

산딸나무 *Cornus kousa* BUERGERI 잎의 성분

柳 庚 秀 · 陸 昌 洙

경희대학교 약학대학

On the Constituents of Leaves of *Cornus kousa* BUERGERI

Kyung Soo RYU, Chang Soo YOOK

College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul, Korea

Pale yellow microneedles(m.p. 228~230°) and colorless microneedles(m.p. 235~237°) were respectively obtained from the leaves of *Cornus kousa* BUERGERI. These two substances were as iso-quercitrin and gallic acid by paper partition and thin-layer chromatographies and physico-chemical tests.

산딸나무 *Cornus kousa* BUERGERI(=*Dendrothamia japonica* (SIEBOLD et ZUCCARINI) HUTCHISON f. *typica* NAKAI=*Cynoxylon japonica* NAKAI)는 들매나무, 박달나무 등의 이름으로 우리나라 중, 남부의 산야에 자생하는 낙엽교목의 하나이다. 잎은 넓은 난형~넓은 타원형이며 6월에 흰 꽃이 피고 漿質 球形의 열매가 10월에 붉게 익으며 식용된다¹⁾.

본 *Cornus* 속 식물은 산수유나무 *Cornus officinalis* SIEBOLD et ZUCCARINI를 비롯하여 굳은 산딸나무 *C. japonica* f. *exsucus* NAKAI, 준딸나무 *C. japonica* NAKAI var. *typica* NAKAI f. *minor* NAKAI, 소리딸나무 *C. japonica* NAKAI var. *virides* NAKAI, 폴산딸나무 *C. canadensis* LINNE 등 9종이 전국에 분포되어 있으며 서로 형태학적 유사성이 많아 분류상으로 속의 구별에 대한 결색이 요하며 따라서 그 속명도 각 식물에 따라 *Cornus*, *Chamaepericlymenum*, *Dendrothamia*, *Cynoxylon*, 또는 *Macrocarpium* 등으로 나뉘기도 하고 학자에 따라서는 1~5속으로 분리 또는 통합되기도 한다²⁾.

본속 식물의 성분연구에 관하여는 산수유나무의 열매 山茱萸에서 1931년 NAKAOKI³⁾가 gallic acid, malic acid, tartaric acid 등의 유기산을 분리하였고 1958년 MORITA 등이⁴⁾ *Cornus controversa* HEMSLEIGH에서 iso-quercitrin을 분리한바 있으며, 저자등은⁵⁾ 1963년 산수유나무 *C. officinalis* SIEBOLD et ZUCCARINI, 말채나무

C. coreana WANGERI 등의 잎에서 rutin, iso-quercitrin 등의 flavonoid 배당체와 산성물질이 함유되어 있음을 이미 보고한바 있다.

국산 *Cornus* 속식물의 상호간의 성분유연관계를 chemical-taxonomy로 구명코자 산딸나무 잎을 실험부에서와 같이 처리하여 용점 228~230°의 엷은 황색 미세결정 물질 I과 용점 235~237°의 흰색 침상결정물질 II를 각각 분리하였다. 이 두 물질의 이화학적성상, 표준과의 혼용시험, 여지분배크로마토그램, 박층크로마토그램 등에 의하여 물질 I은 iso-quercitrin, 물질 II는 gallic acid임을 확증하였다.

표품을 분양하여준 韓星淳강사와 본실험에 조력하여 준 김형극, 김종우 양석사에게 사의를 표한다.

실 험

실험재료와 추출 : 서울 북한산에서 1965년 8월 초순에 채집한 산딸나무잎 5kg을 잘게 썰어 MeOH로 4시간씩 2회 추출하고, 용매를 유거, 여기스에 끓는 물을 가하여 chlorophyll을 제거한 여액에 10%(ACO)₂Pb 용액을 가하여 석출하는 침전을 여집한 다음 MeOH중에서 탈연하여 농축, 다시 열탕을 가하여 가용부를 초산에 철로 수회추출하고 용매를 유거한다음 Et₂O로 포화하여 빙실에 3~4일 방치후 Et₂O 불용부와 가용부분으로 나눈다.

물질 I (iso-quercitrin) : Et₂O 불용부에서 생성되는

TABLE I. Paper partition chromatography of substance I and its hydrolyzed substance.

| sample | solvent | Rf-value | | | | | |
|---------------------------------|---------|----------|------|------|------|------|------|
| | | A | B | C | D | E | F |
| substance I | | 0.62 | 0.72 | 0.46 | | | |
| <i>iso</i> -quercetin(standard) | | 0.62 | 0.73 | 0.46 | | | |
| aglycone of sub. I | | 0.80 | 0.40 | 0.07 | | | |
| quercetin(standard) | | 0.80 | 0.40 | 0.07 | | | |
| sugar of sub. I | | | | | 0.11 | 0.21 | 0.45 |
| glucose(standard) | | | | | 0.11 | 0.21 | 0.45 |

developing solvent: A. BuOH-AcOH-water(4 : 1 : 2), B. 60% AcOH, C. 15% AcOH, D. BuOH-AcOH-water (4 : 1 : 5), E. AcOH-water-pyridine(2 : 2 : 1), F. phenol saturated water; paper : whatman No.1 (2×40cm); hours : 18min.; color reagents : 2% sod. carbonate soln., 1% alcoholic aluminium chloride soln. 25% aluminium acetate soln.

TABLE II. Paper partition and thin layer chromatography of substance II

| sample | solvent | Rf-value | | | |
|-----------------------|---------|----------------------------------|---|--|------|
| | | PPC BuOH-HAc-water(4 : 1 : 5) | color reagent 1% alcoholic FeCl ₃ | TLC CHCl ₃ -HAc-HCooH(5:4:1) | |
| substance II | | 0.61 | slight green slight blue | | 0.68 |
| gallic acid(standard) | | 0.61 | " " | | 0.68 |

TLC silica layer : 200 μ ; hours : 20~25min.; developing distance : 10cm.

황색 조절정을 MeOH 로 수회 재결정한바 m.p. 228~230°의 엷은 황색결정을 얻었으며 표품 *iso*-quercitrin 과 혼용하여도 그 강하가 없다. Mg+HCl→자홍색, FeCl₃ soln→녹갈색, NH₄OH soln→황색.

물질 I 의 가수분해—위의 m.p. 228~230°의 물질 0.2g을 5% H₂SO₄ 20ml 를 가하여 가열하였던바 완전 용해되는 동시에 선황색의 분말상결정이 석출된다. 계속 30분간 더 가열하고 냉후 여과한 잔사를 MeOH 로 재결정하여 m.p. 305~310°의 황색 결정을 얻었다.

표품 rutin(Merck Co.제)을 가수분해하여 얻은 quercetin 과 혼용시험한바 그 강하가 없었다. FeCl₃ soln.→암자색, (ACO)₂Pb soln→암녹색, Mg+HCl→홍색, NaOH soln.→선황색.

Aglycone 의 acetylation—앞의 aglycone 0.1g 에 초산소다, 무수초산으로 상법에 의하여 처리한후 석출된 acetate 를 MeOH 로 수회재결정한바 m.p.192~196° 흰색 침상결정을 얻었다. 그 이화학적 성상등은 표품 으로부터 유도한 pentaacetyl quercetin 과 일치하였다.

당의 확인—배당체인 물질 A 를 가수분해한 여액을 5%Ba(OH)₂용액으로 중화시켜 흡인여과하고 BaSO₄

의 침전을 제거한 용액을 진한 용액으로 한 후 표품 glucose(Merck Co.제)와 동시에 PPC를 TABLE I 과 같은 조건에서 시행한바 그 Rf 값이 일치하였다.

물질 II (gallic acid)—물질 I 을 단리한 Et₂O 가용층을 농축하여 방치하면 엷은 암황색의 침상결정이 석출된다. 이를 활성탄으로 탈색한바 m.p. 235~237°의 무색의 미세침상 결정을 얻었다. 본 물질 II 는 산성을 나타내며 그 이화학적 성상, 혼용시험과 TABLE II. 와 같은 조건에서의 PPC, TLC법에 의한 Rf 값 등이 표품 gallic acid 와 일치하였다. FeCl₃ soln→남청색 Ba(OH)₂ soln.→홍→남청→흑갈색, AgNO₃ soln.→회흑색. KOH soln.→적갈색.

<1971. 2. 20 접수>

문 헌

- 1) CHUNG; 한국식물도감(목본부) 417(1960)
- 2) MAKINO; 신 일본식물도감 448(1969)
- 3) NAKAOKI; J. Phar. Soc. Japan 51, 225(1931)
- 4) MORITA; J. Phar. Soc. Japan 78, 558(1958)
- 5) Ryu, Yook; 대한약학회추리발표요지(1963)