

韓國羌活의 Sesquiterpene

池 亨 浚

서울대학교 生藥研究所

Sesquiterpene of "Korean Qianghuo"

Hyung Joon CHI

Natural Products Research Institute, Seoul National University
Seoul, Korea

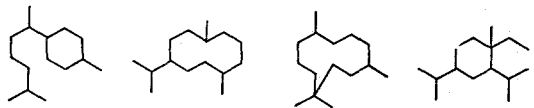
Sesquiterpenoid는 精油의 高沸點部에서 單離되는 炭素 15個를 가진 鎖狀 또는 環狀의 化合物로서 天然으로서는 hydrocarbon, alcohol, ketone, aldehyde, lactone 등의 多樣한 構造의 誘導體들이 存在한다.

一般的으로 生藥에 含有된 精油는 monoterpenoid가 主이며 sesquiterpene類는 總精油의 5~10%에 지나지 않는다. Sesquiterpene類를 主成分으로 하는 精油는 patchouli油, vetiva油, sandal wood油 등이 있다. 그러나 이들 天然產 精油中에는 sesquiterpenoid의 含量이 적을 뿐만 아니라 化學構造가 類似한 것들이 共存하고 있기 때문에 單離하기가 어려우 純品을 얻는다는 것이 대단히 困難한 問題인 것이다. 近來에는 分取gas chromatography, column chromatography, 向流分配法 등을 適切히 併用하므로써 比較의 그 單離, 精製가 容易하게 되어가고 있다.

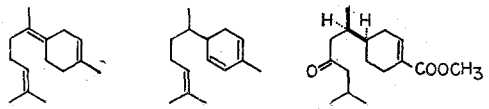
Sesquiterpenoid는 그 構造에 따라서 1) 鎖狀(acyclic), 2) 單環狀(monocyclic), 3) 雙環狀(bicyclic), 4) 三環狀(tricyclic) sesquiterpene으로 分類한다. 이들中 環狀 sesquiterpenoid는 farnesyl pyrophosphate의 脫pyrone 酸ester 反應에 의하여 일어나는 閉環反應, WAGNER-MEERWEIN轉位, methyl基의 1,2-shift, 酸化, lactone化, 脫 proton에 의한 二重結合의 導入 등에 의하여 各種 sesquiterpene類가 生成된다.

單環性 sesquiterpenoid는 1) bisabolane group, 2) germacrane group, 3) humulane group 4) elemene group 등으로 다시 分類되어지며 bisabolane group에 屬하는 것으로는 bergamot油, bisabal-myrrh油의 bisabolene¹⁾, ginger油의 zingiberene,²⁾ *Abies balsamea*의 juvabione³⁾ 등이 알려져 있으며 이中 juvabione은 昆蟲의 幼若 hormone으로서 最初로 發見된 物質이다. 한편 이들 物質의 生物活性도 多樣하여 昆蟲變態를 抑制하는

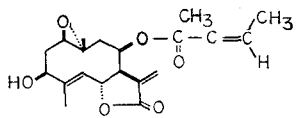
juvabione, 抗auxin, 抗gibbellein作用이 있는 heliangine,⁴⁾ 綿花의 落果誘起物質이며 비의 成長抑制作用을 가진 abscisic acid⁵⁾ 등이 있어 이들의 生理活性을 精査하여 본다는 것은 대단히 有意義한 것이라고 思料된다.⁶⁾



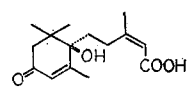
Bisabalon Germacrane Humnron Elemane



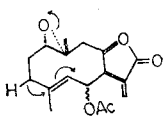
Bisabolene Zingiberene Juvabione



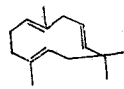
Heliangine



Abscisic acid



Pyrethrosin



Humulene

韓國產 植物中 bisabolane group sesquiterpenoid에 關한 研究는 著者등⁷⁾에 의하여 韓國羌活의 1種인 北羌活에서 bisabolangelone (=Angelikoreanol)^{7,8)}을 單離하여 그 化學構造를 밝히고 生理活性에 關한 豫備試驗을 한 바 있다.

韓國羌活(Korean Qianghuo)로 供用되고 있는 生藥으로는 根頭部에 紫色의 側芽가 남아 있으며 coumarin類

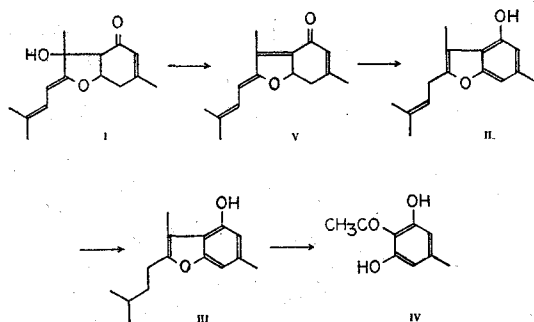
를 함유한 「南羌活」(*Angelica koreana* Max.)과 한개의 줄기자리만이 있고 특이한 芳香이 나며 bisabolangelone 과 ferulic acid만을 함유하는 「北羌活」(*Angelica spp.*)의 二種類가 市販되고 있다.

著者들은 이 中에서 所謂 「北羌活」이라고 推定되어 지는 生藥의 ether-ext.를 column chromatography (silica gel, *n*-Hexan: EtOAc=1:2)하여 그 溶離液에서 mp 157~8° C₁₅H₂₀O₈(I)의 微黃色板晶과 ferulic acid(mp 167~8°, C₁₀H₁₀O₄)를 各各 單離하였다.

I은 1個의 α, -β 不飽和 ketone과 水酸基를 가지며 常法에 의하여 acetyl化하면 黃色樹脂狀物質로 變化되고 이 生成物은 acetate가 되지않고 脫水가 일어난다는 것을 spectral data에 의하여 알수 있었다. 即 I의 水酸基가 脫水劑에 의하여 쉽게 轉位되며 不飽和結合을 나타낸다. I을 無水benzene中에서 *p*-toluene sulfonic acid로 室溫에서 螢光이 나타나지 않을 때까지 處理할 것 같으면 mp 107~107.5°, C₁₅H₁₈O₂ (II)가 높은 收率로 生成되어진다.

II는 phenol性物質로서 그 母核은 5-methyresorcinol 이라는 것은 II를 alkali fusion하였을때 acrinol이 生成되는 點으로 證明할 수가 있다. 또한 II는 carbonyl試藥이나 IR spectrum에 의한 所見에 있어서도 ketone基를 가지고 있지 않다는 것이 立證되었다. 이와같은 結果로서 II는 I이 脫水되어 生成된 것으로 6員環上的 ketone基가 phenol性 水酸基로 轉換된 것이라고 볼 수 있다. II의 NMR spectrum은 isopentenyl group의 signal을 나타내며 II는 Adams 白金觸媒로 ethanol中에서 還元하였을때 1 mol의 水素를 吸收하여 mp 95~96°, C₁₅H₂₀O₂ (III)을 生成하며 III을 ozonolysis 하면 *p*-oracetophenone (IV)과 4-methyl-*n*-valeric acid를 生成시킨다.

이와같은 事實들은 IV의 化學構造가 2-(3-methyl-butyl)-3,6-dimethyl-4-hydroxy benzofuran이라고 推定되며 II의 NMR spectrum에 있어서의 signal은 isopentenyl group의 存在를 確證하여 준다. 더욱이 I을 *p*-toluen sulfonic acid로 脫水處理中 螢光이 發生하는 黃色物質은 mp 97~98°이며 그 NMR spectrum에 의하면 V와 같은 化學構造를 갖는 物質로 推定된다.



Scheme I. Bisabolangelone and It's derivatives :

따라서 I은 NMR data와 諸理化學的의 性狀에 의하면 V를 거쳐 II로 脫水되어 芳香環을 이루는 것이라고 볼 수 있으며 이 sesquiterpenoid의 化學構造는 I과 같다고 思料된다.

文 獻

- 1) TUCHOLKA, W.: *Arch. Pharm.*, **235**, 289, (1897).
- 2) RUZICKA, L. and CAPATO, E.: *Helv.*, **8**, 259 (1925).
- 3) SALGUES, R.: *C.R.*, **241**, 677 (1955).
- 2) SEMMLER, F. W. and BECKER, A.: *Br.*, **46**, 1814- (1913).
- 3) 小林勝利: *化學과 生物*, **5**, 201 (1967).
- 4) MORIMOTO, H., SANNO, Y., and OSHIO, H.: *Tetrahedron*, **22**, 3173 (1966); NISHIKAWA, M., KAMIYA, K., TAKABATAKE, A., OSHIO H., TOMII, Y., and NITTA, I.: *ibid.*, **22**, 3601 (1966).
- 5) 橋本 徹: *植物의 化學調節*, **3**, 71 (1968).
- 6) BARTON, D.H.R. and de MAYO, P.: *J. Chem. Soc.* (London), **1957**, p-150.
- 7) HATA, K., KOZAWA, M., BABA, K., KONOSHIMA, M., and CHI, H.J.: *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4379; HATA, K., KOZAWA, M. BABA, K. and CHI, H. J., and KONOSHIMA, M.: *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 1963- (1971).
- 8) NOVOTNY, L., SAMEK, E. and SORM, F.: *Tetrahedron Letters* **30**, 3541 (1966).