

เพนนิลโพรพานอยด์จากผลและต้นตะค้ำน



นายสมภพ ประธานธูรารักษ์

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา เกษีษศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชา เกษีษ เวท

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-702-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016621

i 10311609

PHENYLPROPANOIDS FROM FRUITS AND STEMS OF PIPER RIBESIOIDES

Mr. Sompop Prathanturarug

**A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for The Degree of Master of Science in Pharmacy**

Department of Pharmacognosy

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-702-1



Thesis Title PHENYLPROPANOIDS FROM FRUITS AND STEMS OF PIPER
RIBESIOIDES
By Mr. Sompop Prathanturarug
Department Pharmacognosy
Thesis Advisor Associate Professor Nijsiri Ruangrunsi

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
.....Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Payom Tantivatana
.....Chairman
(Professor Payom Tantivatana, Ph.D.)

Nijsiri Ruangrunsi
.....Thesis Advisor
(Associate Professor Nijsiri Ruangrunsi, M.Sc.)

Aimon Somanabandhu
.....Member
(Assistant Professor Aimon Somanabandhu, Ph.D.)

Apichart Suksamrarn
.....Member
(Associate Professor Apichart Suksamrarn, Ph.D.)



สมภพ ประธานธรรารักษ์ : เฟนนิลโพรพานอยด์จากผลและต้นตะค้ำน (PHENYLPROPANOIDS FROM FRUITS AND STEMS OF PIPER RIBESIOIDES) อ.ที่ปรึกษา : รศ.นิจศิริ เรืองรังษี, 235 หน้า. ISBN 974-577-702-1

จากการตรวจสอบสิ่งสกัดในชั้นคลอโรฟอร์มของผลตะค้ำน (*Piper ribesoides* Wall.) พบสารที่มีสูตรโครงสร้างเป็นเฟนนิลโพรพานอยด์ 2 ชนิด คือ hinokinin และ bornyl *p*-coumarate ซึ่งสารชนิดหลังนี้ยังไม่เคยมีรายงานว่าพบในพืชสกุล *Piper* มาก่อน นอกจากนั้นในลำต้นตะค้ำน (*Piper ribesoides* Wall.) นำมาแยกได้สารที่มีสูตรโครงสร้างเป็นเบนซีนอยด์ 2 ชนิด คือ methyl 2E,4E,6E-7-phenyl-2,4,6-heptatrienoate และ methyl piperate และสารที่ยังไม่พิสูจน์สูตรโครงสร้างอีก 4 ชนิด

การพิสูจน์สูตรโครงสร้างของสาร hinokinin, bornyl *p*-coumarate, methyl 2E,4E,6E-7-phenyl-2,4,6-heptatrienoate และ methyl piperate โดยใช้คุณสมบัติทางเคมี, คุณสมบัติทางกายภาพ และข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี

ภาควิชา เลขที่
สาขาวิชา เลขที่
ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อผู้พิมพ์ สมภพ ประธานธรรารักษ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา น.จ.นิจศิริ เรืองรังษี



SOMPOP PRATHANTURARUG : PHENYLPROPANOIDS FROM FRUITS AND STEMS OF
PIPER RIBESIOIDES. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. NIJSIRI RUANGRUNGSI,
M.Sc. 235 pp. ISBN 974-577-702-1

Examination of the chloroform extract of *Piper ribesoides* Wall. fruits revealed the presence of two phenylpropanoids ; hinokinin and bornyl *p*-coumarate, the latter of which has never been reported in the genus *Piper* before. Two benzenoids ; methyl 2E,4E,6E-7-phenyl-2,4,6-heptatrienoate and methyl piperate, and four unidentified components were isolated from the stems of *Piper ribesoides* Wall.

The structure elucidation of hinokinin, bornyl *p*-coumarate, methyl 2E,4E,6E-7-phenyl-2,4,6-heptatrienoate and methyl piperate was based on the chemical and physical properties including the spectroscopic data.

ภาควิชาเลขชี้แจง.....

สาขาวิชาเลขชี้แจง.....

ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อนิติกร พงษ์ภพ ประทานธรรมาภัย

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาทิตย์ ธีระกุล



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deepest appreciation and grateful thanks to his advisor, Associate Professor Nijisiri Ruangrungsi of the department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, for his helpful guidances, suggestions, keen interest and continual encouragements throughout the course of this work.

The author would like to acknowledge his grateful thanks to Professor Gordon L. Lange and Mr. Michael G. Organ, Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, for their assistance in determining and interpreting the IR absorption, NMR and Mass spectral data.

The author would also like to acknowledge his appreciation to Professor Chawee Bunnag, Dean of Faculty of Pharmacy, Rangsit College, for her encouragement, also for her kindness and sympathy throughout.

The author would further like to extend his sincere thanks to all staff members of the Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, for their kindnesses and helps.

Finally, thanks are also due to Graduate School, Chulalongkorn University, for granting her partial financial support of eleven thousand and fifty bath to fulfill this investigation.



CONTENTS

	Page
ABSTRACT (Thai).....	iv
ABSTRACT (English).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	viii
LIST OF TABLES.....	x
ABBREVIATIONS.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II HISTORICAL	
1. INTRODUCTION TO PHENYLPROPANOIDS.....	4
2. CLASSIFICATION OF PHENYLPROPANOIDS.....	5
3. BIOSYNTHESIS OF PHENYLPROPANOIDS.....	34
4. CHEMOTAXONOMY OF PHENYLPROPANOIDS.....	57
5. CHEMICAL CONSTITUENTS OF <i>Piper</i> SPECIES.....	89
CHAPTER III EXPERIMENTAL	
1. SOURCE OF PLANT MATERIAL.....	136
2. GENERAL TECHNIQUES.....	136
3. EXTRACTION AND PURIFICATION.....	139
4. CHARACTERIZATION OF THE ISOLATED COMPOUNDS.....	140
CHAPTER IV DISCUSSION.....	155
CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	160
REFERENCES.....	161
APPENDIX.....	204
VITA.....	235



LIST OF FIGURES

Figure	Page
1. <i>Piper ribesioids</i> Wall., Piperaceae.....	3
2. General structures of lignans.....	13
3. General structures of neolignans.....	18
4. Biosynthesis of shikimate.....	35
5. Biosynthesis of prephenate.....	37
6. Biosynthesis of L-phenylalanine and L-tyrosine.....	39
7. Biosynthesis of hydroxycinnamic acids.....	41
8. Biosynthesis of eugenol.....	42
9. Biosynthesis of coumarin.....	44
10. Biosynthesis of umbelliferone.....	45
11. Biosynthesis of cichoriin.....	46
12. Biosynthesis of puberulin.....	47
13. Biosynthesis of leptorumol.....	48
14. Biosynthesis of propacin.....	50
15. Biosynthesis of sinapic acid.....	52
16. Biosynthesis of coniferyl alcohol.....	52
17. Biosynthesis of chalcone and flavanone.....	53
18. Biosynthesis of flavan-3,4-diol and flavan-3-ol.....	55
19. Biosynthesis of calophyllolide.....	56
20. Some lignans of <i>Piper clusii</i> Cass DC.*	135
21. Some lignans of <i>Piper trichostachyon</i> DC (fruits).....	135a
22. The proposed fragmentation pattern of hinokinin.....	156
23. The proposed fragmentation pattern of bornyl p-coumarate	157
24-29 Thin-layer chromatograms of isolated compounds from <i>Piper ribesioides</i> Wall.	205-210

Figure		Page
30	Infrared absorption spectrum of FP-1.....	211
31	Proton NMR spectrum of FP-1.....	212
32	Infrared absorption spectrum of FP-2.....	213
33	Proton NMR spectrum of FP-2.....	214
34	Electron impact mass spectrum of FP-2.....	215
35	Proton NMR spectrum of SP-1.....	216
36	Electron impact mass spectrum of SP-1.....	217
37	Infrared absorption spectrum of SP-2.....	218
38	Proton NMR spectrum of SP-2.....	219
39	Electron impact mass spectrum of SP-2.....	220
40	Infrared absorption spectrum of SP-3.....	221
41	Proton NMR spectrum of SP-3.....	222
42	Electron impact mass spectrum of SP-3.....	223
43	Infrared absorption spectrum of SP-4.....	224
44	Proton NMR spectrum of SP-4.....	225
45	Carbon-13 NMR spectrum of SP-4.....	226
46	Electron impact mass spectrum of SP-4.....	227
47	Infrared absorption spectrum of SP-5.....	228
48	Proton NMR spectrum of SP-5.....	229
49	Electron impact mass spectrum of SP-5.....	230
50	Infrared absorption spectrum of SP-6.....	231
51	Proton NMR spectrum of SP-6.....	232
52	Electron impact mass spectrum of SP-6.....	233
53	The structures of isolated compounds from <i>Piper ribesioides</i> Wall.	234



LIST OF TABLES

Table		Page
1.	Biological activities of hydroxycinnamic acids.....	59
2.	Biological activities of phenylpropenes.....	60
3.	Biological activities of coumarins.....	61
4.	Biological activities of chromones.....	68
5.	Biological activities of lignans and neolignans.....	69
6.	Biological activities of flavonoids.....	76
7.	Chemical constituents of <i>Piper</i> species.....	89

ABBREVIATIONS

br	=	Broad
°C	=	Degree Celsius
d	=	Doublet
dd	=	Doublet of doublets
dt	=	Doublet of triplets
EIMS	=	Electron impact mass spectrum
gm	=	Gramme
Glc	=	Glucose
hRf	=	Rate of flow in chromatography multiplied by 100
NMR	=	Nuclear magnetic resonance
IR	=	Infrared
J	=	Coupling constant
kg	=	Kilogramme
L	=	Litre
m	=	Multiplet
M ⁺	=	Molecular ion
Me	=	Methyl group
MHz	=	Mega Hertz
min	=	Minute
ml	=	Millilitre
mm	=	Millimetre
m/z	=	Mass to charge ratio
nm	=	Nanometre
ppm	=	Part per million
s	=	Singlet
t	=	Triplet

TLC = Thin layer chromatography

UV = Ultra Violet