

낭아초 줄기의 flavonoid 성분

권용수, 원희목, 김창민*

강원대학교 약학대학

Flavonoids from *Indigofera pseudo-tinctoria* Stem

Yong Soo Kwon, Hee Mok Won and Chang Min Kim*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Abstract - From the BuOH fraction of *Indigofera pseudo-tinctoria* stem, four compounds has been isolated. On the basis of spectral data, these compounds were identified as rutin, caffeic acid, kaempferol-3-O-rutinoside and myricetin-3-O-rutinoside.

Key words - *Indigofera pseudo-tinctoria*; flavonoids; phenylpropanoid

낭아초(*Indigofera pseudo-tinctoria*)는 콩과(Leguminosae), 콩아과(Papilionadae), 땅비싸리속(*Indigofera*)에 속하는 낙엽반관목으로서 경상도 및 전북의 해안지대와 제주도에서 자라며 길이가 2m에 달하고, 가지가 많이 갈라져서 옆으로 자라고 소지는 복모가 있으며 가늘다. 잎은 호생하고, 기수1회 우상복엽이며 소엽은 5-11개이고, 타원상 도란형, 타원형 또는 긴 타원형이며, 길이 6-25 mm로서 둔두 원저이지만 끝에 소돌기가 있고, 양면에 복모가 있으며 엽병은 길이 1-3 cm이다. 총상화서는 액생하고 길이 4-12 cm로서 많은 꽃이 달리며 꽃은 7-8월에 피고 연한 홍색이며 꽃받침은 오치연이고 기판은 긴 타원상 도란형이며 길이 5-6 mm이다. 열매는 원주형이고, 길이 3 cm 정도로서 잔털이 있거나 없으며 9월에 익고 5-6개의 종자가 들어 있다. 우리나라의 *Indigofera*속 식물로는 낭아초 외에 땅비싸리(*I. kirilowii*), 큰땅비싸리(*I. kirilowii* var. *coreana*) 및 민땅비싸리(*I. koreana*)가 분포한다.¹⁾

낭아초는 중국에서 일미약(一味藥)이라 하여 그 전초를 나려, 치질, 식체, 감한(感寒)으로 인한 해수를 치료하는데 사용하고 있으며, 땅비싸리의 지하부는 토두근이라 하여 광두근과 함께 진통, 해독, 소종의 효능으로 인후염, 해소, 각종 종통, 암종, 악성종양, 독사교상, 구내염, 치은염 등에 사용하고 있다.²⁾

낭아초에 대한 연구로는 Yoshida 등³⁾에 의한 수종

의 콩과식물의 종자를 대상으로 한 Stizolamine의 함량에 관한 비교연구가 있을 뿐 그 이외의 성분에 관한 연구는 찾아보지 못하였다. 이에 저자 등은 콩과 식물에 일반적으로 다량 함유되어 있는 flavonoid 화합물이 낭아초에도 다량 함유되어 있을 것으로 사료되어 이들 화합물을 분리하기 위하여 연구에 착수하였으며, 그 결과 약간의 지견을 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 - 실험에 사용한 낭아초의 지상부는 1999년 9월 소백산일대에서 채집하여 음건한 후 사용하였으며, 표본은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관중이다.

기기 및 시약 - 용점은 Fisher/Johns melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. Infrared spectrum은 Bio-Rad FTS-7 spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Varian Gemini 200 spectrometer를 사용하여 측정하였다. 각 분획의 추출용매 및 column chromatography 용매는 일반 시약을 재증류하여 사용하였다. column용 silica gel은 Merck의 kieselgel 60(No. 7734 및 9385)를 사용하였으며, ODS는 YMC gel ODS-A(70-230mesh)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건하여 세절한 낭아초의 줄기

*교신저자 : Fax : 033-255-9041

(2.1 kg)에 MeOH을 가하고 4시간씩 3회 추출한후, 감압농축하여 MeOH 엑스 (140 g)를 얻고, 이를 물에 혼합시켜 *n*-hexane, CHCl₃ 및 BuOH 순으로 분획하여 *n*-hexane 분획 (32 g), CHCl₃ 분획 (12 g) 및 BuOH 분획 (45 g)을 각각 얻었다. 얻어진 BuOH 분획을 CHCl₃:MeOH (9:1)에서 MeOH (100%)까지 step-wise silica gel column chromatography를 실시하여 5개의 분획으로 나누었다. 이중 분획 3을 다시 MeOH-Water (40:60)을 용매로 ODS column chromatography를 반복 실시하여 화합물 **1** (580 mg)과 화합물 **2** (17 mg)를 얻었고, 분획 4를 CHCl₃:MeOH:Water (30:10:1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하고, 다시 MeOH-Water (30:70)을 용매로 ODS column chromatography를 반복 실시하여 화합물 **3** (13 mg)과 화합물 **4** (14 mg)를 얻었다.

화합물 1 - Yellow powder (H₂O-MeOH); FeCl₃ test, Mg-HCl test: Positive; mp 195~197°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3400 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 258.5, 308 (sh), 341 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOH) 273, 328.5, 406 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc) 273.5, 308, 341 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) 262.5, 308 (sh), 379.5 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) 275, 304, 352, 433.5 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) 274, 304, 350, 405 nm; ¹H-NMR, (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.60 (1H, s, OH), 7.55 (2H, overlap, H-6' and 2'), 6.85 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J*=1.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J*=1.0 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, *J*=6.5 Hz, Glc-1), 4.39 (1H, s, Rha-1), 1.00 (3H, d, *J*=6.5 Hz, Rha-6); ¹³C-NMR, (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.47 (C-4), 164.23 (C-7), 161.31 (C-5), 156.74 (C-2), 156.54 (C-9), 148.52 (C-4'), 144.85 (C-3'), 133.39 (C-3), 121.72 (C-1'), 121.27 (C-6'), 116.35 (C-5), 115.33 (C-2'), 104.05 (C-10), 101.27 (Glc-1), 100.84 (Rha-1), 98.81 (C-6), 93.73 (C-8), 76.52 (Glc-3), 75.98 (Glc-5), 74.18 (Glc-2), 71.94 (Rha-4), 70.65 (Glc-4), 70.47 (Rha-2), 70.10 (Rha-3), 68.34 (Rha-5), 67.09 (Glc-6), 17.81 (Rha-6)

화합물 2 - White powder (H₂O-MeOH); FeCl₃ test: Positive; mp 224~225°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3400 (OH), 1680 (CO)cm⁻¹; ¹H-NMR, (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.19 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-8), 6.77 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5), 6.97 (1H, dd, *J*=1.5, 8.1 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-2), 7.42 (1H, d,

J=15.9 Hz, H-7), ¹³C-NMR, (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.04 (C-9), 148.21 (C-4), 145.62 (C-7), 144.70 (C-3), 125.77 (C-1), 121.32 (C-6), 115.83 (C-5), 115.17 (C-8), 114.61 (C-2)

화합물 3 - Yellow powder (H₂O-MeOH); FeCl₃ test, Mg-HCl test: Positive; mp 205~206°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3400 (OH), 1660 (C=O), 1060 (C-O)cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH)266, 308 (sh), 350 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOH)276, 328, 400 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc) 276, 313, 391 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) 265, 300 (sh), 354 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) 274, 304, 352, 398 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) 274, 304, 350, 398 nm; ¹H-NMR, (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.56 (1H, s, OH), 7.99 (2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2' and 6'), 6.89 (2H, d, *J*=9.0 Hz, H-3' and 5'), 6.43 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.32 (1H, d, *J*=7.5 Hz, Glc-1), 4.39 (1H, s, Rha-1), 0.99 (3H, d, *J*=6.5 Hz, Rha-6); ¹³C-NMR, (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.48 (C-4), 164.29 (C-7), 161.28 (C-5), 159.98 (C-4'), 156.98 (C-9), 156.61 (C-2), 133.30 (C-3), 130.99 (C-2' and 6'), 120.99 (C-1'), 115.21 (C-3', 5'), 104.07 (C-10), 101.42 (Glc-1), 100.86 (Rha-1), 98.85 (C-6), 93.88 (C-8), 76.44 (Glc-3), 75.82 (Glc-5), 74.27 (Glc-2), 71.91 (Rha-4), 70.69 (Glc-4), 70.44 (Rha-2), 70.02 (Rha-3), 68.35 (Rha-5), 66.99 (Glc-6), 17.80 (Rha-6)

화합물 4 - Yellow powder (H₂O-MeOH); FeCl₃ test, Mg-HCl test: Positive; mp 195~197°C; IR: ν_{\max}^{KBr} 3400 (OH), 1650 (C=O), 1060 (C-O)cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 260, 310 (sh), 362 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOH) 270, 326 (sh), 415 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc) 272, 326, 411 nm; λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) 259, 300 (sh), 383 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) 272, 309 (sh), 433 nm; λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) 274, 309 (sh), 367, 407 nm; ¹H-NMR, (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, OH), 7.17 (2H, s, H-2' and 6'), 6.36 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.39 (1H, d, *J*=7.5 Hz, Glc-1), 4.40 (1H, s, Rha-1), 1.01 (3H, d, *J*=6.0 Hz, Rha-6); ¹³C-NMR, (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.39 (C-4), 164.19 (C-7), 161.30 (C-5), 156.48 (C-1), 156.44 (C-9), 145.43 (C-3' and 5'), 136.72 (C-4'), 133.47 (C-3), 120.15 (C-1'), 108.64 (C-2' and 6'), 103.98 (C-10), 101.04

(Glc.-1), 100.77 (Rha.-1), 98.74 (C-6), 93.52 (C-8), 76.59 (Glc.-3), 76.17 (Glc.-5), 74.00 (Glc.-2), 71.39 (Rha.-4), 70.57 (Glc.-4), 70.47 (Rha.-2), 70.12 (Rha.-3), 68.30 (Rha.-5), 67.16 (Glc.-6), 17.79 (Rha.-6)

결과 및 고찰

화합물 1과 2는 IR, UV, ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectrum과 문헌^{4,8)}을 비교하여 각각 rutin과 caffeic acid로 동정하였다.

화합물 3은 IR spectrum의 3400 cm^{-1} 에서 OH에 의한 흡수, 1660 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수 및 1060 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum의 267.5, 341 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavonoid 배당체로 추정할 수 있었으며, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 59 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 이 화합물은 C-4에 OH가 존재함을 알 수 있었고, NaOAc를 가하면 band II가 7 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 C-7에도 OH가 존재함을 알 수 있었다. 또한, AlCl_3/HCl 의 첨가에 의하여 band I이 54 nm 장파장 이동하므로 C-5에 OH가 존재하며, 당은 C-3 위치에 결합되어 있음을 알 수 있었다.⁴⁾ 또한, ^1H -NMR spectrum의 6.43 ppm과 6.23 ppm에서 나타나는 $J=2\text{ Hz}$ 의 doublet은 H-8과 H-6이 meta coupling하는 것임을 알 수 있었고, 7.99 ppm과 6.89 ppm에서 나타나는 $J=9.0\text{ Hz}$ 의 2H에 해당하는 doublet은 그 위치로 볼 때 각각 H-2'와 H-6' 및 H-3'와 H-5'에 기인하는 것임을 알 수 있었으므로 이 화합물은 kaempferol의 C-3에 당이 결합되어 있음을 알 수 있었다. 또한, ^{13}C -NMR spectrum에서 당의 signal을 비교한 결과 화합물 1의 그것과 일치하므로 당은 rutinose임을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌⁹⁾을 비교하여 이 화합물을 kaempferol-3-O-rutinoside로 동정하였다.

화합물 4는 IR spectrum의 3450 cm^{-1} 에서 OH에 의한 흡수, 1660 cm^{-1} 에서 C=O에 의한 흡수 및 1060 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum의 258.5, 341 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavonoid 배당체로 추정할 수 있었으며, shift reagent로 NaOH를 가하면 band I이 59.5 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 이 화합물은 C-4에 OH가 존재함을 알 수 있었고, NaOAc를 가하면 band II가 7 nm 장파장 이동하는 것으로 보

아 C-7에도 OH가 존재함을 알 수 있었다. 또한, AlCl_3/HCl 의 첨가에 의하여 band I이 37 nm 장파장 이동하므로 C-5에 OH가 존재함을 알 수 있었고,⁴⁾ ^1H -NMR spectrum의 7.17 ppm에서 2H에 해당하는 singlet이 나타나는 것은 H-2'와 H-6'로 추정되므로 이 화합물은 C-3', C-4', C-5', C-5 및 C-7에 OH가 존재하고 C-3의 위치에 당이 결합된 화합물임을 알 수 있었다. 또한, ^{13}C -NMR spectrum의 signal을 화합물 1 및 화합물 2와 비교한 결과 당은 rutinose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌¹⁰⁾을 비교하여 이 화합물을 myricetin-3-O-rutinoside로 동정하였다.

결 론

낭아초(*Indigofera pseudo-tinctoria*)로부터 flavonoid 화합물을 분리하기 위하여, 낭아초의 지상부를 MeOH로 추출하고, *n*-hexane, CHCl_3 및 BuOH 순으로 분획하여 BuOH 분획을 대상으로 성분 연구에 착수하였으며, 각종 chromatography와 기기분석을 실시하여 4종의 화합물을 분리하고 그 구조를 규명하였다. 단리된 화합물은 rutin, caffeic acid, kaempferol-3-O-rutinoside 및 myricetin-3-O-rutinoside이었으며, 이들 화합물은 이 식물로부터는 처음으로 분리된 화합물이다.

인용문헌

1. 이창복 (1979) 대한식물도감, 489, 향문사, 서울.
2. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 (1997) 원역 중앙대 사전, 2627, 도서출판 정담, 서울.
3. Yoshida, T. and Hasegawa, M. (1977) Distribution of stizolamine in some Leguminous Plants. *Phytochemistry* 16: 131-132.
4. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic identification of flavonoids, Springer-Verlag, New York.
5. 함석빈, 김양일, 권용수, 김창민 (1999) 할미질병 줄기의 성분, *생약학회지* 30: 301-305.
6. Dey, P. M. and Harborne, J. B. (1989) Method in plant biochemistry. In Harborne, J. B.(ed.) Vol. 1 Plant phenolics, 75-111, Academic Press, London.
7. 이상철, 안병태, 박용양, 이승호, 노재섭, 이경순, 유용걸 (1992) *Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구(I). *생약학회지* 23: 126-131.
8. Corthout, J., Pieters, L., Claeys, M., Berghe, Vanden,

- D. and Vlietinck (1992) Antiviral caffeoyl esters from *Spondias mombin*. *Phytochemistry* 31: 1979-1981.
9. 강삼식, 김주선, 박의중, 김기협 (1990) 은행잎의 flavonoid 성분에 관한 연구. *생약학회지* 21: 111-120.
10. Cui, B., Nakamura, M., Kinjo, J. and Nohara, T. (1993) Chemical Constituents of Astragali Semen. *Chem. Pharm. Bull.* 41: 178-182.
- (2000년 6월 28일 접수)