

王虎杖根의 성분 연구

池亨浚 · 文熙琇 · 李容柱*

서울대학교 生藥研究所 · 成均館대학교 藥學大學*

(Received February 10, 1983)

Hyung-Joon Chi, Hee-Soo Moon and Yong-Ju Lee*

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110 and

*College of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suweon 170, Korca

Anthraquinones from the Rhizome of *Polygonum sachalinense*

Abstract—The rhizome of *Polygonum sachalinense* Fr. Schm. (= *Reynoutria sachalinensis* Nakai, Polygonaceae) has been used as “*Polygoni Rhizoma*” (Hü Zhāng) in the Orient as laxatives, diuretics and for treatment of suppurative dermatitis, gonorrhoea, favus and athlete’s foot. From the methanolic extract of the dried rhizome physcion, emodin, emodin-8-O- β -D-glucoside as anthraquinone derivatives and β -sitosterol glucoside were isolated and identified. Stilbene derivatives which have antibacterial and antifungal activities were also isolated.

虎杖(*Polygoni Rhizoma*)은 다디풀과(Polygonaceae)에 속하는 多年草의 根莖으로서 漢方에서 緩下, 利尿, 通經劑로 쓰이고,¹⁾ 化膿性疾患, 淋疾, 白癬, 膀胱炎, 尿道炎등에도 使用하는 生藥이다.

虎杖은 本草綱目²⁾ 木部 中品에 收載되어 있으며 別名 苦杖, 大蟲杖, 斑杖, 酸杖등으로 記載하고 있다. 鄉藥集成方³⁾에 紺著(吏讚鄉名), 鄉藥採取月令⁴⁾에 紺著(鄉名), 方藥合編⁵⁾에는 虎杖根(目次)과 감젓우리(內容)로 記述되어 있다.

韓國에 生育하고 있는 虎杖類로는 「호장」(*Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.), 「왕호장」(*Polygonum sachalinense* Fr. Schm.) 및 「둥근잎호장」(*Polygonum ellipticum* Migo)의 3가지 種類가 있다. 그리고 우리나라에서 市販되는 虎杖의 大部分은 「왕호장」의 根莖이고 一部 地方에서 만 「호장」의 根莖을 供用하며 「둥근잎호장」의 根莖은 市販되지 않는다고 한다.⁶⁾

「왕호장」은 鬱陵島産으로 줄기는 높이 2~3m정도로 곧추 자라며 잎쪽에 올라가서 Y形으로 分枝되고 굵기는 2~5cm內外이다. 원줄기는 속이 비어 있으며 녹색이지만 光線이 닿으면 붉어지고 어린 순은 죽순과 비슷하다. 잎은 어긋나며 葉柄은 2cm內外, 葉身은 15~30cm의 大卵形 또는 長卵形으로 끝은 뾰족하고 葉脚은 心臟形이고 잎의 뒷면은 灰綠色이며 托葉은 膜質이다. 꽃은 二家花로서 8~9월에 피며 白色이고 總狀花序는 葉腋과 가지 끝에 달리며 털이 密生한다. 瘦果는 길이 3mm 정도로서 세모진 卵形이다. 地下部位는 거의 肥厚된 直生性 根莖의 덩어리(塊)로서 가는 뿌리가 根莖을 둘러싸서 나 있다.⁷⁾ 市販品은 길이 15~21cm로 자르고 굵기는 2~5cm이며

마디는 뚜렷하지 않다. 냄새는 거의 없으며 맛은 약간 떫고 쓰다. 빛깔은 外面은 赤褐色이고 破折面은 黄色이다.

「왕호장」의 成分으로는 phenolic acids,⁹⁾ flavonoids,⁹⁻¹³⁾ anthocyanins¹⁴⁾와 anthraquinones^{13, 15)}등이 알려져 있고, Tsukida등¹⁶⁾은 anthraquinone류가 paper chromatography에 의해 確認되지 않는다고 하였다. 「호장」뿌리의 成分으로는 anthraquinone類로서 Tsukida등¹⁷⁾이 chrysophanol, physcion, emodin을, Murakami등¹⁸⁾이 emodin-8-O-β-D-glucoside, physcion-8-O-β-D-glucoside를, stilbene類로서 Nomomura등¹⁹⁾이 resveratrol과 그 配糖體 peceid(resveratrol-3-O-D-glucoside)를 單離 報告하였다. 이 stilbene 誘導體는 *Picea glehnii*²⁰⁻²²⁾의 잎과 *Rheum*屬^{23, 24)} *Polygonum*屬²⁵⁾植物에 含有되어 있는 化合物과 類似하다.

또한 最近에 그 stilbene類 化合物의 抗真菌, 抗細菌活性이 認定되었고,²⁶⁾ 그것이 脂質代謝에 있어 triglyceride와 cholesterol의 分解를 抑制하여 hyperlipemia의 治療에 使用된다는 論文도 發表되었다.²⁷⁾

이에 著者は 韓國產 「왕호장」根莖의 成分이 밝혀져 있지 않음에 着眼하여 이 成分檢索을 시도한 바 anthraquinone類로서 physcion, emodin, emodin-8-O-β-D-glucoside와 β-sitosterol glucoside를 單離 確認하였고 또한 stilbene類로 推定되는 物質을 單離하였기에 報告하는 바이다.

實驗 方法 및 結果

器機, 試藥 및 材料—Column chromatography用 silica gel은 Kieselgel 60(Merk Co.)을 使用하였고, thin layer chromatography用 silica gel은 Kieselgel 60G(Merck Co.)를 使用하였다. 展開 및 溶離溶媒는 特級試藥과 工業用을 規定대로 精製하여 使用하였다.

MP 측정에는 Mitamura-Riken사의 Micro melting points apparatus를 사용하였고, UV 측정에는 Shimadzu사의 Model MPS-50L, UV spectrophotometer를, IR측정에는 Perkin-Elmer사의 283-B, Infrared spectrophotometer를, NMR 측정에는 Varian사의 Model EM-360, Spectrometer(TMS)를 사용하였다.

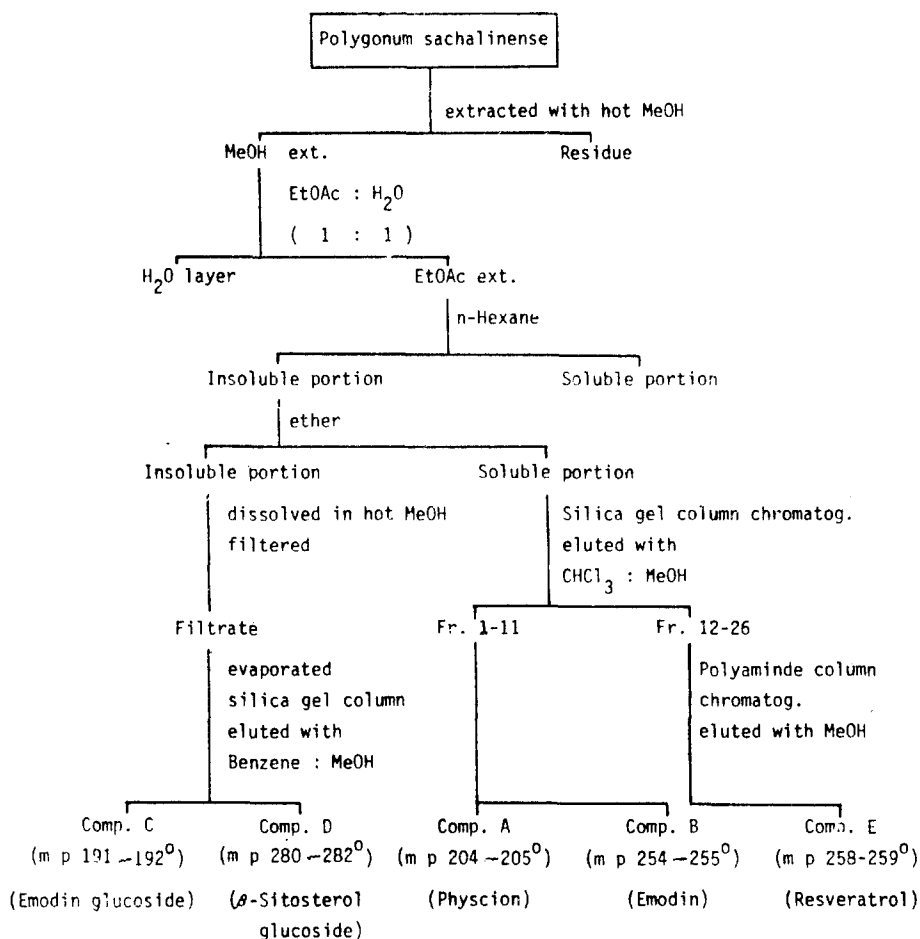
材料는 京畿道 始興郡 蘇來面に 있는 서울大學校 生藥研究所 生藥栽培試驗場에 移植栽培한 「왕호장」의 根莖을 가을에 採掘하여 陰乾, 細切하여 使用하였다.

抽出 및 分離—乾燥材料를 水浴上에서 MeOH로 5回 抽出한 후 減壓 濃縮하여 MeOH액기스를 얻었다. 이 액기스를 물에 懸濁시킨 후 EtOAc로 分割하여 EtOAc層을 取해 減壓 濃縮하였다. 이 EtOAc액기스를 다시 *n*-hexane으로 分割하여 그 不溶部分을 室溫에서 Et₂O로 抽出하였다.

Et₂O 可溶部分을 濃縮하여 그 액기스를 silica gel column에서 CHCl₃와 MeOH의 混合液으로 溶離하여 fraction 1~11에서 Compound A (mp 204~205°)와 Compound B (mp 254~255°)를 單離하였고, fraction 12~26을 濃縮하여 polyamide column에서 MeOH로 溶離하여 Compound E(mp 258~259°)를 얻었다. 또한 Et₂O 不溶部分을 水浴上에서 MeOH에 녹인후 熱時 濾過한 濾液을 濃縮하여 silica gel column에서 benzene과 MeOH 混合液으로 溶離하여 Compound C(mp 191~192°)와 Compound D (mp 280~282°)를 單離하였다(Scheme I).

· 物質의 同定—1) Compound A: MeOH와 CHCl₃ 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(alcohol)試液에 의해 赤色으로 變色되었다(Bornträger 反應).

IR^{28, 29, 35)} ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3400~3500 (OH), 1630 (chelated C=O), 1600, 1475(aromatic C=C)



Scheme I—Extraction and isolation of the compounds.

(Fig. 1).

UV^{28,29,35} λ_{max}^{BrOH} nm: 220, 255, 291, 444 (Fig. 2).NMR^{30,35} δ(in CDCl₃): 2.45 (3H, s, Ar-CH₃), 3.95 (3H, s, OCH₃), 6.72 (1H, d, J_{meta}=2.5Hz, H-7), 7.10 (1H, sbr, H-2), 7.40 (1H, d, J_{meta}=2.5Hz, H-5), 7.65 (1H, sbr, H-4), 12.12 (1H, s, OH), 12.31 (1H, s, OH) (Fig. 3).

Compound A의 諸理化學的 性狀과 spectrum data가 phycion의 보고된 값과 一致하였고, 「나도하수오」에서 얻은 phycion 標品과의 混融試驗에서 融點降下가 일어나지 않았으므로 phycion으로 同定하였다.

2) Compound B: MeOH溶液에서 再結晶하여 mp 254~255°인 朱黃色 針狀 結晶을 얻었다. 이 物質도 Borträger 反應에 陽性을 나타내었다.

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3400~3500 (OH), 1630 (chelated C=O), 1600, 1475 (aromatic C=C)

(Fig. 4).

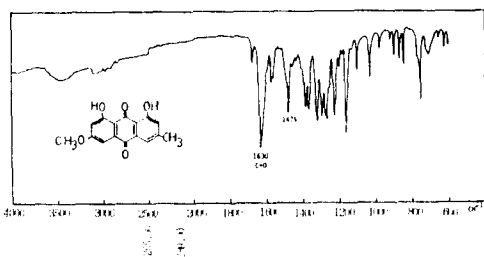


Fig. 1-IR spectrum of physcion

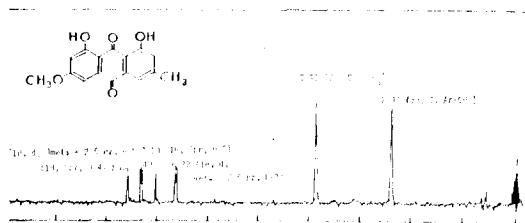


Fig. 3-NMR spectrum of physcion.

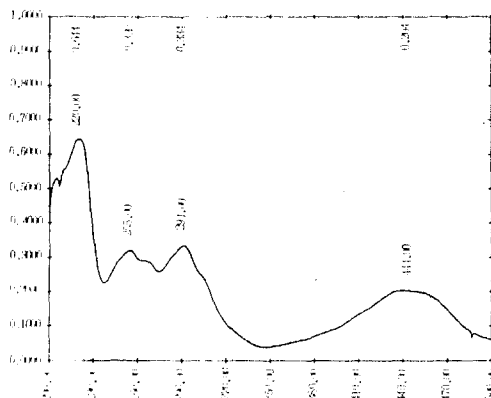


Fig. 2-UV spectrum of physcion.

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 224, 265, 289, 436 (Fig. 5).

NMR δ (DMSO d_6): 2.40 (3H, s, Ar-CH₃), 6.57 (1H, d, J=2.5Hz, H-7), 7.02 (1H, sbr, H-2), 7.17 (1H, d, J=2.5Hz, H-5), 7.40 (1H, sbr, H-4), 11.94 (1H, s, OH), 12.01 (1H, s, OH) (Fig. 6).

Compound B의 諸理化學的 性狀과 spectrum data가 emodin의 報告된 값과 一致하였고, 「나도하수오」에서 얻은 emodin標品과의 混融試驗에서 融點 降下가 없었으므로 emodin으로 同定하였다.

3) Compound C: MeOH 溶液에서 再結晶하여 mp 191~192°인 黃色 針狀 結晶을 얻었다. 이

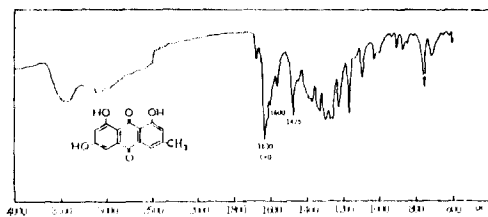


Fig. 4-IR spectrum of emodin.

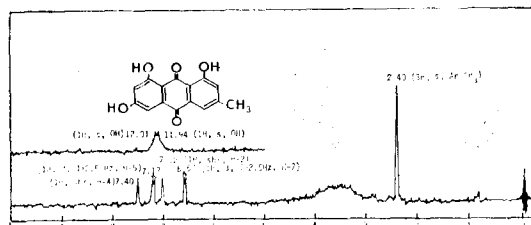


Fig. 6-NMR spectrum of emodin.

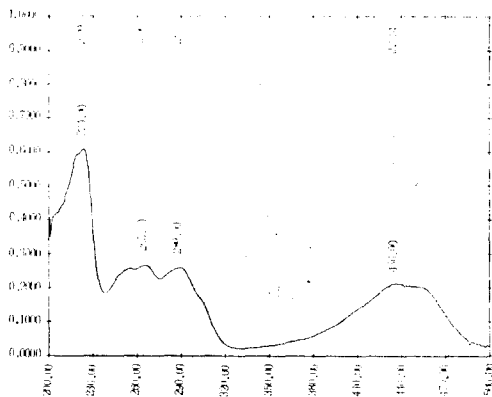


Fig. 5-UV Spectrum of emodin.

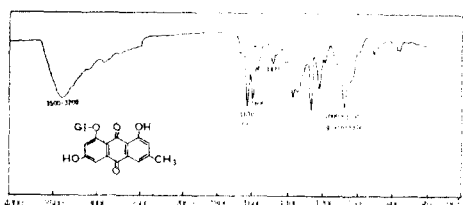


Fig. 7-IR spectrum of emodin-8-O-β-D-glucoside.

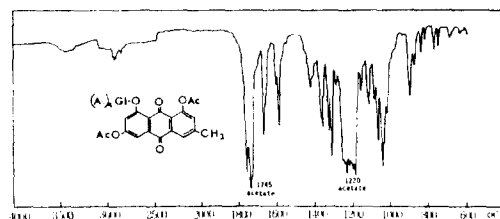


Fig. 9-IR spectrum of emodin glucoside acetate.

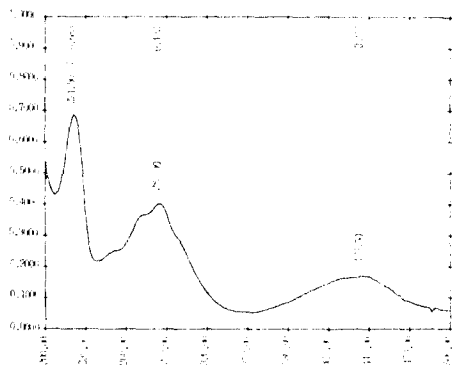


Fig. 8-UV spectrum of emodin-8-O-β-D-glucoside.

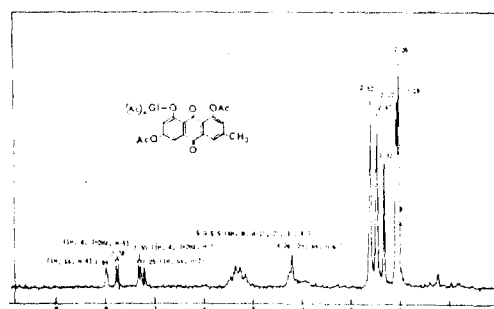


Fig. 10-NMR spectrum of emodin glucoside acetate.

物質 역시 Bornträger 反應에 陽性을 나타내었다.

IR³¹⁾ ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3200~3500 (OH), 1630 (chelated C=O), 1600, 1475 (aromatic C=C), 1000~1100 (glycosidic) (Fig. 7).

UV³¹⁾ $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 221, 285, 433 (Fig. 8).

Compound C의 Acetate: Compound C를 無水 pyridine中에서 acetic anhydride로 acetylation하여 淡黄色의 acetate를 얻었다(mp 206~208°).

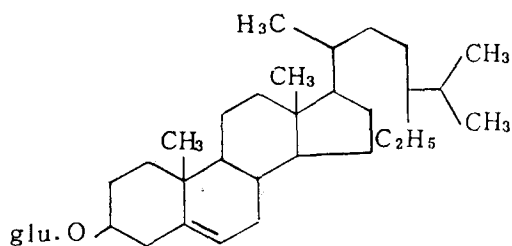
IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1220, 1745 (acetate) (Fig. 9).

NMR^{18,32-34)} $\delta(\text{CDCl}_3)$: 2.05 (6H, s), 2.09 (3H, s), 2.12 (3H, s), 4×(AcO-sugar), 2.32 (3H, s), 2.47 (3H, s), 2.52 (3H, s), CH₃-Ar, 2×(AcO-Ar), 4.26 (2H, bs, H-6'), 5.0~5.5 (4H, m, H-1', 2', 3', 4'), 7.25 (1H, bs, H-2), 7.30 (1H, d, J=2Hz, H-7), 7.78 (1H, d, J=2Hz, H-5), 7.99 (1H, bs, H-4) (Fig. 10).

Compound C의 Aglycon: Compound C를 MeOH과 1% H₂SO₄과 함께 水浴上에서 2時間 加熱하고 MeOH을 蒸發시킨 후 하루 放置했을 때 aglycon이 酸性 水溶液에서 朱黄色 針狀 結晶으로 析出되었다. 이 物質을 emodin標品과 TLC한 결과 Rf值가 同一하였고, 混融試驗 結果 融點降下가 없었다.

Compound C의 Sugar: 앞의 aglycon 結晶을 濾取하여 母液을 EtOAc로 抽出해 내고 水層을 Ba(OH)₂로 中和한 다음 BaSO₄를 濾去하고 濾液을 濃縮하여 標品 D-Glucose와 함께 TLC한 結果 同一한 Rf值를 나타내었다. 또한 Compound C는 β-glucosidase를 37°C에서 2時間 作用시켰을 때 emodin과 glucose로 加水分解됨을 TLC로 確認하였다.

위의 모든 實驗과 data로서 Compound C는 emodin-8-O-β-D-glucoside로 同定하였다.



4) Compound D: CHCl_3 으로 再結晶하여 mp 280~282°인 無色 板狀 結晶을 얻었다. 이 物質은 Liebermann-Burchard 反應에서 陽性(pink→blue)을 보였으며, 人蔘에서 얻은 β -sitosterol glucoside標品과의 混融試驗結果 融點降下가 없었다. 또한 加水分解한 aglycon도 β -sitosterol의 標品과 TLC에서 Rf值가 一致하였고 混融試驗結果 融點降下가 일어나지 않았으므로 Compound D를 β -sitosterol glucoside로 同定하였다.

5) Compound E: MeOH과 CHCl_3 混液에서 再結晶하여 無色 針狀 結晶을 얻었다. 이 物質은 UV에서 靑色 螢光을 나타내었고 FeCl_3 反應에 綠色을 發하였다. 또한 IR spectrum에서 stilbene系 化合物의 peak가 나타나므로 抗菌作用이 있다고 하는 stilbene類 物質로 推定된다.

考 察

Anthraquinone系 化合物³⁵⁾은 예로부터 天然染料나 瀉下劑로 쓰여왔다. 그 중 瀉下劑로 쓰여온 1,8-dihydroxy anthraquinone은 Polygonaceae(*Rheum*屬), Liliaceae(*Aloe*屬), Leguminosae(*Cassia*屬), Rhamnaceae(*Rhamnus*屬)등의 植物에 分布하며 植物 生體 및 新鮮한 生藥에서는 還元型인 anthrone으로도 存在하며 空氣中에서 서서히 酸化를 받아 anthraquinone으로 된다. Anthrone型은 그 作用이 激烈하여 峻下, 嘔吐 등의 症狀을 나타내므로 新鮮한 生藥은 使用하지 않는다.³⁶⁾

韓國產 「왕호장」 根莖의 化學成分을 檢索한 바 몇가지 anthraquinone類가 單離, 同定되었으므로 漢方에서 緩下藥으로 쓰여온 理由가 究明되었다고 생각되며, 또한 stilbene類의 存在의 確認은 이 生藥이 細菌과 眞菌에 의한 疾病의 治療에 사용될 수 있음을 시사하고 있다.

結 論

「왕호장」(*Polygonum sachalinense* Fr. Schm.) 根莖에서 anthraquinone類로서 physcion, emodin, emodin-8-O- β -D-glucoside와 β sitosterol glucoside를 單離, 同定하였고 stilbene類로 推定되는 物質을 單離하였다.

標品을 提供해 주신 서울大學校 藥學大學 韓大錫 教授님과 趙熙在님께 感謝드립니다.

文 獻

1. 林基興, 藥用植物學 各論, p.102 東明社 (1961).
2. 李時珍, 本草綱目 十六卷 十八面 錦章圖書局, 上海
3. 權 採·俞好通·朴允德, 鄉藥集成方, 卷八十 (1431).
4. 俞好通·盧重禮, 鄉藥採取月令 (1431).
5. 黃度淵, 方藥合編 (1885).
6. H.J. Chi, *Kor. J. Pharmacol.*, 6, 1 (1975).
7. 李昌福, 大韓植物圖鑑 鄉文社 (1980).
8. A.S., Vechar, Z.P. Kuznyetsova and I.I. Chekalinshaya, *Vestsi Akad. Navuk. USSR, Ser. Biyal. Navuk*, 71 (1980), [CA 94, 44120j (1981)].
9. T. Nakaoki and N. Norita, *Yakugaku Zasshi*, 76, 323 (1956).

10. T.H. Kim, and C.H., Lee *Kor. J. Pharmacog.*, **4**, 75 (1973).
11. S.S. Kang, *Kor. J. Pharmacog.*, **12**, 208 (1981).
12. S.S. Kang, and W.S. Woo, *Arch. Pharm. Res.*, **5**, 13(1982).
13. T.K. Chumbalov, Mukhamed' yarova M.M. and V.S. Baeva, *Rast. Resur.*, **5**, 575 (1969). [CA **72**, 97314d (1970)].
14. Z.P. Kuznetsova, *Vestsi Akad. Navuk USSR*, Ser. Biyal. Navuk, **45** (1975). [CA **91**, 171655a (1979)].
15. A.J. Steinhauer, *Pharm. Weekblad*, **56**, 1084 (1919).
16. K. Tsukida, N. Suzuki and M. Yokota, *Yakugaku Zasshi*, **74**, 224 (1954).
17. K. Tsukida and M. Yonemichi, *Yakugaku Zasshi*, **74**, 379 (1954).
18. T. Murakami, K. Ikeda and M. Takido, *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 2299 (1968).
19. S. Nomura, H. Kanagawa and A. Makimoto, *Yakugaku Zasshi*, **83**, 983 (1963).
20. T. Kariyone, M. Takahashi, T. Ito and K. Masutani, *Yakugaku Zasshi*, **78**, 935 (1958).
21. T. Kariyone, M. Takahashi, T. Ito and K. Masutani, *Yakugaku Zasshi*, **79**, 219 (1959).
22. T. Kariyone, M. Takahashi, T. Ito and K. Masutani, *Yakugaku Zasshi*, **79**, 394 (1959).
23. T. Murakami and K. Tanaka, *Yakugaku Zasshi*, **93**, 733 (1973).
24. G. Nonaka, M. Minami and I. Nishioka, *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 2300 (1977).
25. K. Hata, M. Kozawa and K. Baba, *Yakugaku Zasshi*, **95**, 211 (1975).
26. M. Kubo, Y. Kimura, H. Shin, H. Handa, T. Tani and K. Namba, *Shoyakugaku Zasshi*, **35**, 58 (1981).
27. H. Arichi, Y. Kimura, H. Okuda, K. Baba, M. Kozawa and S. Arichi, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 1766 (1982).
28. M. Tabata, *et al.*, *Lloydia*, **38**, 131 (1974).
29. H. Berrurier, *et al.*, *Planta medica*, **31**, 208 (1977).
30. W. Steglich and W. Lösel, *Tetrahedron*, **25**, 4391 (1969).
31. H. Wagner and L. Hörhammer, *Z. Naturforsch.*, **18 b**, 89 (1963).
32. H. Okabe, K. Matsuo and I. Nishioka, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1254 (1973).
33. R.D. Tiwari and J. Singh, *Phytochem.*, **18**, 906 (1978).
34. G. Demuth, H. Hinz, O. Seligmann and H. Wagner, *Planta medica*, **33**, 53 (1978).
35. R.H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, 2nd Ed. Academic Press, New York (1971).
36. 刘米達夫, 最新植物化學, p.83 (1976).