

신나무의 Phenolic 화합물에 관한 화학적 연구(I)

박용양

충북대학교 약학대학

Phenolic compounds from *Acer ginnala* Maxim.

Woong Yang Park

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

Abstract - Two phenolcarboxylic acids, five flavonoids and one hydrolysable tannin were isolated from the leaves of *Acer ginnala* Maxim. On the basis of chemical and spectroscopic evidence, the structures of these compounds were established as gallic acid, ethylgallate, acertannin, quercetin, quercitrin, isoquercitrin, rutin, quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-2"-gallate.

Key words - *Acer ginnala* Maxim.; Aceraceae; phenolcarboxylic acid; flavonoid; hydrolysable tannin; phenolic compound.

신나무(*Acer ginnala* Maxim.)는 단풍나무과의 활엽소교목으로 잎은 대생하며 난상 타원형이고 가장자리에 톱니모양을 하고 있다. 꽃은 엷은 녹색 또는 홍녹색으로 6-7월에 피며 자웅동주이고 산방상 원추화서로 가지 끝에 달리며 과실은 시과로 9월에 성숙한다. 한방에서는 잎을 지사제로 사용한다.^{1,4)} 지금까지 알려진 신나무 잎의 성분에 대한 연구로는 우,⁵⁾ Bock 등⁶⁾은 acertannin을 분리하였고, 한⁷⁾은 polygagallin을 분리하였다. Hong 등⁸⁾은 ginnalin A를 분리하여 *Shigella flexneri* 및 *Pseudomonas aeruginosa* 등의 박테리아에 대하여 각각 0.31 mg/ml, 5 mg/ml에서 항균활성을 나타내었다고 보고하였다. 손 등⁹⁾은 acertannin과 gallic acid를 분리하여 항균력을 측정하였는데 gallic acid가 강하였다고 보고하였으며 Song 등¹⁰⁾은 ginnalin B·C, gallic acid, ethyl gallate, quebrachitol, ellagic acid, quercetin, β -sitos-terol등을 분리하였는데 이 중에서 ginnalin B·C가 *Shigella flexneri*, *Shigella sonnei* 등에 항균활

성을 나타내었다고 보고하였고 김¹¹⁾은 신선한 잎의 Et₂O와 EtOAc 추출물로부터 polygalitol 을 분리하여 보고하였다.

저자는 천연 phenolic 화합물에 대한 화학적 연구의 일환으로 신나무의 잎을 수성 acetone으로 추출하여 얻은 엑스로부터 8 종의 phenolic 화합물을 단리하여 화학구조를 동정하였기에 보고한다.

재료 및 방법

실험재료 - 본 실험에 사용한 신나무 잎은 1994년 10월에 충북대학교 구내에서 채집하여 감정 후 음건, 세절하여 사용하였다.

실험기기 및 시약 - 용점은 Swiss Büchi사의 Model 510-K 미량용점측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Perkin-Elmer spectrophotometer(Model LE 599, U. K.)로 측정하였고 UV spectrum은 Shimadzu UV-240으로 측정하였으며 선광도는 JASCO DIP-4를 이용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Varian-Gemini(200MHz) 핵자기공명장치로 측

*교신저자 : Fax 0431-68-2732

정하였고 chemical shift는 TMS를 내부 표준물질로 하여 δ 치(ppm)로 나타냈으며, 결합정수는 Hz로 표시하였다. FAB-MS는 JEOL JMS DX-300/JMA 3500 질량분석계를 사용하였다. Column chromatography는 Sephadex LH-20(20-100 μ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Cosmosil 75 C₁₈-OPN(42-105 μ , Nacalaitesque Co., Ltd.), TSK-gel Toyopearl HW 40F(30-60 μ , Tosoh Co.), Avicel Cellulose(Sigma), MCI-gel CHP 20P(75-150 μ , Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.)를 사용하였다. TLC는 Kieselgel 60F₂₅₄ plate(0.2 mm, Merck) [용매: benzene-ethylformate-formic acid (1:7:1 및 1:5:2, v/v), chloroform-methanol-water (13:7:2, v/v lower phase)] 및 Cellulose F₂₅₄ plate(0.1 mm, Merck) [용매: 2% AcOH, n-butanol-pyridine-water(6:4:3, v/v)] 를 이용하였고, 검출은 1% FeCl₃-EtOH 시약(phenolic compounds), 10% H₂SO₄시약(sugar), UV-lamp를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건, 세절한 신나무잎 4.5 Kg을 세절하여 수성 acetone으로 5회 반복 추출하여 감압하에서 acetone을 완전히 유거하였다. 여기서 얻은 수층엑스를 여과하여 chlorophyll등 불용물을 여별한 후 여액을 재농축하여 Sephadex LH-20 column에 걸어 H₂O-MeOH-Acetone을 gradient로, 순차적으로 용출시켜 3개의 fraction으로 분획하였다. Fraction 1은 다시 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH gradient), Sephadex LH-20(H₂O-MeOH gradient, EtOH-H₂O gradient), Toyopearl(H₂O-MeOH gradient)등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 3 (16 g), compound 4 (52 mg), compound 5 (16 mg)를 단리하였고, fraction 2는 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH gradient), Toyopearl (H₂O-MeOH gradient), Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH gradient), Cosmosil (H₂O-60% MeOH gradient)등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 6 (24 mg)을 단리하였으며 fraction 3은 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH gradient), Toyopearl (H₂O-MeOH gradient), Cosmosil (H₂O-60% MeOH gradient), Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH gra-

dient)등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 1 (520 mg), compound 2 (36 mg), compound 7 (81 mg), compound 8 (560 mg)을 얻었다.

Compound 1 - mp 270-272 °의 무색침상결정 (H₂O)으로 FeCl₃ test에서 청람색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1,650(-COO); ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 7.14 (2H, s, galloyl-H).

Compound 2 - mp 198-200 °의 백색분말(H₂O)로 FeCl₃ test에서 청람색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,300 (-OH), 1,650(-COO); neg. FAB-MS *m/z*: 197 (M-H)⁻; ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 1.33 (3H, t, *J*=7Hz, CH₃), 4.29(2H, q, *J*=7Hz, CH₂), 7.19(2H, s, galloyl-H); ¹³C-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 119.6(C-1), 108.6(C-2,6), 145.6(C-3,5), 138.5(C-4), 60.1(-OCH₂), 15.0 (CH₃), 166.4(COO)

Compound 3 - mp 162-165 °(dec.)의 백색분말 (H₂O), $[\alpha]_D^{20}$ -22 °(c=0.6, Me₂CO); neg. FAB-MS *m/z*: 467(M-H)⁻; ¹H-NMR(acetone-d₆) δ : 3.48(1H, t, *J*=10.5Hz, H-1), 3.54-3.59 (2H, m, H-4,5), 3.79(1H, t, *J*=9Hz, H-3), 4.05(1H, dd, *J*=5.5, 10.5Hz, H-1), 4.35(1H, dd, *J*=5, 12Hz, H-6), 4.56(1H, d, *J*=12Hz, H-6), 4.87 (1H, dt, *J*=5.5,10Hz, H-2), 7.13,7.11(each 2H, s, galloyl-H); ¹³C-NMR(acetone-d₆) δ : 166.8,166.5(C=O×2), 145.9 (C-3',5',3'',5''), 138.9 (C-4',4''), 121.5, 121.4(C-1',1''), 109.9, 109.7(C-2',6',2'',6''), 79.4(C-5), 76.4(C-3), 72.8 (C-2), 71.4(C-4), 67.3(C-1), 64.5(C-6)

Compound 4 - mp 311-313 °(dec.)의 미황색분말(H₂O), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,350(-OH), 1,685(C=O), 1,615, 1,505(C=C) ¹H-NMR(DMSO -d₆) δ : 6.17(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.39(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.87(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, *J*=2.8Hz, H-6'), 7.66(1H, d, *J*=2Hz, H-2'), 12.46(1H, s, C₅-OH); ¹³C-NMR(DMSO -d₆) δ : 146.9(C-2), 135.8(C-3), 175.9(C-4), 160.8(C-5), 98.3(C-6), 164.0(C-7), 93.5(C-8), 156.2(C-9), 103.1(C-10), 122.1(C-1'), 115.

2(C-2'), 145.1(C-3'), 147.7(C-4'), 115.7(C-5'), 120.1(C-6').

Compound 5 - mp 180-182 °의 황색분말(H₂O), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,228(-OH), 1,655(C=O), 1,605, 1,504(C=C).: ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 0.81(3H, d, *J*=6Hz, rha-CH₃), 5.25(1H, s, rha-1), 6.19(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.38(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.86(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.22(1H, d, *J*=2Hz, H-2'), 7.28 (1H, dd, *J*=2, 8Hz, H-6'), 12.63(1H, s, C₅-OH): ¹³C-NMR (acetone-d₆) 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 5의 산 가수분해 - 시료 10 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90 °에서 5시간 환류냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin을 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하고, 물 분획에서는 rhamnose를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 6 - mp 231-233 °의 황색분말(H₂O), $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -10.5 ° (c=0.3, MeOH), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,300 (-OH), 1,650 (-COO).: UV (nm): λ_{\max} (MeOH): 256, 358, λ_{\max} (NaOMe): 272, 402, λ_{\max} (AlCl₃): 272, 422, λ_{\max} (AlCl₃+HCl): 266, 399, λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃): 262, 378.: ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 5.28(1H, d, *J*=8Hz, glc-1), 6.30(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.54(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.96(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.64(1H, dd, *J*=2.8Hz, H-6'), 7.94(1H, d, *J*=2Hz, H-2'): ¹³C-NMR(acetone-d₆) δ : 157.5(C-2), 134.7(C-3), 178.3(C-4), 161.4(C-5), 99.2(C-6), 164.7(C-7), 94.3(C-8), 157.1(C-9), 104.5(C-10), 121.9(C-1'), 115.6(C-2'), 144.6(C-3'), 148.6(C-4'), 117.2(C-5'), 122.0

(C-6'), 101.7(C-1''), 74.1(C-2''), 76.4(C-3''), 69.5(C-4''), 76.7(C-5''), 60.9(C-6'').

Compound 6의 산 가수분해 - 시료 10 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90 °에서 5시간 환류냉각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin을, 물 분획에서는 D-glucose를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 7 - mp 186-188 °의 황색분말(H₂O), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -10.5 ° (c=0.3, MeOH), IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,300(-OH), 1,650(-COO).: UV (nm): λ_{\max} (MeOH): 258, 358, λ_{\max} (NaOMe): 272, 406, λ_{\max} (AlCl₃): 267, 398, λ_{\max} (AlCl₃+HCl): 266, 362, λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃): 262, 378.: ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 1.10(1H, d, *J*=4Hz, rha-CH₃), 4.56(1H, s, rha-1), 5.12(1H, d, *J*=8Hz, glc-1), 6.28(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.52(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.96(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.63(1H, dd, *J*=2.8Hz, H-6'), 7.73(1H, d, *J*=2Hz, H-2'): ¹³C-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 158.4(C-2), 134.7(C-3), 178.4(C-4), 161.6(C-5), 99.4(C-6), 164.9(C-7), 94.5(C-8), 157.4(C-10), 122.4(C-1'), 115.7(C-2'), 144.8(C-3'), 148.9(C-4'), 117.0(C-5'), 122.9(C-6'), 103.7(C-1''), 74.6(C-2''), 76.9(C-3''), 70.0(C-4''), 75.9(C-5''), 67.5(C-6''), 101.4(C-1'''), 70.8(C-2'''), 71.2(C-3'''), 72.7(C-4'''), 68.8(C-5'''), 17.4(C-6''').

Compound 7의 산 가수분해 - 시료 10 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90 °로 5시간 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin을 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다. 물 분획에서는 D-glucose와 L-rhamnose를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 8 - mp 207-209 °의 황색분말(H₂O), $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -1.8 ° (c=0.9, MeOH), neg.FAB-MS *m/z*: 599(M-H)-: IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3,250(-OH), 1,655(C

(=O); UV(nm): λ_{\max} (MeOH): 264, 348, λ_{\max} (NaOMe): 272, 322, 396, λ_{\max} (AlCl₃): 278, 420, λ_{\max} (AlCl₃+HCl): 274, 356, λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃): 260, 300, 366.; ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 0.99(3H, d, J =6Hz, H-6"), 3.40(1H, m, H-5"), 3.57(1H, t, J =8Hz, H-4"), 4.02(1H, dd, J =2.8Hz, H-3"), 5.56 (1H, t, J =2Hz, H-2"), 5.66(1H, d, J =2Hz, H-1"), 6.26(1H, d, J =2Hz, H-6), 6.37(1H, d, J =2Hz, H-8), 6.97(1H, d, J =8Hz, H-5"), 7.23 (2H, s, H-2", 6"), 7.37(1H, dd, J =2.8Hz, H-6"), 7.51(1H, d, J =2Hz, H-2').: ¹³C-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 17.7(C-6"), 68.6(C-3"), 70.8(C-5"), 71.8(C-2", 4"), 93.8(C-8), 98.5(C-1"), 98.9(C-6), 104.1(C-10), 109.0(C-2", 6"), 115.7 (C-2', 5"), 119.3(C-1"), 120.6(C-1'), 121.2(C-6'), 133.4(C-3), 138.6(C-4"), 145.3(C-3'), 145.5(C-3", 5"), 148.6(C-4'), 156.5 (C-2), 157.3(C-9), 161.3(C-5), 164.3(C-7"), 165.0 (C-7), 177.5(C-4).

Compound 8의 산 가수분해 - 시료 10 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90 °로 5시간 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin 및 gallic acid를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다. 물 분획에서는 L-rhamnose를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 8의 tannase 가수분해 - 시료 50 mg을 10% MeOH용액 5 ml에 용해시켜 tannase를 넣고 40 °에서 1시간 반응시킨 후 반응액을 냉각시켜 Sephadex LH-20 column에 걸어 H₂O로 여분의 tannase를 용출시킨 후 20% MeOH로 elution시켜 gallic acid(7 mg)를 얻었다. 이어서 MeOH로 용출시켜 가수분해 산물로 quercitrin(17 mg)을 얻어 표품과 함께 TLC 및 각종 spectral data를 비교하여 quercitrin으로 동정하였다.

결과 및 고찰

Compound 1은 spectral data의 문헌치와의 비교 및 표품과의 co-TLC에 의해 gallic acid^{12,13}로 동정하였다.

Compound 2는 백색분말로 FeCl₃ test에서 청람색을 나타내고 IR spectrum에서는 3,300cm⁻¹에서 -OH기와 1,650 cm⁻¹에서 -COO기에 의한 흡수를, ¹H-NMR spectrum에서 aliphatic field에서 δ 1.28 ppm에 methyl기에 의한 3H분의 triplet signal과 4.24 ppm에 methylene기에 의한 2H분의 quartet signal이 관찰되어 분자내에 ethyl기의 존재가 추정되고, aromatic field에서 7.12 ppm에 2H분의 singlet signal이 관찰된다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 168.0 ppm에 galloyl group의 carbonyl carbon signal이 나타나고, 119.0(C-1), 108.6(C-2,6), 145.6(C-3,5), 138.5(C-4)ppm에 6개의 SP² carbon signal이 나타나며 60.1 ppm에 산소가 결합된 carbon signal, 15.0 ppm에 methyl기의 carbon signal이 관찰되며, neg.FAB-MS에 있어서 m/z 197에 (M-H)⁻ ion peak를 나타내었다.

이상을 종합하여 이 화합물은 ethylgallate^{10,14}라 추정하고 표품과 co-TLC 및 ¹H-, ¹³C-NMR spectral data를 문헌치와 비교하여 동정하였다.

Compound 3은 백색분말로 FeCl₃ test에서 청람색을 나타내고 IR spectrum에서 3,400 cm⁻¹에서 -OH기와 1,650 cm⁻¹에서 -COO기의 존재를 추정할 수 있었고, ¹H-NMR spectrum에서는 aromatic field에서 δ 7.13, 7.11 ppm에서 각각 2H분의 singlet signal이 관찰되어 분자내에 2개의 galloyl기의 존재가 추정된다. ¹³C-NMR spectrum에서는 2개의 galloyl기에 기인하는 signal (166.8, 166.5, 145.9, 138.9, 121.5, 121.4, 109.9, 109.8)이외에 oxygen bearing methine signal(79.4, 76.4, 72.8, 71.4, 67.3, 64.5)이 6개 관찰되어 hexose의 존재가 추정된다.

이상 ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum의 결과를 종합하여 compound 3은 hexose에 2개의 galloyl기가 ester 결합한 화합물로 추정되며, hexose의 종류에 대해서는 anomeric carbon signal이 관찰되지 않는 점과 보통의 hexose(glucose등)일 경우보다 MS에서 16이 부족한 점등으로 보아 1,5-anhydroglucitol로 추정된다. 따라서 compound 3은 1,5-anhydroglucitol의 digallate로 생각되며 galloyl기의 결합위치에 대하여는 compound 3의 ¹H-NMR spectrum에서 저자장 shift하여 관

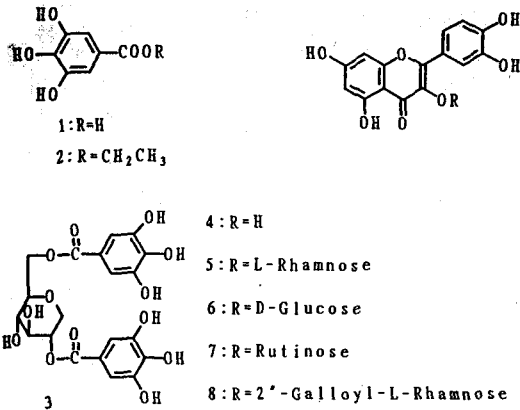
Table I. ^{13}C -NMR spectral data of compound 5 and compound 8 (δ values, acetone- d_6 + D_2O)

C	compound 5	compound 8	C	compound 5	compound 8
2	157.4	156.5	1''	101.9	98.5
6	134.3	133.4	2''	70.1	71.8
4	177.8	177.5	3''	70.4	68.6
5	161.4	161.3	4''	71.3	71.8
6	98.8	98.8	5''	70.7	70.8
7	164.5	165.0	6''	17.6	17.7
8	93.8	93.8	1'''		119.3
9	156.5	157.3	2'''		109.0
10	104.1	104.1	3'''		145.5
1'	120.8	120.6	4'''		138.6
2'	115.6	115.7	5'''		145.5
3'	145.4	145.3	6'''		109.0
4'	148.6	148.6			
5'	115.7	115.7			
6'	121.0	121.2			

찰되는 3개의 proton signal(4.35, 4.56, 4.87)이 coupling pattern으로 보아 1,5-anhydroglucitol의 2위 및 6위의 proton signal에 귀속되는 점과 ^{13}C -NMR spectrum에서 1,5-anhydroglucitol의 2 및 6위의 signal은 저자장 shift되고, 1,3,5위의 signal은 고자장 shift된 것으로도 2,6위에 galloyl기가 결합되어 있음을 알 수 있었으며 neg. FAB-MS에 있어서 m/z 467에 (M-H) ion peak를 나타내었다. 이상의 결과로부터 본 화합물은 2,6-di-O-galloyl-1,5-anhydro-D-glucitol 즉 acertannin^{6,8,15}으로 추정하고 문헌에 나타난 spectral data와 비교하여 동정 하였다.

Compound 4-8은 모두 황색화합물들로 FeCl_3 test에서 오록색, Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 양성반응을 나타내었으며, compound 4는 quercetin임을,¹⁶⁻²³ 산가수분해에 의해 compound 5는 rhamnose 및 quercetin(4)을, compound 6은 glucose 및 quercetin을, compound 7은 glucose, rhamnose 및 quercetin을, compound 8은 gallic acid, rhamnose 및 quercetin을 확인할 수 있었으며, 이는 ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectrum을 통하여서도 확인할 수 있었는데, ^1H -NMR spectrum에서 anomeric proton의 coupling constant가 compound 5, 8은 $J=2\text{Hz}$ 로 α -결합, compound 6, 7은 $J=8\text{Hz}$ 로 β -결합하고 있음을 알았다. Compound 5, 6, 7 및 8은 aglycone

이 quercetin으로 compound 5는 quercetin-3-O- α -L-rhamnoside(quercitrin)임을,^{18,20,24-26} compound 6은 quercetin-3-O- β -D-glucoside(isoquercitrin)임을,^{13,27} compound 7은 quercetin-3-O-rutinoside(rutin)임을^{13,28,29} 확인하였다. Compound 8은 ^1H -NMR spectrum에서 quercitrin(5)과 유사하나, 7.23 ppm에 galloyl기의 proton에 의한 2H분의 singlet signal이 관찰되며, aliphatic field에서 5.66 ppm에 anomeric proton signal외에 5.56 ppm에 1H분의 proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. 이상의 결과로부터 compound 8은 분자내에 1개의 quercetin핵과 galloyl기, rhamnose의 존재가 추정되었다. 이들의 결합 위치를 확인하기 위하여 tannase로 가수분해한 결과 gallic acid(1)와 함께 quercitrin(5)을 얻었다. 이는 compound 8이 quercitrin의 rhamnose에 galloyl기가 결합된 물질임을 의미하고 있으며 galloyl기의 결합위치는 compound 8의 ^{13}C -NMR spectrum에서 rhamnose의 2위의 carbon signal이 quercitrin에 비하여 저자장측에 관찰되고, 1위 및 3위의 carbon signal이 고자장측에 관찰되는 것으로 보아 galloyl기는 rhamnose의 2위에 결합하고 있는 것을 알 수 있다. (Table I) neg. FAB-MS에 있어서 m/z 599에 (M-H) ion peak를 나타내었다. 따라서 compound 8은 quercetin-3-O- α -L-rham-



nopyranosyl-2''-O-gallate^{30,31})로 결정, 표품과의 비교 및 각종 물리상수, spectral data를 문헌치와 비교하여 동정하였다.

결론

신나무 잎을 수성 acetone으로 추출하여 얻은 엑스를 Sephadex LH-20, Cosmosil, MCI-gel CHP 20P, Toyopearl, Cellulose 등의 column chromatography를 반복 실시하여 8종의 phenolic compound를 단리하였다. 이 compound들의 화학적 및 분광학적 분석결과를 종합하여 phenolcarboxylic acid인 gallic acid(1), ethylgallate(2), hydrolysable tannin인 accertannin(3)과 flavonoid인 quercetin(4), quercitrin(5), isoquercitrin(6), rutin(7) 및 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-2''-O-gallate(8)로 동정하였으며 다량으로 함유된 성분으로는 gallic acid(1), accertannin(3) 및 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-2''-O-gallate(8) 등이었으며 accertannin의 양이 가장 많았다. 이 compound들중 quercitrin(5), isoquercitrin(6), rutin(7) 및 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-2''-O-gallate(8)는 이 식물에서 처음으로 분리된 화합물들이다.

인용문헌

1. 李昌福(1980) 大韓植物圖鑑, 509. 鄉間社, 서울.
2. 高庚式(1991) 韓國植物檢索圖鑑IV, 136, 258. 아카데미서적, 서울.

3. 陸昌洙(1989) 原色韓國藥用植物圖鑑, 330. 아카데미서적, 서울.
4. 趙武衍(1989) 原色韓國樹木圖鑑, 315. 아카데미서적, 서울.
5. 禹麟根(1962) Acertannin의 化學構造. 藥學會誌 6: 11-16.
6. Bock, K., LaCour, N. F., Jensen, S. R. and Nielsen, B. J.(1980) The Structure of Acertannin. *Phytochemistry* 19: 2033.
7. 韓龜東(1962) *Acer ginnala* Max.에서 分離한 新 Tannin Polygallicin의 化學構造. 藥學會誌 6: 1-4.
8. Hong, S. H., Song, C. Q., Sheng, Y., Zhang, F. J. and Xu, R. S.(1982) Studies on the antibacterial constituents of the leaves of *Acer ginnala* Maxim. *Chem. Nat. Prod., Proc. Sino-Am. Sym.* 244-247.
9. 孫靜養, 崔承彬, 陳英杰(1981) 茶條齋 抗菌有效成分的研究. *Zhong caoyao* 12: 481-483.
10. Song, C. Q., Zhang, N., Xu, R. S., Song, G. Q., Sheng, Yu. and Hong, S. H. (1982) Studies on the Antibacterial constituents of the leaves of *Acer ginnala* Maxim. II. Isolation and Identification of Ginnalin B, Ginnalin C and Other six compounds. *Huaxue Xuebao* 40: 1142-1147.
11. 金濟勳(1983) *Acer ginnala* Max.에서 Polygallicin의 分離. 生약학회지 14: 4.
12. 西條玲子(1990) トウダイグサ科 Mollotus屬 植物, *M. japonicus*, *M. repandus* 及び *M. philippinensis*의 탄닌 및 關聯化合物에 關する 化學的研究. 173-175, 182. 日本九州大學.
13. 朴용양, 이상철, 안병태, 이승호, 노재섭, 이경순(1993) 깨풀의 Phenol성 화합물에 관한 화학적 연구(I). 生약학회지 24: 20-25.
14. 三橋國英(1988) C-glycosyl Ellagitannin類의 構造分析. 5-9. 日本九州大學.
15. Hatano, T., Hattori, S., Ikeda, Y., Shingu, T. and Okuda, T.(1990) Gallotannins Having a 1,5-Anhydro-D-glucitol Core and Some Ellagitannins from *Acer* Species. *Chem. Pharm. Bull.* 38: 1902-1905.
16. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B.(1970) The Systematic Identification of the Flavonoids, 461. Springer, New York.
17. 강삼식(1981) 왕호장 잎의 플라보노이드(제 1보). 生약학회지 12: 208-210.
18. Miyazaki, K., Ishizawa, S., Nagano, S., Inoue, T. and Nagai, M. (1991) Studies on the Constituents of Aceraceae Plants. IX. Constituents of *Acer cissifolium*. 生藥學雜誌 45: 333-335.

19. Ternai, B. and Markham, K. R. (1976) Carbon-13 NMR Studies of Flavonoids-I. Flavones and Flavonoids. *Tetrahedron* 32: 565-569.
20. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids, 154. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
21. Hildebert, W. und Vedantha, M. C. (1976) ¹³C-NMR Specktren natürlich vorkommender flavonoide. *Tetrahedron Letters* 21: 1799-1802.
22. 강삼식, 신국현, 정순간, 조의환 (1988) 음양곽의 Flavonoid 성분예 관한 연구. *생약학회지* 19: 93-96.
23. 황윤정, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순 (1993) *Lonicera japonica* Thunb.의 phenol성 화합물. *약학논문집(충북대)* 8: 3-7.
24. Markham, K. R. and Ternai, B. (1976) ¹³C-NMR of Flavonoids-II. Flavonoids other than flavone and flavonol aglycones. *Tetrahedron* 32: 2607-2612.
25. Markham, K. R., Ternai, B., Stanley, R., Geiger, H. and Marbry, T. J. (1978) Carbon-13 NMR Studies of Flavonoids-III. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 34: 1389-1397.
26. 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: 206-211.
27. Harbone, J. B. and Marbry, T. J. (1982) The Flavonoids advances in research, 240. Chapman and Hall Ltd., London, New York.
28. Markham, K. R. (1982) Techniques of Flavonoid Identification, 38. Academic Press, New York, NY.
29. 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유용걸 (1992) *Euphorbia ebracteolata*에 관한 생약학적 연구. *생약학회지* 23: 126-131.
30. Isobe, T., Kanazawa, K., Fujimura, M. and Noda, Y. (1981) Flavonoids of *Polygonum sieboldi* and *P. filiforme*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54: 3239.
31. 안병태, 장본강, 이상철, 김재길, 노재섭, 이경순 (1996) 대극지상부의 페놀성 화합물. *약학회지* 40: 170-176.

(1996년 7월 12일 접수)