

*Aloe capensis*의 성분에 관한 연구

박만기 · 박정일 · 김경호* · 신영근 · 명경민 · 이종호
서울대학교 약학대학, 강원대학교 약학대학*

Chemical Constituents of *Aloe capensis*

Man Ki Park, Jeong Hill Park, Kyeong Ho Kim,* Young Geun Shin,
Kyung Min Myoung and Jong Ho Lee

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, and
College of Pharmacy, Kang Won National University, Chun Cheon, 220-701, Korea*

Abstract—Two compounds were newly isolated from the leaf exudates of *Aloe capensis* and identified as 10-C-rhamnosyl aloe-emodin anthrone and aloenin B, on the basis of chemical and spectroscopic evidences.

Keywords—*Aloe capensis* · Liliaceae · 10-C-rhamnosyl aloe-emodin anthrone · aloenin

알로에는 백합과(Liliaceae)에 속하는 다년생 초본으로 원산지는 아프리카이지만 360여 종 이상의 품종이 전세계에 분포¹⁾되어 다양한 용도의 민간약으로 사용되어 왔다. 알로에의 유액은 노회(KP VI)라 하여 완하약, 강장약 등으로 사용되어 왔고 현재 항염증 작용²⁾, 혈당 강하 작용³⁾, 항바이러스 작용⁴⁾, 항종양 작용^{5,6)} 등이 보고된 바 있다. 또한 최근에는 건강 보조 식품, 미용 재료 등으로 매우 폭넓게 사용되고 있다.

지금까지 알로에로부터 aloin⁷⁾, aloesin^{8,9)}, chrysophanol¹⁰⁾, aloe-emodin¹¹⁾ 등 여러 물질들이 분리 보고되어 있으나 그 연구가 주로 *A. arborescens*와 *A. ferox* 등에 국한되어 *A. capensis*에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

저자 등은 *Aloe capensis*의 추출물로부터 두 가지 물질을 분리하고 그 구조를 동정하였다.

실험 방법

시약 및 기기 - 컬럼 크로마토그래피용 실리카겔은 Kieselgel 60(230-400mesh ASTM, Merck

Art. 9385)를 사용하였고 박층크로마토그래피(TLC)는 Kieselgel 60F₂₅₄(layer thickness 0.25 mm, 20x20 cm, Merck Art. 5715)를 사용하였다. TLC상에서 화합물의 발색, 확인에는 황산의 5% 에탄올 용액과 254 nm, 365 nm의 UV lamp를 사용하였다. UV spectrometer는 Shimadzu UV-2100 UV/Visible Recording Spectrometer, IR은 Perkin-Elmer 1710 Spectrometer, NMR은 Bruker AM-300WB Spectrometer (300 MHz)와 Jeol JNM-GSX 400 Spectrometer (400 MHz), Mass spectrometer는 VG TRIO-II GC/MS System과 JEOL JMS AX505WA Mass Spectrometer를 사용하여 측정하였다.

실험 재료 - 선경제약에서 *Aloe capensis*로부터 제조하여 시판하는 노회를 제공받아 *A. capensis* 시료로 사용하였다.

추출 및 분리 - *Aloe capensis* 분말 500 g을 정제수 2L에 현탁시키고 60-70°C에서 3시간 추출하였다. 이 추출액을 2L의 CH₂Cl₂로 추출하고 남은 수층을 EtOAc와 BuOH로 차례로 추출하여 EtOAc 분획과 BuOH 분획을 얻었다. BuOH 분

획에 대해 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}=5/1$ 에서 1/1까지 순차적으로 용매극성을 변화시키면서 실리카겔 컬럼을 하여 Fr. I부터 Fr. X까지의 분획을 나누었다. 이 중 Fr. V, VI, VII에서 생성된 미황색 침전을 여과, 정제하여 compound 1(3 g)을 얻었다. 한편, Fr. VIII에 대해 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=70/30/4$ 를 용매로 하여 실리카겔 컬럼을 반복 시행하여 compound 2(40 mg)를 얻었다.

Compound 1 - $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_8$, mp 212-215°, $[\alpha]_D^{25}$ -85.9°(c=0.096, MeOH), UV λ_{max} (MeOH): 252, 260, 272, 295, 358 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3435(O-H), 1619(aromatic C=C), 1589(aromatic C=C), 1541, 1508, 1458(O-H), 1077(C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6): δ 1.16(3H, d, $J=6.4\text{Hz}$, 6'- CH_3), 4.67(3H, d, $J=4.8$, 3- CH_2), 6.83(1H, s, 2-H), 6.99(1H, s, 4-H), 6.87(1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, 5-H), 7.54(1H, t, $J=7.9$, 6-H), 7.06(1H, d, $J=7.9$, 7-H), 11.77, 11.78, 11.79, 11.82(1, 8-OH), Mass [EI+, m/z] (rel. int. %) : 402[M]⁺(3), 298(4), 280(6), 256[C₁₅H₁₂O₄]⁺(100), 239(14)

Compound 2 - $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{17}$, mp 170-173°, $[\alpha]_D^{25}$ -29.7°(c=0.105, MeOH), UV λ_{max} (MeOH): 205, 224, 298, 308 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3854, 3736, 3431(O-H), 1685(C=O), 1636(aromatic C=C), 1606(aromatic C=C), 1560, 1458(O-H), 1263(C-O), 1077(C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6): δ 2.08(3H, s, 12- CH_3), 3.70(3H, s, 4-OCH₃), 4.91(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, 1'-anomeric H), 5.03(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, 1'''-anomeric H), 5.56(1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, 3-H), 5.84(1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, 5-H), 6.19(1H, d, $J=17\text{Hz}$, 2''-H), 6.56(1H, s, 11-H), 6.70(1H, s, 9-H), 6.77(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, 6''-, 8''-H), 7.42(1H, d, $J=17\text{Hz}$, 3''-H), 7.49(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, 5''-, 9''-H), $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO-d_6): 19.38(12- CH_3), 56.11(4-OCH₃), 60.73(6'-C), 60.96(6'''-C), 70.02(4'-, 4'''-C), 72.59(2'''-C), 73.05(3'-C), 73.81(2'-C), 76.64(3'''-C), 77.08(5'-, 5'''-C), 88.15(3-C), 97.93(1'-C), 99.33(1'''-C), 99.73(9-C), 104.03(5-C), 111.29(11-C), 113.99(2''-C), 115.24(7-C), 115.67(6''-, 8''-C), 125.27(4''-C), 130.18(5''-, 9''-C), 138.68(12-C), 144.64(3''-C), 155.76(10-C), 156.94(8-C),

158.69(6-C), 159.65(7''-OCH₃), 163.77(2-C), 165.09(1''-C), 170.48(4-C), Mass [EI+, m/z] (rel. int. %) : 336(4), 262(6), 248[M-C₉H₆O₂-2C₆H₁₀O₅]⁺(41), 220(9), 190(74), 161(56), 147(72), 120(100), Mass [FAB+] : 719[M+H]⁺

실험 결과 및 고찰

Compound 1은 UV 365 nm를 조사하였을 때 붉은 색 형광을 나타내어, aloes속 식물들이 공통적으로 다량 함유하고 있는 anthrone이나 anthraquinone 유도체일 것으로 예상되었다. EI-mass 스펙트럼에서는 분자량 이온 피크인 $m/z=402$ 를 확인하였고 base 피크로는 $m/z=256$ 이 나타나 aloes-emodin anthrone 화합물의 패턴과 유사함을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 phenolic -OH 기를 나타내는 11.77, 11.78, 11.79, 11.82 ppm(s)의 피크나 5-, 6-, 7-H를 나타내는 6.87(d, $J=7.9\text{Hz}$), 7.54(t, $J=7.9\text{Hz}$), 7.06(d, $J=7.9\text{Hz}$) ppm의 피크들을 통해 aloin과 대단히 유사한 구조로 추정할 수 있었다.

한편, aloes-emodin anthrone 모핵의 proton이 아닌 1.16($J=6.4\text{Hz}$) ppm과 1.15($J=6.0\text{Hz}$) ppm의 doublet 피크를 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY에 의해 확인하였다. 이는 당의 6'- CH_3 의 proton으로서 모핵의 10번 탄소에 결합한 당이 rhamnose라는 사실을 알 수 있었다. 이 물질의 여러 가지 물리화학적 data들을 문헌¹²⁾의 값과 비교한 결과 10-C-rhamnosyl aloes-emodin anthrone과 완전히 일치함을 확인하였다.

Compound 2는 FAB-mass spectrum에서 [M+H]⁺ 피크가 719에서 나타나 분자량이 718임을 확인할 수 있었다. 또 EI-mass spectrum에서 $m/z=248$, 220, 191의 피크가 *A. arborescens*에서 보고⁷⁾된 aloenin과 유사하였는데, $m/z=248$ 피크는 aloenin의 aglycone인 6-phenyl-2-pyrone ([C₁₃H₁₂O₅]⁺) 모핵의 피크이다. 따라서 compound 2는 6-phenyl-2-pyrone 모핵에 어떤 치환체가 결합되어 있음을 추정하였다. FAB-mass에서 573 피크는 [M-C₉H₆O₂+H]⁺의 피크를 나타내는 것으로 생각되었는데 C₉H₆O₂는 aloeresin

D 등 aloes속 식물의 chromone 유도체에 결합된 *p*-coumaroyl 기로 추정하였다.

한편, ¹H-NMR spectrum에서 aloenin의 data와 비교해 볼 때, 5.56, 5.84, 6.56, 6.70 ppm에서 전형적인 6-phenyl-2-pyrone 모핵의 3번, 5번, 9번, 11번 proton 피크를 확인하였고, 6.77과 7.49 ppm에서 para 치환된 coumaroyl 기의 aromatic proton의 피크를 확인하였다. 또, 6.19와 7.42 ppm은 *p*-coumaroyl 기의 olefinic 피크들인데 그 coupling constant가 17Hz로서 trans 형임을 확인하였다. 그리고 4.91, 5.03의 피크는 당의 1', 1''' - anomeric proton 피크로서 그 coupling constant가 8.4Hz로 둘 다 β 결합한 것으로 추정되었다.¹³⁾

이상의 사실들은 compound 2는 6-phenyl-2-pyrone 모핵에 당과 *p*-coumaroyl 기를 갖고 있는 구조라는 사실을 보여 주었다. Aloenin의 경우는 6-phenyl-2-pyrone 모핵의 8번 탄소에 1개의 glucose가 O-glycosylation되어 있는 구조를 가지고 있다. 따라서 aloenin의 ¹³C-NMR data와의 비교를 통해 compound 2에서의 당과 모핵의 결합 위치를 규명하고자 하였다.

Compound 2와 aloenin의 6-phenyl-2-pyrone 모핵의 11개 탄소들의 ¹³C-NMR data¹⁴⁾를 비교하였을 때, 다른 피크들은 거의 모두 일치하였으나 compound 2의 10번 탄소가 aloenin의 10번 탄소에 비해 약 6 ppm downfield shift하였음을 관찰하였다. 아울러 60-80 ppm 사이에서 당의 탄소를 조사한 결과, 2개의 glucose가 결합되어 있음을 확인하였고, 그 중 당의 1번 탄소들은 둘 다 100 ppm 가까이에서 관찰되어 이 당들은 O-glycosylation된 당들로 해석하였다. 따라서 compound 2는 aloenin과는 달리 8번 탄소 뿐만 아니라 10번 탄소에 또 하나의 glucose가 결합되어 있음을 확인하였다.

또한 DEPT spectrum에 의해 163.77 ppm과 165.09 ppm의 피크는 6-phenyl-2-pyrone ring의 2번 탄소인 C=O 결합의 탄소와 *p*-coumaroyl 기의 C=O 결합 탄소인 1'번 탄소를 확인하였고, 기타 158.69, 156.94, 155.76 ppm은 6-phenyl-2-pyrone 모핵 중 6, 7, 8번 carbon으로 최종 확인하였다.

이와 같은 분광학적 자료들과 문헌의 data를 종합한 결과 compound 2는 6-phenyl-2-pyrone 모핵에 2개의 glucose와 1개의 *p*-coumaroyl 기를 가진 화합물로 확인하였고, 이는 *Aloe ferox*로부터 분리·보고¹⁵⁾된 바 있는 aloenin B와 흡사하여 compound 2의 ¹³C-NMR data를 비롯한 여러 분광학적 data들을 문헌치¹⁵⁾와 비교한 결과, aloenin B와 완전히 일치함을 확인하여 compound 2를 aloenin B로 동정하였다.

결 론

시판되는 *Aloe capensis* 분말을 물로 추출하고 그 추출물을 column chromatography에 의해 분획화하여 compound 1과 compound 2를 얻었다. Mass, NMR 등의 분광학적 기기들을 이용하여 compound 1은 10-C-rhamnosyl aloes-emodin anthrone-으로, compound 2는 aloenin B로 각각 동정하였다. 이 두 화합물은 *A. capensis*로부터는 처음 분리 보고되는 물질이다.

〈1995년 6월 27일 접수〉

참고문헌

1. Dagne, E., Casser, I. and Steglich, W.: Aloechryson, a dihydroanthracenone from *Aloe berbana*, *Phytochem.* **31**, 1791 (1992).
2. Obata, M. and Ito, S.: Mechanism of anti-inflammatory and antithermal burn action of CPase from *Aloe arborescens natalensis* in rats and mice, *Phytother. Res.* **7**, S30 (1993).
3. Ajabnoor, M.A.: Effect of aloes on blood glucose levels in normal and alloxan diabetic mice, *J. Ethnopharmacol.* **28**, 215 (1990).
4. Sydiskis, R.J., Owen, D.G., Lohr, J.R., Rosler, K.A. and Blomster, R.N.: Inactivation of enveloped viruses by anthraquinone extracted from plants, *Antimicrob. Agents Chemother.* **35**(12), 2463 (1991).
5. Soeda, M.: Studies on the antitumor activity of Cape Aloe, *J. Med. Soc. Toho*, **16**(4), 365 (1969).
6. Kupchan, S.M. and Karim, A.: Tumor inhibitors. 114. Aloe emodin; antileukemic

- principle isolated from *Rhamnus frangula* L., *Lloydia*, **39**, 223 (1976).
7. Makino, K., Yagi, A. and Nishioka, I.: Studies on the constituents of *Aloe arborescens* Mill. var. *natalensis* Berger. I. The structure of aloearbonaside, a glucoside of a new type naturally occurring chromene, *Chem. Pharm. Bull.* **21**, 149 (1973).
 8. Holdsworth, D.K.: Chromones in aloe species, *Planta Med.* **19**, 322 (1971).
 9. Speranza, G., Gramatica, P., Dada, G. and Manitto, P.: Aloeresin C, a bitter C, O-diglucoside from Cape Aloe, *Phytochem.* **24(7)**, 1571 (1985).
 10. Yagi, A., Makino, K. and Nishioka, I.: Studies on the constituents of *Aloe saponaria* Haw. II. The Structure of tetrahydroxyanthracene derivatives, aloesaponol III and IV, *Chem. Pharm. Bull.* **25(7)**, 1764 (1977).
 11. Conner, J.M., Gray, A.I., Waterman, P.G. and Reynolds, T.: Novel anthrone-anthraquinone dimers from Aloe elgonica, *J. Nat. Prod.* **53(5)**, 1362 (1990).
 12. Conner, J.M., Gray, A.I., Reynolds, T. and Waterman, P.G.: Anthracene and chromone derivatives in the exudate of Aloe rabaiensis. *Phytochem.* **28**, 3551 (1989).
 13. Bock, K. and Pedersen, C.: A study of ^{13}C coupling constants in hexopyranoses, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 293 (1974).
 14. Hirata, T. and Suga, T.: Structure of aloenin. a new biologically-active bitter glucoside from Aloe arborescens var. natalensis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51(3)**, 842 (1978).
 15. Speranza, G., Dada, G., Lunazzi, L., Gramatica, P. and Manitto, P.: Aloenin B, a new diglucosylated 6-phenyl-2-pyrone from Kenya Aloe, *J. Nat. Prod.* **49(5)**, 800 (1986).