

## 「큰개별꽃」의 Flavone-C-glycoside에 관한 연구

梁 基 淑·金 泰 姬\*

서울시중합기술연구소\*·숙명여자대학교약학대학

### A Flavone-C-glycoside from *Pseudostellaria palibiniana*

Ki-Sook YANG and Tae-Hee KIM\*

Seoul Municipal Laboratory of Technology & Inspection and Sook Myung Women's University\*

From the BuOH extract of *Pseudostellaria palibiniana* Ohwi (Caryophyllaceae), isovitexin, m.p. 220~222°,  $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ$  (c=0.34, EtOH) was isolated and its structure elucidated on the basis of its spectral data.

### 서 론

「큰개별꽃」 *Pseudostellaria palibiniana* Ohwi (Caryophyllaceae)는 우리나라 각지의 산이나 나무 밑에 군락을 형성하여 자라고 있는 다년생 초본이다.<sup>1)</sup> 옛부터 중국에서는 「개별꽃」 *Pseudostellaria heterophylla* Pax.의 덩이뿌리를 太子參<sup>2)</sup>이라하여 人蔘과 같이 補陰益氣, 止渴生津, 調肺潤燥 등의 효과가 있어 널리 사용되고 있으며 우리나라에서는 이속식물의 지상부를 식용 또는 약용으로 惡瘡, 催乳, 通經 및 痔疾 등의 치료에 쓰이고 있다.<sup>3,4)</sup>

이속식물에 관한 연구로는 金<sup>5)</sup>이 *Pseudostellaria sp.*를 분류하였고, 아미노산, 미량금속, alkaloid 및 flavonoid의 예지검색을 보고 하였다.

저자들은 「큰개별꽃」의 MeOH추출물을 Et<sub>2</sub>O, BuOH로 처리 후, 감압농축한 BuOH엑기스를 Silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography 등을 실시하여 flavone-C-glycoside인 Isovitexin을 분리확인 하였기에 보고한다.

### 실험 및 결과

#### 1. 추출 및 분리

실험재료인 「큰개별꽃」 *Pseudostellaria palibiniana* Ohwi를 광능 및 소요산에서 6~8월에 채취하여 음건 후 전초를 사용하였다. 본 재료의 MeOH 엑기스를 H<sub>2</sub>O에 현탁시킨 후 Et<sub>2</sub>O 추출하고 남은 수층을 BuOH로 추출하여 얻은 BuOH fraction을 Silica gel column chromatography(전개용매 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O=13:7:2, lower phase) 및 sephadex LH-20 column chromatography(MeOH)를 실시하여 단일 fraction (Rf 0.4, silicagel GF<sub>254</sub>; CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O=13:7:2, lower phase)을 모아 MeOH에서 수회 정제하고 병실에 방치하여 황색침상결정(물질 I)을 얻었다.

#### 2. 이화학적 분석

##### 1) 물질 I의 물리화학적 성질

물질 I은 m.p 220~222°,  $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ$  (c=0.34, EtO)이고 Molisch's test에 음성, cyanidine test에 등황색, Pew's reaction에 홍색, NH<sub>3</sub> vapor에 황색, Favognost에 황색, FeCl<sub>3</sub>에 회색을 나타내었다. 이 물질은 PPC(전개용매 3-BuOH:HOAc:H<sub>2</sub>O (3% NaCl)=5:5:6, 5%, 30%, 50% HOAc) 및 TLC(전개용매 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O=13:7:2)에서 단일한 spot를 나타내었다.

IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  Cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 1645 ( $\alpha, \beta$  Uns-

aturated ketone), 1615, 1600, 1500 (aromatic C=C), 1080, 1045, 1005 (glycoside bond)

UV:  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 271 (4, 252), 336 (4, 279);  $\lambda_{\max}^{\text{NaOMe}}$  282, 329, 398;  $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$  262 sh, 279, 304, 252, 382;  $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$  260 sh, 280, 302, 344, 380;  $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$  281, 303, 385;  $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$  273, 346, 408sh.  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ) $_{\text{DMSO}}^{\text{TMS}}$ :  $\delta$  3.0~4.0 (6H, m), 4.7 (1H, d, J=10, anomeric H), 6.56 (1H, s, H-8), 6.77 (1H, s, H-3), 6.95 (2H, d, J=8.5, H-3', 5'), 7.95 (2H, d, J=8.5), 12.5 (1H, s). MS (m/z, %): 432 ( $\text{M}^+$ ), 284 ( $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  59.5), 283 (100), 165 (A ring of RDA, 25.6), 121 (20.6%), 118 (B ring of RDA, 19.2%).

2) 물질 I의 산가수분해

물질 I 50mg을 MeOH:2N-HCl (:1)의 혼합액에서 24시간 가열 가수분해하여 5% HOAc에 paper chromatography를 실시한 결과 원물질 (Rf 0.28)과 또 하나의 spot (Rf 0.14)를 얻었으며 이 혼합물을 Sephadex LH-20 column chromatography (CHCl<sub>3</sub> : MeOH : H<sub>2</sub>O=13:7:2, lower phase)를 실시하여 m.p. 257~259°의 황색침상결정을 얻었다.

고 찰

물질 I은 cyanidine test, Pew's reaction, NH<sub>3</sub> vapor, Flavognost, FeCl<sub>3</sub>에 양성이며 IR spectrum에서 3400cm<sup>-1</sup> (OH), 1645 ( $\alpha, \beta$  saturated ketone), 1615, 1600, 1500 (aromatic C=C) 1080, 1045, 1005 (glycoside bond)의 흡수가 나타나는 것으로 보아 flavonoid glycoside<sup>6)</sup> Rf로 추정된다.

그러나 이 물질은 산가수분해하면 당이 유리되지 않고 값이 원물질보다 적은 것으로 보아 이 물질은 flavonoid-C-glycoside로 추정된다. 이 물질의 UV spectrum은 MeOH용액에서 271nm, 336nm의 극대흡수를 나타내므로 apigenin type의 흡수와 매우 유사하며<sup>7)</sup> NaOH시액을 가했을

때 band I의 bathochromic shift (62nm)로 free 4'-OH, NaOAc를 가했을 때 band II의 bathochromic로 shift (10nm) free 7-OH, AlCl<sub>3</sub> 및 AlCl<sub>3</sub>/HCl에 의한 band I의 bathochromic shift로 free 5-OH가 있음을 추정할 수 있었다. 이상과 같은 diagnostic reagents<sup>8)</sup>에 의한 UV data로 본물질은 5, 7, 4' trihydroxy apigenin 유도체로 추정하였다.

$^1\text{H NMR}$  spectrum에서는  $\delta$ 6.95와  $\delta$ 7.95에서 각각 두개의 proton이 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> type의 doublet (J=8.5 Hz)로 나타났으므로 B환의 4'위치에 OH가 존재함을 알 수 있었다. Flavonoid의 3-proton<sup>9)</sup>이  $\delta$ 6.77에서 singlet으로 나타나고  $\delta$ 6.56에서 하나의 proton이 singlet<sup>10)</sup>으로 나타나므로 A환의 6번이나 8번에 당이 결합되어 있으며 이 당의 anomeric proton이  $\delta$ 4.70에서 J=10 Hz로 나타나므로 당의 1번 및 2번 proton은 axial-axial임을 추정할 수 있다.

Mass spectrum에서는 m/z 432에서 molecular ion이 intensity가 극히 미약하고 당 부분이 끊어져서<sup>11)</sup> m/z 283에서 base peak가 나타나며 또 m/z 283에서 RDA분해에 의해 A환 부분이 m/z 165에서 B환 부분이 m/z 118에서 나타나는 데 m/z 284의 intensity가 강한 것으로 보아 hexose가 A환의 6번 탄소에 결합된 것으로 추정된다.

이상의 理化學的 및 spectral data에 의해 당이 glucose인 isovitexin으로 추정된다. 또한 이 물질은 산가수분해<sup>12,13)</sup>에 의해 mp 257~259°이며 당이 8위치인 vitexin으로 Wessley, Moser<sup>14,15)</sup> 전환이 일어남을 확인하였으며 이 vitexin은 표준품과 TLC에서 일치하였으며 혼용시험에서 그 용점강하가 없었다. 이상의 결과로 물질 I은 6-C- $\beta$ -D-glucopyranosyl apigenin인 isovitexin으로 확정하였다.

결 론

「큰개별꽃」 *Pseudostellaria palibiana* Ohwi (Caryophyllaceae)에서 얻은 물질 I은 mp 220~222°,  $[\alpha]_D^{20} +16^\circ$  (c=0.34, EtOH)이며 이화학적 실험 및 spectral data를 종합하여 6-C-D-

glucopyranosyl apigenin 즉 isovitexin임을 규명하였다. <1983년 9월 9일 접수>

### 참 고 문 헌

1. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 新志社, p-219 (1956).
2. 陸昌洙: 漢藥의 藥理成分, 發丑文化社, p-684 (1982).
3. 中山醫學院 編: 漢藥之臨來應用, 廣東人民出版社, p-307 (1976)
4. Nakai Takenosin: A Synoptical Sketch of Korea, p-37 (1934).
5. 金泰姬: 淑大論文集, p-479 (1978).
6. Kovalev, I.P. and Litvinenko: *Chem. Natl. Com-pds.*, **1**, 178 (1965).
7. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.: The Flavono-ids, p-49, Academic Press, New York, 1973.
8. Mabry, T.J. and Markham, K.R.: The Systematic Identification of Flavonoids, Springer Verlag, New York, p-35 (1970).
9. Hillis, W.E. and Horn, D.H.: *Aust. J. Chem.* **18**, 531 (1968).
10. Koeppen, B.H. and Roux, D.G.: *Biochem. J.* **97**, 444 (1965).
11. Prox, A: *Tetrahedron*, **24**, 3697 (1968).
12. Harborne, J.B.: *Phytochem.*, **4**, 107 (1965).
13. Seikel, M.K. and Geissman, T.A.: *Arch. Biochem Biophys.*, **71**, 17 (1957).
14. Wessly and Mosser, G.H.: *Monatsch. Chem.*, **56**, 97 (1930).
15. Koeppen, B.H.: *Ztsch. Naturf.*, **196**, 173 (1964).