

원지뿌리의 성분연구

김진숙*, 박진서, 김기영¹, 도상학²

한국한의학연구원, 원광대학교 의과대학¹, 동덕여자대학교 약학대학²

A Study on the Constituents from the Roots of *Polygala tenuifolia*

Jin Sook Kim*, Jin Sea Park, Kiyong Kim¹ and Sanghak Doh²
Korea Institute of Oriental Medicine, Seoul, 135-100, College of Medicine,
Wonkwang University, Iksan, 570-749 and College of Pharmacy,
Dongduk Women's University, Seoul, 136-714,² Korea

Abstract – Three compounds—ethyl-β-D-glucopyranoside, 1,2,3,7-tetramethoxyxanthone, 1,7-dimethoxyxanthone—were isolated from roots of *Polygala tenuifolia*. The structures of these compounds were established on the basis of spectral evidence including 2D NMR and HMBC studies. Ethyl-β-D-glucopyranoside was isolated for the first time from *Polygala* genus and HMBC data of these compounds were first reported.

Key words – *Polygala tenuifolia*; Polygalaceae; roots; HMBC- experiment; ethyl-β-D-glucopyranoside; 1,2,3,7-tetramethoxy xanthone; 1,7-dimethoxyxanthone.

원지(*Polygala tenuifolia* WILLD.)는 Polygalaceae에 속한 다년생 초본으로서 뿌리를 채취하여 목심부위를 제거하고 건조한 것으로¹⁾ 神農本草經의 上品에 "逆逆傷中 補不足 除邪氣 利九竅 益智慧 耳目聰明 不忘 降志培力 久服輕身不老"라고 기록되어 있다.²⁾ 원지는 한의학임상에서 洩熱 行氣 散鬱 降志益智 聰耳明目 利九竅의 작용으로 迷惑善望 驚悸不寐 皮膚中熱 腎積奔豚一切癰疽 並善豁痰 등에 사용하며,¹⁾ 특히 豁痰利竅하여 心氣를 疏通하게 함으로서 神魂을 안정하게 하여 強心湯, 開心散, 歸脾湯, 補心丸, 醒心散, 養心湯, 寧志元, 益氣安神湯, 定志丸, 清心散, 聰明湯, 清心溫膽湯, 遠志丸 등의 처방에 널리 활용하고 있다.³⁾ 저자는 극성 성분인 α-D-(6-O-sinapoyl)-gluco pyranosyl-(1→2)-β-D-(3'-O-sinapoyl)-fructofuranoside, α-D-{6-O-(p-methoxybenzoyl)}-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-{3'-O-(3'',4'',5''-trimethoxycinnamoyl)}-fructofuranoside, α-D-{6-O-(p-hydroxybenzoyl)}-gluco pyranosyl-(1 → 2)-β-D-{3'-O-(3'',4'',5''-trimethoxycinnamoyl)}-fructofuranoside, α-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-(1'-O-sinapoyl)-fructo furanoside, 1,5-anhydro-D-

glucitol를 분리 보고하였고,⁴⁾ 비극성 분획 연구의 일환으로 몇 종의 화합물을 분리하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 – 전보¹⁾ 참고.

기기 및 시약 – GCMS는 Shimadzu GCMS-QP 50 50A(Japan)이며, capillary column의 크기는 0.32 mm ×30 m(J & W Scientific Inc.)이다. UV spectrophotometer는 Kontro instruments(USA)이며, FT-IR은 Mattson Genesis Series FTIR spectrometer(Nicolet In-spectIR, USA)이다. 그 이외의 것은 전보¹⁾ 참고.

추출 및 분리 – 전보에 보고된 바와 같이¹⁾ n-BuOH 추출물을 컬럼크라마토그래피를 하여 전분리된 fraction A8를 Lobar[®] B(Rp₁₈, 40% MeOH)로 7개의 소 fraction으로 분리하였다(fr. D1→D7). 이중 Fraction D1를 다시 노르말 실리카겔 컬럼 크라마토그래피(n.s.c.c.)를 하여 무색의 waxy solid 상태의 화합물 P8(7.6 mg)가 분리되었다. n-Hexane분획(15 g)을 n.s.c.c하여(n-hexane: (CH₃)₂CO=6:4) 11개의 소 분획으로 전분리하였다(fr. E1→E11). 이 중 fraction

*교신저자 : Fax-02-3442-6514

E3를 여러번 n.s.c.c하여 화합물 P9(10 mg), P10(7.3 mg)를 분리하였다.

화합물 P8 Ethyl-β-D-glucopyranoside – 무색의 waxy solid; FAB(+)MS(matrix: m-NBA) *m/z*: 231[M+Na]⁺; ¹H-NMR(500MHz, CD₃OD) δ : 4.28(1H, d, *J*=7.9Hz, H1), 3.18(1H, dd, *J*=7.8, 9.1Hz, H2), 3.37(1H, t, *J*=9.0Hz, H3), 3.31(H, t, *J*=9.0Hz, H4), 3.29(1H, m, H5), 3.68(1H, dd, *J*=5.4, 11.8Hz, H6a), 3.88(1H, dd, *J*=2.0, 11.8Hz, H6b), 3.64(1H, dq, *J*=9.6, 7.1Hz, H1'a), 3.98(1H, dq, *J*=9.6, 7.1Hz, H1'b), 1.25(3H, t, *J*=7.1Hz, H2'); ¹³C-NMR(125MHz, CD₃OD) δ : 104.1(C1), 75.1(C2), 78.2(C3), 71.7(C4), 77.9(C5), 62.8(C6), 66.2(C1'), 15.4(C2'); HMBC experiment(125MHz, CD₃OD) δ : (Table I. 참고)

화합물 P9 1,2,3,7-Tetramethoxyxanthone – yellow amorphous powder; ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 6.65(1H, s, H4), 7.25(1H, d, *J*=9.1Hz, H5), 7.17(1H, dd, *J*=3.1, 9.1Hz, H6), 7.61(1H, d, *J*=3.1Hz, H8), 3.91(3H, s, H1'), 3.96(3H, s, H2'), 3.83(3H, s, H3'), 3.84(3H, s, H7'); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 153.46(C1), 139.55(C2), 158.63(C3), 95.95(C4), 154.58(C4a), 149.92(C5a), 118.49(C5), 123.77(C6), 156.03(C7), 106.09(C8), 122.74

(C8a), 175.18(C9), 110.39(C9a), 61.50(C1-OCH₃), 61.98(C2-OCH₃), 56.24(C3-OCH₃), 55.87(C7-OCH₃); HMBC experiment(125MHz, CDCl₃) δ : (Table I 참고); UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε): 241(2.41), 280(1.82), 311(1.80), 354(1.58); IR(ν_{max}^{KBr} cm⁻¹): 2920, 1653(C=O), 1605, 1585(aromatic); EI(+)MS(rel. int.): 316[M]⁺(86), 310(100), 299, 273(80), 258(70), 243, 151(55), 150(65).

화합물 P10 (1,7-Dimethoxyxanthone) – white amorphous powder; ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ : 6.78(1H, d, *J*=8.4Hz, H2), 7.58(1H, t, *J*=8.4Hz, H3), 7.05(1H, dd, *J*=1.0, 8.4Hz, H4), 7.35(1H, d, *J*=8.9Hz, H5), 7.26(1H, dd, *J*=3.1, 8.9Hz, H6), 7.69(1H, d, *J*=3.1Hz, H8), 4.02(3H, s, H1'), 3.90(3H, s, H7'); ¹³C-NMR(125MHz, CDCl₃) δ : 160.81(C1), 105.18(C2), 134.56(C3), 110.03(C4), 158.19(C4a), 149.81(C5a), 118.65(C5), 123.94(C6), 156.05(C7), 106.42(C8), 123.42(C8a), 176.33(C9), 112.20(C9a), 56.44(C1-OCH₃), 55.88(C7-OCH₃); HMBC experiment(125MHz, CDCl₃) δ (Table I 참고); UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε): 234(1.44), 254(1.69), 374(1.41); IR(ν_{max}^{KBr} cm⁻¹): 2972, 1658(C=O), 1618, 1595(aromatic); GCMS(rel. int.): 256[M]⁺(100), 241(24), 227(79), 210(62), 155(57), 127(15), 113, 79, 75, 63.

Table I. ¹H-¹³C long range correlations from HMBC experiment of compounds P8, P9 and P10

Compound P 8		Compound P 9		Compound P 10	
H	C	H	C	H	C
			C2(δ 139.55), C3(δ 158.63),		
H1(δ 4.28)	C3(78.2)	H4(δ 6.65)	C4a(δ 154.58), C9a(δ 110.39), C5a(δ 149.92)	H2(δ 6.78)	C1(δ 160.81), C4(δ 110.03), C9a(δ 112.20)
H2(δ 3.18)	C3(δ 78.2)	H5(δ 7.25)	C7(δ 156.03), C8(δ 106.09), C5a(δ 149.92)	H3(δ 7.58)	C1(δ 160.81), C4a(δ 158.19)
H3(δ 3.37)	C2(δ 75.1), C3(δ 78.2)	H6(δ 7.17)	C7(δ 156.03), C8(δ 106.09), C5a(δ 149.92)	H4(δ 7.05)	C2(δ 105.18), C4a(δ 158.19), C9a(δ 112.20)
H5(δ 3.29)	C6(62.8)	H8(δ 7.61)	C6(δ 123.72), C9(δ 175.18)	H5(δ 7.35)	C5a(δ 149.81), C6(δ 123.94), C7(δ 156.05), C9(δ 176.33)
H6 (δ 3.68, 3.88)	C4(δ 71.7), C5(δ 77.9)	H1-OCH ₃ (δ 3.91)	C1(δ 153.46)	H6(δ 7.26)	C5a(δ 149.81), C7(δ 156.05), C8(δ 106.42)
H1' (3.64, 3.98)	C1(δ 104.1), C2'(δ 15.4)	H2-OCH ₃ (δ 3.96)	C2(δ 139.55)	H8(δ 7.69)	C5a(δ 149.81), C7(δ 156.05), C8(δ 106.42)
H2'(δ 1.25)	C1'(δ 66.2)	H3-OCH ₃ (δ 3.83)	C3(δ 158.63)	H1-OCH ₃ (δ 4.02)	C1(δ 160.81)
		H7-OCH ₃ (δ 3.84)	C7(δ 156.03)	H7-OCH ₃ (δ 3.90)	C7(δ 156.05)

(All assignments were confirmed by ^1H - ^1H cosy, HMQC, DEPT and HMBC spectrum.)

결 과

화합물 P8의 ^1H -nmr spectrum의 δ 4.28 ppm에서 1번 위치의 수소분자는 doublet($J=7.9\text{Hz}$)으로 나타났으며, 또한 이 1번 위치의 탄소는 HMBC spectrum에서 1' 위치의 수소와 2번 위치의 수소와 long range correlation을 하는 것이 나타났다(Table I. 참고). 1' 위치의 탄소는 1번 위치의 수소와 2'번 위치의 수소와도 long range correlation을 한다(Table I. 참고). 1번 위치만 제외하고 β -D-glucopyranoside의 ^{13}C -nmr data와 비교할 때 일치하였으며, 또한 1D-nmr spectrum과 HMBC를 포함한 2D-nmr spectrum과 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 에 해당하는 peak 231가 나타난 FAB(+) MS spectrum을 종합분석한 결과 화합물 P8은 ethyl- β -D-glucopyranoside임을 알 수 있으며, 이는 polygala genus에서 처음 분리 보고된다.

n-hexane층에서 분리된 화합물 P9은 nmr spectrum에서 4개의 메톡실기의 peak들과(δ 3.91, 3.96, 3.83, 3.84 ppm/ δ 61.50, 61.98, 56.24, 55.87 ppm) 4개의 방향족 수소 peak들과(δ 6.65, 7.25, 7.17, 7.61 ppm/ δ 95.95, 118.49, 123.77, 106.09 ppm) 1개의 카르보닐기 peak(δ 175.18 ppm)를 발견할 수 있었다. δ 7.61 ppm에서 doublet으로 나타난 수소는 8번 위치의 수소로 9번 위치의 카르보닐기의 영향으로 수소 peak들 중 가장 저자장에서 나타난 것을 알 수 있었다. 또한 FeCl_3 test에도 반응하지 않고 ir-spectrum에서도 수산기 띠를 발견할 수 없었으며, xanthone 화합물의 특징적인 conjugated carbonyl 띠(1653 cm^{-1})와 방향족환의 띠($1605, 1585\text{ cm}^{-1}$)가 나타났다. EI(+)MS spectrum에서 분자량 peak가 316에서 나타났다. nmr, ir, ms, uv 등의 기기적 데이터를 종합분석한 결과 화합물 P9은 1,2,3,7-tetramethoxyxanthone임을 알 수 있었으며, 이미 본 약재에서 분리 보고되었으나,^{2,3)} HMBC 데이터(Table I. 참고)는 처음으로 보고된다.

화합물 P10은 GCMS(injector: 250°C , oven: $250 \rightarrow 280^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, interface: 230°C)에서 3.87분에서 나타났으며, 분자량은 256으로 나타났다. nmr spectrum에서 2개의 메톡실기(δ 3.90, δ 4.02 ppm/ δ 56.44, δ 55.88 ppm)와 δ 6.5 ppm과 δ 7.7 ppm사이에서 6개의 방향족 수소들의 peak들이 나타났다. D_2O exchange spectrum과 ir spectrum 및 FeCl_3 test를 통하여 수산기가 없는 것을 알 수 있었다. 또한 nmr, ir, ms, uv 등의 기기적 데이터를 종합분석한 결과 화합물 P10은 1,7-dimethoxy xanthone임을 알 수 있었으며, 이미 본 약재에서 분리 보고되었으나,⁴⁾ HMBC 데이터(Table I. 참고)는 처음으로 보고된다.

고 찰

원지뿌리의 에탄올 추출물의 n-BuOH분획에서 ethyl- β -D-glucopyranoside를, n-hexane분획에서 1,2,3,7-tetramethoxyxanthone, 1,7-dimethoxyxanthone을 각각 분리하였다. ethyl- β -D-glucopyranoside은 Polygala 속에서 처음으로 분리되었으며, 모든 화합물들의 HMBC data는 처음으로 보고된다.

인용문헌

1. 김진숙, 이영선, 이제현, 김정숙(1999) 원지(*Polygala tenuifolia* WILLD.) 뿌리의 성분연구. 생약학회지 30(2): 168-172.
2. Ito, H., Haniguchi, H., Kita, T., Matsuki, Y., Tachikawa, E. and Fujita, T.(1977) Xanthenes and a cinnamic acid derivatives from *Polygala tenuifolia*. *Phytochemistry* 16: 1614-1616.
3. Ikeya, Y., Sugama, K., Okada, M. and Mitsuhashi, H.(1991) Two xanthenes from *Polygala tenuifolia*. *Phytochemistry* 30(6): 2061-2065.
4. Fujita, T., Liu, D., Ueda, S. and Takeda, Y.(1992) Xanthenes from *Polygala tenuifolia*. *Phytochemistry* 31(11): 3997-4000.

(1999년 10월 10일 접수)