

Cirsium屬 植物의 成分 研究(V)

가시영경귀 地下部の 成分

李 容 柱 · 朴 瑢 薰

成均館大學校 藥學大學

Chemical Studies on *Cirsium* Species (V)

Chemical Constituents of the Roots of *Cirsium xanthocanthum*

Yong Choo LEE and Young Hoon PARK

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suweon 170, Korea

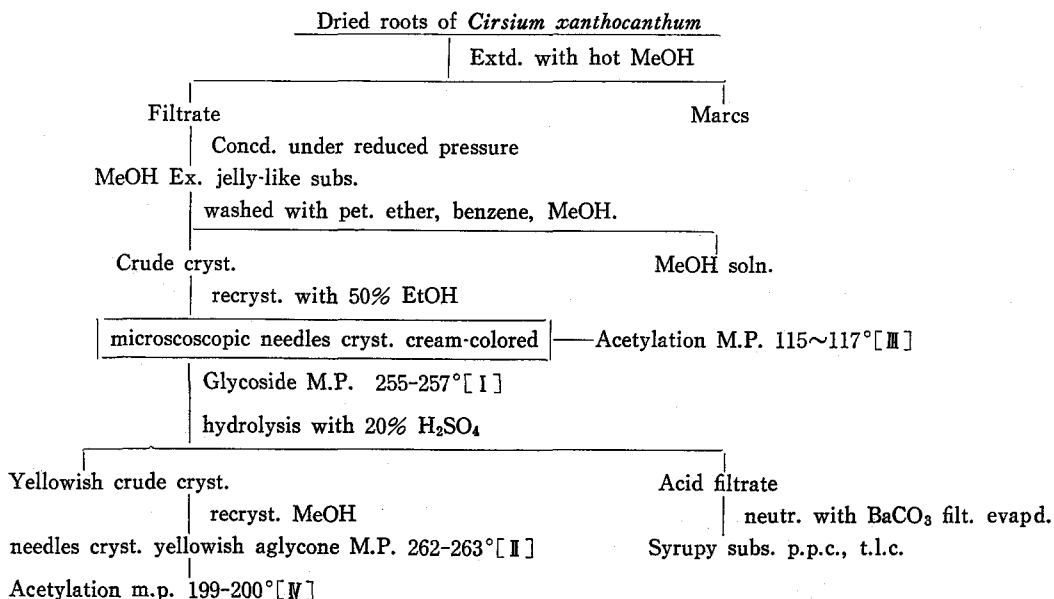
Abstract—*Cirsium xanthocanthum* (Compositae) is a perennial herb. From the roots of this plant which were used for arthritis, neuralgia and carbuncular abscess as folkloric remedies, linarin, mp 255~257°, was isolated and identified by chemical reactions and spectral data with authentic samples.

Keywords—*Cirsium xanthocanthum* · Compositae · linarin

*Cirsium*屬 植物은 菊花科(Compositae)에 속하는 多年生 草本으로 韓國에는 13種 6變種 1品種이 山野에 自生하고 있고¹⁾, 漢方醫學에서는 大薊, 小薊라 하여 根莖을 갖는 根, 全草를 用部로 理血藥으로써, 특히 大薊는 婦人의 赤白帶下

를 主治하고, 安胎, 吐血, 鼻衄을 멈추고, 人體를 肥健하게 한다고하며, 民間에서는 癰腫에 冷濕布로 使用되고 있다.²⁻³⁾

우리나라 民間에서는 이 屬 植物의 地下部를 關節炎, 神經痛等에 쓰이고 있으나, 가시영경귀



Scheme 1. Isolation and identification of substances.

(*Cirsium xanthocanthum*)의 地下部에 관한 研究는 報告되지 않아, 本 實驗에 着手하였다.

本 屬 植物에 對한 化學的 成分 研究를 보면 多數의 flavonoid系⁵⁻¹⁸⁾를 비롯하여 triterpenoid系, sterol系^{19,22)} 기타²³⁻²⁵⁾ 등이 報告되어 있고, 本 가시영경귀의 莖葉⁹⁾에서는 pectolinarin이 분리된 바 있다.

가시영경귀는 濟州道, 全南의 海邊島嶼地方의 山谷에 群生하고 있다.¹⁾ 著者들은 全南해안지방에서 採集한 本 植物 地下部를 MeOH로 加熱抽出하고, scheme I과 같이 처리하여 乳白色結晶, mp 255~257°의 物質 I을 얻어, 呈色反應, 標品과 混融 및 spectral data²⁶⁻²⁸⁾ 등을 종합하여 이 物質을 linarin으로 確認, 同定하였기에 報告한다.

實 驗 部

1. 材料 및 機器

1982年 7月 全南 자운도일대에서 이 植物의 開花期의 地下部를 採集하여 陰地에서 風乾(1kg)하여 使用하였다.

mp는 GALLENKAMP melting point Apparatus를 사용했으며 未補正하였고, UV는 SHIMAZU Model MPS-50L recording spectrophotometer, IR은 SHIMADZU IR-440 spectrophotometer (KBr disc), NMR은 Bruker 80 MHz FT spectrometer, TLC는 Kieselgel 60 F₂₅₄ (E. Merk)을 使用하였고, UV light, FeCl₃液으로 呈色시켰다.

2. 抽出 및 分離

가시영경귀의 地下部를 細切하여 MeOH로 水浴上에서 加熱抽出하고 濾過後, 濾液을 減壓濃縮하여 溶媒의 대부분을 회수하고, 1주일간 방치할 때, 회백색물질이 다량 석출되었다. 이를 濾別하고 溶媒를 완전히 溜去하여 jelly-like物質을 얻고 pet. ether, benzene에 可溶部를 제거한 후 冷MeOH로 충분히 세척하여 粗配糖體를 얻었다.

3. Glycoside의 理化學的 性狀 및 同定

粗 glycoside를 EtOH : H₂O(1 : 1)로 數回 재결정하여 乳白色微細針晶 I (6.2g), mp 255~

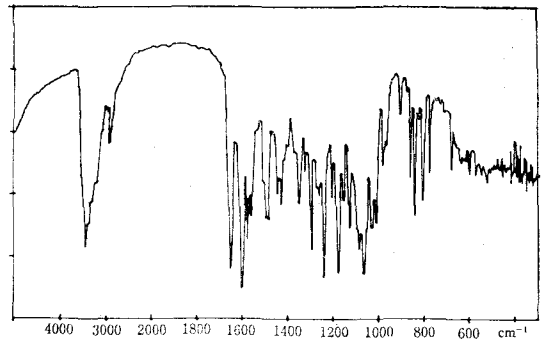


Fig. 1. IR spectrum of Substance I

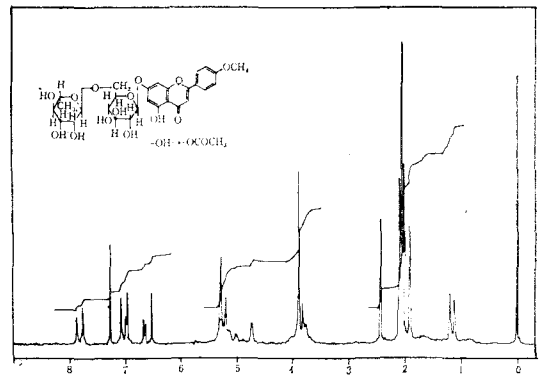


Fig. 2. NMR spectrum of substance III (In CDCl₃, δ = ppm from TMS)

257°을 얻었다. UV light 照射에 暗褐色, FeCl₃反應 赤褐色, Mg+HCl·Zn+HCl反應에 橙黃色을 띠었고, 標品 linarin과의 混融試驗에서 融點降下가 없었다. TLC : Rf 0.45 (CHCl₃:MeOH:H₂O=30 : 10 : 1) linarin Rf 0.45, Rf 0.52 (EtOAc : MeCOEt : MeOH : H₂O=4 : 3 : 1 : 2) linarin Rf 0.52, Rf 0.61 (n-BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 5) linarin Rf 0.61. UV, λ_{max}(EtOH) 270, 324nm; IR, ν_{max}(KBr) 3520~3040 (-OH), 1648 (α,β-unsaturated ketone), 1640~1500 (aromatic), 1060(glycosidic) cm⁻¹ [Fig. 1]

4. Glycoside I의 acetylation

Glycoside I(100mg)을 acetic anhydride (5ml)와 pyridine (5ml)으로 常法에 따라 反應시킨 후, 白色塊의 acetate를 70% MeOH로 재결정하여 無色鱗片晶 III mp 115~117°을 얻었으며 FeCl₃液에 呈色치 않았다. IR, ν_{max}(KBr)1760, 1250cm⁻¹ (acetoxy); NMR δppm(CDCl₃) 7.80 (2H, d,

$J=9$, H-2', 6'), 7.06(2H, d, $J=9$, H-3', 5') 6.90(1H, d, $J=2.5$, H-8), 6.64(1H, d, $J=2.5$, H-6), 6.52(1H, S, H-3), 5.28~4.69(8H, glucose · rhamnose의 각 H-1, 2, 3, 4), 3.8~3.9(7H, 4'-OCH₃, glucose · rhamnose의 각 H-5, 6, 6), 2.43(3H, S, 5-OAc) 2.15~1.90(18H, 각 S, 6X-OAc), 1.15(3H, d, $J=6$, rhamnosyl-CH₃) [Fig. 2.]

5. Glycoside의加水分解 및 aglycone의 同定

Glycoside I (350 mg)을 20% H₂SO₄로 2時間 동안 還流下 水浴上에서 加熱하고, 流水에 냉각 후, 석출한 鮮黃色沈澱을 여과하여 충분히 水洗한 다음, MeOH로 數回 재결정하여 鮮黃色針晶 II (115mg), mp 262~263°을 얻었다. UV light에 暗褐色, FeCl₃液에 紫褐色, Mg+HCl · Zn+HCl反應에 鮮赤色을 띠었고, 標品 acacetin과 混融試驗 結果 融點降下가 없었다. TLC: Rf 0.75 (CHCl₃: Me₂CO: HCOOH=9: 2: 1) acacetin Rf 0.75, Rf 0.60 (CHCl₃: MeOH: AcOH=7: 1: 1) acacetin Rf 0.60. UV, λ_{max}(EtOH) 270, 324nm, IR, ν_{max}(KBr) 3520~3040(-OH), 1648(α, β-unsaturated ketone), 1600~1500(aromatic)cm⁻¹.

6. Aglycone II의 acetylation

Aglycone II을 acetic anhydride와 anhydrous sod. acetate로 常法에 따라 反應시킨 후, 白色塊의 acetate를 80% MeOH로 재결정하여 無色針晶 IV mp 198~200°을 얻었다. FeCl₃液에 靑색치 않았고, 標品 diacetyl-acacetin과 混融試驗에서 融點降下가 없었다. IR, ν_{max}(KBr) 1760, 1250cm⁻¹,

7. 糖의 確認

Aglycone II을 濾別한 acid filtrate는 BaCO₃로 중화하고 여과시켜 얻은 濾液을 減壓濃縮하여 PPC, TLC로 糖을 確認한 結果 glucose 및 rhamnose을 確認하였다.

PPC, Rf 0.06, 0.23 (glucose 0.06, rhamnose 0.23, BAW=4: 1: 5)

TLC, Rf 0.12, 0.37 (glucose 0.12, rhamnose 0.37, EtOAc: isopropanol: H₂O=65: 23.5: 11.5, Kieselgel 60G prepared with 0.02M sod. acetate)

考 察

一般的으로 flavonoid類의 生理活性으로써 permeability decreasing, antiphlogistic, antihaemorrhagic, hypotonic, antispasmodic 등을 報告³⁰⁾하고 있는 것으로 보아, 前述한 마와 같이 漢方醫學, 民間요법의 응용면에서, 本成分등에 기인하는 것인지, 그 生理活性에 對해서는 追後 報告하고자 한다.

또한 本植物의 莖葉에서 이미 pectolarin이 단리되었고⁹⁾, 이번에 地下部에서 linarin이 단리, 확인됨으로써, 가시영경귀에 linarin, pectolarin이 공존하고 있음이 밝혀졌다. *Cirsium*屬 植物에 上記 두 성분이 공존하는 식물은 *C. coloradense*¹²⁾, *C. kamtshaticum*, *C. pectinellum*¹³⁾, 3種에 불과하여, 本研究는 *Cirsium*屬 植物의 分類에 意義가 있다고 생각된다.

結 論

가시영경귀 (*Cirsium xanthocanthum*, Compositae)의 地下部를 MeOH로 抽出하여, 乳白色微細針晶의 glycoside mp 255~257°을 얻었으며, 이를 加水分解하여 黃色針晶의 aglycone mp 262~263°과 糖(glucose, rhamnose)을 얻었다. 이들 物質들의 理化學的 性狀, 標品과의 混融試驗 TLC, PPC, spectra data로 本 glycoside는 linarin (acacetin-7-rutinoside)임을 同定하였다.

謝辭—本研究의 수행에 있어서 많은 조언을 하여주신 劉承兆교수, 서울대 生藥研究所 姜三植교수께 感謝드리며, 機器分析에 도움을 주신 本大學校 化學科 趙顯星, 劉應哲씨께 謝意를 表합니다. 本研究는 1983년도 成均學術研究費로 이루어 졌으며 이에 感謝드립니다.

〈1984년 3월 12일 접수; 3월 26일 수리〉

文 獻

1. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 新志社, 서울, 1954.
2. 神戶醫學研究會, 漢藥의 臨床應用, 醫齒藥出版(株)

- 日本, 319(1978).
3. 劉承兆：成均館大學校論文集, 9, 331(1964)
 4. 難波恒雄：原色和漢藥圖鑑(上), 保育社, 日本, 183(1980).
 5. Morita, N., Naokato, T., Fukuda, M. and Shimizu, M.: *Syoyakugaku zasshi*, 8, 19(1965).
 6. 中冲太七郎, 森田直賢：藥學雜誌, 79, 1338(1959).
 7. 中冲太七郎, 森田直賢：藥學雜誌, 80, 1296(1960).
 8. 李容柱, 李暎煥, 金正圭：成均館大學校 科學技術研究所報, 3, 69(1975).
 9. 李容柱, 李聖圭, 曹喜子：成均館大學校 科學技術研究所報, 1, 19(1971).
 10. Morita, N., Naokato, T., Fukuda, M. and Shimizu, M.: *Syoyakugaku zasshi*, 9, 18(1964).
 11. 金鍾源：暁星女子大學研究論文集, 14, 15, 493(1974).
 12. Gardner, R.C.: *Phytochemistry*, 12, 223 (1973).
 13. Morita, N., Shimizu, M. and Arisawa, M.: *Phytochemistry*, 12, 421(1973).
 14. 森田直賢, 清水岑夫：藥學雜誌, 83, 615(1963).
 15. 尹惠淑, 張日武：生藥學會誌, 9, 145(1978).
 16. Wallace, W. and Bohm, B.A.: *Phytochemistry*, 10, 452 (1971).
 17. Wallace, W.: *Phytochemistry*, 13, 2320(1974).
 18. McGowan, S.G. and Wallace, J.W.: *Phytochemistry*, 11, 1503(1972).
 19. Dominguez, X.A. and Gonzalez, A.: *Phytochemistry*, 13, 2001(1974).
 20. Dutta, C.P., Ray, L.P.K., and Roy, D.N.: *Phytochemistry*, 11, 2267(1972).
 21. 李容柱, 李聖圭, 李炳旭：成均館大學校 科學技術研究所報, 8, 115(1980).
 22. 李容柱, 池王杓：成均館大學校 論文集, 19, 41(1974).
 23. Tulloch, A.P. and Hoffmann, L.L.: *Phytochemistry*, 21, 1639(1982)
 24. Bohlmann, F. and Abraham, W.R.: *Phytochemistry*, 20, 855(1981)
 25. Yano, K.: *Phytochemistry*, 16, 263(1977)
 26. 林孝三：植物色素, 養賢堂, 日本, 176(1980).
 27. Looker, J.H.: *J. Org. Chem.*, 27, 381(1962).
 28. 姜三植, 藥學會誌, 26, 139(1982).
 29. Stahl, E.: *Thin layer chromatography*, 2nd., 807(1973).
 30. 紫田承二：生物活性天然物質, 醫齒藥出版(株), 日本, 425(1978).