

*Euphorbia ebracteolata*에 대한 생약학적 연구(Ⅱ) —Tannin 및 관련화합물에 관한 화학적 연구—

안병태 · 이상철 · 박웅양 · 이승호 · 노재섭 · 이경순 · 유응걸*
충북대학교 약학대학 · 한국화학연구소*

Pharmacognostical Study on *Euphorbia ebracteolata* (Ⅱ)
—On the chemical study of the tannins and related compounds—

Beung Tae Ahan, Sang Cheol Lee, Woong Yang Park, Seung Ho Lee,
Jai Seup Ro, Kyong Soon Lee and Eung Kul Ryu*

Collage of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 360-763 and
*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

Abstract—Seven hydrolysable tannins and two related compounds have been isolated from the acetone-water(4:1) soluble portion of the aerial parts of *Euphorbia ebracteolata*(Euphorbiaceae). Seven hydrolysable tannins have been determined as 3-O-galloyl-shikimic acid, 1,3,4,6-tetra-O- and 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose, corilagin, tercatain, punicafolin and geraniin and two related compounds determined as gallic acid and ellagic acid on the basis of spectral data and physico-chemical evidence.

Keywords—*Euphorbia ebracteolata* · Euphorbiaceae · gallic acid · galloylglucose · corilagin · tercatain · punicafolin · geraniin · hydrolysable tannin

*Euphorbia ebracteolata*는 한방에서 뿌리를 狼毒의 代用으로 結核, 浮腫 등의 치료에 사용하는 대극과의 다년생 초본이다.¹⁾ 이 식물의 성분에 대한 연구로는 지하부로부터 Itokawa 등²⁾에 의하여 carboxylic acid, amyrin, β -amyrin acetate, 2,4-methylenecycloartanol, sucrose 등이, Zhang 등³⁾에 의하여 octacosanoic acid, daucosterol, β -sitosterol 및 항결핵작용을 갖는 bis-(5-formyl-furfuryl)-ether, triterpenic acid, 2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-methylacetophenone 등이 분리 보고되었으나, 지상부의 성분에 관한 보고는 없다.

한편, 최근 항산화작용⁴⁾, 항고혈압작용⁵⁾, 항 virus작용⁶⁾, 혈중요소질소(BUN) 저하작용⁷⁾ 등 tannin의 약리활성이 계속 밝혀짐에 따라 지하

등은 tannin자원 생약 개발목적의 일환으로 선정한 *Euphorbia ebracteolata* 지상부의 합수 acetone 추출물로부터 9종의 가수분해형 tannin 및 관련 화합물을 단리하였기에 보고하고자 한다.

실험 방법

실험재료—실험에 사용한 *E. ebracteolata*는 1991년 4월 전라남도지방에서 채집하여 즉시 사용하였다.

실험기기—선광도는 JASCO DIP-4 선광계를 사용하였고, 용점은 Swiss Büchi사의 Model 510-K 미량용점측정기를 사용하였으며 보정하지 않았다. IR sepectrum은 Perkin-Elmer spect-

rophotometer (Model LE599, U.K.)로 측정하였고, UV spectrum은 일본 Shimadzu사의 UV-240으로 측정하였으며 FAB-MS는 JEOL JMS DX-300-JMA 3,500 질량분석계를 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ (50.10 MHz) spectrum은 Varian-Gemini 핵자기공명장치로 측정하였으며 chemical shift는 TMS를 내부 표준 물질로 하는 δ 치 (ppm)로 나타내었고, 결합정수는 Hz로 표시했다. Column chromatography는 Sephadex LH-20 (25~100 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 60 F₂₅₄ plate (0.2 mm, Merck) [용매: benzene-ethylformate-formic acid (1:7:1 및 1:5:2, v/v)] 및 Cellulose F₂₅₄ plate (0.1 mm, Merck) [용매: 2% AcOH (phenolic compound), n-butanol-pyridine-water (6:4:3, sugar)]를 이용하였고, 검출은 1% EtOH성 FeCl₃ 시액 (phenolic compound), 10% H₂SO₄ 시액 (sugar 및 각종 methylether) 및 UV lamp (365 nm)를 사용하였다.

추출 및 분리—신선한 *E. ebracteolata*의 지상부 20 kg을 세절하여 80% 수성 acetone으로 실온에서 반복 추출하였다. 추출액은 감압하에서 acetone을 제거하고, 석출하는 침전을 여과하여 제거한 후 여액은 재차 농축하여 Sephadex LH-20 column (9 cm × 50 cm)에 걸쳐 H₂O-MeOH-acetone을 gradient로 순차적으로 용출시켜 4개의 fraction으로 분획하였다. Fraction 1은 Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH, EtOH, 80% MeOH), MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH), Cosmosil (H₂O-60% MeOH), Toyopearl HW40F (H₂O-MeOH) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 1 (3.3 g), compound 3 (558 mg)을 단리하였다. Fraction 2는 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH), Cosmosil (H₂O-60% MeOH), Cellulose (2% AcOH), Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH, EtOH) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 6 (349 mg),

compound 9 (9.3 g)를 단리하였다. Fraction 3은 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH), Toyopearl HW 40F (H₂O-MeOH) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 2 (25 mg), compound 7 (52 mg)을 단리하였다. Fraction 4는 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH), Cosmosil (H₂O-60% MeOH), Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH, EtOH), Toyopearl HW 40F (H₂O-MeOH) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 4 (1.632 g), compound 5 (130 mg), compound 8 (25 mg)을 단리하였다.

Compound 1 (gallic acid)—무색침상결정 (H₂O), mp 270~272°, IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 1,650 (COO).

Compound 2 (ellagic acid)—담황색침상결정 (pyridine), mp >300°, IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 1,725 (COO).

Compound 3 (3-O-galloylshikimic acid)—담황색무정형분말, $[\alpha]_{\text{D}}^{29}$ -110.9° (c=0.4, acetone); $^1\text{H-NMR}$ (acetone-d₆) δ : 2.42 (1H, dd, J=6, 18Hz, H-2), 2.88 (1H, dd, J=6, 18Hz, H-2), 4.07 (1H, dd, J=4, 7Hz, H-4), 4.56 (1H, t, J=4Hz, H-5), 5.38 (1H, m, H-3), 6.94 (1H, d, J=4Hz, H-6), 7.10 (2H, s, galloyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone-d₆) δ : 28.12 (C-2), 66.68 (C-5), 68.83 (C-4), 71.10 (C-3), 109.79 (galloyl-2, 6), 121.28 (galloyl-1), 129.28 (C-1), 138.89, 138.95 (C-6 or galloyl-4), 145.92 (galloyl-3, 5), 166.57, 168.36 (COO).

Compound 4 (1, 3, 4, 6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose)—담황색무정형분말, $[\alpha]_{\text{D}}^{26}$ +38.2° (c=0.6, acetone); negative FAB-MS, m/z 787 (M-H)⁻; $^1\text{H-NMR}$ (acetone-d₆+D₂O) δ : 4.08 (1H, dd, J=8, 9Hz, glc-2), 5.49 (1H, t, J=9Hz, glc-4), 5.70 (1H, t, J=9Hz, glc-3), 6.01 (1H, d, J=8Hz, glc-1), 7.07, 7.10, 7.15, 7.21 (each 2H, s, galloyl-H).

Compound 5 (1, 2, 3, 4, 6-penta-O-galloyl- β -D-glucose)—담황색무정형분말, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ +18.0° (c=0.8, acetone); negative FAB-MS, m/z 939 (M-H)⁻; $^1\text{H-NMR}$ (acetone-d₆+D₂O) δ : 5.66

(1 H, t, $J=8$ Hz, glc-2), 5.69(1H, t, $J=8$ Hz, glc-4), 6.05(1H, t, $J=8$ Hz, glc-3), 6.32(1H, d, $J=8$ Hz, glc-1), 7.00, 7.03, 7.08, 7.10, 7.16(each 2 H, s, galloyl-H).

Compound 6 (corilagin)—백색분말(H_2O), mp 211~212°, $[\alpha]_D^{25} -230.2^\circ$ ($c=0.9$, MeOH); 1H -NMR(acetone- $d_6 + D_2O$) δ : 6.38(1H, d, $J=2$ Hz, glc-1), 6.71, 6.84[each 1H, s, hexahydroxydiphenoyl(HHDP)-H], 7.13(2H, s, galloyl-H).

Compound 7 (tercatain)—백색분말(H_2O), mp 196~198°(dec.), $[\alpha]_D^{25} -71.0^\circ$ ($c=1.0$, MeOH); 1H -NMR(acetone- d_6) δ : 4.20~4.40(2 H, m, glc-2, 5), 4.57(1 H, dd, $J=4, 13$ Hz, glc-6), 4.68(1 H, dd, $J=6, 13$ Hz, glc-6), 5.00(1 H, br, s, glc-3), 5.80(1H, d, $J=3$ Hz, glc-4), 6.31(1H, d, $J=4$ Hz, glc-1), 6.78, 6.88(each 1 H, s, HHDP-H), 7.18, 7.21(each 2H, s, galloyl-H).

Compound 8 (punicafolin)—백색분말(H_2O), mp 235~237°, $[\alpha]_D^{25} -59.5^\circ$ ($c=0.4$, MeOH); 1H -NMR(acetone- d_6) δ : 4.40~4.80(3H in total, m, glc-5, 6), 5.13(1H, d, $J=3$ Hz, glc-3), 5.66(1 H, br d, $J=5$ Hz, glc-2), 5.90(1 H, d, $J=3$ Hz, glc-4), 6.54(1 H, d, $J=5$ Hz, glc-1), 6.80, 7.03(each 1 H, s, HHDP-H), 7.19, 7.20, 7.28(each 2H, s, galloyl-H).

Compound 9 (geraniin)—황색분말(H_2O), mp 218~221°(dec.), $[\alpha]_D^{25} -147.8^\circ$ ($c=0.9$, MeOH); 1H -NMR(acetone- d_6) δ : 4.28~4.54(1 H, m, glc-5), 4.68~5.00(2 H in total, m, glc-3, 6), 5.17(1 H, s, dehydrohexahydroxydiphenoyl(DHHDP)-1), 5.40~5.60(3 H in total, glc-2, 4, 6), 6.53(1 H, s, DHHDP-3), 6.59(1 H, s, glc-1), 6.67, 7.11(each 1 H, s, HHDP-H), 7.19(2 H, s, galloyl-H), 7.28(1H, s, DHHDP-3).

Compound 4 및 compound 5의 산가수분해—시료 30 mg을 5% H_2SO_4 에 용해하고, 9시간 환류냉각하면서 90°에서 가열하였다. 반응액은 냉각후 $BaCO_3$ 로 중화하여 석출하는 염을 여과하였다. 여액은 Sephadex LH-20 column chroma-

tography로 분리 정제하여 표준과 함께 TLC를 실시하여 D-glucose 및 gallic acid(1)를 확인하였다.

Compound 6의 부분가수분해—시료 30 mg을 H_2O -MeOH(1:1) 2 ml에 녹여 4시간 가열 환류한 후, 반응액을 냉각후 농축시켜 Sephadex LH-20 column chromatography(H_2O -MeOH)를 실시, gallic acid(4 mg), 3,6-(*R*)-HHDP-D-glucose(6a) (2 mg)⁸⁾를 얻었다. 6a의 1H -NMR spectrum (acetone- $d_6 + D_2O$) δ : 6.76, 6.77, 6.78, 6.79(each s, HHDP-H).

Compound 6의 methylation 및 alkali 가수분해—Compound 6을 dry acetone 중에서 Me_2SO_4 및 K_2CO_3 와 함께 80°에서 3시간 환류냉각시켜 methylation시킨 후, 생성물은 silica gel column chromatography[benzene-acetone(9:1, v/v)]로 정제하여 methylether(60 mg)을 얻었다. 여기서 얻어진 methylether 30 mg을 MeOH(1 ml)에 용해하고 10% NaOH(2 ml)을 가해 90°에서 1시간 가열하였다. 반응액은 농축후 산성이 될 때까지 1 N-HCl을 가하여 ether로 3회 반복추출하였다. 추출한 ether층은 H_2O 로 반복 세척한 후 Na_2SO_4 로 탈수시켜 감압농축한 뒤, MeOH에 녹여 ether성 CH_2N_2 로 0°에서 1시간 처리한 후 농축하여 silica gel column chromatography[benzene-acetone(20:3, v/v)]를 실시하여 methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate(6b) (5mg)⁹⁾ 및 dimethyl (*R*)-hexamethoxydiphenoate(6c) (6mg)¹⁰⁾ $[\alpha]_D^{25} +23.7^\circ$ ($c=0.6$, acetone)를 얻었다.

Compound 7 및 8의 methylation 및 alkali 가수분해—Compound 7 및 8을 compound 6과 같은 방법으로 methylation시킨 후 alkali 가수분해하여, 반응생성물 6b 및 6c를 얻었다.

Compound 7 및 8의 tannase 가수분해—Compound 7 및 8을 5% MeOH 용액에 용해시킨 후 tannase를 넣고 40°C에서 2시간 반응시켰다. 반응 생성물을 농축시킨 후 Sephadex LH-20 column에 걸어 H_2O -MeOH(0~30%)로 용출시켜 gallic acid(1) 및 3,6-(*R*)-HHDP-D-glucose(6a)를 얻어 표준과 함께 TLC를 실시하여 동정하였다.

Compound 9의 phenazine 유도체 합성—Compound 9(300 mg)을 10% AcOH-EtOH중에서 *o*-phenylenediamine(56 mg)과 실온에서 저어주면서 3시간 반응시킨 후 EtOH을 제거하고 황색분말의 phenazine 유도체 (9a)를 얻었다.

9a의 methylation 및 methanolysis—9a(100 mg)를 MeOH(2 mg)에 용해하고, ether성 CH₂N₂로 methylation(0°, 12시간)시킨 후 반응액을 증발 건조시켰다. 증발 건조된 반응물을 1% NaOMe-MeOH(5 mg)에 용해하고 9시간 실온에서 방치한 후 반응액을 여과하였다. 여액은 Amberlite IRA-120B로 중화하고 감압농축하여 건조시킨 후 silica gel column chromatography [benzene-acetone(20:1~25:2, v/v)]로 분리 정제하여 6b, 6c 및 dimethyl (R)-phenazine methylether(9b)¹⁰(황색무정형분말, $[\alpha]_D^{24} + 34.5^\circ$ ($c=1.0$, acetone)를 얻었다.

9a의 부분 가수분해—9a(50 mg)을 H₂O-MeOH(1:1)(4 ml)에 용해하고 4시간 가열환류시킨 후 냉각하여 생성되는 적색침전을 취한 뒤 MeOH로 세척한 후 건조시켜 IR spectrum을 측정하여 표품의 data와 비교하여 phenazine bislactone(9c)¹⁰으로 동정하였다. 여액은 감압하에서 농축하여 Sephadex LH-20 column으로 정제하여 corilagin(6)을 얻었다.

결과 및 고찰

Compound 1 및 2는 제 물리항수 및 IR spectrum data를 표품과 비교하여 각각 gallic acid(1) 및 ellagic acid(2)로 동정하였다. Compound 3은 담황색무정형 분말로 FeCl₃ test에서 청색을 나타내었다. ¹H-NMR spectrum은 aromatic field에 있어서 7.10ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet을 나타내고, aliphatic field에 있어서는 2.42, 2.88ppm에 methylene proton, 4.07, 4.56ppm에 수산기가 결합되어 있는 methine proton 및 6.94ppm에 olefinic proton signal이 관찰된다. 또 ¹³C-NMR spectrum에 있어서는 galloyl기에 유래하는 signal외에 1개의 carboxyl기(δ168.36), 2개의 sp² 탄소(δ129.28, 138.89), 1개의 methylene(δ28.12) 및 각각 산소가 결합

한 3개의 methine proton(δ66.68, 68.83, 71.10)에 유래하는 signal이 관찰된다. 따라서 이 화합물은 shikimic acid에 1개의 galloyl기가 결합한 화합물로 추정된다. Galloyl기의 결합위치는 ¹H-NMR spectrum에 있어서 저자장 shift한 5.38ppm의 multiplet signal이 coupling pattern 으로부터 shikimic acid의 3위에 귀속됨에 따라 3-O-galloyl-shikimic acid¹¹로 결론지어, 표품과 co-TLC를 실시하여 동정하였다.

Compound 4 및 5는 FeCl₃ 시액에 의해 청색을 나타내었고, 5% H₂SO₄로 가수분해하여 gallic acid(1) 및 D-glucose를 얻었다. 따라서 이들 화합물은 galloyl glucose로 추정되며 negative FAB-MS에 있어서 각각 *m/z* 787(4), 및 939(5)에 (M-H)⁻ ion peak를 나타내는 것으로 보아 각각 tetragalloyl glucose 및 pentagalloyl glucose로 추정된다. Compound 4의 ¹H-NMR spectrum은 7.07, 7.10, 7.15, 7.21ppm에 각각 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet이 관찰된다. 또 4.08, 5.49, 5.70, 6.01 ppm에 관찰되는 glucose의 methine proton signal 중 고자장측의 4.08 ppm의 signal이 coupling pattern으로 보아 glucose의 2위에 귀속됨으로, glucose의 1, 3, 4, 6위에 각각 gallic acid가 ester 결합하고 있음을 알 수 있으며 anomeric center의 배위는 6.01 ppm의 anomeric proton signal의 coupling constant가 8 Hz로 큰것으로 보아 β위로 결론, compound 4는 1, 3, 4, 6-tetra-O-galloyl-galloyl-β-D-glucose¹²로 결정하여 표품과 각종 spectrum data를 비교하여 동정하였다.

Compound 5의 ¹H-NMR spectrum은 7.00, 7.03, 7.08, 7.10 및 7.16 ppm에 5개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet을 나타낸다. 또 aliphatic field에 있어서는 저자장 shift하여 관찰되는 6H분의 methine 및 methylene proton signal이 관찰되어 glucose에 있어서 1, 2, 3, 4, 6위의 hydroxyl기가 gallic acid에 의해 ester화되어 있음을 알 수 있다. 또 anomeric center에 있어서의 배위는 6.32ppm의 anomeric proton signal의 coupling constant가 8Hz로 큰것으로 보아 β위로 결론지어 compound 5는 1, 2, 3, 4, 6-penta-O-galloyl-β-D-glucose¹³로 결정하여 표품과 co-

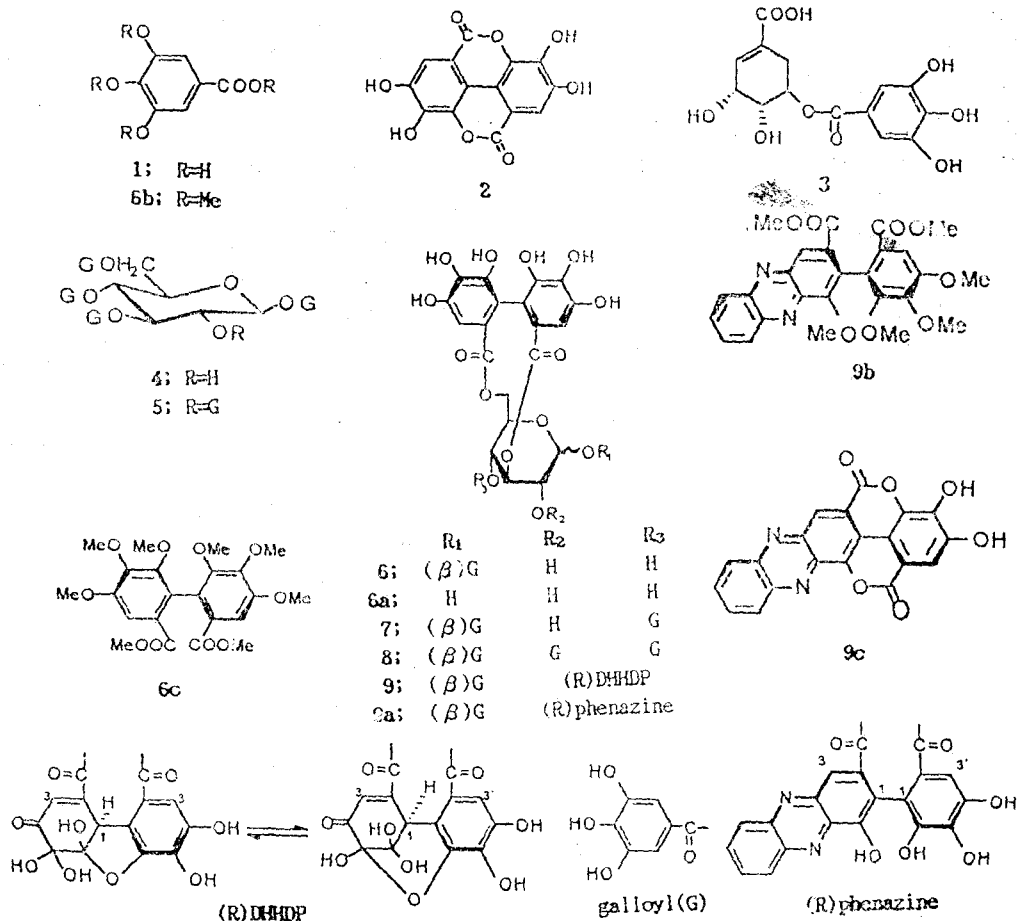
TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 6은 백색분말로 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 aromatic field에 있어서 7.13ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet, 6.84, 6.71ppm에 1개의 hexahydroxydiphenoyl(HHDP)기에 유래하는 각각 1H분의 singlet이 관찰되고 aliphatic field에 있어서 6.38 ppm에 저자장 shift하여 관찰되는 anomeric proton signal을 포함하여 모두 7H분의 methine 및 methylene proton signal이 관찰되어 분자내에 1개의 hexose, 1개의 galloyl기 및 1개의 HHDP기의 존재가 추정된다. 이와같은 사실은 compound 6을 Me_2SO_4 및 K_2CO_3 로 methylation 한 후 alkali가수 분해하여 methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate(6b) 및 dimethyl (R)-hexamethoxydiphenolate(6c)가 얻어짐으로써 확인되었다. 각 acyl기의 결합위치 및 hexose의 종류에 대하여는 compound 6을 부분 가수분해 한 결과 gallic acid(1)와 함께 3,6-(R)-HHDP-D-glucose(6a)가 얻어짐에 따라 glucose의 1위에 galloyl기, 3,6위에 (R)-HHDP기가 결합된 것으로 결론지어, compound 6은 1-O-galloyl-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(corilagin)¹⁴로 결정, 표준과 co-TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 8은 백색분말로 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 aromatic field에 있어서 7.19, 7.20, 7.28ppm에 3개의 galloyl기에 유래하는 각각 2H분의 singlet 및 6.80, 7.03ppm에 1개의 HHDP기에 유래하는 각각 1H분의 singlet이 관찰되고, aliphatic field에서 hexose의 methine 및 methylene proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. 이는 compound 8에 있어서 hexose의 모든 hydroxyl group이 3개의 galloyl기 및 1개의 HHDP기에 의해 ester화 되어있음을 의미한다. 각 acyl group의 결합위치를 확인하기 위하여 compound 8을 tannase로 가수분해하여 gallic acid(1) 및 3,6-(R)-HHDP-D-glucose(6a)를 얻었다. 따라서, compound 8은 1,2,4-tri-O-galloyl-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(punicafolin)¹⁵로 결론, 표준과 co-TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 7은 백색분말로 tannase가수분해에 의해 3,6-(R)-HHDP-D-glucose(6a)를 생성한다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 전술한 punicafolin과 매우 유사하나 galloyl기에 유래하는 signal(δ 7.18, 7.21)이 2개로 punicafolin보다 1개 적다. 또 punicafolin에서 5.66 ppm에 보였던 glucose 2위의 proton에 유래하는 signal이 compound 7에서는 저자장 shift하여 관찰되지 않고 있다. 따라서 compound 7은 punicafolin의 2위의 galloyl기가 가수분해된 구조를 하고 있다고 추정되어 1,4-di-O-galloyl-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(tercain)¹⁶로 결론지어, 표준과 co-TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 9는 담황색분말로 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 매우 복잡하나 aliphatic field에 있어서 1개의 hexose에 유래하는 proton signal 외에 δ 5.17(s)에 benzyl methine proton 및 δ 6.53(s)에 olefinic proton의 signal을 나타내어 분자내에 6원환 및 5원환 hemiacetal 평형의 dehydrohexahydroxydiphenoyl(DHHDP)¹⁷기가 존재하는 것을 시사하고 있으며, 7.19 ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet 및 6.67, 7.11 ppm에 1개의 HHDP기에 유래하는 signal을 나타내고 있다. 각 acyl기를 확인하기 위하여 compound 9를 EtOH 중에서 o-phenylenediamine과 반응시켜 황색분말의 phenazine유도체(9a)를 합성하였다.¹⁰ 여기서 얻어진 phenazine 유도체를 CH_2N_2 로 methylation시킨후 NaOMe로 methanolysis하여 methyl trimethoxybenzoate(6b), 및 dimethyl (R)-hexamethoxydiphenolate(6c) dimethyl (R)-phenazine methylether(9b)를 얻어, compound 9는 1개의 hexose에 galloyl기, (R)-HHDP기, (R)-DHHDP기가, 1개씩 ester 결합하고 있음을 알 수 있었다. 각 acyl기의 결합위치에 관하여는 phenazine유도체(9a)를 부분 가수분해하여 phenazine bislactone(9c)¹⁰과 함께 corilagin(6)을 얻음으로써 glucose의 1위에 galloyl기, 3,6위에 (R)-HHDP기, 2,4위에 (R)-DHHDP기가 결합한 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(geranin)¹⁰로 결정하여 표준과 co-TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.



결론

참고 문헌

*E. ebracteolata*의 함수 acetone 추출물로부터 9종의 가수분해형 tannin 및 관련화합물을 단리하였다. *E. ebracteolata*의 tannin은 모두 가수분해형 tannin으로 주 tannin(0.05%)은 geraniin이었다. 특히, 다른 *Euphorbia* 속에 있어서의 tannin 조성과는¹⁷⁻¹⁹⁾ 달리 구성당은 ¹C₄-conformation을 갖는 glucose 뿐이었으며, glucose의 1,6 위에 가교된 acyl기를 갖는 tannin(helioscopinin A, B)²⁰⁾은 단리되지 않았다.

감사의 말씀—본 연구의 일부는 1991년 교육부 학술연구조성비(대학부설연구소 연구비) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

〈1992년 9월 30일 접수: 10월 13일 수리〉

1. 上海科學技術出版社 小學館編, 中藥大辭典(4), 小學館, 東京, p.2764 (1985).
2. Itogawa, H., Kushida, J. and Fujita, M.: *Chem. Pharm. Bull.* 18, 1276 (1970).
3. Zhang, H.Q., Ding, Y.M., Chen, G.Y., Dong, Y.F. and Zhu, Y.L.: *Acta Botanica Sinica* 29, 429 (1987).
4. Yoshida, T., Okuda, T., Koga, Y. and Toh, N.: *Chem. Pharm. Bull.* 30, 2655 (1982).
5. Inokuchi, J., Okabe, H., Yamauchi, T., Nagamatsu, A., Nonaka, G., Nishioka, I.: *Life Science* 38, 1375 (1986).
6. Konowalchuk, J. and Spreirs, J.I.: *J. Food Sci.* 41, 1013 (1976).
7. 長澤哲郎, 澁谷眞也, 大浦彦吉: *藥誌* 98, 1642

- (1978); *Idem, ibid*, 99, 91 (1979).
8. Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Phytochemistry* 24, 2075 (1985).
 9. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yoshida, I. and Kobayashi, K.: *Chem. Pharm. Bull.* 27, 1383 (1979).
 10. Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 9 (1982).
 11. Nonaka, G., Ageta, M. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* 33, 96 (1985).
 12. Schmidt, O.T., Schulz, J. and Fisser, H.: *Liebig's Ann. Chem.* 729, 521 (1967).
 13. Nishizawa, M., Yamagishi, I., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 2963 (1982).
 14. Seikel, M. and Hills, W.E.: *Phytochemistry* 9, 1115 (1970).
 15. Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Phytochemistry* 24, 2057 (1985).
 16. Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* 34, 1039 (1986).
 17. 李承浩: 7種의 Euphorbia屬 植物의 탄닌 및 關聯化合物에 關한 研究 日本九州大學, pp.95-101 (1991).
 18. 吉田隆志, 難波治, 横山晃一, 奥田拓男, 陳王令: 第三回天然有機化合物討論會 講演要旨集(名古屋), p.79 (1989).
 19. 中谷洋子, 菅谷武至, 縣功, 西部三省, 波多野力, 吉田隆志, 奥田拓男: 日本生藥學會第38年會講演要旨集(千葉), p.29 (1990).
 20. Lee, S.H., Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* 38, 1528 (1990).