생 약 학 회 지
Kor. J. Pharmacogn.
23(4):225~228(1992)

前胡의 성분연구

고숙희 · 도상학 · 권용수* · 김창민*
동덕여자대학교 약학대학 · 강원대학교 약학대학*

A Study on the Chemical Components from the Roots of *Anthriscus sylvestris*

Sook Hee Ko, Sang Hak Do, Yong Soo Kwon* and Chang Min Kim*
College of Pharmacy, Dong Duk Women's University, Seoul 136-714 and
*College of Pharmacy, Kang Won National University, Chun Cheon 200-701, Korea

Abstract—From the BuOH soluble part of the roots of *Anthriscus sylvestris* Hoffm., two coumarin glycosides together with a nucleic acid have been isolated and identified as nodakenin and scopolin for coumarin glycoside and uracil for nucleic acid.

Keywords—*Anthriscus sylvestris* · Umbelliferae · coumarin glycoside · nodakenin · scopolin · nucleic acid · uracil

전호 *Anthriscus sylvestris* Hoffm. (Umbelliferae)는 유럽과 아시아 대륙에서 야생하는 다년생 초본으로 그 뿌리를 우리나라에서는 前胡라 하여 祛風, 除濕, 消炎, 止咳, 下氣, 治風熱頭痛에 널리 쓰이고 있으나[1] 중국과 일본에서는 같은 한약명으로 *Anthriscus*속 이외에 *Angelica citraodora* Hance, *A. decursiva* Fr. et Sav., *A. grosseserata* Maxim., *A. miqueliana* Maxim., *A. taxifoliata* Diels등을 비롯한 *Angelica*속 식물과 *Carum*속, *Cnidium*속, *Heracleum*속, *Ligusticum*속, *Peucedanum*속, *Selium*속 식물의 뿌리도 쓰고 있다.[2]

전호 *A. sylvestris*의 성분에 대해서는 ether 가용부에서 α-pinene, *d*-limonene, *p*-cymene, γ-terpinene, terpinolene, 1-α-fenchyl alcohol 등의 monoterpene계 물질, methylpalmitate, methylstearate, methyllinolate, methylarachidate, methylbehenate 등의 지방산 ester, stigmasteryl-D-glucoside, stigmasterol, campesterol, β-sitosterol 등의 phytosterol, 그리고 지방산 alcohol과 glycerin triacetate가 분리 보고 되었고, ether 가용부의 non-volatile fraction에서 anthricinol, desoxypodophyllotoxin, angeloylbutenoic acid가 n-hexane 가용부에서 anthriscusin이 EtOAc 가용부에서 anthricin, isoanthricin, crocactone, *Z*-2-angeloyloxymethyl-2-butenoic acid, *t*-2-(3″, 4″, 5″-trimethoxybenzyl)-3-(3′, 4′-methylenedioxybenzyl) butyrolactone 등이 분리 보고 되었다.[3~5]

이상과 같이 지금까지 보고된 전호의 성분은 anthricin, isoanthricin, desoxypodophyllotoxin등을 비롯한 lignan 계열의 물질이 주종을 이루고 있고, 일본에서 널리 쓰고 있는 *Angelica decursiva*에 많이 함유된 xyletin-type coumarin이나, 중국에서 널리 쓰는 *Peucedanum praeruptorum*에 많이 함유된 sesselin-type coumarin, 그리고 Umbelliferae에 속하는 식물에 널리 분포하고 있는 furocoumarin계 물질은 보고된 바 없어 성분 분류학적 및 약리학적인 검토가 요망되고 있다.[6~11] 이에 저자 등은 본 식물의 BuOH 가용부를 대상으로 그 성분상의 특징을 밝힌 후 계속되는 연구에서 이들 유사생약과의 성분상을

비교하여 성분분류학적인 차이를 밝힘과 동시에 약리학적 연구에 대한 기초자료를 제시코자 하였다.

실험재료 및 방법

재료—1992년 강원도 평창군 일대에서 채집한 전호 *Anthriscus sylvestris*의 뿌리를 재료로 사용하였다.

기기—융점은 Fisher/Johns Melting Point Apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. Infrared spectrum은 Perkin Elmer 281B spectrophotometer를 사용하여 KBr disc법으로 측정하였다. ^{1}H-NMR spectrum은 Gemini 200 spectrometer(200MHz)를 사용하여 측정하였으며 내부표준물질로서 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다. Mass spectrum은 VG Trio-2000GC/MS spectrometer를 사용하여 측정하였다. Lobar column은 Merck의 Lichroprop RP-8(size A & B)를 사용하였다.

추출 및 분리—음건하여 세절한 전호의 뿌리(4.1kg)에 MeOH을 가하여 5시간씩 3회 추출하여 MeOH 엑스를 얻은 후 이를 물에 혼화시킨 후 ether, EtOAc 및 BuOH 순으로 분획하여 BuOH 분획 48g을 얻었다. 이를 $CHCl_3$-H_2O(3:1)의 용매로 silica gel column chromatography를 행하여 TLC를 대조로 10개의 분획으로 나누고 그 중 분획 5를 다시 $CHCl_3$-MeOH-H_2O(7:1.5:0.1)의 용매로 silica gel column chromatography를 행하여 9개의 소분획으로 나누었다. 소분획 2를 Sephadex LH-20으로 MeOH을 사용하여 A, B, C 및 D로 나누고 C를 대상으로 $CHCl_3$-MeOH-H_2O(7:1.5:0.1)의 용매로 다시 silica gel column chromatography를 행하여 5ml씩 80개의 subfraction을 얻었다. 이 중 TLC를 대조로 45~80의 subfraction을 모아 증발농축하고 MeOH-H_2O(5:5)의 용매로 RP-8 Lobar column chromatography와 $CHCl_3$-MeOH-H_2O(4:1:0.1)의 용매로 silica gel column chromatography를 반복하여 물질 **1**을 얻었다. 또한 소분획 3을 대상으로 MeOH-H_2O(4:6)의 용매로 RP-8 Lobar column chromatography를 행하여 10개의 subfraction을 얻었는데 그 중 subfraction 2에서는 $CHCl_3$-MeOH-H_2O(3:1:0.1)의 용매로 silica gel column chromatography를 행하여 물질 **2**를 얻었고, subfraction 9에서는 MeOH-H_2O(4:6)의 용매로 RP-8 Lobar column chromatography를 행하여 물질 **3**을 얻었다.

Compound 1—MeOH로 재결정하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 217~218°, UV, λ_{max}(MeOH)nm 224.5, 248(sh), 258.5, 298(sh), 335.5; IR, ν_{max}^{KBr} 3370 (OH), 1728(α-pyrone C=O), 1635, 1578, 1495 (aromatic C=C), 1270, 1140, 1110, 1080, 1040 (C-O)cm^{-1}; ^{1}H-NMR(DMSO-d_6, 500MHz) δ: 8.10(1H, d, J=9.5Hz, H-4), 7.60(1H, s, H-5), 6.92(1H, s, H-8), 6.33(1H, d, J=9.5 Hz, H-3), 4.96(1H, t, J=9.0Hz, H-2′), 4.52 (1H, d, J=8.0Hz, H-1″), 1.37(3H, s, gem.-methyl), 1.35(3H, s, gem.-methyl).

Compound 2—MeOH로 재결정하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 218~219°, UV, λ_{max}(MeOH)nm 227, 254, 288, 340; IR, ν_{max}^{KBr} 3460(OH), 1720 (α-pyrone C=O), 1615, 1570, 1515(aromatic C=C), 1120, 1080, 1040(C-O) cm^{-1}; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200MHz) δ: 7.96 (1H, d, J=9.5 Hz, H-4), 7.29(1H, s, H-5), 7.16(1H, s, H-8), 6.32(1H, d, J=9.5Hz, H-3), 5.02(1H, d, J=7.2Hz, H-1′), 3.82(3H, s, OCH_3).

Compound 3—MeOH로 재결정하여 백색 침상결정을 얻었다.

mp 300°, UV, λ_{max}(MeOH)nm 215, 255; IR, ν_{max}^{KBr} 1710(C=O), 1680, 1660, 1630(NH), 1410, 1230(C-O)cm^{-1}; ^{1}H-NMR(DMSO-d_6, 200 MHz) δ: 7.41(1H, d, J=7.6Hz, H-5), 5.46 (1H, d, J=7.6Hz, H-6), 3.35(s, 1,3-NH); ^{13}C-NMR(DMSO-d_6, 50MHz) δ: 164.4(C-4), 151.5(C-2), 142.2(C-6), 100.2(C-5).

결과 및 고찰

Compound 1—이 화합물의 IR spectrum을 보면 3370cm^{-1}에서 OH, 1728cm^{-1}에서 α-pyrone

C=O, 1635, 1495cm^{-1}에서 aromatic 이중결합, 1270, 1140, 1110, 1080 1040cm^{-1}에서 C-O, 그리고 890cm^{-1}에서 furan의 흡수대가 나타나 이 화합물이 전형적인 dihydrofuranocoumarin임을 추정할 수 있었고,[12,13] ^{1}H-NMR spectrum에서는 8.10ppm과 6.33ppm에서 각각 J=9.5Hz의 doublet로 나타나는 C-4, C-3 proton과, 7.60 ppm과 6.92ppm에서 각각 singlet로 나타나는 C-5, C-8 proton으로 보아 C-5와 C-8 proton들이 치환되지 않은 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다.[14] D_2O로 치환을 하면 4.96ppm에서 J=9.0Hz의 triplet으로 C-2′ proton이 나타나는 것으로 보아 두개의 C-3′ proton들이 치환되지 않은 상태로 존재함을 인지할 수 있었다. Geminal coupling과 vicinal coupling을 하는 C-3′ proton들은 각각 double doublet으로 나타나며 1.37ppm과 1.35ppm에서 나타나는 singlet들은 isopropyl기의 geminal dimethyl기에 의한 것이며, 달리 methine proton에 의한 signal이 없으므로 C-1″가 치환된 상태임을 알 수 있었고 anomeric proton이 4.52ppm에서 J=8Hz의 doublet로 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 당이 β위로 존재함을 알 수 있었다[10,11]. 따라서 이 화합물에는 C-2′ 위치에 isopropyl기가 결합하고 isopropyl기에 다시 당 한분자가 β위로 결합하고 있는 nodakenin으로 추정되어 문헌치를 비교한 결과 이 화합물을 nodakenin으로 동정할 수 있었다.[15,17]

Compound 2—이 화합물은 IR spectrum에서 3460cm^{-1}의 OH, 1720cm^{-1}의 α-pyrone C=O, 1615, 1570cm^{-1} 및 1515cm^{-1}의 aromatic 이중결합, 1120, 1080, 1040의 C—O 흡수대에 의해 coumarin계 화합물임을 예지할 수 있었고, UV spectrum에서 340, 288, 227, 205nm의 흡수극대와 ^{1}H-NMR spectrum의 aromatic region에서 7.96ppm 및 6.32ppm에 각각 J=9.5Hz의 doublet로 나타나는 C-4, C-3 proton과 7.29ppm 및 7.16ppm에 각각 singlet로 나타나는 C-5, C-8 proton 이외의 proton이 없는 것으로 보아 이 화합물은 7-oxygenated simple coumarin임을 알 수 있었다.[12,14,18,19] 5.02ppm에서 J=7.4Hz의 doublet로 나타나는 anomeric proton과 3.7~3.0ppm 사이의 sugar proton 및 D_2O로 치환할 때 없어지는 5.31, 5.08, 4.55ppm의 OH로 보아 이 화합물은 β-glucoside임을 알 수 있었다.[13,16] 그리고 3.82ppm의 OCH_3로 보아 이 화합물은 C-6과 C-7에 methoxyl기와 sugar가 결합된 scopolin(7-O-glucosyl-6-methoxycoumarin) 또는 isoscopolin(6-O-glucosyl-7-methoxycoumarin)으로 추정되어 문헌치[12,18,19]를 비교한 결과 이 화합물을 scopolin으로 동정할 수 있었다.

Compound 3—이 화합물은 IR spectrum에서 보면 1715cm^{-1}의 C=O, 1680, 1660, 1630cm^{-1}의 NH의 흡수로 보아 염기성 화합물로 추정할 수 있었으며 UV spectrum의 215, 255nm에 나타나는 흡수 극대로 이 화합물이 pyrimidine 화합물임을 알 수 있었다.[20] ^{1}H-NMR spectrum을 보면 7.41ppm J=7.6Hz의 doublet로 나타나는 proton과 5.46ppm에서 J=7.6Hz의 doublet로 나타나는 proton은 각각 C-5, C-6의 proton으로 귀속되고,[21] ^{13}C-NMR spectrum에서 164.4ppm과 151.5ppm에서 나타나는 signal은 각각 C-4 및 C-2의 ketonyl carbon으로 귀속할 수 있어서,[22] uracil로 추정되었다. 이 결과를 문헌치[20~22]와 대조하여 compound 3를 uracil로 동정하였다.

〈1992년 10월 14일 접수 : 10월 20일 수리〉

참 고 문 헌

1. 上海科學技術出版社 小學館編 : 中藥大辭典, pp. 1503-1505, 小學館(1975).
2. Kohda, H. and Satake, M.: *Shoyakugaku Zasshi* 36, 88 (1982).
3. Kozawa, M., Morita, N. and Hata, K.: *Yakugaku Zasshi* 98, 1486 (1978).
4. Kurihara, T., Kikuchi, M., Suzuki S. and Hisamichi, S.: *Ibid.*, 98, 1586 (1978).
5. Kozawa, M., Morita, N. and Hata, K.: *Chem. Pharm. Bull.* 26, 1337 (1978).
6. Sano, K., Yoshioka, I. and Kitagawa, I.: *Chem. Pharm. Bull.* 23, 20 (1975).
7. Sakakibara, I., Okuyama, T. and Shibata, S.: *Planta Med.* 44, 199 (1982); 50, 117 (1984).
8. Asahara, T., Sakakibara, I., Okuyama, T. and

Shibata, S.: *Planta Med.* **50**, 117 (1984).
9. Matano, Y., Okuyama, T., Shibata, S., Hoson, M., Kawada, T., Osada, H. and Noguchi, T.: *ibid.* **52**, 13 (1986).
10. Okuyma, T. and Shibata, S.: *ibid.* **42**, 89 (1981).
11. Kozawa, T., Sakai, K., Uchida, M., Okuyama, T. and Shibata, S.: *J. Pharm. Pharmacol.* **33**, 317 (1981).
12. Murray, R.D.H., Mendez, J. and Brown, S.A.: *The Natural Coumarins*, New York, John Wiley & Sons, pp. 34-35 (1982).
13. Lemmich, J., Havelund, S. and Thastrup, O.: *Phytochemistry* **22**, 553 (1983).
14. Steck, W. and Mazurek, M.: *Lloydia* **42**, 418 (1972).
15. Asahara, T., Sakakibara, I. Okuyama, T. and Shibata, S.: *Planta Med.* **46**, 488 (1984).
16. Barker, R.: *Organic Chemistry of Biological Compounds*, New Jersey, Prentice-Hall, pp. 153-156 (1971).
17. Manto, Y., Okuyama, T., Shibata, S., Hoson, M., Kawada, T., Osada, O. and Noguchi, T.: *Planta Med.* **52**, 135 (1986).
18. Shafizadeh, F. and Melnikoff, A.B.: *Phytochemistry* **9**, 1311 (1970).
19. Kuroyanagi, M., Shiotsu, M., Ebuhara, T., Kawai, H., Ueno, A. and Fukushima, S.: *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 4012 (1986).
20. Mills, T. and Roberson, J.C.: *Instrumental Data for Drug Analysis*, 2nd, vol. 2, Elsevier, New York, pp. 2362-2363 (1987).
21. Szymanski, H.A. and Yelin, R.E.: *NMR Band Handbook*, IFI/PLENUM, New York, p. 387 (1968).
22. Kalinowski, H.-O., Berger, S. and Braun, S.: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, p. 440 (1988).