

까마귀베개뿌리의 성분에 관한 연구

유승조, 송경식, 곽종환, 한병훈*, 류재하*
성균관대학교 약학대학, *서울대학교 생약연구소

Studies on the Constituents of *Rhamnella franguloides*

Seung Jo Yoo, Kyung Shik Song, Jong Hwan Kwak
Byung Hoon Han* and Jae Ha Ryu*

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 170, Korea and

*Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

Abstract—From the root of *Rhamnella franguloides*(=*Microrhamnus franguloides*), three compounds (Comp. I; mp 140~142°, Comp. II; mp 196°, Comp. III; mp 136~138°) were isolated by silica gel column chromatographic purification which were identified as β -sitosterol, chrysophanol, 1-methyl-2-carboxymethyl-3-methoxy-4,8-dihydroxy anthraquinone, respectively, by spectral analysis.

Keywords—*Rhamnella franguloides* • β -sitosterol • chrysophanol • anthraquinone

저자들은 갈매나무과(Rhamnaceae)에 속하는 식물들의 성분에 대한 전반적인 검색을 하는 과정에서, 이 과 식물의 하나인 까마귀베개(*Rhamnella franguloides* 혹은 *Microrhamnus franguloides*)의 성분검색을 시행하였다.

까마귀베개는 흉남이남에 자생하는 落葉小喬木 또는 灌木으로서¹⁾ 이 식물의 성분에 관한 문헌이 보고된 바 없다.

이러한 목적으로 행한 본 연구의 부분적인 결과로서 2종의 anthraquinone 화합물과 1종의 steroid를 순수분리하여 그 화학구조를 밝혔으므로 이에 보고하고자 한다.

실 험

실험재료

본 실험에 사용된 재료는 1987년 7월에서 11월 사이에 제주도 일대에서 채집한 것으로 그 뿌리를 陰乾하여 細切한 후 사용하였다.

분석기기 및 시료

용점은 Mitamura-Ricken Apparatus(uncorrected)를 사용하였으며 NMR은 Varian FT-80 A spectrometer(80MHz) 및 Varian XL-200 spectrometer(200MHz), UV와 MS는 각각 Gilford 2600 UV/VIS spectrophotometer와 Hewlett Packard Model 5985B GC/MS System을 사용하였다.

추출 및 분리

까마귀베개의 뿌리 2.7kg을 methanol로 3회 반복 추출하고 감압농축하여 methanol 추출물 약 300g을 얻고, 이 중 10g을 ether 및 H₂O로 분획하였다. 다시 ether 층을 감압하에서 농축하여 ether 분획 3g을 얻고 이를 silica gel column chromatography(Merck, Art. 7734, solvent; n-hexane: EtOAc=100:1→1:1)하여 Fr. 1~Fr. 8을 얻고 이 중 TLC상에서 UV(254nm) 흡수가 있고 짙은 황색을 나타내는 spot가 가장 많은 Fr. 3(800mg)을 n-hexane: EtOAc=30:1로 다시 silica gel column chromatography(Merck Art. 9385)하여 Comp. I (20mg), Comp. II (10

mg), Comp. Ⅲ (7 mg)을 각각 순수하게 얻었다. 이들 화합물들의 이화학적 성상은 다음과 같다.

Comp. I—Comp. I은 mp 140~142°인 백색의 판상 결정이었으며 이 화합물의 MS, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR data는 β-sitosterol과 동일하였다.

Comp. II—황색침상 결정, mp 196°; MS, *m/z*(rel. int., %): 254(M⁺, 100), 239(M-CH₃, 4.4), 237(M-OH, 5.3); UV, λ_{max}(EtOH) nm: 288, 257, 277, 287, 429; ¹H-NMR, (80MHz, CDCl₃) δ: 12.11(1H, s, OH), 12.01(1H, s, OH), 7.84(1H, dd, *J*=8.0, 2.0Hz, 5-H), 7.66(1H, bs, 4-H), 7.65(1H, t, *J*=8.0 Hz, 6-H), 7.33(1H, dd, *J*=8.0, 2.0Hz, 7-H), 7.10(1H, bs, 2-H), 2.46(3H, s, 3-CH₃)

Comp. III—황색침상결정, mp 136~138°; MS, *m/z*(rel. int., %): 342(M⁺, 62.9), 327(M-CH₃, 19.6), 311(M-OCH₃, 14.6), 295(M-CH₃-CH₃OH, 57.2), 282(M-CH₃COOH, 73.1); UV, λ_{max}(MeOH) nm: 229, 254, 285(sh), 290, 426(sh), 442; ¹H-NMR, (200 MHz, CDCl₃) δ: 13.70(1H, s, OH), 12.90(1H, s, OH), 7.84(1H, dd, *J*=7.6, 1.3 Hz, 5-H), 7.74(1H, dd, *J*=7.9, 7.6 Hz, 6-H), 7.34(1H, dd, *J*=1.3, 7.9 Hz, 7-H), 4.10(3H, s, OCH₃), 3.99(3H, s, OCH₃), 2.62(3H, s, CH₃)

Comp. III의 acetylation—Comp. Ⅲ 약 2 mg을 무수 pyridine 100 μl에 녹이고 acetic anhydride 100 μl를 가한 후, 상온에서 30분 동안 방치하고 상법으로 처리하여 acetate를 조제하였다.

고찰 및 결론

까마귀배개뿌리의 methanol 추출물로 부터 silica gel column chromatography를 행하여 Comp. I, Comp. II, Comp. III를 각각 순수 분리하였다.

Comp. I은 전술한 바와 같이 그 이화학적 성상 및 spectral data가 β-sitosterol과 동일하였

고 Comp. II는 chrysophanol과 그 이화학적 성상 및 UV를 비롯한 spectral data가 일치하였다.

Comp. III의 경우는 MS 및 ¹H-NMR data로부터 phenol성 수산기 2개, methyl과 carboxymethyl 및 methoxy기를 각각 1개씩 갖는 anthraquinone 유도체임을 알 수 있었다. Anthraquinone 분자중의 methyl기와 carboxymethyl기는 이물질의 생합성과정에서 전구체 C₁₆-polyketide의 carboxyl terminal과 methyl terminal에서 유래된 것이라 생각되며 Comp. III가 polyketide chain 1개의 cyclization에 의하여 생성된 anthraquinone 유도체라는 가정을 하게되면 이 분자중의 carboxymethyl기와 methyl기는 서로 인접되어 있을 것으로 생각된다. 이 구조를 확인하기 위하여 *Eleutherine americana*로부터 1-methyl-2-carboxymethyl-3-methoxy-4,8-dihydroxy anthraquinone을 보고한 H. Komura³⁾로부터 제공받은 표준품과 비교한 결과 TLC, NMR에서 완전 일치하였으며, H. Komura 등은 이 화합물의 구조를 ¹³C-NMR의 LSPD(long range selective proton decoupling) 법⁴⁾으로 확정하였다.

감사의 말씀—표준품과의 직접비교를 위해 애써주신 일본 Suntory 생물유기연구소의 유시용 박사에게 감사하며, 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 연구의 일부로써 행해졌다.

〈1989년 5월 26일 접수: 7월 31일 수리〉

문헌

1. 이창복, 대한식물도감, 향문사, 529(1980).
2. Dimroth, O. and Kämmerer, H.: *Ber.* 53, 471 (1920).
3. Komura, H., Mizukawa, K., Minakata H., Huang H., Qin, G. and Xu, R.: *Chem. Pharm. Bull.* 31, 4206(1983).
4. Komura H., Mizukawa K. and Minakata H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 3053(1982).