

꽃치자 지하부의 식물화학적 성분

문형인 · 오좌섭 · 김종식 · 진배준 · 지옥표*

성균관대학교 약학대학 생약학연구실

Phytochemical Compounds from the Underground Parts of *Gardenia jasminoides* var. *radicans* Makino

Hyung In Moon, Joa Sub Oh, Jong Sik Kim, Pei Chun Chen and Ok Pyo Zee*

Pharmacognosy Lab, College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea.

Abstract – The phytochemical study of the underground parts of *Gardenia jasminoides* var. *radicans* Makino (Rubiaceae) led to the isolation of five coumarins. On the basis of spectroscopic evidences, the structures of these compounds were characterized as ferulic acid(1), 5,8-di-(3-methyl-2,3-dihydroxybutyloxy)psoralen(2), skimmin(3), uracil(4), 3-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranosyloxypeucedanin hydrates(5), respectively.

Key words – *Gardenia jasminoides* var. *radicans*, ferulic acid, 5,8-di-(3-methyl-2,3-dihydroxybutyloxy)psoralen, skimmin, uracil, 3-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranosyloxypeucedanin hydrates.

치자나무속은 꽃치자(*Gardenia jasminoides* var. *radicans* Makino)와 치자나무(*Gardenia jasminoides* Ellis)로 나뉘고, 치자나무나 꽃치자의 열매를 치자라고 부르며, 꽃치자는 중국이 원산지로서 일본, 대만 등지에 분포하고, 우리나라의 경우는 남부지방에 재배 또는 자생하고 있으며, 열매가 황색염료재로 쓰이고, 꽃치자중 꽃잎이 만첩인 것을 천엽치자라고 부른다.¹⁾ 중국에서는 열매를 산치 혹은 입난이라고 부르며, 열병, 황달, 소갈, 혈리 등을 치료하는데 쓰인다.²⁾ 치자나무속에서 분리된 성분들로서는 geniposide,³⁾ gardenoside,⁴⁾ scandoside methyl ester,⁵⁾ deacetylasperulosidic acid methyl ester,⁶⁾ geniposidic acid aglycone,⁶⁾ gardenolic acid B,⁷⁾ gardenone,⁸⁾ gardendiol,⁹⁾ benzyl acetate,¹⁰⁾ styrol acetate,¹⁰⁾ hydroxycitronellal,¹⁰⁾ eugenol,¹⁰⁾ linalool glycoside와 borneol glycoside,¹¹⁾ crocin와 crocetin,¹²⁾ crocetin의 유도체¹³⁾가 있으며, 치자나무속의 활성연구로는 cholesterol의 함량의 감소와 담즙분비의 증가,¹⁴⁾ serum bilirubin 저하작용,¹⁵⁾ 혈당강화작용¹⁶⁾등이 있다. 이상에서와 같이 치자나무속에 대한 성분 및 활성연구는 비교적 많이 이루어져 있으나, 주로 치자나무속에 대한 연구는 주로 열매에 국한되

어 있어, 본 연구실에서는 국내자원식물중 치자나무의 지하부의 성분규명을 시행하였고, 분리된 화합물들은 본 식물에서 처음 보고되는 성분들이다.

재료 및 방법

실험재료 – 꽃치자 지하부는 1998년 9월에 경상남도 산청군 야산에 자생하는 것을 채취하였으며, 정확히 감정 후에 음건세절하여 실험에 사용하였으며, 식물표본(SKKU-GJ-98-09)은 성균관대학교 약대학식물 표본실에 보관되어 있다.

시약 및 기기 – 추출 및 분획용 시약은 EP급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 EP급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art. 7734 and 9385, Merck)으로 70-230, 230-400 mesh를 사용하였고, RP column chromatography용 packing material은 ODS(octadecylsilane: C₁₈)를, TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄ precoated plate(Art. 7552, Merck)를 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH)을 사용하였으며, UV로 254, 365 nm detection을 병행하였다. 사용한 기기는 MP(Gallenkamp melting point apparatus), UV spectrophotometer(Shimadzu),

*교신저자(E-mail) : opzee@urim.skku.ac.kr

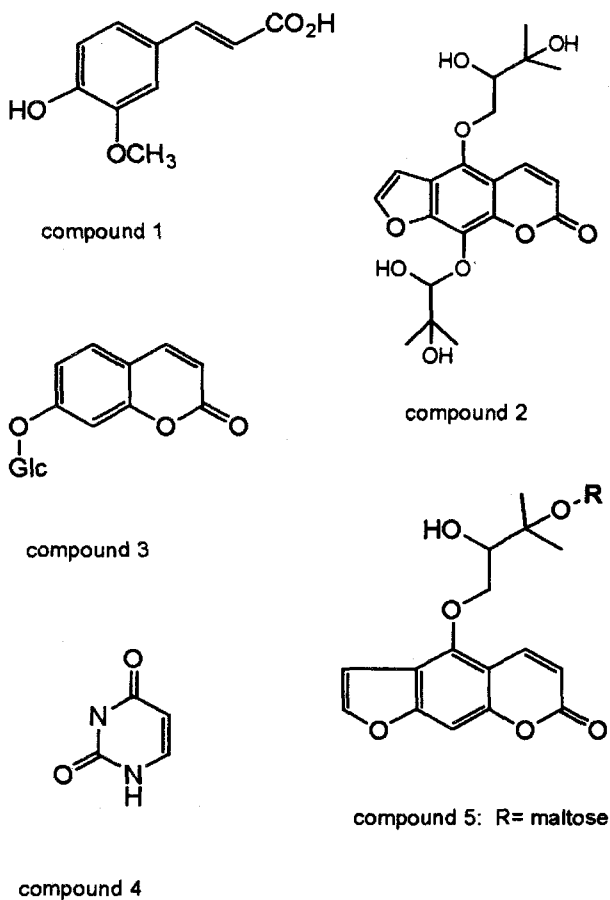


Fig. 1. Structures of compounds from *Gardenia jasminoides* var. *radicans* Makino.

FT-IR(JASCO), ^1H , ^{13}C -NMR(Varian, 500, 125 and 200, 50 MHz), EI-MS(JEOL), FAB-MS(JEOL)이다.

추출 및 화합물 분리 - 신선한 꽃치자 뿌리를 수회 세척 후 음건제절하여 반건조 중량 1.5 kg을 EtOAc상에서 2회 환류추출하였다. 45°C의 수욕상에서 감압농축하여, EtOAc extract 185 g을 얻었으며, EtOAc분획을 Hexane:EtOAc(9:1→8:2→7:3→1:1→0:1), EtOAc:MeOH(8:2→0:1)의 용매로서 분획을 실시하여 fr. 1에서 fr. 7까지 7개의 분획을 얻고, fr. 4를 Toluene:EtOAc=49:1을 용매로 실리카 컬럼을 반복하여 화합물 1을 얻었다. fr. 5와 fr. 6을 Toluene:Acetone=9:1의 용매로 실리카 컬럼을 실시하고 subfr. 1에서 subfr. 3까지 3개의 소분획을 얻었으며, subfr. 1을 MeOH:Water=4:6의 용매로 ODS(C_{18})컬럼을 실시하고 화합물 2를 얻고, subfr. 2를 Toluene:EtOAc=4:1의 용매로 실리카 컬럼을 실시하여 화합물 3를 얻었으며, fr. 7을 Toluene:Acetone=9:1과 Toluene:EtOAc=2:1의 용매로 실리카 컬럼을 실시하여 화합물 4, 5를 얻었다.

Compound 1 - white needle crystals, mp : 174-177°C,

IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3448 (OH), 1690 (C=O), 1638, 1515, 1465 (aromatic C=C), UV λ_{max} (MeOH) nm : 212, 232, 295 (sh), 321. ^1H -NMR (acetone- d_6 ppm, 500 MHz): 7.57 (1H, d, $J=15.9\text{Hz}$, H-7), 7.24 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 7.07 (1H, dd, $J=7.9, 1.8\text{Hz}$, H-2), 6.84 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, H-3), 6.32 (1H, d, $J=15.9\text{Hz}$, H-8), 3.91 (3H, s, OCH₃), EI-MS (70 eV) [m/z] (rel. int. %) : 194([M]⁺, 11)

Compound 2 - yellow oil, IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3400 (OH), 1708 (α -pyrone C=O), 1593, 1409 (aromatic C=C), UV λ_{max} (MeOH) nm : 242, 249, 267, 312. ^1H -NMR (acetone- d_6 ppm, 500 MHz): 8.36 (1H, d, $J=9.7\text{Hz}$, H-4), 7.90 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, H-2'), 7.22 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, H-3'), 6.25 (1H, d, $J=9.7\text{Hz}$, H-3), 4.74 (1H, dd, $J=9.7, 2.4\text{Hz}$, H-1''a), 4.59 (1H, dd, $J=9.8, 3.2\text{Hz}$, H-1'''a), 4.31 (1H, dd, $J=9.7, 8.7\text{Hz}$, H-1''b), 4.28 (1H, dd, $J=9.7, 7.9\text{Hz}$, H-1'''b), 3.87 (1H, m, H-2''), 3.84 (1H, m, H-3'''), 1.27, 1.26 (3H, each, s, (CH₃)₂C), 1.23, 1.22 (3H, each, s, (CH₃)₂C), ^{13}C -NMR (acetone- d_6 ppm, 125 MHz): 160.7 (C-2), 151.1 (C-7), 146.9 (C-5), 145.4 (C-2'), 145.1 (C-8a), 141.1 (C-4'), 128.5 (C-8), 116.9 (C-6), 113.6 (C-3), 109.0 (C-4a), 106.6 (C-3'), 78.1 (C-2''), 77.9 (C-2'''), 77.1 (C-1'''), 76.9 (C-1'''), 72.1 (C-3'''), 72.1 (C-3'''), 27.3 (C-4''), 27.1 (C-4'''), 25.9 (C-5''), 25.6 (C-5'''), FAB-MS [m/z] (rel. int. %) : 423 ([M+H]⁺, 53.1)

Compound 3 - white needle crystals, mp : 202-203°C, IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3420 (OH), 1685 (α -pyrone C=O), 1620, 1560 (aromatic C=C), 1180 (C-O), UV λ_{max} (MeOH) nm : 231, 303, 330. ^1H -NMR (DMSO- d_6 ppm, 200 MHz) : 7.98 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-4), 7.63 (1H, d, $J=8.7\text{Hz}$, H-5), 7.01 (2H, m, H-6,8), 6.31 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-3), 5.01 (1H, d, $J=7.4$, H-1'), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 ppm, 50 MHz) : 160.6 (C-2,7), 155.1 (C-8a), 144.7 (C-4), 129.8 (C-5), 114.1 (C-6), 113.7 (C-4a), 113.5 (C-3), 103.5 (C-1'), 100.3 (C-8), 77.3 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.8 (C-6'), EI-MS [m/z] (rel. int. %) : 324([M]⁺, 6)

Compound 4 - white powder, mp : 303°C, IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 1710, 1680 (C=O), 1630 (-NH), UV λ_{max} (MeOH) nm : 255. ^1H -NMR (DMSO- d_6 ppm, 200 MHz) : 10.97 (2H, br.s, NH), 7.41 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, H-5), 5.46 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, H-6), 3.35 (2H, s, 1,3-NH). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 ppm, 50 MHz) : 164.6 (C-4), 151.1 (C-2), 142.2 (C-6), 100.2 (C-5). EI-MS [m/z] (rel. int. %) : 112 ([M]⁺, 100)

Compound 5 - White powder, IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} :

3380 (OH), 1710 (α -pyrone, C=O), 1580, 1470 (aromatic C=C). UV λ_{\max} (MeOH) nm : 211.5, 249.5, 267.5, 311. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ppm, 200 MHz) : 8.43 (1H, d, $J=9.9$, H-4), 7.98 (1H, d, $J=2.2$, H-2'), 7.31 (1H, s, H-8), 7.29 (1H, d, $J=2.2$, H-3'), 6.31 (1H, d, $J=9.9\text{Hz}$, H-3), 5.09 (D₂O exch., 1H, d, $J=2.8\text{Hz}$, H-1'''), 4.69 (D₂O exch., 1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, H-1'''), 1.18, 1.08 (3H, each, s, (CH₃)₂C). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 ppm, 50 MHz) : 160.2 (2), 157.3 (7), 152.0 (2'), 149.2 (4), 145.9 (8a), 140.1 (8), 113.5 (3), 112.0 (6), 106.4 (3'), 105.5 (4a), 103.9 (1'''), 93.2 (1'''), 91.5 (5), 82.4 (4'''), 77.0 (2'''), 76.0 (3'''), 74.4 (1'''), 74.3 (5'''), 74.2 (3'''), 74.1 (2'''), 72.2 (5'''), 71.3 (4'''), 70.0 (2'''), 69.9 (3'''), 62.0 (6'''), 60.8 (6'''), 22.8 (4'''), 20.0 (5''). FAB-MS [m/z] (rel. int. %) : 651 ([M⁺+Na], 4.2), 629 ([M⁺+H], 1.4)

결과 및 고찰

Compound 1은 IR spectrum에서 3448 cm⁻¹에서 OH, 1690 cm⁻¹에서 α,β -unsaturated C=O, 1638 cm⁻¹, 1515 cm⁻¹, 1465 cm⁻¹에서 aromatic 이중 결합의 흡수대를 볼 수 있으며, UV spectrum에서 212, 232, 295, 321 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 phenylpropanoid 계인 *p*-hydroxycinnamic acid 유도체임을 인정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 7.57 및 6.32에서 $J=15.9\text{Hz}$ 의 doublet은 *p*-hydroxycinnamic acid 유도체의 H-7과 H-8로 인정되며, 이들의 coupling constant로 보아 이 화합물은 H-7과 H-8이 *trans*로 결합하고 있음을 알 수 있었다. 7.24 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$), 7.07 (1H, dd, $J=7.9, 1.8\text{Hz}$, H-2), 6.84 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, H-3) ppm에서 각각 1H에 해당되는 signal들이 나타나는 것으로 보아 1, 3, 4 위치가 치환된 benzene 환을 가진 cinnamic acid 유도체임을 알 수 있었다. H-5 및 H-6의 chemical shift 값의 차가 0.23 ppm인 것으로 보아 OH와 OCH₃기는 각각 C-4 및 C-3 위치에 결합되어 있는 ferulic acid로 결정할 수 있었다. EI-MS spectrum에서도 분자량이 m/z 194로 나타났으며, 이와 같은 사실들은 문헌 치와 잘 일치하므로 이 화합물을 ferulic acid로 동정하였다.¹⁷⁾ Compound 2는 IR spectrum에서 3400 cm⁻¹에서 OH, 1708 cm⁻¹에서 α -pyrone C=O, 1593 cm⁻¹, 1409 cm⁻¹에서 aromatic 이중 결합의 흡수대가 나타났으며, UV spectrum에서는 242, 249, 267, 312 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 furanocoumarin 임을 인정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서도 δ 8.36 및 6.25에서 coumarin의 H-4 및 H-3가 각각 $J=9.7\text{Hz}$ 의 doublet으로 나타남을 알 수 있었고,

δ 7.90, 7.22에서 각각 나타나는 $J=2.1\text{Hz}$ 의 doublet은 furan ring의 proton들에 의한 것임을 알 수 있었다. δ 3.0-5.0 사이에서는 2 set의 3-methyl-2,3-dihydroxybutyloxy기에 해당하는 전형적인 signal들이 나타남을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 사실들은 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum 및 FAB-MS spectrum에서도 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하여 이 화합물을 5,8-di-(3-methyl-2,3-dihydroxybutyloxy)-psoralen으로 동정하였다.¹⁸⁾ Compound 3은 IR spectrum에서 3420 cm⁻¹에서 OH, 1685 cm⁻¹에서 C=O, 1620 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹에서 aromatic 이중 결합, 1380 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹에서 C=O의 흡수대가 나타났으며, UV spectrum에서는 231, 303, 330 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 simple coumarin임을 인정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 δ 7.98 및 6.31에서 $J=9.5\text{Hz}$ 의 doublet으로 H-4 및 H-3가 각각 나타남을 알 수 있었고, δ 7.63 ppm에서 나타나는 $J=8.7\text{Hz}$ 의 doublet은 C-5 proton과 AB type coupling에 의한 것으로 인정되며, δ 7.01에서 나타나는 multiplet은 C-6 proton과 C-8 proton에 의한 것으로 인정되고, δ 2.5-5 사이에 나타나는 signal들은 당의 proton에 의한 것으로 인정되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 103.5, 77.3, 76.6, 73.3, 69.8, 60.8에서 D-glucose에 해당하는 carbon signal들이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 7-hydroxycoumarin에 glucose가 결합된 glycoside임을 알 수 있었다. EI-MS spectrum에서도 분자량이 m/z 324로 나타났으며, 이 결과를 문헌 치와 비교하여 이 화합물을 skimmmin으로 동정하였다.¹⁹⁾ Compound 4는 IR spectrum에서 1710, 1680 cm⁻¹에서 C=O, 1630 cm⁻¹에서 NH의 흡수대가 나타났으며, UV spectrum에서는 255 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 pyrimidine계 화합물임을 인정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 δ 7.41 및 5.46에서 $J=7.6\text{Hz}$ 의 doublet으로 각각 나타나는 signal은 H-5 및 H-6의 proton에 의한 것으로 인정되며, EI-MS spectrum에서도 분자량 m/z 112로 나타나며, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서도 문헌치와 잘 일치하므로 이를 uracil로 동정하였다.²⁰⁾ Compound 5는 IR spectrum에서 3380 cm⁻¹에서 OH, 1710 cm⁻¹에서 C=O, 1580, 1470 cm⁻¹에서 aromatic 이중결합의 흡수대가 나타났으며, UV spectrum에서는 211, 249, 267, 311 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 furanocoumarin임을 인정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 8.43 및 6.31에서 $J=9.9\text{Hz}$ 의 doublet으로 각각 나타나는 signal은 H-4 및 H-3으로 인정되며, δ 7.98, 7.29에서 $J=2.2\text{Hz}$ 의 doublet으로 각각 나타나는 signal은 furan ring의 H-2' 및 H-3'으로 인정된다. 또한 δ 7.31에서 singlet은 그 위치로 볼 때 C-8 proton으로 인정된다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 치환기로 인정되

는 3-methyl-2,3-dihydroxy기의 carbon signal이 δ 77.0, 76.0, 74.4, 22.8, 20.0에서 나타났으며, δ 82.4에서 나타나는 signal은 maltose(4-O- α -D-glucopyranosyl-D-glucopyranose)의 안쪽의 D-glucose의 C-4 carbon에 의한 signal임을 인정할 수 있었다. FAB-MS spectrum을 보면 m/z 가 628에서 나타나므로 이상의 결과와 문헌을 비교하여 이 화합물을 3"-O- α -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranosyl-oxypeucedanin hydrate로 동정하였다.²¹⁾

인용문헌

- 김태정(1996) 한국의 자원식물. 118. 서울대학교 출판부. 서울.
- 김창민(1998) 중약대사전. 5617. 도서출판정담. 서울.
- Zhu, Z and Xiaoms, Y. (1999) Studies of geniposide and crocins from Cape Jasmine on the biliary secretion in rat. *Zhongcaoyao*. **30**(11): 841-3.
- Junisho, N. (1982) Inhibition for tobacco smoking from jasmine and persimmon leaves. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **62**. **31**: 620.
- Miura, T. and Kato, A. (1996) Hypoglycemic activity and SAR of iridoidal glycosides. *Biol. Pharm. Bull.* **19**(1): 160-1.
- Tsumura Juntendo Co. (1981) Choloretic geniposidic acid aglycone. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **81**. **92**: 211.
- Xu, R and Wang, Y. (1987) Chemical constituents of the antifertility plant *G. jasminoides* Ellis. *Huaxue Xuebao*. **45**(3): 301-4.
- Zhao, W. M. and Xu, R. S. (1984) Two monoterpenes from fruits of *G. jasminoides*. *Phytochemistry*. **37**(4): 1079-81.
- Machida, K. and Kikuchi, M. (1998) Studies of the constituents of *Gardemia*. species. I. Monoterpenoids from *G. fructus*. *Chem. Pharm. Bull.* **46**(8): 1295-1300.
- Wang, D. J. (1979) Studies on the constituents of the essential oils of four aromatic flowers. *K'o Hsueh Fa Chan Yueh K'an*. **7**(10): 1036-48.
- Watanabe, N. and Ina, K. (1994) Linalyl and bornyl disaccharide glycosides from *G. jasminoides* flowers. *Phytochemistry*. **37**(2): 457-9.
- Kamikura, M. and Nakazato, K. (1985) Studies on the quality of natural coloring matters. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*. **26**(2): 150-9.
- Calsteren, V. M. and Roewer, I. (1997) Spectroscopic characterization of crocetin derivates from *Crocus sativus* and *G. jasminoides*; *J. Agric. Food Chem.* **45**(4): 1055-1061.
- Lau, F. T. K. and Pak, R. C. K. (1986) Effects of *G. jasminoides* and geniposide on hepatic drug-metabolizing enzyme activities. *Asia Pac. J. Pharmacol.* **1**(2): 91-8.
- Kang, J. J. and Ueng, T. H. (1997) Modulation of Cyt. P-450-dep. monooxygenases, glutathione and glutathione S-transferase in rat liver by geniposide from *G. jasminoides*; *Food and Chem. Toxicol.*, **35**: 957-965.
- Kimura, Y. and Arichi, S. (1982) Effects of geniposide isolated from *G. jasminoides* on metabolic alterations in high sugar diet-fed rats. *Chem. Pharm. Bull.* **30**(12): 4444-7.
- Andray, C. and Winternitz, F. (1982) Structures of Vervascoside and Orobanchoside, Caffeic acid Sugar Esters From *Orobanche Rapum-Genistate*; *Phytochemistry*. **21**: 1123-1127.
- Mills, T. M. and Roberson, J. C. (1987) Instrumental Data for Drug Analysis. (2nd.). vol. 2: 2632-2363. Elsevier, New York, NY.
- Kutney, J. P., Young, R. N. and Verma, A. K. (1969) Novel epoxides from *Thamnosma Montana* Torr. and Frem. *Tetrahedron Letters*. **23**: 1845-1847.
- Kalinowski, H. O., Berger, S. and Braun, S. (1988) Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York, 440.
- Matano, Y. and Noguchi, T. (1986) Studies on Coumarins of Chinese Drug "Qian-Hu" VII. Structures of New Coumarin-Glycosides of Zi-Hua Qian-Hu and Effect of Coumarin-Glycosides on Human Platelet Aggregation. *Planta Med.* **52**: 135-138.

(2001년 12월 3일 접수)