

뽕리뱅이 전초로부터 Isoamberboin과 Isolipidiol의 분리

장대식, 하태정, 최상욱,¹ 남상해,² 박기훈, 양민석*

경상대학교 농과대학 농화학과, ¹경상대학교 공동실험실습관, ²진주산업대학교 식품가공학과

Isolation of Isoamberboin and Isolipidiol from Whole Plants of *Youngia japonica* (L.) DC.

Dae Sik Jang, Tae Joung Ha, Sang Uk Choi,¹ Sang-Hae Nam,²

Ki Hun Park and Min Suk Yang

Dept. of Agricultural Chemistry and ¹Central Laboratory, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea and ²Dept. of Food Processing, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea

Abstracts – Two sesquiterpene lactones were isolated from methanol extracts of the whole plants of *Youngia japonica* (L.) DC. by the silica gel column chromatography and recrystallization. On the basis of spectrometric studies including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, ¹H-¹H COSY, ¹³C-¹H COSY, IR and MS, compounds **1** and **2** were identified as derivatives of 10(14)-guaian-12, 6-olide, isoamberboin and isolipidiol, respectively. This is the first report on the isolation of isoamberboin and isolipidiol from *Youngia japonica* (L.) DC.

Key words – *Youngia japonica* (L.) DC.; Compositae; sesquiterpene lactone; guaianolide; isoamberboin; isolipidiol

뽕리뱅이 [*Youngia japonica* (L.) DC.]는 전국의 들에서 흔하게 볼 수 있는 국화과(Compositae)의 1년생 또는 2년생 초본으로서 4~5월에 걸쳐 노란색 꽃을 피운다.¹⁾ 뽕리뱅이의 전초 또는 뿌리를 황암채(黃鵝菜)라 하여 민간이나 한방에서는 열을 내리고 해독하며 부기를 가라앉히고 통증을 완화시키는 효능이 있다고 알려져 있으며, 감기, 인후통, 유선염, 결막염, 요도감염, 풍습 관절염 등에 사용되어왔으나,²⁾ 최근에 뽕리뱅이 전초의 항균활성에 대한 보고³⁾ 이외에는 이 식물의 생리활성이나 화학성분에 대한 보고가 전혀 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내 자생식물의 성분연구와 생리활성물질의 분리에 대한 연구의 일환으로, 주위에서 흔하게 볼 수 있는 식물인면서 아직까지 성분연구가 되어있지 않은 뽕리뱅이를 실험재료로 선택하였으며, 국화과 식물의 특징적인 이차대사산물이며 뚜렷한 생리활성을 가진다고 알려진 sesquiterpene lac-

tone^{4,6)}을 우선적으로 분리하고자 하였다. 그 과정에서 뽕리뱅이 전초의 메탄올 추출물로부터 2종의 guaianolide계 sesquiterpene lactone을 분리하여, 이화학적 성상과 분광학적인 자료를 토대로 이들의 화학적 구조를 동정하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 1999년 4월~5월, 진주시 인근의 들에서 뽕리뱅이의 전초를 채취하여 음건 세절한 후 분말로 하여 사용하였으며, 증거표본은 경상대학교 생물학과 식물표본실에 보관되어있다.

기기 및 시약 – UV/Vis 실험은 Beckman DU-70 spectrophotometer, MS 실험은 DX300(JMX) mass spectrometer를, 그리고 IR 실험은 Bruker IFS66 spectrophotometer를 사용하였다. NMR 실험은 Bruker AW500을 사용하였으며, 내부표준물질로는 tetramethylsilane(TMS)을, 용매로는 CDCl₃ 및 CD₃OD를 사용하였다. Column chromatography용 silica gel

*교신저자 : Fax : 055-757-0178

은 Kieselgel 60(70~230, 230~400 mesh)을, 분리 확인용 TLC는 Merck사의 Kieselgel 60 F₂₅₄를 사용하였으며, 기타 시약은 특급 및 일급을 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건 세절한 뿌리뿌이 건조 5 kg을 methanol 50 l에 침지하여 상온에서 3일 간격으로 3회 반복추출한 후, 농축하여 methanol 추출물 680 g을 얻었으며, 이렇게 얻은 methanol 추출물을 증류수에 현탁한 후 ethyl acetate를 가하고 분획·농축하여 ethyl acetate 분획물 230 g을 얻었다. Ethyl acetate 분획물을 methanol/chloroform 혼합용액에 용해시키고, 여기에 silica gel (70~230 mesh)을 가한 후 co-evaporation하였다. 이것을 silica gel (230~400 mesh) 300 g을 충전시킨 내경 8 cm 칼럼에 loading하여, CHCl₃과 MeOH (1/0→4/1)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하였다. 유출물은 TLC pattern에 따라서 20개의 subfraction (YJ-1~YJ-20)으로 나누었으며, 이들 중에서 subfraction YJ-6과 YJ-8에 10% 황산용액으로 110°C에서 5분간 발색하였을 때 붉은색이나 갈색을 띄는 반점⁷⁾이 존재함을 확인하였으며 이들을 분리 목표로 하였다. Subfraction YJ-6을 *n*-hexane/ethyl acetate (9/1→1/1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시한 후 다시 chloroform/acetone (49/1)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 정제하였으며, 최종적으로 petroleum ether로 재결정을 반복하여 compound 1 68 mg을 단리하였다. Subfraction YJ-8로부터는 *n*-hexane/ethyl acetate (4/1→1/3)과 chloroform/acetone (24/1)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 반복 실시한 후 diethyl ether로 재결정하여 compound 2 54 mg을 얻었다.

Compound 1 - White needles (petroleum ether), mp 179°C, dec.; UV λ_{\max} (MeOH) 208 nm, MS m/z (EI, 70 eV, rel. int.) ; 264 (M⁺, 14), 246 (M⁺-H₂O, 10), 168 (59), 69 (100); ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹; 3494 (OH), 2923 (CH), 1738 (lactone and ketone), 1376; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +139.2^{\circ}$ (c 0.159, CHCl₃);⁹⁾ ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.23 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-15), 1.44 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-13), 2.23-2.29 (4H in total, H-9b, 5, 7, 4), 2.49 (1H, dd, $J=16.2, 3.0$ Hz, H-2b), 2.54 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-2a), 2.61 (1H, m, H-11), 2.83 (1H, dd, $J=12.4, 5.6$ Hz, H-9a), 3.12 (1H, m, H-1), 3.75 (1H, m, H-8), 3.93 (1H, dd, $J=9.1, 9.0$ Hz, H-6), 4.75 (1H, s, H-14b), 5.06 (1H, s, H-14a); ¹³C-NMR (125 MHz,

CDCl₃) δ : 39.56 (C-1), 43.64 (C-2), 219.12 (C-3), 47.34 (C-4), 51.37 (C-5), 83.24 (C-6), 53.95 (C-7), 75.74 (C-8), 49.19 (C-9), 143.85 (C-10), 41.12 (C-11), 178.65 (C-12), 16.40 (C-13), 114.89 (C-14), 14.34 (C-15).

Compound 2 - White needles (diethyl ether), mp 156°C, UV λ_{\max} (MeOH) 204 nm; MS m/z (EI, 70 eV, rel. int.) ; 266 (M⁺, 9), 248 (M⁺-H₂O, 26), 238 (23), 193 (54), 168 (60), 139 (35); ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ 3418 (OH), 2893 (CH), 1745 (lactone), 1297; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +33.0^{\circ}$ (c 1.2, MeOH);⁹⁾ ¹H-NMR (500 MHz, CD₃ OD) δ : 1.17 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-15), 1.33 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-13), 1.68 (1H, m, H-2b), 1.73 (1H, m, H-4), 1.90 (1H, m, H-7), 1.93 (1H, m, H-5), 2.05 (1H, m, H-2a), 2.08 (1H, m, H-9b), 2.58 (1H, m, H-11), 2.71 (1H, dd, $J=12.3, 4.25$ Hz, H-9a), 2.82 (1H, m, H-1), 3.56 (1H, m, H-8), 3.60 (1H, m, H-3), 3.94 (1H, dd, $J=10.2, 10.2$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-14b), 5.00 (1H, d, $J=5.3$ Hz, H-14a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ ; 43.56 (C-1), 35.53 (C-2), 79.10 (C-3), 48.22 (C-4), 52.27 (C-5), 83.87 (C-6), 60.03 (C-7), 77.10 (C-8), 48.91 (C-9), 146.31 (C-10), 43.51 (C-11), 181.87 (C-12), 16.77 (C-13), 115.08 (C-14), 18.84 (C-15)

결과 및 고찰

Compound 1은 백색의 침상결정 (mp 179°C, dec.)으로 10% 황산에 의하여 갈색으로 발색되었으며, IR spectrum에서는 3494 cm⁻¹에서 hydroxyl기와 1738 cm⁻¹에서 2개의 carbonyl group을 확인할 수 있다. Mass spectrum에서는 m/z 264에서 molecular ion peak를 나타내었다. ¹H-NMR spectrum에서 δ 1.23에서의 3H분의 doublet ($J=6.3$ Hz)과 δ 1.44의 3H분의 doublet ($J=7.0$ Hz)이 각각 13, 15번의 methyl proton으로 관찰되었으며, δ 4.75, 5.06의 저자장으로 shift되어 나타나는 2H분의 singlet signal로부터 1개의 *exo*-methylene기를 추정할 수 있다. ¹³C-NMR에서 총 15개의 carbon signal이 관찰되었고, δ 219.12, 178.65에서 2개의 carbonyl기에 기인하는 signal과 δ 114.89에서 C-14에서 기인하는 *exo*-methylene을 확인할 수 있었다. DEPT spectrum에서 2개의 methyl, 3개의 methylene, 7개의 methine carbon signal을

관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과들을 통해 compound 1의 분자식은 $C_{15}H_{20}O_4$ 로 추정할 수 있었다. ^{13}C - 1H COSY spectrum에서는 vinylic methylene 1개와 *endo*-methylene 2개가 존재함을 알았으며, 1H - 1H COSY spectrum에서 H-13 (δ 1.44)은 vicinal proton H-11 (δ 2.61)과, H-11은 H-7 (δ 2.23~2.29)과 상관관계를 보였으며 H-7은 인접한 H-6 (δ 3.93) 및 H-8 (δ 3.75)과 cross peak을 보였고 H-8은 H-9a/b (δ 2.83, 2.23~2.29)과 상관관계를 나타내고 더 이상의 교차 peak는 없었다. 또한 H-7과 인접해 있는 H-6은 인접한 위치에 H-5 (δ 2.23~2.29)과 상관관계를 보였으며, H-5의 vicinal proton인 H-4 (δ 2.23~2.29), H-1 (δ 3.12)과 약한 상관관계를 보였다. H-1은 H-2 (δ 2.50)과 교차 peak를 보이고, H-4는 H-15 (δ 1.23) methyl기와 상관관계를 보였다. δ 2.23~2.29의 4-H (H-9b, 5, 7, 4)가 뭉쳐 나오는 부분과 4차 탄소에 의해 연결이 이루어지지 않은 부분의 정보를 얻기 위해 HMBC(Fig. 1)로 long range coupling을 관찰하여 compound 1의 구조를 동정한 결과 8-hydroxy-3-keto-10(14)-guaian-12,6-olide로 *Jurinea maxima*, *Cynara scolymus* 등의 식물에서 분리된 guaianolide인 isoamberboin (maximolide)^{8,9)}으로 동정하였으며, 이 화합물은 뿌리뱅이에서는 처음으로 분리 보고되는 것이다.

Compound 2는 백색의 침상결정 (mp 156°C)으로 10% 황산에 의하여 붉은색으로 발색되었으며, IR spectrum에서 1754 cm^{-1} 의 carbonyl group과 3418 cm^{-1} 의 hydroxyl group이 관찰되었고, mass spectrum에서는 m/z 266에서 molecular ion peak를 나타내었다. 1H -NMR spectrum에서 δ 1.17에서의 3H분의 doublet ($J=6.5$ Hz)과 δ 1.33의 3H분의 dou-

plet ($J=7.0$ Hz)은 각각 13, 15번의 methyl proton이 관찰되었으며, δ 4.98의 저자장으로 shift되어 나타나는 2H분의 signal로부터 1개의 *exo*-methylene기를 추정할 수 있다. ^{13}C -NMR에서 총 15개의 carbon signal이 관찰되었고, δ 181.8은 carbonyl기에 기인하는 signal과 δ 115.08은 C-14에서 기인하는 *exo*-methylene을 확인할 수 있었다. DEPT spectrum에서 2개의 methyl, 3개의 methylene, 8개의 methine carbon signal을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과들을 통해 compound 2의 분자식은 $C_{15}H_{22}O_4$ 로 추정할 수 있었다. ^{13}C - 1H COSY spectrum에서는 vinylic methylene 1개와 *endo*-methylene 2개가 존재함을 알았으며, 1H - 1H COSY spectrum에서 H-13 (δ 1.33)은 vicinal proton H-11 (δ 2.58)과, H-11은 H-7 (δ 1.90)과 상관관계를 보였으며 H-7은 인접한 H-6 (δ 3.94) 및 H-8 (δ 3.56)과 cross peak을 보였고 H-8은 H-9a/b (δ 2.08, 2.71)과 상관관계를 나타내고 H-9a/b는 allylic 위치에 있는 H-14a/b (δ 4.98, 5.00)과 교차 peak를 보였으며 또한 H-14a/b는 allylic position인 H-1 (δ 2.82)과도 교차 peak를 보였다. H-1은 인접한 위치의 H-5 (δ 1.93), H-2a/b (δ 1.68, 2.05)들과 상관관계를 보였으며, H-5의 vicinal proton인 H-4 (δ 1.73) 및 H-6과 cross peak을 보였다. H-4은 H-3 (δ 3.60) 및 H-15(δ 1.17)와 교차 peak를 보이고, H-3은 인접해있는 H-2a/b와 상관관계를 보임으로써 compound 2의 구조를 동정할 수 있었다. 그 결과 compound 2는 3,8-dihydroxy-10(14)-guaian-12,6-olide이며 *Macroclinidium trilobum*, *Vernonia profuga* 등의 식물로부터 분리된 isolipidiol^{8,10)}인 것으로 동정하였으며 이 화합물 역시 뿌리뱅이에서는 처음으로 분리되는 화합물이다.

결 론

뿌리뱅이(*Youngia japonica*)의 식물화학적 성분 연구를 목적으로 뿌리뱅이의 전초를 MeOH로 추출하여 얻은 엑스를 ethyl acetate로 용매분획하고 여러 가지 용매조건으로 silica gel column chromatography를 반복 실시하는 방법과 재결정법을 이용하여 2종의 sesquiterpenoid lactone계 화합물을 분리하였다. 이들 화합물들에 대한, 각종 물리화학적 성상, 1D-NMR, 2D-NMR, MS, IR 등의 spectral data 등을 검토한 결과, compound 1과 2는 둘 다 guaianolide계 sesquiterpene lactone이며 각각 isoamberboin과 isolip-

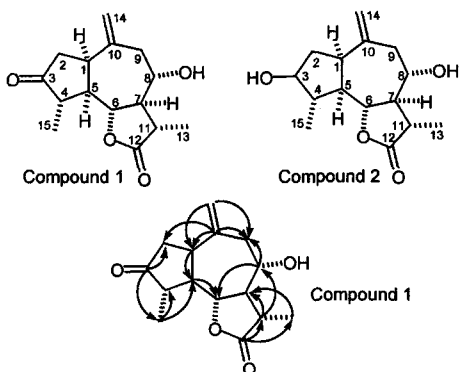


Fig. 1. Chemical Structures of the Isolated Compounds and HMBC Correlations of Compound 1.

idiol인 것으로 동정되었다. 이들 화합물들은 뿌리뱅이에서는 처음으로 분리·보고되는 화합물이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 농림부에서 시행한 농림수산물특정연구사업과 두뇌한국21사업에 의해 지원되었습니다.

인용문헌

1. 고경식, 김민석 (1991) 원색한국식물도감. 355, 아카데미서적, 서울.
2. 김창민, 신민교, 이경순, 안택균 역 (1998) 중약대사전. 6537, 도서출판 정담, 서울.
3. 양민석, 하영래, 남상해, 최상욱, 장대식 (1995) 국내 자생식물의 항균활성. 한국농화학회지 38(6) : 584-589.
4. Geissman, T. A. (1973) *In* Recent Advances in Phytochemistry. Vol. 6, Runeckless, V. C. and Mabry, T. J. (ed.), 65~95. Academic Press, New York.
5. Charlwood B. V. and Banthorpe, D. V. (1991) Terpenoids. *in* Dey, P. M. and Harborne, J. B. (ed.), *Methods in Plant Biochemistry*, Vol. 7, 187-211. Academic Press, London.
6. Hoffmann, H. M. R. and Rabe, J. (1985) Synthesis and biological activity of α -methylene- γ -butyrolactones. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24: 94-110.
7. 우원식 (1996) 천연물화학연구법. 178, 서울대학교출판부, 서울.
8. Buckingham, J. (1992) *Dictionary of Natural Products*. Chapman & Hall, London, D-02017.
9. Corbella, A., Gariboldi, P., Jommi, G., Samek, Z., Holub, M., Drozd, B. and Bloszyk, E. (1972) Absolute stereochemistry of cynaropicrin and related guaianolide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 386.
10. Gonzáles, A. G., Garcia Marrero, B. and Bret n, J. L. (1970) *Anales de uimica.* 66: 799.

(2000년 7월 27일 접수)