

# Catechin 이 합체

安 丙 俊

韓國化學研究所

## Catechin Dimer

Byung Zun Ahn

Korea Research Institute of Chemical Technology

A 6', 8a-bonded catechin dimer was synthesized by action of phenoloxidase on 2 mol (+)-catechins. The same dimer and other two dimers which are also 6', 8a-bonded were isolated from the fresh cortex of *Quercus robur*. The 4, 8a-bonded and the etherified 4, 8a-bonded dimers were isolated from it. It was discussed about the meaning of the enzymatically produced 6', 8a-bonded dimers in plant cell. The isolated dimers are as following: 1. 6', 8a-bonded dimers: (+)-catechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (X), (+)-catechin-(+)-gallo catechin-6', 8a-dimer (XIII), (+)-gallo catechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (XIV). 2. 4, 8a-bonded dimers: (+)-catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (X), (-)-epicatechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XI), (+)-gallo catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XII). 3. 4, 8a-bonded dimers with ether linkage: etherified (+)-catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XV), etherified (+)-catechin-(+)-gallo catechin-4, 8a-dimer (XVI), etherified (+)-gallo catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XVII).

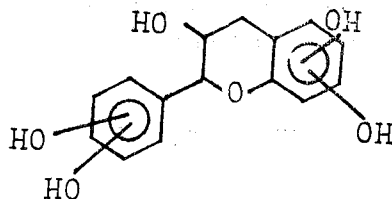
### 서 론

Catechin은 flavan-3-ol(I)에 속하는 페놀성 물질의 총칭이며 많은 종류가 알려져 있다. 이 중 식물 성분으로 널리 분포되어 있는 것은 (+)-catechin, (+)-gallo catechin, (-)-epicatechin 등이다.

Catechin은 1821년 Runge<sup>1)</sup>가 처음 분리하였다. 100년이 지난 1920년 Freudenberg<sup>2-7)</sup>가 이 물질에 대한 화학적 연구를 개시하였으며 그 구조는 1960년 Hardegger<sup>2)</sup>에 의하여 최종 결정되었다.

본 물질에 관한 연구가 그토록 지연되어 온 것

은 그의 실용적 가치를 찾지 못했던 것이 이유 일 것이다.

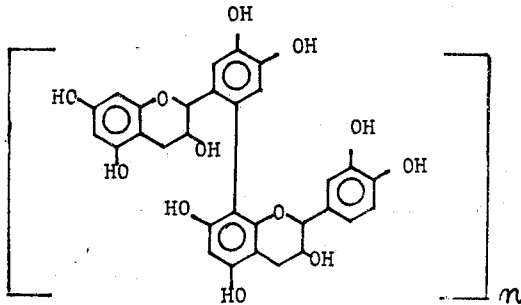


Freudenberg 등이 gambir 류, catechu 등 공업용 탄닌 식물이 항상 catechin을 함유하고 있는 것을 알고 이는 탄닌과 관계가 있는 것으로 생각하게 되었다.

그는 축합탄닌은 catechin을 기본체로 한 거대분자로서 식물산이나 효소가 catechin에 작용

함으로서 생성되리라고 생각하였다.

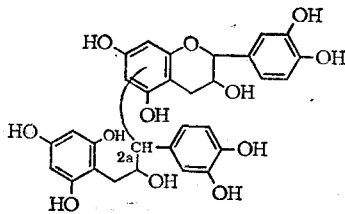
Freudenberg<sup>6)</sup>은 그의 가정을 증명하기 위하여 (+)-catechin과 염산을 작용시켜 분자량이 큰 물질을 합성하였고 또 Mayer<sup>9)</sup>는 비슷한 조건에서 추시를 하였는데 Freudenberg의 그것과는 다른 물질을 얻었다. 그러므로 본 반응에는 미해결의 문제가 남아 있다. 한편 Hathway<sup>10)</sup>는 catechin에 phenoloxidase를 작용시켜 얻은 반응액으로부터 UV-스펙트럼을 만들고 그 해석으로부터 다음과 같은 구조를 가진 물질이라고 가정하였다.



그러나 그는 물질을 반응물질들로부터 분리하지 않고 UV-spectrum을 만들었으며 이를 4,8a-이합체\*를 함유하고 있는 catechu나 gambir의 탄닌과 비교하고 일치한다 하였다.

또한 그의 UV-스펙트럼은 (+)-catechin이나 (+)-gallocatechin의 그것과 차이를 보이지 않는다.

그럼에도 불구하고 산화효소가 catechin에 작용한다면 이론적으로 물질(II)형의 물질생성이 가장 가능하므로 이 문제해결을 위한 본격적인



(II)

연구가 요망된다고 본다.

저자<sup>12)</sup>는 Freudenberg나 Mayer와는 다른 반응조건으로 catechin과 산을 반응시켜서 얻은 3가지 물질 및 효소반응으로 생긴 물질을 순수 분리하여 구조를 결정할바 있으며 이들이 식물계에 존재하는지의 여부를 *Quercus robur*를 원료식물로 하여 시험해봤으므로 그 결과를 여기에 보고한다.

그러므로 본 보고는 catechin 이합체에 대한 연구전반을 포괄하지 않으며 위에 언급한 연구목표에 부합하는 점과 연구진행 중 발견된 새로운 사실에 대하여 증점적으로 다룬다.

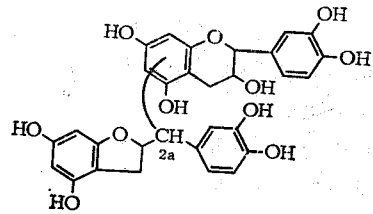
### (+)-Catechin과 염산의 반응 물질<sup>12)</sup>

Freudenberg등<sup>6)</sup>은 (+)-catechin과 pH 2의 염산을 혼합하고 실온에서 4일간 방치하였다.

반응액으로부터 물질(III)을 얻었으며 뒤에 Weinges등<sup>8)</sup>이 mass spectrometry를 사용하여 그 구조를 확정하였다. Mayer<sup>9)</sup>등은 높은 온도의 약산에서 반응을 행하였던 바 물질(IV)을 얻었으며 물질(III)은 확인하지 못하였다.

이와 같은 이유로 그는 물질(III)으로부터 물질(IV)가 생성되리라는 Freudeberg의 가정을 믿지않고 물질(IV)는 (+)-catechin의 ether 계열로 일어나는 Wagner-meerwein rearrangement에 의하여 생성된다고 주장하였다.

저자<sup>12)</sup>는 (+)-catechin과 35%염산을 혼합하고 햇별이 들지 않은 곳에서 실온으로 8일간 반응시키고 반응액중 3가지의 물질이 있음을 TLC로 확인하였다. 이중 2개는 전술한 물질(III) 및

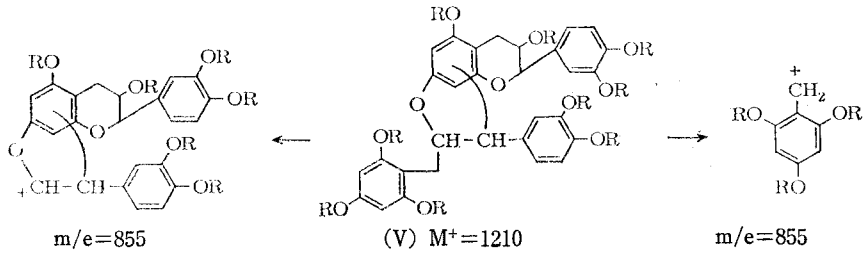


(IV)

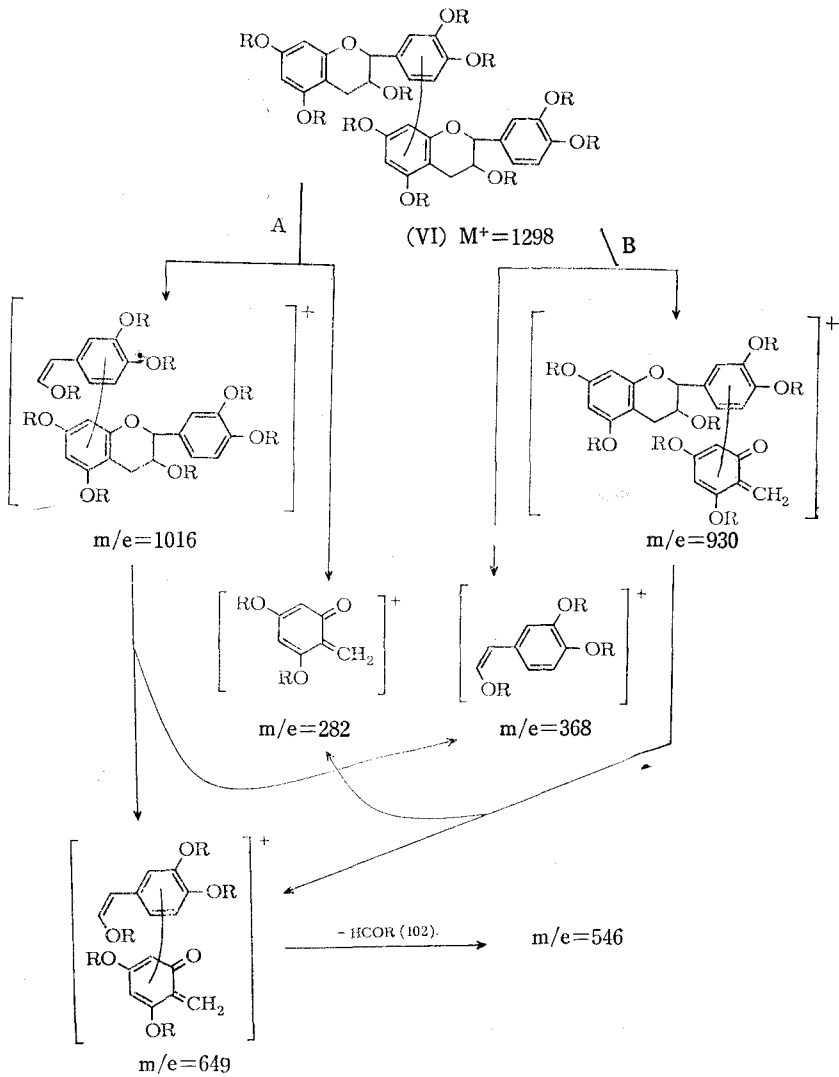
\* 4,8a 이합체 : 두 분자의 물질(I)이 이합체를 이룰때 상단 catechin의 C-4와 하단의 C-8과 결합함을 뜻함.  
6',8a 이합 : 위의 경우 상단 C-6'와 하단 C-8과 결합함을 뜻함.

(IV)와 같았으며 다른 하나는 Mayer가 이미 예  
 착하고 있던 물질(V)였다.

이 물질의 구조는 mass spectrometry로 결정  
 하였다.



Scheme 1. Mass spectrum of substance(V).  $R=(CH_3)_3Si-$



Scheme 2. Mass spectrum of substance(VI).  $R=(CH_3)_3Si-$

m/e 855와 355는 물질(III)과 (IV)에서는 생기지 않는 물질(V)에 특유한 것이다.

이 실험에서 동일 반응조건하에서 위 3가지 물질을 동시에 얻게 되었고 또 물질(V)는 Wagner-meerwein-rearrangement에 의하여 생성될 수 없으므로 Mayer의 가정의 수정이 불가피하다. 그러므로 물질(III)이 ether 화하여 다른 2개가 생성된다고 보는 견해가 옳음을 알 수 있다.

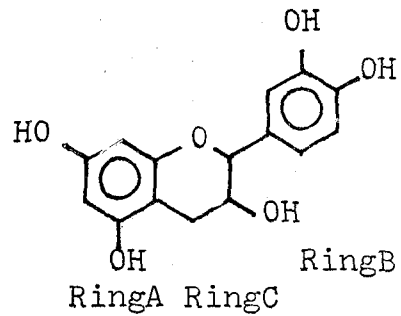
(+)-Catechin과 Phenoloxidase의 반응생성물질<sup>13)</sup>

양버섯(*Psalliota campestris*)으로부터 phenoloxidase를 분리하여 pH 7.5의 phosphate buffer에서 (+)-catechin과 1시간 반응시킨다(반응온도 27.5°). 이때 수율의 향상을 위하여 0.1%에 해당하는 Tween 80을 첨가한다. KCN으로 효소의 작용을 정지시킨 후 반응물질을 건조하고 페놀류를 acetone으로 추출하였다. Acetone 용해물질을 polyamide column에서 50% methanol로 분리하였다. 이때 미반응의 출발물질 이외에 이보다 Rf치가 낮은 하나의 반응 물질을 얻게 되었다. 반응물질은 mass spectrometry 및 <sup>1</sup>H-NMR 측정을 위하여 trimethylsilylation시킨다.

Mass spectrum에 나타난 분자량 1298는 이 물질이 (+)-catechin의 이합체임을 말해준다. Diene 분해로 생긴 m/e 282 및 368는 catechin 유도체로부터 생성되는 공동 fragment라고 할 수 있다.

2개의 catechin 분자가 결합하여 이합체가 되는 경우 Ring A/A, Ring A/B, Ring B/A, Ring B/B 및 Ring A/C 및 Ring C/A, Ring B/C 및 Ring C/B의 가능성이 있을 것이다\*

그러나 m/e 282와 368는 동시에 나타낼 수 있는 경우는 Ring B/A와 Ring A/B 뿐이다. 그러나 Ring B/A와 Ring A/B는 같은 물질인 것이며 이를 분자구조로 나타내면 mass spectrum 중의 물질(V)과 같다.



Mass spectrum에는 이 구조로부터 기대되는 m/e 1016 및 930이 일차적으로 생성되고, 이차적으로 m/e 648이 생긴다. 이들은 모두 ring B/A형의 결합에 잘 부합됨으로써 phenoloxidase는 2개의 (+)-catechin을 ring B/A형으로 결합시킨다.

그러나 mass spectrometry가 세부적 결합 위치를 말해주지 않으므로 이 문제는 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여 해결하였다.

우선 catechin 단위체의 <sup>1</sup>H-NMR을 분석하면 phloroglucin부위(ring A)의 수소는 5.50~6.00 ppm, catechol (Ring B)은 6.50~7.00ppm 범위에 나타낸다.

물질(V)의 <sup>1</sup>H-NMR 데이터를 Table I과 같다.

Table I. <sup>1</sup>H-NMR-data of substance (VI) and substance (VII). R=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-

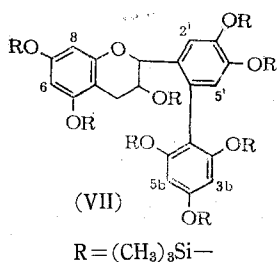
	ppm(d)	cps
(VI) H-6	5.82	2.5
H-5	6.08	2.5
H-6a or H-8a	6.00	—
H-5'	6.43	—
H-2', H-2a		
H-5a', H-6a'	6.68	
(VII) H-2'	6.75	—
H-5'	6.43	—
H-3b 및 H-5b	6.00	
H-6	5.82	2.5
H-8	6.05	2.5

\* Catechin의 ring 표시

Phloroglucin 범위를 보면 5.82와 6.08ppm에 2개의 doublett와 6.00ppm에 한개의 singlett가 나타난다. Doublett는 상단 catechin의 ring A의 C-6과 C-8을 나타내며 singlett는 하단 catechin의 C-6a이나 C-8a에 해당한다. Catechol (ring B) 범위내에 6.43ppm에 하나의 singlett가 있는데 이는 catechin의 C-6'가 결합위치인 것을 말한다. (탄소번호 표시는 mass spectrum중의 구조(VI)를 참조). 왜냐하면 ring B에서는 다른 어느 탄소가 결합위치가 된다해도 singlett가 나타나지 못하기 때문이다.

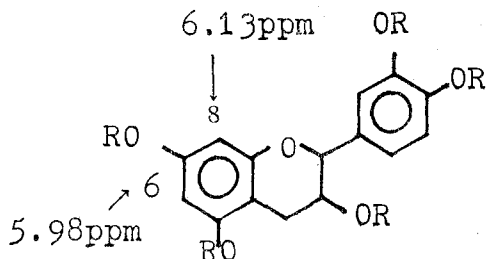
하단 catechin의 정확한 결합위치를 정하기 위하여 물질(VII)을 (VI)와 같은 방법으로 합성하였다.

이 물질의 trimethylsilylether의 <sup>1</sup>H-NMR 데이터는 Table I에 표시되어 있다.



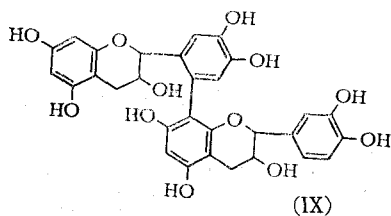
Catechol 부위의 6.75 및 6.43ppm에 singlett가 나타났는데 이는 H-5'와 H-2'에 해당하는 것으로 상단 catechin의 C-6'가 결합위치임을 재확인시켜 준다. 그리고 물질(VII)의 H-5'와 H-3b 및 H-5b의 위치는 구조(VI) 중의 H-5'와 H-8a 또는 H-6a의 위치와 차이를 보이지 않는다. 즉 상단 catechin의 ring B는 두물질의 하단의 phloroglucin 부위에 대하여 동일하게 영향을 주고 있다.

그러나 순수한 phloroglucin의 trimethylsilylether의 3개의 수소는 5.70ppm에 나타남으로 구조(VII)에 있어서 상단 catechin Ring B(catechol 부위)는 하단의 phloroglucin 부위의 수소들(H-3b 및 H-5b) 0.3ppm 낮은 장으로 이동시키는 효과를 갖고 있음을 알 수 있다. Ring B의 이러한 효과는 구조(VI)에 있어서도 마찬가지이어야 할 것이다.



그래서 (+)-catechin trimethylsilylether의 (VIII) <sup>1</sup>H-NMR을 만들었다. 이 물질의 H-6은 5.98ppm, H-8은 6.13ppm에 나타난다. 환(+)-catechin의 ring A에 따른 (+)-Catechin의 ring B가 C-6a에 결합한다면 남은 H-8a의 위치는 6.13ppm 보다 낮은 당으로 이동할 것이며 반대로 H-8a에 결합한다면 H-6a는 5.98ppm 보다 낮은 장에 나타날 것이다. 물질(VI)중 남은 수소가 6.00ppm에 나타나므로 이는 구조(VIII)에 있어서 H-6의 5.98ppm이 낮은 장으로 이동하여 나타났음을 알 수 있다. 만약 C-6a가 결합위치라면 남은 H-8a는 6.13 보다 더 낮은장으로 이동할 것이다. 그러므로 하단 (+)-catechin의 결합위치는 C-8a이다.

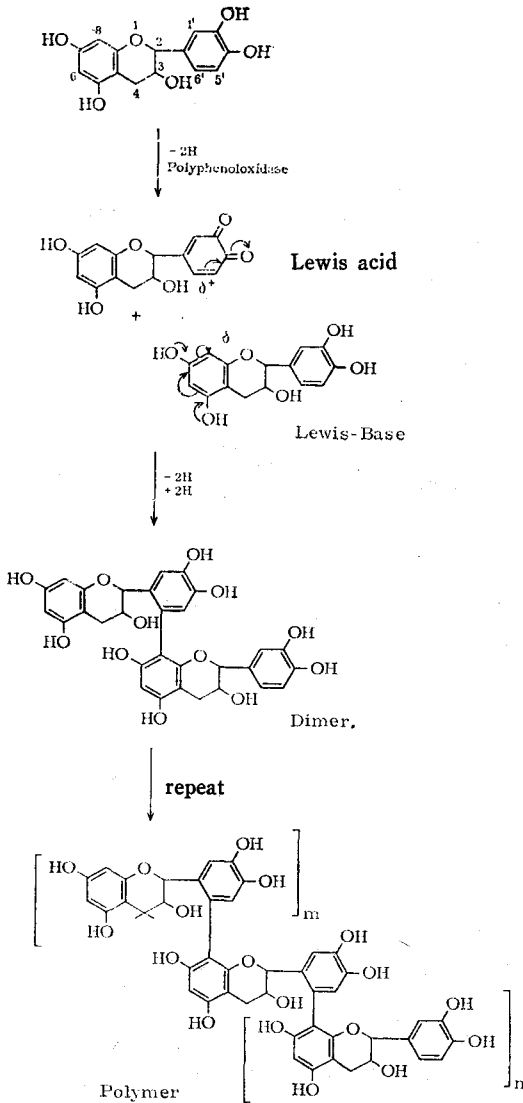
이와 같이 하여 확정된 구조는 물질(IX)와 같다.



Phenoloxidase에 의하여 물질(IX)가 생성되는 기전을 다음과 같이 제시하였다 Scheme 3.

### Quercus robur의 피질(Cortex Quercus)의 Catechin 이합체 <sup>14,22-25)</sup>

Quercus robur의 cambium에서 phenoloxidase



Scheme 3. Catechin 6',8a 중합체의 생성기전.

의 활성을 이미 Hathway<sup>11)</sup>에 의하여 발견된 바 있다. Cortex Quercus는 또 독일등지에서 고래로 피혁제조에 많이 사용되어온 탄닌 자원으로 탄닌을 12~16% 함유하고 있다. 그러므로 본 연구의 재료로는 적합하다고 생각되었다.

예비실험<sup>14)</sup> Cortex Quercus는 아래에 기술되는 바와 같이 4개의 단위체 즉 (+)-catechin (C), (+)-gallocatechin (C), leucocyanidin (LC) 및 leucodelphinidin (LG)을 함유하고 있다.

Geissman<sup>15)</sup>과 Jurd<sup>17)</sup>등은 leuco-compound와

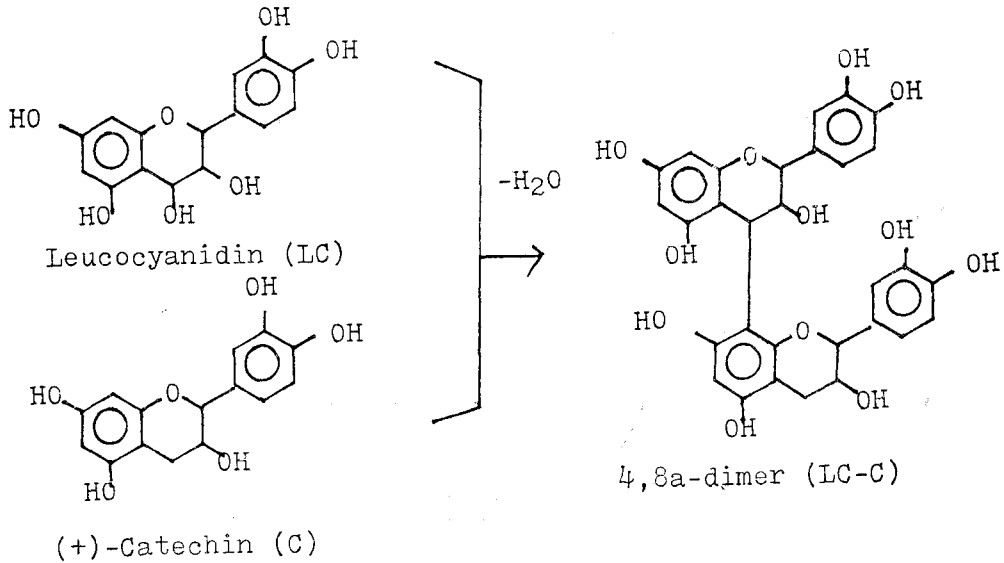
catechin이 결합하여 4,8a-이합체가 생긴다고 하였다. 이때 catechin 이합체의 상단에, leuco-compound가 한단에 위치한다. (Scheme 4)

이와 같은 4,8a-이합체는 Roux<sup>18-20)</sup> Geissman<sup>15,16)</sup>등이 *Acacia mearusii* 및 *Persea gratissima*로부터 분리하여 처음으로 구조결정을 하였으며 이후 많은 식물에서 분리되었다<sup>21,22)</sup>.

Cortex Quercus로부터 분리된 4개의 단위체로부터 4,8a-이합체가 생길 수 있는 가능성은 LG-G, LC-G, LG-C, LC-C, LG-LC 및 LC-LC의 6개이다(Scheme 4 참조). 또 6',8a-이합체의 생성가능성은 4개의 단위체로부터 2개의 단위체를 빼내어 무순으로 나열하는 순열, 즉  $4^2=16$ 과 같다. 그러므로 Cortex Quercus 중에 존재 가능한 이합체의 총수는 22개인 것이다. 이들의 존재여부, 구조적 특징을 보기 위하여 Cortex Quercus로부터 이합체 혼합물을 얻고 이의 trimethylsilylether에 대하여 mass spectrometry를 행하였다.

Mass spectrum 중에는  $M^+1298$ , 1386 및 1474의 3개 분자량을 볼수 있었다. 1298은 물질(VI)의 분자량과 같으므로  $M^+1386$ 은 trimethylsilyloxy기가 하나 더 많은 이합체로 LG-C, LC-G형에 속하며,  $M^+1474$ 는 trimethylsilyloxy기가  $M^+1386$ 보다 하나 더 많은 것으로 이것은 LG-G에 속한다. 이 이상 trimethylsilyloxy단위로 증가하는 분자량은 발견되지 않았다. Fragment 중에는  $m/e$  282, 368, 456이 존재한다.  $m/e$  282이 4,8a-이합체로 부터는 생성되지 않으므로 Scheme 2에서 보는 바와 같이 6',8a-이합체의 존재를 시사하고 있으며,  $m/e$  368과 456은 catechin 및 gallocatechin 단위체가 있음을 뜻한다.

Scheme 2에서 발견되는 모든 fragment가 존재함으로써 우선 혼합체중에는 catechin의 6',8a-이합체가 포함되어 있음을 알 수 있다(Scheme 5). Mass spectrum의 해석에 따라 다음의 이합체의 존재를 예척할 수 있다.



Scheme 4. 4, 8a-dimer의 生成.

- C-C 6', 8a-이합체
- LC-C 4, 8a-이합체
- C-C 6'8a-이합체
- LG-G 4, 8a-이합체
- LG-C 4, 8a-이합체

여기서 C-8a의 표시는 편의상 쓰는 것이며 mass spectrometry만으로 결합위치를 정할수는 없다.

그리고 혼합체의 mass spectrum의 해석은 계속되는 항들에서 분리된 물질에 대하여 구체적으로 논의될 것이므로 본 항에서는 세부해석을 생략하였다.

이와 같은 예비결과를 갖고 위 5개물질과 더불어 혼합물 mass spectrum에서 발견할 수 없었던 이합체를 분리하였던바 그 결과를 다음 항에서 다루기로 한다.

분리방법은 지면관계로 생략하기로 하고 마지막 처리과정인 silica gel column을 통과하여 나온 5개의 fraction을 차례로 다루기로 한다(F-1, F-2, F-3, F-4, 및 F-5).

**F-1, F-2, F-3<sup>24)</sup>**: F-1과 F-2는 각각 (+)-catechin과 (+)-gallocatechin에 해당한다. F-3은 polyamide column을 사용하여 다시 M-1 및 M-2의 fraction으로 만들었다.

M-1은 15% 염산을 함유하는 butanol 용액에

녹이고 실온에서 72시간 방치후 적자색으로 변한 반응액을 cellulose 판에서 TLC를 행한 결과 2개의 반점이 보였다. 여러가지 용매에서 전개한 결과 이들은 각각 cyanidinchloride와 delphinidinchloride였다. 이때 다른 페놀성물질은 발견되지 않았다.

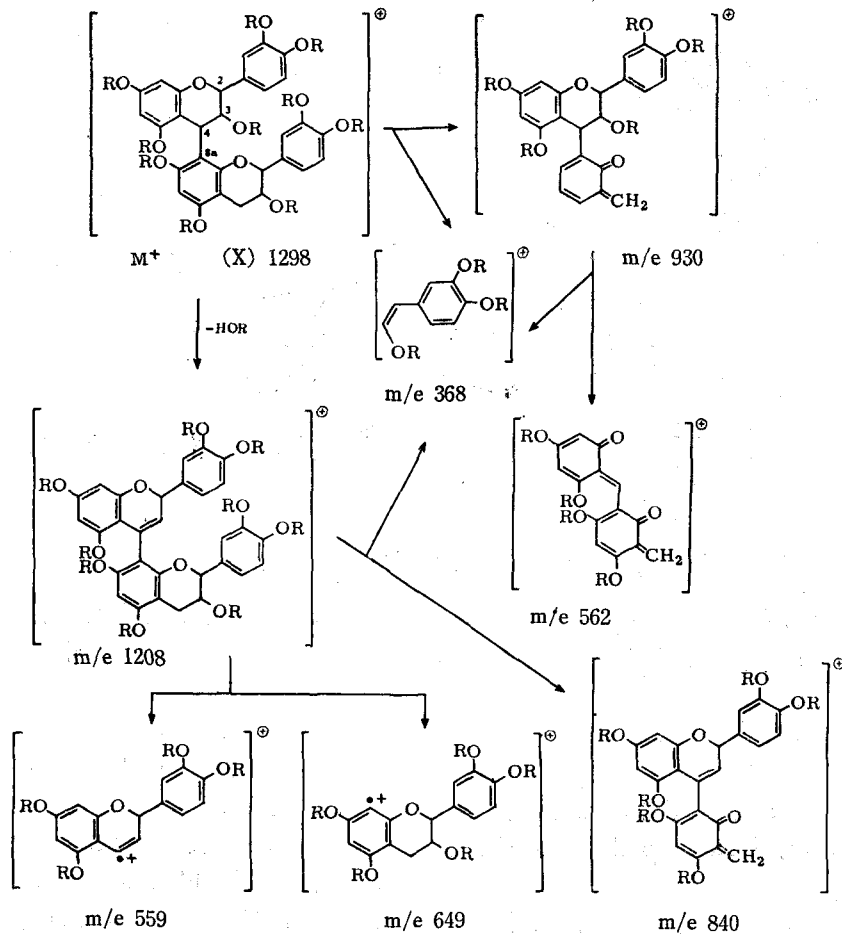
**M-2, F-4 및 F-5 (4, 8a-이합체<sup>24)</sup>** M-2도 M-1과 같이 HCl-butanol에서 가수분해하면 cyanidinchloride와 (+)-catechin이 생김을 알 수 있다. 4, 8a-이합체의 이와 같은 분해성질은 4, 8a-이합체의 확인 및 그 구성성분의 종류를 알아내는데 편리한 방법이 된다<sup>17)</sup>. 이때 (+)-catechin은 하단 단위체제로부터 cyanidinchloride는 상단단위체에 해당한다. 그러므로 M-2는 LC-C형의 이합체임을 이미 알아낼 수 있다.

이 사실은 M-2의 trimethylsilylether를 mass spectrometry 하여도 알 수 있다.

M<sup>+</sup> 1298은 catechin의 이합체의 분자량이다. 이는 물질(VI)의 그것과도 같으나 가수분해되는 성질로 보아 4, 8a-이합체이다.

물질(VI)와 같은 6', 8a-이합체는 가수분해되지 않는다.

m/e 562은 6', 8a-이합체서는 생성되지 않는 M-2 특유한 것이다. 그러므로 M-2는 Scheme 5의 M<sup>+</sup> 1298을 갖는 형태의 4, 8a-이합체이며 이



Scheme 5. Mass spectrum of substance(X). R=CH<sub>3</sub>, R'=acetyl

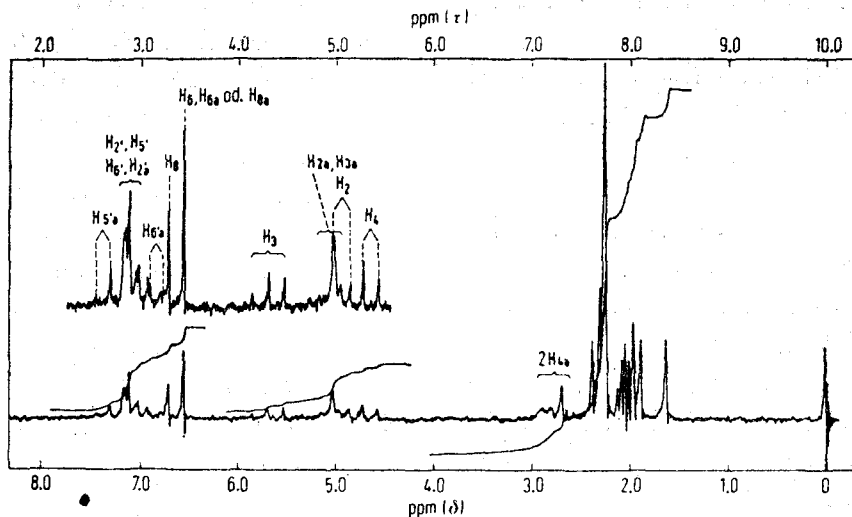


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR (60MHz) of substance(X).



를 (+)-Catechin -(+)-Catechin -4, 8a-dimer (X)로 표기하였다. M-2를 acetyl 화한 것의 <sup>1</sup>H-NMR은 그림 1과 같다.

4. 20ppm에 나타나는 triplet는 H-3에서만 가능하다. coupling const가 J<sub>3,4</sub>=J<sub>3,2</sub>=9.5Hz인 것으로 보아 H-3이 H-2 및 H-4와 trans-axial 위치로 되어 있음을 알 수 있다. 이 사실은 첫째 상단 catechin 단위도 (+)-catechin의 configuration임을 말해주며 둘째로 하단 (+)-catechin은 C-4에 equatorial로 결합되어 있음을 증명한다(탄소번호는 (X)의 mass spectrum 참조). 그러나 위의 데이터 만으로 M-2 중의 두 Ring B가 같은 쪽에 (정확히 말하면 가깝게) 있는지 반대쪽에 (멀리 떨어져)있는지는 말해줄 수 없다 4, 8a-이합체의 이와 같은 conformation은 이 물질군이 단백질류와 결합하는 성질에 큰 영향을 미칠 것으로 생각하여 OH 간의 ether 결합 및 acetonide 형성을 위한 실험을 해왔으나 물질 자체의 불안정성 때문에 결과를 얻지 못하였다.

이와 같이 하여 F-4 및 F-5에 해당하는 물질은 각각 (-)-epicatechin (+)-catechin-4, 8a-dimer (XI)와 (+)-gallocatechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XII)이다.

### 6', 8a-이합체<sup>24,25)</sup>

이 물질군의 분리과정도 지면관계상 생략한다 다만 여기서는 polyamide column에서 위 물질군의 fraction을 얻은후에 methanol만으로 추출하여 얻은 하나의 fraction에 포함되어 있는 물질군만을 취급한다.

물질군의 페놀성 OH 기를 dimethylsulfate로 methyl화하여 silica gel/silicic acid-column을 통과시키면 D-1, D-2, D-3, 및 D-4의 4개 fraction을 얻게 된다. 이들의 알콜성 OH는 모두 acetyl 화하였다.

D-1 자체 및 D-1을 acetyl화 한후의 Rf치 (silica gel-TLC)가 모두 phenoloxidase로 합성한 물질(VI)을 methyl화, acetyl화 한것의 Rf치와 일치하고 있다. 이 두 물질의 mass spectrum에서도 하등의 차이를 보이지 않고 있다.

D-1은 그러므로 (+)-catechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (K)임이 특립없다. 수율 : 4mg/1.5 kg Cortex Quercus

D-3의 Rf치는 하나였으나 mass spectrum 상에는 M<sup>+</sup> 788과 804의 두개의 물질이 나타나 있다. 이들을 각각 D-31 및 D-32로 표시하였다.

D-31은 다음 항에서 취급하기로 하고 D-32로부터 설명하기로 한다.

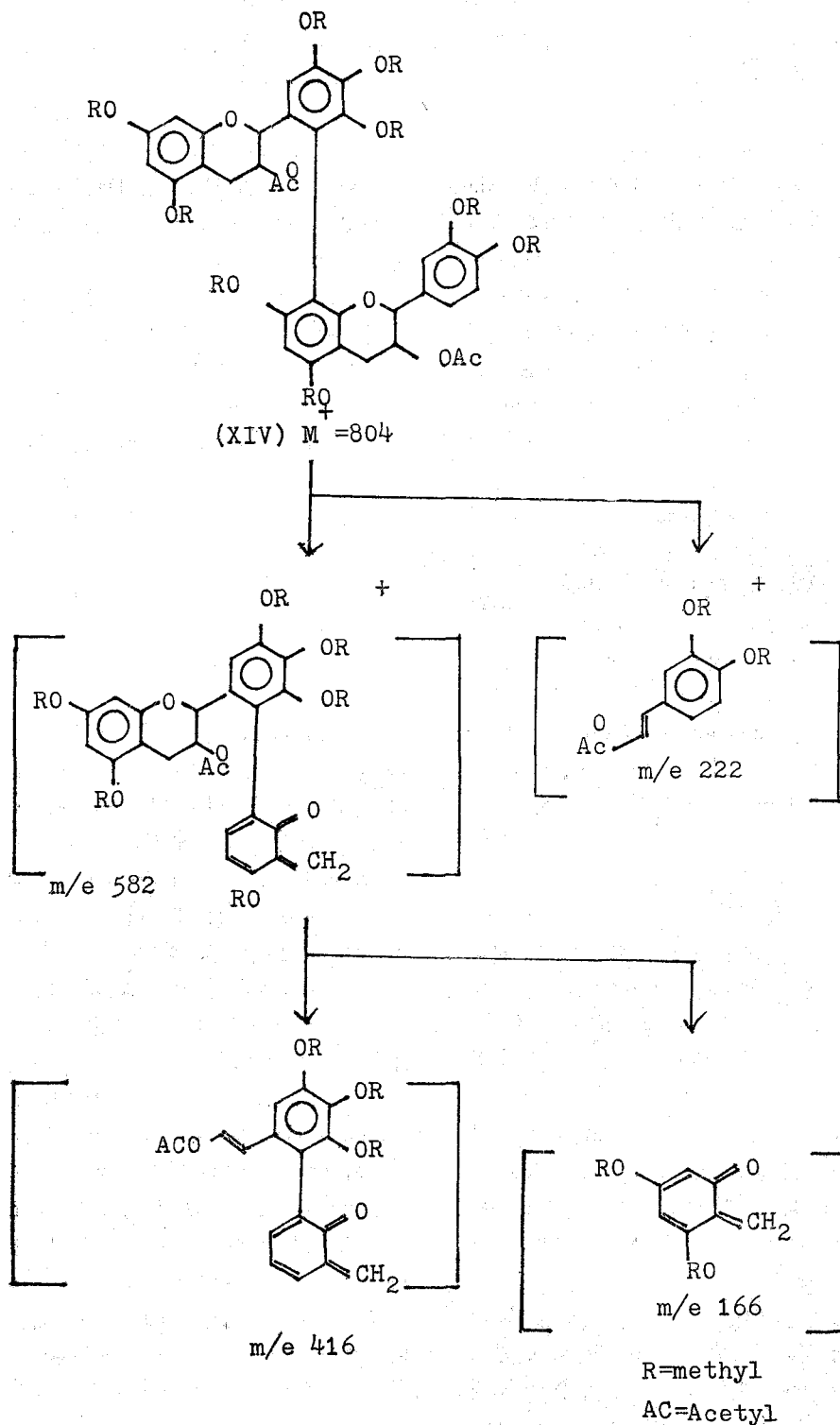
D-32는 분자량 804이므로 D-1 보다 methoxy 기를 하나 더 많이 갖고 있다. 이것은 C-LG 또는 LG-C형 이합체에 속한다.

m/e 368의 fragment는 Scheme 2 중의 m/e 648에 해당하는 biphenyl이다(Scheme 6) 그러므로 이는 상단 catechin의 Ring-B가 Catechol 형일때만 나타나는 fragment임으로 상단 단위체는 catechin임을 알 수 있다. 분자량 804와 m/e 386을 같이 생각할때 하단의 단위체는 gallocatechin임을 알 수 있다. D-32의 구조는 그림으로 (+)-catechin-(+)-gallocatechin 6'8a-dimer (XIII)이다.

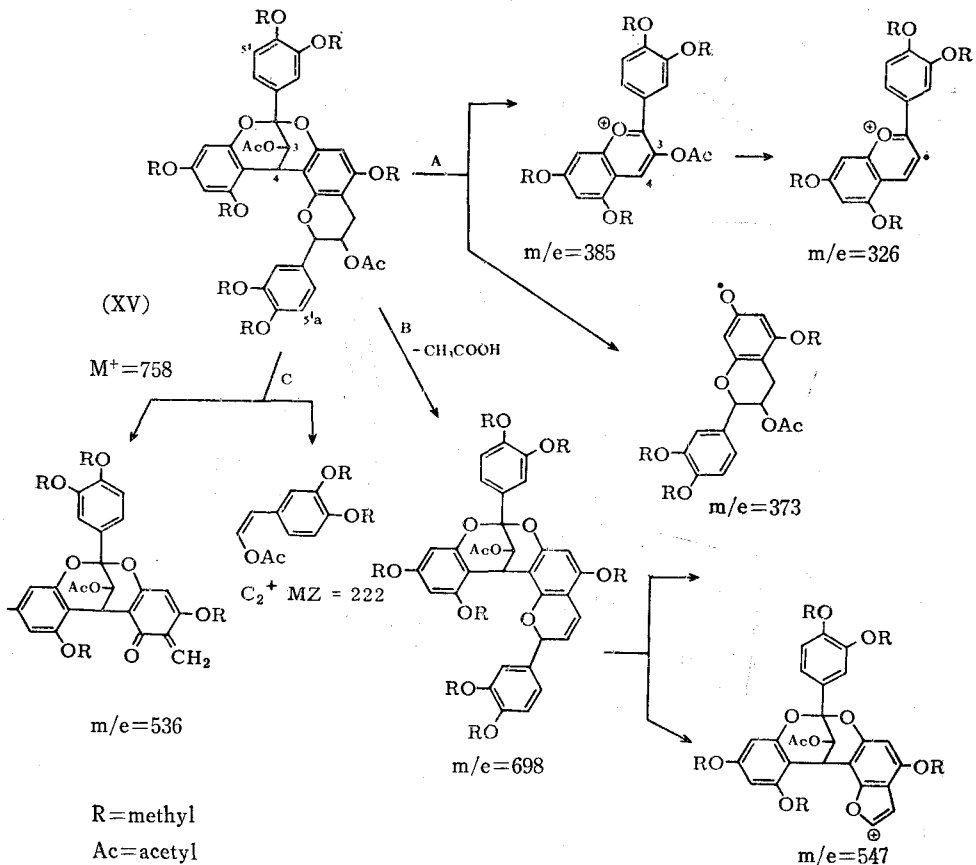
Mass spectrum 만으로는 단위체의 configuration을 알 수 없으나 Cortex Quercus는 (+)-형의 단위체만 함유하고 있기 때문에 상단, 하단 모두 (+)-형으로 표시하였다. 수율 5mg/1.5kg. Fraction D-4는 용점 128~130°이며 silical 판에서 단일 반점을 나타내는데도 mass spectrum에서 D-3과 같이 788과 804의 두가지 분자량이 나타난다. D-3과는 Rf치(0.38)가 다른 것으로 보아 이 두물질은 D-3의 두물질의 이성체라고 할 수 있다. 이 fraction는 다시 D-41과 D-42로 나누어 생각한다. 분자량 804의(D-42)는 m/e 416 fragment 나타내는 것으로 보아 이는 상단의 단위체가 gallocatechin 형임을 알 수 있다.

그러므로 D-42는 (+)-gallocatechin-(+)-catechin 6', 8a-dimer (XIV)인 것으로 확정되었다.

이로써 Cortex Quercus로부터 분리된 6', 8a 이합체는 (+)-catechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (K), (+)-catechin-(+)-gallocatechin-6', 8a-dimer (XIII), gallocatechin-catechin-6', 8a-dimer (XIV)의 3가지이다.



Scheme 6. Mass spectrum of substance XIV



Scheme 7. Mass spectrum of substance XV.

### Ether 결합을 가진 4, 8a-이합체

위에 언급한 fraction 중 분자량 758과 788을 가진 물질은 4, 8a-결합과 더불어 ether 결합을 갖고 있으므로 이 물질군은 여기에서 별도로 취급한다. 이 물질군 중 분자량 758에 해당하는 물질은 Weinges<sup>9)</sup>가 몇가지 식물열매로부터 처음으로 분리하여 구조를 확정한 바 있다.

Fraction D-2의 diacetylmethylether의 mass spectrum 중에는 분자량 758과 788의 두가지 물질을 함유하고 있다. mass spectrum에서 Weinges의 물질과 동일한 fragment가 발견되었다.

이 물질군에서는 4, 8a- 및 6'8a-이합체로부터 생기는  $m/e$  116의 출현은 기대될 수가 없다.

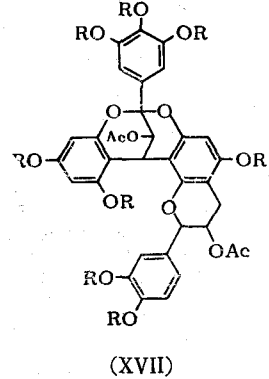
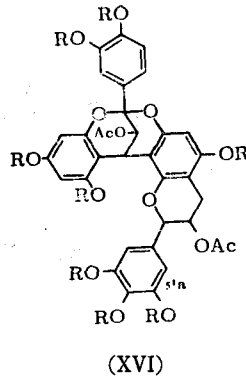
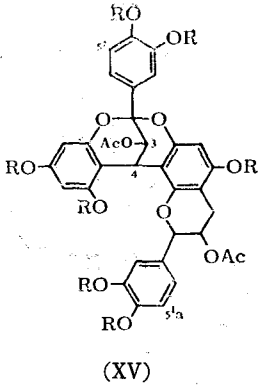
D-2의 mass spectrum 중  $m/e$  222가 536 및 566이 발견되었으므로 두 물질은 물질(XIII)와 (XIV)임을 알 수 있다.

D-31의 분자량도 788을 나타냄으로 이는 D-2 중  $M^+788$ 의 이성체임을 알 수 있다. mass spectrum 중  $m/e$  252 및 536이 동시에 나타남으로 하단의 단위체가 galocatechin에 해당됨을 알 수 있다.

Cortex Quercus로부터 분리된 ether 결합을 가진 4, 8a-이합체는 물질 (XV), (XVI) 및 (XVII)와 같다.

### 결론 및 전망

Cortex Quercus로부터 분리, 구조확정된



catechin 이합체는 다음과 같다.

가) 6', 8a-이합체

- (+)-catechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (K)
- (+)-catechin-(+)-gallocatechin-6', 8a-dimer (XIII)
- (+)-gallocatechin-(+)-catechin-6', 8a-dimer (XIV)

나) 4, 8a-이합체

- (+)-catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (X)
- (-)epicatechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XI)
- (+)-gallocatechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XII)

다) Ether 결합을 한 4, 8a-이합체

- etherified (+)-catechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XV)
- etherified (+)-catechin-(+)-gallocatechin-4, 8a-dimer (XVI)
- etherified (+)-gallocatechin-(+)-catechin-4, 8a-dimer (XVII)

이들중 (+)-catechin-(+)-catechin 6'8a-이합체 (K)는 phenoloxidase의 작용으로 생성된 in vitro 합성물질과 동일하다. 그러므로 다른 6', 8a-이합체들도 같은 기전으로 생성되었음은 의심의 여지가 없다.

4, 8a와 6', 8a-이합체의 비가 개략적으로 gram 대 miligram 인 것으로 보아 탄닌작용의 주역은 4, 8a-이합체가 맡고 있는 것이 특립없다. 그러므로 6', 8a-이합체의 존재는 식물생리학상으로 보아 다른 목적을 갖고 있을 것이다.

양이 4~5mg/1.5kg Cortex Quercus 밖에 되지 않으므로 6', 8a-이합체의 입합성이 식물피질의 모든 부분에서 일어난다고 볼 수 없는 것이며, 특정 부위에서 일어난다면 이는 공기와 접촉이 잘되는 cortex의 최외각 parenchym cell이라고 보아야 할 것이다.

만약 이 가정이 옳다면 축합탄닌 함유식물의 상처보호와 phenoloxidase와는 중요한 상관관계를 갖고 있을 것이다.

본 가정의 증명은 이 연구분야가 시도해야 할 차기의 과제라 해야 할 것이다. 시험관내에서 산의 작용으로 생성된 물질 (III), (IV) 및 (V)는 Cortex Quercus에서 발견되지 않았다. 그러나 Bhanu<sup>26)</sup> 등은 *Acacia arabica*의 공업용 추출물중 TLC 상에서 물질(III)을 확인하였다고 주장하고 있으므로 이는 생체내에서 보다는 식물 사후에 이차적으로 생성된 것으로 생각된다.

4, 8a-이합체 및 6', 8a-이합체의 단위체간의 conformation의 결정을 축합탄닌과 질소함유 유기물질, 특히 단백질과의 결합상태를 규명하는데 큰 역할을 할 것이다. 이합체 이상의 catechin 중합체<sup>18, 27-30)</sup>에 있어서 단위체간의 conformation 즉 ring B가 cis형 (즉 가까운 거리)인가 trans형 (즉 멀리 떨어진 거리)인가에 따라 그 형태가 달라진다. 예컨대 4, 8a-이합체 (X)에 있어서 하단 (+)-catechin이 equatorial로 결합되어 있으므로 상단 catechin과 대략 120°의 각도를 가진다. 중합체에 있어서 ring B가 cis형 이라면 6개의 단위체가 하나의 원을 이루는 helix 상태로 존재할 것이며<sup>31)</sup> trans형이면 zick-

zack로 된 평면 상태로 존재할 것이다.

단백질과의 결합하는 탄닌의 성질 규명은 이 같은 문제가 해결됨으로서 구체화 될 것이다.

Ether 결합을 갖는 4, 8a-이합체는 4, 8a-이합체의 산화에 의하여 생성되었다고 보아야 함으로 이산화에 효소가 관여하는지 또는 비생물학적 과정을 통하여 생성되는 것인지도 밝혀져야 할 것이다.

## 문 헌

1. Runge, F.F.: *Wiss. Phytochem.*, 245 (1821).
2. Hardegger, E. and Braunschweiger, H.: *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1413 (1961).
3. Fredenberg, K.: *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*, Springer-Verlag (1920).
4. Freudenberg, K. and Purrmann, L.: *Ber.*, **56**, 1185 (1923).
5. Freudenberg, K.: Purrmann, L.: *Liebigs Ann. Chem.*, **437**, 274(1942).
5. Freudenberg, K. and Alanso, I.M.: *Liebigs Ann Chem.*, **612**, 78(1958).
7. Freudenberg, K. and Weinges, : *Tetrahedron Letters* **2**, 1073(1972).
8. Weinges, K. and Nagel, D.: *Phytochemistry*, **7**, 157 (1968).
9. Mayer, W.: *Chem and Ind.* 1959, 468.
10. Hathway, D.E. et. al.: *Biochem. J.*, **67**, 239 (1957).
11. Hathway, D.E. et. al.: *Biochem. J.*, **70**, 34 (1958).
12. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Archod. Pharm.*, **303**, 702 (1970).
13. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Ibid*, **303**, 925(1970).
14. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Ibid*, **304**, 666(1971).
15. Geissman, T.A. and Dittmar, H.F.: *Phytochemistry*, **4**, 359 (1965).
16. Geissman, T.A. and Yoshimura, N.N.: *Tetrahedron Letters*, **24**, 2669 (1966).
17. Jurd, L. and Lundin, R.: *Tetrahedron*, **24**, 2653 (1968).
18. Roux D.G. and Drewes, S.E.: *Biochem J.*, **94**, 482 (1965).
19. Eggers, W.: *Chem. Commun.*, **370** (1965).
20. Roux, D.G. Drewes, S.E. Saaymann, H.M. Feeny, J. and Eggers, S.H.: *J. Chem. Soc.*, 1302 (1967).
21. Weinges, K. Kaltenhauser, W. Marx, H-D. Nader, E. Nader, F. Perner, J. and Seiler, D.: *Liebigs Ann.*, **711**, 184 (1968).
22. Weinges, K. Goritz, K. and Nader, F.: *Ibid*, **715**, 164 (1968).
23. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Arch. d. Pharm.*, **306**, 6 (1973).
24. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Ibid*, **306**, 338 (1973).
25. Ahn, B.Z. and Gstirner, F.: *Ibid*, **306**, 353 (1973).
26. Bhanu, K.U. Rajadurei, S. and Nayudamma, Y.: *Austr. J. Chem.*, **17**, 803 (1964).
27. Ahn, B.Z.: *Arch. D. Pharm*, **307**, 186 (1974).
28. Ahn, B.Z.: *Ibid* **307**, 241 (1974).
29. du Preez, I.C. and Roux. D.G.: *J. Chem. Soc.*, 1800 (1970).
30. du Preez, I.C. Rowan, A.C. and Roux, D.G.: *Chem. Co.*, un492.
31. Ahn, B.Z.: *Pharmazeutische Zeitung*, **118**, 1472 (1973).