

물엉겅퀴 지상부로부터 Pectolarin의 분리

도 재 철 · 정 근 영 · 손 건 호*

영남대학교 약학대학 · *안동대학교 식품영양학과

Isolation of Pectolarin from the Aerial Parts of *Cirsium nipponicum*

Jae Chul Do, Keun Young Jung and Kun Ho Son*

College of Pharmacy, Yeungnam University, Kyongsan 712-749 and

*Department of Food and Nutrition, Andong National University, Andong 760-749, Korea

Abstract—A flavone glycoside was isolated from the aerial parts of *Cirsium nipponicum* Makino in good yield and identified as pectolarigenin 7-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, pectolarin, on the basis of chemical and spectroscopic evidence.

Keywords—*Cirsium nipponicum* · Compositae · flavone glycoside · pectolarin

엉겅퀴류는 국화과(Compositae)에 속하고 *Cirsium* 속에 여러 종이 있으며, 한방에서는 그 뿌리를 '대계'라 하여 지혈, 해열, 소종 등에 사용하고 있고, 그 성분에 대해서는 flavonoid, alkaloid, 정유, 고미질 등의 함유가 보고되어 있다.^{1,2)} 그러나, 울릉도에서 자생하는 다년초인 물엉겅퀴(*Cirsium nipponicum* Makino)는 현재 이 지역 또는 내륙에서 식용으로 사용되고 있으나, 이 식물의 성분에 대해서는 현재까지 보고된 바 없으므로, 이에 대한 연구를 시작하여 1종의 flavonoid를 순수하게 분리하고, 그 구조를 동정한 결과를 보고하고자 한다.

실 험 방 법

실험재료—물엉겅퀴의 지상부는 1992년 봄 울릉도에서 채집하여, 안동대학교 생물학과 송중석 교수에 의해 감정하고, 음건 후 세절하여 사용하였다.

시약 및 기기—실험에 사용한 column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(Merck Art.

7734), TLC용 precoated plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck Art. 5715), cellulose plate는 precoated cellulose plate(Merck Art. 5552), 용매는 특급 및 1급 시약을 사용하였다. 시용기기는 Yanaco melting point apparatus, Perkin-Elmer 841 IR spectrophotometer, Hitachi 320 UV-Visible spectrophotometer, Bruker AM-300 NMR spectrometer를 이용하여 측정하였다.

추출 및 분리—음건 후 세절한 물엉겅퀴의 지상부(900 g)를 수욕상에서 환류냉각하면서 MeOH로 3회 연속추출하여 그 추출액을 여과하였다. MeOH 추출액을 상온에서 방치하여 다량의 침전물(10 g)을 얻었으며, 이를 MeOH로 연속 재결정하여 미황색의 침상결정(화합물 1, 5.8 g)을 얻었다.

화합물 1—mp 250~253°; IR, ν_{\max}^{KBr} 3264(OH), 1660(α, β -unsaturated C=O), 1559, 1517(C=C), 1060(glycosidic C-O) cm^{-1} ; UV, λ_{\max} (MeOH) nm 275, 326; +NaOMe: 298, 372; +AlCl₃: 286(sh), 300, 348; +AlCl₃+HCl: 285, 298, 348; +NaOAc: 280, 325; +NaOAc

+H₃BO₃: 274, 331; ¹H-NMR(DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 12.93(1 H, s, C₅-OH), 8.04(2 H, d, *J*=8.9 Hz, H-2' and 6'), 7.17(2 H, d, *J*=8.9 Hz, H-3' and 5'), 6.94(1 H, s, H-8), 6.90(1 H, s, H-3), 5.12(1 H, d, *J*=6.9 Hz, anomeric H of glucose), 4.58(1 H, s, anomeric H of rhamnose), 3.87(3 H, s, OCH₃), 3.78(3 H, s, OCH₃); ¹³C-NMR: Table I 참조.

산가수분해—화합물 1을 4% H₂SO₄(in MeOH)로 수욕상에서 1시간 환류냉각하여 가수분해하고, 반응액에 얼음을 가하여 석출하는 침전을 여과하였다. 침전물은 CHCl₃-MeOH-H₂O(7:3:1, 하층부)의 용매로 silica gel column chromatography하여 화합물 1의 비당부(Compound 1a)를 얻고, 이를 MeOH로 재결정하여 미황색 침상결정을 얻었다. 여액은 BaCO₃로 중화하고, 여액을 감압농축하여 cellulose plate에서 전개용매 pyridine-EtOAc-HOAc-H₂O(36:36:7:21)로 당 표준품과 같이 전개시켜 aniline phthalate로 발색시킨 결과 당으로서 D-glucose

Table I. ¹³C-NMR spectral data for compound 1 in DMSO-d₆

Carbon No.	Compound		Carbon No.	Compound
	1	1a		
2	164.0	163.4	Glc 1''	100.3
3	103.3	103.2	2''	73.1
4	182.2	182.2	3''	76.4
5	152.1 ^a	152.5	4''	69.5
6	132.7	131.5	5''	75.7
7	156.4	157.7	6''	65.9
8	94.3	94.4	Rha 1'''	100.4
9	152.4 ^a	152.8	2'''	70.3
10	105.8	104.2	3'''	70.7
1'	122.7	123.0	4'''	71.9
2'	128.3	128.3	5'''	68.2
3'	114.7	114.7	6'''	17.6
4'	162.3	162.4		
5'	114.7	114.7		
6'	128.3	128.3		
OMe(C-6)	60.2	60.0		
OMe(C-4')	55.4	55.6		

^aAssignment in each column may be reversed.

와 L-rhamnose를 확인하였다.

화합물 1a—mp 200~205°; UV, λ_{max}(MeOH) nm 276, 304(sh), 332; +NaOMe: 275, 29(sh), 363; +AlCl₃: 295(sh), 303, 354; +AlCl₃+HCl: 298, 300, 350; +NaOAc: 275, 29(sh), 366; +NaOAc+H₃BO₃: 276, 335; ¹H-NMR(DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 13.00(1 H, s, C₅-OH), 8.02(2 H, d, *J*=8.9 Hz, H-2' and 6'), 7.11(2 H, d, *J*=8.9 Hz, H-3' and 5'), 6.83(1 H, s, H-8), 6.62(1 H, s, H-3), 3.86(3 H, s, OCH₃), 3.76(3 H, s, OCH₃); ¹³C-NMR: Table I 참조.

실험결과 및 고찰

화합물 1은 Zn/HCl 및 Mg/HCl 반응에서 양성을 나타내었으며, IR spectrum에서 3264 cm⁻¹에서 OH, 1660 cm⁻¹에서 α,β-unsaturated C=O, 1559, 1517 cm⁻¹에서 C=C 및 1060 cm⁻¹에서 glycosidic C-O의 흡수를 관찰할 수 있으므로 flavonoid의 배당체로 추정할 수 있었다.³⁾ 화합물 1을 산가수분해하여 비당부와 당 혼합물을 분리하였으며, 당은 TLC로 표준품과 비교하여 glucose와 rhamnose임을 확인하였다. 비당부(Compound 1a)의 UV spectrum에서는 MeOH 용매에서 276, 332 nm에서 flavone의 전형적인 흡수를 나타내고 있으며, AlCl₃ 및 HCl 존재하에서 측정하였을 때, band I이 18 nm bathochromic shift하고, NaOAc 존재하에 측정하였을 때, band II가 거의 변화없으므로 C-6이 oxygenation 되어있고, C-5와 C-7에 OH기가 존재함을 추정할 수 있다.⁴⁾ ¹H-NMR spectrum에서 δ 3.76 및 3.86에서 각각 1개의 methoxyl기에 기인하는 signal을 볼 수 있으며, symmetric한 두 쌍의 proton이 ortho coupling(*J*=8.9 Hz)하여 δ 7.11과 8.02에서 나타남으로 B-ring의 C-4' 위치에 1개의 methoxyl기가 존재함을 추정할 수 있었다. δ 6.62와 6.83에 각각 나타나는 1개의 proton에 의한 singlet은 C-3과 C-8의 proton에 기인하며, 6번은 methoxyl group으로 oxygenation 되어 있음을 추정할 수 있었다. 이로서 화합물 1a는 5,7-dihydroxy-6,4'-dimethoxyflavone인

pectolarigenin으로 추정하고, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 문헌치⁵⁾와 비교해 본 결과 잘 일치하였다. 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 5.12(1 H, d, $J=6.9$ Hz) 및 4.58(1 H, s)에서 glucose 및 rhamnose의 anomeric proton에 기인하는 signal이 나타나고, 이들은 각각 β 및 α 결합함을 알 수 있다.⁶⁾ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 C-7의 signal이 1.3 ppm upfield shift한 것으로 보아 C-7 위치에 2 mole의 당이 결합하고 있으며, sugar 부분의 chemical shift를 검토해 본 결과, terminal sugar는 rhamnose임을 확인하였다. 안쪽 당인 glucose의 chemical shift를 methyl glucopyranose의 chemical shift⁷⁾와 비교해 볼 때, C-6의 chemical shift가 3.4 ppm downfield shift함으로써 rhamnose는 glucose의 6번 OH에 결합하고 있음을 알 수 있었다. 이상의 data는 pectolarin의 문헌치⁸⁾와 잘 일치하므로 화합물 1을 pectolarin으로 동정하였다. 또한, 이 화합물은 용매에 의한 분획과정이나 chromatography법을 거치지 않고 MeOH로 열추출한 액을 상온에서 방치하여 얻은 결정을 정제함으로써 쉽게 얻을 수 있으므로, 울릉도 산물영경귀는 pectolarin 또는 그 aglycone인 pectolarigenin의 자원식물로서의 활용가치가 높은 식물임을 알 수 있다.

결 론

물영경귀(*Cirsium nipponicum* Makino)의 지

상부를 MeOH로 추출하여 얻은 extract를 상온에서 방치하여 다량의 침전물이 생성되었으며, 이를 재결정하여 Compound 1을 얻고, 화학적 및 분광학적 data를 종합하여 구조를 동정하였다. 그 결과 Compound 1은 pectolarigenin 7-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside인 pectolarin으로 확인하였다.

(1993년 12월 10일 접수: 1994년 1월 10일 수리)

문 헌

1. 육광수: 한국약용식물도감, 아카데미서적, 서울 p.540 (1989).
2. 이상인, 안덕균, 신민교, 노승현, 이영종, 김선희: 한약임상응용, 정보사, p.252 (1986).
3. Markham, K.R.: *Techniques of Flavonoid Identification*, Academic Press, London, p.70 (1982).
4. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York (1970).
5. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.: *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman and Hall, London, p.69 (1982).
6. Mahato, S.B., Ganguly, A.N. and Sahu, N.P.: *Phytochemistry* 21, 959 (1982).
7. Seo, S., Tomita, Y., Tori, K. and Yoshimura, Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3331 (1978).
8. Morita, N., Shimizu, M., Arisawa, M. and Kobayashi, K.: *Yakugaku Zasshi* 94, 913 (1974).