

# 바늘엉겅퀴의 Flavonoid 成分 研究

金昌玟 · 吳泰玠

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

Chang min Kim · Tae hyeon Oh

## Summary

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 FeCl<sub>3</sub> test, were isolated from the methanol extracts of this plant.

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

## 緒 言

*Cirsium* 屬 植物은 Compositae 에 屬하는 二年生 또는 多年生 草本으로서 北半球에 約 250 餘種이 分布 되어 있고 우리나라에는 Nakai (1952) 가 14 種 7 變種 1 品種을, 鄭 (1956) 이 7 種 1 變種을, 李 및 安 (1963) 이 15 種 3 變種 1 品種을, 李 (1968) 가 13 種 9 變種 5 品種을 그리고 朴 (1974) 이 9 種 變種 1 品種이 自生하고 있는 것으로 報告하고 있다.

本屬 植物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, 莢 및 총포면의 細刺의 길이, 총포면의 정착성, 과실의 색조등에 重點을 두어 分類하고 있으나 (Nakai, 1912) 學者들 마다 見解를 달리하고 있으므로 하여 種間의 類緣關係의 규명과 種의 동정을 爲한 形態學的, 成分學的인 研究가 계속되어야 할 것이다.

本屬 植物의 成分으로는 flavonoid 系, alkaloid 系 및 coumarin 系 成分과 精油 成分이 報告되었고 (Gibbs, 1963), 그 중 flavonoid 系 成分으로는 Nakaki and Morita (1959) 가 *C. microspicatum* 에서 pectolinalin 을 報告한데 이어 cirsimarín, quercetin, tricin-5-0-glucoside (Morita and Shimizu, 1963;

Wallace and Bohm, 1971; Wallace, 1974; Yoon and Chang 1978), kaempferol (Mcgowan and Wallace, 1972), linalin, Pectolinalin (Nakaoki and Morita, 1960; Gardner, 1973), luteolin (Morita and Shimizu, 1973) 등을 報告하고 있다.

이에 本 研究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 엉겅퀴의 flavonoid 系 成分을 分離 糾明함으로써 本 屬 植物에 대한 含有 成分相을 밝히고, 本 屬 植物의 chemotaxonomy 에 대한 基礎資料를 제시코자 하였다.

## 材料 및 方法

### 實驗材料

濟州道 漢拏山 남사면 1,300 m 高地에서 開花期에 採取한 바늘엉겅퀴의 全草를 細切하고 98% MeOH 로 2 時間 끓인 후 陰乾한 것을 材料로 使用하였다.

### 實驗方法

物質 I 의 單離; 上記 材料 約 1.5 kg 을 취하여 80% MeOH 로 水浴上에서 約 6 時間씩 3 回 環流 抽出하고

여과하여 감압 농축한 후 냉所に 정지하여 粗狀의 부정형 物質을 얻었다. 이 粗狀의 物質을 다시 冷 MeOH과 冷 CHCl<sub>3</sub>로 洗滌한 후 MeOH로 數回 再結晶하여 微黃色 부정형 結晶을 얻고 物質 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 糖液으로 分解한 後 糖液은 BaCO<sub>3</sub>로 中和시켜 TLC로 確認하였고 aglycone은 水洗한 後 MeOH로 再結晶하여 黃色 針狀 結晶을 얻었다.

物質 II의 單離; 物質 I을 제거한 여액은 CHCl<sub>3</sub>와 Et<sub>2</sub>O로 洗滌하고 EtOAc로 抽出한 後 數日間 冷所に 정지시켜 微黃色 沈澱을 얻었다. 이 沈澱은 다시 冷 CHCl<sub>3</sub>, 冷 MeOH로 洗滌하고 MeOH:H<sub>2</sub>O(1:1)로 數回 再結晶하여 微黃色 소침상 結晶을 얻어 物質 II로 하였다.

融點測定; 融點測定器(國際理化學製)를 사용하여 녹기 시작하는 溫度에서 완전히 녹는 溫度까지 측정하였다.

TLC; Wakogel(B-10, TLC用)을 吸着劑로 하고 TLC apparatus(Toyo製)를 사용하여 0.25mm의 두께로 입힌 후 展開溶媒(n-BuOH:AcOH:H<sub>2</sub>O=4:1:2, CHCl<sub>3</sub>:MeOH=96:4, EtOAc:MEK:AcOH:H<sub>2</sub>O=5:3:0.5:1)로 15cm 展開 시키고 UV와 FeCl<sub>3</sub>로 螢光 및 棕色反應을 觀察하였다.

元素分析; 韓國科學技術研究所에 依頼하여 測定하였다.

NMR-spectra; 檢體를 DMSO-d<sub>6</sub>에 溶解하고 tetramethylsilane(TMS)을 內部 標準液으로 하여 Recording NMR spectrophotometer(PERKIN ELMER, Model R-32)로 測定하여 δ值로 標示하였다.

IR-spectra; 檢體를 KBr Disc法으로 infrared spectrophotometer(PERKIN ELMER, Model 1335-B)로 測定하여 각 吸收帶를 CM<sup>-1</sup>로 標示하였다.

UV-spectra; 檢體를 100% MeOH에 溶解하고 recording UV spectrophotometer(PERKIN ELMER, Model 200-20)로 測定하여 入max nm로 標示하였다. 特性基의 位置를 결정하기 위하여 100% MeOH 標準液에 NaOMe, NaOAc, NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>/HCl를 각각 添加하여 測定하였다.

## 結 果

物質 I; 上記 實驗方法에 따라 分離된 微黃色 不定形 結晶인 物質 I은 m.p. 271~273°로 Mg+HCl 試驗에 黃色~橙黃色의 棕色 反應을 보이고 TLC에서 Rf值가 0.56(Sol., n-BuOH:AcOH:H<sub>2</sub>O=4:1:2), 0.58(Sol., CHCl<sub>3</sub>:MeOH=96:4) 0.27(Sol., EtOAc:MEK:AcOH:H<sub>2</sub>O=5:3:0.5:1)을, 그리고 UVL에 暗褐色, FeCl<sub>3</sub>에 黃綠色을 나타내었다.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>16</sub> Anal. Calcd.: C, 55.95; H, 5.5, Found: C, 56.23; H, 5.48. IR(KBr) ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>): 3425(OH); 3000, 2960, 2915(arom. O-CH<sub>3</sub>); 2860(arom. C-OH); 1660(unsaturated ketone); 1618, 1582, 1575, 1437(skeletal vibration); 1265, 1040(-C-O-C-in arom. -OCH<sub>3</sub>); 1262, 918(-C-O-C in cyclic ether); 1250(OH in φ-OH); 1190(C-O in φ-OH).

NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.05(2H, d, C<sub>2,6</sub>-H), 7.16(2H, d, C<sub>3,5</sub>-H), 6.93(2H, d, C<sub>3,5</sub>-H), 5.45(1H, s, rhamnopyl 1H), 5.19(3H, m, glucosyl 3H), 3.87(3H, s, C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.82(3H, s, C<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.37(1OH, m, rhamnoglucosyl proton), 1.07(3H, d, rhamnopyl-CH<sub>3</sub>)

UV 入max nm: MeOH 277, 330; NaOMe 296; NaOAc 276, 324; NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 272, 332; AlCl<sub>3</sub> 285, 299, 350; AlCl<sub>3</sub>/HCl 284, 298, 346.

또 物質 I을 加水分解하여 얻은 糖液은 Rf值가 0.23 0.33(Sol., BAW)으로 glucose(Rf 0.23) 및 rhamnose(Rf, 0.33)의 標準品과 일치하였고, aglycon은 m.p. 210~212°로 Rf值는 0.85(Sol., BAW)였으며, UVL에 暗褐色의 棕色 反應을 나타내고 UV λ<sub>max</sub><sup>OH</sup> nm 277, 335, IR(KBr) ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>): 3430(OH), 3100(OH), 3040, 2980, 2950(arom -OCH<sub>3</sub>), 2870(arom. -OCH<sub>3</sub>, C-O), 1660(unsaturated ketone), 1630, 1581, 1564, 1437(skeletal vibration), 1262, 1038(-C-O-C-in arom. -OCH<sub>3</sub>), 1222(-OH in φ-OH)이었다.

物質 II; 上記 實驗方法에 따라 分離된 微黃色 小針狀

結晶은 m.p. 242~243°로 Mg+HCl 試驗에 黃色~赤黃色으로 呈示되고 R<sub>f</sub> 値는 0.43 (Sol., EtOAc : MEK : AcOH : H<sub>2</sub>O = 5 : 3 : 0.5 : 1) 으로 UVL에 暗褐色, FeCl<sub>3</sub>에 紫褐色을 나타내었다. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ 8.65 (2H, d, C<sub>2,6</sub>-H), 7.24 (2H, d, C<sub>3,5</sub>-H), 6.96 (2H, s, C<sub>3,5</sub>-H), 5.07 (1H, m, glucosyl 1H), 3.93 (3H, s, C<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H s, C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.32 (1H, m, glucosyl proton). UV λ<sub>max</sub> nm (MeOH) ; 279, 326 ; NaOMe 291, 329 sh ; NaOAc 274, 326 ; NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 286, 328 ; AlCl<sub>3</sub> 271, 298, 350 ; AlCl<sub>3</sub>/HCl 269, 288 347.

考 察

物質 I ; 本物質은 Mg+HCl 反應과 FeCl<sub>3</sub> 反應에 陽性이고 UVL에 暗褐色을 나타내며 IR에서 1660 cm<sup>-1</sup>의 unsaturated ketone, 1618, 1582, 1575, 1437 cm<sup>-1</sup>의 骨格振動 및 1262, 918 cm<sup>-1</sup>의 cyclic ether와 MeOH 용액의 330 nm의 UV 吸收帶로 보아 flavone 유도체로 歸屬되고 (堀口, 1973) 3000, 2960, 2915 cm<sup>-1</sup> 및 1265, 1040 cm<sup>-1</sup>의 IR 吸收帶와 δ 3.87, 3.82의 NMR에서 6개의 proton은 2개의 -OH가 그리고 aglycon의 IR spectrum중 3430, 3100 cm<sup>-1</sup>와 1222 cm<sup>-1</sup>에서 吸收帶로 phenolic hydroxyl 基의 존재가 예상되고, NMR spectrum중 δ 8.05, 7.16의 doublet 對稱 吸收帶로 보아 B-ring은 1,4 置換되어 있고 δ 5.45, 1.07에서 rhamnosyl proton 및 δ 5.19에서 glucosyl proton, δ 3.37에서 rhamnoglucosyl proton 吸收帶로 보아 rhamnoglucose의 존재가 認知되므로 本物質은 flavone 母核에 2개의 methoxyl 基과 hydroxyl 基 및 rhamnoglucose를 갖는 物質임을 알 수 있다 (Mabry 등, 1976).

또 UV data에서 NaOMe를 添加했을때 band I의 peak가 消失되었으므로 C<sub>7</sub>은 糖으로 置換되어 있음을 C<sub>4</sub>-OH는 아님을, 첨가했을때 band II에 5~20nm의 bathochromic shift가 없으므로 C<sub>7</sub>에는 free hydroxyl 基가 없고, 時間에 따른 spectrum의 變性이 없으므로 C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>에 -OH, C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>에 -OH, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>에 -OH가 아님을, NaOAc와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 添加했을때 band I에 12~30 nm bathochromic shift

가 없으므로 B-ring에 ortho-hydroxyl 基가 아님을 AlCl<sub>3</sub>를 添加했을때 20 nm의 bathochromic shift가 생겼으므로 C<sub>6</sub>가 置換된 C<sub>5</sub>-OH임을, AlCl<sub>3</sub>를 添加했을때와 AlCl<sub>3</sub>와 HCl을 첨가 했을때 shift가 거의 생기지 않음은 B-ring의 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>가 -OH, -OCH<sub>3</sub> system이 아님을 알 수 있다 (Mabry 등, 1976) 그러므로 이 물질은 C<sub>5</sub>에 hydroxyl 基를, C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>에 methoxyl 基를, C<sub>7</sub>이 rhamnoglucose로 置換된 flavone (pectolinarin)으로 認知하였다.

物質 II ; 本物質은 Mg+HCl 反應과 FeCl<sub>3</sub> 反應에 陽性이고 UVL에 暗褐色을 나타내며 MeOH 용액의 279 nm의 吸收帶로 보아 flavone 誘導體임을 認知할 수 있고 δ 8.65와 δ 7.24에서 對稱한 吸收帶로 B-ring이 C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> 置換되어 있으며 δ 3.32에서 11개의 glucosyl proton, δ 5.07에서 glucose 1H로 1分子的 glucose를 δ 3.93에서 3개의 proton과 δ 3.70에서 3개의 proton으로 2개의 methoxyl 基를 가지고, 5,6,7,8번 탄소에 있어서는 δ 6.96의 peak로 보아 C<sub>7</sub>-oxygenation된 C<sub>8</sub>의 proton (H)으로 예상된다 (Mabry 등, 1976). UV data에서 NaOMe를 添加했을때 band II에 40~60 nm bathochromic shift가 없으므로 C<sub>4</sub>가 hydroxyl group이 아님을, 326의 peak가 消失되지 않았으므로 C<sub>7</sub>-OH가 糖으로 置換되지 않았음을, NaOAc를 添加했을때 band II에 5~20 nm의 bathochromic shift가 없으므로 C<sub>7</sub>이 hydroxyl group이 아니고, 時間에 따른 spectrum의 變性이 없으므로 C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>에 -OH, C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>에 -OH, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>에 -OH가 아님을, NaOAc와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 添加했을때 band I에 12~30 nm의 bathochromic shift가 없으므로 B-ring에 ortho-hydroxyl 基가 없음, AlCl<sub>3</sub>를 添加했을때 24 nm의 bathochromic shift가 생겼으므로 C<sub>6</sub>가 置換된 C<sub>5</sub>-OH임을, AlCl<sub>3</sub>를 添加했을때와 AlCl<sub>3</sub>와 HCl을 첨가했을때 shift가 거의 생기지 않음은 B-ring이 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>가 OH, -OCH<sub>3</sub> system이 아님을 알 수 있다 (Mabry 등, 1976).

그러므로 本物質은 C<sub>5</sub>에 Hydroxyl 基를, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>에 methoxyl 基를 가지고 C<sub>4</sub>가 glucose로 置換된 flavone (cirsimarin)으로 推定하였다.

## 摘 要

우리나라 특산植物的 하나이며 外部形態가 獨特하고 資源이 비교적 풍부한 바늘 엉겅퀴 *Cirsium rhinoceros* NAKAI의 전초부에서 성분 분류와 관련이 깊

은 flavonoid 계 성분을 검토하였다.

그 結果 methanol 추출부에서 Mg+HCl 및 FeCl<sub>3</sub> 反應에 양성인 m.p. 271~273°의 물질 I 과 m.p. 242~243 인 물질 II를 얻었다.

얻어진 물질은 m.p. 및 NMR-, IR-, UV-spectra 로 분석하여, 물질 I은 pectolinalin 으로 동정하였고 물질 II는 cisimarin으로 추정하였다.

## 引 用 文 獻

- 朴萬奎. 1974. 韓國雙子葉植物誌. pp.515~517. 正音社.
- 鄭台鉉. 1956. 韓國植物圖鑑. pp.695~698, 新志社.
- Gardner, R. C. 1973. Acacetin-7-0-rutinoside and pectolinarin from *Cirsium coloradense*, *Phytochem.* 12:223.
- Gibbs, R. D. 1963. History of chemical taxonomy. In: *Chemical Plant Taxonomy*, ed. by Swain, T. pp.41~88. Acad. Press, New York.
- 李昌福. 1968. 우리나라의 植物資源. pp.190~191. 文教部.
- 安鶴洙. 1963. 韓國植物名鑑. pp.239~241. 范學社.
- 李容柱, 이성규, 조희자. 1974. 가시엉겅퀴의 성분연구. *성균관대학 논문집*. 17:19~21.
- Mabry, T. J., K. R. Marcham and M. B. Thomas. 1976. The systematic identification of flavonoids. pp.45~273. Springer-Verlag, New York.
- Mcgowan, S. G. and J. W. Wallace. 1972. Flavonoids and phenolic acids from *Cirsium lanceolatum*. *Phytochem.* 11: 1503~1504.
- Melchior, H. 1964. A Engler's Syllabus der pflanzenfamilien. Borntageger, Berlin, Nikolasse. 2: 494.
- Morita, N. and M. Shimizu. 1963. Studies on the medicinal resources. XXI, flavonoids of *Cirsium* plants in Japan (3). Components of the leaves of *C. maritimum*. *J. Jap. Pharm.* 83: 615~618.
- and —— . 1973. Flavonoids of *Cirsium* VI. Two new flavone glycosides from *Cirsium lineare*. *Phytochem.* 2: 421~423.
- Nakai, T. 1912. De cirsio Japonico et Coreano. *Bot. Mag.* 26: 351~383.
- . 1952. A synoptical sketch of Korean flora. *The Nat. Sci. Museum.* pp.115~116.
- Nakaoki, T. and N. Morita. 1959. Studies on the medicinal resources. XIII. Flavonoids of *Cirsium* plants in Japan (1). Components of the leaves of *Cirsium microspicatum*, *C. otayae*, *C. yoshizawae*, *C. japonicum*, *C. purpuratum*. *J. Jap. Pharm.* 79: 1338~1340
- and —— . 1960. Studies on the medicinal resources. XIV. *J. Jap. Pharm.* 80: 1296~1299.
- Wallace, J. W. and B. A. Bohm. 1971. Cirsimarin-4-0-rutinoside, a new flavone glycoside from *Cirsium berevistylum*. *Phytochem.* 10: 452~453.
- Wallace, J. W. 1974. Tricin-5-0-glycoside other flavonoids from *Cirsium arvense*. *Phytochem.* 13: 2320~2321.
- Yun, H. S. and I. M. Chang, 1978. Separation and Identification of cirsimarin from *Cirsium pendulum*. *Kor. J. Pharmacog.* 9: 145~147.