

## 어수리의 성분

권용수 · 조혜영 · 김창민<sup>#</sup>

강원대학교 약학대학

(Received September 25, 2000)

### The Chemical Constituents from *Heracleum moellendorffii* Roots

Yong-Soo Kwon, He-Young Cho and Chang-Min Kim<sup>#</sup>

College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea

**Abstract** — The root of *Heracleum moellendorffii* was extracted with methanol and extract was fractionated with n-hexane, CHCl<sub>3</sub> and n-BuOH. Repaeated column chromatography of silica gel, sephadex LH 20 and ODS led to the isolation of ten compounds from n-hexane fraction and n-BuOH fraction. On the basis of spectroscopic evidences, the structures of isolated compounds were identified as isobergapten, psoralen, angelicin, sphondin, xanthotoxin, skimmin, cichoriin, heratomol-6-O-β-D- glucopyranoside, scopolin and apterin.

**Keywords** □ *Heracleum moellendorffii*, Umbelliferae, furocoumarins, isobergapten, psoralen, angelicin, sphondin, xanthotoxin skimmin, cichoriin, heratomol-6-O-β-D-glucopyranoside, scopolin and apterin.

어수리(*Heracleum moellendorffii*)는 산형과(Umbelliferae)에 속하는 다년생 초본으로 어린 순을 나물로 이용할 뿐 약용으로 사용하지는 않고 있다.<sup>1)</sup>

또한, 어수리에 관한 연구로는 Zhang 등<sup>2)</sup>이 그 뿌리로부터 isopimpinellin, pimpinellin 및 bergapten 등 3종의 furocoumarin 화합물을 분리, 보고한 것과 Nakano 등<sup>3)</sup>이 그 뿌리에서 antiproliperative activity 를 나타내는 화합물로서 panaxynol과 faltarindiol을 분리, 보고한 것이 있을 뿐 기타 성분에 관한 연구는 찾아보지 못하였다. 이에 저자 등은 어수리의 뿌리를 대상으로 성분을 분리, 규명하여 어수리의 약용자원으로서의 가능성 여부를 확인하기 위하여 연구에 착수하고 어수리의 뿌리를 MeOH로 추출, 농축한 후 n-hexane, CHCl<sub>3</sub> 및 BuOH순으로 분획하여 n-hexane 분획과 BuOH분획에 대하여 성분 분리를 실시한 결과 Zhang 등<sup>2)</sup>과 Nakano 등<sup>3)</sup>이 분리, 보고한 5종의 화

합물외에 10종의 furocoumarins을 분리하고 그 구조를 밝혔기에 이를 보고하고자 한다.

#### 실험방법

**실험재료** - 실험에 사용한 어수리는 1999년 9월 계방산 일대에서 채집하여 식물학적 감정을 거친 후 음건하여 사용하였으며, 표본은 강원대학교 약학대학 생약표본실에 보관중이다.

**기기** - 용점은 Fisher/Johns melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. IR spectrum은 Bio-Rad FTS-7 spectrophotometer(U.S.A.)를 사용하였고, UV spectrum은 HITACHI U-2000 spectrophotometer(Japan)를 사용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR spectrum은 Varian Gemini-200 spectrometer(U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. Mass spectrum은 Micromass(England)를 사용하여 EI 및 FAB mode로 측정하였다.

**시약** - 각 분획의 추출용매 및 column chromato-

<sup>#</sup> 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 033-250-6912 (팩스) 033-255-9041

graphy 용매는 일반시약을 재증류하여 사용하였다. TLC 전개용매 및 기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 precoated Kieselgel 60F<sub>254</sub> 및 RP-18 F<sub>254s</sub>를 사용하였으며, TLC plate의 발색시약으로는 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다. column chromatography의 충전제는 Merck의 Kieselgel 60(No. 7734, 9385)을 사용하였다.

**추출 및 분리** - 음건하여 세정한 어수리의 뿌리(2.4 Kg)에 MeOH을 가하고 70°C의 수욕상에서 4시간씩 3회 반복 추출하여 MeOH 엑스(320 g)를 얻었다. 이 MeOH 엑스를 물에 분산한 다음 n-hexane으로 충분히 추출 분획하여 n-hexane분획 29 g을 얻은 후 수층을 취하여 CHCl<sub>3</sub> 및 BuOH로 추출 분획하여 CHCl<sub>3</sub> 분획 21 g과 BuOH 분획 26 g을 얻었다.

얻어진 n-hexane분획을 silica gel을 고정상으로, CHCl<sub>3</sub>-MeOH(49:1)을 이동상으로 column chromatography를 실시하여 8개의 분획으로 나누었다. 이 중 분획 IV를 다시 silica gel로 benzene:EtOAc(19:1)와 n-hexane:EtOAc(4:1)를 용매로 column chromatography를 반복하여 화합물 1(26 mg), 화합물 2(64 mg) 및 화합물 3(289 mg)을 분리하였고, 분획 VI에 대하여 silica gel로 benzene:EtOAc(19:1)과 CHCl<sub>3</sub>을 용매로 column chromatography를 반복, 실시하여 화합물 4(23 mg)와 화합물 5(46 mg)를 분리하였다.

또한, BuOH분획을 silica gel로 EtOAc:MeOH:H<sub>2</sub>O(9:2:1)을 용매로 column chromatography를 실시하여 4개의 분획으로 나누었다. 이 중 분획 II를 다시 CHCl<sub>3</sub>:MeOH(5:1)과 MeOH:H<sub>2</sub>O(30:70)을 용매로 silica gel과 ODS column chromatography를 반복하여 화합물 6(16 mg), 화합물 7(12 mg) 및 화합물 8(52 mg)을 분리하였고, 분획 III에 대하여 MeOH:H<sub>2</sub>O(30:70)을 용매로 ODS와 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복, 실시하여 화합물 9(23 mg)와 화합물 10(368 mg)를 분리하였다.

**화합물 1** - Colorless needles(EtOH); mp 220~221°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1705(C=O), 568, 1490(aromatic C=C), 1160, 1120(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  225(sh), 242(sh), 249, 273(sh), 305.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 8.2(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.6(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 7.0(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-3'), 6.9(1H, s, H-6),

6.4(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3), 4.0(3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; MS(*m/z*): 216(M<sup>+</sup>), 201, 188, 173, 145.

**화합물 2** - Colorless needles(EtOH); mp 162~163°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1708(C=O), 568, 1496(aromatic C=C), 1158, 1130(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  245, 289, 327.5, 341 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 7.8(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.7(2H, m, H-5 and H-2'), 7.5(1H, d, *J*=1.0 Hz, H-8), 6.9(1H, dd, *J*=2.4 and 1.0 Hz, H-8), 6.4(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; MS(*m/z*) 186(M<sup>+</sup>), 158, 130, 102.

**화합물 3** - Colorless needles(EtOH); mp 139~140°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1710(C=O), 1560, 1495(aromatic C=C), 1150, 1135(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  246.5, 298.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 7.8(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.7(1H, d, *J*=2.6 Hz, H-2'), 7.4(2H, m, H-5 and H-6), 7.1(1H, dd, *J*=2.6 and 0.6 Hz, H-3'), 6.4(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; MS(*m/z*): 186(M<sup>+</sup>), 158, 130, 102.

**화합물 4** - Colorless needles(EtOH); mp 190~191°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1698(C=O), 1558, 1485(aromatic C=C), 1155, 1135(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  240(sh), 248, 270(sh), 301.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 7.8(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.7(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 7.1(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-3'), 6.8(1H, s, H-5), 6.4(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3), 4.1(3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; MS(*m/z*): 216(M<sup>+</sup>), 201, 188, 173, 145.

**화합물 5** - Colorless needles(EtOH); mp 145~146°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1705(C=O), 1562, 1475(aromatic C=C), 1162, 1130(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  225(sh), 242(sh), 247.5, 265(sh), 298.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 7.8(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.7(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 7.4(1H, s, H-5), 6.8(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-3'), 6.4(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3), 4.3(3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; MS(*m/z*): 216(M<sup>+</sup>), 201, 188, 173, 145.

**화합물 6** - White needles(MeOH); mp 202~203°C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3420(OH), 1685(C=O), 1560, 1480(aromatic C=C), 1180, 1140(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  231, 303(sh), 330 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ 8.0

Table I - <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz) data for compounds 1-5(CDCl<sub>3</sub>) and 6-10(DMSO-d<sub>6</sub>)

carbon comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-2	161.2	161.3	161.1	161.2	160.6	161.0	161.4	160.3	161.4	160.8
C-3	112.3	114.8	114.2	114.6	114.9	114.4	111.4	114.5	114.1	112.5
C-4	140.1	144.3	144.7	144.6	144.5	145.1	145.3	145.6	145.0	145.7
C-4a	105.9	115.5	113.6	113.7	116.6	114.0	112.7	114.0	113.0	113.6
C-5	154.4	120.0	124.0	104.7	113.0	130.2	115.2	108.8	110.4	131.7
C-6	90.6	125.0	109.0	143.1*	126.3	113.9	143.5	140.2	146.7	108.3
C-7	158.1	156.5	157.4	146.2	152.0	161.1	152.3	146.7	150.6	163.7
C-8	110.1	100.0	117.0	118.6	132.9	100.7	103.9	118.1	103.7	117.5
C-8a	148.8	152.1	152.0	143.2*	147.8	115.1	151.2	143.0	149.7	152.2
C-2'	144.5	147.1	146.0	147.0	146.8			147.7	92.7	
C-3'	104.0	106.5	104.2	103.7	106.9			104.5		78.0
OCH <sub>3</sub>	56.3			56.6	61.4				56.7	
C-1"										70.6
C-2"										25.1
C-3"										23.6
Glucose										
C-1						103.9	102.8	101.1	100.3	98.1
C-2						73.8	73.9	73.5	73.7	74.1
C-3						77.8	77.9	77.6	77.8	77.6
C-4						70.3	70.3	69.9	70.3	68.8
C-5						77.2	76.7	77.7	77.4	77.3
C-6						61.3	61.3	60.9	61.3	61.4

\*assignment may be interchanged

(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.7(1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5), 7.0(2H, m, H-6 and H-8), 6.3(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3), 5.5(1H, d, *J*=4.6 Hz, OH-2'), 5.0(3H, m, H-1', OH-3', OH-4'; D<sub>2</sub>O exchange, d, *J*=6.6 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): see Table I.

**화합물 7** - White needles(MeOH); mp 216~217°C; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> 3320(OH), 1700(C=O), 1570, 1502(aromatic C=C), 1140, 1080(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> 230, 295, 333.5; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 87.9(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.4(1H, s, H-5), 6.8(1H, s, H-8), 6.2(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3), 4.8(3H, m, H-1', OH-3', OH-4'; D<sub>2</sub>O exchange, d, *J*=7.6 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): see Table I.

**화합물 8** - Colorless needles(MeOH); mp 182~183°C; [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> -79.4°(c, 0.001 in MeOH); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> 3408(OH), 1717(C=O), 1508, 1476, 1458(C=C), 1180, 1140(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> 213.5, 241.5(sh), 248, 262(sh), 300, 335 nm; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 88.2(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 8.1(1H, d, *J*=9.7

Hz, H-4), 7.4(1H, s, H-5), 7.3(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-9), 6.5(1H, d, *J*=9.7 Hz, H-3), 5.1(1H, d, *J*=7.3 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): see Table I; MS (m/z): 365[M+1]<sup>+</sup>

**화합물 9** - White needles(MeOH); mp 218~219°C; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> 3460(OH), 1720(C=O), 1570, 1515(aromatic C=C), 1140, 1080(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> 227, 254, 288, 340; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 88.0(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-4), 7.3(1H, s, H-5), 7.2(1H, s, H-8), 6.3(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-3), 5.1(3H, m, H-1', OH-3', OH-4'; D<sub>2</sub>O exchange, d, *J*=7.2 Hz, H-1'), 3.8(3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): see Table I; MS(m/z): 355[M+1]<sup>+</sup>

**화합물 10** - White powder; [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> +231(c, 0.2 in MeOH); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> 3408(OH), 1717(C=O), 1508, 1476, 1458(C=C), 1180, 1140(C-O) cm<sup>-1</sup>; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> 323.5 nm; <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 88.0(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.6(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5), 6.9(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-6), 6.3(1H, d, *J*=9.8 Hz, H-

3), 5.4(2H, m, H-2', OH-2"); D<sub>2</sub>O exchange d,  $J=6.2$  Hz, H-2), 4.6(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-1"), 4.5(1H, d,  $J=6.2$  Hz, H-3'), 1.5(6H, s, gem(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): see Table I.

### 결과 및 고찰

화합물 1은 IR spectrum의 1705 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1568, 1490 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C 및 1160, 1120 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 225, 242, 249, 273 및 305.5 nm에서 흡수극대가 나타나며, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 88.2과 6.4 ppm에서  $J=9.8$  Hz로 나타나는 각각의 doublet과 87.6와 7.0 ppm에서  $J=2.2$  Hz로 나타나는 각각의 doublet 으로부터 이 화합물은 furocoumarin계열의 화합물임을 알 수 있었다.<sup>4,6)</sup> 한편, 86.9 ppm에서 나타나는 singlet은 87.0 ppm의 H-3'와 86.4 ppm의 H-3사이에 위치하는 것으로부터 C-5위치에 치환기가 존재하는 angular furocoumarin의 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다. 이러한 사실은 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, 5번 탄소의 signal이 8154.4 ppm에서 나타나고, 8110.1과 90.6 ppm에서 각각 8번과 6번 탄소의 signal이 나타나는 것으로부터도 이 화합물이 5번 탄소의 위치에 치환기가 존재하는 angular furocoumarin임을 알 수 있었다. 치환기의 종류는 <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 84.0 ppm에서 나타나는 3H에 해당하는 singlet, <sup>13</sup>C-NMR spectrum의 856.3 ppm에서 나타나는 signal로부터 methoxyl기임을 알 수 있었으며, mass spectrum에서 분자량이 m/z 216에서 나타나고 여기에서 CH<sub>3</sub>가 떨어지면서 생긴 fragmentation ion peak가 m/z 201에서 나타나는 것으로부터도 methoxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 사실들과 문헌<sup>4,7)</sup>을 비교하여 이 화합물을 5-methoxyangelicin(isobergaptin)으로 동정하였다.

화합물 2는 IR spectrum의 1708 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1568, 1496 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C 및 1158, 1130 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 245, 289, 327.5 nm에서 흡수극대가 나타나며, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 87.8과 6.4 ppm에서  $J=9.4$  Hz로 나타나는 각각의 doublet과 86.9 ppm에서  $J=2.4$  및 1.0 Hz로 나타나는 각각의 doublet 으로부터 이 화합물은 furocoumarin계열의 화합물임을 알

수 있었다.<sup>6,8)</sup> 또한, 87.7 ppm에서 나타나는 multiplet은 그 위치로 볼 때 H-5와 H-2'에 기인하는 것임을 알 수 있으며, 87.5 ppm에서 나타나는  $J=1.0$  Hz의 doublet은 H-8이 furan ring의 H-3'와 long range coupling하는 것임을 알 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 5번, 8번 및 3'탄소의 signal이 8120.0, 100.0 및 106.5 ppm에서 각각 나타나는 것으로부터 이 화합물은 linear furocoumarin임을 알 수 있었다. 이와 같은 사실은 mass spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, linear furocoumarin의 경우 일반적으로 분자량이 base peak로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 이 화합물의 경우 분자량인 m/z 186이 base peak로 나타나므로 linear furocoumarin임을 확인할 수 있었다. 이상의 사실들과 문헌<sup>6,8,9,10)</sup>을 비교하여 이 화합물을 psoralen으로 동정하였다.

화합물 3은 IR spectrum의 1715 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1560, 1495 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C 및 1150, 1135 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 246.5 및 298.5 nm에서 흡수극대가 나타나며, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 87.8와 6.4 ppm에서  $J=9.8$  Hz로 나타나는 각각의 doublet와 87.7 ppm에서 나타나는  $J=2.6$  Hz의 doublet 및 87.1 ppm에서 나타나는  $J=0.6$ , 2.6 Hz의 double doublet 으로부터 이 화합물은 전형적인 angular furocoumarin임을 알 수 있었다.<sup>4,6)</sup> 이는 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, 6번과 8번의 탄소 signal이 8109.0과 117.0 ppm에서 나타나는 것으로도 angular furocoumarin임을 확인할 수 있었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 87.4 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 multiplet과 mass spectrum에서 분자량이 m/z 186에서 나타나고, 화합물 2와는 다르게 base peak가 분자량인 m/z 186이 아니라 분자량에서 CO가 떨어지면서 생긴 fragmentation ion peak인 m/z 158이 base peak로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 치환기가 존재하지 않는 angular furocoumarin임을 알 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>4,6,7,10)</sup>을 비교하여 이 화합물을 angelicin으로 동정하였다.

화합물 4는 화합물 1과 IR, UV 및 <sup>1</sup>H-NMR spectrum이 거의 일치하고, 분자량이 216으로 같을 뿐만 아니라 mass spectrum의 fragmentation pattern도 일치하므로 동일 물질로 사료되었으나 <sup>13</sup>C-NMR spectrum을 보면 5번과 6번의 탄소가 화합물 1의 경우는

δ154.4과 90.6 ppm에서 나타나지만 화합물 4의 경우는 δ104.7 ppm에서 5번 탄소의 signal이 나타나고 δ143.2 또는 143.1 ppm에서 6번 탄소의 signal이 나타나므로 이 화합물은 6번에 methoxyl기가 치환되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과와 문헌<sup>4,7,10)</sup>을 비교하여 이 화합물을 6-methoxyangelicin(sphondin)으로 동정하였다.

화합물 5는 화합물 1과 4의 IR, UV 및 <sup>1</sup>H-NMR 및 MS spectrum과 일치하였으나 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 화합물 1과 4의 경우와는 다르게 6번과 8번 탄소의 signal이 δ126.3와 132.9 ppm에서 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 8번 위치에 methoxyl기가 치환되어 있는 linear furocoumarin임을 알 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>4,7,9-10)</sup>을 비교하여 이 화합물을 8-methoxy-psoralen(xanthotoxin)으로 동정하였다.

화합물 6은 IR spectrum의 3420 cm<sup>-1</sup>에서 OH의 흡수, 1685 cm<sup>-1</sup>에서 C=O에 의한 흡수, 1560, 1480 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C에 의한 흡수, 1180, 1140 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수가 나타나며, UV spectrum의 231, 303, 330 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 coumarin계열의 화합물임을 알 수 있었다.<sup>11)</sup> 또한, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 88.0과 6.3 ppm에서 J=9.4 Hz로 나타나는 각각의 doublet은 H-4와 H-3에 의한 것이며, 87.7 ppm에서 나타나는 J=8.6 Hz의 doublet은 H-5, 87.03 ppm에서 나타나는 2H에 해당하는 multiplet은 그 위치로 볼 때 각각 H-6과 H-8에 의한 것임을 알 수 있으므로 이 화합물은 7번에 치환기가 존재하는 simple coumarin임을 알 수 있었으며,<sup>6)</sup> D<sub>2</sub>O로 치환하면 85.0 ppm에서 J=6.6 Hz의 doublet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물에는 1개의 당이 β위로 결합되어 있음을 알 수 있었다. 이 같은 사실은 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, δ161.1 ppm에서 7번 탄소의 signal이 나타나고 당에 의한 signal들이 103.9, 77.8, 77.2, 73.8, 70.3 및 61.3에서 각각 나타났다. 당의 종류는 가수분해에 의하여 D-glucose임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 문헌<sup>6,11-12)</sup> 및 표준품과 비교하여 이 화합물을 7-O-β-D-glucopyranosylumbelliferone(skimmnin)으로 동정하였다.

화합물 7는 IR 및 UV spectrum으로부터 화합물 6과 같은 coumarin계열의 화합물임을 알 수 있었으며,<sup>11)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 87.9과 6.2 ppm에서 J=9.4 Hz로 나타나는 H-4와 H-3의 doublet, 87.4과 6.8 ppm에서

나타나는 H-5와 H-8의 singlet으로부터 이 화합물은 6번과 7번이 치환된 simple coumarin임을 알 수 있었다.<sup>6)</sup> 또한, D<sub>2</sub>O로 처리하면 δ4.8 ppm에서 J=7.6 Hz의 doublet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 6번 또는 7번에 당이 한 개 β위로 결합하고 있음을 알 수 있었다. 당은 <sup>13</sup>C-NMR spectrum과 문헌을 비교하여 7번에 결합되어 있음을 확인할 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>6,11,13)</sup>을 비교하여 이 화합물을 7-O-β-D-glucopyranosyl-6-hydroxycoumarin(cichoriin)으로 동정하였다.

화합물 8은 IR spectrum의 3408 cm<sup>-1</sup>에서 OH, 1717 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1508, 1476, 1458 cm<sup>-1</sup>에서 C=C 및 1180, 1140 cm<sup>-1</sup>에서 C-O에 의한 흡수대가 나타나며, UV spectrum의 213.5, 241.5(sh), 248, 262(sh), 300 및 335 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로부터 furocoumarin계열의 화합물임을 알 수 있었다.<sup>4)</sup> <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 88.1과 6.5 ppm에서 J=9.7 Hz로 나타나는 H-4와 H-3에 의한 doublet과 88.2와 7.3 ppm에서 J=2.1 Hz로 나타나는 H-2'와 H-3'에 의한 doublet으로부터도 이 화합물이 furocoumarin계열임을 알 수 있었다. 또한, D<sub>2</sub>O로 처리하면 85.07 ppm에서 J=7.3 Hz의 doublet이 나타나는 것으로 보아 이 화합물에는 한 개의 당이 β위로 결합하고 있음을 알 수 있었으며, 이는 <sup>13</sup>C-NMR spectrum의 δ101.1, 77.6, 77.1, 73.5, 69.9 및 60.9 ppm에서 전형적인 당의 signal에 의해서도 확인할 수 있었다. 그러나, 이상의 결과만으로는 이 화합물이 linear furocoumarin과 angular furocoumarin중 어느 계열인지의 여부와 당의 결합 위치를 알 수 없었으므로 이를 해결하기 위하여 HSQC와 HMBC를 측정하였다. 모든 protonated carbon은 HSQC spectrum을 통하여 결정할 수 있었으며, 모핵의 종류는 HMBC spectrum을 통하여 결정할 수 있었다. 즉, HMBC spectrum을 보면 anomeric proton이 6번 탄소와 상관하는 것으로 보아 당은 6번에 결합하고 있음을 알 수 있었으며, furan ring의 H-3'가 C-2', C-7, C-8 및 C-8a와 상관되는 것으로부터 이 화합물의 모핵은 angular furocoumarin임을 알 수 있었다(Fig. 1).

이상의 사실과 문헌<sup>4,6)</sup>을 비교하여 이 화합물을 heratomol-6-O-β-D-glucopyranoside로 동정하였다.

화합물 9는 IR 및 UV spectrum으로부터 화합물 6 및 7과 같은 계열의 화합물임을 추정할 수 있었으며,<sup>11)</sup>

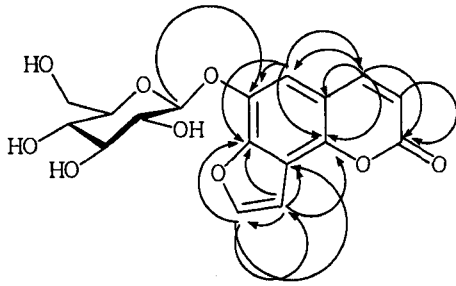


Fig. 1 - Important HMBC Correlations of 8.

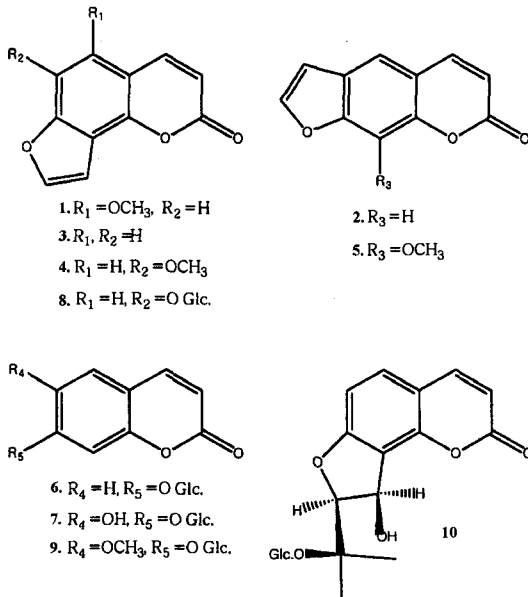


Fig. 2 - Structures of isolated compounds from *Heracleum moellendorffii* roots.

$^1\text{H-NMR}$  spectrum의  $\delta 8.0$ 와  $6.3$  ppm에서  $J=9.6$  Hz의 doublet으로 각각 나타나는 H-4와 H-3 및  $\delta 7.3$ 과  $7.2$  ppm에서 나타나는 H-5와 H-6에 의한 각각의 singlet으로부터 이 화합물은 6번과 7번에 치환기가 존재하는 simple coumarin임을 알 수 있었다.<sup>6)</sup> 또한,  $\delta 3.8$  ppm에서 3H에 해당하는 singlet이 나타나고,  $\text{D}_2\text{O}$ 로 처리하면  $\delta 5.1$  ppm에서  $J=7.2$  Hz의 doublet이 나타나는 것으로 보아 치환체는 methoxyl기와  $\beta$ 위로 결합되어 있는 한 개의 당임을 알 수 있었다. 이들의 결합위치는  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum과 문헌을 비교하여 확인 할 수 있었다. 이상의 사실과 문헌<sup>6,11,14-15)</sup>을 비교하여 이 화합물을 6-methoxy-7-O- $\beta$ -D-glucopyranosylcoumarin(scopolin)으로 동정하였다.

화합물 10은 IR spectrum의  $3408\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH,

$1717\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O,  $1508$ ,  $1476$ ,  $1458\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 및  $1180$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의  $323.5\text{ nm}$ 에서 흡수극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물도 coumarin계열의 화합물로 추정할 수 있었다.<sup>4,11)</sup>  $^1\text{H-NMR}$  spectrum의  $\delta 8.0$ 과  $6.3$  ppm에서 각각 나타나는  $J=9.8$  Hz의 doublet은 H-4와 H-3임을 알 수 있으며,  $\delta 7.6$   $6.93$  ppm에서  $J=8.2$  Hz로 각각 나타나는 doublet은 그 위치로 볼 때 H-5와 H-6임을 알 수 있었다. 또한,  $\text{D}_2\text{O}$ 로 처리하면  $\delta 5.4$ 와  $4.5$  ppm에서  $J=6.2$  Hz의 doublet이 각각 나타나고,  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum의  $\delta 117.5$  ppm에서 8번 탄소의 signal이 나타나고,  $\delta 92.7$ ,  $78.0$  ppm에서 signal이 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 angular dihydrofurocoumarin임을 알 수 있었으며, dihydrofuran ring의 proton은 coupling constant가  $J=6.2$  Hz로 나타나므로 cis로 배위하고 있음을 알 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$  spectrum의  $\delta 1.5$  ppm에서 나타나는 6H에 해당하는 singlet과  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum의  $\delta 70.6$ ,  $25.1$  및  $23.6$  ppm에서 나타나는 signal로부터 isopropyl기의 존재를 알 수 있었다.  $\delta 4.6$  ppm에서  $J=8.0$  Hz로 나타나는 doublet으로부터 한 개의 당이  $\beta$ 위로 결합하고 있음을 알 수 있었다.

이상의 사실과 선광도 및 문헌<sup>4,11,16-18)</sup>을 비교하여 이 화합물을 1"-Glucopyranosyl-2'-hydroxyisopropyl-3'-hydroxy-2',3'-dihydroangelicin(apterin)으로 동정하였다.

## 결 론

어수리의 약용자원으로서의 사용가능성 여부를 확인하기 위하여 어수리 뿌리를 MeOH로 추출 농축한 후 n-hexane,  $\text{CHCl}_3$  및 n-BuOH순으로 분획하여 얻어진 n-hexane분획과 n-BuOH분획에 대해 각종 column chromatography 실시하여 10종의 화합물을 얻고 이를 IR, UV,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  및 MS등의 기기분석을 이용하여 그 구조를 밝혔으며, 그 구조는 각각 isobergaptin, psoralen, angelicin, sphondin, xanthotoxin, skimmnin, cichoriin, heratomol-6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, scopolin 및 apterin이었다.

## 문 헌

- 1) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, 서울 p. 592 (1979).

- 2) Zhang, H., Chen, G., Yuan, C., Deng, Y., Ding, Y. and Chen, S. : Study on coumarin constituents in the root of *Heracleum moellendorffii* Hance, *Zhongyao Tongbao* **6**, 27(1981)[C. A. **96**, 31690m (1982)].
- 3) Nakano, Y., Matsunaga, H., Saita, T., Mori, M., Katano, M. and Okabe, H. : Antiproliferative constituents in Umbelliferae plants II. Screening for polyacetylenes in some umbelliferae plants, and isolation of panaxynol and falcrindiol from the root of *Heracleum moellendorffii*, *Biol. Pharm. Bull.* **21**, 257 (1998).
- 4) Lee, K. H. and Soine, T. O. : Coumarins X-Spectral studies on some linear furanocoumarins, *J. Pharm. Sci.* **58**, 681 (1969).
- 5) Steck, W. and Bailey, B. K. : Characterization of plant coumarins by combined gas chromatography, ultraviolet absorption spectroscopy, and nuclear magnetic resonance analysis, *Canadian Journal of Chemistry*, **47**, 3577 (1969).
- 6) Steck, W. and Mazurek, M. : Identification of natural coumarins by nmr spectroscopy, *Lloydia*, **35**, 418 (1972).
- 7) Thastrup, O. and Lemmich, J. : Furocoumarin glucosides of *Angelica archangelica* subspecies *litoralis*, *Phytochemistry*, **22**, 2035 (1983).
- 8) Matsumoto, H. and Ohkura, Y. : Studies of the absorption spectra of some psoralens *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 3433 (1978).
- 9) Elgamel, M. H. A., Elewa, N. H., Elkhisy, E. A. M. and Duddeck, H. :  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift and carbon-proton coupling constants of some furocoumarins and furochromones, *Phytochemistry*, **18**, 139 (1979).
- 10) Porter, Q. N. and Baldas, J. : Mass spectrometry of heterocyclic compounds, John Wiley & Sons, p. 161 (1971).
- 11) Richard, H. G. and Bruce, M. P. : Ultraviolet absorption spectra of coumarin derivatives. *Arch. Biochem. Biophys.* **49**, 1 (1954).
- 12) 권용수, 김창민 : 구릿대 뿌리의 coumarin배당체(2), 생약학회지, **23**, 221 (1992).
- 13) 권용수, 김창민 : 물푸레나무(*Fraxinus rhynchophylla*)잎의 성분연구, 생약학회지, **27**, 347 (1996).
- 14) Kuroyanagi, M., Shiotsu, M., Ebihara, T., Kawai, H., Ueno A. and Fukushima, S. : Chemical studies on Viburnum awabuki K. Koch, *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 4012 (1986).
- 15) Kim, S. H., Kang, S. S. and Kim, C. M. : Coumarin glycosides from the roots of *Angelica dahurica*. *Arch. Pharm. Res.* **15**, 73 (1992).
- 16) Kawasaki, C., Okuyama, T., Shibata, S. and Iitaka, Y. : Studies on coumarins of a chinese drug "Qian-Hu"; VI. coumarins of *Angelica edulis*, *Planta Med.* **50**, 492 (1984).
- 17) Lemmich, J., Havelund, S. and Thastrup, O. : Dihydrofurocoumarin glucosides from *Angelica archangelica* and *Angelica silvestris*, *Phytochemistry*, **22**, 553 (1983).
- 18) Shimomura, H., Sashida, Y., Nakata, H., Kawasaki, J. and Ito, Y. : Plant growth regularors from *Heracleum lanatum*, *Phytochemistry*, **21**, 2213 (1982).