

애기수영의 화학적 성분

최상길, 황방연, 김민수, 오갑진, 이경순, 노재섭*

충북대학교 약학대학

Chemical Components of *Rumex acetosella* L.

Sang Gil Choe, Bang Yeon Hwang, Min Su Kim, Gab-Jin Oh,
Kyong Soon Lee and Jai Seup Ro*

Department of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Abstract - In the course of phytochemical studies of *Rumex acetosella* L. (Polygonaceae), the MeOH extract of the whole plants was fractionated with CH₂Cl₂ and H₂O, and the CH₂Cl₂ layer was fractionated again with 90% MeOH and hexane. Whereas H₂O layer was fractionated with EtOAc and then with *n*-BuOH again. By repeated column chromatography, compound 1 was isolated from the 90% MeOH fraction, compounds 1, 2, 3, 4 and 5 were from the ethylacetate fraction, and compound 5 was from the *n*-BuOH fraction. On the basis of physico-chemical, spectroscopic evidences and in comparison with authentic samples, the structures of them were confirmed to emodin, citreorosein, chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside, luteolin and luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside.

Key words - *Rumex acetosella*; Polygonaceae; emodin; citreorosein; chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside; luteolin; luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside.

애기수영(*Rumex acetosella*)은 마디풀과(Polygonaceae)에 속하는 다년생 초본으로 자웅이주(雌雄異株)이며 근경이 있어 왕성한 번식을 한다. 줄기는 15~50 cm로 곧게 자라며, 잎은 창검모양으로 길이 3~5 cm, 폭 1~2 cm 인데 피침형(披針形)이거나 타원형(橢圓形)이다. 꽃은 홍록색의 단성화(單性花)로 원추화서(圓錐花序)를 이루며, 5~9월에 피는데, 꽃받침은 6개이고, 꽃잎은 없다. 수꽃은 6개의 수술이, 암꽃은 3개의 암술이 있다. 유럽 원산으로 난대와 열대의 전세계에 귀화(歸化)되었으며 우리나라에서도 중부 이남의 양지 바른곳에 잘 자라고 있다.¹⁾ 애기수영은 그 뿌리를 소산모(小酸模)라 하며, 청열양혈(淸熱涼血)작용이 있고, 항암

(抗癌), 폐결핵(肺結核), 객혈(咯血) 등에 사용되어지고 있다.²⁾

마디풀과 식물은 약 30속 800여종이 세계적으로 널리 분포하며 우리나라에도 *Rumex*속, *Rheum*속, *Oxyria*속, *Fagopyrum*속 및 *Polygonum*속의 5속 84종 정도가 분포하고 있다.³⁾ 마디풀과의 식물들은 대체로 anthraquinones,⁴⁻⁶⁾ flavonoids,^{7,8)} tannins,^{9,10)} stilbenes,^{11,12)} steroids¹³⁾ 등의 화합물들을 함유하며, 완하제(緩下劑), 이뇨제(利尿劑), 건위제(健胃劑) 등으로 사용되어지고 있다.

지금까지 Polygonaceae와 *Rumex*속의 여러 식물에 대하여는 성분 및 활성에 대한 많은 보고가 있으나, 애기수영의 성분연구는 아직 보고된 바가 없어 천연약품자원개발 목적으로 애기수영의 전초를 사용하여 그 성분을 규명하고자 하였다.

*교신저자 : Fax 0431-68-2732

재료 및 방법

실험재료 - 1995년 5월 충북대학교 약학대학 부속 약초원에서 채집한 애기수영(*R. acetosella* L.)을 감정후 전초를 음건하고 세절하여 사용하였다.

기기 및 시약 - 용점은 Electrothermal 9100 (Electrothermal Engineering Ltd.)을 사용하였으며 보정하지 않았다. IR은 Perkin-Elmer spectrophotometer(Model. LE599, U.K.)를, UV는 Jasco V500 UV/VIS spectrophotometer로 측정하였다. NMR은 Varian Unity 300 spectrometer로 측정하였고, EI-MS는 Hewlett-Packard MS Engine-5989 A를, FAB-MS는 Kratos Concept-1S를 사용하였다. Column chromatography 담체는 silicagel(70~230 mesh, ASTM 9385, Merck)과 Toyopearl HW 40F(30~60 μ , Tosoh Co.)를 사용하였고, TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ plate(0.2 mm, Merck)을 사용하였으며, 시약 및 용매는 분석용 특급 또는 1급 시약을 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 애기수영의 전초 0.5 kg을 세절하여, MeOH로 실온에서 3회 반복추출하고 추출액은 감압 농축하여 MeOH extract 80 g을 얻었다. 이 MeOH extract를 물에 현탁시킨 후 CH₂Cl₂로 분획하고, CH₂Cl₂층은 다시 hexane과 90% MeOH로 분획하였다. 90% MeOH층은 농축하여 10 g의 extract를 얻은 후, CH₂Cl₂-MeOH gradient를 이동상으로 하여 silicagel column chromatography를 반복 실시하였다. 총 8개의 fraction을 얻고, 이 중 fraction 2에서 compound 1을 단리하였다.

H₂O층은 ethylacetate로 분획한 후, 남은 물층은 다시 *n*-BuOH로 분획하였다. Ethyl acetate층과 *n*-BuOH층은 각각 CH₂Cl₂-MeOH gradient 및 CH₂Cl₂:MeOH:H₂O(CMW)를 이동상으로 하여 silicagel column chromatography를 반복 실시하였다. Ethyl acetate층에서는 총 10개의 fraction을 얻었는데, fraction 3에서 compound 1을, fraction 4에서 compound 2를, fraction 5에서 compound 4를, 그리고 fraction 8에서 compound 5를 단리하였고, fraction 6은 MeOH:H₂O = 70:30을 이동상으로 Toyopearl column chro-

matography를 실시하여 compound 3을 단리하였다. *n*-BuOH층에서는 총 12개의 fraction을 얻었는데, 이 중 fraction 6에서 compound 5를 단리하였다.

Compound 1의 분리 - 90% MeOH층과 ethyl acetate층에서 분리된 이 화합물은 황색의 침상 결정으로 Bornträger's reaction에 분홍색의 양성 반응을 나타내었다. mp 258~259°C; UV, λ_{\max} (MeOH) 437, 284, 265, 221 nm; IR, ν_{\max}^{KBr} 3460 (OH), 2950(C-H), 1676(free C=O), 1603(chelated C=O), 1555, 1476(aromatic C=C) cm⁻¹; EI-MS m/z 270(M)⁺, 242, 213, 185, 168, 139, 115, 69; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm) 12.19(1H, s, chelated OH), 12.09(1H, s, chelated OH), 11.38(1H, s, free OH), 7.50(1H, brs, H-4), 7.17(1H, brs, H-2), 7.13(1H, d, J = 2.4, H-5), 6.60(1H, d, J = 2.4, H-7), 2.46(3H, s, CH₃).

Compound 2의 분리 - Ethyl acetate층에서 분리된 이 화합물은 황적색의 침상 결정으로서 Bornträger's reaction에 분홍색의 양성 반응을 나타내었다. mp 288~290°C; UV, λ_{\max} (MeOH) 481, 397, 309, 251 nm; IR, ν_{\max}^{KBr} 3350(OH), 2930(C-H), 1650(free C=O), 1625(chelated C=O), 1557, 1475(aromatic C=C) cm⁻¹; EI-MS m/z 286 [M]⁺, 257, 240, 215, 187, 155, 127, 115, 69; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm) 12.11 (1H, s, chelated OH), 12.08(1H, s, chelated OH), 11.40(1H, s, free OH), 7.67(1H, s, H-4), 7.27(1H, s, H-2), 7.15(1H, d, J = 2.4, H-5), 6.62 (1H, d, J = 2.4, H-7), 4.61(2H, s, CH₂).

Compound 3의 분리 - Ethyl acetate층으로부터 얻은 fraction 6을 MeOH:H₂O = 70:30을 이동상으로 하여 Toyopearl column chromatography를 실시하여 분리한 이 화합물은 황색의 분말로서, Bornträger's reaction에 분홍색의 양성 반응을 나타내었다. mp 253~255°C; UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 410, 282, 248 nm; IR, ν_{\max}^{KBr} 3350(OH), 2920(C-H), 1672(free C=O), 1632(chelated C=O), 1586, 1490(aromatic C=C), 1092(glycosidic C-O) cm⁻¹; EI-MS m/z 254(M-Glc)⁺, 197, 152, 115, 55; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm) 12.82

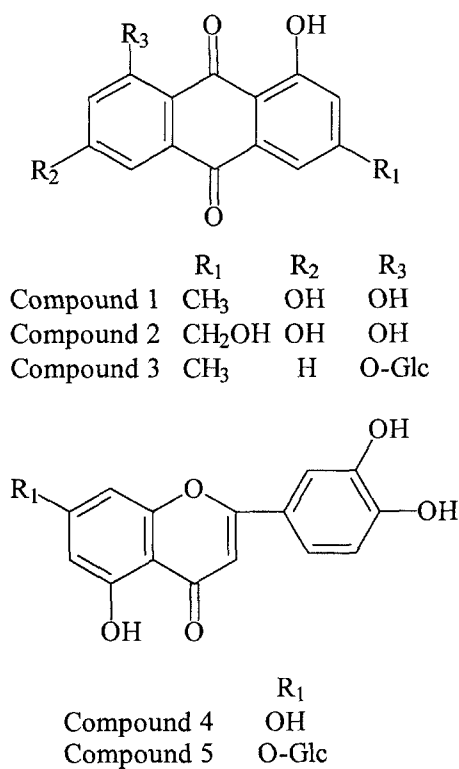


Fig. 1. Chemical structures of isolated compounds.

(1H, s, OH), 7.87(1H, dd, $J=2.4, 7.8$, H-5), 7.84(1H, m, $J=7.2, 7.8$, H-6), 7.69(1H, dd, $J=2.4, 7.2$, H-7), 7.50(1H, brs, H-4), 7.19(1H, brs, H-2), 5.16(1H, d, $J=7.5$, aromatic H), 2.42(3H, s, CH_3); $^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6 , 75.5 MHz, δ ppm) Table I 참조.

Compound 3의 가수분해 - 시료 15 mg을 5% H_2SO_4 에 녹여 90°C에서 3시간 환류냉각하면서 가열하였다. 반응액은 ether로 분획한 후 농축하여 MeOH에서 재결정을 시켜 황색의 chrysophanol 결정을 얻었다. 물층은 $BaCO_3$ 로 중화하여 생성되는 염을 여과하여 제거하고, D-glucose의 표준과 비교 TLC하여 확인하였다.

Compound 3a - mp 194~196°C; ^1H-NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm) 12.12(1H, s, OH), 12.03(1H, s, OH), 7.84(1H, dd, $J=2.1, 7.8$, H-5), 7.81(1H, m, $J=7.2, 7.8$, H-6), 7.65(1H, brs, H-4), 7.45(1H, dd, $J=2.1, 7.2$, H-7), 7.16(1H, brs, H-2), 2.45(3H, s, CH_3); $^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6 , 75.5 MHz, δ ppm) Table I 참조.

Table I. $^{13}C-NMR$ spectral data of compounds 3a and 3 (DMSO- d_6 , 75.5 MHz, ppm)

carbon No	chryso- phanol*	3a	chrysophanol-8- O- β -D- glucopyranoside**	3
1	161.7	161.4	161.8	161.6
2	124.2	124.3	124.2	124.1
3	149.3	149.2	147.8	147.6
4	120.6	123.4	122.7	122.4
5	119.4	119.6	119.5	120.6
6	137.4	137.2	136.1	135.9
7	124.5	120.1	121.5	120.6
8	161.4	161.7	158.4	158.2
9	191.7	191.6	187.9	187.5
10	181.6	181.8	182.3	182.1
4a	133.4	133.1	132.3	132.2
8a	115.9	114.7	118.5	119.3
9a	113.9	115.1	114.9	114.8
10a	133.1	133.3	134.7	134.8
1			100.7	100.5
2			73.5	73.3
3			76.7	76.5
4			69.7	69.5
5			77.5	77.3
6			60.8	60.6
CH_3			21.7	21.5

* data from reference 20)

** data from reference 16)

Compound 4의 분리 - Ethyl acetate층에서 분리된 이 화합물은 황색의 분말로서, $FeCl_3$ test에 흑청색의 양성반응을 나타내었고, $Mg-HCl$ test에서는 자홍색을 나타내었다. mp 328~330°C; IR, ν_{max}^{KBr} 3365(OH), 2910(C-H), 1630(C=O), 1590(aromatic C=C) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 348, 248 nm; λ_{max} (NaOMe) 406, 315, 268 nm; λ_{max} (NaOAc) 375, 328, 268 nm; λ_{max} (NaOAc + H_3BO_3) 371, 259 nm; λ_{max} ($AlCl_3$) 423, 273 nm; λ_{max} ($AlCl_3+HCl$) 399, 265 nm; EI-MS m/z 286(M) $^+$, 258, 229, 153, 134, 98, 73, 60; ^1H-NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm) 12.97(1H, s, OH), 10.81(1H, s, OH), 9.39(1H, s, OH), 9.91(1H, s, OH), 7.41(1H, dd, $J=8.4, 2.1$, H-6'), 7.38(1H, d, $J=2.1$, H-2'), 6.88(1H, d, $J=8.4$, H-5'), 6.66(1H, s, H-3), 6.43(1H, d, $J=1.8$, H-8), 6.18(1H, d, $J=1.8$, H-6); $^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6 , 75.5 MHz, δ ppm) Table II 참조.

Table II. ^{13}C -NMR spectral data of compounds 4 and 5 (DMSO- d_6 , 75.5 MHz, ppm)

carbon No	luteolin*	4	DEPT	glucoluteolin**	5	DEPT
2	164.0	164.1	C	164.5	164.5	C
3	103.3	102.9	CH	103.2	99.9	CH
4	182.2	181.6	C	182.1	181.9	C
5	162.1	157.3	C	161.2	157.0	C
6	99.2	98.8	CH	99.8	99.5	CH
7	164.7	163.9	C	162.9	163.0	C
8	94.2	93.8	CH	94.7	94.7	CH
9	157.9	161.5	C	156.9	161.1	C
10	104.2	103.7	C	105.7	105.3	C
1'	122.1	121.5	C	121.6	121.3	C
2'	113.8	113.4	CH	113.4	113.5	CH
3'	146.2	149.7	C	145.8	150.0	C
4'	150.2	145.7	C	148.9	145.8	C
5'	116.4	116.0	CH	116.0	116.0	CH
6'	119.3	119.0	CH	119.2	119.2	CH
1				100.1	103.1	CH
2				73.1	73.1	CH
3				76.4	76.4	CH
4				69.5	69.5	CH
5				77.2	77.1	CH
6				60.8	60.6	CH ₂

* data from reference 19)

** data from reference 21)

Compound 5의 분리—Ethyl acetate층과 *n*-BuOH층에서 분리된 이 화합물은 흰색의 분말로서 mp 238~239°C이며, FeCl₃ test에 오록색의 양성 반응을 나타내었고, Mg-HCl test에서는 자홍색을 나타내었다. mp 238~239°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3320(OH), 2930(C-H), 1658(C=O), 1596, 1492(aromatic C=C), 1078 (glycosidic C-O) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH) 349, 250 nm; λ_{max} (NaOMe) 396, 258 nm; λ_{max} (NaOAc) 405, 250 nm; λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃) 375, 257 nm; λ_{max} (AlCl₃) 427, 273 nm; λ_{max} (AlCl₃+HCl) 391, 258 nm; Positive FAB-MS m/z 449[M+H]⁺, 287[M-glc+H]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm) 12.98(1H, brs, OH), 7.44(1H, dd, *J*=8.4, 2.1, H-6'), 7.41(1H, d, *J*=2.1, H-2'), 6.90(1H, d, *J*=8.4, H-5'), 6.78(1H, d, *J*=2.1, H-8), 6.74(1H, s, H-3), 6.43(1H, d, *J*=2.1, H-6), 5.07(1H, d, *J*=7.5, anomeric H); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 75.5 MHz, δ ppm) Table II 참조.

Compound 5의 가수분해—시료 10 mg을 5% H₂SO₄에 녹여 90°C에서 3시간 환류냉각하면서 가열한 후, 반응액을 BaCO₃로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고, 얻어진 여액을 ethyl acetate로 분획하였다. Ethyl acetate층은 luteolin의 표준과, 물층은 D-glucose의 표준과 비교 TLC하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Compound 1은 황색의 침상결정으로 mp 258~259°C을 나타내었으며, anthraquinone 확인 반응인 Bornträger 반응에서 분홍색의 양성반응을 나타내었고, UV spectrum에서는 437, 284, 265, 221 nm에서 강한 흡수대를 나타내어 anthraquinone 유도체로 추정하였으며, IR spectrum에서 1676 cm^{-1} 의 free ketone기의 흡수대와 1630 cm^{-1} 의 chelated된 ketone의 흡수대가 관찰되는 것으로 미루어 1,8-dihydroxyanthraquinone으로 추정

하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 12.19 ppm과 δ 12.09 ppm에서 9번위의 ketone기와 hydrogen bonding하고 있는 1, 8번위의 OH signal이 각각 singlet으로 관찰되었고, δ 11.38 ppm에서는 6번위의 free OH signal이 singlet으로 관찰되었다. Aromatic field에서는 결합정수 $J=2.4$ Hz로 m -coupling하여 각각 δ 7.13 ppm과 δ 6.60 ppm의 doublet으로 관찰되는 5, 7번위의 proton signal을 관찰할 수 있었으며, δ 7.17 ppm과 δ 7.50 ppm에서는 각각 broad singlet으로 관찰되는 2, 4번위의 proton signal을 관찰할 수 있었다. 또한 δ 2.46 ppm에서는 aromatic methyl기에 기인하는 3H분의 singlet signal이 관찰되었다. EI-Mass spectrum에서는 molecular ion peak가 m/z 270에서 나타났고, m/z 242, 213, 185, 168, 139, 115 등의 fragment ion peak가 나타났다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상을 문헌치¹⁴⁾와 비교하여 compound 1은 1,6,8-trihydroxy-3-methyl anthraquinone인 emodin으로 동정하였다.

Compound 2는 황적색의 침상결정으로 mp 288~290°C를 나타내었으며, anthraquinone 확인 반응인 Bornträger 반응에서 분홍색의 양성반응을 나타냈었고, UV spectrum에서는 481, 397, 309, 251 nm에서 강한 흡수대를 나타내어 anthraquinone 유도체로 추정하였으며, IR spectrum에서 1650 cm^{-1} 의 free ketone기의 흡수대와 1625 cm^{-1} 의 chelated된 ketone의 흡수대가 관찰되는 것으로 미루어 1,8-dihydroxyanthraquinone으로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 compound 1과 전체적으로 유사한 양상을 보였으나, compound 1의 δ 2.46 ppm에서의 aromatic methyl기에 기인하는 3H분의 singlet signal대신 δ 4.61 ppm에서 3번위의 aromatic hydroxymethyl기에 기인하는 2H분의 singlet signal이 관찰되었다. EI-Mass spectrum에서는 m/z 286에서 molecular ion peak를 나타내었다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상을 문헌치¹⁵⁾와 비교하여 compound 2는 1,6,8-trihydroxy-3-hydroxymethyl anthraquinone인 citreorosein으로 동정하였다.

Compound 3는 황색 분말로 mp 253~255°C를 나타내었으며, anthraquinone 확인 반응인 Bornträger 반응에서 분홍색의 양성반응을 나타내었고,

UV spectrum에서는 410, 282, 248 nm에서 강한 흡수대를 나타내었고, IR spectrum에서 1672 cm^{-1} 의 free ketone기의 흡수대와 1632 cm^{-1} 의 chelated된 ketone의 흡수대가 관찰되는 것과 1092 cm^{-1} 의 흡수대로 미루어 anthraquinone 배당체로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 12.82 ppm에서 9번위의 ketone기와 hydrogen bonding을 하고 있는 1번위의 OH signal이 singlet으로 관찰되었다. Aromatic field에서는 δ 7.69 ppm의 7번위 proton과 결합정수 $J=2.4$ Hz로 m -coupling하는 동시에 δ 7.84 ppm의 6번위의 proton과 결합정수 $J=7.2$ Hz로 o -coupling하는 5번위 1H분의 proton signal이 δ 7.87 ppm에서 double doublet으로 관찰되었다. δ 7.50 ppm과 δ 7.19 ppm에서는 각각 1H분의 broad singlet으로 관찰되는 4, 2번의 proton signal을 관찰할 수 있었고, δ 2.42 ppm에서는 3H분의 aromatic methyl signal이 singlet으로 관찰되었다. δ 3~4 ppm 사이에서는 당에서 기인하는 aliphatic proton signal이 관찰되어 배당체임을 알 수 있었고, 이 당의 conformation은 당의 anomeric proton이 δ 5.16 ppm에서 결합정수 $J=7.5$ Hz의 doublet으로 관찰되는 것으로 보아 β -form인 것을 알 수 있었다. 이 당의 결합위치는 compound 3을 compound 3a와 비교하여 볼 때, C-8이 3.5 ppm 만큼 upfield shift되었고, C-7이 0.5 ppm, C-8a가 4.6 ppm downfield shift된 것으로 보아 8번위에 당이 결합되어 있음을 알 수 있었다(Table I). 또한, 이 당은 산 가수분해에 의하여 표품과 비교 TLC하여 D-glucose임을 확인하였다. EI-Mass spectrum에서는 m/z 254에서 $[\text{M-Glc}]^+$ 의 fragment ion peak를 나타내었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 총 21개의 탄소 signal을 관찰할 수 있었는데, δ 60.6 ppm에서 당의 6번 탄소인 CH_2 의 signal을 관찰할 수 있었고, δ 70~80 ppm 사이에서 당의 4개의 aliphatic carbon signal과 δ 100.5 ppm에서 저자장 shift된 당의 anomeric carbon signal을 관찰할 수 있었다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상을 문헌치¹⁶⁾와 비교하여 compound 3은 chrysophanol-8-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다.

Compound 4는 황색분말로 mp 328~330°C를 나타내었으며, FeCl_3 test에 오록색의 양성반응을

보였고, Mg-HCl test에서는 자홍색을 나타내어 flavonoid로 추정하였다. IR spectrum에서 3365 cm^{-1} (OH), 2910 cm^{-1} (C-H), 1630 cm^{-1} (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C)의 흡수대가 관찰되었고, UV spectrum에서는 flavonoid의 전형적인 두 개의 흡수대가 348, 248 nm에서 관찰되었다. Compound 4의 MeOH용액에 shift reagent를 첨가한 UV spectrum에서는 NaOMe첨가시 315 nm에서 새로운 흡수대가 생겼으며, NaOAc첨가시 248 nm의 band II가 268 nm로 20 nm 만큼 bathochromic shift된 것으로 미루어 7번위에 free OH기가 있음을 추정하였다. 또한 NaOMe 첨가시 band I이 58 nm bathochromic shift되었고 intensity에 감소가 없었으므로 3번위에 hydroxy기가 없음을 추정하였다. 그리고 $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 첨가시 348 nm의 band I이 399 nm로 51 nm bathochromic shift된 것으로 미루어 5번위에 free OH기가 있음을 추정하였고, NaOAc + H_3BO_3 첨가시 Band I이 348 nm에서 371 nm로 23 nm 만큼 bathochromic shift된 것과, AlCl_3 첨가시 $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 첨가시보다 24 nm 만큼 band I이 더 bathochromic shift가 일어난 것으로 미루어 B-ring에 *ortho*-diOH가 있음을 추정하였다. 이들로 부터 compound 4는 B-ring에 *ortho*-diOH를 가지는 flavone으로 추정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 4번의 ketone기와 수소결합을 하는 5번위의 OH signal이 관찰되었으며, δ 9~11 ppm에서는 7, 3', 4'번위의 free OH signal들이 관찰되었다. Aromatic field에서는 δ 6.66 ppm에서 3번 proton의 1H분 singlet signal이 관찰되었고, δ 6.18 ppm과 δ 6.43 ppm에서는 *m*-coupling하여 각각 결합정수 $J=1.8$ Hz의 doublet으로 관찰되는 A환 6, 8번위의 전형적인 proton signal이 관찰되었다. 또한 7.38 ppm의 2'번 proton과는 결합정수 $J=2.1$ Hz로 *m*-coupling하는 동시에 6.88 ppm의 5'번 proton과는 결합정수 $J=8.4$ Hz로 *o*-coupling하는 6'번 proton의 signal이 7.41 ppm에서 double doublet으로 관찰되어 3치환 benzene ring이 존재함을 알 수 있었다.¹⁷⁾ EI-Mass spectrum에서는 m/z 286에서 molecular ion peak를 나타내며, 256[M-CO], 229, 153, 134 등의 fragment ion peak들을 관찰

할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 총 15개의 탄소 signal을 관찰할 수 있었으며(Table II), DEPT spectrum에서는 6개의 aromatic carbon signal들을 관찰할 수 있었다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상들을 문헌치¹⁸⁾와 비교하여 compound 4는 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-4H-1-benzopyran-4-one인 luteolin으로 구조동정하였다.

Compound 5는 희백색의 분말로 mp 238~239 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었으며, FeCl_3 test에 오록색의 양성반응을 보였고, Mg-HCl test에서는 자홍색을 나타내어 flavonoid로 추정하였다. IR spectrum에서 3320 cm^{-1} (OH), 2930 cm^{-1} (C-H), 1658 cm^{-1} (C=O), 1596 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} (C=C), 1078 cm^{-1} (glycosidic C-O)의 흡수대가 관찰되었고, UV spectrum에서는 flavonoid의 전형적인 두 개의 흡수대가 349, 250 nm에서 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 compound 4의 spectrum과 유사한 양상을 보였으나, δ 3~4ppm 사이에서 당에서 기인하는 aliphatic proton signal들이 관찰되어 배당체임을 알 수 있었다. 당의 conformation은 당의 anomeric proton이 결합정수 $J=7.5$ Hz로 나타나는 것으로 보아 β -form으로 추정하였다.²⁰⁾ 당 결합위치를 확인하기 위하여, compound 5의 UV spectrum에서 MeOH 용액에 NaOMe를 첨가하였을 때 320~335 nm에서 새로운 band가 생기지 않았고, NaOAc 첨가시 250 nm의 band II에 bathochromic shift가 일어나지 않았으므로 7위의 OH가 치환되어 있음을 알 수 있었고, NaOMe 첨가시 band I이 47 nm bathochromic shift되었고 intensity에 감소가 없었으므로 3번위에 hydroxy기가 없음을 알 수 있었다. 또 AlCl_3/HCl 첨가시 band I이 349 nm에서 391 nm로 42 nm bathochromic shift된 것으로 미루어 5위의 OH가 치환되어 있지 않음을 알았다. 또 NaOAc + H_3BO_3 첨가시에는 349 nm의 band I이 375 nm로 26 nm bathochromic shift된 것과, AlCl_3/HCl 첨가시 band I이 391 nm에서 AlCl_3 첨가시 band I이 427 nm로 36 nm bathochromic shift된 것으로 보아 B ring에 *ortho*-diOH기가 있음을 알았다. 이들로 부터 당은 7위치에 결합되어 있음을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum으로부터 δ

103.1, 73.1, 76.4, 69.5, 77.1, 60.6 ppm으로 미루어 glucose로 추정하였고, 산 가수분해에 의하여 D-glucose표품과 비교 TLC하여 glucose임을 확인하였다. ^{13}C -NMR spectrum에서는 총 21개의 탄소 signal을 관찰할 수 있었으며(Table II), DEPT spectrum에서는 δ 60 ppm에서 당의 6번 탄소인 CH_2 의 signal을 관찰할 수 있었으며, δ 70~80 ppm 사이에서 당의 4개의 aliphatic carbon signal과 δ 103.1 ppm에서 저자장 shift된 당의 anomeric carbon signal을 관찰할 수 있었다. Positive FAB-Mass spectrum에서는 m/z 449에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 의 molecular ion peak가 관찰되었으며, 여기에서 glucose 1분자가 떨어져 형성된 m/z 287의 signal을 관찰할 수 있었다. 이상의 data와 여러 물리화학적 성상들을 문헌치¹⁹⁾와 비교하여 compound 5는 luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside인 glucoluteolin으로 구조동정하였다.

결 론

천연약품자원개발 목적으로 애기수영의 전초를 MeOH로 추출하고, 용매분획한 후 각종 column chromatography를 실시하여 5종의 화합물을 분리하였다. 이들은 anthraquinone유도체인 emodin, citreorosein, chrysophanol-8-O- β -D-glucopyranoside과 flavonoid인 luteolin과 luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside인 glucoluteolin이며, 이 화합물들은 애기수영에서는 처음으로 분리된 화합물들이다. Anthraquinone의 함유로 다른 *Rumex*속 식물처럼 대황의 대용생약으로 사용이 가능할 것이며, 분리된 성분들의 많은 생리활성연구결과로 미루어 애기수영은 여러가지 약품자원생약으로 개발이 가능할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 1996년 충북대학교 발전기금재단 연구비에 의하여 연구되었으며, 연구비지원에 감사드립니다.

인용문헌

1. 李壽現 (1995) 韓國歸化植物原色圖鑑, 76-77. 一潮閣,

서울.

2. 蕭培根 (1990) 中國本草圖錄 卷 9, 49. 商務印書館 有限公司, 香港.
3. 朴萬奎 (1974) 韓國雙子葉植物誌(本草篇), 99-116. 正晉社, 서울.
4. Okabe, H., Matsuo, K. and Nishioka, I. (1973) Rhubarb (Rhei Rhizoma). II. Anthraquinone glycosides. *Chem. Pharm. Bull.* 21: 1254-1260.
5. Tutin, F. and Clewer, H. W. B. (1908) Constituents of rhubarb. *J. Chem. Soc.* 99: 946-967
6. Dequer, R., Lemli, J. and Cuveele, J. (1964) Anthraquinone drugs. VII. Densitometric determination of the sennidins, rheidins and rein in the root of rhubarb. *Planta Medica* 24: 476.
7. Yoshizaki, M., Fujino, H., Arise, A., Ohmiura, K., Arisawa, M. and Morita, N. (1987) Polygoacetophenoxide, A new acetophenone glucoside from *Polygonum multiflorum*. *Planta Medica* 53(3): 273-275.
8. Khvorost, P. P. (1980) Flavonoids of *Polygonum aviculare*. *Khim. Prir. Soedin* 16: 840.
9. Kashiwada, Y., Nonaka, K. and Nishioka, I. (1984) Tannins and related compounds. XXIII. Rhubarb. 4. Isolation and structures of new classes of gallotannins. *Chem. Pharm. Bull.* 32: 3461-3470.
10. Kashiwada, Y., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1986) Tannins and related compounds XIV. Rhubarb. 5. Isolation and characterization of flavan-3-ol and procyanidin glycosides. *Chem. Pharm. Bull.* 34: 3028-3022.
11. Yagi, A., Koizumi, Y. and Nishioka, I. (1971) Rhubarb(Rhei Rhizoma). I. Stilbene derivatives from "dudaioo" (Chinese inferior rhubarb). *Shoyakugaku Zasshi* 25: 52-54.
12. Murakami, T. and Tanaka, K. (1972) New phenolic glycosides in *Rhei palmmati* rhizomes. *Tetrahedron Lett.* 2965-2968.
13. Khetwal, K. S., Manral, K. and Pahak, R. P. (1987) Constituents of the aerial parts of *Rumex nepalensis*. *Indian Drugs*, 24(7): 328-329.
14. Kalidhar, S. B. (1989) Location of glycosylation and alkylation sites in anthraquinones by ^1H -NMR. *Phytochemistry* 28(9): 2455-2458.
15. Kimura, Y., Kozawa, M., Bada, K. and Hata, K. (1983) New constituents of roots of *Polygonum cuspidatum*. *Planta Medica* 48: 164-168.
16. 고성권, 김일혁 (1994) 한국산 채배대황근경의 약효성

- 분. 중앙대학교 약학대학, 한국 생약학회 추계학술세미나 강연요지집: 1-20.
17. Harborne, J. B. (1994) The flavonoids : Advances in research. 450. Chapman & Hall. New York.
 18. Hirai, Y., Sanada, S., Ida, Y. and Shoji, J. (1984) Studies on the constituents of Palmae plants. I. The constituents of *Trachycarpus fortunei* HOOK. H. WENDL. *Chem. Pharm. Bull.* 32(1): 295-301.
 19. Hwang, Y. J., Lee, S. H., Ryu, S. Y., Ahn, J. W., Kim, E. J., Ro, J. S. and Lee, K. S., (1994) Chemical study on the phenolic compounds from *Gleditsia japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 25(1): 11-19.
 20. Knut, D., Dagfinn, W. A. and George, W. F. (1992) NMR study of some anthraquinones from rhubarb. *Magnetic Resonance in Chemistry* 30: 359-363.
 21. Kim, C. W. and Choi, B. J. (1995) Studies on the constituents of *Impatiens textrori*(II). *Kor. J. Pharmacogn.* 26(1): 8-12.

(1998년 7월 10일 접수)