

## 광대싸리 줄기의 페놀성 화합물

이상철, 안병태, 박웅양, 이승호, 노재섭, 이경순\*

충북대학교 약학대학

### Phenolic Compounds from Stems of *Securinega suffruticosa*

Sang Cheol Lee, Byung Tae Ahn, Woong Yang Park, Seung Ho Lee,  
Jai Seup Ro and Kyong Soon Lee\*

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

**Abstract** - Twelve compounds were isolated from stems of *Securinega suffruticosa*. On the basis of chemical and spectroscopic evidence, they were identified as gallic acid, corilagin, tercatatin, geraniin, bergenin, norbergenin, 4-*O*-galloylnorberg-enin, 11-*O*-galloylnorbergenin, (+)-catechin, gallocatechin, isoquercitrin and rutin.

**Key words** - *Securinega suffruticosa*: Euphorbiaceae: gallic acid: corilagin: tercatatin: geraniin: bergenin: norbergenin: 4-*O*-galloylnorbergenin: 11-*O*-galloylnorb-ergenin: (+)-catechin: gallocatechin: isoquercitrin: rutin.

광대싸리 *Securinega suffruticosa* Rehd.는 한국, 중국, 일본 등지에 널리 분포하는 대극과 Euphorbiaceae의 낙엽관목이다. 한방에서는 이 식물의 줄기와 잎을 一葉萩라 하여 위장질환, 신경통, 사지마비 등의 치료에 널리 이용하고 있다.<sup>1)</sup> 이 식물에 대한 성분 연구로는 잎에서 중추신경계의 흥분작용을 갖는 securinine계 alkaloid가 보고되었으며 phenolic 화합물에 대하여는 rutin 이외에는 보고된 바 없다. 저자 등은 우리나라에 자원이 풍부하고 약품자원식물로 개발 가능성이 높은 광대싸리에 대한 성분 연구를 실시하여, 잎으로부터 gallic acid, corilagin, helioscopinin B, geraniin, bergenin, norbergenin, 11-*O*-galloylnorbergenin, gallocatechin, rutin 등을 분리 보고한 바 있다.<sup>2)</sup> 이 식물에 대한 계속적인 연구로 줄기로부터 12종의 phenolic 화합물을 분리하였기에 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

**실험재료, 기기 및 시약** - 전보<sup>2)</sup> 참조.

**추출 및 분리** - 건조한 광대싸리 줄기 5.3 Kg을 세 절하여 80% 함수acetone으로 실온에서 4회 반복 추출하였다. 추출액은 감압하에서 acetone을 유거하고 생성되는 침전을 여과하여 제거한 후 여액은 재차 농축하여 Sephadex LH-20 column (9 cm×50 cm)에 걸어 H<sub>2</sub>O-MeOH-acetone을 gradient로 순차적으로 용출시켜 6개의 fraction으로 분획하였다. 각 fraction에 대해서는 전보<sup>2)</sup>에서와 같이 각종 column chromatography를 반복 실시하여 화합물 1(20 mg), 2(13 mg), 3(60 mg), 4(0.6 g), 5(5.6 g), 6(2.0 g), 7(0.4 g), 8(1.8 g), 9(33 mg), 10(1.3 g), 11(10 mg), 12(0.6 g)을 얻었다.

화합물 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10-12는 각각의 mp, IR, UV, <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR data를 종합한 후 표품<sup>2-4)</sup>

\*교신저자 : Fax 0431-68-2732

과 직접 비교하여 각각 gallic acid, corilagin, geraniin, bergenin, norbergenin, 11-*O*-galloylnorbergenin, gallocatechin, isoquercitrin, rutin으로 동정하였다.

**화합물 3** - 백색분말(H<sub>2</sub>O), mp 196-198° (dec.),  $[\alpha]_D^{19}$  -71.1°(c=0.9, MeOH), <sup>1</sup>H-NMR (acetone-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) δ: 4.35(1H, d, J=5Hz, glc-2), 4.50-4.70(3H, m, glc-5, 6), 5.02(1H, d, J=3Hz, glc-3), 5.82(1H, d, J=3Hz, glc-4), 6.36(1H, d, J=5Hz, glc-1), 6.85, 6.92(each 1H, s, HHDP-H), 7.23, 7.26(each 2H, s, galloyl-H), <sup>13</sup>C-NMR(acetone-d<sub>6</sub>)δ : 64.6(C-4, C-6), 70.4(C-2), 72.3(C-3), 74.9(C-5), 94.5(C-1), 108.6, 109.8(HHDP-3, 3'), 110.3, 110.5 (galloyl-2, 6), 116.3(HHDP-1, 1'), 120.6, 120.9 (galloyl-1), 125.4(HHDP-2, 2'), 136.6, 137.0 (HHDP-5, 5'), 139.2, 139.4(galloyl-4), 144.8, 145.3, 145.9(galloyl-3, 5, HHDP-4, 4', 6, 6'), 165.4, 166.8, 168.4(COO).

**화합물 3의 부분 가수분해** - 시료 30 mg을 H<sub>2</sub>O-MeOH(1:1) 2 ml에 용해하고 4시간 환류냉각하면서 가열한 다음 반응액을 냉각후 농축시켜 Sephadex LH-20 column에 걸쳐 gallic acid (2 mg) 및 corilagin(5 mg)을 얻었다.

**화합물 3의 methylation 및 alkali 가수분해** - 화합물 3(120 mg)을 dry acetone 중에서 Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 함께 80°에서 2시간 환류냉각시켜 methylation시킨 후, 반응액은 무기염을 제거하고 여액을 농축한 다음 silica-gel column chromatography (benzene-acetone(9:1, v/v))로 정제하여 methyl ether (65 mg)을 얻었다. 여기서 얻어진 methyl ether 45 mg을 methanol(1.5 ml)에 용해하고 10% NaOH(3ml)를 가해 90°에서 1시간 가열하였다. 반응액은 농축후 약산성이 될 때까지 1N-HCl을 가한 후 ether로 3회 반복추출하였다. 추출한 ether 층은 H<sub>2</sub>O로 반복 세척한 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 탈수시켜 감압농축한 뒤, methanol에 녹여 ether성 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>로 0°에서 1시간 처리한 후 농축하여 silica-gel column chromatography(benzene-acetone(20:3, v/v))를 실시하여 methyl tri-*O*-methylgallate<sup>5)</sup>(3a) (6 mg) 및 dimethyl (*R*)-hexamethoxydiphenate<sup>6)</sup>(3b)(8 mg)

$[\alpha]_D^{22}$  +23.7° (c=0.6, acetone)를 얻었다.

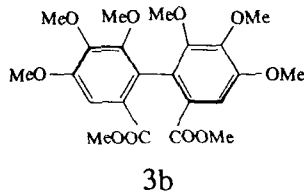
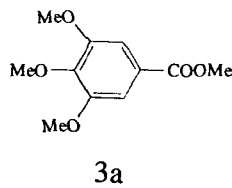
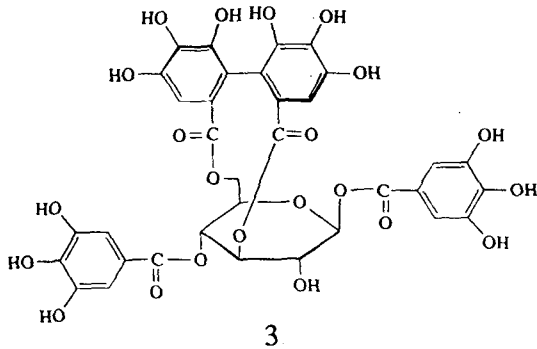
**화합물 7** - 백색분말,  $[\alpha]_D^{23}$  -46.5° (c=1.0, MeOH), neg. FAB-MS: m/z 465[M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR(acetone-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) δ: 4.48(1H, dd, J=10, 11Hz, H-4a), 5.28(1H, d, J=11Hz, H-10b), 5.66(1H, dd, J=9, 10Hz, H-4), 7.17(1H, s, H-7), 7.26(2H, s, galloyl H), <sup>13</sup>C-NMR (acetone-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) δ: 82.5(C-2), 69.7(C-3), 75.7(C-4), 78.3(C-4a), 164.2(C-6), 116.5(C-6a), 110.6(C-7), 146.7(C-8), 140.3(C-9), 143.1(C-10), 114.1(C-10a), 73.7(C-10b), 62.0(C-11), 121.1(galloyl-1), 110.2×2(galloyl-2,6), 145.9×2(galloyl-3, 5), 139.1(galloyl-4), 166.7(COO).

**화합물 7의 가수분해** - 시료 20 mg을 tannase로 반응시킨 후 Sephadex LH-20 column(H<sub>2</sub>O-MeOH)에 걸쳐 gallic acid(3 mg) 및 norbergenin(9 mg)을 얻었다.

**화합물 9** - 백색분말(H<sub>2</sub>O), mp 175-176°,  $[\alpha]_D^{24}$  +8.6° (c=0.9, acetone), <sup>1</sup>H-NMR (acetone-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) δ: 2.57(1H, dd, J=8, 16Hz, H-4), 2.98(1H, dd, J=6, 16Hz, H-4), 4.04(1H, dd, J=6, 8Hz, H-3), 4.60(1H, d, J=8Hz, H-2), 5.95, 6.08 (each 1H, d, J=2Hz, H-6, 8), 6.84(1H, dd, J=8, 2Hz, H-6'), 6.86(1H, d, J=8Hz, H-5'), 6.96(d, J=2Hz, H-2').

## 결과 및 고찰

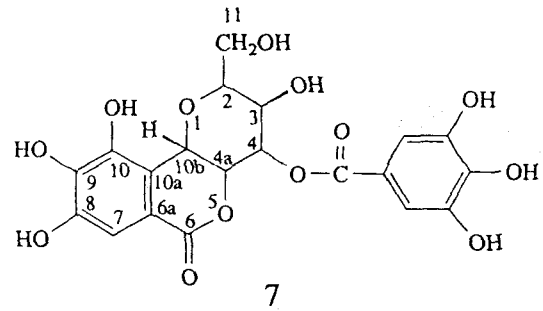
화합물 3은 백색분말로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 aromatic field에 있어서 δ 7.23, 7.26(each 2H, s)에 2개의 galloyl기에 유래하는 각각 2H분의 singlet signal이, δ 6.85, 6.92(each 1H, s)에 1개의 HHDP기에 유래하는 각각 1H분의 singlet 이 관찰되고, aliphatic field에 있어서는 δ 6.36(1H, d, J=5Hz)에 저자장 이동하여 관찰되는 anomeric proton signal을 포함하여 모두 7H분의 methine 및 methylene proton signal이 관찰되어 분자내에 1개의 hexose, 2개의 galloyl기 및 1개의 HHDP기가 존재하는 것을 시사한다. 화합물 3을 methylation 시킨 후 alkali가수분해 한 뒤 다시 methylation시켜 methyl tri-*O*-



methylgallic acid(3a)<sup>5)</sup> 및 dimethyl (*R*)-hexamethoxy diphenyl ether(3b)<sup>6)</sup>가 얻어짐으로써 이같은 사실이 확인되었으며 각 acyl기의 결합위치 및 hexose의 종류에 대하여는 화합물 3을 부분 가수분해한 결과 gallic acid(1) 및 corilagin(2)이 얻어짐에 따라 glucose의 1위에 galloyl기, 3,6위에 (*R*)-HHDP기가 결합된것을 알 수 있다. 또하나의 galloyl기의 위치는 화합물 3의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 punicafolin(1,2,4-tri-*O*-galloyl-3,6-(*R*)-HHDP-β-D-glucose)<sup>7)</sup>의 그것과 비교해볼 때 두 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 서로 유사하나 galloyl기에서 유래하는 signal이 punicafolin보다 1개 적으며 punicafolin에서 δ 5.66에 나타난 glucose 2위의 proton 유래의 signal이 화합물 3에서는 저자장 이동하여 관찰되지 않는 점으로 보아 화합물 3은 punicafolin에서 2위의 galloyl기가 없는 화합물 즉 1,4-di-*O*-galloyl-3,6-(*R*)-HHDP-β-D-glucose (tercatain)로 추측된다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 데이터는 tercatain의 문헌치<sup>8)</sup>와 잘 일치하였으므로 표품과 직접 co-TLC에 의하여 동정하였다.

화합물 7은 백색분말로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 aromatic field에 있어서 δ 7.26(2H, s)에 1개의 galloyl기에서 유래하는 2H분의 singlet이, δ 7.17(1H, s)에서는 1H분의 singlet signal이 나타나고 aliphatic field에서는 δ 4.48, 5.28, 5.13에 각각 산소가 결합된 methine proton signal이 저자장 이동하여 관찰된다. 또 화합물 7을 tannase로 가수분해시 gallic acid(1)와 norbergenin(6)을 생성한다. 이상의 결과로부터 화합물 7은 norbergenin의 monogallate로 추정되며, galloyl기의 결합 위치는 <sup>13</sup>C-NMR spectrum(Table I)에서 norbergenin moiety에 유래하는 carbon signal 중 4위의 carbon signal이 norbergenin에 비하여 0.9 ppm 저자장 이동하여 관찰되고 3위 및 4a위의 carbon signal이 각각 1.7 및 2.4 ppm 고자장 이동하여 관찰되는 것으로 보아 galloyl기는 norbergenin의 4위에 결합하고 있는 것으로부터 4-*O*-galloylnorbergenin으로 추정하여 표품과 co-TLC 및 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 직접 비교하여 동정하였다.<sup>9)</sup>

화합물 9는 백색분말로 FeCl<sub>3</sub> test에서 녹색을, 아니스알데히드황산시약에 의해서 오렌지색을 나타



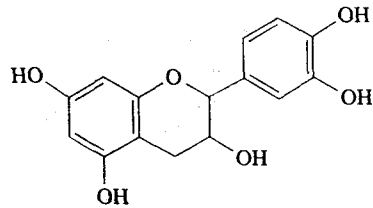
내어 flavan계 물질로 추정되었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 aromatic field에서 δ 6.84(dd, J=8, 2Hz), δ 6.86(d, J=8Hz), δ 6.96(d, J=2Hz)에 ABX type의 proton signal이 관찰되어 3치환 benzene의 존재를 시사하고, δ 5.95, 6.08(each 1H, d, J=2Hz)에서 각각 A환의 metacouple된 doublet signal이 관찰되며 이들은 각각 H-6과 H-8에 귀속된다. Aliphatic field에서는 δ 2.57(1H, J=8, 16 Hz), 2.98(1H, J=6, 16Hz)에서 나타나는 ABX type과 δ 4.04(1H, m), 4.60(1H, d, J=8Hz)의 signal은 flavan-3-ol의 존재를 시

**Table I.**  $^{13}\text{C}$ -NMR data for norbergenin and compound 7 ( $\delta$  values, acetone- $d_6$ + $\text{D}_2\text{O}$ )

carbon number	norbergenin	7	carbon number	norbergenin	7
2	82.3	82.5	10	143.1	143.1
3	71.4	69.7	10a	114.0	114.1
3	74.8	75.7	10b	73.5	73.7
4a	80.7	78.3	11	62.1	62.0
6	165.6	164.2	1'	-	121.1
6a	117.0	116.5	2', 6'	-	110.2( $\times 2$ )
7	110.6	110.6	3', 5'	-	145.9( $\times 2$ )
8	146.6	146.7	4	-	139.1
9	140.5	140.3	COO	-	166.7

사한다. 또한  $\delta$  4.60(1H, d,  $J=8$  Hz)의 H-2 signal의 coupling constant로부터 H-2와 H-3이 서로 trans configuration을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이상의 기기분석 데이터를 종합한 결과와  $^{13}\text{C}$ -NMR 데이터를 (+)-catechin의 문헌치<sup>10)</sup>와 비교한 결과 일치하였으며, 표준과의 co-TLC에 의해 직접 대조한 결과 역시 이와 일치하였으므로 화합물 9는 (+)-catechin으로 동정하였다.

이상의 광대싸리 줄기에서 분리된 12종의 화합물과 잎에서 분리된 9종의 화합물을 Table II에 나타내었다. 이중 gallic acid, corilagin, geraniin, bergenin, norbergenin, 11-O-galloynorber-



9

genin, galloocatechin, rutin의 8종은 잎과 줄기 모두에서 분리되었으며, 잎에서만 분리된 성분은 helioscopinin B, 줄기에서만 분리된 성분은 ter-catain, 4-O-galloynorbergenin, (+)-catechin, isoquercitrin의 4종이었다.

특히 본 연구에서 이 식물의 줄기로부터 다량(함량 0.1%) 분리된 bergenin은 위궤양을 치유하는 효과가 뛰어나며,<sup>11, 12)</sup> galloocatechin, 11-O-galloylbergenin 등은 동물실험에서 진통효과가 입증되었다.<sup>13)</sup> 따라서 전통의학에 있어서 이 식물의 健脾 및 진통효과 등에 대한 해석은, 이들 화합물과 이 식물의 또 다른 성분군인 securinie 계 alkaloid와

**Table II.** Phenolic compounds from leaves and stems of *Securinega suffruticosa*

compound	leaves	stems
gallic acid	0	0
corilagin	0	0
geraniin	0	0
bergenin	0	0
norbergenin	0	0
11-O-galloynorbergenin	0	0
galloocatechin	0	0
rutin	0	0
helioscopinin B	0	
tercatain		0
4-O-galloynorbergenin		0
(+)-catechin		0
isoquercitrin		0

의 상호작용에 대한 연구에 의해 명확해질 것으로 생각한다.

## 결 론

건조한 광대싸리 줄기의 수성 acetone 추출물로부터 12종의 phenolic 화합물을 단리 하였다. 이들 중 잎과 줄기에서 공통적으로 분리된 성분은 gallic acid, corilagin, geraniin, bergenin, norbergenin, 11-O-galloynorbergenin, galloocatechin, rutin의 8종이었으며, 잎에서만 분리된 성분은 helioscopinin B, 줄기에서만 분리된 성분은 tercatain, 4-O-galloynorbergenin, (+)-catechin, isoquercitrin의 4종으로 광대싸리로부터 모두 13종의 화합물이 분리되었다.

또한 잎, 줄기의 주 tannin은 모두 geraniin이었

으며, 기타성분으로 잎에서는 rutin(0.1%)이 줄기에서는 bergenin(0.1%)의 함량이 가장 높았다.

### 인용문헌

1. 上海科學出版社, 小學館編 (1985) 中藥大辭典 제1권, 27. 小學館, 東京.
2. 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순 (1994) 광대싸리 잎의 페놀성 화합물에 대한 화학적 연구. 생약학회지 25: 105-112.
3. 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유응걸 (1992) *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구(I). 생약학회지 23: 126-131.
4. 안병태, 이상철, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유응걸 (1992) *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구(II). 생약학회지 23: 211-217.
5. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yoshida, I. and Kobayashi, K. (1979) The Constituents of *Schizandra chinensis*. Isolation and structure determination of five new ligandans, gomisin A, B, C, F and G, and the absolute structure of schizandrin. *Chem. Pharm. Bull.* 27: 1383-1394.
6. Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T. (1982) Constituents of *Geranium thunbergii* Sieb. et Zucc. Part 12. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*: 9-14.
7. Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1985) Punicafofin, an ellagitannin from the leaves of *Punica granatum*. *Phytochemistry* 24: 2075-2078.
8. Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1986) Tannins and related compounds XLII. Isolation and characterization of four hydrolyzable tannins, terflavins A and B, tergallagin and tercatatin from the leaves of *Terminalia catappa* L. *Chem. Pharm. Bull.* 34: 1039-1049.
9. Saijo, R., Nonaka G. and Nishioka, I. (1990) Gallic acid esters of bergenin and norbergenin from *Mallotus japonicus*. *Phytochemistry* 29: 267-270.
10. Hori, K., Satake, T., Saiki, Y., Murakami, T. and Chen, C. M. (1988) Chemical and chemotaxonomical studies of filices. LXXVII. *Chem. Pharm. Bull.* 36: 4301.
11. 岡田勉, 鈴木勉, 羽曾部すま, 木皿憲佐 (1973) Bergeninに関する研究(第1報)-Bergeninの抗潰瘍作用について-. *日薬理誌* 69: 369-378.
12. Abe, K., Sakai, K. and Uchida M. (1980) Effects of bergenin on experimental ulcers. *Gen. Pharmac.* 11: 361-367.
13. 오갑진, 최윤석, 최일식, 박시경, 이규홍, 정순간, 조의환 (1992) 노루오줌 근경의 진통성분. 약학회지 36: 474-480.

(1995년 12월 4일 접수)