

단풍취의 식물화학적 성분

정철만, 권학철, 최상진, 이재훈, 이동진,¹ 류수노,² 이강노*

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학 연구실,

¹농촌진흥청 종자 관리소 유전자원과, ²한국방송통신대학교 농학과

Phytochemical Constituents of *Ainsliaea acerifolia*

Chil Mann Jung, Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi, Jae Hoon Lee,

Dong Jin Lee,¹ Su No Ryu² and Kang Ro Lee*

Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon, 440-746,

¹Genetic Resources Division, National Seed Management Office, RDA, Suwon 441-100,

²Dept. of Agricultural Science, Korea National Open University, Seoul 110-791, Korea

Abstract—Three sesquiterpene lactones (**1**, **2** and **5**) and two lipid glycerols (**3** and **4**) were isolated from MeOH extract of *Ainsliaea acerifolia* (Compositae). Based on spectral data, their chemical structures were determined as estafiatone (**1**), zaluzanin C (**2**), 3-O-(9Z, 12Z, 15Z-octadecatrienoyl) glycerol (**3**), 3-O-(9Z, 12Z-octadecadienoyl) glycerol (**4**) and glucozaluzanin C (**5**). Compounds **1**, **3** and **4** were previously not reported from *Ainsliaea* species.

Key words—*Ainsliaea acerifolia*, Compositae, Estafiatone, Zaluazanin C, Lipid glycerol.

단풍취(*Ainsliaea acerifolia*)는 국내산지에 흔히 자생하는 국화과(Compositae)의 다년초로서 어린순을 식용하기도한다.¹⁾ 7종의 *Ainsliaea*속 식물이 중국전통 약물로서 사용되고있으며, *A. cardiophylla*, *A. fragrans*, *A. pertyoides* var. *albotomentosa* 와 *A. rubrinervis*은 주로 관절통, 근육통, 타박상 및 염증의 치료에, *A. glabra*와 *A. lancifolia*들은 내출혈의 치료에, *A. latifolia*는 장염과 기침의 치료에 사용되었다.²⁾ 지금까지 *Ainsliaea*속 식물에서 다수의 sesquiterpene lactone³⁻⁷⁾ 및 friedelane 유도체⁸⁾ 등이 보고되어 있으나, 국내에 자원이 비교적 풍부한 단풍취에서는 sesquiterpene lactone인 glucozaluzanin C와 ainsliaside A만이 분리 보고되었다.⁹⁾

저자 등은 국내에 자생하는 국화과 식물에 대한 체계적인 연구를 수행하던 중에 단풍취에 대한 생리활성 및 식물화학적 성분연구의 필요성을 인식하여, 생리활성 연구에 선행하여 먼저 성분연구를 수행하였다. 그 결과 단풍취의 MeOH 추출물로부터 3종의 sesquiterpene lactone 및 2종의 lipid gly-

cerol을 분리하였고, 이들의 이화학적 성상 및 기기 분석 자료로부터 그 구조를 확인 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 - 단풍취(*Ainsliaea acerifolia*)은 1998년 8월에 오대산에 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정 후 사용하였다. 표본(SKKU-98-2)은 성균관대학교 약대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - ¹H- 및 ¹³C-NMR은 Varian VXR-500 spectrometer로 측정하였다. EI-MS spectrum은 VG70-VSEQ(VG ANALITICAL, UK)을 사용하였고 GC-MSD는 Hewlett Packard 6890 Gas Chromatography(column: HP-5SM, 30m×0.25 mm×0.25 μm)와 Hewlett Packard 5973 MSD를 사용하였으며, GC 분석은 injector Temp. 250°C, Carrier Gas-He 1.0 ml/min, Temperature 40°C(3min, 15°C/min)-250°C(8°C)-320°C(2 min) 및 split mode (30:1)의 조건하에서 수행하였다. Column chromatography는 Si gel 60(Merck, 70~230, 230~400 mesh ASTM

*교신저자 : Fax 031-290-7750

Art. 7734 and 9385, Merck)와 Lichroprep RP-18 (Merck, 40~63 μm)를 사용하였다. Molecular sieve column chromatography용 packing 물질은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였으며, TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ precoated plate(Art. 5554, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 실온에서 음건한 단풍취의 지상부(2 kg)를 세절한 후 실온에서 MeOH로 2회 추출하고, 50°C에서 5시간 동안 1회 온침한 후 감압 농축하여 MeOH 추출물(130g)을 얻었다. MeOH추출물을 증류수에 현탁시켜 methylene chloride(CH_2Cl_2), ethyl acetate(EtOAc) 및 *n*-butanol(BuOH)을 사용하여 순차적으로 용매분획하여 각각 40g, 5g 및 14g의 추출물을 얻었다. 이 중 CH_2Cl_2 분획(40g)을 hexane : EtOAc : MeOH(20:1:0→0:5:1)의 혼합용매로 silica gel(480g) column chromatography(C.C.)를 수행하여 9개의 소분획 F1~F9를 얻었다. 소분획 F6(1.4g)를 CH_2Cl_2 : MeOH(1:1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 column와 Lobar[®]-A column(hexane : EtOAc=3.5 : 1)을 수행한 후 RP-18 column chromatography (C. C.)로 (용매 : 50% MeCN) 정제하여 화합물 1(16 mg)을 얻었다. 소분획 F7(0.6 g)은 hexane : EtOAc (2:1) 용매로한 silica gel(70 g) C.C.와 Sephadex LH-20 C.C.(CH_2Cl_2 : MeOH=1:1)을 수행하여 5개의 소분획(F71~F75)으로 나누었다. F75분획을 다시 silica gel(10 g, hexane : EtOAc=2:1) C.C.를 수행한 후 Sephadex LH-20 C.C.(CH_2Cl_2 : MeOH=1:1)로 정제하여 화합물 2(32 mg)를 얻었다. 소분획 F8(3g)은 CH_2Cl_2 : MeOH(1:1)과 hexane : EtOAc : CH_2Cl_2 (1:1:1)을 용매로 한 silica gel(300g) C.C.와 Sephadex LH-20 C.C.(CH_2Cl_2 : MeOH=1:1)을 차례로 수행하여 2개의 소분획(F81, F82)를 얻었고 F82분획(0.3 g)을 RP-18 C.C. (75% MeOH)로 정제하여 화합물 3(23 mg)과 화합물 4(40 mg)를 얻었다. 소분획 F9(18 g)은 CHCl_3 : EtOAc : MeOH (4:2:0.5)을 용매로 하는 silica gel(450g) C.C.를 수행하여 2개의 소분획(F91 및 F92)으로 나누었고 F92분획을 RP sephapak C.C.(40% MeOH)과 sephadex LH-20 C.C. (MeOH)로 정제하여 화합물 5(1.5g)를 얻었다.

화합물 1 - 무색침상결정; $[\alpha]_D^{25}$: +58.1°(c. 0.366, CHCl_3); EI-MS *m/z* (rel. int.) : 246 (M^+ , 96), 218 (31), 190 (35), 175 (26), 149 (100), 121 (24), 91 (33); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.27 (1H, d, *J*=3.0 Hz, H-13a), 5.56 (1H, d,

J=3.0 Hz H-13b), 5.00 (1H, br.s, H-15a), 4.67 (1H, br.s, H-15b), 3.97 (1H, dd, *J*=9.0, 9.0 Hz, H-6), 3.07 (1H, br ddd, *J*=8.5, 8.5, 2.0 Hz, H-1), 2.96 (1H, m, H-7), 2.62 (1H, ddd, *J*=13.0, 5.5Hz, 2.0Hz H-9a), 2.57 (1H, dd, *J*=19.0, 8.5Hz, H-2a), 2.51 (1H, dd, *J*=19.0, 2.0Hz, H-2b), 2.28 (3H, m, H-4, H-5, H-9b), 2.17 (1H, ddd, *J*=25.0, 13.0, 5.5Hz, H-8a), 1.42 (1H, ddd, *J*=25.0, 12.5, 5.5Hz, H-8b), 1.25 (3H, d, *J*=6.5Hz, H-14); ¹³C-NMR (125MHz, CDCl_3) δ : 219.9 (C-3), 170.6 (C-12), 149.4 (C-10), 139.4 (C-11), 121.9 (C-13), 113.7 (C-15), 89.5 (C-6), 51.3 (C-5), 47.8 (C-4), 44.7 (C-1), 44.6 (C-7), 40.5 (C-9), 39.3 (C-2), 32.5 (C-8), 14.9 (C-14)

화합물 2 - 무색 oil상; $[\alpha]_D^{25}$: +49.4°(c. 0.072, CHCl_3); EI-MS *m/z* (rel. int.) : 246 (M^+ , 60), 228 (30), 218 (26), 200 (29), 175 (28), 150 (47), 122 (40), 105 (63), 91(100); ¹H-NMR (500MHz, CDCl_3) δ : 6.18 (1H, d, *J*=3.0 Hz, H-13), 5.47 (1H, d, *J*=3.0 Hz, H-13), 5.42 (1H, br.s, H-15a), 5.30 (1H, br.s, H-15b), 4.98 (1H, br.s, H-14a), 4.92 (1H, s, H-14b), 4.55 (1H, br s, H-3), 4.09 (1H, dd, *J*=9.0, 9.0 Hz, H-6), 2.90 (1H, dd, *J*=17.5, 9.0Hz, H-5), 2.82 (2H, m, H-1, H-7), 2.48 (1H, ddd, *J*=12.0, 6.0, 6.0 Hz, H-9a), 2.20~2.30 (2H, m, H-2a, H-8), 2.12 (1H, m, H-9b), 2.03 (1H, br s, OH), 1.72~1.78 (1H, m, H-2b), 1.46 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125MHz, CDCl_3) δ : 170.7 (C-12), 153.7 (C-4), 148.6 (C-10), 140.3 (C-11), 120.9 (C-13), 115.0 (C-14), 111.9 (C-15), 84.6 (C-6), 74.2 (C-3), 50.6 (C-5), 46.2 (C-7), 44.8 (C-1), 39.7 (C-2), 34.8 (C-9), 31.2 (C-8)

화합물 3 - 무색 gum상; EI-MS *m/z* (rel. int.) : 352 (M^+ , 8), 262 (18), 239 (15), 163 (24), 121 (30), 103 (90), 57 (100); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.31~5.43 (6H, m, H-9', H-10', H-12', H-13', H-15', H-16'), 4.20(1H, dd, *J*=12.5, 5.0 Hz, H-3b), 4.18 (1H, dd, *J*=12.5, 6.0 Hz, H-3a), 3.94 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, *J*=11.5, 4.0 Hz, H-1a), 3.60 (1H, dd, *J*=11.5, 6.0 Hz, H-1b), 2.81 (4H, brt, *J*=5.0 Hz, H-10', H-14'), 2.36 (2H, t, *J*=7.5 Hz, H-2'), 2.07 (4H, m, H-8', H-17'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.26~1.36 (8H, br s, H-4', H-5', H-6', H-7'), 0.98 (3H, t, *J*=7.5 Hz, H-18')

α , β -unsaturated- γ -lactone 환의 존재를 추정할 수 있었다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 γ -lactone에 의한 signal들 외에 $\delta 5.00(1\text{H, br.s})$ 와 $4.67(1\text{H, br.s})$ 에서 exomethylene 기의 signal과 $\delta 1.25$ 에서 secondary methyl signal이 관찰되었다. $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ spectrum 으로부터 $\delta 3.07(1\text{H, br. td, } J=8.5, 2.0\text{Hz})$ 의 signal은 $\delta 2.57(1\text{H, dd, } J=19.0, 8.5\text{Hz})$ 및 $2.51(1\text{H, dd, } J=19.0, 2.0\text{Hz})$ 의 signal과 coupling하는 것을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 γ -lactone에 의한 signal들과 ketone($\delta 19.9$) 및 exomethylene기($\delta 149.4, 113.7$)에 의한 signal들을 포함하여 15개의 carbon signal이 관찰되었다. 이상의 NMR 자료를 기초로 하여 1은 C-3위치에 ketone기로 치환된 guaianolide로 추정할 수 있었다. 본 식물에서는 이미 guaianolide가 보고된바 있으며,⁹⁾ 이중 glucozaluzanin C의 문헌자료를^{9,12)} 검토한 결과 화합물 1과 단지 차이점은 당부반 및 C-3 위치의 OH기가 C=O 기로 변환된 것 뿐이었다. 이상의 자료를 기초로 하여 화합물 1의 구조는 estafiatone(4 β , 14-dihydro-3-dehydrozaluzanin C)으로 동정하였으며, 모든 자료가 기준문헌의¹⁰⁾ 자료와 일치함을 알 수 있었다.

화합물 2는 $[\alpha]_D$ 값이 $+49.4^\circ$ 이고, 10% H_2SO_4 으로 분무가열하였을 때에 갈색으로 발색되는 무색 oil이다. 분자이온피크 $[\text{M}^+]$ 가 m/z 246에서 나타나는 EI-MS data와 $^1\text{H-}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 화합물의 분자식을 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 로 추정하였다. $^1\text{H-}$, 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼자료가 화합물 1과 거의 일치하였으며, 단지 차이점은 화합물 1에서의 C-3의 C=O기가 화합물 2에서는 C-OH로 변환된 것 뿐이었다. 즉, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 $\delta 4.55$ 에서 carbinol proton signal이 관찰되었고, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 $\delta 74.2$ 에서 carbinol 탄소가 관찰되었다. 이상의 자료를 기초로 하여 화합물 2는 zaluzanin C로 확인 동정하였다.¹¹⁾

화합물 3은 10% H_2SO_4 으로 분무가열하였을 때에 갈색으로 발색되는 무색 oil 상 물질이다. EI-MS를 측정한 결과 분자이온 피크 $[\text{M}^+]$ 가 m/z 352에서 나타났다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 $\delta 5.31\sim 5.43(6\text{H, m})$ 과 $\delta 1.26\sim 1.36(8\text{H, br.s})$, $\delta 0.98(3\text{H, t, } J=7.5\text{Hz})$ 에서 long chain 불포화 탄화수소에 의한 signal들을 관찰할 수 있었고, $\delta 4.20(1\text{H, dd, } J=12.5, 5.0\text{Hz})$, $\delta 4.18(1\text{H, dd, } J=12.5, 6.0\text{Hz})$, $3.94(1\text{H, m})$, $3.70(1\text{H, dd, } J=11.5, 4.0\text{Hz})$ 및 $3.60(1\text{H, dd, } J=11.5, 6.0\text{Hz})$ 에서 glycerol에 의한 signal들을 관찰할 수 있었다. 3의 H-3은 glycerol 표품의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트

럼과 비교할때 저자장으로 이동하였는데 이는 ester 결합에 기인한 것으로 추정할 수 있다. 3에 NaOMe/MeOH를 가하여 alkali 가수분해를 시킨 후 얻어진 지방산 methyl ester는 GC-MS data 및 GC-MS library search를 통해 9Z, 12Z, 15Z-octadecatrienoic acid methyl ester (3a)로 확인하였다. 이상의 자료로부터 3은 3-O-(9Z, 12Z, 15Z-octadecatrienyl)-glycerol로 그 구조를 동정하였다.

화합물 4은 10% H_2SO_4 으로 분무가열하였을 때에 갈색으로 발색되는 무색 oil 상 물질이다. NMR 스펙트럼 양상은 화합물 3과 매우 유사하여 4 또한 lipid glycerol 유도체임을 추정할 수 있었다. 4에 대하여 alkali 가수분해를 수행하여 얻은 지방산 methyl ester는 GC-MS data 및 library search를 통해 9Z, 12Z-octadecadienoic acid methyl ester (4a)로 확인되었다. 이상의 자료를 통해 4는 3-O-(9Z, 12Z-octadecadienyl)-glycerol로 그 구조를 동정하였다.

화합물 5는 $[\alpha]_D$ 값이 -12.6° 이고, 10% H_2SO_4 으로 분무가열하였을 때에 갈색으로 발색되는 무색 oil이다. 분자이온 피크 $[\text{M}^+]$ 가 m/z 408에서 나타나는 EI-MS data와 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼자료 (21개 탄소피크)를 통해 화합물의 분자식이 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 로 추정하였다. $^1\text{H-}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 당에 의한 signal을 제외하고는 화합물 2와 동일하여 5는 2의 3번 위치에 당이 결합한 화합물이라 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 나타난 당의 anomeric proton peak ($\delta 4.46, 1\text{H, } J=7.5\text{Hz}$) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 나타난 당에 의한 signal들 ($\delta 102.5, 77.5, 77.1, 74.5, 71.0, 62.1$)을 문헌⁴⁾과 비교하여 β -D-glucopyranose로 확인하였다. 이상의 자료로부터 화합물 5는 glucozaluzanin C로 결정하였으며 모든 자료가 문헌¹²⁾과 완전히 일치하였다.

인용문헌

1. 李昌福 (1989) 大韓植物圖鑑, 郷文社, 서울. 546
2. 중앙대사전 편찬위원회 (1998), 중앙대사전 완역판, 도서출판정담, 서울, p.727, p.1360, p.3448, p.3870, p.5476, p.5721 and p.5918.
3. Bohlmann, F. and Chen, Z. L. (1982) Guaianolides from *Ainsliaea fragrans*, *Phytochemistry*, 21(8): 2120-2122.
4. Adegawa, S., Miyase, T. and Ueno, A. (1987) Sesquiterpene lactones from *Diaspananthus uniflorus*, *Chem. Pharm. Bull.*, 35(4): 1479-1485.

5. Miyase, T., Ozaki, H. and Ueno, A. (1991) Sesquiterpene glycosides from *Ainsliaea cordifolia* Franch. et Sav, *Chem. Pharm. Bull.* **39**(4): 937-938.
6. Jin, H. (1982) Studies on the constituents of *Ainsliaea acerifolia* Sch. -Bip. var. *subapoda* Nakai, *Yakugaku Zasshi*, **102**(10): 911-922
7. Mao, R and Li, C (1988) Structure of guaianolide glucoside from *Ainsliaea pertyoides*. Yunnan Zhiwu Yanjiu, **10**(4): 480-482 [Chemical Abstracts (1989) Vol. 111, 54154g].
8. Hu, C., Wang, P. and Yao, H. (1983) Studies on the chemical constituents of *Ainsliaea fragrans*. (I). *Zhongcaoyao*, **14**(11), 486-488. [Chemical Abstracts (1984) Vol. 100, 135857p].
9. Miyase, T. and Fukushima, S. (1984) Sesquiterpene lactones from *Ainsliaea acerifolia* SCH. BIP. and A. dissecta FRANCH. et SAV. *Chem. Pharm. Bull.* **32**(8): 3043-3046.
10. Bohlmann F. and Van N. (1977) Sesquiterpene lactone und Polyine aus der Gattung *Arctotis*. *Phytochemistry* **16**: 487-488.
11. Ando, M., Kusaka, H., Ohara, H., Takase, K., Yamaoka, H. and Yanagi, Y. (1989) Studies on the syntheses of sesquiterpene lactones. 11. *J. Org. Chem.* **54**: 1952-1960.
12. Nagumo, S., Izawa, K., Higashiyama, K. and Nagai, M. (1980) A Bitter principle of *Pertya robusta* (Maxim.) Beauv.: Glucozaluzanin C. *Yakugaku Zasshi*, **100**(4): 427-433.

(2000년 3월 7일 접수)