

어저귀 지상부의 화학성분

김청룡 · 고해주 · 장영수 · 우은란*

조선대학교 약학대학

Chemical Constituents from the Aerial Parts of *Abutilon theophrasti*

Qinglong Jin, Hae Ju Ko, Young-Su Chang, and Eun-Rhan Woo*

College of Pharmacy, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract – Eleven compounds, lupenone (1), lupeol (2), stigmasterol (3), β -sitosterol (4), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid (5), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester (6), (+)-(1*S*,4*R*)-7-hydroxycalamenene (7), hibicuslide C (8), isopropyl- β -D-glucopyranoside (9), syringaresinol-4'-O- β -D-glucoside (10), and rutin (11) were isolated from the aerial parts of *Abutilon theophrasti*. The chemical structures of compounds 1-11 were determined by the basis of physico-chemical properties and spectroscopic methods such as 1D and 2D NMR. These compounds were isolated from this plant for the first time. In addition, compounds 6 and 9 were obtained for the first time as natural products not as synthetics.

Key words – *Abutilon theophrasti*, Aerial parts, Malvaceae.

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)는 아욱과(Malvaceae)에 속하는 한해살이 초본식물로서 높이 1.5 m 안팎이고 전체가 털로 덮여 있다. 잎은 호생하고 엽병이 길며 심장상 원형으로 끝이 갑자기 뾰족해지고 가장자리에 둔한 톱니가 있다. 8~9월에 윗부분의 엽액에 소화경이 있는 황색의 꽃이 피고 꽃받침 잎과 꽃잎은 각각 5개이다. 9월에 열매가 성숙되며 삭과는 심피가 윤상으로 나열되고 뾰족한 끝이 밖으로 젖혀지며 익으면 흑색의 분과가 촘촘히 서고 종자 겉에 털이 있다.^{1,2)} 이 식물의 전초를 경마라고 하며, 해독, 거풍의 효능이 있고, 이질, 중이염, 이명, 관절통을 치료한다. 뿌리를 경마근이라고 하며, 하리, 소변입력을 치료하고, 열매를 경실이라고 하며, 적백리, 나력을 치료한다.³⁾

지금까지 어저귀에 대한 성분연구는 거의 이루어지지 않은 것으로 조사되어 어저귀에 존재하는 식물화학적 성분을 탐색하기 위하여 본 실험을 진행하였다. 어저귀의 CH₂Cl₂ 분획과 *n*-BuOH 분획으로부터 11종의 화합물 lupenone(1), lupeol(2), stigmasterol(3), β -sitosterol(4), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid(5), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester(6), (+)-(1*S*,4*R*)-7-hydroxycalamenene(7), hibicuslide C(8) isopropyl- β -D-glucopyranoside(9), syringaresinol-4'-O- β -D-glucoside(10),

rutin(11) 등을 분리, 동정하였다. 모든 화합물은 어저귀에서 처음 분리된 화합물들이고 화합물 6과 9는 합성품으로 보고되었으나 천연에서 처음으로 분리되었다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)는 조선대학교 약학대학 약초원에서 채취하여 전문가(문영희 교수, 조선대 약학과 명예교수)의 동정과정을 거쳐 사용하였으며, 표본은 조선대학교 약학대학 표본실에 보관하고 있다.

기기 및 시약 – 용적측정기는 Fisher Scientific(Model 307N0043, canada)를 사용하였고 선광도는 AUTOPOL[®] automatic polarimeter(Rudolph Research Flangers, NJ07836)를 사용하였으며 IR 스펙트럼은 JASCO FT/IR-300E(JASCO Co., Japan)를 사용하였다. ESI-MS는 JMS 700(JEOL, Japan)을 사용하였고 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR은 VARIAN Unity Inova 500 및 JEOL JNM-LA 300을 사용하였다. 분취용 컬럼 크로마토그래피의 packing material로는 Kieselgel 60(63-200 μ m, Art. 7734, Merck), Kieselgel 60(40-63 μ m, Art. 9385, Merck), Sephadex LH-20(Beads size 25-100 μ m, sigma), MCI gel CHP20P(75-150 μ m, Mitsubishi Chemical Co.)을 사용하였다. Thin layer

*교신저자(E-mail): wooer@chosun.ac.kr
(Tel): +82-62-230-6369

chromatography용 plate는 precoated silica gel 60 F₂₅₄ plate(layer thickness 0.25 mm, 20×20 cm. Art. 5715, Merck) 와 precoated RP-18 F₂₅₄ S plate(layer thickness 0.25 mm, 20×20 cm. Art. 5423, Merck)를 사용하였으며 추출 및 컬럼 크로마토그래피용 용매는 1급 시약을 기타시약은 1급 또는 특급을 각각 사용하였으며 발색시약으로는 10% H₂SO₄를 사용하였다.

추출 및 분리 - 어저귀(*A. theophrasti*) 지상부 1.6 kg을 80% MeOH 로 3시간, 3회 반복 환류냉각 추출하고 여과, 감압 농축하여 43.4 g의 MeOH extract를 얻었다. MeOH extract를 증류수에 현탁하고 methylene chloride(CH₂Cl₂), ethyl acetate(EtOAc), *n*-butanol(BuOH), H₂O 순으로 계통분획하여 각각 7.4 g, 1.5 g, 5.6 g, 17.8 g의 분획물을 얻었다. CH₂Cl₂ 분획 6g에 대해 실리카젤 컬럼 크로마토그래피(Hexane:Acetone=20:1→1:1)를 실시하여 15개의 소분획(D-1, D-2...D-15)을 얻었다. 소분획 D-1(226 mg)에 대해 실리카젤 및 RP-18 컬럼 크로마토그래피(Hexane:EtOAc=100:1→1:1, 20:1, MeOH:H₂O=9:1)를 반복 실시하여 각각 화합물 **1**(2 mg), **6**(2 mg)을 얻었다. 소분획 D-2(161 mg)와 D-3(156 mg)에 대해 실리카젤 및 RP-18 컬럼 크로마토그래피(Hexane:EtOAc=100:1→1:1, 20:1, MeOH:H₂O=9:1)를 반복 실시하여 각각 화합물 **2**(7.9 mg), **7**(1 mg)을 얻었다. 소분획 D-4(180 mg)에 대해 RP-18 및 실리카젤 컬럼 크로마토그래피(MeOH:H₂O=9:1, Hexane:EtOAc=5:1)를 반복 실시하여 화합물 **3**(4 mg)을 얻었다. 소분획 D-5(37 mg)에 대해 실리카젤 컬럼 크로마토그래피(Hexane:EtOAc=100:1→1:1)를 반복 실시하여 화합물 **8**(27 mg)을 얻었다. 소분획 D-6(260 mg)에 대해 실리카젤 및 RP-18, MCI gel 컬럼 크로마토그래피(Hexane:EtOAc=5:1→1:1, 20:1, MeOH:H₂O=9:1)를 반복 실시하여 각각 화합물 **4**(3.9 mg), **5**(14.5 mg)을 얻었다.

n-BuOH 분획(5.5 g)에 대해 HP-20를 이용한 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 전개용매는 100% H₂O, 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH, 100% MeOH 순으로 용출시켜 6개의 소분획(B-1...B-6)을 얻었다. 소분획 B-2(598 mg)에 대해 실리카젤 및 RP-18 컬럼 크로마토그래피(CHCl₃:MeOH=10:1, MeOH:CH₃CN:H₂O=1:1:3)를 반복 실시하여 화합물 **9**(16 mg)을 얻었다. 소분획 B-4(1170 mg)에 대해 실리카젤 및 RP-18 컬럼 크로마토그래피(CHCl₃:MeOH=10:1, MeOH:CH₃CN:H₂O=1:1:3, MeOH:H₂O=2:3)를 반복 실시하여 각각 화합물 **10**(2.4 mg), 화합물 **11**(16 mg)을 얻었다.

화합물 1 - Colorless needles; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.69 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-29), 4.57 (1H, d, *J*=1.2 Hz, H-29), 1.69 (3H, s, CH₃), 1.07 (6H, s, 2×CH₃), 1.03 (3H, s, CH₃), 0.96 (3H, s, CH₃), 0.93 (3H, s, CH₃),

0.80 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 218.2 (C-3), 150.9 (C-20), 109.4 (C-29), 54.9 (C-5), 49.8 (C-9), 48.2 (C-18), 47.9 (C-19), 47.3 (C-4), 43.0 (C-17), 42.9 (C-14), 40.8 (C-8), 40.0 (C-22), 39.6 (C-1), 38.2 (C-13), 36.9 (C-10), 35.5 (C-16), 34.2 (C-7), 33.6 (C-2), 29.8 (C-21), 27.4 (C-15), 26.6 (C-23), 25.2 (C-12), 21.5 (C-11), 21.0 (C-24), 19.7 (C-6), 19.3 (C-30), 18.0 (C-28), 16.0 (C-25), 15.8 (C-26), 14.5 (C-27); EI-MS, *m/z* 424 [M]⁺.

화합물 2 - Colorless needles; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.69 (1H, brd, *J*=2.4 Hz, H-29b), 4.57 (1H, dd, *J*=1.2, 2.4 Hz, H-29a), 3.19 (1H, dd, *J*=5.1, 10.6 Hz, H-3), 2.38 (1H, m, H-19), 1.68 (3H, brs, CH₃-30), 1.03(3H, s, CH₃-26), 0.97 (3H, s, CH₃-27), 0.94 (3H, s, CH₃-24), 0.83 (3H, s, CH₃-25), 0.79 (3H, s, CH₃-23), 0.76 (3H, s, CH₃-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 150.9 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.3 (C-19), 48.0 (C-18), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 40.8 (C-8), 40.0 (C-22), 38.8 (C-4), 38.7 (C-1), 38.0 (C-13), 37.1 (C-10), 35.6 (C-16), 34.2 (C-7), 29.8 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 27.3 (C-15), 25.1 (C-12), 20.9 (C-11), 19.3 (C-30), 18.3 (C-6), 18.0 (C-28), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 15.4 (C-24), 14.5 (C-27); EI-MS, *m/z* 426 [M]⁺.

화합물 3 - Colorless amorphous powder; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.15 (1H, dd, *J*=15.0, 9.0 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, *J*=5.0, 9.0 Hz, H-23), 3.53 (1H, d, *J*=5.5 Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 140.7 (C-5), 138.7 (C-22), 129.7 (C-23), 122.1 (C-6), 72.2 (C-3), 56.6 (C-14), 56.4 (C-17), 51.6 (C-24), 50.5 (C-9), 42.7 (C-4), 42.6 (C-13), 40.9 (C-20), 40.2 (C-12), 37.7 (C-1), 36.9 (C-10), 32.3 (C-7, C-8, C-25), 32.0 (C-2), 28.7 (C-16), 25.8 (C-28), 24.7 (C-15), 21.5 (C-21), 19.8 (C-11, C-27), 19.4 (C-19), 19.3 (C-26), 12.4 (C-29), 12.3 (C-18); EI-MS, *m/z* 412 [M]⁺.

화합물 4 - Colorless needles; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.81, 0.83 (3H each, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-26, 27), 0.86 (3H, t, *J*=7.2 Hz, CH₃-29), 0.92 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-21), 1.01 (3H, s, CH₃-19), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, brd, *J*=5.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 39.7 (C-12), 42.3 (C-4, C-13), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-7, C-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), 21.0 (C-11), 19.8 (C-27), 19.4 (C-19), 19.0 (C-26), 18.8 (C-21), 12.0 (C-29), 11.8 (C-18); EI-MS, *m/z* 414

[M]⁺.

화합물 5 – Colorless oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.82 (1H, brs, H-28), 4.74 (1H, brs, H-28), 4.72 (1H, brs, H-31), 4.67 (1H, brs, H-31), 2.54 (1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.24 (1H, septet, *J*=6.8 Hz, H-25), 2.06 (1H, m, H-1), 1.38 (1H, m, H-1), 1.68 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-27), 0.96 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-21), 0.74 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-19), 0.41 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 28.8 (C-1), 31.3 (C-2), 180.2 (C-3), 149.4 (C-4), 45.8 (C-5), 27.7 (C-6), 25.0 (C-7), 47.7 (C-8), 21.3 (C-9), 26.9 (C-10), 27.0 (C-11), 33.0 (C-12), 45.1 (C-13), 48.9 (C-14), 35.6 (C-15), 28.1 (C-16), 52.2 (C-17), 18.0 (C-18), 30.0 (C-19), 36.1 (C-20), 18.3 (C-21), 34.9 (C-22), 31.3 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 22.0 (C-26), 21.9 (C-27), 111.5 (C-28), 19.7 (C-29), 19.3 (C-30), 105.9 (C-31); ESI-MS, *m/z* 455 [M+H]⁺.

화합물 6 – Colorless oil; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.81 (1H, brs, H-28), 4.73 (1H, brs, H-28), 4.72 (1H, brs, H-31), 4.67 (1H, brs, H-31), 3.67, (3H, s, -OCH₃), 2.54 (1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.24 (1H, septet, *J*=6.8 Hz, H-25), 2.06 (1H, m, H-1), 1.38 (1H, m, H-1), 1.68 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-27), 0.96 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-21), 0.74 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-19), 0.41 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-19); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 174.4 (C-3), 156.9 (C-24), 149.5 (C-4), 111.5 (C-28), 105.9 (C-31), 52.2 (C-17), 51.5 (-OCH₃), 48.9 (C-14), 47.7 (C-8), 45.8 (C-5), 45.1 (C-13), 36.1 (C-20), 35.6 (C-15), 34.9 (C-22), 33.8 (C-25), 33.0 (C-12), 31.4 (C-2), 31.3 (C-23), 30.0 (C-19), 29.0 (C-1), 28.1 (C-16), 27.7 (C-6), 27.0 (C-11), 26.9 (C-10), 25.0 (C-7), 22.0 (C-26), 21.9 (C-27), 21.3 (C-9), 19.7 (C-29), 19.3 (C-30), 18.3 (C-21), 18.0 (C-18); ESI-MS, *m/z* 469 [M+H]⁺.

화합물 7 – Colorless oil; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.94 (1H, s, H-5), 6.57 (1H, s, H-8), 4.50 (1H, brs, OH-7), 2.80 (1H, m, H-1), 2.53 (1H, m, H-4), 2.20 (3H, s, H-15), 2.18 (1H, m, H-11), 1.80 (1H, m, H-2b), 1.31 (1H, m, H-2a), 1.78 (1H, m, H-3a), 1.57 (1H, m, H-3b), 1.23 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-14), 1.01 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-13), 0.76 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 151.4 (C-7), 142.1 (C-9), 132.0 (C-10), 130.6 (C-5), 120.7 (C-6), 113.6 (C-8), 42.9 (C-4), 32.6 (C-1), 31.1 (C-2), 31.1 (C-11), 23.2 (C-14), 21.4 (C-3), 21.4 (C-13), 17.5 (C-12), 15.6 (C-15); EI-MS, *m/z* 218 [M]⁺.

화합물 8 – Yellow needles; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 13.85 (1H, s, OH-2), 11.08 (1H, s, CHO-1), 7.80 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-4), 7.36 (1H, s, H-5), 6.94 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-3), 6.31 (1H, s, OH-8), 3.78 (3H, s, OCH₃-7), 2.40 (3H, s, CH₃-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 197.7 (CHO-1), 166.1 (C-2), 149.3 (C-8), 140.0 (C-7), 139.2 (C-4), 127.4 (C-5), 124.3 (C-10), 124.2 (C-6), 123.5 (C-9), 116.8 (C-3), 111.4 (C-1), 59.6 (OCH₃-7), 15.8 (CH₃-6); EI-MS, *m/z* 232 [M]⁺.

화합물 9 – Colorless crystals; ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 4.33 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1), 4.03 (1H, sept, *J*=6.2 Hz, H-2'), 3.85 (1H, dd, *J*=1.0, 2.9 Hz, H-4), 3.65 (1H, d, *J*=6.6 Hz, 11.4 Hz, H-6a), 3.31 (1H, m, H-6b), 3.31 (1H, m, H-2), 3.30 (1H, m, H-3), 3.13 (1H, m, H-5), 1.22 (3H, d, *J*=6.2 Hz, H-1'), 1.18 (3H, d, *J*=6.2 Hz, H-3'); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ: 102.7 (C-1), 78.2 (C-5), 78.0 (C-3), 75.2 (C-2), 72.7 (C-2'), 71.8 (C-4), 62.9 (C-6), 24.0 (C-1'), 22.2 (C-3'); ESI-MS, *m/z* 223 [M+H]⁺.

화합물 10 – Colorless crystals; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-2'', 6''), 4.85 (1H, d, *J*=7.5 Hz, Glc H-1), 4.77 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-2), 4.72 (1H, *J*=4.0 Hz, H-6), 4.28 (2H, m, H-4a, 8a), 3.91 (2H, m, H-4b, 8b), 3.86, 3.84 (12H, each s, H-3', 5', 3'', 5''), 3.20~3.76 (6H, m, Glc H-2~6), 3.14 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 154.7 (C-3', 5'), 149.49 (C-3'', 5''), 139.7 (C-4'), 136.3 (C-4''), 135.7 (C-1'), 133.2 (C-1''), 105.0 (C-2', 6'), 104.6 (C-2'', 6''), 87.7 (C-2), 87.33 (C-6), 73.1 (C-4), 73.0 (C-8), 57.21 (2×OCH₃-3', 5'), 56.9 (2×OCH₃-3'', 5''), 55.8 (C-1, 5), 105.5, 75.8, 78.0, 71.5, 78.5, 62.8 (Glc C-1~6); ESI-MS, *m/z* 581 [M+H]⁺.

화합물 11 – Yellow powder; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.67 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.20 (1H, *J*=2.2 Hz, H-6), 5.10 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1''), 4.52 (1H, d, *J*=1.2 Hz, H-1'''), 3.25~3.81 (9H, m, H-2''~6'', 2'''~5'''), 1.12 (3H, d, *J*=6.0 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.5 (C-9), 158.6 (C-2), 149.9 (C-4'), 135.8 (C-3), 123.7 (C-1'), 123.2 (C-6'), 117.8 (C-5'), 116.2 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.9 (C-1''), 102.5 (C-1'''), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8), 78.4 (C-3''), 77.3 (C-5''), 75.9 (C-2''), 74.1 (C-4''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 71.5 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 68.7 (C-6''), 17.9 (C-6'''); ESI-MS, *m/z* 611 [M+H]⁺.

결과 및 고찰

화합물 1은 무색의 침상결정으로 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 0.80, 0.93, 0.96, 1.03, 1.07 1.69 에서 7개의 메틸기 피크가 나타나며 이중 저자장(δ 1.69)에서 나타나는 vinylic 메틸 피크로 isopropenyl 기의 존재를 추측할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 30개의 carbon 피크가 관찰되어 화합물 1은 triterpenoid 계열의 lupane 계 화합물로 추정하였다. 특히 δ 19.3, 150.9, 109.4의 피크로 lupane계의 C-20, C-29에 이중결합이 존재하는 isopropenyl 기를 확인할 수 있었으며 δ 218.2에서 carbonyl 기의 존재를 확인하였다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온이 m/z 424에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{4,5)}와 비교하여 화합물 1은 lupenone으로 동정하였다.

화합물 2는 무색의 침상결정으로 $^1\text{H-NMR}$ data가 화합물 1과 매우 유사한 것으로 보아 화합물 1과 같이 lupane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.19에서 전형적인 H-3 axial proton(dd, $J=5.1, 10.6$ Hz) 피크가 관찰되어 lupeol로 추정하였다. 이상의 결과는 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 δ 19.3, 150.9, 109.3, 79.0과 EI-MS data로도 확인할 수 있었다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{4,6)}와 비교하여 화합물 2는 lupeol로 동정하였다.

화합물 3은 백색의 분말상태로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 0.68, 0.81, 0.83, 0.92, 1.01에 각각 메틸기 피크가 나타났고 δ 5.35, 5.15, 5.02에서 olefinic 피크가 관찰되었으며, δ 3.51에서 hydroxy methine 피크가 multiplet으로 관찰되었다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 29개의 carbon 피크가 관찰되어 sterol 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 140.7에서 olefinic 4급 carbon과 δ 122.7, 138.3, 129.3 에서 olefinic carbon 피크의 존재를 확인하였다. EI-MS에서 분자이온이 m/z 413에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{7,9)}와 비교하여 화합물 3은 stigmasterol로 확인 동정하였다.

화합물 4는 백색 분말상태로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보면 δ 0.85, 0.94, 0.85에 메틸기 피크가 나타났고 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 29개의 carbon 피크가 관찰되어 sterol 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 특히 δ 71.4에서 수산기의 존재를 확인하였으며 δ 121.7과 δ 140.7로부터 C-5와 C-6사이 이중결합의 존재를 확인하였고 EI-MS에서는 분자이온이 m/z 414에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{4,6,7)}와 비교하여 화합물 4는 β -sitosterol^{7,10)}로 확인 동정하였다.

화합물 5는 무색의 오일로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 0.41, 0.74에 propane methylene 피크가 관찰되었고 δ 0.94, 0.96에 두 개의 3급 메틸기와 δ 0.90, δ 1.03에 3개의 2급 메틸기가 관찰되었고 δ 1.68에 vinylic 메틸기의 존재를 확

인할 수 있었다. 또한 δ 4.74, 4.82, 4.67, 4.72에 2개의 exo-methylene 기가 관찰되었다. 또 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 180.5에 나타나는 카르복실기 피크를 제외하고 30개의 carbon 피크가 관찰되는 것으로 보아 화합물 5는 triterpenoid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 특히 δ 149.7과 111.8 및 δ 157.1과 106.1피크로부터 2개의 이중결합이 존재함을 확인하였다. ESI-MS에서는 분자이온이 m/z 455[M+H]⁺에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치¹¹⁾와 비교하여 화합물 5는 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid로 동정하였다.

화합물 6은 무색의 오일로서 $^1\text{H-NMR}$ data가 화합물 5와 매우 유사한 것으로 나타나 5와 같이 seco-cycloartane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.67에서 전형적인 메톡실 피크가 나타나고 이상의 결과는 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 174.4, 51.5 피크와 HMBC 스펙트럼에서 메톡실기가 C-3의 carbonyl에 가까이 있는 것을 확인할 수 있었다. ESI-MS에서는 분자이온이 m/z 469 [M+H]⁺에 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{11,12)}와 비교하여 화합물 6은 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester로 동정하였다. 이 화합물은 합성품으로는 보고되었으나 천연에서 처음으로 분리된 화합물이다.

화합물 7은 무색의 오일로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 4.50에 수산기, δ 2.20에 1개의 벤젠환에 연결된 메틸기, δ 1.23에 시클로hex산에 연결된 메틸기, δ 2.18, 1.01, 0.76 등에 이소프로필기의 피크가 관찰되었다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 15개의 carbon 피크가 관찰된 점으로 보아 화합물 7은 sesquiterpene 계열의 화합물임을 예상할 수 있었고, 특히 δ 151.4, 142.1, 132.0, 130.6, 120.7, 113.6에 벤젠환의 존재와 기타 carbon 피크로부터 시클로hex산의 존재를 확인하였다. EI-MS에서는 분자이온이 m/z 218에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치¹³⁾와 비교하여 화합물 7은 (+)-(1S,4R)-7-hydroxycalamenene으로 확인 동정하였다.

화합물 8은 무색의 오일로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 2.40에 메틸기, δ 3.78에 메톡실기, δ 11.05에 알데히드기의 피크가 관찰되었고 δ 6.28, 13.84에 수산기의 피크가 관찰되었다. 특히 저자장된 δ 13.84에서의 수산기는 aldehydic carbonyl과 분자내 수소결합에 기인하는 것으로 판단되며 그 위치는 알데히드가 연결된 C-1옆의 C-2에 연결된 것으로 확인하였다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 13개의 carbon 피크가 관찰되었고 δ 197.7, 59.6, 15.8에 알데히드, 메톡실, 메틸기의 피크가 각각 확인되었다. EI-MS에서는 분자이온이 m/z 232에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치¹⁴⁾와 비교하여 화합물 8은 hibicuslide C로 확인 동정하였다.

화합물 9는 무색의 결정으로 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ

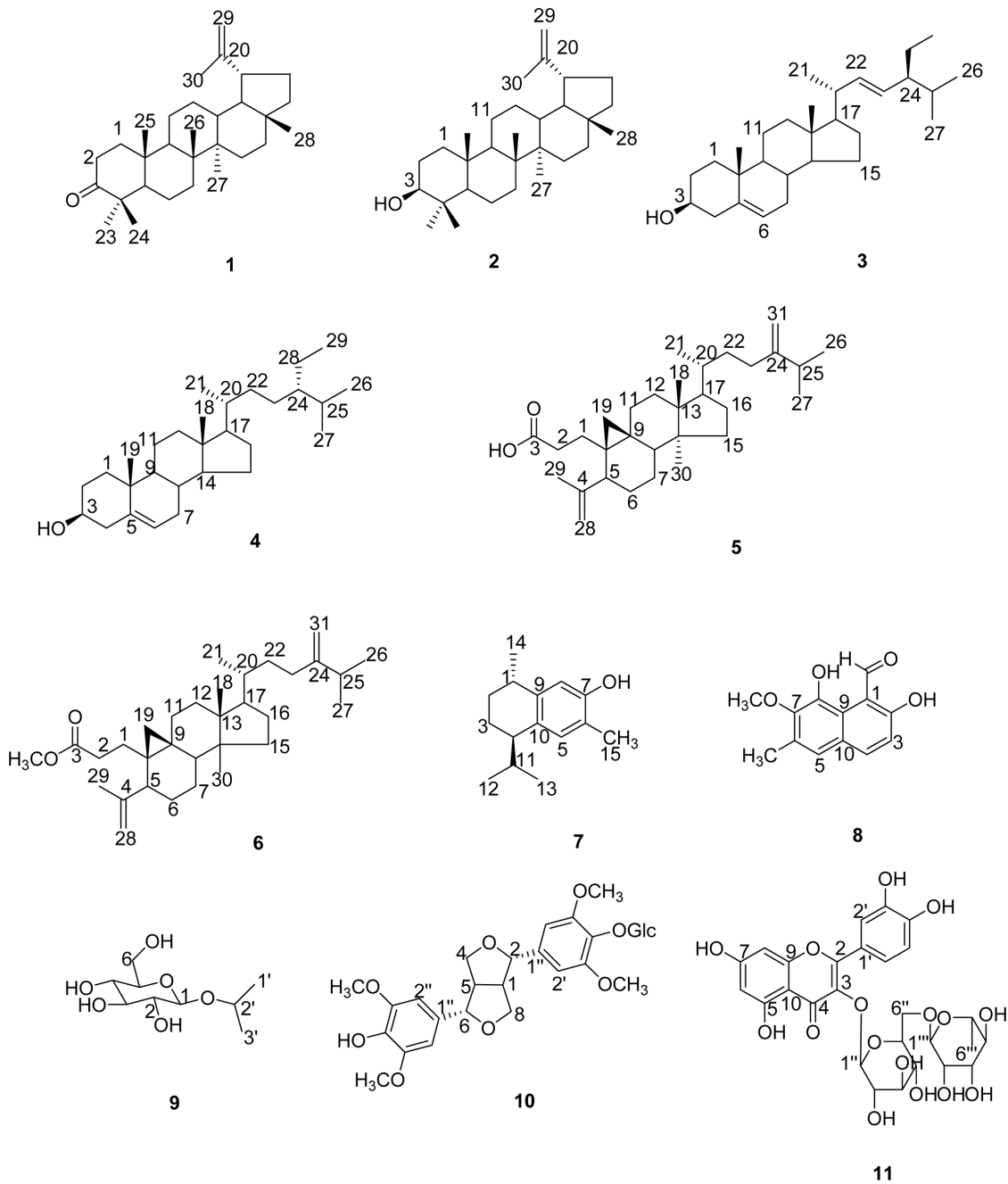


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1-11 from *A. theophrasti*.

4.03, 1.22, 1.18에 이소프로필기의 피크 외에 글루코즈에 유래하는 피크들이 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 9개의 carbon 피크가 관찰되었고 δ 24.0, 22.2에 2개의 메틸기, δ 102.7, 78.2, 78.0, 75.2, 71.8, 62.9에 글루코즈의 피크가 관찰되었다. 또한 ESI-MS에서 m/z 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 가 관찰되었다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치¹⁵⁾와 비교하여 화합물 9는 isopropyl-β-D-glucopyranoside로 확인 동정하였다. 이 화합물은 합성품으로는 보고되었으나 천연에서 처음으로 분리된 화합물이다.

화합물 10은 무색의 결정으로 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 δ 6.72, 6.65, 3.86, 3.84의 피크로 화합물 내에 2개의 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl기의 존재를 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl의 carbon 피크가 δ 154.7, 149.5, 139.7, 136.3, 135.7, 133.2, 105.0, 104.6, 57.2, 56.9에서 나타나고 또한 방향족환에 기인하는 탄소 피크 외에 δ 87.7, 87.3, 73.1, 73.0, 55.8에 나타난 6개의 피크들로 이 화합물은 furofuran 환을 가진 리그난으로 추정하였다. 또한 δ 105.5, 75.8, 78.0, 71.5,

78.5, 62.8 피크로부터 글루코스의 존재를 확인하였으며 ESI-MS에서 m/z 581 $[M+H]^+$ 가 관찰되었다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치¹⁶⁾와 비교하여 화합물 10은 syringaresinol-4'-O- β -D-glucoside로 확인 동정하였다.

화합물 11은 노란색의 분말로서 ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 6.39, 6.20의 피크로 flavonoid A환의 H-8 및 H-6의 피크와, δ 7.67, 7.63, 6.87에서 B환의 H-2', H-5', 및 H-6'에 기인하는 피크가 관찰되어 비당체는 quercetin임을 추정할 수 있었다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서 27개의 carbon 피크가 관찰되었고 δ 104.9, 102.5, 100.1, 95.0, 78.4, 77.3, 75.9, 74.1, 72.4, 72.2, 71.5, 69.8, 68.7, 17.9에서 rutinose의 존재를 확인할 수 있었으며 ESI-MS에서 m/z 611 $[M+H]^+$ 가 관찰되었다. 이와 같은 모든 data를 종합하고 기존에 보고된 문헌치^{17,18)}와 비교하여 화합물 11은 rutin으로 확인 동정하였다(Fig. 1 참조).

결 론

성분연구가 이루어지지 않은 국내 자생식물인 어저귀 (*Abutilon theophrasti* Medicus)의 지상부로부터 11종의 성분들을 단리하여 각각 lupenone(1), lupeol(2), stigmaterol(3), β -sitosterol(4), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid(5), 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester(6), (+)-(1S,4R)-7-hydroxycalamenene(7), hibiscuslide C(8) isopropyl- β -D-glucopyranoside(9), syringaresinol-4'-O- β -D-glucoside (10), rutin(11) 등을 분리, 동정하였다. 화합물 1-11은 어저귀에서 처음으로 분리된 화합물들이고 화합물 6과 9는 합성품으로는 보고되었으나 천연에서 처음으로 분리되었다.

사 사

이 논문은 2014년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

인용문헌

- 김태정 (1996) 한국의 자생식물 III, p. 88. 서울대학교출판부, 서울.
- 배기환 (2000) 원색도감. 한국의 자연시리즈 13 한국의 약용식물, p. 331. 교학사, 서울.
- 안 덕균 (1998) 한국본초도감, p 402. 교학사, 서울.
- Jung, H. S., Lee, E. J., Lee, J. H., Kim, J. S. and Kang, S. S.(2008) Phytochemical studies on *Astragalus* root(3)-Triterpenoids and sterols. *Kor. J. Pharmacogn.* **39**: 186-193.
- Kim, J. S., Han, S. J., Byun, J. H., Xu, Y. N., Yoo, S. W., Kang, S. S., Son, K. H., Chang, H. W. and Kim, H. P. (2001) Minor constituents from the roots of *Sophora flavescens*. *Nat. Prod. Sci.* **7**: 5-8.
- Fotie, J., Bohle, D. S., Leimanis, M. L., Georges, E., Rukungu, G. and Nkengfack, A. E. (2006) Lupeol long-chain fatty acid esters with antimalarial activity from *Holarrhena floribunda*. *J. Nat. Prod.* **69**: 62-67.
- Viswanadh, G. S., Ramaiah, P. A., Laatsch, H. and Maskey, R. (2006) Chemical constituents of the heartwood and bark of *Homonoia riparia*. *J. Trop. Med. Plants* **7**: 267-273.
- Akihisa, T., Matsubara, Y., Ghosh, P., Thakur, S., Shimizu, N., Tamura, T. and Matsumoto, T. (1988) The 24 α - and 24-epimers of 24-ethylcholesta-5, 22-dien-3 β -ol in two *Clerodendrum* species. *Phytochemistry* **27**: 1169-1172.
- Matsumoto, T., Nakagawa, M. and Itoh, T. (1984) 24 α -methyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol from seed oil of *Helianthus annuus*. *Phytochemistry* **23**: 921-923.
- Chang, B. S., kwon, Y. S. and Kim, C. M. (2004) The chemical structures and their antioxidant activity of the components isolated from the heartwood of *Hemiptelea Davidii*. *Kor. J. Pharmacogn.* **35**: 80-87.
- Kim, H. J., Lee, Q. K., Kim, T. S., Lee, H. K., Kim, Y. H., Bae, K. H. and Lee, I. S. (2001) A cytotoxic secocycloartenoid from *Abies koreana*. *Arch. Pharm. Res.* **24**: 527-531.
- Raldugin, V. A., Kukina, T. P., Yaroshenko, N. I. and Pentegova, V. A. (1987) Triterpenoids of the genus *Abies*. Part III. 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid from needles of *Abies sibirica*. *Khimiya Prirodnykh Soedinenii.* **2**: 306-307.
- Nabeta, K., Katayama, K., Nakagawara, S. and Katoh, K. (1993) Sesquiterpenes of cadinane type from cultured cells of the liver wort, *Heteroscyphus planus*. *Phytochemistry* **30**: 117-122.
- Wu, P. L., Wu, T. S., He, C. X., Su, C. H. and Lee, K. H. (2005) Constituents from the stems of *Hibiscus taiwanensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **53**: 56-59.
- Kurashima, K., Fujii, M., Ida, Y. and Akita, H. (2004) Simple synthesis of β -D-glycopyranosides using β -glycosidase from almonds. *Chem. Pharm. Bull.* **52**: 270-275.
- Vermes, B., Seligmann, O. and Wagner, H. (1991) Synthesis of biologically active tetrahydro-furofuranlignan-(syringin, pinoresinol)-mono- and bis-glucosides. *Chem. Pharm. Bull.* **30**: 3087-3089.
- Ahn, E. M., Han, J. T., Kwon, B. M., Kim, S. H. and Baek, N. I. (2008) Anti-cancer activity of flavonoids from *Aceriphyllum rossii* J. *Kor. Soc. Appl. Biol. Chem.* **51**: 309-315.
- Beck, M. A. and Haberlein, H. (1997) Flavonol glycoside from *Eschscholtzia californica*. *Phytochemistry* **50**: 329-332.

(2015. 5. 18 접수; 2015. 6. 8 심사; 2015. 6. 10 게재확정)