

## 강활 *Angelica koreana* Maximowicz 根의 成分研究\*

柳 庚 秀 · 陸 昌 洙\*\*

(Received Oct. 20. 1968)

### Kyung Soo Ryu, Chang Soo Yook : Studies on the Constituents of the Root of *Angelica koreana* MAXIMOWICZ.

Silica gel column chromatography of the ether extract of the root of *Angelica koreana* MAXIMOWICZ (*Umbelliferae*) gave five kinds of crystalline products of coumarin.

The following kinds of furocoumarins were identified by UV, IR, NMR spectra and physico-chemical tests.

iso-imperatorin	m.p.	108~109°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
oxypeucedanin	m.p.	142~143°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
prangolarine	m.p.	104~105°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
imperatorin	m.p.	100~101°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>

These analyses also showed that white needles m.p. 129~130° were likely to be a furocoumarin.

Besides, the methanol extract of the root was found to contain sucrose.

강활 *Angelica koreana* MAXIMOWICZ 는 *Umbelliferae* 에 속하는 多年生 宿根草로서 우리나라 中北部의 冷寒山谷등에 野生하며<sup>1)</sup> 그 根을 羌活이라 하고 惡寒無汗發熱, 風寒感冒등에 쓰이는 漢方要藥의 하나이다.<sup>2)</sup>

著者 등은 羌活類의 生藥學의 研究<sup>3)</sup>와 *Angelica* 屬 植物根의 成分檢索<sup>4)</sup>을 시행하여 UV-ray 下에서 약 10개의 螢光을 나타내는 一連의 coumarin系 物質이 함유되었음을 보고하였으며 또한 이 강활根의 成分研究를 試圖하여 먼저 iso-imperatorin, oxypeucedanin 을 確認하여 報告한바 있다.<sup>5)</sup>

그 계속 연구로서 江原道 大和一帶에서 採集한 강활根을 材料로 하여 에틸 액기스를 실험부에 기재한바와 같은 方法으로 silica-gel column chromatography 로 처리하여<sup>6)</sup> 物質 A~D 및 E 를 單離하고 따로 殘留物을 메탄올로 추출 처리하여 物質 F 를 單離하였다.

이들을 각각 에탄올 및 그밖의 용매등으로 再結晶하여 PPC, TLC 및 融點測定을 시행하였던바 각각 그 數値를 달리하는 異種의 化合物들이며, UV spectra 에 있어서는 物質 A~E 5種이 모두 恰似한 極大吸收波長을 表示하였고 (Fig.1) IR, NMR spectra 에 있어서도 物質 A,E 와, B,D 가 서로 그 pattern 을 같이하는 所見을 나타내었다. (Fig.2~5)

\* 국산 산형과 식물의 성분 연구 제 2 보. 제 1 보 본지: 11, 25 (1967)

\*\* College of Pharmacy, Kyung-Hee University

그러므로 각 標品과의 比較試驗 및 理化學的 實驗등을 시행하여 그 組成을 追究하였다. 物質 A는 m.p. 108~109°의 無色針狀結晶으로  $C_{16}H_{14}O_4$ 이며 標品 *iso-imperatorin* 과 B는 m.p. 142~143°의 無色葉狀結晶  $C_{16}H_{14}O_5$ , 標品 *oxypeucedanin* 과 각각 一致하였으며 C는 m.p. 129~130°의 白色針狀結晶性的 coumarin 系 未知物質로 豫測되고 D는 m.p. 104~105  $C_{16}H_{14}O_5$  의 白色針狀結晶으로서 *oxypeucedanin* 과 光學的 異性體인 *prangolarine*<sup>7-10)</sup> 과 E는 m.p. 100~101°  $C_{16}H_{14}O_4$  無色針狀結晶으로서 *iso-imperatorin* 과 異性體인 *imperatorin* 과 각각 一致하였다.<sup>11-14)</sup>

한편 物質 F는 m.p. 180~181°  $[\alpha]_D^{20} + 66.5^\circ$   $C_{16}H_{22}O_{11}$  의 結晶塊로서 PPC, IR, NMR 등으로 *sucrose* 인을 同定 確認하였다.<sup>15)</sup>

物質 C에 대하여는 *furocoumarin* 系의 誘導體로 推定하여 계속 精査中이며 그 밖에 위의

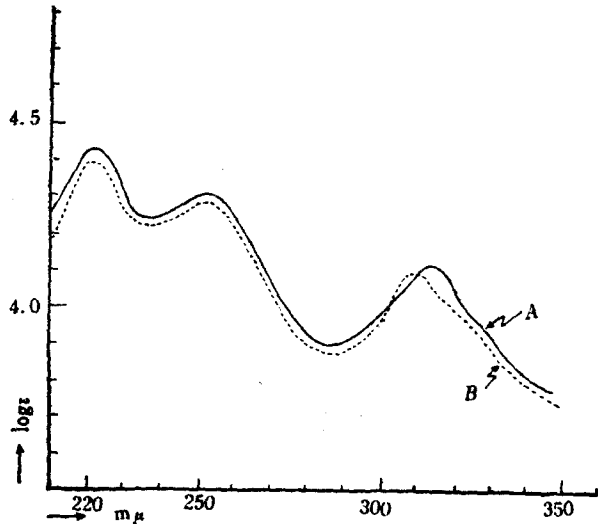


Fig. 1. Ultraviolet Absorption Spectra of Substance A (*iso-imperatorin*) and Substance B (*oxypeucedanin*).

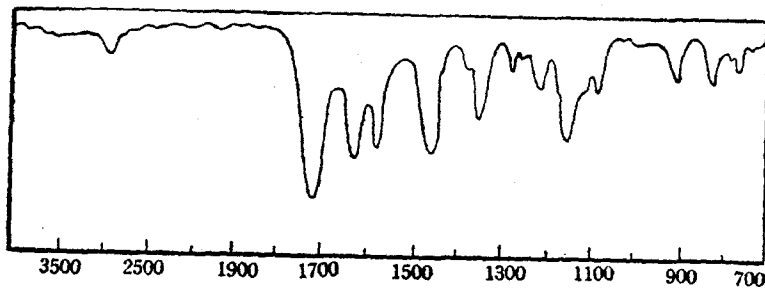


Fig. 2. Infrared Absorption Spectrum of Substance B (*oxypeucedanin*)

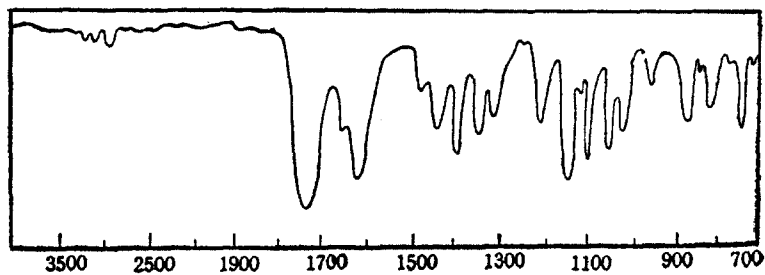


Fig. 3. Infrared Absorption Spectrum of Substance E (imperatorin).

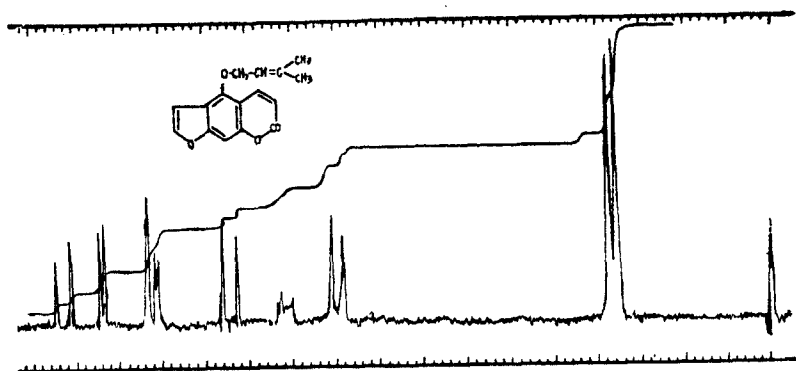


Fig. 4. NMR Spectrum of Substance A (*iso*-imperatorin).

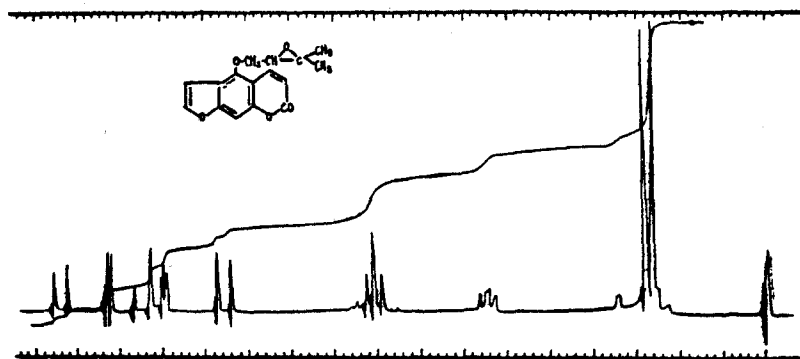


Fig. 5. NMR Spectrum of Substance D (prangolarine).

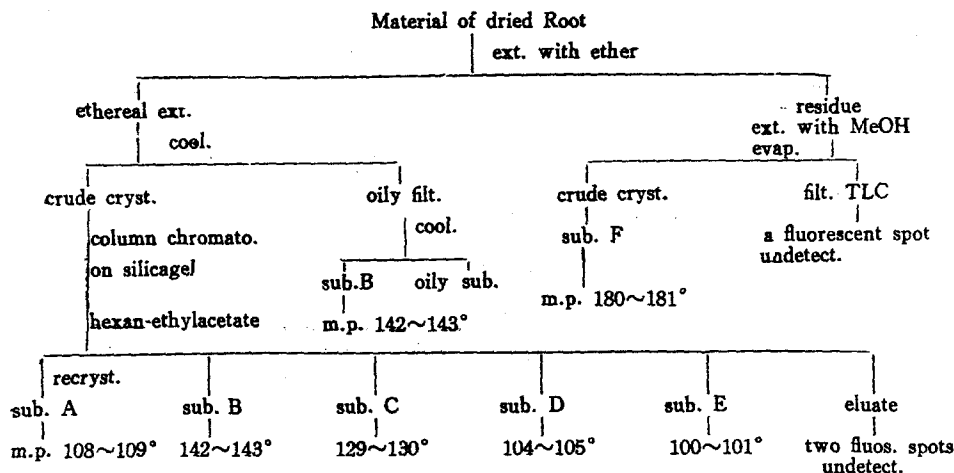


Chart 1. Experiment Process on Isolation of the Constituents from Root of *Angelica koreana* MAX.

각 물질들과 性狀을 달리하는 流下 메탄올 추출부에서 얻은 coumarin 系物質에 대하여도 앞으로 檢討코자 한다.

강활根에서 單離한 각 성분이 서로 類似한 化學構造를 가진 같은 系列의 furocoumarin 이 5種이나 檢出되며 다량의 sucrose 가 분리됨은 매우 興味 있고 注目할만한 것이다.

## 實 驗

**成分의 單離**——江原道 大和 一帶에서 採集 陰乾한 강활根 2 kg 을 細切, 粗末로 하여 自動抽出器에 에틸을 사용하여 1週간격으로 3회 연속추출 한다. 추출액을 溜去하면 얇은 황색의 粗結晶이 석출되는 油狀物質 약 82 g 을 얻는다. 이에 소량의 에틸을 부어 용해시킨 다음 氷室에 방치한다. 淡黃色의 粗結晶 약 8.5 g 을 얻었고 이를 Chart 1 과 같은 操作過程에 따라 각 成分을 單離하였다.

濾取한 粗結晶을 silicagel(Mallinckrodt) column chromatography 를 常法에 의하여 展開劑 n-haxane-ethylacetate(4:1, 3:1)로 流下시키어 TLC 에서 單一 斑點을 나타내는 物質 A~E 를 각각 분리하였다.

한편 에틸 抽出殘留物을 따로 MeOH 3 l 씩으로 2회 抽出하여 濃縮한 다음 氷室에 방치하여 收量 약 10%의 白色結晶塊인 物質 F 를 單離하였다.

**Iso-imperatorin(物質 A)**——流下液을 농축하여 생긴 粗結晶을 8~9회 MeOH, EtOH 로 再結晶, m.p. 108~109°의 無色針狀結晶, 收量 약 0.2 g. UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  m $\mu$ (log  $\epsilon$ ): 222(4.44), 252(4.32), 314(4.13); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm $^{-1}$ : 1725(C=O); 1610, 1490(aromatic ring) (C=C); 1080(benzofuran); NMR (CDCl $_3$ , TMS):  $\tau$  3.8(doublet J=9.5 cps)와  $\tau$  1.9(doublet J=9.5 cps)는 coumarin;  $\tau$  2.9 (doublet)와  $\tau$  2.25(doublet)는 furan;  $\tau$  4.9 (doublet)와  $\tau$  4.4

(triplet)는  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ;  $\tau$  8.2(doublet  $J=5$  cps)는 gem dimethyl;  $\tau$  2.8(singlet) ring proton. *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ : C, 71.18; H, 4.92. Found: C, 70.96; H, 5.15. 標品 *iso-imperatorin* 과 混融하여도 그 降下가 없다.

**Oxypeucedanin(物質 B)**—MeOH 및 EtOH 로 7~8 회 再結晶, m.p. 142~143° 無色 葉狀結晶, 收量 1.4 g. UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$   $m\mu(\log \epsilon)$ : 220(4.43), 250(4.30), 305(4.19); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1710(C=O), 1605, 1487(aromatic ring C=C), 1070(benzofuran), 1270(epoxide); NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\tau$  8.65 (doublet  $J=5$  cps) gem dimethyl,  $\tau$  6.75(triplet)와  $\tau$  5.5 (multiplet) 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ,  $\tau$  3.75(doublet  $J=9.5$  cps)와  $\tau$  1.85 는 coumarin,  $\tau$  2.85(singlet)는 ring proton,  $\tau$  3.1(doublet)와  $\tau$  2.42(doublet)는 furan; *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ : C, 67.12; H, 4.93; Found: C, 66.85; H, 5.14. 標品 oxypeucedanin 과 混融하여도 그 降下가 없다.

**物質 C**—MeOH 로 10 여회 再結晶, m.p. 129~130° 白色針狀結晶, 收量 약 1.1g. UV, IR spectra 는 oxypeucedanin 과 거의 一致, 本物質 少量을 conc- $\text{H}_2\text{SO}_4$  를 넣은 氷醋酸 10 ml 에 녹혀 水浴上에서 加水分解한 다음 氷水에 부었더니 樹脂狀物質을 生成.

**Prangolarine(物質)**—alumina column 으로 3 차 통과시키어 精製한것을 다시  $\text{CHCl}_3$ , MeOH 로 10 여회 再結晶, 眞空昇華精製한바 m.p. 104~105° 白色針狀結晶, 收量 약 0.5 g, UV, IR, NMR spectrum 은 oxypeucedanin 과 거의 一致하며 그 밖의 理化學的性狀이 標品 prangolarine 과 같다.

**Imperatorin(物質 E)**—MeOH 로 5~6 회 再結晶 m.p. 100~101°, 白色針狀結晶, 收量 약 0.11g,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , UV, IR, NMR spectrum 이 物質 A 와 恰似하며 標品 imperatorin 과 一致, 標品과 混融하여도 그 降下가 없음.

**Sucrose (物質 F)**—濾取한 粗結晶을 다시 MeOH 로 再結晶, m.p. 180~181°, 白色 結晶塊, 收量 18.5g,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +66.5^\circ$ ; *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ : C, 41.84; H, 6.38; Found: C, 42.10; H, 6.48. IR, NMR 및 그밖의 理化學的性狀이 標品과 一致. 物質 F 의 PPC 結果는 TABLE I 과 같음.

TABLE I. Paper partition Chromatography of Substance F(sucrose).

Sample	Solvent system	R <sub>f</sub> -Value		
		Phenol saturat. with H <sub>2</sub> O	BuOH-ACOH-H <sub>2</sub> O(1:1:5)	ACOH-H <sub>2</sub> O-Pyridine(2:2:1)
sub. F		0.40	0.09	0.15
sucrose		0.40	0.09	0.15
<i>d</i> -glucose		0.44	0.11	0.20
<i>d</i> -fructose		0.51	0.15	0.23

filter paper: Toyo No. 50; time of development: 20 hours; temperature: 18~20°; detection: anilin-phthalic acid

薄層크로마토그래피—吸着劑: Kieselgel G(Stahl Merck) 展開劑: A benzene-ethyl acetate(4:1), B toluene-ethylformate-formic acid(5:4:1). 薄層: 300  $\mu$ . 時間: 18 分內外. 溫度: 22° 內外에서 UV-ray 射照下에서 螢光 및 I<sub>2</sub> 吸收斑點을 관찰하였다. 單離한 各 物質과 標品과를 서로 對照試驗한 결과 그 Rf 值가 각각 一致한다.

끝으로 本 實驗을 指導하여주신 禹麟根教授에 深謝하며 貴重한 標品을 나누어 주신 富山大學 木村, 森田兩教授와 元素分析, IR, NMR 등의 測定 및 文獻등의 편의를 제공하여주신 佐野氏에 謝意를 表한다.

(本 실험의 경비 일부는 1968년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 충당되었음)

## REFERENCES

1. 鄭; 韓國植物圖鑑(草本部) 456 (1960)
2. 鈴木; 日譯本草編目 4, 291 (1929)
3. 柳, 陸; 本誌 12, 50 (1968)
4. " 慶熙大學校論文集 第 6 輯 3, 25 (1968)
5. " 大韓藥學會總會講演要旨 (1967)
6. " 本誌 11, 22 (1967)
7. Chatterjee et al; *Tetrahedron Letters* 1964 (1961)
8. Ghoshal et al; *Chemistry and Industry* 1430 (1963)
9. E. Späth et al; *Ber.* 66, 914 (1933)
10. *ibid.*; 68, 1123 (1935)
11. *ibid.*; 66, 1146 (1933)
12. *ibid.*; 66, 1137 (1933)
13. *ibid.*; 72, 52 (1939)
14. L. Zechmeister; *Progress in the chemistry of organic natural products IX*, 266 (1952)
15. Shibata; *Paper chromatography* 96 (1967)