

한국산 오수유성분에 관한 연구

鄭 普 燮

서울대학교 약학대학

Studies on the Components of *Evodia daniellii* HEMSLEY in Korea

Bo Sup CHUNG

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea

Evodia daniellii HEMSLEY, a plant belonging to Rutaceae, is cultivated in Korea and used as a folkmedicine for gastric inflammation, extermination of noxious insects, and headache. The seed oil of this plant also has been used in various diseases, for example, dermatitis, scabies and so forth. From the barks, fruit peels, and seed oil of *Evodia daniellii* HEMSLEY, four crystalline compounds were isolated. Three compounds except one were characterized as methyl sinapate, bergapten, and evodiamine by m.p. determination, elemental analysis, UV, IR, NMR spectra and mass analysis. Even though methyl sinapate was a known synthetic compound, it was not yet reported as a natural product. From the seed oil, unsaponifiable fraction was separated and was analyzed. It was considered to be consisted with sterols, hydrocarbons and tocopherols.

서 론

Evodia 속식물의 일부는 오래전부터 민간에서 약용으로 사용되어 왔으며 *E. rutaecarpa* HOOKER f. et THOMSON 과 *E. officinalis* DODE 등은 지역에 따라서는 약전약용식물로 사용되고 있다. 石戶谷에 의하면 대부분의 *Evodia* 속식물은 중국에 분포되고 있으며 *E. rutaecarpa* BENTH. et HOOKER 가 그 대표식물로 지적되고 있다¹⁾.

우리나라에 自生하는 본속식물은 *E. officinalis* 와 *E. daniellii* 만 기록되고 있으며 *E. officinalis*는 중국약생종이 660년경에 도입되어 慶州지역에 야생하게 되었다고 하였다²⁾.

현재 *E. daniellii*는 龍門, 無等, 白羊, 德裕, 八公, 泰岐, 長壽山 등과 같은 深山地帶와 江華, 德積, 仙遊 島 등지와 같은 섬지방에 야생하고 남한전역에 걸쳐 채취되는 자원식물이라고 할 수 있다.

Evodia 속식물의 수종에 대하여서는 이미 식물성분학자들의 주목대상이 되어 연구되었고 그의 성분상이 多樣함을 示唆하였다³⁻⁵⁾. (TABLE I.)

수종의 *Evodia* 속식물의 성분상이 다양한 점으로 미

TABLE I. Components isolated from *Evodia* sp. in previous works

plant	components
<i>E. rutaecarpa</i> HOOKER f. et THOMSON	evodiamine, rutaecarpine, limonin (evodine), myrcen, ocimen (evodene)
<i>E. meliifolia</i>	berberine
<i>E. lepta</i>	α -pinen, furfuraldehyde, pinoresinoldimethyl ether
<i>E. micrococca</i>	<i>n</i> -hentriacontane, sesamin
<i>E. xanthoxyloides</i>	evolidine, evodine (limonin)

루어 볼 때 아직 연구되어 있지 않은 잔여 *Evodia* 속식물성분의 연구는 더욱 다양한 성분상이 추가될 것이 예상된다. 이런 견지에서 저자는 한국산 *Evodia* 속식물로서 자원적인 의의가 있는 *Evodia daniellii*의 樹皮 및 果皮 성분연구를 기도하였다. 또한 저자등이 본식물의 種子油中 中性脂肪단이 검출되었던바 있으나⁶⁾ 당시 원수치 못하였던 不鹼化合物에 대하여도 본보에서 보고코져하는 바이다.

실 험

실험재료 및 방법

樹皮이 약 30년으로 추산되는 *E. daniellii*의 樹皮와 果皮를 SCHEME I 및 II와 같이 처리하여 각 물질을 분리하였으며 이들의 확인에는 다음과 같은 기기와 장치를 사용하였다.

IR spectrum은 Perkin-Elmer 621형을, NMR spectrum은 JEOL Model JNM-3H-60MHz를 썼으며 internal standard는 TMS, chemical shift는 τ value(ppm)으로 나타냈고 $CDCl_3$ 용액중에서 측정했다.

UV는 Shimadzu recording spectrophotometer(GF-16형)을 썼고 slit 폭은 1mm로 하였다.

TLC는 E.Stahl의 방법에 따라고¹¹⁾ color reagent는 50% aqueous sulfuric acid로 하였으며 PPC는 whatman No. 1을 썼다.

물질의 단리

Methyl sinapate(물질 A)—재료(樹皮) 2kg을 acetone으로 약 2주간 냉침하여 갈색의 침액을 얻어 여과한 액을 감압농축하고 1주야 방치하여 여액중에 형성된 粗結晶 약 2g을 분리시켰다. 한편 여액을 ammonia alkali 성으로 해서 약간 가열방치하면 결정이 석출된다. 이것을 여과 분리하여 MeOH로 재결정시켜 약 3g의 m.p. 90~91°의 물질을 얻었다.

$C_{12}H_{14}O_5$: Anal. calcd. C, 61.03; H, 6.12. Found;

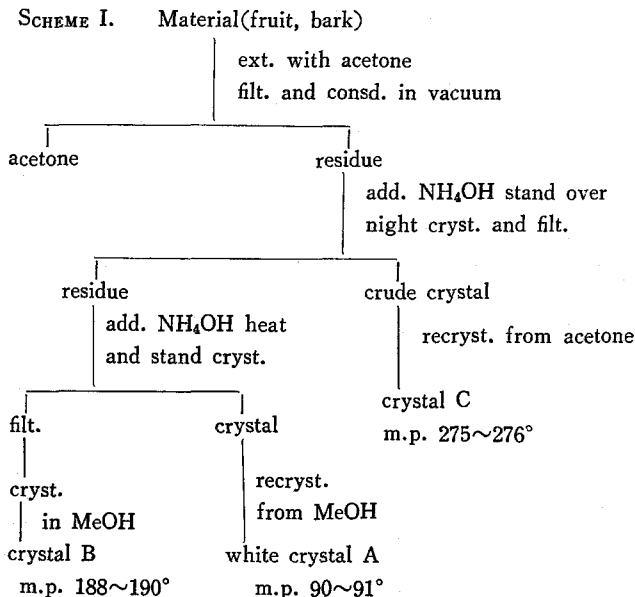
C, 61.21; H, 6.17. IR: ν_{Max}^{KBr} cm^{-1} 3580(-OH), 2980(CH), 1700(C=O), 1645, 1620, 1520(C=C aromatic ring). UV: $\lambda_{Max}^{CHCl_3}$ $m\mu(\log\epsilon)$ 250(4.3), 320(9.1).. NMR: (27mg/0.4ml sol. in $CDCl_3$) τ 6.2(3H, singlet, $COOCH_3$); 6.09 (6H singlet, $(CH_3O)_2$); 4.13 (1H, singlet, benzene핵 protons); 3.25 (phenolic OH); 2.43, 3.71(AB system-CH=CH-). Mass m/e : 238(M^+), (M-15) 223, (M-31) 207, (M-43) 195, (M-63) 175.

Bergapten(물질 B)—물질 A를 불리한 여액에서 생성된 결정으로서 m.p. 188~190°의 bergapten을 얻었다.

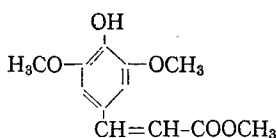
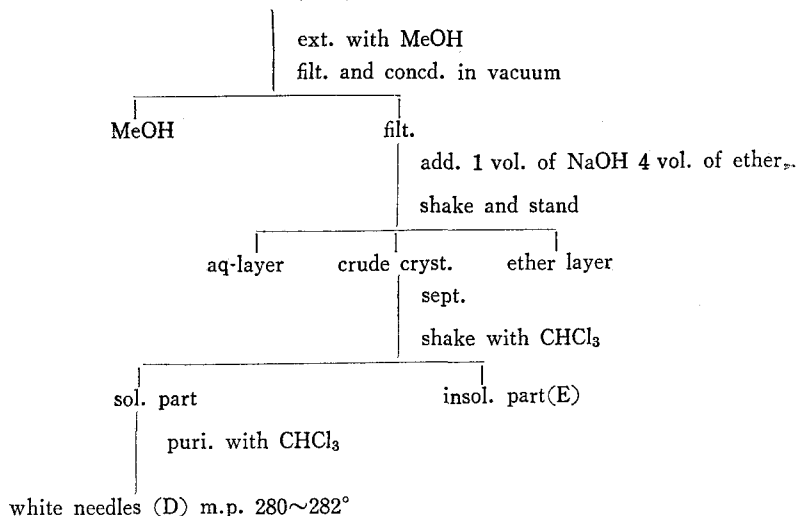
$C_{12}H_8O_3$: Anal. calcd. C, 66.62; H, 3.90. Found; C, 66.65; H, 3.73. IR: ν_{Max}^{KBr} cm^{-1} 3400(-OH), 1730(C=O); 1610, 1560 (aromatic ring). NMR (26mg/0.4ml sol. in $CDCl_3$): τ 5.47(3H singlet, -OCH₃); 3.2(1H singlet, furan핵 proton); 2.95 (1H singlet, aromatic proton); 2.1, 3.76(1H coumarin핵 proton). Mass m/e: 216(M^+), (M-15) 201, (M-28) 188.

본물질은 표품인 bergapten과 혼용해본 결과 융점강하가 없었다.

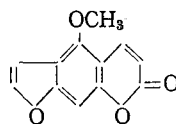
Evodiamine(물질 C)—건조된 과피 약 600g을 약 2주간 acetone으로 냉침하여 녹색의 침액을 얻고 여과 여액을 감압 농축, 1주야 방치한 여액중에 형성된 조



SCHEME II. Material (bark)



methyl sinapate m.p. 90~91° (subs. A)



bergapten m.p. 188~190° (subs. B)

결정 약 1g을 얻어 acetone으로 수회 재결정시켜 m.p. 275~276°의 옅은황색 결정을 얻었다.

본물질은 표품과의 PPC에 의한 R_f 값이 표품 0.81, 본물질이 0.82였다. 發色은 50% H_2SO_4 로 했다.

물질D—樹皮 약 2kg을 수욕상에서 MeOH로 5시간씩 3회 가온 침출하고 침출액을 합하여 여과, 감압 증류하고 농축액을 분액여두에 옮겨서 $N-KOH$ 1vol.과 4vol.의 Et_2O 를 같이 가하여 진탕시켜 알칼리액과 Et_2O 층 사이에 생성되는 조결정을 취하여 $CHCl_3$ 에 용해되는 부분만 취해서 재결정시키면 m.p. 280~282°의 물질을 얻는다.

Anal. calcd.: C, 65.31; H, 6.39. Found: C, 65.6; H, 6.44.

결과 및 고찰

1. *E. daniellii*의 수피 및 파괴성분

실험부에서 기재한 바와 같이 m.p. 90~91° (물질A), m.p. 188~190. (B), m.p. 275~276° (C), m.p. 280~282° (D)를 단리하였다.

물질 A의 원소분석결과는 분자식 $C_{12}H_{14}O_5$ 에 해당하고 methyl sinapate의 조성 및 용결과 일치하였다^{7,14)} 그 IR spectrum에서 $-OH$ (3580), $-COOCH_3$ (1700),

aromatic ring(1645, 1620, 1520), $-CH=CH-$ (1500 cm^{-1})의 특이한 peak를 나타낸다. (Fig. 1)

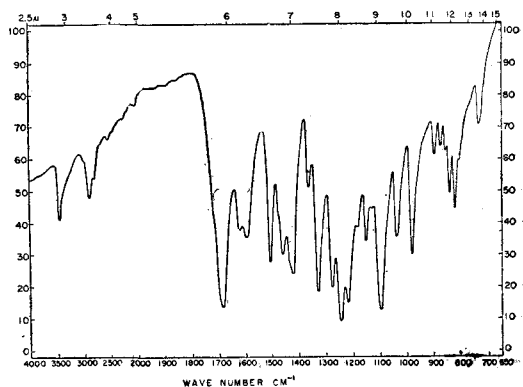


Fig. 1 IR spectrum of methyl sinapate (KBr).

본 물질 A의 UV spectrum은 conjugated double bond에 기인하는 최대흡수파장 320m μ 를 확인할 수 있었다. (Fig.2)

또한 본 화합물의 NMR spectrum에 있어서 그 chemical shift를 보면 $-COOCH_3$ (τ 6.2 singlet), $-CH=CH-$ (τ 2.43, 3.71), aromatic proton (τ 3.25 singlet),

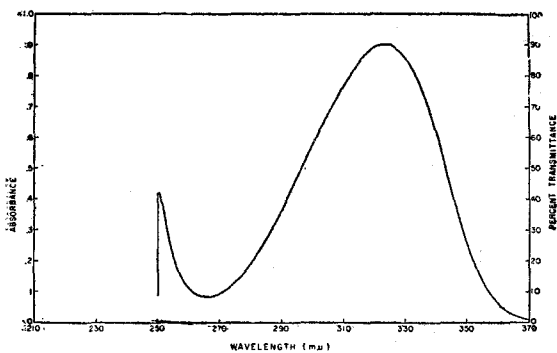


Fig. 2 UV absorptom spectrum in CHCl_3 .

$-\text{OCH}_3$ (τ 6.09 singlet) 등은 본물질이 methyl sinapate 입을 同定할 수 있었다.(Fig. 3)

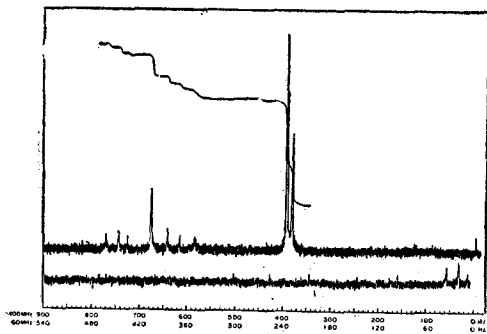


Fig. 3 NMR spectrum of methyl sinapate in CDCl_3 .

Mass spectrum 에 있어서도 compound A의 M^+ (m/e 238)와 fragment ion 에 해당하는 M-15 (benzene ring 의 methoxy group 의 CH_3), M-31(methyl ester 의 CH_2O), M-43(methyl ester 의 $-\text{COCH}_3$ 의 fragment) 에 해당하는 peak 입을 알 수 있다. (Fig. 4)

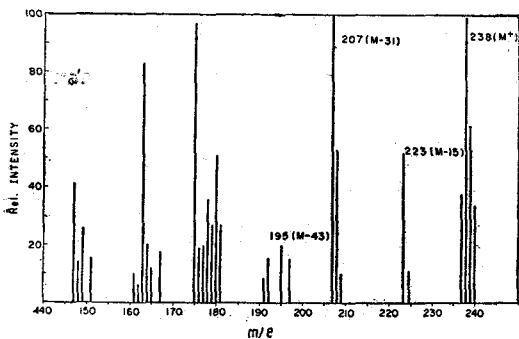


Fig. 4 Mass spectrum of methyl sinapate.

물질 B 는 원소분석결과 분자식 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ 에 해당되었으며 조성 및 용점이 bergapten 에 일치하였다.

IR spectrum 에서 $-\text{OH}(3400)$, $=\text{CO}(1700)$ aromatic ring($1610, 1560\text{cm}^{-1}$)을 인정할 수 있다.(Fig. 5)

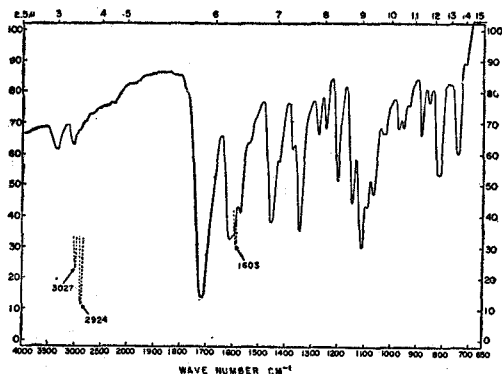


Fig. 5 IR spectrum of bergapten (KBr).

또 NMR spectrum 에서 chemical shift 를 보면 $-\text{CH}_3$ (τ 5.47 singlet), furan 핵 proton(τ 3.2 singlet), aromatic proton (τ 2.95 singlet) cumarin 핵 proton(τ 2.1, 3.76)을 각각 인정하였다. (Fig. 6)

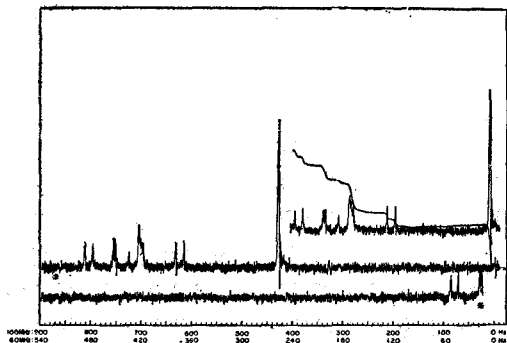


Fig. 6 NMR spectrum of bergapten in CDCl_3 .

그리고 Mass spectrum 에 있어서는 bergapten 의 Mass number 216(M^+)와 M-15 (methoxy group 의 methyl), M-28(불포화 lactone 의 carbonyl), M-43(methyl group 과 불포화 lactone 의 carbonyl), M-71(methoxy group 의 methyl 와 불포화 lactone 의 carbonyl 및 phenoxy group 의 carbonyl)의 fragment 에 해당하는 peak 를 인정할 수 있다.(Fig. 7)

물질 C 는 표품인 evodiamine 과 PPC 에 의한 R_f 값 이 일치하였으며 혼용시험결과 용질강하가 없었으므로 evodiamine 이라고 사료된다.

물질 D 는 m.p. $280\sim 282^\circ$ 이었으며 蒸氣滲透壓測定法 에 의한 분자량은 546이었으나 물질의 동정은 아직 끝

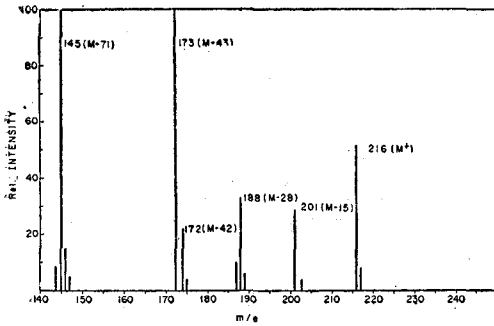


Fig. 7 Mass spectrum of bergapten.

채지 못하고 있다.

이상의 실험결과를 종합하여 고찰할 때 물질 A는 methyl sinapate임을 斷定하는 바이다. 본 물질은 *Brassica oleracea* 에서 색소물질로서 분리된 rubro brassyl chloride ($C_{39}H_{43}O_{20} Cl$)의 가수분해물과 다만 합성물질이 보고되어 있을 뿐이며 자연상태에서 단리된 보몬은 이것이 처음이라고 사료된다.

물질 B는 bergapten 이라고 믿어지며 다른 속 식물에서도 특히 精油가 풍부한 식물 종자등에서 광범하게 존재하나 본속 식물에서는 보고된바 없다.

물질 C는 본속식물에서 나타나는 주성분인 evodiamine이라고 믿어진다.

물질 D는 蒸氣滲透壓測定法에 의한 분자량을 얻었을 뿐이다.

2. 종자유 성분

종자유중에 나타나는 불검화물은 다른 종자유중에서 나타나는 것과 같이 sterol류, tocopherol류, 탄화수소류로 구성되었음을 알수 있다.^{12,13)}

불검화물 의 함량은 종자유중 1.04%이 있으며 TLC

에 의해서 검토하였다.

표품으로서는 β -sitosterol, α -tocopherol, stearyl alcohol 을 썼다.

불검화물을 직접 silica gel의 thin layer plate 위에 전개한 결과 spot의 위치가 명확치 않으므로(Fig. 8) TABLE II와 같이 column chromatography를 시행하고 각 fraction에 대하여 표품과 함께 TLC로 검토하였다.(Fig. 9)

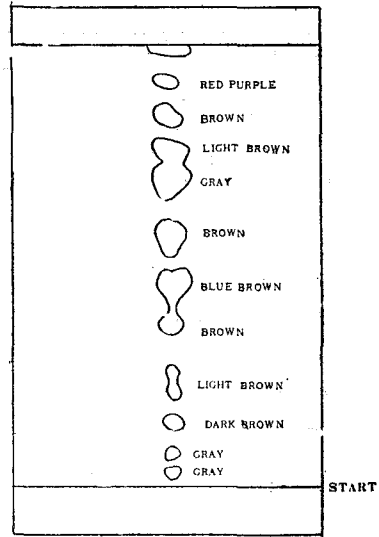


Fig. 8 TLC of crude unsaponifiable matters of seed oil.

adsorbent: silica gel for TLC(E.Merck), plate:20×20cm, developer: pet. ether(80)-ethylether(20)-acetic acid(1), developing time: 40min., plate thickness: 0.4mm, indicator: 50% aqueous sulfuric acid.

TABLE II. Column chromatography of crude unsaponifiable matters in seed oil

fraction	eluted vol.(ml)	yield(g)	elution time(min.)	appearance
A	50	0.85	20	yellow liquid
B	250	0.36	25	"
C	300	0.18	20	yellow soft solid
D	350	0.16	20	pale yellow solid
E	500	0.26	15	colorless solid
* F	450	0.12	30	colorless solid

adsorbent: silica gel 0.05~0.20mm(E.Merck) 15g, column: $\phi 2.5 \times 8$ cm, eluent: *n*-hexane,

* *n*-hexane: ether(7:3)

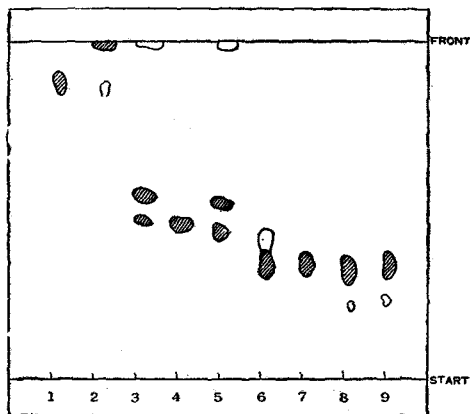


Fig. 9 TLC of fraction A, B, C, D and E, F of unsaponifiable matters.

1: α -tocopherol (st), 2: fraction A, 3: fraction B, 4: stearyl alcohol (st), 5: fraction C, 6: fraction D, 7: β -sitosterol (st), 8: fraction E, 9: fraction F; developer: pet. ether (80)-ethylether (20)-acetic acid(1); indicator: 50% aqueous sulfuric acid

끝으로 본연구는 동아일보사와 仁村獎學會가 주관하는 과학장려금의 일부로 충당하였으며 연구를 수행함에 있어서 중시일관 격려해주신 金泳根학장, 지도교수 李善宙 박사에게 또 IR, Mass spectrum 을 측정하여 주신 名古屋시립대학약학부장 塚本長太郎 교수에게 감사를 드립니다.

<1970.11.20 접수>

- 1) 石戸谷 : 北中國之藥草(1931)
- 2) T.NAKAI : 植物研究雜誌 XⅢ, 228 (1937)
- 3) 刈米 : *Annual Index of the Report on Plant Chemistry* (1958, 1961, 1962, 1964)
- 4) 朝比奈 : 藥學雜誌 404, 1148~1154 (1924)
- 5) 朝比奈 : *ibid.* 406, 871~915 (1925)
- 6) Ko and CHUNG : *Korean Research Institute for Better Living* (1969)
- 7) MAXIMILIAN PFLUCKE : *Chemisches Zentralblatt* I, 3156 (1937)
- 8) IRENA CHMIELEWSKA : *Roczniki chemisches* 16, 384~87 (1936)
- 9) 平尾 : 日本植物成分總覽(1) 480(1949)
- 10) 日本油化學會 : 基準油脂分析試驗法 p. 186
- 11) E.STAHL : *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer-Verlag (1960)
- 12) A. SEHER : *Mikrochem. Acta*, 309 (1961)
- 13) H.K.MANGOLD and D.C MALIUS : *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 16,383 (1960)
- 14) HEILBRON : *Dictionary of Organic Compound* (1937)