

## 권삼의 성분

최소영 · 권용수 · 김창민\*

강원대학교 약학대학

### Chemical constituents from *Polygonum bistorta* rhizomes

So Young Choi, Yong Soo Kwon and Chang Min Kim\*

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

**Abstract** – Five compounds have been isolated from the rhizomes of *Polygonum bistorta*. On the basis of spectral evidences, these compounds were identified as catechol, 4-hydroxybenzaldehyde, umbelliferone, scopoletin and pyrogallol

**Key words** – *Polygonum bistorta*; Polygonaceae; catechol; 4-hydroxybenzaldehyde; umbelliferone; scopoletin; pyrogallol.

권삼(拳參)은 범꼬리 *Polygonum bistorta* L.(마디풀과 Polygonaceae)의 뿌리줄기로서 한방에서는 성미가苦辣하고 간, 대장경에 귀경하며, 淸熱解毒, 鎮肝息風, 涼血止痢하는 효능이 있어 癰腫癩癧, 毒蛇咬傷, 赤痢膿血 등에 이용하고 있으며,<sup>1)</sup> 현대 약학적으로는 간염, 세균성이질, 장염, 만성기관지염, 치질출혈, 자궁출혈에 내용하고, 구강염, 치은염, 응결종독에 외용한다.<sup>2)</sup> 또한 중국에서는 범꼬리 이외에 *P. lapidosum*, *P. viviparum*, *P. manshuriense*, *P. attenuatum*, *P. alopecuroides*, *P. pacificum*, *P. sphaerostachyum* 등을 기원식물로 이용하고 있다.<sup>3)</sup>

권삼은 등글납작하고 구부러져 있으며 양끝이 뭉뚝하거나 조금 뾰족하고 길이는 3-10 cm, 지름이 1-2 cm이며 겉표면이 자갈색이고 세밀한 고리 모양의 마디가 있으며 위 끝에 눈(쌍) 또는 줄기의 흔적이 있다. 또 양측에는 가늘고 단단한 수염뿌리가 남아 있거나 혹은 백색의 뿌리흔적이 남아 있으며, 질은 단단하고 취약하여 부스러지기 쉽다. 그리고 단면은 적갈색이거나 갈색이고 가장자리 부근에 등글게 유관속이 배열되어 있으며 백색의 작은 점이 있다. 또한, 냄새는 없으며 맛은 씹쓸하고 퉁다. 굵고 크며 단단하

고 단면이 적갈색이고 수염뿌리가 없는 것이 좋다. 주산지는 중국의 허북, 허남, 산서, 산둥, 강소, 호북, 길림, 요녕 등지이다.<sup>4)</sup>

*P. bistorta*의 성분에 관하여는 tannin과 starch, 당류, ellagic acid, 6-galloylglucose가 보고되어 있고,<sup>4)</sup> Duwiejua M. 등<sup>5)</sup>이 ethanol ext.에서 소염활성을 보고한 데 이어 그 주된 활성성분으로서 5-glutinen-3-one과 friedelanol을 분리 한 바 있다.<sup>6)</sup> 또한 Smolarz와 Skwarek<sup>7)</sup>는 9종의 본 속 식물에서 얻은 11개의 ethanol ext.에서 interferon inducing ability가 있음을 보고한 바 있다. 그리고 안<sup>8)</sup>은 이 식물의 근경을 대상으로 3 $\alpha$ -hydroxysteroid dehydrogenase에 대한 억제율을 측정된 결과 높은 소염활성이 있음을 보고하고, 그 BuOH 층에서 caffeic acid, quercimeritrin, avicularin, gallic acid, protocatechuic acid를 보고한 바 있다.

이 연구는 전보<sup>8)</sup>에 대한 연속적인 실험으로서 이 식물 근경의 BuOH 가용부에서 분리, 보고된 성분이 외에도 생리활성 성분이 잔존하고 있을 뿐 아니라 아직도 규명되지 않은 성분의 존재를 확인한 바 있기에 먼저 그 함유성분을 규명하여 이 식물의 성분분류학적인 특성 및 활성성분을 규명하기 위한 기초자료로써 제공하고자 연구에 착수하였으며, 그 결과 권삼의

\*교신저자 : Fax : 033-255-9041

EtOAc 분획으로부터 약간의 지견을 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

**실험재료** - 본 실험에 사용된 권삼(拳蓼)은 1999년 12월 중국 흑룡강성 하얼빈시 금광약점에서 구입한 건조된 뿌리줄기를 실험재료로 사용하였으며, 표본은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관중이다.

**기기 및 시약** - 융점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 온도는 보정하지 않았다. UV spectrum은 Hitachi U-2000 Spectrophotometer를 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{13}\text{C-NMR}$  Spectra는 Varian Gemini-200을 사용하여 측정하였다. 각 분획의 추출용매 및 column chromatography용 용매는 공업용 시약을 재증류하여 사용하였다. TLC 전개용매 및 기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 Precoated Kieselgel 60 F<sub>254s</sub>(layer thickness 0.25 mm, 20×20 cm, Merck, Art. No. 5715), RP-8 F<sub>254s</sub>를 사용하였으며, column chromatography의 충전제는 Kieselgel 60(70-230 mesh ASTM, Merck Art. No. 7734), 및 YMC gel ODS-A(70-230 mesh)를 사용하였다.

**추출 및 분획** - 음건한 권삼 뿌리줄기(1.88 Kg)를 파쇄하여 MeOH을 가하고 수욕상에서 4시간씩 3회 반복 추출하여 MeOH ext.(670 g)을 얻었다. 이 MeOH ext.를 물에 혼화시켜 여과한 후 여액을 EtOAc로 충분히 추출 분획하여 EtOAc 추출분획 109 g을 얻었다. 얻어진 EtOAc 분획을 CHCl<sub>3</sub>: MeOH를 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개의 분획으로 나누었다. 이 중 분획 2에 대하여 MeOH: water (50:50, 40:60)을 용매로 ODS column chromatography를 반복 실시하여 화합물 1 (24 mg), 2 (16 mg), 3 (19 mg) 및 4 (8 mg)를 얻었으며, 분획 3을 대상으로 benzene:EtOAc:MeOH: HOAc(8:1:1:0.1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 5(37 mg)를 얻었다.

**화합물 1** - mp 105°; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 211.0, 277.5 nm;  $^1\text{H-NMR}$ , (200 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.86 (2H, s, OH-1 and OH-2), 6.84 (2H, m, H-3 and H-6), 6.70 (2H, m, H-4 and H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$ , (50 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  144.34 (C-1 and C-2), 119.11 (C-3 and C-6), 114.53 (C-4 and C-5)

**화합물 2** - mp 118°; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 217.5, 276.5 nm;  $^1\text{H-NMR}$ , (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.84 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2 and H-6), 6.84 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3 and H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$ , (50 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  196.86 (CHO), 162.77 (C-4), 131.50 (C-2 and C-6), 129.33 (C-1), 115.88 (C-3 and C-5)

**화합물 3** - mp 230°; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 204.0, 323.5 nm;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.89 (1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.54 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5), 6.87 (1H, dd, *J*=2.2, 8.6 Hz, H-2), 6.77 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$ , (50 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  160.35 (C-2), 159.42 (C-7), 155.36 (C-9), 143.08 (C-4), 128.82 (C-5), 112.09 (C-3), 111.30 (C-10), 101.62 (C-8)

**화합물 4** - mp, 204°; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 222.0, 252.5, 296.5, 341.0 nm;  $^1\text{H-NMR}$ , (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.92 (1H, d, *J*=9.6, H-4), 7.23 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, *J*=9.6 Hz, H-3), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)

**화합물 5** - mp >300°; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 233.5, 268.0 nm;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.84 (2H, s, OH-1 and OH-3), 7.26 (1H, s, OH-2), 6.50 (3H, m, H-4, H-5 and H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$ , (50 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  145.12 (C-1 and C-3), 132.11 (C-2), 118.35 (C-5), 106.47 (C-4 and C-6)

## 고찰

화합물 1의 UV spectrum을 보면 211, 277.5 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 phenolic 화합물임을 알 수 있었으며,<sup>9)</sup>  $^1\text{H-NMR}$  spectrum의  $\delta$  7.86에서 나타나는 2H에 해당하는 singlet, 6.84 ppm과 6.70 ppm에서 각각 나타나는 2H에 해당하는 multiplet으로부터 이 화합물은 자기적으로 대칭인 proton이 존재하는 phenolic 화합물임을 알 수 있었으며,  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에 의해서도 이와 같은 사실을 확인할 수 있었다. 즉,  $\delta$  144.34, 119.11 및 114.53에서 나타나는 탄소의 signal들의 intensity에 의해서도 이 화합물이 자기적으로 대칭인 탄소가 존재하는 화합물임을 알 수 있었다. D<sub>2</sub>O로 처리한  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta$  7.86의 2H singlet이 소실되는 것으로 보아 이 화합물은 hydroxyl기가 2개 치환되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>9,10)</sup>

을 비교하여 이 화합물을 1,2-dihydroxybenzene 즉, catechol로 동정하였다.

화합물 2의 UV spectrum도 화합물 1의 그것과 매우 유사한 것으로 보아 동일계열의 화합물임을 알 수 있었으며,<sup>9)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 보면  $\delta$ 7.84와 6.84에서 각각 나타나는 2H에 해당하는  $J=8.8$  Hz의 doublet 이외에 다른 signal이 나타나지 않는 것으로 보아 이 화합물은 1번과 4번이 치환된 phenol성 화합물임을 추정할 수 있었다. 이와 같은 추정은 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 의하여 확인할 수 있었다. 즉,  $\delta$ 131.50과 115.88에서 나타나는 signal로부터 대칭인 2쌍의 탄소를 확인할 수 있었고,  $\delta$ 162.77에서 나타나는 signal로부터 이 탄소에 hydroxyl기가 치환되어 있음을 알 수 있었다. 또  $\delta$ 196.86에서 나타나는 signal은 그 위치로 볼 때 aldehyde에 기인한 것임을 알 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>9,11)</sup>을 비교하여 이 화합물을 4-hydroxybenzaldehyde로 동정하였다.

화합물 3의 UV spectrum을 보면 204.0과 323.5 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 simple coumarin으로 추정할 수 있었다.<sup>12)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의  $\delta$ 7.89와 6.19에서 각각 나타나는  $J=9.4$  Hz의 doublet은 H-4와 H-3에 기인하는 것임을 알 수 있었고,  $\delta$ 7.54에서 나타나는  $J=8.6$  Hz의 doublet은 H-5가 H-6와 ortho coupling하는 것임을 알 수 있었으며,  $\delta$ 6.87에서 나타나는  $J=2.2$ , 8.6 Hz의 doublet은 H-6이 H-5와 ortho coupling하고 다시 H-8과 meta coupling하는 것임을 알 수 있었다. 또한 6.77 ppm에서 나타나는  $J=2.2$  Hz의 doublet은 H-8이 H-6과 meta coupling하는 것임을 알 수 있었다.<sup>13)</sup> 이상의 결과를 문헌<sup>12,13)</sup>과 비교하여 이 화합물은 7-hydroxycoumarin 즉, umbelliferone으로 동정하였다.

화합물 4의 UV spectrum도 화합물 3과 유사한 것으로 보아 동일계열의 화합물임을 추정할 수 있었다.<sup>12,14)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의  $\delta$ 7.92와 6.22에서 각각 나타나는  $J=9.6$  Hz의 doublet을 H-4와 H-3에 기인하는 것임을 알 수 있었고,  $\delta$ 7.23과 6.79에서 나타나는 각각의 singlet은 그 위치로 볼 때 H-5와 H-8임을 알 수 있었다. 또한,  $\delta$ 3.82에서 나타나는 3H의 singlet으로부터 이 화합물에는 1개의 methoxyl기가 존재함을 알 수 있었다.<sup>13,15)</sup> 이상의 결과를 문헌<sup>12-15)</sup>과 비교하여 이 화합물은 7-hydroxy-6-methoxycoumarin 즉, scopoletin으로 동정하였다.

화합물 5의 UV spectrum은 화합물 1 및 2와 유사한 것으로부터 동일 계열의 화합물임을 추정할 수 있었다.<sup>9)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 보면 D<sub>2</sub>O 처리하면 소실되는  $\delta$ 7.84의 2H에 해당하는 singlet 및 7.26 ppm의 1H에 해당하는 singlet이 나타나고,  $\delta$ 6.50에서 3H에 해당하는 multiplet이 나타났다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR spectrum을 보면 145.12, 132.11, 118.35 및 106.47 ppm에서 나타나는 탄소의 signal들로부터 이 화합물도 2쌍의 대칭인 탄소가 존재하는 phenol성 화합물임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 문헌<sup>9,16)</sup>과 비교하여 이 화합물은 1,2,3-benzenetriol 즉, pyrogallol로 동정하였다.

## 결 론

권삼(*Polygonum bistorta* L.)의 MeOH 추출물에서 얻은 EtOAc 분획을 대상으로 각종 column chromatography를 실시하여 3종의 phenol성 화합물과 2종의 simple coumarin을 단리하였고, UV, <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR spectral data와 문헌을 비교하여 단리된 화합물을 각각 catechol, 4-hydroxybenzaldehyde, pyrogallol과 umbelliferone, scopoletin으로 동정하였다.

## 인용문헌

1. 高學敏 (1998) 中藥學, 91, 中國醫藥科技出版社, 北京.
2. 編寫組 (1990) 全國中草藥譜編 上篇, 345; 653, 人民衛生出版社, 北京.
3. 中國醫學科學院 藥物研究所 (1982) 中藥誌 第2册, 177, 人民衛生出版社, 北京.
4. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 (1997) 中藥大辭典, 650, 도서출판 정담, 서울.
5. Duwiejua, M., Zeitlin, I. J., Waterman, P. G., and Gray, A. I. (1994) Anti-inflammatory activity of *Polygonum bistorta*, *Guaiacum officinale* and *Hamamelis virginiana* in rats. *J. Pharm. Pharmacol.* 46: 289-290.
6. Duwiejua, M., Zeitlin, I. J., Gray, A. I., Waterman, P. G. (1999) The anti-inflammatory compound of *Polygonum bistorta* isolation and characterisation. *Planta Med.* 65: 371-374.
7. Smolarz, H. D. and Skwarek, T. (1999) The investigations into the interferon-like activity of *Polygonum* L. genus. *Acta Pol. Pharm.* 56: 459-462.
8. 안중수 (1999) *Polygonum bistorta*의 소염활성 성분 에 관한 연구. 강원대학교 대학원 석사학위 청구 논문.

9. Dey, P. M. and Harbone, J. B. (1989) Method in Plant Biochemistry Vol. 1, Plant phenolics (Harbone, J. B. ed.), 29-73, Academic Press, London.
10. Pouchert, C. J. and Behnke, J. (1993) The Aldrich library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT NMR Spectra, Vol. 2, 294C, Aldrich Chemical Company Inc., U.S.A.
11. Yagi, A., Washida, Y., Takata, N. and Nishioka, I. (1972) Studies on Hydrangea Species. I. Phenolic Components of *Hydrangea serrata* Seringe var. *thunbergii* Sugimoto, *Chem. Pharm. Bull.* 20: 1755-1761.
12. Sen, K. and Baghi, P. (1959) Studies on the ultraviolet absorption spectra of coumarins and chromones II, Hydroxy Derivatives. *J. Org. Chem.* 24: 316-319.
13. Steck, W. and Mazurek, M. (1972) Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy. *Lloydia* 35: 418-439.
14. Goodwin, R. H. and Pollock, B. M. (1954) Ultraviolet absorption spectra of coumarin derivatives. *Arch. Biochem. Biophys.* 49: 1-6.
15. Shafizdeh, F. and Melnikoff, A. B. (1970) Coumarins of *Artemisia tridentata* ssp. *vaseyana*. *Phytochemistry* 9: 1311-1316.
16. Pouchert, C. J. and Behnke, J. (1993) The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT NMR Spectra, Vol. 2, 299A, Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A.

(2000년 11월 17일 접수)