

## 후추(*Piper nigrum*) 열매의 Alkaloids\*<sup>1</sup>

박 일 권\*<sup>2</sup> · 이 학 주\*<sup>3†</sup> · 이 상 길\*<sup>2</sup> · 신 상 철\*<sup>2</sup> · 박 지 두\*<sup>2</sup> · 최 돈 하\*<sup>3</sup> · 안 용 준\*<sup>4</sup>

### Alkaloids from fruits of *Piper nigrum*\*<sup>1</sup>

Il-Kwon Park\*<sup>2</sup> · Hak-Ju Lee\*<sup>3†</sup> · Sang-Gil Lee\*<sup>2</sup> · Sang-Chul Shin\*<sup>2</sup> · Ji Doo Park\*<sup>2</sup> ·  
Don-Ha Choi\*<sup>3</sup> · Young-Joon Ahn\*<sup>4</sup>

### 요 약

후추 열매의 MeOH 추출물로부터 silica gel 및 preparative HPLC 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 5종의 알카로이드 화합물을 단리하였으며, NMR, MS 등의 기기분석 결과, *N*-isobutyl amide alkaloids인 pellitorin (I)를 비롯하여, quineensine (II), pipericide (III), retrofractamide A (IV)과 piperidine alkaloid인 piperine (V)으로 각각 동정하였다.

### ABSTRACT

Five amide alkaloids were isolated from the fruits of *Piper nigrum*. The structures were determined as : pellitorin (I), quineensine (II), pipericide (III), retrofractamide A (IV), and piperine (V) respectively on the basis of spectroscopic data.

**Keywords:** *Piper nigrum*, fruits, pellitorin, quineensine, pipericide, piperine, retrofractamide A

\*<sup>1</sup> 접수 2003년 1월 24일, 채택 2003년 8월 3일

\*<sup>2</sup> 임업연구원 산림병해충과 Div. Forest Insect Pests and Disease, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

\*<sup>3</sup> 임업연구원 화학미생물과 Div. Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

\*<sup>4</sup> 서울대학교 응용생물화학부 Div. Applied Biology and Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul Nation University, Seoul 151-742, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이학주(e-mail: hakju99@hanmail.net)

## 1. 서 론

후추는 자극성이 강한 맛을 보이고 방향성을 갖는 식물체로 인도가 주산지이고 동인도와 서인도, 브라질, 미국, 타이완, 인도네시아, 말레이반도 그리고 중국 등에 분포한다(牧野富太郎, 1989). 열매에 포함되어 있는 자극성 물질의 양은 약 6~13% 정도 되고 후추 정유의 양은 약 2~3%이다. 후추 열매는 오래 전부터 향신료, 콜레라, 소화불량, 설사, 다양한 위장병, 중풍과 관절염의 처방에 사용되어져 왔다(Siddiqui, 1997). 최근에는 후추과 식물체들이 해충 방제를 위한 선도 화합물 탐색에 주요 관심 대상이 되고 있으며, 이를 식물체에서 유래하는 이차대사산물을 이용하여 해충을 효과적으로 방제하고자 하는 연구가 오래전부터 수행되어 왔다(Jacobson, 1971; Elliott, 1977; Arnason, 1989; Isman, 1995; Hedin, 1997). 또한 후추과 식물체들의 살충성분으로는 급성독성을 나타내는 아미드 화합물 및 곤충생장을 억제하는 리그난 계통의 화합물들로 알려져 있다(MacKinnon, 1997).

본 연구는 농림 및 위생해충 방제를 위한 선택적 대체약제 개발 필요성에 따른 살충 생리활성물질을 탐색하는 과정에서 단리되어진 화합물들의 구조를 분광학적 방법을 이용하여 그 화학구조를 밝혔다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

후추열매는 1998년 11월 경동약령시장에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 추출 및 분획

후추열매는 50°C에서 2일간 건조기에서 건조시킨 후, 분쇄기로 분쇄하여 분말화 하였으며, 조제된 분말은 실온에서 48시간 동안 메탄올(methanol,

MeOH)에 침적시켜 추출하였으며, 이 조작을 2회 실시하였다. 여기서 얻어진 MeOH 조추출물은 헥산(*n*-hexane), 클로로포름(chloroform, CHCl<sub>3</sub>), 에칠아세테이트(ethyl acetate, EtOAc) 및 부탄올(Butanol)을 사용하여 순차연속추출하여 용매 분획 하였다.

### 2.3. 기기분석

단리화합물에 대한 질량스펙트럼(MS)은 JEOL GSX 400, 핵자기공명(NMR)스펙트럼(<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, HMQC, HMBC)은 서울대 농생대 농업생물신소재 연구소의 JNM-LA 400F7 NMR (JEOL, Japan) 및 농업과학공통기기센터의 AVANCE 600 FT NMR (Bruker, Germany)를 이용하여 측정하였다.

### 2.4. 각 성분의 분리

후추 열매의 MeOH 추출물의 CHCl<sub>3</sub> 가용부(249.5 g)를 CHCl<sub>3</sub>-MeOH (95:5~0:100, v/v)을 용출용매로 하는 silica gel column 크로마토그래피를 이용하여 3개의 분획물(PCF-1~PCF-3)로 하였으며, 이 중 두번째 분획물(PCF-2)을 hexane-EtOAc (1:2, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column를 사용하여 2개의 분획물(PCF-2-1~PCF-2-2)로 나누었으며, 다시 PCF-2-1 분획물로부터 hexane-EtOAc (1:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column으로 4개의 분획물(PCF-2-1-1~PCF-2-1-4)로 나누었다.

#### 2.4.1. 화합물 I

위의 CHCl<sub>3</sub> 가용부의 PCF-2-1-1 분획물로부터 hexane-EtOAc (3:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column으로 4개의 분획물(PCF-2-1-1-1~PCF-2-1-1-4)로 나누었으며, 이 중 세 번째 분획물인 PCF-2-1-1-3으로부터 CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (4:1, v/v)을 용매로 한 prep. HPLC (C<sub>18</sub>, Phenomex)를 이용하여 화합물 I (45 mg)을 단리하였다.

Table 1. <sup>13</sup>C-NMR data of compounds I ~ V (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)

C	I	II	III	IV	V*
1	166.40	166.35	166.31	166.27	165.58
2	121.76	121.74	121.87	122.23	120.26
3	141.27	141.29	141.20	141.00	142.60
4	128.20	129.31 <sup>++</sup>	128.40	128.80	138.34
5	128.20	129.31 <sup>++</sup>	142.77	141.75	125.54
6	32.92	32.85 <sup>+</sup>	32.78	32.85	-
7	28.49	29.00	28.31 <sup>+</sup>	32.18	-
8	31.37	28.72	28.94 <sup>+</sup>	127.70	-
9	22.47	28.94	32.67	130.18	-
10	14.01	29.33	128.95	-	-
11	-	32.90 <sup>+</sup>	129.55	-	-
12	-	143.10	-	-	-
13	-	129.35 <sup>++</sup>	-	-	-
1'	46.92	46.91	46.91	46.93	-
2'	28.63	28.63	28.63	28.63	43.40 <sup>++</sup>
3'	20.13	20.13	20.12	20.13	25.79 <sup>+</sup>
4'	20.13	20.13	20.12	20.13	24.83
5'	-	-	-	-	26.90 <sup>+</sup>
6'	-	-	-	-	47.07 <sup>++</sup>
1''	-	132.45	132.34	132.08	131.19
2''	-	105.37	105.38	105.43	105.84
3''	-	146.52	147.92	147.94	148.36
4''	-	149.90	146.58	146.74	148.27
5''	-	108.22	108.22	108.23	108.64
6''	-	120.19	120.23	120.39	122.64
-OCH <sub>2</sub> O-	-	100.90	100.91	100.95	101.43

\* 150 MHz ; +, ++ : Assignments were interchangeable.

White powder. EI-MS *m/z* : 223 (M<sup>+</sup>), 208, 180, 167, 151 (base ion), 113, 96. CI-MS *m/z* : 224 (M<sup>+</sup>+1). <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data : Table 1, 2. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations : H-2↔H-3, H-3↔

H-4/H-5, H-5↔H-6, H-6↔H-7, H-7↔H-8/H-9, H-9↔H-10, H-1'↔H-2', H-2'↔H-3'/H-4'. HMBC correlations : CH<sub>3</sub>-10→C-8/C-9, CH<sub>3</sub>-3'/4'→C-1'/C-2'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-8→C-9, CH<sub>2</sub>-9→C-8, CH-2'

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR data of compounds I ~ V (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)

H	I	II	III	IV	V**
2	5.76, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	5.74, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	5.75, <i>d</i> ( <i>J</i> = 14.8)	5.76, <i>d</i> ( <i>J</i> = 14.8)	6.43, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)
3	7.19, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	7.19, <i>dd</i> ( <i>J</i> = 15.0, 15.0)	7.19, <i>dd</i> ( <i>J</i> = 14.8, 15.0)	7.19, <i>dd</i> ( <i>J</i> = 14.8, 15.0)	7.40, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)
4	6.09, <i>m</i>	6.12, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	6.14, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	6.16, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	6.72, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)
5	6.09, <i>m</i>	6.07, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	6.07, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	6.01, <i>m</i>	6.72, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)
6	2.13, <i>dd</i> ( <i>J</i> = 7.0, 13.8)	2.15, <i>m</i>	2.17, <i>m</i>	2.30, <i>d</i> ( <i>J</i> = 3.1)	-
7	1.37, <i>m</i>	1.42, <i>m</i>	1.46, <i>m</i>	2.31, <i>d</i> ( <i>J</i> = 3.1)	-
8	1.28, <i>m</i>	1.32, <i>m</i>	1.46, <i>m</i>	5.97, <i>m</i>	-
9	1.28, <i>m</i>	1.32, <i>m</i>	2.17, <i>m</i>	6.30, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	-
10	0.88, <i>t</i> ( <i>J</i> = 6.8)	1.42, <i>m</i>	5.98, <i>m</i>	-	-
11	-	2.15, <i>m</i>	6.28, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	-	-
12	-	6.02, <i>m</i>	-	-	-
13	-	6.27, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15.0)	-	-	-
1'	3.16, <i>t</i> ( <i>J</i> = 6.4)	3.16, <i>t</i> ( <i>J</i> = 6.4)	3.16, <i>t</i> ( <i>J</i> = 6.4)	3.16, <i>t</i> ( <i>J</i> = 6.4)	-
2'	1.76, <i>m</i>	1.76, <i>m</i>	1.78, <i>m</i>	1.79, <i>m</i>	3.57, <i>m</i>
3'	0.92, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.93, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.91, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.92, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	1.58, <i>m</i>
4'	0.92, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.93, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.93, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	0.92, <i>d</i> ( <i>J</i> = 6.6)	1.65, <i>m</i>
5'	-	-	-	-	1.58, <i>m</i>
6'	-	-	-	-	3.57, <i>m</i>
2''	-	6.89, <i>s</i>	6.89, <i>s</i>	6.89, <i>s</i>	6.97, <i>d</i> ( <i>J</i> = 15)
5''	-	6.74, <i>m</i>	6.74, <i>m</i>	6.74, <i>m</i>	6.77, <i>d</i> ( <i>J</i> = 8.0)
6''	-	6.74, <i>m</i>	6.74, <i>m</i>	6.74, <i>m</i>	6.88, <i>dd</i> ( <i>J</i> = 15.8, 8.0)
-OCH <sub>2</sub> O-	-	5.93, <i>s</i>	5.93, <i>s</i>	5.93, <i>s</i>	5.96, <i>s</i>
NH	5.60, <i>br. s</i>	5.50, <i>br. s</i>	5.49, <i>br. s</i>	5.52, <i>br. s</i>	-

\* Data was recorded in methanol-*d*<sub>4</sub>; *J* values in parentheses are recorded in Hz.

\*\* 600 MHz

→C-1'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-6→C-4/C-5/C-7/C-8, CH-2→C-1/C-4, CH-4/5→C-2/C-3, CH-3→C-1/C-4/C-5, CH<sub>2</sub>-1'→C-1, CH<sub>2</sub>-7→C-6/C-9.

#### 2.4.2. 화합물 II

위의 CHCl<sub>3</sub> 가용부의 PCF-2-1-3 분획물로부터 화합물 II (50 mg)를 분리하였다.

White powder. EI-MS *m/z* : 383 (M<sup>+</sup>, base ion), 248, 180, 161, 152, 135, 131, 103. CI-MS *m/z* : 384 (M<sup>+</sup>+1). <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data : Table 1, 2. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations : H-2↔H-3, H-3↔H-4, H-4↔H-5, H-5↔H-6, H-6/H-8↔H-7/H-9, H-9↔H-10, H-10↔H-11, H-11↔H-12, H-12↔H-13, H-1'↔H-2', H-2'↔H-3'/H-4'. HMBC correlations : CH<sub>3</sub>-3'/4'→C-1'/C-2'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-8/9→C-7/C-8/C-9/C-10, CH-2'→C-1'/C-3'/C-4', C H<sub>2</sub>-6/11→C-7/C-8/C-9/C-10, CH-2→C-1/C-3, CH-4/5/12→C-2/C-3/C-1'', CH-3→C-1/C-2, CH<sub>2</sub>-1'→C-1/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-7/10→C-6/C-8/C-9/C-11, CH-2''→C-13/C-3'/C-4''/C-5''/C-6'', CH-5''/6''→C-13/C-1''/C-2''/C-3''/C-4'', CH<sub>2</sub>-7''→C-3''/C-4''.

#### 2.4.3. 화합물 III

위의 CHCl<sub>3</sub> 가용부의 PCF-2-1-2 분획물로부터 hexane-EtOAc (3:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column으로 4개의 분획물(PCF-2-1-2-1~PCF-2-1-2-4)로 나누었으며, 이 중 첫번째 분획물인 PCF-2-1-2-1으로부터 hexane-EtOAc (3:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column으로 3개의 분획물(PCF-2-1-2-1-1~PCF-2-1-2-1-3)로 나누었으며, 이 중 마지막 분획물인 PCF-2-1-2-1-3으로부터 CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (4:1, v/v)을 용매로 한 prep. HPLC (C<sub>18</sub>, Phenomex)를 이용하여 화합물 III (25 mg)을 얻었다.

White powder. EI-MS *m/z* : 355 (M<sup>+</sup>), 283, 255, 240, 220, 180, 135 (base ion), 131, 103. CI-MS *m/z* : 356 (M<sup>+</sup>+1). <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data : Table 1, 2. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations : H-2↔H-3, H-3↔H-4, H-4↔H-5, H-5↔H-6, H-6/H-8↔H-7/

H-9, H-9↔H-10, H-10↔H-11, H-1'↔H-2', H-2'↔H-3'/H-4'. HMBC correlations : CH<sub>3</sub>-3'/4'→C-1'/C-2'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-7/8→C-5/C-7/C-8/C-10, CH-2'→C-1'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-6/9→C-4/C-4/C-5/C-7/C-8/C-10/C-11, CH-2→C-1/C-3/C-4, CH-4/5→C-2/C-3/C-5, CH-3→C-1/C-2/C-4/C-5, CH<sub>2</sub>-1'→C-1/C-2'/C-3'/C-4', CH-10→C-1'', CH-2''→C-11/C-3''/C-4''/C-5''/C-6'', CH-5''/6''→C-11/C-1''/C-2''/C-3''/C-4'', CH<sub>2</sub>-7''→C-3''/C-4'', CH-11→C-1''/C-2''/C-6''.

#### 2.4.4. 화합물 IV

위의 CHCl<sub>3</sub> 가용부의 PCF-2-1-2 분획물로부터 hexane-EtOAc (3:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel column으로 4개의 분획물(PCF-2-1-2-1~PCF-2-1-2-4)로 나누었으며, 이 중 두번째 분획물인 PCF-2-1-2-2으로부터 hexane-EtOAc (3:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel column으로 4개의 분획물(PCF-2-1-2-2-1~PCF-2-1-2-2-4)로 나누었으며, 이 중 두번째 분획물인 PCF-2-1-2-2-2으로부터 CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (4:1, v/v)을 용매로 한 prep. HPLC (C<sub>18</sub>, Phenomex)를 이용하여 화합물 IV (42 mg)를 얻었다.

White powder. EI-MS *m/z* : 327 (M<sup>+</sup>), 161 (base ion), 131, 103, 77. CI-MS *m/z* : 328 (M<sup>+</sup>+1). <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data : Table 1, 2. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations : H-2↔H-3, H-3↔H-4, H-4↔H-5, H-5↔H-6, H-6↔H-7, H-8↔H-9, H-1'↔H-2', H-2'↔H-3'/H-4'. HMBC correlations : CH<sub>3</sub>-3'/4'→C-1'/C-2'/C-3'/C-4', CH<sub>2</sub>-6/7→C-6/C-7/C-8/C-9, CH-2'→C-1'/C-3'/C-4', CH-9→C-1''/C-2''/C-6''/C-8, CH-2→C-1/C-4, CH-4/5→C-2/C-3/C-4/C-5/C-6/C-7, CH-3→C-1/C-2/C-4/C-5, CH<sub>2</sub>-1'→C-1/C-2'/C-3', CH-8→C-7/C-1'', CH-2''→C-9/C-3''/C-4''/C-6'', CH-5''/6''→C-9/C-1''/C-2''/C-3''/C-4'', CH<sub>2</sub>-7''→C-3''/C-4''.

#### 2.4.5. 화합물 V

위의 CHCl<sub>3</sub> 가용부의 PCF-2-1-3 분획물로부터 화합물 V (30 g)를 분리하였다.

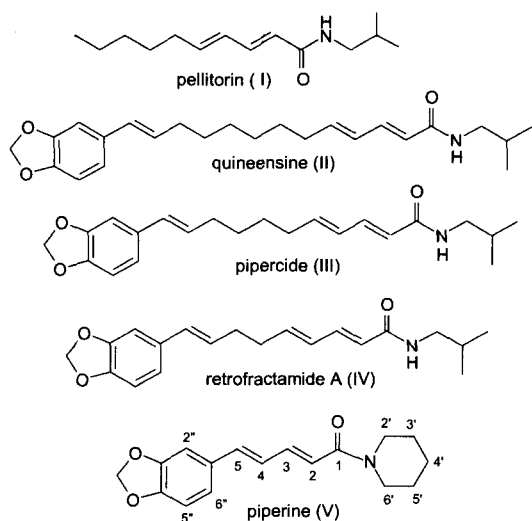


Fig. 1. Compounds isolated from fruits of *Piper nigrum*.

White crystal. EI-MS  $m/z$ : 285 ( $M^+$ , base ion), 201, 173, 143, 115, 84.  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR data: Table 1, 2.  $^1H$ - $^1H$  COSY correlations: H-2  $\leftrightarrow$  H-3, H-3  $\leftrightarrow$  H-4, H-4  $\leftrightarrow$  H-5, H-2'/6'  $\leftrightarrow$  H-3'/5', H-4'  $\leftrightarrow$  H-3'/5', H-5''  $\leftrightarrow$  H-6''. HMBC correlations: CH-2  $\rightarrow$  C-1/C-3/C-5, CH-3  $\rightarrow$  C-1/C-2/C-4/C-5, CH-4/5  $\rightarrow$  C-3/C-1''/C-2'', CH-2''  $\rightarrow$  C-3''/C-4''/C-5'', CH-5''  $\rightarrow$  C-1''/C-3''/C-4'', CH-6''  $\rightarrow$  C-2''/C-4'', CH<sub>2</sub>-7''  $\rightarrow$  C-3''/C-4'', CH<sub>2</sub>-4'  $\rightarrow$  C-2'/C-3'/C-5'/C-6', CH<sub>2</sub>-3'/5'  $\rightarrow$  C-2'/C-3'/C-4'/C-5'/C-6'.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 단리화합물의 화학구조

##### 3.1.1. 화합물 I (pellitorin)

화합물 I 은 백색 분말로 얻어졌으며, EI-MS에서 molecular ion peak ( $M^+$ )가  $m/z$  223에서 나타났으며, CI-MS 스펙트럼에서도 224 ( $M^+ + 1$ )를 확인할 수 있었다. 이는 분자구조 중에 질소의 존재를 시사하고 있다(Robert, 1996).  $^1H$ -NMR 스펙트

럼에서  $\delta$  0.88 (3H,  $J = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-10)에 나타난 triplet의 시그널은 말단부분구조의 H-10번의 methyl proton에 기인하며,  $\delta$  0.92 (6H,  $J = 6.6$  Hz, CH<sub>3</sub>-3',4')에 나타난 6H에 해당하는 doublet는 isobutyl 기의 말단구조에 존재하는 H-3', H-4'의 methyl proton에 각각 귀속하였다. 또한  $\delta$  3.16 (2H,  $J = 6.4$  Hz, H-1')에 나타난 2H의 triplet은 전형적인 isobutylamide (-NH-CH<sub>2</sub>-CH-)기의 methylene proton에 유래한다(Siddiqui, 1997).  $\delta$  5.60에 나타나는 완만한 singlet의 시그널은 아미드기의 질소에 결합한 proton을 나타낸다. DEPT (45°, 90°, 135°)법에 의한  $^{13}C$ -NMR 스펙트럼에서는 모두 14개의 탄소 시그널이 나타났으며, 이 중 quaternary 탄소가 1개, tertiary 와 secondary 탄소가 각 5개씩, 그리고 primary 탄소가 3개임을 확인할 수 있었다.  $\delta$  46.92,  $\delta$  28.63,  $\delta$  20.13,  $\delta$  20.13의 4개의 탄소 시그널은 isobutyl 부분구조의 C-1', C-2', C-3' 및 C-4'의 탄소에,  $\delta$  166.40의 시그널은 아미드기(-NH-C=O)의 C-1번 탄소에 각각 귀속하였다. 이상의 기기분석 결과, 화합물 I 은 *N*-isobutyl-2E, 4E-decadienoic amide인 pellitorin 으로 동정하였다(Fig. 1).

##### 3.1.2. 화합물 II (quineensine)

백색 분말로 단리되어진 화합물 II는 EI-MS 스펙트럼에서는 molecular ion peak ( $M^+$ )가  $m/z$  383, 그리고 CI-MS에서는 384 ( $M^+ + 1$ )를 나타냈다.  $^1H$ -NMR 스펙트럼의  $\delta$  5.93 (2H)에 나타난 singlet의 시그널은 특징적인 methylenedioxy기에 서 유래하는 methylene proton에 귀속하였다.  $\delta$  5.74 (1H,  $J = 15.0$  Hz, CH-2), 6.02 (1H,  $J = 15.0$  Hz, CH-12), 6.07 (1H,  $J = 15.0$  Hz, CH-5), 6.12 (1H,  $J = 15.0$  Hz, CH-4), 6.27 (1H,  $J = 15.0$  Hz, CH-13)의 5H에 해당하는 5개의 doublet와  $\delta$  7.19 (1H,  $J = 15.0, 15.0$  Hz, CH-3)의 1H에 해당하는 1개의 double doublet 시그널은 그 결합정수( $J = 15.0$  Hz)로부터 분자구조가 *trans* 형태를 나타내는 화합물임을 시사하고 있다.  $\delta$  5.50 (1H, NH)의 완만한 singlet의 시그널은 아미드의 질소에 결합

한 proton에 기인한다.  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 총 24개의 탄소 시그널 중 secondary 탄소가 8개가 존재하는 것으로, 저자장측에 나타난  $\delta$  100.90은 methylenedioxy (-OCH<sub>2</sub>O-)를 비롯하여,  $\delta$  32.85 (C-6), 29.00 (C-7), 28.72 (C-8), 28.94 (C-9), 29.33 (C-10) 및  $\delta$  32.90 (C-11)의 탄소 시그널에 각각 귀속하였다. 화합물 II의 HMBC 스펙트럼에서 벤젠핵의 C-3"와 C-4"와  $\delta$  5.93 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-)에서 나타나는 methylenedioxy 유래의 proton과의 상관피크의 존재를 확인함으로써 methylenedioxy기는 C-3"와 C-4" 사이에 결합하고 있음을 알 수 있다.  $\delta$  166.35에 나타난 시그널은 아미드기의 기인하는 것으로 C-1 탄소에 귀속하였다. 이상의 결과 화합물 II는 *N*-isobutyl-13-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2E, 4E, 12E-tridecatrienoic amide인 quineensine으로 동정하였다(Fig. 1).

### 3.1.3. 화합물 III (piperidine)

화합물 III은 백색분말로 얻어졌으며, EI-MS에서 분자 ion peak ( $M^+$ )가  $m/z$  355, CI-MS에서는  $m/z$  356 ( $M^+ + 1$ )를 나타냈다.  $^1\text{H}$ -NMR의 고자장측에 나타나는  $\delta$  2.17 (4H, m, H-6/H-9) 및  $\delta$  1.46 (4H, m, H-7/H-8)의 8H에 해당하는 multiplet의 시그널은 분자구조 중의 H-6/H-8과 H-7/H-8의 methylene proton에 유래하며,  $\delta$  1.78 (2H, m, H-2')의 2H는 isobutyl기의 methylene proton에 기인한다.  $\delta$  5.93 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-)은 methylenedioxy 부분구조의 proton에 귀속하였다. 이는  $^{13}\text{C}$ -NMR (DEPT) 스펙트럼에서 6개의 olefinic proton 시그널의 존재로부터도 확인할 수 있었다. 화합물 III의  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 스펙트럼에서 H-2에서부터 H-11 proton 까지의 proton 사이의 상관피크와 H-1'에서 H-4' proton 사이의 상관피크를 각각 확인할 수 있었다. 또한 HMBC 스펙트럼에서 H-1', H-2 및 H-3의 proton과 C-1탄소와의 교차피크의 존재로부터 분자구조 중에 아미드기가 포함되어진 구조의 화합물임을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 모두 22개의 탄소 시그널이 나타났으며, 이 중 quaternary 탄소가 4개, tertiary 탄소가 9

개 임을 알 수 있었다. 저자장측의 방향핵에서 나타나는  $\delta$  105.38,  $\delta$  108.22,  $\delta$  120.23의 3개의 시그널은 C-2", C-5", C-6"의 methine 탄소에, 그리고  $\delta$  132.34,  $\delta$  147.92,  $\delta$  146.58은 C-1", C-3", C-4"에 각각 귀속하였다. 그밖의 기기분석 결과와 문헌 (Miyakado, 1979; Masakazu, 1979) 등과 비교한 결과, 화합물 III은 *N*-isobutyl-11-(3, 4-methylenedioxy-phenyl)-2E, 4E, 10E-undecatrienoic amide인 piperidine으로 동정하였다(Fig. 1).

### 3.1.4. 화합물 IV (retrofractamide A)

화합물 IV는 EI-MS에서 molecular ion peak ( $M^+$ )가  $m/z$  327에서, 주요 이온 peak로서는  $m/z$  161 (base ion), 131, 103 등을 나타냈다.  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼에서  $\delta$  6.89 (1H s, H-2")의 1개의 singlet와  $\delta$  6.74 (2H, m, H-5"/6")의 2H에 해당하는 2개의 multiplet 시그널은 방향핵에 기인하는 것으로 H-2", H-5" 및 H-6"의 proton에 각각 귀속하였다. DEPT법에 의한  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 모두 20개의 탄소 시그널이 나타났으며, quaternary 탄소가 4개, tertiary 탄소가 10개, secondary 탄소가 4개, 그리고 primary 탄소가 2개 임을 알 수 있었다. 그밖의 기기분석(COSY, HMQC, HMBC) data로부터, 위의 화합물 III보다 탄소(methylene)가 2개 적은 화합물임을 확인하였다. 이상의 결과, 화합물 IV는 *N*-isobutyl-9-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-2E, 4E, 8E-nonatrienoic amide인 retrofractamide A로 동정하였다(Fig. 1).

### 3.1.5. 화합물 V (piperine)

후추 MeOH 추출물 중의 중요한 성분의 하나로 여겨지는 화합물 V는 백색의 결정성 물질로 단리되었으며, EI-MS에서 molecular ion peak ( $M^+$ )가  $m/z$  285에서, 그리고 주요 이온 peak로서는  $m/z$  201, 173, 143, 115 등을 나타냈다.  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼의 고자장측에 나타나는  $\delta$  1.58 (4H),  $\delta$  1.65 (2H) 및  $\delta$  3.57 (4H)의 10H에 해당하는 multiplet의 시그널은 piperidine 부분구조의 H-3'/5', H-4',

H-2'/6'의 methylene proton에 각각 귀속하였다. 방향족 영역의  $\delta$  6.77 (1H,  $J = 8.0$  Hz, H-5''),  $\delta$  6.88 (1H,  $J = 1.5$  Hz, H-2'')에서 나타나는 2개의 doublet 시그널과  $\delta$  6.88 (1H,  $J = 8.0$  Hz, H-6'')의 double doublet는 그 결합정수가 전형적인 *ortho*, *meta* 관계에 의한 것으로 methylenedioxyphenyl기의 H-5'', H-2'' 및 H-6''의 methine 탄소에 유래한다. 화합물 V의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 모두 17개의 탄소 시그널이 나타나 있으며, 이 중  $\delta$  105.84는 C-2''에,  $\delta$  108.64는 C-5'', 그리고  $\delta$  122.64는 C-6''에 귀속하였다. 또한  $\delta$  165.58는 아미드기의 탄소(C=O)에 유래한다. 이상의 결과, 화합물 V는 *trans*, *trans*-5-[1, 3-benzodioxol-5-yl]-1-piperidino-2, 4-pentadien-1-one인 piperine으로 동정하였다(Fig. 1).

#### 4. 결론

후추 열매의 MeOH 추출물로부터 silica gel 및 prep. HPLC (C<sub>18</sub>, Phenomex) 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 5종의 화합물을 단리하였으며, NMR, MS 등의 기기분석 결과 *N*-isobutyl amide alkaloids인 pellitorin (I)를 비롯하여, quineensine (II), pipericide (III), retrofractamide A (IV)와 piperidine alkaloid인 piperine (V)으로 각각 동정하였다. 이들 화합물들 중 retrofractamide A (IV)는 후추 열매에서 분리 되었다는 보고가 아직 없다.

#### 참고 문헌

1. Arnason J. T. 1997. Efficacy of botanicals from the Meliaceae and Piperaceae. *In* Phytochemical Pest Control Agents (P. Hedin, R. Hollingworth, J. Miyamoto, E. Masler and D. Thompson, eds.) ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc., Washington, D. C. pp. 38~48.
2. Elliot M., 1977. Synthetic pyrethroids. *In* Synthetic pyrethroids. ed. by M. Elliot. ACS Symposium Series 42. Washington. pp. 1~28.
3. Hedin P. A., R. M. Hollingworth, E. P. Masler, J. Miyamoto, and D. G. Thompson (eds). 1971. Phytochemicals for pest control, ACS Symp. Ser. No 658, American Chemical Society, Washington, DC, USA. pp. 585.
4. Isman M. B. 1995. Leads and prospects for the development of new botanical insecticides. *Rev. Pestic. Toxicol.* 3: 1~20.
5. Jacobson M., and D. G. Crosby. 1971. Naturally occurring insecticides. Marcel Dekker, New York, USA. pp. 585.
6. Miyakado *et al*, 1979. The Piperaceae amides I: Structure of pipericide, a new insecticidal amide from *Piper nigrum*. *Agric. Biol. Chem.* 43: 1609~1611.
7. MacKinnon. S., D. Chauret, M. Wang, R. Mata, R. Pereda-Miranda, A. Jimine, C. B. Bernard, H. G. Krishnamurty, L. J. Poveda, P. E. Sanchez-Vindas, J. T. Arnason, and T. Durst. 1997. Botanicals from the Piperaceae and Meliceae of the American Neotropics: Phytochemistry. *In* Phytochemical Pest Control Agents (P. Hedin, R. Hollingworth, J. Miyamoto, E. Masler and D. Thompson, eds.) ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc., Washington, D. C. pp. 49~57.
8. Miyakado, M., and H. Yoshioka. 1979. The Piperaceae amides II: Synthesis of pipericide, a new insecticidal amide from *Piper nigrum* L. *Agric. Biol. Chem.* 43: 2413~2415.
9. Robert M. S., F. X. Webster. 1996. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, Inc. pp. 482.
10. Siddiqui B. S., S. Begum, T. Gulzar, Farhat and F. Noor. 1997. An amide from fruits of *Piper nigrum*. *Phytochemistry.* 45(8): 1617~1619.
11. 牧野富太郎, 1989. 牧野新日本植物圖鑑. 北隆館. pp. 1404.