

물쭉의 Peroxide 성분

장 우 영 · 이 강 노
성균관대학교 약학대학

A New Endoperoxide from *Artemisia selengensis*

Woo Young Jang and Kang Ro Lee

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract—From the ethanol extract of the leaves of *Artemisia selengensis* a new sesquiterpene endoperoxide, bisabolene-2,5-endoperoxide, has been isolated. The structure of the peroxide was established on the basis of spectroscopic evidence.

Keywords—*Artemisia selengensis* • Compositae • sesquiterpene • bisabolene-2,5-endoperoxide

물쭉(유기노, *Artemisia selengensis* Turcz.)은 국화과(Compositae)에 속하는 다년생 초본으로서 냇가의 약간 습한 곳에서 잘 자라며 옛부터 한방에서 황달, 간염, 간암, 간경변, 간디스토마, 구토, 설사^{1,2)} 등에 널리 사용되어 오고 있다.

물쭉에 관한 연구로는 Birmecker 등³⁾이 뿌리에서 C₁₄ acetylene 화합물을 분리하여 입체 구조를 연구하여 보고한 것 이외에는 문헌상에 보고된 바 없다.

저자 등은 유기노 잎의 에탄올 엑스로부터 새로운 물질인 bisabolene 계 sesquiterpene endoperoxide을 분리하여 구조를 결정하였기에 보고하고자 한다.

실험 방법

시약 및 기기—Column chromatography는 silica gel 60(230~400 mesh, Merck)을 사용하였고, 박층 chromatography는 precoated TLC plate silica gel 60 F₂₅₄를 이용하였다. LPLC(low pressure liquid chromatography)용 pump는 Duramat-Dosier pump(Chemie und Filter

GmbH, Germany), 컬럼은 Lobar^(R)-Lichroprep Si 60(Merck)을 사용하였다.

화합물의 발색 및 확인은 anisaldehyde-H₂SO₄ 및 peroxide 발색시약인⁴⁾ colour developer 3(Merck)을 이용하였고 기타 시약은 일급시약을 정제없이 추출 및 컬럼 크로마토그래피에 사용하였다.

용접은 Gallenkamp melting point apparatus(uncorrected), IR은 6160 FT-IR(Analect Instrument, U.S.A.), NMR은 Bruker AM-300 spectrometer, GC/MS는 Hewlett-Packard model 5890/5987 X 기기를 사용하였다.

실험재료—본 실험에 사용된 물쭉(유기노)은 1992년 9월 경기도 남양주군 구암리 부근에서 약 3 kg을 채취하여 신선한 상태에서 잎부위만을 세절하여 사용하였다.

추출 및 분리—세절한 잎 약 1.4 kg을 상온에서 에탄올로 2회 추출하여 얻은 엑스 약 200g을 hexane-ethylacetate(3:1)을 전개용매로 silica gel column chromatography를 반복수행하여 peroxide 분획을 얻은다음 이 분획을 LPLC column chromatography로 정제하였다.

Peroxide 분획의 정제—Peroxide 분획 약 1.2

g은 peroxide 발색시약^{4,5)}에 발색되는 부분을 분획한 것으로 hexane-ethylacetate(15 : 1)을 전개용매로하여 Lobar column A를 이용하여 정제하였으며 미황색의 액체 38 mg을 얻었다.

Bisabolene-2,5-endoperoxide(**1**)—IR, ν_{\max}^{KBr} 2962, 2926, 1653(C=C), 1456, 939, 902 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.17(1H, dt, $J=6$, 1.8 Hz, H-6), 5.03(1H, brt, $J=7\text{Hz}$, H-10), 4.58(1H, m, H-5), 4.41(1H, m, H-2), 2.31(1H, m, H-3), 2.00(2H, m, H-4, H-9'), 1.92(3H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-15), 1.68(3H, s, H-13), 1.58(3H, s, H-12), 1.35(2H, m, H-8), 1.06(2H, m, H-3', 7), 0.79(3H, d, $J=6.5\text{Hz}$, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 141.9(C-1), 131.6(C-11), 124.3(C-10), 122.9(C-6), 75.6(C-2), 73.6(C-5), 40.0(C-4), 36.7(C-7), 33.9(C-8) 28.3(C-3), 25.6(C-13), 24.8(C-9), 18.5(C-15), 17.6(C-12), 16.0(C-14); MS, m/z (rel. int.) (t_R : 0.94) 239[M^+](18), 204(1), 203(5), 165(11), 161(10), 154(19), 147(12), 136(18), 135(12), 134(10), 125(24), 121(29), 19(78), 107(21), 69(100).

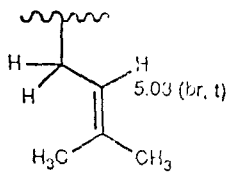
실험결과 및 고찰

화합물 **1**은 peroxide 발색시약에 서서히 청색으로 발색되므로 endoperoxide임을 예상할 수 있다.⁴⁾ 이 화합물은 EI-MS에서 분자량을 알 수가 없었으며, 단지 GC/MS의 분해된 여러 피크 중에서 강도가 가장 높은 피크 ($t_R=0.94$ min)가 분자량이 236이므로 이것을 분자량으로 가정하여 보면 분자식이 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 가 될 수 있다.

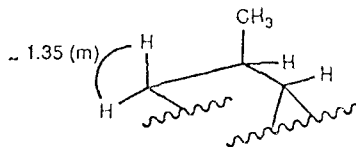
이 분자식은 $^1\text{H-NMR}$ (탄소수 15) 및 DEPT (CH_3 ; 4, CH_2 ; 3, CH; 6, C; 2)등의 자료를 종합하여 올바른 분자식으로 확인하게 되었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서 δ 5.03(brt, $J=7\text{Hz}$)ppm의 수소는 $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ COSY spectrum과 DEPT analysis로부터 δ 124.3 ppm의 CH에 해당되며, 이 수소는 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY spectrum에서 1.68(brs) 및 1.58(brs)의 methyl기들과, 또 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 δ 24.8 ppm에 나타나는 methylene 수소(δ 1.85, m; 2.02, m)들과 커플링을 하고 있다.

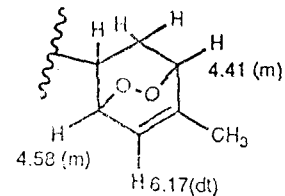
이들 methyl기들과 커플링을 하고 있지만 methyl기는 singlet이므로 long range 커플링으로



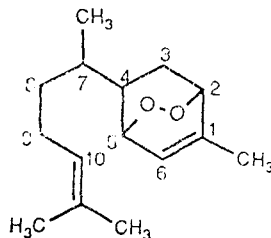
부분구조 A



부분구조 B



부분구조 C



1

추측되며, methylene수소들과는 ABX-system을 형성하리라 예상되나 peak들이 broad하여 J value는 구할 수 없었다. 이들 자료를 근거로 부분구조 A를 예상할 수 있다.

$^1\text{H-NMR}$ 의 δ 1.35(m) ppm은 $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ 및 DEPT spectrum으로 부터 δ 33.9 ppm에서 나타나는 탄소에 결합된 methylene proton이며 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ spectrum에서 1.06(m) ppm의 methine proton 및 1.85(m)와 2.02(m) ppm에 나타나는 methylene proton과 커플링함을 알 수 있다. 또한 1.06(m) ppm의 methine proton은 δ 0.79(d, $J=6.5$ Hz) ppm의 methyl 및 2.02(m) ppm의 proton과 커플링한다. 이상의 자료에서 부분구조 B를 가정할 수 있다.

δ 4.58(m) 및 4.41(m) ppm의 proton은 $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ 및 DEPT spectrum 분석에 의하여 각각 73.6 및 75.6 ppm에서 나타나는 탄소에 결합된 methine 수소들이며 화학적 이동으로 부터 peroxide기(-O-O-)에 연결되어 있음을 알 수 있다.⁶⁾

δ 6.17(dt, $J=6, 1.8$ Hz) ppm의 olefin proton은 δ 4.58(m) ppm의 methine proton과 vicinal

Table I. $^1\text{H-NMR}$ data and $^1\text{H-}^1\text{H}$ correlation of substance 1, bisabolene-2,5-endoperoxide (300MHz, CDCl_3)

| H | δ (ppm) | $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ | J (Hz) |
|----|----------------|------------------------------|--|
| 2 | 4.41 m | H-3, 3', 6 | |
| 3 | 1.06 m | H-2, 3', 4 | |
| 3' | 2.31 m | H-2, 3', 4 | |
| 4 | 2.02 m | H-3, 3', 5, 7 | |
| 5 | 4.58 m | H-4, 6 | |
| 6 | 6.17 dt | H-2, 5, 15 | $J_{5,6}=6\text{Hz}, J_{6,5}=1.8\text{Hz}$ |
| 7 | 1.06 m | H-4, 8, 14 | |
| 8 | 1.35 m | H-7, 9, 9' | |
| 9 | 1.85 m | H-8, 9', 10 | |
| 9' | 2.02 m | H-9', 8, 10 | |
| 10 | 5.03 brt | H-9, 9', 12, 13 | $J_{9,10}=J_{9,10}=7\text{Hz}$ |
| 12 | 1.58 brs | H-10 | |
| 13 | 1.68 brs | H-10 | |
| 14 | 0.79 d | H-7 | $J_{7,14}=6.5\text{Hz}$ |
| 15 | 1.92 d | H-6 | $J_{6,15}=1.8\text{Hz}$ |

Table II. $^{13}\text{C-NMR}$ data, DEPT analysis and $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ correlation of substance 1, bisabolene-2,5-endoperoxide(75MHz, CDCl_3)

| C | δ (ppm) | DEPT | $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ | |
|----|----------------|---------------|---------------------------------|---------|
| | | | δ (ppm) | H |
| 1 | 141.9 | C | | |
| 2 | 75.6 | CH | 4.41 m | H-2 |
| 3 | 28.3 | CH_2 | 1.06 m | H-3 |
| | | | 2.31 m | H-3' |
| 4 | 40.0 | CH | 2.02 m | H-4 |
| 5 | 73.6 | CH | 4.58 m | H-5 |
| 6 | 122.9 | CH | 6.17 dt | H-6 |
| 7 | 36.7 | CH | 1.06 m | H-7 |
| 8 | 33.9 | CH_2 | 1.35 m | H-8, 8' |
| 9 | 24.8 | CH_2 | 1.85 m | H-9, 9' |
| | | | 2.02 m | |
| 10 | 124.3 | CH | 5.03 t | H-10 |
| 11 | 131.6 | C | | |
| 12 | 17.6 | CH_3 | 1.58 s | H-12 |
| 13 | 25.6 | CH_3 | 1.68 s | H-13 |
| 14 | 16.0 | CH_3 | 0.79 d | H-14 |
| 15 | 18.5 | CH_3 | 1.92 d | H-15 |

커플링($J=6$ Hz)을 하며, 또한 4.41(m) ppm의 methine proton과도 long range커플링(W-coupling, $J=1.8$ Hz)을 한다. δ 1.92(d, $J=1.8$ Hz) ppm의 methyl기 역시 6.17(dt) ppm의 methine proton과 커플링을 하고 있다.

$^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ spectrum으로 부터 δ 1.06(m) 및 2.31(m) ppm의 proton은 δ 28.3 ppm에서 나타나는 탄소에 결합된 methylene 수소들이며, $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ spectrum에 따르면 δ 4.41(m)의 수소 및 2.02(m) ppm의 수소와 커플링을 하고 있다.

δ 4.58(m) ppm의 methine proton은 2.02(m) ppm의 수소와 커플링을 함으로서 이상의 자료를 종합하면 부분구조 C로 귀결될 수 있다.

상기한 부분구조 A, B 및 C를 종합하여 화합물 1의 구조로서 sesquiterpene endoperoxide인 bisabolene-2,5-endoperoxide를 추측할 수 있다. 이 구조는 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 및 $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ data와도 잘 일치되고 있으며, 지금까지 bisabolene-1,4-endoperoxide는 *Artemisia*류에서 보고된 바

있으나⁷⁻⁹⁾, bisabolene-2,5-endoperoxide는 천연에서 처음 분리되어 구조가 결정되었다.

감사의 말씀—본 연구는 1992년도 한국과학재단 연구비 (921-1600-022-1) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사한다.

〈1993년 3월 15일 접수 : 3월 31일 수리〉

참 고 문 헌

1. 김재길 : 원색 천연 약물 대사전, 남산당, p.62 (1984).
2. 이선주 : *Korean Folk Medicine*, 서울대학교 출판부, p.122 (1966).
3. Birmecker, W., Wallnöfer, B., Hofer, O. and Greger, H.: *Tetrahedron* 44, 267(1988).
4. 이강노 : 생약학회지 22, 145(1991).
5. Huber, W. and Fröhlke, E.: *Chromatographia* 5, 256(1972).
6. Itokawa, H., Watanabe, K., Morita, H., Migashi, S. and Itaka, Y.: *Chem. Pharm. Bull.* 33, 2023 (1985).
7. De Pascual-T, J., Caballero, E., Caballero, C., Anaya, J. and Gonzalez, M.S.: *Phytochemistry* 22, 1757(1983).
8. Bohlmann, F., Jakupovic, J. and Zdero, C.: *Phytochemistry* 17, 2034(1978).
9. Bohlmann, F. and Fritz, U.: *Phytochemistry* 19, 2471(1980).