

## 虎杖의 生藥學的 研究 (III)

등근앞호장근경의 성분연구

池 亨 浚·崔 正 林·劉 承 兆\*

서울대학교 生藥研究所·成均館대학교 藥學大學\*

### Pharmacognostical Studies on "Ho-Jang" (III)

Phytochemical Study of the Rhizome of *Polygonum ellipticum* Migo

Hyung-Joon CHI, Jung-Rim CHOI and Seung-Cho YU\*

Natural Products Research Institute, Seoul National University and  
College of Pharmacy, Sung-Kyun-Kwan University\*

Three species of genus *Polygonum*, namely *P. cuspidatum*, *P. sachalinense* and *P. ellipticum* are distributed in Korea. *Polygonum ellipticum* Migo is a perennial herb in Polygonaceous plants. The root of the plant (*Polygoni Rhizoma*, "Ho-Jang") have been used as laxative, diuretic and for the treatment suppurative dermatitis in the oriental medicine.

As the part of the study for the comparison of the three species in their components, the authors attempted to isolate the anthraquinones and stilbene derivative from the rhizome of *P. ellipticum*.

The methanolic extract of dried rhizome of this plant was fractionated into ether soluble and insoluble fraction and each fraction was applied to column chromatography to isolate above mentioned components.

Anthraquinone derivatives were isolated first; comp. I, mp 204~205° (physcion), comp. II, mp 254~255° (emodin), comp. IV, mp 191~192° (emodin-8-O- $\beta$ -D-glucoside) and comp. III, mp 280~282° ( $\beta$ -sitosterol-glucoside).

They were identified by chemical properties and UV, IR and NMR spectra and by the direct comparison with authentic samples.

Stilbene derivative was isolated secondly; comp. V, mp 255~256° which was reported to possess antibacterial and antifungal activities.

### 緒 論

虎杖(*Polygoni Rhizoma*)은 파디풀과(*Polygonaceae*)에 속하는 多年草로서 옛부터 民間에서 緩下, 利尿, 通經劑 및 化膿性皮膚病, 尿道炎, 膀

胱炎등의 治療藥으로 사용되어온 生藥이다.<sup>1)</sup>

虎杖은 「本草綱目」木部 中品에 '杖은 그 줄기를 뜻하며 虎는 그 斑點을 말한다'라고 記錄되어 있으며, 別名으로 若杖, 大蟲杖, 斑杖, 酸杖 등으로 記載하고 있다. 「鄉藥集成方」에는 紺著(吏讀鄉名), 「鄉藥採取令月」에 紺著(鄉名), 「方

藥合編」에는 虎杖根(目次)과 감젓뿌리(內容)로 記述되어 있다.<sup>2-5)</sup>

池는 虎杖의 形態 및 生態學의 研究를 통하여 우리나라에 生育하는 虎杖類는 호장(*Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.), 왕호장(*Polygonum sachalinense* Fr. Schm.) 및 둥근잎호장(*Polygonum ellipticum* Migo)의 3種이나 우리나라 植物資源에는 호장과 왕호장 2種만이 記載되어 있다고 報告한 바 있다.<sup>6)</sup>

둥근잎호장은 이른 봄에 줄기가 竹筍과 같이 곧게 올라와 줄기끝에서 Y型으로 分枝되고 줄기 속은 비어 있다. 굵기는 1~3cm로 赤色 내지 赤褐色斑點이 있으며 키는 1.5~3m가량 자란다. 잎은 어긋나며 葉柄은 0.7~1.5cm, 葉身은 5~8cm이고 圓形으로 끝은 뾰족하고 葉脚은 心臟型으로 살구나무잎과 비슷하여 잎이 둥근것이 特徵이다. 地下部는 거의 直生性 根莖으로 肥厚되었으며 分枝된 것도 있다 外面은 赤褐色이고 切斷面은 黃色이다. 냄새는 거의 없으며 맛은 퓌고 쓰다. 포기(株)는 거의 한 곳에 머무르며 호장과 같이 퍼져나가지 않는다<sup>9)</sup>.

虎杖類의 化學成分에 관한 研究로는 日本産 호장과 왕호장의 잎에서 anthraquinone類로서 emodin, physcion, chrysophanol과 flavonoid類로서 quercitrin, isoquercitrin, reynoutrin을, 그리고 어린 순에서 malic acid, tartaric acid, citric acid를 단리 보고하였고,<sup>7-10)</sup> 日本産 호장의 뿌리에서 anthraquinon類와 stilbene類로서 resveratrol과 그 배당체인 piceid(resveratrol-3-O-D-glucoside)를 단리 보고하였다.<sup>11,12)</sup> 또한 最近에 stilbene類의 化合物이 *in vitro*에서 細菌과 眞菌의 發育抑制作用이 있음이 보고되었고, 脂質代謝에 있어 triglyceride와 cholesterol의 分解를 抑制한다는 보고도 있다.<sup>13)</sup>

이에 著者는 둥근잎호장(*Polygonum ellipticum*)이 우리나라에서 栽培되거나 野生되어 있음으로 資源植物로서의 利用 可能性을 檢討하고 다른 虎杖類와의 含有成分을 比較 實驗한 바 anthraquinone誘導體로 physcion, emodin, emodin-glucoside를 steroid로서  $\beta$ -sitosterol-glucoside를 單離 同定하였고, stilbene類로 推定되는 物

質을 分離하였다.

## 實驗 및 結果

### 1. 材料植物

京畿道 始興郡 蘇萊面에 있는 서울大學校 生藥研究所 生藥栽培試驗場에서 1981年 10月, 江原道 束草市 雪嶽山麓에서 1981年 8月, 京畿道 龍仁郡 內四面 陽智里에서 1981年 9월에 각각 採集한 根莖을 그늘에 말린 것을 細切하여 使用하였다.

### 2. 試藥 및 機器

Column chromatography用 silica gel은 Kieselgel 60과 Polyamide B-O를, TLC用 silica gel은 Kieselgel 60G를 使用하였고, 展開 및 溶離液은 特級試藥과 工業用을 規定대로 精製하여 使用하였으며 分析機器는 다음과 같다.

MP : Mitamura-Riken Micromelting points apparatus (uncorrected)

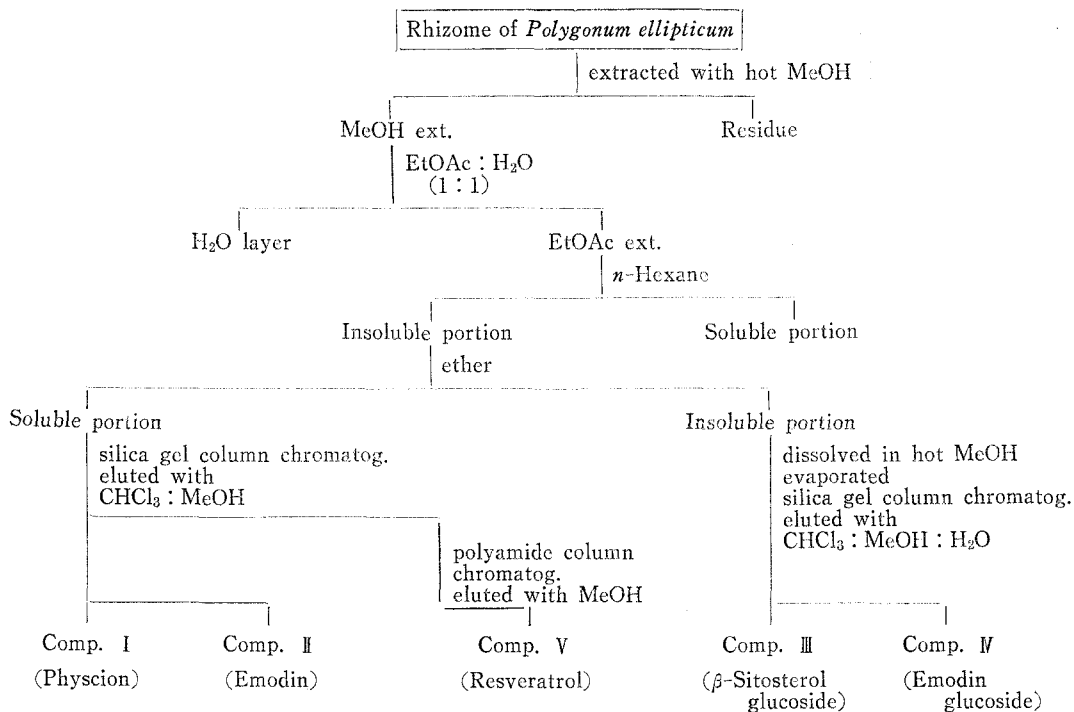
UV : Shimadzu model MPS-50L Recording spectrophotometer

IR : Perkin-Elmer 283-B Infrared spectrophotometer(KBr disc)

NMR : Varian model EM-360 Spectrometer (TMS)

### 3. 抽出 및 分離

細切한 둥근잎호장의 根莖(3kg)을 水浴中에서 MeOH로 數回 抽出한 후 減壓濃縮하여 MeOH 건조엑기스(1 kg)을 얻었다. 이 MeOH 엑기스를 물에 懸濁시키고 EtOAc를 加하여 分劃하고 繼續해서 scheme I과 같이 *n*-hexane 不溶部를 Et<sub>2</sub>O로 抽出하여 Et<sub>2</sub>O 不溶部와 Et<sub>2</sub>O 可溶部로 分離하였다. 먼저 Et<sub>2</sub>O 可溶部를 silica gel column에 걸고 溶離液 CHCl<sub>3</sub> : MeOH=10 : 1로 溶離하여 얻은 分劃을 蒸發濃縮하여 生成된 粗結晶을 MeOH 및 CHCl<sub>3</sub> 混合溶媒로 再結晶하여 黃色 針狀結晶 Compound I을 얻었다. 繼續하여 같은 column에서 溶離液을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH=7 : 1로 바꾸어 溶離하면 朱黃色 粗結晶이 그대로 流出되었다. 이 粗結晶을 MeOH로 再結晶하여 朱黃色 針狀結晶 Compound II를 얻었다. 그



Scheme 1. Extraction and isolation of the compounds

다음 分割을 polyamide column에 걸고 MeOH로 溶離하여 얻은 粗結晶을 MeOH로 再結晶하여 無色 針狀結晶 Compound V를 얻었다.

한편 Et<sub>2</sub>O 不溶部의 MeOH 可溶部를 silica gel column에 걸고 CHCl<sub>3</sub> MeOH 및 H<sub>2</sub>O의 混合溶媒로 溶離하여 얻은 分割을 蒸發濃縮하여 生成된 粗結晶을 CHCl<sub>3</sub>으로 再結晶하여 無色 板狀結晶 Compound III를 얻고, 계속하여 같은 column

에서 그 다음 分割을 蒸發濃縮하여 生成된 粗結晶을 MeOH로 再結晶하여 黃色 針狀結晶 Compound IV를 얻었다(Scheme I).

#### 4. 物質의 同定

##### 1) Compound I

MeOH과 CHCl<sub>3</sub> 混液에서 再結晶하여 mp 204 ~ 205°인 黃色 針狀結晶을 얻었다. 이 物質은 5 % KOH 알콜溶液에 의해 赤色으로 變色되었다.

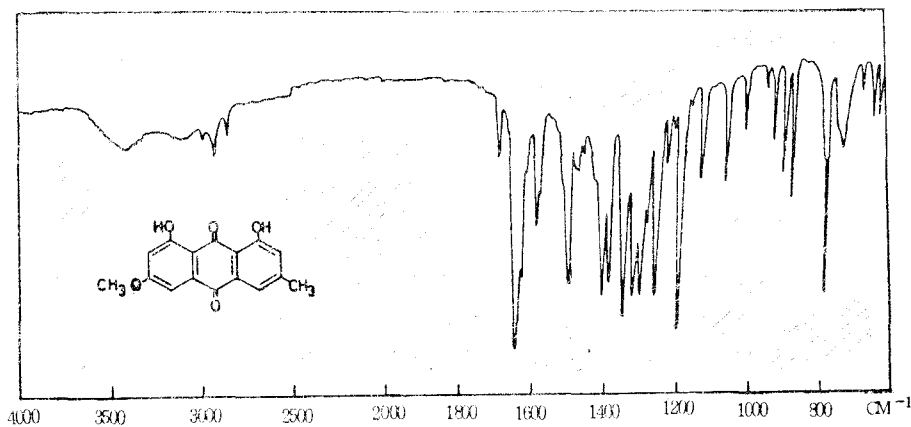


Fig. 1. IR spectrum of physcion.

(Bornträger 反應).

UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 224, 265, 289, 436.

IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm<sup>-1</sup>: 1630(chelated C=O), 1600, 1480(aromatic ring)(Fig. 1).

NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.45(3H, s, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.95 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.72(1H, d, J=2.5Hz, H-7), 7.10(1H, sbr, H-2), 7.40(1H, d, J=2.5Hz, H-7), 7.65(1H, sbr, H-4) (Fig. 2).

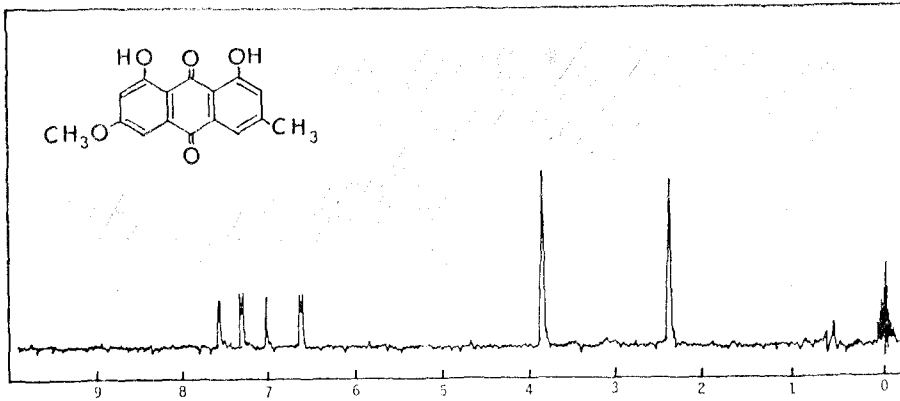


Fig. 2. NMR spectrum of physcion.

UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 220, 255, 291, 444.

IR  $\nu_{\max}^{\text{MeOH}}$ cm<sup>-1</sup>: 3500~3200(OH), 1630(C=O) 1470(aromatic ring)(Fig. 3).

NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.40(3H, s, Ar-CH<sub>3</sub>), 6.57 (1H, d, J=2.5Hz, H-7), 7.02(1H, sbr, H-2), 7.17(1H, d, J=2.5Hz, H-5),

Compound I의 諸理化學的 性狀과 spectrum data는 physcion의 보고된 값과 一致하였고, 나 도하수오에서 분리한 physcion의 標品과 混融試驗에서 融點降下가 일어나지 않았으므로 Compound I은 physcion으로 同定하였다.<sup>14-19)</sup>

2) Compound II

MeOH에서 再結晶하여 mp 254~255°인 朱黃色 針狀結晶을 얻었다. 이 物質도 Bornträger 反應에 陽性을 나타내었다.

7.40(1H, sbr, H-4), 11.94(1H, s, OH), 12.01(1H, s, OH)(Fig. 4).

Compound II의 諸理化學的 性狀과 spectrum data가 emodin의 보고된 값과 一致하였고, emodin 標品과 混融試驗 結果 融點降下가 일어나지 않았으므로 Compound II는 emodin으로 同定하였다.<sup>21,22)</sup>

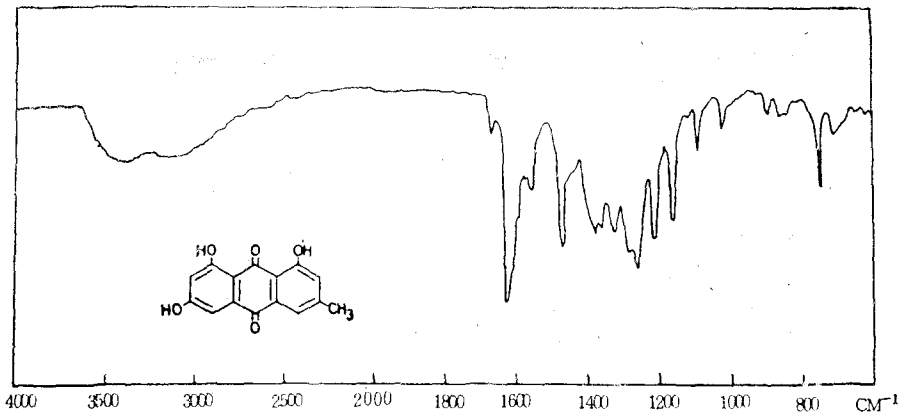


Fig. 3. IR spectrum of emodin.

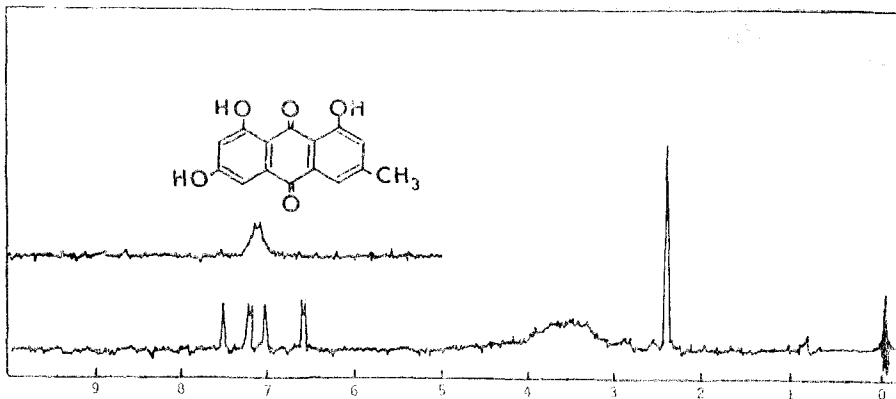


Fig. 4. NMR spectrum of emodin.

3) Compound III

CHCl<sub>3</sub>에서 재결晶하여 mp 280~282°인 無色板狀結晶을 얻었다. 이 物質은 Libermann-Buchard 反應에 陽性(blue→pink)이고 왕호장근에서 얻은 β-sitosterol-glucoside 標品과 混融試驗 結果 融點降下가 없었다. 또한 가수분해하여 얻은 aglycone도 標品과 TLC에서 Rf值가 一致하였고 混融試驗 結果 融點降下가 일어나지 않았으므로 β-sitosterol-glucoside로 同定하였다.

4) Compound IV

MeOH에서 재결晶하여 mp 191~192°인 黄色針狀結晶을 얻었다. 이 物質 역시 Bornträger 反應에 陽性을 나타내었다.

UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 221.50, 285, 433.50.

IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup> : 3400(OH), 1630(C=O), 1600,

1470(aromatic ring), 1100~1000(glycosidic)(Fig. 5).

<Acetate>

Compound IV를 無水 pyridine에 녹이고 無水醋酸을 넣어 室溫에서 24時間 反應시킨 후 冷水를 加하여 反應을 中止시키고 析出된 沈澱을 濾過한 후 MeOH 溶液에서 재결晶하여 淡黄色 結晶을 얻었다.

IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 1745, 1220(acetate)(Fig. 6).

NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.05(6H, s), 2.08(3H, s), 2.12(3H, s); 4×(AcO-sugar), 2.32(3H, s, CH<sub>3</sub>-Ar), 2.47(3H, s, AcO-Ar), 2.52(3H, AcO-Ar), 4.27(2H, sbr, H-5', 6'), 0.5~5.5(4H, m, H-1', 2', 3', 4'), 7.25(1H, sbr, H-2), 7.30(1H, d, J=2Hz, H-7), 7.78(1H, d, J=2Hz, H-5), 7.99

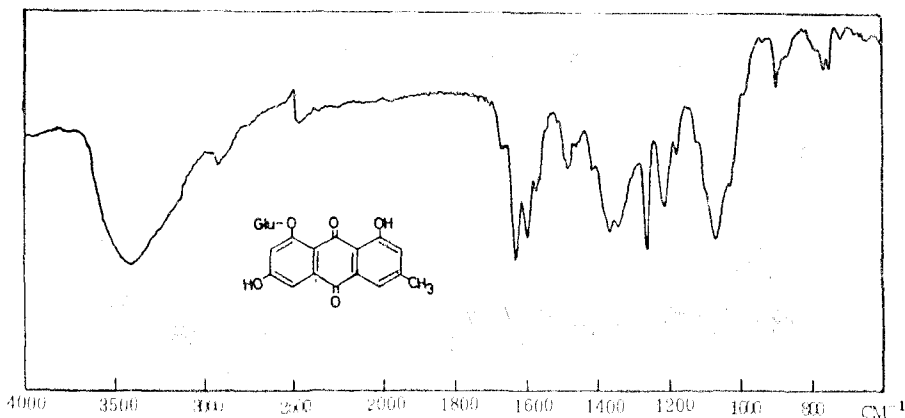


Fig. 5. IR spectrum of emodin glucoside.

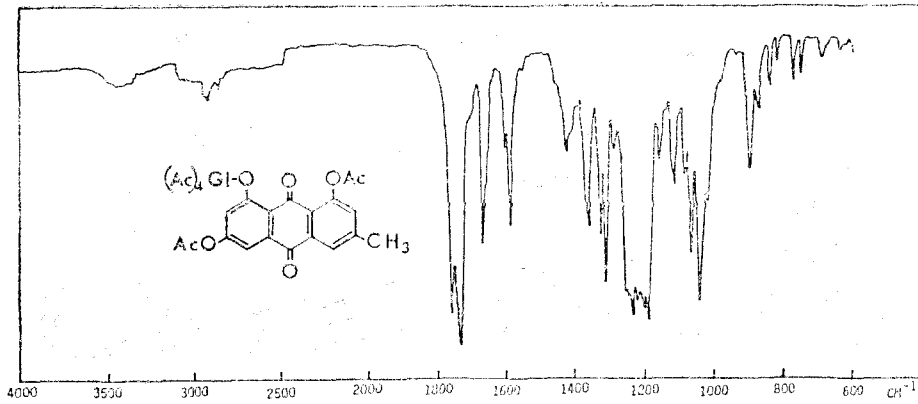


Fig. 6. IR spectrum of emodin glucoside acetate.

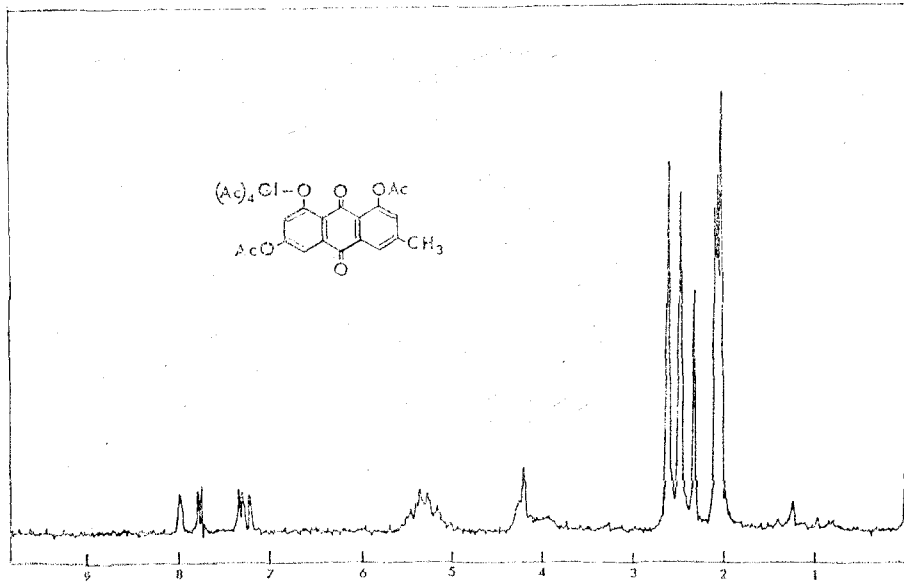


Fig. 7. NMR spectrum of emodin glucoside acetate.

(1H, sbr, H-4)(Fig. 7).

<Aglycon>

Compound IV를 MeOH과 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 함께 수욕상에서 2시간 가열하고 MeOH을 증발시킨 후 放置하였을 때 酸性水溶液에서 朱黃色 針狀 結晶이 折出되었다. 이 물질을 emodin 標品과 TLC한 結果 Rf值가 同一하였고, 混融試驗 結果 融點降下가 없었다.

<Sugar>

앞의 aglycon 結晶을 濾過한 후 母液을 EtOAc로 振盪해 내고 水層을 Ba(OH)<sub>2</sub>로 中和한 다음 BaSO<sub>4</sub>를 濾去하고 濾液을 濃縮하여 標品 D-

glucose와 함께 TLC 한 結果 同一한 Rf值를 나타내었다.

또한 compound IV는 β-glucosidase를 37°C에서 2시간 作用시켰을 때 emodin과 glucose로 加水分解됨을 TLC상으로 確認하였다. 위의 모든 實驗과 data로 compound IV는 emodin-8-O-β-D-glucoside로 同定하였다.<sup>22,23)</sup>

5) Compound V

MeOH에서 再結晶하여 mp 256~258°인 無色 針狀結晶을 얻었다. 이 物質은 IR spectrum에서 stilbene系 化合物의 spectrum data와 一致하였고 또한 UV spectrum에서 phenol性 水酸基의 存在

를 確認할 수 있었으므로 抗菌作用이 있는 stilbene系 化合物로 推定하였다.

### 考 察

Anthraquinone系 化合物<sup>24)</sup>은 高等植物以外에 地衣類, 곰팡이류, 昆蟲類 등에 分布하고 있으며 옛부터 天然染料나 泄瀉藥으로 使用되어 왔다. <sup>25-28)</sup> 高等植物에서는 Polygonaceae(*Rheum*屬), Liliaceae(*Aloe*屬), Leguminosae(*Cassia*屬), Rhamnaceae(*Rhamnus*屬) 등에 特히 많이 含有되었다.

이 化合物들은 植物의 生體 및 新鮮한 生藥에서는 還元型인 anthrone으로도 存在하며 空氣中에서 서서히 酸化되어 anthraquinone으로 된다. Anthrone型은 殺菌성이 있고 腸管에 대한 粘膜炎刺戟이 심하여 峻下, 嘔吐의 症狀을 나타내므로 新鮮한 生藥은 쓰이지 않는다.<sup>14)</sup>

配糖體型이 aglycon型보다 藥效가 더 優秀하다는 說도 있으며 anthraquinone은 腸內細菌들에 의해 活性型의 anthrone으로 되어 藥效를 나타낸다는 說도 있다.<sup>29)</sup>

이에 著者는 韓國產 둥근잎호장의 含有成分을 檢索한 結果 anthraquinone 誘導體인 physcion, emodin, emodin-8-O-β-D-glucoside와 sterol 類로서 β-sitosterol-glucoside를 單離 同定하였고, 또한 抗細菌과 抗真菌作用이 있다고 알려진 stilbene系化合物로 推定되는 物質을 分離하였으므로 옛부터 漢方에서 緩下 및 化膿性皮膚病의 治療目的으로 使用되어온 理由를 確認할 수 있었다.

또한 虎杖類로서는 우리나라 資源植物에 호장과 왕호장의 2種만이 記載되어 있으나 調査結果로 둥근잎호장도 野生化되어 있음으로 우리나라에서는 虎杖類 生藥의 資源植物이 될 수 있다고 思料된다.

### 結 論

韓國產 둥근잎호장(*Polygonum ellipticum* Mi-go)의 根莖에 대한 成分研究 結果 anthraquinone 誘導體인 physcion, emodin, emodin-8-O-β-D-

glucoside와 sterol로서 β-sitosterol-glucoside를 單離 同定하였고, 抗細菌과 抗真菌作用이 있다고 알려진 stilbene系化合物로 推定되는 物質도 分離하였다.

(1982년 12월 19일 접수)

### 參 考 文 獻

1. 李昌福: 大韓植物圖鑑, 郷文社, pp. 303~304 (1980)
2. Chi, H.J.: *Korean J. Pharmacog.*, 6(1):1 (1975)
3. 李時珍: 本草綱目 十六卷 十八面 錦章圖書局, 上海
4. 權 採·俞好通·朴允德: 郷藥集成方 卷八十 (1431)
5. 黃度淵·黃必秀: 方藥合編 (1885)
6. 李昌福: 서울大學校 論文集 生農系 第20輯 p-89 (1969)
7. Nakamura, Ohta, Fukuji: *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 938 (1937)
8. Tsukamoto, Yamakawa: *J. Pharm. Soc. Japan*, 64, 131 (1944)
9. Takemoto, Koike: *J. Pharm. Soc. Japan*, 73, 100 (1953)
10. Nakaoki, Morida: *J. Pharm. Soc. Japan*, 76, 323 (1956)
11. Tsukioa: *J. Pharm. Soc. Japan*, 74, 379 (1954)
12. Michinori Kubo et al: *Japan J. Pharmacog.*, 35 (1), 58 (1915)
13. Hideko Arichi, et al: *Chem. Pharm. Bull.* 30(5) 1766~1770 (1982)
14. M. Takido: *Chem. Pharm. Bull.*, 6, 397 (1958)
15. M. Tabata et al.: *Lloydia*, 38, 131 (1974)
16. M. Takido et al.: *Lloydia*, 40, 191 (1976)
17. H. Berrurier et al.: *Planta Medica*, 31, 208 (1977)
18. S. Takahashi, et al.: *Planta Medica*, 33, 389 (1978)
19. W. Steglich and W. Lösel: *Tetrahedron*, 25, 4391 (1969)
20. T. Murakami, K. Ikeda and M. Takido: *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 1254 (1973)
21. H. Okabe, K. Matsuo and I. Nishioka: *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 1254 (1973)
22. R.D. Tiwari and J. Singh: *Phytochem.*, 18, 906 (1978)

23. G. Demuth, H. Hinz, O. Seligmann and H. Wagner: *Planta Medica*, **33**, 53 (1978)
24. R.H. Thomsen: Naturally Occurring Quinones, 2nd Ed. Academic Press, New York (1971)
25. S. Shibata, T. Murakami, O. Tanaka, G. Chihara and M. Sumimoto: *Chen. Pharm. Bull.*, **3**, 274 (1955)
26. H.J. Banks, D.W. Cameron and W.D. Raverty: *Aust. J. Chem.*, **29**(10), 2231 (1976)
27. E. Stahl: Thin Layer Chromatography, A Laboratory Handbook 2nd Ed. Springer Verlag, New York, pp-706~709 (1969)
28. 刈米達夫: 最新植物化學, p-83 (1976)
29. M. Dressen, J. Stragier and H. Eyssen: *Planta Medica*, **39**, 246 (1980)