

구상나무의 추출성분에 대한 연구*1

- 리그난에 관하여 -

김윤근*2

Studies on the Extractives of *Abies koreana* Wilson*1

- Concerned with Lignans -

Yun-Geun Kim*2

ABSTRACT

The *Abies koreana* Wilson has been unique species of Korea and has not been clearly investigated about lignans of extractives. This studies have been carried out from the isolation and determination of lignans from alcoholic extractives in its xylem. Six lignans were isolated and their structures were determined by spectroscopic methods. They were two new compounds, (+)-koreslactol and (-)-koreanol and four known compounds, lariciresinol *p*-coumarate, (+)-todolactol C, (-)- α -intermedianol, and (+)-pinoresinol.

Keywords : *Abies koreana*, lignan, lariciresinol *p*-coumarate, koreslactol, α -intermedianol, koreanol, todolactol C.

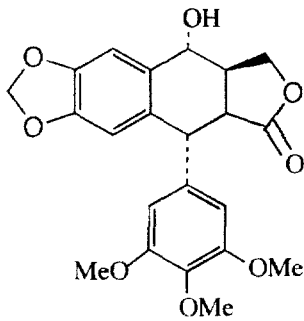
1. 서론

수목의 추출성분은 초본류의 추출성분과 함께 유사이 전부터 오랜경험에 의해 의약, 농약, 향료, 연료, 방부제, 도료, 접착제 그리고 염료등 생활의 여러방면에 이용되어 왔다. 현재, 추출성분에 대한 미지물질의 탐색과 그것이 갖는 물성 및 기능의 조사 및 식물체내의 생성의 기구에 대한 기초적 연구가 행해지고 있으며 최근에는 식물 페놀성분중 리그난에 관한 관심이 집중되고 있기도 하다. Berberidaceae의 *Podophyllum*속 식물의 뿌리에서 추출된 podophyllotoxin(1) 및 그 유도체는 종양의 화학 치료에 이용되고 있는 천연물의 하나로 생각되고(Chem-

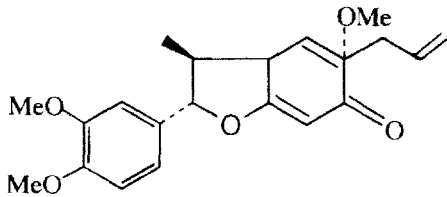
istry in Britain, 1981), 또, Piperaceae의 *Piper* 속의 *P. futokadsura* 줄기로부터의 kadsurenone(2)는 친식, 알르지, 혈전증과 같은 염증질환의 mediator, PAT(platelet activating factor)의 길항작용을 나타내는 것이 밝혀져 있다(Chang *et al.*, 1985: Fig. 1). 이와같은 수목 추출성분이 갖는 여러 가지 기능중 특히 약리, 생물활성에 주목한 연구와 추출성분 이용은 자원공급의 필요성을 시사하는 것으로 해석된다. 그리고 미이용의 자원을 대상으로 그 성분을 명확히 해주고 그것이 갖는 기능을 조사하는 것은 금후의 과제라고 볼 수 있다. 이것과 맥락을 같이하여 한국의 특산수종인 구상나무를 대상으로 리그난에 관한것을 밝혀 보고자 하였다. 구상

*1 접수 1997년 7월 2일 Received July 2, 1997

*2 경상대학교 농과대학 College of Agriculture, Gyeong Sang National University, Chinju 660-701, Korea



(1)Podophyllotoxin



(2)Kadsurenone

Fig. 1. Structure of lignans.

나무는 지리산, 덕유산, 한라산 등의 표고 약 500~1,500 m의 고산에 분포하는 수목으로서 이 수종은 1907년 U. Faurie에 의해 한라산에서 처음으로 채집되었고, 그후, 1915년 E. H. Wilson과 나가이(中井)등에 의해 지리산 및 한라산의 식물조사에서 *Abies koreana* Wilson이라고 명명되었다(이, 1970). 이 수종에 관한 연구는 형질 유전(이, 1982), 침엽의 형질변이(Lee·Kim, 1982), 펄프 재료로서의 섬유특성(Moon·Hong, 1979), 이화학적 성질(Moon, 1980) 및 용매에 의한 추출물량(Moon, 1979)등에 대해서 알려져 있지만, 추출성분의 리그난에 관한 것은 지금까지 밝혀져 있지 않은 상태이다. 본 연구에서는 구상나무 목부의 알코올추출물에 관하여 지금까지 단리된 6종의 리그난에 대하여 화학구조 구명에 관한 것을 보고하는 바이다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시목

본 연구에 사용한 구상나무(수령 70년, 수고 12m, 흉고직경 20cm)는 경상대학교 농과대학 지리산 연습림에

서 채취하였다.

2.2 추출 및 분별

구상나무 목부는 박피하여 둥근톱으로 잘게 절단하여 음건한후 Willy mill에서 분쇄하고, 40 mesh 통과목분을 사용하였다. 목분은 95% 에탄올에서 72시간 실온에서 3회 추출하고, 얻어진 에탄올 추출물은 또다시 석유에테르, 디에틸에테르 및 초산에틸로 순차연속 추출을 행하여 분별 하였다.

2.3 기기분석

단리된 화합물의 선광도는 JASCO Digital Polarimeter DIP-360형 및 자외선(UV)스펙트라는 Hitachi Spectrometer U-3200형, 적외선(IR)스펙트라는 Bio-Rad의 FTS-7형, ^1H -및 ^{13}C -핵자기공명(NMR)은 Bruker AM-500 및 질량(MS)스펙트라는 EI-MS : Shimadzu GC MS-QP 1000 및 JEOL-DX 300, Field Desorption-MS : JEOL-OISG-2를 사용하여 분석을 행하였다.

2.4 성분의 단리

성분검색은 목부의 에탄올 추출물의 에테르 가용부를 대상으로 하여 에테르 가용부(25g)를 용출 용매로서 벤젠/아세톤 (1/0~0/1)을 사용한 실리카겔 칼럼(6.0×100cm)을 통과시켜, 200mℓ 씩 분취하고, 188개의 분획물을 얻었다. 이들의 각 분획물을 박층크로마토 그래피(TLC) [silica gel : Merk Kieselgel 60GF₂₅₄, 전개용매 : 톨루엔/개미산에칠/개미산 = 5/4/1, 발색제 : 디아조화 설과닐산(DSA) 또는 50% 황산에서 105℃, 5분 가열]에서 검색하고, 25개의 분획물(F-1~F-25)로 모았다.

2.4.1 화합물 I

상기의 F-15 분획물(4.5g)은 용출용매로서 벤젠/메탄올(100/1)을 사용하여 실리카겔칼럼을 통과시켜, 4개의 분획물 (F-15-1~F-15-4)로 모았다. 다음으로 F-15-3 분획물(1g)을 벤젠/초산에틸(4/1)로 실리카겔칼럼으로 5개의 분획물(F-15-3-1~F-15-3-5)로 나누어 F-15-3-2를 분취용 TLC(벤젠/메탄올(7/1))로 정제하고, 무정형 분말로서 화합물 I (254mg)을 얻었다.

Triacetates I_n ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3) δ : 2.30(3H, s, ph-OAc), 2.32(3H, s, ph-OAc), 2.65(2H, m, H- α , β'), 2.77(1H, m, H- β), 2.92(1H, dd, J_1 = 4.8Hz, J_2 = 13.5Hz, H- α), 3.80(1H, H- γ), 3.81(3H, s, OMe), 3.83(3H, s, OMe), 4.11(1H, dd,

$J_1 = 6.6\text{Hz}$, $J_2 = 8.6\text{Hz}$, H- γ), 4.35(1H, dd, $J_1 = 7.5\text{Hz}$, $J_2 = 11.2\text{Hz}$, H- γ'), 4.52(1H, dd, $J_1 = 6.5\text{Hz}$, $J_2 = 11.2\text{Hz}$, H- γ'), 4.92(1H, d, $J = 5.5\text{Hz}$, H- α'), 6.35(1H, d, $J = 15.8\text{Hz}$, H- β'), 6.89~7.01(6H, *m*, arom.), 7.12(2H, d, $J = 6.8\text{Hz}$, H-3", 5"), 7.53(2H, d, $J = 6.8\text{Hz}$, H-2", 6"), 7.63(1H, d, $J = 16.0\text{Hz}$, H- α'').

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 20.69(CH₃CO-), 21.15(CH₃CO-), 33.51(C- α), 42.26(C- β), 49.20(C- β'), 55.90(OMe), 55.92(OMe), 62.87(C- γ'), 72.84(C- γ), 82.94(C- α'), 109.68(C-2'), 2.79(C-2), 117.63(C-6 or 6'), 117.76(C-6" or 6"), 120.58(C- β'), 122.19(C-3" or 5"), 122.67(C-5 or 5'), 122.82(C-5 or 5'), 129.36(C-2", 6"), 131.25(C- α' or 1"), 131.89(C-1" or α''), 138.22(C-1), 138.97(C-1'), 141.63(C-4), 144.35(C-4'), 151.04(C-3 or 3'), 151.11(C-3' or 3), 152.28(C-4'), 166.67(C- γ''), 169.08(CH₃CO-), 169.12(CH₃CO-), 169.16(CH₃CO-).

2.4.2 화합물 II

상기의 F-17 분획물(2.7g)은 용출용매로서 클로로포름/메탄올(50/1)을 사용하여 실리카겔칼럼을 통과시켜 6 분획물 (F-17-1~F-17-6)로 모았다. 다음으로 F-17-4(0.5g)를 분획물 벤젠/초산에틸(2/1)로 실리카겔칼럼을 이용하여 4분획물(F-17-4-1~F-17-4-4)을 얻었다. F-17-4-2 분획물을 분취용 TLC(벤젠/메탄올(17/1)) 및 Sephadex LH-20(메탄올)으로 정제하고, 무정형 분말로서 화합물 II (34mg)를 얻었다.

Tetraacetates II_a $^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.20 or 2.03(3H, *s* each, alc-OAc), 2.29(3H, *s*, ph-OAc), 2.30(3H, *s*, ph-OAc), 2.31(3H, *s*, ph-OAc), 2.61-2.97(4H, *m*, H- α , α' , β , β'), 4.37(1H, dd, $J_1 = 6.1\text{Hz}$, $J_2 = 11.4\text{Hz}$, H- γ'), 4.49(1H, dd, $J_1 = 8.0\text{Hz}$, $J_2 = 11.4\text{Hz}$, H- γ'), 5.03(1H, d, $J = 8.6\text{Hz}$, H- α'), 6.13 and 6.19(1H, *s* each, H- γ), 6.28(1H, d, $J = 16.0\text{Hz}$, H- β''), 6.80~7.04(6H, *m*, arom.), 7.12(2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$, H-3", 5"), 7.52(2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$, H-2", 6"), 7.63(1H, d, $J = 16.0\text{Hz}$, H- α'').

2.4.3 화합물 III

상기의 F-18 분획물은 용출용매로서 벤젠/초산에틸(3/1)을 사용하여 실리카겔칼럼을 통과시켜 17ml씩 받아 용출물 F18-1을 메탄올로 재결정한 후, 무색의 분상 결정으로서 화합물 III (20mg)를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 1.97(1H, *m*, H-

β'), 2.04(1H, dd, $J_1 = 9.2\text{Hz}$, $J_2 = 13.4\text{Hz}$, H_A- α), 2.16(1H, *m*, H- β), 2.50(1H, dd, $J_1 = 6.9\text{Hz}$, $J_2 = 13.4\text{Hz}$, H_B- α), 3.08(3H, *s*, α' -OMe), 3.32(3H, *s*, γ -OMe), 3.69(3H, *s*, OMe), 3.73(3H, *s*, OMe), 3.95(1H, d, $J = 10.1\text{Hz}$, H- α'), 3.99(1H, dd, $J_1 = 6.2\text{Hz}$, $J_2 = 9.1\text{Hz}$, H_A- γ'), 4.23(1H, dd, $J_1 = 7.9\text{Hz}$, $J_2 = 9.1\text{Hz}$, H_B- γ'), 4.67(1H, *s*, H- γ), 5.44(1H, *br s*, -OH), 5.58(1H, *br s*, -OH), 6.10(1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$, arom.), 6.36(1H, dd, $J_1 = 1.8\text{Hz}$, $J_2 = 8.0\text{Hz}$, arom.), 6.45(1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$, arom.), 6.68(1H, dd, $J_1 = 1.8\text{Hz}$, $J_2 = 8.0\text{Hz}$, arom.), 6.68(1H, d, $J = 8.0\text{Hz}$, arom.), 6.80(1H, d, $J = 8.0\text{Hz}$, arom.).

Diacetates III_a $^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.09(3H, *m*, H_A- α , H- β , H- β'), 2.28(3H, *s*, ph-OAc), 2.31(3H, *s*, ph-OAc), 2.51(1H, dd, $J_1 = 8.6\text{Hz}$, $J_2 = 13.7\text{Hz}$, H_B- α), 3.14(3H, *s*, α' -OMe), 3.30(3H, *s*, γ -OMe), 3.71(3H, *s*, OMe), 3.75(3H, *s*, OMe), 3.98(1H, dd, $J_1 = 6.7\text{Hz}$, $J_2 = 9.0\text{Hz}$, H_A- γ'), 4.02(1H, d, $J = 9.5\text{Hz}$, H- α'), 4.20(1H, dd, $J_1 = 8.0\text{Hz}$, $J_2 = 9.0\text{Hz}$, H_B- γ'), 4.67(1H, *s*, H- γ), 6.38(2H, *m*, arom.), 6.77(2H, *m*, arom.), 6.83(1H, d, $J = 8.0\text{Hz}$, arom.), 6.97(1H, d, $J = 8.5\text{Hz}$, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 38.55(C- α), 49.57(C- β), 49.66(C- β'), 54.42(γ -OMe), 55.38(OMe), 55.51(OMe), 56.41(α' -OMe), 70.88(C- γ'), 86.76(C- α'), 108.20(C-2), 109.30(C- γ), 110.67(C-2'), 113.21(C-5), 113.60(C-5'), 121.45(C-6), 121.15(C-6'), 131.21(C-1), 132.35(C-1'), 143.74(C-4), 145.14(C-4'), 146.33(C-3), 146.82(C-3').

2.4.4 화합물 IV

상기의 F-18 분획물은 용출용매로서 벤젠/초산에틸(3/1)을 사용하여 실리카겔칼럼을 통과시켜 17ml씩 받아 용출물 F18-3을 전개용매 클로로포름/메탄올(20/1)로 분취용 TLC를 사용하여 무정형의 화합물 IV (45mg)를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.36(3H, *m*, H_A- α , H- β , H- β'), 2.64(1H, dd, $J_1 = 6.7\text{Hz}$, $J_2 = 12.8\text{Hz}$, H_B- α), 3.36(3H, *s*, γ -OMe), 3.74(3H, *s*, OMe), 3.78(3H, *s*, OMe), 3.93(1H, dd, $J_1 = 8.9\text{Hz}$, $J_2 = 9.1\text{Hz}$, H_A- γ'), 4.13(1H, dd, $J_1 = 8.9\text{Hz}$, $J_2 = 8.7\text{Hz}$, H_B- γ'), 4.59(1H, d, $J = 5.2\text{Hz}$, H- α'), 4.70(1H, *s*, H- γ), 6.29(1H, d, $J = 1.5\text{Hz}$, arom.),

6.47(1H, dd, $J_1=1.5\text{Hz}$, $J_2=8.0\text{Hz}$, arom.), 6.53(1H, d, $J=1.5\text{Hz}$, arom.), 6.70(1H, dd, $J_1=1.8\text{Hz}$, $J_2=8.0\text{Hz}$, arom.), 6.72(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, arom.), 6.78(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 38.95(C- α), 48.157(C- β), 49.70(C- β'), 54.08(γ -OMe), 55.52(OMe), 55.64(OMe), 69.07(C- γ'), 73.79(C- α'), 107.86(C-2''), 108.31(C- γ), 110.81(C-2), 113.80(C-5'), 113.85(C-5), 118.17(C-6), 121.54(C-6'), 130.92(C-1), 135.82(C-1'), 144.01(C-4), 144.43(C-4'), 146.32(C-3), 146.49(C-3').

Diacetates V_a $^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 1.97(3H, s, alc-OAc), 2.30(3H, s, ph-OAc), 2.31(3H, s, ph-OAc), 2.49(2H, m, H- β , H- β'), 2.72(2H, m, H- α), 3.25(3H, s, γ -OMe), 3.49(1H, dd, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=8.8\text{Hz}$, HA- γ), 3.73(1H, dd, $J_1=8.4\text{Hz}$, $J_2=8.8\text{Hz}$, HB- γ), 3.82(3H, s, OMe), 3.84(3H, s, OMe), 4.73(1H, s, H- γ'), 5.72(1H, d, $J=9.9\text{Hz}$, H- α'), 6.78(1H, d, $J=1.4\text{Hz}$, arom.), 6.80(1H, s, arom.), 6.89(2H, m, arom.), 6.98(2H, m, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 20.67(CH_3 in OAc), 21.10(CH_3 in OAc), 39.43(C- α), 49.15(C- β'), 50.39(C- β), 54.50(γ -OMe), 55.84(OMe), 55.96(OMe), 67.93(C- γ'), 77.30(C- α'), 109.30(C- γ), 111.36(C-2), 112.99(C-2'), 119.22(C-6), 120.92(C-6'), 122.69(C-5), 122.88(C-5'), 138.20(C-4), 138.21(C-4'), 138.69(C-1), 139.66(C-1'), 150.97(C-3'), 151.08(C-3), 168.82(CO in ph-OAc), 169.10(CO in ph-OAc), 169.80(CO in ph-OAc).

2.4.5 화합물 V

상기의 F-17 분획물(2.71g)은 용출용매로서 클로로포름/메탄올(50/1)을 사용하여 실리카겔칼럼을 통과시켜 15ml씩 받고, Sephadex LH-20으로 메탄올을 사용한 칼럼으로 용출물 F17-2를 얻었다. 다음으로 전개용매 클로로포름/메탄올(30/1)을 사용한 분취용 TLC를 사용하여 무색의 결정으로서 화합물 V(50mg)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.09(1H, m, H- β'), 2.51(1H, m, H- β'), 2.86(1H, dd, $J_1=4.9\text{Hz}$, $J_2=15.8\text{Hz}$, H $_A$ - α), 3.04(1H, dd, $J_1=15.8\text{Hz}$, $J_2=1.7\text{Hz}$, H $_B$ - α), 3.39(3H, s, OMe), 3.58(1H, dd, $J_1=9.7\text{Hz}$, $J_2=8.5\text{Hz}$, HA- γ'), 3.63(1H, d, $J=11.2\text{Hz}$, H- α'), 3.81(3H, s, OMe), 3.87(3H, s, OMe), 3.8-3.9(1H, H $_B$ - γ'), 5.00(1H, d, $J=4.5$

Hz, H- γ), 5.34(1H, br s, OH), 5.52(1H, br s, OH), 6.35(1H, s, arom.), 6.55(1H, s, arom.), 6.65(2H, m, arom.), 6.82(1H, d, $J=8.1\text{Hz}$, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 29.18(C- α), 45.96(C- β'), 46.02(C- β), 50.90(C- α'), 54.89(OMe), 55.90(OMe), 55.95(OMe), 72.31(C- γ'), 105.09(C- γ), 110.37(C-2), 111.13(C-2'), 114.20(C-5'), 115.06(C-5), 121.62(C-6'), 128.01(C-1), 132.77(C-1'), 136.34(C-6), 143.58(C-4'), 144.42(C-4), 145.08(C-3'), 146.77(C-3).

Diacetates V_a $^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.04(1H, m, H- β), 2.16(3H, s, ph-OAc), 2.24(3H, s, ph-OAc), 2.42(1H, m, H- β'), 2.86(1H, dd, $J_1=4.9\text{Hz}$, $J_2=16.2\text{Hz}$, HA- α), 3.02(1H, dd, $J_1=16.2\text{Hz}$, $J_2=12.4\text{Hz}$, HB- α), 3.31(3H, s, γ -OMe), 3.53(1H, dd, $J_1=9.8\text{Hz}$, $J_2=7.9\text{Hz}$, HA- γ'), 3.67(3H, s, OMe), 3.75(3H, s, OMe), 3.65-3.75(1H, H- α'), 3.83(1H, d, $J_1=7.9\text{Hz}$, $J_2=7.9\text{Hz}$, HB- γ'), 4.93(1H, d, $J=4.5\text{Hz}$, H- γ), 6.40(1H, s, arom.), 6.58(1H, s, arom.), 6.66(2H, m, arom.), 6.88(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, arom.).

2.4.6 화합물 VI

상기의 F-13 분획물(506mg)은 Sephadex LH-20으로 메탄올을 사용한 칼럼으로 용출물을 16ml씩 받았다. 용출물 F13-2를 전개용매 클로로포름/아세톤(15/1)과 시클로헥산/메틸에틸케톤(2/1)으로 연속분취용 TLC를 사용하여 무정형의 화합물 VI을 얻었다.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{acetone-}d_6)$: 55.16(C- β , β'), 56.21(OMe $\times 2$), 72.18(C- γ , γ'), 86.60(C- α , α'), 110.53(C-2, 2'), 115.43(C-5, 5'), 119.58(C-6, 6'), 134.12(C-1, 1'), 146.72(C-4, 4'), 148.22(C-3, 3').

Diacetates V_a $^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ δ : 2.31(6H, s, ph-OAc), 3.10(2H, m, H- β , H- β'), 3.85(6H, s, ph-OAc), 3.94(1H, dd, $J_1=3.4\text{Hz}$, $J_2=9.2\text{Hz}$, H $_A$ - γ , H $_A$ - γ'), 4.28(2H, dd, $J_1=6.8\text{Hz}$, $J_2=9.2\text{Hz}$, H $_B$ - γ , H $_B$ - γ'), 4.79(2H, d, $J=4.0\text{Hz}$, H- α , H- α'), 6.89(2H, dd, $J_1=1.7\text{Hz}$, $J_2=8.2\text{Hz}$, arom.), 7.00(4H, m, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 20.69(CH_3 in OAc), 54.36(C- β , β'), 55.94(OMe $\times 2$), 71.97(C- γ , γ'), 85.53(C- α , α'), 109.86(C-2, 2'), 117.97(C-6, 6'), 122.78(C-5, 5'), 139.11(C-1, 1'), 140.09(C-4, 4'), 151.24(C-3, 3'), 169.14(C-CO in OAc).

Table 1. Physico-chemical properties of compound I ~ III.

	I	II	III
Appearance	Amorphous	Amorphous	Colorless power
Melting point	-	-	131 ~ 133
Color reaction	DSA, 2,4-DNPH : positive	DSA, 2,4-DNPH : positive	DSA : positive
Optical rotation	$[\alpha]_D^{20} +45.2^\circ$ (c = 0.50 in MeOH)	$[\alpha]_D^{28} +51.7^\circ$ (c = 0.25 in MeOH)	$[\alpha]_D^{28} -77.60^\circ$ (c = 0.25 in MeOH)
Molecular weight	506 (M ⁺ , FD-MS)	522 (M ⁺ , FD-MS)	404 (M ⁺ , FD-MS)
Base ion peak	137	340	167
UVλ(ε) _{max} ^{MeOH}	313.8 (4.39)	313.0 (4.49)	230.0 (4.39)
	288.4 (4.35)	288.2 (4.45)	281.0 (4.05)
UVλ(ε) _{max} ^{MeOH+0.1NNaOH}	363.2 (4.48)	361.6 (4.58)	230.6 (4.33)
	288.0 (4.01)	309.8 (4.11)	283.0 (4.03)
IRν _{max} ^{KB} cm ⁻¹	3390, 2937 1699, 1603	3394, 2938 1686, 1603	3445, 1605

3. 결과 및 고찰

구상나무의 에탄올 추출물에 대한 각 용매의 추출물량은 석유에테르 가용부가 53.27%, 디에틸에테르 가용부가 9.52%, 초산에틸가용부가 8.65%의 비율을 나타내었다. 에탄올추출물을 각의 용매로 순차분별한 결과, 석유에테르 가용부가 전추출물에 대하여 차지하는 비율이 꽤 높은 수치를 나타내었고, 이 수종은 극성이 낮은 성분과 정유류가 풍부한 것을 시사하는 것이라고 생각된다.

본 연구에서는 에테르 가용부에서 실리카겔 칼럼크로마토그래피에 의해 6종의 성분(화합물 I-VI)을 분리하여 이들의 화학적 성질 및 구조에 대해서 검토하였다.

화합물 I은 TLC 검색 결과에서 구상나무의 에탄올 추출물중 에테르 가용부의 주요한 성분의 하나이고, 무정형분말로서 분리되어 비선광도 $[\alpha] +45.2^\circ$ 을 나타내었다. 다음으로 화합물 I의 Field Desorption-MS에서 분자량은 m/z 506 (M⁺)이고, 한편 acetate I_n의 FD-MS에서 분자량은 m/z 632 (M⁺)를 나타내어, 화합물 I은 수산기를 3개 갖고 있는 것을 시사하고 있다. UV스펙트럼에서는 중성용매에서 λ_{max} 313.8nm를 나타내고, 알칼리용매에서는 λ_{max} 363.2nm에 흡색이동을 나타내었다. IR스펙트럼에서는 1699cm⁻¹에 공역카르보닐기에 유래하는 흡수대가 인정 되었다(Table 1). 화합물 Ia의 ¹H-NMR스펙트럼에서는 δ 2.30, δ 2.31 및 δ 2.32의 단일선으로부터 2개의 메톡실기의 존재를 시사하고 있다. 또 이 화합물의 특징적인 시그널은 δ6.35(1H, d, J = 15.8Hz) 및 δ 7.63(1H, d, J = 16.0Hz)의 2개의 이중선이고, cinnamoyl 잔기의 올레핀 프로톤에 귀속된

다. 한편, 저자장측의 δ 7.12 (2H, d, J = 6.8Hz) 및 δ 7.53 (2H, d, J = 6.8Hz)의 시그널의 존재는 1, 4-치환 방향족의 존재를 시사한다. 화합물 I의 ¹³C-NMR스펙트럼에서는 고자장측의 33.51ppm, 72.84ppm 및 62.87ppm의 각각 측쇄중의 C-α, C-γ, C-γ' 위의 메틸렌 탄소에 귀속되고, 다음으로 42.26ppm, 49.20ppm 및 82.94ppm의 시그널은 C-β, C-β', C-α 위의 측쇄의 메틴 탄소에 각각 귀속되어 tetrahydrofuran의 부분 구조의 존재를 시사하였다.

화합물 I의 Electron Impact-MS스펙트럼에서는 m/z 506에 분자이온 피크를 보이고, 또 특징적인 m/z 342의 이온피크는 m/z 506에서 p-hydroxycinnamoyl 기 및 1몰의 H₂O의 탈리에 의해 생긴 것으로 해석 된다. 또, m/z 306은 larciresinol에 상당한다. 또, 화합물 I의 알칼리 가수분해에서 얻어진 생성물의 TLC에 의한 검색에서 p-coumaric acid의 존재를 확인 하였다. 이들의 결과에서 화합물 I은 구조식 I을 지지하고 larciresinol p-coumarate로 동정하였다(Fig. 2). 이 화합물은 Ozawa 등(1988)이 *Abies sachalinensis*에서 Takehara 등(1980)이 낙엽송(*Larix leptolepis* Gord)의 알코올 추출물에서 이미 분리, 동정하였다.

화합물 II는 화합물 I과 같이 구상나무 에탄올 추출물의 에테르 가용부에서 무정형분말로서 분리되어, 비선광도 $[\alpha] +51.7^\circ$ 을 갖는다. FD-MS에서 분자량은 m/z 522(M⁺)를 나타내었다. IR스펙트럼에서는 1686cm⁻¹에 공역카르보닐기에 유래하는 흡수대가 인정되고있다. 화합물 II의 UV스펙트럼에서는 중성용매에서 λ_{max} 313.0 nm를 나타내고, 알칼리용매에서는 λ_{max} 361.6nm에 심

색이동을 나타내었다. 이것으로부터 화합물 II는 페놀물질인 것이 지지된다(Table 1). 화합물 II는 아세틸화에서 tetraacetates II_a를 생성하여 화합물 II_a의 ¹H-NMR스펙트럼에서는 δ 2.29, δ 2.30 및 δ 2.31에 보이는 단일선은 3개의 페놀성 아세톡실기에 유래한다. 또 δ 3.81에 2개의 메톡실기에 유래하는 6H분의 단일선이 인정된다. 또 이 화합물의 특징적인 시그날은 δ 6.13 및 δ 6.19에 있어서 단일선이다. 이들은 제 1H분의 시그날로서 적산되어, 그 케미컬시프트에서 락톤구조 중의 γ위의 프로톤에 귀속되고 다음으로 화합물 II가 γ 위에서 에피마의 혼합물로서 존재하는 것을 시사하고 있다. 이것은 δ 2.02 및 δ 2.30의 알콜성 아세톡실기에 유래하는 2개의 단일선이 제 3H 분에 적산 되는 것으로부터도 지지되고 있다. 이와 같은 거동은 *Abies sachalinensis*에서 단리된 락톨형 리그난의 Todolactol B의 ¹H-NMR스펙트럼분석에 있어서 지적되고 있다(Takehara *et al.*, 1980). 또, 저자장축 δ 6.28 (1H, d, J=16.0Hz), δ 7.68 (1H, d, J=16.0Hz)의 2개의 이중선 및 δ 7.12 (2H, d, J=8.3Hz), δ 7.52(2H, d, J=8.2Hz)의 2개의 이중선은 화합물 I과 같이 화합물 II가 그 구조중에 p-hydroxycinnamoyl구조를 갖는 것을 시사한다. 한편, 화합물 II의 EI-MS스펙트럼에서 분자이온 피크는 관찰되지 않고, 특징적인 이온피크를 m/z 504 및 m/z 340에 나타내고 있다. 전자는 구조 II 보다도 1몰의 H₂O의 탈리에 의해 생기고, 후자는 다음으로 1몰의 H₂O 및 p-hydroxycinnamoyl기의 탈리에 의해 생기는 베이스 이온피크로 해석된다.

이상의 결과, 화합물 II는 락톤구조를 갖는 리그난 에스테리이고 임시적으로 구조식 II를 koreslactol로 명명하였다(Fig. 2) 이 화합물은 아직 천연물로서 단리된 보고는 없다.

화합물 III은 무색의 결정으로서 얻어졌으며 융점은 131~133℃ 이고, 비선광도 $[\alpha]_D^{25} -77.60^\circ$ 을 갖는다. FD-MS 스펙트럼에서는 분자이온 피크가 m/z 404 (M⁺)를 나타내었다. Fragment 이온피크 m/z 372는 [M⁺-MeOH]에 기인한다. [M⁺]에서 MeOH 2몰의 제거는 fragment 이온피크 m/z 340을 유발한다. 베이스이온 피크는 m/z 167이고, 특징적 피크는 m/z 137로서 벤질의 분열에 기인하는 것이다. 화합물 III의 DSA의 정색 반응에서 양성을 나타내어 화합물 III의 구조 중에 페놀성 수산기의 존재를 지지하고 있다. UV스펙트럼 및 IR 스펙트럼의 3406 cm⁻¹에 수산기에 유래하는 흡수에서도 수산기가 인정되고 있다(Table 1). 화합물 III의 ¹H-와 ¹³C-NMR 분석에서 리그난은 2-methoxytetrahy-

drofuranyl 구조를 가지는 것을 시사한다. 화합물 III의 ¹H-NMR 에서 δ 3.32 에서의 단일선은 아세탈 메톡실 그룹에 기인하며, δ 3.08 에서의 단일선은 benzylic methoxyl에 귀속된다. acetal methine (H-γ)에 대한 시그날은 δ 4.67에서 단일선으로 관찰되고, H-γ와 H-β 간에는 90°에 가까운 dihedral angle을 제시하고 있다. 6개의 방향족 프로톤은 δ 6.10, δ 6.36, δ 6.45, δ 6.68 그리고 δ 6.80에서 보여 주고있다. 아세틸화의 결과에서 화합물 III은 diacetate III_a를 제공하였다. III_a의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 2.80과 δ 2.31에서의 단일선은 phenolic acetoxy그룹에 기인하고 있는 것을 나타내고 있다. 또한 화합물 III의 ¹³C-NMR 과의 비교에서 이들은 α-intermedianol (Cambie *et al.*, 1985)의 보고와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그리고 화합물 III의 절대 입체화학은 (-)-α-intermedianol과 같은데, 둘다 (-)의 비선광도를 보여주고 있기 때문이다(각각 $[\alpha]_D^{25} -77.60^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -96.30^\circ$ (Cambie *et al.*, 1985)). 위의 결과로부터 화합물 III은 (-)-α-intermedianol로 동정하였다. 이 화합물은 *Dacrydium intermedium*의 목부에서 단리된 바 있다(Cambie *et al.*, 1985; Fig. 2).

화합물 IV는 무정형분말로서 단리 되었고, 비선광도 $[\alpha]_D^{25} -66.40^\circ$ 이다. 분자식은 C₂₁H₂₆O₇이며, 이것은 High Resolution-MS 스펙트럼의 결과를 토대로 한 것이다. 화합물 IV의 메스 스펙트럼은 m/z 390에서 (M⁺)을 보이고, 베이스 이온 피크는 m/z 137에서 보이고 있는데, benzylic cleavages에 기인하고 있다. 그리고 EI-MS스펙트럼에서 m/z 137의 이온피크는 4-hydroxy-3-methoxybenzoyl 양이온에 유래하며 구조 중에 guaiacyl기의 존재를 지지하고 있다. 한편, 정색반응의 DSA 양성반응에서 화합물 IV의 구조중에 페놀성 수산기의 존재를 시사하고 있고, IR 스펙트럼에서도 3379 cm⁻¹에 유래하는 수산기의 흡수대가 인정 되었다(Table 2). ¹H-와 ¹³C-NMR의 해석에서 화합물 IV는 화합물 III(α-intermedianol)과 관련이 있는 acetal 구조를 취하고 있다. 화합물 IV의 ¹H-NMR은 acetal methoxyl 그룹(δ 3.36, s, γ-OMe)과 acetal methine(δ 4.70, s, H-γ)의 존재를 보여 주었다. δ 4.59에서는 benzylic methine proton은 이중선(d)을 보여 주었고, 이 시그날은 아세틸화에 의해 δ 5.72로 이동하였고, 화합물 IV에서 benzyl 위치에서 hydroxyl 그룹을 지적하고 있다. 화합물 IV에 대해 더욱더 지지하는 것은 정색반응으로서 2, 6-dibromoquinone-4-chloroimide의 반응이 양성을 나타내고 있다. acetate 화합물 IVa의 ¹H-NMR 스펙트럼은 δ 2.30 과 δ 2.31 에서 2개의 단일선을 보여

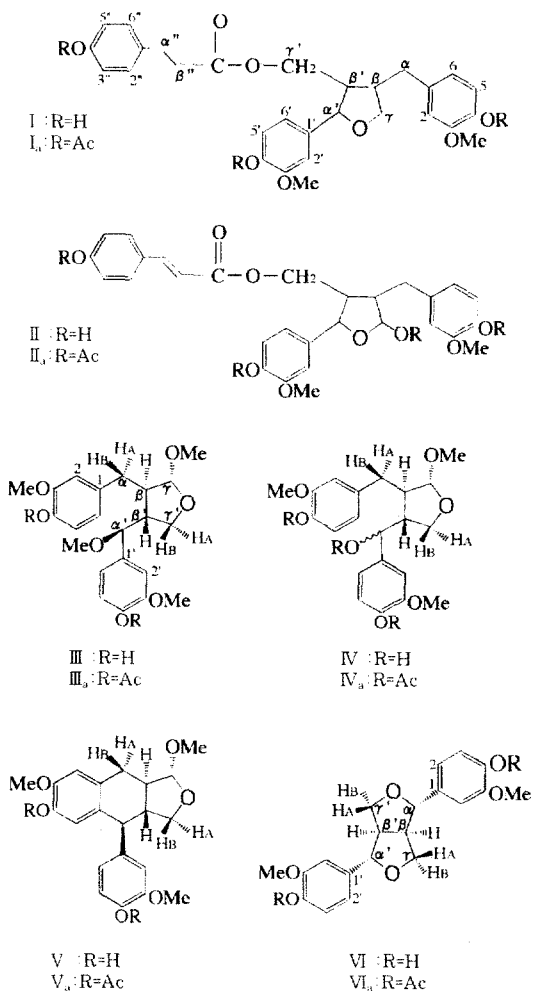


Fig. 2. Structure of lignans from *Abies koreana* Wilson.

주었고, 2개의 phenolic acetoxy 그룹으로부터 유래하는 것이었다. δ 1.97의 단일선은 alcoholic acetoxy 그룹에 기인하는 것이다. 또한, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 2개의 aromatic methoxy 그룹과 6개의 aromatic 프로톤의 시그널을 뒷받침 해주고 있다. 화합물 III과 화합물 IV의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼의 비교에서 그것들은 밀접하게 구조적인 유사함을 보여주고 있다. 결과적으로 화합물 IV는 임시적으로 koreanol이라 명명 하였다(Fig. 2). 화합물 III과 화합물 IV의 비선광도의 밀접한 유사성은 화합물 IV의 절대 배치는 화합물 III과 거의 같다. 그러나, 화합물 IV의 α' 위의 입체화학을 결정하기 위해서는 보다 상세한 조사가 필요 하리라 본다. 이 화합물은

천연물의 리그난으로서 보고된 바 없다.

화합물 V의 용점은 156°C . 비선광도 $[\alpha]_D^{25} + 50.40^\circ$ 으로 무색의 결정으로서 단리 되었다. 매스 스펙트럼은 m/z 372에서 $[\text{M}]^+$ 을 보였고, m/z 340에서 베이스 이온 피크를 보였는데, $[\text{M}-\text{MeOH}]^+$ 에서 유래한 것으로 생각된다. 한편, 화합물 V의 EI-MS 스펙트럼에서 이온피크 m/z 137이 나타나고 있는 것은 4-hydroxy-3-methoxybenzoyl 양이온이며 구조 중에 guaiacyl기의 존재를 지지하고 있다. 화합물 V의 UV 스펙트럼에서는 중성용매에서 λ_{max} 283.2nm를 나타내고, 알칼리용매에서는 λ_{max} 285.7nm로 심색이동을 하며, 정색반응에서도 DSA가 양성을 나타내어 화합물 V의 구조중에 페놀성 수산기의 존재를 시사하고 있다. IR 스펙트럼에서도 3430cm^{-1} 에 수산기에 유래하는 흡수대가 인정되었다(Table 2). $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 화합물 V는 acetal 구조를 갖고 있음을 시사하고 있다. δ 3.39의 단일선은 acetal methoxy 그룹(γ -OMe)에 귀속하였다. δ 5.00에서 발생한 H- γ 공명은 4.5Hz의 결합정수(J)를 가진 이중선이며, H- γ 와 H- β (Ozawa, 1988) 사이에서 트랜스 배향을 하고 있음을 시사한다. 화합물 V의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼은 일본의 분비나무(*Abies sachalinensis* Masters)에서 단리된 (+)-todolactol C에 대한 data와 일치한다. 또한 비선광도 데이터는 발표된 값의 $[\alpha]_D^{25} + 49.01^\circ$ 와 매우 잘 일치한다. 이런 결과로부터 화합물 V는 todolactol C (Ozawa, 1988)로 동정하였다(Fig. 2).

화합물 VI은 비선광도 $[\alpha]_D^{25} + 76.40^\circ$ 이고, 무정형분말로 단리 되었다. 화합물 VI의 MS 스펙트럼은 m/z 358에서 $[\text{M}]^+$ 을 보여주고 있다. 화합물 VI의 UV 스펙트럼에서는 중성용매에서 λ_{max} 280.7nm를 나타내고, 알칼리용매에서는 λ_{max} 281.8nm에 심색이동을 나타내었다. DSA의 정색반응에서도 양성을 나타내어 화합물 VI의 구조중에 페놀성 수산기의 존재를 지지하고 있다. IR 스펙트럼에서도 3406cm^{-1} 에 수산기에 유래하는 흡수대가 인정 되었다. 한편, 화합물 VI의 Electron Impact 매스 스펙트럼에서 특징적인 이온피크를 m/z 151과 m/z 137에 나타내고 각각 4-hydroxy-3-methoxybenzoyl, 4-hydroxy-3-methoxybenzoyl 양이온에 해당하며 구조 중에 guaiacyl기를 지지하고 있다(Table 2). $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 화합물 VI가 2,6-diaryl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octane 구조의 존재를 시사하고 있다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼의 데이터는 2개의 guaiacyl 그룹의 존재를 지지하고 있다. ^1H -, ^{13}C -스펙트럼의 케미컬시프트 및 결합정수는 α 와 α' 위에 결합하는 2개의 aryl기가 diequatorial 배향을 하고 있음을 보여주고 있다. 이 화

Table 2. Physico-chemical properties of compound IV ~ VI.

	IV	V	VI
Appearance	Amorphous	Colorless power	Amorphous
Melting point		156	
Color reaction	DSA, 2,6-DBQC : positive	DSA : positive	DSA : positive
Optical rotation	$[\alpha]_D^{26} -66.40^{\circ}$ (c = 0.25 in MeOH)	$[\alpha]_D^{25} +50.40^{\circ}$ (c = 0.25 in MeOH)	$[\alpha]_D^{26} +76.40^{\circ}$ (c = 0.50 in MeOH)
Molecular weight	390(M ⁺ , FD-MS)	372(M ⁺ , FD-MS)	358(M ⁺ , FD-MS)
Base ion peak	137	340	151
UVλ(ε) _{max} ^{MeOH}	230.0 (4.18) 281.0 (3.83)	283.2 (4.23)	280.7 (4.23) 231.1 (4.57)
UVλ(ε) _{max} ^{MeOH+0.1NNaOH}	231.3 (4.11) 283.8 (3.80)	285.7 (4.14)	281.8 (4.22) 232.3 (4.50)
IRν _{max} ^{KBr} cm ⁻¹	3379, 1606	3430, 1610	3406, 1608

합물은 일본잎갈나무와 일본의 분비나무에서 단리된 pinoresinol 과 일치한다. 이들의 결과로부터 화합물 VI 을 (+)-pinoresinol로 동정 하였다(Fig. 2)

본 연구에서 6개의 리그난 (화합물 I-VI) 중 3개의 아세탈 형태의 리그난(화합물 III-V)이 구상나무 목재로부터 단리가 되었다. 데이터로부터 리그난 아세탈은 *Abies sachalinensis* (Ozawa, 1988), *D. intermedium* (Cambie, 1985), *Piper sumatranum* (Malhotra, 1990), *P. trichostachyon* (Koul, 1988) 그리고 *P. clusii* (Koul, 1983) 등 몇 개의 식물로부터 얻어져 있다. 구상나무는 acetal type의 리그난의 원천으로서는 풍부한 식물로서 가치가 있을만한 것으로 사료된다. 생물유전학적으로 화합물 III의 α-intermedianol 과 IV의 todolactol C의 화합물은 각각 화합물 IV의 환화(cyclization)와 메틸화로부터 유래된 것으로 생각된다.

4. 결 론

구상나무 에탄올 추출물중 디에틸에테르 가용부로부터 6종의 리그난을 단리하여 그 구조를 동정, 해석 하였다.

이들 리그난의 구조적 차이에서 화합물 I, II (lariresinol p-coumarate, koreslactol)는 리그난 에스테르, 화합물 III, IV 그리고 V ((-)-α-intermedianol, (-)-koreanol, (+)-todolactol C)는 리그난아세탈, 화합물 VI ((+)-pinoresinol)는 furofuran 형태의 리그난 이었다.

화합물 II, IV는 신규 리그난으로 단리, 구명 되었고, 나머지 화합물 I, III, V, VI은 기지의 리그난으로 동정 되었다. 화합물 III, IV, V는 *Abies sachalinensis*로부터

단리된 todolactol 형태와 유사한 구조를 갖는 화합물로서 구상나무에서 갖는 주목받을만한 화합물로서 *Abies*속이 갖는 리그난의 특징으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Cambie, R. C., G. R. Clark, P. A. Craw, T. C. Jones, P. S. Rutledge, and P. D. Woodgate. 1985. Chemistry of the Podocarpaceae. LXIX. Further lignans from the wood of *Dacrydium intermedium*. *Aust. J. Chem.* 38 : 1631 ~ 1645
2. Chang, M. N., et al. 1985. Neolignans from *Piper futokadsura*. *Phytochemistry*. 24 : 2079 ~ 2082.
3. Chemistry in Britain. 1981. Tumor drug. From warts to cancer. *Chem. Brit.* 17 : 457
4. Koul, S. K., S. C. Taneja, K. L. Dhar, and C. K. Atal. 1983. Minor lignans of *Piper clusii*. *Phytochemistry* 23 : 2099 ~ 2101
5. Koul, S. K., S. C. Taneja, P. Pushpangadan, and K. L. Dhar. 1988. Lignans of *Piper trichostachyon*. *Phytochemistry* 27 : 1479 ~ 1482
6. Lee, K. Y., and H. K. Kim. 1982. The variation in needle characteristics of natural population of *Abies koreana* Wilson. *J. Korean Forestry Soc.* 57 : 39 ~ 44
7. Malhotra, S., S. K. Koul, S. C. Taneja, P. Pushpangadan, and K. L. Dhar. 1990. A neolignan from *Piper sumatranum*. *Phytochemistry* 29 : 2733 ~ 2734
8. Moon, C. K. 1979. The solubilities variation of *Abies koreana* Wilson wood and their correlations among

- the extraction time, temperature and pH value of the solubility. *J. Korean Forestry Soc.* 43 : 35~38
9. Moon, C. K., and 1980. Physical and chemical properties of *Abies koreana* Wilson grown in Mt Jiri. *J. Gyeongsang Nat. Univ.* 19 : 43~62
 10. Moon, C. K., and B. W. Hong. 1979. The fiber properties for pulp wood and pulp yield of *Abies koreana* Wilson. *J. Gyeongsang Nat. Univ.* 18 : 91~94
 11. Ozawa, S., and T. Sasaya. 1988. Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters IV. New cyclolignans containing a lactol ring from the wood of *Abies sachalinensis*. *Mokuzai Gakkaishi* 34 : 169~175
 12. Ozawa, S., T. Sasaya, and Y. Tabe. 1988. Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters VI. Dihydrobenzofurans and tetrahydrofurans from the wood of *Abies sachalinensis*. *Mokuzai Gakkaishi* 34(11) : 942~946
 13. Takehara, T., T. Kobayashi, and T. Sasaya. 1980. Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* Masters I. Lignan esters in the compression and opposite woods from leaning stem. *Mokuzai Gakkaishi* 26(4) : 274~279
 14. 이강녕. 1982. 구상나무의 수계형질에 대한 유전상관. *경상대학교농업연구소보* 43 : 19~23
 15. 이창복. 1970. 구상나무와 새로발견된 품종. *한국임학회* 10 : 5~6