

## 좁민들레의 약효 성분(I)

—좁민들레 지상부의 Phenol 성분—

황완균 · 오인세 · 이부택 · 양덕숙 · 김일혁  
중앙대학교 약학대학

### Pharmaco-constituents of *Taraxacum hallaisanensis*(I)

—Phenolic Compounds from Aerial Part of *Taraxacum hallaisanensis*—

Wan Kyunn Whang, In Se Oh, Moo Taek Lee, Deuk Sook Yang and Il Hyuk Kim  
College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract**—For the investigation of medicinal resources from *Taraxacum* species, the studies were carried out to evaluate the pharmaco-constituents in the aerial part of *Taraxacum hallaisanensis*, an endemic plant of Korea.

From BuOH fraction of the MeOH extract, compound 1 (protocatechuic acid, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, 3,4-dihydroxy benzoic acid), compound 2 [C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>8</sub>, luteolin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside], and compound 3 [C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside] were isolated by column chromatographic separation using polyamide and ODS-gel. The structures were elucidated by means of physico-chemical evidences (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, EI-Mass, FAB-Mass and GC).

**Key words**—*Taraxacum hallaisanensis* · Compositae · aerial part · protocatechuic acid · luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside · luteolin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside

국화과(Compositae) 민들레속(*Taraxacum*) 식물은 전세계에 약 400여종이 분포하고 있으나<sup>1)</sup> 우리나라에 자생하는 민들레속 식물로는 우리나라 특산 약품식물인 좁민들레 *Taraxacum hallaisanensis*를 비롯하여 민들레 *T. mongolicum*, 산민들레 *T. ohwianum*, 흰민들레 *T. coreanum* 및 서양민들레 *T. officinale* 등이 분포하고 있다<sup>2,3)</sup>.

우리나라 특산 약품식물인 좁민들레 *Taraxacum hallaisanensis*는 제주도에 야생하는 다년초로서 원줄기가 없고 잎이 총생(叢生)하며 옆으로 퍼진다. 꽃은 5~6월에 피며 황색이고 화경(花梗)은 꽃이 필때는 잎과 길이가 같지만 점차 길이

지고, 총포(總苞)는 꽃이 필때 길이 9~13 mm로서 붉은 빛이 드는 녹색이며 끝이 뽕족하다. 해발 1,000 m 이상의 고지대의 풀밭에서 자라며, 민들레에 비해서 전체가 작은 것이 특징이다<sup>4-6)</sup>.

한편, 생약학에서는 좁민들레 등 민들레류 지상부를 포공영(蒲公英) *Taraxaci Herba*, 뿌리를 포공영근(蒲公英根) *Taraxaci Radix*라 하며 견위, 이뇨, 발한, 해열, 황달, 진해제 등으로 응용되는 중요 생약으로 다루고 있다<sup>2,3)</sup>.

동의보감에서는 포공초(蒲公英)라 하여 성평(性平), 미감(味甘), 무독(無毒)하며 부인의 유옹종(乳癰腫)을 다스린다고 하였고<sup>7)</sup>, 방약합편에서는 무독하며 양명경(陽明經)인 위(胃) 및

태음경(太陰經)인 비(脾)로 들어 간다고 기록되어 있다. 일명 금잡초, 지정(地丁)이라 하여 소종(消腫)하고 결핵을 푼다고 기재되어 있다.<sup>8)</sup>

이러한 민들레속 식물의 성분연구로는 1912년 이후로 서양민들레 뿌리에서 *p*-hydroxyphenyl-acetic acid, 3,4-dihydroxycinnamic acid, melissic acid, taraxasterol, taraxasteryl acetate, taraxol, taraxerol,  $\phi$ -taraxasterol 등 많은 성분을 분리하여 왔으나 국내자원에 대한 연구는 없었다.<sup>9-15)</sup>

이에 저자 등은 우리나라 특산인 즙민들레 지상부에 활성성분이 함유되어 있을 것으로 예측하고, 활성을 갖는 천연물자원을 개발할 목적으로 천연물 화학적방법으로 실험을 시도하여, 먼저 *T. hallaisanensis*의 지상부의 메탄올 엑스로부터 phenolic compound 3종을 분리하여 compound 1은 3,4-dihydroxybenzoic acid(protocatechuic acid)로 compound 2는 luteolin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside 로 compound 3은 luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside 로 확인 동정하였다. 이들 화합물은 *T. hallaisanensis*에서 처음 분리된 것이다.

### 실험 방법

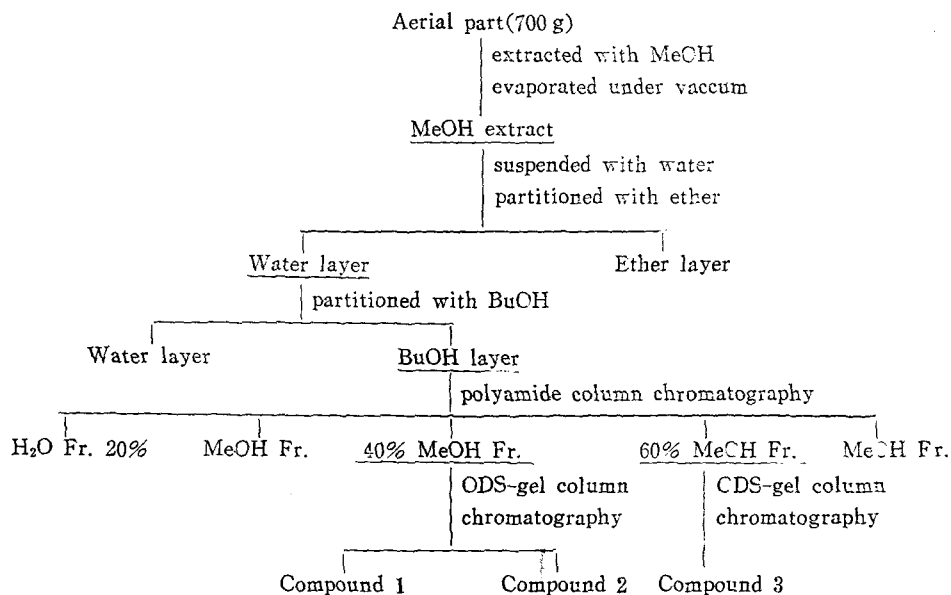
실험재료 및 사용기기—즙민들레는 1992년 5월

제주도에서 채집하여 지상부만을 음건하여 사용하였고 사용기기로는 Shimadzu IR-435(Japan), Varian Cary-3 spectrophotometer(USA), Bruker AM-200 NMR spectrometer(Germany), GC-MS/MS-DS, TSQ-700 mass spectrometer(France), VG70-VSEQ(England), Shimadzu GC-14 및 Perkin-Elmer 240 DS 등을 사용하였다.

추출 및 분리—식물재료 700 g을 MeOH 5 l로 3회 열수추출하고 그 여액을 1/10로 농축한 후 ether로 처리한 다음 그 여액을 다시 *n*-BuOH로 처리한 분획을 농축한 후 이를 polyamide column으로 용매 H<sub>2</sub>O, MeOH로 20%씩 MeOH를 증량시켜 chromatography하였다.

**Compound 1, 2의 분리**—Polyamide column 용출 40% MeOH 분획을 ODS column( $\phi$  2cm  $\times$  80 cm)상에서 용출용매 40% MeOH로 용출시켜 발색시약 3% FeCl<sub>3</sub>에 양성인 compound 1, 2를 분리하였고 이것을 MeOH로 재결정하여서 순수한 compound 1, 2를 얻었다.

**Compound 1**—mp 200~202°; IR,  $\nu_{max}$ (KBr) 3450(OH), 1710(COOH), 1640(aromatic C=C), 1040(OH) cm<sup>-1</sup>; EI-Mass (*m/z*) 154[M<sup>+</sup>], 137[M-OH]<sup>+</sup>, 109[M-COOH]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): 7.34(1H, d, *J*=1.7Hz, H-2), 7.32, 6.80 (each 1H, d, *J*=8.2Hz, H-5, 6); <sup>13</sup>C-NMR:



**Scheme I.** Extraction and isolation of compound 1~3 from *T. hallaisanensis* aerial part

**Table I.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data of compounds 1, 2 and 3 (DMSO- $d_6$ , 50 MHz)

Carbon No.	Compound 1	Compound 2	Compound 3
1	122.2		
2	115.4	163.8	164.6
3	145.9	102.5	103.8
4	150.3	181.9	182.0
5	116.8	161.3	161.3
6	122.2	100.1	99.7
7	169.9	163.0	163.1
8		94.9	94.9
9		157.1	157.0
10		105.6	105.5
1'		121.6	121.5
2'		114.8	113.7
3'		146.9	145.9
4'		150.5	150.1
5'		116.1	116.1
6'		119.5	119.2
Glucose			
1''		99.8	100.0
2''		73.3	73.3
3''		77.2	77.3
4''		70.5	70.0
5''		76.5	76.5
6''		65.9	60.8
Rhamnose			
1'''		100.8	
2'''		70.9	
3'''		70.5	
4'''		72.3	
5'''		68.5	
6'''		18.0	

Table I.

**Compound 2**—mp 215~218°,  $[\alpha]_D^{20}$  -15° (c=0.1, pyridine); IR,  $\nu_{\max}$ (KBr) 3450(OH), 1647(C=O), 1608, 1507, 1415(C=C), 1012 (glycosidic C-O)  $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-Mass(negative) ( $m/z$ ) 593[M-H]<sup>-</sup>, 447[(M-H)-Rha]<sup>-</sup>, 285 [(M-H)-(Rha+Glc)]<sup>-</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ): 7.38(1H, dd,  $J=2.0, 8.1\text{Hz}$ , H-6'), 7.35(1H, s, H-2'), 6.90(1H, d,  $J=8.2\text{Hz}$ , H-

5'), 6.72(1H, d,  $J=1.9\text{Hz}$ , H-8), 6.68(1H, s, H-3), 6.42(1H, d,  $J=1.9\text{Hz}$ , H-6), 5.07(1H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ , anomeric H), 455(1H, s, anomeric H), 1.08(3H, d,  $J=5.9\text{Hz}$ , rhamnosyl  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ : Table I.

**Compound 3**의 단리—Polyamide column 용출 60% MeOH 분획을 ODS column( $\phi$  2 cm×80 cm) 상에서 용출용매 50% MeOH로 용출시켜 발색 시약 3%  $\text{FeCl}_3$ 에 양성인 compound 3을 단리 하였고 이것을 MeOH로 재결정하여서 순수한 compound 3을 얻었다.

mp 254~255°,  $[\alpha]_D^{20}$  -32.0° (c=0.25 pyridine); IR,  $\nu_{\max}$ (KBr) 3450(OH), 1647(C=O), 1608, 1507, 1415(C=C), 1012(glycosidic C-O)  $\text{cm}^{-1}$ ; EI-Mass( $m/z$ ) 448[M<sup>+</sup>], 286[M<sup>+</sup>-Glc];  $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- $d_6$ ): 7.43(1H, dd,  $J=2.0, 8.2\text{Hz}$ , H-6'), 7.41(1H, s, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J=8.2\text{Hz}$ , H-5'), 6.79(1H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ , H-8), 6.76(1H, s, H-3), 6.43(1H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ , H-6), 5.06(1H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ , anomeric H);  $^{13}\text{C-NMR}$ : Table I.

### 결과 및 고찰

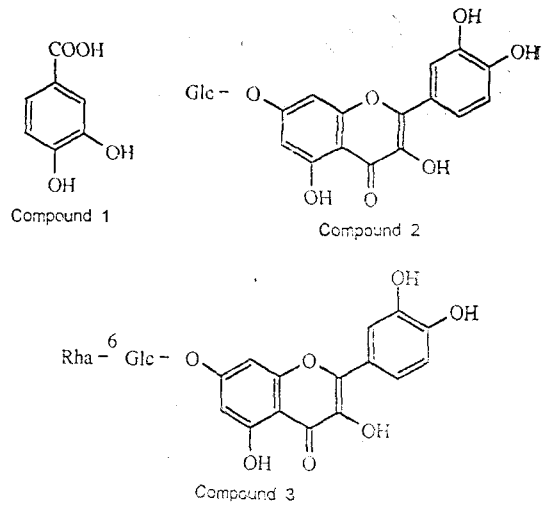
Compound 1은  $\text{FeCl}_3$  반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450(OH), 1710(COOH), 1640, 1550 (C=C) 및 1040(OH)  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대를 나타내었고, EI-mass spectrum에서  $m/z$  154[M<sup>+</sup>]의 molecular ion peak와 OH 및 COOH가 개열된  $m/z$  137, 109의 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

또  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) spectrum 을 보면  $\delta$  7.42 ppm에서 1H가  $J=1.7\text{Hz}$ 의 doublet로 *meta* 결합을 하는 것으로 추정할 수 있었고, 또  $\delta$  7.32 및 6.80 ppm에서 2H가 각각  $J=8.2\text{Hz}$ 로 *ortho* 결합을 하고 있는 것으로 추정할 수 있었다. 또  $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) spectrum 및 DEPT 135° spectrum에 의해서 C-1 및 3, 4에 COOH 및 OH가 결합되어 있음을 추정할 수 있었고, carbonyl에 기인한 signal 이  $\delta$  169.9 ppm에서, C-2, 5, 6에 CH로 인한 signal이  $\delta$  115.4, 116.8 및 122.2 ppm에서 각

각 나타나고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 compound 1은 mp 200~202°, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>인 3,4-dihydroxybenzoic acid인 protocatechuic acid로 동정하였다.

Compound 2는 3% FeCl<sub>3</sub> 반응 및 Mg+HCl 반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450(OH), 1647(C=O), 1608, 1507, 1415(C=C) 및 1012 (glycosidic C-O) cm<sup>-1</sup>의 흡수대를 나타내었다. FAB-mass spectrum(negative)에서 *m/z* 593에서 [M-H]<sup>-</sup>의 molecular ion peak와 rhamnose 1분자와 glucose 1분자가 탈락된 *m/z* 447 및 285의 fragment ion peak도 확인할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz)에서 δ 7.38, 6.90 ppm의 signal은 *J*=2.0, 8.1Hz 및 *J*=8.1Hz로서 각각 double doublet와 doublet로 2H, δ 7.35 및 6.68 ppm에서 각각 singlet로서 2H, 그리고 δ 6.72 및 6.42 ppm에서 각각 *J*=1.9Hz로서 *meta* coupling 하는 2H, δ 5.07 ppm에서 *J*=6.8Hz의 doublet로 glucose anomeric proton 1개, 또 δ 4.55 ppm에서 rhamnose의 anomeric proton에 해당하는 singlet proton 1개 그리고 δ 1.08 ppm에서 *J*=5.9Hz의 doublet로 secondary methyl signal 등이 나타나는 것으로 미루어 보아 flavonoid 중 luteolin을 모핵으로 한 glucose 1분자와 rhamnose 1분자가 결합된 화합물로 추정되었다. 한편 당의 종류와 결합위치를 파악하기 위해 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 50 MHz)를 측정 한 결과 glucose와 rhamnose임을 알 수 있었으며 glucose 6번의 signal이 δ 60.8에서 65.9 ppm로 저자장 shift하는 것으로 보아 glucose 6번 위치에 rhamnose 1번이 결합한 것으로 추정되었다. 따라서 compound 2는 luteolin-7-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside로 추정하였으며 각종 기기분석자료 및 문헌<sup>16-18)</sup>과의 비교에 의해 이를 확인 할 수 있었다.

Compound 3 역시 3% FeCl<sub>3</sub> 반응 및 Mg+HCl 반응에 양성이고 IR 스펙트럼에서 3450(OH), 1647(C=O), 1608, 1507, 1415(C=C) 및 1012 (glycosidic C-O) cm<sup>-1</sup>의 흡수대를 나타내었다. EI-Mass spectrum에서 *m/z* 448에서 [M<sup>+</sup>]의 molecular ion peak를 확인할 수 있었고 또 *m/z* 286에서 glucose가 탈락된 fragment ion peak도 확인할 수 있었다.



Structures of compound 1~3 from *Taraxacum hallaisanensis*

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200MHz) spectrum을 보면 aromatic ring proton들이 나타나는 저자장 영역은 compound 2와 매우 유사한 것으로 보아 compound 2와 같이 luteolin을 모핵<sup>19-21)</sup>으로 한 glucose 1분자가 결합된 화합물로 추정되었다. 한편 당의 종류를 파악하기 위해 가수분해에 따른 당부와 비당부를 표품과의 직접 TLC 및 GC를 실시하여 당은 D-glucose로 aglycone은 luteolin임을 확인하였으며 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 50MHz) spectrum 역시 compound 2와 aglycone part 및 glucose의 data와 일치함을 알 수 있었다.

따라서 compound 3는 luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside로 추정하였으며 각종 기기분석 자료 및 표품과의 직접 비교에 의해 이를 확인 할 수 있었다.

## 결론

우리나라 특산 약품식물의 일종인 쯤민들레 *Taraxacum hallaisanensis*(국화과 Compositae)의 천연물약품으로서의 개발 가능성을 실험 하기 위해 먼저 천연물화학적 실험을 시도하여 먼저 지상부의 MeOH 추출물의 *n*-BuOH 분획으로부터 3종의 phenolic compound를 분리하여 각종 이화학적 분석, 기기분석(IR, Mass, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, etc) 및 표품과의 비교분석을 통하여 compound 1은 3,4-dihydroxybenzoic acid

( $C_7H_6O_4$ , protocatechuic acid)로, compound 2는 luteolin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside( $C_{22}H_{31}O_8$ )로, compound 3은 luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside ( $C_{15}H_{20}O_6$ )로 확인 동정하였다. 이들 화합물은 *T. hallaisanensis*에서 처음 분리된 것이다.

〈1994년 7월 11일 접수 : 7월 22일 수리〉

## 문헌

1. 林彌榮 : 日本の野草, 山と溪谷社, p. 108 (1992).
2. 陸昌洙 : 韓國藥品植物資源圖鑑, 進明出版社, p. 406 (1981).
3. 金一赫 等 : 藥品資源植物學, 進明出版社, p. 339 (1974).
4. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文社, pp. 783~784 (1989).
5. 金文洪 : 濟洲植物圖鑑, 濟洲道, p. 484 (1992).
6. 文教部 : 韓國植物圖鑑, pp. 1264~1265 (1965).
7. 許峻 : 國譯增補 東醫寶鑑, 南山堂, p. 1211 (1986).
8. 黃度淵 : 代譯證脈 方藥合編, 南山堂, p. 187 (1982).
9. Power, F.B. and Browning, H.: *J. Chem. Soc.* **101**, 2411 (1912).
10. Burrow, S. and Simpson, J.C.E.: *J. Chem. Soc.* 2042 (1938).
11. Booth, V.H.: *Phytochemistry* **3**, 229 (1964).
12. Rutherford, P.P. and Deacon, A.C.: *Biochem. J.* **126**, 569 (1972).
13. Nitsche, H. and Pleugel, C.: *Phytochemistry* **11**, 3383 (1972).
14. Rutherford, P.P. and Deacon, A.C.: *Ann. Bot.* **38**, 251 (1974).
15. Cadosch, H. and Vogeli, U.: *Helv. Chim. Acta* **61**, 783 (1978).
16. Markham, K.R.: *Techniques of flavonoid identification*, Academic Press, p. 36 (1982).
17. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: *The systematic identification of flavonoids*, Springer-Verlag, p. 35 (1970).
18. Mabry, T.J., Kagan, J. and Rosler, H.: *Phytochemistry* **4**, 487 (1965).
19. Markham, K.R.: *Techniques of flavonoid identification*, Academic press, p. 89 (1982).
20. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.: *The Flavonoids Advances in Research*, Chapman and Hall, p. 3 (1982).
21. Agrawal, P.K.: *Carbon-13 NMR of Flavonoids* Elsevier, p. 292 (1989).