

## 골담초엽의 플라보노이드

마충운 · 함인혜 · 황완균\*

중앙대학교 약학대학

(Received February 5, 1999)

### The Flavonoids from *Caragana Chamlagu* Leaves

Choong Woon Ma, Inhye Ham and Wan Kyunn Whang

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract**—The phytochemical studies of the leaves of *Caragana chamlagu* were carried out as a series of the investigation of medicinal resources. The roots of *Caragana chamlagu* have been used as neuralgia, arthritis and migraine in the folk medicines of Korea. The methanolic extract of the leaves of *Caragana chamlagu* was suspended with water and then separated with chloroform. Compound I was isolated from precipitates of these water fraction by recrystallization. The aqueous fraction of MeOH extract was performed to column chromatography on Amberlite XAD-4 and Sephadex LH-20, and three compounds, compound II, compound III, and compound IV were isolated. The structures of the four compounds were elucidated by spectroscopic data of <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, and FAB-MS. Compound I-IV were tilianine (acacetin-7-O-β-D-glycopyranoside), rutin(quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1-6)-β-D-glu-copyranoside), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1-6)-β-D-galactopyranoside, and apigenin-7-O-β-D-glycopyranoside, respectively.

**Keywords** □ *Caragana chamlagu*, Leguminosae, acacetin-7-O-D-glycopyranoside, quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1-6)-β-D-glucopyranoside, kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1-6)-β-D-galactopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glycopyranoside, tilianine, rutin.

골담초 *Caragana chamlagu* (Leguminosae)는 다년생의 낙엽, 활엽의 관목식물로 높이가 1.5~2 m가량이고 꽃은 황색을 나타낸다. 전북, 경남, 충남, 경기 등에 야생하고 있으며, 지리적으로 중국, 일본 등에 분포한다.<sup>1)</sup>

우리나라에는 골담초 이외에도 좁골담초(*Caragana microphylla* f. *mandshurica*)와 참골담초(*Caragana koreana*)가 야생하며 골담초와 같이 그 뿌리를 민간요법으로서 신경계통 질환의 치료에 사용되어 왔다. Lee<sup>2)</sup>에 따르면 골담초뿌리를 민간에서는 거담, 관절염, 강장, 요통 및 골절등의 치료에 쓰인다는 기록이 있으며 또한 꽃은 대하증, 요통, 급성유선염 등에 쓰이기도 한다.

*Caragana*속 성분에 관한 연구를 보면 Shemetaite<sup>3)</sup>가 *Caragana arborescenes*의 종자로부터 albumin과 globulin을 분리 동정하였고, Umarov<sup>4)</sup>은 시베리아산 동속 식물인 *Caragana jubata*에서 alkaloids, glycosides, tannins, saponins, flavonoids, essential oils 및 carbohydrates를 분리보고하였고 지상부에서는 myricetin, quercetin, isorhamnetin, quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside, quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside, isorhamnetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside, isorhamnetin-3-O-β-D-galactopyranoside, quercetin-3-O-β-D-xylopyranoside 및 isorhamnetin-3-O-α-L-arabinopyranoside 9종의 flavonoid를 분리 보고하였다.<sup>5)</sup> Baranauskaitė<sup>6)</sup>는 *Caragana arborescenes*의 잎과 꽃에서 rutin과 같은 quercetin의 배당체를 분리 동정하였고 이어 Umarov<sup>7)</sup>등은 소련산 골담

\* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 02-820-5611 (팩스) 02-816-7338

초인 *Caragana pygmaea*의 ethanol엑스에서 isorhamnetin-3-O-β-D-galactopyranoside, quercetin-3-O-α-L-rhamnifuranoside 및 quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside와 9종의 flavonoid를 분리 보고 하였다. Shpekina<sup>8)</sup>는 *Caragana spinosa*의 지상부에서 quercetin, kaempferol, quercetin-3-O-rutinoside, isorhamnetin-3-O-rutinoside, quercetin-3-O-glucoside, quercetin-3-O-rhamnoside를, Kitamaka등<sup>9)</sup>은 *Caragana chamlagu* ether엑스에 anti-inflammatory activity를 가진 (+)-α-viniferin을 분리 보고 하였다.

한편 우리나라에 자생하는 골담초 *C. chamlagu*에 대한 연구를 보면 성,<sup>10)</sup> 조<sup>11)</sup> 등에 의해 뿌리에서 β-sitosterol, campesterol, brassicasterol 및 cholesterol을 분리 동정한 바 있다. 또한 이등<sup>12)</sup>은 뿌리의 buthanol fraction에서 2종의 saponin을 분리, 각각 kalopanax saponin F와 chikusetsu saponin IV로 동정하였으며, 이등<sup>13)</sup>은 betulinic acid와 physcion등을 분리 동정하였다.

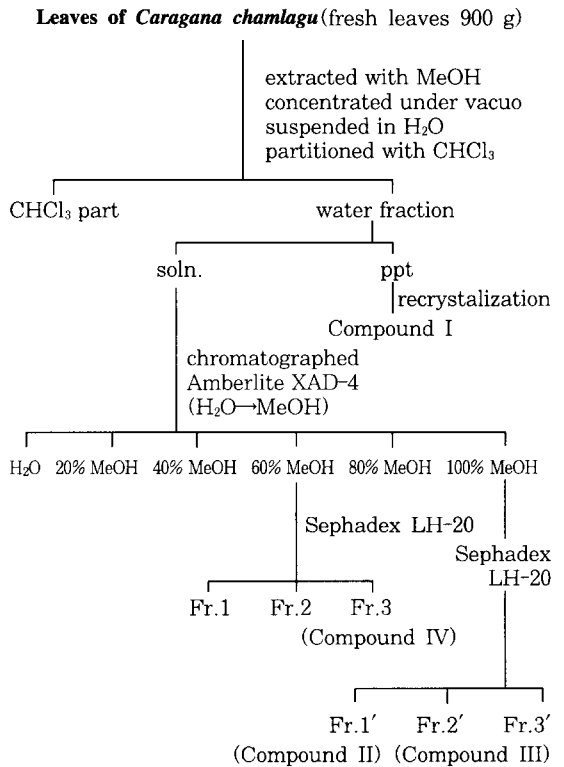
이어 골담초의 생리활성에 관한 연구로는 곽등<sup>14)</sup>이 *Caragana chamlagu*의 생리활성에 대한 연구에서 *Caragana chamlagu*뿌리의 ether, n-hexane 및 ethanol엑스가 모두 carrageenin 부종에 대해 항염작용이 있다는 것을 보고하였으며 황등<sup>15)</sup>은 참골담초 뿌리의 methanol엑스가 carrageenin부종 및 adjuvant arthritis에 대한 항염작용, Whittle의 writhing법에 의한 진통작용 및 모세혈관투과억제작용이 있음을 보고한 바 있다. 이어 김등<sup>16)</sup>은 뿌리의 ether, methanol, buthanol 엑스가 항지혈증효과, 항고혈압작용 및 간보호작용이 있음을 보고하였다. 그리고 Kulanthaivel등<sup>17)</sup>은 *Caragana sinica*에서 분리된 (+)-α-viniferin과 miyabenol C가 낮은 농도에서도 protein kinase C 억제작용이 있으며 특히 (+)-α-viniferin이 keratinocyte생성과 free radical release를(in vitro) 억제함을 보고하였다.

이상과 같이 골담초 *Caragana chamlagu*는 성분 및 활성연구가 뿌리에서만 이루어졌을 뿐 지상부의 잎에 대한 연구가 전혀 없음에 착안하여 우리나라에서 자생하는 골담초의 잎에 대한 천연물약품화학적 방법으로 성분분리를 시도하여 분리된 성분의 화학구조를 밝혀 의약자원으로서의 개발가능성을 평가하고자 본 연구를 시도하였다.

**실험방법**

**실험재료 및 기기** - 본 실험에서 사용한 골담초 (*Caragana chamlagu*)는 1997년 10월 지리산에서 야생하는 것을 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 신선한 것을 사용하였으며, 실험에 사용한 기기로서 IR Spectrophotometer는 Nicolet FT-IR Magna-750(U.S.A.), FAB-MS Spectrometer는 VG70-VSEQ(England), <sup>1</sup>H-NMR와 <sup>13</sup>C-NMR Spectrometer는 Varian Gemini 2000, 300MHz(U.S.A.)를 사용하였다.

**추출 및 분획** - 신선한 재료 900 g을 MeOH를 용매로 냉침하여 추출, 여과하여 감압농축하였다. 그 MeOH 엑스 265 g을 열수에 넣어 여과시킨 후 CHCl<sub>3</sub>를 넣고 진탕하여 방치한 후 chloroform층과 water층을 분취한 다음 각각 chloroform층과 water층을 감압농축하여 chloroform엑스 100 g, water엑스 76 g 및 중간층 55 mg을 얻었다. 또한 water엑스를 Amberlite XAD-4로 column chromatography하여 water



**Scheme 1** — Extraction and isolation of compound I, II, III, IV from the leaves of *Caragana chamlagu*.

층, 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 100% MeOH로 분획하였다(Scheme 1).

**Compound I, II, III, IV의 단리** - 분획시 얻은 chloroform층과 water층의 중간층을 감압농축후 결정을 유도하여 compound I(3500 mg)을 분리하였다. 또, 100% MeOH액에서 sephadex LH-20 column(전개용매: 60%MeOH) chromatography를 실시하여 compound II(30.1 mg)와 compound III(35 mg)을 분리하였다. 한편, 60% MeOH분획을 Sephadex LH-20 column chromatography(전개용매: 60%MeOH)를 실시하여 compound IV(27 mg)을 분리하였다.

**Compound I의 물리화학적 성상** - mp : 263°

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3385(OH), 1650 · 1604, · 1501(aromatic ring), 1052 · 1046(glycosidic-OH) 1657(C=O)  
 FAB-MS(+) *m/z*: 447 [M+H]<sup>+</sup>, 285[M+H-Glc]<sup>+</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300MHz)  
 $\delta$ ppm : 12.93(1H, s, 5-OH), 8.06(2H, dd, *J*=

9.0Hz, 2.1Hz, H-2', H-6') 7.12(2H, dd, *J*=9.0Hz, 2.1Hz, H-3', H-5'), 6.96(1H, *d*, *J*=2.1Hz, H-3), 6.87(1H, *d*, *J*=2.1Hz, H-8), 6.47(1H, *d*, *J*=2.1Hz, H-6), 5.10(1H, *d*, *J*=7.8Hz, glc H), 3.88(3H, s, -OCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75MHz)  $\delta$ ppm : Table I 참조

**Compound II의 물리화학적 성상**

mp : 214~214°

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3385(OH), 1651 · 1602 · 1502(aromatic ring), 1052(glycosidic-OH), 1601 · 1502(aromatic C=C), 1657(C=O), 876(aromatic ring)

FAB-MS(-) *m/z*: 609[M-H]<sup>-</sup>, 463[M-(rha+H)]<sup>-</sup>, 301[M-(glc+rha+H)]<sup>-</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300MHz)

$\delta$ ppm : 7.63(1H, *d*, *J*=7.8Hz, H-5'), 7.54(1H, s, H-2'), 6.85(1H, *d*, *J*=8.1Hz, H-6'), 6.39(1H, s, H-8), 6.20(1H, s, H-6), 5.35(1H, *d*, *J*=6.6Hz, glc H-1), 4.40(1H, s, rha H-1), 1.00(3H, *d*, *J*=6.0Hz, rha Me)

<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75MHz)  $\delta$ ppm : Table I 참조

**Compound III의 물리화학적 성상**

mp : 198~200°

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3396(OH), 2950(CH), 1657(C=O), 1601 · 1502(aromatic C=C)

FAB-MS(-) *m/z*: 593[M-H]<sup>-</sup>, 447[M-(rha+H)]<sup>-</sup>, 285[M-(gal+rha+H)]<sup>-</sup>

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300MHz)

$\delta$ ppm : 12.68(1H, s, 5-OH), 8.12(2H, *d*, *J*=9.0 Hz, H-2', H-6'), 6.95(2H, *d*, *J*=9.0Hz, H-3', H-5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.23(1H, s, H-6), 5.66(1H, *d*, *J*=7.2Hz, gal H-1), 4.35(1H, s, rha H-1), 0.85(3H, *d*, *J*=5.4Hz, rha Me)

<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75MHz)  $\delta$ ppm : Table I 참조

**Compound IV의 물리화학적 성상**

mp : 180~182°

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3370(OH), 1660(C=O), 1602 · 1501(aromatic C=C), 1051(glycosidic-OH)

FAB-MS(-) *m/z*: 431[M-H]<sup>-</sup>, 269[M-(glc+H)]<sup>-</sup>

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300MHz)

$\delta$ ppm : 12.99(1H, s, 5-OH), 7.97(2H, *d*, *J*=8.7 Hz, H-2', H-6'), 6.96(2H, *d*, *J*=8.7Hz, H-3', H-5'), 6.86(1H, *d*, *J*=1.8Hz, H-8), 6.71(1H, s, H-3),

**Table I**—<sup>13</sup>C-NMR spectral data of Compound I, II, III, IV (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75MHz)

	Com- pound I	Com- pound II	Com- pound III	Com- pound
C-2	164.11	156.73	156.82	164.56
C-3	103.97	133.49	132.71	103.27
C-4	182.37	177.59	177.53	182.32
C-5	157.25	161.49	161.51	157.22
C-6	99.75	98.98	98.93	99.70
C-7	163.31	164.82	164.48	163.23
C-8	95.09	93.81	93.93	95.01
C-9	162.76	156.82	156.66	161.37
C-10	105.58	103.98	104.12	105.52
C-1'	122.88	121.79	121.15	121.22
C-2'	128.67	115.46	131.00	128.12
C-3'	114.82	145.05	115.28	116.22
C-4'	161.40	148.78	160.14	160.24
C-5'	114.82	116.44	115.94	116.22
C-6'	128.67	121.31	130.51	128.12
Glc-1	100.08	101.40	100.94*	100.06
Glc-2	73.23	74.20	71.76*	73.23
Glc-3	77.32	76.57	74.00*	77.30
Glc-4	69.67	70.10	68.49*	69.66
Glc-5	76.57	76.01	75.50*	76.55
Glc-6	60.71	67.10	64.80*	60.71
Rha-1		100.92	100.52	
Rha-2		70.48	70.72	
Rha-3		70.67	70.53	
Rha-4		71.97	72.10	
Rha-5		68.36	68.49	
Rha-6		17.76	17.77	
4'-OMe	55.68			

\* D-galactose

6.47(1H, *d*,  $J=1.8\text{Hz}$ , H-6), 5.49(1H, *d*,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  
glc H-1)

$^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 75MHz)  $\delta\text{ppm}$ : Table I 참조

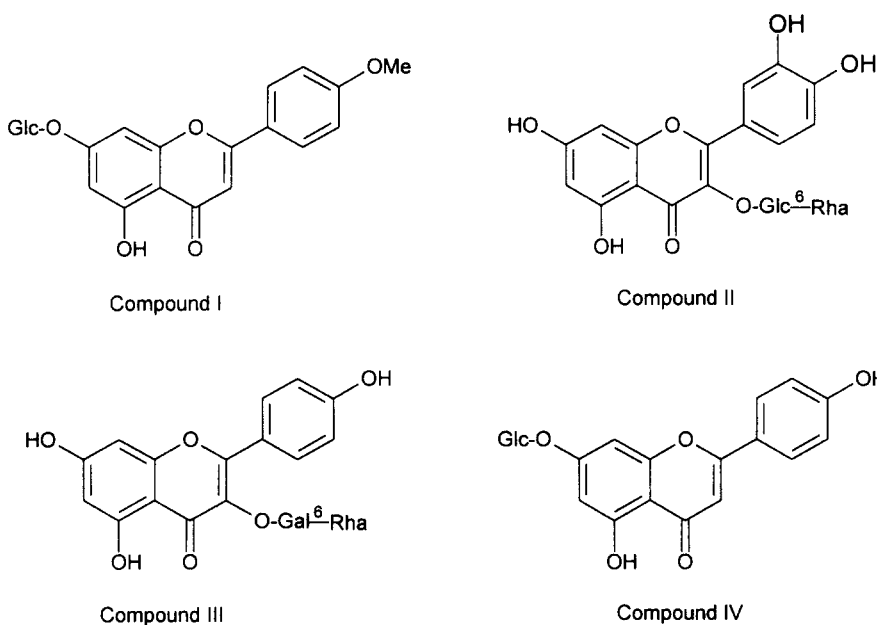
### 결과 및 고찰

**Compound I**—Compound I은 담황색 분말상의 결정으로  $\text{FeCl}_3$ 반응과  $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며 IR spectrum에서 3385(OH), 1650, 1604, 1501(aromatic C=C), 1052, 1046(glycosidic-OH), 1657(C=O)  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수대를 보이므로 flavonoid glycoside화합물로 추정할 수 있었다. Positive FAB-MS spectrum에서  $m/z$  447에서  $[\text{M}+\text{H}]^+$  molecular ion peak를,  $m/z$  285에서 hexose가 탈락한 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서  $\delta 8.06$  및  $\delta 7.12$ 에서 나타나는 각각의 double-doublet signal( $J=9.0, 2.1\text{Hz}$ )은 B-ring의 H-2'와 H-6', H-3'과 H-5'가 서로 *ortho* coupling 후에 *meta* coupling을 동시에 함으로써 double doublet peak가 형성됨을 알 수 있었다. 또한  $\delta 6.87$ 과  $\delta 6.47$ 에서 나타나는 각각의 doublet signal( $J=2.1\text{Hz}$ )은 A ring의 H-8과 H-6이 *meta* coupling이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서 당에서 유래하는 6개의 carbon signal으로서  $\delta 100.08, \delta 73.32, \delta 77.32, \delta 69.67, \delta 76.57, \delta 60.71$ 를 추정할 수 있었으며, 또한  $\delta 163.31$ 에서 C-7의 치환으로 인하여 1.5 ppm upfield shift된 C-7 signal을 관찰할 수 있었다. 또한 주변 *ortho*위치의 C-6과 C-8은 C-7이 free-OH 상태일 때보다 각각 0.7, 1.2 ppm downfield shift된  $\delta 99.75, \delta 95.09$ 에서 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. Compound I을 산 가수분해하여 sugar part는 표품과 같이 TLC로 D-glucose임을 확인할 수 있었다. 따라서 Compound I은 acetin에 D-glucose가 7번에 결합되어 있는 것으로 추정되었다. 이상 기기분석 결과와 문헌의 data와의 비교로 Compound I은 mp.  $263^\circ\text{C}$ 인 tilianin, acetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인 동정하였다.<sup>18)</sup>

**Compound II**—Compound II는 담황색 분말상의 결정으로  $\text{FeCl}_3$ 반응과  $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며 IR spectrum에서 3385(OH), 1651·1602·1502(aromatic C=C), 1657(C=O), 1052(glycosidic -OH), 876(aromatic ring)  $\text{cm}^{-1}$ 등의 흡수대를 보이므로 flavonoid glycoside화합물로 추정할 수 있었다. Nega-

tive FAB-MS spectrum에서  $m/z$  609에서  $[\text{M}-\text{H}]^-$  molecular ion peak를 확인하였고,  $m/z$  463 및 301에서 각각 methyl pentose 및 hexose가 탈락한 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서  $\delta 7.63$ ( $J=7.8\text{Hz}$ )이 double signal로 나타나는 것으로 보아 H-5'임을 추정할 수 있었고,  $\delta 6.39$ 와  $\delta 6.20$ 은 H-8, H-6로 추정하였으며,  $\delta 7.54$ 에 나타난 singlet은 H-2'로 추정하였다.  $\delta 5.35$ 에서 doublet signal( $J=6.6\text{Hz}$ )으로 glucose의 anomeric proton과  $\delta 4.40$ 에서 singlet으로 나타난 rhamnose의 anomeric proton을 관찰할 수 있었고, 특히  $\delta 1.00$ 에서 angular methyl signal을 doublet으로 관찰할 수 있었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서 당에서 유래하는 12개 peak( $\delta 101.40, \delta 100.92, \delta 76.57, \delta 76.01, \delta 74.20, \delta 71.97, \delta 70.67, \delta 70.48, \delta 70.10, \delta 68.36, \delta 67.10, \delta 17.76$ )를 통해 당이 2 mole 결합되어 있음을 알 수 있었고, 특히 glucose의 C-6이  $\delta 67.1$ 으로 downfield shift하는 것으로 보아 rhamnose가 glucose C-6에 결합되어 있음을 알 수 있었으며, 그리고 C-3의 signal이  $\delta 133.49$ 에서 형성되었다는 것은 3번 carbon에 OH가 치환되어 있으면서 당이 결합되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한  $\delta 145.05, \delta 148.78$ 은 downfield shift되어 OH기로 치환되어 있었음을 추정할 수 있었다. 그리고 Compound II를 상법의 산 가수분해에 의해 가수분해 한 후 당을 표품과 같이 TLC한 결과 D-glucose와 L-rhamnose임을 확인할 수 있었다. 따라서 compound II는 quercetin에 glucose와 rhamnose가 1→6결합으로 3번 탄소에 결합되어 있는 것으로 추정되었다. 이상의 기기분석 결과와 표품 및 문헌의 data와의 비교로 compound II는 quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside 즉 quercetin-3-O-rutinoside(rutin)로 확인 동정하였다.<sup>19)</sup>

**Compound III**—Compound III는 담황색 분말상의 결정으로  $\text{FeCl}_3$ 반응과  $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며 IR spectrum에서 3396(OH), 2950(CH), 1657(C=O), 1601·1502(aromatic C=C), 1052(glycosidic C-O)  $\text{cm}^{-1}$ 등에서 강한 흡수대를 나타내고 있어 flavonoid glycoside임을 추정할 수 있었다. Negative FAB-MS spectrum에서  $m/z$  593에서  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 의 molecular ion peak를 확인할 수 있었고,  $m/z$  477 및 285에서 각각 methyl pentose 및 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.  $^1\text{H}$ -NMR



spectrum에서  $\delta 12.68$ 에서 5-OH으로 추정되는 broad singlet을 관찰할 수 있었고,  $\delta 8.12$  및  $\delta 6.95$ 에서 나타나는 각각의 doublet signal(2H,  $J=9.0\text{Hz}$ )은 H-2', 6' 및 H-3', 5'임을 추정할 수 있었으며  $\delta 6.39$ ,  $\delta 6.23$ 에서 나타난 singlet은 H-8, H-6으로 추정할 수 있었다. 특히  $\delta 5.66$ 에서 나타난  $J=7.2\text{Hz}$ 의 doublet signal은 hexose의 anomeric proton임을  $\delta 4.35$ 부근의 singlet은 methyl pentose의 anomeric proton임을 확인할 수 있었고,  $\delta 0.85$ 에서 methylpentose의 angular methyl signal을 doublet으로 관찰할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서 당에서 유래하는 12개 carbon signal( $\delta 100.94$ ,  $\delta 100.52$ ,  $\delta 75.50$ ,  $\delta 74.0$ ,  $\delta 72.10$ ,  $\delta 70.72$ ,  $\delta 70.53$ ,  $\delta 70.50$ ,  $\delta 68.49$ ,  $\delta 68.49$ ,  $\delta 64.80$ ,  $\delta 17.77$ )을 통해 2 mole의 당이 결합되어 있음을 추정할 수 있었고 특히 hexose C-6의 signal이  $\delta 64.8$ 으로 나타나 hexose C-6에 methyl pentose가 결합되어 있음을 알 수 있었다. Compound III를 산 가수분해에 의해 가수분해 한 후 당을 표품과 같이 TLC 한 결과 D-galactose와 L-rhamnose임을 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌과의 비교로 compound III는 kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galactopyranoside 즉 kaempferol-3-O-robinobioside로 동정하였다.<sup>20)</sup>

**Compound IV** - Compound IV는 담황색 분말상의

결정으로  $\text{FeCl}_3$ 반응과  $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며 IR spectrum에서  $3370(\text{OH})$ ,  $1660(\text{C}=\text{O})$ ,  $1602 \cdot 1501(\text{aromatic C}=\text{C})$ ,  $1051(\text{glycosidic-OH}) \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수대를 보여 flavonoid glycoside화합물로 추정할 수 있었다. Negative FAB-MS spectrum에서  $m/z$  431에서  $[\text{M}-\text{H}]^-$  molecular ion peak를 확인하였고,  $m/z$  269에서 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta 12.99$ 에서 singlet을 A환의 5-OH로 추정하였고  $\delta 7.97$ ,  $\delta 6.96$ 에서 나타나는 각각의 doublet signal( $J=8.7\text{Hz}$ )은 B-ring의 H-2', 6'과 H-3', 5'로 추정하였으며 H-2'와 H-3', H-5'와 H-6'이 서로 ortho coupling하고 있음을 알 수 있었다.  $\delta 6.86$ 에서  $J=1.8\text{Hz}$ 의 doublet signal은 H-8로 추정되었으며,  $\delta 6.71$  및  $6.47$ 의 signal은 singlet로서 각각 H-3 및 H-6으로 추정할 수 있었다. 또한  $\delta 5.49$ 에서 나타나는 doublet signal은  $J=7.2\text{Hz}$ 에서 hexose의 anomeric proton을 관찰할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서 당에서 유래하는 carbon signal은  $\delta 100.06$ ,  $\delta 77.30$ ,  $\delta 76.55$ ,  $\delta 73.23$ ,  $\delta 69.66$ ,  $\delta 60.71$ 에서 나타나고 있었고 이에 따른 당의 형태가 glucose임을 추정할 수 있었다. 또한  $\delta 163.23$ 에서 1~2 ppm up-field된 C-7 signal이 확인되었으므로 7번 위치에 당이 치환되었음을 알 수 있었고, 특히 주변 ortho위치의 C-6과 C-8은 C-7이 free-OH 상태보다 0.7, 1.2 ppm

downfield shift된  $\delta$ 99.70,  $\delta$ 95.01에서 확인되었다. 따라서 Compound IV를 산 가수분해시켜 표품과 같이 TLC하여 결합하고 있는 당이 D-glucose임을 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과와 문헌의 data와의 비교로 Compound IV는 apigenin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(apigenin)로 확인, 동정하였다.<sup>37-41)</sup>

## 결 론

우리나라에 널리 자생 또는 재배하는 골담초(骨擔草, *Caragana chamlagu*)는 연구가 주로 뿌리에만 이루어졌을 뿐 잎에 대한 연구가 없음에 착안하여 신선한 잎의 MeOH엑스의 물가용부를 천연물화학적 접근으로 각종 chromatography(Ambelite XAD-4, Sephadex LH-20)를 이용하여 compound I-IV를 분리하였으며, 각종 물리화학적 성상과 기기분석(IR, FAB-MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) 등의 소견으로 compound I은 tilianine, acacetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside으로, compound II는 rutin, quercetin-3-O-L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside으로, compound III는 kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galactopyranoside으로, compound IV는 apigenin, apigenin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside으로 확인 동정하였다. 분리된 화합물 중 acacetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galactopyranoside 및 apigenin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside는 골담초 잎에서 처음 분리된 것이며 특히 compound I은 수득률 0.4%로 다량분리되어 acacetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside의 자원 생약으로서 의의가 있다.

## 감사의 말씀

본 연구는 보건의료기술연구개발사업지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

- 1) 육창수 : 원색한국약용식물도감, 286 (1989).
- 2) Lee, S. J. : Korean Folk Medicine, 77 (1966)
- 3) Shemetaite, L. B. : Proteins of Seeds of *Caragana arborescences* and Vignin of *Vigna sinensis*.

Edited by *Khalmator. Kh. Tashk. Gos. Med. Inst. Tashkent. Tr. Gl. Botan. Sada. Akad. Nauk.*, **8**, 47 (1961).

- 4) Umarov, A. V. and Khaletskii, A. M. : Phytochemical Study of *Caragana jubata* Tr. *Leningrad Khim. Farm. Inst.*, **28**, 103 (1969).
- 5) Umarov, A. V., Batyuk, V. S. and Khaletskii, A. M. : Flavonols from *Caragana jubata* *Khim. Prir. Soedin.*, **7**(4), 522 (1971).
- 6) Baranauskaitė, D. : Chromatographic Investigation of Flavonoids of the Leaves and Blossoms of Yellow acacia (*Caragana arborescences*) *Liet. TSR Auhst. Mokyklu Mokslo, Darb., Med.*, **14**, 199 (1973).
- 7) Umarov, A. V. : Phytochemical Study of *Caragana pygmaea* Mater. *Yubileinoi Resp. Nauchn. Konf. Farm. Posoyashch. 50-Letiyyu Obarz.* : C. A. **83**, 439 (1975).
- 8) Shpekina, G. A. : Flavonoids of *Caragana spinosa* *Khim. Prir. Soedin.*, **1**, 117 (1990).
- 9) Kulanthaivel, P., Janzen, W. P., Ballas, L. M. and Jinag, J. B. : (+)-Alpha-viniferin, an anti-inflammatory compound from *Caragana chamlagu* root. *Chem. Pharm. Bull.*, **38**(2), 432 (1990).
- 10) 성환길, 김일혁 : *Caragana chamlagu*의 sterol성분에 관한 연구. *약학회지* **22**(4), 219 (1978).
- 11) 조영경, 이명환 : 골담초근의 Lipid성분에 관한 연구. 서울여자대학교 화학과 석사학위 논문 (1990).
- 12) 이영복, 강삼식 : Saponins from the roots of *Caragana chamlagu* *생약학회지* **21**(2), 193 (1990).
- 13) 이송득, 김일혁 : 골담초근의 약효성분에 관한 연구. *중대논문* **35** (자연과학편), 1-29 (1992).
- 14) 객진환, 김일혁 : 골담초근의 항염작용에 관한 연구. *생약학회지* **5**(3), 179 (1974).
- 15) 황규진, 김일혁 : 참골담초근의 소염 및 진통작용에 관한 연구. *생약학회지* **14**(4), 140 (1983).
- 16) 김학선, 김일혁 : 골담초근의 생리활성에 관한 연구. *중앙대 약대 석사학위논문* (1988).
- 17) Kulanthaivel, P., Janzen, W. P., Ballas L. M., Jiang J. B and Hu C. Q. : Naturally occurring protein kinase C inhibitors: II. Isolation of oligomeric stilbenes from *Caragana sinica*. *Planta Med.*, **61**(1), 41 (1995).
- 18) Mohamed, S., Mohamed, A., Ansri, E. I., Stephan, A. M. and Nabel, A. M. : Four Flavonoid Glycosides From *Peganum Harmala*. *Phytochemistry* **44**(3), 533 (1997).

- 19) Mervi, V., Boling, L., Christopher, J. W., Wente, R. and Lars, B. : The Flavonoid Constituents of Two *Polypodium Species* (Calaguala) and their Effect on the Elastase Release in Human Neutrophils. *Planta Medica* **63**, 511 (1997).
- 20) Markham, K. R., Geiger, H and Jaggy, H. : Kaempferol-3-O-Glucosyl(1-2)Rhamnoside from *Ginko biloba* and a Reappraisal of other Gluco(1-2, 1-3 and 1-4)Rhamnoside Structure : *Phytochemistry* **31**(3), 1009 (1992).