

참오동나무 줄기의 성분연구(II)

— 새로운 furanquinone계 화합물의 합성 —

장성기 · 박유미 · 김연수 · 강경환 · 김양숙 · 김박광
서울대학교 약학대학

(Received October 25, 1991)

Study on Constituents of *Paulownia tomentosa* Stem(II)

— synthesis of new furanquinone compound —

Seong Ki Jang, You Mie Park, Yeon Soo Kim, Kyung Hwan Kang,
Yang Suk Kim and Bak-Kwang Kim

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract—A furanquinone substance(methyl 5-hydroxy-dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-dione-6-carboxylate) which has been isolated from the methanol extract of *Paulownia tomentosa* stem was synthesized by condensing 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with methyl 1,4-dihydroxy-naphthalene-2-carboxylate in pyridine and identified by NMR, MS, UV, IR etc.

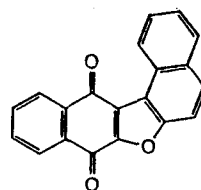
Keywords □ *Paulownia tomentosa* Stem, methyl 1,4-dihydroxy-naphthalene-2-carboxylate, 2,3-dichloro-1,4-dinaphthoquinone, methyl 5-hydroxy-dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-dione-6-carboxylate.

임질, 단독, 타박상 등의 치료목적으로¹⁾ 사용되는 참오동나무(*Paulownia tomentosa* Stued) 줄기로부터 저자 등²⁾은 새로운 furanquinone계 화합물인 methyl 5-hydroxy-dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-dione-6-carboxylate(4)를 최초로 분리하여 구조를 결정한 바 있다.

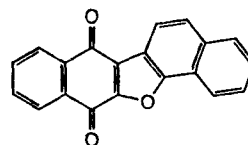
Furanquinone계 화합물은 오랫동안 색소로서 알려져 왔는데,³⁾ 이 furanquinone을 모핵으로 갖는 물질은 크게 Dinaphtho [2,1-2',3'] furan-8,13-dione과 Dinaphtho [1,2-2',3'] furane-7,12-dione의 두 가지 이성체가 지금까지 알려져 왔다.^{4,5)}

또한 Ishikaw 등에 의해 phenol 화합물들을 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone을 condensation하여 furanquinone 화합물들을 합성한 예가 보고되어져 있다.⁶⁾

저자 등은 참오동나무줄기로부터 추출분리한 새로운 furanquinone 화합물을 본 식물의 줄기부분 10 kg으로부터 12 mg 정도 밖에 얻을 수가 없어서 본



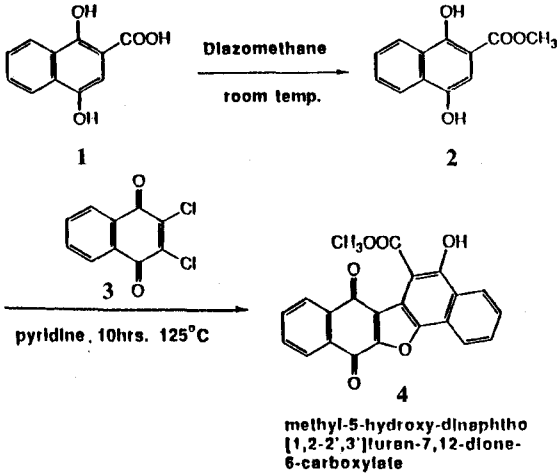
dinaphtho[1,2-2',3']furan-7,12-dione



dinaphtho[2,1-2',3']furan-8,13-dione

물질을 다량 목적하에 먼저 1,4-dihydroxy-naphthoic acid (1)를 esterification한 후 이 ester (2)와 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (3)을 pyridine하에서 축

합하여 methyl 5-hydroxy-dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-dione-6 carboxylate (4)를 합성하였다. 이 화합물을 UV, IR, ¹H-NMR, MS 및 각종 크로마토그래피를 사용하여 확인한 결과 저자 등이 참오동나 무줄기부터 추출분리한 furanquinone 화합물의 분석 data와 일치하였다.



실험방법

시약 및 기기—column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(230~400 mesh ASTM Merck AA 9385), Thin layer chromatography용 precoated plates은 Kieselgel 60F₂₅₄(layer thickness 0.25 mm, 20×20, Merck Art. 5615)를 사용하였으며, 발색은 254 nm UV lamp 및 10% H₂SO₄를 사용하였다.

1,4-dihydroxy-2-naphthoic acid 및 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone은 Aldrich사 제품을 사용하였고 dimethyl nitrosourea은 실험실에서 합성하여 사용하였다. pyridine 및 용매는 특급시약을 사용하였다.

사용기기로는 Gallenkamp melting point apparatus, Shimadzu UV-2100 UV-visible recording spectrometer, Perkin Elmer 1710 IR spectrometer, NMR은 Bruker FT-80A spectrometer(80 MHz), MS는 VG TRIO-II GC/MS system을 이용하였다.

1,4-dihydroxy-2-naphthoic acid의 esterification—1,4-dihydroxy-2-naphthoic acid 2g을 ethyl ether 50 ml에 녹인 후, 이 액에 50% KOH 5 ml와 ethyl ether 5 ml 혼액에 dimethylnitrosourea를 과량 가하여

ether층에 포집된 diazomethane을 가한 후 30분간 교반하였다. 반응액을 농축하여 얻은 잔사를 CHCl₃ : MeOH(10 : 1) 용매로 column chromatography를 실시하여 methyl 1,4-naphthalene-2-carboxylate를 얻은 후 ethyl acetate로 재결정하여 갈색 침상결정 1.25 g을 얻었다.

분자식 : C₁₂H₁₀O₄

수율 : 62.5%

Rf : 0.37(CHCl₃ : MeOH=10 : 1)

mp. : 175°C (decomp.)

IR ν_{\max} (KBr, cm⁻¹) : 3300(OH), 1660(C=O), 1440~1580(aromatic C=C), 1180~1260(C-O), 680~660(aromatic =CH)

¹H-NMR(80 MHz, CDCl₃) : δ 11.53(1H, s, OH), 8.3(1H, d, J=8 Hz, aromatic H), 8.1(1H, d, J=8 Hz, aromatic H), 7.6(2H, m, aromatic H), 7.1(1H, s, aromatic H), 5.0(1H, s, OH), 4.0(3H, s, OCH₃)

MS(EI, m/z, relative intensity) : 218[M⁺] (38.5), 186(100), 158(7.9), 130(42.7), 102(43.5), 77(12.1)

Methyl 5-hydroxy-dinaphtho[1,2-2',3'] furan-7,12-dione-6-carboxylate의 합성—Methyl 1,4-dihydroxy-naphthalene-2-carboxylate 0.218g(10 mmol)과 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone 0.227g(10 mmol)을 무수 pyridine 10 ml에 녹인 후 125°C 유욕상에서 12 시간 가열 환류시킨 다음 감압농축하여 얻은 잔사를 CHCl₃을 용매로 column chromatography를 실시하여 얻은 황색고체를 THF로 재결정하여 황색 침상결정 0.123g을 얻었다.

분자식 : C₂₂H₁₂O₆

수율 : 33.1%

Rf : 0.60(CHCl₃ : MeOH=80 : 1)

mp. : 173°C

IR ν_{\max} (KBr, cm⁻¹) : 3330(OH), 1680(C=O), 1520~1635(aromatic C=C), 1360~1380(CH₃), 1120~1285(C-O), 685, 780, 870(=CH, aromatic)

UV(CHCl₃) : λ_{\max} (log ϵ) : 336(0.62), 450(0.80)

¹H-NMR(80 MHz, CDCl₃) : δ 11.3(1H, s, OH), 8.56~7.7(8H, m, aromatic H), 4.01(3H, s, OCH₃)

MS(EI, m/z, relative intensity) : 372[M⁺](13.3), 340(100), 312(3.6), 284(3.6), 256(12.6), 228(29.7), 200(41.8), 156(15.8), 100(26.43), 76(17.8)

감사의 글

본 연구는 1991년도 서울대학교 대학발전기금 및 대우 학술 연구비지원의 일부에 의하여 이루어졌음을 밝히며, 본 실험에 많은 도움을 준 서울대학교 약학대학 약품제조화학교실 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

- 1) 중약 대사전, 상해과학기술출판사, 소학관, 제 3권, 1925(1985).
- 2) Park, Y.M., Jang, S.K., Kim, Y.S. and Kim, B-K.: The Constituents of *Paulownia tomentosa* Stem, *Yakhak Hoeji* 35, 301(1991).
- 3) Tilak, B.D. and Venkiteswaran, M.R.: Benzobis (naphthofuran) quinones. *J. Sci. Ind. Res.* 16B, 400 (1957).
- 4) Walker, M.S., Miller, R.L. and Kuder, J.E.: The Emission Spectra of Dinaphtho [2,1-2',3'] furan-8, 13-dione and Dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-diones. *J. Phys. Chem.* 76, 2240(1972).
- 5) Walker, M.S., Kuder, J.E. and Miller, R.L.: The Absorption Spectra of Dinaphtho [2,1-2',3'] furan-8,13-dione and Dinaphtho [1,2-2',3'] furan-7,12-diones. *J. Phys. Chem.* 75, 3257(1971).
- 6) Seiichi, I. and Makoto, T.: Synthesis of Dibenzofuran-type and Dinaphthofuranquinone-tupe Fused Furans. *Nippon Kagaku Kaishi* 5, 743(1988).