

금강제비꽃 잎의 Flavonoid 배당체(II)

육창수·이우철*·문창규**

경희대학교 약학대학, *강원대학교 자연대학, **서울대학교 약학대학

(Received February 17, 1989)

Studies on Flavonoid Glycoside of the leaves of *Viola diamantica*

Chang Soo Yook, Woo Tchul Lee* and Chang Kiu Moon**

College of Pharmacy, Kyung Hee University, *Dept. of Biology, Kang Won University and

**College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract—The drug consists of the dried entire plant of *Viola diamantica* (family Violaceae). It is used for the treatment of acute pyogenic diseases such as boil and carbuncles; also as tumor, high fever, tuberculosis and astringent hemostatic. Two flavonol glycosides have been isolated from the aerial parts of *Viola diamantica* and could be identified as kaempferol 7-rhamnoside and kaempferol 3,7-dirhamnoside (bright yellow needle crystal, mp 225°, C₂₇ H₃₀ O₄ 4H₂O). Kaempferol 7-rhamnoside and kaempferol 3,7-dirhamnoside were first isolated from *Viola diamantica*.

Keywords □ Flavonoid Glycoside, *viola diamantica*, kaempferol 7-rhamnoside, kaempferol 3,7-dirhamnoside

금강제비꽃 *Viola diamantica* Nakai 은 제비꽃과 (Violaceae)에 속하는 약용식물로 여러해살이 풀이며 높이가 약 20cm, 뿌리줄기는 옆으로 뻗어 포지를 길게 내어 번식한다.¹⁾

잎은 기부에서 나오며 엽병은 길고 엽신은 난상심장형~넓은 난상심장형, 길이 4~12cm, 폭 3~9cm, 꽃은 담자색, 자방상위, 일실, 배주는 다수이며 과실은 삭과로 전초의 채취시기는 6~7월이다.²⁾

중국, 일본에서 약용하는 *Viola* 속 식물은 줄방제비꽃 *Viola acuminata*, 간도제비꽃 *V. dissecta*, 동근털제비꽃 *V. collina*, 금강제비꽃 *V. diamantica*, 낙시제비꽃 *V. grypoceras*, 롱제비꽃 *V. verecunda*, 호제비꽃 *V. yedoensis* 등 7종류이며 우리나라 전지역에 야생하는 약품식물이다.³⁾

특히 금강제비꽃은 처음 금강산에서 발견된 특산 식물이나 지금은 만주에서부터 한국남부의 해발 1000m 이상에서 자생지를 찾아 볼 수 있다.

민간에서는 잎을 지혈, 맥입종, 부스럼, 해열, 독사에 의한 교상, 폐결핵, 난치성종양 등에 쓰여왔

다.⁴⁾

우리나라산 *Viola* 속 식물의 연구는 1972년 이, 육 등이 금강제비꽃과 고깔제비꽃 *V. rossii*의 부견에 대한 검토가 있었고^{5,6)} 1973년 육, 이, 유 등은 금강제비꽃잎의 flavonoid 배당체에 대한 성분검색을,⁷⁾ 1980년 문, 육 등은 흰젓제비꽃 *V. lactiflora*에서 robinin, lespedin 등을 분리 보고하였으며,⁸⁾ 1981년 문, 박, 육 등은 털제비꽃 *V. phalacrocarpa*의 전초에서 Kaempferol-3-O-robinoside-7-rhamnoside의 화학구조를 동정하였다.⁹⁾

1984년 육, 김, 문 등은 호제비꽃 *V. yedoensis* 전초로부터 β -sitosterol, flavonoid glycoside 등을 동년 육, 김은 제비꽃 *V. mandshurica*과 호제비꽃의 내부 형태학적 연구에 대하여 검토하였고^{10,11)} 최근 1988년 육, 임 등은 태백제비꽃 *V. albida*, 단풍제비꽃, 남산제비꽃 3종류에 대하여 flavonoid glycoside 성분검색, 과실의 부견, 잎, 뿌리의 부견을 발표하였다.¹²⁾

저자 등은 미이용자원식물의 의약자원 개발을 목

적으로 본 실험을 시도하였다. 금강제비꽃 전초를 물, MeOH 로 추출하고 Mg+HCl, Zn+HCl 등에 양성인 플라본배당체를 분리하였다.¹³⁻¹⁸⁾

물질 I은 용점이 219~221°인 Kaempferol-7-rhamnoside 로 추정하였고 물질 II는 용점 225°로서 Kaempferol-3, 7-dirhamno 로 확인하였으며 가수분해에 의하여 용점 277~278°인 Kaempferol 을 동정하였기에 그 결과를 보고한다.

실험방법

실험재료 및 기기—본 실험에 사용한 재료는 강원도 설악산, 오대산 상원사 근처에서 1984년 6월 하순 금강제비꽃 전초를 채집하여 음건, 세절하여 재료로 공시하였다.

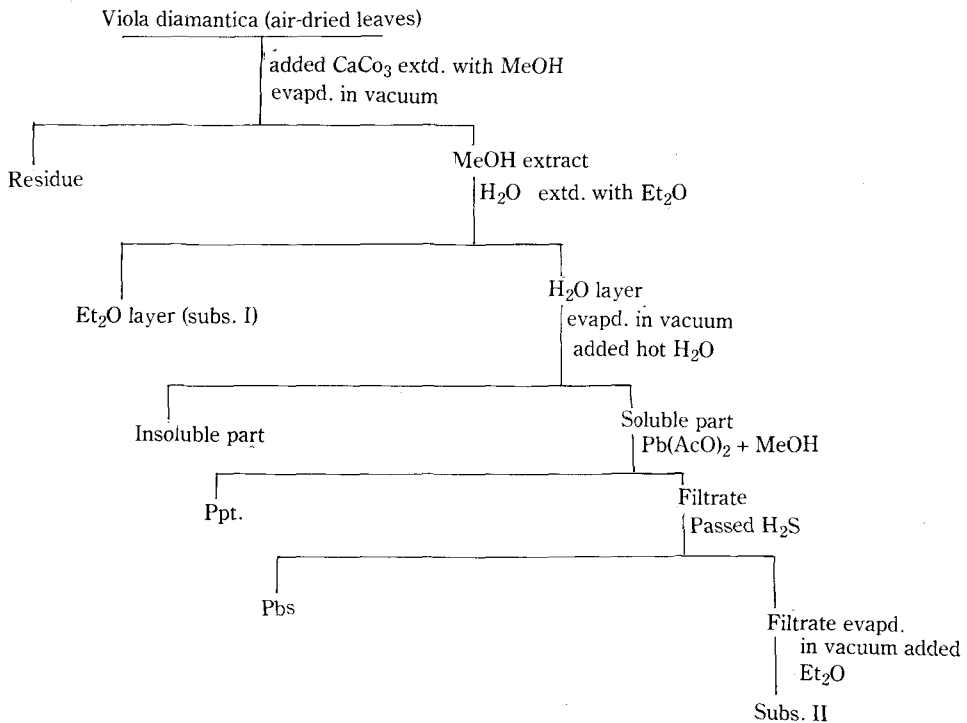
사용기기로는 ¹³C-NMR(varian FT 80A), Shimadzu-265-UV spectrometer, VG12~250 MS spectrometer IR spectrometer(MX-S, U. S. A), ¹H-NMR spectrometer, Bruker AM-200 등이 이용되었다.

추출 및 분리—금강제비꽃의 전초 400g 을 MeOH 1l 로 수욕상에서 3회 반복추출하고 추출액을 합하여 감압농축하여 암갈색의 MeOH 엑스(39. 2g)를 얻었다.

엑스를 Et₂O 로 처리하여 물질 I을 분리하였고 다시 불용부를 열탕을 가하여 가용부와 불용부로 나누었다.

불가용부를 감압농축하고 Pb(AcO)₂ MeOH 용액을 가하고 침전물과 여액으로 분별하여 여액을 H₂S 에 의하여 탈연시키고 용매를 유거, 잔사에 물을 가하여 용해시키고 Et₂O 로 포화시켜 빙실에 약 1주일 방치한 바 황색조결정 650mg 을 얻었다(물질 II).

Kaempferol-7-rhamnoside(Subs. I)의 분리—물질(I)을 상법에 의하여 5% NaHCO₃ 용액으로 세척하고 다음 5% NaOH 로 진탕추출, 추출액을 다시 황산산성으로 하고 Et₂O 로 진탕추출 후, 용매를 유거 잔사를 MeOH 를 소량가하고 빙실에 방치하면 담황색 침상결정이 석출한다. 수득량 6.2 mg, 용점 219-221°, Mg+HCl 반응양성, FeCl₃



Scheme I—Isolation of flavonoid compounds.

용액을 가하면 갈녹색을 띤다.

P. P. C에서 5% Sod. carbonate 용액을 정색 시키면 미황색 spot 가 뚜렷하게 나타나고, MeOH 용액은 Zn+HCl 반응에 음성이다.

물질 I은 물질 II를 부분 가수분해에 의하여 얻은 Kaempferol-7-rhamnoside와 TLC Rf 값, 혼용시험에서 그 용점강하가 없었다.

물질 I을 10% H₂SO₄로 가수분해하여 석출된 침전을 MeOH로 재결정 한 바 용점 277~278°의 Kaempferol을 얻었고 acetylation(Ac₂O+H₂SO₄)에 의하여 용점 181~182°인 Kaempferol tetracetate를 ¹H-NMR에 의하여 확인하였다.

Kaempferol-3, 7-dirhamnoside(Subs. II)의 분리—물질 II을 열탕으로 재결정, 다시 무수 MeOH로 수회 재결정 한 바 용점 225°의 담황색 침상결정을 얻었다.

이 물질은 5% Sod. carbonate 용액, 1% AlCl₃ 용액을 P. P. C. spot에 분무하면 미황색을 띤다.

Mg+HCl 반응에서는 뚜렷한 등적색, Zn+HCl 반응 홍색, P. P. C(butanol 계)에서 Rf 값은 0.79(황색)로서 Kaempferol-3, 7-dirhamnoside와 일치하였다. Anal. Calcd. for. C₂₇H₃₀O₄·4H₂O : C, 49.59 ; H, 6.109 ; H₂O, 11.10 Found : C, 49.77;H, 5.99; H₂O, 12.29

UV(λ_{max}nm) :

- MeOH : 265, 320(sh), 345
- MeOH+AlCl₃ : 273, 300(sh), 350, 398
- AlCl₃+HCl : 274, 299(sh), 347, 395
- MeOH+NaOAc : 264, 391

IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹) :

- 3400(sugar-OH, A-ring, B-ring-OH), 2970, 299(-CH), 1720(C=O), 1660, 1600, 1500(aromatic C=C), 1050(-OH) Fig. 1

¹H-NMR(DMSO-d₆+D₂O, ppm) :

- 0.85(d, 3H, rhamnose-CH₃), 1.15(d, 3H, rhamnose-CH₃), 3.19-4.07(multi, 8H, 3-rhamnosyl and 7-rhamnosyl proton), 5.37(s, 1H, 3-rhamnosyl-CH-1), 6.51(d, 1H, H-6), 6.82(s, 1H, H-8), 7.01(d, 2H, H-3' and H-5'), 7.88(d, 2H, H-2' and H-6')

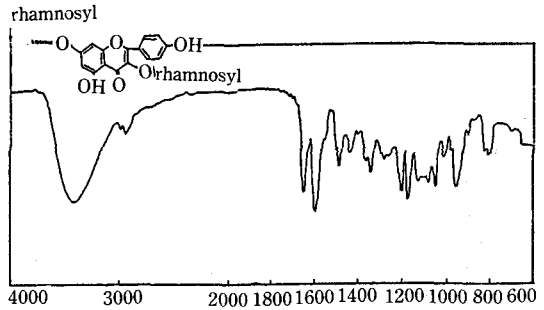


Fig. 1— IR spectrum of compound II.

물질 II의 산가수분해—물질 500mg을 5% H₂SO₄로 가열가수분해하여 냉각시킨 후 Et₂O에 이행시켜 Et₂O을 유기하고 잔사를 MeOH로 3회 재결정, 황색침상결정을 얻었다.

용점 : 277~278°

UV(λ_{max}nm) (log ε) :

- 95% EtOH : 268(4.19), 324(3.99), 368(4.26)

- KOH+EtOH : 246(4.11), 325(4.27), 430(3.93)

- MS, m/z(rel. int.) : 286(M⁺ 85), base peak 128(M⁺ 100)

IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹) :

- 3300(-OH), 1658(aromatic C=O), 1604, 1572, 1500(aromatic ring, C=C)

¹H-NMR(DMSO-d₆, 80MHz, ppm) :

- 6.23(d, 1H, J=2.0Hz, 6-H), 6.47(d, 1H, J=2.0Hz, 8-H), 6.96(d, 2H, J=9.0Hz, 3'-H and 5'-H), 8.03(d, 2H, J=9.0Hz, 2'-H and 6'-H)

이 물질은 *Geranium thunbergii* 전초에서 단리한 Kaempferol 표준과 혼용시험한 바 용점강하가 없었고 TLC GF254, P. P. C에서도 Rf 값이 일치하였다.

물질 II의 부분 가수분해—물질 200mg을 MeOH 50ml에 용해하고 0.5N-HCl 15ml을 가한 후 80°에서 40분 정도 수욕상에서 가열, 다음 AcONa 2g을 MeOH에 녹인 것을 추가하여 HCl로 중화하고 감압에 의하여 용매를 유기한 후 잔사에 증류수를 가한 다음 반복해서 Et₂O로 진탕추출하였다.

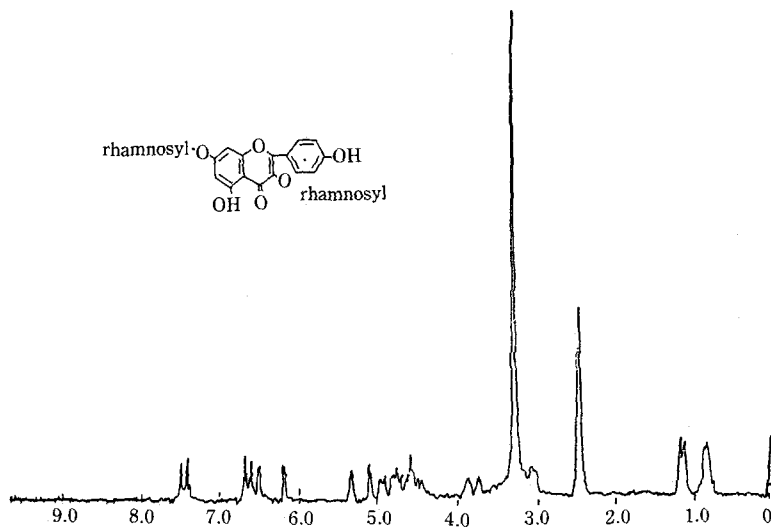


Fig. 2—NMR spectrum of compound II.

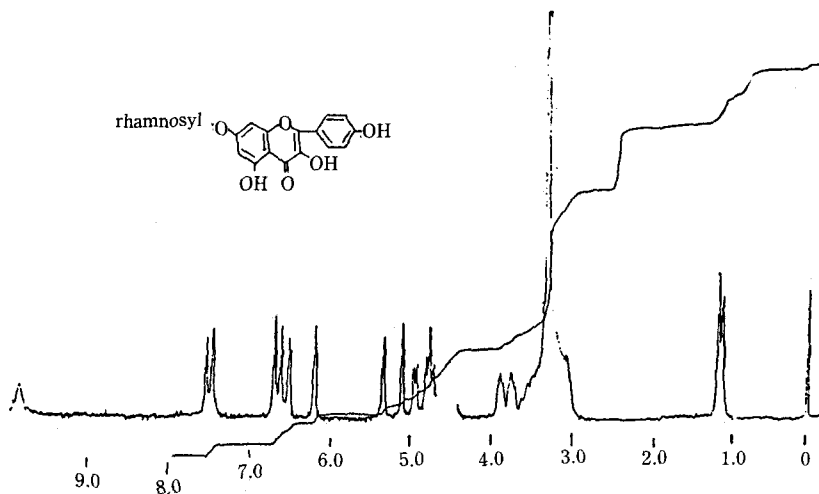


Fig. 3—NMR spectrum of compound I.

Et₂O에 이행된 용매를 유거하고 그 잔사를 MeOH을 가하여 빙실에 방치한 바 담황색결정 52 mg을 얻었다.

융점 221~223°

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$:

3400(-OH), 1650, 1590, 1560(aromatic C=C)

¹H-NMR(DMSO-d₆, 80MHz, ppm) :

1.15(d, 3H, rhamnose-CH₃), 6.82(d, 2H, J=9.0Hz, 3'-H and 5'-H), 7.52(d, 2H, J=

9.0Hz, 2'-H and 6'-H), 6.51(d, 1H, J=2.0Hz, 8-H), 6.23(d, 1H, J=2.0Hz, 6-H) Fig. 3

이 물질은 표준품 Kaempferol-7-rhamnoside와 혼용시험에서 융점강하가 없었고 TLC GF254, P. P.C에서도 그 R_f 값이 일치하였다.

결 론

한국특산 약용식물인 금강제비꽃 *Viola diamantica* Nakai에서는 다섯개의 flavonoid계 성

분을 예지하였고 그중 물질 II는 spectral data, 이화학적 실험 등에 의하여 Kaempferol-3, 7-dirhamnoside (lespedin, Kaempferitrin)으로 동정하였고 부분 가수분해로 Kaempferol-7-rhamnoside를 얻었다.

물질 I은 물질 II를 부분 가수분해하여 얻은 Kaempferol-7-rhamnoside로 추정하였고 본 *Viola*속에서는 처음 분리된 성분이며, 한편 Kaempferol-3, 7-dirhamnoside로 금강제비꽃에서는 처음 단리된 flavonoid glycoside이다.

감사의 말씀

본 연구에 표품을 분양하여 주신 일본 Toyama 의과약학 생약학교실 Morita 교수님과 기기분석에 도움을 준 일본 Kanazawa 대학 유기합성화학교실 김신규 교수님, IR을 측정하여 주신 경희대학교 약학대학 노영수 교수님과 김현숙 석사에게 감사드립니다.

문헌

- 1) 鄭臺鉉: 韓國植物圖鑑. 新志社 411(1956).
- 2) 李永魯: 韓國의 稀貴 및 危機動植物. 韓國自然保存 229(1981).
- 3) 陸昌洙: 韓國藥品植物資源圖鑑. 進明出版社 258(1981).
- 4) 陸昌洙, 金成萬, 鄭津牟, 鄭明淑: 漢藥의 成分. 藥理臨床應用. 癸丑文化社 1016(1982).
- 5) 李愚喆, 陸昌洙: 韓國產제비꽃屬의 研究(I). *J. of Kor. plant Tax.* 4, 19(1972).
- 6) 陸昌洙, 李愚喆: 제17회 한국생물과학협회 '6(1973).
- 7) 陸昌洙, 李愚喆, 柳庚秀: *J. of Kor. plant Tax.* 5, 43(1973).
- 8) 文昌奎, 陸昌洙: *Kor. J. pharmacog.* 12, 147(1981).
- 9) 文昌奎, 朴大成, 陸昌洙: *Seoul Univ. J. of Pharma. Sci.* 6, 43(1981).
- 10) 陸昌洙, 文昌奎: 第15回 定期總會 및 學術大會 A-2. 한국생약학회(1984).
- 11) 陸昌洙, 金鉉淑: 第15回 定期總會 및 學術大會 A-3. 한국생약학회(1984).
- 12) 陸昌洙, 임재운: 第37회 총회 및 학술대회. 대한약학회 123(1988).
- 13) Takido Michio; *YAKUGAKU ZASSHI* 106, 939(1986).
- 14) Koyama Kiyotaka, Okuyama Toru; *Shoyakugaku Zasshi* 32, 126(1978)
- 15) Tominaga Toshio, Utsumi Keigo; *Shoyakugaku Zasshi* 26, 144(1972).
- 16) Mabry T.J., Markham K.R. and Thomas M.B.; *The Systematic Identification of Flavonoids* 261(1970). New York U.S.A.
- 17) Markham, K.R.; *Techniques of Flavonoid Identification* 50(1982). Academic Press
- 18) Harbone J.B. and Mabry T.J.; *The Flavonoids* 261(1982) Chapman and Hall Ltd.