

솔비나무(*Maackia fauriei*)의 이소플라본 화합물

황명희 · 권용수 · 김창민*

강원대학교 약학대학

(Received May 26, 1997)

Isoflavone Compounds of the Heartwood of *Maackia fauriei*

Myoung-Hui Hwang, Yong-Soo Kwon and Chang-Min Kim*

College of Pharmacy, Kangwon National University,
Chun Cheon 200-701, Korea

Abstract—Five flavonoids were isolated from the heartwoods of *Maackia fauriei*. On the basis of spectroscopic evidences, the structure of these compounds were established as (-)maackiain(3-hydroxy-8,9-methylenedioxypterocarpan), ononin(4'-methoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside), wistin(4',6-dimethoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside), daidzin(4'-hydroxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside) and 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O- β -D-glucoside. In these compounds, 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O- β -D-glucoside was for the first time isolated from the plant source.

Keywords □ *Maackia fauriei*, heartwood, isoflavonoid, 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O- β -D-glucoside.

솔비나무(*Maackia fauriei*)는 콩과(Leguminosae), 콩아과(Faboidae), Sophora족(Sophoreae), Sophora절(Sophorinae)에 속하는 낙엽활엽교목으로서 우리나라의 제주도에 자생하는 특산식물이다.¹⁻²⁾

이 솔비나무는 처음에는 *Cladrastis*속으로 분류하던 것을 Nakai가 *Maackia*속으로 분류한 것이기 때문에 식물 분류학적으로 그 기원에 대한 검토가 뒤따라야 할 것이다.³⁾

이에 저자들은 제주도의 중산간지대에 다량 분포되어 있으며 식물 분류학적으로 보안을 요하는 솔비나무를 대상으로 그 심재중의 flavonoid계 성분을 분리 규명하여 성분 분류학적 기초자료로 제시하기 위하여 실험에 착수하였으며, 그 결과 솔비나무 심재의 메탄올 추출물로부터 5종의 flavonoid를 분리하여 그 구조를 동정하였기에 보고한다.

실험방법

실험재료 - 솔비나무(*M. fauriei*)는 1994년 9월 제주도에서 채집하여 음건한 후 심재만을 실험재료로 사용하였다.

기기 - 용점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 온도는 보정하지 않았다. 선광도는 Fuji Optical Electronics사의 선광광도계(No. 82021)를 사용하였다. Infrared Spectrum은 Bio-Rad FTS-7 Spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였고, UV Spectrum은 HITACHI U-2000 Spectrophotometer, BECKMAN DU[®] 650 Spectrophotometer를 사용하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Varian Gemini-200을 이용하여 TMS를 내부표준물질로 사용하여 측정하였고, Mass Spectrum은 JEOL JMS-D300을 사용하였다. Lobar column은 Merck의 Lobar Lichroprep RP-18 size B를 사용하였다.

시약 - 각 분획의 추출용매 및 칼럼 크로마토그래피 용 용매는 공업용 용매를 재증류하여 사용하였다. TLC 전개용매 및 기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 precoated Kieselgel

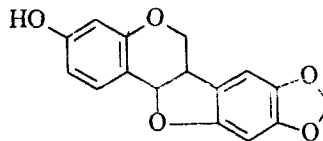
* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 0361-250-5912 (팩스) 0361-55-7865

60F₂₅₄, RP-18 F_{254s}를 사용하였으며, TLC plate의 발색시약으로는 20% H₂SO₄를 사용하였다. 칼람 크로마토그래피의 충전제는 Merck의 Kieselgel 60(No. 7734, 9385) 및 Pharmacia Biotech의 Sephadex LH-20을 사용하였다.

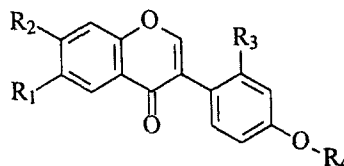
추출 및 분획 - 음건하여 파쇄한 솔비나무의 심재에 MeOH을 가하고 70°C의 수욕상에서 4시간씩 3회 반복 추출하여 메탄을 농축물(420 g)을 얻었다. 이 메탄을 농축물을 물에 분산하여 Hexane으로 충분히 추출 분획한 후 수층을 취하여 다시 CHCl₃으로 추출 분획하고 CHCl₃ 가용분획(39.39 g)을 얻었다. 수층을 다시 취하여 EtOAc로 추출 분획한 후 남은 수층을 취하여 BuOH로 추출 분획하여 BuOH 가용분획(131.33 g)을 얻었다.

CHCl₃가용분획에 대해 Hexane-EtOAc(1:1)를 용매로 실리카겔 칼람 크로마토그래피를 행하여 3개의 분획으로 나누고, 이 중 fr. 2에 대해 Sephadex LH-20을 사용하여 MeOH-Water(70:30)을 용매로 칼람 크로마토그래피를 행하여 물질1을 분리하였다. 또, BuOH가용분획에 대해 실리카겔을 충전제로 EtOAc-MeOH-Water(10:2:1)를 용매로 칼람 크로마토그래피를 행하고 4개의 분획으로 나누었다. 이 중 fr. 2'에 대해 실리카겔을 충전제로 CHCl₃-MeOH(9:1)에서 CHCl₃-MeOH(5:1)까지 linear gradient 칼람 크로마토그래피를 행하여 물질2를 분리하였고, fr. 3'에 대해 실리카겔을 충전제로 CHCl₃-MeOH(5:1)을 용매로 칼람 크로마토그래피를 행하고 Lobar column (RP-18)을 사용하여 MeOH-Water(60:40)을 용매로 칼람 크로마토그래피를 행하여 물질3을 얻었다. fr. 4'에서 실리카겔을 충전제로 CHCl₃-MeOH(6:1)에서 CHCl₃-MeOH-Water(40:10:1)까지 linear gradient 칼람 크로마토그래피를 행하여 물질 4와 5를 분리하였다.

물질 1 - MP 179~181°C; [α]_D²³ -250°(MeOH, C = 0.1); UV λ_{max} nm(log ϵ): 286(2.25), 309(2.45); IR ν_{max} cm⁻¹: 3209(-OH), 1596, 1507, 1474, 1458 (aromatic C=C), 1372, 1339, 1322, 1254(C-O); ¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆, ppm): 3.5~3.67 [2H, m, H-6(axial), H-6a], 4.24[1H, dd, J=8.7, 2.6Hz, H-6(equatorial)], 5.52(1H, d, J=6.8Hz, H-11a), 5.94(2H, d, J=7.2Hz, OCH₂O), 6.28(1H, d, J=2.3Hz, H-4), 6.48(1H, dd, J=8.4, 2.3Hz, H-2),



Compound 1.



- Compound 2. R₁=H, R₂=O- β -Glu, R₃=H, R₄=CH₃
 3. R₁=OCH₃, R₂=O- β -Glu, R₃=H, R₄=CH₃
 4. R₁=H, R₂=O- β -Glu, R₃=H, R₄=H
 5. R₁=O- β -Glu, R₂=H, R₃=OCH₃, R₄=H

Fig. 1 - Structures of isolated compounds from *M. fauriei*.

6.54(1H, s, H-10), 6.99(1H, s, H-7), 7.25(1H, d, J=8.4Hz, H-1), 9.67(1H, s, 3-OH); ¹³C-NMR (50MHz, DMSO-d₆, ppm): 39.99(C-6a), 66.49(C-6), 78.49(C-11a), 93.91(C-10), 101.39(OCH₂O), 102.92(C-4), 104.83(C-7), 109.86(C-6b), 112.31(C-11b), 118.01(C-2), 132.26(C-1), 141.87(C-8), 148.25(C-9), 154.37(C-10a), 156.80(C-4a), 157.15(C-3); EI-MS(m/z, %): 284(M⁺, 100), 267(18.76), 255(13.78), 241(5.13), 215(3.93), 197(10.69), 175(12.96), 162(25.36), 151(12.84), 134(21.17), 104(4.56).

물질 2 - MP 218~220°C; UV λ_{max} nm(log ϵ): 213(2.92), 257(2.99), 296(2.63); IR ν_{max} cm⁻¹: 3407(-OH), 1635(C=O), 1569, 1511, 1493, 1443 (aromatic C=C), 1249, 1192, 1114(C-O); ¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆, ppm): 3.78(3H, s, -OCH₃), 7.0(2H, d, J=8.7Hz, H-3', H-5'), 7.14(1H, dd, J=8.8, 2.1Hz, H-6), 7.24(1H, d, J=2.1Hz, H-8), 7.5(2H, d, J=8.7Hz, H-2', H-6'), 8.04(1H, d, J=8.8Hz, H-5), 8.44(1H, s, H-2); ¹³C-NMR(50MHz, DMSO-d₆, ppm): 54.97(-OCH₃), 60.43(C-6''), 69.44(C-4''), 72.95(C-2''), 76.32(C-3''), 77.05(C-5''), 99.84(C-1''), 103.28(C-8), 113.53(C-3', C-5'), 115.53(C-6), 118.34(C-10), 123.28(C-1'), 123.92(C-3), 126.95(C-5), 130.02(C-2', C-6'), 153.48(C-2), 157.02(C-9), 158.98(C-4'), 161.41(C-7), 174.65(C-4).

물질 3 - MP 210~220°C; UV λ_{max} nm(log ϵ):

227(2.97), 246(2.99), 319(2.67); IR ν_{\max} cm^{-1} : 3403(-OH), 1635(C=O), 1514, 1434(aromatic C=C), 1271, 1247, 1216(C-O); $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 3.77(3H, s, -OCH₃), 3.87(3H, s, -OCH₃), 6.99(2H, d, J=8.8Hz, H-3', H-5'), 7.33(1H, s, H-8), 7.47(1H, s, H-5), 7.53(2H, d, J=8.8Hz, H-2', H-6'), 8.43(1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 54.96(-OCH₃), 55.63(-OCH₃), 60.41(C-6''), 69.38(C-4''), 72.84(C-2''), 76.59(C-3''), 77.04(C-5''), 99.44(C-1''), 103.29(C-8), 104.57(C-10), 113.53(C-3', C-5'), 114.15(C-1'), 117.70(C-3), 122.69(C-5), 124.19(C-6), 130.00(C-2', C-6'), 147.52(C-2), 151.19(C-9), 151.51(C-4'), 158.92(C-7), 174.29(C-4).

물질 4 - MP 229~230°C

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) : 205(3.00), 230(2.84), 260(2.98), 306(2.42)

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm(log ϵ) : 216(3.20), 239(2.79), 280(3.02), 321(2.43)

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOAc}}$ nm(log ϵ) : 213(2.95), 233(2.95), 252(3.01), 297(2.63)

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3373(-OH), 1623(C=O), 1515, 1445(aromatic C=C), 1263, 1197, 1174(C-O); $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 6.8(2H, d, J=8.5Hz, H-3', H-5'), 7.13(1H, dd, J=8.8, 2.0Hz, H-6), 7.2(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 7.39(2H, d, J=8.5Hz, H-2', H-6'), 8.03(1H, d, J=8.8Hz, H-5), 8.39(1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 60.42(C-6''), 69.43(C-4''), 72.95(C-2''), 76.29(C-3''), 77.03(C-5''), 99.82(C-1''), 103.24(C-8), 114.87(C-3', C-5'), 115.48(C-6), 118.35(C-10), 122.20(C-1'), 123.59(C-3), 126.87(C-5), 130.01(C-2', C-6'), 153.30(C-2), 156.98(C-9), 157.21(C-4'), 161.35(C-7), 174.74(C-4).

물질 5 - MP 265~270°C; UV λ_{\max} nm(log ϵ) : 210(2.92), 262(3.11), 327(2.14)

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm(log ϵ) : 214(2.98), 272(3.02), 302sh(2.57), 343(2.16)

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOAc}}$ nm(log ϵ) : 211(2.94), 257(3.04), 331(2.21)

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+AlCl}_3}$ nm(log ϵ) : 211(2.88), 264(3.01)

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3446(-OH), 1666(C=O), 1518, 1496(aromatic C=C), 1313, 1255, 1180(C-O); $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 3.77(3H, s, -OCH₃), 6.81(1H, d, J=8.2Hz, H-8), 7.0(1H, dd, J=8.2, 1.9Hz, H-7), 7.15(1H, dd, J=8.9, 2.2Hz, H-5'), 7.17(1H, d, J=1.9Hz, H-5), 7.23(1H, d, J=2.2Hz, H-3'), 8.05(1H, d, J=8.9Hz, H-6'), 8.43(1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, DMSO- d_6 , ppm) : 55.48(-OCH₃), 60.44(C-6''), 69.44(C-4''), 72.96(C-2''), 76.31(C-3''), 77.05(C-5''), 99.82(C-1''), 103.23(C-8), 113.09(C-10), 115.09(C-5'), 118.37(C-3'), 121.44(C-1'), 122.65(C-3), 123.63(C-5), 126.89(C-7), 146.48(C-4'), 147.11(C-2'), 153.54(C-2), 156.95(C-9), 161.37(C-6), 174.71(C-4).

당의 확인 - 물질 2, 3, 4 및 5를 각각 TLC plate에 점적하고 c-HCl을 1 drop씩 떨어 뜨린후 hot plate에서 건조시켜 n-butanol-acetic acid-water(4:1:5)를 용매로 표준품과 함께 전개시키고 20% H₂SO₄로 발색시켜 D-glucose를 확인하였다.

결과 및 고찰

물질 1의 IR Spectrum에서 3209 cm^{-1} 에서 -OH, 1507, 1474, 1458 cm^{-1} 에서 aromatic C=C가 존재함을 알 수 있었고, UV Spectrum에서 band I에 의한 흡수대가 309 nm로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 pterocarpan계열임을 예측할 수 있었다.⁴⁻⁵⁾

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum에서 3.5~3.67 ppm에서 나타나는 multiplet은 H-6(axial), H-6a에 의한 것이고, 4.24 ppm에서 나타나는 J=8.7, 2.6Hz의 doublet는 H-6a가 H-6(equatorial)와 ABX system으로 coupling함에 의한 것임을 알 수 있었다. 5.52 ppm에서 나타나는 J=6.8Hz의 doublet는 H-11a가 H-6a와 coupling함에 의한 것이고, 5.94 ppm에서 나타나는 J=7.2Hz의 doublet는 OCH₂O의 2개의 proton에 의한 것이며 6.28 ppm에서 나타나는 J=2.3Hz의 doublet는 4번의 proton이 2번 proton과 meta coupling하여 나타나는 것임을 알 수 있었다. 6.48 ppm에서 나타나는 J=8.4, 2.3Hz의 doublet는 2번 proton이 1번 proton과 ortho coupling하고, 4번 proton과 meta coupling하는 것에 의한 것이고, 6.54 ppm에서 나타나는 singlet는 H-10에

의한 것이며 6.99 ppm에서 나타나는 singlet는 H-7에 의한 것이다. 7.25 ppm에서 나타나는 $J=8.4\text{Hz}$ 의 doublet는 H-1가 H-2와 ortho coupling한 것이다.

이러한 사실들로부터 D_2O 치환에 의해 소실되는 9.67 ppm의 singlet은 3번 위치의 OH임을 알 수 있었다.

^{13}C -NMR Spectrum에서 101.39 ppm에서 OCH_2O 의 peak가 나타나며 157.15 ppm에서 C-3가 나타나는 것으로 보아 C_3 에 -OH기가 치환되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌⁶⁻⁷⁾을 비교하여 물질 1을 (-)-maackiain으로 동정하였다.

물질 2의 IR Spectrum에서 3407 cm^{-1} 에서 -OH, 1635 cm^{-1} 에서 α, β -불포화된 $\text{C}=\text{O}$, $1569, 1511\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic $\text{C}=\text{C}$, $1249, 1192, 1114\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O의 흡수대가 나타나고, UV Spectrum의 296 nm 에서 band I의 흡수가 일어나는 것으로 보아 이 화합물은 isoflavone glycoside계열로 추정할 수 있었다.⁴⁻⁵⁾

^1H -NMR Spectrum에서 3.78 ppm에서 한 개의 methoxyl기에 기인하는 singlet이 나타나고, 7.0 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 $J=8.7\text{Hz}$ 의 doublet은 H-3'과 H-5'에 의한 것이며 7.14 ppm에서 $J=8.8, 2.1\text{ Hz}$ 의 double doublet은 H-6이 H-5와 ortho coupling하고 다시 H-8과 meta coupling하는 것임을 알 수 있었다. 7.24 ppm에서 나타나는 $J=2.1\text{Hz}$ 의 doublet은 H-8이 H-6과 meta coupling하는 것에 기인한 것이고, 7.5 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 $J=8.7\text{Hz}$ 의 doublet은 H-2'와 H-6'에 의한 것이며 8.04 ppm에서 $J=8.8\text{Hz}$ 의 doublet은 H-5에 의한 것임을 알 수 있었다. 8.44 ppm에서 H-2에 의한 singlet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 isoflavone임을 알 수 있었다. D_2O 로 치환시킨 ^1H -NMR Spectrum에서 anomeric proton이 5.1 ppm에서 $J=7.0\text{Hz}$ 의 doublet으로 나타나는 것으로 보아 당은 β 위로 결합하고 있음을 알 수 있었고, ^{13}C -NMR Spectrum에서 당의 각 탄소의 signal이 60.43 ppm에서 C-6'', 69.44 ppm에서 C-4'', 72.95 ppm에서 C-2'', 76.32 ppm에서 C-3'', 77.05 ppm에서 C-5'', 99.84 ppm에서 anomeric carbon이 각각 나타나는 것으로 보아 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌⁸⁾을 비교하여 물질 2를 4'-methoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside 즉, ononin으로 동정하였다.

물질 3의 IR Spectrum에서 3403 cm^{-1} 에서 -OH,

1635 cm^{-1} 에서 α, β -불포화된 $\text{C}=\text{O}$, $1514, 1434\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic $\text{C}=\text{C}$, $1271, 1247, 1216\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O의 흡수대가 나타나고, UV Spectrum의 319 nm 에서 band I의 흡수가 일어나는 것으로 보아 isoflavone glycoside임을 추정할 수 있었다.⁴⁻⁵⁾

^1H -NMR Spectrum에서 3.77 ppm과 3.87 ppm에서 두 개의 methoxyl기에 기인하는 singlet이 각각 나타나고, 6.99 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 $J=8.8\text{Hz}$ 의 doublet은 그 위치로 볼 때 H-3'과 H-5'이 H-2'와 H-6'와 ortho coupling함에 의한 것이고, 7.33 ppm과 7.47 ppm에서 나타나는 각각의 singlet은 각각 H-8과 H-5에 기인한 것이며 7.53 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 $J=8.8\text{Hz}$ 의 doublet은 H-2'와 H-6'에 의한 것임을 알 수 있었다. 8.43 ppm에서 H-2에 의한 singlet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 isoflavone임을 알 수 있었다. D_2O 로 치환시킨 ^1H -NMR Spectrum에서 anomeric proton이 5.08 ppm에서 $J=7.2\text{Hz}$ 의 doublet으로 나타나는 것으로 보아 당은 β 위로 결합하고 있음을 알 수 있었고, ^{13}C -NMR Spectrum에서 당의 각 탄소의 signal은 60.41 ppm에서 C-6'', 69.38 ppm에서 C-4'', 72.84 ppm에서 C-2'', 76.59 ppm에서 C-3'', 77.04 ppm에서 C-5'', 99.44 ppm에서 anomeric carbon이 각각 나타나는 것으로 보아 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌⁹⁾을 비교하여 물질 3을 4',6-dimethoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside 즉, wistinin으로 동정하였다.

물질 4의 IR Spectrum에서 3373 cm^{-1} 에서 -OH, 1623 cm^{-1} 에서 불포화된 $\text{C}=\text{O}$, $1515, 1445\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic $\text{C}=\text{C}$, $1263, 1197, 1174\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O의 흡수대가 나타나고, UV Spectrum의 306 nm 에서 band I의 흡수가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 isoflavone glycoside임을 추정할 수 있었다.⁴⁻⁵⁾

Shift reagent로 NaOH를 가하고 측정한 UV Spectrum에서 band I이 15 nm 장파장이동하고, 그 밖의 shift reagent에서는 영향을 받지 않는 것으로 보아 이 화합물은 C_4 위치의 -OH가 free한 상태로 있는 화합물임을 확인할 수 있었다. ^1H -NMR Spectrum에서 6.8 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 $J=8.5\text{Hz}$ 의 doublet은 그 위치로 볼 때 H-3'와 H-5'가 H-2', H-6'와 ortho coupling함에 의한 것임을 알 수 있었고, 7.13 ppm에서 나타나는 $J=8.8, 2.0\text{Hz}$ 의 double

doublet은 H-6이 H-5와 ortho coupling하고, 다시 H-8과 meta coupling하는 것에 기인한 것이며, 7.2 ppm에서 나타나는 $J=2.0\text{Hz}$ 의 doublet은 H-8에 의한 것이다. 7.39 ppm에서 나타나는 $J=8.5\text{Hz}$ 의 doublet은 H-2'와 H-6'에 의한 것이고, 8.03 ppm에서 나타나는 $J=8.8\text{Hz}$ 의 doublet은 H-5에 의한 것이다. 8.39 ppm에서 H-2에 기인하는 singlet으로 보아 이 화합물은 isoflavone계열임을 알 수 있었다. D_2O 로 치환시킨 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum에서 anomeric proton이 5.1 ppm에서 $J=7.0\text{Hz}$ 의 doublet으로 나타나는 것으로 보아 당은 β 위로 결합하고 있음을 알 수 있었고, $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrum에서 당의 각 탄소의 signal은 60.42 ppm에서 C-6'', 69.43 ppm에서 C-4'', 72.95 ppm에서 C-2'', 76.29 ppm에서 C-3'', 77.03 ppm에서 C-5'', 99.82 ppm에서 anomeric carbon이 각각 나타나는 것으로 보아 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌¹⁰⁾을 비교하여 물질 4를 4'-hydroxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside 즉, daidzin으로 동정하였다.

물질 5의 IR Spectrum에서 3446 cm^{-1} 에서 -OH, 1666 cm^{-1} 에서 α , β -불포화된 C=O, 1518, 1496 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, 1313, 1255, 1180 cm^{-1} 에서 C-O의 흡수대가 나타나고, UV Spectrum의 327 nm에서 band I의 흡수가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 isoflavone glycoside임을 추정할 수 있었다.

UV에서 shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 16 nm 장파장이동하지만 NaOAc, AlCl_3 의 첨가에는 영향을 받지 않는 것으로 보아 C_4 위치의 -OH가 free상태인 isoflavone glycoside임을 확인할 수 있었다.⁴⁻⁵⁾

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum에서는 3.77 ppm에서 한 개의 methoxyl기에 기인하는 singlet이 나타나고, 6.81 ppm에서 나타나는 $J=8.2\text{Hz}$ 의 doublet은 H-8이 H-7과 ortho coupling하는 것임을 알 수 있었고, 7.0 ppm에서 나타나는 $J=8.2, 1.9\text{Hz}$ 의 doublet은 H-7이 H-8과 ortho coupling하고, H-5와는 meta coupling하는 것임을 알 수 있었으며 7.17 ppm에 나타나는 $J=1.9\text{Hz}$ 의 doublet은 H-5가 H-7과 meta coupling하는 것임을 알 수 있었다. 7.15 ppm에 나타나는 $J=8.9, 2.2\text{Hz}$ 의 doublet은 H-5'가 H-6'와 ortho coupling하고, 다시 H-3'와는 meta coupling하는 것에 의한 것임을 알 수 있었고,

7.23 ppm에서 $J=2.2\text{Hz}$ 로 나타나는 doublet은 H-3'이 H-5'와 meta coupling함에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한, 8.05 ppm에서 $J=8.9\text{Hz}$ 로 나타나는 doublet은 H-6'에 의한 것으로 알 수 있었다. 8.43 ppm에서 나타나는 H-2의 singlet으로 보아 이 화합물은 isoflavone계열임을 알 수 있었다. D_2O 로 치환시킨 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum에서 anomeric proton이 5.1 ppm에서 $J=7.0\text{Hz}$ 의 doublet로 나타나는 것으로 보아 당은 β 위로 결합하고 있음을 알 수 있었고, $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrum에서 당의 각 탄소의 signal은 60.44 ppm에서 C-6'', 69.44 ppm에서 C-4'', 72.96 ppm에서 C-2'', 76.31 ppm에서 C-3'', 77.05 ppm에서 C-5'', 99.82 ppm에서 anomeric carbon이 나타나는 것으로 보아 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었으며 C-6'의 signal이 161.37 ppm에서 나타나고 C-2'의 signal은 147.11 ppm에서 나타나며 C-4'의 signal은 146.48 ppm에서 나타나므로 이것을 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum 및 UV Spectrum과 비교하여 C-6'위치에 당이 결합하고 C-2'에 methoxyl기가 치환되었으며, C-4'에 free -OH가 존재하는 isoflavone임을 확인할 수 있었다.

이와 같은 사실을 뒷받침하기 위하여 methoxyl기를 조사시켜서 얻은 NOE차 Spectrum에서 8.43 ppm에서 나타나는 H-2가 -3%, 7.23 ppm에서 나타나는 H-3'이 25%의 차이를 각각 나타내므로 이 화합물은 B-ring의 C_2 에 methoxyl기가 치환되고 C_4 에 -OH가 치환되어 있음을 확인할 수 있었으므로 당은 6번의 위치에 결합하고 있음이 확실하다.

이상의 결과를 종합하고 문헌^{9,11)}과 비교하여 물질 5를 신물질인 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O- β -D-glucoside로 동정하였다.

결 론

솔비나무 심재를 MeOH로 추출하고 Hexane, CHCl_3 , EtOAc와 BuOH순으로 분획하고, 각종 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 CHCl_3 가용분획에서 (-)maackiain(3-hydroxy-8,9-methylenedioxypterocarpan)을, BuOH가용분획에서 ononin(4'-methoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside), wistin(4',6'-dimethoxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside), daidzin(4'-hydroxyisoflavone-7-O- β -D-glucoside), 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O- β -D-glucoside를

각각 분리하여 그 구조를 동정하였으며 이들 화합물중 (-)maackiain, ononin, wistin, daidzin은 이 식물에서 처음으로 분리된 것이며, 2'-methoxy-4'-hydroxyisoflavone-6-O-β-D-glucoside은 신물질이었다.

이상의 결과를 솔비나무의 성분 분류학적 기초자료로 사용할 수 있을 것으로 사료되지만 미량성분에 관해서도 계속적인 연구가 실시되어야 할 것으로 생각된다.

문 헌

- 1) H. Melchior, 1964 : *A. Engler's Syllabus der Pflanzenfamillien band 11*, Berlin-Dahlem, 232.
- 2) 鄭台鉉, 1972 : 韓國植物圖鑑(上), 教育社, 255.
- 3) T. Nakai, 1952 : "A Synoptical Sketch of Korean Flora" in Bull Natl. Sci. Museum, **31**, 1-152.
- 4) B. Voirin : UV Spectral differentiation of 5-hydroxy- and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono-(4'), di-(3',4') or tri-(3',4',5')-substituted B rings, *Phytochemistry* **22**, 2107 (1983).
- 5) T. J. Marby, K. R. Markham and M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag. (1970).
- 6) H. Yamamoto, M. Ichimura, T. Tanaka, M. Inuma and M. Mizuno : A trifolirhizin malonate from *Sophora flavescens* var. *angustifolia* and its stability, *Phytochemistry* **30**, 1732 (1991).
- 7) G. Z. Jin, J. D. Li and B. Z. Ahn : Some Isoflavones from the Root of *Caragana microphylla*. *Yakhak Hoeji* **36**(5), 481 (1992).
- 8) A. F. Barrero, J. F. Sanchez, A. Barron, F. Corrales and I. Rodriguez : Resorcinol derivatives and other components of *Ononis speciosa*. *Phytochemistry* **28**, 161 (1989).
- 9) M. Kaneko, H. Nakata, F. Takada, M. Matsumura, C. Kitagawa, S. Sakashita, M. Nuno and T. Saitoh : Isoflavones from the gall and wood of *Wisteria brachybotrys*, *Phytochemistry* **27**, 267 (1988).
- 10) M. Kobayasi and Y. Ohta : Induction of stress metabolite formation in suspension cultures of *Vigna angularis*, *Phytochemistry* **22**, 1257 (1983).
- 11) C. J. Chang : Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy of flavonoids aplication of ¹³C-¹H long-range coupling constants, *J. Nat. Prod.* **41**, 17 (1978).