

원지뿌리의 성분연구

김진숙^{1*} · 박진서^{1,2} · 김용욱² · 김종문³

¹한국한의학연구원 한약제제개발부,

²동국대학교 생명자원과학대학 식물자원학과,

³한국한의학연구원 검사사업부

Constituents from the Roots of *Polygala tenuifolia*

Jin Sook Kim,^{1*} Jin Sea Park,^{1,2} Yong Wook Kim² and Jong Moon Kim³

¹Dept. Herbal Pharmaceutical Development, Korea Institute of Oriental Medicine, Seoul, Korea,

²Department of Plant Resources, College of Biological Resources Science, Dongguk University, Seoul, Korea

³Dept. Quality Control and Standardization of Herbal Medicine, Korea Institute of Oriental Medicine, Seoul, Korea

Abstract – From the *n*-hexane layer of the MeOH extract of the roots of *Polygala tenuifolia*, three compounds (2-hydroxy-4,6-dimethoxy benzophenone, 3,4,5-trimethoxycinnamic acid ethyl ester and 1,2,3,6,7-pentamethoxyxanthone) were isolated. 2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzophenone and 3,4,5-trimethoxycinnamic acid ethyl ester were first isolated from *Polygala* genus. Their structures were elucidated employing 2D-NMR, IR, UV, and MS techniques.

Key words – *Polygala tenuifolia*, 2-hydroxy-4,6-dimethoxybenzophenone, 3,4,5-trimethoxycinnamic acid ethyl ester, 1,2,3,6,7-pentamethoxyxanthone, NOSEY experiment.

저자는 원지뿌리의 *n*-hexane 분획과 *n*-BuOH 분획에서 α -D-(6-*O*-sinapoyl)-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2')- β -D-(3'-*O*-sinapoyl)-fructofuranoside, α -D-{6-*O*-(*p*-methoxy benzoyl)}-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2')- β -D-{3'-*O*-(3''',4''',5'''-trimethoxycinnamoyl)}-fructofuranoside, α -D-{6-*O*-(*p*-hydroxy benzoyl)}-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2')- β -D-{3'-*O*-(3''',4''',5'''-trimethoxycinnamoyl)}-fructofuranoside, α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2')- β -D-(1'-*O*-sinapoyl)-fructofuranoside, 1,5-Anhydro-D-glucitol, ethyl- β -D-glucopyranoside, 1,2,3,7-tetramethoxyxanthone, 1,7-dimethoxyxanthone을 분리 보고하였다.^{1,2)} 계속적인 연구의 일환으로 수종의 비극성 화합물들을 분리하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료, 기기, 시약 및 표본 – 전보¹⁾ 참조.

추출 및 분리 – 전보에 보고한 바와 같이²⁾ *n*-hexane 분획을 컬럼크로마토그래피하여 11개의 소분획으로 전분리된 것 중에서 세번째 분획(472.6 mg)을 컬럼크로마토그래피(CHCl₃-EtOAc=14:1, 5.5:1, 10:0.5)와 preparative TLC(Kiesel gel 60; *n*-hexane-EtOAc(7:2), CHCl₃-EtOAc(10:0.5) and CHCl₃-EtOH (119:1))를 하여 각각 화합물 A(5.5 mg), 화합물 B (15.6 mg), 화합물 C(4.4 mg)를 분리하였다.

화합물 A: C₁₅H₁₄O; white powder; mp(uncorr.): 88.6-88.9°C; IR(KBr): ν_{\max} =3450(br.), 3005, 2950, 2850, 1702, 1633, 1584, 1506, 1470, 1453, 1417, 1313, 1280, 1244, 1178, 1123, 997, 825 cm⁻¹; UV (CHCl₃) (log ϵ): λ_{\max} =302 (3.62), 252 (sh), 243 (3.93) nm; GCMS *m/z* (rel. int.): 258[M]⁺ (35), 257[M-H]⁺ (65), 181[M-C₆H₅]⁺ (100), 77; HREIMS: 258.0866, required 258.0892; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.37 (3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 5.85 (1H, d, *J*=2.3 Hz, H5), 6.10 (1H,

*교신저자 : Fax : 02-3442-1030

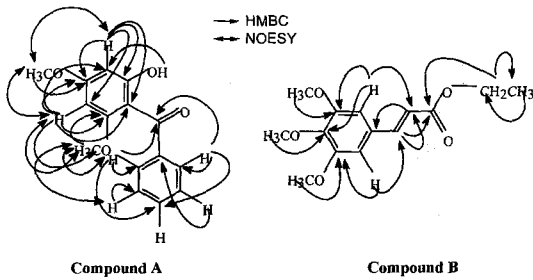


Fig. 1. Structures of Compounds and Correlations of HMBC and NOESY.

d, $J=2.3$ Hz, H3), 7.30 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H10, 12), 7.37 (1H, tt, $J=1.4, 7.0$ Hz, H11), 7.45 (2H, dd, $J=1.4, 7.0$ Hz, H9, 13), 12.16 (1H, br. s, 2-OH, D_2O 첨가 후 사라짐); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 105.73 (C1), 166.03 (C2), 93.74 (C3), 166.46 (C4), 91.36 (C5), 162.04 (C6), 199.14 (C7), 141.88 (C8), 127.79 (C9, 13), 127.52 (C10, 12), 130.83 (C11), 55.61 (4-OCH₃), 55.09 (6-OCH₃).

화합물 B: C₁₄H₁₈O₅; Light yellow amorphous powder; mp(uncorr.): 66.5°C; IR(KBr): $\nu_{max}=1702, 1633, 1586, 1467, 1417, 1279, 1125, 997, 825$ cm⁻¹; UV (CHCl₃)(log ϵ): $\lambda_{max}=307$ (4.77), 241 (4.75) nm; GCMS m/z (rel. int.): 266[M]⁺ (95), 251[M-CH₃]⁺ (50), 83 (100); HREIMS: 266.1163, required 266.1154; 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 6.68 (2H, s, H2, 6), δ 7.52 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H7), 6.27 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H8), δ 3.80 (3H, s, 4-OCH₃), δ 3.81 (6H, s, 3,5-OCH₃), δ 4.19 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H1'), δ 1.27 (t, $J=7.1$, H2'); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 129.99 (C1), 105.33 (C2, 6), 153.48 (C3, 5), 140.22 (C4), 144.55 (C7), 117.56 (C8), 166.92 (C9), 60.47 (C1'), 14.33 (C2'), 58.18 (3,5-OCH₃), 60.94 (4-OCH₃).

화합물 C: white amorphous powder; IR(KBr): $\nu_{max}=3010, 2920, 2852, 1640, 1620, 1610, 1467, 1427, 1410, 1271, 1254, 1218, 1197, 1120, 1051, 973, 863, 808, 768$ cm⁻¹; UV(CHCl₃)(log ϵ): $\lambda_{max}=311$ (4.10), 345 (sh), 247 (4.59), 270 (sh) nm; GCMS m/z (rel. int.): 346[M]⁺ (100), 315, 303, 288, 273; 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 3.85, 3.91, 3.92, 3.93, 3.96 (5×OCH₃), 6.64 (1H, s, H4), 6.76 (1H, s, H5), 7.59 (1H, s, H8); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$,

125 MHz): δ 56.24, 56.33, 56.41, 61.53, 62.06, 95.94, 99.02, 105.70, 115.51, 124.0, 146.72, 151.18, 153.48, 154.54, 154.73, 158.14, 174.2.

결과 및 고찰

화합물 A - 화합물 A는 IR spectrum에서 방향족 환과 수산기와 케톤기의 특징적인 흡수대가 나타났다. 또한 GC/MS spectrum에서 분자량(M⁺) 피크가 m/z 258에서 나타났으며, 이는 HREIMS spectrum에서 C₁₅H₁₄O₄임을 확인할 수 있었다. 분자이온 피크에서 C₆H₅ fragment가 탈락한 m/z 181가 base 피크로 나타났다. NMR spectrum에서 두개의 메톡실기와 한개의 수산기 및 일곱개의 방향족 수소 피크들이 나타났다. HMBC experiment에서는 3번 위치의 수소(δ 6.10)가 2번과 4번 탄소(δ 166.03, 166.46)와 correlation하였으며, 5번의 수소(δ 5.85)는 4번과 6번 탄소(δ 166.46, 162.04)와 correlation하였다. 또한 NOESY experiment에서 4번에 위치한 메톡실기(δ 3.78)는 3번과 5번의 수소(δ 6.10, 5.85)와 correlation하였으며 6번에 위치한 메톡실기(δ 3.37)는 5번, 12번, 13번 수소(δ 5.85, 7.30, 7.45)들과 correlation함을 나타냈다(Figure 참고). 이러한 데이터를 종합 분석한 결과 δ 3.78의 메톡실기는 4번 위치에 존재하며, δ 3.37의 메톡실기는 6번 위치에 존재하며, δ 6.10와 δ 5.85 (each d, $J=2.3$ Hz)에 각각 나타난 방향족 수소들은 3번과 5번 위치에 존재함을 확인할 수 있다. D_2O 교환으로 사라지는 δ 12.16에 나타난 수산기는 HMBC experiment에서 3번 위치의 탄소(δ 93.74)와 correlation하였으며, 또한 9번과 13번의 방향족 수소(δ 7.45)들은 7번 위치에 있는 케톤(δ 199.14)과 correlation함을 나타냈다. 두개의 메톡실기와 한개의 수산기의 위치를 HMBC 및 NOESY experiment로 확인한 결과 이 화합물은 2-hydroxy-4,6-dimethoxybenzophenone임을 알 수 있다. 이 화합물은 또한 callophyllolide의 산 가수분해 산물 중의 하나이다.³⁾ 이상의 기기분석 및 관련 문헌과의 비교로 화합물 A는 2-hydroxy-4,6-dimethoxybenzophenone으로 동정하였다.

화합물 B - 화합물 B는 HREIMS에 의해서 C₁₄H₁₈O₅ (m/z 266.1163)임을 알 수 있으며, UV와 IR spectra를 통하여 방향족 환과 conjugated carboxylic group이 존재함을 추측할 수 있었다. NMR spectrum

에서 3개의 메톡실기(δ 3.80, 3.81)와 2개의 방향족 수소(δ 6.68, s)와 trans conjugated double bond (δ 7.52, 6.27, each d, $J=15.7$ Hz) 피이크들을 통해서 3,4,5-trimethoxycinnamoyl ethyl ester임을 알 수 있다. 또한 HMBC experiment에서 ethyl ester의 메틸렌 수소는 δ 4.19에서 quartet ($J=7.1$ Hz)으로 나타났으며, 이것은 δ 14.33에서 나타난 메틸기와 δ 166.92에서 나타난 카보닐기와 correlation하였다. 또한 δ 1.27에서 triplet ($J=7.1$ Hz)으로 나타난 메틸기는 메틸렌 탄소와 correlation하였다. 이러한 모든 데이터를 종합 분석한 결과 화합물 B는 3,4,5-trimethoxycinnamic acid ethyl ester임을 알 수 있었다.

화합물 C는 1,2,3,6,7-pentamethoxyxanthone로 문헌과 비교한 결과 일치하였으며,⁴⁾ 이미 Ito 등에 의해서 원지에서 분리 보고되었다.

2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzophenone과 3,4,5-trimethoxycinnamic acid ethyl ester는 *Polygala*속에서 처음으로 분리, 보고된다.

감사의 글

본 연구는 보건의료연구개발사업(HMP-97-M-6-

0062)으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다. 또한 NMR 및 MS를 측정하신 서울대학교 공동기기원의 이 화선, 신혜순 선생에게 감사를 드립니다.

인용문헌

1. 김진숙, 이영선, 이제현, 김정숙 (1999) 원지(*Polygala tenuifolia* Willd.) 뿌리의 성분연구. *생약학회지* **30**(2): 168-172.
2. 김진숙, 박진서, 김기영, 도상학 (1999) 원지뿌리의 성분연구. *생약학회지* **30**(4): 417-419.
3. Harborne, J. B. *The Flavonoids*, Academic Press, New York, p. 82 (1975).
4. Ito, H., Taniguchi, H., Kita, T., Matsuki, Y., Tachikawa, E. and Fujita, T. (1977) Xanthenes and a cinnamic acid derivatives from *Polygala tenuifolia*, M. *Phytochemistry* **30**(6): 2061-2065.

(2000년 11월 16일 접수)