

마주송이풀의 성분에 관한 연구

임동술 · 유승조* · 이숙연
삼육대학교 약학과 · *성균관대학교 약학대학

Constituents of *Pedicularis resupinata* var. *oppositifolia*

Dong-sool Yim, Seung-jo Yoo* and Sook-youn Lee

Department of Pharmacy, Korean Sahn Yook University, Seoul 130-742, Korea

*College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract—The plant of *Pedicularis resupinata* L.var. *oppositifolia* (Scrophulariaceae) appeared to be used for the treatment of rheumatoid arthritis, malignant abscess (tumor), urolith, and diuretics in oriental medicinal literatures. Three different compounds were isolated from the aerial part of the plant and characterized by the spectroscopic (UV, IR, NMR, MS) analysis. These compounds were acteoside (compound I), suavissmoside R1 (compound II), and D-mannitol (compound III).

Keywords—*Pedicularis resupinata* var. *oppositifolia* · Scrophulariaceae · acteoside · suavissmoside

마주송이풀(*Pedicularis resupinata* L. var. *oppositifolia* Miq.)은 기존 한의서에서 오래동안 약용으로 기록되어진 송이풀의 변종으로 본초강북, 명의별록과 신농본초경의 중품에^{1,2)} 마선호(馬先蒿), 결석초(練石草) 등으로 기재되어 있고 한방에서는 그 전초를 풍습성 관절염, 약창, 소변불리, 노로결석, 방광염, 백대하 등에^{1,3)} 사용되고 있다.

이 식물의 화학적 성분연구는 아직 보고된바 없으며 *Pedicularis*속에 대한 식물화학적 연구로는 러시아와 북유럽에 자생하는 *P. dolichorrbiza*, *P. ludwigi*, *P. macrochila*, *P. olgae*에서 indicaine, indicanine, plantagonine, pedicularine, pediculine, pediculine, pediculidine, pedicularidine, noractinidine, gentiananine 등의 Alkaloids가 분리되었고^{4,8)} 북유럽에 자생하는 *P. lapponica*, *P. paulstris*, *P. silvatica*, *P. striata*에서는 iridoid glycosides로 aucubin, boschalo-

ganin, gardosidemethylester, musaenoside, plantarenalioside이 분리되었으며^{9,10)} 북유럽의 *P. condensata*에서 6-O-acetylauzubin, aucubin, 8-epiloganin, musaenoside, shanzhisidemethylester의 iridoids와 verbasocside, echinacoside의 phenylpropanoid glycoside가 분리 되었으며¹¹⁾ 인도에서 자라는 *P. pectinata*의 뿌리에서 β -amyrin, fiedelin, taraxerol, taraxerolacetate 등의 triterpenoides가 분리 되었으며¹²⁾ 북유럽의 *P. bracteosa*, *P. groenlandica*에서는 pyrrolizidine alkaloid계인 senecionine이 분리 보고되었고¹³⁾ 일본 등 지역에서 자생하는 *P. chamissonis*에서는 mannitol이 분리 되었으며¹⁴⁾ *P. resupinata*에서는 목초로서의 무기염의 농도와 anthocyanin^{15,16)}에 관한 연구와 BuOH 가용부의 소염활성 작용과 suavissmoside R1 등의 분리 보고가 있었다.¹⁷⁾

마주송이풀은 우리나라의 심산지대에 자생하고 있으며 양적으로 비교적 풍부할 뿐만 아니라 송

이풀의 대용식물로도 가치가 충분하리라 사료되고 그 성분 및 생리활성의 보고가 없으므로 국산 생약자원개발에 기여할 목적으로 본 식물의 화학적 성분검색의 필요성을 인식하여 본 실험을 행하였다.

저자는 본 연구에서 마주송이풀의 MeOH추출물중 BuOH가용부의 생리활성을 검색하고 유의성 있는 결과를 얻은 BuOH가용부의 성분을 단리하였기에 보고하고자 한다.

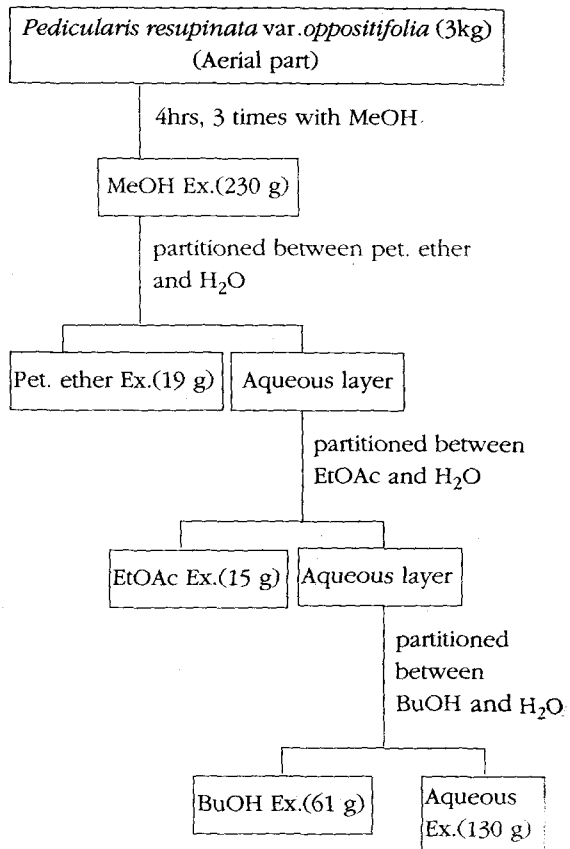
실험재료 및 방법

재 료 - 마주송이풀은 1991년 8월과 9월에 걸쳐 강원도 평창군 일대에 자생하는 것을 채집하고 식물학적으로 감정한 후 음건, 세절 하여 사용하였다.

시약 및 기기 - 추출, 분획 및 column용 용매는 1급 시약(E.P)을 사용하였으며 재결정 및 확인시험용으로는 특급시약을 사용하였다. Sodium carboxymethyl cellulose (CMC)는 (Juncei Chemical Co.Japan)을 사용하였고 TLC plate는 Precoated Silica gel 60 F₂₅₄(E.Merck)를 column chromatography용 silica gel은 Silica gel 60(70-230 mesh, ASTM, Art. 7734, Merck)을 사용하였고, Sephadex LH-20은 (Pharmacia LKB.)를 사용하였다. Polarimeter는 JASCO DIP-360을, MP는 Gallen Kamp melting point apparatus를, UV는 Shimadzu UV-2100을, IR은 Shimadzu IR-435(KBr법)를, ¹H-NMR은 Bruker AM-300(300MHz)을, ¹³C-NMR은 Bruker AM-300(75.469MHz)과 Bruker FT-80A(50MHz)를, Plethysmometer는 Comerio-Varese Type 7150를, HPLC는 Waters 510을 사용하였다.

추출 및 분획

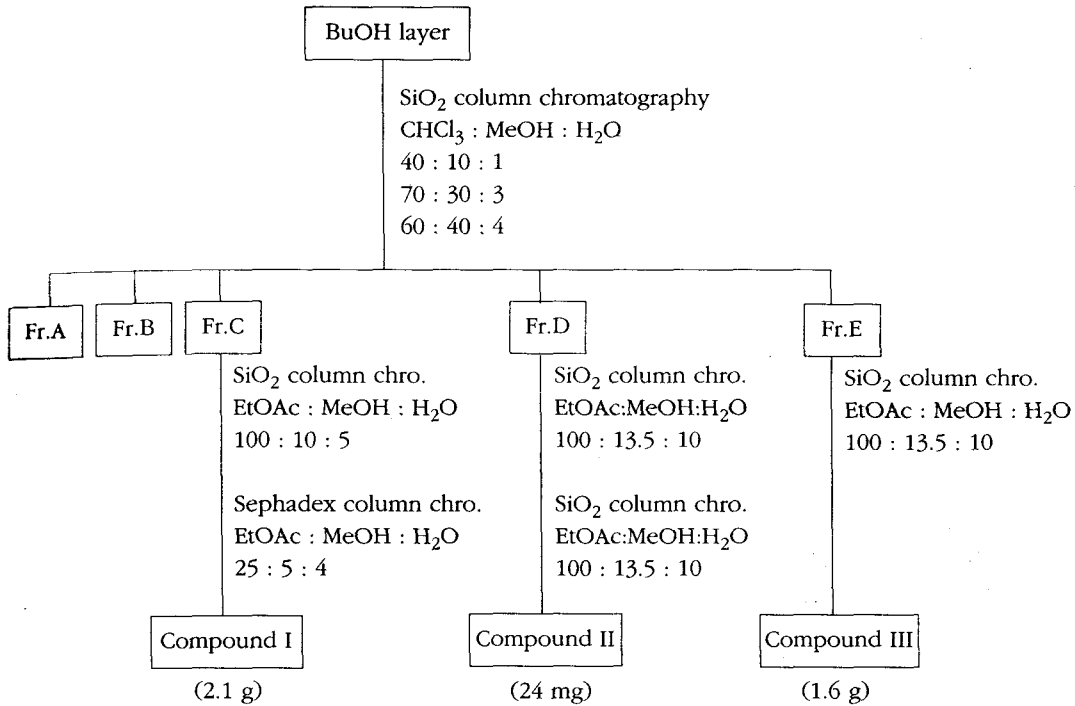
마주송이풀 전초 3 Kg을 세절한 후 환류냉각장치를 부착한 추출용기를 이용하여 MeOH 로 수욕상에서 4시간씩 3회 추출한 뒤 여과하여 여액을 감압농축하여 MeOH추출물 230 g을 얻었다. 이 MeOH추출물을 증류수에 현탁 시키고 Pet. ether, EtOAc, BuOH을 사용하여 연속으로



Scheme I. Extraction and fractionation of compounds

분획하여 감압농축시켰다(Scheme I). BuOH가용부를 61 g을 얻어 CHCl₃ : MeOH : H₂O gradient silicagel column chromatography를 행하고 다시 EtOAc : MeOH : H₂O gradient 분획하여 fraction C를 6 g을 얻어 이를 Sephadex-LH 20으로 column chromatography를 실시하여 compound I을 얻고 fraction D와 fraction E를 EtOAc : MeOH : H₂O silicagel column chromatography를 행하여 각각 compound II와 compound III를 얻었다(Scheme II).

Compound I의 분리 - BuOH가용부 61 g을 CHCl₃ : MeOH : H₂O gradient silicagel column chromatography를 행하여 fraction C (6 g)을 얻었다. 이를 EtOAc : MeOH : H₂O gradient Sephadex LH-20 chromatography를 행하고 다시 동일한 용매로 silicagel column chroma-



Scheme II. Systemetic separation of BuOH fraction.

phy를 행하여 미황색 무정형 물질 2.1 g을 얻었다. 이 compound는 TLC상에서 UV 254 nm 조사에 흡수가 있고 10% 황산 발색에 주황색을 띠었다.

$C_{29}H_{36}O_{15}$ (M.W=624); mp: 148-152°C (uncorrected); UV (λ_{max}^{MeOH} nm) 220, 290, 330; IR ν_{max}^{KBr} 3400 (OH), 1700 (C=O), 1640, 1610, 1520 (C=C), 1280, 1040 (C-O) cm^{-1} ; $[\alpha]_D^{20} = -73.0$ (MeOH); 1H -NMR (300MHz, DMSO) δ : 7.47 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=C), 6.51-7.03 (total 6H, aromatic H), 6.20 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-C=CH), 5.03 (1H, d, H-1 of rhamnose), 4.36 (1H, d, $J=8$ Hz, H-1 of glucose), 2.78 (2H, t, $J=7$ Hz, Ar-CH₂), 1.05 (3H, d, $J=7$ Hz, CH₃ of rhamose); ^{13}C -NMR (50MHz, CD₃OD) δ : 131.4, 121.2, 146.1, 144.6, 116.3, 121.2, 36.5, 72.0 (aglycone), 127.6, 115.2, 146.8, 149.8, 116.5, 121.3, 114.6, 148.0, 168.2 (caffeic acid), 104.2, 76.0, 81.6, 70.4, 76.2, 62.3 (glucose), 103.0, 72.0, 72.2, 73.8, 70.5, 18.4 (rhamnose); MS (EI, 70eV, m/z relative intensi-

ty): 316 [M+] (2.77), 257 (1.84), 207 (11.40), 154 (64.24), 137 (33.77), 136 (31.46), 123 (100), 110 (13.08), 91 (11.42), 85 (15.40), 73 (19.54), 60(24.5)

1) Compound I의 acetylation

Compound I 20 mg을 상법에 따라 무수 pyridine 0.6 ml에 녹이고 acetic acid anhydride 0.3 ml를 가하여 실온에서 하룻밤 반응시킨 후 반응액에 빙수를 가하고 분액여두를 사용하여 동량의 ether로 3회 추출하여 얻은 ether층을 묽은 염산으로 세척한 후 계속해서 증류수로 세척하여 용매를 제거하고 CHCl₃:MeOH=20:1에서 silicagel column chromatography를 실시하여 무정형 분말 15 mg을 얻었다.

$C_{47}H_{54}O_{24}$ (M.W=1002); IR ν_{max}^{KBr} 2940, 1750, 1640, 1510, 1430, 1390, 1220, 104 cm^{-1} ; $[\alpha]_D^{20} = -26.5^\circ$ (C=0.20, CHCl₃); 1H -NMR (300MHz, CDCl₃) δ : 7.59 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=C), 6.97-7.31 (total, 6H, aromatic H), 6.28 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-C=CH), 2.78 (2H, t, $J=6$ Hz, Ar-CH₂).

2.21 (total, 12H, s, COCH₃×4), 2.10 (total, 6H, s, COCH₃×2), 2.02, 1.95 and 1.87 (3H each, s, COCH₃), 0.97 (3H, d, *J*=6Hz, CH₃ of rhamnose); ¹³C-NMR (50MHz, CDCl₃) δ: 167.9~170.7 (COCH₃×9), 164.9, 144.4, 143.8, 142.5, 141.8, 140.5, 137.5, 132.8, 127.3, 126.5, 124.1, 123.8, 123.2, 122.8, 118.1, 100.7, 99.1, 80.5, 72.1, 72.0, 70.6, 70.0, 69.8, 69.7, 68.6, 67.3, 62.3, 35.4, 20.6~20.9 (COCH₃×9), 17.4

Compound II의 분리 - Fraction D를 EtOAc:MeOH:H₂O gradient 방식으로 silicagel column chromatography를 행하여 백색 무정형 물질 24 mg을 얻었다.

C₃₆H₅₆O₁₂ (M.W=680); mp: 252-255°C; Libermann-Burchard reaction: positive (pink); Molish test: positive (violet); IR ν_{max}^{KBr} 3400(OH), 1720(ester), 1070(glycosidic C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 1.05 (3H, d, *J*=6.5Hz, CH₃), 1.14 (3H, s, CH₃) 1.20 (3H, s, CH₃), 1.35 (3H, s, CH₃) 1.60 (3H, s, CH₃), 1.73 (3H, s, CH₃) 2.90 (1H, s, H-18), 3.05 (1H, td, *J*=12.9, 3.7 Hz, H-16), 4.62 (1H, d, H-3, *J*=9.4Hz), 5.53 (1H, br. s, H-12), 6.28 (1H, d, *J*=8.0 Hz, anomeric H); ¹³C-NMR (75.469MHz, pyridine-d₅) δ: 180.1, 176.9, 139.2, 128.1, 95.8, 81.0, 79.2, 78.9, 74.0, 72.6, 71.2, 68.6, 62.3, 54.8, 54.4, 52.3, 48.5, 48.3, 48.1, 42.1, 40.7, 38.5, 37.7, 33.2, 29.1, 26.9, 26.2, 26.0, 24.5, 24.2, 21.5, 17.4, 17.3, 16.7, 13.4

Compound III의 분리 - Fraction E를 EtOAc:MeOH:H₂O gradient silicagel column chromatography를 행하고 MeOH로 재결정하여 무색침상결정을 얻었다. 이 물질은 감미가 있으며 표준품 D-mannitol과 TLC에서 Rf치가 일치하였으며 혼용시험에서도 응점강하가 없었다.

C₆H₁₄O₆ (M.W=182); mp: 170-172°C; [α]_D²⁰: +23 (12.8% Borax soln.)

실험결과 및 고찰

Compound I의 구조 - Compound I (m.p 148~152°C)의 UV spectrum으로부터 220, 290, 330 nm에서 특이적인 phenylpropanoid glyco-

side의 흡수 band를 확인하였으며, IR spectrum에서 3400 cm⁻¹의 OH 1700 cm⁻¹의 C=O, 1640, 1610, 1520cm⁻¹의 aromatic double bond 및 1100-1000cm⁻¹에서 CO기를 확인하였다.

¹H-NMR spectrum으로부터 δ 1.05 (3H, d, *J*=6Hz)에서 rhamnose의 methyl protons, δ 2.78 (2H, t, *J*=7Hz)에서 methylene protons, δ 4.36 (1H, d, *J*=8Hz)에서 glucose의 anomeric proton, 5.03 (1H, s)에서 rhamnose의 anomeric proton, δ 6.20 및 7.47에서 aromatic ring에 연결된 AB type의 trans olefinic protons (each 1H, d, *J*=16Hz) 및 δ 6.51-7.03에서 aromatic protons (6H, m)의 peak를 확인할 수 있었다¹⁸⁻²³.

또한 glucose의 anomeric peak가 *J*=8Hz의 doublet으로부터 β-결합을 하고 있음을 알 수 있으며 rhamnose의 anomeric proton의 peak가 거의 coupling하지 않고 singlet으로 있는 것으로부터 α-결합을 하고 있음을 알 수 있다¹⁹.

Compound I을 acetylation하여 얻은 nonaacetate (C₄₇H₅₄O₂₄)의 ¹H-NMR spectrum로부터 1.87-2.21에서 9개의 특이적인 COCH₃ peak를 확인할 수 있었으며 ¹³C-NMR spectrum으로부터 167.9-170.7 및 20.0-20.9에서 COCH₃에 의한 carbon peak 9개씩을 확인하였다.

그러므로 이 물질은 OH가 9개 존재하는 phenylpropanoid glycoside임을 알 수 있다.

Compound I의 ¹³C-NMR spectrum으로부터 δ 104.2의 glucose 1번 carbon, δ 103의 rhamnose의 1번 carbon을 비롯하여 29개의 carbon peak를 확인하였다. 이상의 ¹³C-NMR data(Table 1)는 문헌치와 잘 일치하였다¹⁸⁻²³.

이상의 결과에서 compound I은 acteoside (β-(3', 4'-dihydroxy-phenyl)-ethyl-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→3)-β-D-(4-O-caffeoyl)-glucopyranoside)임을 확인하였다.

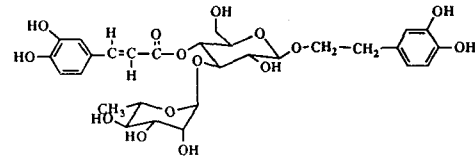
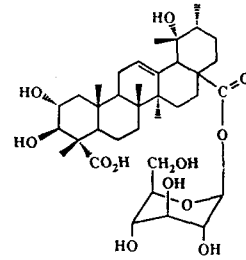
Compound II의 구조 - Compound II (mp 252-255°C)는 Libermann-Burchard test 및 Molish test에 각각 양성을 나타내며 IR spectrum에서 3400 cm⁻¹의 OH, 1720 cm⁻¹의 ester, 1070 cm⁻¹의 glycosidic C-O bond로 추정되는 강한 흡수 peak가 나타나는 것으로 보아 triterpene glycoside임을 추정하였다.

Table 1. ^{13}C -NMR chemical shifts of compound I (in CD_3OD)

	carbon No.	compound I	acteoside (18)
Aglycone moiety	1	131.4	131.4
	2	121.2	117.1
	3	146.1	145.9
	4	144.6	144.4
	5	116.3	116.3
	6	121.2	121.3
	7	36.5	36.4
	8	72.0	72.2
Caffeic acid moiety	1	127.6	127.6
	2	115.2	115.3
	3	146.8	146.6
	4	149.8	149.5
	5	116.5	116.5
	6	121.3	121.2
	7	114.6	114.6
	8	148.0	147.9
	9	168.2	168.2
Glucose moiety	1	104.2	104.0
	2	76.0	75.8
	3	81.6	81.6
	4	70.4	70.3
	5	76.2	76.0
	6	62.3	62.3
Rhamnose moiety	1	103.0	102.
	2	72.0	72.0
	3	72.2	72.0
	4	73.8	73.7
	5	70.5	70.5
	6	18.4	18.4

이 화합물의 ^1H -NMR spectrum에서는 δ 1.05에서 30- CH_3 에 의해 angular methyl signal이 $J=6.5\text{Hz}$ 의 doublet으로 나타나고 δ 1.14, 1.20, 1.35, 1.60, 1.73에서 5개의 angular methyl signal 즉, 23- CH_3 , 25- CH_3 , 26- CH_3 , 27- CH_3 및 29- CH_3 가 나타나며 δ 6.28에서 $J=8.0\text{Hz}$ 의 anomeric proton signal이 1개 나타나는 것으로 보아 1개의 당이 triterpene에 결합된 것임을 알 수 있었다.

또한 anomeric proton signal이 δ 6.28으로 저자장으로 shift되어 나타나므로 당은 ester 결합을 하고 있음을 알 수 있었다. δ 2.90에서 singlet

**Compound I.** Acteoside**Compound II.** Suavissimoside R1

으로 18-H, 3.05에서 d ($J=12.9, 3.7$)으로 16-H, δ 4.05의 multiplet은 2-H이고, δ 4.62의 doublet ($J=9.4\text{Hz}$)은 3-H이며 δ 5.53에서 br. singlet으로 C=C의 H-12가 나타나고 있다.

^{13}C -NMR spectrum에서 1개의 C=C, COOH, ester의 존재를 알 수 있으며 또한 당에 의한 6개의 signal이 도입된 것을 볼 수 있었다(Table 2).

이상의 결과로부터 compound II은 2,3,19-trihydroxyurs-12-ene-23,28-dioic acid, 28-glycosyl ester화합물임을 추정할 수 있었다.

^{13}C -NMR spectrum 상의 sugar signal과 Compound II을 가수분해하여 얻은 당액의 비교 TLC결과 당은 D-glucose로 확인할 수 있었으며 또한 δ 6.23의 anomeric proton이 $J=8.0\text{Hz}$ 임으로 Glucose는 β -결합을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 compound II은 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-ene-23,28-dioic acid, 28-O- β -D-glucopyranosyl ester임을 알 수 있으며 이는 *Rubus suavissimus* S. Lee의 뿌리로 부터 단리한 suavissimoside R1의 data와 문헌상에서 비교한 결과 일치하였다²⁴⁾.

결 론

BuOH 분획으로부터 compound 3종을 단리하

Table 2. ^{13}C -NMR chemical shifts of Compound II (in pyridine- d_5)

Carbon No.	compound II	suavissmoside R1 ²⁴⁾
C-1	48.1	48.1
C-2	68.6	68.6
C-3	81.0	80.9
C-4	54.8a	54.6
C-5	52.3	52.0
C-6	21.5	21.3
C-7	33.2	33.1
C-8	40.7	40.6
C-9	48.5 ^b	48.4
C-10	38.5	38.4
C-11	24.5	24.5
C-12	128.1	128.0
C-13	139.2	139.2
C-14	42.1	42.0
C-15	29.1	28.9
C-16	26.0 ^c	25.8 ^d
C-17	48.3 ^b	48.4
C-18	54.4a	54.6
C-19	72.6	72.6
C-20	42.1	42.0
C-21	26.6 ^c	26.3 ^d
C-22	37.7	37.6
C-23	180.1	180.0
C-24	13.4	13.3
C-25	17.3	17.3 ^e
C-26	17.4	17.3 ^e
C-27	24.2	24.5
C-28	176.9	176.8
C-29	26.9 ^c	26.9
C-30	16.7	16.6 ^e
	sugar	glucose
C-1	95.8	95.6
C-2	74.0	73.9
C-3	79.2	78.9
C-4	71.2	71.2
C-5	78.9	78.9
C-6	62.3	62.3

*Assignments of ^{a,b,c,d} and ^e may be reversed

였고 그 중 phenylpropanoid glycoside인 Acteoside는 β -(3',4'-dihydroxyphenyl)-ethyl-O- β -l-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 3)- β -D-(4-O-caffeoyl)-glucopyranoside (Compound I)로, triterpenoid

glycoside인 Suavissmoside R1은 2 α ,3 β ,19 α -tri-hydroxyurs-12-ene-23,28-dioic acid, 28-O- β -D-glucopyranosyl ester (Compound II)로, 당류인 D-Mannitol (Compound III)로 각각 동정하였다.

(1995년 3월 29일 접수)

참고문헌

1. 江蘇新醫院: 中藥大事典, 小學館, 第4卷 p. 2130 (1985).
2. 大韓藥師會: 韓藥學 p. 13 (1987).
3. 赤松金芳: 新訂 和漢藥, 南山堂, p. 88 (1970).
4. Ubaev, K.h., Yuldashev, P. Kh, Yunusov, S. Yu.: *Uzbeksk. Khim. Zh.*, 7, 33 (1963).
5. Lutfullin, K.L., Abdusamatov, A., Yunusov, S. Yu.: *Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR.*, 23, 36 (1966)
6. Abdusamatov, A., Ubaev, K.h., Yunusov, S. Yu.: *Khim. Prir. soedin.*, 4, 136 (1968).
7. Abdusamatov, A., Ubaev, K.h., Yunusov, S. Yu.: *Khim. Prir. soedin.*, 4, 195 (1968).
8. Torssell, K.: *Acta Chem. Scand.*, 22, 2715 (1968).
9. Damtoft, S., Jensen, S.R. and Juhl, N.B.: *Phytochemistry*, 20, 2717 (1981).
10. Berg, T., Damtoft, S., Jensen, S.R., Juhl, N.B. and Rickelt, L.F.: *Phytochemistry*, 24, 491 (1985).
11. Akdemir, Z., Calis, I. and Junior, P.: *Phytochemistry*, 30, 2401 (1991)
12. Khetwal, K.S. and Pathak, R.P.: *Fitoterapia*, 58, 287 (1987).
13. Schneider, M.J. and Stermitz, F.R.: *Phytochemistry*, 29, 1811 (1990).
14. Haruya, S.: *Yakugaku Zasshi*, 91, 137 (1971).
15. Yoshitama, K.U, Kozeum I. and Hitoshi, Y.: *J. Fac. Sci. Shinsbu. Univ.*, 15, 19 (1980).
16. Mino, Y., Yoshioka, S. Murai, N.: *Obihiro chikusan Daigaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku Dai-1-Bu* 12, 139 (1981).
17. 민용득, 유승조: 성균관대학교 석사학위논문 (1992).
18. Hiroshi, S., Nishimura, H., Chin, M. and Mitsuhashi, H.: *Phytochemistry*, 28, 875(1989).
19. Andary, C., Wylde, R., Laffite, C., Privat G. and Winternitz, F.: *Phytochemistry*, 21, 1123 (1982).

20. Toshio, M., Koizumi, A., Ueno, A., Noro, T., Kuroyangi, M., Fukushima, S., Akiyama, Y. and Takemoto, T.: *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 2732 (1982).
21. Gering, B., Wichtl, M.: *J. Nat. Prod.*, **50**, 1048 (1987).
22. Hiromi, K., Oguchi, H., Takizawa, N., Miyase, T., Ueno, A., Uamanghani, K. and Ahmad, M.: *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 3309 (1987).
23. Shizuka, K., Tsukamoto, H., Hisada, S. and Nishibe, S.: *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1209 (1984).
24. Gao, F.: *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 37 (1985).