

복분자 딸기 잎의 플라보노이드

김민선 · 방근철 · 이민원*
중앙대학교 약학대학
(Received October 22, 1996)

Flavonoids from the Leaves of *Rubus Coreanum*

Min-Son Kim, Geun-Cheol Pang and Min-Won Lee*
College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

Abstract—*Rubus coreanum* (Rosaceae), which has been used in oriental traditional medicine as the remedies for impotence, pollution and premature ejaculation, bet-wetting and frequency of urination, is a fruit drug cultivating throughout southern Korea. The leaves of *Rubus coreanum* were extracted with 80% acetone. The extracts were separated by Ambellite XAD-2, Sephadex LH-20, MCI-gel CHP 20P and Cosmosil 75 C₁₈ OPN. And three flavonoids were isolated. The structures of these compounds were elucidated as quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside(1), quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranosyl methyl ester(2), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)- β -D-glucopyranoside(3) on the basis of physicochemical and spectroscopic evidences.

Keywords □ *Rubus coreanum*, Rosaceae, flavonoid, quercetin glycoside.

복분자 딸기(*Rubus coreanum*)는 우리나라 남부에서 야생하는 과실 생약으로, 민간과 한방에서 impotence, 유정, 유뇨, 및 빈뇨의 치료에 사용되어 왔다.¹⁻⁴⁾

본 실험실에서는 Phenol성 물질에 대한 연구로 복분자 딸기(*Rubus coreanum*)의 줄기로부터 2종의 flavan-3-ol, 1종의 proanthocyanidin 및 1종의 ellagitannin과 잎으로부터 6종의 flavonoids, ellagic acid 및 5종의 ellagitannin을 분리하여 보고한 바 있다.⁵⁻⁷⁾

본 연구는 전보에 이어 복분자 딸기 잎으로부터 추가로 분리된 3종의 flavonoids, 즉 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside, quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranosyl methyl ester, quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)- β -D-glucopyranoside의 구조에 대하여 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료 - 실험에 사용한 복분자딸기(*Rubus coreanum*, 7.0 kg) 잎은 1995년 8월 중앙대학교 약초원에서 채집하여 음건하여 사용하였다.

시약 및 기기 - TLC는 precoated Silicagel 60 F₂₅₄(Merck)를 사용하였고, 반점의 확인은 UV-lamp와 FeCl₃, NaNO₂-HOAc 및 10% H₂SO₄ 시액을 사용하였다. 칼럼 크로마토그래피는 Amberlite XAD-2(20~50 mesh, Fluka), Sephadex LH 20(75~230 μ m mesh, Pharmacia), MCI-gel CHP-20P(75~150 μ m, Mistubishi), Toyopearl HW 40F(30~60 μ m, Tosoh)를 사용하였고, IR spectrometer는 Shimadzu IR-435(Japan), ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectrometer는 JNM-EX90A, 90MHz(Japan), Varian GEMINI 2000, 300MHz(Germany) 및 Bruker AMX-500, 500MHz (Germany)를 사용하였고, EI-Mass spectrometer는 GC-MS/MS-DS, TSQ 700 (U.S.A)그리고 Negative FAB-Mass spectrometer는 VG70-VSEQ(England)를 사용하였고, Polarimeter는 Jasco DIP-370(Japan)을 사용하였다.

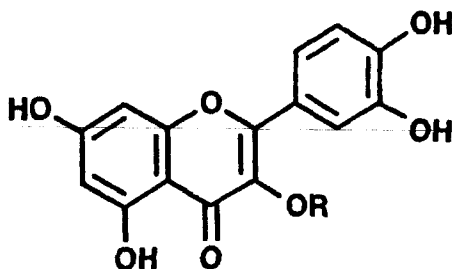
* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 02-820-5602 (팩스) 02-816-7338

추출 및 분리 - 유긴한 재료를 80% Acetone으로 실온에서 3회 추출하여 감압하 저온(45°C)에서 농축한 후 수층을 Ether로 탄지한 후 여과하여 Amberlite XAD-2 수지를 이용하여 물부터 시작하여 100% MeOH까지 칸럼크로마토그래피를 실시하여 7개 분획으로 나눈 후, 그 중 flavonoid 분획층으로 보이는 분획 3을 선택하여 분획 33에서 Sephadex LH-20 (60% MeOH), MCI-gel CHP-20P (H₂O-MeOH), Cosmosil 75 C₁₈-OPN (60% MeOH)을 반복사용하여 Compound **1**(450 mg), Compound **2**(50 mg)을 분리하였고, 분획 32에서 MCI-gel CHP-20P (H₂O-MeOH), Sephadex LH-20 (60% MeOH)을 사용하여 Compound **3** (25 mg)을 얻었다.

Compound 1, yellow amorphous powder - $[\alpha]_D^{20}$ -48.2° (c=0.8, MeOH); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3424(OH), 1773 (C=O), 1601, 1494 (Aromatic C=C), 1074(Glycosidic C-O); UV λ_{\max} nm (MeOH): 358(1.89), 257 (2.57) nm, (MeOH+NaOMe): 405(1.99), 330(1.05), 272 (2.82)nm, (MeOH+AlCl₃): 375(1.55), 268(2.58) nm, (MeOH+AlCl₃+HCl): 399(1.75), 363(1.58), 266(2.36)nm, (MeOH+NaOAc): 371(1.55), 271 (2.41)nm, (MeOH+NaOAc+H₃BO₃): 377(2.01), 262(2.78)nm; Negative FAB-MS (*m/z*): 477[M-H]⁻, 301[M-(glcUA+H)]⁻; ¹H-NMR (300MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.49(1H, d, J=7.2Hz, anomeric H), 6.21(1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.41(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.83(1H, d, J=8.7Hz, H-5'), 7.53(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.60(1H, dd, J=8.7Hz and 2.0Hz, H-6'), 12.56(1H, s, OH-5); ¹³C-NMR (75MHz, DMSO-*d*₆) δ : Table I.

Compound 1의 산 가수분해 - Compound **1** (60 mg)을 60% dioxane-2N H₂SO₄(12 ml)에 넣어 95°C에서 1시간 반응시켜 냉각시킨 후, 반응액을 EtOAc로 추출한 다음, EtOAc층과 수층으로 나누었다. EtOAc층은 물로 여러번 세척하여 농축한 후 Sephadex LH-20 C.C.(MeOH)를 실시, **1a**(genin) 15 mg을 얻었다. 수층은 MIXED BED RESIN TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 후 표품과 같이 TLC하여 glucuronic acid로 확인하였다.

1a, yellow amorphous powder - EI-MS (*m/z*): 302[M]⁺; ¹H-NMR (500MHz, Me₂CO-*d*₆) δ : 6.28 (1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.58(1H, d, J=2.0Hz, H-



	R
1 :	GlcUA
2 :	GlcUA-⁶-CH₃
3 :	Glc-²-xyl

8), 7.00(1H d, J=8.5Hz, H-5'), 7.67(1H, dd, J=2.0 and J=8.5Hz, H-6'), 7.75(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 12.44(1H, s, OH-5); ¹³C-NMR (125 MHz, Me₂CO-*d*₆) δ : Table I.

Compound 2, yellow amorphous powder - $[\alpha]_D^{20}$ -17.3° (c=0.2, MeOH); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3370 (Phenolic OH), 1730(C=O), 1600, 1500(Aromatic C=C), 1050(Glycosidic C-O); UV λ_{\max} nm (MeOH): 349(2.02), 258(2.76)nm, (MeOH+NaOMe): 398 (2.04), 328(1.52), 280(2.76)nm, (MeOH+AlCl₃): 428(1.80), 281(2.88)nm, (MeOH+AlCl₃+HCl): 400(1.50), 353(1.60), 271(2.70)nm, (MeOH+NaOAc): 339(1.76), 266(2.60)nm, (MeOH+NaOAc+H₃BO₃): 371(2.20), 260(3.15)nm; Positive FAB-MS (*m/z*): 493[M+H]⁺, 303[M-(glcUA methyl ester-H)]⁺

¹H-NMR (500MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.56(3H, s, -OCH₃), 5.46(1H, d, J=7.3Hz, anomeric H), 6.20 (1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.40(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.84(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 7.51(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, J=8.5Hz and 2.0Hz, H-6'), 12.51(1H, s, OH-5); ¹³C-NMR (50MHz, DMSO-*d*₆) δ : Table I.

Compound 2의 알칼리 분해 - Compound **2** (30 mg)를 0.05N-NH₄OH (in 50% MeOH)에 넣어 상온

Table I—¹³C-NMR data of Compound **1**, **1a**, **2**, **2a** and **3**

carbon number	1*	1a**	2***	2a***	3***
2	157.1	147.2	156.2	157.3	156.1
3	133.9	136.6	133.0	134.0	132.9
4	178.3	176.5	177.1	178.2	178.9
5	162.1	161.5	161.1	162.2	161.2
6	99.6	99.1	98.7	99.8	97.8
7	165.1	165.1	164.1	165.2	163.9
8	94.3	94.8	93.5	94.6	93.3
9	157.1	157.9	156.4	157.2	155.3
10	104.7	103.9	103.8	104.9	103.8
1'	122.5	123.5	121.6	122.7	121.9
2'	116.8	115.6	115.1	117.0	115.1
3'	145.8	145.9	144.8	145.9	144.8
4'	149.5	148.4	148.4	149.6	148.4
5'	116.0	116.1	116.0	116.2	115.9
6'	121.7	121.4	120.8	121.9	121.1
GluAc 1''	101.8		101.3	102.1	
2''	76.6		73.7	74.8	
3''	76.7		75.5	76.9	
4''	72.1		71.3	72.4	
5''	74.5		73.7	74.8	
6''	170.7		168.8	170.7	
-OCH ₃			51.8		
Glc 1'''					98.5
2'''					81.7
3'''					77.7
4'''					69.3
5'''					76.0
6'''					60.6
Xyl 1'''					104.3
2'''					73.7
3'''					76.7
4'''					69.3
5'''					65.5

* 75MHz, DMSO-d₆,
 ** 125MHz, Me₂CO-d₆,
 *** 50MHz, DMSO-d₆

에서 1시간 반응시켰다. 반응액을 Amberlite IR-120 이온교환수지로 중화시킨 후 농축하여 Sephadex LH-20 C.C.를 실시, **2a** 12 mg을 얻었다.

2a, yellow amorphous powder - ¹H-NMR (90 MHz, DMSO-d₆) δ : 5.48(1H, d, J=7.5Hz, anomeric H), 6.24(1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.42(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.84(1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 7.56(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.61(1H, s, H-6'), 12.57(1H, s, OH-5) : ¹³C-NMR (50MHz, DMSO-d₆) δ : Table I.

Compound 3, yellow amorphous powder - IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹ : 3420(OH), 1653(C=O), 1608, 1507(Aromatic C=C), 1069(Glycosidic C-O) : UV λ_{max} nm : (MeOH) : 356(3.00), 257(3.61)nm, (MeOH+Na-

OMe) : 404 (3.81), 328(1.63), 271(4.45)nm, (MeOH + AlCl₃) : 416(2.69), 274(4.17)nm, (MeOH + AlCl₃ + HCl) : 400(2.40), 361(2.16), 270(3.52)nm, (MeOH+NaOAc) : 373(2.36), 270 (3.81)nm, (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) : 379(3.20), 261(4.44)nm : Negative FAB-MS (m/z) : 595[M-H] : ¹H-NMR (90MHz, DMSO-d₆) δ : 4.57(1H, d, J=7.1Hz, Xyl anomeric H), 5.69(1H, d, J=7.0 Hz, Glc anomeric H), 6.19(1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.40(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.81(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 7.55(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, J=8.5Hz and 2.0Hz, H-6'), 12.70(1H, s, OH-5) : ¹³C-NMR (50MHz, DMSO-d₆) δ : Table I.

Compound 3의 산 가수분해 - Compound **3** (20 mg)를 60% dioxane-2N H₂SO₄(12 ml)에 넣어 95°C에서 1시간 반응시켜 냉각시킨 후, 반응액을 EtOAc로 추출한 다음, EtOAc층과 수층으로 나누었다. EtOAc층은 물로 여러번 세척하여 농축한 후 Sephadex LH-20 C.C.(MeOH)를 실시, **3a**(genin) 7 mg을 얻었다. 수층은 MIXED BED RESIN TMD-8 이온 교환 수지로 중화시킨 후 표품과 같이 TLC하여 glucose, xylose로 확인하였다.

3a, yellow amorphous powder - ¹H-NMR (90MHz, DMSO-d₆) δ : 6.28(1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.58(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 7.00(1H d, J=8.5Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, J=2.0 and J=8.5Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 12.44(1H, s, OH-5)

결과 및 고찰

Compound 1 - 노란색 분말로 FeCl₃ 시액과 Mg+ HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서는 3424(OH), 1773(C=O), 1601, 1494(Aromatic C=C) 및 1074(Glycosidic C-O)cm⁻¹등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 알 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 358(1.89), 257(2.57)nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을때 330(1.05)nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7 의 OH를, band I이 405(1.99)nm로 45 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+H₃BO₃을 넣었을때 band I이 377(2.01)

nm으로 19 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B-ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, AlCl₃+HCl을 넣었을 때 band I이 399(1.75)nm으로 41 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다.

Negative FAB-MS spectrum에서 *m/z* 477에서 [M-H]⁻의 molecular ion peak를, *m/z* 301에서 glucuronic acid가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 δ 5.49에서 glucuronic acid의 anomeric proton이 doublet(*J*=7.2Hz)으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 meta coupling하여 그 시그날이 δ 6.21, 6.41에서 각각 1H의 doublet(*J*=2.0Hz)으로 5, 7 dihydroxylation pattern으로 나타났고, B ring은 ABX 타입으로 H-5'에 의한 시그날이 δ 6.83에서 doublet(*J*=8.7Hz)으로, H-2'에 의한 시그날이 δ 7.53에서 doublet으로, H-6'에 해당하는 시그날이 δ 7.60에서 double-doublet (*J*=8.7Hz and *J*=2.0Hz)으로 나타났다. 또 δ 12.56에서 1H의 singlet 시그날이 나타나는 것으로 보아 5-OH가 free임을 알 수 있었다.

한편, ¹³C-NMR spectrum에서는 quercetin과 비교했을 때 C-2, C-4가 각각 9.9 ppm, 1.8 ppm 저자장 shift되고, C-3이 133.9로 2.7 ppm 고자장 shift되는 것으로 보아 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다.⁸⁾ 또한 당에 해당하는 시그날은 δ 101.8, 76.6, 76.5, 72.1, 74.5, 170.7에서 관찰되어 당은 glucuronic acid임을 알 수 있었다.⁶⁾ 이상의 기기분석 결과로 Compound 1을 quercetin의 C-3의 OH에 β-D-glucuronic acid가 결합되어 있는 quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranoside임을 알 수 있었고 Compound 1을 가수분해를 하여, aglycone은 quercetin으로 당분획은 glucuronic acid임을 확인하였다.

이상의 기기분석의 결과와 문헌과의 비교로 Compound 1은 Quercetin-3-O-β-D-glucurono-pyranoside로 확인·동정하였다.⁹⁾

Compound 2 - 노란색 분말로 FeCl₃ 시액과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR스펙트럼에서는 3370(OH), 1730(C=O), 1600, 1500(Aromatic C=C), 1050(Glycosidic C-O)cm⁻¹등에서 강한 흡수대를 관찰 할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 추정할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 349(2.02), 258(2.76)nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 328(1.52)nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7의 OH를, band I이 398(2.04)nm로 49 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+H₃BO₃을 넣었을 때 band I이 371(2.20)nm으로 27 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, AlCl₃+HCl을 넣었을 때 band I이 400(1.50)nm으로 51 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다.

Positive FAB-MS spectrum에서는 *m/z* 493에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak를, *m/z* 303에서 [M-(GlcUA methyl ester-H)]⁺의 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 δ 3.56에서 methoxyl기에 해당하는 proton 시그날이 3H의 singlet으로 나타났고, δ 5.46에서 glucuronic acid의 anomeric proton 시그날이 doublet(*J*=7.3Hz)으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 meta coupling하여 그 시그날이 δ 6.20, 6.40에서 각각 1H의 doublet(*J*=2.0Hz)으로 5, 7 dihydroxylation pattern을 나타내었고, B ring은 ABX 타입으로 H-5'에 의한 시그날이 δ 6.84에서 1H의 doublet(*J*=8.5Hz)으로, H-2'에 의한 시그날이 δ 7.51에서 1H의 doublet(*J*=2.0Hz)으로, H-6'에 해당하는 시그날이 δ 7.56에서 double-doublet (1H, *J*=8.7Hz and *J*=2.0Hz)으로 나타났다. 또 δ 12.51에서 1H의 singlet 시그날이 나타나는 것으로 보아 5-OH가 free임을 알 수 있었으며 methoxyl을 제외 하면 Compound 1과 매우 비슷한 패턴으로 나타났다.

¹³C-NMR spectrum에서는 δ 51.8에서 methoxyl기에 해당하는 시그날이 관측되고, quercetin과 비교했을 때 C-2, C-4가 각각 9.0 ppm, 0.6 ppm 저자장 shift되고, C-3가 δ 133.0으로 고자장 shift되는 것으로 보아 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다. 당에 해당하는 시그날은 δ 101.3, 73.7, 75.5, 71.3, 73.7, 168.8에서 나타나 당은 D-glucuronic acid임을 알 수 있었다.

이상의 기기분석 결과로 Compound 2를 quercetin의 C-3의 OH에 glucuronic acid methyl ester가 결합되어 있는 quercetin-3-O-β-D-glucuronopyranosyl

methyl ester로 추정하여 이 ester결합만을 분해할 수 있는 알칼리분해를 이용, 분석을 실시하여, 알칼리 분해 물부터 **2a**를 얻었다. **2a**의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 **2**와 비교했을 때, methoxyl기에 기인하는 시그날이 소실된 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside(**1**)임을 알 수 있었다.

한편, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서도 Compound **2**와 비교했을 때, **2**와 매우 비슷하나 methoxyl기에 기인하는 δ 51.8의 시그날이 소실되고 glucuronic acid가 free 상태임(δ 170.7)을 나타내는 것으로 보아 Compound **2**는 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranosyl methyl ester임을 알 수 있었다.

이상의 기기분석의 결과와 문헌과의 비교로 Compound **2**는 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranosyl methyl ester로 확인·동정하였다.¹⁰⁾

Compound 3 - 노란색 분말로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg} + \text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR스펙트럼에서는 3420 (OH), 1653(C=O), 1608, 1507(Aromatic C=C), 1069 (Glycosidic C-O) cm^{-1} 등에서 강한 흡수대를 관찰 할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 추정할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 356(3.00), 257(3.61)nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 328(1.63)nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7의 OH를, band I이 404(3.81)nm로 48 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+ H_3BO_3 를 넣었을 때 band I이 379(3.20) nm으로 23 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 을 넣었을 때 band I이 400(2.40)nm으로 44 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다. Negative FAB-MS spectrum에서는 m/z 593에서 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 4.57과 δ 5.69에서 당에 의한 anomeric proton이 각각 doublet($J=7.1\text{Hz}$ and $J=7.0\text{Hz}$)으로 나타나당이 두개가 결합을 하고 있는 것으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 meta coupling하여 그 시그날이 δ 6.19, 6.40에서 각각 1H의 doublet($J=2.0\text{Hz}$)으로 5,7 dihydroxylation pattern을 나타내었고, B ring은 ABX 타입으로 H-5'에 의한 시그날이 δ 6.81에서 1H의 doublet($J=$

8.5Hz)으로, H-2'에 의한 시그날이 δ 7.55에서 1H의 doublet($J=2.0\text{Hz}$)으로, H-6'에 해당하는 시그날이 δ 7.61에서 double-doublet (1H, $J=8.7\text{Hz}$ and $J=2.0\text{Hz}$)으로 나타났다. 또 δ 12.70에서 1H의 singlet 시그날이 나타나는 것으로 보아 5-OH가 free임을 알 수 있었다.

$^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 quercetin과 비교했을 때 C-2, C-4가 각각 8.9 ppm, 2.4 ppm 저자장 shift되고, C-3가 δ 132.9로 3.7 ppm 고자장 shift되는 것으로 보아 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다. 당에 해당하는 시그날은 δ 98.5, 81.7, 77.7, 69.3($\times 2$), 76.0, 60.6, 104.3, 73.7, 76.7, 65.5로 glucose와 xylose임을 알 수 있었고, glc C-2'가 δ 81.7으로 7.4 ppm 저자장 shift되고, glc C-1'가 glc C-2'의 xylation의 β effect¹¹⁾때문에 2.9 ppm 고자장 shift된 것으로 보아 glc C-2'에 xylose가 결합했음을 알 수 있었다.

이상의 기기분석 결과로 **3**을 quercetin의 C-3의 OH에 xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)-O- β -D-glucopyranose가 결합되어 있는 quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)-O- β -D-glucopyranoside임을 알 수 있었고 **3**을 가수분해를 이용, 분석을 실시하여 aglycone은 quercetin으로 당분해는 glucose와 xylose임을 확인하였다.

이상의 기기분석의 결과와 문헌과의 비교로 Compound **3**을 Quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)-O- β -D-glucopyranoside인 Quercetin-3-sambubioside로 확인·동정하였다.¹²⁾

결 론

우리나라에서 자생하는 복분자 딸기의 잎을 80% acetone으로 추출하여 그 추출물을 Amberlite XAD-2, Sephadex LH-20, MCI-gel CHP 20P, Cosmosil 75 C18 OPN 및 Toyopearl HW 40F C.C.를 실시하여 3종의 flavonoids를 분리하였으며, 이 화합물들은 각종 이화학적 성상과 기기분석 data를 통하여 Compound **1**은 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranoside로, Compound **2**는 quercetin-3-O- β -D-glucuronopyranosyl methyl ester로, Compound **3**는 quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(2 \rightarrow 1)-O- β -D-glucopyranoside로 확인 동정하였다. 이 화합물들은 본 식물에서는 처음 분리되었다. 이상의 연구로부

터 복분자딸기(*Rubus coreanum*)의 잎에는 다수의 quercetin-glucuronopyranose가 함유되어 있는 것으로 알려졌으며 flavonoid 자원의 가치가 있는 것으로 사료된다.

문 헌

- 1) 정태현 : 한국식물도감(木本部). 서울 이문사, p. 182 (1974).
- 2) 本草綱目草部 第 18卷 覆盆子, 本草綱目通釋, 學苑出版社, p.1030 (1992).
- 3) Tsuneo Namba : The Encyclopedia of Wakan-Yaku(Traditional Sino-Japanese Medicines) with Color Pictures, HOIKUSHA, **1**, 327 (1993).
- 4) Perry, L. M. : Medicinal Plants of East and Southeast Asia Attributed Properties and Uses. The MIT Press, Cambridge, p.346 (1980).
- 5) Lee, Y. A. and Lee, M. W. : Tannins from *Rubus coreanum*. *Kor. J. Pharmacogn.* **26**, 27 (1995).
- 6) 이민원 : 복분자 딸기 잎의 페놀성 물질. *약학회지* **39**(2), 200 (1995).
- 7) Kim, M. S., Pang, G. C. and Lee, M. W. : Tannins from the leaves of *Rubus coreanum*, *Yak-hak Hoeji* (in press).
- 8) Harbone, J. B. and Mabry, T. J. : The Flavonoids Advances in Research, Chapman and Hall, London New York, p.39 (1982).
- 9) Mohle, B., Heller, W. and Wellman, E. : UV-induced Biosynthesis of Quercetin-3-O-D-glucuronide in Dill cell Cultures, *Phytochemistry* **24**, 465 (1985).
- 10) Fang, N., Yu, S. and Mabry, T. Y. : Flavonoids from *Gutierrezia wrightii*, *Journal of Natural Product*, **49**, 739 (1986).
- 11) Agrawal, P. K. : Carbon-13NMR of Flavonoids, Elsevier, New York, p.289 (1989).
- 12) Webby, F. R. : A Flavonol Triglycoside from *Actinida arguta* var. *giraldii*, *Phytochemistry*, **30**, 2443 (1991).