

## 울릉엉겅퀴의 식물화학적 성분연구

이종화 · 이강노\*

성균관대학교 약학대학 천연물 약품 화학 연구실

### Phytochemical Constituents of *Cirsium nipponicum* (MAX.) Makino

Jong Hwa Lee and Kang Ro Lee\*

Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Abstract** – Nine compounds were isolated from the methanol extract of the aerial parts of *Cirsium nipponicum*. Their structures were identified to be phytene-1,2-diol (1),  $\beta$ -sitosterol (2), pectolarigenin (3), epilupeol acetate (4), 9,12-octadecadienoic acid (5), pinoselinol (6), apigenin (7), linarside (8) and siparunoside (9) by spectroscopic means.

**Key words** – *Cirsium nipponicum*, flavonoid, terpenoid

울릉엉겅퀴(*Cirsium nipponicum* (MAX.) Makino)는 울릉도에 흔히 자라는 국화과(Compositae)의 다년초(多年草)로서 지상부와 뿌리를 출혈, 염증성 질환, 급성간염으로 인한 황달 및 고혈압등에 사용되어 오고있다.<sup>1,2)</sup>

국내에는 *Cirsium* 속 식물이 18종<sup>3)</sup> 자생하고 있으며, 울릉도 특산 식물인 울릉엉겅퀴(*C. nipponicum*)에 대해서는 단지 flavonoid 화합물인 pectolarigenin<sup>4)</sup> 및 polyolefinic 화합물<sup>5)</sup>이 분리보고 되었을 뿐 이었다.

본 연구는 울릉엉겅퀴의 활성성분연구의 일환으로 일반 성분에 대한 연구를 수행하였다. 즉, 울릉엉겅퀴 지상부의 MeOH 추출물로부터 *n*-hexane, methylene chloride, ethyl acetate 및 *n*-butanol에 의한 용매 분획 후 *n*-hexane, methylene chloride, ethyl acetate 및 *n*-butanol 분획에서 phytene-1,2-diol (1),  $\beta$ -sitosterol (2), pectolarigenin (3), epilupeol acetate (4), 9,12-octadecadienoic acid (5), pinoselinol (6), apigenin (7), linarside (8) 및 siparunoside (9)를 분리하여 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 규명하였다.

#### 재료 및 방법

**실험재료** – 울릉엉겅퀴(*Cirsium nipponicum* (MAX.) Makino)는 1997년 7월에 울릉도에서 채집하여 정확히 감정

하고 전초를 음지에서 건조한 후 세절하여 사용하였으며, 표본은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

**기기 및 시약** – <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR은 Varian VXR-500과 VXR 300으로 측정하였다. EI-MS spectrum과 FAB-MS spectrum은 VG70-VSEG(VG analytical, UK)를 사용하였고, nitrobenzyl alcohol을 matrix로 사용하였다. Open column chromatography는 silica gel 60 (Merck, 70~230, 230~400 mesh ASTM Art. 7734 and 9385, Merck), Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였다. Prep. HPLC는 Gilson LC 306 pump, PDA model 2996, refractive index model 2414가 연결된 Waters delta 600 pump를 prep Nova-Pak HR C-18 (6  $\mu$ m, 19  $\times$  300 mm) column을 이용하여 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60F<sub>254</sub> precoated plate (Art.552, Merck)를 사용하였고, 추출 및 column chromatography용 용매는 1급 시약을, 발색시약은 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

**추출 및 분리** – 실온에서 건조된 약 2 Kg의 세절한 울릉엉겅퀴 지상부를 10일간 MeOH 용액으로 상온에서 냉침(3회)하였다. 추출액을 감압 농축한 엑스(250 g)를 H<sub>2</sub>O에 현탁시킨 후, 각각 *n*-hexane (1600 ml  $\times$  3, Hx.), methylene chloride (1600 ml  $\times$  3, MC), ethyl acetate (1600 ml  $\times$  3, EA), *n*-butanol (1600 ml  $\times$  3, *n*-BuOH)를 이용하여 solvent partition하였다. Solvent partition 결과 *n*-hexane fraction (30 g), methylene chloride fraction (30 g), ethyl acetate fraction (30 g), *n*-butanol fraction (120 g)을 각각 얻었다.

\*교신저자(E-mail) : krlee@skku.ac.kr  
(FAX) : 031-292-8820

Hexane fraction (40 g)을 silica gel column chromatography (Hx:EA=4:1) 하여 H-1 (9.2 g), H-2 (9.6 g), H-3 (5.2 g) 및 H-4 (5.7 g)로 나누었다. H-2분획 (9.6 g)을 silica gel column chromatography (Hx:EA=5:1)을 한 후 4개의 분획으로 (H-21~H-24) 나누었으며, 이 중 H-24 분획 (600 mg)을 silica gel column chromatography (Hx:EA=4:1) 및 RP Lobar-A column (95% MeOH)를 수행하여 무색 gum상 물질 **1** (10 mg)을 얻었다. H-3 분획 (5.2 g)중 일부를 취하여 (100 mg) silica gel Lobar-A (Hx:EA=6:1)과 silica gel column (Hx:Acetone=5:1)를 통해 백색 분말상 물질 **2** (7 mg)을 얻었다. H-4 분획 (5.7 g)을 silica gel column chromatography (Hx:Acetone=4:1)과 Sephadex LH-20 column chromatography (Mc:MeOH=1:1)를 이용하여 황색 분말상 물질 **3** (20 mg)을 얻었다.

Methylene chloride fraction (30 g)을 silica gel column chromatography (Hx:Acetone=4:1)을 이용해 M-1 (2.2 g), M-2 (1.6 g), M-3 (2.9 g) 및 M-4 (4 g)로 나누었다. M-1 분획 (2.2 g)을 silica column chromatography (Hx:CHCl<sub>3</sub>:Acetone=10:1:1)과 silica gel Lobar A column (Hx:EA=20:1)을 이용하여 백색 분말상 물질 **4** (8 mg)을 얻었다. M-2 분획중 일부를 취하여 (250 mg) RP Lobar A column (90% MeOH)을 이용하여 백색 분말상 물질 **5** (3 mg)와 미황색 분말상 물질 **6** (7 mg)을 얻었다.

Ethyl acetate fraction (30 g)을 silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>:MeOH=20:1)을 이용하여 E-1 (50 mg), E-2 (2.9 g), E-3 (1.8 g), E-4 (1.6 g) 및 E-5 (1.8 g)로 나누었다. E-3 분획 (1.8 g)중 일부를 취하여 (900 mg) silica column chromatography (CHCl<sub>3</sub>:MeOH=20:1)을 수행한 다음 MeOH로 재결정하여 미황색 분말상 물질 **7** (13 mg)을 얻었다. E-4 분획도 일부를 (500 mg) MeOH로 재결정을 통하여 황색 분말상의 물질 **8** (30 mg)를 얻었다.

BuOH fraction (120 g)을 silica column chromatography (EA:MeOH:H<sub>2</sub>O=10:2:1)를 수행하여 B-1 (7 g), B-2 (2 g), B-3 (2 g), B-4 (1.3 g), B-5 (1.5 g), B-6 (1 g), B-7 (3 g), B-8 (2 g), 및 B-9 (9 g)으로 나누었다. 이 중 B-3 분획 (2.5 g)을 Sephadex LH-20 column chromatography (MeOH)를 이용하여 세 개의 분획 (B-31~33)으로 나누었다. 이 중 B-32 (1 g)을 RP Lobar-A column (60% MeOH)으로 정제하여 황색분말상의 물질 **9** (10 mg)을 얻었다.

**화합물 1** - 무색 gum ; EI-MS *m/z* (rel. int.) : 312 (M<sup>+</sup>, 23), 294 (6), 281 (55), 263 (45), 199 (28), 179 (13), 109 (83) ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, δ ppm) : 5.15 (1H, s), 4.99 (1H, s), 4.22 (1H, dd, *J*=7.3, 3.0 Hz), 3.71 (1H, dd, *J*=7.3, 3.0 Hz), 3.55 (1H, dd, *J*=11.2, 7.0 Hz), 0.87 (6H, d, *J*=6.9 Hz), 0.86 (3H, d, *J*=6.9 Hz), 0.84 (3H, d, *J*=6.9 Hz) ; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, δ ppm) : 148.20 (C-

3), 110.57 (C-17), 75.00 (C-2), 65.66 (C-1), 39.29 (C-14), 37.45 (C-8), 37.41 (C-10), 37.31 (C-12), 36.86 (C-6), 33.01 (C-4), 32.82 (C-11), 32.71 (C-7), 28.00 (C-15), 25.53 (C-5), 24.81 (C-13), 24.49 (C-9), 22.73 (C-20), 22.63 (C-16), 19.77 (C-19), 19.70 (C-18).

**화합물 2** - 백색 분말; mp : 137°C ; EI-MS *m/z* (rel. int.) : 412 (M<sup>+</sup>, 40), 396 (280), 381 (18), 329 (14), 303 (15), 213 (17), 83 (100) ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, δ ppm) : 5.35 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, H-21), 0.83 (3H, d, H-26), 0.81 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, t, H-29), 0.68 (3H, s, H-18) ; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, δ ppm) : 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.0 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-4,13), 39.8 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-7,8), 31.6 (C-2), 29.1 (C-25), 28.2 (C-16), 26.0 (C-23), 24.3 (C-15), 23.0 (C-28), 21.1 (C-11), 19.8 (C-26), 19.4 (C-19), 19.0 (C-27), 18.8 (C-21), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18).

**화합물 3** - 황색 분말; mp : 215°C ; EI-MS *m/z* (rel. int.) : 314 (M<sup>+</sup>, 100), 299 (70), 296 (54), 271 (62), 268 (14), 133 (23), 69 (50) ; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm) : 13.02 (1H, s), 8.02 (2H, d, *J*=8.9 Hz), 7.10 (2H, d, *J*=8.9 Hz), 6.84 (1H, s), 6.60 (1H, s), 3.86 (3H, s), 3.76 (3H, s) ; <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm) : 182.1 (C-4), 163.3 (C-2), 157.3 (C-7), 152.7 (C-5), 152.4 (C-9), 131.3 (C-6), 128.3 (C-2',6'), 122.8 (C-1'), 114.5 (C-3',5'), 104.1 (C-10), 103.0 (C-3), 94.3 (C-8), 59.9 (6-OMe), 55.5 (4'-OMe)

**화합물 4** - 백색 분말; mp : 167°C ; EI-MS *m/z* (rel. int.) : 468 (M<sup>+</sup>), 453 (4), 218 (26), 189 (22), 135 (12), 121 (12), 95 (13), 63 (100) ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, δ ppm) : 4.68 (2H, dd, *J*=2.5 Hz, H-29), 4.56 (1H, m, H-3), 2.03 (3H, s, 3-OAc), 1.69 (3H, s, H-30), 1.02 and 0.93 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.85 (6H, s, 2 × CH<sub>3</sub>), 0.82 and 0.72 (3H, s, 2 × CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, δ ppm) : 171.22 (C=O), 151.20 (C-20), 109.58 (C-29), 81.23 (C-3), 55.65 (C-5), 55.51 (C-9,18), 43.24 (C-17), 41.11 (C-14), 40.25 (C-8), 38.65 (C-22), 38.31 (C-1), 37.34 (C-13), 35.83 (C-4), 34.47 (C-10), 34.37 (C-16), 29.93 (C-7), 28.19 (C-21), 27.69 (C-23), 26.39 (C-15), 23.96 (C-12), 21.54 (C-2), 21.20 (C-11), 19.53 (C-30), 18.45 (C-6), 16.93 (C-28), 16.73 (C-24), 16.41 (C-25), 16.22 (C-26), 14.75 (C-27).

**화합물 5** - 백색 분말; FAB-MS : 281 ([M+H]<sup>+</sup>) ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, δ ppm) : 5.38 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.78 (2H, t, *J*=6.8 Hz, H-11), 2.36 (2H, t, *J*=7.3

Hz, H-2), 2.06 (4H, dd,  $J=14.0, 7.0$  Hz, H-8, 14), 1.65 (2H, m, H-3), 1.34 (14H, m,  $-(CH_2)_-$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm) : 178.4 (C-1), 130.46 (C-9), 130.26 (C-10), 128.31 (C-12), 128.15 (C-13), 32.15, 31.76, 29.91, 29.87, 29.37, 29.31, 29.28, 27.42, 25.87, 24.97, 22.91, 22.79, 14.28.

**화합물 6** – 미황색 분말; mp : 127°C ; EI-MS  $m/z$  (rel. int.) : 358 ( $M^+$ , 67), 327 (10), 205 (21), 163 (31), 151 (100), 137 (52), 131 (30) ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz,  $\delta$  ppm) : 6.82 (6H, m, H-2', 2'', 5', 5'', 6', 6''), 5.57 (2H, s, OH), 4.74 (2H, d,  $J=4.5$  Hz, H-2, 6), 4.25 (2H, dd,  $J=9.2, 7.0$  Hz, H-4, 8), 3.90 (6H, s, OMe), 3.88 (2H, dd,  $J=9.2, 3.6$  Hz, H-4, 8), 3.10 (2H, m, H-1,5) ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm) : 147.0 (C-3', 3''), 145.3 (C-4', 4''), 133.1 (C-1', 1''), 119.2 (C-6', 6''), 114.5 (C-5', 5''), 108.7 (C-2', 2''), 86.1 (C-2, 6), 71.8 (C-4, 8), 56.1 (OMe), 54.4 (C-1,5).

**화합물 7** – 미황색 분말 ; EI-MS  $m/z$  (rel. int.) : 270 ( $M^+$ , 100), 269 (30), 242 (40), 153 (36), 121 (27), 118 (20), 69 (15) ;  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz,  $\delta$  ppm) : 12.93 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-6'), 6.95 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-6) ;  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm) : 181.7 (C-4), 164.2 (C-7), 163.7 (C-2), 161.4 (C-4'), 161.1 (C-5), 157.3 (C-9), 128.5 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-3'), 103.6 (C-10), 102.8 (C-3), 98.8 (C-6), 93.9 (C-8).

**화합물 8** – 황색 분말; mp : 250°C ; FAB-MS : 477 ( $[M+H]^+$ ) ;  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz,  $\delta$  ppm) : 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-2', 6'), 7.13 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-3', 5'), 7.03 (1H, s, H-8), 6.94 (1H, s, H-3), 5.12 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, 4'-OMe), 3.77 (3H, s, 6'-OMe), 3.51 (1H, m, H-6''b), 3.49 (1H, m, H-5''), 3.35 (1H, m, H-2''), 3.26 (1H, m, H-4'') ;  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm) : 182.36 (C-4), 164.09 (C-2), 162.40 (C-4'), 156.54 (C-7), 152.54 (C-5), 152.19 (C-9), 132.69 (C-6), 128.44 (C-2', 6'), 122.73 (C-1'), 114.77 (C-3', 5'), 100.20 (C-1), 105.90 (C-10), 103.39 (C-3), 94.35 (C-8), 76.45 (C-5''), 75.75 (C-3''), 73.16 (C-2''), 69.51 (C-4''), 60.32 (C-6''), 55.56 (6-OMe).

**화합물 9** – 황색 분말; FAB-MS : 623 ( $[M+H]^+$ ) ;  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz,  $\delta$  ppm) : 12.95 (5-OH), 8.03 (2H, d,  $J=9.45$  Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d,  $J=9.45$  Hz, H-3', 5'), 6.94 (2H, s, H-6,8), 5.12 (1H, d,  $J=7.02$  Hz, H-1''), 4.70 (1H, brs, H-1'''), 3.96 (3H, s, 3-OMe), 3.76 (3H, s, 7-OMe), 3.63 (m), 3.47 (m), 1.05 (3H, d,  $J=6.10$  Hz, H-

6''') ;  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm) : 182.36 (C-4), 164.09 (C-7), 162.40 (C-5), 156.54 (C-4'), 152.54 (C-9), 152.19 (C-2), 132.69 (C-3), 128.44 (C-2', 6'), 122.73 (C-1'), 114.77 (C-3', 5'), 105.90 (C-10), 103.39 (C-1'''), 94.35 (C-1''), 76.45 (C-6), 75.75 (C-2''), 73.16 (C-5'''), 72.00 (C-3''), 70.76 (C-2'''), 70.43 (C-5''), 69.51 (C-4''), 68.31 (C-4''), 65.96 (C-6''), 60.32 (C-3-OMe), 55.36 (C-7-OMe), 17.76 (C-6''').

## 결과 및 고찰

화합물 1은 무색 gum상 물질로서 10%  $H_2SO_4$  (in EtOH) 에 의해 갈색으로 발색되었다.  $^1H$ -NMR spectrum에서는  $\delta$  5.15 (1H, s, Ha-17) 및  $\delta$  4.99 (1H, s, Hb-17)에서 olefinic proton signal,  $\delta$  4.22 (1H, dd,  $J=7.3, 3.0$  Hz),  $\delta$  3.71 (1H, dd,  $J=7.3, 3.0$  Hz) 및  $\delta$  3.55 (1H, dd,  $J=11.2, 7.0$  Hz)에서 oxygenated proton signal이 관찰되었다. 또한  $\delta$  0.87 (6H, d,  $J=6.9$  Hz, H-16, 20),  $\delta$  0.86 (3H, d,  $J=6.9$  Hz) 및  $\delta$  0.84 (3H, d,  $J=6.9$  Hz)에서 methyl group signal들이 관찰되었다.  $^{13}C$ -NMR spectrum에서는  $\delta$  148.2 (C-3)와  $\delta$  110.57 (C-17) 에서 olefinic carbon signal,  $\delta$  75.0 (C-2),  $\delta$  65.6 (C-1)에서 oxygenated carbon signal이 관찰되었다. 이상의 자료와 문헌연구를 통해서 화합물 1의 구조를 phytene-1,2-diol로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>16)</sup>와 비교하여 phytene-1,2-diol로 확정하였다.

화합물 2는 백색 분말상 물질로서  $^1H$ -NMR spectrum에서  $\delta$  5.35 (1H, m, H-6)에 olefinic proton signal,  $\delta$  3.52 (1H, m, H-3)에서 oxygenated proton signal이 관찰되었다.  $\delta$  1.01 (3H, s, H-19),  $\delta$  0.92 (3H, d, H-21),  $\delta$  0.83 (3H, d, H-26),  $\delta$  0.81 (3H, d, H-27),  $\delta$  0.80 (3H, t, H-29) 및  $\delta$  0.68 (3H, s, H-18)에서 terminal methyl group 6개가 관찰되었다.

$^{13}C$ -NMR spectrum data에서  $\delta$  140.7,  $\delta$  121.7에서 olefinic carbon signal,  $\delta$  71.8에서 oxygenated carbon signal이 관찰되었다. 이상의 자료들과 문헌 연구를 통해서 화합물 2의 구조를  $\beta$ -sitosterol로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>17)</sup>와 비교하여  $\beta$ -sitosterol로 확정하였다.

화합물 3은 황색 분말상 물질로서 10%  $H_2SO_4$  (in EtOH) 에 의해 황색으로 발색 후 황갈색으로 변색되었다.  $^1H$ -NMR spectrum에서는  $\delta$  13.02 (1H, s, H-5)에서 flavonoid의 특징적인 5번 위치의 hydroxy group signal,  $\delta$  8.02 (2H, d,  $J=8.9$  Hz),  $\delta$  7.10 (2H, d,  $J=8.9$  Hz)에서 para 치환된 aromatic proton signal이 관찰되었다. 또한  $\delta$  6.84 (1H, s, H-8),  $\delta$  6.60 (1H, s, H-3)에서 singlet proton signal,  $\delta$  3.86 (3H, s),  $\delta$  3.76 (3H, s)에서 methoxyl group signal이 관찰되었다.  $^{13}C$ -NMR spectrum에서는  $\delta$  182.1 (C-4)에서 oxygenated carbon signal,  $\delta$  157.3과  $\delta$  152.7에서 hydroxylated carbon

signal (C-7, C-5),  $\delta$  59.9와  $\delta$  55.5에서 methoxylated carbon signal (C-6, C-4')이 관찰되었다. 이상의 자료들을 통해서 화합물 3의 구조를 flavonoid 모핵에 methoxy group이 치환된 pectolinarigenin으로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>18)</sup>와 비교하여 pectolinarigenin으로 확정하였다.

화합물 4는 백색 분말상 물질로서 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  4.68 (2H, dd,  $J=2.5$  Hz, H-29)에서 methylene proton signal이 관찰되었으며,  $\delta$  2.03 (3H, s)에서 acetyl proton signal을 관찰할 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는  $\delta$  171.22 (C-Ac)에서 acetyl signal,  $\delta$  151.20 (C-20)과  $\delta$  109.58 (C-29)에서 methylene signal이 관찰되었다. 이상의 자료들과 문헌조사를 통해서 화합물 4의 구조는 epilupeol acetate로 추정하였고 문헌상의 data<sup>19)</sup>와 비교하여 이를 epilupeol acetate로 결정하였다.

화합물 5는 백색 분말상 물질로서 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  5.38 (4H, m)에서 olefinic proton signal,  $\delta$  2.78 (2H, t,  $J=6.8$  Hz)에서 2개의 double bond 사이에 있는 methylene group signal,  $\delta$  2.36 (2H, t,  $J=7.3$  Hz)에서 2개의 allylic methylene group signal,  $\delta$  2.06 (4H, dd,  $J=14.0, 7.0$  Hz)에서 2개의 allylic methylene group signal을 관찰할 수 있었다. 또한  $\delta$  1.34 (14H, m)에서 7개의 methylene group signal 및  $\delta$  0.90 (3H, t,  $J=7.3$  Hz)에서 methyl group을 확인할 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는  $\delta$  178.4 (C-1)에서 oxygenated carbon signal,  $\delta$  128~131 (C-9, 10, 12, 13)에서 olefinic carbon signal,  $\delta$  14~33에서 methylene carbon signal이 관찰되었다. 이상의 자료들을 통해서 화합물 5의 구조는 9, 12-octadecadienoic acid로 추정하였고 문헌상의 data<sup>20)</sup>와 비교하여 이를 9, 12-octadecadienoic acid로 확정하였다.

화합물 6은 미황색 분말상 물질로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 3-methoxy-4-hydroxy phenyl group의 전형적인 pattern으로서  $\delta$  6.89 (4H, m),  $\delta$  6.82 (2H, m)에서 3개의 aromatic proton signal들과  $\delta$  3.90 (6H, s)에서 1개의 aromatic methoxyl group에 의한 signal들이 관찰되었다.

<sup>13</sup>C-NMR spectrum data에서는 총 10개의 signal들이 관찰되었다. 그 중 3-methoxy-4-hydroxy phenyl group들에 의한 signal들 이외에  $\delta$  54.4, 86.1 및 71.8에서 3개의 signal들이 관찰되었는데 이로부터 furofuran ring의 존재를 추정할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 6은 3-methoxy-4-hydroxy phenyl group을 포함하는 대칭구조의 furofuran type lignan인 pinoresinol로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>21)</sup>와 비교하여 이를 (+)-pinoresinol로 확정하였다.

화합물 7은 미황색 분말상 물질로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  12.93 (1H, s, 5-OH)에서 flavonoid의 특징적인 5번 위치의 hydroxyl group signal,  $\delta$  7.92 (2H, d,  $J=8.3$  Hz),  $\delta$  6.95 (2H, d,  $J=8.3$  Hz)에서 para 형태로 치환된 aromatic

proton signal이 관찰되었다. 또한  $\delta$  6.76 (1H, s, H-3),  $\delta$  6.48 (1H, s, H-8),  $\delta$  6.16 (1H, s, H-6)에서 singlet proton signal이 관찰되었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는  $\delta$  181.7 (C-4)에서 oxygenated carbon signal,  $\delta$  164.2 (C-7),  $\delta$  161.4 (C-4') 그리고  $\delta$  161.1 (C-5)에서 hydroxylated carbon signal이 관찰되었다.

이상의 자료로부터 화합물 7은 flavonoid 모핵에 hydroxyl group 3개가 치환된 apigenin으로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>22)</sup>와 비교하여 이를 apigenin으로 확정하였다.

화합물 8은 황색 분말상 물질로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  12.90 (1H, s, 5-OH)에서 flavonoid의 특징적인 5번 위치의 hydroxyl group signal,  $\delta$  8.06 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-2', 6'),  $\delta$  7.13 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-3', 5')에서 para 형태로 치환된 aromatic proton signal이 관찰되었다. 또한  $\delta$  6.94 (1H, s, H-3)에서 치환되지 않은 proton signal,  $\delta$  3.86 (3H, s, 4'-OMe)와  $\delta$  3.77 (3H, s, 6-OMe)에서 methoxy signal이 관찰되었다. 그리고  $\delta$  5.12 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'')에서 anomeric proton signal과  $\delta$  3.51 (1H, m, H-6''b),  $\delta$  3.49 (1H, m, H-5''),  $\delta$  3.35 (1H, m, H-2''),  $\delta$  3.26 (1H, m, H-4'')에서 당의 proton signal이 관찰되었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는  $\delta$  182.36 (C-4)에서 oxygenated carbon signal,  $\delta$  162.40 (C-4), 152.54 (C-5)에서 methoxylated carbon signal,  $\delta$  100.2 (C-1'')에서 anomeric carbon signal이 각각 관찰되었다.

이상의 자료로부터 화합물 8은 flavonoid 모핵에 methoxy group 2개와 당이 치환된 형태로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>23)</sup>와 비교하여 이를 linaroside로 확정하였다.

화합물 9는 황색 분말상 물질로 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  12.95 (1H, s, 5-OH)에서 flavonoid의 특징적인 5번 위치의 hydroxyl group signal,  $\delta$  8.03 (2H, d,  $J=9.45$  Hz, H-2', 6'),  $\delta$  7.09 (2H, d,  $J=9.45$  Hz, H-3', 5')에서 para 형태로 치환된 aromatic proton signal이 관찰되었다. 또한  $\delta$  6.94 (2H, s, H-6, 8)에서 치환되지 않은 proton signal,  $\delta$  5.12 (1H, d,  $J=7.02$  Hz, H-1'')와  $\delta$  4.70 (1H, brs, H-1''')에서 glucose와 rhamnose의 anomeric proton signal이 각각 관찰되었다. 그리고  $\delta$  3.96 (3H, s, 3-OMe),  $\delta$  3.76 (3H, s, 7-OMe)에서 각각 methoxy signal이 관찰되었다.  $\delta$  3.63 (m),  $\delta$  3.47 (m)에서 당의 proton signal이 관찰되었고,  $\delta$  1.05 (3H, d,  $J=6.10$  Hz, H-6''')에서 rhamnose의 methyl proton signal이 관찰되었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는  $\delta$  182.36 (C-4)에서 oxygenated carbon signal,  $\delta$  103.39 (C-1'''), 94.35 (C-1'')에서 각각 당의 anomeric signal이 관찰되었다.  $\delta$  60.32 (3-OMe), 55.36 (7-OMe)에서는 methoxyl carbon signal이 관찰되었다. 이상의 자료로부터 화합물 9는 flavonoid 모핵에 methoxy group 2개가 치환되어 있고, glucose와 rhamnose가 연결되어 치환되어있는 형태로 추정하였고, 문헌상의 data<sup>24)</sup>

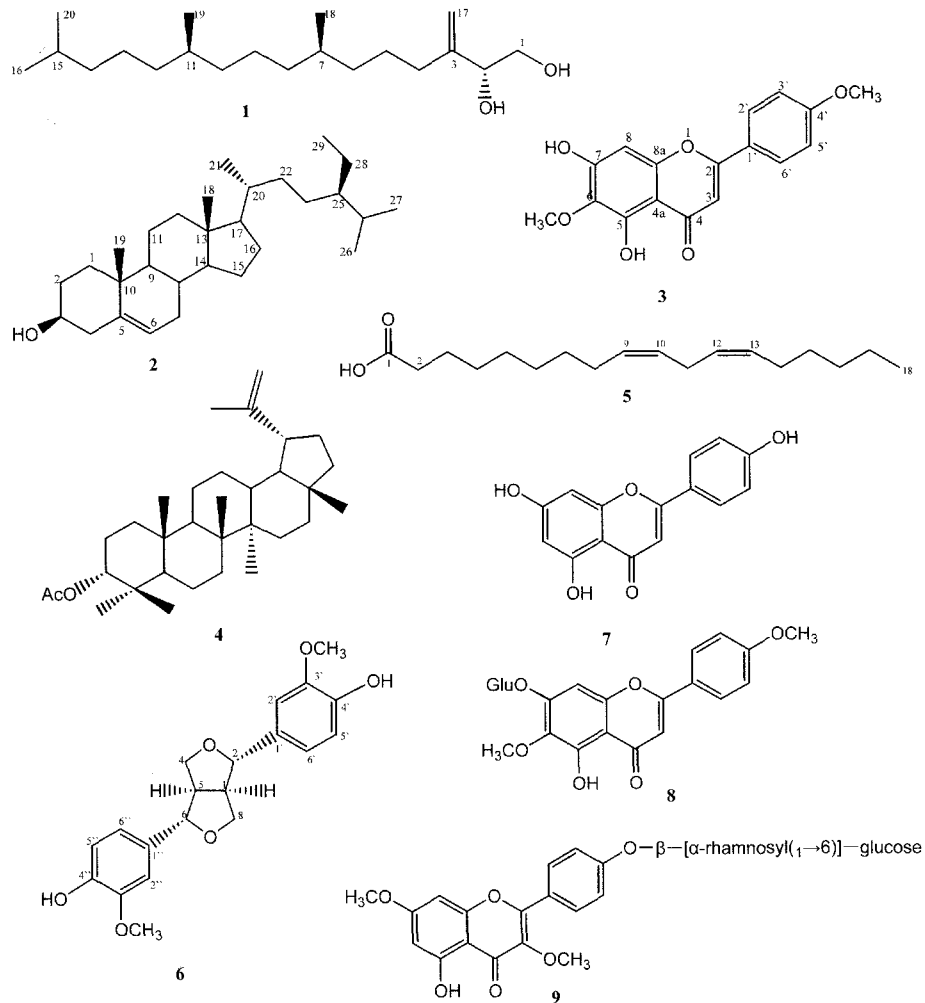


Fig. 1. The structures of compounds (1-9) isolated from *Cirsium nipponicum*.

와 비교하여 이를 siparunoside로 확인하였다. 이들 물질은 본 식물에서는 처음 분리 보고하는 성분들이다.

### 인용문헌

1. 이창복(2003) 原色大韓植物圖鑑 하권, 274. 향문사, 서울.
2. 안덕균(1998) 原色韓國本草圖鑑, 347. 敎學社, 서울
3. Lee, W. T. (1996) 한국식물명고(1), 1128. 아카데미 서적, 서울.
4. Do, J. C., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1994) Isolation of Pectolinarin from the Aerial Parts of *Cirsium nipponicum*, *Kor. J. Pharmacogn.* **25**: 73-75.
5. Takaishi, Y., Okuyama, T., Nakano, K., Murakami, K., Tomimatsu, T. and Yamahara, J. (1991) Polyolefinic Compounds from *Cirsium nipponicum* Roots. *Phytochem.* **30**: 1539-1542.
6. Park, J. C., Lee, J. H., and Choi, J. S. (1995) A Flavone diglycoside from *Cirsium japonicum* var. *ussuriense*. *Phytochem.* **39**: 261-262.
7. Lee, Y. C., Lee, S. K. and Yi, B. U. (1980) Chemical studies on the *Cirsium* species (4); Studies on the chemical constituents of flowers of *Cirsium maackii* Maximowicz var. *koraiense* Nakai. *성균관대학교 과학기술연구집* **8**: 115-117.
8. Lee, H. B., Kwak, J. H., Zee, O. P. and Yoo, S. J. (1994) Flavonoids from *Cirsium rhynoceros*. *Arch. Pharm. Res.* **17**: 273-277.
9. Yun, H. S. and Chang, I. M. (1978) Separation and Identification of Cirsimarín from *Cirsium pendulum* FISCH. *Kor. J. Pharmacogn.* **9**: 145-147.
10. Lim, C. N., Arisawa, M., Shimizu, M. and Morita, N. (1978) The constituents of *Cirsium japonicum* D.C. var. *takaense* Kitamura ; Isolation of two new flavonoids, Cirsitakaoside (IV) and Cirsitakaogenin(VI). *Chem. Pharm. Bull.* **26**: 2036-2039.
11. Lee, Y. C. and Park, Y. H. (1984) Chemical studies on *Cirsium* Species(V); Chemical constituents of the Roots of *Cir-*

- sium xanthocanthum*. *Kor. J. Pharmacogn.* **15**: 74-77.
12. Morita, N., Shimizu, M. and Arisawa, M. (1973) Two new flavone glycosides from *Cirsium lineare*. *Phytochem.* **12**: 421-423.
  13. Binder, R. G., Benson, M., Haddon, W. F. and French, R. C. (1992) Aplotaxene derivatives from *Cirsium arvense*. *Phytochem.* **31**: 1033-1034.
  14. Christensen, L. P. (1992) Aplotaxene derivatives from *Cirsium helenioides*. *Phytochem.* **31**: 2039-2041.
  15. Shen, Y. M. and Mu, Q. Z. (1990) New Furans from *Cirsium chlorolepis*. *Planta Med.* **56**: 472-474.
  16. Brown, G. D., Liang, G. Y. and Sy, L. K. (2003) Terpenoids from the seeds of *Artemisia annuae*. *Phytochem.* **64**: 303-323.
  17. Chang, I. M., Yun, H. S. and Kazuo, Y. (1981) Revision of <sup>13</sup>C NMR Assignments of  $\beta$ -Sitosterol and  $\beta$ -Sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside isolated from *Plantago asiatica* Seed. *Kor. J. Pharmacog.* **12**: 12-24.
  18. Takeshi, H., Kazuhiro, O., Ryoji, K., Kazuo, Y. and Chayan, P. (1995) Revised structure for hortensin, a flavonoid from *Millingtonia hortensis*. *Phytochem.* **40**: 287-290.
  19. Ganguly, A. K., Govindachari, T. R., Mohamed, P. A., Rahimtulla, A. D. and Viswanathan, N. (1966) Chemical constituents of *Glochidion hohenackeri*. *Tetrahedron* **22**: 1513-1519.
  20. Lee, W. B., Kwon, H. C., Cho, O. R., Lee, K. C., Choi, S. U., Baek, N. I., and Lee, K. R. (2002) Phytochemical constituents of *Cirsium setidens* Nakai and their cytotoxicity against human cancer cell lines. *Arch. Pharm. Res.* **25**: 628-635.
  21. Vermes, B., Seligmann, O. and Wagner, H. (1991) Synthesis of biologically active tetrahydro-furofuranlignan-syringin, pinoresinol -mono and bis-glucosides. *Phytochem.* **30**: 3087-3089.
  22. Bachir, B., Albert, J. C., Mourad, K. and Francois, T. (1992) Flavonoid glycosides from *Erica cinerea*. *Phytochem.* **31**: 2483-2486.
  23. Sanira, B., Aneela, W., Bina, S. S. and Fatima, Q. (2000) Nematicidal constituents of the aerial parts of *Lantana camara*. *J. Nat. Prod.* **63**: 765-767.
  24. Gilda, G. L., Simone, S. V. S., Thelma de Barros, M. B. and Franco, D. M. (2000) Kaempferol glycosides from *Siparuna apiosyce*. *Phytochem.* **55**: 679-682.

(2005년 5월 10일 접수)