

海棠花 뿌리의 성분 연구

金 貞 姬 · 朴 榮 順

圓光大學校 藥學大學

A Study on the Chemical Constituents of *Rosa rugosa* Roots

Jeung Hee Kim and Yeong Soon Park

College of Pharmacy, Won Kwang University, Iri 510, Korea

Abstract—From the Roots of *Rosa rugosa* Thunb., which were used for diabetes as folkloric remedy, quercetin was isolated and identified by chemical spectral analysis and direct comparison with authentic sample.

Keywords—*Rosa rugosa* · Rosaceae · quercetin

海棠花(*Rosa rugosa* Thunb.)¹⁾는 Rosaceae에屬하는 落葉灌木이며 우리나라에서는 黃海道, 江原道, 忠南北, 全北 等地的 海邊, 沙地 및 산 麓에 自生한다. 이 植物의 藥學的인 응용^{2,3)}을 살펴보면 그 꽃은 설사, 月經不順 등에 利用하였으며 果實은 疲勞回復에 이용하며 그 根은 糖尿病의 治療제로써 民間에서 널리 쓰이고 있다.

Retezeanu 등⁴⁾은 이 植物의 果實과 葉에서 quercetin을, Noguchi⁵⁾는 葉에서 isoquercetin을 Kaneta 등⁶⁾은 葉과 莖에서 rutin을 分離 報告하였고, 鄭⁷⁾은 根의 ether 可溶部에서 campesterol, β -sitosterol을 分離 同定한 바 있다. 한편 이 植物의 藥用에 대한 生理活性의 研究는 李⁸⁾에 의해 根皮에서 粗 saponin fraction을 抽出하여 家兔의 實驗的 高血糖 및 高脂血症에 대해 有效性을 研究한 報告가 있다.

본 연구는 이와같이 抗糖尿劑로서 民間에서 쓰이고 있는 海棠花뿌리의 生理活性物質의 組成을 檢索코져 하였다.

海棠花根을 MeOH로 抽出하여 脫脂한 材料를 水飽和 EtOAc로 처리하여 EtOAc 可溶部를 얻었다. 이 EtOAc可溶部에서 鮮黃色針狀結晶의 單一物質을 分離하였으며 이 物質은 mp 314°C의 quercetin임을 同定하였기에 報告하는 바이다.

實 驗 部

1. 材料 및 機器

全北 高敞郡 海里面 東湖里海邊에서 1983년 여름에 뿌리를 채집, 그늘에 말린 것을 細切하여 사용하였다.

UV : Beckman Du-7 Spectrophotometer,

IR : Perkin Elmer 735 Infrared Spectrophotometer,

NMR : Varian FT 80A NMR Spectrophotometer (80MHz),

MS : JEOL DMX 300 Mass Spectrophotometer,

元素分析 : Perkin Elmer Model 240 Elemental Analyzer,

MP : Perkin Elmer DSC Thermal Analyzer를 사용하였고 mp는 補正하지 않았다.

2. 抽出 및 單離

細切한 材料를 MeOH로 水溶上에서 加熱抽出한 후 減壓濃縮하여 MeOH액기스를 얻었다. 이 MeOH액기스를 ether로 脫脂한 후 물에 현탁시키고 水飽和 EtOAc로 數回 진탕해서 抽出하고 이 可溶部를 減壓濃縮해서 黃褐色의 殘渣를 얻었다. 이 EtOAc可溶部를 silica gel column에서

CHCl₃ : MeOH(70:30), CHCl₃ : MeOH(65:35), CHCl₃ : MeOH : H₂O(65 : 35 : 10 by vol. lower phase)를 順次的으로 사용, 溶出된 各 分劃에 대한 TLC에서 同一한 斑點을 나타내는 分획을 合하여 fraction A, B, C, D, E, F, G, H의 8개의 分획으로 分離하였다. 分획 D는 TLC(Solvent; EtOAc: MeCOEt : HAc : H₂O 50: 20:2:10 up-phase, color reagent; 2% alcoholic FeCl₃)에서 Rf 0.75의 단일 斑點을 나타내었다. 이 分획을 농축한 후 MeOH에서 結晶化하여 黃色針狀結晶의 物質 1을 얻었다.

3. 物質 1

物質 1은 鮮黃色的 針狀結晶이며 Mg+HCl 반응에 紅色, alcoholic FeCl₃ 첨가로 汚綠色을 띄었다.

mp. 314°C, Anal. Calcd. for C₁₅H₁₀O₇:C, 59.60 H, 3.31 Found:C, 59.52 H, 3.12. ms(*m/z*) 302(M⁺), ir ν_{\max} (KBr)cm⁻¹ 3,300~3,400(OH), 1,670(conjugated C=O), 1,620, 1,510, 1,430(aromatic ring C=C), uv λ_{\max} (MeOH) 255.5, 266sh, 369nm, λ_{\max} (MeOH+NaOAc) 274, 283nm, λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) 258, 388nm, λ_{\max} (MeOH+AlCl₃) 273, 459nm, λ_{\max} (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) 258, 388nm, λ_{\max} (MeOH+AlCl₃+HCl) 267, 430nm, nmr (80 MHz, DMSO-d₆) δ : 6.18 (1H, d, *J*=2.5Hz H-6), 6.40 (1H, d, *J*=2.5Hz, H-8), 6.90 (1H, d, *J*=10Hz, H-2'), 7.50(1H, d, d, *J*=2.5Hz 및 7.5Hz, H-5'), 7.70(1H, d, *J*=2.5 Hz, H-6'), 12.47(1H, 5-OH)

4. 物質 1의 acetylation

物質 1 30mg을 pyridine 2ml, 무수초산 2ml로 상법에 따라 반응시키고 이를 70% methanol에서 再結晶하여 mp 194~5°C의 無色針狀結晶을 얻었다. Anal. calcd. for C₂₅H₂₀O₁₂:C, 58.6 H, 3.90, Found:C, 57.8 H, 3.89, ms(*m/z*) 512(M⁺), 470 (M⁺-COCH₂), 428(M⁺-2×-COCH₂), 386 (M⁺-3×COCH₂), 344(M⁺-4×COCH₂), 302(M⁺-5×COCH₂), ir ν_{\max} (KBr) cm⁻¹ 1,770, 1,200, (-COCH₂), uv λ_{\max} (MeOH), 251, 299nm, nmr (80MHz, DMSO-d₆) δ : 2.3(15H, 5×OAc), 6.9 (1H, d, *J*=2.5Hz, H-6), 7.3(1H, d, *J*=

2.5Hz, H-8). 7.5 (1H, d, *J*=10Hz, H-2'), 7.7(1H, d, d, *J*=2.5Hz 및 7.5Hz, H-5') 7.75 (1H, d, *J*=2.5Hz, H-6').

5. 物質 1의 methylation

物質 1 50mg을 MeOH에 溶解하고 ethereal CH₂N₂를 加해 methylation한 후 MeOH로 再結晶하여 mp 146~8°C의 無色針狀結晶을 얻었다. Anal. Calcd. for C₂₀H₂₀O₇:C, 64.3 H, 5.37, Found:C, 63.3 H, 4.99, uv λ_{\max} (MeOH) 253, 268, 349.5nm, ir ν_{\max} (KBr) 3,850(-O-CH₃의 CH), 1,450, 1,340(-O-CH₃의 CH) cm⁻¹.

結果 및 考察

物質 1의 元素分析치와 MS(*m/z*) 302(M⁺)에서 C₁₅H₁₀O₇의 分子式을 가지는 것으로 밝혀졌고, Mg-HCl, FeCl₃ 시험등을 通하여 非配糖體性 flavonoid의 일종으로 판단되었다. 한편 IR spectrum 3,300cm⁻¹ 부근의 광범위한 吸收로 OH基의 存在를 예측할 수 있으며 1,670cm⁻¹에서 γ -pyrone의 C=O에 의한 吸收를 나타내고 있다. 한편 物質 1의 acetate는 3,300cm⁻¹의 吸收帶가 消失되고 1,770cm⁻¹과 1,200cm⁻¹에서 acetyl基의 도입으로 새로운 peak가 나타났다. 또한 物質 1의 methylether의 IR에서도 3,300cm⁻¹의 吸收가 消失됨을 볼 수 있었다. 이와 같이 物質 1의 IR패턴은 flavonoid임을 시사하였고, UV λ_{\max} (MeOH)에서 band I의 吸收가 370nm 근처, band II의 吸收가 255nm 근처에서 나타났으며 266nm에서 band II의 shoulder peak가 있는 것과 band I의 peak가 band II의 peak보다 다소 強하므로 A ring 및 B ring에 산소치환基^{9,10}를 갖는 flavonol유도체임을 推定할 수가 있다. NaOAc 처리에 의한 band II에 bathochromic effect¹¹는 A ring의 7位 탄소에 OH基가 존재함을 시사하고 있다. NaOAc 및 H₃BO₃ 처리에 의한 shift는 λ_{\max} (MeOH)에서의 吸收에 비해 band I에 bathochromic effect가 있는 것과 AlCl₃ 처리에 의한 band I의 peak가 AlCl₃ 및 HCl 처리에 의한 band I peak보다 30nm 정도의 bathochromic effect^{12,13}가 나타나는 점 등은 B ring의 O-dihydroxyl基 存在를 시사하고 있

다. 또 물질 1의 methylether에 대한 UV의 관찰에서, 물질 1의 band I에 비해 hypsochromic effect가 있을 뿐만 아니라 band II에서도 동일한 hypsochromic effect¹⁴⁾가 나타나므로 3, 5, 4'의 위치에 OH기가 각각 있음을 시사하고 있다. 또한 물질 1의 유도체인 acetate의 UV spectrum¹⁵⁾의 비교에서도 flavone과 일치하고 있다. 이렇게 볼 때 물질 1은 3, 5, 7위에 OH기를 가지며 B ring에 O-dihydroxyl기를 가지는 flavonol 유도체로 추정될 수 있다. 이러한 추정은 PMR결과와 MS 결과가 뒷받침하는 바, 6.18(d, $J=2.5\text{Hz}$)는 A ring의 수소가 meta位¹⁶⁾에 있음을暗示하고, 6.90(d, $J=10\text{Hz}$), 7.50(d, d, $J=2.5\text{Hz}$ and 7.5Hz) 및 7.70(d, $J=2.5\text{Hz}$)는 B ring의 proton들이 ortho치환, meta와 ortho치환, meta 치환임을 시사하므로結局 6, 8위의 수소와 2', 5', 6'위의 수소에 관한 정보를 주는 것이다. 한편 12.47 ppm의 peak는 5위의 OH기의 proton에 관한 정보이므로 5위의 OH기의 존재를 알려주는 것이다. 또한 acetate의 NMR은 2.3ppm에 새로 나타난 peak는 5개의 acetyl기의 존재를 시사하고 있으며 MS fragment에서의 m/z 302, 344, 386, 428, 470, 512(M^+)는 역시 5개의 -OH가 acetyl化되었음을 나타내고 있다. 따라서 물질 1은 5개의 OH기¹⁷⁾가 있음이 확실하고 이것은 UV의 관찰과도 일치한다. MS spectrum에서 분자이온 fragment는 302(M^+)였으며 301에서 3位나 5위에 -OH가 있는 flavonol 특유의 aromatic proton의脫離에 의한 fragment가 있음을 알 수 있다. fragment 153과 149는 분자 ion fragment^{18, 19)}가 Retro Diels Alder 반응과 H transfer 반응에 의해 생성된 fragmentation^{20, 21)}으로推定되며 m/z 273은 4위에 있는 C=O기의脫離반응에 의해서 생성된 fragment임이明白하다. m/z 137은 분자이온 fragment가 α 분열에 의해서 생긴 fragment²²⁾이며 m/z 109는 m/z 137에서 C=O기가脫離해서 생긴 fragment²³⁾임을 예측할 수 있다. 이상과 같은 spectrum의檢討와 이상과 같은 spectrum의 검토와 分析結果등을 綜合해 볼 때 물질 1은 3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxy flavone 즉 quercetin임을 예측하였고 또한 標品 quercetin(Merck Co.)과의 混融시험 결과, 용점강하가 없었고, spectral

analysis를 통한 모든 data가 一致하였으므로 물질 1은 quercetin임을 確認하게 되었다. 物性에 의한 조사 등을 綜合해 볼 때 물질 1은 3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxy flavone 즉 quercetin임을 예측되므로 標品 quercetin(E. Merck Co.)과의 混融시험 결과 용점강하가 없었고 spectral analysis를 통한 직접 比較에서 모든 data가 quercetin과 完全 一致하였다.

結 論

海棠花 뿌리의 ethylacetate 可溶部에서 silica gel column chromatography에 의해 mp 314°의 $C_{15}H_{10}O_7$ 의 鮮黃色物質을 얻었다.

이 物質에 대한 元素分析, UV, IR, MS, NMR 등 spectral analysis결과와 acetate, methylate에 대한 spectral analysis의 所見 및 標品 quercetin과 직접 비교에 의한 知見을 綜合한 결과, 物質 1은 3, 3', 4', 5', 7-pentahydroxy flavone(quercetin)임을 밝혔다.

(1985년 11월 2일 접수 : 12월 7일 수리)

文 獻

1. 鄭太鉉 : 韓國植物圖鑑, 教育社, 서울(1955).
2. 金在佶 : 原色天然藥物大事典, 南山堂, 서울(1984).
3. 大村重光 : 中國·日本藥用植物·生藥, 廣川書店, 東京(1978).
4. Retezeanu, M., Tarpo, E. and Drocan, R.: *Farumacia* 20, 167 (1972).
5. Noguchi, M.: *Sigen-Ken-Ho* 45, 55 (1957).
6. Kaneta, M., Hikichi, H., Endo, S. and Sugiyama, N.: *Agric. Biol. Chem.* 43, 657 (1975).
7. 鄭太和 : 海棠花뿌리의 成分에 關한 研究, 中央大學校 大學院 碩士學位 請求論文 (1980).
8. 李明烈 : 朝鮮大學校 大學院 博士學位 請求論文 (1982).
9. Furuya, M. and Galsten A.W.: *Phytochem.* 4, 285 (1964).
10. Marby, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York, p. 45 (1970).
11. Thomas, F., Carpena, O. and Mataix, J.: *An.*

- Quim.* (Spain) 68, 123 (1972).
12. Horowitz, R.M. and Gentili, B.: *J. Org. Chem.* 25, 2183 (1960).
 13. Monties, B., Dowllard, R.: *Ann. Physiol. Veg.* 11(3), 187 (1969).
 14. Harbone, J.B., Marby, T.J. and Marby, H.: *The Flavonoids*. Academic Press Inc., New York, II, 48 (1975).
 15. Marby, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York, 45 (1970).
 16. Rao, K.V. and Owoyale, J.A.: *J. Heter. Chem.* 13, 1293 (1976).
 17. 韓星淳: 中央大學校 大學院 博士學位 請求論文 (1979).
 18. Valesi, A.G.: *Phytochem.* 11, 2821 (1972).
 19. Kurihara, T. and kikuchi, M.: *Yakugaku Zasshi* 100, 1161 (1980).
 20. Rodriguez, E., Carman, N.J., Velde, G.V., McReynolds, J.H. and Marby, T.J.: *Phytochem.* 11, 3509 (1972).
 21. Filho, R.B., and Gottlieb, O.R.: *Phytochem.* 10, 2433 (1971).
 22. Joshi, B.S., Kamat, V.N. and Viswanathan, N.: *Phytochem.* 9, 881 (1970).
 23. Itagaki, Y. and Kurogawa, S.S.: *Bull. of Chem. Soc.* (Jap.) 3, 538 (1966).