

## 배초향 지하부의 Triterpenoid 성분(Ⅱ)

韓 大 錫·卞 舜 貞

서울대학교 약학대학

### Triterpene from the Roots of *Agastache rugosa*(Ⅱ)

Dae Suk Han and Soon Jung Byon

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.

**Abstract**—A triterpene was isolated from the roots of *Agastache rugosa*(Labiatae) and identified as 3-O-acetyl oleanolic acid.

**Keywords**—*Agastache rugosa* • Labiatae • triterpene • 3-O-acetyl oleanolic acid

前報<sup>1)</sup>에서 저자는 이미 배초향의 지하부의 N-hexane fraction으로 부터 triterpene 성분을 분리하여, erythrodiol-3-O-acetate와 3-O-acetyl oleanolic aldehyde로 동정하였다. 계속된 연구로 동일분획에서 또 다른 triterpene 성분을 분리하였기에 보고하는 바이다.

### 實 驗

#### 1. Compound III의 분리

前報<sup>1)</sup>의 Compound II (3-O-acetyl oleanolic aldehyde)보다 Rf치가 작은 분획(N-hexane : EtOAc=15 : 1, Rf=0.2)으로부터 무색침상결정(N-hexane)인 Compound III을 분리하였다(70 mg) : mp 260~262°, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> (Calcd. C 77.11%, H 10.04%; found C 77.20%, H 10.23%); IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 2950, 1730(C=O), 1660(C=C), 1250(C—O—C); MS(70eV, m/z, rel. int.) : 498 (M<sup>+</sup>, 1.1), 438(70 M<sup>+</sup>—AcOH, 1.9), 249(23.1), 248(100), 203(68.1), 190(20.0), 189(16.7), 175(7.6), 133(12.2); <sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  : 5.29(1H, t, J=1.5Hz, 12-H), 4.5 $\bar{2}$ (1H, t, J=7.5Hz, 3- $\alpha$ -H), 2.85(1H, doublet-like, 18-H), 2.05(3H, s, CH<sub>3</sub>CO—), 1.15(3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 0.95(9H, s, 25, 29,

30-CH<sub>3</sub>), 0.88(6H, s, 23, 24-CH<sub>3</sub>), 0.77(3H, s, 26-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(20MHz, CDCl<sub>3</sub>) : Table I.

#### 2. Compound III의 deacetylation 및 methylation

Compound III 약 50 mg을 5% KOH-methanol 용액 5 ml에 녹인 후 수욕상에서 1시간 동안 환류시켰다. 이것을 5% HCl 용액으로 중화시킨 후 CHCl<sub>3</sub>로 추출하고 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리하여 완전 농축하였다. 남은 잔사를 CH<sub>3</sub>I : EtOAc (1 : 1)혼합용액 3 ml에 녹이고, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 mg을 가하여, 70°에서 2시간 환류시키고 여과하였다. 여액을 농축하여 column chromatography (Silica gel 60, 70~230 mesh, N-hexane : EtOAc =15 : 1)를 실시하였고, 여기에서 무색침상결정(methanol)인 Compound IIIb 약 40 mg을 얻었다. : mp 198~200°; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3400 (OH), 2950; 1730(C=O), 1650(C=C), 1170(C—O—C), 1040; <sup>1</sup>H-NMR(80MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  : 5.30 (1H, t, J=1.5Hz, 12-H), 3.64(3H, s, CH<sub>3</sub>O—), 3.23(1H, t, J=7.4Hz, 3- $\alpha$ -H), 2.89(1H, doublet-like, 18-H), 1.15(3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.00(3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.93(9H, s, 25, 29, 30-CH<sub>3</sub>), 0.80(3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.75(3H, s, 26-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(20MHz, CDCl<sub>3</sub>) : Table 1.

Table 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR data of Compound III, III b and methyl oleanolate

carbon No.	Compound III	Compound III b	methyl oleanolate <sup>2a)</sup>
1	38.1	38.6	38.5
2	23.5	27.3	27.1
3	80.9	78.9	78.7
4	37.7	38.8	38.7
5	55.3	55.4	55.2
6	18.1	18.4	18.3
7	32.5	32.8	32.6
8	39.3	39.4	39.3
9	47.5	47.7	47.6
10	37.0	37.1	37.0
11	22.8	23.2	23.1
12	122.5	122.4	122.1
13	143.6	143.8	143.3
14	41.5	41.7	41.6
15	27.6	27.8	27.7
16	23.5	23.5	23.4
17	46.5	46.8	46.3
18	40.9	41.4	41.3
19	45.8	46.0	45.8
20	30.5	30.7	30.6
21	33.7	34.0	33.8
22	32.5	32.5	32.3
23	28.0	28.2	28.1
24	16.6	15.6	15.6
25	15.3	15.3	15.3
26	17.1	16.9	16.8
27	25.9	26.0	26.0
28	184.4	178.2	177.9
29	33.0	33.1	33.1
30	23.5	23.5	23.6
CH <sub>3</sub>	21.2	—	—
CO	170.9	—	—
CH <sub>3</sub> O	—	51.4	51.4

### 實驗結果 및 考察

Compound III은 분자량 498, 분자식  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 인 화합물로서 Liebermann-Buchard 반응에 양성으로 나타났고,  $m/z$  248과 122.5 ppm 및 143.6 ppm의 이중결합탄소는 olean-12-ene의 전형적

인 특징을 보여주었다.  $^1\text{H}$ -NMR에서 3번 탄소의  $\alpha$ -H이 4.52 ppm까지 저자장 shift되는 것으로 보아 이곳에 acetyl group이 존재함을 알 수 있으며, 18번 탄소의  $\beta$ -H이 2.85 ppm에서 double doublet-like로 보이는 것은 이화합물이 19번 위치에 치환기가 없으며 28번 탄소가 carboxyl기인 oleanene type임을 시사해주었다.<sup>3)</sup> MS에서 retro Diels-Alder 반응에 의한  $m/z$  248(a ion)과  $m/z$  249(b ion), 그리고 a ion으로부터 유래된  $m/z$  203,  $m/z$  189,  $m/z$  133과, b ion으로부터 유래된  $m/z$  190(189) 등은 3-O-acetyl olean-12-en-28-oic acid의 구조를 예상할 수 있게 하였다.  $^1\text{H}$ -NMR에서 angular methyl의 chemical shift 역시 이론적인 계산치와 잘 일치하고 있으며<sup>2b)</sup>, 이를 더욱 뒷받침하기 위하여 Compound III을 deacetylation시키고 methyl ester로 만든후의 data도 역시 예상된 구조인 methyl oleanolate와 일치하였다. 3.64 ppm에서 새로 나타난 methoxyl group을 볼 수 있었고, 3- $\alpha$ -H이 3.23 ppm으로 upfield shift되었었으며,  $^{13}\text{C}$ -NMR data 상에서도 C-2, C-3, 및 C-4의 chemical shift의 변화도 알 수 있었다.

이 성분은 *Agastache*속에서는 처음 분리된 것이며, erythrodiol-3-acetate와 3-O-acetyl oleanolic aldehyde에 이어 3-O-acetyl oleanolic acid를 추가 보고하는 바이다.

### 結 論

배초향의 지하부로 부터 triterpene 화합물을 분리하였으며 그 구조는 3-O-acetyl oleanolic acid로 동정하였다. 이 성분은 *Agastache*속 식물에서는 처음 분리된 화합물이다.

<1988년 3월 2일 접수: 4월 4일 수리>

### 文 獻

- Han, D.S.: *Kor. J. Pharmacogn.*, 18, 50(1987).
- a) Nakanishi, K., Goto, T., Ito, S., Natori, S. and Nozoe, S.: *Natural Products Chemistry*, Vol. 3, 179 (1983); b) Vol. 1, 365(1975)
- Cheung, H.T. and Yan, T.C.: *Aust. J. Chem.* 25, 1072(1972).