

권백의 Flavonoid 성분

申 東 寅 · 金 鎮 雄*

서울대학교 약학대학

Flavonoid Constituents of *Selaginella tamariscina*

Dong In Shin and Jinwoong Kim*

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract—From the chloroform and n-butanol extracts of *Selaginella tamariscina*, three biflavonoids were isolated by chromatographic separation. Structures of these compounds were determined as cryptomerin B, amentoflavone and isocryptomerin by spectroscopic analysis, and amentoflavone was further identified by comparison with the authentic sample. This is the first report of isolation of cryptomerin B from Selaginellaceae.

Keywords—*Selaginella tamariscina* · Selaginellaceae · cryptomerin B · amentoflavone · isocryptomerin

卷柏 *Selaginella tamariscina* (Beauv.) Spring 은 일명 부처손이라고 불리는 부처손과 (Selaginellaceae)에 속하는 다년생 초본으로서 높이가 약 5~15 cm이고 여러 가지로 갈라진 줄기 끝에 가늘고 작은 비늘 모양의 잎이 밀생하는 형태로 이를 생으로 쓰면 파혈(破血)작용이 있어 월경 폐지, 타박상, 복통, 친식 치료에 효능이 있고 볶아서 사용하면 지혈(止血)작용이 있어 혈변, 혈뇨, 탈항을 치료하는데 사용된다.¹⁾

권백 (*S. tamariscina*)의 성분에 대한 연구는 Okigawa 등이 amentoflavone, hinokiflavone 및 isocryptomerin을 분리하였고²⁾, Kariyone가 amentoflavone과 sotetsufflavone을 보고한 바 있다.³⁾ 한편 동속식물인 *S. lepidophylla* 및 일본산 21종의 *Selaginella*속에서 trehalose^{4,5)}가, *S. willdenovii*와 *S. martensii*에서는 lignin이⁶⁾, *S. kraussiana*에서 polypeptide, amentoflavone, hinokiflavone, isocryptomerin^{7,8)} 등이, *S. sanguinolenta*에서 amentoflavone이 분리 보고된 바 있다.⁹⁾

저자 등은 권백의 flavonoid 성분에 대하여 연구한 결과, chloroform엑스에서 Selaginellaceae

에서는 처음 보고되는 cryptomerin B를 분리하였고, n-butanol엑스에서 amentoflavone 및 isocryptomerin을 분리하였기에 이를 보고하고자 한다.

실 험

실험재료, 시약 및 기기—본 실험에 사용된 권백 *Selaginella tamariscina* (Beauv.) Spring은 1990년 경동시장에서 건조상태로 구입하였고 건조 3.7 kg을 粗切하여 사용하였다. 박층 크로마토그래피는 precoated TLC plate silica gel 60F를 이용하여 실시하였고, 컬럼 크로마토그래피는 silica gel 60 (230~400 mesh, Merck Art. 9385)를, vacuum 컬럼 크로마토그래피는 TLC silica gel 60H (mean particle size 15Å, Merck Art. 11695)를 사용하였고, 용점은 Gallenkamp melting point apparatus (uncorrected), IR은 Perkin Elmer 1710 FT-IR spectrophotometer, NMR은 JEOL GSX 400 spectrometer, 원소분석은 Perkin Elmer 20C elemental analyzer 등의

기기를 사용하여 측정하였다.

추출 및 분획—건백 3.7 kg을 80% MeOH로 3 l씩 5회 초음파 추출하고 여과한 후 감압 농축하여 MeOH 엑스 302 g을 얻었다. 이를 증류수에 현탁시킨 후 n-hexane 1 l씩 5회 추출하여 hexane 엑스 30 g을, CHCl₃ 1 l씩 5회 추출하여 CHCl₃ 엑스 17 g을, n-BuOH 1 l씩 10회 추출하여 n-BuOH 엑스 141.7 g을 얻었다.

Amentoflavone (1) 및 Isocryptomerin (2)의 분리—n-BuOH 엑스 141.7 g을 BuOH : AcOH MeOH (10 : 1 : 5)을 전개용매로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피 (8×120 cm)로 분리하여 각 분획 700 ml씩 9개의 분획으로 나누었다. 이 중 2번째 분획 21.6 g을 재차 전개용매 CHCl₃ : acetone : AcOH (20 : 1 : 1)를 사용하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피 (6×120 cm)를 실시하여 각 분획 15 ml씩 30개의 분획으로 나누었다. 이 중 22번째 분획에서 담황색 분말인 amentoflavone (1) 632 mg을 얻었으며 7번째 분획에서 쪽색 분말인 isocryptomerin (2) 26 mg을 얻었다.

Amentoflavone (1), mp > 300°; UV λ_{max} (MeOH) (log ε): 336.6 (5.27) nm; IR ν_{max}^{KBr} 3200, 1660, 1605, 1580, 1500, 1430, 1360, 1297, 1240, 1190, 840 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 6.18 (1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 6.39 (1H, s, H-6''), 6.45 (1H, br.s, H-8), 6.71 (2H, d, J=8.3 Hz, H-3''', 5'''), 6.78 (1H, s, H-3''), 6.83 (1H, s, H-3), 7.14 (1H, d, J=9.3 Hz, H-5'), 7.57 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2''', 6'''), 8.00 (2H, m, H-2', 6') ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) Table I 참조.

Isocryptomerin (2), mp > 300°; UV λ_{max} (MeOH) (log ε) 270.6 (4.59), 339.8 (4.77) nm; IR ν_{max}^{KBr} 3150, 1660, 1605, 1500, 1460, 1360, 1300, 1240, 1135, 840 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.88 (3H, s, 7''-OCH₃), 6.17 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.45 (1H, s, H-8), 6.82 (1H, s, H-3''), 6.88 (1H, s, H-3), 6.93 (2H, d, J=8.4 Hz, H-3''', 5'''), 7.02 (2H, d, J=8.0 Hz, H-3', 5'), 7.04 (1H, s, H-8''), 7.97 (4H, br.d, H-2', 6', 2''', 6''') ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): Table I 참조.

Table I. ¹³C-NMR data of amentoflavone(1), isocryptomerin(2) and cryptomerin B(3)

Carbon No.	1	2	3
C-2	163.83	165.33	164.44
C-3	102.97	105.63	104.77
C-4	181.75	182.80	181.99
C-5	161.46	161.60	160.67
C-6	98.68	99.97	98.07
C-7	161.69	162.50	161.48
C-8	94.05	95.07	92.74
C-9	157.39	158.39	157.29
C-10	103.62	104.84	104.19
C-1'	120.91	125.87	124.82
C-2'	131.44	129.46	128.53
C-3'	116.23	116.21	115.21
C-4'	159.65	164.09	161.21
C-5'	121.43	116.21	115.21
C-6'	127.80	129.46	128.53
C-2''	164.13	165.45	165.25
C-3''	102.60	103.88	102.87
C-4''	182.14	183.19	182.21
C-5''	160.55	151.31	152.36
C-6''	98.87	125.42	124.27
C-7''	162.06	159.12	158.11
C-8''	104.03	93.07	92.13
C-9''	154.50	155.14	154.15
C-10''	103.72	106.26	105.25
C-1'''	120.05	122.03	121.00
C-2'''	128.22	129.66	128.68
C-3'''	115.78	117.05	116.06
C-4'''	161.03	162.50	163.42
C-5'''	115.78	117.05	116.06
C-6'''	128.22	129.66	128.68
OCH ₃	—	57.80	56.82
OCH ₃	—	—	56.08

Cryptomerin B (3)의 분리—CHCl₃ 17 g을 CHCl₃ : MeOH (20 : 1)을 전개용매로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피 (5×120 cm)로 분리하여 각 분획 250 ml씩 8개의 분획으로 나누었다. 이 중 3번째 분획에서 생성된 침전물을 여과한 후 정제하여 미황색 분말 65 mg을 얻었다. mp > 300° (decomposed); UV λ_{max} (acetone): 369.8 (3.51), 357.6 (3.37) nm; IR ν_{max}^{KBr}: 3400, 1650, 1600, 1360, 1240, 1185, 827 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.80 (3H, s, 4'''-OCH₃),

3.83(3H, s, 7'''-OCH₃), 6.31 (1H, s, H-6), 6.69(1H, s, H-8), 6.85(1H, s, H-3''), 6.86 (1H, s, H-3), 6.89(2H, d, J=8.8 Hz, H-3''', 5'''), 6.98(2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 7.04 (1H, s, H-8''), 7.95(4H, m, H-2', 6', 2''', 6'''); ¹³C-MMR(100 MHz, DMSO-d₆) Table I 참조.

실험결과 및 고찰

compound 1은 정색반응, UV 및 IR spectra 등을 종합할 때 flavonoid계 화합물임을 추정할 수 있었으며, ¹H-NMR에서 δ 6~8 ppm 사이의 proton 수가 12개 관찰되므로 biflavonoid계 물질로 추정하였다. 이외에도 ¹H-NMR에서 6번, 6''번 및 8번 수소가 각각 δ 6.18, 6.39 및 6.45 ppm에서 확인되었고, 특히 6''-H peak가 singlet으로 나타난 반면, 8''번 수소 signal이 나타나지 않으므로 compound 1의 치환 위치는 8''번 위치임을 추정할 수 있었다. 또한 δ 6.71 및 7.57 ppm에서 B'-ring의 3''', 5''번 및 2''', 6''번 수소가 J=8.8 Hz로 ortho coupling한 반면, B-ring의 수소는 δ 7.14 및 8.00 ppm에서 각각 5'-H와 2', 6'-H만 확인되었다. 따라서 이상의 기기분석 결과를 종합하였을 때, compound 1은 3' 및 8'' 위

치가 치환된 amentoflavone으로 추정되었다. compound 1의 ¹³C-NMR spectral data를 문헌치와 비교한 결과 일치하였으며¹⁰⁾, 일본 Toho대학 Ohmoto교수로부터 제공받은 표본과 비교하여 동일함을 확인하였다.

Compound 2 또한 정색반응, UV 및 IR spectra 등에 의하여 flavonoid계 화합물임을 추정할 수 있었으며, ¹H-NMR의 경우 δ 6~8 ppm 사이에서 13개 proton이 관찰되므로 biflavonoid계 물질로 추정하였다. 그러나 compound 2의 ¹H-NMR를 compound 1과 비교하였을 때 6''-H를 관측할 수 없었던 반면, 6번 및 8-H를 각각 δ 6.17, 6.45에서 관측할 수 있었다. 그리고 3''', 5''번 및 3', 5'번 수소가 각각 δ 6.93 및 7.02 ppm에서 나타났으며, 2', 6' 및 2''', 6''번 수소는 δ 7.97 ppm에 겹쳐서 나타났다. 이외에도 δ 7.04 ppm에서 8''-H를, δ 3.87 ppm에서 methoxyl기를 확인할 수 있었다. 이상의 NMR data를 종합하였을 때 compound 2는 isocryptomerin으로 추정할 수 있었으며, compound 2의 ¹³C-NMR data를 문헌치와 비교한 결과 일치하였다.¹¹⁾

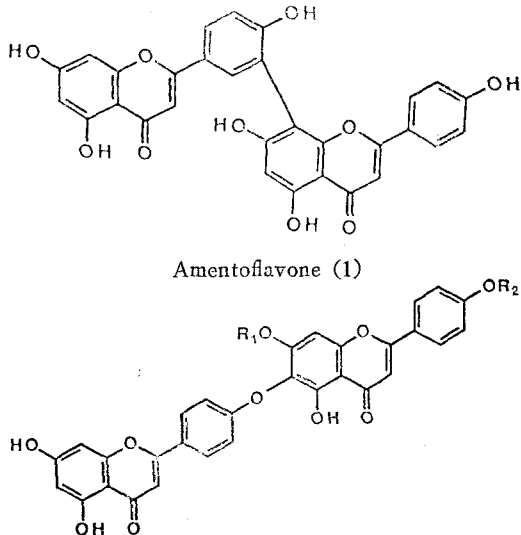
Compound 3의 ¹H-NMR은 compound 2와 유사하였으나 δ 3.80 및 3.83 ppm에서 2개의 methoxyl기가 나타났다. 따라서 compound 3을 isocryptomerin (2)의 4'''-OH가 methylation된 cryptomerin B로 추정하고 compound 3의 ¹³C-NMR data를 compound 2와 비교한 결과 4'''번 탄소가 약 1 ppm 정도 downfield shift 하였으며, 3'' 및 5''번 탄소가 약 1 ppm 정도 upfield shift 하였음을 관찰할 수 있었다. 따라서 compound 3의 화학구조를 cryptomerin B¹²⁾로 결정하였다.

감사의 말씀—본 연구는 1990년도 서울대학교 대학발전기금 대우학술연구비에 의하여 수행되었습니다. 또한 amentoflavone 표본을 제공해 주신 일본 Toho대학의 Ohmoto교수에게 감사드립니다.

<1991년 12월 2일 접수 : 12월 15일 수리>

문 헌

1. 정보섭, 신민교, 圖解 鄉藥(生藥)大事典 (初版), 永林社, 서울, pp.88-89, 1990.



Isocryptomerin(2) R₁=CH₃, R₂=H
Cryptomerin B(3) R₁=R₂=CH₃

2. Okigawa, M., Hwa, C.W., Kawano, N. and Rahman, W.: *Phytochem.* 10, 3286(1971).
3. Kariyone, T.: *Japanese J. Pharmacogn.* 16, 1 (1962).
4. Anselmino, O. and Gilg, E.: *Ber. Pharm. Ges.* 23, 326 (*Chem. Abstr.*, 17, 3189, 1923).
5. Yamashita, T., and Sato, F.: *J. Pharm. Soc. Japan* 49, 696(1929) (*Chem. Abstr.* 24, 75, 1930).
6. Faix, O., Gyzas, E. and Schweers, W.: *Holzfor-*
schung 31, 137(1977) (*Chem. Abstr.* 87, 197273, 1977).
7. Jernstedt, J.A. and Mansfield, M. A.: *Bot. Gaz.* (Chicago), 146, 460(1985).
8. Qasim, M.A., Roy, S.K., Kamil, M. and Ilyas, M.: *Indian J. Chem.* 24B, 220(1985).
9. Huneck, S. and Khaidav, T.: *Pharmazie* 40, 431 (1985).
10. Ohmoto, T. and Yoshida, O.: *Chem. Pharm. Bull.* 31, 919(1983).
11. Markham, K.R., Sheppard, C. and Geiger, H.: *Phytochem.* 26, 3335(1987).
12. Miura, H., Kawano, N. and Waiss, Jr., A.C.: *Chem. Pharm. Bull.* 14, 1404(1966).