

털머느리밥풀의 식물화학적 성분

노중화, 문형인,* 지옥표

성균관대학교 약학대학

Phytochemical Constituents from *Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv.

Jong Hwa Roh, Hyung In Moon* and Ok Pyo Zee

College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract – The herb of *Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv. was extracted with methanol and the extract was fractionated with *n*-hexane, chloroform, ethylacetate and *n*-butanol. Repeated column chromatography of silica gel, Sephadex LH-20 and Lobar-A lichroprep Si 60 led to the isolation of five compounds from *n*-hexane layer and ethylacetate layer. These compounds were identified as apigenin, linarin, pectolarin, wogonin and mussaenoside, respectively, by the physicochemical and spectral properties.

Key words – *Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv., apigenin, linarin, pectolarin, wogonin, mussaenoside

털머느리밥풀(*Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv.)은 현삼과(Scrophulariaceae)에 속하며 꽃머느리밥풀(*M. roseum*)의 변종으로 산지의 숲가장자리에서 자라는 半寄生一年草로서 우리나라 전도에 나며 일본, 만주, 중국, 아무르, 우수리에 분포한다. 국내에 자생하는 *Melampyrum*속 식물로는 꽃머느리밥풀(*M. roseum*), 수염머느리밥풀(*M. roseum* var. *japonicum*), 흰수염머느리밥풀(*M. roseum* var. *japonicum* for *Leucanthum*), 알머느리밥풀(*M. roseum* var. *ovalifolium*), 애기머느리밥풀(*M. setaceum*), 새머느리밥풀(*M. setaceum* var. *nakaiianum*)이 있다.¹⁾ *Melampyrum*속 식물은 半寄生植物로서 1년생草本이며 잎은 對生하고 줄기의 위쪽에 있는 것은 결각이 있다. 꽃은 葉腋에 1개씩 볼거나 가지 끝에 穗狀으로 피고 꽃받침은 筒形이며 끝이 5개의 톱니로 갈라지고 화관은 筒形이며 脣形의 꽃을 형성하고 下脣은 3개로 갈라지며 4개의 수술 중 2強雄 로 되고 1개의 암술이 있으며 열매는 朔果이고 2室로 된다.²⁾ 털머느리밥풀은 높이 30~50 cm이고 둔한 네모가 지며 稜線위에 짧은 털이 있다. 잎은 對生하고 중앙부의 잎은 좁은 卵形 또는 긴

橢圓狀 披針形이며 길이 5~7 cm, 나비 1.5~2.5 cm로서 끝이 狹족하고 밑부분이 둥글며 양면에 짧은 털이 散生하고 가장자리가 밋밋하며 葉柄은 길이 7~10 mm이다. 꽃은 7~8월에 피고 홍색이며 穗狀花序에 달리고 苞는 녹색이며 중앙부의 잎과 같은 형태로 작고 대가 있으며 끝이 狹족하고 가장자리에 가시같은 突起가 있다. 花冠은 길이 15~20 mm로서 겉에 잔돌기가 있으며 안쪽에 多細胞로 된 털이 있고 허부의 中央裂片에 밥풀같은 2개의 무늬가 있다. 열매는

果이며 난형이고 끝이 狹족하고 길이 8 mm로서 윗부분에 짧은 털이 밀생하며 種子는 橢圓形이고 길이 3 mm로서 흑색이며 밑부분에 짧은 假種皮가 있다. 특히 털머느리밥풀은 꽃머느리밥풀(*Melampyrum roseum* M_{AX})와는 달리 꽃받침의 脈 위에 긴 털이 있고 苞에 刺毛狀의 톱니가 많은 것이 특징이다³⁾(Fig. 2). 중국에서는 꽃머느리밥풀의 전초를 山羅花라고 부르며 중국본초에서는 여름, 가을에 채취하여 진흙과 모래를 제거하고 햇볕에 말린 것은 청열해독작용이 있어 웅충창독에 사용한 것으로 알려져 있다. 또한 뿌리로 차를 끓이면 淸涼의 효과가 있다고 알려져 있다.⁴⁾

*Melampyrum*속 식물에 대한 연구로는 *M. nemorosum*에서 flavonoids⁵⁾가, *M. silvaticum*의 전초에서

*교신저자 : Fax : 031-290-7730

mussaenoside, globularifolin, catapol, monomelittoside, aucubin,⁶⁾ *M. laxum*의 지상부에서 melampyroside, mussaenoside, aucubin,⁷⁾ *M. roseum*의 전초에서 mussaenoside,⁸⁾ *M. arvense*와 *M. cristatum*의 전초에서 aucubin, 8-epiloganin, melampyroside, gardoside methyl ester, mussaenoside, mussaenosidic acid⁹⁾ 등의 iridoid glycosides가, *M. pratense*의 전초에서 seneciophylline, senecionine¹⁰⁾ 등의 pyrrolizidine alkaloids가 분리 보고되어 있다.

이상에서와 같이 *Melampyrum*속의 식물에 대한 연구가 미비하고 또한 몇 개의 화합물군으로 집중되어 있다. 이에 식물화학적 성분의 연구와 생리활성 연구의 필요성을 인식하고 그 활성 연구에 선행하여 본 연구를 수행하였다. 그 결과 본 연구에서는 MeOH 추출물 중 hexane분획에서 1종의 flavonoid와 ethylacetate분획에서 3종의 flavonoids와 1종의 iridoid glycoside를 분리하였고, 이들의 이화학적 성상 및 spectral data로부터 그 구조를 확인, 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 - 실험에 사용한 털머느리밭풀 지상부는 1998년 9월에 전라북도 전주에 위치한 우석대학교 일대의 야산에서 채취하였으며, 성균관대학교 유승조 교수의 확인 감정 후에 음건하여 세절한 후 실험에 사용하였다. 표본(SKKU-98-0922-me)은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

시약 및 기기 - 추출 및 분획용 시약은 EP급 용매를, TLC용, column용 시약등은 EP급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column packing용 silica는 Kiesel gel 60 (70-230 mesh), Kiesel gel 60 (finer than 230 mesh)를 사용하였고 그의 충전제는 Sephadex LH-20(Pharmacia), Lichroprep RP-18 (particle size 40-63 μ m)를 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄(Art. 7552, Merck), Cellulose plate (Art. 5552, Merck)를 사용하였다. 발색 시약으로는 Iodine vapor, 10% H₂SO₄(in EtOH), Molish reagent, Aniline phthalate reagent를 이용하였으며, 기기는 mp는 Gallenkamp melting point apparatus(uncorrected), UV spectrophotometer는 Shimadzu UV spectrophotometer, FT-IR은 JASCO FT/IR-5300 spectrometer, ¹H-NMR은 Bruker AMX-300 spectrometer(300 MHz), ¹³C-NMR은 Bruker AMX-

300 spectrometer(75 MHz), EI-MS는 JEOL JMS-AX 505 WA, FAB-MS는 JEOL JMS-AX505 WA를 이용하였다.

추출 및 분획 - 신선한 털머느리밭풀을 음건세절하여 반건조 중량 약 1.5 kg을 10일간 MeOH상에서 2회 냉침하였다. 냉침 추출액을 수욕상에서 감압농축하여, MeOH extract 160 g을 얻었으며, 이에 증류수 1l를 가하여 현탁시키고 N-HCl을 가하여 pH 3으로 맞춘 후 n-Hexane 900 ml로 3회 반복 용매분획을 실시하였다. 남은 물 층에 20% NH₄OH를 가하여 pH 11로 조정 후 CHCl₃ 900 ml로 3회 반복 용매분획을 실시하였다. 그리고, 남은 물 층에는 pH의 조절없이 EtOAc와 n-Butanol순으로 각각 900 ml씩 3회 반복 용매분획하였다. 이러한 분획방법으로 CHCl₃ 분획을 alkaloids층으로 하였다.¹¹⁾ 각각의 분획을 감압농축하여 n-hexane분획 46 g, CHCl₃분획 1.5 g, EtOAc분획 1.8 g 및 n-BuOH분획 15 g씩을 얻었다.

분리 및 정제 - n-Hexane분획, CHCl₃분획, EtOAc분획을 silicagel column chromatography 및 sephadex LH-20을 사용한 molecular sieve column chromatography 그리고 Lobar-A Lichroprep Si 60 column을 사용한 low pressure liquid column chromatography(LPLC) 등을 반복 실시하여 화합물들을 분리하였다.

화합물 H1 - Hexane분획 10 g을 Hexane : EtOAc (1:0~0:1)으로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개(A(2.1 g), B(1.2 g), C(100 mg), D(332 mg))의 subfraction으로 분획하였다. Subfraction D를 Hexane : EtOAc(1:1)에서 Hexane : EtOAc : MeOH=4:4:1→4:4:2→4:4:3까지 gradient solvent system으로 silica gel column chromatography를 실시하여 3개의 subfraction(Fr I(25 mg), Fr II(38 mg), Fr III(170 mg))으로 분획을 나누었다. 이중 Fr II을 MeOH을 용매로 sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 황색의 부정형 고체물질 5 mg을 얻었다. mp. 288~293°C; Mg/HCl, Zn/HCl test : red; FeCl₃ solution : dark green; FAB-MS: *m/z* 271 [M+H]⁺, 242[M-CO]⁺; UV λ_{MAX} (MeOH) 267, 335, 395 nm; (+NaOMe) 274, 325, 392 nm; (+AlCl₃) 273, 300, 348, 382 nm; (+AlCl₃/HCl) 276, 298, 342, 380 nm; (+NaOAc) 274, 307, 386 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 268, 320, 342 nm; ¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, ppm) δ : 7.92(2H, d, *J*=8.8Hz, H-2' and H-6'), 6.92(2H, d, *J*=8.8Hz, H-3' and H-5'),

6.78 (1H, s, H-3), 6.46(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.17 (1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, H-6). 164.7(C-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (DM SO- d_6 , 75 MHz, ppm) 182.5(C-4), 162.3(C-7), 162.0 (C-5), 158.2(C-9), 156.0(C-4'), 129.3(C-2'), 129.3(C-6'), 122.0(C-1'), 116.8(C-3'), 116.8(C-5'), 104.3(C-10), 103.6(C-3), 99.7(C-6), 94.9(C-8).

화합물 E1 – EtOAc 분획 1.8 g을 EtOAc:MeOH (1:0~0:1)으로 silica gel column chromatography를 실시하여 4개(A(20 mg), B(180 mg), C(48 mg), D(30 mg))의 subfraction으로 분획하였다. 이중 Subfraction B를 EtOAc:MeOH(1:1)로 LPLC를 실시하여 2개의 subfraction(Fr I(48 mg), Fr II(59 mg))으로 분획을 나누었다. 이중 F1 분획을 MeOH을 용매로 sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 연한 황색의 부정형 고체물질 8 mg을 얻었다. mp. 273~275°C; Mg/HCl, Zn/HCl test : red; FeCl_3 solution : dark green; FAB-MS: m/z 605[M+CH] $^+$, 545[M-CH $_3\text{O}_2$] $^+$; UV λ_{MAX} (MeOH); 268, 326 nm; (+NaOMe) 292, 370 nm; (+AlCl $_3$) 277, 299, 347, 380 nm; (+AlCl $_3$ /HCl) 278, 298, 343, 380 nm; (+NaOAc) 268, 327 nm; (+NaOAc/H $_3\text{BO}_3$) 268, 328 nm; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm) δ : 8.10 (2H, d, $J=9.0\text{Hz}$, H-2' and H-6'), 7.22(2H, d, $J=8.5\text{Hz}$, H-3' and H-5'), 6.91(1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 6.63(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), 5.24(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, anomeric H of glc), 4.82(1H, s, anomeric H of rha.), 3.94(3H, s, 4'-OCH $_3$), 3.70~3.43(sugar H), 1.27(3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, rhamnosyl CH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, ppm) 182.4 (C-4), 164.4(C-7), 162.9(C-4'), 162.2(C-2), 161.6(C-9), 157.4(C-5), 128.8(C-6), 128.8(C-2'), 123.1(C-1'), 115.0(C-3'), 115.0(C-5'), 105.8(C-10), 104.1(C-3), 100.8 (C-6), 100.4(C-glu1), 100.0(C-Rha1), 95.1(C-8), 76.5 (C-glu3), 76.0(C-glu5), 73.8(C-glu2), 72.3(C-Rha4), 71.0(C-Rha2), 70.5(C-Rha3), 69.9(C-glu4), 68.5(C-Rha5), 66.3(C-glu6), 55.7(4'-OCH $_3$), 17.8(C-Rha6)

화합물 E2 – Subfraction B를 EtOAc:MeOH(1:1)로 LPLC를 실시하여 2개의 subfraction(Fr I, Fr II)으로 분획을 나누었다. 이중 Fr II분획을 MeOH을 용매로 sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 연한 황색의 부정형 고체물질 16 mg을 얻었다. mp. 250~253°C; Mg/HCl, Zn/HCl test : red; FeCl_3 solution : dark green; FAB-MS: m/z 606[M-O $_2$] $^+$; UV λ_{MAX} (MeOH) 275, 335 nm; (+Na OMe)

273, 382 nm; (+AlCl $_3$) 286sh, 299, 353 nm; (+Al Cl $_3$ /HCl) 285sh, 298, 349 nm; (+NaOAc) 270, 337 sh, 387 nm; (+NaOAc/H $_3\text{BO}_3$) 274, 331 nm; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz, ppm) δ : 8.05(2H, d, $J=9.0\text{Hz}$, H-2' and H-6'), 7.18(2H, d, $J=9.0\text{Hz}$, H-3' and H-5'), 6.98(1H, s, H-8), 6.79 (1H, s, H-3), 5.17(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, anomeric H of glc.), 4.49 (1H, s, anomeric H of rha.), 3.93(3H, s, 6-OCH $_3$), 3.91(3H, s, 4'-OCH $_3$), 3.85~3.42(sugar H), 1.16(3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, rhamnosyl CH $_3$).

화합물 E3 – Subfraction C를 MeOH을 용매로 sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 황색의 부정형 고체물질 14 mg을 얻었다. mp. 198~201°C; Mg/HCl, Zn/HCl test : red; FeCl_3 solution : dark green; FAB-MS: m/z 284 [M] $^+$, 269, 229; UV λ_{MAX} (MeOH) 249, 278, 320 nm; (+NaO Me) 247, 279, 315 nm; (+AlCl $_3$) 231sh, 245sh, 287sh, 296, 332 nm; (+AlCl $_3$ /HCl) 230sh, 245sh, 290sh, 298, 336 nm; (+NaOAc) 246, 268sh, 284, 378 nm; (+NaOAc/H $_3\text{BO}_3$) 243, 269sh, 287, 375 nm; $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3\text{OD}$, 300 MHz, ppm) δ : 8.06 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.60(3H, m, H-3', 4' and H-5'), 6.81(1H, s, H-3), 6.31(1H, s, H-6), 3.95(3H, m, OCH $_3$)

화합물 E4 – Subfraction C를 MeOH을 용매로 sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 연한 황색의 부정형 고체물질 6 mg을 얻었다. UV λ_{MAX} (MeOH)nm 236.5; $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3\text{OD}$, 300 MHz, ppm) δ : 7.41(1H, s, H-3), 5.47(1H, d, $J=4.5\text{Hz}$, H-1), 4.68(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, anomeric H of glc.), 3.92~3.19(sugar H), 3.65(3H, s, COO Me), 2.35~2.25(1H, m, H-5), 2.22(1H, dd, $J=9.0$ and 4.5 Hz, H-9), 1.74~1.70(2H, m, H-7a and H-7b), 1.46~1.43(2H, m, H-6a and H-6b), 1.33(3H, s, H-10). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD $_3\text{OD}$, 75 MHz, ppm) 168.6 (C-11), 151.3(C-3), 112.7(C-4), 99.1(C-Glu1), 94.7 (C-1), 79.8 (C-8), 77.6(C-Glu5), 77.3(C-Glu3), 74.0 (C-Glu2), 71.0 (C-Glu4), 62.2(C-Glu6), 51.6(OCH $_3$), 50.9(C-9), 40.0 (C-7), 31.3(C-5), 30.0(C-6), 23.9 (C-10).

화합물의 산기수분해 – 화합물 E1, E2 및 E4은 TLC에 점적하여 c-HCl chamber에 하루간 방치하여 가수분해시킨 후 꺼내어 열풍으로 건조하고 당의 표준품 (Aldrich co.)과 Co-TLC를 행하여 CH $_3\text{Cl}$:MeOH: water=26:14:5로 전개시킨후 aniline phthalate시약의

로 발색시켰으며 그 결과 조성당이 화합물 E1, E2은 glucose와 Rhamnose, 화합물 E4는 glucose가 구성 당임을 확인하였다.

결과 및 고찰

화합물 H1는 황색의 부정형 고체물질로 mp. 288 ~ 293°C이고, Mg/HCl, Zn/HCl test와 FeCl₃ solution에 양성반응을 나타내었으며, 267 nm, 335 nm UV 흡수 spectrum과 비교하여 shift reagent에 의한 UV 흡수 spectrum의 이동을 살펴보면 NaOMe에 의해 band I의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였고, AlCl₃와 AlCl₃+HCl에 의해 band I의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였으며, NaOAc와 NaOAc+H₃BO₃에 의해 band II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였다. 따라서 이 화합물은 5, 7, 4' 위치에 free 상태의 OH기가 존재하는 flavone계 화합물로 추정하였다.¹²⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum data에서 δ 7.92와 6.92에 나타나는 coupling constant가 J=8.8Hz인 각각의 doublet peak는 ortho coupling을 하는 B ring의 proton으로 δ 7.92는 H-2'와 H-6'로 δ 6.92는 H-3'와 H-5'로 추정할 수 있었으며, δ 6.46과 6.17에 나타나는 coupling constant가 J=1.8, 1.9Hz인 각각의 doublet peak는 meta coupling하는 A ring의 proton으로, δ 6.46은 H-8로 δ 6.17은 H-6으로 추정할 수 있었으며, δ 6.78에 나타나는 singlet peak는 H-3의 proton peak로 추정할 수 있었다. 또한 Positive FAB-Mass spectrum에서 [M+H]⁺의 peak가 m/z 271로 확인되었다. 따라서 ¹³C-NMR spectrum data와 이상의 결과를 기존 문헌 data^{13,14,15)}와 비교하여 Compound H1은 5,7,4'-trihydroxy flavone 즉 apigenin으로 그 구조를 결정하였다.

화합물 E1은 미황색의 부정형 고체물질로 mp. 273~275°C이고, Mg/HCl, Zn/HCl test와 FeCl₃ solution에 양성반응을 나타내었으며, 286 nm, 326 nm의 UV 흡수 spectrum과 비교하여 shift reagent에 의한 UV 흡수 spectrum의 이동을 살펴보면 NaOMe에 의해 band I의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였고, AlCl₃와 AlCl₃+HCl에 의해 band I, II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였다. 따라서 이 화합물을 flavone계 화합물로 추정하였다.¹²⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum data에서 δ 3.93에서 methoxy peak가 관찰되었으며, δ 5.24와 δ 4.82에서 2 mole의 당에 의한 anomeric proton peak가 나타나는데 이중 δ 5.24

는 coupling constant가 J=7.5Hz인 doublet peak로 당이 β 결합을 하고 있음을 추정할 수 있었다. 그리고 δ 1.27에서는 coupling constant가 J=6.0Hz인 rhamnosyl CH₃ peak가 관찰되었다. 또한 δ 6.90과 6.63에 나타나는 coupling constant가 J=2.0Hz인 2개의 doublet peak는 meta coupling을 하는 A ring의 proton으로, δ 6.90은 H-8로 δ 6.63은 H-6으로 추정할 수 있었으며, δ 8.10과 7.22에 나타나는 coupling constant가 각각 J=9.0, 8.5Hz인 2개의 doublet peak는 ortho coupling을 하는 B ring의 proton으로 δ 8.10은 H-2'와 H-6'로 δ 7.22은 H-3'와 H-5'로 추정할 수 있었다. 그리고 δ 6.91에서 나타나는 coupling constant가 J=6.0Hz인 doublet peak는 C ring의 H-3로 추정할 수 있었다. 또한 Positive FAB-Mass spectrum에서 [M+CH]⁺의 peak가 m/z 605로 확인되었다. ¹³C-NMR spectrum data과 TLC를 이용한 산기 수분해 실험에 의해서 aglycone이 glucose와 rhamnose임을 확인하였다. 이상의 결과와 기존 문헌 data^{13,16,17)}를 비교하여 Compound E1은 acacetin-7-O-β-rutinoside 즉 linarin으로 그 구조를 결정하였다.

화합물 E2는 미황색의 부정형 고체물질로 mp. 250 ~ 253°C이고, Mg/HCl, Zn/HCl test와 FeCl₃ solution에 양성반응을 나타내었으며, 275 nm, 326 nm의 UV 흡수 spectrum과 비교하여 shift reagent에 의한 UV 흡수 spectrum의 이동을 살펴보면 NaOMe에 의해 band I의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였고, AlCl₃와 AlCl₃+HCl에 의해 band I, II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였으며, NaOAc와 NaOAc+H₃BO₃에 의해 band I, II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였다. 따라서 이 화합물을 flavone계 화합물로 추정하였다.¹²⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum data에서 δ 3.93과 3.91에서 두 개의 methoxy peak가 관찰되었으며, δ 5.17와 δ 4.49에서 2 mole의 당에 의한 anomeric proton peak가 나타나는데 이중 δ 5.17은 coupling constant가 J=7.5Hz인 doublet peak로 당이 β 결합을 하고 있음을 추정할 수 있었다. 그리고 δ 1.16에서는 coupling constant가 J=6.0Hz인 rhamnosyl CH₃ peak가 관찰되었다. 또한 δ 6.98과 6.79에 나타나는 두 개의 singlet peak는 A ring의 proton으로 δ 6.98은 H-8로 δ 6.79은 H-3으로 추정할 수 있었으며, δ 8.05와 7.18에 나타나는 coupling constant가 J=9.0Hz인 2개의 doublet peak는 ortho coupling을 하는 B ring의 proton으로 δ 8.05은 H-2'와 H-6'로 δ 7.18은 H-3'와 H-5'로 추정할 수 있었다.

또한 Positive FAB-Mass spectrum에서 $[M-O_2]^+$ 의 peak가 m/z 606으로 확인되었고, TLC를 이용한 산 가수분해 실험에 의해서 aglycone이 glucose와 rhamnose임을 확인하였다. 이상의 결과와 기존 문헌 data^{13,18-21)}를 비교하여 Compound E2은 pectolarigenin-7-O- β -rutinoside 즉 pectolarin으로 그 구조를 결정하였다.

화합물 E3는 황색의 부정형 고체물질로 mp. 198~201°C이고, Mg/HCl, Zn/HCl test와 FeCl₃ solution에 양성반응을 나타내었으며, 249 nm, 278 nm, 320 nm의 UV 흡수 spectrum과 비교하여 shift reagent에 의한 UV 흡수 spectrum의 이동을 살펴보면 NaOMe에 의해 band I의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였고, AlCl₃와 AlCl₃+HCl에 의해 band I, II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였으며, NaOAc와 NaOAc+H₃BO₃에 의해 band I, II의 흡수 peak가 장파장으로 이동하였다. 따라서 이 화합물을 flavone계 화합물로 추정하였다.¹²⁾ 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum data에서 δ 3.95에서 methoxy peak가 관찰되었으며, δ 6.81과 6.31에 나타나는 두 개의 singlet peak는 A ring의 proton으로, δ 6.81은 H-3으로 δ 6.31은 H-6으로 추정할 수 있었으며, δ 8.06와 7.60에 나타나는 multiplet peak는 ortho, meta coupling을 하는 B ring의 proton으로 δ 8.06은 H-2'와 H-6'로 δ 7.18은 H-3', H-4'와 H-5'로 추정할 수 있었다. 또한 Positive FAB-Mass spectrum에서 $[M]^+$ 의 peak가 m/z 284로 확인되었고, 이상의 결과를 기존 문헌 data²²⁻²⁴⁾과 비교하여 Compound E3는 5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone 즉 wogonin으로 그 구조를 결정하였다.

화합물 E4는 미황색의 부정형 고체물질로 236.5 nm의 UV 흡수 spectrum을 나타내었다. 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum data에서 δ 7.41에 나타나는 singlet peak는 carbomethoxy group에 의해 크게 deshield된 H-3의 proton peak로 추정되며, δ 5.47에서 나타나는 coupling constant가 $J=4.5\text{Hz}$ 인 doublet peak는 H-1의 proton peak로 추정되며, δ 4.68에서 나타나는 anomeric proton peak는 coupling constant가 $J=4.5\text{Hz}$ 인 doublet peak로 당이 β 결합을 하고 있음을 추정할 수 있었다. 또한 δ 3.65에 나타나는 singlet peak는 carbomethoxy group으로 추정되며, δ 2.35~2.25에 나타나는 multiplet peak는 H-5의 proton peak로 추정되며, δ 2.22에 나타나는 coupling constant가 $J=9.0, 4.5\text{Hz}$ 인 doublet doublet peak는

H-9의 proton peak로 추정되며 δ 1.74~1.70과 δ 1.46~1.43에서 나타나는 multiplet peak는 methylene proton peak로 추정되었다. 그리고, δ 1.33에 나타나는 singlet peak는 H-10의 proton peak로 추정되었다. ¹³C-NMR spectrum data와 이상의 결과를 기존 문헌 data⁶⁻⁹⁾과 비교하여 Compound E4는 mussaenoside로 그 구조를 결정하였다.

결론

털머느리밥풀(*Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv.)은 현삼과(Scrophulariaceae)에 속하며 산지의 숲가장자리에서 자라는 半寄生一年草로서 중국에서는 山羅花라고 불리며 중국본초에 청열해독과 옹중창독 작용이 있는 것으로 알려져 왔다. 국내에서는 자원적으로 풍부하지만 식물화학적 성분의 연구 및 생리활성 연구가 미비하여 그 활성 연구에 선행하여 본 연구를 수행하였다. 털머느리밥풀의 MeOH 추출물로부터 얻은 n-Hexane분획, EtOAc분획을 각종 column chromatography를 반복 실시하여 화합물들을 분리하였고 그 중 5종의 화합물은 이화학적 성상과 spectral data를 기초로 하여 그 화학구조를 동정하였다.

Compound H1은 apigenin(5,7,4'-trihydroxy flavone), Compound E1은 linarin(acacetin-7-O- β -rutinoside), Compound E2는 pectolarin(pectolarigenin-7-O- β -rutinoside), Compound E3는 wogonin(5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone) 그리고 Compound E4는 mussaenoside로 확인, 동정하였으며, 본 식물로부터

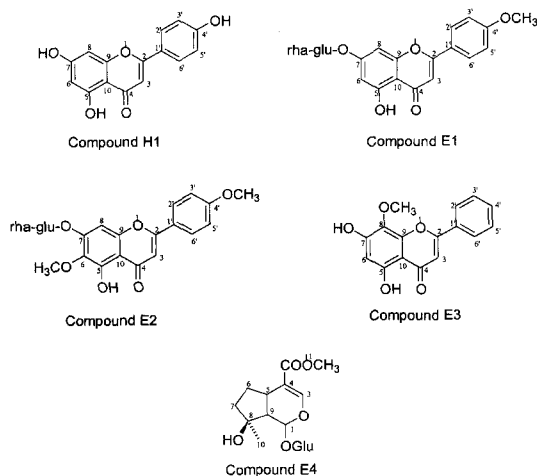


Fig. 1. The structures of isolated compounds from *Melampyrum roseum* var. *hirsutum* Beauv.

는 처음 분리보고되는 화합물이다.

인용문헌

1. 이우철(1996) 원색한국기초식물도감, 317-318, 아카데미서적, 서울
2. 김태정(1995) 한국의 자원식물, 93-95, 서울대학교출판부, 서울
3. 이창복(1986) 대한식물도감, 680-681, 향문사, 서울
4. 김창민(1994) 중국본초도감, 165, 여강출판사, 서울
5. Pagani, F and Romussi, G. (1971) Flavonoids of *Melampyrum nemorosum* L. *Boll. Chim. Farm.*, 110 (12): 695-703
6. Chaudhuri, R. K. and Sticher, O. (1980) Minor Iridoid glucosides of *Melampyrum silvaticum*, *Planta Med.*, 39(2): 140-143
7. Takeda, Y. and Fujita, T. (1981) Iridoid glucosides of *Melampyrum lanax*, *Planta Med.*, 41(2): 192-194
8. Chung, B. S. and Kim, Y. H. (1982) Iridoid Glycoside (IV), Studies on the Iridoid Glucoside *Melampyrum roseum* MAX., *Kor. J. Pharmacogn.*, 13(3): 106-110
9. Damtoft, S., Hansen, S. B., Jacobsen, B., Jensen, S. R. and Niesen, B. J. (1984) Iridoid glucosides from *Melampyrum*, *Phytochemistry*, 23(10): 2387-2389
10. Roeder, E. and Bourauel T. (1992) Pyrrolizidine alkaloids from *Melampyrum pratense*, *Nat. Toxin*, 1(1): 35-37
11. Linskens, H. F. and Jackson, J. F. (1994) Modern Methods of Plant Analysis vol.15, *Alkaloids*; Springer-Verlag, pp2-3 (1994)
12. Markham, K. R. (1982) Techniques of Flavonoid Identification, Academic Press, London
13. Lee, H. B., Kwak, J. H., Zee, O. P. and Yoo S. J. (1994) Flavonoids from *Circum rhinoceros*, *Arch. Pharm. Res.*, 17(4): 273-277
14. Yu, Y. J., Do, J. C., Jung, K. J., Kwon, S. J. and Son, H. H. (1998) Studied on the Consituents of the Herbs of *Ajuga multiflora*, *Kor. J. Pharmacogn.*, 29(2):75-78
15. Shimizu, E., Tomimatsu, T. and Nohara T. (1984), Studied oh the Constituents of *Thalictrum thunbergii* DC. I, *Chem Pharm. Bull.*, 32(12): 5023-5026
16. Do, J. C., Chai, J. Y. and Son, J. K. (1991) Studied on the Consituents of *Lycopus lucidus* (II), *Kor. J. Pharmacogn.*, 22(3): 166-170
17. Chari, V. M., Jordan, M., Wagner, H. and Thiest, P. W. (1977) A ¹³C-NMR Study of the Structure of an Acyl-linarin from *Valeriana wallichii*, *Phytochemistry*, 16:1110-1112
18. Do, J. C., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1991) Isolation of Pectolinarin from the Aerial Parts Of *Cirsium nipponicum*; *Kor. J. Pharmacogn.*, 25(1): 173-175
19. Lin, C. H., Arisawa, M., Shimizu, M. and Morita N. (1978) The Constituents of *Cirsium japonicum* D.C. var. *takaense* Kitamura, *Chem. Pharm. Bull.*, 26(7): 2036-2039
20. Nakaoki, T. and Morita N. (1960) Studies on the Medicinal Resources. X IV. Flavonoids of *Cirsium* Plants (Compositae) in Japan.(2). Components of the Leaves of *Cirsium kagamontanum* Nakai, *C. inundatum* Makino and *C. Matsumurae* Nakai var. *pubescens* Kitamura, *Yakugaku Zasshi*, 80: 1296-1297
21. Ishida, H., Umino, T., Tsuji, K. and Kosuge, T. (1987) Studies on Antihemorrhagic Substances in Herbs Classified as Hemostatics in Chinese Medicine. VII. On the Antihemorrhagic Principle in *Cirsium Japonicum* DC., *Chem. Pharm. Bull.*, 35(2): 861-864
22. Goudard, M., Bonvin, J. F., Lebreton P and Chopin, J. (1978) Differentiation des Dihydroxy-5,7 methoxy-6 ou 8 Flavones, Flavonols et Mehyl-3 Flavonols parie de Masse; *Phytochemistry*, 17: 145-146
23. Inagaki, I., Hisada, S. and Shima, K. (1971) Studies on the Constituents of *Anodendron affine* Durce. I Isolation of Wogonin, Dambonitol, Sucrose and Some Other Components from Stems, *Yakugaku Zasshi*, 91: 1133-1136
24. Takido, M., Aimi, M., Takahashi, S., Yamanouchi, S., Torii, H. and Dohi, S. (1975) Studies on the Constituents in the Water Extracts of Crude Drugs. I. On the Roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi (*Wogon*)(1), *Yakugaku Zasshi*, 95(1): 108-113

(2000년 4월 18일 접수)