

## 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 밋가의 약간 습한 곳에서 잘 자라며 옛부터 한방에서 황달, 간염, 간암, 간경변, 간디스토마, 구토, 설사<sup>1,2)</sup> 등에 널리 사용되어 오고 있다.

물쭉에 관한 연구로는 Birmecker 등<sup>3)</sup>이 뿌리에서 C<sub>14</sub> 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 F<sub>254</sub>를 이용하였다. LPLC(low pressure liquid chromatography)용 pump는 Duramat-Dosier pump(Chemie und Filter

GmbH, Germany), 컬럼은 Lobar<sup>(R)</sup>-Lichroprep Si 60(Merck)을 사용하였다.

화합물의 발색 및 확인은 anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 peroxide 발색시약인<sup>4)</sup> 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 일부위만을 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<sup>4,5)</sup>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,  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 2962, 2926, 1653(C=C), 1456, 939, 902 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ : 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);  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$ : 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[ $\text{M}^+$ ](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).

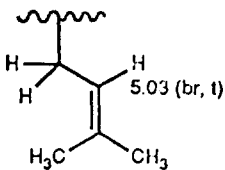
## 실험결과 및 고찰

화합물 1은 peroxide 발색시약에 서서히 청색으로 발색되므로 endoperoxide임을 예상할 수 있다.<sup>4)</sup> 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.

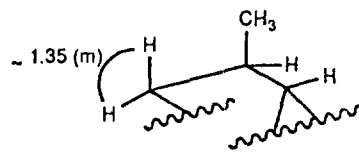
이 분자식은  $^1\text{H-NMR}$ (탄소수 15) 및 DEPT ( $\text{CH}_3$ ; 4,  $\text{CH}_2$ ; 3,  $\text{CH}$ ; 6, C; 2) 등의 자료를 종합하여 올바른 분자식으로 확인하게 되었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에서  $\delta$  5.03(brt,  $J=7\text{Hz}$ )ppm의 수소는  $^{13}\text{C-}^1\text{H}$  COSY spectrum과 DEPT analysis로부터  $\delta$  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  $\delta$  24.8 ppm에 나타나는 methylene 수소( $\delta$  1.85, m; 2.02, m)들과 커플링을 하고 있다.

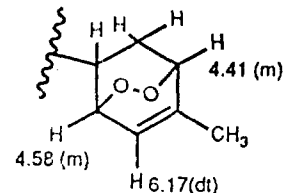
이들 methyl기들과 커플링을 하고 있지만 methyl기는 singlet이므로 long range 커플링으로



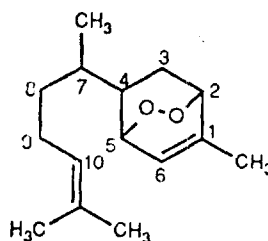
부분구조 A



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.

<sup>1</sup>H-NMR의 δ 1.35(m) ppm은 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY 및 DEPT spectrum으로 부터 δ 33.9 ppm에서 나타나는 탄소에 결합된 methylene proton이며 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>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 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>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.<sup>6)</sup>

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

**Table I.** <sup>1</sup>H-NMR data and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H correlation of substance 1, bisabolene-2, 5-endoperoxide (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

H	δ(ppm)	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY	<i>J</i> (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	<i>J</i> <sub>5,6</sub> =6Hz, <i>J</i> <sub>6,5</sub> = <i>J</i> <sub>6,15</sub> =1.8Hz
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	<i>J</i> <sub>9,10</sub> = <i>J</i> <sub>9,10</sub> =7Hz
12	1.58 brs	H-10	
13	1.68 brs	H-10	
14	0.79 d	H-7	<i>J</i> <sub>7,14</sub> =6.5Hz
15	1.92 d	H-6	<i>J</i> <sub>6,15</sub> =1.8Hz

**Table II.** <sup>13</sup>C-NMR data, DEPT analysis and <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H correlation of substance 1, bisabolene-2, 5-endoperoxide(75MHz, CDCl<sub>3</sub>)

C	δ(ppm)	DEPT	<sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H COSY	
			δ(ppm)	H
1	141.9	C		
2	75.6	CH	4.41 m	H-2
3	28.3	CH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	1.35 m	H-8, 8'
			1.85 m	H-9, 9'
9	24.8	CH <sub>2</sub>	2.02 m	
			5.03 t	H-10
10	124.3	CH		
11	131.6	C		
12	17.6	CH <sub>3</sub>	1.58 s	H-12
13	25.6	CH <sub>3</sub>	1.68 s	H-13
14	16.0	CH <sub>3</sub>	0.79 d	H-14
15	18.5	CH <sub>3</sub>	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.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY spectrum으로 부터 δ 1.06(m) 및 2.31(m)ppm의 proton은 δ 28.3 ppm에서 나타나는 탄소에 결합된 methylene 수소들이며, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>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 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 및 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY data와도 잘 일치되고 있으며, 지금까지 bisabolene-1, 4-endoperoxide는 *Artemisia*류에서 보고된 바

있으나<sup>7-9)</sup>, 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).