

배초향 지하부의 Triterpenoid 성분

한 대 석
서울대학교 약학대학

Triterpenes from the Root of *Agastache rugosa*

Dae Suk Han

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Abstract—Two triterpenes were isolated from the root of *Agastache rugosa* (Labiatae). Compound I, mp 238~240°, was identified as erythrodiol-3-O-acetate and Compound II, mp 223~225°, as 3-O-acetyl oleanolic aldehyde.

Keyword: *Agastache rugosa* · Labiatae · triterpene · 3-O-acetyl oleanolic aldehyde erythrodiol-3-O-acetate

排草香(*Agastache rugosa* Kuntz)은 순형과에 속하는 다년생 초본으로서 한국, 일본, 만주, 중국, 동시베리아 등에 널리 분포하고, 한국에서는 제주도, 경남, 전남등 남부지방에 그 분포도가 높다.¹⁾

배초향의 약리작용으로는 항真菌作用, 항螺旋菌作用이 있으며,²⁾ 한방에서는 藿香이라고 하여 風水毒腫, 霍乳, 心腹痛, 口逆, 肺虛, 食傷, 胃病 등에 응용되고³⁾있고, 특히 뿌리는 民間에서 胆石용해 목적으로 쓰고 있다.

배초향의 성분에 관한 보고는 지상부에서 monoterpene류⁴⁾와 sesquiterpene류⁵⁾가 있고, 최근에는 중속식물인 *A. palidiflora*, *A. micrantha*, 및 *A. aurantica*에 수종의 flavonoid와 그 배당체가 분리되었고,^{6~8)} *A. rugosa*에서 새로운 flavonoid인 agastachoside가 보고된 바 있다.⁹⁾

지금까지의 연구는 지상부에만 국한되어 있고 민간에서 사용되고 있는 지하부의 연구는 거의 되어있지 않기 때문에 그 성분연구의 일환으로 본실험을 실시하였다.

實 驗

1. 재 료

경남 忠武市에서 自生하는 排草香을 採集하고 그 뿌리만을 取하여 陰乾한 후 細切하여 사용하였다. 材料의 표본은 본 연구실에 보관하고 있다.

2. 기 기

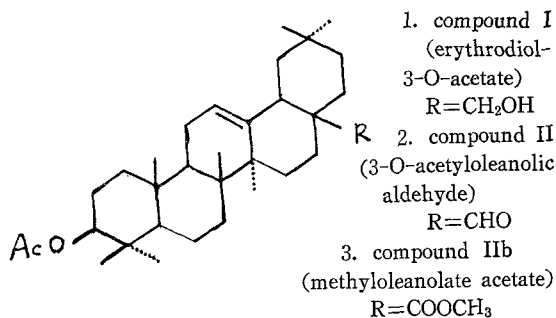
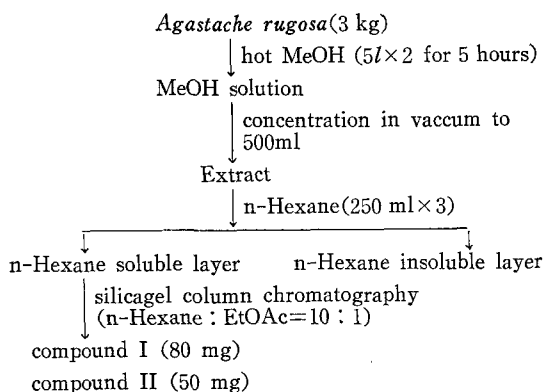
NMR Spectrum의 測定은 Varian FT-80A 및 Nicolet NT-360를, IR Spectrum의 測定은 Beckman IR 20A를, MS spectrum測定은 Varian MAT 212를 使用하였고 mp의 測定은 Gallenkamp를 使用하였고 補正하지 않았다.

3. 추출 및 분리

試料 3 kg을 세절하여 Scheme I과 같이 추출, 분리하여 무색 針狀결정인 Compound I (n-hexane : EtOAc=4 : 1, Rf=0.2) 및 Compound II (n-hexane : EtOAc=15 : 1, Rf=0.3)를 얻었다.

4. Compound II의 oxidation 및 methylation

Compound II 약 10 mg을 수적의 MeOH에 녹

**Scheme I.** Structures of compound I, II and IIb.**Scheme II.** Isolation of compound I, II from the root of *Agastache rugosa*

여서 H₂O 1 ml를 가하고, 여기에 KMnO₄ (20 mg/1 ml H₂O)를 가한 후 80°에서 1시간 reflux시켰다. 다시 10% KOH 1 ml를 가하여 여과하고 10% HCl로 중화한 뒤 CHCl₃로 추출, 농축하여 잔사를 얻었다 (compound IIa). 잔사에 EtOAc : CH₃I (1 : 1) 혼합용액 1 ml와 K₂CO₃ 20 mg을 가한 뒤 70°에서 2시간 reflux하고, 여과하여 column chromatography (n-hexane : EtOAc = 15 : 1)를 시행하였다. 여기에서 단일 spot로 나타난 부분을 모아서 무정형의 compound IIb 약 7 mg을 얻었다.

1. compound I의 분석

이 물질은 mp 238~240°이고, Liebermann-Buchard 반응에서 양성이었으며, 기기 분석에 의한 data는 다음과 같다.

IR $\nu_{\max}^{\text{KB}} \text{cm}^{-1}$: 3480, 3360 (—OH), 2940, 1718 (C=O), 1610 (C=C), 1270 (ester), 840 (—C=CH—), MS (30eV, *m/z*, rel. int. %): 484 (M⁺, 2), 466(4), 453(3), 393(3), 286(2),

249(1), 234(10), 203(100), 189(85), 175(52), 159(43), 145(50), 133(65), 119(60), 105(53), ¹H-NMR (80MHz, CDCl₃) δ : 5.30 (1H, t, *J*=1.5Hz, —CH=C—), 4.45(1H, dd, *J*=9 and 6.5Hz, AcO—CH—CH₂—), 3.15, 3.50 (2H, d, *J*=12Hz, —CH₂OH), 2.03 (3H, s, CH₃COO—), 1.14 (3H, s, CH₃), 0.94(6H, s, 2CH₃), 0.85 (12H, s, 4CH₃), ¹³C-NMR : Table I

Table I. ¹³C-NMR chemical shift of olean-12-enes in CDCl₃

Carbon No.	Compound I	Compound II	Compound IIb	Erythrodiol-3-acetate ¹⁰⁾	methyl-oleanolate acetate
C-1	38.4	38.0	38.1	37.9	38.1
C-2	23.6	23.4	23.5	23.7	23.6
C-3	81.1	80.6	80.9	81.0	80.7
C-4	37.4	37.5	37.7	37.1	37.5
C-5	55.4	55.1	55.3	55.4	55.2
C-6	18.3	18.1	18.2	18.4	18.2
C-7	32.6	32.5	32.6	32.7	32.6
C-8	39.9	39.4	39.3	37.0	39.3
C-9	47.6	47.3	47.6	47.7	47.5
C-10	36.9	36.7	36.9	37.0	36.9
C-11	23.4	23.3	23.1	23.7	23.0
C-12	122.3	122.9	122.2	122.4	122.1
C-13	144.3	142.8	143.6	144.4	143.6
C-14	41.8	41.5	41.7	41.9	41.6
C-15	25.6	26.6	27.7	25.7	27.7
C-16	22.2	21.9	23.6	22.2	23.6
C-17	37.0	48.9	46.5	38.5	46.6
C-18	42.4	40.2	41.3	42.5	41.3
C-19	46.6	45.4	45.9	46.6	45.8
C-20	31.0	30.5	30.6	31.2	30.6
C-21	34.2	33.0	33.9	34.3	33.8
C-22	30.9	27.6	32.4	31.2	32.3
C-23	28.1	27.9	28.0	28.2	28.0
C-24	16.7	16.6	16.6	16.9	16.8
C-25	15.7	15.3	15.3	15.7	15.3
C-26	16.7	16.9	16.6	16.9	16.8
C-27	25.9	25.4	25.8	26.1	25.8
C-28	69.6	207.2	177.9	69.8	177.8
C-29	33.2	33.0	33.0	33.3	33.1
C-30	23.6	23.3	23.6	23.7	23.6
COMe	21.0	21.2	21.2	21.4	21.2
COMe	170.8	170.7	170.4	171.0	170.5
CO ₂ Me	—	—	51.4	—	51.4

2. compound II의 분석

이 화합물은 mp 223~225°이고 Liebermann-Buchard 반응에서 양성이었으며, 기기분석 data는 다음과 같다.

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 2930(—OH), 2740(—CH aldehyde), 1725(C=O), 1250(C—O), MS(70eV m/z , rel. int.): 482(M^+ , 3), 422(1), 393(1), 250(1), 232(42), 203(100), 190(22), 189(23), 175(11), 161(5), 133(9), 119(11), 107(10), 105(11), $^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3) δ : 9.35(1H, s, —CHO), 5.25(1H, t, $J=1.5\text{Hz}$, —CH=C—), 4.46(1H, dd, $J=9$ and 6.5Hz, AcO—CH—CH₂—), 2.05(3H, s, CH₃COO—), 1.14(3H, s, CH₃), 0.93(9H, s, 3CH₃), 0.86(6H, s, 2CH₃), 0.75(3H, s, CH₃), $^{13}\text{C-NMR}$ (20MHz, CDCl_3) δ : Table I

3. compound IIb의 분석

이 물질은 무정형으로 얻어졌으며, mass와 NMR data 다음과 같다.

MS(70eV, m/z , rel. int.): 512(M^+ , 1), 452(2), 437(1), 262(39), 249(6), 203(80), 190(13), 189(22), 147(7), 133(25), 119(17), 107(11), 105(13), $^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3) δ : 5.23(1H, t, $J=1.5\text{Hz}$, —CH=C—), 4.40(1H, dd, $J=9$ and 6.5Hz, AcO—CH—), 3.55(3H, s, OCH₃), 2.04(3H, s, CH₃COO—), 1.13(3H, s, CH₃), 0.93(6H, s, 2CH₃), 0.90(3H, s, CH₃), 0.86(6H, s, 2CH₃), 0.73(3H, s, CH₃), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20MHz): Table I

實驗結果 및 考察

Compound I은 분자량 484, 분자식 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_3$ 화합물로서 LB test에서 양성으로 나타났고, m/z 203의 base peak와 122.3 ppm 및 144.3 ppm의 이중결합탄소는 olean-12-ene type의 구조적 특징을 시사하고 있으며 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 acetate의 두 개의 탄소를 제외하면 그 골격탄소는 30개인 것으로 보아 triterpene의 일종임을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 3번위치의 proton이 4.45ppm에서 관찰되는 것은 이 위치에 acetyl group이 존재함

을 뒷받침해 주고 있다. 한편 Nomura등의 보고¹⁰⁾에서 보면 erythrodiol-3-O-acetate의 질량분석에 m/z 466이 분자 ion peak로 기록된 것은 m/z 484에서 물분자가 빠져 나간 것을 그대로 표시한 것이어서 이와같은 질량상의 차이가 있다고 본다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 소견에 따르면 문헌상의 보고에는 1번탄소와 17번탄소의 chemical shift 동정에서 다른 유사구조의 물질¹¹⁾들과 비교할 때 서로 바뀌었음을 알 수 있었고, 8번탄소의 chemical shift도 2 ppm정도 차이가 있었다. 이상의 문헌과 여러 분석자료를 종합하여 compound I은 erythrodiol-3-O-acetate로 동정 하였다.

Compound II는 분자량 482, 분자식 $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 의 화합물로서 LB test에서 양성이었으며, m/z 203의 base peak와 이중결합 탄소의 chemical shift (122.9 및 142.8 ppm)로 보아 olean-12-ene type의 화합물임을 추정할 수 있었다. 두개의 acetate의 탄소를 제외한 골격탄소는 30개로 역시 triterpene임을 알 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 9.35 ppm aldehyde가 검출되었고, 4.46 ppm에서 3번 위치의 proton이 double doublets으로 나타났다. 이와 같은 3번 proton의 저자장 shift는 acetyl기가 연결되어 있음을 시사해 주고 있다. Angular methyl기를 보면 0.75 ppm의 singlet은 26번, 0.86 ppm의 것은 23번과 24번 0.93 ppm의 것은 25번, 29번 및 30번, 그리고 1.14 ppm의 것은 27번의 methyl기로 추정되었다. 이것은 *Alnus japonica*,¹²⁾ *Stenocereus turberri*,¹⁰⁾ 및 *Machaerium incorruptibile*¹³⁾에서 분리된 3-O-acetyl oleanolic aldehyde의 $^1\text{H-NMR}$ data와 거의 일치하였다. MS에서 m/z 232와 m/z 250의 peak가 관찰되는 것으로 보아 1개의 aldehyde group이 D/E ring에, 1개의 acetyl group이 A/B ring에 존재하고 있음을 알 수 있었다. compound II의 각 골격탄소들의 특성은 attached proton test를 실시하여 Table I과 같이 정리하였다. 본 화합물의 분석 data와 유사구조의 것과의 비교로서 compound II는 3-O-acetyl oleanolic aldehyde로 동정하였다. compound II의 알데히드기를 상법에 따라 산화시키고, 이것을 다시 methylation 시킨 compound IIb는 분자량 512, 분자식 $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$ 로, aldehyde기가 없어지고 (9.35 ppm 소실),

methyl ester의 CH₃가 3.55 ppm에서 나타났다. Angular methyl기를 보면 0.73 ppm의 것은 26번, 0.86 ppm은 23번과 24번, 0.90 ppm의 것은 25번, 0.93 ppm의 것은 29번 및 30번, 1.13 ppm은 27번의 methyl기로 각각 동정하였다. 본 산화유도체 (compound IIb)는 methyl oleanolate acetate의 data와 거의 일치하였다.

結 論

排草香(*Agastache rugosa*)의 지하부로 부터 성분 분리를 시도하여 무색 침상결정의 두가지 화합물을 얻었다. compound I은 erythrodiol-3-O-acetate로, compound II는 3-O-acetyl oleanolic aldehyde로 동정하였다. 이들은 *Agastache*속 식물에서는 처음으로 분리된 화합물이다.

감사의 말씀 : ¹³C-NMR data를 마련해준 Illinois대학교의 김 진웅 후배에게 깊이 감사하는 바이다.

文 獻

1. 鄭台鉉 : 韓國植物圖鑑(下) p. 536, (1956).
2. 江蘇新醫學院編 : 中葯大辭典(下) 5865, 上海科學技術出版社 (1978).
3. 中山醫學院編 : 漢藥의 臨床應用 203 (1979).
4. Fujita, S.I. and Fujita, Y.: *Yakugaku Zasshi* 92, 908 (1972).
5. 藤田安二 藤田眞一 : 日本化學雜誌 89, 635 (1965).
6. Chou, C.H., Ulubelen, A. and Mabry, T.J.: *Rev. Latinoamer. Quim.* 10, 136 (1979).
7. Sanders, R., Ulubelen, A. and Mabry, T.J.: *ibid.* 11, 139 (1980).
8. Exner, J.: *ibid.* 12, 37 (1981).
9. Zakharova, O.I., Zakarov, A.M., and Glyzin, V.I.: *Khim. Prir. Soedin.* 5, 642 (1979); CA 94, 61702t
10. Nomura, M., Tokoroyama, T. and Kubota, T.: *Phytochemistry* 20, 1097 (1981).
11. Nakanishi, K., Goto, T., Ito, S., Natori, S. and Nozoe, S.: *Natural products chemistry*, Vol. 3, 179 (1983), Kodansha.
12. Kircher, H.W.: *Phytochemistry*, 19, 2709 (1980).
13. Magalhaes, H.: *ibid.* 5, 1327 (1966).