

해당화 지하부에서 분리한 탄닌 화합물¹⁾

박 중 철 · 양 한 석* · 이 승 호**

순천대학교 한약자원학과 · *부산대학교 약학대학 · **한국화학연구소

A Tannin Compound Isolated from the Underground Part of *Rosa rugosa* Thunb.¹⁾

Jong Cheol Park, Han Suk Young* and Seung Ho Lee**

Department of Oriental Medicine Resources, Suncheon National University, Suncheon 540-742,

*College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735 and

**Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

Abstract—A tannin compound has been isolated from the underground part of *Rosa rugosa* Thunb. and its structure has been established to be methyl gallate 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside(1) on the basis of chemical and spectroscopic evidences. This compound was the first example in this plant.

Keywords—*Rosa rugosa* · Rosaceae · tannin · gallic acid glucoside gallate · methyl gallate 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside · gallic acid 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside

해당화(*Rosa rugosa* Thunb.)는 장미과에 속하는 낙엽관목으로 가지에 털이 있으며 바닷가 모래땅에 잘 자란다.²⁾ 꽃은 중국³⁾에서는 打撲傷, 風痺, 腹中冷痛의 치료 및 부인의 月經過多, 下痢 등에 사용하며, 일본⁴⁾에서는 꽃의 색소를 천연착색료로 이용하기도 한다. 우리나라에서는 지하부를 당뇨병치료제⁵⁾로 사용하고 있다.

식용식물에서의 화학성분과 생리활성 연구의 일환으로서 해당화의 생리활성물질 탐색을 계속하고 있다. 저자 등은 이 식물로부터 β -sitosterol glucoside, campesterol glucoside⁶⁾, euscaphic acid⁷⁾, kaji-ichigoside F₁, rosamultin, arjunetin⁸⁾, quercetin, methyl gallate, hyperin, catechin⁹⁾ 등을 분리하였으며 다시 지하부에서 탄닌 성분을 분리하여 그 구조를 결정하였기에 보고한다.

실 험 방 법

실험재료 및 기기—해당화 지하부는 92년 5월

전남 함평군에서 채집, 감정한 후 사용하였고, 표본은 순천대 한약자원학과에 보관중이다. 실험에 사용한 기기 및 시약은 전보⁹⁾와 같으며, FAB-MS는 Kratos MS 25 RFA를 사용하였다.

추출 및 분리—음건한 해당화 지하부(1.5 kg)를 세절하여, 환류냉각장치를 사용하여 MeOH로 3회 중탕하여 추출하고, 그 추출액을 여과후 감압하에서 농축하여 MeOH 엑스를 얻었다. MeOH 엑스는 10% MeOH로 현탁시키고, CHCl₃, EtOAc, *n*-BuOH 및 H₂O 가용부로 각각 분획하였다. 이중 EtOAc 분획분을 silica gel의 CHCl₃-MeOH-H₂O(7:3:1, 하층) 및 CHCl₃-MeOH-H₂O(65:35:10, 하층) 용출용매로 column chromatography를 실시하여 10개의 분획을 얻었다. 그 중 가장 극성이 큰 분획물을 다시 Sephadex LH-20 column에 걸어 H₂O-EtOH(gradient)의 용매로 순차적으로 용출시켜 화합물 I-A(1)(50 mg), I-B(1.39 g), I-C(1.46 g)를 분리하였다.

Table I. ^{13}C -NMR data for compounds 1 and 2 (δ values)

Carbon No.	1 ^{a)}	2 ^{b)}	
Glucose	C ₁	103.4	104.0
	C ₂	74.0	74.4
	C ₃	76.5	76.9
	C ₄	70.7	71.1
	C ₅	75.2	75.6
	C ₆	64.5	64.9
Aglycone	C ₁	121.0	121.3
	C ₂	112.6	113.6
	C ₃	146.4	146.5
	C ₄	141.0	141.2
	C ₅	146.3	146.3
	C ₆	110.9	111.6
	-COO-	167.8	169.1
	-OCH ₃	52.3	
Galloyl	C ₁	121.1	121.5
	C _{2,6}	109.8	110.0
	C _{3,5}	145.9	145.9
	C ₄	138.8	138.8
	-COO-	167.2	166.9

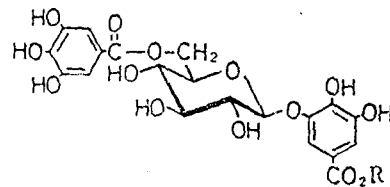
Spectra were measured in acetone- d_6 +D₂O at 50.3 MHz^{a)} and 25.05MHz^{b)}.

화합물 1—mp 178~180°C, FeCl₃ 반응: 양성, IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KB}}$ (cm⁻¹) 3404, 1671, 1617, 1449, 1344, 1233, 1074, 1030; FAB-MS m/z 521[M+Na]⁺; ¹H-NMR(acetone- d_6 , 200MHz) δ : 3.79(3H, s, OCH₃), 4.30(1H, dd, $J=6, 12\text{Hz}$, C_{6'}-H), 4.71(1H, $J=1.8, 12.0\text{Hz}$, C_{6'}-H), 4.90(1H, d, $J=7.4\text{Hz}$, C_{1'}-H), 7.20(2H, galloyl H), 7.29, 7.44(each 1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, C_{2,6}-H); ¹³C-NMR(acetone- d_6 +D₂O, 50.3MHz): Table I

실험 결과 및 고찰

화합물 1은 담황색 무정형 분말로 FeCl₃ 용액에 의해 청록색을 나타낸다. ¹H-NMR spectrum은 aromatic field에서 한개의 singlet[δ 7.20(2H, s)] 및 서로 *meta*-coupling하고 있는 2개의 doublet [δ 7.29, 7.44(each 1H, d, $J=1.9\text{Hz}$)]가 관찰되고, aliphatic field에서 모두 7H분의 산소

가 결합되어 있는 methine 및 methylene proton signal 및 1개의 methoxyl기에 의한 proton signal (δ 3.79)이 관찰되어 화합물 1은 1개의 hexose에 galloyl기, C-1, 3, 4, 5의 4치환 benzene ring 및 methoxyl기를 갖는 화합물로 생각되며, anomeric proton signal이 δ 4.90(1H, d, $J=7.4\text{Hz}$)에서 관찰되는 점으로 보아 hexose의 anomeric proton은 β -configuration을 갖는 배당체로 추정된다. 이와 같은 사실은 ¹³C-NMR spectrum에서 2개의 ester carbon signal(δ 167.2, 167.8) 이외에 10개의 sp² carbon signal(δ 109.8, 110.9, 112.6, 121.0, 121.1, 138.8, 141.0, 145.9, 146.3, 146.4)이 관찰되는 점과 저자장 이동하여 관찰되는 당의 anomeric carbon signal (δ 103.4)을 포함하여 모두 6개의 carbon signal(δ 64.5, 70.7, 74.0, 75.2, 76.5) 및 methoxyl carbon signal (δ 52.3)이 관찰되는 점도 이를 뒷받침하고 있다. 한편 화합물 1의 ¹³C-NMR spectrum은 δ 52.3의 methoxyl carbon signal을 제외하면 gallic acid 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside(2)¹⁰⁾의 ¹³C-NMR spectrum (Table I)과 매우 유사한 것을 알 수 있으며, 화합물 1의 FAB-MS spectrum에 있어서 m/z 521에 [M+Na]⁺ ion peak를 나타내며 화합물 2의 분자량보다 14가 큰 것으로 보아 화합물 1은 화합물 2와 같은 결합양식을 갖고 aglycone 부분에 OH기 하나가 OCH₃기로 치환된 화합물임을 추정할 수 있었다. Methoxyl기의 결합위치는 화합물 1의 ¹³C-NMR spectrum에서 sp² carbon signal은 거의 유사하나 화합물 2의 ester carbon signal중 aglycone의 carboxyl carbon signal이 δ 169.1에서 관찰되던 것이 화합물 1에서는 1.3 ppm 고자장 이동되어



- 1 R=CH₃
2 R=H

δ 167.8에서 관찰되는 점으로 보아 이 위치에 결합한 것으로 결론지었다.

이상 spectrum의 검토결과 화합물 1의 화학구조는 methyl gallate 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside로 결정하였으며, 해당화에서는 처음으로 분리된 화합물이다. 그러나 해당화 지하부를 물로 추출하여 분획한 EtOAc 분획분을 TLC 전개한 결과, 화합물 1의 존재를 확인할 수 없으므로 이 화합물은 artifact 물질인 것으로 추정된다.

결 론

당뇨병 치료제로 사용되고 있는 해당화 지하부로부터 SiO₂ 및 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 tannin 화합물을 분리하였다. 이의 화학구조는 이화학적 성상 및 분광학적 방법을 이용하여 methyl gallate 3-O- β -(6'-O-galloyl)-glucopyranoside(1)로 결정하였다. 화합물 1은 해당화에서는 처음으로 분리된 화합물이다.

감사의 말씀—이 연구는 과학재단 연구비 지원(과제번호: 931-0600-015-2)에 의한 결과의 일부이며 이에 감사드립니다. 그리고 해당화 채집에

많은 도움을 주신 함평군 나산면 김동화 선생님과 전자계산학과 김원중 교수께 감사의 뜻을 표합니다.

(1993년 10월 29일 접수: 11월 5일 수리)

문 헌

1. 한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성(V)
2. 이창복: 대한식물도감, 향문사, p. 449(1985).
3. 강소신의학원: 중약대사전, 소학관, 동경, p. 4909(1985).
4. 難波恒雄: 原色和漢藥圖鑑(下), 保育社, 大阪, p. 119 (1980).
5. 문화방송: 한국민간요법대전, 금박출판사, 서울, p. 179 (1987).
6. 양한석, 박종철, 최재수: 생약학회지 18, 177 (1987).
7. 양한석, 박종철, 최재수, 서석수: 동양자원식물학회지 3, 83 (1990).
8. 양한석, 박종철, 최재수: Arch. Pharm. Res. 10, 219(1987).
9. 박종철, 옥광대: 약학회지 37, 365 (1993).
10. Nonaka, G.I. and Nishioka, I.: Chem. Pharm. Bull. 31, 1652 (1983).