Band I이 58 nm 장파장으로 이동하여 C-3 위치의 OH를 확인 할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum의  $\delta$ 6.36 ppm에 나타나는 1H의 doublet은 H-8이 H-6과 *meta* coupling 하는 것이며,  $\delta$ 6.49 ppm에서 나타나는 *J*=8.8 및 2.4 Hz의 double doublet은 H-6이 H-5와 *ortho* coupling 하고 다시 H-8과 *meta* coupling 하는 것이고,  $\delta$ 6.95 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 *J*=8.8 Hz의 doublet과  $\delta$ 7.78 ppm의 *J*=8.8 Hz의 doublet은 H-3'와 H-5', H-2'와 H-6'에 의한 *ortho* coupling임을 알 수 있었고,  $\delta$ 8.16 ppm의 *J*=8.8 Hz의 doublet은 H-5와 H-6이 *ortho* coupling하는 것임을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌<sup>5,7)</sup>을 비교하여 이 화합물을 3,4',7-trihydroxyflavone으로 동정하였다.

화합물 3은 IR, UV, <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR spectrum을 문헌<sup>5,8,9)</sup>과 비교하여 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone, 즉 catechin으로 동정하였다.

화합물 4의 IR spectrum을 보면 3270 cm<sup>-1</sup>에서 -OH에 의한 흡수가 나타나고, 1718 cm<sup>-1</sup>에서 C=O의 흡수, 1473 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C에 의한 흡수가 나타나며, 1146 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum은 274.5, 390.5 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone으로 추정할 수 있었다.<sup>5)</sup> shift reagent로 NaOH와 NaOAc를 가하고 측정된 UV spectrum을 보면 각각 Band I이 60 nm와 4.5 nm 장파장으로 이동하는 것으로 보아 C-4'와 C-7 위치에 hydroxy가 치환되어 있음을 확인 할 수 있었고, NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 가하면 32 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 B-ring의 C-3'와 C-4'가 diol의 형태로 존재함을 확인 할 수 있었다.<sup>5)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의  $\delta$ 6.50 ppm에 나타나는 1H의 singlet은 H-3이며,  $\delta$ 6.65 ppm에서 나타나는 *J*=8.4 및 1.9 Hz의 double doublet은 H-6이 H-5와 *ortho* coupling하고 다시 H-8과 *meta* coupling 하는 것이며,  $\delta$ 6.72 ppm의 *J*=1.9 Hz의 doublet은 H-8이 H-6와 *meta* coupling 하는 것이고,  $\delta$ 6.81 ppm의 *J*=8.4 Hz의 doublet은 H-5'가 H-6'와 *ortho* coupling 하는 것이고,  $\delta$ 7.20 ppm의 *J*=8.4 및 2.6 Hz의 double doublet은 H-6'가 H-5'와 *ortho* coupling하고 다시 H-2'와 *meta* coupling에 의한 것이며,  $\delta$ 7.46 ppm의 *J*=2.6 Hz의 doublet은 H-2'가 H-6'와 *meta* coupling한 것이고  $\delta$ 7.48 ppm의 *J*=8.4 Hz의 doublet은 H-5'가 H-6'와 *ortho* coupling한 것임을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌<sup>5,7,10,11)</sup>을 비교하여 이 화합물을 3',4',7-trihydroxyflavone으로 동정하였다.

화합물 5의 IR spectrum을 보면 3270 cm<sup>-1</sup>에서 -OH에 의한 흡수가 나타나고, 1718 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1473 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C, 1146 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수가 나타나며, UV spectrum은 258, 349 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavone으로 추정할 수 있었다.<sup>5)</sup> shift reagent로 NaOH를 가하면 Band I이 39 nm 장파장으로 이동하므로 C-4'에 OH의 존재를 확인 하였고, AlCl<sub>3</sub>+HCl를 가했을 때 Band I이 20 nm 장파장 이동하는 것으로부터 C-3'이나 C-5'에 OH가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>5)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의  $\delta$ 6.48 ppm에 나타나는 1H의 singlet은 H-8이며,  $\delta$ 7.10 ppm에서 나타나는 *J*=2.8 및 8.8 Hz의 double doublet은 H-5'가 H-6'와 *ortho* coupling하고 다시 H-3'과 *meta* coupling 하는 것이며,  $\delta$ 7.12 ppm의 *J*=2.6 Hz의 doublet은 H-

6'이 H-5'와 *ortho* coupling 하는 것이고,  $\delta$ 7.84 ppm의  $J=8.8$  Hz의 doublet은 H-3'가 H-5'와 *meta* coupling 하는 것임을 알 수 있었다. 또한,  $^{13}\text{C-NMR}$ 의 spectrum에 의해서도 치환기의 위치를 확인 할 수 있었다. 즉, 161.24 ppm에서 C-2', 131.82 ppm에서 C-6의 signal이 나타나며, C-8의 signal이 99.56 ppm에서 나타나며, 162.24 ppm에서 C-5의 signal, 164.19 ppm에서 C-7의 signal 및 160.01 ppm에 C-4'의 signal이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 2', 3, 4', 5, 6, 7 번이 -OH로 치환된 flavone임을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌<sup>5,8,12)</sup>을 비교하여 이 화합물을 2',3,4',5,6,7-hexahydroxyflavone으로 동정하였다.

## 결 론

실거리나무(*Caesalpinia japonica*)의 약용자원으로서의 사용가능성을 검토하기 위하여, 이 식물의 가지에서 얻은 EtOAc 분획으로부터 4종의 화합물을 분리하였고, BuOH 분획으로부터는 1종의 화합물을 분리하였다. 단리된 화합물은 UV, IR,  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C-NMR}$  등의 기기분석 data와 문헌치를 대조하여 그 구조를 규명한 결과, 그 구조는 각각 4',7-dihydroxyflavone, 3,4',7-trihydroxyflavone, 3',4',7-trihydroxyflavone, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavan 및 2',3,4',5,6,7-hexahydroxyflavone이었다.

## 인용문헌

1. 이우철 (1996) 원색한국기준식물도감. 186, 도서출판

아카데미, 서울.

2. 이창복 (1985) 대한식물도감. 1857, 향문사, 서울.
3. Namikosi, M., Nakata, H., Nuno, M., Ozawa, T. and Saito, T. (1987) Homoisoflavonoids and Related compounds. III. Phenolic Constituents of *Caesalpinia japonica* SIEB. et ZUCC. *Chem. Pharm. Bull.*, 35: 3568-3575
4. 김창민, 신민교, 이경순, 안덕균 (1997) 中藥大辭典. 3130-3133, 도서출판 정담, 서울.
5. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic Identification of Flavonoids. 41-61, Springer-Verlag, New York.
6. Shirataki, Y., Yokoe, I. and Komatsu, M. (1986) Two new flavone glycosides from the roots of *Sophora subprostrata*. *J. Nat. Prod.*, 49: 645-649.
7. Maurya, R., Ray, A. B., Duah, F. K. Slatkin, D. J. and Schiff, P. L. Jr. (1984) Constituents of *Pterocarpus marsupium*. *J. Nat. Prod.*, 47: 179-181.
8. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. 150-171; 432-496, Elsevier, Amsterdam.
9. 권용수, 김명조, 최용화, 박상수 (1997) 고로쇠나무의 향산화물질 분리 및 활성비교. *한국약용작물학회지*, 5 : 302-306.
10. Harborne, J. B., Williams, C. A. and Wilson, K. L. (1985) Flavonoids in leaves and inflorescences of Australian Cyperaceae. *Phytochemistry*, 24: 751-766.
11. Mahmoud, E. N. and Waterman, P. G. (1985) Flavonoids from the stem bark of *Milletia hemsleyana*, *Phytochemistry*. 24 : 369-371.
12. Chapman & Hall Chemical database (1994) Dictionary of Natural Products, Vol. 5. H-00722, Chapman & Hall, London.

(2000년 11월 17일 접수)