

여우주머니 잎의 Phenol성 성분(I)

황완균 · 오인세 · 함인혜 · 한덕룡
중앙대학교 약학대학

The Phenolic Constituents of *Phyllanthus ussuriensis* Leaves(I)

Wan Kyunn Whang, In Se Oh, In-Hye Ham and Dug Ryong Hahn
College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

Abstract—For the investigation of medicinal resource in *Phyllanthus ussuriensis*, the studies were conducted to evaluate the pharmaco-constituents in *Phyllanthus ussuriensis*, which is used as folk medicine in China. From the hot water extract of leaves, three phenolic compounds were isolated and identified as phloroglucinol, gallic acid and rutin by physico-chemical properties and spectroscopic evidences (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and Mass, etc.)

Keywords—*Phyllanthus ussuriensis* · Phyllanthaceae · phloroglucinol · gallic acid · rutin

서 론

여우주머니 *Phyllanthus ussuriensis*는 일년생 초본으로 키는 40~50 cm이고 뿌리는 직립이고 엽은 단엽호생이며 배열은 이열이다. 7~8월에 개화하며 종자는 삼각상 난형이고 색은 담갈색이다. 분포는 한국, 중국 등이며 산의 경사, 길의 가장자리 또는 밭의 근처에 자생한다.¹⁾ 여우주머니는 여우주머니과(Phyllanthaceae)에 속하며 한국에는 여우주머니외에 여우구슬 *Phyllanthus urinaria*, 광대싸리 *Securinega suffruticosa* 등 3종이 분포한다.²⁾

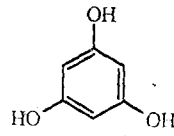
한편 중국에서는 *Phyllanthus* 속을 여우주머니과가 아닌 대극과(Euphorbiaceae)에 포함시켰으며 *P. urinaria*, *P. simplex*, *P. emblica* 등이 분포하는 것³⁾으로 알려져 있다.

*Phyllanthus*속 식물의 성분분포를 보면 과실에는 vitamin C(1~1.8%) 외에 tannin을 함유하고 있으며, 건과에는 점액산이 4~9%가 함유

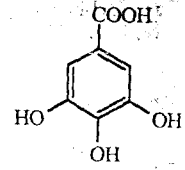
되어 있고 과피에는 phenol성 유도체가 다량 함유되어 있으며, 종자에는 불휘발성유가 약 26% 함유되어 있다. 약효는 장염, 이질, 전염성간염, 신염에 의한 수종과 요로감염 등³⁾이다.

한편 *Phyllanthus*속 식물에 대한 성분연구를 보면 Row 등⁴⁾이 *P. nirurii*에서 1966년 phyllanthin, hypophyllanthin 등을 분리하였고, Nara 등⁵⁾이 1977년 *P. nirurii*에서 quercetin, quercitrin, isoquercitrin, astragalin, rutin 등을 분리 보고하였으며, Chauhan 등^{6,7)}이 1977년 kaempferol-4'-O-rhamnopyranoside, eriodictyol-7-O-rhamnopyranoside, lup-20(29)-en-3 β -ol 등을 분리 보고하였다. 또 *P. acuminatus*에서 Pettit 등^{8,9)}이 1982년 phyllanthoside, phyllanthostatin 1, 2, 3 등을 분리보고 하였고, *P. sellowianus*에서 Ferraro 등¹⁰⁾이 1985년 monoacetyl derivatives를 분리 보고한 바 있고, 특히 1984년에는 Gupta 등¹¹⁾이 *P. nirurii*에서 새로운 flavone glycoside인 fisetin-4'-O-glucoside를 분리 보고 하였다. 한편 우리나라에 자생하는 *Phyllanthus*속 식물

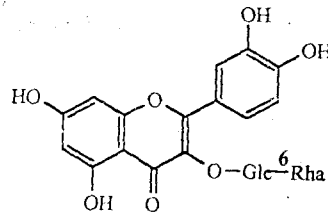
에 대해서는 전혀 연구된 바가 없으므로 저자들은 *P. nirurii*와 동속식물의 하나인 *P. ussuriensis*에 활성성분이 함유되어 있을 것으로 예측하고, 활성을 갖는 천연물자원을 개발할 목적으로 천연물약품 화학적방법으로 실험을 시도하여 *P. ussuriensis*로부터 phenolic compound 3종을 분리하여 compound 1은 1,3,5-trihydroxybenzene(phloroglucinol)로, compound 2는 3,4,5-trihydroxy benzoic acid(gallic acid)로 그리고 compound 3는 quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside(rutin)으로 동정하였다. 이들 화합물은 *P. ussuriensis*에서 처음 분리된 것이다.



Compound 1



Compound 2



Compound 3

실험 방법

실험재료 및 사용기기—여우주머니는 1990년 9월 중앙대학교 야산에서 전초를 채집하여 그 중 잎을 음건하여 사용하였고, 사용기기로는 IR은 Nicolet 5-MX, NMR은 Bruker AM-200 및 JEOL JNN GX-400을 사용하였고 Mass는 JEOL JMX SX-102 및 VG12-250 mass spectrometer를 사용하였다.

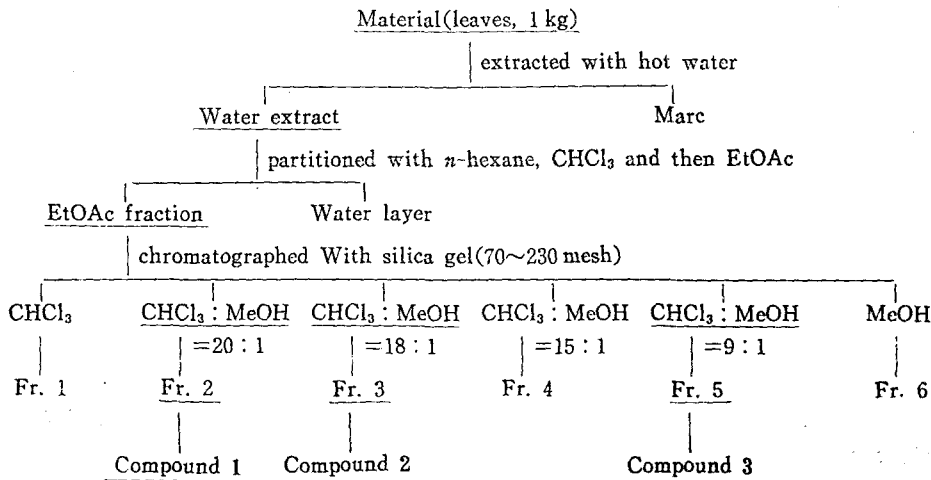
추출 및 분리—식물재료 1 kg을 H₂O 5 l로 2회 열수추출하고 그 여액을 1/10로 농축한 후 n-hexane으로 처리한 다음 그 모액을 다시 chloroform으로 처리하고 그 수층을 ethyl acetate로 3회 반복 추출하고 농축하여 ethyl acetate 분

획 15 g을 얻었다(Scheme 1).

Compound 1의 단리—Ethyl acetate 분획 10 g을 silica gel column(ϕ 2 cm \times 80 cm)상에서 용출용매 CHCl₃ : MeOH=20 : 1로 용출시켜 얻은 Fr. 2 분획에서 발색시약 3% FeCl₃에 양성인 compound 1을 얻었고 이것을 MeOH로 재결정하여서 순수한 compound 1을 얻었다.

mp 216~218 $^{\circ}$; MS(*m/z*) 126(M⁺), 108; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3450(OH), 1640, 1550(aromatic C=C), 1050(OH)cm⁻¹; ¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 5.85 (3H, s, H-2, 4, 6); ¹³C-NMR: Table I 참조.

Compound 2의 단리—상기 column을 계속해



Scheme 1. Extraction and isolation of compounds 1, 2 and 3

Table I. ^{13}C -NMR spectral data of compounds 1, 2 and 3 (DMSO- d_6 , 50 and 100 MHz)

Carbon No.	1	2	3
1	158.5	120.4	
2	95.6	109.0	156.4
3	158.5	145.3	133.2
4	95.6	137.9	177.3
5	158.5	145.3	161.1
6	95.6	109.0	98.6
7		167.4	164.0
8			93.5
9			156.5
10			103.9
1'			121.1
2'			115.1
3'			144.6
4'			148.6
5'			116.2
6'			121.5
Glc 1			101.1
2			74.0
3			76.3
4			70.5
5			75.8
6			67.1
Rha 1			100.6
2			70.3
3			70.0
4			71.7
5			68.1
6			17.6

서 용출용매 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} = 18 : 1$ 로 용출시켜 Fr. 3 분획에서 발색시약 3% FeCl_3 에 양성인 compound 2을 얻었고 이것을 MeOH로 재결정하여서 순수한 compound 2을 얻었다.

mp 234~235°; FAB-MS(negative, m/z) 169 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 125 $[(\text{M}-\text{H})-\text{COO}]^-$; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3450 (OH), 1700 (COOH), 1640, 1550 (aromatic C=C), 1050 (OH) cm^{-1} ; ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 6.9 (2H, d, $J=1.5\text{Hz}$, H-2, 6); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): Table I 참조.

Compound 3의 단리—용출용매 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$

$=9 : 1$ 을 사용하여 얻은 Fr. 5 분획에서 발색시약 3% FeCl_3 에 양성인 compound 3을 얻었고 이것을 EtOH로 재결정하여서 순수한 compound 3을 얻었다.

mp 211~213°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3450 (OH), 1650 (α , β -unsaturated C=O), 1610, 1550, 1470 (aromatic C=C), 1080 (OH) cm^{-1} ; ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, s, H-2'), 7.54, (1H, dd, $J=2.0$, 7.9Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, H-5'), 6.39 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.19 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 5.34 (1H, d, $J=7.0\text{Hz}$, Glc anomeric H), 4.39 (1H, s, Rha anomeric H), 1.0 (3H, d, $J=6.1\text{Hz}$, Rha CH_3); ^{13}C -NMR: Table I 참조.

결과 및 고찰

Compound 1—Compound 1은 FeCl_3 반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450 (OH), 1640, 1550 (aromatic C=C) 및 1050 (OH) cm^{-1} 의 흡수대를 나타내었고, EI mass spectrum에서 m/z 126에서의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었고, ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz)에서 δ 5.85 ppm에서 3H가 singlet로 나타나는 것으로 보아 1, 3, 5-trihydroxy benzene 임을 추정할 수 있었고, ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 50 MHz)에서도 C-1, 3, 5 위치에 OH가 결합된 C에 기인한 signal이 δ 158.5 ppm에서, C-2, 4, 6 위치에 CH의 signal이 δ 95.6 ppm에서 각각 singlet로 나타나고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 compound 1은 mp 216~218°, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 인 1, 3, 5-trihydroxy benzene인 phlologlucinol로 동정하였다.

Compound 2—Compound 2는 3% FeCl_3 반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450 (OH), 1700 (COOH), 1640, 1550 (aromatic C=C) 및 1050 (OH) cm^{-1} 의 흡수대를 나타내었고, FAB negative mass spectrum에서 m/z 169 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 125 $[(\text{M}-\text{H})-\text{COO}]^-$ 의 ion peak를 관찰할 수 있었다. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400MHz) spectrum을 보면 δ 6.9 ppm에서 2H가 $J=1.5\text{Hz}$ 의 doublet로 나타나는 것으로 보아 이들 proton이 meta 결합을 하는 것으로 추정할 수 있었고, ^{13}C -NMR

(DMSO-d₆, 100 MHz)에서도 C-3, 4, 5 위치에 OH가 결합된 C의 signal들이 δ 145.3(2C), 137.9 ppm에서, C-2, 6에 CH 탄소의 signal이 δ 109.0 (2C) ppm에서 각각 singlet로 관찰할 수 있었고 아울러 COOH의 carbonyl C의 signal도 관찰할 수 있었다.

따라서 compound 2은 mp 234~235°의 gallic acid로 동정하였으며 표품과의 직접비교에 의해 이를 확인하였다.

Compound 3—Compound 3는 3% FeCl₃ 반응 및 Mg+HCl 반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450(OH), 1650(α, β-unsaturated C=O), 1610, 1550, 1470(aromatic C=C) 및 1080(OH)cm⁻¹의 흡수대를 나타내었다. ¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 MHz)에서 δ 7.53 ppm에서 singlet로 1H, 그리고 6.84 ppm에서 J=7.9 Hz의 doublet로 ortho coupling을 하고 있는 1H, 7.54 ppm에서 J=2.0, 7.9 Hz의 double doublet로 coupling하고 있는 1H와, 6.39 및 6.1 ppm에서 각각 J=1.8 Hz로서 meta coupling하는 2H, 5.34 ppm에서 J=7.0 Hz로 glucose의 anomeric proton에 해당하는 signal이 4.39 ppm에서, rhamnose의 anomeric proton에 해당하는 singlet signal, 그리고 1.0 ppm에서 J=6.1 Hz의 doublet로 secondary methyl signal 등이 나타나는 것으로 미루어 보아 flavonoid 중 quercetin을 모핵으로한 glucose 1분자와 rhamnose 1분자가 결합된 화합물로 추정되었다. 한편 당의 종류와 결합위치를 파악하기 위해 ¹³C-NMR(DMSO-d₆, 100 MHz)를 측정할 결과 glucose와 rhamnose임을 알 수 있었으며 glucose 6번의 signal(δ 62.5 ppm)이 67.1 ppm으로 shift하는 것으로 보아 glucose 6번 위치에 rhamnose 1번이 결합한 것으로 추정되었다. 따라서 compound 3은 quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside(rutin)¹²⁾으로 추정하였으며 표품과의 직접비교에 의해 이를 확인할 수 있었다.

결 론

우리나라에 자생하는 식물인 여우주머니 *Phl-*

*anthus ussuriensis*의 천연물약품으로서의 개발 가능성을 실험하기 위해 먼저 천연물약품화학적 실험을 시도하여 잎의 H₂O 추출물의 ethyl acetate 가용부로 부터 3종의 phenolic compound를 분리하여 각종 이화학적 분석, 기기분석(IR, Mass, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, etc.) 및 표품과의 비교분석을 통하여 compound 1은 phloroglucinol(1, 3, 5-benzene triol)로, compound 2는 gallic acid(3, 4, 5-trihydroxy benzoic acid)로, 그리고 compound 3는 rutin(quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside)임을 확인하였으며 이들 성분들은 여우주머니 *Phyllanthus ussuriensis*에서 처음으로 분리 동정하였다.

〈1994년 3월 23일 접수: 4월 11일 수리〉

문 헌

1. 李春寧: 韓國植物名鑑, 汎學社, p. 111 (1965).
2. 文教部: 韓國植物圖鑑, p. 696(上) (1973).
3. 新文豐出版公社: 新編中藥大辭典, pp. 22, 263, 1108, 3707, 4967(中華民國 73年).
4. Row, L.R., Srinivasulu, C., Smith, M. and Suba Rao, G.S.R.: *Tetrahedron* 32, 2899 (1966).
5. Nara, T., Gleye, J., Lavergnede, C.E. and Stanilas, E.: *Plant Med. Phytoter.* 11, 82 (1977).
6. Chauhan, J.S., Sultan, M. and Srivastava, S.K.: *Planta Med.* 32, 217 (1977).
7. Chauhan, J.S., Sultan, M. and Srivastava, S.K.: *J. Indian Chem. Soc.* 56, 326 (1979).
8. Pettit, G.R., Cragg, G.M., Gust, D., Brown, P. and Schmidt, J.M.: *Can. J. Chem.* 60, 939 (1982).
9. Pettit, G.R., Cragg, G.M., Gust, D., Brown, P. and Schmidt, J.M.: *Can. J. Chem.* 60, 544 (1982).
10. Ferraro, G.: *Planta Med.* 467 (1985).
11. Gupta, D.R. and Ahmed, B.: *Shoyakugaku Zasshi* 38, 213 (1984).
12. Otsuka, H., Yamasaki, K. and Yamauchi, T.: *Phytochemistry* 28, 197 (1989).