

물봉선의 성분에 관한 연구(Ⅱ)

김종원 · 최복자
효성여자대학교 약학대학

Studies on the Constituents of *Impatiens textori* (II)

Chong Won Kim and Bok Ja Choi

College of Pharmacy, Hyosung Women's University, Hayang 713-702, Korea

Abstract—*Impatiens textori* Miquel (Balsaminaceae) is an annual plant growing in most parts of Korea. The herb of this plant has been used as a medicine for external application for the snake poison and the bruise. From the herbs of this plant, two flavone glycosides were isolated and the structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. The compounds were identified as apigenin 7-O-glucoside (cosmosiin) (I) and luteolin 7-O-glucoside (II). These compounds were isolated from this plant for the first time.

Keywords—*Impatiens textori* · Balsaminaceae, apigenin 7-O-glucoside (cosmosiin), luteolin 7-O-glucoside

물봉선(*Impatiens textori* Miquel)은 봉선화과(Balsaminaceae)에 속하는 일년초로서 우리나라 전국 각지에 야생하며 지리적으로는 일본, 만주에 분포한다. 줄기는 곧게 서며 높이 약 60 cm 내외이고 털이 없으며, 잎은 어긋나며 葉柄이 있고 廣披針形으로 밑은 썩기 모양이고 끝이 날카로우며 치아모양의 톱니가 있다. 꽃은 홍자색으로 8~9월에 피며, 房狀花序로 가지 끝에 頂生하며, 과실은 삭과로서 익은 후 과피가 벌어져서 종자가 튀어나와 번식하며, 산이나 들의 습지에서 자란다.^{1,3)} 한국에 자생하는 *Impatiens*속 식물로는 5종이 알려져 있다.⁴⁾

본속 식물의 성분에 관한 연구로는, *Impatiens balsamina*로부터는 amino acids,⁵⁾ 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone,⁶⁾ 떡잎에서 quercetin과 kaempferol 유도체, 꽃잎에서 cyanidin과 pelargonidin, 뿌리에서 leucoanthocyanins,⁷⁾ lawson⁸⁾을 밝혔고, 종자에서 β -sitosterol,⁹⁾ triholoside planteose,¹⁰⁾ hosenkol-A¹¹⁾를 분리, 보고하였다.

*I. noli-tangere*로부터는 꽃잎에서 taraxanthin,¹²⁾ neoxanthin¹³⁾을 분리, 보고하였고, *I. holstii*로부터는 anthocyanins¹⁴⁾을 밝혔다. 또한 *I. aurantica*로부터는 aurantinidin,¹⁵⁾ aurantidin, annulatin, europetin, syringetin¹⁶⁾을 분리, 보고하였다.

*I. textori*는 그 전초를 蛇毒, 打撲傷에 외용하는 약용식물로 알려져 있으며,¹⁷⁾ 함유성분으로는 지난번 제1보에서 3종의 flavone과 1종의 flavone glycoside¹⁸⁾를 분리, 보고한 바 있다. 저자 등은 본 실험을 통하여 그 외 2종의 flavone glycoside를 분리하여 그 구조를 동정하였기에 보고하고자 한다.

실 험

실험재료 - 1993년 9월 말에 경남 합천군 가야면 산야에서 직접 채집하여 음건 후 세절하여 사용하였다.

기기 및 시약 - 용접은 Yanaco의 Micro

Meltingpoint Apparatus MP 500D를 사용하여 측정하였으며, 온도를 보정하지 않았다. UV spectrum은 Shimadzu UV-160A spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, IR spectrum은 Mattson Polaris FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum은 Bruker ARX-400 spectrometer와 Bruker AM-300 spectrometer를 사용하여 측정하였으며, 내부표준물질로서 tetramethylsilane을 사용하였고 용매는 DMSO- d_6 를 사용하였다. Mass spectrum은 Shimadzu GC-MS QP-100 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

추출 및 column chromatography용 용매는 시약용 1급을 증류하여 사용하였으며, 기타 시약은 특급을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Merck사의 Kieselgel 60(Art. No. 7729, 7734)을 사용하였으며, TLC용 silica gel은 Kieselgel 60F₂₅₄(Art. No. 5715)를 사용하였고, 당 분석용 cellulose plate는 Merck사의 precoated cellulose plate(Art. No. 5552)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 물봉선 전초 2.7 kg을 95% MeOH로 3시간씩 3회 추출한 후, 감압농축하여 엑스 145 g(18.6%)을 얻고, 이 엑스를 ether로 추출하여 가용부와 불용부로 나눈다. 그 가용부를 감압농축한 엑스 45 g을 CHCl_3 -MeOH- H_2O (25:8:5→4:2:1, lower layer)을 전개용매로 하여 column chromatography를 거듭 실시하여 compound I(69 mg)과 compound II(32 mg)를 분리하였다.

Compound I의 분리 - MeOH로 재결정하여 미황색의 침상 결정을 얻었으며, 이 화합물은 10% FeCl_3 용액에 정색하였으며 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응과 Molisch 반응에 양성을 나타내었다. mp 200~202°; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3407(OH), 1657(α, β -unsaturated C=O), 1610(aromatic C=C), 1075 (glycosidic C-O) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 268, 335 nm; (NaOMe) 250(sh), 268, 300(sh), 385 nm; (AlCl_3) 275, 300, 345, 385 nm; (AlCl_3+HCl) 276, 299, 343, 384 nm; (NaOAc) 258(sh), 268, 390 nm; λ_{max} (NaOAc+ H_3BO_3) 269, 340; MS(FAB), m/z (rel. int.) 433[M+ H]⁺(10.0); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO d_6) δ : 5.06(1H, d, $J=7.0$ Hz, anomeric H),

Table I. $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts of compound I in DMSO- d_6

Carbon No.	apigenin-7-0- β -D-glucopyranoside*	comp. I
C-2	164.2	164.2
C-3	103.0	103.0
C-4	181.6	181.8
C-5	161.0	161.0
C-6	99.6	99.5
C-7	162.8	162.8
C-8	94.9	94.8
C-9	156.8	156.8
C-10	105.3	105.3
C-1'	121.1	121.0
C-2'	128.1	128.4
C-3'	115.8	115.8
C-4'	160.9	161.0
C-5'	115.8	115.8
C-6'	128.1	128.4
Glc		
C-1	100.3	100.0
C-2	73.1	73.1
C-3	77.0	77.0
C-4	69.9	69.9
C-5	76.4	76.4
C-6	60.8	60.8

*J.B. Harborne and T.J. Mabry: The Flavonoids, Advances in research, Chapman and Hall Ltd., London, 29(1982)

6.45(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.80(1H, s, H-3), 6.81(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.94(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', H-5'), 7.93(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', H-6'), 12.91(1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, DMSO- d_6) δ : Table I.

Compound I의 산가수분해 - compound I 30 mg을 2N-HCl 25 ml에 용해시킨 후, 수욕상에서 환류냉각장치를 사용하여 4시간 동안 가열하여 가수분해시키고 침전물을 여과한 후, 그 여액을 Ag_2CO_3 로 중화시켜 생성된 AgCl 과 과량의 Ag_2CO_3 를 여과하였다. 그 여액을 EtOAc로 추출하여 EtOAc층과 수층으로 분리한 후, 수층을 감압농축하여 n-BuOH-toluene-pyridine- H_2O (5:1:3:3, upper layer)을 전개용매로 하고 cellulose plate를 사용하여 TLC를 행하고 발색제로

Table II. ^{13}C -NMR chemical shifts of compound II in DMSO-d_6

Carbon No.	lutealin-7-O- β -D-glucopyranoside*	comp. I
C-2	164.4	164.5
C-3	103.1	103.2
C-4	182.9	182.1
C-5	161.1	161.2
C-6	99.4	99.8
C-7	162.8	162.9
C-8	94.7	94.7
C-9	156.8	156.9
C-10	105.2	105.7
C-1'	121.2	121.6
C-2'	113.4	113.4
C-3'	145.7	145.8
C-4'	148.8	148.9
C-5'	115.9	116.0
C-6'	119.1	119.2
Glc		
C-1	100.0	100.1
C-2	73.2	73.1
C-3	76.5	76.4
C-4	69.7	69.5
C-5	77.2	77.2
C-6	60.8	60.8

*J.B. Harborne and T.J. Mabry: The Flavonoids, Advances in research, Chapman and Hall Ltd., London, 29 (1982).

aniline phthalate를 사용하였다.¹⁹⁾ 이때 나타난 Rf치는 0.25(갈색)로서 D-glucose 표준품과 잘 일치하였다. EtOAc층을 감압농축하여 생긴 결정을 CHCl_3 -MeOH 혼합용매로 재결정하여 황색 결정 compound Ia 9.5 mg을 얻었으며, 이는 10% FeCl_3 용액에 정색하였으며 Mg+HCl 반응에 양성(陽性)을 나타내었고, 이를 TLC로 apigenin 표준품과 비교한 바 잘 일치하였고, 혼용시험시 응점강하가 없었다. mp 345~350°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3300(OH), 1657(C=O), 1608(C=C) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 269, 334 nm; (NaOAc) 276, 306, 379 nm.

Compound II의 분리 - CHCl_3 -MeOH 혼합용매로 재결정하여 미백색 판상 결정을 얻었으며, 이 화합물은 10% FeCl_3 용액에 정색하였으며

Mg+HCl 반응과 Molisch 반응에 양성을 나타내었다. mp 251~253°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3348(OH), 1657(α , β -unsaturated C=O), 1600(aromatic C=C), 1072(glycosidic C-O) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 256, 267(sh), 346 nm; (NaOMe) 265, 300(sh), 391 nm; (AlCl_3) 272, 298(sh), 392 nm; (AlCl_3 +HCl) 273, 294(sh), 350, 388 nm; (NaOAc) 261, 365(sh), 395 nm; (NaOAc+ H_3BO_3) 260, 372 nm; MS(EI, 70eV), m/z (rel. int.) 286[M^+ - $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$](100.0); ^1H -NMR(400MHz, DMSO-d_6) δ : 5.18(1H, d, $J=7.3\text{Hz}$, anomeric H), 6.54(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 6.85(1H, s, H-3), 6.89(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 7.0(1H, d, $J=8.3\text{Hz}$, H-5'), 7.52(1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, H-2'), 7.56(1H, dd, $J=1.9$, 8.3Hz, H-6'), 13.09(1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR(100MHz, DMSO-d_6) δ : Table 2.

Compound II의 산 가수분해 - compound II 23 mg을 2N-HCl 15 ml에 용해시킨 후, 수욕상에서 환류냉각장치를 사용하여 4시간 동안 가열하여 가수분해시키고 침전물을 여과한 후, 그 여액을 Ag_2CO_3 로 중화시켜 생성된 AgCl과 과량의 Ag_2CO_3 를 여과하였다. 그 여액을 EtOAc로 추출하여 EtOAc층과 수층으로 분리한 후, 수층을 감압농축하여 n-BuOH-toluene-pyridine- H_2O (5:1:3:3, upper layer)을 전개용매로 하고 cellulose plate를 사용하여 TLC를 행하고 발색제로 aniline hydrogen phthalate를 사용하였다. 이때 나타난 Rf치는 0.24(갈색)로서 D-glucose 표준품과 잘 일치하였다. EtOAc층을 감압농축하여 생긴 결정을 CHCl_3 -MeOH 혼합용매로 재결정하여 미황색 결정 compound IIa 6 mg을 얻었으며, 이는 10% FeCl_3 용액에 정색하였으며 Mg+HCl 반응에 양성(陽性)을 나타내었다. 이를 TLC로 luteolin 표준품과 비교한 바 잘 일치하였고, 혼용시험시 응점강하가 없었다. mp 331~332°; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3394(OH), 1657(α , β -unsaturated C=O), 1610(aromatic C=C) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 254, 258, 345 nm; (NaOAc) bn 272, 326(sh), 387 nm.

실험결과 및 고찰

Compound I은 FeCl_3 , Mg+HCl, Molisch 반

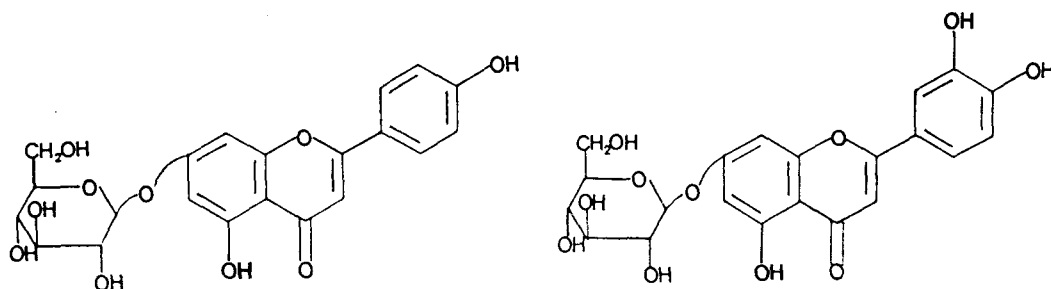


Fig. 1. Structures of Compound I and II

응에 양성이고, IR spectrum에서 3407 cm^{-1} 에서 OH, 1657 cm^{-1} 에서 α, β -unsaturated C=O 및 1610 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, 1075 cm^{-1} 에서 glucosidic C-O band가 나타나므로 flavonoid glycoside로 추정되었다. UV spectrum에서 NaOMe, AlCl_3 의 shift reagent첨가시 Band I 및 Band II가 bathochromic shift하면서 나타나는 peak 양상으로 보아 aglycone은 flavone 구조로 추정되었으며, NaOAc첨가시에는 Band II의 변화가 없었으므로 7번 위치에는 free OH가 없는 것으로 추정되었다.²⁰⁾ $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 aromatic field에서 δ 6.45, 6.81에서 서로 meta coupling하고 있는 A-ring의 H-6, H-8이 doublet로 나타났고, δ 6.94, 7.93에서는 H-3', 5' 및 H-2', 6'가 ortho coupling하여 doublet로 나타났으며 δ 6.80에서는 H-3의 singlet이, δ 12.91에서는 특징적인 5-OH의 proton peak가 관측되었고,²¹⁾ δ 5.06에서 하나의 anomeric proton peak가 관측되는데, 이는 coupling constant 치가 7.0Hz로서 β -configuration하고 있음을 알 수 있었다. FAB-MS spectrum에서는 m/z 433에서 $[\text{M}+\text{H}^+]$ 의 peak가, m/z 271에서 $[\text{aglycone}+\text{H}^+]$ 의 peak가 관측되었다. Compound I을 산 가수분해하여 aglycone인 compound Ia와 당부를 분리하였으며, compound Ia는 10% FeCl_3 및 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성하였고 이화학적 및 분광학적 성질이 apigenin과 잘 일치하였으며, 당은 TLC에 의해 D-glucose 로 확인되었다. 그리고 compound I의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 δ 100.0(C-1''), 73.1(C-2''), 77.0(C-3''), 69.6(C-4''), 76.4(C-5'') 및 60.6(C-6'')의 peak는 7-O- β -D-glucopyranoside의 문헌치와 잘 일치하였고,²²⁾

compound I과 apigenin의 $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shift를 비교한 바 C-6이 0.7 ppm downfield shift, C-7이 0.9 ppm upfield shift, C-8이 0.8 ppm downfield shift 및 C-10이 1.6 ppm downfield shift하였으며,²³⁾ UV spectrum에서 NaOAc 첨가시 파장의 이동이 없었으므로 당은 7번 탄소의 OH기에 결합되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로 부터 compound I을 apigenin-7-O- β -D-glucoside인 cosmosiin²⁴⁾으로 동정하였다.

Compound II는 FeCl_3 , $\text{Mg}+\text{HCl}$, Molisch반응에 양성이고, IR spectrum에서 3348 cm^{-1} 에서 OH, 1659 cm^{-1} 에서 α, β -unsaturated C=O 및 1600 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, 1072 cm^{-1} 에서 glycosidic C-O band가 나타나므로 flavonoid glycoside로 추정되었다.

UV spectrum에서 NaOMe, AlCl_3 , NaOAc (+ H_3BO_3)의 shift reagent첨가시 Band I 및 Band II가 bathochromic shift하면서 나타나는 peak양상으로 보아 aglycone은 flavone구조로 추정되었으며, NaOAc 첨가시에는 Band II의 변화가 없었으므로 7번 위치에는 free OH기가 없는 것으로 추정되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 aromatic field에서 δ 6.54, 6.89에서 A-ring의 H-6, H-8이 서로 meta coupling하여 doublet로 나타났으며, δ 6.85에서는 H-3의 singlet이, δ 7.0에서는 H-5'가 ortho coupling하여 doublet나타났으며, δ 7.53, 7.56에서는 H-2' 및 H-6'가 ortho 및 meta coupling하여 doublet로 나타났다. 또한 δ 13.09에서는 특징적인 5-OH의 proton peak가 관측되었고, δ 5.18에서 하나의 anomeric proton peak가 관측되는데 이는 coupling constant 치가 7.3Hz로서 β -configuration

하고 있음을 알 수 있었다. EI-MS spectrum에서는 m/z 286에서 aglycone의 molecular ion peak 관측되었다. Compound II를 산 가수분해하여 얻은 aglycone인 compound IIa는 $FeCl_3$ 및 $Mg+HCl$ 반응에 양성이고 이화학적 및 분광학적 성질이 luteolin과 잘 일치하였으며, 당은 TLC에 의해 D-glucose로 확인되었다. 그리고 compound II의 ^{13}C -NMR spectrum에서 δ 100.1(C-1"), 73.1(C-2"), 76.4(C-3"), 69.5(C-4"), 77.2(C-5") 및 60.6(C-6")의 peak는 7-O- β -D-glucopyranoside의 문헌치와 잘 일치하였고, compound II와 luteolin의 ^{13}C -NMR chemical shift를 비교한 바 C-6이 0.6 ppm downfield shift, C-7이 1.8 ppm upfield shift, C-8이 0.5 ppm downfield shift 및 C-10이 1.5 ppm downfield shift하였으며,²³⁾ UV spectrum에서 NaOAc 첨가시 Band II의 이동이 없었으므로 당은 7번 탄소의 OH기에 결합되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 compound II를 luteolin-7-O- β -D-glucoside²⁵⁾로 동정하였다.

결 론

물봉선의 음건한 전초를 95% MeOH로 추출한 후, ether가용부와 불용부로 나누고 ether가용부로부터 2종의 flavone glycoside를 분리하고, 이 화합물들에 대하여 이화학적 및 분광학적 실험을 행하여 그 구조를 규명하였다.

그 결과, compound I은 5,7,4-trihydroxy flavone-7-O- β -D-glucopyranoside인 apigenin 7-O-glucoside(cosmosiin)로, compound II는 5,7,3,4-tetrahydroxy flavone-7-O- β -D-glucopyranoside인 luteolin 7-O-glucoside로 동정하였으며, 이 화합물들은 이 식물에서는 처음으로 분리되었다.

<1994년 12월 26일 접수>

참고문헌

1. 陸昌洙: 原色韓國藥用植物圖鑑, 아카데미서적, 서울, p. 335 (1989).
2. 李昌福: 大韓植物圖鑑, 鄉文社, 서울, p. 528 (1980).
3. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 文教部, 5, p. 672 (1965).
4. 藥品植物學研究會: 新·藥品植物學, 學窓社, p. 309 (1991).
5. Avundzhyan, E.S.: *C.A.* **53**, 7323 (1959).
6. Glennie, C.W. and Bohm, B.A.: *C.A.* **62**, 9456d (1965).
7. Weissenboeck, G.: *C.A.* **76**, 83590K(1972).
8. Grotzinger, E. and Campbell, I.M.: *phytochem.* **11**, 675 (1972); *Tetrahedron Lett.* **46**, 4685 (1972).
9. Dikshit, S.P.: *C.A.* **79**, 2744a (1973).
10. Youcef, A.D., Courtois, J. E and Le Dizet, P.: *C.A.* **88**, 34554r (1978).
11. Shoji, N., Umeyama, A., Taira, Z., Takemoto, T., Nomoto, K., Mizukawa, K. and Ohizumi, y.: *C.A.* **100**, 20412x (1984).
12. Eugster, C.H. and Karrer, D.: *Helv.* **40**, 69 (1957).
13. Nitsche, H. and Pleugel, C.: *Phytochem.* **11**, 3383 (1972).
14. Kolozova, E. and Rokosova, K.: *C.A.* **60**, 91186 (1962).
15. Clevenger, S.: *C.A.* **61**, 8350f (1964).
16. Hurst, H.M. and Harborne, J.B.: *Phytochem.* **6**, 1111 (1967).
17. 上海科學技術出版社 小學館 編: 中藥大辭典, 第4卷, p. 2573 (1985).
18. Kim, C.W. and Choi, K.S.: *Kor. j. Pharmacogn.* **24**, 26 (1993).
19. Harborne, J.B.: *Phytochemical Methods*, Chapman and Hall, New York, P. 222 (1983).
20. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: *The systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York. Heidelberg Berlin, P. 95 (1970).
21. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York Heidelberg Berlin, P. 286 (1970).
22. Chari, V.M., Jordan, M., Wagner, H. and Thies, P.W.: *Phytochem.* **16**, 1110 (1977).
23. Markham, K.R., Ternai, B, Stanley, R., Geiger, H. and Mabry, T.J.: *Tetrahedron* **34**, 1389(1978).
24. Morita, N., Arisawa, M. and Yoshikawa, A.: *YAKUGAKUZASSHI* **96**, 1180 (1976).
25. Yoshizaki, M., Tomimori, T. and Namba T.: *Chem. Pharm Bull.* **25**, 3408 (1977).