

두메오리나무 잎의 플라보노이드 화합물

안경환 · 도상학 · 정동욱* · 김준식* · 조수민* · 이민원**

동덕여자대학교 약학대학, *중앙대학교 약학대학

(Received December 27, 1999)

Flavonoids from the Leaves of *Alnus Maximowiczii* Call

Kyung-Whan Ahn, Sang-Hak Toh, Dong-Wook Jeong*,
Jun-Sik Kim*, Su-Min Cho* and Min-Won Lee**

College of Pharmacy, Dong-Duk Woman's University Seoul 136-714, Korea

*College of Pharmacy, Chung-Ang University Seoul 156-756, Korea

Abstract — Phytochemical examination of the leaves of *Alnus maximowiczii* Call, one of the indigenous *Alnus* species grows in Korea, has led to the isolation of three flavonoids. Structure of these flavonoids were elucidated as quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (1), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (2) and myricetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (3) respectively by means of physico-chemical and spectral evidences.

Keywords □ *Alnus maximowiczii* Call, flavonoids, NMR

자작나무과(科) Betulaceae의 오리나무속(屬, *Alnus* species)에 속하는 식물은 17종이상이 우리나라에 자생하는 것으로 알려졌다.¹⁻³⁾ 두메오리나무 (*Alnus maximowiczii* Call)는 우리나라의 경북(울릉도), 강원, 함북, 평북에 나며 일본, 사할린, 우수리, 캄차카지역의 표고 100~2,300m의 골짜기나 하천유역에 자생하는 식물로써 낙엽활엽 소교목으로 높이 5~10m, 지름 30cm에 달하며 수피는 암갈색으로 갈라지고 소지는 밝은 갈색이며 피목이 많다. 잎은 넓은 난형 또는 난원형이고 길이 5~10cm, 너비 4~9cm이며 끝은 점차 뾰족해지고 밑은 둥글거나 심장형이며 불규칙하고 예리한 겹톱니가 있으나 표면은 짙은 녹색으로 광택이 나고 뒷면은 옅은 녹색으로 점성이 있으며 맥을 따라 긴 연모가 있고 맥짚에 갈색 털이 있으며 측맥은 8~12쌍이고 엽병은 2~3.5cm이다. 꽃은 자웅일가로 수꽃이삭은 드리우고 5~6월에 핀다. 과실은 소견과로

타원형이고 8~9월에 성숙한다. 본종은 덩굴오리나무에 비해 잎 밑이 깊이 들어가고 과수(果穗)가 길며 (2~3cm) 잎뒤에 점성이 있고 맥짚에 갈색 털이 있다.²⁾

민간 및 한방에서는 오리나무 *Alnus japonica*의 수피를 赤楊이라 부르며, 청열(淸熱), 강화(降火)하는 작용이 있어서 비출혈(鼻出血)등의 목적에 쓰였고, 설사 그외의 외상출혈 및 숙취등에도 응용한 것으로 나타나 있다.⁴⁾

*Alnus*속 식물에는 diarylheptanoid계열을 비롯한 Flavonoid, tannin등 페놀성화합물이 함유된 것으로 알려져 있으며, 그 외 dammarane type의 triterpenoid도 주목을 받아왔다. 주로 diarylheptanoid에 대하여 비교적 많은 연구가 이루어졌으며,⁵⁻¹⁰⁾ flavonoid화합물에 대해서는 *A. pendula*의 꽃으로부터 pinocembrin, galangin, pinostrobin, pinosylvin등이 분리되었으며,¹¹⁾ *A. sieboldiana*에서 alnustinol 및 alnusin을¹²⁾ *A. glutinosa*로부터 quercetin 3-sophoroside가 보고되었으며,¹³⁾ *A. maximowiczii* Call로부터도 pinosylvin 및 pinocembrin등의 flavonoid 화합물이 보고된바 있다.⁸⁾

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 02-820-5602 (팩스) 02-822-9778

또한 본연구자들에 의하여 물오리나무 *Alnus hirsuta* Trucz 잎으로부터 (-)-epicatechin 및 quercetin glycoside류를 보고한바 있다.¹⁴⁾ 본 연구자는 *Alnus*속식물의 페놀성화합물에 대한 연구의 일환으로 국내자생종의 하나인 두메오리나무 (*Alnus maximowiczii* Call)의 잎으로부터 flavonoid 화합물을 분리하고 그 화학구조의 규명을 시도하여 3종의 flavonoid를 분리하였으며 이들의 각종 이화학적 성상과 IR, UV, MS, NMR 등의 기기분석 자료를 해석하여 quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (**1**), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (**2**) 및 myricetin 3-O- α -L-rhamnopyranoside (**3**)로 동정하였다. 이들 flavonoid 화합물은 두메오리나무잎에서는 처음으로 분리되었다.

실 험

재 료

본 실험에서 사용한 두메오리나무 (*Alnus maximowiczii* Call, 2 kg)의 잎은 1998년 7월 울릉도에서 야생하는 것을 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 사용하였다.

기기 및 시약

Polarimeter : Jasco DIP-370 (Japan), IR spectrophotometer : Shimadzu IR-435 (Japan), KBr, ¹H-NMR spectrometer : Varian GEMINI 2000, 300 MHz (USA), ¹³C-NMR spectrometer : Varian GEMINI 2000, 75 MHz (USA), FAB MS spectrometer : VG70-VSEQ (England) FAB source : ionized by 35 keV Cs+ ion beam Matrix : Glycerol, TLC : Adsorbent; Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck, Germany), Cellulose (Sigma, USA), Solvent(v/v); CHCl₃ : MeOH : H₂O = 6 : 4 : 1, 70 : 30 : 4, 2% Acetic acid, Detection; Ethanolic-FeCl₃ solution, 10%-H₂SO₄ in H₂O (heating), UV-lamp (254 nm), Chromatographic gels : Sephadex LH-20 (25~100 μ m, Sigma, USA), MCI-gel CHP-20P (75~150 μ m, Mitsubishi, Japan), YMC-gel ODS-A (230/70, 400/230, 500/400 mesh, YMC Co, Japan)

추출 및 물질의 단리

음건한 재료 2 kg을 절단하여 80% aq. Me₂CO로 실온에서 3회 추출하여 여과하였다. 그 추출액을 감압

농축한 후 H₂O에 현탁하여 여과한 후 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (gradient, H₂O→MeOH)를 실시하여 2개의 분획을 얻었다. fr.1을 YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (80% MeOH)를 실시하여 compound **2** (80 mg)을 얻었다. 또한, fr.2를 MCI-gel CHP-20P 컬럼크로마토그래피 (gradient, H₂O→MeOH)를 실시하여 fr. 2-1과 fr. 2-2로 나누었으며, 이중 fr. 2-1을 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (gradient, H₂O→MeOH)와 YMC ODS-gel 컬럼크로마토그래피 (gradient, H₂O→MeOH)를 반복 실시하여 compound **3** (50 mg)를 얻었다. fr.2-2는 Sephadex LH 20 컬럼크로마토그래피 (80% EtOH)를 실시하여 compound **1** (300 mg)을 얻었다.

Compound 1 - Yellow amorphous powder, $[\alpha]_D^{20}$: -10.5° (c=1.0, MeOH), IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹ : 3369 (OH), 1655 (C=O), 1607, 1508 (Aromatic C=C), 1301, 1201 (C-O), UV λ_{max} nm (MeOH) : 350 (1.08), 255 (1.56) nm, (MeOH+NaOMe) : 380 (0.99), 320 (0.74), 270 (1.73) nm, (MeOH+AlCl₃) : 420 (1.12), 275 (1.67) nm, (MeOH+AlCl₃+HCl) : 395 (0.86), 355 (0.77), 270 (1.50) nm, (MeOH+NaOAc) : 385 (0.93), 270 (1.71) nm, (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) : 370 (1.21), 260 (1.90) nm, Negative FAB MS (*m/z*) : 463 [M-H]⁺, 301 [M-glc]⁻, ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) : 12.70 (1H, s, OH-5), 7.28 (1H, dd, *J*=8.4 Hz and 2.1 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 7.32 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2), 6.42 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.28 (1H, d, *J*=7.1 Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) : <Table 1>

Compound 2 - Yellow amorphous powder, $[\alpha]_D^{20}$: -9.76° (c=1.0, MeOH), IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹ : 3315 (OH), 1654 (C=O), 1609, 1500 (Aromatic C=C), UV λ_{max} nm (MeOH) : 360 (0.94), 255 (1.18) nm, (MeOH+NaOMe) : 390 (0.85), 325 (0.55), 275 (1.27) nm, (MeOH+AlCl₃) : 425 (0.87), 275 (1.18) nm, (MeOH+AlCl₃+HCl) : 400 (0.77), 365 (0.63), 270 (1.08) nm, (MeOH+NaOAc) : 385 (0.78), 270 (1.23) nm, (MeOH+NaOAc+H₃BO₃) : 380 (1.03), 260 (1.36) nm, Negative FAB MS (*m/z*) : 447 [M-H]⁺, 301 [M-rhamnose]⁻, ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) : 12.80 (1H, s, OH-5), 7.66 (1H, dd, *J*=8.4 Hz and 2.1 Hz, H-6), 7.55 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2), 6.83 (1H, d,

Table I - ^{13}C -NMR data of compounds 1-3

carbon number	1	2	3
2	156.5	157.6	157.7
3	133.6	134.4	134.5
4	177.7	178.0	178.0
5	161.4	161.6	161.5
6	99.8	98.8	98.9
7	164.4	164.4	164.6
8	93.6	93.8	93.7
9	156.4	156.7	156.7
10	104.0	104.2	104.1
1'	121.2	120.9	119.8
2'	115.3	115.6	108.1
3'	145.0	145.4	146.0
4'	148.6	148.7	136.7
5'	116.1	115.8	146.0
6'	122.1	121.3	108.1
<hr/>			
glc 1"	101.9		
2"	71.3		
3"	75.9		
4"	68.0		
5"	73.2		
6"	60.2		
<hr/>			
rha 1"		102.0	102.1
2"		70.4	70.5
3"		70.7	70.6
4"		71.2	71.4
5"		70.1	70.1
6"		17.5	17.5

-75MHz, DMSO- d_6

$J=8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J=7.5$ Hz, anomeric H), 1.05 (3H in total, d, $J=6.1$ Hz, rha- CH_3), ^{13}C -NMR(75 MHz, DMSO- d_6) : <Table 1>

Compound 3 - Yellow amorphous powder, $[\alpha]_D^{20}$: -50.6° (c=1.0, MeOH), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3287 (OH), 1661 (C=O), 1613, 1512 (Aromatic C=C), 1317, 1245 (C-O), UV λ_{max} nm (MeOH): 345 (0.44), 255 (0.56) nm, (MeOH+NaOMe): 370(0.39), 330 (0.34), 270 (0.61)nm, (MeOH+ AlCl_3): 380 (0.31), 265 (0.55)nm, (MeOH+ AlCl_3 +HCl): 400 (0.25), 345 (0.30), 270 (0.50)nm, (MeOH+NaOAc): 385 (0.41), 270 (0.67)nm, (MeOH+NaOAc+ H_3BO_3): 365 (0.51), 260 (0.73)nm, Negative FAB MS (m/z): 463 $[\text{M}-\text{H}]^+$, ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): 6.87(2H, s, H-2', 6'), 6.35 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.18(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.18 (1H, d, $J=7.1$ Hz, anomeric H), 0.81 (3H in total, d, $J=6.1$ Hz, rha- CH_3), ^{13}C -NMR(75 MHz,

DMSO- d_6) : <Table 1>

실험결과 및 고찰

Compound 1는 노란색 분말로 FeCl_3 시액과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서는 3315 (OH), 1654 (C=O), 1608, 1508 (Aromatic C=C)등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 알 수 있었다. UV spectrum에서는 MeOH용액에서 360, 255 nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 325 nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7의 OH를 확인할 수 있었고, band I이 390 nm로 30 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+ H_3BO_3 을 넣었을 때 band I이 380 nm으로 19 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, AlCl_3 +HCl을 넣었을 때 band I이 400 nm으로 42 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다. ^1H -NMR spectrum에서는 δ 5.38에서 당의 anomeric proton이 doublet ($J=7.1$ Hz)으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 meta coupling하여 그 시그날이 δ 6.21, 6.41에서 각각 1H의 doublet ($J=2.1$ Hz)으로 5,7 dihydroxylation pattern으로 나타났고, B ring은 ABX 타입으로 H-5에 의한 시그날이 δ 6.83에서 doublet ($J=8.4$ Hz)으로, H-2'에 의한 시그날이 δ 7.96에서 doublet(2.1 Hz), H-6'에 해당하는 시그날이 δ 7.66에서 double-doublet ($J=8.4, 2.1$ Hz)으로 나타났다. 한편, ^{13}C -NMR spectrum에서 1은 quercetin골격에 의한 peak를 나타내었고, 모핵인 quercetin과 비교했을 때 C-2, C-4가 각각 9.6 ppm, 1.4 ppm 저자장 shift되고, C-3이 δ 133.5로 2.2 ppm 고자장 shift되는 것으로 보아 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다.¹⁵⁾ 또한 당에 해당하는 시그날은 δ 101.9, 71.3, 75.9, 68.0, 67.2, 60.2에서 관찰되어 당은 glucose임을 알 수 있었다.¹⁶⁾

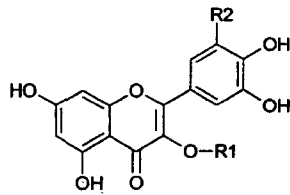
한편 Negative FAB MS spectrum을 통하여 m/z 463 $[\text{M}-\text{H}]^+$, 301 $[\text{M}-\text{glucose}]$ 피크를 관찰할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과의 해석과 표품의 문헌의 data를 비교하여 Compound 1은 quercetin의 C-3에

glucose가 결합되어 있는 quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside로 동정하였다.¹⁷⁾

Compound 2는 노란색 분말로 FeCl₃ 시액과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서는 3368 (OH), 1655 (C=O), 1603, 1508 (Aromatic C=C) 및 1301, 1201 (C=O)등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 알 수 있었다. UV spectrum에서는 MeOH용액에서 350, 255 nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift 시약으로 NaOMe를 가했을때 320 nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7의 OH를 확인할 수 있었고, band I이 380 nm로 30 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+H₃BO₃을 넣었을때 band I이 370 nm으로 20 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, AlCl₃+HCl을 넣었을때 band I이 395 nm으로 35 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 5.28에서 당의 anomeric proton이 doublet ($J=7.1$ Hz)으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 *meta* coupling하여 그 시그날이 δ 6.28, δ 6.42에서 각각 1H의 doublet ($J=1.8$ Hz)으로 5,7 dihydroxylation pattern으로 나타났고, B ring은 ABX 타입으로 H-5'에 의한 시그날이 δ 6.89에서 doublet ($J=8.4$ Hz)으로, H-2'에 의한 시그날이 δ 7.32에서 doublet ($J=2.1$ Hz), H-6'에 해당하는 시그날이 δ 7.28에서 double-doublet ($J=8.4, 2.1$ Hz)으로 나타났다. 또한 δ 1.05에서 rhamnose의 CH₃에 의한 doublet signal ($J=6.1$ Hz)이 나타났고, anomeric 수소는 δ 5.38에서 singlet으로 나타나 α 결합한 rhamnose임을 알 수 있었다. 한편, ¹³C-NMR spectrum에서 2는 quercetin골격에 의한 peak를 나타내었고, 모핵인 quercetin과 비교했을때 C-2, C-4가 각각 8.8 ppm, 1.1 ppm 저자장 shift되고, C-3이 δ 134.4로 2.9 ppm 고자장 shift되는 것으로 보아 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다.¹⁵⁾ 또한 당에 해당하는 시그날은 δ 102.0, 70.4, 70.7, 71.2, 70.1, 17.5에서 관찰되어 당은 rhamnose임을 알 수 있었다.¹⁶⁾ 한편 Negative FAB MS spectrum을 통하여 m/z 447 [M-H]⁺ 피크와 301 [M-rhamnose]를 관찰할 수 있다. 이상의 기기분석 결과로 Compound 2는 quercetin의 C-3에 rhamnose가 결합

되어 있는 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside임을 알 수 있었다.¹⁶⁾

Compound 3는 노란색 분말로 FeCl₃ 시액에서 양성으로 나타났으며, Mg+HCl 반응에도 양성이었다. IR spectrum에서는 3287 (OH), 1661 (C=O), 1613, 1512 (Aromatic C=C) 그리고 1317, 1245 (C-O)등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있어 flavonoid계 배당체임을 알 수 있었다. UV spectrum에서는 MeOH용액에서 345, 255 nm의 흡수대가 나타나 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을때 330 nm에 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 C-7의 OH를 확인할 수 있었고, band I이 370 nm로 25 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B-ring에 4'-OH가 있으며, 또한 NaOAc+H₃BO₃을 넣었을때 band I이 365 nm으로 20 nm 장파장 쪽으로 이동한 것으로 보아 B ring에 O-diOH가 결합되어 있음을 알 수 있었고, AlCl₃+HCl을 넣었을때 band I이 400 nm으로 55 nm 장파장 쪽으로 이동하므로 5-OH를 확인 할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 5.18에서 당의 anomeric proton이 doublet ($J=7.1$ Hz)으로 나타났으며, A ring의 H-6, H-8은 *meta* coupling하여 그 시그날이 δ 6.18, 6.35에서 각각 1H의 doublet ($J=1.8$ Hz)으로 5,7 dihydroxylation pattern으로 나타났고, B ring은 H-2', 6'에 의한 2H에 해당하는 singlet시그날이 나타나 B-ring은 3', 4', 5'-oxygenation pattern으로 나타나 이화합물의 모핵은 myricetin임을 알 수 있었다. 또한 δ 0.81에서 rhamnose의 CH₃에 의한 doublet signal ($J=6.1$ Hz)이 나타났고, anomeric 수소는 δ 5.18에서 singlet으로 나타나 α 결합한 rhamnose임을 알 수 있었다. 한편, ¹³C-NMR spectrum에서 3은 myricetin골격에 의한 peak를 나타내었고, 모핵인 myricetin과 비교했을때 C-2, C-4가 각각 8.7 ppm, 2.3 ppm 저자장 shift되고, C-3이 δ 134.5로 1.1 ppm 고자장 shift되는 것으로 보아 3번위치에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 알 수 있었다.¹⁵⁾ 또한 rhamnose에 의한 시그날이 δ 102.1, 70.5, 70.6, 71.4, 70.1, 17.5에서 관찰되었다. 한편 Negative FAB MS spectrum을 통하여 m/z 463 [M-H]⁻ 피크를 관찰할 수 있다. 이상의 기기분석 결과와 문헌과의 비교로 Compound 3은 myricetin의 C-3에 rhamnose가 결합되어 있는 myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside로 동정하였다.¹⁷⁾



	R ₁	R ₂
1	glucose	H
2	rhamnose	H
3	rhamnose	OH

결 론

오리나무 *Alnus*속식물은 최근 알코올해독, 항암작용 등의 약효가 언급되고 있어서 주목받고 있는 유용한 자원식물이 되고 있다.¹⁸⁻¹⁹⁾ *Alnus*속식물에 대한 페놀성화합물의 분리와 구조결정연구의 일환으로 우리나라의 자생종중의 하나인 두메오리나무 (*Alnus maximowiczii* Call)의 잎으로부터 페놀성화합물에 대한 천연물 화학적 연구를 시도하여 3종의 flavonoid 화합물을 분리하였으며 각각, quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (1), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (2) 및 myricetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (3)로 동정하였다. 이 화합물들은 본 식물에서는 처음으로 분리되었다.

감사의 말씀

이 논문은 기초과학교육연구 공동기기원의 NMR 및 MS기기를 이용하여 분석한 결과이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Lee, Y. N. : 원색한국식물도감, p63 (1997).
- Lee, W. C. : 원색한국기초식물도감, p51 (1996).
- Joeng, T. H. : 한국식물도감, p61 (1974).
- 中藥大辭典 (3권), 小學館, p3042 (1985).
- Terazawa, M., Okuyama, H. and Miyake, M. : Isolation of Hirsutanonol and Hirsutenone, Two new diarylheptanoids from the green bark of keyarnahan-noki, *Alnus hirsuta* Turcz. *Mokuzai gakkai-shi*, **19**, 45 (1973).
- Karches, J. J. and A. Laever, M. L. : Structure of oregonin, a Natural Diarylheptanoid Xyloside. *J. C. S. Chem. comm.* 649 (1974).
- Lee, M. W., Tanaka, T, Nonaka, G. and Nishioka, I. : Hirsutin, an ellagitannin with a diarylheptanoid moiety from *Alnus hirsuta* var. *microphylla*, *Phytochemistry*, **31**, 967 (1992).
- Tori, M., Hashimoto, A., Hirose, K. and Asakawa, Y. : Diarylheptanoids, flavonoids, stilbenoids, sesquiterpenoids and a phenanthrene from *Alnus maximowiczii*. *Phytochemistry*, **40**, 1263 (1995).
- Wada, H. Tachibana, H., Fuchino, H. and Tanaka, N. : Three new diarylheptanoid glycosides from *Alnus japonica*, *Chem. Pharm. Bull.* **46**, 1054 (1998).
- Gonzalez-Laredo, R. E., Chem, J., Karchesy, Y. M. and Karchesy, J. J. : Four New Diarylheptanoid Glycosides from *Alnus Rubra* Bank, *Nat. Prod. Lett.*, **13**, 75 (1999). constitutive, nitric oxide synthase, *Biochem. J.* 303, 289 (1994).
- Suga, T., Iwata, N. and Asakawa, Y. : Chemical constituents of the male Flower of *Alnus pendula* (Betulaceae), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2058 (1972).
- Asakawa, Y. : Chemical constituents of *Alnus sieboldiana* (Betulaceae) II. The isolation and structure of flavonoids and stilbenes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2761 (1971).
- Stikhin, V. A., Ban'kovskii, A. I., Glyzin, V. I. and Kir'yanova, I. A. : Quercetin-3-sophoroside from *Alnus glutinosa* and *Fraxinus lanceolata* pollens. *Chem. Nat. Comp.* **10**, 526 (1974).
- Lee, M.-W., Jeong, D.-W., Lee, Y.-A., Park, M.-S. and Toh, S.-H. : Flavonoids from the Leaves of *Alnus hirsuta*, *Yakhak Hoeji*, **43**, 547 (1999).
- Harbone, J. B. and Mabry, T. T. : The Flavonoids Advances in Research, Chapman and Hall, London. New York, p39 (1982).
- Agrawal, P. K. : Carbon-13 NMR of Flavonoids. Elsevier, New York, p336 (1989).
- Lee, M. W. : Flavonoids from the Leaves of *Betula platyphylla* var. *latifolia*, *Kor. J. pharmacogn.* **25**, 199-203 (1994).

- 18) Bae, C. I., Gong, J. M., Oh, J. W., Kim, H. J., Oh, G. J., Park, S. K., Chung, S. G. and Cho, E. H. : Studies on the cytotoxic constituent of *Alnus hirsuta* (Spach) RupR. *Yakhak Hoeji*, **41**, 559 (1997).
- 19) Lee, D. I., Chang, J. K., Lee, M. W. and Hong, S. G. : Effects of Oregonin, diarylheptanoid derivative from plant on antitumor, *Chung-Ang J. Pharm. Sci.* **12**, 67 (1998).