

## 물캡나무수피의 Diarylheptanoids

정동욱, 김준식, 조수민, 이연아, 김광호, 김세원, 이민원\*

중앙대학교 약학대학

### Diarylheptanoids from the stem bark of *Alnus hirsuta* var. *sibirica*

Dong-Wook Jeong, Jun-Sik Kim, Soo-Min Cho, Yeon-Ah Lee, Kwang-Ho Kim,  
Sae-Won Kim and Min-Won Lee\*

College of Pharmacy, Chung-Ang Univ., Seoul 156-756, Korea

**Abstract** – Chemical investigation of the stem bark of *Alnus hirsuta* Turcz var. *sibirica* (Betulaceae), one of the indigenous *Alnus* species growing in Korea has led to the isolation of five diarylheptanoids. Structures of these compounds were identified as hirsuteneone (1), hirsutanonol (2), oregonin (3), (5S)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptan-3-one-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (4) and (5R)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptane-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5) by the analysis of spectroscopic evidences and comparison with the data of authentic samples.

**Key words** – *Alnus hirsuta* Turcz var. *sibirica*, Betulaceae, Diarylheptanoid

물캡나무 (*Alnus hirsuta* Turcz var. *sibirica*)는 자작나무과 (Betulaceae)식물이고 낙엽활엽교목으로 높이 10m에 달하며, 수피는 적갈색으로 거칠거칠하고 가지는 수평으로 퍼지며 털이 없다. 잎은 원형이고 길이 8-17cm이며 끝은 둥툭하고 밑은 약간 콩팥모양이거나 둑글며 얇은 결각이 있고 치아상의 톱니가 있으며 표면은 녹색으로 털이 없고 뒷면은 회청색으로 분백색이며 거의 털이 없고 엽병은 1.5-5.5cm이다. 꽃은 자웅일가로 수꽃이삭은 드리우며 4월에 편다. 과실은 타원상 난형이고 소견과는 방추상 타원형이며 날개가 있고 10월에 성숙한다. 본종은 물오리나무 (*Alnus hirsuta* Turcz)에 비해 잎이 원형이고 밑이 콩팥모양이며 뒷면은 분백색으로 거의 털이 없다. 분포는 우리나라 중부 이북의 고산 중턱이하 골짜기의 습지에서 자생하며 지리적으로는 지리산이북에 나며 일본, 민주, 사할린, 캄차카, 소련동부에 분포한다.<sup>1,2)</sup> 민간 및 한방에서는 같은 속 식물인 오리나무 (*Alnus japonica*)의 수피를 赤楊이라부르며 청열강화 (淸熱降火)하는 작용이 있어서 비출혈 (鼻出血), 설사, 외상출혈 등의 치료목적에 쓰인다.<sup>3)</sup> 이외에 수피와 열매는 염료로 쓰며, 사방조림용으로 많이 식재되고 있다.

\*교신저자 : Fax 02-822-9778

본 연구자들은 오리나무속식물의 폐놀성화합물에 대한 연구를 시도하여 물오리나무 (*Alnus hirsuta* Turcz)의 잎으로부터 수종의 diarylheptanoid 및 flavonoid화합물을 분리한 바 있다.<sup>4,5)</sup> 본 논문에서는 이러한 연구의 일환으로 국내자생종중의 하나인 물캡나무 (*Alnus hirsuta* Turcz var. *sibirica*)의 수피로부터 5종의 diarylheptanoid를 분리하였으며, 이들의 각종 이화학적 성상과 IR, UV, MS, NMR등의 기기분석 자료를 해석하여 hirsuteneone (1), hirsutanonol (2), oregonin (3), (5S)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptan-3-one-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), (5R)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptane-5-O- $\beta$ -D-glucoside (5)로 구조를 밝혔다.

이상의 5종의 diarylheptanoid는 물캡나무의 수피에서는 처음으로 발견되었다.

### 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에서 사용한 물캡나무 (*Alnus hirsuta* Turcz var. *sibirica*, 5.6 kg)는 1998년 6월 청계산에서 야생하는 것을 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 사용하였다.

**시약 및 기기** – TLC는 percoated Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck)를 사용하였고, 반점의 확인은 UV-lamp 와 FeCl<sub>3</sub> 및 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (분무 후 가열) 용액을 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피는 Amberlite XAD-2 (20-50 mesh, Fluka), Sephadex LH 20 (75-230 μm mesh, Pharmacia), MCI-gel CHP-20P (75-150 μm, Mitsubishi), YMC-gel ODS-A (230/70, 400/230, 500/400 mesh, YMCCo)를 사용하였고, IR spectrometer 는 Shimazu IR-435 (Japan), NMR spectrometer는 Varian GEMINI 2000(USA), 300 MHz 및 Brucker AMX-500 (Germany), 500 MHz (<sup>1</sup>H-NMR) 를 사용하였고, EI-Mass spectrometer는 GC-MS/MS-DS, TSQ 700 (USA) 그리고 Negative FAB-Mass spectrometer는 VG70-VSEQ (England)를 사용하였고, Polarimeter는 Jasco DIP-370 (Japan)을 사용하였다.

**추출 및 분리** – 음건한 재료 5.6 kg을 절단한후 80% 수성 Me<sub>2</sub>CO로 실온에서 5회 추출하여 여과하였다. 그 추출액을 감압 농축한 후 H<sub>2</sub>O에 혼탁하여 여과한 후 Amberlite XAD-2 컬럼크로마토그래피 (H<sub>2</sub>O→MeOH) 를 실시하여 3개의 분획을 얻었다. 분획2에 대하여 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (H<sub>2</sub>O→MeOH)을 실시하여 분획2-1, 2-2, 2-3을 얻었다. 분획2-1에서는 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (용매 : H<sub>2</sub>O-MeOH) 를 실시하여 compound 4 (560 mg)를 얻었으며, 분획2-2에서는 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (H<sub>2</sub>O-MeOH)를 실시하여 각각 compound 3 (3 g)과 compound 1 (68 mg)를 얻었고, 분획2-3에서는 YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (40%MeOH)과 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (80% EtOH) 를 반복실시하여 compound 5 (200 mg)을 얻었다. 한편 분획3에서는 YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (H<sub>2</sub>O→MeOH) 를 실시하여 compound 2 (60 mg) 를 얻었다.

**Compound 1** – Brown amorphous powder; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> : -25.2° (c=1.0, Me<sub>2</sub>CO), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3365 (OH), 1650 (-CH=CH-CO-), 1606, 1519 (Aromatic C=C), EIMS : m/z 328[M]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : δ 6.93 (1H, dt, J=16.0, 8.0 Hz, H-5), 6.73-6.77 (4H in total, m, H-2',2'',5',5''), 6.51-6.56 (2H in total, m, H-6',6''), 6.13 (1H, d, J=16.0 Hz, H-4), 2.47-2.82 (8H in total, m, H-1,2,6,7), <sup>13</sup>C-NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) : <Table I>

**Compound 2** – brown oil, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> : -12.4° (c=1.0, Me<sub>2</sub>CO), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3336 (OH), 1699

(C=O), 1605, 1519 (Aromatic C=C), EI MS : m/z 346[M]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : 6.71-6.75 (4H in total, m, H-2',2'',5',5''), 6.51-6.54 (2H in total, m, H-6',6''), 4.06 (1H, m, H-5), 2.52-2.76 (8H in total, m, H-1,2,4,7), 1.68-1.70 (2H in total, m, H-6), <sup>13</sup>C-NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) : <Table I>

**Compound 3** – Brown amorphous powder; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> : -17.5° (c=1.0, Me<sub>2</sub>CO), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3367 (OH), 1701 (C=O), 1605, 1522 (Aromatic C=C), Negative FAB MS : m/z 477[M-H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 6.71-6.76 (4H in total, H-2',2'',5',5''), 6.54 (2H in total, m, H-6',6''), 4.33 (1H, d, J=7.8 Hz, xyl-1), 4.16 (1H, m, H-5), 3.87 (1H, m, xyl-5e), 3.54 (1H, m, xyl-4), 3.39 (1H, t, J=9.0 Hz, xyl-3), 3.21 (1H, m, xyl-5a), 3.13 (1H, m, xyl-2), 2.52-2.86 (8H in total, H-1,2,4,7), 1.77-1.82 (2H in total, m, H-6), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : <Table I>

**Compound 4** – Brown amorphous powder; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> : -25.1° (c=1.0, Me<sub>2</sub>CO), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3366 (OH), 1699 (C=O), 1605, 1523 (Aromatic C=C), Negative FAB MS : m/z 507 [M-H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 6.72-6.83 (4H in total, H-2',2'',5',5''), 6.56 (2H in total, dd, J=8.1, 2.1 Hz, H-6',6''), 4.40 (1H, d, J=7.8 Hz, glc-1), 4.21 (1H, m, H-5), 3.90 (1H, dd, J=12.9, 1.8 Hz, glc-5), 3.62 (1H, dd, J=12.9, 4.5 Hz, glc-6), 3.22 (1H, m, glc-2), 2.54-2.85 (8H in total, H-1,2,4,7), 1.81-1.84 (2H in total, m, H-6), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : <Table I>

**Compound 5** – Brown amorphous powder; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> : +5.3° (c=1.0, Me<sub>2</sub>CO), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> : 3366 (OH), 1605, 1523 (Aromatic C=C), Negative FAB MS : m/z 493 [M-H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) : 6.91 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2''), 6.73 (1H, d, J=7.8 Hz, H-5''), 6.70 (1H, d, J=7.8 Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2'), 6.51 (1H, dd, J=7.8, 2.1 Hz, H-6''), 6.49 (1H, dd, J=7.8, 2.1 Hz, H-6'), 4.41 (1H, d, J=7.8 Hz, glc-1), 4.21 (1H, m, H-5), 3.98-3.74 (overlapped in D<sub>2</sub>O, glc-5 and glc-6), 3.32-3.42 (2H in total, m, glc-3 and glc-4), 3.25 (1H, m, glc-2), 2.60 (2H in total, t, J=7.5 Hz, H-7), 2.44 (2H in total, t, J=7.5 Hz, H-1), 1.69-1.76 (2H in total, m, H-6), 1.47-1.59 (4H in

**Table I.**  $^{13}\text{C}$ -NMR data of compounds 1-5a

Carbon number	1*	2*	3*	4*	5*	5a**
heptane moiety						
C-1	29.52	28.7	29.4	29.1	35.8	36.4
C-2	42.63	45.1	46.4	45.9	32.8	33.2
C-3	201.49	210.7	210.2	211.1	25.2	26.6
C-4	131.71	50.0	48.4	48.1	34.6	38.7
C-5	148.54	67.0	76.4	75.5	77.5	71.5
C-6	35.41	39.3	38.6	37.9	37.7	41.0
C-7	34.64	31.0	31.6	31.0	31.2	32.6
Diphenyl moiety						
C-1'	133.9	133.0	134.4	133.7	135.4	135.7
C-1"	134.2	134.0	135.4	134.7	135.4	135.7
C-2'	116.5	115.3	116.4	116.0	116.1	116.4
C-2"	116.5	115.4	116.5	116.1	116.1	116.5
C-3'	146.2	145.0	146.1	145.6	145.6	146.2
C-3"	146.2	145.1	146.1	145.8	145.9	146.2
C-4'	144.4	143.1	144.3	143.8	144.0	144.3
C-4"	144.4	143.3	144.5	144.1	144.0	144.3
C-5'	116.7	115.7	116.7	116.3	116.5	116.8
C-5"	116.7	115.5	116.8	116.7	117.2	116.8
C-6'	120.7	119.5	120.9	120.3	120.6	120.8
C-6"	120.7	119.6	120.8	120.5	120.7	120.8
Sugar moiety						
Xyl-1			104.4			
Xyl-2			7.51			
Xyl-3			78.0			
Xyl-4			71.3			
Xyl-5			66.8			
Glc-1				102.8	102.8	
Glc-2				74.7	75.3	
Glc-3				77.4	78.2	
Glc-4				71.1	71.9	
Glc-5				77.3	77.8	
Glc-6				62.4	63.3	

\*Measured at 75 MHz

\*\*Measured at 125 MHz

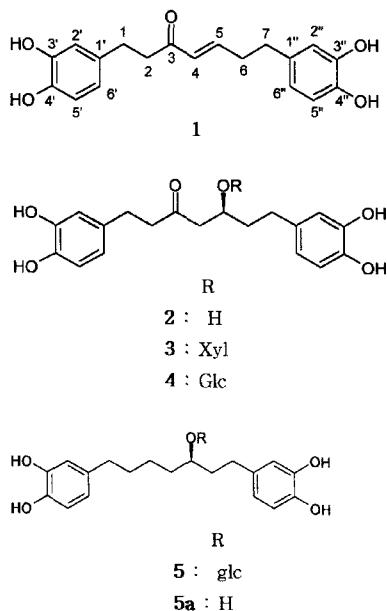
total, m, H-2,4), 1.35-1.38 (2H in total, m, H-3),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6+\text{D}_2\text{O}$ ) : <Table I>

5의 산가수분해. 5 (90 mg)을 60% dioxane-2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 ml)로 oil bath에서 1시간동안 가수분해를 실시한 후 반응물을 EtOAc로 추출하였다. EtOAc layer를 모아 물로 수차례 세척한후 시럽상으로 농축한후 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그라피를 실시하여 5a [1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptane-5-ol, 5 mg]을 얻었다. 수층은 Mixed bed resin TMD-8로 이온교환을 한 후 그농축액으로부터 D-glucose (cotlc)의 존재를 확인하였다.

5a. Brown oil,  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ),  $\delta$  1.45-1.49 (4H in total, m, H-3,2), 1.52-1.55 (2H in total, m, H-4), 1.63-1.66 (2H in total, m, H-6), 2.43-2.62 (4H in total, m, H-1,7), 3.53-3.54 (1H in total, m, H-5), 6.48-6.52 (2H in total, m, H-6',6'"), 6.67-6.72 (4H in total, m, H-2',2'',5',5'")  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ) : <Table I>

## 결과 및 고찰

Compound 1은 갈색분말로 TLC에서  $\text{FeCl}_3$  분부



에 의해 짙은 녹색으로 변했으며 10%  $H_2SO_4$ 을 분무하고 가열하였을 때는 자색으로 발색하였다. IR spectrum에서는 3365 (OH), 1650 (-CH=CH-CO-), 1606, 1518  $cm^{-1}$  (Aromatic C=C) 등에서 흡수를 나타내 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

$^1H$ -NMR spectrum에서 4개의 methylene에 의한 시그날이  $\delta$  2.47-2.82에서 나타났으며  $\delta$  6.13에서 C-3의 ketone에 인접된 alkene의 H-4가 doublet ( $J=16.0\text{ Hz}$ )으로 나타났으며,  $\delta$  6.93에서는 H-5의 시그날이 H-4 및 H-6과 coupling하여 doublet 및 triplet ( $J=16.0, 8.0\text{ Hz}$ )으로 나타났다. 방향족영역에서는 6개 수소로 구성된 2쌍의 catechol-type의 시그날이  $\delta$  6.51-6.56 (2H, in total, m, H-6'6") 및  $\delta$  6.73-6.77 (4H in total, m, H-2'2"5'5")에서 나타났다. 즉 compound 1은 1,3,4번이 치환된 2개의 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

$^{13}C$ -NMR spectrum에서도 2개의 catechol화합과 1개의 ketone ( $\delta$  210.49), 1개의 alkene group에 의한 탄소 ( $\delta$  131.7, 141.5)와 4개의 methylene탄소 ( $\delta$  29.52, 42.63, 35.41, 34.64)가 나타나 1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-4-heptene-3-one의 구조로 파악이 되었다. 또한 EI-MS 스펙트럼에서  $m/z$  328에서  $M^+$  피크를 확인하였으며, 문헌의 data와 비교를 통해 hirsuteneone으로 동정하였다.<sup>6,7)</sup>

Compound 2은 油性 물질로 TLC에서  $FeCl_3$  분무에

의해 짙은 녹색으로 변했으며 10%  $H_2SO_4$ 을 분무하고 가열하였을 때는 자색으로 발색하였다. IR spectrum에서는 3336 (OH), 1699 (C=O), 1605, 1520  $cm^{-1}$  (Aromatic C=C) 등에서 흡수를 나타내 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

$^1H$ -NMR spectrum에서  $\delta$  1.69에서 6번의 methylene을,  $\delta$  2.52-2.76에서는 1, 2, 4, 7번의 4개의 methylene의 존재를 나타내었으며  $\delta$  4.06에서는 OH가 결합된 methine시그날이 나타났다. 또한 방향족수소영역에서는 2개의 catechol-type의 시그날에 의한 피크가  $\delta$  6.51-6.54 (2H in total, m, H-6'6")와  $\delta$  6.71-6.75 (4H in total, m, H-2'2"5'5")에서 나타났다.

$^{13}C$ -NMR spectrum에서는 2개의 catechol화합을 가진 방향족그룹과 1개의 ketone, 1개의 OH기를 가진 methine, 5개의 methylene탄소가 나타나 2는 1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxyheptane-3-one 형태의 diarylheptanoid임을 알 수 있었다.

또한 Negative FAB MS 스펙트럼에서도  $m/z$  345 [ $M-H^-$ ] 피크를 나타내었으며, 이 물질은 hirsutanonol로 파악되었고, 문헌을 통해 일치함을 확인하였다.<sup>8)</sup>

Compound 3은 갈색분말이며 TLC에서  $FeCl_3$  분무에 의해서 녹색으로, 10%  $H_2SO_4$ 를 분무하고 가열시 자색으로 나타났으며, IR spectrum에서 3367 (OH), 1701 (C=O), 1606, 1522  $cm^{-1}$  (Aromatic C=C) 등에서 흡수가 나타나 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

$^1H$ -NMR spectrum에서 6번의 methylene에 의한 시그날이  $\delta$  1.77-1.82에서 나타나고,  $\delta$  2.52-2.86에서는 1, 2, 4, 7번탄소의 methylene이 나타났으며, 산소를 가진 methine시그날이  $\delta$  4.16에서 나타났다. 방향족영역에서는 2개의 catechol-type에 의한 시그날이  $\delta$  6.54 (2H in total, m, H-6'6"), 6.71-6.76 (4H in total, H-2'2"5'5")에서 나타났다. 그외  $\delta$  4.33에서 anomeric 수소에 의한 doublet시그날 ( $J=7.8\text{ Hz}$ )이 나타나 3은 2의 배당체화합물로 추정되었다.

$^{13}C$ -NMR spectrum에서도 2와 거의 유사한 시그날 패턴으로써 2개의 catechol화합이 존재함을 나타내었고, heptanoid moiety에서 1개의 ketone의 존재와 산소가 인접된 C-5의 methine은 glycosylation shift에 의하여 2와 비교했을 때  $\delta$  76.4에서 +9.4 ppm 저자장shift하여 나타났으며 그외 C-4 (-2.4 ppm) 가 C-6 (-0.7 ppm) 보다 크게 shift되어 나타나 S배치임을 확인하였다.<sup>9)</sup> 당의 영역에서는 xylose ( $\delta$  104.4 75.1 77.3 70.6 66.4)가 나타나 3은 hirsutanonol (2)에 xylose가 결합된 (5S)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-hep-

tane-3-on-5-O- $\beta$ -D-xylopyranoside임을 알 수 있었다.

또한 Negative FAB MS 스펙트럼에서  $m/z$  477 [M-H]<sup>-</sup> 피크를 나타내었으며, 3은 oregonin임을 문헌을 통해 일치함을 동정하였다.<sup>7,10-11)</sup>

Compound 4는 갈색분말이며, TLC상에서 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 분무했을때 자색으로, FeCl<sub>3</sub> 분무에 의해서는 녹색으로 나타났으며 IR spectrum에서도 3366 (OH), 1699 (C=O), 1605, 1523 cm<sup>-1</sup> (Aromatic C=C) 등에서 흡수를 나타내 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  1.81-1.84에서 1개의 methylene에 의한 시그날이,  $\delta$  2.57-2.85에서는 4개의 methylene에 의한 시그날이 나타났으며, 산소를 가지는 methine의 시그날이  $\delta$  4.21에서 나타났다. aromatic 영역에서는 2개의 catechol-type의 시그날이 나타났으며, 그외  $\delta$  4.40에서  $\beta$ -결합한 anomeric 수소에 의한 peak가 doublet ( $J=7.8$  Hz)으로 나타나 4는 3과 거의 유사한 구조의 배당체 화합물임을 알 수 있었다.

<sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는 2개의 catechol환에 의한 peak가 확인되었고, ketone ( $\delta$  211.1)과 glucose ( $\delta$  102.8, 74.7, 77.4, 71.1, 77.3, 62.4)에 의한 피크가 나타났다. 한편, glycosylation shift에 의하여 C-5의 methine의  $\delta$  75.5에서 저자장shift (+8.5 ppm)하여 나타났으며, 그외 C-4 (-1.9 ppm)가 C-6 (-1.4 ppm) 보다 크게 shift되어 나타나 역시 S배치임을 알 수 있었다.<sup>9)</sup> 또한 Negative FAB MS 스펙트럼에서  $m/z$  507 [M-H]<sup>-</sup> 피크가 나타나, 4는 (5S)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptane-3-one-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 파악되었으며, 문헌의 data와의 비교를 통해 동정하였다.<sup>12-13)</sup>

Compound 5는 갈색분말이며 TLC상에서 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 분무하고 가열했을때 자색으로, FeCl<sub>3</sub> 분무에 의해서는 녹색으로 나타났으며, IR spectrum에서도 3366 (OH), 1606, 1523 cm<sup>-1</sup> (Aromatic C=C)등에서 흡수를 나타내 방향족화합물인 것을 알 수 있었다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는  $\delta$  1.35-1.76 사이에서 4개의 methylene에 의한 피크가 나타났고,  $\delta$  2.44-2.60에서도 2개의 methylene의 존재를 나타내었다. 방향족영역에서는 2개의 catechol group의 존재를 나타내었으며,  $\delta$  4.41에서 당의 anomeric 수소에 의한 피크가 doublet ( $J=7.8$  Hz)로 나타나 5 역시 diarylheptanoid의 glycoside임을 알 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는 방향족영역에서 2개의 catechol환의 존재를 나타내었고, glucose에의한 피크가  $\delta$  102.8,

75.3, 78.2, 71.9, 77.8, 63.3으로 나타났다. 한편 heptane moiety에서는 4와는 다르게 ketone이 존재하지 않았으며, 따라서 저자장 shift 되지않은 5개의 methylene ( $\delta$  31.2, 32.8, 34.6, 35.8, 37.7)과 추가로 증가된 1개의 methylene의  $\delta$  25.2에서 나타났다. 한편, 5에 대하여 산가수분해를 실시하여 5a와 D-glucose를 얻었으며 5a는 diarylheptanoid로써 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 6개의 methylene과 2개의 catechol 환 및 1개의 OH를 가지는 methine의 존재를 나타내었다. 5의 <sup>13</sup>C-NMR chemical shift를 그 aglycone인 5a와 비교할 때 glycosylation shift에 의해 C-5의 methine 시그날이  $\delta$  77.5에서 +6.0 ppm 저자장shift 하여 나타났으며, C-4 (-4.1 ppm)가, C-6 (-3.3 ppm) 보다 더 크게 shift되어 나타나 그 stereochemistry는 compound 3 및 4와 같으나 C-5 주변의 우선순위의 변화에 따라 R로 결정되었다.<sup>14)</sup>

최종적으로 Negative FAB MS 스펙트럼에서  $m/z$  493 [M-H]<sup>-</sup> 피크가 관찰되어, 5는 (5R)-1,7-bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-heptane-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 파악되었으며, 문헌의 data 및 표품과의 비교를 통해 동정하였다.<sup>4,14)</sup>

## 사 사

본 연구의 일부는 1998년도 보건의료기술연구개발사업 (HMP-98-D-1-0016, 보건복지부)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

- Lee, W.-T. (1996) Colored Standard Illustrations of Korean Plants. 31. Academy, Seoul.
- Lee, Y.-N. (1996) Flora of Korea. 65. Kyo-Hak Publishing CO., Seoul.
- Lee, S.-J. (1966) Korean Folk Medicine. 5. Seoul National University Publishing Center, Seoul.
- Lee, M.-W., Kim, K.-H., Park, M.-S., Jeong, D.-W. and Toh, S.-H. (1999) Diarylheptanoids from the leaves of *Alnus hirsuta*. submitted to *Arch. Pharm. Res.*
- Lee, M.-W., Jeong, D.-W., Lee, Y.-A., Park, M.-S. and Toh, S.-H. (1999) Flavonoids from the leaves of *Alnus hirsuta*. *Yakhak Hoeji*. 43: 547-522
- Nomura, M., Tokoroyama, T. and Kubota, T. (1981) Diarylheptanoids and other constituents from wood

- of *Alnus japonica*. *Phytochemistry*. 20: 1097-1104
7. Terazawa, M., Okuyama, H., Miyake, M. and Sasaki, M. (1984) Phenolic compounds in living tissue of wood IV : Hirsutoside from the green bark of keyamahannoki (*Alnus hirsuta*) [Betulaceae] and its seasonal variation in the living tissues of hannoki(*A. japonica*). *Makuzai Gakkaishi*. 30: 587-600
8. Nomura, M., Tokoroyama, T. and Kubota, T. (1974) Three new cyclized C<sub>9</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> compounds from *Alnus japonica* Steud. *J. C. S. Chem. Comm.*: 65-66
9. Shinji, O., Tadashi, A., Toshifumi, H. and Takayuki, S. (1984) The structure of four diarylheptanoid glycosides from the female flowers of *Alnus serrulataoides*. *J. Chem. Soc.*: 1635-1642
10. Karches, J. J. and A. Laever. M. L. (1974) Structure of oregonin, a Natural Diarylheptanoid Xyloside. *J. C. S. Chem. Comm.* : 649-650
11. Lee, M. W., Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. (1992) Hirsunin, an ellagitannin with a diarylheptanoid moiety from *Alnus hitsuta* var. *microphylla*. *Phytochemistry*. 31: 967-970
12. Terazawa, M., Miyake, M. and Okuyama, H. (1984) Phenolic compounds in living tissues of woods V. *Makuzai Gakkaishi*. 30: 601-607
13. Ruben, F., Gonzalez-Laredo, Chen, J., Yvette, M. K. and Joseph, J. K. (1999) Four new diarylheptanoid glycosides from *Alnus rubra* bark. *Natural Product Lett.* 13: 75-80
14. Wada, H., Tachibana, H., Fuchino, H. and Tanaka, N. (1998) Three new diarylheptanoid glycosides from *Alnus japonica*. *Chem. Pharm. Bull.*. 46: 1054-1055

(1999년 11월 29일 접수)