

말채나무 수피의 페놀성 화합물

최우희, 박웅양, 황방연, 오갑진, 강신정, 이경순, 노재섭*

충북대학교 약학대학

Phenolic Compounds from the Stem Bark of *Cornus walteri* Wanger

Woo Hoi Choi, Woong Yang Park, Bang Yeon Hwang, Gab-Jin Oh,
Shin Jung Kang, Kyong Soon Lee and Jai Seup Ro*

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Abstract - Eight compounds were isolated from the stem bark of *Cornus walteri*. On the basis of chemical and spectroscopic evidences, the structures of these compounds were identified as gallic acid, (+)-gallo catechin, (+)-catechin, quercetin, quercitrin, rutin, isoquercitrin and hyperoside respectively.

Key words - *Cornus walteri*: Cornaceae; flavonoid; gallic acid; (+)-gallo catechin; (+)-catechin; quercetin; quercitrin; rutin; isoquercitrin; hyperoside.

말채나무(*Cornus walteri* Wanger)는 층층나무과(Cornaceae)에 속하는 낙엽교목으로 높이는 10 m에 달하고 수피는 그물처럼 갈라지며 흑갈색이다. 잎은 호생하며 넓은 난형 또는 타원형이고 꽃은 6월에 피며 열매는 둥글고 9~10월에 흑색으로 익는다.^{1,2)} 한방에서는 잎을 모래지엽(毛櫟枝葉)이라 하여 칠창(漆瘡)에 사용하며 과실도 같은 목적으로 사용하고³⁾ 강장약으로 사용하기도 한다.⁴⁾ 민간에서는 잎을 지사제로 사용한다.⁵⁾

지금까지 알려진 *Cornus*속 식물의 성분에 대한 많은 연구가 보고되었으나,⁶⁻³²⁾ 말채나무의 성분 연구로는 앞에서 gallic acid와 isoquercitrin이 함유되어 있다고 기재된 것 이외에는 보고된 것이 없다.^{3,5)}

따라서 *Cornus*속 식물의 성분분류학적 연구의 일환으로 실험에 착수하여 이 식물의 수피로부터 8종의 phenolic 화합물을 분리하여 그 구조를 규명하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 - 1995년 6월 충북 괴산군 군자산에서 말채나무 *Cornus walteri*의 수피를 채집, 음건하여 사용하였다.

실험기기 및 시약 - 용점은 Swiss Büchi사의 Model 510-K미량 용점측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Perkin-Elmer spectrophotometer(Model LE599, U. K.), UV spectrum은 Jasco V500 UV/VIS Spectrophotometer, 선광도는 Atago(Model Polax-G, Japan)를 이용하여 측정하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker(Model AM 300, Germany) 핵자기공명장치, EI-MS는 Hewlett-Packard MS Engine-5989 A 질량분석기를 사용하였다. Column chromatography용 담체는 Sephadex LH-20(20~100 μ, Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd.), Cosmosil 75 C₁₈-OPN(42~105 μ, Nacalaitesque Co., Ltd.), MCI-gel CHP 20P(75~150 μ, Mitsubishi Chem-

*교신저자 : Fax 0431-68-2732

ical Industries Co.), TSK-gel Toyopearl HW 40F(30~60 μ , Tosoh Co., Ltd.), Avicel cellulose(Sigma)를 사용하였다. TLC는 Kieselgel 60 F₂₅₄ plate(0.2 mm, Merck), Cellulose F₂₅₄ plate(0.1 mm, Merck)를 사용하였으며, 시약 및 용매는 분석용 특급 또는 1급 시약을 사용하였다.

추출 및 분리-음건한 말채나무의 수피 5.5 kg을 세절하여 70% acetone으로 실온에서 3회 반복 추출하였다. 추출액은 감압하에서 acetone을 유거하고 생성되는 침전을 여과하여 제거한 다음 여액을 재차 농축한 후 물에 현탁시켜 EtOAc로 분획하였다. 이 EtOAc층을 농축하여 Sephadex LH-20 column(9 cm×50 cm)을 이용, H₂O-MeOH-Acetone을 gradient로 순차적으로 용출시켜 3개의 Fraction으로 분획하였다. Fraction 1은 다시 MCI-gel CHP 20P(H₂O-MeOH gradient), Cosmosil(H₂O-60% MeOH gradient), Sephadex LH-20(H₂O-MeOH gradient, EtOH) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 1(2,969 mg), compound 8(96 mg)를 얻었고, Fraction 2는 MCI-gel CHP 20P(H₂O-MeOH gradient), Sephadex LH-20(H₂O-MeOH gradient, EtOH), Cosmosil(H₂O-60% MeOH gradient), Toyopearl(H₂O-MeOH gradient) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 2(1,210 mg), compound 3(376 mg), compound 4(107 mg), compound 5(48 mg)을 얻었으며, Fraction 3은 MCI-gel CHP 20P(H₂O-MeOH gradient), Cosmosil(H₂O-60% MeOH gradient), Sephadex LH-20(60% MeOH, EtOH), Toyopearl(H₂O-MeOH gradient), Cellulose(2% AcOH) 등의 column chromatography를 반복하여 compound 6(57 mg)과 compound 7(28 mg)을 얻었다.

Compound 1-무색침상 결정(H₂O), mp 270-272°; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1,650(C=O), ¹H-NMR(acetone-*d*₆+D₂O) δ : 7.14(2H, s, galloyl-H).

Compound 2-백색무정형 결정(H₂O), mp 186-188°; $[\alpha]_D^{25} = +2.0$ (*c* = 0.5, Me₂CO), ¹H-NMR(acetone-*d*₆+D₂O) δ : 2.49(1H, dd, *J* = 16.1, 8.5 Hz, H-4), 2.86(1H, dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz, H-4), 3.95(1H, m, H-3), 4.46(1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-2),

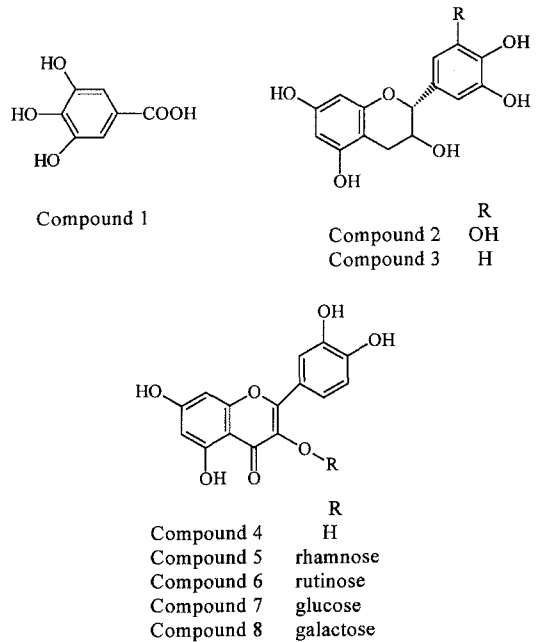


Fig. 1. Chemical structures of isolated compounds.

5.84(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 6.01(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.45(2H, s, H-2', 6'), ¹³C-NMR(acetone-*d*₆+D₂O), Table I 참조.

Compound 3-백색무정형 결정(H₂O), mp 175-177°; $[\alpha]_D^{25} = +14$ (*c* = 1.0, Me₂CO), ¹H-NMR(acetone-*d*₆+D₂O) δ : 2.49(1H, dd, *J* = 16.1, 8.6 Hz, H-4), 2.89(1H, dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz, H-4), 3.97(1H, m, H-3), 4.52(1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2), 5.85(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 6.05(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.74(1H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 6.80(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.90(1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), ¹³C-NMR(acetone-*d*₆+D₂O), Table I 참조.

Compound 4-미황색분말(H₂O), mp 311-313°(dec.); UV λ_{\max} (MeOH) 254, 369, λ_{\max} (NaOMe) 270, 325, 409, λ_{\max} (AlCl₃) 268, 436, λ_{\max} (AlCl₃/HCl) 264, 359, 426, λ_{\max} (NaOAc) 272, 320, 388, λ_{\max} (NaOAc/H₃BO₃) 258, 385; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,350(OH), 1,685(C=O), 1,615, 1,505(C=C); ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ : 6.17(1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 6.39(1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.87(1H, d, *J* = 8 Hz, H-5'), 7.53(1H, dd, *J* = 2.8 Hz, H-6'), 7.72(1H, d, *J* = 2 Hz, H-2'), 12.46(1H, s, C₅-OH),

Table I. ^{13}C -NMR spectral data of compounds 2 and 3 (δ values, acetone- d_6 +D $_2$ O)

Carbon No.	2	3
2	82.2	82.5
3	67.7	67.9
4	28.2	28.6
5	156.7	157.2
6	95.6	96.1
7	157.1	157.6
8	94.7	95.0
9	156.2	156.7
10	99.9	100.3
1'	130.7	131.9
2'	106.8	115.9
3'	145.7	145.9
4'	132.9	145.8
5'	145.7	115.5
6'	106.8	119.7

^{13}C -NMR(DMSO- d_6), Table II 참조.

Compound 5 - 황색분말(H $_2$ O), mp 180-182°; UV λ_{max} (MeOH) 254, 349, λ_{max} (NaOMe) 269, 328, 393, λ_{max} (AlCl $_3$) 270, 408, λ_{max} (AlCl $_3$ /HCl) 267, 351, 394, λ_{max} (NaOAc) 269, 363, λ_{max} (NaOAc/H $_3$ BO $_3$) 260, 367; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3,228 (OH), 1,655(C=O), 1,605, 1,504(C=C); ^1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 0.89(3H, d, J =5.0 Hz, rha-CH $_3$), 5.32(1H, s, rha-1), 6.29(1H, d, J =1.8 Hz, H-6), 6.49(1H, d, J =1.8 Hz, H-8), 6.96(1H, d, J =8.2 Hz, H-5), 7.32(1H, d, J =1.8 Hz, H-2'), 7.38(1H, dd, J =2.8 Hz, H-6), 12.73(1H, s, C $_5$ -OH), ^{13}C -NMR(DMSO- d_6), Table II 참조.

Compound 5의 산 가수분해 - Compound 5(10 mg)을 5% H $_2$ SO $_4$ 용액에 녹여 90°로 5시간 환류냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO $_3$ 로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethyl acetate로 분획하였다. Ethyl acetate층에서 quercetin을 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다. 물분획에서는 rhamnose를 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 6 - 황색분말(H $_2$ O), mp 186-188°; UV λ_{max} (MeOH) 258, 358, λ_{max} (NaOMe) 272, 324, 406, λ_{max} (AlCl $_3$) 271, 413, λ_{max} (AlCl $_3$ /HCl) 267, 361, 397, λ_{max} (NaOAc) 270, 325, 376,

Table II. ^{13}C -NMR spectral data of compounds 4~8 (δ values, DMSO- d_6)

Carbon No.	4	5	6	7	8
2	147.6	157.3	157.5	157.5	157.2
3	136.6	135.0	134.0	134.5	134.3
4	176.7	178.4	178.1	178.5	178.2
5	161.5	161.7	161.6	162.3	161.6
6	99.0	99.4	99.4	99.2	99.4
7	164.7	164.9	164.6	165.2	164.7
8	94.2	94.5	94.5	94.1	94.4
9	156.9	158.1	157.3	157.3	157.1
10	103.8	104.8	104.7	102.7	104.7
1'	122.8	121.5	122.0	122.0	121.8
2'	115.9	116.2	116.0	115.7	116.0
3'	145.9	145.7	145.3	145.5	145.3
4'	148.5	149.0	148.9	149.3	149.0
5'	116.4	116.3	116.9	117.1	116.8
6'	120.8	122.0	122.5	122.1	122.6
1''		102.5	101.9	104.7	102.6
2''		70.9	74.7	78.0	71.8
3''		71.3	76.9	77.4	73.7
4''		71.7	70.6	75.0	68.6
5''		70.7	76.5	70.7	76.4
6''		17.6	67.8	62.0	60.8
1'''			101.4		
2'''			70.9		
3'''			71.1		
4'''			72.4		
5'''			69.0		
6'''			18.3		

λ_{max} (NaOAc/H $_3$ BO $_3$) 260, 377; [α] $_D^{25}$ -10.5°(c=0.3, MeOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3,300(OH), 1,650(C=O); ^1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 0.90(3H, d, J =4 Hz, rha-CH $_3$), 4.30(1H, s, rha-1), 5.20(1H, d, J =8 Hz, glc-1), 6.4(1H, d, J =1.8 Hz, H-6), 6.31(1H, d, J =1.8 Hz, H-8), 6.75(1H, d, J =8.4 Hz, H-5'), 7.41(1H, dd, J =2, 8 Hz, H-6'), 7.44(1H, d, J =2 Hz, H-2'), ^{13}C -NMR(DMSO- d_6), Table II 참조.

Compound 6의 산 가수분해 - Compound 6(10 mg)을 5% H $_2$ SO $_4$ 용액에 녹여 90°로 5시간 환류냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO $_3$ 로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethyl acetate로 분획하였다. Ethyl acetate층에서 quercetin을 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다. 물분획에서는 glucose와 rhamnose를 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 7 - 황색분말(H₂O), mp 231-233°: UV λ_{\max} (MeOH) 256, 358, λ_{\max} (NaOMe) 272, 324, 410, λ_{\max} (AlCl₃) 267, 392, λ_{\max} (AlCl₃/HCl) 266, 359, 396, λ_{\max} (NaOAc) 271, 323, 376, λ_{\max} (NaOAc/H₃BO₃) 260, 377 : $[\alpha]_D^{25}$ -10.5°(c=0.5, MeOH); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,300(OH), 1,650(C=O); ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ : 5.48(1H, d, *J* = 8 Hz, glc-1), 6.30(1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 6.54(1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.96(1H, d, *J* = 8 Hz, H-5'), 7.64(1H, dd, *J* = 2, 8 Hz, H-6'), 7.94(1H, d, *J* = 2 Hz, H-2'), ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆), Table II 참조.

Compound 7의 산 가수분해 - Compound 7(10 mg)을 5% H₂SO₄용액에 녹여 90°로 4시간 환류 냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethyl acetate로 분획하였다. Ethyl acetate층에서 quercetin을, 물분획에서는 glucose를 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 8 - 황색분말(H₂O), mp 227-230°: UV λ_{\max} (MeOH) 255, 358, λ_{\max} (NaOMe) 271, 323, 412, λ_{\max} (AlCl₃) 268, 299, 403, λ_{\max} (AlCl₃/HCl) 266, 296, 361, 398, λ_{\max} (NaOAc) 272, 322, 378, λ_{\max} (NaOAc/H₃BO₃) 260, 294, 377; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ : 5.38(1H, d, *J* = 8 Hz, glc-1), 6.26(1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 6.49(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.89(1H, d, *J* = 8 Hz, H-5'), 7.63(1H, d, *J* = 2 Hz, H-2'), 7.69(1H, dd, *J* = 2, 8 Hz, H-6'), ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆), Table II 참조.

Compound 8의 산 가수분해 - Compound 8(10 mg)을 5% H₂SO₄용액에 녹여 90°로 5시간 환류 냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethyl acetate로 분획하였다. Ethyl acetate층에서 quercetin을, 물분획에서는 galactose를 표품과 함께 co-TLC를 실시하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Compound 1은 무색 침상 결정(mp 270-272°)으로 FeCl₃ test에서 청담색을 나타내고 각종 spectral data의 문헌치와의 비교 및 표품과의 co-TLC

에 의해 gallic acid³³⁾로 동정하였다.

Compound 2는 백색 무정형 결정(mp 186-188°)으로 FeCl₃ test에서 녹색을, anisaldehyde-H₂SO₄ 시약에 의해 오렌지색을 나타내고 IR-spectrum에서 3,380 cm⁻¹에서 -OH기와 1,630, 1,520 cm⁻¹에서 방향족 고리를 나타내어 flavan계의 화합물로 추정하였다. ¹H-NMR spectrum은 δ 5.84 및 6.01 ppm(each 1H, *J* = 2.3 Hz)에 2개의 doublet signal이 관찰되어 flavan핵의 A환에 *m*-coupling하고있는 방향족 수소가 존재함을 알 수 있고 각각 H-6과 H-8로 귀속되며, 6.45 ppm에 2H분의 singlet signal이 관찰되었다. 또한 2.49 ppm(1H, dd, *J* = 16.1, 8.6 Hz), 2.86 ppm(1H, dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz) signal과 3.95 ppm(1H, dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz), 4.46 ppm(1H, d, *J* = 7.9 Hz)의 signal은 catechin부분의 존재를 나타내어 준다. 이상의 spectral data를 종합한 결과와 ¹³C-NMR spectrum (Table I)을 문헌치^{34,35)}와 비교한 결과, (+)-gallocatechin과 일치하였고 표품과 co-TLC하여 직접 비교 동정하였다.

Compound 3은 백색 무정형 결정(mp 175-177°)으로 발색양상과 IR spectrum이 compound 2와 유사하였으며 ¹H-NMR spectrum 역시 동일한 양상을 나타내었으나 6.45 ppm에서의 2H분의 singlet signal 대신에 6.74 ppm(1H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz), 6.80 ppm(1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.90 ppm(1H, d, *J* = 1.9 Hz)에서 나타내는 signal은 1,3,4-삼치환 벤젠고리의 수소임을 알 수 있었고 분자량은 290임을 확인하였다. 이상의 spectral data와 ¹³C-NMR spectrum(Table I)을 비교한 결과 (+)-catechin의 문헌치³⁴⁻³⁷⁾와 동일하였으며 표품과 co-TLC하여 동정하였다.

Compound 4는 미황색 분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는 등 flavonoid확인 반응에 양성을 나타내었다. ¹H-NMR spectrum에서는 aromatic field에서 6.17 ppm과 6.39 ppm에 *J* = 2 Hz로 각각 *m*-coupling하고있는 flavonoid A환의 6 및 8位の proton에 의한 doublet signal을 나타내고, 6.87 ppm에 *J* = 8 Hz로 *o*-coupling하고 있는 doublet, 7.53 ppm에 *J* = 2, 8 Hz로 *o* 및 *m*-coupling 하고 있는 doublet, 7.72 ppm에 *J* = 2

Hz로 *m*-coupling하고있는 doublet signal 등 3치환 benzen환에 의한 proton signal이 관찰되어 B환의 3' 및 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 공역 이중결합의 γ -lactone에 의한 signal이 156.9, 103.8 ppm에서 관찰되고, 90~165 ppm 사이에서 14개의 *sp*² carbon signal이 관찰된다. 이상의 결과로부터 compound 4는 quercetin이라 추정하고 표품과 co-TLC 및 spectral data를 문헌치³⁹⁻⁴⁴와 비교하여 동정하였다.

Compound 5는 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는 등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었으며, 산으로 가수분해하여 rhamnose 및 aglycon으로 quercetin(4)을 확인하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 aliphatic field에서 0.89 ppm에 rhamnose의 methyl기에 의한 전형적인 3H분의 doublet signal이 관찰되고, 5.32 ppm에 rhamnose의 anomeric proton signal이 관찰되며, aromatic field에서 6.29 ppm과 6.49 ppm에 *J*=1.8 Hz로 각각 *m*-coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 proton에 의한 doublet signal을 나타내고, 6.96 ppm에 *J*=8.2 Hz로 *o*-coupling하고 있는 doublet, 7.32 ppm에 *J*=1.8 Hz로 *m*-coupling하고 있는 doublet, 7.38 ppm에 *J*=2, 8 Hz로 *o* 및 *m*-coupling하고 있는 double doublet signal을 나타내어 B환의 3' 및 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 21개의 carbon signal이 관찰되었고, aliphatic field에서 17.6 ppm에 rhamnose의 methyl기에 의한 carbon signal을 관찰할 수 있었고 102.5 ppm에 저자장 shift하여 관찰되는 anomeric carbon signal을 확인할 수 있었으며, aromatic field에서 C-5, C-7, C-3' 및 C-4' carbon signal이 저자장 shift하여 관찰되는 것으로 보아 oxygenation되었음을 알 수 있었고 공역이중결합의 γ -lactone에 의한 signal (C-9, 10)이 158.1, 104.8 ppm에서 관찰되고, compound 4(quercetin)와 비교하였을 때 2위 및 4위의 carbon signal이 각각 9.7, 1.7 ppm 저자장 shift되고, 3위의 carbon signal이 1.6 ppm 고자장 shift되는 등 glycosylation shift되는 것으로 보아 당의 결합위치는 3위로 결정하였다(Table

II).⁴⁵⁾ Anomeric center의 배위는 ¹H-NMR spectrum에서 anomeric proton signal(5.32 ppm)의 coupling constant가 *J*=2 Hz로 작은 것으로 보아 α -位로 결정하였다. 이상의 결과로부터 compound 5는 quercetin-3-*O*- α -L-rhamnose (quercitrin)이라 추정하고 표품과 co-TLC 및 spectral data를 문헌치⁵⁰⁻⁵²⁾와 비교하여 동정하였다.

Compound 6은 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는 등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었으며, 산으로 가수분해하여 glucose와 rhamnose 및 aglycon으로 quercetin(4)을 확인하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 aliphatic field에서 0.90 ppm에 rhamnose의 methyl기에 의한 전형적인 3H분의 doublet signal이 관찰되고, 4.30 ppm과 5.20 ppm에 각각 두 개의 anomeric proton signal이 관찰되며, aromatic field에서 6.11 ppm과 6.31 ppm에 *J*=2 Hz로 각각 *m*-coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 proton에 의한 doublet signal이 나타내고, 6.75 ppm에 *J*=8 Hz로 *o*-coupling하고 있는 doublet signal, 7.44 ppm에 *J*=2 Hz로 *m*-coupling하고 있는 doublet signal, 7.41 ppm에 *J*=2, 8 Hz로 *o* 및 *m*-coupling하고 있는 double doublet signal이 관찰되어 flavonoid B환의 3' 및 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 27개의 carbon signal을 관찰할 수 있었는데, aliphatic field에서 18.3 ppm에 rhamnose의 methyl기에 의한 carbon signal이 관찰되고 65~80 ppm 사이에 glucose와 rhamnose의 9개의 carbon signal이 관찰되며 101.4, 101.9 ppm에 저자장 shift하여 관찰되는 rhamnose와 glucose의 anomeric carbon signal이 관찰되고, aromatic field에서 90~165 ppm 사이에 14개의 carbon signal과 178.1 ppm에 γ -lactone환의 carbonyl carbon signal이 관찰되며, compound 4(quercetin)와 비교하였을 때, 2위 및 4위의 carbon signal이 각각 9.9, 1.5 ppm 저자장 shift되고, 3위의 carbon signal이 2.6 ppm 고자장 shift되는 등 glycosylation shift되는 것으로 보아 당의 결합위치는 3위로 결정하였다(Table II).⁴⁵⁾ 이상의 결과로부터 compound 6은 quercetin-3-

O-rutinoside(rutin)라 추정하고 표품과 co-TLC 및 spectral data를 문헌치^{38,41,50}와 비교하여 동정하였다.

Compound 7은 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 홍색을 나타내었으며, 산으로 가수분해하여 glucose와 aglycon으로 quercetin(4)을 확인하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 aliphatic field에서 한 개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며, 5.48 ppm에 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰되고, aromatic field에서 6.30 ppm, 6.54 ppm에 각각 $J=2$ Hz로 m -coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되고, 6.96 ppm에 $J=8$ Hz로 o -coupling하고 있는 doublet signal, 7.64 ppm에 $J=2, 8$ Hz로 o 및 m -coupling하고 있는 double doublet signal, 7.94 ppm에 $J=2$ Hz로 m -coupling하고 있는 doublet signal이 관찰되고, 이들 signal이 B환의 2', 5', 6'위의 proton에 귀속됨에 따라 B환의 3' 및 4'위가 치환되어 있음을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 21개의 carbon signal을 관찰할 수 있었는데, 60~105 ppm 사이에 한 개의 hexose에 기인하는 6개의 carbon signal, 90~170 ppm 사이에서 14개의 sp^2 carbon signal 및 178.5 ppm에 γ -lactone환의 carbonyl carbon signal이 관찰되었다. 당은 ¹³C-NMR spectrum에서 compound 4(quercetin)와 비교하였을 때 2위 및 4위의 carbon signal이 각각 9.9, 1.8 ppm 저자장 shift되고, 3위의 carbon signal이 2.1 ppm 고자장 shift되는 등 glycosylation shift되는 것으로 보아 당의 결합 위치는 3위로 결정하였다(Table II).⁴⁵ 이상의 결과로부터 compound 7은 quercetin-3-O- β -D-glucoside(isoquercitrin)으로 추정하여 표품과 co-TLC 및 문헌치^{38,41,50}와 비교하여 동정하였다.

Compound 8은 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는 등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었고, 산으로 가수분해하여 galactose 및 aglycon으로 quercetin(4)을 확인하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 aliphatic field에서 1개의 hexose에 기인하

는 모두 7H분의 methine 및 methylene proton signal이 관찰되고, 5.38 ppm에 $J=8$ Hz로 β -결합하고 있는 anomeric proton signal이 관찰되며 aromatic field에서 6.26 ppm과 6.49 ppm에 각각 $J=2$ Hz로 m -coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 proton에 의한 doublet signal이 나타나고, 6.89 ppm에 $J=8$ Hz로 o -coupling하고 있는 doublet, 7.63 ppm에 $J=2$ Hz로 m -coupling하고 있는 doublet, 7.69 ppm에 $J=2, 8$ Hz로 o 및 m -coupling하고 있는 double doublet signal 등 3치환 Benzen환에 의한 proton signal이 관찰되어 B환의 3' 및 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 21개의 carbon signal이 관찰되었는데, 60~105 ppm 사이에 한 개의 hexose에 기인하는 6개의 carbon signal이 관찰되고 102.6 ppm으로 저자장 shift되어 나타나는 anomeric carbon signal을 관찰할 수 있었으며, 90~165 ppm 사이에서 14개의 sp^2 carbon signal 및 178.2 ppm에 γ -lactone환의 carbonyl carbon signal을 관찰할 수 있었다. compound 4(quercetin)와 비교하였을 때, 2위 및 4위의 carbon signal이 각각 9.6 및 1.5 ppm 저자장 shift되고, 3위의 carbon signal이 2 ppm 고자장 shift되는 등 glycosylation shift되는 것으로 보아 galactose의 결합 위치는 3위로 결정하였다(Table II).⁴⁵ 이상을 종합하여 compound 8은 quercetin-3-O- β -D-galactoside(hyperoside)라 추정하고 표품과 co-TLC 및 spectral data를 문헌치^{41,42,51}와 비교하여 동정하였다.

결론

음건한 말채나무의 수피를 70% acetone으로 추출하여 얻은粗엑스를 각종 column chromatography를 실시하여 8종의 phenolic compounds를 분리하였다. 이 화합물들의 물리화학적 성질과 기기분석 데이터를 종합하여 gallic acid(1), (+)-gallocatechin(2), (+)-catechin(3), quercetin(4), quercitrin(5), rutin(6), isoquercitrin(7), hyperoside(8)로 동정하였으며 gallic acid(1)와 (+)-gallocatechin(2)이 다량(각각 0.054%, 0.022%) 함유된 성분이었다.

이 화합물중 (+)-galocatechin(2), (+)-catechin(3), quercetin(4), quercitrin(5), rutin(6) 및 hyperoside(8)는 말채나무에서 처음으로 분리된 화합물들이다.

인용문헌

1. 李昌福 (1989) 大韓植物圖鑑, 594. 鄉門社, 서울.
2. 李愚喆 (1996) 原色韓國基準植物圖鑑, 249. 도서출판 아카데미, 서울.
3. 김창민, 신민교, 이경순, 안덕균 (1998) 中藥大辭典, 1718. 도서출판 정담, 서울.
4. 藥品植物學研究會 (1996) 新藥品植物學, 336. 學窓社, 서울.
5. 陸昌洙 (1993) 原色韓國藥用植物圖鑑, 368. 아카데미 서적, 서울.
6. 이동호, 이승호, 정시련, 노재섭, 이경순 (1995) 층층나무 잎의 phenol성 성분(I). 생약학회지 26(4): 327-336.
7. Nakaoki, T. and Morita, N. (1958) Studies on the medical resources XII. Components of the leaves of *Cornus controversa* H., *Ailanthus altissima* S. and *Ricinus communis* L.. *Yakugaku Zasshi* 78: 558-559.
8. Takaishi, K. (1971) The contents of coumarin analogues in red leaves of higher plants. *Phytochemistry* 10: 719-722.
9. 宋柱澤, 鄭炫培, 秦熙成 (1983) 韓國資源植物, 758. 美都文化社, 서울.
10. Kurihara, T. and Kikuchi, M. (1972) Studies on the constituents of the flowers. IX. On the components of the flower of *Cornus controversa*. *Yakugaku Zasshi* 98: 969-972.
11. Nishino, C., Kobayashi, K. and Fukushima, M., (1988) Halleridone, A cytotoxic constituent from *Cornus controversa*. *J. Nat. Prod.* 51(6): 1281-1282.
12. Hatano, T., Ogawa, N., Kira, R., Yasuhara, T. and Okuda, T. (1989) Tannins of Cornaceous plants. I. Cornusiins A, B and C, dimeric, monomeric and trimeric hydrolyzable tannins from *Cornus officinalis* and orientation of valoneoyl group in related tannins. *Chem. Pharm. Bull.* 37(8): 2083-2090.
13. Okuda, T., Hatano, T., Ogawa, N., Kira, R. and Matsuda, M. (1984) Cornusiin A, a dimeric ellagitannin forming four tautomers and accompanying new tannins in *Cornus officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* 32(11): 4662-4665.
14. Hatano, T., Yasuhara, T. and Okuda, T. (1989) Tannins of Cornaceous plants. II. Cornusiins D, E and F, new dimeric and trimeric hydrolyzable tannins from *Cornus officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* 37(10): 2665-2669.
15. Hatano, T., Yasuhara, T., Abe, R. and Okuda, T. (1990) A galloylated monoterpene glucoside and A dimeric hydrolysable tannin from *Cornus officinalis*. *Phytochemistry* 29(9): 2975-2978.
16. Endo, T. and Taguchi, H. (1973) Study on the constituents of *Cornus officinalis* SIEB. et Zucc.. *Yakugaku Zasshi* 93(1): 30-32.
17. Lee, S. H., Tanaka, T., Nonaka, G. I. and Nishioka, I. (1989) Sedoheptulose digallate from *Cornus officinalis*. *Phytochemistry* 28(12): 3469-3472.
18. 柳庚秀, 陸昌洙 (1971) 산딸나무 *Cornus kousa* BUERGERI 잎의 성분, 생약학회지 2(1): 41-42.
19. 鄭時鍊, 全瓊姬, 朴昭映, 章順子 (1993) 산수유 종자의 독성과 렉틴 성분. 생약학회지 24(2): 177-182.
20. Du, C. T., Wang, P. L. and Francis, F. J. (1974) Anthocyanins of Cornaceae, *Cornus canadensis*. *Phytochemistry* 13: 2002.
21. Bhakumi, R. S., Shukla, Y. N. and Thakur, R. S. (1985) Constituents of *Cornus capitata*. *J. Nat. Prod.* 49(4): 714.
22. Idem (1987) Triterpenoids from *Cornus capitata*. *Phytochemistry* 26(9): 2607-2610.
23. Nishioka, I. (1983) Chemistry and biological activities of tannins. *Yakugaku Zasshi* 103: 125.
24. Shibutani, S., Nagasawa, T., Oura, H., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1981) Effects of extracts from Paeoniae radix on nitrogen concentration in rat serum. *Chem. Pharm. Bull.* 29: 874-878.
25. Kagegawa, H., Matsumoto, H., Endo, K., Sato, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1985) Inhibitory effects of tannins on hyaluronidase activation and on the degradation from rat mesentery mast cells. *Chem. Pharm. Bull.* 33: 5079-5082.
26. Inoguchi, J., Okabe, H., Yamaguchi, T., Nagamatsu, A., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1986) Antihypertensive substance in seeds of *Areca catechu* L.. *Life Science* 38: 1375-1382.
27. Uchida, S., Ikari, N., Ohta, H., Niwa, M., No-

- naka, G. Nishioka, I. and Ozaki, M. (1987) Inhibitory effects of condensed tannins on angiotension converting enzyme. *Japan J. Pharmacol.* 43: 242-246.
28. Inoguchi, J. I., Okabe, H., Yamaguchi, T., Nagamatsu, A., Nonaka, G. and Nishinoka, I. (1985) Inhibitors of angiotensin converting enzyme in crude drugs II. *Chem. Pharm. Bull.* 33: 264-269.
29. Shirahata, S., Murakami, H., Nishiyama, K., Sugata, I., Shinoha, K., Nonaka, G., Nishioka, I. and Omura, H. (1985) DNA breakage by hydrolyzable tannins in the presence of cupric ion. *Agric. Biol. Chem.* 49: 1033-1040.
30. Kaiuchi, N., Hattori, M. and Namba, T. (1985) Inhibitory effects of tannins on reverse transcriptase from RNA tumor virus. *J. Nat. Prod.* 48: 614-621.
31. Okuda, T., Yoshida, Y. and Hatano, T. (1989) Ellagitannins as active constituents of medicinal plants. *Planta Medica* 55: 117-122.
32. Griffith, J. Q. Jr., Krewson, C. F. and Naghski, J. (1963) Rutin and related flavonoids. 169. Mack Publishing Co., Easton.
33. 박용양, 이상철, 안병태, 이승호, 노재섭, 이경순 (1993) 깨풀의 phenolic 화합물에 관한 화학적 연구 (I). *생약학회지* 24(1): 20-25.
34. Porter, L. J., Newman, R. H., Foo, L. Y. and Wong, H. (1982) Polymeric proanthocyanidins. *J. Chem. Soc.* 1217.
35. 오갑진, 최윤석, 최일식, 박시경, 이규홍, 정순간, 조의환 (1992) 노루오줌 근경의 진통성분. *약학회지* 36(7): 474-480.
36. Young, H. S., Park, J. C. and Choi, J. S. (1987) Isolation of (+)-catechin from the roots of *Rosa rugosa*. *Kor. J. Pharmacogn.* 18(3): 177-179.
37. Son, B. W., Park, J. H. and Zee, O. P. (1989) Catechin glycoside from *Ulmus davidiana*. *Arch. Pharm. Res.* 12(3): 219-222.
38. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic identification of the flavonoids. 46. Springer, New York.
39. Kang, S. S. (1981) Flavonoids from the leaves of *Polygonum sachalinense* Fr. Schm. (I). *Kor. J. Pharmacogn.* 12(4): 208-210.
40. Ternai, B. and Markham, K. R. (1976) Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I. *Tetrahedron* 32: 565-569.
41. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of flavonoids, 154. 336-337. 341-342. Elsevier Science Publishing Company Inc., New York.
42. Wagner, H. und Chari, V. M. (1976) ¹³C-NMR spektren natirlich vorkommender flavonoide. *Tetrahedron Letters* 21: 1799-1802.
43. 강삼식, 신국현, 정순간, 조의환 (1988) 음양곽의 flavonoid성분에 관한 연구. *생약학회지* 19(1): 93-96.
44. 한성순 (1979) *Indigofera kirillowii* Max. ex Pali-bin의 flavonoid성분에 관한 연구. *충북대학교 논문집* 23: 347.
45. Markham, K. R. (1982) Techniques of flavonoid identification. 38. Academic Press.
46. Markham, K. R. and Ternai, B. (1976) ¹³C-NMR of flavonoids-II, Flavonoids other than flavone and flavonol aglycones. *Tetrahedron* 32: 2607-2612.
47. Markham, K. R. and Ternai, B., Stanley, R., Geiger, H. and Mabry, T. J. (1978) Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III, naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 34: 1389-1397.
48. Kosuge, T., Ishida, H. and Satoh, T. (1985) Studies on antihemorrhagic substances in herbs classified as hemostatics in chinese medicine V. On antihemorrhagic principle in *Biota orientalis* (L.) ENDL.. *Chem. Pharm. Bull.* 33: 206.
49. Miyazaki, K., Ishizawa, S., Nagumo, S., Inoue, T. and Nagai, M. (1991) Studies on the constituents of Aceraceae plants. IX. Constituents of *Acer cissifolium*. *Shoyakugaku Zasshi* 45(4): 333-335.
50. Harbone, J. B. and Mabry, T. J. (1982) The flavonoids. Advances in research, 240. Chapman and Hall Ltd., London, New York.
51. Kartig, T., Gruber, A. und Stachet (1985) Zur kenntnis des flavonoidmusters von *Asparagus officinalis*. *Planta Medica* 51: 288.
52. 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유용걸 (1992) *Euphorbia ebracteolata*에 관한 생약학적 연구. *생약학회지* 23(1): 126-131.

(1998년 7월 10일 접수)