

섬바디 뿌리의 성분 연구(II)

김 범 해 · 권 용 수 · 김 창 민
강원대학교 약학대학

A Study on the Chemical Components from the Roots of *Dystaenia takeshimana*

Beom Hae Kim, Yong Soo Kwon and Chang Min Kim

College of Pharmacy, Kang Won National University, Chun Cheon 200-701, Korea

Abstract—From the benzene soluble and butanol soluble portions of *Dystaenia takeshimana* Kitagawa which is indigenous to Korea, umbelliferone, skimmin, isoscopoletin, β -sitosterol, campesterol and stigmasterol have been isolated and identified on the basis of spectral data.

Keywords—*Dystaenia takeshimana* · Umbelliferae · coumarin · umbelliferone · skimmin · isoscopoletin · β -sitosterol · campesterol · stigmasterol

섬바디 *Dystaenia takeshimana* Kitagawa는 Umbelliferae에 속하는 다년생 초본으로 전남(무등산), 충남(안면도), 경기(용문산)를 비롯하여 주로 울릉도에 자생하고 있는 우리나라 특산식물의 하나로 민간에서는 울릉강활이라 하여 강활과 같은 용도로 쓰이는 일도 있다.^{1,2)}

이 식물의 분과는 능주가 얇고 넓은 날개가 있으며 종자가 과피와 밀착되어 있고 악치편이 아주 뚜렷하며 잎맥의 성질이 다르다는 특징을 들어 *Peucedanum*속, *Ligusticum*속, *Angelica*속 및 *Ostericum*속과는 다르고, 일본종인 *Dystaenia ibukiensis* Kitagawa 보다는 전체적으로 대형이라는 데서 한국의 특산종이라는 주장을 대부분 받아들이고 있다.³⁾ 본 식물의 성분에 관하여는 Kim⁴⁾이 그 뿌리에서 mannitol을 발표하였고, 저자 등⁵⁾이 본속식물의 뿌리를 대상으로 psoralen, xanthotoxin, demethylsuberosin을 보고한 바 있다. 본보에서는 이에 대한 계속적인 연구로 추가의 성분을 분리 구명하였기에 보고한다.

실험재료 및 방법

재료—1992년 7월경 울릉도에서 채집한 섬바디의 뿌리를 실험 재료로 사용하였다.

기기—용점은 Fisher/Johns Melting Point Apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. Infrared spectrum은 Perkin Elmer 281B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. ¹H-NMR spectrum은 Gemini 200 spectrometer(200MHz)를 사용하여 측정하였다. Lobar column은 Merck Lichroprep RP-18(size A & B)를 사용하였다.

추출 및 분리—음건한 섬바디의 뿌리(4.1 kg)에 MeOH을 가하여 5시간씩 3회 추출하여 감압 농축한 것을 다시 99% MeOH에 가열용해하고 불용분을 제거한 것을 MeOH 엑스로 하였다. 이 MeOH 엑스에 물을 가하여 가열 혼화시키고 냉후 benzene, EtOAc, *n*-BuOH로 추출하여 benzene 엑스(32 g), EtOAc 엑스(12 g), *n*-BuOH 엑스(35 g)을 각각 얻었다. Benzene 엑스를 CHCl₃-MeOH(49:1)의 용매로 silica gel column chrom-

atography를 행하여 A, B 분획으로 나누고 A 분획을 CHCl_3 -MeOH(49:1)의 용매로 column chromatography를 반복하여 compound 4를 얻었다. 분획 B를 benzene-EtOAc(4:1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 B-1, B-2, B-3분획으로 나누고, B-1분획을 CHCl_3 -MeOH(49:1)을 용매로 다시 column chromatography를 실시하여 compound 3을 얻었으며, B-2분획을 CHCl_3 -MeOH(19:1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하고, MeOH- H_2O (1:1)을 용매로 Lobar column(RP-18B)를 실시하여 compound 1을 얻었다. BuOH 엑스틀 CHCl_3 -MeOH(7:1)을 용매로 silica gel chromatography를 실시하여 분획 A, B로 나누고 분획 B를 CHCl_3 -MeOH(5:1)을 용매로 다시 chromatography를 실시하고, MeOH- H_2O (1:1)을 용매로 RP-Lobar(C18)로 다시 chromatography를 실시하여 compound 2를 얻었다.

Compound 1—MeOH로 재결정을 반복하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 200~201°, UV, λ_{max} (MeOH) nm 205, 214, 241, 255, 325; IR, ν_{max} (KBr) 3160(OH), 1680(α -pyrone C=O), 1620, 1560(aromatic C=C), 1380, 1190, 1130(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 200MHz) δ : 7.85(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-4), 7.50(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$, H-5), 6.84(1H, dd, $J=2.2, 8.4\text{Hz}$, H-6), 6.74(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-8), 6.15(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-3), 9.65(s, OH).

Compound 2—EtOH로 재결정을 반복하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 192~193°, UV, λ_{max} (MeOH) nm 202, 214, 247, 317; IR, ν_{max} (KBr) 3420(OH), 1685(α -pyrone C=O), 1625, 1560(aromatic C=C), 1400, 1190, 1120(C-O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200MHz) δ : 7.98(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-4), 7.63(1H, d, $J=8.7\text{Hz}$, H-5), 7.01(2H, m, H-6, 8), 6.31(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-3), 5.38(1H, d, $J=3.8\text{Hz}$, OH-2'), 5.01(m, H-1', OH-3', 4'); D_2O exchange, d, $J=7.4\text{Hz}$, H-1').

Compound 3—Benzene으로 재결정을 반복하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 183~184°, UV, λ_{max} (MeOH) nm 234, 257, 298, 329, 350; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ : 7.61(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-4), 6.93(1H, s, H-5), 6.85(1H, s, H-8), 6.27(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, H-3), 3.96(3H, s, OCH_3).

Compound 4—EtOH로 재결정을 반복하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 150~153°, UV, λ_{max} (MeOH) nm 210; IR, ν_{max} (KBr) 3420(OH), 957(disubstituted C=C), 837, 800(trisubstituted C=C) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ : 5.34(1H, brd, $J=4\text{Hz}$, H-6), 5.08(ca. 1.5H, m, H-22, 23), 3.50(1H, m, H-3), 1.00(3H, s, 19- CH_3), 0.68(3H, s, 18- CH_3).

결과 및 고찰

화합물 1의 IR spectrum을 보면 3160 cm^{-1} 에서 OH, 1680 cm^{-1} 에서 α -pyrone ring의 C=O, 1620, 1560 cm^{-1} 에서 aromatic double bond, 1380, 1190, 1130 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum에서 214, 325nm에서 강한 흡수대와 241, 255 nm의 약한 흡수대가 나타남으로서 이 화합물이 전형적인 7-oxygenated coumarin임을 추정할 수 있었다.⁸⁾ 이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 coumarin 골격의 H-3 및 H-4 proton이 각각 δ 6.15ppm과 δ 7.85 ppm에서 $J=9.5\text{Hz}$ 의 doublet로 나타나고, 하나의 hydroxyl기가 δ 9.65 ppm에서 singlet으로 나타나는 것으로 보아 3,4-unsubstituted hydroxycoumarin임을 알 수 있었다.⁹⁾ δ 6.84 ppm에서의 $J=8.4\text{Hz}$ 및 $J=2.2\text{Hz}$ 의 doublet는 δ 7.50 ppm에서 $J=8.4\text{Hz}$ 의 doublet와 *ortho*-coupling하고, δ 6.74 ppm에서의 $J=2.2\text{Hz}$ 의 doublet와 *meta*-coupling하는 것으로 볼 때, 이 화합물은 C-6 또는 C-7에 hydroxyl기가 있는 coumarin임을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌치^{8,9)}를 비교하여 이 화합물은 C-7에 hydroxyl기가 있는 umbelliferone으로 동정할 수 있었다.

화합물 2의 IR spectrum은 3420 cm^{-1} 에 OH, 1685 cm^{-1} 에 pyrone ring의 C=O, 1625 및 1560에 aromatic double bond, 1380, 1190, 1130 cm^{-1}

에 C-O에 의한 흡수대를 보여주며, UV spectrum은 214nm, 317nm의 강한 흡수대와 247nm의 약한 흡수대를 보여 이 화합물이 7-oxygenated coumarin임을 추정할 수 있었다.⁸⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum을 보면 coumarin 골격의 H-3 및 H-4의 proton이 각각 δ 6.31 및 δ 7.98 ppm에서 $J=9.5$ Hz로 doublet로 나타나고, δ 7.01 ppm에서의 multiplet(2H)은 δ 7.63 ppm에서의 $J=8.7$ Hz의 doublet과 *ortho*-coupling하고, *meta* 위치의 proton과 *meta*-coupling하는 것으로 추정하였으며, δ 3.02~3.72 ppm에 나타나는 peak 및 δ 4.2~5.3 ppm 사이에 나타나는 peak로부터 이 화합물은 당이 한 분자 결합된 화합물로 추정하였다.¹⁰⁾ D₂O로 치환한 ¹H-NMR spectrum에서 보면 anomeric proton이 δ 5.01 ppm에서 $J=7.4$ Hz의 doublet로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 당이 β 위치로 결합된 화합물임을 알 수 있었다.^{13,14)} 이상의 결과와 문헌치⁸⁾를 비교하여 이 화합물을 skimmin으로 동정하였다.

화합물 3은 UV spectrum에서 227nm 및 350nm의 강한 흡수대와 257nm, 298nm의 약한 흡수대를 보여 전형적인 6,7-dioxygenated coumarin임을 추정할 수 있었다.⁸⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum을 보면 coumarin 골격의 H-3 및 H-4 proton이 각각 δ 6.27 ppm 및 δ 7.61 ppm에서 $J=9.5$ Hz의 doublet로 나타나고, 하나의 methoxyl기가 δ 3.96 ppm에서 singlet로 나타나며, 하나의 hydroxyl기가 δ 6.10 ppm에서 singlet로 나타나며, δ 6.93 ppm의 singlet과 δ 6.85 ppm의 singlet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 methoxyl기와 hydroxyl기가 치환된 6,7-disubstituted coumarin임을 추정할 수 있었다.⁸⁾ 이상의 결과와 문헌치^{8,9,11)}를 비교하여, 이 화합물 3을 isoscooletin으로 동정하였다.

화합물 4의 ¹H-NMR spectrum을 보면 C-18 및 C-19의 angular methyl기의 signal이 각각 δ 0.68 ppm 및 δ 1.00 ppm에서 나타나고 olefinic proton이 δ 5.08 ppm에 나타나는 것으로 보아 이중결합이 5번 탄소와 22번 탄소에 있는 sterol의 spectrum으로 추정하였다. 이에 따라 화합물 4를 spectral data와 문헌치^{12,15)}와 비교하여 campesterol, stigmasterol, β -sitosterol로 동정하

였다.

결 론

섬나디(*Dystaenia takeshimana* Kitagawa)의 뿌리로부터 coumarin 성분인 Compound 1, Compound 2, Compound 3 과 phytosterol인 Compound 4를 단리하였으며, 이들의 spectral data를 종합하여 Compound 1을 umbelliferone, Compound 2를 skimmin, Compound 3를 isoscooletin, 그리고 Compound 4를 campesterol, stigmasterol, β -sitosterol의 혼합물로 그 화학구조를 동정하였다.

(1993년 11월 2일 접수 : 11월 5일 수리)

참 고 문 헌

1. 鄭台鉉 : 韓國植物圖鑑(植物誌), pp. 897~898 (1965).
2. 李春寧, 安學洙 : 韓國植物名鑑, p. 144 (1965).
3. Kitagawa, M.: *Bot. Mag.*(Tokyo) 51, 807(1937).
4. 金鐘源 : 曉星女子大學 研究論文輯 18, 138 (1976).
5. 권용수, 김종원, 김창민 : 생약학회지 23, 218 (1992).
6. Garg, V.K. and Nes, W.R.: *Phytochemistry* 23, 2925 (1984).
7. Shafizadeh, F. and Melnikoff, A.B.: *Phytochemistry* 9, 1311 (1970).
8. Murray, R.D.H., Mendez, J. and Brown, S.A.: *The Natural Coumarins*, John-Wiley & Sons Ltd., New York, pp. 27~35 (1982).
9. Steck, W. and Mazurek, M.: *Lloydia* 35, 418 (1972).
10. Lemmich, J., Havel, S. and Thastrup, O.: *Phytochemistry* 22, 553 (1983).
11. Shafizadeh, F. and Melnikoff, A.B.: *Phytochemistry* 9, 1311 (1970).
12. Harkar, S., Razdan, T.K. and Waight, E.S.: *Phytochemistry* 23, 419 (1984).
13. Asahara, T., Sakakibara, I., Okuyama, T. and Shibata, S.: *Planta Medica* 46, 488 (1984).
14. Barker, R.: *Organic Chemistry of Biological Compounds*, Prentice-Hall, p. 153 (1971).
15. 김창민, 강삼식 : 약학회지 30, 139 (1986).