

수오공의 Flavonoid 성분

류정희, 곽종환, 이강노*, 지옥표*

성균관대학교 약학대학

Flavonoids from *Kyllinga brevifolia* var. *leiolepsis*

Jung-Hie Lew, Jong Hwan Kwak, Kang Ro Lee* and Ok Pyo Zee*

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract - Four flavonoids were isolated from the whole plant of *Kyllinga brevifolia* var. *leiolepsis*. Their structures were identified as quercetin, (-)-epiafzelechin, vitexin and orientin on the basis of spectral data. This is the first report of the identification of quercetin, (-)-epiafzelechin and orientin from *Kyllinga* genus.

Key words - *Kyllinga brevifolia* var. *leiolepsis*; Cyperaceae; flavonoid; quercetin; (-)-epiafzelechin; orientin.

수오공(水蜈蚣)은 사초과(Cyperaceae)에 속하는 파대가리(*Kyllinga brevifolia* Rottb. var. *leiolepsis* Hara)의 전초 또는 근경으로 중약 또는 민간에서 감기, 한열, 두통, 기침, 말라리아, 황달, 이질, 창상종독, 타박상 및 도상등의 치료에 사용되고 있다.^{1,2)}

파대가리는 전국 각지의 양지바른 습지에서 흔히 자라는 *Kyllinga*속 식물로 국내에는 1속 1종만이 자생하며, 높이가 5~20 cm 정도로 근경이 황으로 뻗으면서 마디에서 화경과 뿌리가 자란다. 줄기는 삼각형 녹색기둥으로 직립하고 꽃은 정생(頂生)으로 단립 구형이며 개화기는 7~10월이다.³⁾

본 식물의 성분연구로는 flavone C-glycoside인 vitexin과 steroid유도체인 β -sitosterone, ergosterol peroxide, β -sitosterol, β -sitosteryl-3-O- β -D-glucopyranoside만이 분리보고되었다.^{4,5)}

*Kyllinga*속 식물에 대한 화학적 성분연구로는 *Kyllinga alba*에서 luteolin이 *Kyllinga crassipes*에서 luteolin과 tricinin이 보고되었으며⁶⁾ *Kyllinga triceps*에서 essential oil이 연구되었고

최근 *Kyllinga erecta*로부터 다수의 diterpenoid 화합물이 분리보고되었다.⁷⁻⁹⁾

저자들은 파대가리 전초의 EtOAc분획에 대한 성분연구에 착수하여 2종의 flavonoid화합물과 2종의 flavonoid C-glycoside를 분리하고 각 화합물은 quercetin(1)과 (-)-epiafzelechin(2), vitexin(3) 및 orientin(4)으로 확인 동정하였다.

Quercetin, (-)-epiafzelechin 및 orientin은 *Kyllinga*속에서 처음으로 분리보고되는 물질이며 vitexin은 본 식물에서 이미 분리된 물질이다.

재료 및 방법

실험재료 - 파대가리는 1993년 8월 경기도 수원시 근교에서 채취하여 정확한 감정한 후 전초를 음건 세절하여 사용하였으며 확증표본은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다(SSK93-071).

기기 및 시약 - 용점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 UV는 Milton Roy Spectronic 1201 spectrophotometer, IR은 Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer(KBr disc법)를 사용하였다.^{1)H-}

*교신저자 : Fax 82-331-292-8800

및 ^{13}C -NMR은 Bruker AC-200 spectrometer, EI-MS spectrum은 JMS-DX 303 mass spectrometer(JEOL)와 Hewlett Packard model 5985B GC/MS system으로 측정하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70~230과 230~400 mesh, ASTM Art. 7734과 9385, Merck)을 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 packing 물질은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ precoated plate(Art. 5552, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리-음건제절한 패대가리의 전초 1 kg을 50℃ 이하에서 MeOH용매로 3회 반복 추출하고 얻어진 추출액을 감압농축하여 65 g의 MeOH ex.를 얻었다. 이를 증류수에 현탁시키고 *n*-hexane, CHCl_3 , EtOAc, *n*-BuOH의 순서로 용매 분획하여 각각의 분획 12 g, 2 g, 8 g 및 14 g을 얻었다.

EtOAc 분획 8 g을 CHCl_3 -MeOH- H_2O (80:25:2)에서 CHCl_3 -MeOH- H_2O (60:40:4)까지의 혼합용매로 silica gel column chromatography하여 6개의 소분획 E1-E6를 얻었다. 소분획 E1을 CHCl_3 -MeOH(10:1)용매로 다시 silica gel column chromatography하고 Sephadex LH-20 column(MeOH)으로 정제하여 황색결정의 화합물 1(15 mg)을 얻었다. 또한 E2분획을 CHCl_3 -MeOH(7:1)용매로 silica gel column chromatography한 후 다시 MeOH용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 무색 무정형의 화합물 2(25 mg)을 분리하였다. 소분획 4와 5는 각각 EtOAc-MeOH- H_2O (100:10:5)혼합용매로 재차 silica gel column chromatography한 후 MeOH로 재결정하여 황색결정의 화합물 3(35 mg)과 4(40 mg)을 얻었다.

화합물 1-mp 309~312℃; Mg-HCl, Zn-HCl, FeCl_3 solution test:positive. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400(OH), 1670(C=O), 1620, 1510, 1430(aromatic C=C) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 254 nm, 295 nm(sh), 370 nm, (+NaOMe) 276 nm, 330 nm, 420 nm, (+ AlCl_3) 268 nm, 330 nm(sh), 450 nm, (+ AlCl_3/HCl) 263 nm, 300 nm(sh), 358

nm(sh), 427 nm, (+NaOAc) 272 nm, 322 nm, 390 nm, (+NaOAc/ H_3BO_3) 258 nm, 298 nm(sh), 386 nm; ^1H -NMR(200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.19(1H, d, $J=1.9$ Hz, 6-H), 6.40(1H, d, $J=1.9$ Hz, 8-H), 6.89(1H, d, $J=8.5$ Hz, 5'-H), 7.55(1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, 6'-H), 7.69(1H, d, $J=2.1$ Hz, 2'-H), 9.33, 9.38, 9.60, 10.80(aromatic -OH), 12.50(1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR : Table I 참조: MS, m/z 302(M^+ , 100), 273, 245, 229, 128.

화합물 2-mp 240~242℃; 1% vanillin+HCl, FeCl_3 solution test:positive IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400(OH), 2950(aliphatic C-H), 1620, 1520(aromatic C=C); UV λ_{max} (MeOH) 223 nm(sh), 272 nm; ^1H -NMR(200 MHz, CD_3OD) δ : 2.72(1H, dd, $J=16.8, 2.8$ Hz, 4a-H), 2.87(1H, dd, $J=16.8, 4.4$ Hz, 4b-H), 4.16(1H, t-like, 3-H), 4.65(1H, s, 2-H), 5.93(1H, d-like, 6, 8-H), 6.77(2H, d, $J=8.5$ Hz, 3', 5'-H), 7.30(2H, d, $J=8.5$ Hz, 2', 6'-H); ^{13}C -NMR : Table I 참조: MS, m/z 274(M^+), 167, 140, 136, 108.

화합물 3-mp 266~269℃; Mg-HCl, Zn-HCl, FeCl_3 solution test:positive. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3300(OH), 1660(C=O); UV, λ_{max} (MeOH) 223 nm(sh), 272 nm, 330 nm, (+NaOMe) 277 nm, 330 nm, 392 nm, (+ AlCl_3) 275 nm, 303 nm, 345 nm, 375 nm, (+ AlCl_3/HCl) 275 nm, 302 nm, 343 nm, 380 nm, (+NaOAc) 278 nm, 303 nm, 382 nm, (+NaOAc/ H_3BO_3) 269 nm, 330 nm, 392 nm; ^1H -NMR(200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :

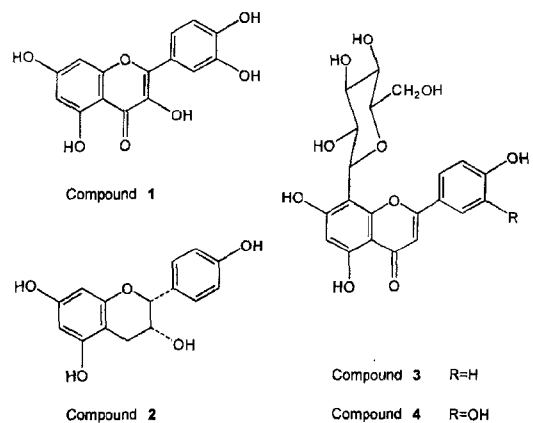


Fig. 1. Structures of compounds 1, 2, 3 and 4.

Table I. ^{13}C -NMR chemical shifts for compound 2 in CD_3OD and compounds 1, 3, 4 in $\text{DMSO}-d_6$ (50 MHz)

Carbon No.	1	2	3	4
2	146.6	80.2	163.9	164.1
3	135.8	67.7	102.4	102.4
4	175.7	29.6	182.0	182.0
5	160.8	157.7	160.4	160.4
6	98.2	96.7	98.4	98.3
7	163.9	157.9	163.3	162.8
8	93.4	96.2	104.6	104.6
9	156.2	158.2	156.0	156.2
10	103.0	100.4	103.7	103.8
1'	122.0	131.9	121.6	121.9
2'	115.0	129.5	128.9	114.0
3'	145.0	116.0	115.9	145.8
4'	147.7	158.3	161.2	149.7
5'	115.6	116.0	115.9	115.7
6'	120.0	129.5	128.9	119.4
1''			73.6	73.4
2''			70.9	70.8
3''			78.7	78.8
4''			70.5	70.8
5''			81.8	82.0
6''			61.3	61.7

3, 10~3.90(sugar H), 4.70(1H, d, $J=9.5$ Hz, anomeric H), 6.28(1H, s, 6-H), 6.78(1H, s, 3-H), 6.90(2H, d, $J=8.2$ Hz, 3',5'-H), 8.03(2H, d, $J=8.2$ Hz, 2',6'-H); ^{13}C -NMR: Table I 참조.

화합물 4 - mp 260~262°C; Mg-HCl, Zn-HCl, FeCl_3 solution test: positive. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3300 (OH), 1665(C=O); UV, λ_{max} (MeOH) 267 nm, 350 nm, (+NaOMe) 267 nm, 402 nm, (+ AlCl_3) 272 nm, 300 nm(sh), 333 nm, 425 nm, (+ AlCl_3/HCl) 272 nm, 300 nm, 357 nm, 390 nm, (+NaOAc) 265 nm, 398 nm, (+NaOAc/ H_3BO_3) 266 nm, 380 nm; ^1H -NMR(200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.10~3.90(sugar H), 4.70(1H, d, $J=9.5$ Hz, anomeric H), 6.28(1H, s, 6-H), 6.66(1H, s, 3-H), 6.88(1H, d, $J=8.5$ Hz, 5'-H), 7.50(2H, dd, $J=8.5$ Hz, 2.0 Hz, 6'-H), 7.54(1H, d, $J=2.0$ Hz, 2'-H); ^{13}C -NMR: Table I 참조.

결과 및 고찰

수오공 전초의 EtOAc분획을 각종 column chr-

omatography하여 4종의 화합물을 분리하였다.

화합물 1은 FeCl_3 solution, Mg-HCl 및 Zn-HCl반응에서 양성을 나타낸 점과 UV 흡수 spectrum으로 부터 flavonoid화합물로 추정하였으며¹⁰⁾ shift reagent첨가에 의한 UV 흡수 spectrum과 ^1H -NMR spectrum의 양상으로부터 quercetin임을 알았고 이는 문헌 기재 spectral data^{11,12)} 및 표 품과의 직접 비교로부터 확정하였다.

화합물 2는 mp 240~242°C로 FeCl_3 solution에 양성을 나타내었고 1% vanillin+HCl용액에서 선홍색인 점과 UV 및 IR spectrum으로 부터 flavan-3-ol로 추정하였다.¹³⁾ MS spectrum에서 molecular ion peak가 m/z 274로 관찰되었으며 ^1H -NMR spectrum의 δ 6.77 및 7.30 ppm에서 A_2B_2 proton signal이 나타났고 또한 A ring의 meta coupled proton두개가 δ 5.93 ppm에서 거의 중첩되어 관찰되었다. H-2 proton이 δ 4.65 ppm에서 singlet으로 나타났고 δ 4.16 ppm에서 multiplet의 H-3 proton이 관찰되었으며 또한 δ 2.72와 2.87 ppm에서 H-4a, H-4b가 각각 dd($J=16.7$, 2.8 Hz와 $J=16.7$, 4.4 Hz)로 나타났으므로 이는 epiafzelechin구조를 예상할수 있다. 이상의 결과와 ^{13}C -NMR data 및 문헌상의 spectral data^{14,15)}와의 비교로부터 화합물 2는 (-)-epiafzelechin으로 확정하였다.

녹는점 266~269°C의 황색결정상 물질인 화합물 3은 이화학적 성상 및 모든 spectral data로부터 본 식물에서 이미 분리 보고된^{4,5)} vitexin으로 결정하였다.

화합물 4는 Mg-HCl, Zn-HCl 및 FeCl_3 solution test에 양성반응을 나타내었으며, 267, 350 nm의 UV흡수극대치로부터 flavone골격을 가졌음을 예측하였고 shift reagent에 의한 UV 흡수 spectrum의 이동으로부터 flavonoid골격의 5, 7, 3', 4'에 유리상태의 OH기가 있음을 알았다.¹⁰⁾ ^1H -NMR spectrum의 δ 6.88(d, $J=8.5$ Hz), 7.50(dd, $J=8.5$, 2.0 Hz), 7.54(d, $J=2.0$ Hz)ppm에서 각각 flavonoid B ring의 H-5'와 H-6', H-2' proton이 관찰되었고 또한 δ 6.28, 6.66 ppm에서 각각 singlet으로 H-6, H-3 proton이 나타났다. δ 4.70 ppm(d, $J=9.5$ Hz)에서는 1 mole의 당이 β 형으로 결합되어 있음을 알 수 있는 당의 anom-

eric proton이 관찰되었고 또한 ^{13}C -NMR spectrum의 873.4 ppm에서 C-glucoside의 특징인 anomeric carbon signal이 관찰되었다. 당의 결합 위치는 luteolin¹⁶⁾과 화합물 4의 ^{13}C -NMR data를 비교하였을때 C-8의 carbon signal이 94.2 ppm에서 104.6 ppm으로 저자장 shift된 점으로부터 flavonoid골격의 8번 위치에 결합되었음을 확인하였다. 이상의 결과로부터 화합물 4는 luteolin-8-C- β -D-glucopyranoside(orientin)임을 알았으며 이는 문헌 기재 spectral data^{12,17)}와의 비교로부터 확인하였다.

결 론

수오공(파대가리) 전초의 MeOH추출물을 용매분획하여 얻어진 EtOAc분획으로 부터 quercetin과 (-)-epiafzelechin, flavonoid C-glycoside인 vitexin과 orientin을 분리하였다. Vitexin은 본식물에서 보고되었지만 quercetin 및 (-)-epiafzelechin, orientin은 본 식물뿐만 아니라 *Kyllinga*속에서도 처음으로 보고되는 것이다.

인용문헌

1. 上海科學技術出版社 小學館編(1985) 中藥大辭典(2), 1338-1339. 小學館, 東京.
2. 鄭晉燮, 辛民教(1990) 圖解鄉藥大事典(植物篇), 243. 永林社, 서울.
3. 李昌福(1989) 大韓植物圖鑑, 180. 鄉文社, 서울.
4. Huan g, Y. Z., Chang, Y. S., San, T. C., Fan, P. T., Hu, C. P. and Chou, P. N. (1980) Study on the flavonoids of *Kyllinga brevifolia* Rottb. *Chung Ts'ao Yao* 11: 342 [C.A., 94, 71290 (1981)].
5. Shin, D. and Kim, J. (1994) Chemical constituents of *Kyllinga brevifolia*. *Yakhak Hoeji*. 38: 770-774.
6. Williams, C. A. and Harborne, J. B. (1977) Flavonoid chemistry and plant geography in the Cyperaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 5: 45-51.
7. Mahmoud, Y., Bessiere, J. -M. and Dolmazon, R. (1993) Hydroxymanoyloxides from *Kyllinga erecta*. *Phytochemistry* 34: 865-867.
8. Dolmazon, R., Albrand, M., Bessiere, J. -M., Mahmoud, Y., Wernerowska, D. and Kolodziejczyk, K. (1995) Diterpenoids from *Kyllinga erecta*. *Phytochemistry* 38: 917-919.
9. Dolmazon, R., Fruchier, A. and Kolodziejczyk (1995) An epi-13-manoyloxide diterpenoid from *Kyllinga erecta*. *Phytochemistry* 40: 1573-1574.
10. Marby, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic identification of flavonoids, 33-61. Springer-Verlag, New York.
11. Ternai, B. and Markham, K. R. (1976) Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I. Flavones and flavonols. *Tetrahedron* 32: 565-569.
12. Hwang, Y. J., Lee, S. H., Ryu, S. Y., Ahn, J. W., Kim, E. -J., Ro, J. S. and Lee, K. S. (1994) Chemical study on the phenolic compounds from *Gleditsia japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 25: 11-19.
13. Do, J. C., Son, K. H. and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius*(L). Isolation of (-)-epicatechin. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 170-173.
14. Sethi, V. K., Taneja, S. C., Dhar, K. L. and Atal, C. K. (1984) (-)-Epiafzelechin 5-O- β -D-glucoside from *Crataeva religiosa*. *Phytochemistry* 23: 2402-2403.
15. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of flavonoids, 446. Elsevier, Amsterdam.
16. Bergh fer, R. and H lzl, J. (1987) Biflavonoids in *Hypericum perforatum*: Part 1. Isolation of I3, I18-biapigenin. *Planta Medica* 53: 216-217.
17. Österdahl, B.-G. (1978) Chemical studies on Bryophytes. 19. Application of ^{13}C NMR in structural elucidation of flavonoid C-glucosides from *Hedwigia ciliata*. *Acta Chemica Scandinavica* B32: 93-97.

(1998년 3월 30일 접수)