

대극 지상부의 페놀성 화합물

안병태 · 張本剛* · 이상철 · 김재길 · 노재섭 · 이경순[‡]

충북대학교 약학대학, *中國醫學科學院 藥用植物研究所

(Received November 23, 1995)

Phenolic Compounds of Aerial Parts of *Euphorbia pekinensis*

Byung Tae Ahn, Ben kang Zhang*, Sang Cheol Lee,
Jae Gil Kim, Jai Seup Ro and Kyong Soon Lee[‡]

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

*Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medicinal Science,
Dong Beiwang, Haidian District, Beijing, 100094 China

Abstract—A chemical examination of the aerial parts of *Euphorbia pekinensis* Ruprecht. (Euphorbiaceae) has led to the isolation of seven hydrolyzable tannins and ten flavonoid glycosides. The former ones have been identified as gallic acid, methyl gallate, 3-O-galloyl shikimic acid, 1,3,4,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose, corilagin, geraniin and the latter ones as isoquercitrin, quercitrin, astragalin, afzelin, prunin, rutin, kaempferol-3-O-rutinoside, quercetin-3-O-(2'-O-galloyl)- β -D-glucoside and quercetin-3-O-(2'-O-galloyl)- α -L-rhamnoside on the basis of chemical and spectroscopic evidence.

Keywords □ *Euphorbia pekinensis*, Euphorbiaceae, gallic acid, methyl gallate, 3-O-galloyl shikimic acid, 1,3,4,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose, corilagin, geraniin, isoquercitrin, quercitrin, astragalin, afzelin, prunin, rutin, kaempferol-3-O-rutinoside, quercetin-3-O-(2'-O-galloyl)- β -D-glucoside, quercetin-3-O-(2'-O-galloyl)- α -L-rhamnoside, hydrolyzable tannin, flavonoid glycoside.

대극은 대극과(Euphorbiaceae)의 다년생 초본으로 뿌리는 한방에서 腹水, 內臟의 腫瘤 등의 치료에 응용되어 왔으며¹⁾, 최근에는 중국에서 정신분열증 등 정신과 질환 치료에도 응용되고 있다.²⁾ 실험적으로는 L 5178Y leukemia cell에 대하여 세포독성 등이 보고되어 있으나³⁾ 성분에 대한 연구는 거의 보고된 바 없고, 다만 대개의 *Euphorbia*속 식물의 유액에 euphane계 triterpenoid인 euphol 등이 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다.

저자는 screening 결과, 이 식물의 주성분이 가수분해성 tannin 등의 페놀성 화합물임을 확인하고, 이 식물 지상부의 수성 acetone 추출물로부터 페놀성 화합

물의 분리를 시도하여 17종의 화합물을 분리하였다. 이들에 대한 각종 spectrum data의 검토, 유도체 합성, 가수분해 등에 의해 그 구조를 동정하였다.

실험방법

재료 및 기기 - 실험재료로는 1992년 5월 20일 소백산에서 채집한 대극의 지상부 9kg을 채집 즉시 사용하였으며, 분석용 기기로는 Büchi 510-K melting point apparatus, Jasco DIP-181 digital polarimeter, Jasco J-600 spectropolarimeter, Perkin-Elmer LE 599 spectrophotometer, Shimadzu UV-240 spectrophotometer, VG Trio 2 instrument, Varian-Gemini 200 spectrophotometer (200 MHz), Bruker AM 300 spectrophotometer (300 MHz), Bruker

[‡] 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 0431-61-2814 (팩스) 0431-68-2732

AMX 500 spectrophotometer (500 MHz) 등을 사용하였다. 용점은 온도를 보정하지 않았으며, ^1H - 및 ^{13}C -NMR의 chemical shift는 내부표준물질로 TMS를 사용하여 δ 치(ppm)로 나타내었으며, 결합정수는 Hz로 표시하였다.

Column chromatography는 Sephadex LH-20 (20 ~ 100 μ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Cosmosil 75 C₁₈-OPN (42 ~ 105 μ , Nacalaitesque Co., Ltd.), TSK-gel Toyopearl HW 40F (30 ~ 60 μ , Tosoh Co.), Avicel cellulose (Funakoshi), MCI-gel CHP 20P (75 ~ 150 μ , Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.)를 사용했다. TLC는 Kieselgel 60F₂₅₄ plate (0.2 mm, Merck) [용매: BEF (benzene-ethylformate-formic acid 1 : 7 : 1 및 1 : 5 : 2, v/v, phenolic compound): CMW (chloroform-methanol-water 13 : 7 : 2, v/v, lower phase, 각종 methyl ether): n-butanol-pyridine-water (6 : 4 : 3, v/v, sugar)] 및 Cellulose F254 plate (0.1 mm, Merck) [용매: 2% AcOH, s-butanol-AcOH-H₂O (14 : 1 : 4)]를 이용하였고, 검출은 1% ethanol성 FeCl₃ 시액 (phenolic compound); 10% H₂SO₄ 시액 (sugar 및 각종 methylether) 및 UV lamp(254, 365 nm)를 사용하였으며, 시약 및 용매는 분석용 특급 또는 1급 시약을 사용하였다.

추출 및 분리 - 붉은대극의 생약학적 연구⁴⁻⁶⁾에서 이미 보고한 바와 같이, 대극의 수성 아세톤분획을 4개의 fraction로 나눈 뒤 각 fraction에 대하여 Sephadex LH-20, MCI-gel CHP 20P, Cosmosil, Toyopearl HW 40F 등의 column chromatography를 반복 실시하여 gallic acid(1), methyl gallate(2), 3-O-galloyl shikimic acid(3), 1,3,4,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose(4), 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose(5), corilagin(6), geraniin(7), isoquercitrin(8), quercitrin(9), astragalinalin(10), afzelin(11), prunin(12), rutin(13), kaempferol-3-O-rutinoside(14), quercetin-3-O-(2''-O-galloyl)- β -D-glucoside(15), quercetin-3-O-(2''-O-galloyl)- α -L-rhamnoside(16)을 분리하였다. 이 중 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15에 대해서는 붉은대극 *Euphorbia e-bracteolata*의 생약학적 연구 I-III⁴⁻⁶⁾에서 이미 보고한 바 있으므로 본보에서는 화합물 2, 9, 10, 11, 12, 16의

구조에 대하여 보고하고자 한다.

화합물 2 - 백색분말 (H₂O)

mp 196 ~ 198°

IR ν_{max} ^{KBr} cm⁻¹: 3376 (OH), 1690 (COO).

^1H -NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 7.12 (2H, s, galloyl), 3.83 (3H, s, OCH₃).

^{13}C -NMR (acetone-d₆) δ : 167.6 (COO), 145.9 (C-3, 5), 138.7 (C-4), 121.3 (C-1), 109.6 (C-2, 6), 51.9 (OCH₃).

화합물 9 - 황색분말(H₂O)

FeCl₃: 汚綠色, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색.

mp 180 ~ 182°

IR ν_{max} ^{KBr} cm⁻¹: 3228 (OH), 1655 (C=O).

UV (nm) λ_{max} (MeOH): 257, 357, λ_{max} (NaOMe): 274, 329 (sh), 409, λ_{max} (AlCl₃): 275, 438, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 273, 370, 402, λ_{max} (NaOAc): 274, 390.

^1H -NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 0.81 (3H, d, J=6 Hz, H-6''), 5.21 (1H, s, H-1''), 6.19

(1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J=8 Hz, H-5'), 7.31

(1H, dd, J=2, 8 Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, J=2 Hz, H-2').

^{13}C -NMR: see Table I

화합물 10 - 황색분말 (H₂O)

FeCl₃: 汚綠色, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색.

mp 183 ~ 185°

IR ν_{max} ^{KBr} cm⁻¹: 3435 (OH), 1660 (C=O).

UV (nm) λ_{max} (MeOH): 266, 352, λ_{max} (NaOMe): 273, 328, 400, λ_{max} (AlCl₃): 275, 303, 352, 395, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 278, 302, 345, 394, λ_{max} (NaOAc): 273, 362, λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃): 268, 357.

^1H -NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ : 5.50 (1H, d, J=7 Hz, H-1''), 6.21 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.46 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.91 (2H, d, J=9 Hz, H-3', 5'), 8.10 (2H, d, J=9 Hz, H-2', 6').

^{13}C -NMR: see Table I

화합물 11 - 황색분말 (H₂O)

FeCl₃: 汚綠色, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색.

mp 173 ~ 178° [α]_D²⁰ -152.5° (c=0.3, MeOH)

IR ν_{max} ^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 1660 (C=O).

Table I - ^{13}C -NMR data for compound **9**, **10**, **11**, **12** and **16** (in DMSO- d_6)

Compound Carbon	9	16	10	11	12
2	157.6**	157.3	156.6	157.4	79.0
3	134.4	133.4	133.5	134.3	42.4
4	177.8	177.5	177.7	177.8	197.5
5	161.3	161.3	161.2	161.4	163.1
6	98.8	98.4	98.9	98.8	96.9
7	164.5	164.4	164.2	164.3	165.5
8	93.8	93.6	94.0	93.8	95.8
9	156.7**	156.6	156.6	156.5	163.1
10	104.1	104.0	104.3	104.1	103.7
1'	120.4	120.5	121.2	120.6	130.0
2'	115.6	115.6	131.2	130.7	128.8
3'	145.2	145.3	115.3	115.7*	115.6
4'	148.6	148.5	160.0	160.3	158.0
5'	115.6	115.7	115.3	115.5*	115.6
6'	121.6	121.2	130.2	130.7	128.8
1''	102.0	98.8	101.1	101.9	99.8
2''	70.8*	71.7	74.3	70.4**	73.3
3''	70.4*	68.6	76.4	70.7**	76.5
4''	71.3	71.7	70.0	71.2	69.8
5''	70.1	70.7	77.6	70.7**	77.3
6''	17.7	17.9	60.9	17.6	60.9
Galloyl-1		121.2			
-2		108.9			
-3		145.5			
-4		138.6			
-5		145.5			
-6		108.9			
C=O		165.0			

*,** Assignments may be interchanged in each vertical column.

UV (nm) λ_{max} (MeOH): 266, 295 (sh), 342, λ_{max} (NaOMe): 273, 325, 394,

λ_{max} (AlCl₃): 275, 303, 352, 400, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 275, 302, 345, 399,

λ_{max} (NaOAc): 273, 302, 362, λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃): 265, 302 (sh), 347.

^1H -NMR (DMSO- d_6 +D₂O) δ : 0.89 (3H, d, J=5 Hz, H-6''), 5.24 (1H, s, H-1''), 6.22 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.95 (2H, d, J=9 Hz, H-3', 5'), 7.76 (2H, d, J=9 Hz, H-2', 6').

^{13}C -NMR: see Table I

화합물 12 - 황색분말 (H₂O)

FeCl₃: 옥갈색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 1650 (C=O). UV (nm) λ_{max} (MeOH): 283, 328, λ_{max} (NaOMe): 282, 328, λ_{max} (AlCl₃): 308, 380, λ_{max} (AlCl₃+HCl):

308, 378, λ_{max} (NaOAc): 282, 328.

^1H -NMR (acetone- d_6 +D₂O) δ : 2.79 (1H, dd, J=3, 17 Hz, H-3_{cis}), 3.28 (1H, dd, J=13, 17 Hz, H-3_{trans}), 5.07 (1H, dd?, J=6, 7 Hz, H-1''), 5.50 (1H, dd, J=3, 13 Hz, H-2), 6.14 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.16 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.91 (2H, dd, J=2, 9 Hz, H-3', 5'), 7.50 (2H, dd, J=2, 9 Hz, H-2', 6').

^{13}C -NMR: see Table I

화합물 9, 10, 11, 12의 산 가수분해 - 시료 10 ~ 30 mg을 5% H₂SO₄에 현탁시켜, 20 ~ 40분간 환류시켜 반응이 완결된 다음 반응액에 냉수를 가하여 생성되는 황색의 침전을 여과하여 MeOH-H₂O로 재결정한 다음, 표품과 직접 TLC에 의하여 quercetin (화합물 **9**), kaempferol (화합물 **10, 11**), naringenin (화합물 **12**)을 확인하였다. 여액은 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거한 다음 D-glucose (화합물 **10** 및 **12**)와 L-rhamnose (화합물 **9, 11**)를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

화합물 16 - 담황색분말 (H₂O)

FeCl₃: 청록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색.

mp 207 ~ 208°

Negative FAB-MS m/z 599 (M-H)⁻

UV (nm) λ_{max} (MeOH): 257 (sh), 265, 350, λ_{max} (AlCl₃): 274, 303 (sh), 405, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 272, 355, 400, λ_{max} (NaOAc): 268, 358.

^1H -NMR (acetone- d_6 +D₂O) δ : 1.01 (3H, d, J=6 Hz, H-6''), 5.66 (1H, dd, J=2, 3 Hz, H-2''), 5.71 (1H, d, J=2 Hz, H-1''), 6.28 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 7.20 (1H, d, J=8 Hz, H-5'), 7.13 (2H, s, galloyl), 7.44 (1H, dd, J=2, 8 Hz, H-6'), 7.55 (1H, d, J=2 Hz, H-2').

^{13}C -NMR: see Table I

화합물 16의 산 가수분해 - 시료 5 mg을 7% H₂SO₄ 2 ml와 EtOH 2 ml의 혼합용액에 녹여 1시간 가열환류시킨 반응액을 quercetin 및 gallic acid (**1**)의 표품과 함께 TLC를 실시하여 quercetin 및 gallic acid를 확인하였다.

화합물 16의 부분 가수분해 - 시료 100 mg을 0.1 N NH₄OH 20 ml와 MeOH 5 ml에 용해시킨 후 48시간 실온에 방치한 다음 농축하여, Sephadex LH-20 column chromatography (20% MeOH-MeOH)로 가수분해산물인 quercitrin (**9**) 및 gallic acid (**1**)를 얻어

표품과 직접 TLC에 의하여 확인하였다.

결과 및 고찰

화합물 2는 FeCl₃ test에서 청색을 나타내었고 IR spectrum의 3376 cm⁻¹에서 hydroxyl기, 1690 cm⁻¹에서 carbonyl기를 나타내는 페놀성 화합물인 것을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 7.12 ppm에서 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet과, 3.83 ppm에서 methoxyl기에 유래하는 3H분의 singlet signal을 나타내었으며, ¹³C-NMR에 있어서는 145.9 (2C), 138.7, 121.3, 109.6 (2C) ppm의 6개의 SP² carbon signal과 51.9 ppm에 산소가 결합한 carbon signal이 관찰되고, 167.6 ppm에서 ester carbon의 signal이 관찰되어 methyl gallate로 추정하여 표품과 co-TLC, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectrum data를 비교하여 동정하였다.⁷⁾

화합물 9-12 및 16은 모두 Mg-HCl 및 Zn-HCl test에서 홍색을 나타내었고, FeCl₃에 의해 汚綠色을 나타내는 등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었다. IR spectrum에서는 3300 ~ 3500 및 1650 ~ 1660 cm⁻¹에서 OH- 및 γ -lactone의 conjugated carbonyl group에 의한 흡수대를 나타냈으며, UV spectrum (MeOH)에서는 화합물 12를 제외한 화합물들이 240 ~ 280 nm 및 340 ~ 360 nm (Band II 및 Band I)에서 3-OH substituted flavonol의 전형적인 흡수대를 나타내었다.

화합물 9는 ¹H-NMR spectrum의 aromatic field에서 6.19 (d, J=2 Hz), 6.38 ppm (d, J=2 Hz)에서 각각 2Hz로 m-coupling하고 있는 flavone핵 A환의 6 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되며, 6.86 (d, J=8 Hz), 7.31 (dd, J=2, 8 Hz,) 및 7.58 (d, J=2 Hz) ppm에서 관찰되는 aromatic proton signal들이 각각 B환의 5', 6', 2'위의 proton에 귀속됨에 따라 B환의 3' 및 4'위가 치환되어 있음을 알 수 있다. 따라서 genin은 quercetin으로 추정된다. 또 aliphatic field에 있어서는 한개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며 0.81 ppm (d, J=6 Hz)에서 rhamnose의 methyl기에 기인하는 3H분의 doublet이, 5.21 ppm (br s)에 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. Anomeric center의 배위는 anomeric proton signal이 broad singlet으로 결합정수가 아주 작은 것

으로 보아 2위 임을 알 수 있으며, 이상을 가수분해 결과와 종합하면 화합물 9는 quercetin에 L-rhamnose가 α -결합하고 있는 quercitrin으로 추정된다. rhamnose의 결합 위치는 UV spectrum (MeOH)에서는 NaOMe 첨가시 329 nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 7위에 free OH기가, AlCl₃/HCl 첨가시 AlCl₃ 첨가시에 비해 hypsochromic shift를 나타낸 점으로 보아 B ring에 free dihydroxyl group이 존재한다는 것 등을 알 수 있으며⁸⁾ 따라서 rhamnose는 quercetin의 3위에 결합하고 있는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 화합물 9는 quercetin의 3위에 L-rhamnose가 α -결합하고 있는 quercitrin으로 추정, 각종 물리항수 및 spectral data를 문헌치⁹⁾와 비교하여 동정하였다.

화합물 10의 ¹H-NMR spectrum은 aromatic field에 있어서 6.91 (d, J=9 Hz) 및 8.10 (d, J=9 Hz) ppm에서 o-coupling 하고 있는 각 2H분의 doublet signal이 관찰되어 flavone핵 B환에 있어서 4'위만이 치환되어 있는 것을 알 수 있었으며, 6.21 (d, J=2 Hz) 및 6.46 (d, J=2 Hz) ppm에서 A환의 6위 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되어 genin은 kaempferol임을 추정할 수 있다. 또 aliphatic field에 있어서는 한 개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며 5.50 ppm (d, J=7 Hz)에서 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. Anomeric center의 배위는 anomeric proton의 coupling constant가 큰 것으로 보아 β 위임을 알 수 있었으며, 가수분해 결과에서도 kaempferol과 glucose가 확인되어 화합물 10은 kaempferol에 glucose가 β -결합하고 있는 화합물로 추정되었다. UV spectrum은 Band I에서 NaOAc/H₃BO₃ 첨가시 MeOH spectrum에 비해 shift가 일어나지 않는 점과 AlCl₃/HCl 첨가시 AlCl₃ spectrum에 비해 shift가 일어나지 않는 점등으로 보아 B환에 o-dihydroxyl group이 없는 것을 알 수 있었으며, NaOAc 첨가시 Band II가 7 nm bathochromic shift하는 점으로 보아 A환의 7위에 free hydroxyl group이 존재함을 알 수 있었으므로⁸⁾ glucose는 kaempferol의 3위에 결합하고 있는 것으로 추정되었다. 이상의 결과로부터 화합물 10은 kaempferol의 3위에 glucose가 β -결합하고 있는 astragalinalin으로 추정하여 물리항수 및 각종 spectral data를 문헌치¹⁰⁾와 비교

하여 동정하였다.

화합물 **11**은 $^1\text{H-NMR}$ 및 UV spectrum에 있어서 화합물 **10**과 유사한 pattern을 나타내었으나 화합물 **11**의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 0.89 ppm (d, $J=5$ Hz)에서 rhamnose의 methyl기에 거인하는 전형적인 3H분의 doublet signal이, 5.24 ppm (s)에서 rhamnose의 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. Anomeric center의 배위는 anomeric proton signal이 거의 singlet으로 나타난 것으로 보아 위임을 알 수 있으며, 가수분해 결과에서도 α -rhamnose를 확인하였으므로, 화합물 **11**은 kaempferol의 3위에 α -rhamnose가 α -결합하고 있는 afzelin으로 추정하여 각종 물리항수 및 spectral data를 문헌치¹¹⁾와 비교하여 동정하였다.

화합물 **12**는 UV spectrum (MeOH)에서 328 nm 와 283 nm에서 Band I 및 Band II의 흡수대를 나타내어 flavanone류임을 알 수 있으며, AlCl_3 첨가에 의하여 Band I 및 Band II가 각각 52, 25 nm씩 bathochromic shift하였으나, AlCl_3/HCl 첨가시에는 AlCl_3 의 spectrum에 비하여 변화가 없으므로 o -dihydroxyl group은 존재하지 않으며, 5위에 free hydroxyl group이 존재함을 예측할 수 있다. 또한 NaOAc 첨가시에는 Band II가 전혀 shift하지 않으므로서 7위의 hydroxyl group이 치환되어 있음을 알 수 있다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 aromatic 영역에 있어서 7.50 (dd, $J=2, 9$ Hz) 및 6.91 (dd, $J=2, 9$ Hz) ppm에서 o - 및 m -coupling 하고 있는 각 2H분의 proton signal이 관찰되어 B환의 4'위만이 치환되어 있음을 알 수 있으며, 6.14 (d, $J=2$ Hz) 및 6.16 (d, $J=2$ Hz)에서 m -coupling 하고 있는 A환의 6위 및 8위의 proton signal이 관찰된다. Aliphatic 영역에서는 2.79 (dd, $J=3, 17$ Hz, H-3_{cis}), 3.28 (dd, $J=13, 17$ Hz, H-3_{trans}) ppm의 geminal proton이 5.50 (1H, dd, $J=3, 13$ Hz, H-2) ppm의 proton과 각각 coupling하여 flavanone 특유의 aliphatic ABX type의 proton signal을 관찰할 수 있으며, 5.07 ppm에서 β -결합하고 있는 anomeric proton signal을 관찰할 수 있다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (Table I)에서도 79.0 및 42.4 ppm에서 flavanone 핵의 2번과 3번 탄소를 확인할 수 있으므로 genin은 naringenin으로 추정된다. 또 산 가수분해에 의하여 glucose를 확인하였으므로 화합물 **12**는 naringenin

의 7위에 glucose가 β - 결합하고 있는 naringenin-7-O- β -D-glucoside (prunin)로 추정하여 각종 spectral data를 문헌치¹²⁾와 비교하여 동정하였다.

화합물 **16**의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 quercitrin (**9**)과 유사하나, 7.13 ppm에 galloyl proton에 의한 2H분의 singlet signal이 관찰되며, aliphatic 영역에서는 5.71 ppm의 anomeric proton 외에도 5.66 ppm에서 1H분의 proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. 산가수분해한 결과 quercetin 및 gallic acid를, 0.1N NH_4OH 로 부분가수분해한 결과 quercitrin (**9**)과 gallic acid (**1**)를 확인하였다. 또한 negative FAB-MS에 있어서는 m/z 301에서 [quercetin-H]⁻에 해당하는 ion peak와 m/z 599에서 [M-H]⁻ ion peak를 나타냄으로써, 이 화합물은 quercetin rhamnoside에 gallic acid가 ester 결합한 화합물임을 알 수 있다. 이상의 결과와 UV 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum data (Table I)로부터 이 화합물은 quercitrin (**9**)에 gallic acid (**1**)가 ester결합하고 있는 화합물로 추정되며, gallic acid가 결합한 위치는 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum data (Table I)에서 당부의 2번 탄소가 quercitrin (**9**)에 비해 0.9 ppm 저자장 shift하였으며, 1번과 3번 탄소는 각각 3.2, 1.8 ppm씩 고자장 shift하여 rham-

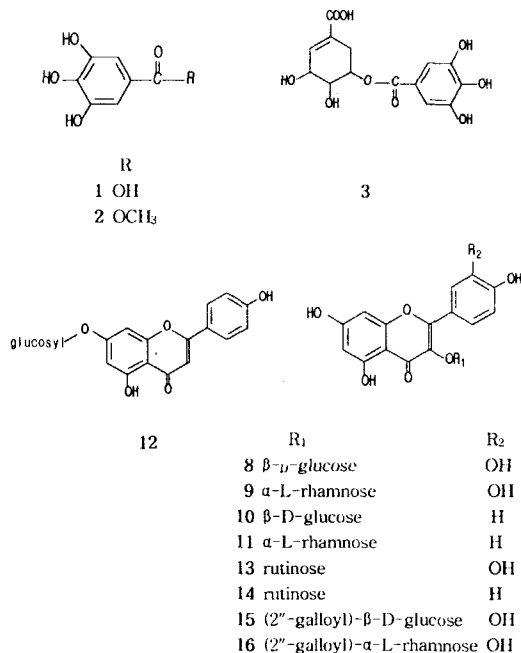


Fig. 1 — Phenolic compounds.

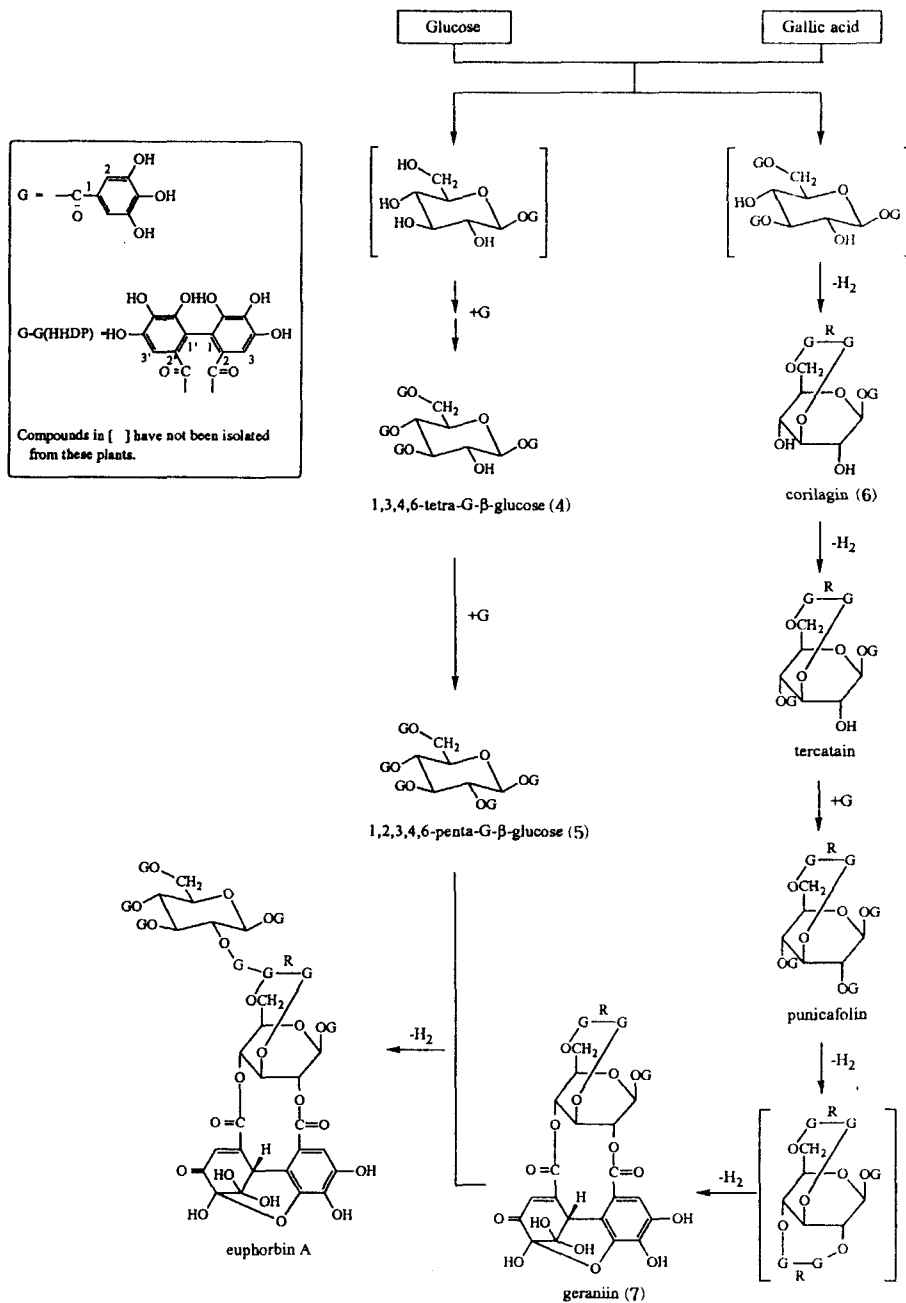


Fig. 2—Proposed metabolic pathways of galloyl glucoses in the aerial parts of *E. ebracteolata* and *E. pekinensis*.

nose의 2위로 추정되며, 또한 ¹H-¹H COSY spectrum에 의해서 결합한 위치를 재확인할 수 있었다. 따라서 화합물 16은 quercetin-3-O-(2'-O-galloyl)-α-L-rhamnoside로 추정하여 문헌¹³⁾과 물리항수 및 각종 spectral data를 비교하여 동정하였다.

대극 및 붉은대극에 있어서 galloyl glucose류의 대사 - 기간 국내외에서 많은 식물로부터 다양한 가수분해형 tannin 및 관련화합물이 분리되었으며 그중 ellagitannin은 고등식물의 chemotaxonomy에 있어서 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에, 대극 및 붉은대극의

ellagitannin류의 생합성에 대한 고찰을 시도하였다. Ellagitannin은 분자 내에 hexahydroxydiphenoyl (HHDP)기를 가지고 있어, 가수분해시 ellagic acid를 생성하는 가수분해형 tannin을 총칭하며, HHDP기는 glucose 등의 당에 결합된 galloyl기가 산화적 C-C coupling에 의해 생성되는 것이기 때문에 galloyl glucose류의 대사의 다양성에 의해 각종의 ellagitannin이 생합성되는 것으로 생각된다. 대극과 붉은대극으로부터 가수분해형 tannin을 분리한 결과 두 식물의 tannin 성분이 거의 동일하였으며 ellagitannin의 종류는 대체로 단순하였다. 이들의 분리결과로부터 두 식물에서의 ellagitannin류의 생합성경로를 추정하여 Fig. 2에 도시하였다. 대극 및 붉은대극에 있어서 ellagitannin류의 생합성의 특징은 다음과 같다.

1. Glucose의 1위는 모두 β -galloyl화되어 있어 α -galloyl화된 glucose를 갖는 ellagitannin은 발견 되지 않았다.

2. HHDP기는 glucopyranose의 3위와 6위에 결합한 galloyl기 사이에서 산화적으로 coupling하여 형성되었으며, 1, 6위 (helioscopinin A 및 B), 2, 3위 (sanguiin H-1, sanguiin H-4, sanguiin H-5 등) 및 4, 6위 (strictinin, eugeniin 등)사이에서는 형성되지 않았고, 생성된 HHDP기는 모두 R 배위로 glucose는 1C_4 conformation을 가지고 있었다.

3. Dimeric ellagitannin (euphorbin A)은 geraniin의 HHDP기의 OH와 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose의 2위의 galloyl기의 탄소 사이에서 산화적 C-O coupling에 의해 생성되었다.

결 론

대극의 지상부로부터 16종의 가수분해성 tannin 및 flavonoid [gallic acid, methyl gallate, 3-O-galloyl shikimic acid, 1,3,4,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose, corilagin, geraniin, isoquercitrin, quercitrin, astragaln, afzelin, prunin, rutin, kaempferol-3-O-rutinoside, quercetin-3-O-(2''-O-galloyl)- β -D-glucoside, quercetin-3-O-(2''-O-galloyl)- α -L-rhamnoside]를 분리하였다. 이들중 quercitrin-3-O-(2''-O-galloyl)- α -L-rhamnoside는 최근 *Polygonum*속 식물로부터 분리 보고된 바 있으며¹³⁾, 이를 제외한 이상 15종의 화합물

은 다른 여러 식물로부터 분리 보고된 바 있으나 이 식물로부터는 처음 분리 보고하는 화합물들이다.

문 헌

- 1) 上海科學技術出版社 小學館編: 中藥大辭典 3, 小學館, 東京, p.3352 (1985).
- 2) 中國醫學科學院藥用植物研究所編: 中藥誌 2, 人民衛生出版社, 北京, p.3 (1978).
- 3) 황우익, 차승만, 이세영: 한국산 생약제로부터 항암성분의 추출 및 그의 항암활성 측정에 관한 연구. 한국생화학회지 13, 25 (1980).
- 4) 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유용걸: *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구 (I). 생약학회지 23, 126 (1992).
- 5) 안병태, 이상철, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유용걸: *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구 (II). 생약학회지 23, 211 (1992).
- 6) 안병태, 이승호, 노재섭, 김재길, 이경순: *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구 (III). 제24회 생약학회 학술대회 강연요지집 p.64 (1993).
- 7) Haslam, E.: The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in higher plants. *Fortschritte d. Chem. org. Naturst.* 41, 12 (1982).
- 8) Marbry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B.: *The Systemic Identification of the Flavonoids*. Springer, New York (1970).
- 9) Jung, K. Y., Son, K. H. and Do, J. C.: Flavonoid glycosides from the leaves of *Kalopanax pictus*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23, 280 (1992).
- 10) Do, J. C., Son, K. H. and Jung, K. Y.: Flavonoid glycosides from the fronds of *Pyrrosia lingua*. *Kor. J. Pharmacogn.* 23, 276 (1992).
- 11) Park, J. C., Young, H. S., Park, H. J. and Park, S. C.: Flavonol glycosides from the leaves of *Machilus thunbergii*. *Kor. J. Pharmacogn.* 21, 60 (1990).
- 12) Rahman, W., Ishratulla, K., Wagner, H., Seligman, O., Chari, V.M. and Osterdahl, B. G.: Prunin-6''-O-p-coumarate, A new acylated falavanone glycoside from *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry* 17, 1064 (1978).
- 13) Isobe, T., Kanazawa, K., Fujimura, M. and Noda, Y.: Flavonoids of *Polygonum sieboldi* and *P. filiforme*. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 54, 3239 (1981).