

담쟁이덩굴엽의 플라보놀 배당체

황현경 · 성환길* · 황완균 · 김일혁[†]

중앙대학교 약학대학, *경남생약연구소

(Received April 18, 1995)

Flavonol Glycosides from *Parthenocissus tricuspidata* Leaves

Hyun Kyung Hwang, Hwan Kil Sung*, Wan Kyunn Whang and Il Hyuk Kim[†]

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

*Kyung-Nam Institute of Natural Products, Chinju 660-140, Korea

Abstract — For the investigation of medicinal resources the studies were carried out to evaluate the pharmaco-constituents in the Leaves of *Parthenocissus tricuspidata* (Vitaceae), of which leaves have been used in Korea as folk remedies for the treatments of arthritis, jaundice, toothache, neuralgia, and etc. From 1-butanol fraction of the MeOH extract, Compound I (C₂₁H₁₈O₁₃, Quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranoside), Compound II (C₂₁H₂₀O₁₂, Quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside) and Compound III (C₂₅H₂₈O₁₂, Quercetin-3-O-(6'-n-butyl)-β-D-glucuronopyranoside) were isolated by column chromatographic separation using Sephadex LH-20 and ODS gel. Their structures were elucidated through instrumental analyses, such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV, EI-Mass, FAB-Mass and GC. Especially compound III was Flavonol glycoside and named parthenosin.

Keywords □ *Parthenocissus tricuspidata*, Vitaceae, Leaves, Quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranoside, Quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, Quercetin-3-O-(6'-n-butyl)-β-D-glucuronopyranoside, Glucoside.

담쟁이 덩굴(*Parthenocissus tricuspidata*)은 포도과 (Vitaceae)에 속하는 낙엽활엽(落葉闊葉)의 만목(蔓木)으로서 돌담이나 바위 또는 나무줄기에 붙어서 길이 10 m 이상 자라고, 덩굴손은 잎과 대생(對生)하며 끝에 둥근 흡착근(吸着根)이 생겨 잘 떨어지지 않으며 가지가 많이 갈라진다.¹⁾

잎은 호생(互生)하고 넓은 난형(卵形)이며 기부는 둥근 심장형이고, 너비 10~20 cm로서 끝이 세갈래로 갈라지며 표면에 털이 없고 뒷면 맥(脈)위에 잔털이 있으며 가장자리에 불규칙한 톱니가 있고, 어린 엽병(葉柄)의 잎은 3개의 소엽(小葉)으로 구성된 복엽(複葉)이고 엽병이 잎보다 길다. 꽃은 취산화서(聚散花序)로 액생(腋生)하며 양성화이고, 6~7월에 황록색으로 피는데 수술이 5개, 암술이 1개이다. 과실은 백분(白粉)으로 덮

여있고 지름 6~8 mm의 구형(球形)으로 9~10월에 흑색으로 익으며 주로 관상용으로 이용되고 있다.¹⁻³⁾

이 식물은 우리나라 각지에 야생하고, 일본, 대만, 중국, 만주, 유럽에도 분포하며, 잎이 5개의 소엽으로 구성된 장상복엽(掌狀複葉)인 것을 미국 담쟁이 덩굴 *P. quinquefolia* 라고 하여 심기도 하나 약용하지는 않는다. 한명(漢名)은 지금(地錦), 상춘등(常春藤), 홍포도등(紅葡萄藤), 일광자(日光子), 삼엽가(三葉茄), 석벽등(石壁藤) 등으로 불리며, 외국에서는 이 식물을 Boston ivy 또는 Japanese ivy라고 부른다.³⁾

뿌리와 잎을 약용하며 성미(性味)는 감(甘), 온(溫), 무독(無毒)하며, 민간에서 관절염, 후두염, 황달, 치통, 진토, 신경통 등에 이용되어 왔고, 활혈(活血), 복중유괴(腹中有塊), 거풍(祛風), 산후혈어(產後血瘀), 풍습근골동통, 두통, 주파노혈(主破老血), 통경락(通經絡), 지혈(止血) 등에 이용되어 왔으며, 하루 6-15 g을 약으

[†]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

로 다려서 먹거나 술에 우려서 마신다고 기록되어 있다.^{3,6)}

겨울철 엽아(葉芽)가 나기 전의 만경(蔓莖)에는 당즙(糖汁)이 많아 고대(古代)에는 감미료(甘味料)의 자원으로 널리 이용되었고 당즙에 들어 있는 당의 종류는 sucrose, glucose⁷⁾ 등이 있다.

*Parthenocissus tricuspidata*에 대한 천연물 약품화학적 연구에는 1962年 Stanko 등⁸⁾이 동종식물의 callus 배양에서 cyanidin, delphinidin, malvidin glucosides의 존재를 연구 보고하였으며, 1974年 Bliechert 등⁹⁾은 담쟁이 덩굴 줄기의 callus 배양에서 3-mono, diglucoside of quercetin, cyanidin-3,5-diglucoside를 연구 보고하였으며, 1976年 Ohira 등¹⁰⁾은 담쟁이 덩굴의 종자유(種子油)로부터 nonacosane (49.8%), heptacosane (34.2%), tetracosanol (32.2%), tricosanol (28.3%) 등을 IR, GLC에 의해 분석 보고하였고, 1977年 Duperon 등¹¹⁾이 담쟁이 덩굴엽의 지용성 성분의 변화에 대하여 보고하였다.

또, 1979年 Lee 등¹²⁾은 담쟁이 덩굴葉의 ethylacetate 분획에서 TLC로 flavonoid의 존재를 확인하였고, 1982年 Lee 등¹³⁾은 ethylacetate 분획에 대한 흰쥐의 족부종(足浮腫) 실험에서 항염증 작용(抗炎症作用)을 증명하였으며, 1982年 Wang 등¹⁴⁾은 담쟁이 덩굴의 줄기로부터 resveratrol, 열매로부터 ethyl 1,2-dihydro-2-oxoquinoline-4-carboxylate, methyl 1,2-dihydro-2-oxoquinoline-4-carboxylate 등을 연구 보고하였고 1991年 Lins 등¹⁵⁾은 담쟁이 덩굴로부터 resveratrol의 dimer를 분리보고하고 있다.

이상과 같이 민간약으로 사용하여 왔고 또 자생하는 담쟁이 덩굴엽에 관한 성분연구가 전혀 없음에 착안하여 세계적으로도 자원이 풍부한 본 식물에 대하여 천연물 약품 화학적 연구방법으로 실험을 실시하였으며 아울러 자생하는 국산 약품 자원 식물로서의 개발이라는 차원에서 개발 가능성을 탐색하고자 본 연구를 실시하였다.

담쟁이 덩굴엽의 MeOH 추출물의 n-BuOH 분획으로부터 3종의 flavonoid를 분리, 기기분석의 소견을 종합한 결과 Compound I은 C₂₁H₁₈O₁₃, quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranoside, Compound II는 C₂₁H₂₀O₁₂, quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, Compound III은 C₂₅H₂₈O₁₂, quercetin-3-O-(6"-n-butyl)-β-D-glucuronopyranoside로 확인 동정하였다.

실험방법

재료 및 기기 - 담쟁이 덩굴(*Parthenocissus tricuspidata*)은 1993년 7월에 경기도 천마산 일대에 야생하는 것을 채집하여 식물학적 감정을 거친 후 그 잎을 세절, 음건하여 사용하였고 사용기기로는 Electrothermal IA 8100, Shimadzu IR-435, Varian Cary-3(UV), Bruker AM-200, Bruker AMX-500 (¹H-NMR, ¹³C-NMR), GC-MS/MS-DS, TSQ 700 (EIMS), VG70-VSEQ(FAB-MS) 및 Jasco DIP-370 등이 이용되었다.

추출 및 분리 - 재료 1 Kg을 MeOH 16 l로 수욕상에서 3회 반복 추출하고 추출액을 합하여 감압 농축후 암록색의 MeOH 엑스 110 g을 얻었다. 여기에 증류수 3 l를 넣고 열수욕상에서 진탕시킨 후 여과하여 얻은 여액을 ether로 3회 반복하여 탈지시키고 수층은 n-BuOH로 3회 반복 추출하여 분획한 후 각 용매 분획을 합하여 감압 농축하여 n-BuOH엑스 30 g을 얻었다.

Compound I의 단리 - 담쟁이 덩굴엽 MeOH엑스를 Scheme I의 방법으로 처리하여 얻은 n-BuOH엑스 30 g을 물에 녹인 다음 여과 후 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm × 40 cm, solvent: H₂O → MeOH)를 실시하여 B1에서 B5까지 분획하였다. 이들 분획중에서 flavonoid 양성반응을 나타내는 B3을 다시 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm × 40 cm, solvent: EtOH)를 실시하여 얻은 B31 분획을 농축, H₂O로 재결정하여 미황색 결정 Compound I(61.4 mg)을 얻었다.

Compound I - mp, 191-193°C. Anal. calcd. for C₂₁H₁₈O₁₃: C 52.72%, H 3.80%
Found: C 53.14%, H 3.84%. IR(KBr, cm⁻¹): 3390(OH), 2930(C-H), 1650(C=O), 1600, 1560, 1490 (aromatic C=C), 1080(glycosidic O)

UV: λ_{max} nm

MeOH: 358(1.47), 257(1.86)

MeOH + NaOMe: 404(1.68), 270(2.11)

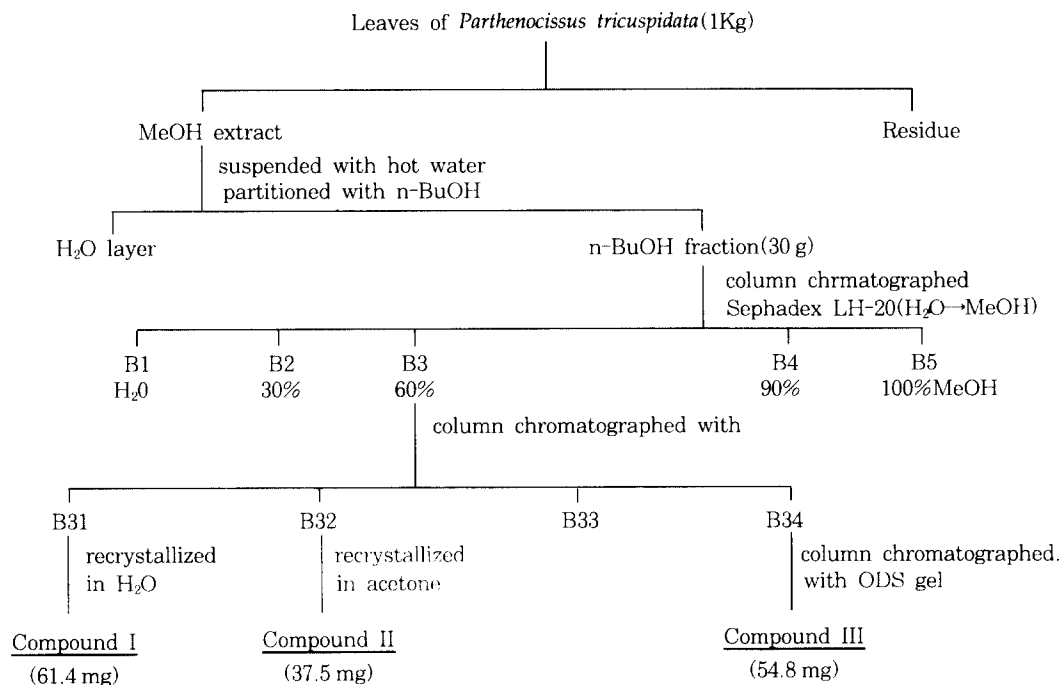
MeOH + NaOAc: 361(1.34), 258(1.79)

MeOH + NaOAc + H₃BO₃: 375(1.58), 260(2.10)

MeOH + AlCl₃: 368(1.13), 264(1.60)

MeOH + AlCl₃ + HCl: 362(1.22), 266(1.54)

FAB-Mass(negative, m/z): 477 [M-H]⁻, 301 [M-(GlcUA+H)]⁻, ¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆): 7.62



Scheme 1 — Extraction and Isolation of Compound I-III from Leaves of *Parthenocissus tricuspidata*.

(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, H-6'), 7.60(1H, s, H-2'), 6.86(1H, d, $J=8.5\text{Hz}$, H-5'), 6.39(1H, d, $J=1.7\text{Hz}$, H-8), 6.20(1H, d, $J=1.7\text{Hz}$, H-6), 5.46(1H, d, $J=7.1\text{Hz}$, GlcUA anomer H), $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, DMSO- d_6): Table I 참조

Compound I의 가수분해 - Compound I에 60% Di-oxane과 $c\text{-H}_2\text{SO}_4$ 를 가해 수욕상에서 3시간 반응시켰다. 반응액에 빙수를 가하여 생김 침전을 여과한 후 여액을 CHCl_3 로 분획하였고, H_2O 층을 Ambe rlite TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 다음 일부는 표품과 같이 TLC로 나머지는 TMS화하여 GC로 glucuronic acid를 확인하였다. 그 침전과 CHCl_3 층은 혼합농축하여 Sephadex LH-20 column chromatography(3cm x 40 cm, solvent: EtOH)를 실시, 황색 결정을 얻었다.

Compound I의 aglycone - mp, 182-184°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3432(OH), 2940(C-H), 1642(C=O), 1467(C=C), EI-Mass(m/z): 302 [M] $^+$, 153, $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): 7.67(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-2'), 7.53(1H, dd, $J=2.2\text{Hz}$, 8.5Hz, H-6'), 6.89(1H, d, $J=8.5\text{Hz}$, H-5'), 6.41(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 6.19(1H,

d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), $^{13}\text{C-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) Table I 참조

Compound II의 단리 - n-BuOH엑스의 B3에서 flavonoid 양성반응을 나타내는 것을 다시 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm x 40 cm, solvent: EtOH)를 실시하여 TLC상에서 단일 spot로 나온 B 32를 모아 농축한 후 acetone에서 재결정하여 황색 결정 Compound II(37.5 mg)을 얻었다.

Compound II: mp: 225-227°. Anal. calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$: C 54.31%, H 4.34%

Found: C 53.87%, H 4.45, IR(KBr, cm^{-1}): 3390(OH), 2930(C-H), 1663(C=O), 1614, 1509, 1453(aromatic C=C), 1067(glycosidic O)

UV: λ_{max} nm

MeOH: 357(1.52), 257(1.96)

MeOH + NaOMe: 408(1.91), 271(2.25)

MeOH + NaOAc: 361(1.48), 258(2.02)

MeOH + NaOAc + H_3BO_3 : 375(1.61), 261(2.20)

MeOH + AlCl_3 : 427(1.76), 274(2.37)

MeOH + AlCl_3 + HCl: 401(1.36), 269(2.04)

FAB-Mass(negative, m/z): 463 [M-H] $^-$, 301 [M-

Table I — ^{13}C -NMR spectrum data of Compound I-IV(DMSO- d_6 , 50MHz, *125MHz)

	Compound I	Compound II	Compound III*	Compound IV
C-2	156.4	156.5	156.2	147.4
C-3	133.4	133.5	132.9	136.3
C-4	177.3	177.6	177.1	176.4
C-5	161.4	161.4	161.1	161.3
C-6	98.8	98.9	98.7	98.7
C-7	164.3	164.3	164.2	164.4
C-8	93.5	93.7	93.5	93.9
C-9	156.4	156.5	156.3	156.7
C-10	104.0	104.2	103.8	103.6
C-1'	121.0	121.4	120.8	122.5
C-2'	115.2	115.4	115.0	115.6
C-3'	144.7	145.0	144.8	145.6
C-4'	148.5	148.7	148.5	148.3
C-5'	116.1	116.4	115.9	116.2
C-6'	121.7	121.8	121.5	120.5
C-1''	101.8	101.1	101.1	
C-2''	73.7	74.8	73.7	
C-3''	76.1	76.7	75.6	
C-4''	71.3	70.1	71.1	
C-5''	75.9	77.8	75.8	
C-6''	169.8	61.2	168.2	
(CH ₂) ₃			64.0	
			29.8	
			18.2	
CH ₃			13.0	

Compound IV: Aglycone of Compound I-III

(Glc+H)]], ^1H -NMR(200MHz, DMSO- d_6): 7.61(1H, d, $J=8.9\text{Hz}$, H-6'), 7.60(1H, s, H-2'), 6.88(1H, d, $J=9.0\text{Hz}$, H-5'), 6.42(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.21(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 5.40(1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, Glc anomer H), ^{13}C -NMR(50MHz, DMSO- d_6): Table I 참조

Compound II의 가수분해 - Compound I과 같이 가수분해하여 그 반응액에 빙수를 가하여 생긴 침전을 여과한 후 여액을 CHCl_3 으로 분획하여 H_2O 층을 Amberlite TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 다음 일부는 표품과 같이 TLC로 나머지는 TMS화하여 GC로 glucose를 확인하였다. 그 침전과 CHCl_3 층은 혼합 농축하여 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm \times 40 cm, solvent: EtOH)를 실시, 황색 결정을 얻었다.

Compound III의 단리 - n -BuOH엑스의 B 3에서 flavonoid양성반응을 나타내는 것을 다시 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm \times 40 cm, solvent: EtOH)를 실시하여 TLC상에서 단일 spot로 나온 B 34를 모아 농축한 후, ODS-gel column chromatography(3 cm \times 40 cm, solvent: EtOH)를 하여 얻은 B 341을 H_2O -acetone에서 재결정하여 Com-

pound III(54.8 mg)을 얻었다.

Compound III: m.p.: 214-219°C, Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{13}$: C 56.18%, H 4.91%. Found: C 56.85%, H 4.73%, IR(KBr, cm^{-1}): 3425(OH), 2933(C-H), 1670(C=O), 1614, 1520, 1430(C=C)

UV: λ_{max} nm

MeOH: 358(1.39), 257(1.74)

MeOH + NaOMe: 410(1.77), 272(2.01)

MeOH + NaOAc: 363(1.29), 261(1.67)

MeOH + NaOAc + H_3BO_3 : 378(1.52), 261(1.96)

MeOH + AlCl_3 : 376(1.06), 266(1.67)

MeOH + AlCl_3 + HCl: 400(1.09), 268(1.62)

FAB-Mass(negative, m/z): 533 [M-H]⁻, 301 [M-(glcUA+butylic+H)]⁻

^1H -NMR(200MHz, DMSO- d_6): 7.59(1H, dd, $J=2.0, 8.0\text{Hz}$, H-6'), 7.52(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2'), 6.85(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-5'), 6.41(1H, s, H-8), 6.22(1H, s, H-6), 5.48(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, glcUA anomerH), 3.98, 1.45, 1.17(each 2H, m, CH_2), 0.75(3H, m, CH_3).

^{13}C -NMR(50MHz, DMSO- d_6): Table I 참조

Compound III의 alkali가수분해 - Compound III에

0.5 N KOH aq.를 수ml 가하여 90°수욕상에서 1시간 반응시켰다. 반응액에 빙수를 가한 후 그 액을 Amberlite TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 다음 농축하였고 다시 Sephadex LH-20을 사용 column chromatography(3 cm × 40 cm, solvent: EtOH)를 실시하여 황색결정을 얻었다.

Compound III alkali 가수분해물 - mp, 191-193°C, IR(KBr, cm^{-1}): 3385(OH), 2931(C-H) 1653(C=O), 1580, 1563, 1495(aromatic C=C), 1040(glycosidic O)

FAB-Mass(negative, m/z): 477 [M-H]⁻, 301 [M-(GlcUA+H)]⁻, ¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆): 7.62(1H, d, J=7.6Hz, H-6'), 7.60(1H, s, H-2'), 6.86(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.39(1H, d, J=1.7Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=1.7Hz, H-6), 5.46(1H, d, J=7.1Hz, GlcUA anomer H), ¹³C-NMR(50MHz, DMSO-d₆): Table I 참조

Compound III의 가수분해 - Compound III에 60% Dioxane과 c-H₂SO₄를 가해 수욕상에서 3시간 반응시켰다. 반응액에 빙수를 가하여 생긴 침전을 여과한 후 여액을 CHCl₃로 분획하였고, H₂O층을 Amberlite TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 다음 일부는 표준품과 같이 TLC로 나머지는 TMS화하여 GC로 glucuronic acid를 확인하였다. 그 침전과 CHCl₃층은 혼합 농축하여 Sephadex LH-20 column chromatography(3 cm × 40 cm, solvent: EtOH)를 실시, 황색 결정을 얻었다.

Compound I의 aglycone - mp, 182-184°C, IR(KBr, cm^{-1}): 3431(OH), 2930(C-H), 1640(C=O), 1465(C=C), EI-Mass(m/z): 302 [M]⁺, 153, ¹H-NMR(200MHz, DMSO-d₆): 7.67(1H, d, J=2.2Hz, H-2'), 7.53(1H, dd, J=2.2Hz, 8.5Hz, H-6'), 6.89(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.41(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.19(1H, d, J=2.0Hz, H-6), ¹³C-NMR(200MHz, DMSO-d₆): Table I 참조

결과 및 고찰

Compound I - Compound I은 Mg + HCl 반응에 양성을 나타내며, IR spectrum에서 3390(OH), 2930(C-H), 1650(C=O), 1600, 1560, 1490(aromatic C=C) 및 1080(glycosidic OH) cm^{-1} 등에서 강한 흡수대를 보이므로 flavonoid glycoside 화합물로 추정하

였다.

UV spectrum에서도 flavonol 유도체의 MeOH용액에서의 특징적인 흡수대인 257 nm 및 358 nm에서의 흡수가 관찰되었고, shift시약인 NaOMe를 가했을 때 band I의 극대파장이 404 nm로 46 nm 장파장 이동하고 intensity가 증대하므로 C-4'위치에 OH가 존재함을 알 수 있었고, 또 330 nm에서 새로운 band가 나타나므로 C-7에 OH의 존재를 인지할 수 있었다. 또한, AlCl₃를 가했을 때 band I이 368 nm로 10 nm 장파장 이동하였으며, 이 극대파장은 HCl을 가했을 때 band I이 단파장쪽으로 6 nm 이동하였으므로 B-ring의 or tho-di-hydroxy group의 존재를 인지하였고, C-5'위치에 OH가 존재하는 quercetin 유도체로 추정하였다.

EI-MS에서 m/z 302에서 aglycone ion peak를 나타내었고, retro-Diels Alder fragmentation에 의한 m/z 153, 137 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다. 또한 negative FAB-MS에서 [M-H]⁻의 molecular ion peak가 m/z 477에서 관찰되었고, GlcUA가 탈락된 m/z 301의 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서 7.62 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 7.6 Hz이고 1H에 해당하는 B-ring의 H-6'임을 알 수 있었고, 7.62 ppm에서의 singlet signal은 B-ring의 H-2'로 assign할 수 있었다. 6.86 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 8.5 Hz이고 1H에 해당하는 B-ring의 H-5'이며, 6.39 ppm 및 6.20 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 1.7 Hz이고 각각 1H에 해당하는 A-ring의 H-8, H-6'으로 assign할 수 있었다. 또한, 5.46 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 7.1 Hz이고 1H에 해당하는 당의 anomeric proton으로 결합하고 있음을 알 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum에서 당으로부터 유래하는 signal이 70-80 ppm 사이에서 73.7, 76.1, 71.3, 75.9 ppm으로 4개의 carbon signal만이 관찰되었고, anomeric carbon signal이 101.8 ppm에서, 또한 169.8 ppm에서 1개의 -COOH의 carbon signal이 관찰되어 이 sugar는 glucuronic acid로 추정할 수 있었다. 177.3 ppm에서 C-3의 치환으로 인하여 upfield shift된 C-4의 carbonyl signal을 관찰할 수 있었고, C-3이 free OH 상태일 때 보다 upfield shift된 133.4 ppm에서

나타나는 것을 관찰할 수 있어 Compound I은 quercetin의 3번위치에 glucuronic acid가 결합되어 있음을 추정할 수 있었다.

또한 Compound I을 산가수분해하여 일부는 표품과 같이 TLC로 나머지는 TMS화하여 GC로 glucuronic acid임을 확인하였다.

이상의 분석결과 및 문헌 Data^{16,17)}를 종합하여 Compound I을 분자식 $C_{21}H_{18}O_{13}$, m.p. 191-193°C인 Quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside로 동정하였다.

Compound II - Compound II는 Mg + HCl 반응에 양성을 나타내며, IR spectrum에서 3390(OH), 2930(C-H), 1663(C=O), 1614, 1509, 1453(aromatic C=C) 및 1067(glycosidic O) cm^{-1} 등에서 강한 흡수대를 보이므로 flavonoid glycoside 화합물로 추정하였다.

UV spectrum에서도 flavonol 유도체의 MeOH용액에서의 특징적인 흡수대인 257 nm 및 357 nm에서의 흡수가 관찰되었고, shift시약인 NaOMe를 가했을 때 band I의 극대파장이 408 nm로 51 nm 장파장이 이동하고 intensity가 증대하므로 C-4'위치에 OH가 존재함을 알 수 있었고, 또 320 nm에서 새로운 band가 나타나므로 C-7에 OH의 존재를 인지할 수 있었다. 또한, $AlCl_3$ 를 가했을 때 band I이 427 nm로 70 nm 장파장이 이동하였으며, 이 극대파장은 HCl을 가했을 때 band I이 단파장쪽으로 26 nm 이동하였으므로 B-ring의 ortho-di-hydroxy group의 존재를 인지하였고, C-5'위치에 -OH가 존재하는 quercetin 유도체로 추정하였다.

EI-MS에서 m/z 302에서 base peak를 나타내었고, retro-Diels Alder fragmentation에 의한 m/z 153, 137 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다. 또한 negative FAB-MS에서 [M-H]⁻의 molecular ion peak가 m/z 463에서 관찰되었고, glucose가 탈락된 m/z 301의 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서 7.61 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 8.9 Hz이고 1H에 해당하는 B-ring의 H-6'임을 알 수 있었고, 또한 B-ring의 H-2'가 7.60 ppm에서 singlet로 관찰되었고, 6.88 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 9.0 Hz이고 1H에 해당하는 B-ring의 H-5'이며 6.42 ppm 및 6.21 ppm에 나타나는 doublet signal은 J

value가 1.8 Hz이고 각각 1H에 해당하는 A-ring의 H-8, H-6'으로 assign할 수 있었다. 또한, 5.40 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 7.6 Hz이고 1H에 해당하는 당의 anomeric proton으로서 결합하고 있음을 알 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum에서 당으로부터 유래하는 signal중 74.3, 76.7, 70.1, 77.8, 61.2 ppm에서 5개의 carbon signal과, anomeric carbon signal이 101.1 ppm에서 나타나 이 hexose는 glucose임을 추정할 수 있었고, aromatic 영역에서 나타나는 carbon signal들은 Compound I에서와 같은 pattern을 관찰할 수 있었다.

따라서 Compound II는 quercetin의 3번위치에 glucose가 결합되어 있음을 추정할 수 있었고 또한 Compound I과 같이 산가수분해하여 일부는 표품과 같이 TLC로 나머지는 TMS화하여 GC로 glucose임을 확인하였다.

이상의 분석결과 및 문헌 Data^{18,19)}를 종합하여 Compound II는 분자식 $C_{21}H_{20}O_{12}$, m.p. 225~227°C인 Quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.

Compound III - Compound III은 Mg + HCl 반응에 양성을 나타내며, IR spectrum에서 3390(OH), 2930(C-H), 1650(C=O), 1600, 1560, 1490(aromatic C=C) 및 1080(glycosidic OH) cm^{-1} 등에서 강한 흡수대를 보이므로 flavonoid glycoside 화합물로 추정되었다.

UV spectrum에서도 flavonol 유도체의 MeOH용액에서의 특징적인 흡수대인 257 nm 및 358 nm에서의 흡수가 관찰되었고, shift시약인 NaOMe를 가했을 때 band I의 극대파장이 410 nm로 52 nm 장파장이 이동하고 intensity가 증대하므로 C-4'위치에 OH가 존재함을 알 수 있었고, 또 320 nm에서 새로운 band가 나타나므로 C-7에 OH의 존재를 인지할 수 있었다. 또한, $AlCl_3$ 를 가했을 때 band I이 376 nm로 18 nm 장파장이 이동하였으며, 이 극대파장은 HCl을 가했을 때 band I이 장파장쪽으로 24 nm 이동하였으므로 B-ring의 ortho-di-hydroxy group의 존재를 인지하였고, C-5'위치에 OH가 존재하는 quercetin 유도체로 추정하였다. negative FAB-MS에서 [M-H]⁻의 molecular ion peak를 m/z 533에서 관찰할 수 있었고, 또 GlcUA 및 butyl기가 탈락된 m/z 301의 fragment ion peak

를 관찰할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 7.59 ppm에서 나타나는 double doublet signal은 J value가 2.0, 8.0 Hz로서 1 H에 해당하는 B-ring의 H-6'임을 추정할 수 있었고, 7.52 ppm의 doublet signal은 J value가 2.0 Hz로서 H-2'임을 추정할 수 있었다. 6.85 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 8.0 Hz이고 1 H에 해당하는 B-ring의 H-5'이며, 6.41 ppm 및 6.22 ppm에 나타나는 singlet signal은 각각 1 H에 해당하는 A-ring의 H-8, H-6'임을 assign할 수 있었다. 또한, 5.48 ppm에서 나타나는 doublet signal은 J value가 8.0 Hz이고 1 H에 해당하는 당의 anomeric proton 임을 알 수 있었으며, 3.98, 1.45, 1.17 ppm에서 나타나는 multiplet signal은 각각 2 H에 해당하는 CH_2 로, 0.75 ppm에서 나타나는 multiplet signal은 3 H에 해당하는 CH_3 로 추정하였다.

$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 당으로부터 유래하는 signal중 73.7, 75.6, 71.1, 75.8 ppm에서 4개의 carbon signal과, anomeric carbon signal이 101.1 ppm에서 관찰되었으며, 168.2 ppm에서 1개의 carbon signal을 보여주어서 이 hexose는 glucuronic acid로 추정할 수 있었다. 특히 aromatic 영역에서는 Compound I의 signal과 동일하였지만, aliphatic 영역에서는 butyl기에서 기인하는 CH_2 의 carbon signal을 64.0, 29.8, 18.2 ppm에서 관찰할 수 있었고, 13.2 ppm에서 CH_3 을 관찰할 수 있었다. 또 glucuronic acid의 carbonyl carbon이 169.8 ppm에서 168.2 ppm으로 1.6 ppm 고자장 shift되어 있고 특히 butyl기의 4번 carbon이 62.4 ppm에서 64.0 ppm으로 1.6 ppm downfield shift하고 있어 butyl기가 glucuronic acid의 6번과 결합되어 있음을 추정할 수 있었다.

한편 Compound III를 알칼리가수분해 및 산가수분해를 실시하여 기기분석한 결과 Compound III의 알칼리가수분해물은 Compound I과 같았고 aglycone의 모든 기기분석 Data는 quercetin의 그것과 같았다. 따라서 Compound III은 quercetin에 glucuronic acid가 3번 위치에 결합되어 있고 또 당의 6번 carboxyl기에 butyl기가 conjugate되어 있다고 추정하였다.

이상의 기기분석 결과 및 문헌 Data²⁰⁾를 종합하여 Compound III은 분자식 $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$, m.p. 214~219°C인 Quercetin-3-O-(6''-1-butyl)- β -D-glucu-

ronopyranoside로 확인동정하였다.

결론

우리나라 각지에 자생하는 담쟁이덩굴(*Parthenocissus tricuspidata*)엽 MeOH엑스의 n-BuOH 분획에서 Compound I, II, III을 분리하여 그 물리 화학적 성상과 IR, UV, EI-MS, FAB-MS, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 등 기기분석의 소견 및 표준품과의 비교실험을 통하여 다음과 같이 확인, 동정하였다.

Compound I은 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$, m.p. 191~193°C인 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside(Miquelian-in)로, Compound II는 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, m.p. 225~227°C인 quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside(Isoquercitrin)로, Compound III은 $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$, m.p. 214~210°C인 quercetin-3-O-(6''-n-butyl)- β -D-glucuronopyranoside로 결정하였다.

이상의 flavonoid 화합물들은 담쟁이덩굴엽에서 처음 분리된 약효성분들이며, 특히 Compound III은 천연에서 처음 분리된 신물질로서 Parthenosin으로 명명하였다.

문헌

- 1) 李昌福: 大韓植物圖鑑, 郷文社, **533** (1989).
- 2) 文教部: 韓國動物植物圖鑑, 文教部, **749** (1965).
- 3) 陸昌洙: 韓國藥用植物圖鑑, 아카데미서적사, **586** (1993).
- 4) S. J. Lee: Korean Folk Medicine, Publishing Center of Seoul National University, **97** (1966).
- 5) 최옥자: 약초의 성분과 이용, 일월서각, **386** (1991).
- 6) 김동일: 東醫學事典, 여강출판사, **197** (1989).
- 7) 堀田滿: 世界有用植物事典, 平凡社, **778** (1989).
- 8) S. A. Stanko and M. S. Bradinskaya: *Proc. Acad. Sci. USSR*, **146**, 1152 (1962).
- 9) E. Bleichert, R. K. Ibrahim: Flavonoids of *Parthenocissus tricuspidata* Tissue Culture, *Experientia* **30**, 104-105 (1974).
- 10) Y. Ohira, F. Iwama, S. Maruta: Chemical Analysis of the Seed Oil from *Parthenocissus tricuspidata*, *Yukagaku* **25**, 800-802 (1976).
- 11) P. Duperon, M. Thiersault, R. Duperon: Changes in sterolic compounds during the aging of *Parthenocissus tricuspidata* leaf limb,

- Physiol. Veg.* **15**, 763-770 (1977).
- 12) M. W. Lee, Y. K. Byum: 담쟁이 덩굴葉의 Flavonoid 成分의 TLC, *Journal of Chung-Ang Pharmacy(Scientific Edition)* **23**, 31-33 (1979).
- 13) M. T. Lee, I. S. Oh, S. D. Shin, S. H. Kim: 담쟁이 덩굴葉 Flavonoid Fraction의 抗炎症作用에 關한 研究, *Journal of Chung-Ang Pharmacy(Scientific Edition)* **26**, 53-56 (1982).
- 14) Y. Wang, C. Zhang, R. Yao, W. Zhou: Studies on chemical constituents of *Parthenocissus tricuspidata*, *Yaouxue Xuebao* **17**, 466-468 (1982).
- 15) A. P. Lins, J. D. Felicio, M. M. Braggio, L. C. Roque: A resveratrol dimer from *Parthenocissus tricuspidata*, *Phytochemistry* **30**, 3144-3146 (1991).
- 16) B. Mohle, W. Heller, E. Wellmann: UV-Induced Biosynthesis of Quercetin-3-O- β -D-Glucuronide in Dill Cell Cultures, *Phytochemistry* **24**, 465-467 (1985).
- 17) T. Tomimori, Y. Miyaichi, Y. Imoto, H. Kizu, Y. Tanabe: Studies on the Constituents of Scutellaria Species. III. On the Flavonoid Constituents of the Root of *Scutellaria baicalensis* (3), *Yakugaku Zasshi* **104**, 524-528 (1984).
- 18) K. R. Markham: Techniques of Flavonoid Identification, Academic Press, **81** (1982).
- 19) J. B. Harborne, T. J. Mabry: The Flavonoids: Advances in Research, Chapman and Hall Ltd, **54** (1982).
- 20) K. R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T. J. Mabry: Carbon-13 NMR Studies of Flavonoid-III, *Tetrahedron* **34**, 1389-1397 (1978).