

쉬땅나무의 Flavonoid 성분

김대근*, 신태용

우석대학교 약학대학

Flavonoids from *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*

Dae Keun Kim* and Tae Yong Shin

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

Abstract - From the aerial parts of *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*, three flavonoids, (+)-catechin (1), (-)-epicatechin (2) and astragalin (3) have been isolated and characterized by physicochemical and spectral means.

Key words - *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*: Rosaceae: (+)-catechin: (-)-epicatechin: astragalin.

쉬땅나무(*Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila* Max.)는 장미과(Rosaceae)에 속하는 낙엽관목으로서 뿌리가 지하경처럼 뻗으며, 잎은 호생하고 羽狀複葉이고 소엽은 13~23개이며 끝이 뾰족하고 複鋸齒가 있다. 꽃은 6~7월에 가지 끝에 複總狀花序로 많은 백색꽃이 달리며 꽃잎과 꽃받침이 5개씩이다.¹⁾ 한방에서 성모진주매(星毛珍珠梅)라하여 骨折, 跌打損傷에 사용하고 있다.²⁾

*Sorbaria*속 식물에 대한 연구로는 Arisawa 등이 scutellarein rhamnoside를 분리³⁾하였고, Munehisa 등이 sorbifolin⁴⁾을, Zaitsev 등이 quercetin-3-β-D-galactopyranoside⁵⁾ 등을 분리하는 등 주로 flavonoid 화합물이 단리되어 보고되었다.

저자 등은 본 식물의 methylene chloride 분획으로부터 세포독성성분으로 2종의 물질, cucurbitacin D와 F를 분리보고⁶⁾한 바 있으며, 계속되는 연구의 하나로 ethyl acetate 분획에서 식물화학적 성분규명을 목적으로 실험을 실시하여 3종의 flavonoid를 분리하고 그 구조를 확인하였기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 - 본 실험에 사용한 쉬땅나무 *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila* Max.는 1997년 6월에 강원도 오대산에 자생하는 것을 직접 채취하였다. 위 식물은 정확히 감정한 후에 음건세절하여 실험에 사용하였으며, 표품(WSU-002)은 우석대학교 약학대학 생약표본실에 보관되어 있다.

시약 및 기기 - Column packing용 silica gel은 Kiesel gel 60(230~400 mesh)를 사용하였고, TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄ precoated plate를 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH)을 사용하였으며, UV로 254, 365 nm detection을 병행하였다. 융점측정은 Gallenkamp melting point apparatus(uncorrected)로, UV spectrum은 Shimadzu UV 240 UV-Visible recording spectrophotometer를, IR은 Nicolet model 205 FT-IR spectrophotometer를 사용하였다. ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker AMX 500 spectrometer 그리고 EI-MS spectrum은 VG70-VSEQ(VG analytical, UK)을 사용하여 측정하였다.

추출 및 분리 - 신선한 쉬땅나무 3 kg을 음건세절

*교신저자 : Fax 0652-290-1567

하여 10일간 상온에서 methanol로 2회 추출하고, 수욕상(50°C)에서 5시간씩 2회 온침하였다. 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 methanol 엑스 70 g을 얻었으며, 이를 증류수 400 ml로 현탁시키고 methylene chloride(400 ml×2), ethylacetate (400 ml×2) 및 butanol(400 ml×2)로 분획하였다.

Ethylacetate 엑스 5 g을 methanol을 유출용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 TLC양상을 참고로 4개 분획으로 나누었다. 4개 분획 중 3번 분획에 대하여 silica gel column chromatography(n-hexane-EtOAc-MeOH, 7:10:1)를 실시하여 3개 소분획으로 나누었다. 이중 2번 소분획을 MeOH-H₂O(4:6)을 유출용매로 reverse phase column chromatography로 정제하여 무색 결정성 분말(MeOH)의 화합물 1, 17 mg과 화합물 2, 15 mg을 각각 얻었다. 1번 분획에 대하여는 silica gel column chromatography(Chloroform-MeOH, 5:1)를 실시하여 2개 소분획으로 나누고, 이중 2번 소분획을 methanol을 유출용매로 하여 Sephadex LH 20 column chromatography를 반복 실시하여 황색 침상결정(MeOH)의 화합물 3, 15 mg을 얻었다.

화합물 1-FeCl₃ test: positive; mp 175~176°C; UV, λ_{max}(MeOH) 210, 281; EIMS *m/z*(70 eV, rel. int.) 290(M⁺, 20), 272(3), 152(42), 139(100); ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 6.83(1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2'), 6.75(1H, d, *J*=7.9 Hz, H-5'), 6.71(1H, dd, *J*=7.9, 1.8 Hz, H-6'), 5.92, 5.84(each 1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6, 8), 4.55(1H, d, *J*=7.9 Hz, H-2), 3.96(1H, ddd, *J*=8.5, 7.9, 5.5 Hz, H-3), 2.83(1H, dd, *J*=16.5, 5.5 Hz, H-4), 2.49(1H, dd, *J*=16.5, 8.5 Hz, H-4); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ: Table 1.

화합물 2-FeCl₃ test: positive; mp 233~235°C; UV, λ_{max}(MeOH) 235, 283; EIMS *m/z*(70 eV, rel. int.) 290(M⁺, 35), 152(55), 139(100); ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 6.93(1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2'), 6.73(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), 6.71(1H, dd, *J*=8.3, 1.8 Hz, H-6'), 5.89, 5.87(each 1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6, 8), 4.76(1H, brs, H-2), 4.11(1H, t-like, *J*=2.9 Hz, H-3), 2.79(1H, dd,

Table 1. ¹³C-NMR spectral data of compounds 1~3 (in CD₃OD)

Carbon No.	1	2	3
2	82.8	79.8	158.5
3	68.8	67.4	135.4
4	28.5	29.2	179.5
5	157.6 ^a	158.0	163.1
6	96.2	96.3	99.9
7	156.9 ^a	157.2	166.0
8	95.4	95.9	94.7
9	157.8 ^a	157.3	159.1
10	100.8	100.0	105.8
1'	132.2	132.3	122.8
2'	115.2	115.3	132.3
3'	146.2	145.7	116.1
4'	146.2	145.9	161.6
5'	116.0	115.9	116.1
6'	120.0	119.4	132.3
1''			104.1
2''			75.7
3''			78.4
4''			71.4
5''			78.0
6''			62.6

^aAssignments may be interchangeable within the same vertical column.

J=16.5, 5.5 Hz, H-4), 2.49(1H, dd, *J*=16.5, 8.5 Hz, H-4); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ: Table 1.

화합물 3-FeCl₃, Zn/HCl, Mg/HCl and molisch tests: positive; mp 184~185°C; UV, λ_{max}(MeOH) 265, 305, 350; IR, ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹) 3430, 1650(C=O), 1022; ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)

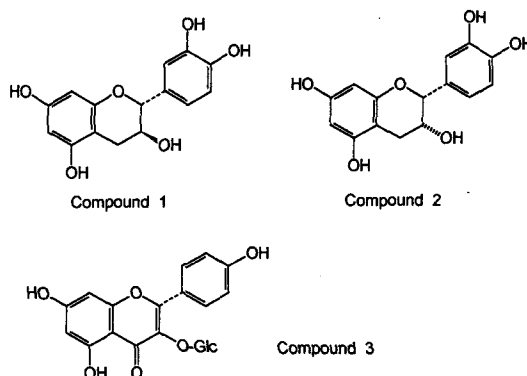


Fig. 1. Structures of isolated compounds from *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*.

δ : 8.04(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-8), 6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.25(1H, d, $J=7.1$ Hz, anomeric H), 3.70~3.19(sugar H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : Table I.

결과 및 고찰

쉬땅나무의 지상부로부터 얻은 methanol엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 얻은 ethyl acetate분획을 Sephadex LH-20과 silica gel column chromatography를 반복 실시하여 3종의 flavonoid 성분을 단리하였다.

화합물 1은 1% FeCl_3 에 양성으로 phenolic compound임을 알 수 있었으며, MS spectrum에서는 m/z 290에서 molecular ion peak를 볼 수 있었고, m/z 139에서 retro-Diels-Alder fragmentation peak인 ortho-hydroxybenzyl cation을 관찰할 수 있었다.⁷⁾ $^1\text{H-NMR}$ data에서 δ 5.92, 5.84의 meta-coupled doublets($J=2.4$ Hz)는 A ring의 H-8과 H-6을 나타내며, 이로부터 C-5와 C-7에 치환체가 존재함을 알 수 있었고, δ 4.55의 doublet($J=7.9$ Hz)는 C ring의 H-2를 나타내며, 이는 H-3(δ 3.96)과 trans coupling을 하고 있음을 알 수 있었으며, H-3(ddd, $J=8.5, 7.9, 5.5$ Hz)의 peak와 H-4(δ 2.83, dd, $J=16.5, 5.5$ Hz, δ 2.49, dd, $J=16.5, 8.5$ Hz) peak들의 coupling 양상으로 보아 이 물질은 flavan-3-ol 계통임을 확인할 수 있었다.⁸⁾ $^{13}\text{C-NMR}$ data에서는 C-3이 δ 68.8에서 관찰되어 hydroxyl group의 존재를 확인할 수 있었고, carbonyl group은 존재하지 않음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 이 물질은 (+)-catechin으로 추정하였으며, 문헌상의 data와 비교하여 이를 확인 동정하였다.⁹⁻¹¹⁾

화합물 2는 1% FeCl_3 용액에 양성이며, MS spectrum에서는 m/z 290에서 molecular ion peak를 볼 수 있었고, $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 δ 4.76에서 broad한 singlet 양상으로 나타났으며, H-3 proton이 δ 4.11에서 triplet-like($J=2.9$ Hz)로 관찰되는 것과 $^{13}\text{C-NMR}$ data에서 화합물 1과 C-2와 C-3의 chemical shift 값만 차이가 있

을뿐 나머지 탄소의 chemical shift 값이 거의 일치하는 것으로 보아 (-)-cis catechin type 화합물임을 추정할 수 있었다. 이상의 결과와 기존의 문헌을 비교하여 화합물 2는 (-)-epicatechin으로 구조를 확인 동정하였다.^{12,13)}

화합물 3은 Molisch test와 각종 flavonoid 확인반응에서 양성을 나타냈으며, IR spectrum에서 glycoside linkage($1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) 영역인 1022 cm^{-1} 에서 peak가 관찰되어 화합물 3은 flavonoid glycoside임을 추정할 수 있었다. 5% $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{MeOH})$ 시액으로 가수분해하여 얻은 D-glucose와 aglycone인 kaempferol은 표준과 직접 비교(TLC)하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 δ 5.25에서 anomer H가 한 개만 관찰되어 화합물 3은 한 개의 당만이 결합되어 있음을 알 수 있었다. 당의 결합위치는 UV에서 350 nm에서 maximum peak가 나타나 C-3에서 결합되어 있음¹⁴⁾을 확인하였다. 결합한 당의 configuration은 결합정수($J=7.1$ Hz)로 확인하였다. 이상으로 화합물 3의 구조는 kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside(astragalín)로 기존 문헌상의 data와 비교하여 이를 확정하였다.^{15,16)}

결 론

쉬땅나무(*Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*)의 식물화학적 성분연구를 목적으로 쉬땅나무 지상부의 ethyl acetate 가용부를 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 3종의 flavonoid 화합물을 분리하고, UV, IR, MS, ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 등의 각종 spectral data를 이용하여 화합물 1, 2 및 3의 구조를 밝혔으며, 그 구조는 각각 (+)-catechin(1), (-)-epicatechin(2) 및 astragalín(3)으로 확인되었다. 이들은 쉬땅나무에서 처음으로 분리·보고되는 화합물이다.

사 사

본 논문은 1998년도 우석대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. 이창복(1989) 대한식물도감, 132. 향문사, 서울.
2. 蕭培根(1994) 中國本草圖鑑(第4卷), 126. 麗江出版社, 서울.
3. Arisawa, M. and Nakaoki, T. (1969) Unutilized resources. II. A new flavonoid glycoside in the leaves of *Sorbaria stellipila*. *Yakugaku Zasshi* 89: 705-706.
4. Munehisa, A., Tokutaro, T. and Tashichiro, N. (1970) Stuecies on unutilized resource. IV. Flavonoids in the leaves of *S. stellipila*. *Chem. Pharm. Bull.* 18: 916-918.
5. Zaitsev, V. G. and Makarova, G. V. (1969) Phytochemical study of *Sorbaria sorbifolia* leaves. *Farm. Zh.* 24: 63-67.
6. Kim, D. K., Choi, S. H., Lee, J. O., Ryu, S. Y., Park, D. K., Shin, D. H., Jung, J. H., Pyo, S. K., Lee, K. R. and Zee, O. P. (1997) Cytotoxic constituents of *Sorbaria sorbifolia* var. *stellipila*. *Arch. Pharm. Res.* 20: 85-87.
7. Tschesche, R., Braun, T. M. and Sassen, W. V. (1980) Symplocoside, a flavanol glycoside from *Symplocos uniflora*. *Phytochemistry* 19: 1825-1829.
8. Morimoto, S., Nonaka, G. I., Nishioka, I., Ezaki, N. and Takizawa, N. (1985) Tannins and related compounds. XXIX. Seven new methyl derivatives of flavan-3-ols and a 1,3-diarylpropan-2-ol from *Cinnamomum cassia*, *C. obusifolium* and *Lindera umbellata* var. *membranacea*. *Chem. Pharm. Bull.* 33: 2281-2286.
9. Son, B. W., Park, J. H. and Zee, O. P. (1989) Catechin glycoside from *Ulmus davidiana*. *Arch. Pharm. Res.* 12: 219-222.
10. Young, H. S., Park, J. C. and Choi, J. S. (1987) Isolation of (+)-catechin from the roots of *Rosa rugosa*. *Kor. J. Pharmacogn.* 18: 177-179.
11. Yeo, H. S. Kim, J. W. and Chung, B. S. (1992) Phytochemical studies on the constituents of *Filipendula glaberrima*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23: 121-125.
12. Do, J. C., Son, K. H. and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius*. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 170-173.
13. Morimoto, S., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1986) Tannins and related compounds. XXXVIII. Isolation and characterization of flavan-3-ol glucosides and procyanidin oligomers from cassia bark. *Chem. Pharm. Bull.* 34: 633-642.
14. Mabry, T. J., Markham, K. R. and thomas, M. B. (1970) The systematic identification of flavonoids. 41. Springer-Verlag, New York.
15. Do, J. C., Yu, Y. J., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1992) Flavonoids from the leaves of *Polygala japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23: 9-13.
16. Do, J. C., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1992) Flavonoid glycosides from the fronds of *Pyrrosia lingua*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23: 276-279.

(1998년 8월 5일 접수)