

층층나무 수피의 성분

장현민, 황방연, 김민수, 이동호, 강신정, 노재섭, 이경순*

충북대학교 약학대학

Chemical Components from the Stem Bark of *Cornus controversa* H_{EMSL}.

Hyun Min Jang, Bang Yeon Hwang, Min Soo Kim, Dong Ho Lee,
Shin Jung Kang, Jai Seup Ro, Kyong Soon Lee*

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

Abstract - *Cornus controversa* H_{EMSL}. (Cornaceae) is distributed widely in Korea and has been used for the treatment of diarrhea and a tonic medicine. Six compounds were isolated from the MeOH extract of the dried stem bark of *Cornus controversa*. Their structures were identified as gallic acid(1), scopoletin(2), arjunglucoside II(3), isoquercitrin(4), quercitrin(5) and rutin(6) by comparisons of the physicochemical and spectroscopic evidences. Among these compounds, scopoletin and arjunglucoside II were the first time isolation from this plant.

Key words - *Cornus controversa*: Cornaceae: gallic acid: scopoletin: arjunglucoside II: isoquercitrin: quercitrin: rutin.

국내에 자생하는 층층나무과(Cornaceae)의 *Cornus*속 식물은 층층나무 *Cornus controversa*를 비롯하여 총 7종이 전국에 분포하고 있으나 형태학적 유사성이 많아 분류상으로 속의 구별에 대한 검색이 요구된다. 층층나무는 낙엽활엽 교목으로 높이가 20 m에 달하고 전국에 자생하며, 일본, 만주, 사할린, 중국, 대만, 인도차이나, 히말라야에 분포한다.¹⁾ 중국에서는 층층나무를 燈臺樹라하여 과실을止咳, 가지를 祛風, 活絡 등에 사용되어져 왔으며,²⁾ 우리나라에서도 예로부터 자양, 강장, 수렴 등의 목적으로 사용되어져 왔다.

현재까지 알려진 층층나무의 성분에 관한 연구로는 앞에서 이 등³⁾이 gallic acid, 1-*O*-galloyl- β -D-glucose, 1,6-di-*O*-galloyl- β -D-glucose, 1,2,3-tri-*O*-galloyl- β -D-glucose, 1,2,6-tri-*O*-

galloyl- β -D-glucose, 3,4,6-tri-*O*-galloyl- β -D-glucose, eugeniin, gemin D, quercetin, quercitrin, hyperoside, rutin을, Nakaoki 등⁴⁾이 isoquercitrin을, Takaishi 등⁵⁾이 *O*-coumaric acid를 분리보고하였고, 꽃에서는 Kurihara 등⁶⁾이 cornusol, triterpenoids, flavonoids(quercetin) 등을, Nishino 등⁷⁾이 halleridone을 분리하여 보고하였다.

따라서 층층나무는 국내 자원이 풍부하고 각종 생리활성이 보고되고 있으나, 그 앞에서 phenol성 화합물에 대한 성분연구가 다수 보고되었을 뿐, 기타 성분에 관한 연구는 보고된 바 없음에 착안하여 본 식물의 수피에 대한 성분 연구를 통하여 국산 천연약품 자원개발에 기초자료를 제공하고자 본 연구에 착수하여 6종의 화합물을 분리하여 그 구조를 규명하였기에 보고하고자 한다.

*교신저자: Fax 0431-68-2732

재료 및 방법

실험재료 - 1995년 6월 충북 괴산군 군자산에서 층층나무 *Cornus controversa* H_{EMSL}의 수피를 채집하여 정확히 감정 후 음건하고 세절하여 사용하였으며, 확장표본(NPE95009)은 충북대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - 용점은 Electrothermal 9100 (Electrothermal Engineering Ltd.)을 사용하였으며 보정하지 않았다. IR은 Perkin-Elmer spectrophotometer(Model LE599, U.K.)를, UV는 Jasco V500 UV/VIS spectrophotometer를 MS는 Hewlett-Packard MS Engine-5989 A를 사용하였다. ¹H-NMR(300 MHz) 및 ¹³C-NMR(75 MHz)은 Varian Unity 300 spectrometer를 사용하였으며, chemical shift는 TMS를 내부표준물질로 하는 δ 치(ppm)로 나타내었다. 결합정수는 Hz로 표시하였다. Column chromatography용 담체는 Sephadex LH-20(20~100 μ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), MCI-gel CHP 20P(75~150 μ , Mitsubishi Chemical Industries Co.), Toyopearl HW 40F(30~60 μ , Tosoh Co., Ltd.)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 층층나무의 수피 5 kg을 세절하여 MeOH로 실온에서 3회 반복추출하고 추출액은 감압 농축하여 MeOH extract 880 g을 얻었다. 이 MeOH extract를 물에 현탁시킨 후 ethyl acetate(EtOAc)로 분획하였다. 이 EtOAc층을 농축하여 H₂O-MeOH-Acetone의 gradient를 이동상으로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 총 5개의 fraction으로 분획하였다. Fr. 1으로부터 H₂O-MeOH gradient를 이동상으로 하여 MCI-gel CHP 20P column chromatography를 실시하여 compound 1(1.2 g)을 얻었다. Fr. 2부터는 H₂O-MeOH gradient를 이동상으로 하여 MCI-gel CHP 20P column chromatography를 실시하여 compound 2(20 mg), compound 3(20 mg)을 얻었다. 계속하여 Fr. 4에서는 H₂O-MeOH gradient를 이동상으로

하여 MCI-gel CHP 20P 및 Toyopearl HW-40F column chromatography를 반복 실시하여 compound 4(240 mg), compound 5(150 mg), compound 6(1.2 g)을 분리하였다.

Compound 1 - Mp 270~272°의 무색침상결정(H₂O), FeCl₃ test에 청람색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1,650(COO), EI-MS 170[M]⁺, 153, 125, 79, 51, ¹H-NMR(300 MHz, acetone-*d*₆+D₂O) δ : 7.12(2H, s, galloyl-H), ¹³C-NMR(75 MHz, acetone-*d*₆+D₂O) δ : 109.5(C-2,6), 121.5(C-1), 138.2(C-4), 145.5(C-3,5), 167.3(C=O).

Compound 2 - Mp 204~205°의 흰색침상결정(CH₂Cl₂). UV λ_{\max} (MeOH): 230, 254, 260, 298, 346 nm, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3340(-OH), 1705(α,β -unsaturated ketone), 1610, 1572, 1510(aromatic ring), EI-MS: *m/z* 192[M]⁺, 177[M⁺-CH₃], 164[M⁺-CO], 149[M⁺-CO, -CH₃], ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.80(3H, s, -OCH₃), 6.19(H, d, *J*=9.6 Hz, H-3), 6.76(1H, s, H-8), 7.20(1H, s, H-5), 7.89(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-4), ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 56.4(-OCH₃), 166.3(C-2), 113.4(C-3), 107.5(C-5), 143.3(C-6), 149.2(C-7), 103.5(C-8), 149.2(C-9), 113.4(C-10).

Compound 3 - Mp 285~288°의 백색분말(MeOH), Liebermann Burchard반응에 양성, positive-ion FAB-MS: 673.14[M+Na]⁺, EI-MS: *m/z* 488 [M+glc]⁺, 470, 452, 248(base peak), 203, 133, ¹H-NMR(300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.85, 0.86, 1.06, 1.09, 1.14, 1.15(each 3H, s, CH₃), 3.17(1H,

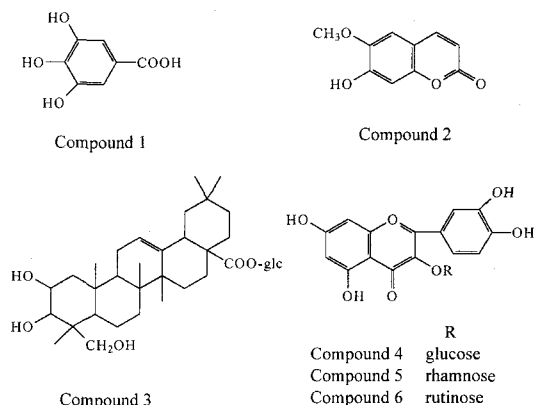


Fig. 1. Chemical structures of isolated compounds.

dd, $J=13.5, 3.2$ Hz, H-18), 3.70, 4.25(each 1H, d, $J=10.4$ Hz, H-23), 4.01(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 4.20(1H, m, H-2), 5.41(1H, t, $J=3.2$ Hz, H-12), 6.31(1H, d, $J=7.9$ Hz, anomeric H), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 47.0(C-1), 68.9(C-2), 78.3(C-3), 43.6(C-4), 48.0(C-5), 18.6(C-6), 32.6(C-7), 40.1(C-8), 48.2(C-9), 38.4(C-10), 23.4(C-11), 123.2(C-12), 144.2(C-13), 42.2(C-14), 28.3(C-15), 24.0(C-16), 47.8(C-17), 41.7(C-18), 46.2(C-19), 30.7(C-20), 34.0(C-21), 32.8(C-22), 66.6(C-23), 14.3(C-24), 17.5(C-25), 17.6(C-26), 26.1(C-27), 176.4(C-28), 33.1(C-29), 23.7(C-30), 95.8(C-1'), 74.2(C-2'), 79.3(C-3'), 71.2(C-4'), 78.9(C-5'), 62.3(C-6').

Compound 4 - Mp 255-257°의 황색분말(H_2O), FeCl_3 test에 오록색, Mg-HCl test에 자홍색, UV λ_{max} (MeOH): 257, 268(sh), 300(sh), 362 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3385(-OH), 1658(α, β -unsaturated ketone), 1260, 1176, 1075, 1035, 810, EI-MS: 302[M-glc] $^+$, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 5.43(1H, d, $J=7.4$ Hz, anomeric H), 6.18(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.38(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.84(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 7.56(1H, dd, $J=2.1, 8.2$ Hz, H-6'), 7.59(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.4(C-2), 133.3(C-3), 177.5(C-4), 161.3(C-5), 98.7(C-6), 164.1(C-7), 93.5(C-8), 156.2(C-9), 104.0(C-10), 121.2(C-1'), 115.2(C-2'), 144.8(C-3'), 148.5(C-4'), 116.2(C-5'), 121.6(C-6'), 100.9(C-1''), 74.1(C-2''), 76.5(C-3''), 70.0(C-4''), 77.6(C-5''), 61.0(C-6'').

Compound 5 - Mp 180-182°의 황색분말(H_2O), FeCl_3 test에 오록색, Mg-HCl test에 자홍색, UV λ_{max} (MeOH): 256, 350 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3228(OH), 1655(C=O), 1605, 1504(C=C), EI-MS: m/z 302[M-rha] $^+$, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 0.81(3H, d, $J=6$ Hz, rha- CH_3), 5.25(1H, d, $J=2$ Hz, rha-1), 6.19(1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.38(1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 6.86(1H, d, $J=8$ Hz, H-5'), 7.22(1H, d, $J=2$ Hz, H-2'), 7.28(1H, dd, $J=2, 8$ Hz, H-6'), $^{13}\text{C-NMR}$ (75

MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 157.4(C-2), 134.3(C-3), 177.8(C-4), 161.4(C-5), 98.8(C-6), 164.5(C-7), 93.8(C-8), 156.5(C-9), 104.1(C-10), 120.8(C-1'), 115.6(C-2'), 145.4(C-3'), 148.6(C-4'), 115.7(C-5'), 121.0(C-6'), 101.9(C-1''), 70.1(C-2''), 70.4(C-3''), 71.3(C-4''), 70.7(C-5''), 17.6(C-6'').

Compound 6 - Mp 186-188°의 황색분말(H_2O), FeCl_3 test에 오록색, Mg-HCl test에 자홍색, UV λ_{max} (MeOH): 259, 359 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3,300(OH), 1,650(C=O), EI-MS: m/z 302[M-rutinose] $^+$, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 1.10(3H, d, $J=4$ Hz, rha- CH_3), 4.56(1H, d, $J=2$ Hz, rha-1), 5.12(1H, d, $J=8$ Hz, glc-1), 6.28(1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.52(1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 6.96(1H, d, $J=8$ Hz, H-5'), 7.63(1H, dd, $J=2, 8$ Hz, H-6'), 7.73(1H, d, $J=2$ Hz, H-2'), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 157.0(C-2), 133.5(C-3), 177.6(C-4), 161.4(C-5), 99.0(C-6), 164.3(C-7), 93.5(C-8), 156.7(C-9), 104.2(C-10), 121.9(C-1'), 115.5(C-2'), 144.9(C-3'), 148.6(C-4'), 116.5(C-5'), 121.4(C-6'), 101.4(C-1''), 76.1(C-2''), 76.7(C-3''), 70.9(C-4''), 74.4(C-5''), 67.3(C-6''), 100.9(C-1'''), 70.3(C-2'''), 70.6(C-3'''), 72.2(C-4'''), 68.5(C-5'''), 17.9(C-6''').

Compound 4, 5, 6의 산기수분해 - 각각의 시료 30 mg을 5% H_2SO_4 용액에 녹여 90°C에서 5시간 환류냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO_3 로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 EtOAc로 분획하였다. compound 4, 5, 6 모두 EtOAc분획에서 생성된 quercetin을 표준과 함께 co-TLC하여 확인하고, 물 분획에서는 compound 4는 D-glucose를, compound 5는 rhamnose를, compound 6은 D-glucose와 L-rhamnose를 표준과 함께 co-TLC하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Compound 1은 무색침상 결정으로서, 각종 이화학적 성상과 spectral data를 문헌치³⁾ 및 표준과 비교하여 gallic acid로 동정하였다.

Compound 2는 흰색침상결정으로서, mp 204~205°C를 나타내었으며, UV 230, 254, 260, 298,

346 nm에서 흡수극대를 나타내었다. IR spectrum에서는 3340에서 hydroxy기 및 1705에서 α, β -unsaturated ketone기를 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서는 δ 3.80에서 저자장 shift되어 나타나는 $-\text{OCH}_3$ 와 aromatic field에서는 δ 6.19, 7.89에서 $J=9.6$ 로 *ortho*-coupling하고 있는 각각 1H분의 doublet signal을 관찰할 수 있었고, 6.76, 7.20에서 각각 1H분의 singlet signal을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 총 10개의 carbon signal을 관찰할 수 있었고, δ 56.4에서 $-\text{OCH}_3$ 에서 기인하는 signal을 관찰할 수 있었다. 또한 DEPT spectrum에서는 1개의 methyl, 4개의 methine 및 5개의 4급 carbon을 확인할 수 있었다. MS spectrum에서는 m/z 192에서 molecular ion peak를 나타내었다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상을 검토하여 compound 2는 coumarin계 열의 scopoletin으로 추정하고, 표준품과 비교하여 scopoletin으로 동정하였다.

Compound 3은 백색분말로서 Liebermann burchard 반응에 양성을 나타내었으므로 terpenoid 화합물로 추정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 0.85, 0.86, 1.06, 1.09, 1.14, 1.15에서 6개의 methyl proton signal 및 δ 5.41에서 12번의 olefinic proton에 귀속되는 proton signal을 관찰할 수 있었고, δ 6.31(1H, d, $J=7.9$ Hz)에서 저자장 shift된 glucose의 anomeric proton signal이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 총 36개의 carbon signal을 관찰할 수 있었으며, DEPT spectrum에서 δ 14.3, 17.5, 17.6, 23.7, 26.1, 33.1에서 6개의 methyl, δ 123.2에서 olefinic, δ 176.4에서 carboxyl 및 δ 95.8에서 glucose의 anomeric carbon signal을 확인할 수 있었다. 또한, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 δ 68.9(C-2), 78.3(C-3)의 hydroxyl shift¹⁰와 $^1\text{H-NMR}$ 에서 δ 4.20(m) 및 4.01(d, $J=9.6$ Hz)에서 각각 2번, 3번의 proton signal이 관찰되었으며, coupling constant가 큰 것으로 보아 hydroxyl기는 2α , 3β configuration을 하고 있음을 알 수 있었다. 또한 positive-ion FAB-MS spectrum에서는 m/z 673.14에서 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ion peak를 나타내어 분자량이 650임을 확인할 수 있었고, EI-MS spectrum에서는 m/z 488에서 glucose 1분자가 떨어진 fragmenta-

tion ion peak를 확인할 수 있었다. 이상의 각종 spectral data를 검토한 결과, compound 3은 β -D-glucopyranosyl- $2\alpha, 3\beta, 23$ -trihydroxyolean-12-en-28-oate(β -D-glucopyranosyl arjunolate)인 arjunglucoside II로 동정하였다.⁸⁻¹⁰⁾

Compound 4는 황색분말로서 FeCl_3 반응에 옅록색, Mg-HCl 반응에 양성을 나타내었으며, UV 스펙트럼의 257, 362에서 흡수극대가 나타나고, IR 스펙트럼에서 3385 cm^{-1} 의 broad한 흡수로 $-\text{OH}$ 기, 1658 cm^{-1} 의 강한 흡수는 $\text{C}=\text{O}$ 기의 관능기가 추정되어 flavonol 유도체로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 aromatic field에서 6.18(1H, d, $J=1.8$ Hz), 6.38(1H, d, $J=1.8$ Hz)에서 flavonoid A환의 6과 8 위치의 전형적인 *m*-coupling이 관찰되며, 6.84(1H, d, $J=8.2$ Hz), 7.56(1H, dd, $J=2.1, 8.2$ Hz), 7.59(1H, d, $J=2.1$ Hz)에서 관찰되는 aromatic proton signal이 각각 B환의 5', 6', 2' 위의 proton에 귀속됨에 따라 B환의 3', 4' 위가 치환되어 있음을 추정할 수 있었으므로, genin은 quercetin으로 추정할 수 있었다. aliphatic field에서는 1개의 hexose에서 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며, δ 5.43(1H, d, $J=7.4$ Hz)에서 저자장 shift된 anomeric proton signal이 관찰되어 당이 결합되어 있음을 추정할 수 있었다. 또한, anomeric center의 배위는 5.43 ppm에서 나타나는 anomeric proton의 coupling constant가 7.4 Hz로 큰 것으로 보아 β 위치임을 알 수 있었다. 또한, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 21개의 carbon signal을 관찰할 수 있었으며, 2위 및 4위의 C signal이 각각 저자장 shift되고, 3위의 C signal이 고자장 shift되는 등 glycosylation shift¹¹⁾되어 나타나는 것으로 보아 당의 결합위치는 3위로 확정할 수 있었다. 또한, EI-MS 스펙트럼에서는 m/z 302에서 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$ 의 ion peak를 나타내어서 quercetin에 당이 결합한 화합물로 추정할 수 있었고, 이를 산기수분해하고, co-TLC하여 glucose의 존재를 확인하였다. 이상의 스펙트럼 data 및 분해반응, 물리화학적 성상등을 종합하여 본 화합물은 quercetin의 3위에 glucose가 β 결합하고 있는 quercetin-3-O- β -D-glucoside(isoquercitrin)¹²⁾로 동정하였다.

Compound 5는 황색분말로서 FeCl_3 반응에 오

록색, Mg-HCl 반응에 양성을 나타내었으며, UV 스펙트럼의 256, 350에서 흡수극대가 나타나고, IR 스펙트럼에서 3228 cm^{-1} 의 broad한 흡수로 -OH기, 1655 cm^{-1} 의 강한 흡수는 C=O기의 관능기로 추정되었다. $^1\text{H-NMR}$ 및 UV spectrum은 compound 4의 경우와 유사한 pattern을 나타내었으나, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 0.81 ppm에서 전형적인 rhamnose의 methyl기에 의한 3H분의 $J=6\text{ Hz}$ 로 doublet signal이 관찰되었고, aromatic field에서 6.19(1H, d, $J=2\text{ Hz}$), 6.38(1H, d, $J=2\text{ Hz}$)에서 flavonoid A환의 6과 8위치의 전형적인 *m*-coupling이 관찰되며, 6.86(1H, d, $J=8\text{ Hz}$), 7.22(1H, d, $J=2\text{ Hz}$), 7.28(1H, dd, $J=2, 8\text{ Hz}$)에서 관찰되는 aromatic proton signal이 관찰되어 B환의 2', 5', 6' 위의 proton이 관찰되므로 3', 4'는 치환되어 있음을 추정할 수 있었고, aliphatic field에서는 1개의 hexose에서 기인하는 methine 및 methylene proton signal과 $\delta\ 5.25$ (1H, d, $J=2\text{ Hz}$)으로 저자장 shift된 anomeric proton signal이 관찰되어 당이 결합되어 있음을 추정할 수 있었다. 또한, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 21개의 carbon signal을 관찰할 수 있었으며, 2위 및 4위의 C signal이 각각 저자장 shift되고, 3위의 C signal이 고자장 shift되는 등 glycosylation shift되어 나타나는 것으로 보아 당의 결합위치는 3위로 확정할 수 있었다. 따라서, 이를 산가수분해하여 표품과 co-TLC한 결과, rhamnose 및 quercetin으로 확인되었다. 결합된 rhamnose의 결합배위는 5.43 ppm에서 나타나는 anomeric proton의 coupling constant가 2 Hz로 작은 것으로 보아 α 위치임을 알 수 있었다. 이상의 스펙트럼 data 및 분해반응, 물리화학적 성상등을 종합하여 본 화합물은 quercetin-3-O- α -L-rhamnoside(quercitrin)¹³⁾로 동정하였다.

Compound 6은 황색분말로서 FeCl_3 반응에 오록색, Mg-HCl 반응에 양성을 나타내었고, UV 스펙트럼의 259, 359에서 흡수극대가 나타나고, IR 스펙트럼에서 3300 cm^{-1} 의 broad한 흡수로 -OH기, 1650 cm^{-1} 의 강한 흡수는 C=O기의 관능기가 추정되었다. $^1\text{H-NMR}$ 및 UV spectrum은 compound 4의 경우와 유사한 pattern을 나타내었으나, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 1.10 ppm에서 전형적인 rham-

nose의 methyl기에 의한 3H분의 $J=4\text{ Hz}$ 로 doublet signal이 관찰되었고, aromatic field에서 6.28(1H, d, $J=2\text{ Hz}$), 6.52(1H, d, $J=2\text{ Hz}$)에서 flavonoid A환의 6과 8위치의 전형적인 *m*-coupling이 관찰되며, 6.96(1H, d, $J=8\text{ Hz}$), 7.63(1H, d, $J=2\text{ Hz}$), 7.73(1H, dd, $J=2, 8\text{ Hz}$)에서 B환의 2', 5', 6' 위치의 proton이 관찰되므로 3', 4'는 치환되어 있음을 추정할 수 있었고, aliphatic field에서는 2개의 hexose에서 기인하는 methine 및 methylene proton signal과 $\delta\ 4.56$ (1H, d, $J=2\text{ Hz}$) 및 5.12(1H, d, $J=8\text{ Hz}$)로 각각 rhamnose 및 glucose의 저자장 shift된 anomeric proton signal이 관찰되어 2개의 당이 결합되어 있음을 추정할 수 있었다. 또한, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 27개의 carbon signal을 검토한 결과 glucose와 rhamnose임을 알 수 있었으며, glucose 6번의 signal($\delta\ 62.5$)이 $\delta\ 67.3$ 으로 shift하는 것으로 보아 glucose 6번 위치에 rhamnose 1번이 결합한 것으로 추정되었다. 따라서, 이를 산가수분해하여 표품과 co-TLC한 결과, glucose, rhamnose 및 quercetin이 생성되었다. 이상의 스펙트럼 data 및 분해반응, 물리화학적 성상 등을 종합하여 본 화합물은 quercetin-3-O-rutinoside(rutin)¹⁴⁾으로 동정하였다.

결 론

충청나무의 수피를 MeOH로 추출하여 얻은 엑스를 EtOAc로 용매분획하고 각종 column chromatography를 반복 실시하여, 6종의 화합물을 분리하였다. 이들 화합물에 대한 각종 물리화학적 성상, 분해반응, 표품과 비교시험, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT, MS 등의 spectral data를 검토한 결과 gallic acid, scopoletin, arjunglucoside II, isoquercitrin, quercitrin 및 rutin으로 동정하였다. 이 중 scopoletin, arjunglucoside II는 충청나무에서는 처음으로 분리된 성분이었다.

사 사

본 연구는 충북대학교 학술진흥재단 연구비에 의해 이루어 졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

인용문헌

1. 이우철(1996) 원색한국기준식물도감, 248. 도서출판 아카데미, 서울.
2. 中國本草圖錄編輯委員會(1989) 中國本草圖錄 卷四, 144. 臺灣常務印書館, 中華民國.
3. Lee, D. H., Lee, S. H., Chung, S. R., Ro, J. S. and Lee, K. S. (1995) Phenolic components from the leaves of *Cornus controversa* H.. *Kor. J. Pharmacogn.* 26(4): 327-336.
4. Nakaoki, T. and Morita, N. (1958) Studies on the medicinal resources. XII. Components of the leaves of *Cornus controversa* H., *Ailanthus altissima* S. and *Ricinus communis* L.. *Yakugaku Zasshi* 78: 558-559.
5. Takaishi, K. (1971) The contents of coumarin analogues in red leaves of higher plants. *Phytochemistry* 10: 719-722.
6. Kurihara, T. and Kikuchi, M. (1972) Studies on the constituents of flowers. IX. On the components of the flower of *Cornus controversa* H_{EMSL.} *Yakugaku Zasshi* 98: 969-972.
7. Nishino, C., Kobayashi, K. and Fukushima, M. (1988) Halleridone, a cytotoxic constituent from *Cornus controversa*. *J. Nat. Prod.* 51: 1281-1282.
8. Jayasinghe, L., Wannigama, G. P. and Macleod, J. K. (1993) Triterpenoids from *Anamirta cocculus*. *Phytochemistry* 34(4): 1111-1116.
9. Honda, T., Murae, T., Tsuyuki, T., Takahashi T. and Sawai, M. (1976) Arjungenin, arjunglucoside I, and arjunglucoside II. a new triterpene and new triterpene glucosides from *Terminalia arjuna*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (11): 3213-3218.
10. Takemoto, T., Arihara, S., Yoshikawa, K., Kusumoto, K., Yano, I. and Hayashi, T. (1984) Studies on the constituents of Cucurbitaceae plants. VI. On the saponin constituents of *Luffa cylindrica* (L). *Yakugaku Zasshi* 104(3): 246-255.
11. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR spectrum of flavonoids. 154, 293, 336-337, 341-342. Elsevier.
12. Harbone, J. B. and Mabry, T. J. (1982) The flavonoids. Advances in research. 240. Chapman and Hall, New York.
13. Jung, K. Y., Son, K. H. and Do, J. C. (1992) Flavonol glycosides from the leaves of *Kalopanax pictum*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23(4): 280-282.
14. Markham, K. R. (1982) Techniques of flavonoid identification. 38. Academic Press, London.

(1998년 7월 4일 접수)