

노랑물봉선의 성분에 관한 연구

최복자 · 김종원*
대구가톨릭대학교 약학대학

Studies on the Constituents of *Impatiens noli-tangere* L.

Bok Ja Choi and Chong Won Kim*

College of pharmacy, Catholic University of Daegu, Kyongsan 712-702, Korea

Abstract – From the herbs of this plant, six compounds were isolated and their structures were characterized as dieicosyl ether (1), scopoletin (2), α -spinasterol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (3), kaempferol (4), quercetin (5), and quercetin 7, 3', 4'-trimethylether-3-*O*-rutinoside (6) by chemical and spectroscopic evidences. These compounds were isolated for the first time from this plant and compound 6 was first isolated from nature.

Key words – *Impatiens noli-tangere*, Balsaminaceae, quercetin 7, 3', 4'-trimethylether-3-*O*-rutinoside.

노랑물봉선은 봉선화과에 속하는 일년초로서, 산지의 습지에 야생하며, 동아시아 북부, 시베리아, 유럽, 북미에 분포한다. 줄기는 높이 50 cm 가량이고, 가지가 많이 갈라지며 마디가 특히 두드러지고 전주에 털이 있다. 잎은 호생하고 타원형으로 물봉선에 비해 끝이 둔하다. 꽃은 8~9월에 황색으로 피고 잎짤에 1~5개의 꽃이 총상화서로 달린다. 꽃잎은 안쪽에 적갈색 반점이 있으며 포(苞)는 선형이며, 거(距)는 밑으로 굽는다. 과실은 삭과로 피침형이고 탄력적으로 터지면서 종자를 비산한다.^{1,2)} 한국에 자생하는 *Impatiens* 속은 3종 3품종³⁾ 또는 4종 1변종 3품종⁴⁾이 알려져 있다. 노랑물봉선은 민간에서 지혈제로 외상 출혈에 사용해 왔으며⁵⁾ 중국에서는 수금봉이라 부르며 월경부조, 통경, 질타손상, 풍습동통, 음낭습진 등에 사용하고 있다.⁶⁾ 함유 성분으로는 1957년 C. H. Eugster 등⁷⁾이 taraxanthine을, 1972년 H. Nitsche 등⁸⁾이 꽃잎에서 neoxanthine을 분리, 보고한 바 있으며, 저자는 노랑물봉선의 전초를 이용한 성분 분석을 행한 결과, 1종의 ether계, 1종의 coumarin계, 1종의 sterol glycoside계, 3종의 flavonoid계 화합물을 분리하여 그 구조를 구명하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 1999년 9월, 경남 함안군의 야산에서 직접 채

취하여 음건 세절 후 사용하였다.

시약 및 기기 – Column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(Merck Art. No. 7729, 7734, 독일)을, TLC plate는 precoated Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck Art. No. 5715, 독일)를 사용하였다.

추출 및 column chromatography용 용매는 시약용 1급을 증류하여 사용하였으며 기타 시약은 특급을 사용하였다. 용접은 Yanaco MP-500D를 사용하여 측정하였으며 온도 보정은 하지 않았다. UV는 Shimadzu UV-160A spectrophotometer를, IR은 Mattson GENESIS FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. NMR은 Bruker 250, Bruker DPX 300 및 Varian Unity INOVA 500 spectrophotometer로 측정하였으며 Mass는 Jeol JMS 700 spectrophotometer를 사용하여 EI(70 eV)와 FAB 방법으로 측정하였다.

추출 및 분리 – 음건한 노랑물봉선 전초 4.3 kg을 95% MeOH로 3시간씩 3회 가열 추출 한 후, 감압농축하여 엑스 990 g을 얻고, 이 엑스를 ether로 추출하여 그 가용부를 감압농축한 후 엑스 190 g을 얻고 CHCl₃ : MeOH (step gradient)로 silica gel column chromatography를 거둬 실시하여 compound 1(126 mg), 2(23 mg), 4(22 mg), 5(25 mg)를 분리하였다. ether 불용부는 CHCl₃으로 추출한 후 가용부를 감압농축하여 엑스 250 g을 얻고, 용출용매 CHCl₃ : MeOH : H₂O (70:30:4)로 silica gel column chromatography를 실시하여 compound 3(17 mg)을 분리하였다. CHCl₃ 불용부는 EtOAc로 추출하여 그 가용부를 감압농축시켜 엑스 60 g을

*교신저자(E-mail) : kcw10010@hanmail.net

얻고, 용출용매 CHCl_3 : MeOH : H_2O (4:2:1→3:2:1)로 silica gel column chromatography를 거듭 실시하고 CHCl_3 : MeOH (85:15)로 silica gel column chromatography를 재 실시하여 compound **6**(36 mg)을 분리하였다.

Compound 1 – MeOH로 재결정하여 백색 무정형 결정을 얻었다. mp 52~53°C; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2963, 2917, 2848 (CH), 1095 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$) cm^{-1} ; EI-MS, m/z (rel. int.): 579 $[\text{M+H}]^+$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{O}$, 51.4), 577 ($\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}$, 100.0), 563 (577- CH_2 , 50.0), 549 (563- CH_2 , 26.0); $^1\text{H-NMR}$, (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t, terminal CH_3), 1.26 (68H, m, $(\text{CH}_2)_{34}$), 1.56 (4H, h, $J=7.0$ Hz, $(\text{CH}_2)_2$), 3.63 (4H, t, $J=6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.08 (C-1,1'), 22.68 (C-2,2'), 25.75 (C-3,3'), 29.36 (C-4,4'), 29.44 (C-5,5'), 29.62 (C-6,6'), 29.70 (C-7,7'), 31.93 (C-8,8'), 32.83 (C-9,9'), 63.09 (C-10,10').

Compound 2 – MeOH로 재결정하여 황색 침상 결정을 얻었으며, 이 화합물은 UV 하에서 강한 청색 형광을 나타내었다. mp 202~204°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400 (OH), 1714 (α -pyrone C=O), 1453, 1420 (aromatic C=C), 1089, 1051 (C-O-C) cm^{-1} ; UV, λ_{max} (MeOH): 230, 256, 302, 348 nm; EI-MS, m/z (rel. int.) 192 (M^+ , 100.0), 177 (192- CH_3 , 66.3), 164 (192-CO, 30.6); $^1\text{H-NMR}$, (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.82 (3H, s, 6-O CH_3), 6.22 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-3), 6.78 (1H, s, H-8), 7.22 (1H, s, H-5), 7.91 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-4), 10.29 (1H, brs, 7-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 56.2 (OMe), 102.9 (C-8), 108.8 (C-5), 110.7 (C-9), 111.8 (C-3), 144.6 (C-4), 145.4 (C-6), 149.7 (C-7), 151.3 (C-10), 160.8 (C-2).

Compound 3 – MeOH로 재결정하여 백색 판상 결정을 얻었으며, 이 화합물은 Lieberman-Burchard 반응에 양성을 나타내었다. mp 283~286°C; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3436 (OH), 1635 (C=C), 1050, 1026 (glycosidic C-O-C) cm^{-1} ; EI-MS, m/z (rel. int.): 574 (M^+ , 17.0), 412 (574+ H_2O -glucose, 34.5), 394 (412- H_2O , 54.1); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 0.53 (3H, s, 18- CH_3), 0.75 (3H, s, 19- CH_3), 0.77 (3H, d, $J=6.0$ Hz, 26- CH_3), 0.80 (3H, t, $J=7.8$ Hz, 29- CH_3), 0.84 (3H, d, $J=6.0$ Hz, 27- CH_3), 1.01 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21- CH_3), 4.24 (1H, d, $J=8.0$ Hz, anomeric H), 5.07 (1H, dd, $J=8.5$, 15.0 Hz, H-23), 5.13 (1H, m, H-7), 5.19 (1H, dd, $J=8.5$, 15.0 Hz, H-22); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 11.83 (C-18), 11.88 (C-29), 12.63 (C-19), 18.85 (C-26), 20.70 (C-27), 21.04 (C-21), 21.14 (C-11), 22.53 (C-15), 24.69 (C-28), 27.80 (C-16), 29.17 (C-6), 29.31 (C-2), 31.22 (C-25), 34.01 (C-10), 34.14 (C-4), 36.68 (C-1),

38.89 (C-12), 39.54 (C-5), 40.37 (C-20), 42.91 (C-13), 48.91 (C-9), 50.55 (C-24), 54.54 (C-14), 55.51 (C-17), 61.44 (G-6'), 70.52 (G-4'), 73.68 (G-2'), 76.60 (C-3), 76.67 (G-3'), 77.00 (G-5'), 101.08 (G-1'), 117.10 (C-7), 129.20 (C-23), 137.62 (C-22), 139.07 (C-8).

Compound 3의 가수분해 – Compound **3**(14 mg)을 MeOH 50 mL에 용해시키고, H_2SO_4 1 mL를 가하여 1시간 가 열하여 산가수분해 시키고 물을 가하여 석출하는 침전을 여과하여 MeOH로 재결정하여 mp. 162~164°C의 aglycone을 얻었다. 여액을 BaCO_3 로 중화시킨다음 여과하고 농축하여 TLC로 표준 glucose와 비교하여 당은 glucose로 확인하였다.⁹⁾ ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}=5 : 3 : 1$, R_f 0.4).

Compound 4 – MeOH로 재결정하여 미황색 침상 결정을 얻었으며, 이 화합물은 10% FeCl_3 용액, Mg+HCl 반응에 양성을 나타내었다. mp 274~276°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3448 (OH), 1653 (C=O), 1617, 1507 (aromatic C=C) cm^{-1} ; UV λ_{max} (MeOH) 267, 293 (sh), 324, 365, (+NaOMe) 285, 318, 432 (+ AlCl_3) 259 (sh), 270, 307 (sh), 351, 423, (+ AlCl_3/HCl) 261 (sh), 271, 303 (sh), 350, 421, (+NaOAc) 268, 305, 372 (+NaOAc/ H_3BO_3) 267, 328 (sh), 368 nm; EI-MS, m/z (rel. int.) 287 $[\text{M+H}]^+$, 100.0), 259 (287-CO, 15.0); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 6.17 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.89 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', H-5'), 8.08 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 94.6 (C-8), 99.4 (C-6), 104.7 (C-10), 116.5 (C-3',5'), 123.9 (C-1'), 130.0 (C-6'), 130.8 (C-2'), 137.3 (C-3), 148.2 (C-2), 158.4 (C-9), 160.7 (C-4'), 162.7 (C-5), 165.7 (C-7), 177.5 (C-4).

Compound 5 – MeOH로 재결정하여 미황색 분말을 얻었으며, 이 화합물은 10% FeCl_3 용액, Mg+HCl 반응에 양성을 나타내었다. mp 308~310°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3445 (OH), 1668 (C=O), 1621, 1557, 1520 (aromatic C=C) cm^{-1} ; UV λ_{max} (MeOH), 253, 302 (sh), 370 (+NaOMe), 246 (sh), 329 (+ AlCl_3), 274, 303 (sh), 330, 452 (+ AlCl_3/HCl), 265, 302 (sh), 360, 425 (+NaOAc), 256 (sh), 272, 324, 378 (+NaOAc/ H_3BO_3), 258, 303 (sh), 387 nm; EI-MS, m/z (rel. int.) 303 $[\text{M+H}]^+$, 100.0), 286 (303-OH, 71.9); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 6.17 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.62 (1H, dd, $J=2.0$, 8.5 Hz, H-6'), 7.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 92.9 (C-8), 97.8 (C-6), 103.1 (C-10), 114.5 (C-2'), 114.8 (C-5'), 120.2 (C-6'), 122.7 (C-1'), 135.8 (C-3), 144.8 (C-3'), 146.5 (C-2), 147.3 (C-4'), 156.7 (C-5), 161.0 (C-9), 164.1 (C-7),

175.9 (C-4).

Compound **6** – MeOH로 재결정하여 미황색 침상결정을 얻었으며, 이 화합물은 10% FeCl₃ 용액, Mg+HCl 반응에 양성을 나타내었다. mp 132~136°C; IR, ν_{\max}^{KBr} 3421 (OH), 1653 (C=O), 1497, 1455 (aromatic C=C), 1064, 1018 (glycosidic C-O-C)cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH), 250, 272 (sh), 302 (sh), 364 (+NaOMe), 261, 400 (+AlCl₃), 263, 270 (sh), 304 (sh), 433 (+AlCl₃/HCl), 255, 268, 303 (+NaOAc), 250, 270, 368 (+NaOAc/H₃BO₃), 248, 269, 304 nm; FAB-MS, *m/z* (rel. int.) 653 [M+H]⁺ (16.0) 507 (653+H₂O-rhamnose, 12.5), 345 (507+H₂O-glucose, 100.0); ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 0.89 (3H, d, *J*=6.1 Hz, rhamnosyl CH₃), 3.77, 3.79, 3.81 (9H, each s, 7, 3', 4'-OCH₃), 4.34 (1H, s, rhamnosyl anomeric H), 5.34 (1H, d, *J*=8.0 Hz, glucosyl anomeric H), 6.32 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.68 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 7.04 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 7.64 (1H, dd, *J*=2.0, 8.0 Hz, H-6'), 7.76 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 12.46 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 17.9 (RC-6'), 55.9, 56.4, 56.4 (OMe), 67.1 (GC-6), 68.5 (RC-5'), 70.2 (GC-4), 70.5 (RC-3'), 70.8 (RC-2'), 72.0 (RC-4'), 74.4 (GC-2), 76.1 (GC-5), 76.6 (GC-3), 92.7 (C-8), 98.3 (C-6), 101.1 (RC-1'), 101.4 (GC-1), 105.3 (C-10), 111.4 (C-5'), 112.7 (C-2'), 122.5 (C-1'), 122.6 (C-6'), 133.8 (C-3), 148.2 (C-3'), 151.3 (C-4'), 156.7 (C-2), 156.8 (C-9), 161.1 (C-5), 165.5 (C-7), 177.8 (C-4).

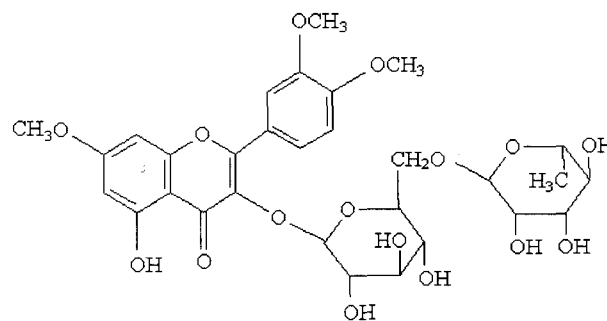
결과 및 고찰

Compound **6**은 FeCl₃ 용액, Mg+HCl 반응에 양성이고, IR spectrum에서는 3421 cm⁻¹에서 OH, 1653 cm⁻¹에서 α,β -unsaturated C=O 및 1497, 1455 cm⁻¹에서 aromatic C=C, 1064 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹에서 glycosidic C-O band가 나타났으므로 배당체형의 flavonoid계 물질로 추정되었다.

UV spectrum에서는 shift reagent 첨가에 의한 흡수 spectrum의 양상으로 보아 5위에 free OH기가 있는 flavonol계 화합물로 추정되었다.¹⁰⁾ FAB-MS spectrum에서는 *m/z* 653에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak가, *m/z* 507에서 [M+H₂O-rhamnose]⁺의 ion peak가, *m/z* 345에서는 [507+H₂O-glucose]⁺의 ion peak가 관측되어졌고, genin의 [M+H]⁺ ion peak가 345에서 관측되었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 6.32, 6.68에서 서로 meta coupling 하고 있는 H-6, H-8의 proton peak가 각각 doublet (*J*=2.0 Hz)으로 나타났고, δ 7.04, 7.64, 7.76에서 B-ring의 proton peak가 ABX type으로 coupling하는 pattern으로 관측되었으며, δ 12.46에서 특징적인 5-OH의 proton peak가 관측되었고, 또한 δ 3.77, 3.79, 3.81에서는 OCH₃에 의한 proton peak가 singlet으로 관측되었다. δ 5.34 (d, *J*=8.0 Hz)와 δ 4.34(s)에서 glucose와 rhamnose의 anomeric proton peak가 관측되었고, δ 0.89에서 rhamnose의 6위의 CH₃에 의한 전형적인 proton peak가 관측되었다. 따라서 화합물 **6**에 결합된 당은 β -configuration을 하고 있는 rutinose임을 추정할 수 있으며¹¹⁾ ¹H-NMR data로부터 이 화합물은 methoxy flavonol rutinose 형태임을 추정할 수 있다. ¹³C-NMR spectrum에서는 3개의 methoxy 탄소 peak와 rutinose에 유래하는 12개의 탄소 peak가 관측되었고, aglycon의 탄소 peak 중 C-2, C-3, C-4 탄소가 각각 δ 156.7, 133.8, 177.8에서 관측되었으므로 flavonol 유도체임을 알 수 있다.¹²⁾ 또한 δ 156.7에서는 C-2의 탄소 peak를 관측하였는데, 이는 phenolic hydroxy기의 탄소 peak 보다 9.7 ppm downfield shift한 것이며, 또한 δ 133.8, 177.8에서는 C-3, C-4가 각각 2.0 ppm upfield shift와 1.9 ppm downfield shift하여 나타났으며, 이것으로 당이 aglycone의 3번 위치에 결합하고 있음을 알 수 있다.¹³⁾ 또한 δ 148.2, δ 151.3, δ 165.5에서 C-3', 4', 7의 탄소 peak가 phenolic 탄소보다 downfield shift하여 나타났으며, δ 112.7, δ 111.4, δ 98.3, δ 92.7에서 C-2', C-5', C-6, C-8의 탄소 peak가 각각 upfield shift하여 관측되었으므로 C-3', C-4'와 C-7위의 OH

Table I. Long-range ¹H-¹³C correlation in the HMBC spectrum of compound **6**

H	C
H-6	C-5, C-7, C-8, C-10
H-8	C-6, C-7, C-9, C-10
H-2'	C-1', C-3', C-4', C-9
H-5'	C-3', C-6'
H-6'	C-4', C-5'
3'/4' 7-OCH ₃	C-3'/C-4'/C-7
rhamnosyl anomeric H	GC-6



Structure of Compound **6**.

는 methylation 되어 있음을 추정할 수 있다.¹⁴⁾ HMBC에서는 3개의 OCH₃의 proton이 C-7, C-3', C-4'와 long-range correlation하여 나타났다.

이상의 결과와 ¹³C-NMR data 및 문헌상의 spectral data¹⁵⁾와의 비교로부터 이 화합물은 quercetin-7, 3', 4'-trimethylether-3-O-rutinoside으로 확정하였다.

화합물 6에 대해서는, 1995년 Brazil에서 N. T. Jorge 등¹⁶⁾이 합성하여 rat에 있어서의 anticholesteremic effect를 실험했다. 그러나 천연 약용 식물로부터는 처음으로 분리되었다.

결 론

노랑 물봉선의 음건한 전초를 95% MeOH로 가열 추출한 후, ether와 CHCl₃, EtOAc층으로 분획하여, ether fraction으로부터 1종의 ether 화합물, 1종의 coumarin 화합물, 2종의 flavonol 화합물, CHCl₃층으로부터 1종의 sterol glycoside, EtOAc층으로부터 1종의 flavonol glycoside를 분리하였다. 이 화합물들의 이화학적 성상과 분광학적 data를 종합하여 Compound 1은 dieicosyl ether, Compound 2는 6-methoxy-7-hydroxycoumarin인 scopoletin으로, Compound 3은 α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, Compound 4는 kaempferol, Compound 5는 quercetin, Compound 6은 quercetin-7, 3', 4'-trimethylether-3-O-rutinoside로 동정 확인하였다.

이 화합물들은 이 식물에서 모두 처음으로 분리되었으며, 특히 Compound 6(quercetin-7, 3', 4'-trimethylether-3-O-rutinoside)은 천연자원 식물로부터는 처음으로 단리되었다.

사 사

본 연구는 대구가톨릭대학교 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. 고경식(1991) 한국식물검색도감(가을), 160, 아카데미서적, 서울.
2. 육창수(1988) 원색한국약용식물도감, 335, 아카데미서적, 서울.
3. 이창복(1980) 대한식물도감, 528, 향문사, 서울.
4. 이우철(1996) 원색한국기준식물도감, 219, 아카데미서적, 서울.
5. 배기환(2000) 한국의 약용식물, 30, 교학사, 서울.
6. 중국본초도록(1991), 권3, 1260, 상무인서관유한공사, 항항.
7. Eugster, C. H. and Karrer, D. (1957) Taraxanthin from flower. *Helv.* 40, 69.
8. Nitsche, H. and Pleugel, C. (1972) Neoxanthin from *Helianthus*, *Taraxacum* and *Impatiens*. *Phytochem.* 11, 3383-3385.
9. Lee, I. R., Kim, Y. H. and Park, S. B. (1982) Sterols and Steryl glycosides from the root of *Codonopsis pilosula*. *Kor. J. Pharmacogn.* 13(3), 130.
10. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systematic Identification of Flavonoids. 50-53, Springer-Verlag, Berlin.
11. Kang, S. S. (1982) Applications of NMR Spectroscopy in Analysis of Flavonoids. *Yakhak Haeji.* 26(3), 143-145.
12. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. 292, Elsevier, New York.
13. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. 292-293, Elsevier, New York.
14. Breitmaier, E., Voelter, W. (1998) Carbon-13 NMR spectroscopy. 451, VCH, Springer-Verlag, Berlin.
15. Agrawal, P. K. (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. 342-343, Elsevier, New York.
16. Jorge, N. T., Toledo, O. T., Conceicao, S. M. and LuizCarlos, G. M. (1995) Anticholesteremic effect of flavonoid derivatives in rats. *Arq. Biol. Technol.* 38(3), 859-868.

(2002년 7월 15일 접수)