

기름나물 果實의 Coumarin성분 연구(II)

陸昌洙·金賢淑·金正泰

경희대학교 약학대학

(Received February 6, 1986)

Studies on the Coumarins of the fruits of *Peucedanum terebinthaceum* Fisher et Turcz

Chang Soo Yook, Hyeon Sook Kim and Chung Tae Kim

College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul 131, Korea

Abstract—*Peucedanum terebinthaceum* Fischer (Umbelliferae) known as “Gi Reum Na Mool” in Korea and used for the treatment of cough, phlegm, headache and common cold etc. The substances were isolated from the fruits of *Peucedanum terebinthaceum* and identified by UV, GLC, IR, NMR, Mass spectra and physico-chemical tests. The steroidal compounds from the fruits were identified as β -sitosterol (tR 33.01 min.) and stigmasterol (tR 28.87 min.) by GLC. Substance I (colorless prismatic crystal, $C_{19}H_{26}O_5$, mp $110\sim 111^\circ$) was identified as decursin which is one of the pyranocoumarin. Hydrolysis of substance I with 5%-potassium hydroxide produced decursinol. Acetylation of decursinol gave its monoacetate, white needles, $C_{16}H_{16}O_5$. Substance II (light yellowish white needle crystal, $C_9H_6O_3$, mp $227\sim 228^\circ$) was proved to be umbelliferone. Substance I, decursin, was isolated for the first time from the fruits of *Peucedanum* spp. (Umbelliferae).

기름나물 *Peucedanum terebinthaceum* Fischer et Turcz.은 미나리과(Umbelliferae)에 속하는 3년초로서 높이는 30~90cm이며 줄기에 홍자색이 돌고 비교적 가지가 많다. 열매는 편평한 타원형이며 길이는 3~4mm이고, 뒷면의 능선은 실같이 가늘며 가장자리는 좁은 날개 모양이다.¹⁾ 그 뿌리는 石防風이라고 하며 珊瑚菜, 窮芍, 山人蓼 등의 異名을 가지고 있다. 중국에서는 이를 인삼대용으로 한다고 하며²⁾, 감기, 해소, 입심해소, 두통, 거담, 권식 등에 약용하고 있다.^{2,3)}

우리나라에 자생하는 *Peucedanum*속 식물은 두메기름나물 *P. hakunse* 백운산기름나물 *P. coreanum* 등을 비롯하여 8종 1변종 등 9종류가 분포한다.⁴⁾

본 屬 식물에 대한 coumarin 성분 연구로는 Späth⁵⁾가 유럽산 *P. ostruthium*의 뿌리에서 imperatorin, oxypeucedanin, peucein, peucedanin, oreosolon, ostrutin 등을 분리하였고, Sano⁶⁾ 등은 *P. Praeruptorum*에서 peupraerin I~II,

anomalin을, Hata⁷⁾ 등은 대만산인 *P. formosanum*에서 anomalin, peuformosin을, 갯기름나물 *P. japonicum* 뿌리에서 hamaudol, peucedanol, bergapten⁸⁾ 등을, 李·朴⁹⁾은 기름나물의 뿌리에서 umbelliferone을 분리하였다. 또한 Nikonov¹⁰⁾ 등은 *P. mogoltavicum*의 뿌리에서 mogoltavin, mogoltin, umbelliferone을, Nielsen·Lemmich¹¹⁾는 *P. palustre*에서 isoimperatorin, oxypeucedanin, ostruthol, columbianadin 등을 보고하였다. 한편 Baranauskaite¹²⁾ 등은 *P. hystrix*에서 β -sitosterol을, *P. palustre*, *P. tauricum*, *P. calcareum*에서는 peucedanin을^{13~16)}, 柳·陸¹⁷⁾은 기름나물의 뿌리에서 β -sitosterol과 furocoumarin을 분리 보고한 바 있다.

저자는 국산 *Peucedanum*屬 식물의 자원 개발 연구의 일환으로 우리나라에 자생하고 있는 기름나물 과실의 유효성분을 구명코저 칼람크로마토그래피에 의하여 sterol과 decursin, umbelliferone을 분리하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험 방 법

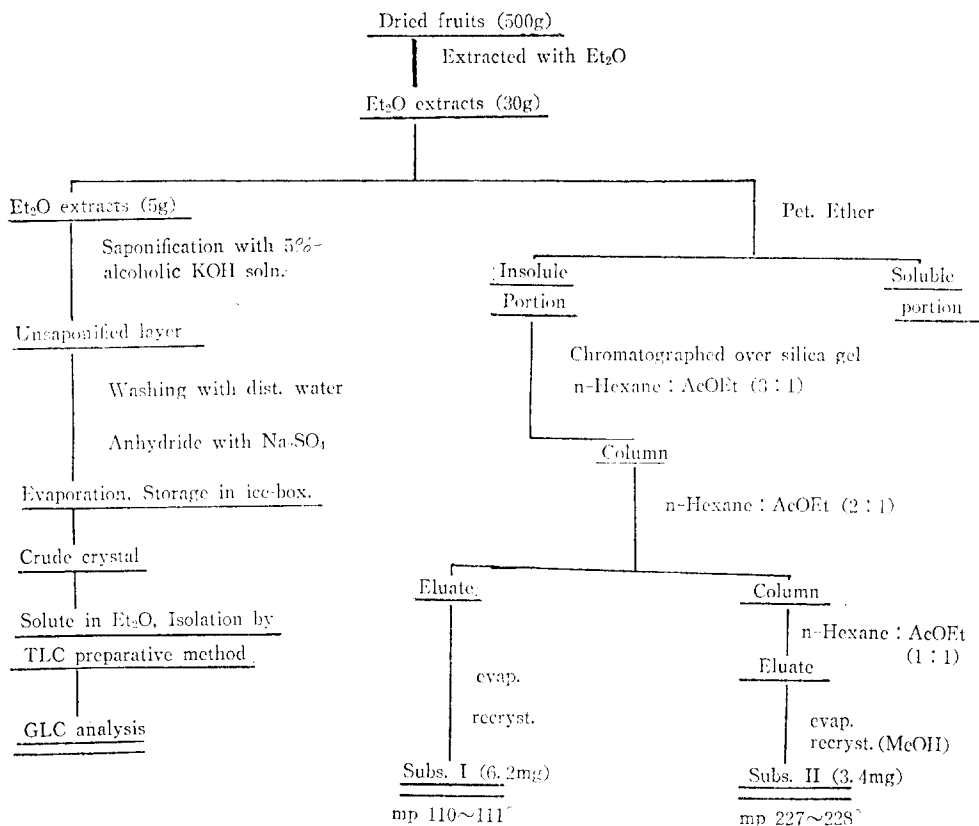
실험재료 및 기기—시료는 경기도 光陵에서 1984년 10월에 기름나물 과실을 채취하여 선별, 음건한 후 粗末로 하여 사용하였으며 사용기기로는 Model 220A Hitachi UV-Spectrophotometer, MX-S(Nicolet, U.S.A.) IR Spectrophotometer와 Jeol JEM 3H 60 NMR Spectrophotometer 등이 이용되었다.

성분의 분리—기름나물과실 500g을 조말로 한 다음 常法에 의하여 Et₂O로 약 1개월간 냉침한 후 그 여액을 농축하여 Et₂O엑기스 약 30g을 얻었다.

1) **Sterol계 물질의 분리 및 등정**—Et₂O엑기스 5g에 5%-알콜성 KOH soln. 50ml를 넣고 수욕상에서 약 3시간 가열 환류시켜 검화시켰다. 이로부터 불검화물을 분리하고 불검화물 분획은

로부터 Homberg 등의 방법¹⁹⁾에 따라 TLC preparative법을 이용하여 Liebermann-Burchard 반응에 양성이고, 0.02% KMnO₄ 반응에 양성인 물질을 분리하였다. 이 분획물을 EtOH로 재결정한 바 mp 134~136°의 무색 침상 결정을 얻었다. 이 결정 소량을 CHCl₃에 용해시켜 GLC의 분석시료로 하여, sterol표품과 함께 비교 분석한 결과 표품물질의 t_R(retention time)은 campesterol, stigmasterol, β-sitosterol이 각각 26.55, 28.86, 32.99min.이었고, 시료결정물질의 t_R은 28.87, 33.01min.로서 stigmasterol, β-sitosterol의 t_R과 각기 일치하였다. 따라서 시료결정물질은 stigmasterol과 β-sitosterol의 혼합물로 동정되었다. 이 분석에 사용한 표품 sterol은 Tokyo kasei제 β-sitosterol과 Sigma제 stigmasterol을 사용하였다.

2) **Coumarin계 물질의 분리**—기름나물 과실의 Et₂O 엑기스를 pet. ether을 이용하여 분액어



Scheme I—Fractional extraction of the fruits of *terebinthaceum*

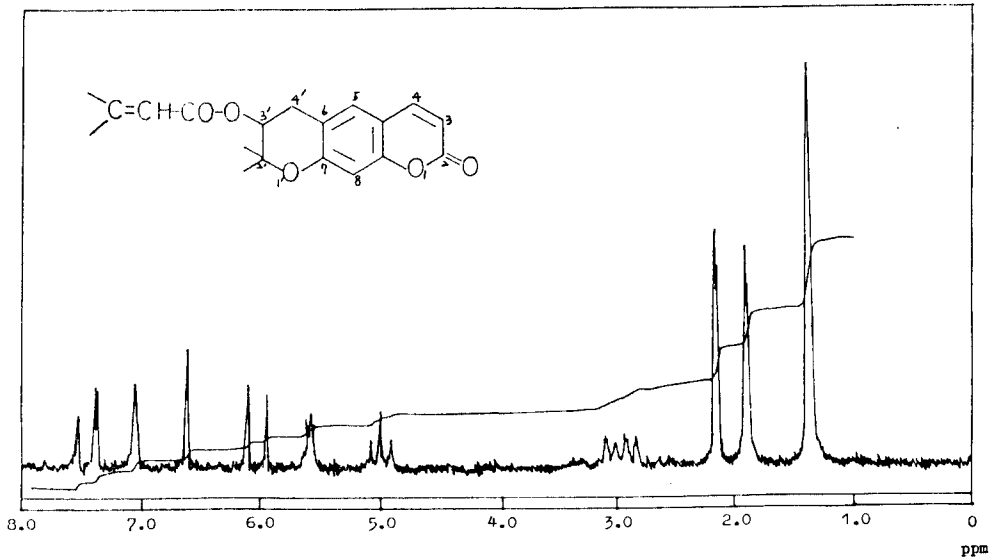


Fig. 1-NMR spectrum of substance. I (decursin)

두에서 불용부분과 가용부분으로 나누었다. 불용부분을 실리카겔 칼럼크로마토그래피(Merck, 230mesh, 7.5cm×180cm)를 행하였으며, 전개용매로는 n-hexane : AcOEt(3 : 1)과 n-hexane : AcOEt(2 : 1) 및 n-hexane : AcOEt(1 : 1)을 사용하여 각각 물질 I 및 물질 II를 얻었다.

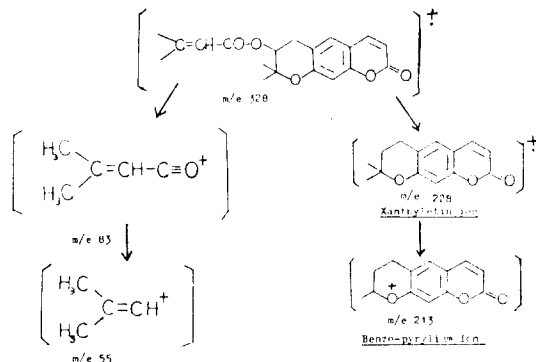
물질 I(Decursin): 전개용매 n-hexane : AcOEt (2 : 1)을 이용하여 분리한 fraction에서 얻은 물질을 MeOH로 재결정한 바 무색 프리즘상 결정, mp110~111°, Anal. Calcd. for C₁₉H₂₀O₅ : C, 69.49; H, 6.14. Found : C, 69.60; H, 6.24. 을 얻었고, TLC(Silicagel 60 F-254, 20×20cm,

0.25mm, Merck)를 행한 바 전개용매 CHCl₃ : EtOH(98.5 : 1.5) 사용시 Rf치 0.57, UV lamp 하에서 어두운 청색의 형광을 나타내었다. 또 전개제 n-hexane : AcOEt(3 : 1)에서 Rf치 0.18, 형광색은 어두운청색, benzene : AcOEt(3 : 1)의 전개제에서는 Rf치 0.42, 어두운 청색의 형광으로서 각각 표준 decursin과 일치하였다. 이 물질 I에 대해 다시 IR, NMR, Mass spectroscopy를 행하였다.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 2960(-CH), 1725(-C=O), 1630, 1653, 1495(aromatic ring), 1390, 1380((CH₃)₂C<).

NMR(in CCl₄, TMS) : ppm 1.39(s, 3'-(CH₃)₂-C, 6H), 2.15(d, 2'-(CH₃)₂-C, 6H), 6.15(d, 3-proton, 1H), 6.73(s, 8-proton, 1H), 7.16(s, 5-proton, 1H), 7.56(d, 4-proton, 1H). Ms m/e (%) : 328(M⁺), m/e 213은 major molecular ion인 benzo-pyrylium, m/e 213, 228은 Xanthyletin ion, m/e 83은 senecioic acid이다(Scheme II).

물질 I의 분해(decursinol) : 물질 I 약 1g을 에탄올에 녹인 다음 여기에 5% KOH-에탄올용액 20ml을 넣어 수욕상에서 4시간 동안 가열 검화시켜, 냉후 반응액을 5% H₂SO₄용액으로 하여 방치, 침상결정이 석출한 바 에탄올로 재결정



Scheme II-Mass spectral fragmentation of the decursin

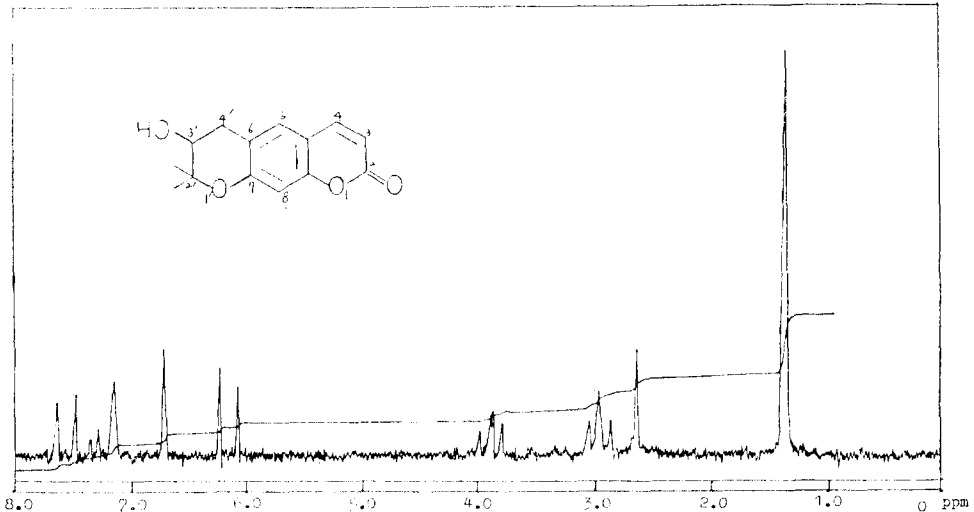


Fig. 2-NMR spectrum of hydrolysis of substance I (decursinol)

하여 mp 177°의 백색 침상 결정을 얻었다.

이 분해 생성물은 표품 decursinol과 혼용시험한 마 융점강하가 없었으며, 이 분해 생성물에 대해 IR, NMR 스펙트럼을 행하였다. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3400(-OH), 1715(-C=O), 1465, 1562, 1627(aromatic ring), 1390, 1375($\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$).

NMR(in CDCl_3 , TMS) : ppm 1.35(s, 2'-(CH_3) $_2\text{C}$ <, 6H), 6.02(d, 3'-proton, 1H), 7.45

(d, 4-proton, 1H), 2.65(s, 3'-OH, 1H). 또한 이 스펙트럼은 당키뿌리에서 얻은 decursinol을 가수분해하여 생성시킨 decursinol의 NMR 스펙트럼과 일치하였다.

분해물의 acetate(decursinol acetate) : 물질 I의 가수분해 생성물 300mg에 무수초산 150ml와 초산소다 7.5g을 가해 1.5hr 가열 환류시켜 반응액을 ice box에서 하룻밤방치, 침상晶의 석출

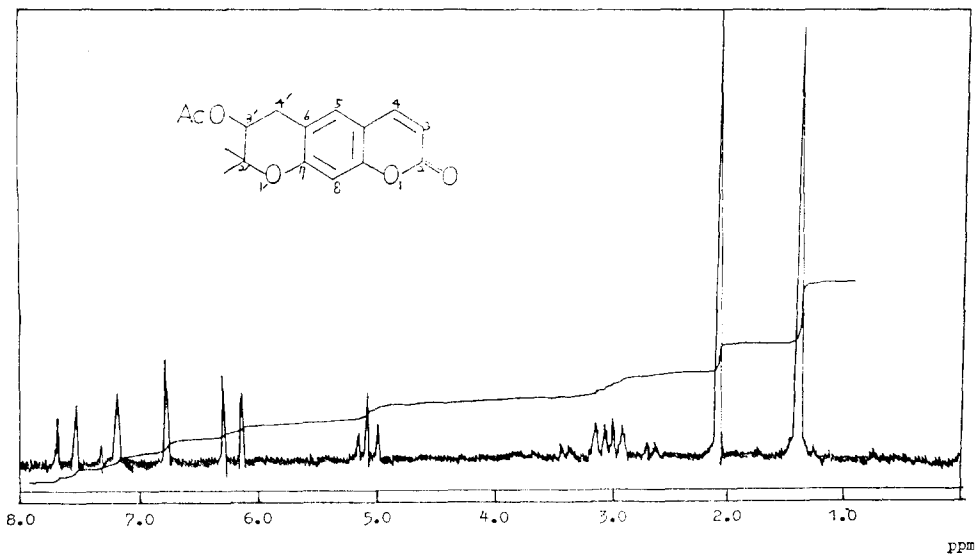


Fig. 3-NMR spectrum of acetate of hydrolysis of substance I (decursinol acetate)

시켜, 이것을 濾取하고 모액은 에틸 추출하여 常法으로 처리하여 에틸을 유기한 후 잔류액을 에탄올로 재결정한 마 mp 138~139°의 무색 침상 결정체를 얻었다.

분해물의 acetate를 NMR로 측정된 결과는 다음과 같다.

NMR(in CDCl₃, TMS) : ppm 1.39(s, 2'-dimethyl, 6H), 2.08(s, 3'-CH₃CO-O-, 3H).

이와 같이 물질 **I**은 표품 decursin과의 혼용시험, TLC, IR, NMR, Mass 스펙트럼 등의 데이터와, 물질 **I**의 분해물과 이 분해물의 acetate의 성상이 표품 decursinol 및 decursinol acetate와 일치하였으므로 pyranocoumarin계인 decursin으로 확인했다.

물질 II(umbelliferone) : 전개용매 n-hexane : AcOEt(1 : 1)을 이용하여 칼럼으로 부터 분리한 fraction에서 얻은 물질을 에탄올로 재결정하여 백색 침상 결정체를 얻었다. mp 227~228°, Anal. Calcd. for C₉H₆O₃ : C, 66.66; H, 3.73 Found : C, 66.64; H, 3.70이었고, 표품 umbelliferone과 함께 TLC(Silicagel 60F-254, 20×20cm, 0.25 mm, Merck)를 행한 마 전개용매 CHCl₃ : 에탄올(98.5 : 1.5)에서 Rf치 0.1, UV 램프하에서 녹색을 띤 청색의 형광을 나타냈고, n-헥산 : AcOEt(3 : 1)의 전개제에서 Rf치 0.07, 형광색조는 역시 녹색을 띤 청색이었고, 벤젠 : AcOEt(3 : 1)의 전개제에서는 Rf치 0.21, 형광색은 역시 녹색을 띤 청색으로 나타났으며 각각의 경우 표품 umbelliferone과 Rf치 및 형광색조가 동일하였다. 또한 물질 **II**는 표품 umbelliferone과 혼용시험시 용점강화가 없었다. 이 물질 **II**에 대해 다시 UV 및 IR 스펙트럼을 조사한 결과는 다음과 같다.

UV λ_{max}^{MeOH}nm(log ε) : 217(4.13), 242(4.17), 251(3.52), 322(4.19).

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹ : 3300(-OH), 1715(-C=O), 1630, 1580, 1480(aromatic ring).

따라서 물질 **II**는 표품 umbelliferone과의 혼용시험, TLC, UV 및 IR spectra 등의 결과로 미루어 coumarin인 umbelliferone으로 동정되었다.

결 론

기름나물 *Peucedanum terebinthaceum* 과실에 서 분리한 성분은 기기분석 및 이화학적 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sterol의 조성은 GLC에 의하여 β-sitosterol, stigmasterol로 각각 동정하였다.

2. 물질 **I**은 mp 110~111°인 무색 프리즘상 결정성이고 C₁₉H₂₀O₅의 분자식을 갖는 물질로서 5%-KOH로 가수분해하여 얻은 물질과, 그 분해물의 acetate는 각 표품과의 비교에서 모두 일치하였으므로 decursin으로 확인하였다.

3. 물질 **II**는 mp 227~228°인 미황색을 띤 침상 결정성으로 C₉H₆O₃의 분자식을 갖는 umbelliferone임을 확인하였다.

Decursin은 미나리과에 속하는 *Peucedanum*屬 물질의 과실에서는 처음으로 분리된 성분의 하나이다.

문 헌

- 1) 정태현 : 한국식물도감, 475-477 (1962), 최신출판사.
- 2) 陸昌洙 : 한국약품식물, 자원도감, 294-266(1981), 진명출판사.
- 3) 南京藥學院編 : 葯材學, 622-623 (1975), 문화복무사.
- 4) 이창복 : 한국식물도감, 461-462 (1981), 탐구당.
- 5) Späth, E.: Ber. 66, 1137 (1933).
- 6) 難波恒雄 : 原色和漢藥圖鑑, 108-109 (1980), 保育社.
- 7) Hata, K., Kozawa, M., and Ikeshiro, Y.: 日本藥學雜誌, 88, 513 (1968).
- 8) Hata, K.: 日本藥學雜誌, 88, 523 (1968).
- 9) 李容柱, 朴赫炳 : 藥學會誌, 8, 30-31 (1964).
- 10) Nikonov, G.K., and Kuvaev, V.B.: C.A. 60, 15820 (1964).
- 11) Nielsen, B.E., and Lemmich, J.: Acta chem. Scand. 18, 1379 (1964).
- 12) Baranauskaitė, D., and Nikonov, G.K.: C.A. 62, 13509 (1965).

- 13) Nikonov, G.K., and Kuvaev, V.B.: D.A. **63**, 12002 (1965).
- 14) Kostecka-Madalska, O.: C.A. **70**, 99546 (1969).
- 15) Kozhin, S.A., and Senchenko, G.G.: C.A. **69**, 80102 (1968).
- 16) Wilette, R.E., and Soine, T.O.: *J. Pharm. Sci.* **53**, 275 (1964).
- 17) 柳庚秀 · 陸昌洙 : 生藥學會誌 **4**, 215-216 (1972).
- 18) 陸昌洙 : 慶熙藥大論文集 **2**, 9-10 (1974).
- 19) Homberg, E., and Seher, A.: *Zeitschrift für Leb. Utersuch. und Forsh.* **148**, 133 (1972).