

〔原 報〕

**Acerginnala Max. 에서 分離한 新 Tannin  
Polygagallin의 化學構造**

韓 龜 東

**Koo Dong Han\***: Structural Study on New Tannin,  
Polygagallin, from *Acerginnala Max.*

(\*College of Pharmacy, Seoul National University)

A new tannin, polygagallin, related to acertannin, is isolated from air-dried leaves of *Acer ginnala Max.* as prismatic crystals with 1/2 H<sub>2</sub>O per mole, m.p. 154-155° and  $[\alpha]_D^{25} + 43.79^\circ\text{C}$ ,

Polygagallin gives hexaacetate, m.p. 164.5°C,  $[\alpha]_D^{25} + 42^\circ$ , on treating with anhydroacetic acid and on treating with diazomethane, gives trimethyl ether, m.p. 176°C,  $[\alpha]_D^{25} + 53.43$ , which yields triacetate, m.p. 160.5°C,  $[\alpha]_D^{25} + 132.5^\circ$ , on acetylation and is not attacked by periodate. On hydrolysis, trimethoxypolygagallin yields one mole of polygalitol and that of trimethoxygallic acid.

By the above results polygalallin has been established as 3-galloylpolygalitol.

(Received February 10, 1962)

I 緒 論

1922年 A.G. Perkin 과 Y. Uyeda<sup>1)</sup>는 *Acerginnala max.* 葉에서 새로운 tannin 을 分離하여 Acertannin 이라 命名하였다. 이 tannin 은 digalloylpolygalitol 로서 2分子의 gallic acid 가 1分子의 polygalitol 과 縮合한 것으로서 그의 化學的構造 即 結合位置에 對해서는 많은 實驗과 論議가 거듭되어 왔으며<sup>2-5)</sup> Kutani<sup>6)</sup>에 依해서 推定式이 提出되었으나 이에 對한 異論<sup>7)</sup>이 또한 提起되어 있으므로 이 問題는 아직 未解決로 남아있다.

最近 Carborhydrate 에 있어서 oligosaccharide 와 polysaccharide 中間에 連續的인 polysaccharide 의 存在가 漸次 立證되고 있는 事實이라던지 또는 alkaloid 를 비롯해서 많은 物質들이 生體內에서 合成될 때 同族物質들을 隨伴하는 例가 許多함에 鑑하여 著者は *Acerginnala max.* 에 있어서도 acertannin 과 同族인 tannin 의 存在를 豫測하고 (Perkin<sup>1)</sup> 은 無晶形物質의 存在를 認識하였으나 이에 對해서 何等 究明한바 없음) 本研究을 遂行한 結果 豫測한바와 같이 *Acerginnala max.* 의 葉에서 acertannin 以外에 tannin 反應을 나타내는 m.p. 154 ~ 155°C, 分子式 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> 에 該當되는 또 하나의 새로운 tannin ( $[\alpha]_D^{25} + 43.79^\circ$ )을 얻어 이를 Polygagallin 이라 命名\*하였다.

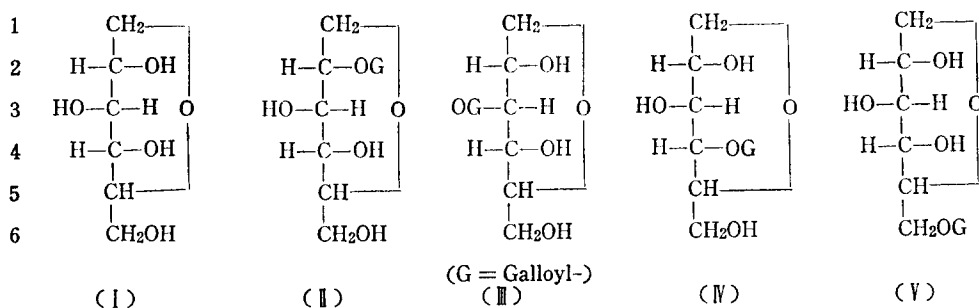
Polygagallin 을 acetyl 化 하여 hexaacetate (m.p. 164°,  $[\alpha]_D^{25} + 42^\circ$ )를 얻었으며 diazomethane 으로 methyl 化하여 trimethoxypolygagallin (m.p. 176°C,  $[\alpha]_D^{25} + 53.43^\circ$ )을 얻었다.

또 이 trimethoxyether 를 N-NaOH 로 加水分解하여 trimethoxygallic acid (m.p. 170°C) Polygalitol(m.p. 141.5°C)各 1 mol. 을 얻었다.

以上 成績을 綜合하여본 結果 polygagallin 은 polygalitol 의 4個의 -OH Radical 中 1個가 1分子의 gallic acid 와 結合하여 生成된 monogalloylpolygalitol 임을 確定하였다.

다음 gallic acid 의 結合位置는 다음과 같은 考察과 根據에서 polygalitol 의 3位 C 에 gallic acid 1分子가 結合되어 있음을 決定하고 따라서 polygagallin 은 3-galloylpolygalitol 임을 確定하였다.

即 monogalloylpolygalitol 에는 (I) 式에 있어서 gallic acid 의 結合位置에 따라 理論上 다음 各式에서 表示된바와 같이 2-galloylpolygalitol (II), 3-galloylpolygalitol (III), 4-galloylpolygalitol (IV), 및 6-galloylpolygalitol (V)의 4種의 monogalloylpolygalitol 에 各各 該當되는 可能式이 存在한다.



萬一 6-galloylpolygalitol 인 境遇에는 그것은 periodic acid oxidation 에 依해서 formic acid 를 形成하며 2-galloylpolygalitol 인 境遇에는 periodic acid oxidation 에 依해서 生成된 product 를 sulfuric acid 로 加水 分解했을때 D-glyceraldehyde 와 L-glyceraldehyde 를 生成할 것이며 4-galloylpolygalitol 인 境遇에는 periodic acid oxidation product 를 加水分解 했을때 glycolic aldehyde 와 Erythrose 또는 Threose 가 生成 될 것이다.

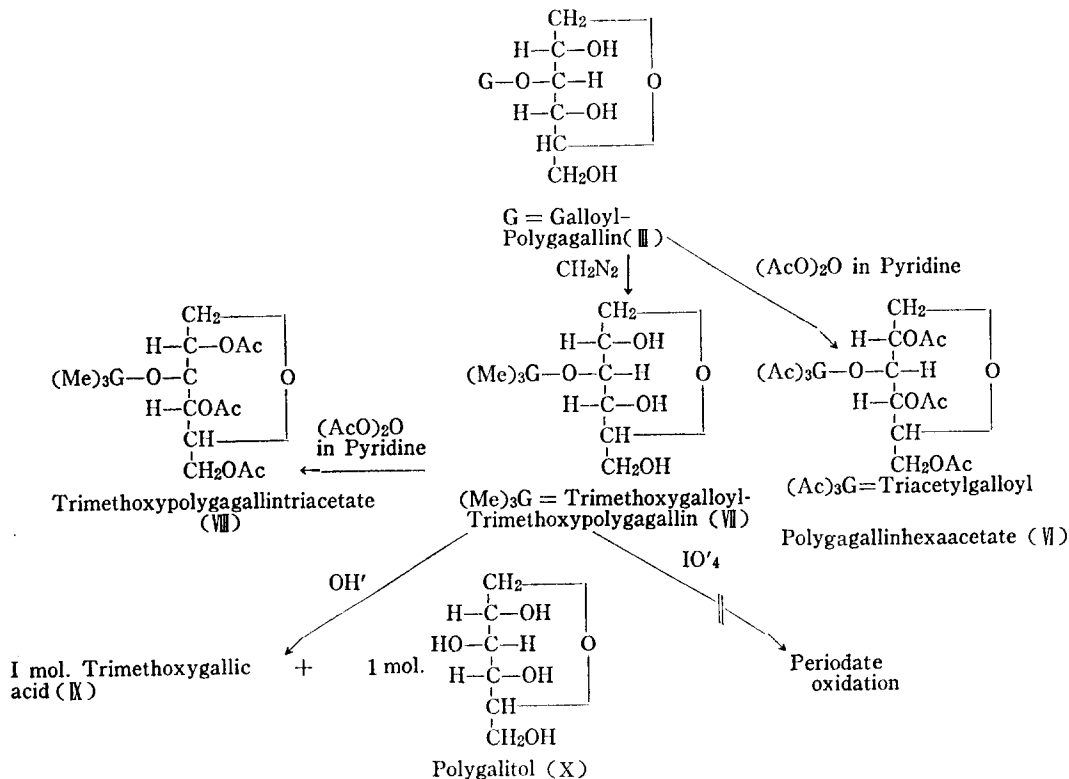
그리고 3-galloylpolygalitol 인 境遇에는 periodic acid oxidation 을 受하지 아니한다.

著者は 上記한 可能式中 本物質에 該當되는 構造를 決定하기 爲하여 著者の montrimethoxygalloylpolygalitol 에 對한 periodic acid oxidation 을 試圖하였다.

即 過剩의 periodic acid 를 作用시켰으나 montrimethoxygalloylpolygalitol 은 受하지 아니 하였으므로 polygagallin 은 3位 C 에 1分子의 gallic acid 가 結合되어 있는 3-galloylpolygalitol (III)임을 確 定한 것이다.

著者が 分離決定한 polygagallin 이 生體 내에서 acertannin 의 先驅物質로서 或은 그의 代謝產物로서 存在 하는가에 對한 發生學的인 檢討는 이를 別途追究하여 他日 報告코져 한다.

以上 經過를 要約하여 表示하면 다음과 같다.



本研究를 遂行함에 있어 助言을 하여 주신 生藥研究所 禹麟根教授에게 深甚한 謝意를 表하며 實驗에 많은 助力와 標本을 提供하여 준 李相燮碩士 韓秉勳碩士와 金濟勳講師에게 또한 謝意를 表하는 바이다.

## II 實 驗 部

### 1. Polygagallin의 分離

採取後 直時 風乾한 新葉에다 그의 約 5배에 該當하는 물을 加하고 80°C 以上에서 4~5時間 加熱抽出한 다음 곧 濾過하여 濾液을 水浴上에서 그의 容積이 1/3 이 될때까지 濃縮한다. 이것을 一晝夜 放置하면 粗結晶이 析出한다. 前記 抽出殘渣에 對해서 다시 한번 前記와 같은 抽出을 反覆하면 또 다시 粗結晶을 얻는다.

如斯히 하여 析出된 結晶을 合하여 다시 acetone에 加熱溶解하여 active carbon으로 脫色한 다음 濾過한다. 이 acetone 濾液을 濃縮하면 結晶이 析出함으로 이것을 取하여 少量의 acetone으로 洗滌한後 다시 물에 加熱溶解시켜 放置하면 最初에 acertannin의 結晶이 析出하기 始作한다. 熱時에서 acertannin의 析出이 거의 終結되었을때 곧 吸引濾過하여 濾液을 冷却放置하면 acertannin과 混合된 乳白色의 沈澱이 生成된다.

이 沈澱을 濾取하여 다시 물에 加熱溶解시킨後 濃縮하여 放置하면 또다시 acertannin이 析出함으로 이것을 다시 熱時에서 곧 吸引濾過한다. 이와같은 分割結晶操作을 數三次 反覆하여 混入되는 acertannin을 完全除去한後 물에서 數三次 再結晶을 反覆하면 m.p. 154~155°,  $[\alpha]_D^{20} + 43.79$ (c, 0.548 in 100 ml. acetone)의 白色柱狀結晶을 얻는다. 이 結晶은 溫水, 溫 alcohol, 溫 acetone에 容易하게 溶解하며 0.5 mole의 結晶水를 含有한다.

Anal.: calcd. for  $C_{13}H_{16}O_9 \cdot 1/2 H_2O$ : C, 48.00; H, 5.23.

Found: C, 48.22; H, 4.95.

### 2. Polygagallin의 Acetylation: (Polygagallinhexaacetate(V))의 生成

polygagallin 1.0g.을 pyridine 6 ml.에 溶解시킨後 無水醋酸 15 ml.을 加하고 混合後 一晝夜 放置한다. 다음 이 反應物을 氷水에 注入하여 冷室에 放置하면 白色 絮狀結晶이 生成된다. 이것을 濾取하여 alcohol로 부터 數三次 再結晶하여 m.p. 164.5°C;  $[\alpha]_D^{28} + 42$ (c, 2 in 100 ml. acetone)의 白色柱狀結晶을 얻었다.

Anal. Calcd. for  $C_{13}H_{10}O_9(CH_3CO)_6$ : C, 52.79; H, 4.92; Mol. Wt.; 568.

Found: C, 52.41; H, 5.31; Mol., Wt., 563.

### 3. Polygagallin의 methylation: (Trimethoxypolygagallin (VI))의 生成

Polygagallin 6g.을 acetone, ether 混液 (1:3) 400 ml.에 溶解시키고 methylurethane 25 ml.로 부터 生成되는 nitrosomethylurethane을 ether 350 ml.에 加하고 25% methanol性 KOH 25 ml.로 分解하여 生成되는 diazomethane을 冷却下에서 前記한 polygagallin의 acetone-ether 混液에 通하여 methylation시킨다.

黃色의 diazomethane의 溜出이 停止될때 까지 流通한後 一夜 放置하면 白色結晶이 析出한다. 이것을 alcohol로부터 再結晶시켜 m.p. 176°,  $[\alpha]_D^{22} + 53.43$ (c. 1.048 in 100 ml. alcohol)의 白色針狀結晶을 얻었다.

Anal. Calcd. for  $C_{13}H_{13}O_6(CH_3O)_3$ : C, 53.63; H, 6.14;  $-CH_3O$ , 25.98.

Found: C, 53.38; H, 5.95;  $CH_3O$ , 26.03.

#### a) Trimethoxy Polygagallin의 加水分解: i Trimethoxy gallicid (IX)의 生成

2.3g의 trimethoxy polygagallin을 100 ml.의 N-NaOH(methanol) 溶液으로서 水浴上에서 7時間 加水 分解하고  $H_2SO_4$ 로서 거의 中和한 다음 ether로서 trimethoxygallic acid를 抽出한다. 다시 이것을 ether로부터 再結晶한것은 m.p. 170°의 白色針狀結晶이며 標本 methoxygallic acid와의 混融試驗에서 m.p.의 低下가 없었다.

#### ii polygalitol (K)의 生成

ether層을 分離한 水層液은 減壓下에서 syrup狀이 될때 까지 濃縮한後 다시 methanol에 녹여서 濃縮하면 白色結晶이 析出한다. 이것을 methanol로부터 再結晶한것은 m.p. 141.5°이며 標本 polygalitol과의 混融試驗에서 m.p.의 低下가 없었다.

#### b) Trimethoxypolygagallin의 Periodic acid oxidation:

0.5g의 trimethoxypolygagallin을 1.2734g.의  $HIO_4$ 를 含有하는 ethanol 200 ml.에 加하여 酸化시킨다. 음 一定한 時間의 間隙으로 未反應의  $HIO_4$ 를 測定한다.

即 前記 酸化反應液 4 ml.을 正確히 秤取하여 여기다 0.1N- $As_2O_3$  溶液 10ml,  $NaHCO_3$  飽和溶液 10 ml. 20% KI 溶液 2 ml.을 各各 加한後 未反應의 過剩으로 存在하고 있는  $As_2O_3$ 를 0.1N-Iodine 溶液으로 逆滴定하여 그의 消費 ml.數로부터 酸化에 消費된  $HIO_4$ 의 量을 求한다.

따로 Control 에 對해서 같은 操作을 施行하여 0.1N-Iodine 溶液의 消費 ml. 의 差로서 算出하였다. 그 成績을 表示하면 다음과 같다.

Periodate Oxidation of Trimethoxypolygagallin

Duration hrs	Reaction mixture 0.1 N-I <sub>2</sub> consumed (ml.)	Contol 0.1 N-I <sub>2</sub> consumed (ml.)	Difference (ml.)	IO <sub>4</sub> consumed (mol.)
1	7.97	7.91	0.06	0.100
15	8.11	8.04	0.07	0.125
48	8.20	8.13	0.07	0.125

4) Trimethoxypolygagallin 의 acetylation: (Trimethoxy Polygagallintriacetate (VIII)의 生成)  
trimethoxypolygagallin 0.8 g 을 pyridin 5 ml. 에 溶解시킨 다음 無水醋酸 10 ml. 을 加하여 一夜 放置한다. 이 反應液을 多量의 氷水에 注入하여 冷室에 放置하면 白色絮狀의 結晶이 析出한다. 이것을 濾過하여 ethanol 로부터 再結晶하여

m.p. 160.5°,  $[\alpha]_D^{25} + 132.5^\circ$ , (c. 0.4 in 25 ml. acetone)의 針狀結晶을 얻었다.

Anal.: calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>: C, 54.54; H, 5.78.

Found: C, 54.26; H, 5.82.

### III 結 論

1. Acerginnala Max. 의 新葉에서 새로운 結晶(柱狀) tannin 을 分離하여 polygagallin 이라 命名 하였다.
2. Polygagallin 은 溫水, alcohol 에 可溶性이며 溫水에 對한 溶解度는 既히 發見된 acertannin 에 比하여 크다.
3. Polygagallin 은 monogalloylpolygalitol 로서 polygalitol 의 3位 C 에 gallic acid 가 結合되어 있는 3-galloylpolygalitol 이다. (서울大學校 藥學大學)

### 文 獻

- 1) A.G. Perkin, Uyeda: J. chem soc., **121**, 66 (1922)
- 2) W.Freudenberg, E.F.Rogers: J.Am. chem. Soc., **59**, (1939)
- 3) N.K. Richtmyer, C.S.Hudson: J.Am. chem. Soc., **65**, (1937)
- 4) N.K.Richtmer, C.J.Carr, C.S.Hudson: J.Am. chem. Soc., **65**, 1477 (1944)
- 5) W.H. Oldham, J. K. Rutherford: J. Am. chem Soc., **54**, 366 (1932)
- 6) N.Kutani: Chem. Pharm. Bulletin (Japan,) Vol. 8, No..2, 72 (1960)
- 7) L.K. Woo: 本誌 (1962)
- 8) Kariyone: 植物成分の化學, 187 (1953)