

한국산 재배대황 근경의 스틸벤

고성권^{*} · 황완균 · 김일혁

중앙대학교 약학대학

(Received September 29, 1997)

Stilbene Compounds from Cultivated Korean Rhubarb Rhizomes

Sung Kwon Ko^{*}, Wan Kyunn Whang and Il Hyuk Kim

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

Abstract—In continued studies on cultivated Korean rhubarb rhizomes, three additional stilbene compounds were isolated from water extract by column chromatographic separation using Sephadex LH-20, ODS-gel. Compound I, desoxyrhapontigenin(3, 5-dihydroxy-4'-methoxystilbene), Compound II, rhapontigenin(3, 3', 5-trihydroxy-4'-methoxystilbene), and compound III, piceatannol(3, 3', 4', 5-tetrahydroxystilbene) were elucidated based on physico-chemical and spectroscopic evidences(UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and Mass).

Keywords □ Cultivated korean rhubarb rhizomes, desoxyrhapontigenin, rhapontigenin, piceatannol.

현재 한국에서 재배되는 대황은 형태학적으로 마디풀과(Polygonaceae)의 토대황계 종대황(*Rheum undulatum*)으로, 뿌리줄기는 황색의 난형~긴난형 또는 원주형으로 때로는 가로 및 세로로 잘려서 다듬어져있고 지름 4~9 cm, 길이 5~15 cm이며, 줄기는 거칠고 크며 곧게 서고, 높이는 1.5 m에 달하며 잎은 넓으며 근엽(根葉)은 모여나고, 긴 엽병이 홍색을 띠며 난형 또는 난상피침형으로 끝이 날카로우며, 꽃은 복총화서로 7~8월에 원주모양으로 피고, 정생(頂生) 또는 액출(腋出)하며 꽃대위에 둘러난다. 수술은 9개이고 화주는 3개이며, 과실은 수과(瘦果)로서 숙존악의 안쪽에 있는 꽃받침속에 싸이고, 2~3개의 약편은 난형이다. 산지는 중부(中部)와 남부(南部)에서 재배된다.^{1~4)}

또한, 민간과 한방에서 소염, 해열, 진정 즉, 발열성 감염질환, 상반신의 혈열(血熱), 구내염, 화농성질환, 변비 등의 치료에 사용하고있다.^{5~6)} 저자등은 한국산

재배대황의 약효성분연구의 일환으로서, 천연물약품 화학적연구를 실시 6종의 anthraquinone화합물(chrysophanic acid, chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside, emodin-8-O-β-D-glucopyranoside, aloemodin-8-O-β-D-glucopyranoside, physcion, emodin)과 2종의 stilbene배당체(rhaponticin, piceatannol-3'-O-β-D-glucopyranoside)를 분리하여 보고한바 있다.⁷⁾

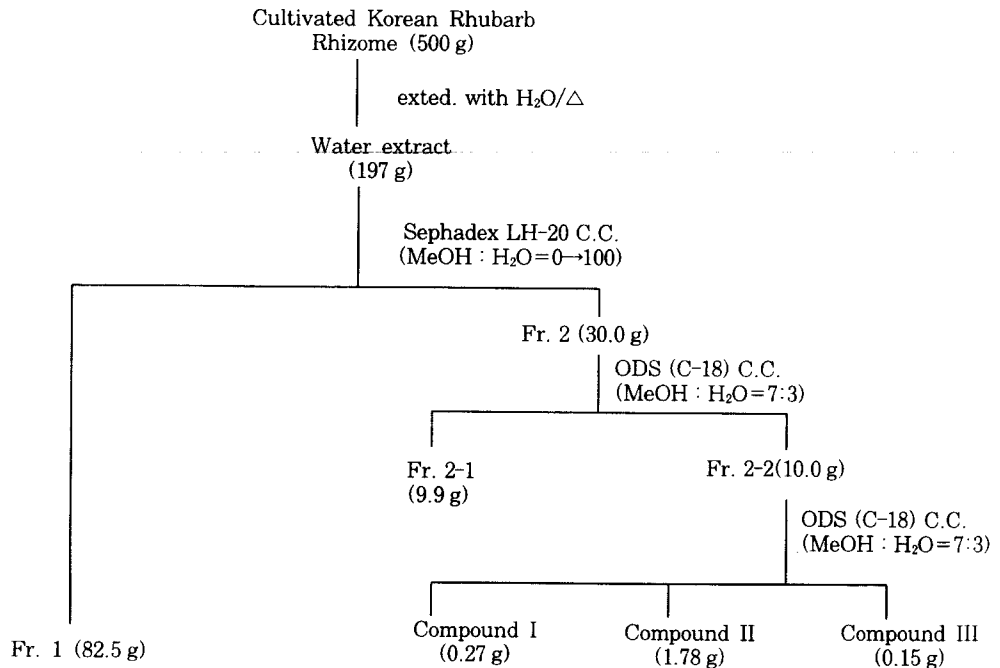
이어 계속한 연구에서 water 엑스로부터 3종의 stilbene유도체, 즉 3, 5-Dihydroxy-4'-methoxystilbene (desoxyrhapontigenin), 3, 3', 5-Trihydroxy-4'-methoxystilbene(rhapontigenin) 및 3, 3', 4', 5-Tetrahydroxystilbene(piceatannol)를 추가로 분리, 그 이화학적 성상을 규명하였다.

실험방법

실험재료 및 기기

한국산 재배대황 근경은 1996년 5월 충청북도 청주

^{*} 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 02-820-5611 (팩스) 02-820-5595



Scheme I— Extraction and Isolation of compound I-III from cultivated Korean Rhubarb Rhizomes.

지방에서 재배하는 생대황 근경을 채취하여 식물형태학적 검정을 거쳐 건조하고 세절하여 사용하였고, 기기는 Electrothermal IA 8100(England), Bruker IFS 48 FTIR(Germany), Cary-3, Varian(U.S.A), Bruker AMX-500, 500 MHz(¹H-NMR, ¹³C-NMR, Germany), GC-MS/MS-DS, TSQ 700(U.S.A) 등을 사용하였다.

추출 및 분획

재료 약 500 g을 정제수로 2시간씩 2회 반복 추출하고, 감압농축후 water 엑스 약 197 g(수율 39.4%)을 얻었다. Water 엑스 197 g을 Sephadex LH-20 column으로 chromatography를 실시, 용매 MeOH을 증량시키며 100% H₂O로부터 100% MeOH순으로 용출시켜 분획하였다(Scheme I 참조).

Compound I, II, III의 단리

Sephadex LH-20 column chromatography로 용출한 분획중 Fr. 2를 용매 70% MeOH로 ODS column chromatography하여 2개의 분획으로 나누었으며, Fr. 2-2(10.0 g)를 재차 동일한 방법으로 분획하고 각 분획을 MeOH로 재결정하여 Compound I(0.27 g), II(1.78 g), III(0.15 g)를 단리하였다.

Compound I의 물리화학적 성상

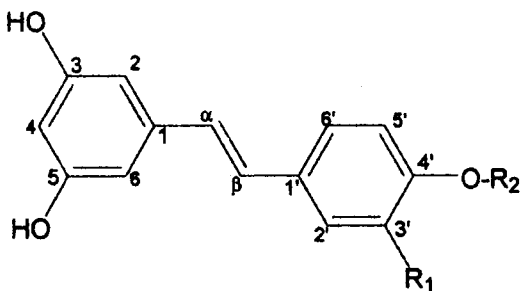
mp: 175-178°C

IRν^{KBr}cm⁻¹: 3350(OH), 1620, 1510(aromatic C=C)

UV λ_{max} nm MeOH: 230, 310, 330

EI Mass(m/z): 242(M)⁺, 211(M-OCH₃)⁺, 115

¹H-NMR(Acetone-d₆) δ: 3.80(3H, s, OCH₃), 6.28



	R ₁	R ₂
Compound I	H	CH ₃
Compound II	OH	CH ₃
Compound III	OH	H

Fig. 1— Structures of stilbenes from cultivated Korean Rubarb Rhizomes.

Table I—¹³C-NMR spectrum data of compound I-III from cultivated Korean Rhubarb Rhizomes

Carbon No.	Compound I ^{a)}	Compound II ^{a)}	Compound III ^{b)}
1	140.7	140.7	139.2
2	105.7	105.7	104.4
3	160.3	159.5	158.5
4	102.8	102.7	101.9
5	160.3	159.5	158.5
6	105.7	105.7	104.4
1'	130.9	131.7	128.8
2'	128.5	113.3	115.8
3'	114.9	147.6	145.4
4'	159.5	148.3	145.5
5'	114.9	112.4	113.4
6'	128.5	119.7	118.5
α	127.5	127.6	125.7
β	128.7	129.1	128.3
OCH ₃	55.5	56.2	

^{a)} Measured in acetone-d₆+D₂O^{b)} Measured in DMSO-d₆+D₂O

(1H, t, J=2.0Hz, H-4), 6.56(2H, d, J=2.0Hz, H-2,6), 6.93, 7.05(each 1H, d, J=16.0Hz, olefinic H), 6.95, 7.5(each 2H, d, J=8.0Hz, H-3', 5' and H-2', 6'), 8.23(2H, OH, disappeared on addition of D₂O)

¹³C-NMR: DMSO-d₆, δ (Table I 참조)**Compound II의 물리화학적 성상**

mp: 195-198°C

IRν^{KBr}cm⁻¹: 3360(OH), 1590, 1510(aromatic C=C)UV λ_{max} nm MeOH: 225, 310, 330EI Mass(m/z): 258(M)⁺, 225, 197

¹H-NMR(Acetone-d₆) δ: 3.84(3H, s, OCH₃), 6.28(1H, t, J=2.0Hz, H-4), 6.56(2H, d, J=2.0Hz, H-2,6), 6.89, 6.98(each 1H, d, J=16.0Hz, olefinic H), 6.92(1H, d, J=8.0Hz, H-5'), 6.98(1H, dd, J=2.0, 8.0Hz, H-6'), 7.1(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.61(1H, OH, disappeared on addition of D₂O), 8.23(2H, OH, disappeared on addition of D₂O)

¹³C-NMR: DMSO-d₆, δ (Table I 참조)**Compound III의 물리화학적 성상**

mp: 233-235°C

IRν^{KBr}cm⁻¹: 3390(OH), 1612, 1510(aromatic C=C)UV λ_{max} nm MeOH: 220, 302, 325EI Mass(m/z): 244(M)⁺, 197¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 6.13(1H, t, J=2.0Hz,

H-4), 6.38(2H, d, J=2.0Hz, H-2,6), 6.72, 6.85 (each 1H, d, J=16.0Hz, olefinic H), 6.73(1H, d, J=8.0Hz, H-5'), 6.83(1H, dd, J=2.0, 8.0Hz, H-6'), 6.96(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 8.70, 8.85, 9.05(4H in total, OH, disappeared on addition of D₂O)

¹³C-NMR: DMSO-d₆, δ (Table I 참조)**결과 및 고찰**

Compound I - Compound I은 무색 분말상 결정이 고, IR spectrum에서 3350(OH), 1620 및 1510(C=C)cm⁻¹에서 강한 흡수대를 나타내었고, UV spectrum에서 230, 310, 330(sh.)nm에서 강한 흡수대를 나타내어 stilbene유 도체로 추정하였다.⁸⁾ EI Mass에서 molecular ion peak가 m/z 242(M)⁺에서 나타나고, m/z 211(M-OCH₃)⁺에서 OCH₃기가 결합됨을 암시하며, ¹H-NMR spectrum에서는 δ 3.8에서 methoxyl, δ 8.23에서 2H의 hydroxy기가 singlet로 나타났으며, δ 6.93, 7.05에서의 doublet(J=16.0 Hz)은 olefinic proton으로 trans결합을 하고 있음을 보여주며, δ 6.95, 7.5에서 3', 5'번 proton 과 2', 6'번 proton을 나타내고 있다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 55.5에서 methoxyl, δ 102.8에서 C₄, δ 105.7에서 C₂, C₆, δ 114.9에서 C₃, C₅, δ 128.5에서 C₂, C₆, 160.3에서 C₃, C₅를 확인할 수 있었다. 따라서 Compound I은 표품 및 문헌⁸⁻⁹⁾과의 비교로 3, 5-Dihydroxy-4'-methoxy stilbene(desoxyrhapontigenin)로 동정하였다.

Compound II - Compound II는 무색 분말상 결정으로 IR spectrum에서 3360(OH), 1590 및 1510(C=C)cm⁻¹ 등의 흡수대를 나타내었고, UV spectrum에서 225, 310 및 330(sh.)nm에서 강한 흡수대를 나타내어 stilbene유 도체로 추정하였다.⁸⁾ EI Mass에서 molecular ion peak가 m/z 258에서 나타나고, m/z 225, 197에서 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 3.84에서 methoxyl기, δ 7.61, 8.23에서 3H의 hydroxy가 각각 singlet로 관측되며, δ 6.89, 6.98에서의 doublet(J=16.0 Hz)은 olefinic proton으로 trans결합을 하고 있음을 보여주며, ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 56.2에서 methoxyl, δ 102.7에서 C₄, δ 105.7에서 C₂, C₆, δ 159.5에서 C₃, C₅를 관측할 수 있었다. 따라서 Compound II는 표품 및 문헌⁷⁻⁹⁾과의 비교로 3, 3', 5-Trihydroxy-4'-

methoxystilbene(rhapontigenin)으로 동정하였다.

Compound III - Compound III는 무색 분말상 결정으로 IR spectrum에서 3390(OH), 1612 및 1510(C=C) cm^{-1} 등의 흡수대를 나타내었고, UV spectrum에서 220, 302 및 325(sh.)nm에서 강한 흡수대를 나타내어 stilbene유도체로 추정하였다.⁸⁾ EI Mass에서 M+의 molecular ion peak가 m/z 244에서 나타나고, m/z 197, 110에서 fragment ion peak를 관찰할수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 8.70, 8.85, 9.05에서 4H의 hydroxy기가 각각 singlet로 나타났으며, δ 6.72, 6.85에서의 doublet(J=16.0 Hz)은 olefinic proton으로 trans결합을 하고 있음을 보여주었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 104.4에서 C₂, C₆, δ 158.5에서 C₃, C₅을 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석결과 표품 및 문헌⁷⁻⁸⁾과의 비교로 Compound III는 3, 3', 4, 4'-Tetrahydroxystilbene(piceatannol)로 동정하였다.

결 론

한국산 재배대황(*Rheum undulatum*) 근경의 약효성분연구의 일환으로 water엑스로부터 stilbene계 화합물인 Compound I, II, III를 분리하였으며, 각종 물리화학적 성상 및 기기분석으로 Compound I은 m.p. 175~178°C인 3, 5-Dihydroxy-4'-methoxystilbene(desoxyrhapontigenin), Compound II은 m.p. 195~198°C인 3, 3', 5-Trihydroxy-4'-methoxystilbene

(rhapontigenin), Compound III은 m.p. 233~235°C인 3, 3', 4, 4'-Tetrahydroxystilbene(piceatannol)로 확인 동정하였으며, 특히 rhapontigenin은 1.78 g으로 수율이 0.36%로 다량 함유되어 있어, stilbene을 이용한 의약품개발에 좋은 자원생약이 될것으로 사료된다.

문 헌

- 1) 陸 昌洙: 原色韓國藥用植物圖鑑, 아카데미서적, p. 158 (1993).
- 2) 江蘇新 學院: 中藥大辭典, 上海科學技術出版社, p. 102 (1977).
- 3) 藥品植物學研究會: 新藥品植物學, p. 248 (1991).
- 4) 韓 大錫 등: 本草學, 東明社, p. 83 (1962).
- 5) 難波恒雄: 和漢藥百科圖鑑(I), 保育社, p. 16 (1993).
- 6) 許 俊: 國譯增補東醫寶鑑, 南山堂, p. 1204 (1981).
- 7) Ko, S. K., Whang, W. K and Kim, I. H.: Anthraquinone and Stilbene Derivatives from the Cultivated Korean Rhubarb Rhizomes. *Arch. Pharm. Res.* **18**(4), 282 (1995).
- 8) Kashiwada, Y., Nonaka, G and Nishioka, I.: Studies on Rhubarb (Rhei Rizoma) VI. Isolation and Characterization of Stilbene. *Chem. Pharm. Bull.* **32**(9), 3501 (1984).
- 9) Ryu, S. Y., Choi, S. U., Lee, C. O., Lee, S. H., Ahn, J. W and Zee, O. P.: Antitumor Activity of some Phenolic Components in Plants: *Arch. Pharm. Res.* **17**(1), 42 (1994).