

## 한국특산 *Thalictrum*속 식물의 성분 연구 (I)

자주평의다리 뿌리의 성분

이 인 란 · 이 명 미

이화여자대학교 약학대학

### Studies of Chemical Constituents of the Genus *Thalictrum* in Korea (I)

Alkaloids from the Root of *Thalictrum uchiyamai* Nakai

Ihn-Rhan IEE and Myung-Mi LEE

College of Pharmacy, Ewha Womans University

Three phenolic alkaloid compounds (A, B, C) were isolated from the roots of *Thalictrum uchiyamai* Nakai (Ranunculaceae). Compound A, a colorless crystalline substance mp168°, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> was identified to be corypalline (6-methoxy-7-hydroxy-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) which has been reported by Wu from *Thalictrum rugosum*. Compound B, mp166° and Compound C, mp164° were shown aromatic rings by UV, IR spectra and chiral center by CD.

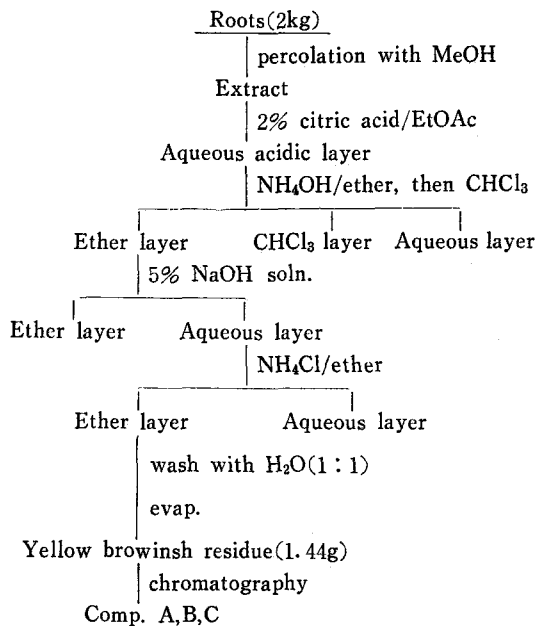
세계각국에 널리 자생하는 다년초인 평의다리속(*Thalictrum*) 식물은 항종양작용<sup>1,2)</sup>이 있다고 보고한 이래 100여종 이상의 alkaloid<sup>3-23)</sup>가 단리되었으며 그중 많은 수의 alkaloid가 항균작용<sup>2,9,10,21,24)</sup>과 항고혈압작용<sup>8-10)</sup>이 있음이 보고되었다.

1981년 이<sup>25)</sup>는 한국특산인 자주평의다리(*Thalictrum uchiyamai* Nakai)의 에텔가용성 분획이 강한 항균작용이 있음을 보고한 바 있으며 이에 이어 항균성 물질을 단리하여 그의 본태를 밝히고자 이 연구를 시도하였다.

#### 실험방법

추출: 실험재료는 1981년 경기도 백운대에서 채집하여 그의 지하부를 40°C에 건조하였다. Percolation에 의하여 MeOH(55.3l)로 Valser시액에 반응이 나타나지 않을 때까지 추출한 후, 50°C에서 감압농축하였다(220g).

메탄올엑기스를 2%구연산 (2l)에 녹여 동량의



Scheme I. Extraction and isolation of compounds from the *Thalictrum uchiyamai*

EtOAc를 소량씩 수회 가하여, 산성 및 중성물질을 분리 제거한 뒤, Scheme I과 같이 처리하여 염기성물질을 분획하였다. 산성용액에 암모니아수를 가하여(pH 9~10) Valser시액 반응이 나타나지 않을 때까지 에틸(4.5*l*)로 추출하였다. 에틸층을 5% 가성소다(16*l*)로 처리한 뒤, 염화암몬의 과포화액으로 한 후 Valser시액에 음성이 될 때까지 에틸로 재차 추출하고 동량의 물로 수회 씻고 무수황산소다로 탈수한 다음 농축하여 황갈색의 물질 1.44g을 얻었으며, 이를 silica gel TLC (Benzene: Acetone: NH<sub>4</sub>OH=20:20:0.8)에서 8개의 반점(R<sub>f</sub>=0.04, 0.12, 0.25, 0.38, 0.53, 0.64, 0.80, 0.88, 0.97)을 Dragendorff시액으로 확인하였다.

**물질의 단리:** Silica gel column (3cm×1.2m)에 CHCl<sub>3</sub>, 5, 10, 20, 40% MeOH/CHCl<sub>3</sub>, MeOH, 10% NH<sub>4</sub>OH/MeOH(각 1*l*씩)로 용리시켜 15ml씩 분취한 분획 400~500을 감압농축하여(1g) CHCl<sub>3</sub>, 5, 10% MeOH/CHCl<sub>3</sub> (1*l*)을 용리시켜 2차 column (1.5×78cm) chromatography시켰다. 15ml씩 분획하여 분획 70~110잔사(0.9130g)를 3차 column (1.4×48cm) chromatography 시도하였다. 전개제는 CHCl<sub>3</sub> (0.5*l*), 2.5(1), 5(2.5), 7.5(2.5)% MeOH/CHCl<sub>3</sub>로 3ml씩 분획하여 R<sub>f</sub>=0.32 (Benzene:Acetone:NH<sub>4</sub>OH=20:20:1)을 나타내는 분획 650~800을 감압농축하였더니 10mg의 무색 침상결정이 생성되었다. CHCl<sub>3</sub>에서 재결정하여 6mg의 무색 침상결정을 얻었다(Compound A).

2차 column chromatography의 분획 218~221의 결정성 물질을 Benzene:Acetone:NH<sub>4</sub>OH=20:20:0.8에서 preparative TLC를 행하여 UV lamp로 관찰한 결과 파랑(Compound B)과 노랑(Compound C) 형광을 나타내는 황색 판상결정을 TLC한 결과(Benzene:Acetone:NH<sub>4</sub>OH=20:20:0.8) 각각 R<sub>f</sub> 값 0.63과 0.66을 나타내었다.

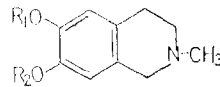
**물질 A:** m.p. 168°, nitrogen test, Dragendorff, Valser시액에 양성이고, FeCl<sub>3</sub>시액에 녹색으로 정색되었다.

UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>: 226.5nm (log<sub>e</sub> 3.13), 284 (2.80)를 나타내었다.

IR ν<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>: 3450cm<sup>-1</sup>(OH), 3020(aromatic CH), 2980 (aliphatic CH), 2850 (OCH<sub>3</sub>), 1650 (C=C), 1050 (C-O-C),

NMR (CDCl<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ 2.45(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.6-2.9 (4H, m, 2×CH<sub>2</sub>), 3.50 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 3.82 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.50 (2H, d, J=1Hz, aromatic H)

MS m/e (%): 194 (M<sup>+</sup>+1, 4), 193 (M<sup>+</sup>, 22), 192 (M<sup>+</sup>-H, 24) 177 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 8), 150 (a, 43), 135 (b, 14), 125(6), 111(10), 97(16), 84(c, 100) 66(100), 57(50).



- I R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub>=H
- II R<sub>1</sub>=H R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>

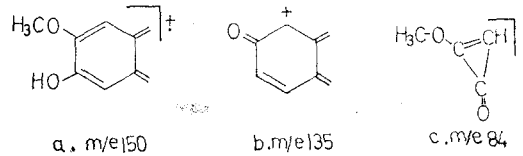


Fig. 1. Mass fragmentation of Compound A.

**물질 B:** m.p. 166°, nitrogen test와 Valser, Dragendorff시액에 양성을 나타내었다.

UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>: 236.5nm (log<sub>e</sub> 2.92), 281.5(3.05) 301.5 (2.97).

IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3030cm<sup>-1</sup> (aromatic CH).

CD: (MeOH에 녹여 측정) [θ]242nm+40800, [θ]276nm-3500.

**물질 C:** m.p. 164°, nitrogen test, Valser, Dragendorff시액에 양성을 나타내었다.

UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>: 229nm (log<sub>e</sub> 2.75), 281(2.32), 302(2.16), 308(2.00).

IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3020cm<sup>-1</sup> (aromatic CH).

CD: (MeOH에 녹여 측정) [θ]240nm+45500, [θ]280nm-10500.

### 결론 및 고찰

자주평의다리 (*Thalictrum uchiyamai* Nakai)의

뿌리를 매탄올로 추출하여 에텔가용성 염기를 분  
 석하여 column chromatography와 preparative  
 TLC에 의하여 compound A.B.C를 분리하였다.

물질 A는 Dragendorff, Valser, FeCl<sub>3</sub>시액 nitro-  
 gen test에 각각 양성이며 UV spectrum에서  
 226.5 및 284nm에서 극대흡수치를 나타내고 IR  
 spectrum에서는 3450cm<sup>-1</sup>에서 OH, 2850 및 1050  
 cm<sup>-1</sup>에서 OCH<sub>3</sub>, 1650cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C에  
 기인한 peak들이 나타나며, NMR spectrum에서  
 δ2.45에서 N-CH<sub>3</sub>, δ3.82에서 OCH<sub>3</sub>기에 기인  
 한 singlet가 각각 나타나며 δ2.6~2.9에서 2개  
 의 methylene, δ3.5에서 phenyl 및 N에 인접된  
 methylene기에 기인된 signal이 나타나고, δ6.5  
 에서 2개의 proton이 J=1Hz의 doublet이 나타나는  
 것으로 보아 6,7-disubstituted-1,2,3,4-tetra-  
 hydroisoquinoline계의 물질로 추정된다.

이와 같은 결과는 mass spectrum에서 molecu-  
 lar ion peak가 m/e 193에서 나타나며 Retro  
 Diels-Alder 분해에 의해 m/e 150에서 a species  
 가 나타나며, 또 a fragment에서 b(m/e 135) 및  
 c (m/e 84)의 fragment ion이 생기는 것보다  
 잘 일치한다. 따라서 OCH<sub>3</sub> 및 OH는 tetrahydr-  
 oisoquinoline의 C-6, C-7의 위치에 치환되어 있  
 으므로 I 또는 II의 구조가 가능하다.

그러나 Chen등<sup>21)</sup>이 *Doryphora sassafras*와 Wu  
 등<sup>11)</sup>이 *Thalictrum rugosum*에서 분리한 corypal-  
 line과 물질 A의 TLC와 spectral data가 모두 일  
 치하고 Tomita<sup>15)</sup>가 합성한 표품과 혼용시험한  
 바 융점강하가 일어나지 않는 것으로 보아 물질  
 A의 구조는 I, II중 6-methoxy-7-hydroxy-N-  
 methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroisoquinoline(I) 즉  
 corypalline으로 동정하였다.

물질 B는 Dragendorff시액과 Valser시액에 각  
 각 양성이고 UV에서 236.5nm (log. 2.92)와  
 281.5(3.05) 301.5(2.97)에서 극대흡수치를 나  
 타내며 IR에서 3030cm<sup>-1</sup>의 peak와 CD에서 [θ]  
 242nm+40800과 [θ]276nm-3500은 부제 탄소가  
 존재하는 방향족 화합물임을 추정할 수 있었다.

물질 C는 Dragendorff시액과 Valser시액에 각  
 각 양성이고 UV에서 229nm (log. 2.75) 281(2.  
 33), 302(2.17), 308(2.01)에서 극대흡수치를

나타내며 IR에서 3020cm<sup>-1</sup>의 peak와 CD에서  
 [θ]240nm+45500 [θ]280nm-10500이므로 부제  
 탄소가 존재하는 방향족 화합물임을 추정할 수  
 있었다.

감사의 말씀 : 본 연구는 1982년도 산학협동  
 재단연구비에 의하여 이루어진 것이다. 이에 감  
 사하는 바이다.

〈1982년 9월 10일 접수〉

## 참 고 문 헌

1. L.A. Mitscher, Wu-Nan Wu, R. Doskotch and  
 J.L. Beal: *Lloydia*, 35(2), 167 (1972)
2. Toshiaki, Mitsuko and J.L. Beal: *Chem. Pharm.  
 Bull.*, 16(10), 2070 (1968)
3. R.W. Doskotch, P.L. Schiff Jr. and J.L. Beal:  
*Tetrahedron*, 25, 469 (1968)
4. M. Shamma, J.L. Moniot, S.Y. Yao and J.A.  
 Stanko: *J.C.S. Chem. Comm.*, 408 (1972)
5. M. Shamma, S.S. Salgar and J.L. Moniot: *Tet-  
 rahedron Letters*, 21, 1859 (1973)
6. M. Shamma and J.L. Moniot: *ibid*, 10, 775  
 (1973)
7. M. Shamma and J.L. Moniot: *ibid*, 26, 2291  
 (1974)
8. Liao, Wan-Tzu: *Chemistry, Pharmaceutical*-3262  
 -B (1976)
9. Wu-Nan Wu, J.L. Beal, L.A. Mitscher, K.N.  
 Salman and P. Patil: *Lloydia*, 39(4), 204 (1976)
10. Wu-Nan Wu, J.L. Beal and R.W. Doskotch:  
*ibid*, 40(5), 508 (1977)
11. Wu-Nan Wu, J.L. Beal, E.H. Fairchild and  
 R.W. Doskotch: *J. Org. Chem.*, 43(4), (1978)
12. T. Tomimastu and J.L. Beal: *J. Pharm. Sci.*,  
 55(2), 208 (1966)
13. S.A. Gharbo, J.L. Beal, R.W. Doskotch and L.  
 A. Mitscher: *Lloydia*, 36, 349 (1973)
14. Wu-Nan Wu, J.L. Beal and R.W. Doskotch:  
*ibid*, 39, 378 (1976)
15. M. Tomita, T. Ibuka: *J. Pharm. Soc. Jap.*, 83,  
 (10), 966 (1963)
16. T.C. McIL vaine: *J. Biol. Chem.*, 49, 183 (1921)
17. D.C. DeJongh, S.R. Shrader and M.P. Cava: *J.*

- Amer. Chem. Soc.*, 88(5), 1052 (1966)
18. M. Shamma, S.Y. Yao, B.R. Pai and R. Charubula: *J. Org. Chem.*, 21, 3253 (1971)
  19. J. Baldas, I.R.C. Bick, M.R. Falco, J.X. de Vries and Q.N. Porter: *J.C.S. Perkin I.*, 597 (1972)
  20. Wu-Nan Wu, J.L. Beal, G.W. Clark and L.A. Mitscher: *Lloydia.*, 39(1), 65 (1976)
  21. C. Rolland Chen, J.L. Beal, R.W. Doskotch, L. A. Mitscher and G.H. Svoboda: *ibid.*, 37(3), 493 (1974)
  22. Wu-Nan Wu, J.L. Beal and R.W. Doskotch: *J. Nat. Prod.*, 43(1), 143 (1980)
  23. Jinn Wu, J.L. Beal and R.W. Doskotch: *J. Org. Chem.*, 45, 213 (1980)
  24. Wu-Nan Wu: *Health Sciences Pharmacy*, 5371-B (1972)
  25. 李仁蘭: *藥學會誌*, 25(4), 199 (1981)