

## *Umbilicaria vellea* 중 페놀성 화합물의 구조 및 항균활성

閔泰鎭\* · 裴康圭

동국대학교 이과대학 화학과

(1996. 4. 4 접수)

### The Structure of Phenolic Compounds and Their Antibiotic Activities in *Umbilicaria vellea*

Tae-Jin Min\* and Kang-Gyu Bae

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received April 4, 1996)

**요약.** 지의류에 속하는 *Umbilicaria vellea* 중 에탄올 분획의 항균활성 물질을 규명하기 위하여 silica 겔 컬럼 크로마토그래피 및 재결정법으로 화합물 I과 II를 순수히 분리정제하여 그 구조와 항균활성을 측정하였다. 정제된 화합물 I은 *Cryptococcus neoformance* 등의 균에 대한 항진균활성과, *Pseudomonas aeruginosa* 등의 균에 대한 항세균 활성이 있었다. 이 물질의 녹는점은 129~132 °C였고, 217, 265 및 300 nm의 UV 최대흡광을 보였다. 그리고 EI-mass에서 측정된 분자이온은 m/z 196이었고, 원소분석 결과 분자식은 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>였으며 IR 및 NMR 스펙트라로부터 이 물질이 ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate임을 확인하였다. 화합물 II의 녹는점은 58~59 °C였고, 212, 276 및 282 nm의 UV 최대흡광을 보였다. 이 물질의 분자이온은 m/z 124였고, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>의 분자식을 갖는 5-methyl-1,3-benzenediol임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** In order to identify antibiotic substances in the extract of a lichen, *Umbilicaria vellea*, the extract was chromatographed and two compounds were isolated. Compound I which showed antifungal and antibacterial activities, melted around 129~132 °C and showed UV absorption at 217, 265 and 300 nm. It showed a molecular ion at m/z 196. Its molecular formula was confirmed to be C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> from elemental analysis. From its IR and NMR data it was identified to be ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate. Compound II melted around 58~59 °C and showed UV absorption at 212, 276 and 282 nm. It showed a molecular ion at m/z 124 and molecular formula was confirmed to be C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. From the analysis of its IR and NMR spectra it was identified to be 5-methyl-1,3-benzenediol.

### 서론

한국산 버섯은 현재 992종의 버섯이 분류<sup>1</sup>되어 있으며, 그 중 식용 가능한 버섯이 100여종, 독버섯은 50여종이며 특히 맹독성을 가진 버섯이 20여종으로 확인<sup>2,3</sup>되었고, 여러가지 민간약용으로 이용하는<sup>4,5</sup> 버섯은 35과 82속 162종으로 보고<sup>6</sup>되어 있으나, 그 나머지 버섯은 아직 확인된 바가 없다. 이처럼 버섯은 식용 및 약용으로 널리 이용되어 왔으나 항균활성 물질의 체계적인 검색과 그 성분 및 약리작용에 대한 연구는 별로 많지 않다. 특히 지의류는 균류와 조류

의 공생체로서 균류의 종류에 따라 자낭균류, 담자균류 및 불완전균류로 나누어진다. 이들은 세계적으로 20,000여종 이상이 알려져 있으며 예로부터 식용, 약용 및 사료등으로 널리 이용되어 왔다.<sup>7</sup>

버섯 중 항균활성물질에 관한 연구로는 *Marasmius conigenum* 중 Marasmiic acid,<sup>8</sup> *Marasmius scorodonius* 중 Scorodonin,<sup>9</sup> *Coprinus quadrididus* 중 Biformin,<sup>10</sup> *Aleurodiscus roseus* 중의 (+)-Marasin<sup>11</sup> 그리고 *Fomes annosus* 중 Fomannosin<sup>12</sup>은 세균에 대하여 광범위한 항균활성을 가지며, *Cyathus*

*helenae* 중 *Cyathin*,<sup>13</sup> *Cyathus striatus* 중의 *Striatins* A, B 및 C,<sup>14</sup> *Calvatia craniformis* 중의 *Calvatic acid*,<sup>15</sup> *Strobilurus tenacellus* 중 *Strobilurins* A와 B,<sup>16</sup> *Merulius tremellosus* 중의 *Merulidial*,<sup>17</sup> *Oudemansiella mucida* 중의 *Oudemansin*,<sup>18</sup> *Crinipellis stipitaria* 중의 *Crinipellin*<sup>19</sup> 그리고 *Armillaria mellea* 중의 *Melleolide*<sup>20</sup>는 각각 방선균, 세균, 곰팡이 및 효모에 대하여 광범위한 항균활성을 가지는 것으로 보고되어 있다. 그리고 *Leucoagricus naucina* 중 *Basidalin*,<sup>21</sup> *Perenniporia medullaepanis* 중의 *Pereniporins* A와 B,<sup>22</sup> *Pleurotus japonicus* 중 6-Deoxylludin M,<sup>23</sup> *Flagelloscypha pilatii* 중의 *Pilatin*,<sup>24</sup> *Lactarius flavidulus* 중의 *Flavidulol A*<sup>25</sup> 그리고 *Clavicornia pyxidata* 중의 *Clavicornic acid*<sup>26</sup>는 각각 세균, 곰팡이 및 효모에 대하여 항균활성을 가지는 것으로 보고되어 있다.

지의류 중의 성분 에 관한 연구로는 *Umbilicaria esculenta* 중의 polysaccharide와 glucan의 항암효과,<sup>27,28</sup> 그 에탄올 추출물 중의 orsellinic acid, 이것의 이량체, 삼량체인 lecanoric acid 및 gyrophoric acid의 혼합물에 의한 항콜레스테롤 효과<sup>29-32</sup> 등이 보고되어 있으며, 그 외의 성분으로는 atranorin<sup>33</sup> 및 유리아미노산<sup>34</sup> 등이 보고되어 있다. 그리고 *Usenea diffracta* 중의 diffractin acid와 *Cetrelia japonica* 중의 microphillic acid 등의 성분들이 보고<sup>35</sup>되어 있다. 본 연구실에서는 한국산 버섯과 지의류를 합하여 총 144종을 물, 에탄올 및 석유에테르로 각각 추출하여 얻은 시료 432종으로부터 효모, 곰팡이 및 세균에 대한 항균활성을 검색 보고<sup>36-41</sup>한 바 있다.

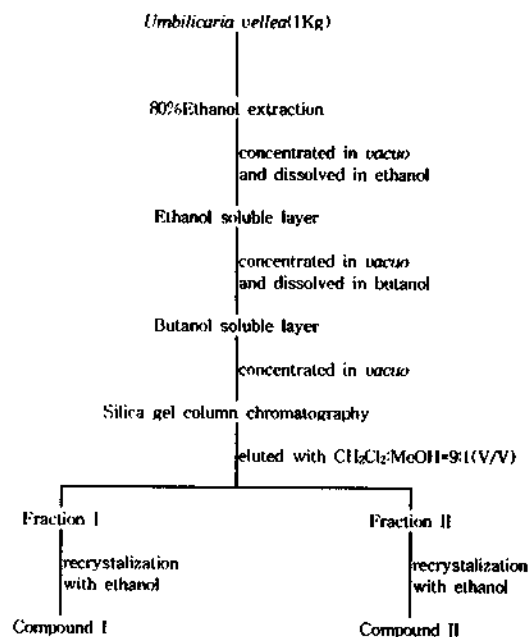
이를 근거로하여 본 연구에서는 지의류에 속하는 *Umbilicaria vellea* 중의 에탄올 분획으로부터 *Cryptococcus neoformance*와 *Cryptococcus albidus* 등의 진균과 *Pseudomonas aeruginosa*와 *Proteus mirabilis* 등의 세균에 대하여 항균활성을 가지는 ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate와 5-methyl-1,3-benzenediol을 분리정제하여 그 구조를 결정하였기에 이에 보고한다.

## 실 험

재 료. *Umbilicaria vellea*는 서울 중부시장에서

진조된 상태로 구입하여 중국과학원 지의류 분류학자 Wei, Jiang-Chun 교수에 의하여 동정된 것을 사용하였으며, silica 겔 60, 디클로로메탄 및 메탄올은 Merk 제품을, Sabouraud 배지 및 Mueller-Hinton배지는 Difco 제품을, 그외의 시약들은 분석용 특급시약을 사용하였다.

에탄올 분획 성분의 분리정제 및 순도확인. *Umbilicaria vellea* 분말 1kg에 에탄올 4 L를 가하고 40 °C에서 12시간 동안 2회 반복 추출하고 진공증발농축하여 얻은 추출물에 에탄올 20 mL를 가하여 불용성 백색침전물을 제거한 후 에탄올분획을 증발 건조하였다. 이것에 25% 메탄올수용액 50 mL를 가하여 녹인 후 헥산 20 mL와 부탄올 50 mL를 순차적으로 가하여 각각 추출하고 각 층을 진공증발 농축하였다. 항균활성이 있는 부탄올농축물을 silica 겔 컬럼(3×60 cm)에 가하고 디클로로메탄-메탄올 혼합용매(9:1, v/v)로 용출시켰다. 각 용출액을 TLC 하여 분획 I과 분획 II로 나누고 농축하여 얻은 각 물질의 소량의 에탄올에 포화시킨 후 -50 °C에서 24시간 동안 재결정하여 정제하였으며 이들을 각각 화합물 I 및 II로 명명하였다(Scheme 1).



Scheme 1. Flow chart for the isolation of compounds I and II from *Umbilicaria vellea*.

화합물 I 및 II의 순도확인을 위한  $R_f$ 치 조사는 silica 겔 TLC상에 각 시료를 점적하고 전개용매 조성을 달리하여 각각 전개하고 메탄올로 희석한 50% 황산을 분무한 후 가열발색하여 각 단일반점의  $R_f$ 치를 측정하였고, HPLC(Waters M244)와 GC(HP-5890)로 재확인하였다. 또한 두 화합물의 물리화학적 특성을 확인하기 위하여 녹는점, 물과 유기용매에 대한 용해성 그리고 TLC상에서 황산, 요오드 증기 및 염화제2철의 발색시약들에 대한 반응성을 실험하였다.

구조분석을 위한 UV-Vis 스펙트라는 HP8452 spectrophotometer를 사용하여 화합물 I은 에탄올에 그리고 화합물 II는 메탄올에 녹여 측정하였고, IR 스펙트라는 Bomem 100 spectrophotometer를 사용하여 KBr법으로 측정하였다. EI-mass는 VG Trio 2000을 사용하였고,  $^1H$  및  $^{13}C$  NMR은 Varian Gemini 200을 사용하여 TMS를 기준물질로 측정하였으며, 원소분석은 EA 1108을 사용하여 C, H, N을 분석하였다.

**항균활성 측정.** 항균활성 검색에서 효모 및 곰팡이배지는 Sabouraud 한천배지(1L당 glucose 40 g, peptone 10 g 및 agar 15 g)를, 세균배지는 Mueller-Hinton 배지(1L당 beef infusion from 300 g, Bacto casamino acid 17.5 g, starch 1.5 g 및 Bacto agar 17 g)를 사용하였고, 최소억제농도(MIC) 측정에는 Sabouraud broth 및 Mueller-Hinton broth를 사용하였다.

항균활성은 항생물질 감수성 시험법<sup>42,43</sup>으로 그리고 최소억제농도(MIC)는 broth 희석법<sup>43,44</sup>으로 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**화합물 I과 II의 정제 및 순도확인.** 에탄올로 추출하여 얻은 조추출물 중의 에탄올 가용성물질을 얻은 다음 부탄올로 추출하고 이를 silica 겔 컬럼 크로마토그래피하여 얻은 분획을 재결정하여 화합물 I과 II를 순수 결정으로 얻었다(Scheme 1). 노르말렉산-디클로로메탄-에탄올(4:4:2, v/v), 노르말렉산-디클로로메탄-에탄올(3:5:2, v/v) 및 디클로로메탄-메탄올(9:1, v/v)의 TLC 전개용매 변화에 따른

화합물 I의 단일반점의  $R_f$ 값은 각각 0.59, 0.80 및 0.51이었고, 화합물 II의  $R_f$ 값은 각각 0.16, 0.60 및 0.37이었으며 HPLC 및 GC로 분석한 결과 이들이 단일 화합물임을 확인할 수 있었다.

**화합물 I의 항균활성 및 MIC.** 각각의 균들에 대하여 정제된 화합물 I을 여지원판( $\phi$  0.8 mm) 1개당 500  $\mu$ g씩 각각 가하여 측정된 항균활성 결과는 Table 1과 같다. 뇌막염을 유발<sup>45</sup>하는 *Cryptococcus neoformance*, 염증을 유발<sup>45</sup>하는 *Cryptococcus albidus*, candidiasis를 유발<sup>45</sup>하는 *Candida albicans* 등의 효모와 백선균을 유발<sup>45</sup>하는 *Microsporium gypseum*, 무좀균을 유발<sup>45</sup>하는 *Trichophyton mentagrophytes*, 버드열병을

Table 1. Antibiotic activities of compound I from *Umbilicaria vellea*

	Microbial strain	Inhibition zone(mm)
Yeasts	<i>Cryptococcus neoformans</i>	13
	<i>Cryptococcus albidus</i>	11
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	-
	<i>Candida albicans</i>	10
	<i>Trichosporon beigeli</i>	-
Fungi	<i>Microsporium gypseum</i>	23
	<i>Microsporium canis</i>	-
	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	16
	<i>Pyricularia oryzae</i>	11
	<i>Aspergillus flavus</i>	11
	<i>Aspergillus niger</i> KCTC 202	9
	<i>Aspergillus niger</i> KCTC 2118	9
	<i>Aspergillus niger</i> KCTC 2119	12
	<i>Aspergillus versicolor</i>	12
Gram negative bacteria	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10
	<i>Serratia marcescens</i>	-
	<i>Proteus mirabilis</i>	11
	<i>Providencia rettigeri</i>	10
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-
Gram positive bacteria	<i>Escherichia coli</i>	-
	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	-
	<i>Staphylococcus pyogenes</i>	-
	<i>Bacillus cereus</i>	10
	<i>Bacillus licheniformis</i>	10
	<i>Bacillus subtilis</i>	-
	<i>Micrococcus luteus</i>	-
<i>Mycobacterium fortuitum</i>	11	

Antibiotic concentration; 500  $\mu$ g per disc, disc diameter; 8 mm, -; No inhibition.

유발<sup>45</sup>하는 *Pyricularia oryzae*, aspergillosis를 유발<sup>45</sup>하는 *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* KCTC2025, *Aspergillus niger* KCTC2118, *Aspergillus niger* KCTC2119 및 *Aspergillus versicolor* 등의 곰팡이와 폐혈증을 유발<sup>45</sup>하는 *Pseudomonas aeruginosa*, 폐렴을 유발<sup>45</sup>하는 *Proteus mirabilis*, 설사를 유발<sup>45</sup>하는 *Providencia rettigeri*, 간균속의 *Bacillus cereus* 및 *Bacillus licheniformis*, 항산균인 *Mycobacterium fortitum* 등의 세균에 대하여 폭넓은 항균활성을 나타내었다.

또한 항균활성이 큰 *Microsporium gypsum*과 *Trichophyton mentagrophytes*에 대하여 50 µg/mL의 MIC값을 각각 보였다.

**화합물 I의 물리화학적 특성 및 구조분석.** 화합물 I의 물리화학적 특성은 Table 2와 같다. 화합물 I의 녹는점은 129~132 °C(문헌치,<sup>46</sup> 132 °C)였고 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 DMSO에 잘 녹았다. TLC상에서 발색시약들에 대한 반응성을 확인한 결과 황산, 요오드 증기 및 염화제2철의 발색시약에 대하여 양성 반응을 나타내어 이 물질이 phenolic 구조를 포함

하고 있을 것으로 추정되었다. IR스펙트라로부터 1,273 cm<sup>-1</sup> 부근의 -C-O-의 신축진동, 1,324 cm<sup>-1</sup> 부근의 aromatic C=C의 신축진동, 1,638 cm<sup>-1</sup> 부근의 C=O의 신축진동 및 3,386 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH 신축진동등이 관찰되어 carboxyl기 또는 ester기를 포함하는 phenolic 화합물로 추측되었다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트라에서 1.40 및 2.47 ppm의 methyl proton, 4.38 ppm의 ester화된 methylene proton, 6.22 및 6.28 ppm의 이중결합 또는 aromatic proton, 9.12 및 11.68 ppm의 hydroxyl proton의 signal이 관측되었다. Aromatic ring에 결합된 2.47 ppm의 methyl proton보다 고자장에 1.40 ppm의 methyl proton이 존재하는 것으로 보아 CH<sub>3</sub>보다 더 긴 치환기가 존재함을 알 수 있었고, aromatic ring에 결합된 9.12 ppm의 hydroxyl proton보다 저자장에 위치하는 11.68 ppm의 proton으로부터 carboxylic OH기 또는 aromatic ring에 결합된 OH기 근처에 carboxyl기의 존재를 추정하였다(Table 3). <sup>13</sup>C NMR 스펙트라에서는 10개의 signal이 관찰되었다. 2개의 methyl 탄소중 24.9 ppm의 탄소는 aromatic ring에 결합된

Table 2. Physicochemical properties of purified compounds I and II

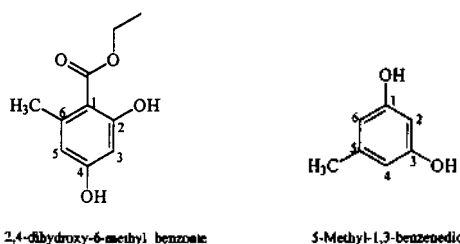
Properties	Compound I	Compound II
Appearance	pale yellow	red
Molecular weight(m/z)	196	124
Molecular formula	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Melting point(°C)	129~132	58~59
UV λ <sub>max</sub> (nm)	217, 265, 300 <sup>a</sup>	212, 276, 282 <sup>b</sup>
IR ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	3,386, 1,638, 1,324, 1,273, 1,177	3,350, 1,603, 1,514, 1,321, 1,302, 1,159
Solubility	MeOH, EtOH, acetone, DMSO	H <sub>2</sub> O, MeOH, EtOH
TLC <sup>d</sup> R <sub>f</sub>		
n-Hexane-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -MeOH(4 : 4 : 2, v/v)	0.59	0.16
n-Hexane-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -EtOH(3 : 5 : 2, v/v)	0.80	0.60
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -MeOH(9 : 1, v/v)	0.51	0.37
TLC color reactions; sulfuric acid	○	○
I <sub>2</sub> vapor	○	○
ferric chloride	○	○
HPLC Rt(minute)	4.33 <sup>c</sup>	20.80 <sup>f</sup>
GC Rt(minute)	19.251 <sup>e</sup>	5.845 <sup>g</sup>

<sup>a</sup>Dissolved in ethanol, <sup>b</sup>Dissolved in methanol, <sup>c</sup>Mixed with KBr, <sup>d</sup>Silica gel TLC plate 60 F<sub>254</sub>, <sup>e</sup>Column; µ-porasil GPC 60 Å(2×300 mm), mobile phase; CH<sub>3</sub>OH : CH<sub>3</sub>CN=9 : 1(v/v) flow rate; 0.7 mL/min, detector; UV at 280 nm, <sup>f</sup>Column; Novapak C<sub>18</sub>(3×300 mm), mobile phase; 5% CH<sub>3</sub>CN, flow rate; 1.0 mL/min, detector; UV at 254 nm, <sup>g</sup>Column; HP-1(φ0.2 mm×L25M), column temp.; 150~280 °C, injector temp.; 280 °C, detector; FID, <sup>h</sup>Column; Innwax(φ0.2 mm×L25M), column temp.; 45~150 °C, injector temp.; 200 °C, detector; FID.

Table 3. <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectral data of compound I in acetone-d<sub>6</sub> (200 MHz)

Position	δ <sub>C</sub> (ppm)		δ <sub>H</sub> (ppm)
1	144.8	C	
1-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	172.9	COO	
	62.2	CH <sub>2</sub>	4.38
	14.8	CH <sub>3</sub>	1.40
2	163.6	C	
2-OH			11.68
3	102.0	CH	6.28
4	166.8	C	
4-OH			9.12
5	105.8	CH	6.22
6	112.7	C	
6-CH <sub>3</sub>	24.9	CH <sub>3</sub>	2.47

methyl기이고 14.8 ppm의 탄소는 methyl기보다 긴 치환기에서 유래한 methyl기로 추정되었으며, 102.0, 105.8, 112.7 ppm의 탄소는 aromatic 탄소로, 163.6 및 166.8 ppm의 탄소는 OH기가 결합된 aromatic 탄소로, 172.9 ppm의 탄소는 carbonyl 또는 carboxyl기의 탄소로 추정되었다. 62.2 ppm의 탄소는 일반적인 methoxy기의 탄소보다 저자장에 위치하는 것으로 보아 ester화된 methylene 탄소로 추정되어 14.8 ppm의 methyl기가 ethyl ester 형태로 존재함을 알 수 있었다(Table 3). EI-mass 스펙트라로부터 이 물질의 분자이온은 m/z 196(상대세기, 30%)이었고, m/z 151(28)은 m/z 196에서 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O가 분해되어 생성되었으며, m/z 150(100)은 m/z 196에서 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH가 분해되어, m/z 122(51)는 m/z 150에서 CO가 분해되어, m/z 94(14)는 m/z 122에서 CO가 분해되어 그리고 m/z 66(16)은 m/z 94에서 CO가 분해되어 생성된 단편으로 추정되었다. 이 결과는 먼저 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH와 CO가 분해되어 tropylium 이온으로 고리가 확장된 후 aromatic ring에 결합되어 있는 OH기 2개가 연속적으로 분해되었다는 것을 나타내므로 이 화합물은 orsellinic acid ethyl ester일 것으로 추측되었다. 원소분석 결과 C; 61.849%(이론치, 61.217%), H; 6.294%(이론치, 6.165%)였고 이들로부터 계산된 O; 31.867%(이론치, 32.618%)로부터 이 물질의 분자식은 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>임을 알 수 있었다. 이것을 이상의 분광학적인 자료들과 비교하여 화합물 I이 ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate(orsellinic



Scheme 2. The structure of compounds I and II in *Umbilicaria vellea*.

acid ethyl ester)임을 확인하였다. 이를 기지 화합물의 물리화학적 특성과 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트라를 비교하여 재확인하였다(Scheme 2).

아직까지 *Umbilicaria vellea* 중에서 ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate가 보고된 바는 없다. 그러나 *Umbilicaria esculenta*로부터 정제한 결과<sup>33</sup>와 *Parmelia tinctorum* 중의 lecanoric acid<sup>47,48</sup> 및 *Usnea diffracta* 중의 diffractric acid<sup>34</sup>를 산가수분해하여 합성한 결과는 보고되어 있다. 그리고 *Usnea diffracta* 중의 β-orcinol carboxylic acid의 methyl 및 ethyl ester,<sup>34</sup> *Cetrelia japonica*로부터 분리한 microphillic acid의 산분해물인 olivetonide,<sup>35</sup> lecanoric acid, gyrophoric acid 및 그 유도체들<sup>49,50</sup>은 보고되어 있다.

**화합물 II의 물리화학적 특성 및 구조분석.** 화합물 II의 물리화학적 특성은 Table 2와 같다. 화합물 II의 녹는점은 58~59 °C(문헌치,<sup>51</sup> 59 °C)였고 물, 메탄올 및 에탄올에 잘 녹았다. TLC상에서 화합물 I의 발색시약들에 대한 반응성을 확인한 결과 양성반응을 나타내어 이 물질도 화합물 I과 같이 phenolic 구조를 포함하고 있을 것으로 추정되었다. IR 스펙트라로부터 1,302 및 1,321 cm<sup>-1</sup> 부근의 aromatic C=C의 신축진동과 3,350 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH 신축진동이 관찰되어 phenolic 구조임을 재확인하였다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트라에서 2.17 ppm의 methyl proton, 6.13 및 6.15 ppm의 이중결합 또는 aromatic proton 그리고 9.03 ppm의 hydroxyl proton의 signal이 관찰되어 phenol 구조에 methyl기가 치환된 물질로 추정되었다(Table 4). <sup>13</sup>C NMR 스펙트라에서는 5개의 signal만이 관찰되었고 그 중 22.0 ppm은 methyl 탄소 그리고 101.1, 109.1, 141.8 및 159.4 ppm은 aromatic 탄소들로 추정되어 이 물질이 대칭성을 갖는

Table 4.  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectral data of compound II in  $\text{CD}_3\text{OD}$ (200 MHz)

Position	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)		$\delta_{\text{H}}$ (ppm)
1	159.4	C	
1-OH			9.03
2	101.1	CH	6.15
3	159.4	C	
3-OH			9.03
4	109.1	CH	6.13
5	141.8	C	
5- $\text{CH}_3$	22.0	$\text{CH}_3$	2.17
6	109.1	CH	6.13

화합물로 생각되었다(Table 4). EI-mass 스펙트라로부터 이 물질의 분자이온은  $m/z$  124(상대세기, 100%)이었고,  $m/z$  123(63)은  $m/z$  124에서 proton이 제거되어 tropylium 이온으로 고리가 확장되어 생성되었으며,  $m/z$  95(28)는  $m/z$  123에서 CO가 분해되어, 그리고  $m/z$  67(23)은  $m/z$  95에서 CO가 분해되어 생성된 단편으로 추정되었다. 이와 같이 CO 2개가 연속적으로 제거되는 것은 이 물질이 2개의 OH기를 포함하고 있다는 증거로 볼 수 있다. 이러한 결과들로부터 이 물질은 aromatic ring에 2개의 hydroxy기와 1개의 methyl기를 가진 orcinol로 추정되었다. 원소분석 결과 C; 67.566%(이론치, 67.728%), H; 7.114%(이론치, 6.496%)였고 이들로부터 계산된 O; 25.320%(이론치, 25.776%)로부터 이 물질의 분자식은  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  또는  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 임을 알 수 있었다. 이것을 이상의 분광학적인 자료들과 비교하여 화합물 II가 5-methyl-1,3-benzenediol(orcinol)임을 확인하였다. 이를 기지 화합물의 물리화학적인 특성과  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트라를 비교하여 재확인하였다(Scheme 2).

Orcinol은 현재 pentose, lignin, saccharose 및 arabinose 등의 확인시약으로 널리 이용되고 있는 물질로 여러 종류의 지의류에 존재<sup>51</sup>함이 알려져 있다. 그리고 orcinol과 그 유도체들에 대한 항균활성<sup>52</sup>은 보고되어 있다.

## 결 론

*Umbilicaria vellea* 중의 항균활성물질을 규명하기

위하여 에탄올분획을 silica 겔 컬럼 크로마토그래피 및 재결정방법으로 화합물 I과 II를 순수히 분리정제하여 그 구조와 항균활성을 측정하였다. 화합물 I은 *Cryptococcus neoformance*와 *Cryptococcus albidus* 등의 진균과 *Pseudomonas aeruginosa*와 *Proteus mirabilis* 등의 세균에 대하여 항균활성을 보였고 이는 ethyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate(orcellinic acid ethyl ester)였다. 또한 화합물 II는 5-methyl-1,3-benzenediol(orcinol)임을 확인하였다. 이러한 연구결과를 토대로 하여 앞으로 이들 두 물질의 생화학적 관계 및 전환경로 등에 관한 연구를 진행하여 새로운 생리활성물질을 개발하고자 한다.

본 연구는 과학기술처 선도기술개발사업 연구비의 일부와 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사한다.

## 인 용 문 헌

- Jung, H. S. *The Korean Society of Mycology News Letter* **1993**, 5(1), 29.
- Lee, T. S. *Kor. J. Mycol.* **1990**, 18(4), 233.
- Park, W. H. *The Korean Mushrooms*; Kyohaksa: Seoul, 1991; p 23.
- Hu, J. *Dongeibogam Namsandang*; Seoul, 1981; p 1178.
- Mizuno, T. *Mushroom Chemistry and Biochemistry*; Japan, 1992; p 14.
- Ahn, D. K. *Kor. J. Mycol.* **1992**, 20(2), 154.
- Ito, T. *Plants in the World Asahi Newspaper Co.*; Japan, 1980; p 2616.
- Kavanagh, F.; Hervey, A.; Robbins, W. J. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA* **1949**, 35, 343.
- Anke, T.; Kupka, J.; Schramm, G.; Steglich, W. *J. Antibiotics* **1980**, 33(5), 463.
- Jones, E. R. H.; Stephenson, J. S.; Turner, W. B.; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc.* **1963**, 2048.
- Cambie, R. C.; Hirschberg, A.; Jones, E. R. H.; Lowe, G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 4120.
- Kepler, J. A.; Wall, M. E.; Mason, J. E.; Basset, C.; McPhail, A. T.; Sim, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89(5). Communication to the Editor.
- Allbutt, A. D.; Ayer, W. A.; Brodie, H. J.; Johri, B. N.; Taube, H. *Can. J. Microbiol.* **1971**, 17, 1401.
- Anke, T.; Oberwinkler, F. *J. Antibiotics* **1977**, 30

- (3), 221.
15. Umezawa, H.; Takeuchi, T.; Iinuma, H.; Ito, M.; Ishizuka, M.; Kurakata, Y.; Umeda, Y.; Nakanish, Y.; Nakamura, T.; Obayashi, A.; Tanabe, O. *J. Antibiotics* **1975**, *28*(1), 87.
  16. Anke, T.; Oberwinkler, F. *J. Antibiotics* **1977**, *30*(10), 806.
  17. Quack, W.; Anke, T.; Oberwinkler, F. *J. Antibiotics* **1978**, *31*(8), 737.
  18. Anke, T.; Hecht, H. J.; Schramm, G.; Steglich, W. *J. Antibiotics* **1979**, *32*(11), 1112.
  19. Kupka, J.; Anke, T.; Oberwinkler, F. *J. Antibiotics* **1979**, *32*(2), 130.
  20. Midland, S. L.; Izac, R. R.; Wing, R. M.; Zaki, A. I.; Munnecke, D. E.; Sims, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2515.
  21. Iinuma, H.; Nakamura, H.; Naganawa, H.; Masuda, T.; Takano, S.; Takeuchi, T.; Umezawa, H.; Iitaka, Y.; Obayashi, A. *J. Antibiotics* **1982**, *36*(4), 448.
  22. Kida, T.; Shibai, H.; Seto, H. *J. Antibiotics* **1986**, *39*(4), 613.
  23. Hara, M.; Yoshida, M.; Morimoto, M.; Nakano, H. *J. Antibiotics* **1987**, *40*(2), 1643.
  24. Heim, J.; Anke, T. *J. Antibiotics* **1988**, *41*(12), 1752.
  25. Takahashi, A.; Kusano, G.; Ohta, T.; Nozoe, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*(7), 2366.
  26. Erkel, G.; Anke, T. *J. Antibiotics* **1992**, *45*(1), 29.
  27. Nishikawa, Y.; Ohki, K.; Takahashi, K.; Fukuoka, F.; Emori, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 2692.
  28. Nishikawa, Y.; Ohno, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*(11), 3047.
  29. Kim, C. H. *Iwate Igaku Zasshi* **1982**, *34*(4), 531.
  30. Kim, C. H. *Iwate Igaku Zasshi* **1982**, *34*(5), 673.
  31. Kim, C. H.; Hiroyasu, F. *Kor. J. Nutr.* **1983**, *16*(1), 27.
  32. Kim, C. H.; Hiroyasu, F. *Kor. J. Nutr.* **1987**, *20*(1), 1.
  33. Nakatani, N.; Kim, C. H.; Kikuzaki, H.; Muroi, T.; Matsumura, Y. *Chem. Express* **1991**, *6*(8), 587.
  34. Fujikawa, F.; Hihayama, T.; Nakamura, Y.; Suzuk, M.; Dio, M.; Niki, C. *Yakugaku Zasshi* **1970**, *90*(12), 1517.
  35. Fujikawa, F.; Hirai, K. *Yakugaku Zasshi* **1970**, *90*(10), 1267.
  36. Min, T. J.; Kim, E. M.; Lee, S. J.; Bae, K. G. *Kor. J. Mycol.* **1995**, *23*(1), 14.
  37. Park, S. S.; Lee, K. D.; Min, T. J. *Kor. J. Mycol.* **1995**, *23*(1), 28.
  38. Lee, K. D.; Su, Y. C.; Park, S. S.; Min, T. J. *Kor. J. Mycol.* **1995**, *23*(1), 37.
  39. Yoon, J. O.; Min, T. J.; Yoon, H. *Kor. J. Mycol.* **1995**, *23*(1), 46.
  40. Park, S. S.; Lee, K. D.; Min, T. J. *Kor. J. Mycol.* **1995**, *23*(2), 176.
  41. Min, T. J.; Kim, E. M.; You, S. H. *Kor. J. Mycol.* **1996**, *24*(1), 25.
  42. Bauer, A.; Kirby, W.; Sherris, J.; Turck, M. *Am. J. Clin. Pathol.* **1966**, *45*(4), 439.
  43. Koneman, E.; Allen, S.; Janda, W.; Schreckenberger, P.; Winn, W. *Diagnostic Microbiology*, 4th Ed.; Lippincott Co. Press: Philadelphia, 1992; p 659.
  44. Lorian, V. *Antibiotics in Laboratory Medicine*, 3rd Ed.; Williams & Wilkins Press: Baltimore, 1991; p 100.
  45. Hwang, S. C. *Pathogenic Microbiology Shinkwang Press: Seoul*, 1985; p 232.
  46. Budavari, S. *The Merk Index*, 11th Ed.; Merk & Co., Inc.: Rahway, N. J., 1989; p 1088.
  47. Fujikawa, F. *Yakugaku Zasshi* **1939**, *59*, 237.
  48. Fujikawa, F. *Yakugaku Zasshi* **1939**, *59*, 240.
  49. Fujikawa, F.; Hitosa, Y.; Yagi, Y.; Yasuda, K. *Yakugaku Zasshi* **1957**, *76*, 674.
  50. Fujikawa, F.; Hitosa, Y.; Yagi, Y.; Nakazawa, S.; Omatsu, T. *Yakugaku Zasshi* **1957**, *76*, 309.
  51. Budavari, S. *The Merk Index*, 11th Ed.; Merk & Co., Inc.: Rahway, N. J., 1989; p 1085.
  52. Lennartz, T. Z. *Naturforsch.* **1947**, *26*, 7.