

닭의장풀의 Iridoid, Triterpenoid 및 Steroid 성분에 관한 연구 (II)

백수현 · 서원준 · 배기환* · 진갑덕
영남대학교 약학대학, *충남대학교 약학대학
(Received December 8, 1989)

Studies on the Iridoid, Triterpenoid and Steroid Components of *Commeline communis*

Soohyun Baek, Wonjun Seo, Kihwan Bae* and Kapduck Jin
College of Pharmacy, Yeungnam University, Gyongsan 713-800, and
*College of Pharmacy, Chungnam Nat'l University, Taejon 302-764, Korea

Abstract—Three non-alkaloidal constituents, (-)-loliolide as an iridoid, friedelin as a triterpenoid, and β -sitosterol as a steroid, were isolated by fractional extraction and silica gel column chromatography from the herb of *Commelina communis* L. (Commelinaceae). The structures of the native components were elucidated on the basis of physical and spectral (UV, IR, PMR, CMR, and mass spectra) data.

Keywords □ *Commeline communis* L., Commelinaceae, (-)-loliolide, friedelin, β -sitosterol.

닭의장풀과(Commelinaceae)에 속하는 1년생 초본인 닭의장풀 *Commelina communis* L.의 alkaloid 성분에 관해서는 이미 보고한 바 있다.¹⁾ 그 β -carboline 계 alkaloid 분리과정은 일반적으로 사용하고 있는 alkaloid의 염기성을 이용한 산-알칼리 분획추출법에 의한 것이었으며, 이 추출과정 중 산성 수용액에 이행하면서 chloroform 으로 추출되는 분획에서 iridoid 화합물²⁾(Compound 1), 산성액에 이행하지 않은 잔사에서 triterpenoid (Compound 2) 및 steroid 화합물(Compound 3)을 각각 한 가지씩 분리하였기에 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료 및 기기—본 실험에 사용한 닭의장풀은 경북 경산군 일원에 자생하는 전초를 채취하여 음건·세절한 것이었다. 사용한 기기는 Yanaco의 미량용점 측정장치, Perkin-Elmer 1310 과 Mattson Polaris TM 의 IR spectrophotometer, Bru-

ker AM-300 의 ¹H-NMR spectrometer 와 ¹³C-NMR spectrometer, Hewlett-Packard HP-5985B 의 GC/MS spectrometer, Jasco DIP 360 의 automatic polarimeter 등이었다.

추출 및 분리—닭의장풀의 methanol 추출물 4.0 kg 에 3% 염산 수용액을 넣어 여과한 뒤 여액의 산성액과 잔사 1.2 kg 을 얻었다(Scheme 1).

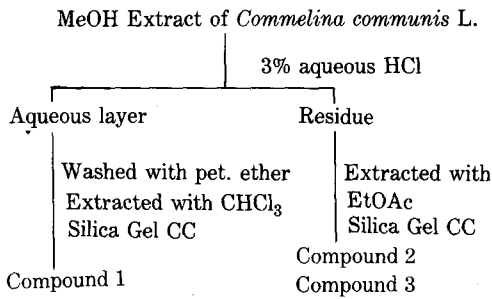
Compound 1 의 분리—산성 수용액을 석유 에테르로 탈지한 다음 chloroform 으로 추출하여 CHCl₃ 분획물 9g 을 얻고, benzene-CHCl₃(1:10)의 용매로서 silica gel column chromatography 하여 얻은 조결정을 *n*-hexane-benzene(1:2)로 재결정하여 미황색의 침상결정인 Compound 1, 271 mg(6.5×10⁻⁴%)를 얻었다.

mp: 152–153°C

$[\alpha]_D^{27} -96.4^\circ$ (c=0.5, CHCl₃)

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm(log ϵ): 216(4.17)

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3425(OH), 1720(C=O), 1622(C=C), 1270(C-O)



Scheme 1—Extraction and fractionation of Compound 1~3

MS, m/z (rel. int.) :

196(M⁺, 12.5), 181(M⁺-CH₃, 3.5), 178(M⁺-H₂O, 35.9), 163(M⁺-CH₃-H₂O, 21.8), 153(12.5), 140(35.5), 135(32.4), 125(12.9), 111(100.0), 95(36.4), 85(17.3), 67(39.0), 57(9.1), 43(69.9).

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ ppm :

5.68(1H, s, H-7), 4.32(1H, quintulet, J=3.3 Hz, H-3), 2.84(1H, br.s, exchangeable with D₂O, OH), 2.49(1H, dt, J=13.8, 2.6 Hz, H-4eq), 2.03(1H, dt, J=14.6, 2.6 Hz, H-2eq), 1.79(3H, s, CH₃-11), 1.76(1H, dd, J=13.8, 3.9 Hz, H-4ax), 1.52(1H, dd, J=14.6, 3.9 Hz, H-2ax), 1.48(3H, s, CH₃-10), 1.27(3H, s, CH₃-9)

¹³C-NMR(CDCl₃, 75.5 MHz) δ ppm :

183.27(C-8), 172.20(C-6), 112.63(C-7), 87.13(C-5), 66.37(C-3), 47.10(C-4), 45.48(C-2), 35.89(C-1), 30.50(C-11), 26.83(C-10), 26.33(C-9)

Compound 2의 분리—상기의 잔사 50g 중 EtOAc 가용분획물 19g을 얻고, *n*-hexane-benzene(10:1)의 용매로 silica gel column chromatography 한 조절정을 *n*-hexane으로 재결정하여 백색의 침상결정인 Compound 2, 6mg(3.4×10⁻⁴%)를 얻었다. 이 화합물은 Liebermam-Buchard test에 양성이었으며, *n*-hexane-EtOAc(5:1)의 TLC(Kieselgel 60F₂₅₄, Merck)에서 R_f 0.76 이었다.

mp: 260~261°C

[α]_D²⁵ -24.3° (c=0.5, CHCl₃)

IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2930(C-H), 1720(C=O), 1390

MS, m/z (rel. int.) :

426(M⁺, 14.6), 411(M⁺-CH₃, 3.87), 341(3.1),

302(9.6), 273(17.7), 205(21.1)

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ ppm :

2.4-2.2(3H, m, H₂C-CO-CH), 2.2-1.1(m, triterpenoid-H), 1.18(3H, s, CH₃), 1.05(3H, s, CH₃), 1.00(6H, s, 2×CH₃), 0.96(3H, s, CH₃), 0.88(3H, d, J=4.6 Hz, CH-CH₃), 0.87(3H, s, CH₃), 0.73(3H, s, CH₃)

¹³C-NMR(CDCl₃, 75.5 MHz) δ ppm :

212.85(C-3), 59.54(C-10), 58.26(C-4), 52.14(C-8), 42.86(C-19), 42.15(C-5), 41.53(C-2), 41.34(C-6), 39.73(C-13), 39.27(C-22), 38.33(C-14), 37.49(C-9), 36.05(C-16), 35.66(C-11), 35.37(C-19), 35.01(C-29), 32.82(C-21), 32.46(C-15), 32.10(C-28), 31.79(C-30), 30.52(C-12), 30.02(C-17), 28.18(C-20), 22.28(C-1), 20.26(C-26), 18.64(C-27), 18.26(C-7), 17.95(C-25), 14.66(C-24), 6.80(C-23)

Compound 3의 분리—Scheme 1의 잔사로부터 Compound 2를 얻은 뒤 용매의 극성을 조금 높힌 benzene-EtOAc(5:1)의 column chromatography로부터 얻은 조절정을 *n*-hexane으로 재결정하여 Liebermann-Buchard test에서 양성이며 *n*-hexane-EtOAc(5:1)의 TLC에서 R_f 0.33인 백색 무정형 결정 101mg(5.7×10⁻³%)의 Compound 3를 얻었다.

mp: 137~138°C

[α]_D²⁷ -39.0° (c=0.5, CHCl₃)

IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3420(OH), 2940(C-H),

1650(C=C), 1465, 1380, 1020

MS, m/z (rel. int.) :

414(M⁺, 11.3), 412(3.9), 400(2.6), 399(M⁺-CH₃, 2.7), 396(M⁺-H₂O, 2.4), 329(M⁺-C₆H₁₃, 3.4), 303(M⁺-C₇H₁₁O, 3.6)

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ ppm :

5.35(1H, br.d, J=5.1 Hz, H-6), 3.54-3.50(1H, m, H-3), 2.4-0.8(m, steroid-H), 1.01(3H, s, H-19), 0.92(3H, d, J=6.5 Hz, H-21), 0.84(3H, d, J=6.3 Hz, H-26), 0.82(3H, d, J=6.4 Hz, H-27), 0.68(3H, s, H-18)

¹³C-NMR(CDCl₃, 75.5 MHz) δ ppm :

140.76(C-5), 121.68(C-6), 71.79(C-3), 56.77(C-14), 56.07(C-17), 50.15(C-9), 45.85(C-24),

42.30(C-4), 42.30(C-13), 39.78(C-12), 37.26(C-1), 36.50(C-10), 36.13(C-20), 33.96(C-22), 31.90(C-2), 31.65(C-7), 31.65(C-8), 29.18(C-25), 28.23(C-16), 26.12(C-23), 24.29(C-15), 23.08(C-28), 21.08(C-11), 19.79(C-26), 19.38(C-18), 19.03(C-27), 18.77(C-21), 11.97(C-29), 11.85(C-19)

결과 및 고찰

Compound 1의 구조-닭의장풀의 methanol 추출물로부터 염산 산성 수용액에 이행되면서 석유 에테르에는 추출되지 않고 CHCl_3 와 같은 극성 유기 용매에 추출된 Compound 1은 *n*-hexane-EtOAc (1:1)의 TLC에서 R_f 0.63이었다.

이 화합물의 UV 흡수극대파장이 216 nm ($\log \epsilon=4.17$)에서 나타났으며, IR 1720(C=O), 1622(C=C), 1270(C-O) cm^{-1} 등의 흡수 band가 나타난 것으로 보아 Compound 1은 α,β -불포화 5원환 lactone으로 추정할 수 있었다.^{3,4)}

MS의 molecular ion peak가 m/z 196에서 나타났으며 181($M^+-\text{CH}_3$), 178($M^+-\text{H}_2\text{O}$), 163($M^+-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$), 153($M^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 111(base peak)의 fragment ion peaks로 나타났다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 α,β -불포화 lactone의 α -hydrogen(H-7)이 5.68 ppm에서 singlet로 나타나 β 위치에는 모두 alkyl기로 치환되어 있음을 알 수 있었고, 4.32 ppm의 methine quintuplet, 2.84 ppm의 OH peak, 2.6~1.4 ppm 사이의 특징적

인 dt, dd의 peaks로부터 $\begin{array}{c} \text{H}_a \text{ OH } \text{H}_c \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_b \quad \text{H}_d \quad \text{H}_e \end{array}$ 의 구조를 가진 Compound 1의 분자골격이 고리형임을 알 수 있었다. 1.79, 1.48, 1.27 ppm의 각각 3H에 해당하는 singlet는 3개의 methyl기가 4급 탄소에 결합되어 있고 하나의 4급 탄소에는 gem-dimethyl기가 있음을 나타내었다.⁵⁾ α,β -불포화 lactone과 결합한 고리형에서 2번 위치의 methylene 중 axial proton(H-2ax)이 1.52 ppm에서 $J=14.6$ Hz인 geminal coupling과 $J=3.9$ Hz인 vicinal coupling에 의하여 double doublet으로 나타났으며, 같은 위치의 equatorial proton(H-2eq)이 2.03 ppm에서 $J=14.6, 2.6$ Hz의 double triplet로 나타났

다. 여기에서 $J=14.6$ Hz의 doublet는 geminal coupling에 의한 것이고 $J=2.6$ Hz인 triplet는 vicinal proton과 4번 탄소의 equatorial proton과의 W-type의 long range coupling에 의한 것으로 생각된다. 또다른 한 개의 4번 위치 methylene의 proton도 2번 위치의 두 proton에서와 같이, axial proton(H-4ax)이 1.76 ppm에서 $J=13.8, 3.9$ Hz의 double doublet로 나타났으며 그 equatorial proton(H-4eq)이 2.49 ppm에서 $J=13.8, 2.6$ Hz의 double triplet로 나타났다. 또한, $J=2.6$ Hz의 vicinal coupling constant는 methyne의 proton이 equatorial로 결합되어 있음을 알려주고 있다.⁵⁻⁷⁾

$^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 α,β -불포화 carbonyl의 탄소(C-8)가 183.27 ppm에서, lactonic carbonyl의 β 위치의 탄소(C-6)가 172.20 ppm에서 나타났다. 또한 olefinic carbon(C-7)이 112.63 ppm, 2개의 4급 탄소(C-5, C-1)이 87.13, 35.89 ppm에서 나타났으며 2개의 methylene(C-4, C-2)이 47.10, 45.48 ppm에서, C-3의 methyne이 66.37 ppm에서 나타났다.

따라서 이상의 결과를 종합해보면 이 화합물은 loliolide라고 추정되지만 4가지의 광학이성체 중 선풍도값으로부터 3(S), 5(R)형임을 알 수 있었다. 즉, 3번 위치의 hydroxyl기와 5번 위치의 methyl기가 cis형인 3(S), 5(R)의 선풍도값은 $[\alpha]_D^{20} -93.2^\circ$ ($c=2.0$, MeOH), $[\alpha]_D^{20} -116.3^\circ$ ($c=0.98$, CHCl_3) 그리고 trans형 3(S), 5(S)는 $[\alpha]_D^{20} +83.6^\circ$ ($c=0.01$, CHCl_3)라고 보고되어 있으므로^{5,7)} Compound 1은 (-)-loliolide 즉 3(S), 5(R)체로 확정할 수 있었다(Fig.1).

이 화합물은 *L. perenne*, *D. purpurea*, *D. lanata*, *C. decusata* 등에서도 이미 분리된 바 있으며 mp. 등 모든 spectral data가 서로 잘 일치하고 있다.³⁻⁷⁾

Compound 2의 구조-산성 수용액에 녹지 않는 잔사에서 분리된 Compound 2의 IR spectrum 2930 cm^{-1} (C-H), 1720 cm^{-1} (C=O) 등의 흡수 band로부터 aliphatic ketone의 구조임을 짐작할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 1.18~0.73 ppm 사이의 각각 3H에 해당하는 7개의 singlet는 4급 탄소에 붙어있는

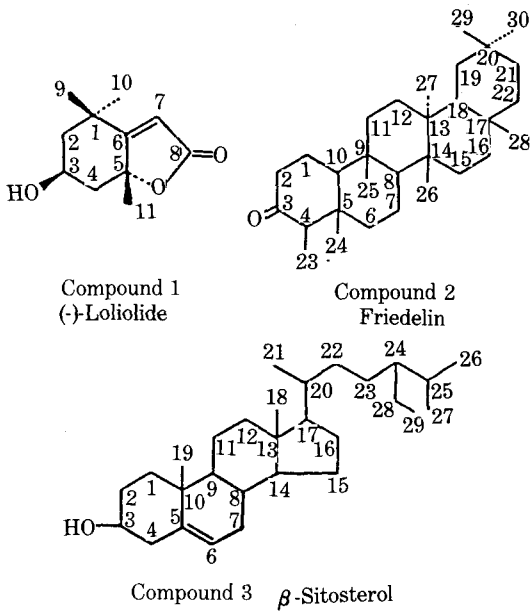


Fig. 1—The nonalcaloidal Components Isolated from *Commelina communis*, Comp. 1: (-)-loliolide, Comp. 2: friedelin, Comp. 3: -sitosterol

methyl기이며 0.88 ppm의 doublet는 CH-CH₃, 2.4~2.2 ppm 사이의 multiplet는 H₂C-CO-CH의 3개의 proton으로 추정할 수 있었다. MS의 molecular ion peak가 m/z 426, ¹³C-NMR에서 30개의 carbon peak 중 carbonyl 탄소가 212.85 ppm에서, CH-CH₃의 methyl 탄소는 6.80 ppm에서 나타났다.

이러한 사실로 이 화합물은 전형적인 triterpenoid로서 ketone기를 가지고 있으며 spectral data 등을 friedelin의 문헌치와 비교하였을 때 완전히 일치하였으므로^{8,9)} Compound 2는 *M. diversifolia*, *A. oblongifolia* 등에서도 이미 분리된 바 있는 friedelin임을 확인하였다(Fig.1).

Compound 3의 구조—Compound 2와 같은 Liebermann-Buchard test에 양성반응을 나타내면서 보다 극성이 높은 Compound 3의 IR에서 3420 cm⁻¹의 OH, 1650 cm⁻¹에서의 C=C에 기인한 흡수 band, MS의 molecular ion peak가 m/z 414 등의 data로 이 화합물은 sterol 계임을 알 수 있었다.¹⁰⁾

¹H-NMR spectrum에서 1.01과 0.68 ppm에서 각각 19번과 18번 탄소에 결합된 angular methyl

의 signal, 0.92, 0.84, 0.82 ppm에서 H-21, 26, 27에 해당하는 methyl의 doublets가 나타났으며 5.35 ppm의 olefinic proton으로부터 불포화도와 함께 2중결합이 하나 있음을 알 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum으로부터 5번과 6번 탄소에 해당하는 peaks가 140.76, 121.68 ppm에서 나타나는 것으로 보아 5번과 6번 탄소가 2중결합을 하고 있음을 알 수 있었다.

이러한 Compound 3의 data를 바탕으로 천연에 널리 존재하는 steroid인 β -sitosterol의 각종 문헌치와 비교한 결과 잘 일치하였다(Fig.1).^{10,11)}

결 론

닭의장풀 *Commelina communis* L. 전초의 methanol 추출물로부터 분획추출법과 column chromatography를 통하여 비 alkaloid 화합물 3가지를 분리하고, 그 화학구조를 IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 mass spectra 등으로 규명하였다.

그 결과, iridoid 화합물인 Compound 1은 3(S), 5(R)의 (-)-loliolide, triterpenoid인 Compound 2는 friedelin, steroid인 Compound 3는 β -sitosterol임을 확인하였다.

이들 성분은 닭의장풀로부터는 처음으로 분리된 화합물이다.

감사의 말씀

본 논문은 1988년도 문교부 학술연구조성비로 이루어졌다. 이에 감사드린다.

문 헌

- 1) 백수현, 서원준, 배기환, 진감덕: 닭의장풀의 알칼로이드 성분에 관한 연구(I), 약학회지, 34(1), 34~39 (1990).
- 2) H.-J. Chi, H.-S. Kim, and S.-Y. Lee, *Kor. J. Pharmacog.*, 12(1), 19-22 (1981).
- 3) T. Wada and D. Satoh, *Chem. Pharm. Bull.*, 12(6), 752-3 (1964).
- 4) C. Catalan and D. Deiglesias, *J. Nat. Prod.*, 49(2), 351-3 (1986).

- 5) F. Kienzle, H. Mayer, R.E. Minder, and H. Thommen, *Helv. Chim. Acta*, **61**(7), 2616-27 (1978).
- 6) S. Isoe, S.B. Hyeon, S. Katsamura, and T. Sakan, *Tetrahedron Lett.*, 2517 (1972).
- 7) G. Willuhn and R.G. Westhaus, *Planta Medica*, **53**(3), 304 (1987).
- 8) C.H. Kwon, N.D. Hong, N.J. Kim, Y.Y. Kong, and S.W. Chang, *Kor. J. Pharmacog.*, **19**(3), 188-192 (1988).
- 9) M.I.M. Wazeer, *Magn. Reson. Chem.*, **23**(4), 250-2 (1985).
- 10) C.M. Kim and S.S. Kang, *Kor. J. Pharmacog.*, **17**(3), 195-8 (1986).
- 11) J.C. Do, K.H. Son, and S.S. Kang, *Kor. J. Pharmacog.*, **19**(3), 170-3 (1988).