

맛두릅으로부터 Flavonoid 성분의 분리

김주선 · 강삼식 · 이명환* · 김옥경*

서울대학교 천연물과학연구소, *서울여자대학교 자연과학대학

Isolation of Flavonoids from the Leaves of *Aralia continentalis*

Ju Sun Kim, Sam Sik Kang, Myung Whan Lee* and Ok Kyung Kim*

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460 and

*College of Natural Sciences, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Abstract—Six flavonoids were isolated from the leaves of *Aralia continentalis*. Their structures were characterized as kaempferol, quercetin, 6"-O-acetyl astragalín, astragalín, trifolin and hyperoside by chemical and spectroscopic evidences. This is the first isolation from this plant.

Keywords—*Aralia continentalis* · Araliaceae · flavonoid · kaempferol · quercetin · 6"-O-acetyl astragalín · astragalín · trifolin · hyperoside

맛두릅(*Aralia continentalis* Kitagawa)은 두릅나무과(Araliaceae)에 속하는 다년생 초본으로 한국, 중국, 일본등지에서 야생 또는 재배되고 있는 식물로^{1,2)} 그 뿌리는 독활이라하여 진통, 부종, 해열, 관절염등의 치료에 사용되어온 생약이며³⁻⁵⁾ 어린잎과 줄기는 특유의 향기가 있어 식용으로 널리 애용되고 있는 유용한 식물자원이다. 그러나 이 식물에 관한 화학성분으로는 뿌리인 독활에서 diterpene acid, phenolic acid 등의 보고⁶⁻⁸⁾와 식용부인 어린잎에서 정유성분에 관한 보고⁹⁾가 있을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 이 식물의 어린잎으로부터 6종의 flavonoid 성분을 분리하여 그 화학구조를 구명하였기에 보고하고자 한다.

실험 방법

실험재료 - 1993년 5월 수원 농촌진흥청 작물시험장에서 재배 되고 있는 맛두릅 어린잎을 채취, 음건하여 실험재료로 사용하였다.

기기 - 용점은 Mitamura-Riken의 미량용점 측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다.

IR은 JASCO FT/IR-5300, UV는 Gilford 2600 또는 Hitachi U-3210, MS는 Hewlett-Packard 5985 B GC/MS system, NMR은 Varian FT-80A (80MHz) 및 Bruker AM-300 (300MHz)를 사용하여 측정하였다.

추출 및 분리 - 음건한 맛두릅 어린잎 1.4kg을 MeOH로 수욕상에서 3시간씩 3회 반복 추출한 후 감압 농축하여 MeOH엑스(139 g)를 얻었다. 이 MeOH엑스를 물에 현탁시킨 후 *n*-hexane, CHCl₃, EtOAc 및 BuOH로 순차적으로 분획하였다. 각 분획들을 농축하여 hexane 분획(37.3 g), CHCl₃ 분획(7.8 g), EtOAc 분획(10.0 g), BuOH 분획(28.9 g) 및 H₂O 분획(53.5 g)을 얻었다. EtOAc 분획을 silica gel column에 걸고 CHCl₃:MeOH:H₂O=7:2:0.5의 용출용매로 chromatography를 실시하여 22개의 소분획을 얻었다. 소분획 2, 3, 4 및 5를 각각 Sephadex LH-20 column에 걸어 MeOH로 용출시켜 소분획 2와 3으로부터 화합물 1을, 소분획 4로부터 화합물 2를 얻었으며, 소분획 4와 5로부터 얻은 분획을 다시 silica gel column에 걸어 불포화된 EtOAc로 용출시켜 화합물 3을 얻었다. 소분

Table I. $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts for compounds 1~6 in DMSO-d_6^*

Proton	δ_{H}					
	1	2	3	4	5	6
6	6.18 d (1.8)	6.23 d (2.0)	6.21 d (1.8)	6.21 d (1.9)	6.21 d (1.8)	6.20 d (1.9)
8	6.42 d (1.8)	6.48 d (2.0)	6.44 d (1.8)	6.43 d (1.9)	6.43 d (1.8)	6.40 d (1.9)
2'	8.03 d (8.8)	7.63 brs	8.00 d (8.8)	8.04 d (9.0)	8.07 d (8.7)	7.54 d (2.0)
3'	6.92 d (8.8)		6.88 d (8.8)	6.89 d (9.0)	6.87 d (8.7)	
5'	6.92 d (8.8)	6.93 d (8.2)	6.88 d (8.8)	6.89 d (9.0)	6.87 d (8.7)	6.82 d (8.4)
6'	8.03 d (8.8)	7.57 dd (2.0,8.2)	8.00 d (8.8)	8.04 d (9.0)	8.07 d (8.7)	7.66 dd (2.0,8.4)
5-OH	12.44 brs	12.50 brs	12.56 brs	12.59 brs	12.86 brs	12.60 brs
Anomeric H			5.36 d (7.3)	5.44 d (7.3)	5.38 d (7.6)	5.36 d (7.6)
Others						
7-OH			10.83 brs			
4'-OH			10.13 brs			
Glc H-6			3.95 dd (5.9,11.8) 4.11 dd (1.7,11.8)			
OAc			1.75 s			

*Figures in parentheses are coupling constants in Hz.

The data for 1 and 2 are measured in 80MHz and others in 300MHz.

획 8은 농축한 후 MeOH을 가해 재결정을 반복하여 화합물 4를 얻었다. 또한 소분획 11 및 17역시 Sephadex LH-20 column에 걸어 MeOH로 용출시켜 소분획 11로부터 화합물 5를, 소분획 17로부터 화합물 6을 각각 얻었다.

화합물 1 - MeOH로 재결정을 반복하여 미황색 침상결정을 얻었다. mp 274~276°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 3428(OH), 1655(α,β -unsaturated C=O), 1614, 1508(aromatic C=C), 1253(aromatic C-O); UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}(\log \epsilon)$ 267(4.76), 325(sh, 4.53), 368(4.78); $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{ONa}} \text{nm}(\log \epsilon)$ 281 (4.87), 319(sh, 4.62), 428(4.87); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}} \text{nm}(\log \epsilon)$ 275(4.86), 306(4.59), 387(4.78); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc+H}_3\text{BO}_3} \text{nm}(\log \epsilon)$ 2.66(4.80), 315(sh, 4.58), 368(4.82);

$\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3} \text{nm}(\log \epsilon)$ 270(4.85), 303(sh, 4.34), 350(4.43), 424(4.89); $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}} \text{nm}(\log \epsilon)$ 258(sh, 4.74), 270(4.81), 304(sh, 4.36), 350(4.51), 424(4.86); MS, m/z (rel. int.) 286[M]⁺(100), 285[M-H]⁺(32.3), 258[M-CO]⁺(16.2), 275[M-HCO]⁺(18.4), 229[M-(CO+HCO)]⁺(21.1), 153[A₁+H]⁺(15.1), 143[M]⁺⁺(14.7), 134[M-H₂O]⁺⁺(7.8), 129[M-CO]⁺⁺(11.4), 121[B₂]⁺(47.6), 93[B₂-CO]⁺(15.5); $^1\text{H-NMR}$ (80MHz, DMSO-d_6): Table I 참조.

화합물 2 - MeOH로 재결정을 반복하여 미황색 분말을 얻었다. mp 310~313°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ 3380(OH), 1670(α,β -unsaturated C=O), 1610, 1510(aromatic C=C), 1240(aromatic C-O); UV,

Table II. ^{13}C -NMR chemical shifts for compounds 3~6 in DMSO- d_6 (75.5MHz)

Carbon No.	3	4	5	6
C-2	156.51	156.32*	156.32*	156.21*
3	133.06	133.20	133.24	133.47
4	177.32	177.39	177.50	177.38
5	161.14	161.16	161.18	161.13
6	98.63	98.60	98.67	98.56
7	164.12	164.03	164.15	164.06
8	93.61	93.55	93.62	93.38
9	156.32	156.21*	156.35*	156.17*
10	103.84	103.96	103.91	103.83
1'	120.71	120.85	120.85	121.03
2'	130.73	130.75	130.92	115.09
3'	114.97	115.01	115.01	144.69
4'	159.94	159.84	159.90	148.33
5'	114.97	115.01	115.01	115.91
6'	130.73	130.75	130.92	121.84
Sugar C-1''	101.10	100.93	101.70	101.86
2''	74.04*	74.16	71.19	71.14
3''	76.12	77.36	73.09	73.15
4''	69.75	69.89	67.86	67.86
5''	73.84*	76.40	75.74	75.72
6''	62.71	60.83	60.16	60.04
CH ₃ CO	169.71, 20.05			

* Chemical shifts within a column may be reversed.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 259(4.30), 270(sh, 4.16), 305(sh, 3.91), 372(4.34); $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{ONa}}$ nm(log ϵ) 248(4.26), 323(4.17); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$ nm(log ϵ) 269(sh, 4.23), 270(4.24), 323(4.01), 388(4.28); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm(log ϵ) 262(4.34), 334(sh, 4.24), 394(4.40); $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3}$ nm(log ϵ) 272(4.35), 351(sh, 3.68), 460(4.51); $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm(log ϵ) 270(4.36), 301(sh, 3.86), 354(4.01), 428(4.38); MS, m/z (rel. int.) 302[M]⁺(93.0), 301[M-H]⁺(31.1), 274 [M-CO]⁺(10.7), 273[M-HCO]⁺(16.0), 245[M-(CO+HCO)]⁺(27.5), 153[A₁+H]⁺(59.0), 142[M-H₂O]⁺⁺(22.1), 137[B₂]⁺(59.0), 128[M-(CH₂O+CO)]⁺⁺(44.7), 109[B₂-CO]⁺(21.7); $^1\text{H-NMR}$ (80MHz, DMSO- d_6): Table I 참조.

화합물 3 - MeOH로 재결정 하여 미황색 침상 결정을 얻었다. mp 258~263°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3412(OH), 1721(ester), 1651(α,β -unsaturated C=O), 1609, 1512(aromatic C=C), 1209(ester),

1180, 1086(glycosidic C-O); UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 266(4.29), 302(sh, 4.06), 348(4.21); $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{ONa}}$ nm(log ϵ) 275(4.37), 325(4.14), 402(4.40); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$ nm(log ϵ) 275(4.41), 305(4.09), 382(4.20); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm(log ϵ) 267(4.31), 302(sh, 4.07), 352(4.22); $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3}$ nm(log ϵ) 274(4.27), 305(4.02), 353(4.16), 399(4.18); $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm(log ϵ) 275(4.27), 303(4.03), 349(4.17), 398(4.12); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): Table I 참조; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6): Table II 참조.

화합물 4 - MeOH로 재결정을 반복하여 미황색 침상 결정인 화합물 4를 얻었다. mp 186~187°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3422(OH), 1661(α,β -unsaturated C=O), 1607, 1499(aromatic C=C), 1062, 1015 (glycosidic C-O); UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 267(4.41), 302(sh, 4.19), 349(4.31); $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{ONa}}$ nm(log ϵ) 276(4.47), 325(4.23), 401(4.52); $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$ nm(log ϵ) 275(4.55), 306(4.22), 384

(4.35); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm(log ϵ) 267(4.44), 308(sh, 4.19), 353(4.35); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ nm(log ϵ) 275(4.42), 305(4.16), 352(4.31), 397(4.33); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm(log ϵ) 275(4.42), 303(4.16), 349(4.31), 397(4.27); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): Table I 참조; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6): Table II 참조.

화합물 5 - MeOH로 재결정하여 미황색 침상 결정을 얻었다. mp 253~255°; IR, ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}) 3453, 3187(OH), 1659(α, β -unsaturated C=O), 1605, 1561, 1491(aromatic C=C), 1362, 1262, 1088, 1059(glycosidic C-O), 895; UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 267(4.09), 304(sh, 3.86), 351(4.02); $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{ONa}}$ nm(log ϵ) 275(4.18), 325(3.94), 402(4.21); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$ nm(log ϵ) 275(4.20), 308(3.88), 381(4.01); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm(log ϵ) 267(4.09), 302(sh, 3.84), 352(4.02); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ nm(log ϵ) 274(4.19), 304(3.79), 352(3.93), 398(3.97); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm(log ϵ) 275(4.19), 303(3.81), 348(3.95), 399(3.94); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): Table I 참조; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6): Table II 참조.

화합물 6 - MeOH로 재결정하여 미황색 침상 결정을 얻었다. mp 238~239°; IR, ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}) 3416(OH), 1655(α, β -unsaturated C=O), 1607, 1507(aromatic C=C), 1364, 1205, 1082(glycosidic C-O); UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm(log ϵ) 257(4.33), 266(sh, 4.27), 359(4.26); $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{ONa}}$ nm(log ϵ) 273(4.42), 330(sh, 3.98), 411(4.41); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$ nm(log ϵ) 274(4.38), 324(sh, 4.02), 385(4.22); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm(log ϵ) 262(4.41), 297(sh, 382), 381(4.32); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ nm(log ϵ) 275(4.40), 305(sh, 3.79), 337(3.63), 436(4.44); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm(log ϵ) 270(4.35), 305(3.85), 364(sh, 4.09), 408(4.26); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): Table I 참조; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6): Table II 참조.

화합물 3의 alkali가수분해 - 화합물 3 10 mg 을 0.1N KOH(10 ml) 용액에 녹여 70°C에서 5분간 반응시킨후, 묽은 염산 용액으로 pH 5~6 정도로 약산성화하고 EtOAc를 가하여 진탕 방치하여 얻은 EtOAc 분획을 H₂O로 3~4 차례 세척한

다음 30°C 이하의 저온에서 감압 농축시켜 TLC 를 실시 하여 확인한 결과 astragalinal과 일치함을 확인하였다(전개용매 CHCl₃:MeOH:H₂O=7:3:1).

TLC plate를 이용한 화합물 3~6의 산가수분해¹⁰⁾ - TLC plate에 화합물 3~6을 spot한 후 이 plate를 실온에서 c-HCl이 들어 있는 chamber에 1시간 동안 방치한 다음 꺼내어 건조시켜 당의 표준품들을 spot하여 CHCl₃:MeOH:H₂O=26:14:5의 전개용매에 전개시킨 후 20% H₂SO₄로 발색시켜 화합물 3, 4는 glucose가 5 및 6은 galactose가 구성 당임을 각각 확인 하였다.

결과 및 고찰

맛두릅의 어린잎으로 부터 얻은 MeOH엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 EtOAc 분획을 얻고 이 분획을 silica gel과 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시하여 6종의 flavonoid 성분을 단리 하였다.

화합물 1~6은 모두 미황색 화합물들로 Shinoda test에 모두 양성을 나타내었으며, 화합물 1은 kaempferol임을, 화합물 2는 quercetin임을 표품을 직접적으로 대조하여 확인 하였다. 또한 화합물 3~6은 Molisch test에서 각각 양성을 나타내었고, UV 및 IR spectral data를 종합하여 모두 flavonol계 화합물로 화합물 3~6은 flavonol glycoside임을 추정할 수 있었다. 이 화합물들은 TLC plate를 이용한 산가수분해에 의해 당은 화합물 3, 4에서 glucose를, 화합물 5, 6에서 galactose를 각각 확인 할 수 있었으며¹⁰⁾ 이는 $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 통하여서도 확인 할 수 있었다. 또한 화합물 3~6의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 해석하여 당은 모두 flavonol의 3번 OH에 결합되어 있으며 anomeric proton의 coupling constant(7.3~7.6Hz)로부터 당은 모두 β 결합하고 있음을 알았다.¹¹⁾ 화합물 3, 4 및 5는 aglycone이 kaempferol로 화합물 4는 kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside(astragalinal)임을, 화합물 5는 kaempferol 3-O- β -D-galactopyranoside(trifolin)임을 확인 하였고, 화합물 6은 aglycone이 quercetin으로 quercetin 3-O- β -D-galactopyra-

noside(hyperoside)임을 확인 하였다. 화합물 3은 IR spectrum에서 acetoxy기의 존재를 암시하는 band가 1721 및 1209 cm^{-1} 에서 나타나며 NMR spectrum(δ_{H} 1.75ppm; δ_{C} 169.71, 20.05ppm)에서 하나의 acetoxy기가 존재함을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 glucose의 C-6 methylene proton들이 δ 3.95 및 4.11ppm에서 ABX type의 double doublet으로 저자장 이동되어 나타나며, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 화합물 4의 glucose의 C-6의 chemical shift가 약 1.88ppm 저자장 이동되어 나타나고 glucose의 C-5의 chemical shift가 2.56ppm 고자장 이동된 것으로 보아 glucose의 6번 위치에 acetoxy기가 결합되어 있음을 알았다.¹²⁻¹⁵⁾ 따라서 화합물 3은 kaempferol 3-O-(6"-O-acetyl- β -D-glucopyranoside)로 확정 하였다. 화합물 3은 최근 *Polygala japonica*의 잎에서 분리 보고된 바 있다.¹⁴⁾

화합물 3을 제외한 이상 5종의 화합물은 지금까지 여러 식물로부터 분리 보고된 바 있으나¹⁶⁾ 이 식물로 부터는 처음 분리 보고 하는 화합물들이다.

감사의 말씀 - 본 연구의 실험재료를 제공해 주신 농촌진흥청 작물시험장에 감사를 드립니다.

(1995년 8월 12일 접수)

참 고 문 헌

1. 이창복: 대한식물도감, 향문사, 서울, p. 575 (1989).
2. 김영상, 송정섭, 이봉호, 홍영표, 한인송, 정주호, 장영선: 한국의 자생식물 원색도감(초본류), pp. 122~123 (1990).
3. 이상인: 본초학, 학림사, 서울, pp. 231~232 (1986).
4. 문관심: 약초의 성분과 이용, 일월서각, 서울, pp. 414~415 (1984)
5. Perry, L.M.: *Medicinal Plants of East & Southeast Asia, Attributed Properties and Uses*, The MIT Press, London, p. 41 (1980).
6. Han, B.H., Han, Y.N., Han, K.A., Park, M.H. and Lee, E.O.: Studies on the Anti-inflammatory Activity of *Aralia continentalis* (I). *Arch. Pharm. Res.* **6**, 17(1983)
7. Han, B.H., Park, M.H., Han, Y.N. and Manalo, J.B.: Studies on the Anti-inflammatory Activity of *Aralia continentalis* (II). *Arch. Pharm. Res.* **6**, 75 (1983).
8. Han, B.H., Woo, E.R., Park, M.H. and Han, Y.N.: Studies on the Anti-inflammatory Activity of *Aralia continentalis* (III). *Arch. Pharm. Res.* **8**, 59 (1985).
9. Sawamura, M., Lee-Kim, M.-S., Shichiri, K.-I., Tsuji, T. and Machida, K.: Volatile Constituents of Japanese and Korean Udo (*Aralia cordata* Thunb.) and Butterbur (*Petasites japonica* Miq.). *Research Reports of The Kochi University* **38**, 1 (1989).
10. Amoros, M. and Girre, R.L.: Structure of Two Antiviral Triterpene Saponins from *Anagallis arvensis*. *Phytochemistry* **26**, 787 (1987).
11. Markham, K.R. and Mabry, T.J.: *Ultraviolet-Visible and Proton Magnetic Resonance Spectroscopy of Flavonoids* (chapter 2), in *The Flavonoids*, Part I(ed. Harborne, J.B., Mabry, T.J. and Mabry, H.), Academic Press, NY, pp. 45~77 (1975).
12. Jung, K.Y., Do, J.C. and Son, K.H.: Kaempferol 3-O-[6"-O-(3-hydroxy-3-methylglutaryl) glucoside] from Leaves of *Polygala japonica*. *Phytochemistry* **34**, 1196 (1993).
13. Romussi, G., Bignardi, G. and Pizza, C.: Minor Acylated Flavonoids from *Quercus cerris* L. *Liebigs Ann. Chem.* **989** (1988).
14. Do, J.C., Yu, Y.J., Jung, K.Y. and Son, K.H.: Flavonoids from the Leaves of *Polygala japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**, 9 (1992).
15. Markham, K.R. and Chari, V.M.: *Carbon-13 NMR Spectroscopy of Flavonoids* (chapter 2), in *The Flavonoids, Advances in Research* (ed. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.), Chapman and Hall, London, pp. 19~134 (1982).
16. Hsu, H.Y., Chem, Y.P. and Hong, M.: *The Chemical Constituents of Oriental Herbs*, Oriental Healing Arts Institute, Los Angeles (1982).