

碩士學位 論文

바늘 엉겅퀴의 Flavonoid 成分 研究

A Study on the Flavonoid Components
of Cirsium rhinoceros NAKAI (Compositae)



濟州大學 大學院

理學研究科 植物學專攻

吳 泰 玹

認 准 書

碩 士 学 位 論 文

바늘 영경귀의 flavonoid 成分研究

指 導 教 授 金 昌 玟

이 論文을 理学 碩士學位 論文으로 提出함.

1980 年 12 月 日

 제주대학교 중앙도서관
济州大学 大学院 JELU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

理 学 研 究 科 植 物 学 專 攻

吳 泰 玪

의 碩士學位 論文을 認准함.

198 年 月 日

主 審 教 授 :

委 員 教 授 :

委 員 教 授 :

目 次

要 約	2
緒 論	3
材 料 및 方 法	5
1. 実 験 材 料	5
2. 実 験 方 法	5
結 果	8
考 察	19
Summary	22
参 考 文 献	23



要 約

우리나라 特産植物의 하나이며 外部形態가 獨特하고 資源이 비교적 풍부한 바늘 엉겅퀴 Cirsium rhinoceros NAKAI의 전초부에서 성분 분류와 관련이 깊은 Flavonoid계 성분을 검토하였다.

그結果 methanol 추출부에서 $Mg + HCl$ 및 $FeCl_3$ 반응에 양성인 m.p. $271 \sim 273^\circ$ 의 물질 I과 m.p. $242 \sim 243$ 인 물질 II를 얻었다.

얻어진 물질은 m.p. 및 NMR-, IR-, UV-Spectra로 분석하여, 물질 I은 Pectolinalin으로 동정하였고 물질 II는 Cirsimarín으로 추정하였다.

緒 論

Cirsium 屬 植物은 Compositae에 屬하는 二年 또는 多年生 草本으로서 北半球에 約 250 種이 分布되어 있고 (MELCHIOR, 1964), 우리나라에는 14 種 7 變種 1 品種이 自生하고 있는 것으로 보고되고 있다. (NAKAI, 1952)

本屬 植物의 種檢索은 總苞의 크기, 花冠의 두께, 花筒의 길이, 葉 基部의 모양, 頭花의 方向, 根出葉의 有無 및 形態, 果의 길이, 莖葉 및 총포편의 細刺의 길이, 총포편의 점착성, 果실의 색조등에 重点을 두고 있으나 (NAKAI, 1912), NAKAI 外에도 박 (1974)은 9 種 1 變種 1 品種을, 안 (1963)은 15 種 3 變種 1 品種을, 정 (1956)은 7 種 1 變種을, 이 (1968)는 13 種 9 變種 5 品種을 報告하는等 學者들 마다 見解를 달리하고 있으므로 종간의 유연관계를 밝히고 종의 동정을 爲한 形態學的, 成分學的인 研究가 계속되어야 할 것으로 思料된다.

成分學的 方法으로서는 flavonoid, alkaloid, coumarin, essential oil 등의 成分을 中心으로한 研究가 進行되어 왔고 (GIBBS, 1963), flavonoid等 phenol性 物質에 있어서는 BATE SMITH (1963)가 成分學的 分類의 지표물질로 그 妥當性을 시사하고 있는데 本屬 植物의 flavonoid 成分에 關해서는 NAKAOKI (1959) 등이 Cirsium microspicatum 등에서 pectolinarin을 보고한 이래 Cirsilineol (MORITA等, 1973), Cirsiliol (MORITA等, 1973), Cirsimarín (윤等, 1978 ;

MORITA等, 1963 ; WALLACE 等 1971 ; WALLACE, 1974)
Kaempferol (MCGOWAN 等, 1972), Linalin (GARDNER, 1973
; NAKAOKI 等, 1960), Luteolin (MORITA 等, 1973), Pect-
olinarin (WALLACE, 1971 ; GARDNER, 1973 ; 이용주等, 1974
; NAKAOKI 等, 1960), Quercetin (WALLACE, 1971), triclin
(WALLACE, 1974) 등을 報告하고 있으나 이들 成分에 對한 繼
統的인 研究의 必要性이 있다고 思料된다.

따라서 著者는 本 屬 植物中 우리나라의 特産이며 그 分布가
地域的으로 限定되어 있고 資源이 豊富한 바늘 영경취의 flav-
onoid系 成分을 分離 糾明함으로써 本 屬 植物에 對한 成分学
的 基礎資料를 제시하고자 本 實驗을 行하였다.

그 結果 flavonoid系의 物質 I 과 物質 II 를 얻고 TLC, M.P.,
원소분석, NMR, IR 로 大略的인 모핵의 구조 및 특성기를 추정
한 후 (堀口, 1973 ; HOROWITZ, 1960), U V 分析을 行하여 (MAR-
BY 等, 1976) 그 正確한 構造를 동정하였다.

材 料 및 方 法

1. 實 驗 材 料

濟州道 漢拿山 남사면 1,300 m 高地에서 1979年 8月 開花期에 採取한 바늘 영경귀의 全草를 細切하고 98% MeOH로 2時間 끓인 후 陰乾한 것을 材料로 使用하였다.

2. 實 驗 方 法

物質 I의 單離 ; 上記 材料 約 1.5 kg을 取하여 80% MeOH로 水浴上에서 約 6時間씩 3回 환류 추출하고 여과한 後 眞압하에서 농축한 fraction을 冷藏庫에 정치하여 粗狀의 物質을 얻었다. 이 粗狀의 物質을 다시 冷 MeOH와 冷 CHCl₃로 洗滌한 後 MeOH로 수 回 再結晶하여 미황색 부정형 結정을 얻고 물질 I로 하였다.

物質 I의 加水分解 ; 物質 I을 36% HCl로 常法에 따라 加水分解하고 여과하여 aglycone과 당액으로 分離한 後 당액은 BaCO₃로 중화시켜 TLC로 표품과 전개하여 비교하고 (Fig. 9) aglycone은 水洗한 後 MeOH로 再結晶하여 황색 침상 結정을 얻었다.

物質 II의 單離 ; 物質 I을 제거한 여액은 CHCl₃와 Et₂O로 처리하고 EtOAc로 추출한 後 7日間 冷藏庫에 정치시켜 미

황색 침전을 얻었다. 이 물질은 다시 냉 MeOH, 냉 CHCl₃ 로
洗滌하고 MeOH : H₂O (1:1)로 수 회 再結晶하여 미황색
소침상 결정을 얻어 물질 II로 하였다.

융점 측정 ; 융점 측정기 (국제 이화학製) 를 사용하여 녹기 시작
하는 溫度에서 完全히 녹는 溫度까지 측정 하였다.

T L C ; Wakogel (B-10, TLC用) 을 흡착제로 하고 TLC
apparatus (Toyo製) 를 사용하여 0.25 mm의 두께로 입힌
후 전개용매 (n-BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 : 2 , CHCl₃ : MeOH
= 96 : 4 , EtOAc : MEK : AcOH : H₂O = 5 : 3 : 0.5 : 1) 로 15 cm
전개 시키고 UVL과 FeCl₃로 정색 반응을 觀察하였다.

원소분석 ; 한국화학기술연구소에 의뢰 측정하였다.

NMR - spectra ; 검체를 DMSO - d₆에 용해하고 tetram-
ethylsilane (TMS) 를 내부 표준액으로 하여 Recording
spectrophotometer (PERKIN ELMER, Model R-32) 로
측정하여 δ 치로 표시하였다.

I R - spectra ; 검체를 KBr Disc법으로 infrared spe-
ctrophotometer (PERKIN ELMER, Model 335-B) 로 측정
하여 각 흡수대를 CM^{-1} 로 표시하였다.

UV - spectra ; 검체를 100% MeOH에 용해하고 reco-
rding spectrophotometer (PERKIN ELMER, Model 200-20)

로 측정하여 λ_{\max} nm로 표시하였다. 특성기의 위치를 결정하기 위하여 100% MeOH 표준액에 NaOMe, NaOAc, NaOAc / H₃BO₃, AlCl₃, AlCl₃ / HCl 를 각각 첨가하여 측정하였다.

結 果

物質 I ; 上記 実験方法에 따라 分離된 미황색 부정형 결정인
物質 I 은 m.p. 271~273°로 Mg + HCl 시험에 황색 ~ 등황색의
變色 反應을 보이고 TLC에서 Rf 0.56 (sol. n-BuOH :
AcOH : H₂O = 4 : 1 : 2), 0.58 (sol. CHCl₃ : MeOH = 96 : 4)
0.275 (sol. EtOAc : MEK : AcOH : H₂O = 5 : 3 : 0.5 : 1) 의
전개치를, UV에 암갈색, FeCl₃에 황록색의 정색반응을 나타내
었다.

C₂₉H₃₄O₁₅ Anal. Calcd.: C, 55.95; H, 5.5, Found: C, 56.23; H,
5.48, IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹) : 3425 (OH) ; 3000, 2960,
2915 (arom. O - CH₃) ; 2860 (arom. C - OH) ; 1660 (uns-
aturated ketone) ; 1618, 1582, 1575, 1437 (skeletal
vibration) ; 1265, 1040 (-C-O-C-in arom. -OCH₃) ;
1262, 918 (C-O-C in cyclic ether) ; 1250 (OH in ϕ -
OH) ; 1190 (C-O in ϕ -OH) (Fig.1)

NMR (DMSO - d₆) : δ 8.05 (2H, d, C_{4',6'} -H), 7.16
(2H, d, C_{4,6} -H), 6.93 (2H, d, C_{3,5} -H), 5.45
(1H, s, rhamnosyl 1H), 5.19 (3H, m, glucosyl 3H),
3.87 (3H, s, C₆ -OCH₃), 3.82 (3H, s, C_{4'} -OCH₃),
3.37 (10H, m, rhamnoglucosyl proton), 1.07 (3H, d,
rhamnosyl -CH₃) (Fig.2)

UV 入 max nm : MeOH 277, 330 ; NaOMe 296 ; NaOAc 276

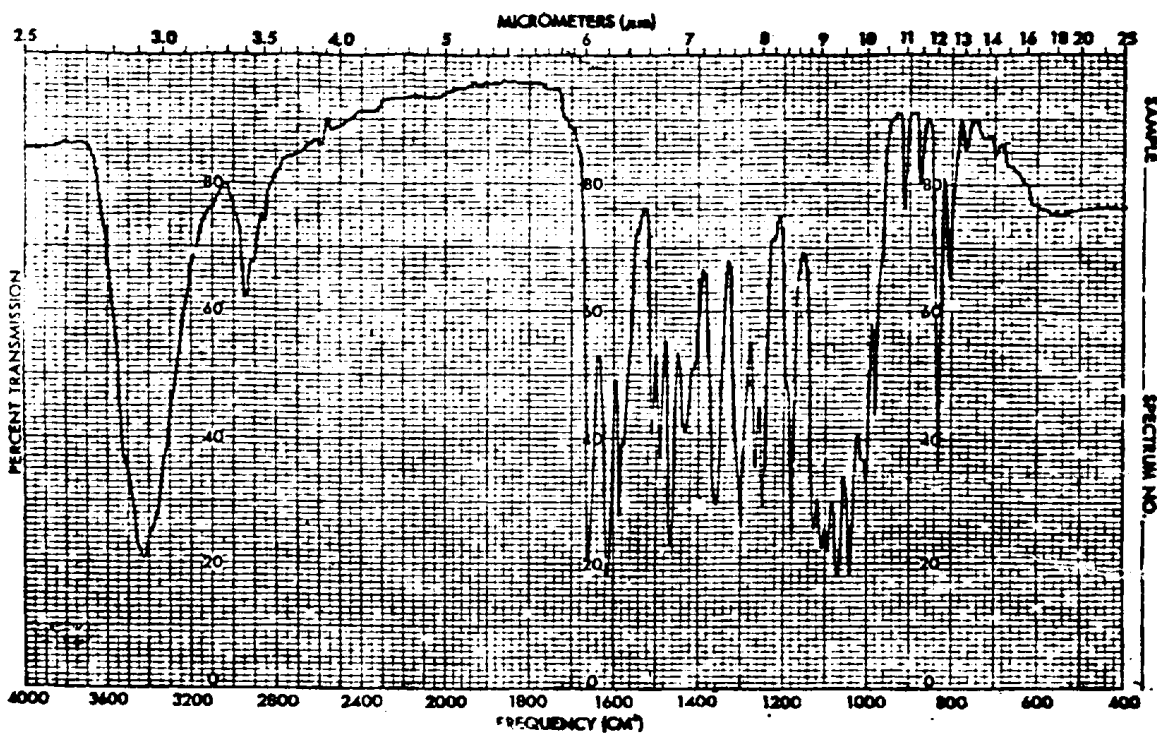


Fig.1 IR spectrum of sub. 1

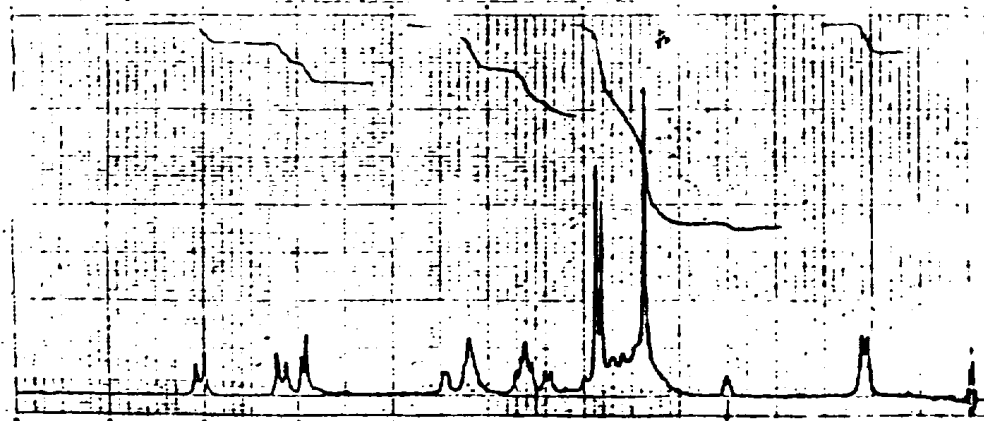


Fig.2 NMR spectrum of sub. 1

324 ; NaOAc / H₂BO₃ 272, 332 ; AlCl₃ 285, 299, 350 ;
Al₂Cl₆ / HCl 284, 298, 346 (Fig.3.4.5.6.7.8)

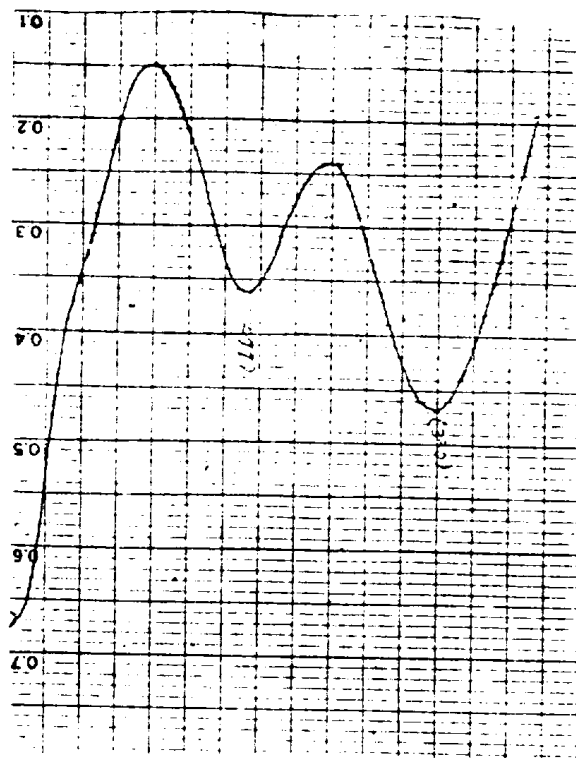


Fig.3 UV spectrum of sub.I in MeOH

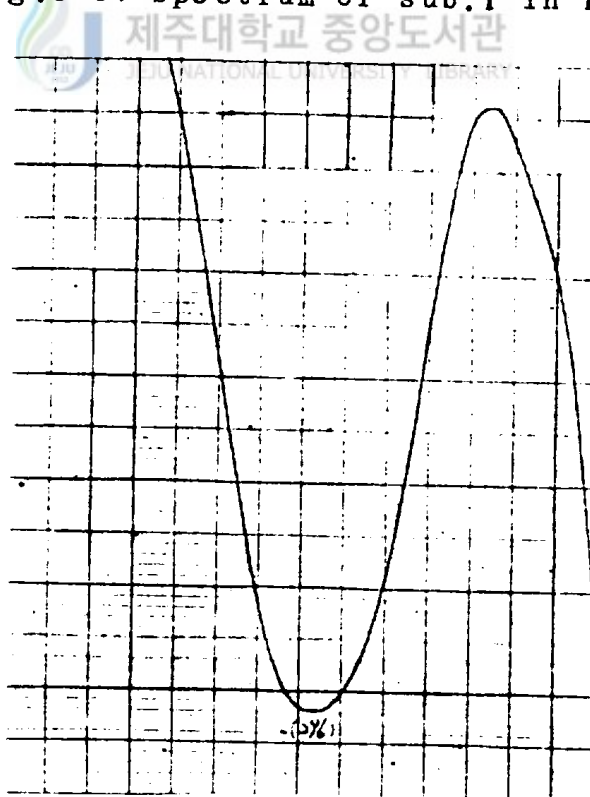


Fig.4 UV spectrum of sub.I in NaOMe

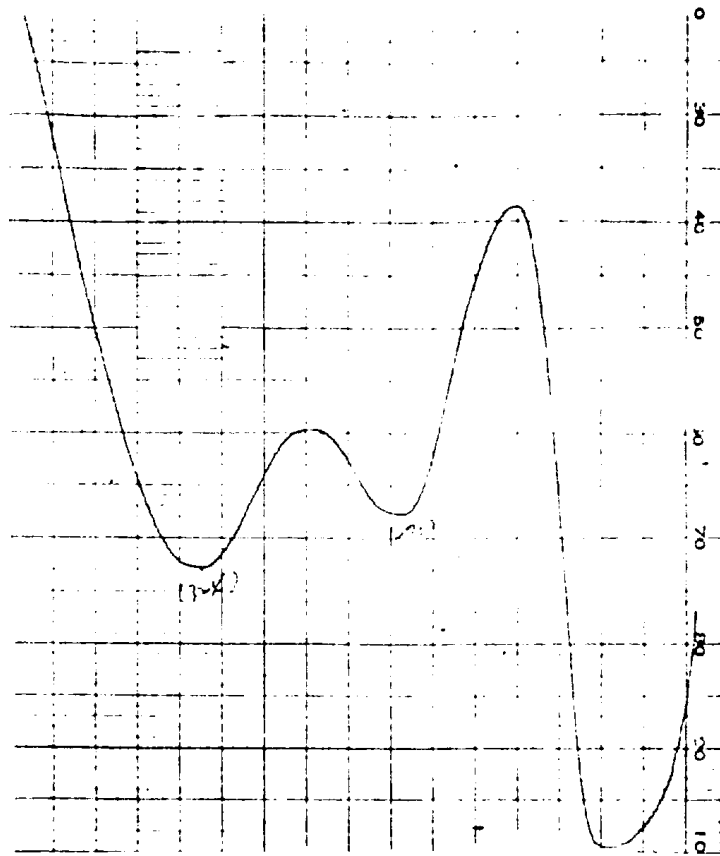


Fig.5 UV spectrum of sub.I in NaOAc

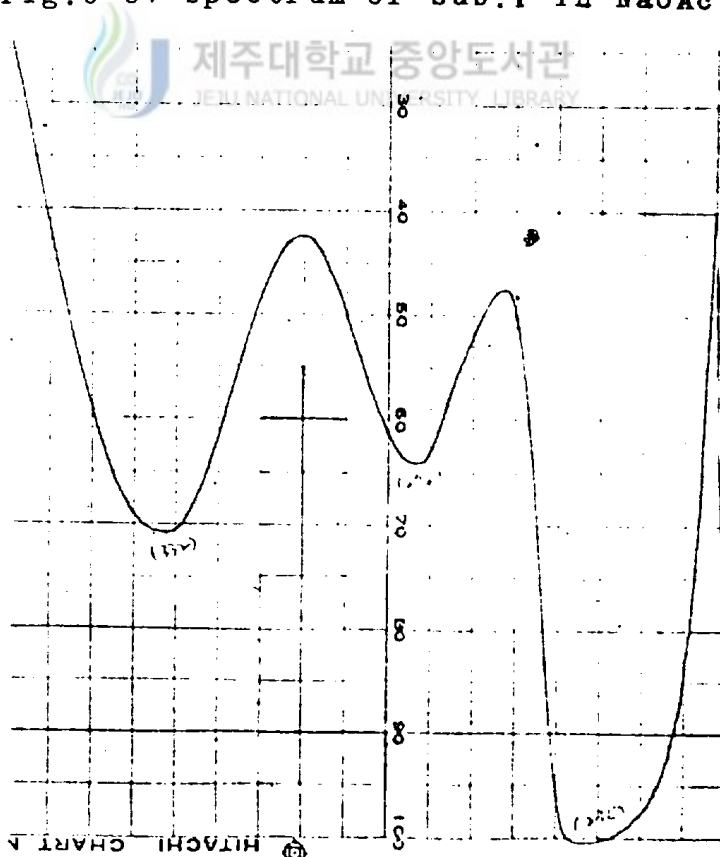


Fig.6 UV spectrum of sub.I in NaOAc/H₃BO₃

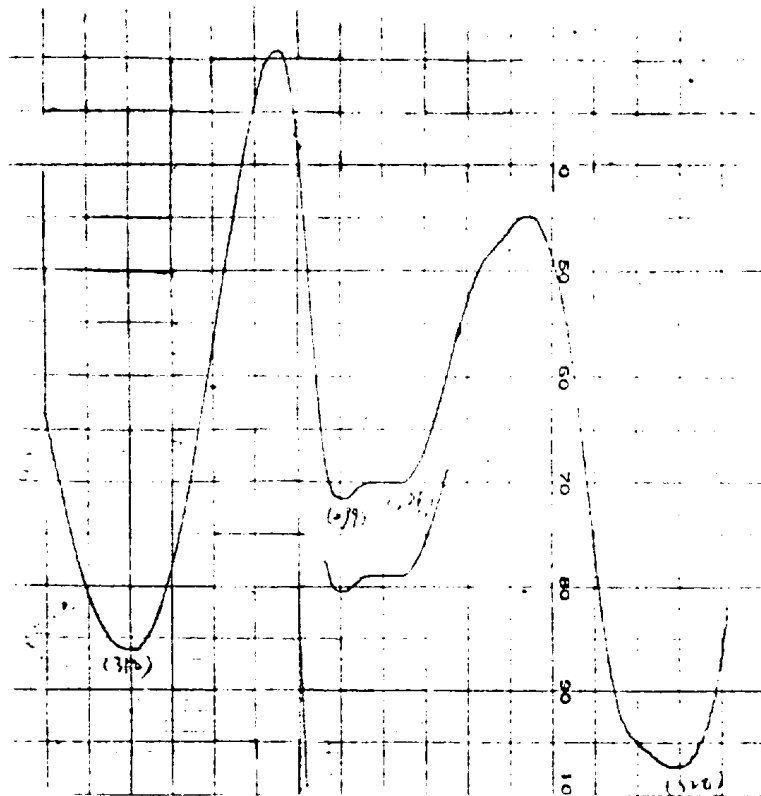


Fig.7 UV spectrum of sub.I in AlCl_3

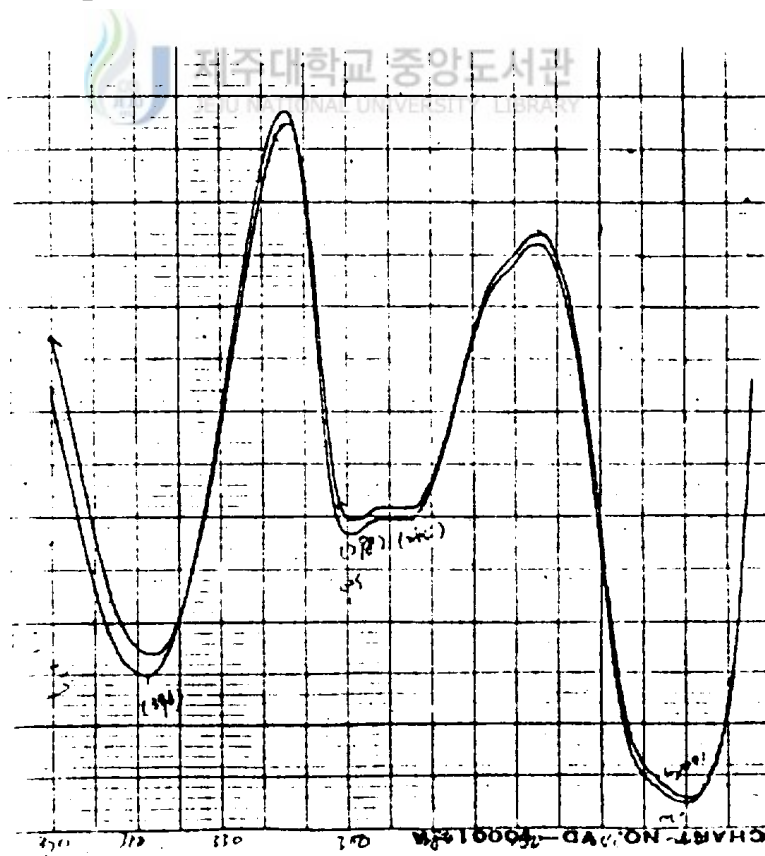


Fig.8 UV spectrum of sub.I in AlCl_3/HCl

또 물질 I 을 가수분해하여 얻은 당액은 TLC Rf 0.23, Rf 0.33 (sol. BAW) 의 전개치를 보여 glucose (Rf 0.23) 및 rhamnose (Rf 0.33) 표준과 일치함을 나타내었고 (Fig.9) 황색침상 결정인 비당체는 m.p. 210~212°로 TLC에서 Rf 0.85 (sol. BAW) 를, UVL에 암갈색의 정색반응을 나타내고 UV 入^{MeOH}_{max} nm 277, 335 (Fig.10), IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) : 3430 (OH), 3100 (OH), 3040, 2980, 2950 (arom -OCH₃), 2870 (arom. -OCH₃, C-O), 1660 (unsaturated ketone), 1630, 1581, 1564, 1437 (skeletal vibration) 1262, 1038 (-C-O-C-in arom. -OCH₃), 1222 (-OH in ϕ -OH) (Fig.11) 으로 文献上的 peccolinarigenin (이 등, 1974) 과 일치함을 보였다.

物質 II ; 上記 實驗方法에 따라 분리된 미황색 소침상 결정은 m.p.242~243°로 Mg+HCl 시험에 황색~적황색의 변색반응을 보이고 TLC에서 Rf 0.43 (sol. EtOAc:MEK:AcOH:H₂O=5:3:0.5:1) 의 전개치를, UVL에 암갈색, FeCl₃에 자갈색의 정색반응을 나타내었다. NMR (DMSO-d₆) : δ 8.65 (2H, d, C_{2',6'}-H), 7.24 (2H, d, C_{3',5'}-H), 6.96 (2H, s, C_{2,6}-H), 5.07 (1H, m, glucosyl 1H), 3.93 (3H, s, C₇-OCH₃), 3.76 (3H, s, C₆-OCH₃), 3.32 (11H, m, glucosyl proton) (Fig.12). UV 入_{max} nm: MeOH 279, 326; NaOMe 291, 329 sh; NaOAc 274, 326; NaOAc/H₃BO₃ 286, 328; AlCl₃ 271, 298, 350; AlCl₃/HCl 269, 288, 347 (Fig.13, 14, 15, 16, 17, 18).

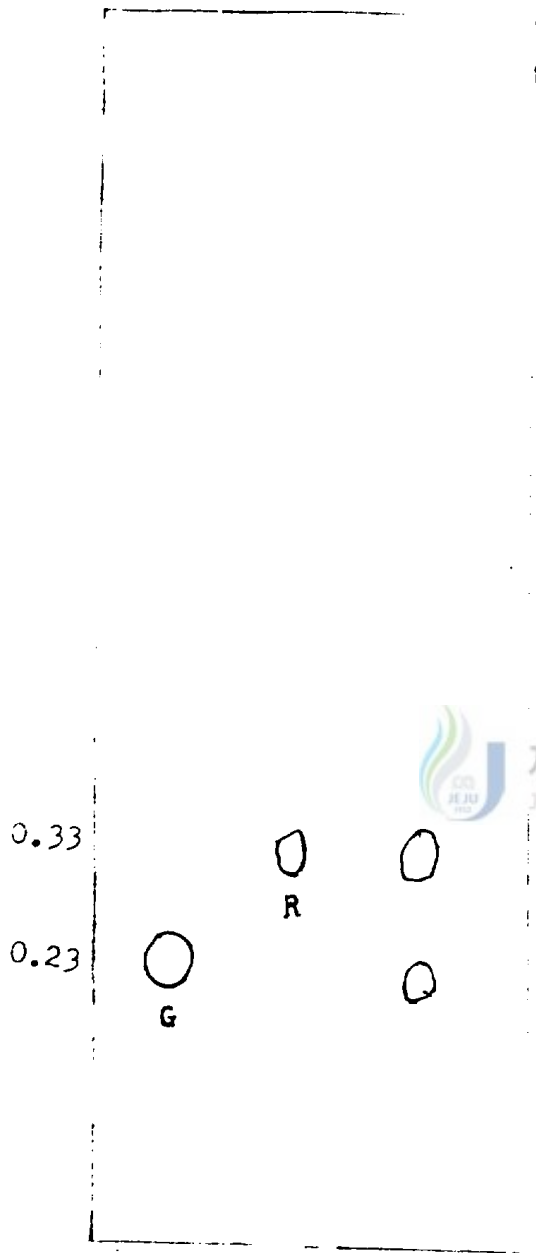


Fig.9 TLC of sugars

(G: glucose)
(R: rhamnose)

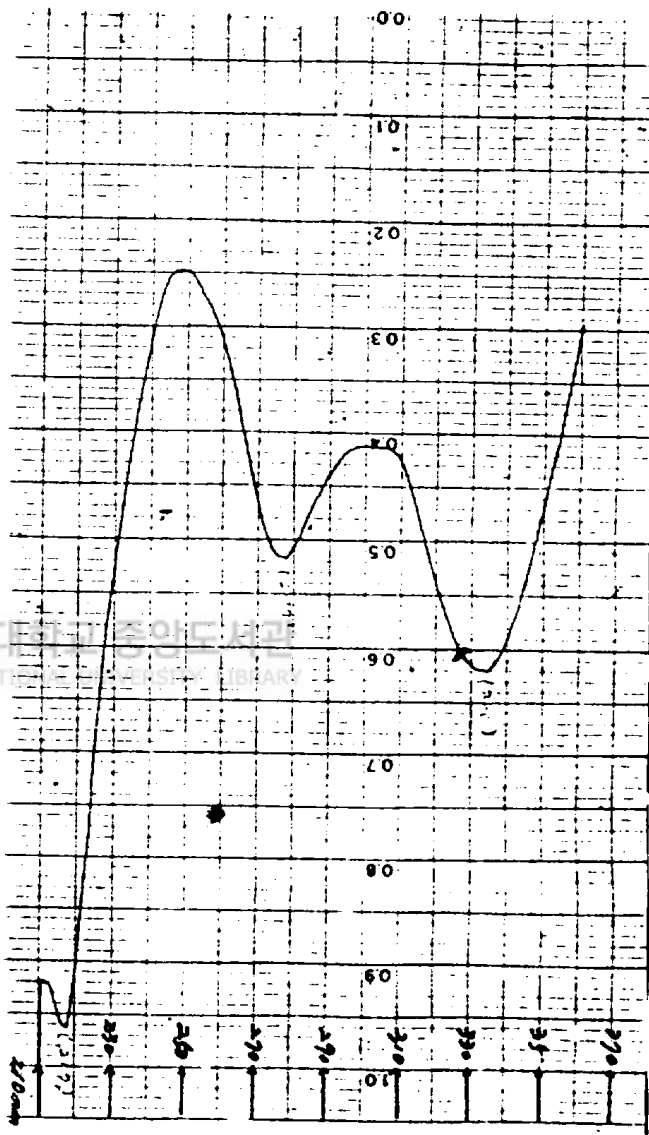


Fig.10 UV spectrum of aglycone

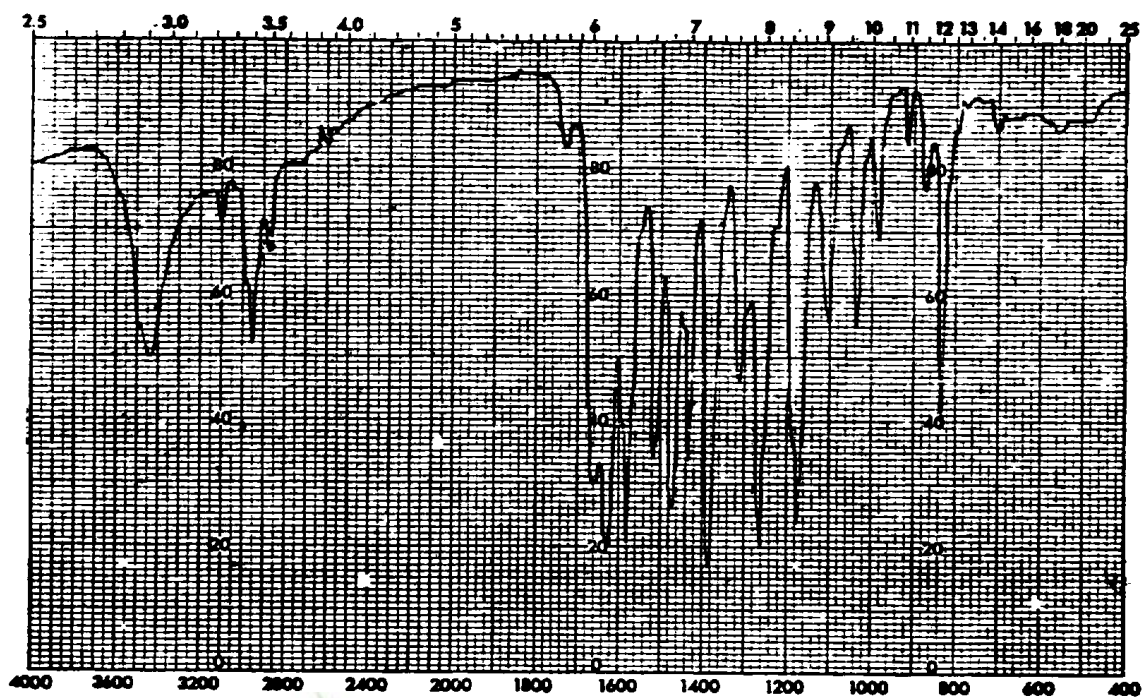


Fig.11 IR spectrum of aglycone

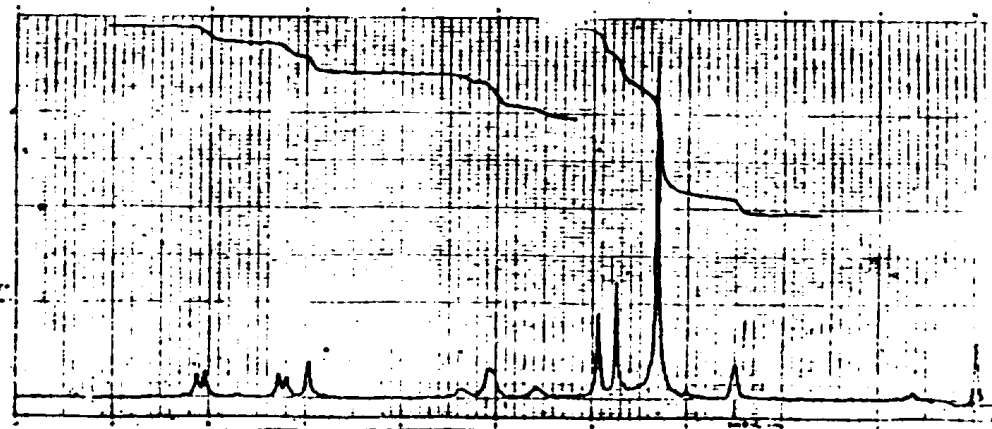


Fig.12 NMR spectrum of sub. II

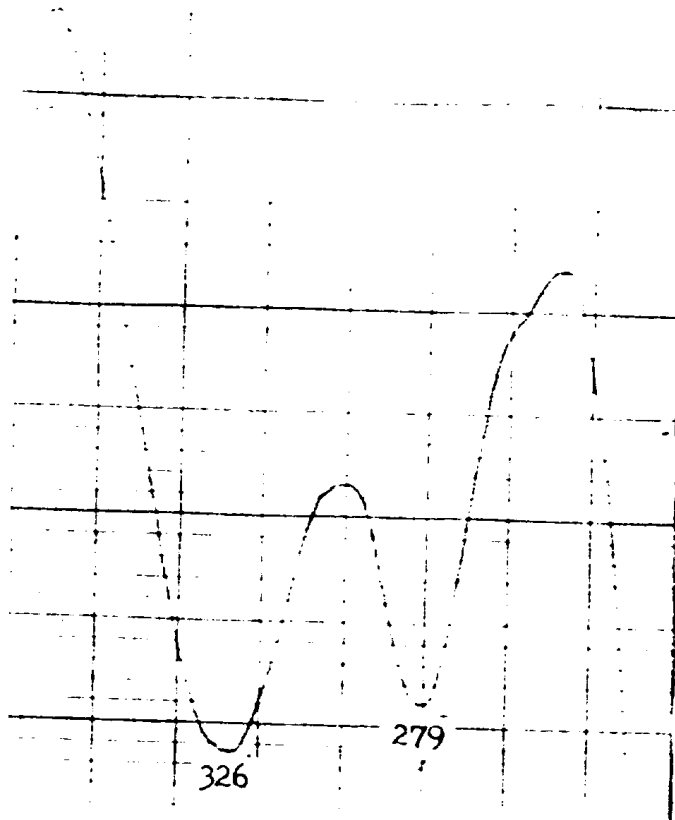


Fig.13 UV spectrum of sub. II in MeOH

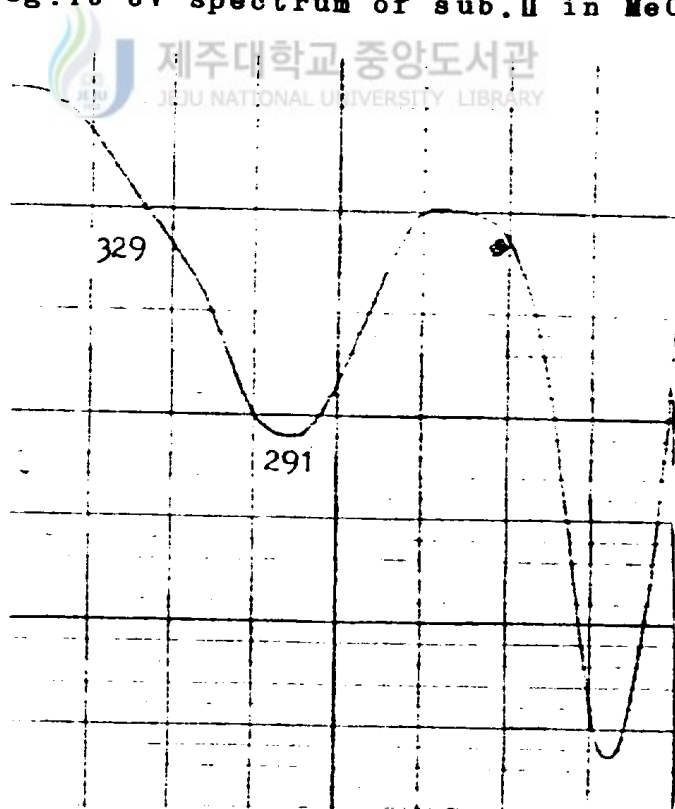


Fig.14 UV spectrum of sub. II in NaOMe

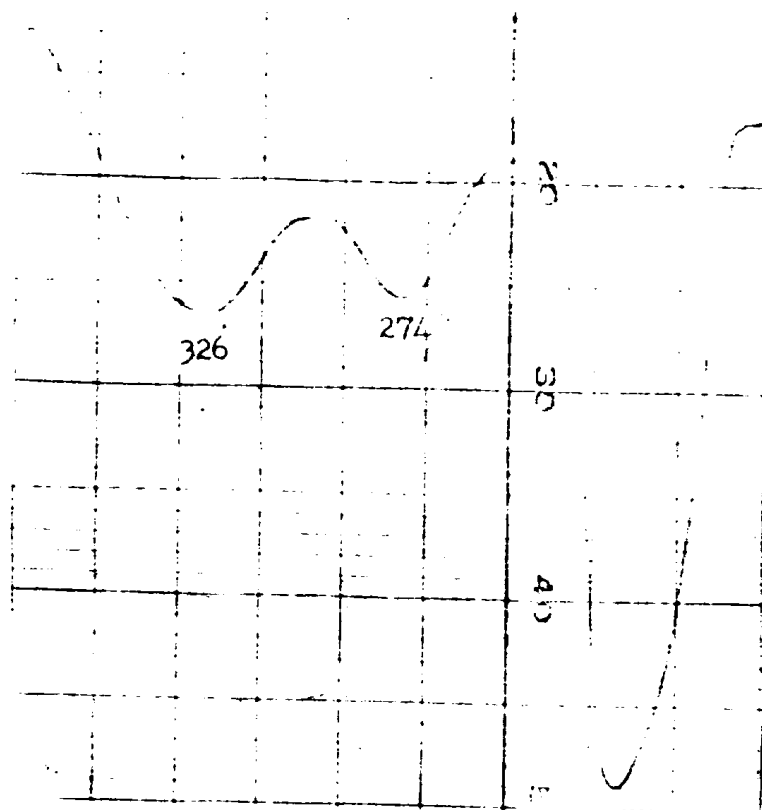


Fig.15 UV spectrum of sub. II in NaOAc

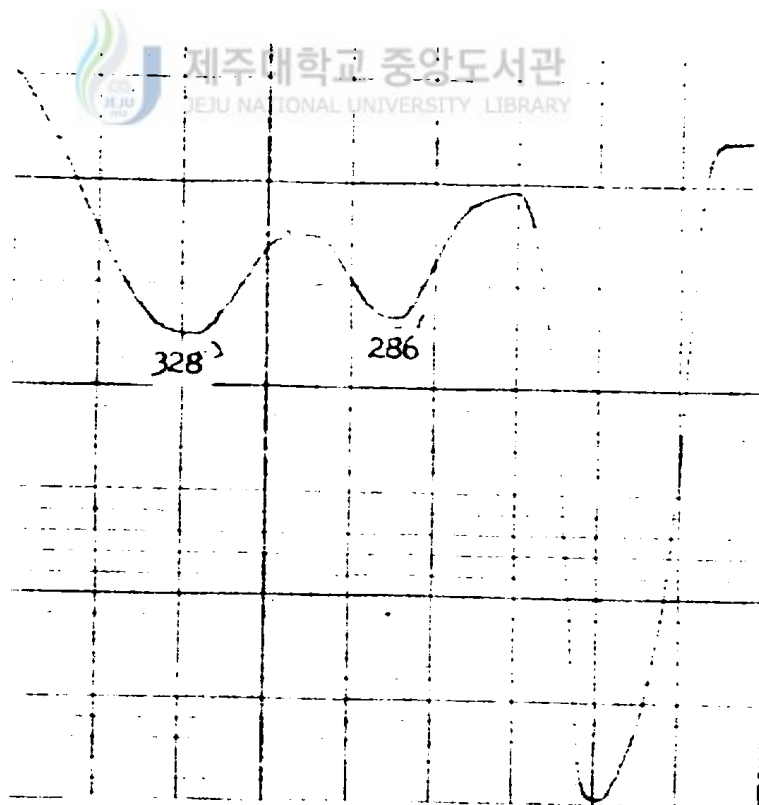


Fig.16 UV spectrum of sub. II in NaOAc/H₃BO₃

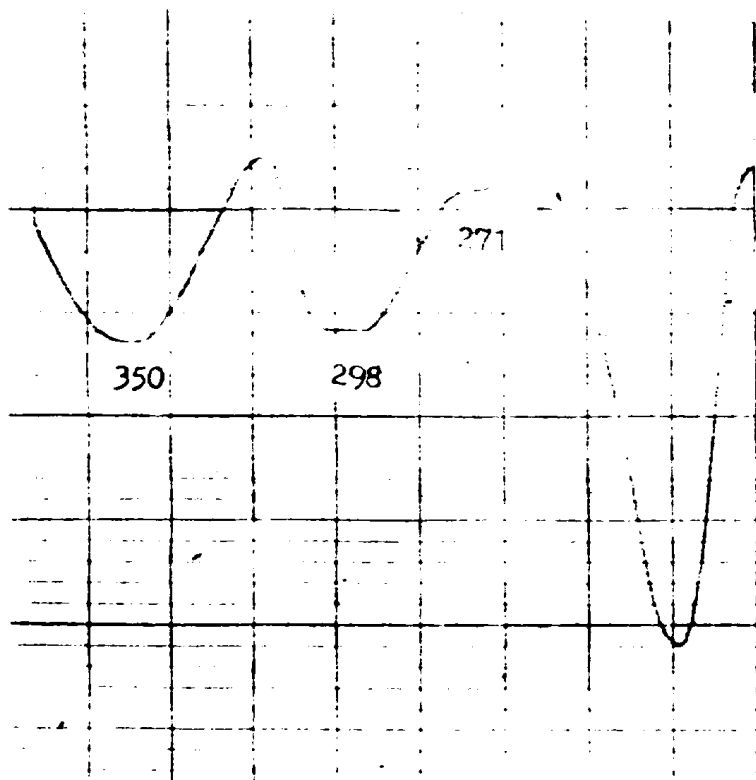


Fig.17 UV spectrum of sub. II in AlCl_3

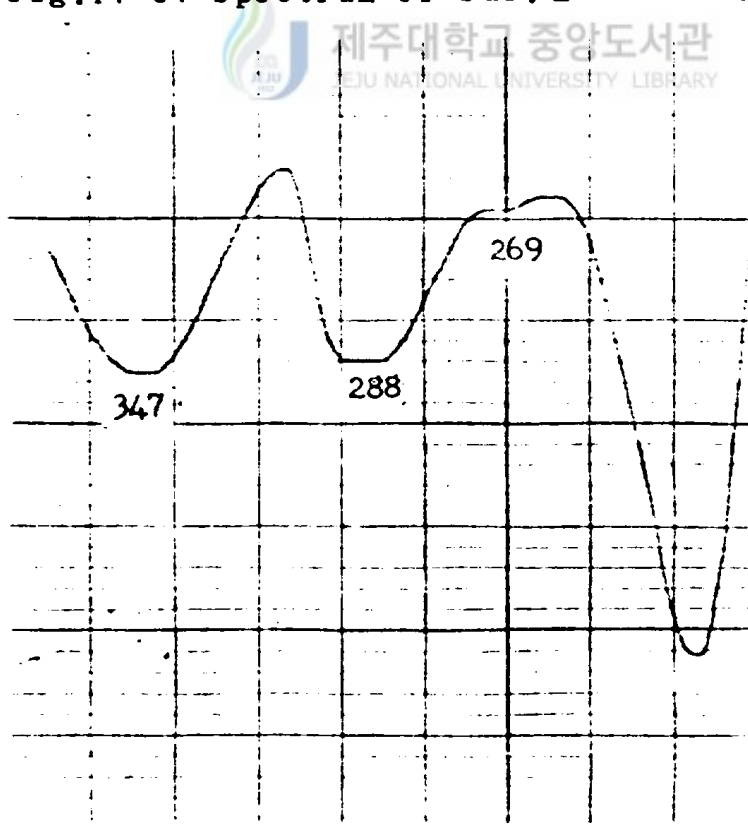


Fig.18 UV spectrum of sub. II in AlCl_3/HCl

考 察

物質 I ; 본 물질은 $Mg + HCl$ 반응과 $FeCl_3$ 반응에 양성이고 UVL에 암갈색을 나타내며 IR에서 1660 cm^{-1} 의 unsaturated ketone, $1618, 1582, 1575, 1437\text{ cm}^{-1}$ 의 골격진동 및 $1262, 918\text{ cm}^{-1}$ 의 cyclic ether와 MeOH 용액의 330nm 의 UV 흡수대로 보아 flavone 유도체로 귀속되고 (堀口, 1973), $3000, 2960, 2915\text{ cm}^{-1}$ 및 $1265, 1040\text{ cm}^{-1}$ 의 IR 흡수대와 $\delta^{\wedge} 3.87, 3.82$ 의 NMR에서 6개의 proton은 2개의 $-OCH_3$ 가 그리고 비당체의 IR spectrum중 $3430, 3100\text{ cm}^{-1}$ 와 1222 cm^{-1} 에서 흡수대로 phenolic hydroxyl基의 존재가 예상되고, NMR spectrum중 $\delta^{\wedge} 8.05, 7.16$ 의 doublet 대칭 흡수대로 보아 B-ring은 1,4 치환되어 있고 $\delta^{\wedge} 5.45, 1.07$ 에서 rhamnosyl proton 및 $\delta^{\wedge} 5.19$ 에서 glucosyl proton, $\delta^{\wedge} 3.37$ 에서 rhamnoglucosyl proton 흡수대로 보아 rhamnoglucose의 존재가 認知되므로 본 물질은 flavone 모핵에 2개의 methoxyl基와 hydroxyl基 및 rhamnoglucose를 갖는 물질임을 알 수 있다. (MARBY等, 1976)

또 UV data에서 NaOMe를 첨가했을때 band I의 peak가 소실되었으므로 C_7 은 당으로 치환되어 있음을, C_4' -OH는 아님을, NaOAc를 첨가했을때 band II에 $5\sim 20\text{nm}$ 의 bathochromic shift가 없으므로 C_7 에는 free hydroxyl기가 없고 시간에 따른 spectrum의 변성이 없으므로 $C_5, 6, 7$ -OH,

$C_{5,7,8}$ -OH, $C_3, 3', 4'$ -OH가 아님을, NaOAc와 H_3BO_3 를 첨가했을 때 band I에 12~30nm의 bathochromic shift가 없으므로 B-ring에 ortho-hydroxyl基가 아님을, $AlCl_3$ 를 첨가했을 때 20nm의 bathochromic shift가 생겼으므로 C_6 가 치환된 C_5 -OH임을, $AlCl_3$ 를 첨가했을 때와 $AlCl_3$ 와 HCl을 첨가했을 때 shift가 거의 생기지 않음은 B-ring의 C_3, C_4' 가 -OH, -OCH₃ system이 아님을 알 수 있다. (MARBY 등, 1976).

그러므로 이 물질은 C_5 에 hydroxyl基를, C_6, C_4' 에 methoxyl基를, C_7 이 rhamnoglucose로 치환된 flavone (pectolinarin)으로 확인하였다.

物質 II ; 본 물질은 $Mg + HCl$ 반응과 $FeCl_3$ 반응에 양성이고 UVL에 암갈색을 나타내며 MeOH 용액의 279nm의 흡수대로 보아 flavone 유도체임을 認知할 수 있고 $\delta^{\wedge} 8.65$ 와 $\delta^{\wedge} 7.24$ 에서 대등한 흡수대로 B-ring이 $C_1, 4'$ 치환되어 있으며 $\delta^{\wedge} 3.32$ 에서 11개의 glucosyl proton, $\delta^{\wedge} 5.07$ 에서 glucose 1H로 1분자의 glucose를 $\delta^{\wedge} 3.93$ 에서 3개의 proton과 $\delta^{\wedge} 3.70$ 에서 3개의 proton으로 2개의 methoxyl基를 가지고, 5, 6, 7, 8번 탄소에 있어서는 $\delta^{\wedge} 6.96$ 의 peak로 보아 C_7 -oxygenation된 C_8 의 proton(H)으로 예상된다 (MARBY 등, 1976). UV data에서 NaOMe를 첨가했을 때 band II에 40~60nm bathochromic shift가 없으므로 C_4' 가 hydroxyl group이 아님을, 326의 peak가 소실되지

않았으므로 C₇-OH가 당치환 되지 않았음을, NaOAc를 첨가했을 때 band II에 5~20nm의 bathochromic shift가 없으므로 C₇이 hydroxyl group이 아니고, 시간에 따른 spectrum의 변성이 없으므로 C_{5,6,7}-OH, C_{5,7,8}-OH, C_{3,3',4'}-OH가 아님을, NaOAc와 H₃BO₃를 첨가했을 때 band I에 12~30nm의 bathochromic shift가 없으므로 B-ring에 ortho-hydroxyl 基가 없음을, AlCl₃를 첨가했을 때 24nm의 bathochromic shift가 생겼으므로 C₆가 치환된 C₅-OH임을, AlCl₃를 첨가했을 때와 AlCl₃와 HCl을 첨가했을 때 shift가 거의 생기지 않음은 B-ring이 C_{3'}, C_{4'}가 OH, -OCH₃ system이 아님을 알 수 있다. (MARBY 등 1976).

그러므로 이 물질은 C₅에 hydroxyl 基를, C₆, C₇에 methoxyl 基를 가지고 C₄가 glucose로 치환된 flavone(cirsimarín)으로 추정하였다.

S u m m a r y

Flavonoid components related to chemotaxonomy were studied in this paper. The plant under study is Cirsium rhinoceros NAKAI, native to Korea, which is unique in its external morphology and relatively plentiful. The whole plant was subjected to experiment.

Substance I, m.p. 271 ~ 273° and II, m.p. 242 ~ 243°, positive to Mg + HCl and FeCl₃ test, were isolated from the methanol extracts of this plant.

Substance I was confirmed as pectolimarín and Substance II was presumed as cirsimarín, by means of their melting point measurement, element analysis and IR-, NMR- and UV-Spectra.

謝 辭

本 研究를 遂行함에 있어 細心한 指導와 鞭撻을 아끼지 않으신
指導教授 金昌玟 博士님께 深甚한 謝意를 表하며, 많은 도움을 주
신 植物学科의 여러 教授님과 機器分析에 協助하여 주신 서울대학
교 藥大 機器分析室 要員 및 韓國化学研究所 要員들께 깊은 感謝
의 뜻을 表합니다.



参 考 文 献

- BATE - SMITH, E. C. (1963), Usefulness of chemistry in plant taxonomy as illustrated by the flavonoid constituents, chemical plant taxonomy chapter 5, Edited by SWAIN, Academic press, 127~140.
- GARDNER, R. C. (1973), Acacetin-7-O-rutinoside and pectolinarin from circium coloradense, Phytochem., 12(1), 223.
- GIBBS, R. D. (1963), History of chemical taxonomy, plant chemical taxonomy chapter 3, Edited by SWAIN, Academic press, 41~88.
- 堀口博 (1973), 赤外吸光図説総覧, 三共出版社, 112~142.
- HOROWITZ, R. M.; JURD, L. (1960), spectral studies on flavonoid compound II, J. Org. Chem., 26, 2446~2449.
- 정태현 (1956), 한국식물도감 (下), 理文社, 695~698.
- 이창복 (1968), 우리나라의 식물자원, 문교부, 190~191.
- 이춘형; 안학수 (1963), 한국식물명감, 范学社, 239~241.
- 이용주; 이성규; 조희자 (1974), 가시영정귀의 성분연구, 성균관대학교 논문집, 17, 19~21.
- MARBY, T. J.; MARCHAM, K. R.; THOMAS M. B. (1976), The systematic identification of flavonoids, Springer -

- Velag, 45~61, 253~273.
- MCGOWAN, S.G.; WALLACE, J.W. (1972), Flavonoids and phenolic acids from cirsiium lanceolatum, *Phytochem.*, 11, 1503~1504.
- MELCHIOR, H. (1964), A Engler's Syllabus der pflanzen familien Band II, gebrüder borntraeger, Berlin - Nikolassee, 494.
- MORITA, N.; SHIMIZU, M. (1963), Studies on the medicinal resources XXI, flavonoids of cirsiium plants in Japan (3). Components of the leaves of C.maritimum, *日薬誌*, 83, 615~618.
- MORITA, N.; SHIMIZU, M. (1973), Flavonoids of cirsiium VI. Two new flavone glycosides from cirsiium lineare, *Phytochem.*, 2 (12), 421~423.
- NAKAI, T. (1912), De cirsiio Japonico et Coreano. The botanical magazine, 26 (312), 351~383.
- NAKAI, T. (1952), A synoptical sketch of Korean flora, The national science Museum, 115~116.
- NAKAOKI, T.; MORITA, N. (1959), Studies on the medicinal resources XIII. Flavonoids of cirsiium plants in Japan (1). Components of the leaves of cirsiium microspicatum, C.otayae, C.yoshizawae, C.japonicum, C.Purpuratum, *日薬誌*, 79(10); 1338~1340.

- NAKAOKI, T.; MORITA N. (1960), Studies on the medicinal resources XIV. Flavonoids of cirsium plants in Japan (2). components of the leaves of cirsium kagamontanum, C. imndatum, C. natsunuræ var. purbescens, 日薬誌, 80, 1296~1299.
- WALLACE, J.W.; BOHM, E.A. (1971), Cirsimarín-4'-O-butinósido, a new flavone glycoside from cirsium brevistylum, Phytochem., 10, 452~453.
- WALLACE, J.W. (1974), Tricin-5-O-glycoside and other flavonoids from Cirsium arvense, Phytochem., 13, 2320~2321.
- YUN HYE SOCK, CHANG IL MOO (1978), Separation and Identification of cirsimarín from cirsium pendulum FISCH., Kor.J.Pharmacog. 9(3); 145~147.