

산씀바귀의 Triterpenoid 성분조성

박희준*, 윤세영*, 곽태순*, 최재수**, 박종희***

Triterpenoid constituents of the Herbs of *Lactuca raddeana*

Hee Juhn Park, Sei Young Yun, Tae Soon Kwak, Jae Sue Choi*, Jong Hee Park**

ABSTRACT : Chromatographic separation of *Lactuca raddeana* extract afforded a mixture of fatty acyl triterpene, triterpene acetates and primary long chain alcohol. The kind of triterpene moieties in these two triterpenoids was six, i.e., β -amyrin, α -amyrin, lupeol, pseudotaraxasterol, taraxasterol and germanicol on the basis of chemical and spectroscopic methods. The acyl moieties in the corresponding acyl mixture were characterized as acetates, myristate, palmitate, stearate and arachidate. And a mixture of primary long chain alcohol were composed of teracosanol and hexacosanol

Key words : *Lactuca raddeana*, Compositae, Triterpenoid, Fatty acyl triterpene, Triterpene acetate.

산씀바귀(*Lactuca raddeana*)는 국화과에 속하는 2년생 초본으로서 산골짜기, 나무그늘 밑 등에 야생하는 식물이다. 줄기는 곧추서며 높이는 1-1.5 m 정도로서 잎은 타원형이나 삼각형인 것이 특징적이며 변두리에 톱니가 있다.¹⁾

산씀바귀의 근연식물에는 두메고들빼기(*L. triangularata*) 및 왕고들빼기(*L. indica*) 등이 있다.²⁾

왕고들빼기는 식욕부진, 복통 및 설사 등의 치료에 효과가 있어 약용으로 사용하거나 식용으로 사용하기도 한다. 저자 등은 왕고들빼기의 혈청 콜레스테롤 강하효과와 트리테르페노이드 성분에 대하여 보고한 바 있다.³⁾ 왕고들빼기의 주성분인 트리테르페노이드 β -amyrin, α -amyrin, lupeol, pseudotaraxasterol, taraxasterol 및 germanicol과 이들의 acetate체 및 palmitate체로 존재함을 밝혔다.

한편, 산씀바귀의 동속식물인 *L. saligna*⁴⁾와 *L.*

*virosa*⁵⁾에서 다수의 guaiane계의 sesquiterpene lactone이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Chung 등⁶⁾은 *Lactuca* 속의 근연종인 썸바귀(*Lxeris dentata*)에서 역시 guaiane계의 sesquiterpene lactone 배당체 성분을 확인한 바 있다.

저자들은 계속적인 연구에서 왕고들빼기의 근연 식물인 산씀바귀가 국내에 많이 자생함을 알고 이를 자원화하기 위한 목적의 일환으로 본 연구에서는 식물화학적 연구를 수행하여 이 식물이 함유한 트리테르페노이드의 조성을 밝힐 수 있었다.

본 연구중 NMR기기 측정을 하여 주신 일양약품 중앙연구소의 신재영선생님께 감사드립니다.

재료 및 방법

식물재료 : 강원도 평창군 일대에서 8월 중 산

* 상지대학교 자원식물학과(College of Natural Resources & Life Science, Sanngji University Wonju, 220-702)

** 부산수산대학교 식품영양학과(Department of Food & Nutrition, Pusan National University, Pusan, 608-737)

*** 부산대학교 식품영양학과(Department of Pharmacy, Pusan National University, Pusan, 609-735)

섬바귀의 건초를 채취하였고 채취한 즉시 세척하고 그늘에서 말린 뒤 식물재료의 건조중량 약 300g을 얻었다.

기질 : IR spectrum은 MB-100 FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr disk 법으로 측정하였다. NMR 스펙트럼은 TMS를 내부표준물질로 하여 Bruker AM-200에서 측정하였다. 질량스펙트럼은 Finnigan Mat TSQ-700을 사용하였고 측정시 ion electron volt는 70eV이었다.

추출 및 분획 : 재료 300g을 메타놀로 환류하여 5시간씩 3회 추출하였다. 이를 감압농축하여 MeOH ext. 95g을 얻었다.

Fatty acyl triterpene, triterpene acetate 및 primary long chain alcohol 성분의 분리 : CHCl_3 분획의 10g을 내경 5cm의 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에서 n-hexane-EtOAc(10:1) 혼합용매로 전개하여 얻은 subfraction 1-3을 각각 따로 n-hexane 용매에서 재결정시키고 이들을 각각 FT, TA 및 LA라고 하였다.

[FT] : Colorless needles from n-hexane, Liebermann-Burchard test : positive, IR, ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : no OH, 1735(carbonyl) ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ : 0.73-1.15(CH_3), 4.5-5.5(vinyl proton) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ : 121.7, 145.0(C-12 & C-13 of FT-1), 124.3, 139.3(C-12 & C-13 of FT-2), 150.6, 109.4(C-20 & C-29 of FT-3), 139.8 & 118.8(C-20 & C-21. of FT-4), 154.6 & 107.1(C-20 & C-21 of FT-5), 142.8, 129.8(C-18 & C-19 of FT-6) ; MS m/z (rel. int.) : no M^+ , 409.4[M-fatty acid] $^+$ (13.6), 218(100), 189(16.9)

[TA] : Colorless needles from n-hexane ; Liebermann-Burchard test : positive ; IR, δ_{\max} (KBr) cm^{-1} : no OH, 1734, 1223(C-O) ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ : 0.73-1.06(CH_3), 4.5-5.5(vinyl protons) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ : 121.6, 145.1(C-12 & C-13 of TA-1), 124.3, 139.6(C-12 & C-13 of TA-2), 150.8, 109.3(C-20 & C-29 of TA-3), 139.6, 117.5(C-20 & C-21 of TA-4), 154.7, 107.1(C-20 & C-30 of TA-5), 142.

9, 129.7(C-18 & C-19 of TA-6) ; MS m/z (rel. int.) : 468.3[M $^+$](59.8), 453.3[M- CH_3] $^+$ (18.9), 409.3[M- CH_3COO] $^+$ (38.8), 218.2(100), 189.1(45.0)

FT의 알칼리 가수분해 : FT 100mg을 1M-KOH 메타놀성 수용액으로 2시간 환류하고 HCl로 중화한 후 증류수와 CHCl_3 을 가하였다. CHCl_3 층을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에서 benzene-EtOAc(20:1)로 정제하여 지방산 분획(FT-a, 26mg)을 얻었다.

TA의 탈아세틸화 : TA 약 60mg을 5%-NaOH 용액(MeOH : H_2O =8:2)으로 약 8시간 환류하였다. 식힌 반응액에 200ml의 증류수를 가하고 이로부터 에테르로 탈아세틸 화합물을 추출하였다. 추출액을 5%-NaOH 수용액 및 증류수 순으로 세척한 뒤 무수망초로 탈수하고 이의 건조물인 TA-a 약 42mg을 얻었다.

[TA-a] : Colorless needles from n-hexane-EtOAc ; Liebermann-Burchard test : positive, IR, : 3350(broad, OH), no carbonyl ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : 0.74-1.14(CH_3 H), 4.5-5.5(vinyl proton) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 H) : see Table I ; MS m/z (rel. int.) : 426.3[M](66.2)

FT-a의 메틸화 : FT a 26mg을 MeOH 10ml에 녹이고 황산 1.5ml를 가하였다. 이 반응액을 약 6시간 환류시키고 냉각한 후 CHCl_3 에 녹였으며 이를 순차적으로 1M-KOH와 증류수로 세척하였다. 유기층을 무수망초로 탈수시킨 다음 농축하여 GC-MS를 측정하였다. 그 결과 Rt. 12 : 51(m/z 242[M $^+$], m/z 74.4(base)), Rt. 14 : 49(m/z 270[M $^+$], m/z 74.4(base)), Rt. 16 : 48(m/z 298[M $^+$], m/z (74.4)), Rt. 18.36(m/z 326[M $^+$], m/z 74.4(base)) 등의 피크를 나타내었다.

[LA] : Amorphous powder from n-hexane, Liebermann-Burchard test : negative, IR, ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3400(broad, OH), 2843(C-H), 1475, 1465 ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ : 0.88(3H, t, J=6.6Hz), 1.26{(CH_2) $_n$ }, 1.57($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64(2H, t, J=6.6Hz, CH_2OH) ; MS m/z (70eV) : 364.4[M- H_2O] $^+$, 336.5[M- H_2O] $^+$, 111.1(58.0), 97.1

(100)

LA의 아세틸화: LA 50mg을 피리딘 2ml에 녹이고 무수추산 2ml를 가하여 24시간 방치하였다. 반응액에 빙수를 가하였을 때 석출물을 여별하고 증류수로 수회 서척하여 LA-a 55mg을 얻었다.

[LA-a]: IR, ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : no OH, 1735(carbonyl), 1226(C-O); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ : 0.88(t-like), 1.26[(CH_2) $_n$], 1.61($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.05(acetyl), 4.05(2H, t, J=6.7Hz)

결과 및 고찰

FT는 Liebermann-Burchard 반응에 양성이었으므로 트리테르펜계 화합물로 추측되었다. 이 화합물은 IR 스펙트럼에서 수산기가 관측되지 않고 1735cm^{-1} 에서 에스테르 확인할 수 있었으므로 fatty acyl triterpene으로 추측되었다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 δ 0.73-1.15에 걸쳐 메틸 피크들이 복잡하게 나타났으며 δ 4.5-5.5에 걸쳐 vinyl proton들이 복잡하게 나타났다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 이들 fatty acyl triterpene의 모핵이 전보³⁾에서와 같이 β -amyrin, α -amyrin, lupeol, pseudotaraxasterol, taraxasterol 및 germanicol임을 알 수 있었다. 즉, Fig. 1에 나타난 것처럼 pentacyclic triterpened의 이중결합을 이용하여 동정할 수 있었다. 이들 트리테르펜들은 고들빼기 유사식물에서 혼합물로서 종종 얻어지므로 이들의 분리동정에 활용될 수 있는 자료라 하겠다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 이용하면 구성 트리테르펜의 C-3의 화학적 이동치로부터 이들 화합물일 아세틸화 되었는지 또는 fatty acyl화 되었는지를 알 수 있다.(Fig. 2)

FT에서 가수분해된 지방산 부분인 FT-a에서 얻어진 methylester체(FT-b)의 GC-MS 측정의 의하여 구성지방산은 myristic acid, palmitic acid, stearic acid 및 arachidic acid 임을 알 수 있었다.

TA도 Liebermann-Burchard 반응에 양성이었으므로 트리테르펜노이드임을 알 수 있었고, IR 스펙트럼에서는 수산기가 나타나지 않고 에스테르에 의한 피크들이 나타났다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 복잡하게 나타나는 메틸 피크(δ 0.73-1.06)와 이중결합의 수소 피크(δ 4.5-5.5)들을 관측할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 전보

³⁾에서와 같이 TA-1이 β -amyrin acetate임을, TA-2가 α -amyrin acetate임을, TA-3가 lupeol acetate임을, TA-4가 pseudotaraxasterol임을, 그리고 마지막으로 TA-6가 germanicol acetate임을 밝힐 수 있었다. 질량 스펙트럼에서는 분자이온 m/z 468.3으로부터 분자식 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 의 아세테이트임

Table 1. $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, CDCl_3) data of triterpene alcohols isolated from *L. indica*

Carbon No.	β -amyrin	α -amyrin	lupeol	pseudotaraxasterol	taraxasterol	germanicol
1	38.5	38.7	38.7	38.8	38.8	38.5
2	27.0	27.2	27.4	27.1	27.4	27.4
3	78.9	78.8	78.8	79.0	79.0	79.0
4	38.7	38.7	38.8	38.9	38.8	39.0
5	55.1	55.2	55.2	55.4	55.4	55.7
6	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
7	32.6	32.9	34.2	34.3	34.1	34.7
8	39.7	40.0	40.8	41.1	40.9	40.8
9	47.9	47.7	50.4	48.8	50.5	51.3
10	37.0	36.9	37.1	37.2	37.1	37.3
11	23.4	23.3	20.9	21.7	21.4	21.2
12	121.7	124.3	25.1	36.8	26.2	26.2
13	145.0	139.3	38.0	36.4	39.2	39.0
14	41.7	42.0	42.8	42.4	42.0	43.4
15	26.2 ^a	28.7	27.4	27.4	26.6	27.6
16	27.3 ^a	26.6	35.5	29.7	38.3	37.7
17	32.5	33.7	42.9	34.4	34.5	34.4
18	47.2	58.9	48.2	50.5	48.7	142.8
19	46.8	39.6	47.9	39.3	39.4	129.8
20	31.1	39.6	150.6	139.8	154.6	32.3
21	34.8	31.2	29.8	118.9	25.6	33.4
22	37.2	41.5	39.8	42.2	38.9	37.4
23	28.1	28.1	28.0	28.0	28.0	28.0
24	15.5	15.6	15.4	15.4	15.4	15.4
25	15.5	15.6	16.1	16.1	16.8	16.1
26	16.8	16.8	15.9	16.3	15.9	16.7
27	26.0	23.3	14.5	21.6	14.8	14.6
28	28.3 ^a	28.1	18.0	14.8	19.5	25.3
29	33.2	17.4	109.2	25.5	25.5	31.3
30	23.6	21.3	19.3	22.1	107.1	29.2

^aEach values may be interconvertible in the vertical column

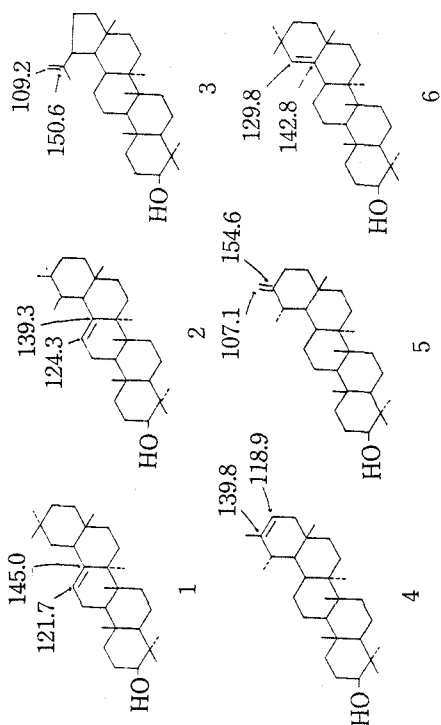


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectral data of olefins of triterpene alcohols obtained from *Lactuca raddeana*

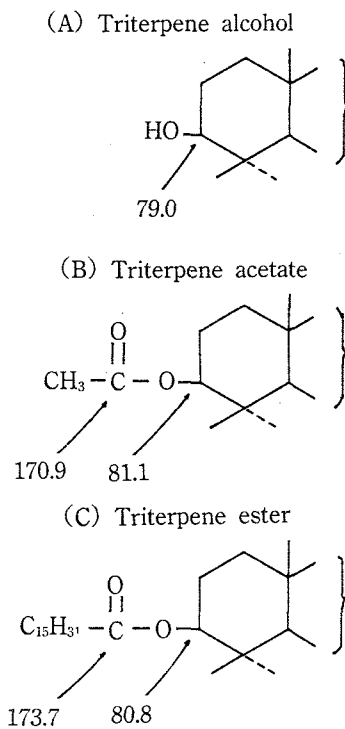


Fig. 2 C-3 assignment of ^{13}C -NMR spectroscopy of triterpene derivatives showed in *Lactuca* species

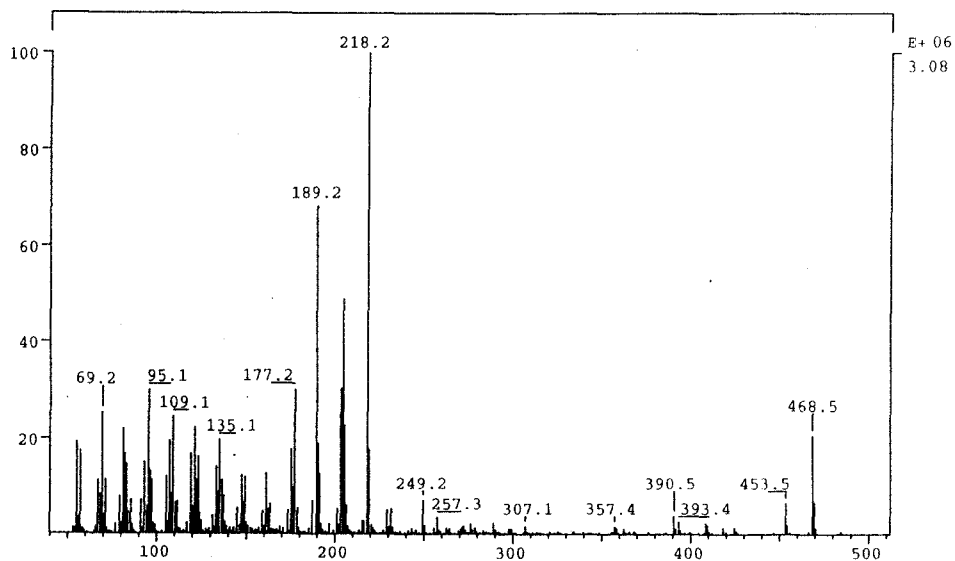


Fig. 3 Mass spectrum of triterpene acetate mixture (TA) obtained from *Lactuca raddeana*

을 알 수 있으며, 탈아세틸화된 피크가 m/z 409.3에서 나타났다.(Fig. 3). TA를 탈아세틸화 하였을 때 TA-a가 얻어졌는데 이는 IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data로 부터 트리테르펜 알코올이 명백하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 문헌치⁷⁻¹¹⁾로 부터 Table 1과 같이 assignment할 수 있었으므로 TA의 모핵은 각각 α -amyrin, β -amyrin, lupeol, pseudotaraxasterol, taraxasterol 및 germanicol임을 알 수 있었다.

LA는 Liebermann-Burchard 반응에 음성이므로 트리테르펜 이외의 화합물로 생각되었고 IR 스펙트럼에서 수산기(3400cm^{-1})와 C-H의 진동에 의한 피크들만 나타났다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 간략히 나타나는 피크들은 고급 알코올 화합물임을 추측하게 한다. LA-a는 LA의 아세테이트체로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 2.05에 하나의 아세틸기가 나타났다. LA의 질량 스펙트럼에서 분자이온은 분자이온은 관측되지 않는 반면 각각 알코올의 탈수이온인 m/z 364.4 및 m/z 336.5 등이 관측되므로 LA는 1-hexacosanol 및 1-tetracosanol 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

이상에서 고찰한 바 왕고들빼기의 경우와 유사한 트리테르페노이드들이 얻어졌으나 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 의 분자식을 가지는 트리테르펜의 이성체들은 얻어지지 않았다. 대신, TLC에서 R_f 치가 이와 유사한 분획에서 primary long chain alcohol이 다량 얻어지는 점이 왕고들빼기의 경우와는 다른 점이라 하겠다.

적 요

국화과 식물인 산씀바귀(*Lactuca raddeana*)를 식물화학적 방법에 의하여 연구한 바 primary long chain alcohol인 1-hexacosanol과 1-tetracosanol을, triterpene acetate로 β -amyrin acetate, α -amyrin acetate, lupeol acetate, pseudotaraxasterol acetate, taraxasterol acetate 및 germanicol acetate 등을, fatty acyl triterpene은 이들의 구성 triter-

pene alcohol이 triterpene acetate의 경우와 같았으며 acyl moiety는 myristate, palmitate, stearate 및 arachidate로 각각 나타났다.

인 용 문 헌

- 1) 이창복. 1988. 대한식물도감. 향문사, 서울, p. 528
- 2) 김현삼 등. 1988. 식물원색도감. 과학백과사전출판사, p.638
- 3) 박희준 등. 1995. 왕고들빼기의 혈청 콜레스테롤 저하효과 및 트리테르페노이드 성분. 생약학회지, 26(1) : 40
- 4) Khalil, A.T., Abd El-Fattah and Mansour, E. S. 1991. Guaianolides from *Lactuca saligna*, *Planta Medica*. 57, 190
- 5) Stojakowska, A., Malarz, J., Kisiel, W. and Kohlrnunzer, S. 1993. Callus and hairy root cultures of *Lactuca virosa*, *Planta Med.* 59, A 658
- 6) H.S. Chung, W.S. Woo and S.J. Lim. 1994. Dentatins : Sesquiterpene glucosides from *Ixeris dentata*, *Arch. Pharm. Res.* 17(5) : 327
- 7) 강삼식 : 1987, Amyrin계 화합물의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy, 생약학회지, 18(3), 151.
- 8) E. Wenkert et. al. 1987. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of natural occurring substances, *Or. Mag. Res.*, 11, 337.
- 9) S. Yahara et. al. 1990. Studies on the constituents of Chrysanthemi Flos, *Shoyakugaku Zasshi*. 44(8), 335
- 10) B.V. Charleswood et. al. 1991. Methods in plant biochemistry, Vol.7. Terpenoids, Academic press, London, p.349.
- 11) A.C. Gonzalez et. al. 1981. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of olean-18-ene derivatives, *Phytochem.* 20, 1919