

## *Eragrostis ferruginea* 에서 추출된 Diterpenoids.

李相來·尹義洙·申秀徹\*·李鍾一\*  
東洋資源植物研究所 · \*順天大學校

### Diterpenoids from *Eragrostis ferruginea*

Sang Rae Lee, Eui Soo Yoon, Soo Cheol Shin\*, Jong 11 Lee\*

*Institute of Oriental Botanical Resources*, Bukgajwa-dong 312-28

Seodaemun-ku, Seoul, Korea,

\* *Suncheon National University* 315 Maegok-dong, Suncheon 540-070, Korea

### Abstract

Two new diterpene compounds have been isolate from the roots of *Eragrostis ferruginea* (Thunb.) Beauv. and their structures were elucidated as isopimara-9(11), 15-dien-19-ol-3-one and cassa-13(14), 15-diene-3, 12-dione by various spectroscopic methods. We have also isolated a known diterpene diol isopimara-9(11), 15-diene-3 $\beta$ , 19-diol.

Key word: *Eragrostis ferruginea*; Gramineae; diterpenoids; isopimara-9(11), 15-dien-19-ol-3-one; cassa-13(14), 15-diene-3, 12-dione.

### 縮 言

*Eragrostis ferruginea* (Thunb) Beauv. (Gramineae) 뿌리의 MeOH 추출물의 구성요소를 분리하여 그 결정구조를 보고한다. 이 식물의 뿌리는 한국의 일부지역에서 당뇨병의 초기 치료제로 이용되고 있다.

### 실 험 방 법

#### 1. 실험기기

Mps ; <sup>1</sup>H NMR: 400MH<sub>2</sub>, CDCL<sub>3</sub>, 표준 TMS ; <sup>13</sup>C NMR : 100MH<sub>2</sub>

#### 2. 추출과 분리

*Eragrostis ferruginea* (Thunb) Beauv 의 뿌리

「이 논문은 1988년 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구 되었음.」

를 1989년 6월 수집하였으며 한국동양자원식물연구소에 표본을 보관중이다. *Eragrostis ferruginea*의 마른뿌리(300 g)를 MeOH로 세번 추출하였다.

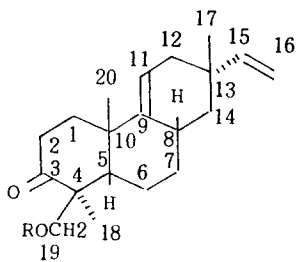
MeOH 추출물(18 g)을 *n*-hexane과 물로 분리하였다. 수층을 과시 분획하여 EtOAc와 *n*-BuOH를 얻었다. hexane분획(3.2 g)은 실리카겔 CC에 넣어 두었다. 화합물 1(224 mg)과 화합물 5(45 mg)는 *n*-hexan-EtOAc로 분리한 분획물에서 분리해 냈다. 화합물 3(43 mg)은 EtOAc로 분리한 분획물에서 얻었다.

3. 화합물 1, 무색 prisms

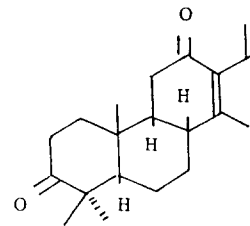
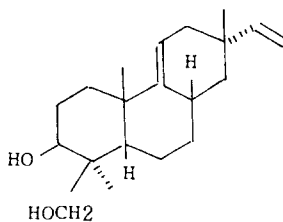
mp 122-123 °C. EIMS  $m/z$  : 302 [M]<sup>+</sup>; CD(MeOH) :  $[\theta]_{295} -2300$ ;  $[\alpha]_D -53.8^\circ$  ( $c$  0.12; CHCl<sub>3</sub>). IR  $\nu_{\max}^{CCl_4} \text{ cm}^{-1}$  : 3620, 3505; IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$  : 3080, 3045, 1698, 1640, 1372, 1046, 912; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.93, 1.17, 1.18(each 3H, each s), 3.54(1H, dd,  $J = 6.8, 11.1$  Hz), 3.96(1H, dd,  $J = 4.1, 11.1$ Hz), 4.88(1H, d,  $J = 10.7$ Hz), 4.93(1H, d,  $J = 17.5$ Hz), 5.35(1H, br d,  $J = 6.0$ Hz), 5.81(1H, dd,  $J = 10.7, 17.5$ Hz); <sup>13</sup>CNMR : Table 1 참조

4. 합성물 2, 무색 prisms

mp 77-79 °C. EIMS  $m/z$  : 344 [M]<sup>+</sup>, 329, 316, 302, 284, 276 (M - C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>);  $[\alpha]_D -76.8^\circ$  ( $c$  0.083; CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$  : 3080, 3045, 1735, 1708, 1640, 1260, 1228, 1034; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.93, 1.12, 1.30(each 3H, each s), 1.99(3H, s), 3.95(1H, d,  $J = 11.3$  Hz), 4.64(1H, d,  $J = 11.3$  Hz), 4.87(1H, dd,  $J = 1.2, 10.7$ Hz), 4.93(1H, dd,  $J = 1.2, 17.5$  Hz), 5.32(1H, br d,  $J = 6.0$ Hz), 5.80(1H, dd,  $J = 10.7, 17.5$ Hz); <sup>13</sup>CNMR : Table 1 참조



1 R = H  
2 R = Ac



5. 화합물 3, 무색 침상결정

mp 154-154 °C. EIMS  $m/z$  : 304 [M]<sup>+</sup>;  $[\alpha]_D -27.4^\circ$  ( $c$  0.091; CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}^{CHCl_3} \text{ cm}^{-1}$  : 3610, 3430, 3080, 1640; <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  : 0.90, 0.99, 1.22(each 3H, each s), 3.42(2H, br t-like), 4.23(1H, ABq,  $J = 11.1$  Hz), 4.87(1H, dd,  $J = 1.3, 10.7$ Hz), 4.93(1H, dd,  $J = 1.3, 17.5$ Hz), 5.28(1H, br d,  $J = 6.0$ Hz), 5.81(1H, dd,  $J = 10.7, 17.5$ Hz); <sup>13</sup>CNMR : Table 1. 참조

6. 화합물 5, 무색 침상결정

mp. 162-163 °C. EIMS  $m/z$  : 300 [M]<sup>+</sup>, base peak; CD(MeOH) :  $[\theta]_{306} -2610$ ,  $[\theta]_{353} +156$ ;  $[\alpha]_D +48.8^\circ$  ( $c$  0.088; CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$  : 3085, 3015, 1702, 1654, 1628, 1614; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.07, 1.08, 1.10, 2.03(each 3H, each s), 5.39(1H, dd,  $J = 2.2, 11.6$ Hz), 5.45(1H, dd,  $J = 2.2, 17.8$ Hz), 6.39(1H, dd,  $J = 11.6, 17.8$ Hz); <sup>13</sup>CNMR : Table 1. 참조

UV  $\lambda_{\max}^{MeOH} \text{ nm}$  : 258 ( $\epsilon$  7020).

실험결과 및 고찰

*Eragrostis ferruginea* 뿌리의 MeOH 추출물은 *n*-hexane과 물로 분리된다. hexane은 silica-gel column chromatography에 의해 화합물 1, 3, 5가 얻어졌다.

화합물 1은 무색 prisms로써 얻어졌으며, mp는 122-123 °C, MS  $m/z$  : 302 (M<sup>+</sup>)이다. 화합물 1의 IR spectrum은 hydroxyl group (CCl<sub>4</sub>에서 3620과 3505  $\text{cm}^{-1}$ ), olefinic group (3080, 3045와 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) 그리고 carbonyl group (1198  $\text{cm}^{-1}$ )이었다.

화합물 1의  $^1\text{H}$  NMR spectrum은 3개의 tertiary methyl signal ( $\delta$  0.93, 1.17 그리고 1.18), primary alcohol의 methylene proton ( $\delta$  3.54, 3.96), 3차 치환된 olefinic proton ( $\delta$  5.35, *br d*), 그리고 1차 치환된 2개의 bond를 갖는 olefinic proton ( $\delta$  4.88, 4.93과 5.81)이 관측되었다.

화합물 1은  $^1\text{H}-^1\text{H}$ 와  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 가 상호관련된 spectroscopy cosy spectra에서 한쪽으로 치우친 구조인  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 를  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum에서는 5개의 quaternary carbon ( $\delta$  34.8, 38.6, 52.7, 147.0, 217.4)을 나타내었다. 이 결과로부터 화합물 1은 pimarane type의 diterpenoid [1,2]라는 것이 밝혀졌다. 화합물 1을 pyridine과 acetic anhydride로 Acetyl화 하면 monoacetate 2를 산출한다. 합성물 1과 2의  $^1\text{H}$  NMR,  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY, 그리고  $^{13}\text{C}$  NMR spectra로부터 화합물 1의 hydroxyl group은 A ring의 19번 위치에 자리잡고 있다는 것이 추론된다. 화합물 2의 MS는 retro Diels-Alder 과정에 의해 2-methylbutadiene을 제거함에 따라 9(II) 이중 bond [2]를 암시하는  $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_8$  ion peak를 나타내었다.

화합물 1의 상대적인 화학구조는 화합물 2의 nuclear Overhauser effect 차이 (difference NOE)의 결과에 기초하여 결정되었다. methyl proton signal ( $\delta$  0.93, C-17- $\text{H}_3$ )에 방사선을 투사하면, methyl proton ( $\delta$  2.31, 8-H)의 signal 강도를 증가시키고, methyl proton signal ( $\delta$  1.30, C-20- $\text{H}_3$ )에 방사선을 투사하면 methine proton ( $\delta$  2.31, 8-H)과, methylene proton ( $\delta$  2.87, 2- $\beta$ -H)의 하나, 그리고, acetoxymethyl group의 methylene proton ( $\delta$  4.64)의 하나의 signal 강도를 증가시킨다. 따라서 acetoxymethyl 계, methyl 계 ( $\delta$  0.93, 1.30)와 8-H는 ring의  $\beta$ -side에 위치한다. 화합물 1의 CD spectrum은 negative cotton 효과 ( $[\theta]_{295} - 2300$ ) [3]를 나타낸다. 이들 데이터로부터 화합물 1은 isopimara-P(II), 15-dien-19-ol-3-one (Table 1)으로 특징지었다.

화합물 3은 무색의 needles로 얻어졌으며, mp

Table 1.  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts for diterpenes

Carbon	1	2	3	4
1	35.4	35.6	36.1	37.2
2	35.3	36.7	28.2	34.3
3	217.4	212.8	81.0	216.1
4	52.7	52.1	43.0	47.7
5	54.6	55.3	53.5	54.4
6	22.8	22.9	21.7	21.8
7	35.6	35.7	35.4	27.1
8	31.0	31.0	31.0	44.8
9	147.0	147.1	148.6	50.0
10	34.8	34.8	34.8	35.4
11	114.9	114.6	113.5	30.6
12	37.3	37.2	37.2	199.8
13	38.6	38.8	38.8	130.3
14	42.2	42.2	42.3	154.5
15	149.8	149.8	150.0	130.1
16	109.5	109.6	109.4	119.9
17	22.1	22.1	22.0	20.3
18	21.3	20.8	22.5	25.9
19	65.7	66.4	64.5	20.0
20	21.1	20.4	22.0	14.0
-OAc		21.2		
		170.9		

154-156  $^{\circ}\text{C}$ , MS  $m/z$ : 304 ( $\text{M}^+$ )이다. 화합물 3의 IR spectrum은 hydroxyl group ( $\text{CHCl}_3$ 에서 3610과 3430  $\text{cm}^{-1}$ )과 olefinic group ( $\text{CHCl}_3$ 에서 3080과 1640  $\text{cm}^{-1}$ )을 나타내었다.  $^1\text{H}$  NMR spectrum은 3개의 three tertiary methyl signal ( $\delta$  0.90, 0.99, 1.22), primary alcohol ( $\delta$  3.42, 4.23)의 methylene proton secondary hydroxyl group ( $\delta$  3.42)의 methylene proton, 3차 치환된 olefinic proton ( $\delta$  5.28, *br d*) 그리고 1차 치환된 2개의 bond를 갖는 olefinic proton ( $\delta$  4.87, 4.93, 5.81)을 나타내었다.  $\text{NaBH}_4$ 로 화합물 1을 환원시켜 diterpene diol, isopimara-9(II), 15-diene-3 $\beta$ , 19-diol (4)[2]를 얻었다. 화합물 3과 4의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR을

비교하여 볼때 화합물 3은 isopimara-9(11), 15-diene-3 $\beta$ , 19-diol인 것으로 확인되었다.

화합물 5는 무색의 needle로 얻어지며, mp 162-163  $^{\circ}\text{C}$ , MS  $m/z$  : 300( $M^+$ )이다. 화합물 5의 IR spectrum은 olefinic group(3085, 3015, 1628과 1614  $\text{cm}^{-1}$ )과 carbonyl group(1702, 1654  $\text{cm}^{-1}$ )로 나타났다. UV 흡수 spectrum은

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  258nm ( $\epsilon = 7020$ ;  $\alpha, \beta$  분포와 ketone)이었다. 이 화합물의  $^1\text{H}$  NMR spectrum은 네개의 tertiary methyl signal ( $\delta$  1.07, 1.08, 1.10과 2.03)과 1차 치환된 이중 bond의 olefinic proton ( $\delta$  5.39, 5.45와 6.39)을 나타냈다. 화합물 5는  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 는 COSY spectra에서 한쪽으로 치우친 구조인  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 와  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 를 그리고  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum에서는 6개의 quaternary carbon ( $\delta$  36.4, 47.7, 132.3, 154.8, 199.8과 216.1)을 나타내었다. 이 결과로부터 화합물 5는 cassane 또는 cleistanthol형 diterpenoid[4]임이 분명하다.

화합물 5의 상대적 화학구조는 difference NOE 실험결과에 기초하여 결정하였다. Methyl proton signal ( $\delta$  1.07-1.10)에 방사선을 투사하면 methine proton ( $\delta$  2.21, 8-H), methylene proton ( $\delta$  2.65, 2- $\beta$ -H)의 하나와 methylene proton ( $\delta$  2.31, U- $\beta$ -H)의 하나의 signal 강도를 증가시킨다. methine proton signal ( $\delta$  6.39, 15-H)에 방사선을 투사하면, methyl proton ( $\delta$  2.03, C-17- $\text{H}_3$ )과 methylene proton ( $\delta$  5.39, 16-*cis*-H)의 하나의 signal 강도를 증가시킨다. methyl proton signal ( $\delta$  2.03, C-17- $\text{H}_3$ )에 방사선투사는 역시 methine proton ( $\delta$  6.39, 15-H)의 signal 강도를 증가시킨다.

따라서 3개의 methyl group ( $\delta$  1.07, 1.08과 1.10)중 2개와 8-H는 ring의  $\beta$ -side에 위치한다. 화합물 5의 CD spectrum은 negative cotton 효과 ( $[\theta]_{306} - 2610$ )와 positive cotton 효과 ( $[\theta]_{353} + 156$ )를 나타내었다. 이러한 데이터로부터 화합물 5는 cassa-13(14), 15-diene-3,12-dione으로 결정하였다.

## 참 고 문 헌

1. Polonsky, J., Baskevitch, Z., Cagnoli-Bellavita, N., Ceccherelli, P., Buckwalter, B. L. and Wenkert, E. (1972) J. Am. Chem. Soc. 94, 4369.
  2. Jefferies, P. R. and Ratajczak, T. (1973) Aust. J. Chem. 26, 173.
  3. Candy, H. A. and Pegal, K. H. (1970) J. Chem. Soc. (c), 2536.
  4. Wenkert, E. and Buckwalter, B. L. (1972) J. Am. Chem. Soc. 94, 4367.
- (1991년 3월 15일 접수)