

큰잎자작(*Betula maximowicziana*) 변재의 추출성분*1

이 학 주*2† · 加藤厚*3

Extractives from the Sapwood of *Betula maximowicziana**1

Hak-Ju Lee*2 · Atsushi kato*3

요 약

큰잎자작 변재의 메탄올(methanol, MeOH) 조추출물로부터 silica gel column, CPC 등의 크로마토그래피를 이용하여 4종의 화합물을 분리하였으며, 분리물질에 대한 NMR 등의 기기분석 결과, flavonoid 및 lignan 배당체인 catechin 7-O- β -D-xylopyranoside, lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside, 그리고 diarylheptanoid인 11-oxo-3, 8, 12, 17-tetrahydroxy-9-ene [7, 0]-metacyclophane 및 11-oxo-3, 8, 9, 10, 12, 17-hexahydroxy [7, 0]-metacyclophane으로 각각 동정하였다.

ABSTRACT

One flavonoid, lignan glycosides and two diarylheptanoids were isolated from the sapwood of *Betula maximowicziana*. The structures were determined as : catechin 7-O- β -D-xylopyranoside, lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside, 11-oxo-3, 8, 12, 17-tetrahydroxy-9-ene[7, 0]-metacyclophane and 11-oxo-3, 8, 9, 10, 12, 17-hexahydroxy[7, 0]-metacyclophane, respectively, on the basis of spectroscopic data and chemical correlations.

Keywords: *Betula maximowicziana*, Betulaceae, catechin 7-O- β -D-xylopyranoside, lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside, 11-oxo-3, 8, 12, 17-tetrahydroxy-9-ene[7, 0]-metacyclophane and 11-oxo-3, 8, 9, 10, 12, 17-hexahydroxy[7, 0]-metacyclophane

*1 접수 2002년 8월 8일, 채택 2002년 8월 26일

*2 임업연구원 화학미생물과 Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

*3 日本森林総合研究所 Forestry & Forest Products Research Institute, Tsukuba, Norin Kenkyu Danchi-nai Ibaraki 305-8687, Japan

† 주저자(corresponding author) : 이학주(e-mail: leeHj99@foa.go.kr)

1. 서 론

큰잎자작(*Betula maximowicziana*)은 자작나무과에 속하는 낙엽교목으로 일본의 북부지방, 특히 북해도에 많이 자생하는 수종으로 햇볕이 많고 토심이 깊은 비옥한토양에서 잘 자라며, 목재는 건축재, 가구재, 약기재 등으로 사용되고 있다(牧野富太郎, 1989).

자작나무과 수종들에 대한 성분연구를 살펴보면, dammarane glycoside를 비롯하여 triterpenoid, caffeoyl ester, diarylheptanoid, lignan, flavonoid, lignan glycoside, flavonoid glycoside 등 다양한 화학구조의 화합물들이 밝혀져 있다(Fuchino *et al.* 1996; Elita *et al.* 1993; Hefeng *et al.* 1994; Yanbo *et al.* 1999; Hannu *et al.* 1993).

본 연구에서는 새로운 유효성분을 탐색하고자 하는 과정에서 단리되어진 화합물에 대해 NMR 등의 분광학적 방법을 이용하여 그 화학구조를 명확히 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 시험에 사용된 시료는 1999년 7월 일본 산림종합연구소로부터 분양 받은 큰잎자작 chip의 변재부만을 선별하여 분쇄기로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 추출 및 용매분획

제조된 목분을 환류냉각기를 부착한 추출장치를 이용하여 MeOH로 10시간 동안 가온추출하였으며, 여기서 얻어진 MeOH 조추출물(20.78 g)은 벤젠(benzene), 에칠아세테이트(ethyl acetate, EtOAc) 및 부탄올(buthanol, BuOH) 등의 용매를 사용하여 순차연속추출하여 분획하였다.

2.3. 기기분석

단리한 화합물의 질량(MS) 스펙트럼은 JEOL

JMS-600W, 핵자기공명(nuclear magnetic resonance; NMR)의 ^1H -, ^{13}C -NMR, ^1H - ^1H COSY (correlation spectroscopy), HOHAHA (homonuclear hartman-harn spectroscopy), NOESY (nuclear overhauser effect spectroscopy), HMQC (heteronuclear multiple quantum coherence) 및 HMBC (heteronuclear multiple bond coherence) 등은 JEOL α -500을 사용하여 측정하였다.

2.4. 각 성분의 분리

2.4.1. 화합물 I

BuOH 가용부(6.92 g)에 대해서 CHCl_3 -MeOH- H_2O (35 : 65 : 40, v/v/v)를 용출용매로 centrifugal partition chromatography (CPC)를 이용하여 5 mL씩 용출시켜 90개로 분획하였으며, TLC검색에 의해 6개의 분획물(BMB-1~BMB-6)로 나누었다. 이 중 BMB-2 분획물(1.92 g)을 CHCl_3 -MeOH (3:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column (30×2.0 cm) 크로마토그래피를 사용하여 10 mL씩 용출시켜 50개로 분획, 4개의 분획물(BMB-2-1~BMB-2-4)을 얻었다. 다시 BMB-2-3의 분획물(260 mg)을 EtOAc-MeOH- H_2O (4:1:5의 upper layer, v/v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (25×1.7 cm)을 사용하여 5 mL씩, 40개의 분획물을 얻어 3개의 분획물(BMB-2-3-1~BMB-2-3-3)을 얻었으며, 이 중 BMB-2-3-2의 분획물로부터 화합물 I (134 mg)을 단리하였다.

EI-MS m/z : 290 (M^+ -132), 272, 152, 139 (base ion), 123, 110, 73. ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) : δ 2.50 (1H, *dd*, J = 8.1, 16.5 Hz, H-4ax), 2.82 (1H, *dd*, J = 5.5, 16.5 Hz, H-4eq), 3.26 (1H, *m*, H-5''), 3.33 (2H, *m*, H-2'', 3''), 3.49 (1H, *m*, H-4''), 3.85 (1H, *dd*, J = 5.3, 11.4 Hz, H-5''), 3.95 (1H, *dd*, J = 2.4, 7.4 Hz, H-3), 4.55 (1H, *d*, J = 7.4 Hz, H-2), 4.71 (1H, *d*, J = 7.6 Hz, H-1''), 5.96 (1H, *d*, J = 2.1 Hz, H-6), 6.12 (1H, *d*, J = 2.1 Hz, H-8), 6.67 (1H, *dd*, J = 1.8, 8.2 Hz, H-6'), 6.71 (1H, *d*, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.78 (1H, *d*, J =

1.8 Hz, H-2'), ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 28.46 (t, C-4), 66.89 (t, C-5"), 68.59 (d, C-3), 71.04 (d, C-4"), 74.68 (d, C-2'), 77.77 (d, C-3"), 82.93 (d, C-2), 96.96 (d, C-8), 97.43 (d, C-6), 102.86 (d, C-1"), 103.70 (s, C-10), 115.21 (d, C-2'), 116.09 (d, C-5'), 119.97 (d, C-6'), 132.07 (s, C-1'), 146.25 (s, C-3'), 146.28 (s, C-4'), 156.83 (s, C-9), 157.55 (s, C-5), 158.49 (s, C-7). HMBC correlations : H-2→C-3/C-4/C-9/C-2'/C-6', H-4ax→C-2/C-3/C-9/C-10, H-4eq→C-2/C-3/C-5/C-9/C-10, H-6→C-5/C-7/C-8/C-10, H-8→C-7/C-9/C-10, H-2'→C-2/C-4'/C-6', H-5'→C-1'/C-4', H-6'→C-2/C-2'/C-4', H-1"→C-7, H-5"→C-1"/C-3"/C-4". NOESY correlations : H-2↔H-2', H-6/8↔H-1".

2.4.2. 화합물 II

BuOH 가용부의 BMB-3 분획물(508 mg)을 EtOAc-MeOH-H₂O (4:1:5의 upper layer, v/v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (38×2.0 cm) 크로마토그래피를 사용하여 10 mL씩 용출시켜 150개의 분획물을 얻었으며, UV검색 결과 5개의 분획물(BMB-3-1~BMB-3-5)을 얻었다. 그리고 BMB-3-5의 분획물(229 mg)을 acetone-EtOAc-H₂O (10:10:1, v/v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (26×1.8 cm) 크로마토그래피를 사용하여 5 mL씩 용출시켜 50개의 분획물로 나눈 후, TLC검색 결과 3개의 분획물(BMB-3-5-1~BMB-3-5-3)을 얻었으며, 이 중 BMB-3-5-2의 분획물로부터 화합물 II (47 mg)를 분리하였다.

EI-MS *m/z* : 582 (M⁺), 420 (M⁺-162), 401 (base ion), 389, 371, 342, 249, 217, 167. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : δ 1.63 (1H, *m*, H-8), 2.04 (1H, *m*, H-8'), 2.58 (1H, *dd*, *J* = 7.9, 15.7 Hz, H-7), 2.68 (1H, *dd*, *J* = 4.9, 15.7 Hz, H-7), 3.21 (1H, *m*, H-2"), 3.26 (1H, *m*, H-5"), 3.27 (1H, *m*, H-4"), 3.30 (3H, *s*, OMe-3), 3.33 (1H, *m*, H-3"), 3.42 (1H, *dd*, *J* = 3.7, 9.8 Hz, H-9'), 3.51 (1H, *dd*, *J* = 6.7, 11.0 Hz, H-9), 3.61 (2H, *m*, H-9, H-6"),

3.70 (6H, *s*, OMe-3', 5'), 3.79 (1H, *m*, H-6"), 3.80 (3H, *s*, OMe-5), 3.85 (1H, *dd*, *J* = 5.5, 9.8 Hz, H-9'), 4.24 (1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H-1"), 4.37 (1H, *d*, *J* = 6.0 Hz, H-7'), 6.38 (2H, *s*, H-2', 6'), 6.53 (1H, *s*, H-6). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : δ 33.79 (t, C-7), 40.52 (d, C-8), 42.76 (d, C-7'), 46.64 (d, C-8'), 56.58 (*q*, OMe-5), 56.83 (*q*, OMe-3', 5'), 60.15 (*q*, OMe-3), 62.77 (t, C-6"), 66.15 (t, C-9), 71.40 (t, C-9'), 71.58 (d, C-4'), 75.10 (d, C-2'), 77.85 (d, C-5"), 78.16 (d, C-3"), 104.77 (d, C-1"), 106.84 (d, C-2', 6'), 107.79 (d, C-6), 126.37 (s, C-2), 130.15 (s, C-1), 134.38 (s, C-4'), 138.82 (s, C-4), 139.31 (s, C-1'), 147.49 (s, C-3), 148.56 (s, C-5), 148.90 (s, C-3', 5'). HMBC correlations : H-6→C-2/C-4/C-5/C-7, H-7→C-1/C-2/C-6/C-8/C-8', H-9→C-7/C-8', H-2'/6'→C-1'/C-3'/C-5'/C-7', H-7'→C-1/C-2/C-3/C-8/C-1'/C-2'/C-6'/C-8'/C-9', H-9'→C-7'/C-8, H-1"→C-9'. NOESY correlations : H-6↔OMe-5, H-2'/H-6'↔OMe-3'/H-5'/H-7', H-7'↔OMe-3.

2.4.3. 화합물 III

EtOAc 가용부(4.29 g)를 CHCl₃-MeOH-H₂O (12 : 2 : 1의 down layer, v/v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (33×3.0 cm) 크로마토그래피를 이용하여 7 mL씩 용출시켜 60개로 분취하였으며, TLC검색에 의해 6개의 분획물(BME-1~BME-6)로 나누었다. 이 중 BME-2 분획물(258 mg)을 benzene-MeOH (7:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column (20×2.0 cm) 크로마토그래피를 사용하여 5 mL씩 용출시켜 40개로 분취하여, UV검색 결과 3개의 분획물(BME-2-1~BME-2-3)을 얻었다. 다시 BME-2-2의 분획물(98.0 mg)을 CH₂Cl₂-EtOAc (5:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column (20×2.0 cm) 크로마토그래피를 사용하여 5 mL씩 용출시켜 120개로 분취하여, 2개의 분획물(BME-2-2-1~BME-2-2-2)을 얻었으며, 이 중 BME-2-2-2 분획물로부터 화합물 III (50 mg)을 분리하였다.

EI-MS *m/z* : 326 (M⁺), 308 (M⁺-H₂O), 290, 241,

224, 212 (base ion), 197, 181, 165, 106. ¹H-, ¹³C-NMR : Table 1. HMBC correlations : H-19→C-1/C-5/C-7, H-18→C-1/C-2/C-13/C-15, H-16→C-1/C-14, H-15→C-13/C-18, H-13→C-12/C-14/C-18, H-12→C-13/C-14, H-10→C-8/C-11/C-12, H-9→C-11, H-7→C-5/C-6/C-8/C-9/C-19, H-5→C-7/C-19, H-4→C-6. NOESY correlations : H-13↔H-15/H-18, H-10↔H-8, H-7↔H-5/H-19, H-19↔H-10/H-18.

2.4.4. 화합물 IV

EtOAc 가용부의 BME-3 분획물(232 mg)을 benzene-MeOH (6:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column (20×2.0 cm) 크로마토그래피를 이용하여 5 mL씩 용출시켜 50개로 분취한 후, UV검색 결과 4개의 분획물(BME-3-1~BME-3-4)를 얻었다. 다시 BME-3-2의 분획물(162 mg)을 EtOAc-CHCl₃ (5:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column (37×2.5 cm) 크로마토그래피를 사용하여 5 mL씩 용출시켜 200개로 분취하여, 5개의 분획물(BME-3-2-1~BME-3-2-5)을 얻었으며, 이 중 BME-3-2-4 분획물로부터 화합물 IV (7 mg)를 분리하였다.

EI-MS *m/z* : 360 (M⁺), 342, 324, 306, 296, 271, 241, 212 (base ion), 197, 181, 165, 106. ¹H-, ¹³C-NMR : Table 1. HMBC correlations : H-19→C-1/C-2/C-3/C-5/C-6, H-18→C-1/C-2/C-14/C-15/C-17, H-16→C-1/C-14/C-15, H-15→C-17/C-19, H-13→C-14/C-15/C-18, H-12→C-14, H-7→C-5/C-6/C-19, H-5→C-3/C-18, H-4→C-2/C-3/C-5/C-6. NOESY correlations : H-5↔H-19, H-19↔H-9, H-18↔H-8/H-9.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화합물 I (Catechin 7-O-β-D-xylopyranoside)

큰잎자작 변재부 BuOH 가용부의 주요성분의 하나

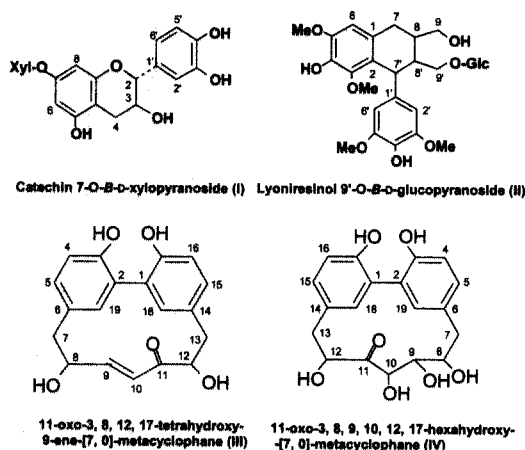


Fig. 1. Compounds from the sapwood of *Betula maximowicziana*.

로 여겨지는 화합물 I의 EI-MS에서는 분자이온 peak (M⁺)가 나타나지 않았으며, 주요이온 peak로서 *m/z* 290, 272, 152, 139, 123 등을 나타냈다. 이 중 *m/z* 290은 화합물 I의 aglycon 부분에서 유래하는 ion peak, 그리고 *m/z* 139는 base ion peak이다. 화합물 I의 ¹H-NMR 스펙트럼의 δ 2.50 (1H, *J* = 8.1, 16.5 Hz, H-4ax), 2.82 (1H, *J* = 5.5, 16.5 Hz, H-4eq)에서 나타나는 2개의 double doublet의 시그널은 catechin 부분구조에 기인하는 것으로 H-4ax, H-4eq로 각각 귀속하였다. 저자장측의 δ 6.67 (*J* = 1.8, 8.2 Hz, H-6')의 double doublet, δ 6.71 (*J* = 8.2 Hz, H-5') 및 δ 6.78 (*J* = 1.8 Hz, H-2')의 2개의 doublet의 시그널은 전형적인 3치환 방향핵에서 유래하는 것으로 B 환의 H-6', H-5', H-2'의 proton에 각각 귀속하였다. 그리고 δ 4.71 (1H, *d*, *J* = 7.6 Hz, H-1')의 1H에 해당하는 doublet 시그널은 당에서 유래하는 아노머 proton으로 그 결합정수(*J* = 7.6 Hz)에 의해 β-D-xylopyranosyl임을 확인할 수 있었다(Harborne, 1994).

DEPT (45°, 90°, 135°)법에 의한 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 모두 20개의 탄소 시그널 중 δ 28.46 (C-4)과 δ 66.89 (C-5'')의 2개의 시그널은 methylene 탄소에 기인하는 것으로 aglycone 부분의 C-4 및 xylosyl부분의 C-5''의 탄소에 귀속하였다. δ

102.86의 methine 탄소는 당의 C-1"에 유래하며, 그 밖의 δ 115.21, δ 116.09, δ 119.97 등의 tertiary 탄소 시그날은 C-2', C-5' 및 C-6'에 기인한다 (Agrawal, 1989). 또한 당의 결합위치에 대해서는 화합물 I의 HMBC 스펙트럼에서 아노머 proton인 H-1"와 aglycon 부분구조의 C-7 탄소와의 교차 peak의 존재, 그리고 NOESY 스펙트럼에서 H-6과 H-8 proton과 H-1" proton과의 상관 peak를 각각 확인할 수 있었다. 이상의 분석결과, 화합물 I은 catechin 7-O- β -D-xylopyranoside로 동정하였다(Fig. 1). 이 화합물은 *Betular* spp. 과(Herbert K., 1989), 국내에 자생하는 느릅나무(*Ulmus davidiana*) 수피에서도 단리되었다는 보고가 있다(배영수 등, 2000).

3.2. 화합물 II (lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside)

화합물 II는 EI-MS 스펙트럼에서 분자이온 peak (M^+)가 m/z 582를, 주요 ion peak 로서는 m/z 420 (M^+ -glucose), 401 (base ion), 371, 167 등을 나타냈다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 δ 3.30 (3H, OMe-3), δ 3.70 (6H, OMe-3', 5'), δ 3.80 (3H, OMe-5)의 12H에 해당하는 3개의 singlet는 화합물 II의 syringyl 부분구조에 유래하는 시그날로 C-3, C-3', C-5' 및 C-5의 탄소에 결합한 methoxyl기의 proton에 각각 귀속하였다. 저자장측에 나타나는 δ 6.38 (1H, H-6'), δ 6.53 (1H, H-3')의 2개의 singlet 시그날은 방향족의 H-2', H-6' 및 H-6위의 methine proton에 기인한다. 또한 고자장측의 δ 1.63 (1H, H-8), δ 2.04 (1H, H-8')의 2H에 상당하는 2개의 multiplet와 δ 4.37 (1H, H-7')에 나타나는 1H의 doublet의 시그날은 tetrahydronaphthalene 부분구조의 H-8, H-7' 및 H-8'에 유래하는 methine proton, 그리고 δ 2.58 (1H, $J = 7.9, 15.7$ Hz, H-7), δ 2.68 (1H, $J = 4.9, 15.7$ Hz, H-7), δ 3.42 (1H, $J = 3.7, 9.8$ Hz, H-9'), δ 3.51 (1H, $J = 6.7, 11.0$ Hz, H-9), δ 3.85 (1H, $J = 5.5, 9.8$ Hz, H-9')의 5개의 doublet와 δ 3.61 (1H, H-9)의 1개의 multiplet의 시그날은 모두 6H에 해당하는 것

으로 H-7, H-9' 및 H-9의 methylene proton에 각각 귀속하였다(Ayres *et al.* 1990). δ 4.24 (1H, $J = 8.0$ Hz)의 1H의 doublet 시그날은 β -D-glucopyranoside 구조의 아노머 proton인 H-1"에 유래한다. 이들 proton 시그날들의 귀속은 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, HOHAHA 등의 스펙트럼에서 각 proton들 사이의 상관 peak의 존재로 확인할 수 있었다.

DEPT법에 의한 화합물 II의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 총 22개의 탄소 시그날이 나타났으며, 이 중 δ 71.58, δ 75.10, δ 77.85, δ 78.16의 탄소 시그날은 glucopyranose 환에서 유래하는 C-4", C-2", C-5" 및 C-3"의 tertiary 탄소에 각각 귀속하였다. 또한 화합물 II의 HMBC 스펙트럼에서는 syringyl 골격의 H-2' proton과 tetrahydronaphthalene 부분구조의 C-7'의 탄소, H-7' proton과 C-2, C-8', C-9' 탄소와의 교차 peak, H-7 proton과 C-2, C-6, C-8' 탄소 사이, 그리고 glucopyranoside의 아노머 proton H-1"와 C-9' 탄소와의 교차 peak를 각각 확인할 수 있었다. 이상의 결과, 화합물 II는 lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다(Fig. 1).

3.3. 화합물 III (11-oxo-3, 8, 12, 17-tetrahydroxy-9-ene[7,0]-meta-cyclophane)

화합물 III의 EI-MS 스펙트럼에서 분자이온 peak (M^+)가 m/z 326을 나타냈으며, 분자이온에서 1분자의 물이 탈리된 m/z 308 (M^+ -H₂O), 그리고 base ion인 m/z 212 등을 나타냈다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 방향족 영역에 나타나는 δ 6.70 (1H, *d*, H-19), δ 6.73 (1H, *d*, H-4), δ 7.06 (1H, *dd*, H-5)의 3H에 상당하는 시그날은 *ortho* ($J = 8.0$ Hz), *meta* ($J = 2.0$ Hz) 결합에 기인하는 것으로 H-19, H-4 및 H-5 위의 methine proton에 각각 귀속하였다. 그리고 δ 6.90 (1H, *dd*, $J = 10.0, 16.0$ Hz, H-9), δ 7.17 (1H, *d*, $J = 16.0$ Hz, H-10)의 2개의 시그날은 그 결합정수로부터 *trans*형태의 구조를 갖고 있음을 의미하고 있다. δ 4.20 (1H, *dd*, $J = 3.5, 10.0$ Hz, H-8), δ 4.51 (1H, *dd*, $J = 3.0, 4.5$ Hz, H-12)의 2개의

Table 1. ¹H- and ¹³C-NMR spectral data of compounds III and IV in CD₃OD

C	III		IV	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	-	127.20, <i>s</i>	-	127.19, <i>s</i>
2	-	127.34, <i>s</i>	-	127.37, <i>s</i>
3	-	153.79, <i>s</i>	-	152.57, <i>s</i>
4	6.73 (<i>d</i> , 8.0)	116.64, <i>d</i>	6.79 (<i>d</i> , 8.6)	116.99, <i>d</i>
5	7.06 (<i>dd</i> , 2.0, 8.0)	130.89, <i>d</i>	7.04 (<i>dd</i> , 2.4, 8.6)	130.82, <i>d</i>
6	-	129.33, <i>s</i>	-	130.86, <i>s</i>
7a	2.88 (<i>dd</i> , 3.5, 13.5)	43.22, <i>t</i>	2.88 (<i>dd</i> , 11.0, 16.0)	37.83, <i>t</i>
7b	3.00 (<i>d</i> , 13.5)		3.05 (<i>dd</i> , 4.3, 16.0)	
8	4.20 (<i>dd</i> , 3.5, 10.0)	75.22, <i>d</i>	4.77 (<i>dd</i> , 4.3, 11.0)	69.43, <i>d</i>
9	6.90 (<i>dd</i> , 10.0, 16.0)	149.12, <i>d</i>	3.99 (<i>d</i> , 7.3)	71.20, <i>d</i>
10	7.17 (<i>d</i> , 16.0)	127.67, <i>d</i>	4.58 (<i>d</i> , 7.3)	77.21, <i>d</i>
11	-	205.63, <i>s</i>	-	213.47, <i>s</i>
12	4.51 (<i>dd</i> , 3.0, 4.5)	76.14, <i>d</i>	5.00 (<i>dd</i> , 2.4, 8.6)	74.54, <i>d</i>
13a	3.17 (<i>dd</i> , 4.5, 14.5)	39.12, <i>t</i>	3.10 (<i>dd</i> , 8.6, 15.3)	36.92, <i>t</i>
13b	3.43 (<i>d</i> , 14.5)		3.28 (<i>dd</i> , 2.4, 15.3)	
14	-	128.88, <i>s</i>	-	130.03, <i>s</i>
15	6.96 (<i>dd</i> , 2.0, 8.0)	130.03, <i>d</i>	7.20 (<i>dd</i> , 2.4, 8.6)	130.48, <i>d</i>
16	6.78 (<i>d</i> , 8.0)	117.19, <i>d</i>	6.79 (<i>d</i> , 8.6)	117.07, <i>d</i>
17	-	151.91, <i>s</i>	-	152.92, <i>s</i>
18	6.82 (<i>d</i> , 2.0)	135.79, <i>d</i>	6.64 (<i>d</i> , 2.4)	136.71, <i>d</i>
19	6.70 (<i>d</i> , 2.0)	137.14, <i>d</i>	6.30 (<i>d</i> , 2.4)	135.73, <i>d</i>

Values are in ppm (δ_H and δ_C). ¹H- and ¹³C-NMR spectra were measured at 500 MHz and 125 MHz, respectively. Figs in parentheses are coupling constants (*J*) in Hz.

double doublet의 시그널은 hydroxy기가 치환된 methine proton인 H-8, H-12에 각각 귀속하였다.

DEPT법에 의한 화합물 III의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 methylene 탄소가 2개, tertiary가 10개, quaternary가 7개로 모두 19개의 탄소 시그널이 나타나 있음을 확인할 수 있었다. 이 중 δ 127.20 (*s*), δ 127.34 (*s*), δ 128.88 (*s*), δ 129.33 (*s*)의 4개의 탄소 시그널은 biphenyl 부분구조에 기인하는 것으로 C-1, C-2, C-14 및 C-6의 quaternary 탄소에 각각 귀속하였다. 또한 저자장측에 나타나는 δ 205.63 (*s*)의 시그널은 C-11의 carbonyl기 탄소에 기인한다. 화합물 III의 HMBC 스펙트럼에서는 H-19 proton과

C-1, C-5, C-7 탄소 사이, 그리고 H-18과 C-1, C-2, C-13, C-15 탄소와의 교차 peak, 그 밖의 탄소 시그널들과 proton 사이의 교차 peak를 확인할 수 있었다. NOESY 스펙트럼에서 H-19와 H-10, H-18번 탄소와의 상관 peak의 존재로 이들 proton들이 구조적으로 서로 근접해 있는 화합물임을 시사하고 있다. 이상의 결과, 화합물 III은 diarylheptanoids 구조의 11-oxo-3,8,12,17-tetrahydroxy-9-ene[7,0]-metacyclopentane으로 동정하였다(Fig. 1). 이 화합물은 *Corylus sieboldiana* 목부에서 처음 단리되었다(渡辺直己, 1991).

3.4. 화합물 IV (11-oxo-3, 8, 9, 10, 12, 17-hexahydroxy[7,0]-metacyclophane)

화합물 IV의 EI-MS 스펙트럼에서 분자이온 peak (M^+)가 m/z 360, 주요 ion peak로서는 m/z 342, 324, 306, 271, 241, 212 (base ion) 등을 나타냈으며, 이 중 m/z 212는 biphenyl 부분구조에서 유래한다. 화합물 IV의 1H -NMR의 고자장측에 나타나는 δ 2.88 (1H, $J = 11.0, 16.0$ Hz, H-7a), δ 3.05 (1H, $J = 4.3, 16.0$ Hz, H-7b), δ 3.10 (1H, $J = 8.6, 15.3$ Hz, H-13a), δ 3.28 (1H, $J = 1.8, 15.3$ Hz, H-13a)의 4H에 해당하는 4개의 double doublet 시그널은 특징적인 methylene proton으로 H₂-9, H₂-13에 각각 귀속하였다. δ 3.99 (1H, d , H-9), δ 4.58 (1H, d , H-10)의 2개의 doublet 시그널과, δ 4.77 (1H, dd , H-8), δ 5.00 (1H, dd , H-12)의 2개의 double doublet 시그널은 hydroxy기가 치환된 H-9, H-10, H-8 및 H-12의 methine proton에 기인한다. DEPT법에 의한 화합물 IV의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 19개의 탄소 시그널 중 methylene 탄소가 2개, tertiary 탄소가 12개, quaternary 탄소가 5개로 각각 나타나 있음을 알 수 있었다. 이 중 δ 36.92 (t), δ 37.83 (t)의 2개의 시그널은 C-13, C-7의 methylene 탄소에 귀속하였다. 이상의 결과, 화합물 IV는 11-oxo-3,8,9,10,12,17-hexahydroxy[7,0]-metacyclophane으로 동정하였다(Fig. 1). 이 화합물은 아직까지 보고되어진 적이 없는 새로운 화합물이다.

4. 결 론

큰잎자작 변재의 MeOH 조추출물로부터 silica gel column, CPC 등의 크로마토그래피를 이용하여 4종의 화합물을 분리하였으며, 단리물질에 대한 NMR 등의 기기분석 결과, flavonoid 및 lignan 배당체인 catechin 7-O- β -D-xylopyranoside (I), lyoniresinol 9'-O- β -D-glucopyranoside (II), 그리고 diarylheptanoid 화합물인 11-oxo-3,8,12,17-tetrahydroxy-

9-ene[7,0]-metacyclophane (III)과 11-oxo-3,8,9,10,12,17-hexahydroxy[7,0]-metacyclophane (IV)으로 각각 동정하였다.

참 고 문 헌

1. Agrawal, P. K. 1989. Carbon-13 NMR of Flavonoids. Elsevier. pp. 564.
2. Ayres, D. C. and J. D. Loike. 1990. Lignans. Cambridge University Press. pp. 402.
3. Elita S., L. N. Lundgren, and R. Andersson. 1993. Arylbutanoid and Diarylheptanoid Glycosides from Inner Bark of *Betula pendula*. *Phytochemistry* 32(2): 365~369.
4. Fuchino H., T. Satoh, and N. Tanaka. 1996. Chemical Evaluation of *Betula* Species in Japan. III. Constituents of *Betular maximowicziana*. *Cbem. Pharm. Bull.* 44(9): 1748~1753.
5. Harborne, J. B. 1994. The flavonoids. Chapman & Hall. pp. 441~497.
6. Hannu T. T., J. Vepsalainen, R. Laatikainen, P. B. Reichardt, and S. P. Lapinjoki. 1993. Isolation and Structure Determination of Three Triterpenes from Bark of Juvenile European White Birch. *Phytochemistry* 34(3): 755~758.
7. Herbert K. 1989. Procyanidins Medicinal Birch: Bonding Patterns and Sequence of Units in Triflavanoids of Mixed Stereochemistry. *Phytochemistry* 28(12): 3487~3492.
8. Hefeng P. and L. N. Lundgren. 1994. Rhododendrol Glycosides and Phenyl Glucoside Esters from Inner Bark of *Betular pubescens*. *Phytochemistry* 36(1): 79~83.
9. Yanbo S., Y. Kojima, and M. Terazawa. 1999. Four glucosides of p -hydroxyphenyl derivatives from birch leaves. *J Wood Sci* 45: 332~336.
10. Yanbo S., Y. Kojima, and M. Terazawa, 1999. Two lignan rhamnosides from birch leaves. *J Wood Sci* 45: 326~331.
11. 牧野富太郎. 1989. 新日本植物圖鑑. 北陸館. p. 31
12. 배영수, 김진규. 2000. 약용 활엽수종인 물푸레나무와 느릅나무 수피의 추출성분. 목재공학 28(3): 62~69.
13. 渡辺直己. 1991. ハシバミ屬の抽出成分. 北海道大學 林産學科 修士論文. pp. 107.