

Angelica keiskei 지상부의 화학성분

박종철*, 유영범¹, 이종호¹, 최명락², 옥광대³

순천대학교 한약자원학과, ¹경상대학교 식품영양학과, ²여수수산대학교 생물공학과, ³동아제약 연구소

Chemical Components from the Aerial Parts of *Angelica keiskei*

Jong Cheol Park*, Young Beob Yu¹, Jong Ho Lee¹,
Myeong Rak Choi² and Kwang Dae Ok³

Department of Oriental Medicine Resources, Suncheon National University, Suncheon, 540-742;

¹Department of Food and Nutrition, Kyeongsang National University, Jinju, 600-701;

²Department of Biological Engineering, Yosu National Fisheries University, Yosu, 550-749; and

³Dong-A Pharm. Co., Yongin-gun, 449-900, Korea

Abstract - Nucleoside, flavonol glycoside and disaccharide have been isolated from the aerial part of *Angelica keiskei* Koidz and identified by means of spectral analysis as adenosine, hyperoside and sucrose, respectively

Key words - *Angelica keiskei* Koidz.; Umbelliferae; adenosine; hyperoside; sucrose.

Angelica keiskei Koidz.는 신선초, 명일엽, 鹹草¹⁾ 등으로 불리는 미나리과에 속하는 다년생 초본으로서, 저자 등은 이 식물 지하부에 대한 고지혈증 개선 효과에 관해 연구하였다.²⁾ 계속적인 연구로 flavonoid, nucleoside, disaccharide의 3종 화합물을 분리하여 화학구조를 결정하였다.

재료 및 방법

실험 재료 및 기기 - 신선초 지상부는 1994년 5월 10일 전남 고흥에서 채집하여, 건조 분쇄 후 사용하였다. 이의 표본은 순천대 한약자원학과에 보관 중이다. 기기는 Gallen Kamp Melting Point Apparatus, Bomen MB 100-C15 FT-IR spectrometer, CE 599 Universal automatic scanning spectrophotometer, Hewlett-Packard MS Engine-5989 A 및 Bruker AM-200 spec-

trometer를 이용하였으며, column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (Merck Art. 7729) 및 Wako-300, thin layer chromatography 용 precoated plates는 Kiesel gel 60 F₂₅₄ (Merck Art. 5715)를 사용하였다.

추출 및 분획 - 신선초 지상부 (900 g)를 음건 후 분쇄하여 수욕 상에서 환류 냉각하면서 MeOH로 3회 추출하였다. 감압하에서 용매를 유거하여 얻은 MeOH 엑스를 10% MeOH에 현탁시킨 후 계통 분획을 실시하여 CHCl₃, EtOAc, n-BuOH 및 수층으로 분획하였다. 이중 EtOAc 분획을 silica gel column chromatography를 행하여 CHCl₃-MeOH-H₂O (7:3:1, 하층), CHCl₃-MeOH-H₂O (65:35:10, 하층) 용매로 화합물 AKB 38-44 (1), AKB 80 (2), MeOH 용출용매로서 AKB 160-180 (3) 화합물을 분리하였다.

화합물 1

mp. 224-6°C

*교신저자 : Fax 0661-52-8551

UV λ_{\max} (MeOH)nm: 208, 261
 IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3380(OH, NH_2), 1648(NH), 1077(C-N)

MS m/z (%): 267(M^+ , 1.8), 237(12.6), 178(38.4), 165(11.4), 164(90.4), 136(82.9), 135(100), 134(6.1), 121(7.9), 119(13.9), 108(45.2)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 8.33(1H, s, H-8), 8.12(1H, s, H-2), 5.86(1H, d, $J=6.2\text{Hz}$, H-1'), 4.61(1H, m, H-2'), 4.14(1H, m, H-3'), 3.96(1H, dd, $J=6.6, 3.5\text{Hz}$ H-4'), 3.64(1H, m, H-5'a), 3.56(1H, m, H-5'b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 50.3MHz): δ 156.1(C-6), 152.3(C-2), 149.0(C-4), 139.6(C-8), 119.3(C-5), 87.9(C-1'), 85.8(C-4'), 73.4(C-2'), 70.6(C-3'), 61.6(C-5')

화합물 2

mp. 252-254°C

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3450(OH), 1655(α, β -unsaturated ketone), 1606, 1504, 1445(C=C), 1084(C-O)

UV λ_{\max} nm: (MeOH) 257, 298, 360; (NaOMe) 270, 407; (AlCl_3) 277, 305, 435; ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) 267, 299, 354, 403; (NaOAc) 274, 320, 400; (NaOAc + H_3BO_3) 275, 374

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200MHz): δ 7.65(1H, dd, $J=1.9$ & 8.4Hz , H-6'), 7.54(1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, H-2'), 6.80(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$, H-5'), 6.40(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 6.19(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), 5.34(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, anomeric H)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 50.3MHz): δ 177.4(C-4), 164.2(C-7), 161.2(C-5), 156.3(C-2), 156.3(C-9), 148.4(C-4'), 144.8(C-3'), 133.5(C-3), 121.9(C-1'), 121.0(C-6'), 115.9(C-5'), 115.2(C-2'), 103.8(C-10), 101.9(C-1''), 98.6(C-6), 93.5(C-8), 75.8(C-5''), 73.2(C-3''), 71.2(C-2''), 67.9(C-4''), 60.1(C-6'')

화합물 3

IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3380(OH), 1077(C-O)

MS m/z (%): 342(0.1), 180(0.1), 163(8.7), 145.2(13), 85(32), 73(100)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 50.3MHz): δ 104.0(C-2), 91.7(C-1'), 82.5(C-5), 77.2(C-3), 74.4(C-4), 72.9(C-5'), 72.8(C-3'), 71.6(C-2'), 69.9(C-4'), 62.1(C-6), 62.1(C-2), 60.5(C-6')

결과 및 고찰

화합물 1은 IR spectrum에서 3380(OH, NH_2), 1648(NH) 및 1077(C-N) cm^{-1} 흡수대가 관측되며, UV spectra의 208, 261nm는 purine nucleoside임을 암시한다³. EI-MS의 m/z 267에서 molecular ion peak, base peak인 m/z 135는 $[\text{M-pentosyl}]^+$ 에 해당된다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 8.12, 8.33에서 두 개의 방향족 singlet signal과 ribofuranosyl moiety에 기인되는 peak (δ 5.86(1H, d, $J=6.2\text{Hz}$, H-1'), 4.61(1H, m, H-2'), 4.14(1H, m, H-3'), 3.96(1H, dd, $J=6.6, 3.5\text{Hz}$ H-4'), 3.64(1H, m, H-5'a), 3.56(1H, m, H-5'b)), $^{13}\text{C-NMR}$ data 비교⁴에서 화합물 1은 adenosine으로 결정하였다. 이 화합물은 혈소판 응집 억제 작용이 알려져 있다⁵.

화합물 2는 FeCl_3 , Mg/HCl 및 Molisch test에서 양성을 보이고, IR spectrum에서 3450(OH), 1655(C=O), 1606, 1504, 1445(C=C) 및 1084(C-O) cm^{-1} 의 흡수대는 flavonoid 배당체임을 암시한다. UV spectra의 MeOH 용매에서 360 nm, shift reagent에 의한 변화에서 NaOAc 용매로 band II가 장파장 이동(17 nm)으로 C-7 위치의 free hydroxyl기, NaOMe 첨가시 band I이 MeOH 용매와 비교에서 47 nm 장파장 이동하므로 C-4' 위치에 free hydroxyl기, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ 가할 때 AlCl_3 에서 보다 Band I이 단파장 이동(32 nm)하고, NaOAc + H_3BO_3 에서 band I이 MeOH 측정값과 비교에서 장파장 이동(14 nm)으로 B-ring의 ortho dihydroxyl기가 예상되므로⁶ IR 분석과 함께 이 화합물은 quercetin 3-배당체로 추정된다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 aromatic proton유래 meta coupling signal [δ 7.65(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$), 6.19(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$)] 그리고 3치환 phenyl proton signal [δ 7.54(1H, d, $J=1.9$ & 8.4Hz), 7.54(1H, d, $J=1.9\text{Hz}$), 6.80(1H, d, $J=8.4\text{Hz}$)]에서 비당체는 quercetin임을 분명하다.

당 부분은 ^{13}C -NMR data에서 $\delta 101.9(\text{C}-1'')$, $71.2(\text{C}-2'')$, $73.2(\text{C}-3'')$, $67.9(\text{C}-4'')$, $75.8(\text{C}-5'')$, $60.1(\text{C}-6'')$ 피크로 D-galctopyranose⁷⁾임을 알 수 있고, 결합 위치는 UV spectra 결과와 함께 quercetin의 ^{13}C -NMR data⁷⁾ 비교에서 2.1 ppm 저자장 이동하는 C-3 위치이며, configuration은 $\delta 5.34$ 의 coupling constant가 7.5Hz이므로 β -결합 양식임을 알 수 있다. 이상으로 화합물 2는 quercetin 3-O- β -D-galactopyranoside (hyperoside)으로 결정하였으며 표준품과의 spectral data⁷⁾와도 잘 일치한다.

화합물 3은 Molisch test에서 양성 반응, IR spectrum에서 $3380(\text{OH})\text{cm}^{-1}$ 와 $1077(\text{C}-\text{O})\text{cm}^{-1}$ 흡수대가 관측된다. ^{13}C -NMR spectrum에서 $\delta 104.0(\text{C}-2)$, $91.7(\text{C}-1')$, $82.5(\text{C}-5)$, $77.2(\text{C}-3)$, $74.4(\text{C}-4)$, $72.9(\text{C}-5')$, $72.8(\text{C}-3')$, $71.6(\text{C}-2')$, $69.9(\text{C}-4')$, $62.1(\text{C}-6)$, $62.1(\text{C}-2)$, $60.5(\text{C}-6')$ 피크들은 동일한 용매로 측정된 sucrose의 data⁸⁾와 잘 일치하므로 sucrose로 동정하였다.

결 론

신선초(*Angelica keiskei* Koidz.) 지상부 E-tOAc 분획물로부터 3종의 화합물을 분리하였다. 이 화합물들은 분광학적 분석에 의해 adenosine, hyperoside 및 sucrose로 동정하였으며 이 식물에서는 처음으로 분리된 화합물이다.

사 사

이 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(지역 개발) 지원에 의한 결과의 일부입니다. 그리고 EI-MS를 측정하여 주신 생명공학연구소 김영호 박사

님께 감사드립니다.

인용 문헌

1. 赤松金芳(1980) 新訂和漢藥, 182. 醫齒藥出版社.
2. 박종철, 조영숙, 박석규, 박정로, 전순실, 옥광대, 최종원 (1995) *Angelica keiskei*의 고지혈증 개선효과 및 2종의 플라본-7-O-배당체의 분리. *생약학회지* 26: 337-343.
3. Sangster, A. W. and Stuart, K.L. (1965) Ultraviolet spectra of alkaloids. *Chem. Rev.* 65: 69-74.
4. Choi, J. S., Kim, J. Y., Lee, J. H., Young H. S. and Lee, T. W. (1992) Isolation of adenosine and free amino acid composition from the leaves of *Allium tuberosum*. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21: 286-290.
5. Toriizuka, K., Nishiyama, P., Adachi, I., Kawashiri, N., Ueno, M., Terasawa, K. and Horikoshi, I. (1986) Isolation of a platelet aggregation inhibitor from *Angelicae Radix*. *Chem. Pharm. Bull.* 34: 5011-5015.
6. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoid*, 28-55. Springer, NY.
7. Markham, K. R., Ternai, B., Stanley, R., Geiger, K. and Mabry, T.J. (1978) Carbon-13 nmr study of flavonoids-III. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 34: 1389-1397.
8. Christofides, J. C. and Davies, D. B. (1984) Secondary isotope multiplet nuclear magnetic resonance spectroscopy of partially labelled entities- ^{13}C -NMR spectra of strychnos and its subunits. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 11: 481-486.

(1996. 3. 21. 접수)