

솔비나무(*Maackia fauriei*)수피의 Flavonoid성분

권용수, 김창민*

강원대학교 약학대학

Flavonoids of the Stem Bark of *Maackia fauriei*

Yong Soo Kwon and Chang Min Kim*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chun Cheon, 200-701, Korea

Abstract - From the *n*-hexane soluble portion of stem bark of *Maackia fauriei*, four flavonoids have been isolated and identified as medicarpine, 4',5,7-trihydroxy-6,8-diprenylisoflavone, osajin and neorautenanol.

Key Words - *Maackia fauriei*: Leguminosae: flavonoids: medicarpine: 4',5,7-trihydroxy-6,8-diprenylisoflavone: osajin: neorautenanol.

저자 등은 솔비나무의 성분을 분리규명하여 성분 분류학적 기초자료로 제시하고자 그 심재의 BuOH 가용분획으로부터 4개의 isoflavonoid 배당체를 분리, 보고한 바 있다.¹⁾ 계속되는 연구의 하나로 솔비나무의 수피를 대상으로 성분규명을 실시하여 4개의 flavonoid를 분리하고, 그 구조를 밝혔기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 - 1994년 9월 제주도 한라산 일대에서 채집한 솔비나무(*Maackia fauriei*)의 수피를 건조하여 사용하였으며, 표본은 강원대학교 약학대학 생약표본실에 보관중이다.

기기 - 용점은 Fisher/Johns melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. Infrared spectrum은 Perkin Elmer 281B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. ¹H 및 ¹³C-NMR spectrum은 Varian Gemini 200 spectrometer(200 MHz)를 사용하여 측정하였다. Mass spectrum

은 VG Trio 2000을 사용하여 측정하였으며, 선광도는 JASCO의 DIP 1000 digital polarimeter를 사용하여 측정하였다. Column용 silica gel은 Merck의 silica gel No. 7734와 9385를 사용하였으며, Lobar column은 Merck의 Lichroprep RP-18(size B)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건하여 세절한 솔비나무의 수피(4.6 Kg)에 MeOH을 가하여 4시간씩 3회 추출하고, 감압농축하여 MeOH 엑스를 얻은후 이를 물에 혼화시켜 *n*-hexane, CHCl₃, EtOAc 및 BuOH순으로 분획하여 *n*-hexane분획 45 g을 얻었다. 이를 benzene:EtOAc(9:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 행하여 TLC를 대조로 6개의 분획으로 나누고, 이중 분획3을 다시 benzene:EtOAc(19:1)와 MeOH:Water(90:10)의 용매로 silica gel column chromatography 및 Lobar column chromatography를 반복 실시하여 화합물 1, 2, 3 및 4를 얻었다.

화합물 1 - MeOH-Water로 재결정하여 백색침상결정을 얻었다. mp 127~128°; UV, λ_{max}^{MeOH} 234, 280.5(sh), 287 and 310 nm; IR, ν_{max}^{KBr} 3400(OH), 1620, 1580 and 1540(aromatic C=C) cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7.39(1H, d, J=8.4 Hz,

*교신저자 : Fax 0361-55-9041

H-1), 7.13(1H, d, $J=8.7$ Hz, H-7), 6.54(1H, dd, $J=8.4$ and 2.5 Hz, H-2), 6.40(3H, m, H-4, H-8 and H-10), 4.23(1H, m, H-6equatorial), 3.76(3H, s, $-OCH_3$), 3.63-3.45(2H, m, H-6axial and H-6a); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ : 161.3(C-10a), 160.8(C-3), 157.2(C-8), 156.8(C-4a), 132.4(C-1), 124.9(C-7), 119.2(C-6b), 112.8(C-11b), 109.9(C-2), 106.5(C-8), 103.8(C-4), 97(C-10), 78.5(C-11a), 66.6(C-6), 55.5($-OCH_3$), 39.5(C-6a)

화합물 2-MeOH로 재결정하여 담황색침상결정을 얻었다. mp 141~142°; UV, λ_{max}^{MeOH} 215, 270 and 340 nm; IR, ν_{max}^{KBr} 3400(OH), 1710(C=O), 1580, 1540 and 1480(aromatic C=C) cm^{-1} ; 1H -NMR($CDCl_3$) δ : 7.90(1H, s, H-2), 7.32(2H, d, $J=8$ Hz, H-2' and H-6'), 6.81(2H, d, $J=8$ Hz, H-3' and H-5'), 5.20(2H, m, H-2'' and H-2'''), 3.46(4H, m, H-1'' and H-1'''), 1.83 and 1.77(each 3H, s, gem-methyl); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ : 181.7(C-4), 157.2(C-7), 156.3(C-4'), 154.9(C-9), 153(C-5), 131.8(C-3' and C-3'''), 130.4(C-2' and C-6'), 128.2(C-3), 123.5(C-2'' and C-2'''), 122.8(C-1'), 122.1(C-6), 115.9(C-3' and C-5'), 107.7(C-8), 105.6(C-10), 25.8(C-4'' and C-4'''), 21.3(C-1'' and C-1'''), 17.9(C-5'' and C-5''')

화합물 3-MeOH로 재결정하여 담황색침상결정을 얻었다. mp 191~192°; UV, λ_{max}^{MeOH} 216.5, 226.5, 281 and 340 nm; IR, ν_{max}^{KBr} 3400(OH), 1710(C=O), 1570, 1540 and 1450(aromatic C=C) cm^{-1} ; 1H -NMR($CDCl_3$) δ : 7.90(1H, s, H-2), 7.30(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2' and H-6'), 6.78(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3' and H-5'), 6.73(1H, d, $J=10$ Hz, H-4''), 5.63(1H, d, $J=10$ Hz, H-3''), 5.18(1H, br.t, $J=6$ and 7.2 Hz, H-2'''), 3.39(2H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'''), 1.81 and 1.68(each 3H, gem-methyl, H-4''' and H-5'''), 1.47(6H, s, H-5'' and H-6''); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ : 181.7(C-4), 159.9(C-7), 157.6(C-9), 156.2(C-5), 153.6(C-4'), 152.9(C-2), 135.7(C-3'''), 134.3(C-3'), 130.5(C-2' and C-6'), 123.4(C-3), 123.1(C-1'), 121.6(C-4''), 115.9(C-3' and C-5'), 25.8(C-6'''), 21.7(C-1'''), 17.95(C-5''), 17.9(C-6'')

화합물 4-MeOH로 재결정하여 백색침상결정을 얻었다. mp 168~169°; $[\alpha]_D^{25}$ -332.8°(c, 0.2 in MeOH); UV, λ_{max}^{MeOH} 237.5, 271.5, 281 and 312.5 nm; IR, ν_{max}^{KBr} 3426(OH), 1589, 1496 and 1446(aromatic C=C) cm^{-1} ; 1H -NMR($CDCl_3$) δ : 6.74(1H, d, J =합물은 pterocarpan계열의 물질로 추정할 수 있었고,²⁾ 1H -NMR spe studies on her), 5.92(2H, s, OCH_2O), 5.77(1H, d, $J=10$ Hz, H-2'), 5.63(1H, s, OH), 5.52(1H, d, $J=6.2$ Hz, H-11a), 4.18(1H, dd, $J=4.4$ and 10.2 Hz, H-6equatorial), 3.5(2H, m, H-6axial and H-6a), 1.48 and 1.46(each 3H, s, gem-methyl); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ : 154.4(C-3), 150.1(C-4a), 148.2(C-10a), 146.2(C-9), 141.8(C-8), 134.4(C-1), 132.2(C-3'), 120.9(C-6b), 119.4(C-4'), 118.0(C-11b), 106.8(C-2), 104.8(C-7), 103.3(C-4), 101.4(OCH_2O), 93.9(C-10), 77.7(C-11a), 66.2(C-6), 40.2(C-6a), 27.7(C-5'), 27.6(C-6'); MS, m/z (rel. int.): 366 [M^+](100), 351(66.3), 175(37.9), 162(6.3), 69(18.1).

결과 및 고찰

화합물 1은 mp, IR, UV, 1H 및 ^{13}C -NMR spectrum 등을 문헌과^{2,3)} 비교하여 medicarpine으로 동정하였다.

화합물 2의 IR spectrum을 보면 3400 cm^{-1} 에서 OH, 1710 cm^{-1} 에서 C=O, 1580, 1540, 1480 cm^{-1} 에서 aromatic 이중결합에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 215, 270, 340 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이화합물은 isoflavone계열의 화합물로 추정할 수 있었고,⁴⁾ 1H -NMR spectrum의 7.90 ppm에서 나타나는 singlet은 isoflavone의 H-2 peak임을 알 수 있으며, 7.32와 6.81 ppm에서 2H에 해당하는 $J=8$ Hz의 doublet으로 나타나는 각각의 peak는 B ring의 H-2', 6'와 H-3', 5'에 기인하는것임을 알 수 있었다. 또한, 5.20 ppm에서 2H에 해당하는 vinyl에 의한 peak가 나타나고, 3.46 ppm에서 4H에 해당하는 methylene에 의한 peak가 나타나며, 1.83과 1.77 ppm에서 geminal dimethyl에 의한 peak가 나타나는 것으로 보아 이화합물에는 2개의 prenyl기

가 치환되어져 있음을 알 수 있었으며 치환된 위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum을 이용하여 확인할 수 있었다. 즉, C-7이 157.2 ppm에서 나타나고, C-5가 153 ppm에서 나타나는 것으로 보아 prenyl기는 C-6과 C-8에 치환되어 있음을 알 수 있었다.

이상의 사실과 문헌을^{5,6)} 비교하여 이화합물을 4', 5,7-trihydroxy-6,8-diprenylisoflavone으로 동정하였다.

화합물 3의 IR spectrum과 UV spectrum을 화합물 2와 문헌을⁴⁾ 비교하여 이화합물도 isoflavone계열임을 추정할 수 있었으며, $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 7.90 ppm에서 isoflavone의 H-2가 singlet으로 나타나고, 7.30과 6.78 ppm에서 2H에 해당하는 $J=8.3$ Hz의 doublet으로 각각 나타나는 peak는 B ring의 H-2',6' 및 H-3',5'에 기인하는 것임을 알 수 있었으며, 6.73과 5.63 ppm에서 1H에 해당하는 $J=10$ Hz의 doublet이 각각 나타나고, 1.47 ppm에서 gem-dimethyl기에 기인하는 peak가 나타나는 것으로 보아 이화합물에는 1개의 chromenog기가 치환되어 있음을 알 수 있었고, 5.18 ppm에서 vinyl기에 기인하는 $J=6.0$ 과 7.2 Hz의 triplet이 나타나고, 3.39 ppm에서 methylene기에 기인하는 $J=7.6$ Hz의 doublet이 나타나며, 1.81과 1.68 ppm에서 gem-methyl기에 기인하는 singlet이 각각 나타나는 것으로 보아 1개의 prenyl기도 치환되어 있음을 알 수 있었으며, 이들 치환기는 그 위치로 볼 때 chromenog기는 C-7과 C-8에, prenyl기는 C-6에 치환되어 있음을 알 수 있었다.

이상의 사실과 문헌을^{5,7)} 비교하여 이화합물을 4', 5-dihydroxy-7,8-chromeno-6-prenylisoflavone 즉, osajin으로 동정하였다.

화합물 4는 IR spectrum의 3426 cm^{-1} 에서 OH, 1589, 1496, 1446 cm^{-1} 의 aromatic 이중결합의 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 237.5, 271.5, 281, 312.5 nm 에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이화합물은 pterocarpan계열의 물질로 추정할 수 있었고,²⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 5.52 ppm에서 H-11a가 $J=6.2$ Hz의 doublet으로, 4.18 ppm에서 H-6equatorial이 $J=4.4$ 와 10.2 Hz의 doublet으로, 3.50 ppm에서 H-6a와 H-6axial이 multiplet으로 각각 나타나고, $^{13}\text{C-NMR}$ spec-

trum의 66.2 ppm에서 C-6, 40.2 ppm에서 C-6a, 77.7 ppm에서 C-11a의 peak가 각각 나타나는 것으로 보아 이화합물은 pterocarpan계열임을 알 수 있었다. 또한, H-11a가 5.52 ppm에서 $J=6.2$ Hz의 doublet으로 나타나는 것으로부터 이것은 H-6a와 cis로 배위하고 있음을 알 수 있었다.³⁾ 6.74와 5.77 ppm에서 1H에 해당하는 $J=10$ Hz의 doublet이 나타나고, 1.48과 1.46 ppm에서 gem-methyl에 의한 singlet이 각각 나타나는 것으로 보아 이화합물에는 1개의 chromenog기가 치환되어 있음을 알 수 있었고, 5.92 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 singlet은 DEPT법을 이용하여 측정한 결과 101.4 ppm에서 CH_2 로 나타나므로 methylenedioxy기가 치환되어 있음을 알 수 있었다. 이들 치환기의 치환위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum과 mass spectrum을 이용하여 확인할 수 있었다. 즉, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 154.4 ppm에서 C-3, 146.2 ppm에서 C-9 그리고 141.8 ppm에서 C-8의 peak가 나타나고, mass spectrum에서 분자량이 m/z 366에서 나타나고, 여기에서 1개의 methyl기가 탈리되면서 생성된 fragmentation ion이 m/z 351에서 나타나며, C ring이 깨지면서 생성된 fragmentation ion인 m/z 175가 나타나는 것으로 보아 치환기는 C-3와 C-4의 위치에 chromenog기가, C-8과 C-9의 위치에 methylenedioxy기가 치환되어져 있음을 알 수 있었다.^{8,9)}

이상의 사실과 문헌을^{2,3,8-10)} 비교하여 이화합물을 1-hydroxy-2,3-chromeno-8,9-methylenedioxy pterocarpan 즉, neorautenanol로 동정하였다.

결 론

솔비나무(*Maackia fauriei*)의 성분분류학적 기초자료를 제시하기 위하여 솔비나무수피의 *n*-hexane가용부를 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 4종의 화합물을 분리하고, UV, ^1H 및 $^{13}\text{C-NMR}$, MS 등의 spectral data를 이용하여 화합물 1, 2, 3 및 4의 구조를 밝혔으며, 그 구조는 각각 medicarpine, 4',5,7-trihydroxy-6,8-diprenylisoflavone, osajin 및 neorautenanol이었다.

인용문헌

1. Hwang, M. H., Kwon, Y. S. and Kim, C. M. (1997) Isoflavone compounds of the heartwood of *Maaackia fauriei*. *Yakhak Hoeji* 41: 444-449.
2. Mitscher, L. D., Gollapudi, S. R., Gerlach, D. C., Darke, S. D., Verliz, E. A. and Ward, J. A. (1988) Erycristin, a new antimicrobial pterocarpan from *Erythrina crista-galli*. *Phytochemistry* 27: 381-385.
3. Woodward, M. D. (1990) Phaseolin formation and metabolism in *Phaseolus vulgaris*. *Phytochemistry* 19: 921-927.
4. Marmy, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The Systematic identification of flavonoids. Springer-Verlag, New York.
5. Singhal, A. H., Sharma, R. P., Thyagarajan, G., Herz, W. and Govindan, S. V. (1980) New prenylated isoflavones and a prenylated dihydroflavonol from *Millettia pachycarpa*. *Phytochemistry* 19: 929-934.
6. Shirataki, Y., Manaka, A., Yokoe, I. and Komatsu, M. (1982) Two prenylflavones from *Euchresta japonica*. *Phytochemistry* 21: 2959-2963.
7. Lane, G. A. and Newman, R. H. (1987) Isoflavones from *Lupinus angustifolius* root. *Phytochemistry* 26: 295-300.
8. Narkhede, D. D., Iyer, P. R. and Rukmani Iyer, C. S. (1989) Synthesis of (\pm)-neorautane. *Journal of Natural Products* 52: 502-505.
9. Pelter, A., Staintan, P. and Baber, M. (1965) The mass spectra of oxygen heterocycles. II. The mass spectra of some flavonoids. *J. Heterocyclic Chem.* 2: 262-271
10. Djerassi, C. (1994) Dictionary of natural products Vol. 7. 4139-4140. Chapman & Hall, London.

(1998년 2월 2일 접수)