

## 韓國產繖形科植物의 成分研究(VI)

### 참당귀根의 Coumarin 및 糖成分

池 亨 浚

Hyung-Joon CHI: Studies on the components of Umbelliferous plants in Korea (VI)

Chemical components of the roots of *Angelica gigas* NAKAI. (2)

The ether extract of Dang-Gui, the dried root of *Angelica gigas* NAKAI, was placed into a column with aluminium oxide gel. The elution of it with a mixture of *n*-hexane and ethyl acetate afforded Nodakenetin (I) and the elution with a mixture of *n*-hexane, ethyl acetate, acetone and methyl alcohol yielded Umbelliferon (II) and Nodakenin (III). Three coumarin derivatives were identified by comparing with authentic samples. The existence of sucrose and glucose was also proved.

前報<sup>1)</sup>에 이어 本報에서는 참당귀 *Angelica gigas* NAKAI (*Umbelliferae*)根의 ether-extract를 aluminium oxide gel (Woelm, Neutral)로서 column chromatography한 溶離液에서 Decursin, Decursinol 以外에 coumarin 誘導體로서 Nodakenetin (I), Umbelliferon (II) 및 Nodakenin (III)을 單離하고, 糖成分으로 glucose와 sucrose를 分離確認하였으므로 報告한다.

I은 有馬<sup>2)</sup>가 바디나물 *Angelica decursiva* Fr. et Sav. 根에서 抽出한 III의 加水分解 生成物로서 報告되어있으며 秦, 佐野<sup>3)</sup> 등은 同植物에서 I과 II를 單離報告하였다. 그러나 참당귀 根에서는 이번에 처음으로 單離되었다.

I은 白色針狀結晶, m.p. 187~188°,  $[\alpha]_D^{25} - 23.57^\circ$  (C=1.28, CHCl<sub>3</sub>), 組成 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>에 一致하며 TLC\*<sup>1)</sup>에서 單一한 spot이고 Rf: 0.05 (Decursinol과 同一)이다. IR Spect.는 3430 cm<sup>-1</sup>에 水酸基, 1700, 1630, 1565 cm<sup>-1</sup>에 coumarin 環의 特性吸收를 나타낸다. Decursinol과의 差異는 指紋領域에서 950, 965 cm<sup>-1</sup>에 吸收가 있고 1295, 1265, 1075, 1020 cm<sup>-1</sup>에 吸收가 없는 點이다. NMR spect.는 Fig. 1과 같이 2개의 methyl基(8.77, 8.63 τ), 1개의 hydroxy基(8.23 τ) 및 methylene基(6.78 τ, doublet)의 signal을 나타내며 5.25 τ(triplet), 3.81 τ(doublet), 3.27 τ(singlet), 2.78 τ(singlet), 2.42 τ(doublet)에 各各 1개의 proton에 基因하는 signal이 있으며 이것은 furocoumarin核의 7, 3, 9, 5 및 4位置의 炭素에 結合된 水素의 proton에 歸屬된다. Decursinol은 2개의 methyl基에 歸屬되는 6개의 水素의 signal이 singlet로 8.60 τ, 水酸基가 8.33 τ(singlet), methylene基가 7.02 τ(multiplet) 및 dihydropyran

1) Department of Pharmaceutical Sciences, Chung-Buk College Chong-Ju

環의 methin proton 이 multiplet 로 6.12  $\tau$  에 signal 이 나타난다.

따라서 I 은 l-6, 7-dihydro-7-(1-hydroxy-1-methyl ethyl) furo[2, 3-g]-coumarin 의 化學構造가 推定된다. 이와 같은 構造의 化合物은 Nodakenetin<sup>2-3)</sup>과 Chatterjee<sup>4)</sup>가 *Aegle marmelos* CORREA, 秦, 小澤, 池城, 顏<sup>5)</sup> 등이 *Angelica hirsutiflora* LIU, CHAO et CHUANG 및 富松<sup>6)</sup>가 *Poncirus trifoliata* RAF.에서 單離한 Marmesin 이 報告되어있다. 그러므로 I 과 Nodakenetin 의 標品과 混融한 結果 融點降下가 이어나지 않으며, 또한 IR, NMR spect.도 標品과 完全히 一致하여 Nodakenetin 임을 確認하였다.

II 는 Coumarin 誘導體의 生合成過程에서의 基本物質로서 Coumarin 成分을 含有한 大部分의 繖形科植物에서 檢出되는 Umbelliferon 과 IR spect. 및 TLC 의 Rf 가 一致하며 標品과 混融한 結果 融點降下없었음으로 Umbelliferon 임을 確認하였다.

III 은 II 를 Aglycone 으로 하는 glucose 配糖體인 Nodakenin 과 IR spect. 및 TLC 의 Rf 가 一致하며 標品과 混融한 結果 融點降下 없었음으로 Nodakenin 임을 確認하였다. 이 物質은 本報의 實驗方法으로서는 微量이 分離되었으나 Coumarin 配糖體抽出法으로 實驗하여 比較의 多量을 分離하였다<sup>2)</sup>.

糖成分은 PPC 로 glucose, 와 sucrose 를 同定하고 參當귀根의 Ether 抽出殘渣를 MeOH 로 浸

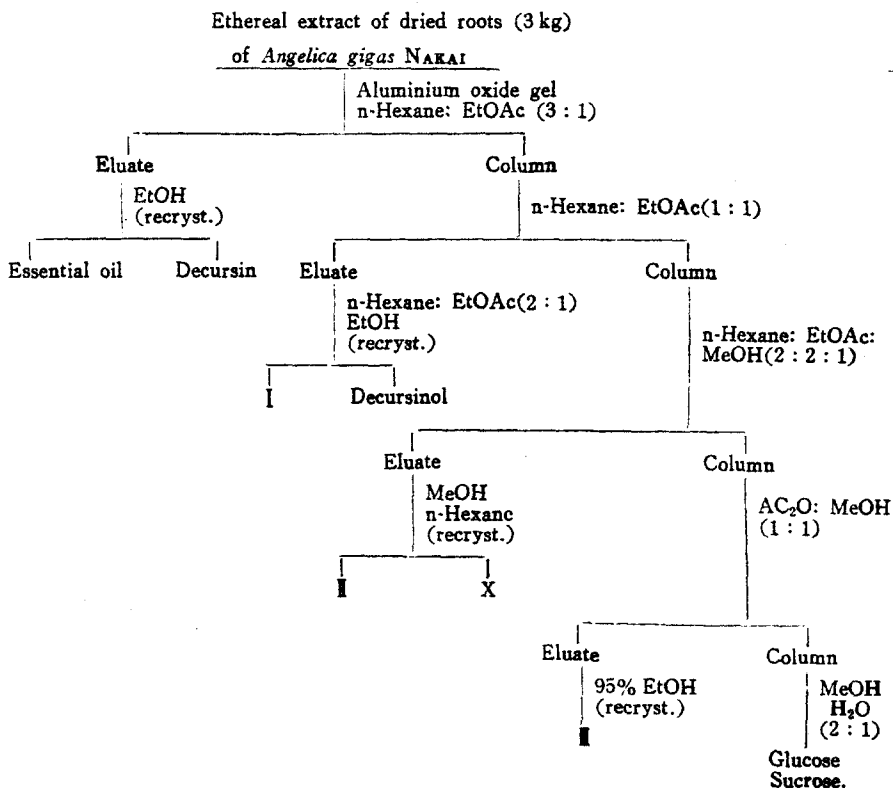


Chart I Isolation of the Compounds

出한 浸出液에서 sucrose를 乾燥生藥의 4.5%의 收率을 分離하였다. 이는 本生藥이 糖資源으로서도 有意義하며 藥效學的으로도 興味있는 것이라고 思料된다. 精油 및 未同定の m.p. 283°(dec.) 組成 (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, Liebermann-Burchard 反應陽性인 物質에 對하여서는 檢討中이다.

以上과 같은 結果로서 參當키는 coumarin 成分에 있어서 日本 및 中國에서 前胡로 供用하고 있는 바다나물과 類似하다는 것이 判明되었다. 이와 같은 事實은 兩植物의 分類學的인 位置를 볼때 植物化學的으로 興味있는 일이며, 當歸와 前胡의 藥效的인 面에서의 再檢討가 必要하다고 본다.

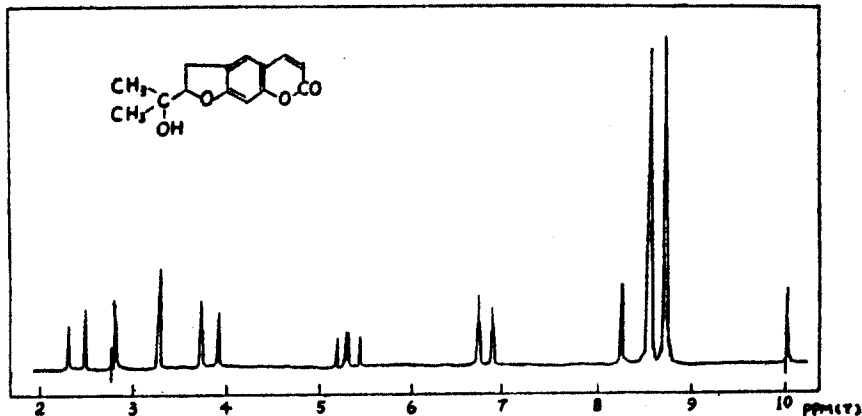


Fig. 1. NMR Spectrum of Nodakenetin in CDCl<sub>3</sub>. Internal Standard: Tetramethylsilane

### 實 驗

#### 參當키根에서 各 物質의 抽出 分離

1967年 7月 忠清北道 清州市에서 購入한 參當키根을 乾燥後 細切한 것 3kg를 ether로 15日間 冷浸하고 浸液을 濃縮하여 特異臭가 있는 暗褐色粘稠한 油狀物 130g을 얻었다. 이것을 chart I에 表示한 바와 같이 處理하여 各 物質을 分離하였다.

#### Nodakenetin (I):

n-Hexane, EtOAc 混合溶媒 및 EtOH에서 分別再結晶, 白色柱狀結晶, m.p. 187~188°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-23.57°, (C=1.28, CHCl<sub>3</sub>), Anal. Calcd. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C, 68.31; H, 5.67. Found: C, 68.27; H, 5.73. 紫外線下에서 靑紫色의 螢光을 發한다. R<sub>f</sub>: 0.05<sup>\*1</sup>, IRcm<sup>-1</sup>: νO-H(alcoholic) 3430; νO=C 1705; νC=C(aromatic) 1630, 1565, 1460. NMR(τ<sup>\*</sup>): 2.42, 3.81(2H, doublet J=9.5 cps CH=CH); 2.78, 3.27(2H, 2×aromatic H); 5.25(H, quartet J=9.5 cps furan H); 6.78(2H, doublet J=9.5 cps furan H); 8.23(1H, singlet-C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 8.70(6H, doublet J=8.0 cps-C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). 以上の 諸性狀은 Nodakenetin의 標品과 一致하며 標品과 混融하여 融點 降下없었다.

**Umbelliferon (II)**

MeOH에서 再結晶, 眞空昇華로 精製, 白色針狀結晶, m.p. 223~224°, 紫外線下에서 강한 靑色의 螢光을 發하며, ammonium phosphomolybdate 試藥에 陽性이다. Rf: 0.15\*<sup>1</sup>, IRcm<sup>-1</sup>:  $\nu$ O-H(phenolic) 3170;  $\nu$ C=O 1710;  $\nu$ C=C(aromatic) 1675, 1600, 1565. 以上の 諸性狀은 Umbelliferon의 標品과 一致하며, 標品과 混融하여 融點降下없었다.

**Nodakenin (III)**

95% EtOH에서 再結晶, 白色粒狀結晶, m.p. 216~218°, 紫外線下에서 靑紫色의 螢光을 發하며, o-aminophenyl oxalate 試藥에 陽性이다. Rf: 0.45\*<sup>2</sup>, IRcm<sup>-1</sup>:  $\nu$ O-H(alcoholic) 3450, 3250;  $\nu$ C=O 1720;  $\nu$ C=C(aromatic) 1625, 1555, 1460. 以上の 諸性狀은 Nodakenin의 標品과 一致하며, 標品과 混融하여 融點降下없었다.

**Glucose 와 Sucrose 의 PPC 에 의한 確認**

溶離液을 PPC 하여 o-Aminophenyl oxalate 試藥으로 檢出하였다. Rf: 0.14, 0.18\*<sup>3</sup>. glucose 및 sucrose의 標品과 併行, 混合展開하여 各各 標品과 一致하였다.

**Sucrose 의 抽出**

참당귀根의 ether 抽出殘渣를 MeOH로 加熱浸出하고 浸液을 濃縮하여 放冷後 生成된 粗結晶을 70% EtOH에서 再結晶하였다. 收量 135 g.

**物 質 X**

n-Hexane에서 再結晶, 白色粉狀結晶, m.p. 285°(decomp.), Liebermann-Burchard 反應陽性 化學組成 (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, Anal. calcd. C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>: C, 62.18; H, 9.05. Found: C, 62.13; H, 9.07.

\*Varian Associates Recording Spectrometer A-60로 測定.

1\*: TLC, Silica gel, n-Hexane: EtOAc=2:1.

2\*: TLC, Silica gel, n-Hexane: EtOAc: MeOH=2:1:1.

3\*: PPC, Toyo-Roshi, No 51, BuOH: HAc: H<sub>2</sub>O=4:1:5.

本 研究는 日本 京都大學藥學部 生藥學教室 木島正夫教授와 秦清之, 小澤貢博士의 指導下에 이루어 졌으며 貴重한 標準品을 나누어 주신 池城安正氏에게 感謝플드린다. 또 서울大學校 藥學大學 故林基興教授와 忠北大學 朴正燮教授의, 助言과 試料收集에 協力한 李京淳助教授에게 深謝하는 바이다.

**References**

第五報: 池; 本誌, 11, 39, (1967).

1) M. Konoshima, H.J. Chi, K. Hata; *Chem. Pharm. Bull.* 16, 1139, (1968).

2) 有馬; 日化, 48, 88, 475 (1927). *ibid.*, 49, 110, 415, (1928), *ibid.*, 50, 205, (1929).

3) K. Hata; K. Sano; *Tetrahedron Letters*, No. 14, 1461, (1966).

4) A. Chatterjee, S.S. Mitra, *J. Am. Soc.*, 71, 606, (1949) [*C.A.*, 43, 2993 (1949)].

5) 秦, 小澤, 池城, 顏; 日藥誌, 85, 656, (1965).

6) 富松; 日藥誌, 88, 457, (1968).