

참당귀의 果實成分 I

Imperatorin 의 分離에 對하여

池 亨 浚*

(Received October 12, 1964)

Hyung Joon Chi: Components of the Fruits of *Angelica gigas* NAKAI I
Occurrence of Imperatorin in the Fruits of *Angelica gigas* NAKAI

Ether extract of the fruits of *Angelica gigas* NAKAI(Umbelliferae) growing wild and cultivating in Korea, afforded furocoumarin derivative, imperatorin which was identified through physical constants-I.R. spectrum, paper partition chromatography, and preparation of derivatives.

참당귀 *Angelica gigas* NAKAI (Umbelliferae)는 韓國山地에 自生 또는 栽培하는 多年生草本이다. 이 植物의 1~2年生根을 採取하여 鎮靜, 鎮痛, 淨血, 強壯藥인 當歸¹⁾로 韓國에서 쓰고 있다.

繖形科植物의 種子, 果實, 根等에는 化學構造가 類似한 furocoumarin 誘導體²⁾가 含有되어 있다는것은 E. Späth에 依하여 報告되었다. *Angelica*屬 및 이 近緣屬의 果實成分中 coumarin 誘導體에 對하여서는 野口等이 *Angelica grabra* MAKINO³⁾에서 imperatorin, phellopterin, byak-angelicin, 秦等이 *Angelica pubescens* MAXIM.⁴⁾에서 byak-angelicol, oxypeucedanin, umbelliferon, *Angelica japonica* A. GRAY⁵⁾에서 isoimperatorin, 5-methoxy-8-hydr-opsoralen, umbelliferon, 三橋等은 *Heracleum lanatum* var. *asiaticum* HARA⁶⁾에서 imperatorin, bergapten을 分離하였다.

그리고 imperatorin은 E. Späth에 依하여 *Peucedanum ostruthium* KOCH⁷⁾ (*Imperatoria ostruthium* L.)와 *Angelica archangelica* L.의 根에서 單離되었다.

著者は 참당귀 成分을 檢索中 根의 Et₂O 엑키스에서 未同定の coumarin 誘導體 三種을 分離하고 그中 二物質에 對한 一般藥理學的作用試驗⁸⁾을 하였다. 本報에서는 果實의 Et₂O 엑키스에서 m.p. 99.5~101° C₆H₁₄O₄의 白色柱狀結晶을 單離하고 이 物質의 理化學的性狀, I.R. spect., PPC와 誘導體 xanthoxol 및 xanthoxolacetate의 合成으로서 furocoumarin 誘導體인 imperatorin임을 確認하였다.

實 驗

Imperatorin의 抽出.^{3,6,7)}—江原道 溟州郡 德牛山에서 採集한 참당귀 果實 1.3 kg를 Et₂O로 冷浸하여 濃厚한 綠褐色 엑키스 150 g를 얻었다. 엑키스를 倍量의 Et₂O로 稀釋, 氷室에

* Deptment of Pharmacy, Chung Buk College, Cheong Joo, Korea

放置하여 生成된 粗結晶을 吸引濾過하여 MeOH에 溶解, 活性炭으로 脫色後 再結晶하였다. 收量 3g. 白色柱狀結晶, m.p. 99.5~102° 本物質은 一般有機溶媒에 易溶, 石油 ether 冷水, 熱湯에 不溶, 알카리에 冷時不溶, 溫時可溶, 알카리水溶液을 酸性으로하면 原物質로 復歸, conc-H₂SO₄에 橙色, conc-HNO₃에 橙色에서 黃色으로 變色, 1%KOH에 綠色을 示한다. 1% FeCl₃에 呈色치 않는다. 紫外線螢光下에서 黃綠色螢光을 發한다.

PPC Rf: 0.87, [developer; benzine: benzene: methanol, 5:4:2, paper; Toyoroshi No. 50, indicator; ultraviolet, fluorescence, ascending for 4~5 hrs. at 17~20° (文獻值, 0.83)⁶⁾] IR $\nu_{\text{MAX}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹; 1715, 1620, 1590, 885, 765, 740, (文獻值, 1700, 1610, 1595, 875, 775, 745,)⁶⁾ Anal. Calcd. for C₁₆H₁₄O₄: C, 71.08; H, 5.22, Mol. wt., 270,⁷⁾ Found: C, 71.16; H, 5.10 Mol. wt. (Rast's), 260~273.

Xanthoxol의 生成.^{3,6,7)}—Imperatorin 0.5g 를 5 ml 의 HAc 에 溶解하고 conc-H₂SO₄ 2 滴을 加하여 室溫에서 48 hrs. 反應시킨다. 生成된 粗結晶을 吸引濾過하고 Me₂CO 로 再結晶한다. 收量 0.3g 微黃色結晶, m.p. 244~245° (文獻值, 244°)³⁾ 이物質은 1% KOH 에 冷時溶解한다.

Xanthoxolacetate의 生成.^{3,6)}—上記 xanthoxol 을 分離한 濾液에 水를 加하여 生成된 絮狀 沈澱을 吸引濾過하고 MeOH-aq 로 再結晶한다. 收量 0.1g 白色結晶 m.p. 175° (文獻值 175°)³⁾ 한편 Ac₂O 에 imperatorin 을 懸濁시키고 conc-H₂SO₄ 를 加하여 放置하면 徐徐히 溶解되면서 反應하여 이 反應液에 水를 加하여도 xanthoxolacetate 가 生成된다. 이物質은 1% KOH 에 冷時不溶이다.

이 研究에 指導하여 주신 林基興 教授, 朴正燮 教授, 助言하여 주신 金濟勳先生께 感謝드립니다. 資料를 採集하여 주신 故 洪大鉉教授와 元素分析, I.R. spect.를 實施하여 주신 東京理化學研究所 및 北海道大學의 여러분께 謝意를 表합니다.

REFERENCES

1. 韓大錫, 本誌, 6, 21 (1962)
2. E. Späth, *Ber.*, 70 A, 83 (1937)
3. 野口 *et al.*, 日藥誌, 61, No 3, 77 (1957)
4. 秦 *et al.*, *ibid.*, 80, No 7, 892 (1960)
5. 秦 *et al.*, *ibid.*, 80, No 12, 1800 (1960)
6. 三橋 *et al.*, *ibid.*, 81, No 3, 464 (1961)
7. E. Späth, H. Holzen, *Ber.*, 66, 1137 (1933)
8. 池亨浚, 忠清大學校 論文集, 2, 573 (1962)