สารประกอบฟลาโวนอยด์จากพืชนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal)

Flavonoids from *Uvaria dulcis* Dunal

วัชรี สีห์ชำนาญธุระกิจ

Vatcharee Seechamnanturakit

เลขหมู่ QK495.A6 V62 2539 ฉ.2
Order Key 29012
Bib Key 116424
21 ก.ค. 2543

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Master of Science Thesis in Organic Chemistry

Prince of Songkla University

2539

ชื่อวิทยานิพนธ์ สารประกอบฟลาโวนอยด์จากพืชนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal)

ผู้เขียน นางสาววัชรี สีห์ชำนาญธุระกิจ

สาขาวิชา เคมีอินทรีย์

คณะกรรมการที่ปรึกษา

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ก้าน จันทร์พรหมมา)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภควัตชัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตรชนก กะราลัย)

คณะกรรมการสอบ

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ก้าน จันทร์พรหมมา)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภควัตชัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตรชนก กะราลัย)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชนิตา พงษ์ลิมานนท์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วัลลี สุวจิตตานนท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์

.....
(ดร. ไพรัตน์ สงวนไทร)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ สารประกอบฟลาโวนอยด์จากพืชนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal)

ผู้เขียน นางสาววัชรี สีห์ชำนาญธุระกิจ

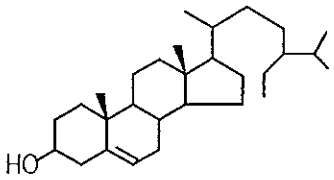
สาขาวิชา เคมีอินทรีย์

ปีการศึกษา 2539

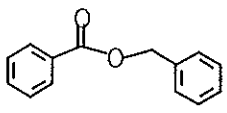
พลตรีหม่อมราชวงศ์ คุณหญิงหลง อรรถกระวีสุนทร
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
วิทยาเขตหางดง
ได้รับเงิน
21 ก.ค. 2543
วันที่ เดือน พ.ศ.

บทคัดย่อ

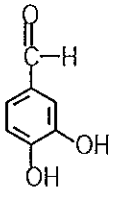
ส่วนสกัดของเฮกเซนและไดคลอโรมีเทนจากลำต้นของพืชนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal) เมื่อนำมาแยกครั้งแรกโดยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว แล้วทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนาและการตกผลึก ได้สารประกอบคือ β-sitosterol (12), Benzyl benzoate (43), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156), 5,7-di hydroxyflavone (chrysin) (83), 5-hydroxy-7-methoxyflavone(tectochrysin)(82), 5,7-di-hydroxyflavanone(pinocembrin)(69), 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152), 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153), 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154), 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) และสารประกอบฟลาโวนอยด์ 2 สารกับของผสมของสารประกอบ cyclohexene oxides 2 สาร ที่ยังไม่ทราบสูตรโครงสร้าง ในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบทั้งหมดอาศัยข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี, ข้อมูลทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, การเตรียมอนุพันธ์, การสังเคราะห์เปรียบเทียบและการเปรียบเทียบข้อมูลกับสารตัวอย่าง



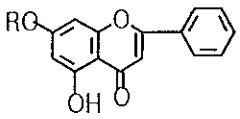
(12)

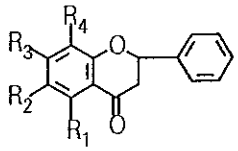


(43)



(156)





(83) : R = H

(82) : R = Me

(69) : R_1 = OH, R_2 = R_4 = H, R_3 = OH

(152) : R_1 = OH, R_2 = R_3 = OMe, R_4 = H

(153) : R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = R_4 = OMe

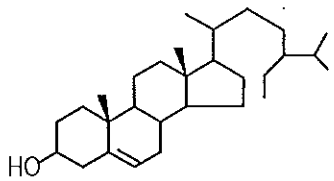
(154) : R_1 = R_3 = OMe, R_2 = H, R_4 = OH

(155) : R_1 = R_4 = OH, R_2 = H, R_3 = OMe

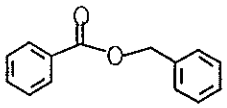
Thesis Title	Flavonoids from *Uvaria dulcis* Dunal
Author	Miss. Vatcharee Seechamnanturakit
Major Program	Organic Chemistry
Academic Year	1996

Abstract

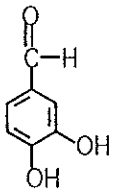
Chromatography of the hexane and dichloromethane extracts from the stems of *Uvaria dulcis* Dunal over silica gel and followed by recrystallization yielded several known compounds which were identified on the basis of their spectroscopic envidences and derivatives to be β-sitosterol **(12)**, Benzyl benzoate **(43)**, 3,4-dihydroxybenzaldehyde **(156)**, 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) **(83)**, 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) **(82)**, 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) **(69)**, 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone **(152)**, 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone **(153)**, 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone **(154)**, 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone **(155)**, In addition, two unidentified flavanones and cyclohexene oxides were also isolated.



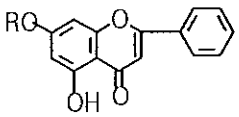
(12)

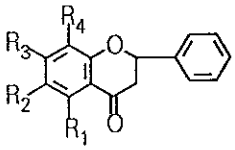


(43)



(156)





(83) : R = H

(82) : R = Me

(69) : R_1 = OH, R_2 = R_4 = H, R_3 = OH

(152) : R_1 = OH, R_2 = R_3 = OMe, R_4 = H

(153) : R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = R_4 = OMe

(154) : R_1 = R_3 = OMe, R_2 = H, R_4 = OH

(155) : R_1 = R_4 = OH, R_2 = H, R_3 = OMe

กิตติกรรมประกาศ

ความสำเร็จในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ได้รับความกรุณาในการให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นด้วยดีตลอดมาตั้งแต่ต้นจนจบการศึกษาจาก รศ.ดร. ก้าน จันทร์พรหมมา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผศ.ดร. เชวง ภควัตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่เป็นผู้ให้คำปรึกษาและช่วยเหลือในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบโดยวิธีการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผู้ทำวิทยานิพนธ์ จึงขอขอบพระคุณท่านทั้งสองไว้ ณ ที่นี้ด้วย และขอขอบคุณ รศ.ดร. วิชชุ โลจนาภิวัฒน์, ผศ.ดร. ฉัตรชนก กะราลัย, ผศ. ชนิตา พงษ์ลิมานนท์ และ ผศ.ดร. พิมพ์จิต ดามพวรรณ ที่ให้คำปรึกษาบางประการ

ขอขอบคุณ Associated Professor Fun Hoong Kun (University Sains Malaysia)ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในการวิเคราะห์โครงสร้างสารประกอบ ด้วยวิธีการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และ Professor Walter C. Taylor (Sydney University) ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในการวิเคราะห์โครงสร้างสารประกอบด้วยเครื่อง ^{1}H NMR (400 MHz) และ ^{13}C NMR (100 MHz) ตลอดจนให้ความรู้คำปรึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบบางสาร

ขอขอบคุณ คุณบุญสิทธิ์ วัฒนไทย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้บริการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ^{1}H NMR (60 MHz)

ขอขอบคุณ คณะกรรมการควบคุมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่กรุณาเสนอแนะแก้ไขเพิ่มเติม ทำให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องสมบูรณ์มากขึ้น

ในโอกาสนี้ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงต่อคุณพ่อ คุณแม่ และพี่ที่ให้ความสนับสนุนทางด้านทุนทรัพย์ และเป็นกำลังใจในการศึกษาตลอดมาจนสำเร็จ

วัชรี สีห์ชำนาญธุระกิจ

สารบาญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบาญ	(8)
รายการตาราง	(11)
รายการภาพ	(13)
บทที่	
1. บทนำ	
บทนำต้นเรื่อง	1
การตรวจเอกสาร	3
โครงสร้างสารประกอบที่พบในพืช *Uvaria*	19
สารประกอบ Benzyl benzoates และ Cyclohexene oxides	32
สมมติฐานของ Ganem และ Holbert	33
สมมติฐานของ Cole และ Bate	36
สารประกอบฟลาโวนอยด์	39
วิถีชีวสังเคราะห์ของสารประกอบฟลาโวนอยด์	52
การสังเคราะห์สารประกอบฟลาโวนอยด์	55
วัตถุประสงค์	60
2. วิธีการวิจัย	
เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	61
วิธีดำเนินการ	62
การสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัวด้วยเฮกเซน	62
สรุปสารประกอบที่แยกได้จากส่วนสกัดเฮกเซน	64

หน้า

การสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัวด้วยไดคลอโรมีเทน 67

สรุปสารประกอบที่แยกได้จากส่วนสกัดไดคลอโรมีเทน 70

การสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัวด้วยเมธานอล 77

การเตรียมสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154) 83

การเตรียมสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157) 85

การเตรียมสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158) 87

การเตรียมสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone(155) 89

การเตรียมสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone(159) 91

การเตรียมสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone(161) 92

การเตรียมสารปะกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone(153) 95

การเตรียมสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7dimethoxyflavanone (156) 97

3. ผลและการอภิปรายผล

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ β-sitosterol (12) 99

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) 100

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin)(83) 100

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) 101

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) 101

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone(152) 102

สารบาญ (ต่อ)

หน้า

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone(153) 105

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone(154) 106

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone(155) 114

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ3,4-dihydroxybenzaldehyde(156) 115

บรรณานุกรม 194

ภาคผนวก 205

Crystal data and structure refinement for 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone(154) 212

ประวัติผู้เขียน 218

รายการตาราง

ตาราง หน้า

1. แสดงชื่อพันธุ์ไม้ของพืชสกุล *Uvaria*, ส่วนที่ศึกษา, สารที่พบ, โครงสร้าง และเอกสารอ้างอิง 4
2. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก resorcinol 43
3. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก phloroglucinol 44
4. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 1 หมู่ 45
5. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก phloroglucinol และวงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 1 หมู่ 45
6. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 2 หมู่ 46
7. แสดงตัวอย่างสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 3 หมู่ 47
8. แสดงตัวอย่างสารประกอบ dihydrochalcones ที่พบในธรรมชาติ 47
9. แสดงตัวอย่างสารประกอบ flavanones ที่พบในธรรมชาติ 49
10. แสดงตัวอย่างสารประกอบ flavones ที่พบในธรรมชาติ 51
11. แสดงการแยกของผสมเฮกเซนด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว 63
12. แสดงการแยกของผสมไดคลอโรมีเทนด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี แบบรวดเร็ว 67
13. แสดงการทดสอบสารประกอบ (69), (82), (83), (152-156) ด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) และแมกนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น (Shinoda test) 81
14. แสดง crystal data and structure refinement for 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone(152) 206
15. แสดง Bond lengths (^{o}A) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152) 207
16. แสดง Angles (degrees) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152) 208
17. แสดง Hydrogen coordinate ($x10^4$) and isotropic displacement parameters ($A^2 x10^3$) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152) 209

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง หน้า

18. แสดง Atomic Position and Isotropic Displacement Parameters for 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) 213

19. แสดง Bond Angles (degrees) for (154) 214

20. แสดง Bond distances (Angstroms) for (154) 216

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1. แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ crotepoxide(116)	33
2. แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ที่ 1 ของสารประกอบ senepoxide และ pipoxide	34
3. แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ที่ 2 ของสารประกอบ senepoxide และ pipoxide	35
4. แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ zeylenol(39) และ zeylena(42)	36
5. แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ zeylena(42), senepoxide(35) และ pipoxide(32)	37
6. แสดงสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่เกิดจากกระบวนการเมแทบอลิซึมขั้นทุติยภูมิในพืช	52
7. แสดงแนวทางการสังเคราะห์สารต้นตอ phenylpropanoid และ malonyl Co-A	53
8. แสดงสารประกอบฟลาโวนอยด์ชนิดต่างๆ ที่เปลี่ยนแปลงมาจากสารประกอบ chalcones	54
9. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavanone(124) และ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavone (125)	55
10. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ flavones จาก flavanones โดยใช้ Thallium(III) nitrate	56
11. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ 6-C-methyl-7,4′-di-O-methylnaringenin(132)	56
12. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ poriol (6-C-methylnaringenin)(136)	57
13. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ kanakugiol(138) จาก kanakugin(137)	58
14. แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ flavanones(146-151) จาก Helilandin-B(140), สารประกอบ 2′,4-dihydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone(141) และอนุพันธ์ของ Helilandin-B(142-145)	59

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
15. แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152)	66
16a.แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154)	74
16b.แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154) ที่อยู่ในรูป sofa conformation	113
17. แผนภาพแสดงการสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัว	78
18. แผนภาพแสดงการสกัดและแยกสารเคมีจากส่วนสกัดเฮกเซน	79
19. แผนภาพแสดงการสกัดและแยกสารเคมีจากส่วนสกัดไดคลอโรมีเทน	80
20. แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (160)	98
21. แสดงโครงสร้างโมเลกุล A ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(160) ที่อยู่ในรูป half-chair conformation	111
22. แสดงโครงสร้างโมเลกุล B ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(160) ที่อยู่ในรูป half-chair conformation	111
23. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ β-sitosterol (12)(Film)	116
24. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ β-sitosterol (12)($CDCl_3$)	117
25. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) (Neat)	118
26. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) ($CDCl_3$)	119
27. แสดง UV spectrum (MeOH)ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83)	120
28. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin)(83)	120
29. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc)ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin)(83)	121

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

30. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin)(83) 121

31. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone(chrysin)(83)(KBr) 122

32. แสดง ^{1}HNMR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone(chrysin)(83) ($CDCl_3$+d_6-DMSO) 123

33. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) 124

34. แสดง UV spectrum(MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) 124

35. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxy-flavone (tectochrysin) (82) 125

36. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxy-flavone (tectochrysin) (82) 125

37. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) (Nujol) 126

38. แสดง ^{1}HNMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) ($CDCl_3$+d_6-DMSO) 127

39. แสดง UV spectrum (MeOH)ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) 128

40. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$)ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) 128

41. แสดง UV spectrum(MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) 129

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

42. แสดง UV spectrum(MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) 129

43. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) (Nujol) 130

44. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) ($CDCl_3$) 131

45. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone (152) 132

46. แสดง UV spectrum (MeOH++$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone (152) 132

47. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone(152) 133

48. แสดง UV spectrum(MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone(152) 133

49. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)(KBr) 134

50. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) ($CDCl_3$) 135

51. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) 136

52. แสดง UV spectrum(MeOH) ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157) 137

53. แสดง UV spectrum(MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxy-flavanone (157) 137

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

54. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxy flavanone(157) 138

55. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxy-flavanone (157) 138

56. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157)(Nujol) 139

57. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157) ($CDCl_3$) 140

58. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157) 141

59. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Natural Product) 142

60. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$)ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Natural Product) 142

61. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural Product) 143

62. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural Product) 143

63. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone(153) (KBr) (Natural Product) 144

64. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) ($CDCl_3$) (Natural Product) 145

65. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural Product) 146

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

66. แสดง UV spectrum(MeOH) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158) 147

67. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) 147

68. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) 148

69. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) 148

70. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158)(Nujol) 149

71. แสดง ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158) ($CDCl_3$) 150

72. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158) 151

73. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic Product) 152

74. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$)ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic Product) 152

75. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic Product) 153

76. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic Product) 153

77. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Film) (Synthetic Product) 154

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

78. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153)($CDCl_3$)(Synthetic Product) 155

79. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic Product) 156

80. แสดง UV spectrum(MeOH)ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154) (Natural Product) 157

81. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Natural Product) 157

82. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Natural Product) 158

83. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural Product) 158

84. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154) (KBr) (Natural Product) 159

85. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) ($CDCl_3$) (Natural Product) 160

86. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)($CDCl_3$+D_2O)(Natural Product) 161

87. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural Product) 162

88. แสดง UV spectrum (MeOH)ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxy-flavanone (159) 163

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

89. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) 163

90. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) 164

91. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) 164

92. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Nujol) 165

93. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) ($CDCl_3$) 166

94. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone(154) (Synthetic Product) 167

95. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic Product) 167

96. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic Product) 168

97. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic Product) 168

98. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Nujol) (Synthetic Product) 169

99. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154) ($CDCl_3$) (Synthetic Product) 170

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

100. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic Product) 171

101. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic Product) 172

102. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161)(Synthetic Product) 172

103. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161)(Synthetic Product) 173

104. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic Product) 173

105. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxy-chalcone (161) (Synthetic Product) (Nujol) 174

106. แสดง ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxy-chalcone (161) (Synthetic Product) ($CDCl_3$) 175

107. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxy-chalcone (161) (Synthetic Product) 176

108. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (160) (Nujol) 177

109. แสดง ^1H NMR spectrum(500 MHz) ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(160) ($CDCl_3$) 178

110. แสดง ^1H NMR spectrum(500 MHz) ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) ($CDCl_3$+D_2O) 179

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
111. แสดง EI-Mass spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160)	180
112. แสดง CI-Mass spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(160)	181
113. แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (160)	182
114. แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155)	182
115. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155)	183
116. แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155)	183
117. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (KBr)	184
118. แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural Product) ($CDCl_3$)	185
119. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (155)	186
120. แสดง ^{1}H NMR spectrum (60 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Synthetic Product) ($CDCl_3$)	187
121. แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Synthetic Product) ($CDCl_3$)	188

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

122. แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (155) (Synthetic Product) 189

123. แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (KBr) (Natural Product) 190

124. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) ($CDCl_3$+CD_3COCD_3) (Natural Product) 191

125. แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) ($CDCl_3$+CD_3COCD_3+D_2O) (Natural Product) 192

126. แสดง ^{13}C NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) ($CDCl_3$+CD_3OD) 193

127. แสดงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของผลึกสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (มองด้านระนาบของ XZ) 210

128. แสดงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของผลึกสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (มองด้านระนาบของ YZ) 211

129. แสดงโครงสร้างโมเลกุล A ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) 217

130. แสดงโครงสร้างโมเลกุล B ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) 217

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

การสำรวจเอกสารทางวิทยาศาสตร์ของพืชวงศ์ Annonaceae

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของพืชวงศ์ Annonaceae

พืชวงศ์ Annonaceae มีทั้งไม้ต้น ไม้พุ่ม และไม้เถา เปลือกและใบมีกลิ่นเหม็นเขียว เพราะมีต่อมน้ำมันกระจายอยู่ เปลือกค่อนข้างเรียบ ส่วนมากมีสีเทาปนดำหรือปนน้ำตาล เปลือกชั้นในลอกได้เป็นชั้นๆ เนื้อบางเป็นร่างแห กิ่งเล็กๆมักมีไส้ ใบเป็นใบเดี่ยวเรียงสลับกัน ขอบใบเรียบ ไม่มีหูใบ ดอกโดยมากเป็นดอกสมบูรณ์คือ มีทั้งเพศผู้และเมียในดอกเดียวกัน มีน้อยที่แยกกันอยู่ กลีบรองกลีบดอกมี 3 กลีบ กลีบอาจเชื่อมติดกันหรือแยกกันเป็นอิสระแก่กัน กลีบดอกมี 3 - 6 กลีบ ถ้าเป็น 6 กลีบ จะเรียงกันเป็น 2 ชั้นๆละ 3 กลีบ โคนกลีบจะซ้อนทแยงกันใต้กระเปาะรังไข่ เกสรตัวผู้มีมากเบียดชิดติดกันบนแกนที่บวมเป็นกระเปาะคล้ายกระดุม ก้านเกสรสั้นมาก หรือมองไม่เห็นเลย ทั้งหมดจะอยู่ใต้กระพุ้งของกลีบดอก อับเรณูมี 2 ลอน ปลายเป็นจงอยและแตกออกตามยาว รังไข่มีเป็นจำนวนมาก หายากที่มีเดี่ยวๆ ในรังไข่หนึ่งอันมีช่องเดียวหรือหลายช่อง แต่ละช่องจะมีไข่อ่อนหนึ่งหรือมากกว่าซึ่งติดอยู่ตรงก้นรังไข่ ท่อรังไข่มักสั้นหรือไม่มีเลย ผลมักมีก้านเห็นชัดและเกาะเป็นกลุ่มหรือเป็นหวี คล้ายผลกล้วยอยู่บนแกนอันเดียวกัน เมล็ดมักมีเยื่อหุ้ม

ลักษณะเด่นของพืชวงศ์นี้คือ ดอกจะเรียงเป็นชั้นๆ ชั้นละ 3 กลีบ ใบและเปลือกเมื่อขยี้จะมีกลิ่นเหม็นเขียว เปลือกชั้นในลอกออกได้เป็นชั้นๆ เนื้อบาง

เป็นร่างแห กิ่งหรือเนื้อไม้ถ้าตัดตามขวางจะเห็นเส้นรัศมีจากแกนกลางไปถึงเปลือกชัดเจน (ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527)

Annonaceae เป็นพืชวงศ์ที่มีขนาดใหญ่ ประกอบด้วย 120 สกุลและมีมากกว่า 2,000 ชนิด แต่มีการศึกษาค้นคว้าวิจัยทั้งทางด้านอนุกรมวิธาน (Taxonomy) เคมี (Chemistry) และเภสัชวิทยา (Pharmacology) เพียง 41 สกุล 150 ชนิดเท่านั้น พืชวงศ์นี้พบในพื้นที่เขตร้อน (Tropical region) หรือค่อนข้างร้อน (Sub-tropical region)

ในปี ค.ศ.1969 Takhtajan(Leboeuf, *et al.*, 1982) ได้ทำการสำรวจและรวบรวมพืชวงศ์นี้ที่พบในแต่ละเขตของโลกคือ ในแถบเอเชีย (Asia) และหมู่เกาะในมหาสมุทรแปซิฟิกภาคกลางและใต้ (Australasia) พบเพียง 51 สกุล 950 ชนิด ทวีปแอฟริกา(Africa) และมาดากัสคาร์ (Madagascar) พบ 40 สกุล 450 ชนิด และในทวีปอเมริกา(America) พบเพียง 38 สกุล 740 ชนิด ดังนั้นจากสกุลและชนิดของพืชในแต่ละเขตที่รวบรวมมานี้ จะเห็นว่าพื้นที่ในเขตเอเชีย และหมู่เกาะในมหาสมุทรแปซิฟิกภาคกลางและใต้เป็นศูนย์กลางของพืชวงศ์นี้ Takhtajan ได้แสดงทรรศนะว่าพื้นที่บริเวณดังกล่าวเป็นต้นกำเนิดของพืชวงศ์ Annonaceae

เนื่องจากพืชวงศ์ Annonaceae เป็นแหล่งของสารประกอบทางเคมี (Chemical constituent) มากมายหลายชนิด ทั้งที่เป็นสารประกอบ Alkaloids และ Non-alkaloids สารประกอบบางตัวนั้นมีความสำคัญในการแสดงคุณสมบัติทางชีวภาพ(Biological activity) เช่น แสดงคุณสมบัติการต่อต้านเชื้อจุลินทรีย์ (Antimicrobial activity) (Hufford and Lasswell, 1978a) การต่อต้านเชื้อรา (Antifungal activity)(Leboeuf, *et al.*, 1982) การต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial activity) และการยับยั้งการเจริญเติบโตของเนื้อร้าย (Antitumor activity) (Leboeuf, *et al.*, 1982) ทำให้นักเคมีและนักเภสัชวิทยาเกิดความสนใจที่จะศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางชีวภาพของสารประกอบเหล่านี้

การตรวจเอกสาร

Uvaria dulcis Dunal เป็นชื่อทางพฤกษศาสตร์ มีชื่อไทยพื้นเมืองว่า นมงัว อยู่ในวงศ์ Annonaceae

ต้นนมงัว เป็นไม้ขนาดเล็กจำพวกเดียวกับพวกนมแมว พบตามป่าโปร่งทั่วไปในทุกจังหวัด แต่พบมากตามป่าทั่วไปในภาคเหนือ นมงัวมีลักษณะเป็นไม้เลื้อยดูเป็นไม้พุ่ม ตามลำต้นมี lenticle กระจายทั่วไปเป็นจุดสีขาว ใบเป็นใบเดี่ยวเรียงสลับกันเป็นรูปยาวรีหรือรูปไข่ โคนใบส่วนมากเป็นรูปหัวใจหรือโคนใบมน ด้านบนของใบสากและมีขนอยู่เป็นกระจุก และแผ่ออกโดยรอบรัศมีคล้ายดาว ใบยาว 4.5-7 นิ้ว กว้าง 2.5-3.5 นิ้ว ก้านใบยาว 0.2 นิ้ว ดอกออกเป็นกลุ่มๆละ 2-3 ดอก ดอกมีขนาดค่อนข้างใหญ่ มีสีเหลืองอมส้ม กลีบดอกบอบบาง ก้านดอกยาว 0.5 นิ้ว ผลเป็นผลกลุ่มเกิดจากดอก 1 ดอก แต่ละผลย่อยเป็น berry มีขน เมื่อสุกมีสีเหลืองอมส้ม pericarp บาง เม็ดมีสีดำ มี aril สีขาวหุ้ม aril มีรสหวานอมเปรี้ยว รับประทานทั้งเมล็ด (รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532)

จากการสำรวจเอกสารทางวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับสารประกอบที่พบในพืชสกุล *Uvaria* ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1984-1994 ได้รวบรวมไว้ในตาราง 1

ตาราง 1 แสดงชื่อพันธุ์ไม้ในพืชสกุล *Uvaria*, ส่วนที่ศึกษา, สารประกอบที่พบ, โครงสร้างและเอกสารอ้างอิง

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. accuminata	ราก	uvaricin	1	Jolad, *et al.*, 1982, 1985
		desacetyluvaricin	2	Jolad, *et al.*, 1985
		uvaretin	55	Cole, Torrance and Wiedhopf, 1976 ; Okorie, 1977
U. angolensis	ราก	uvangoletin	53	Hufford and Oguntimein, 1980a ; Bhardwaj, *et al.*, 1982
		angoletin	54	Hufford and Oguntimein, 1980a
		uvaretin	55	Hufford and Oguntimein, 1980a
		isouvaretin	56	Hufford and Oguntimein, 1980a
		angoluvarin	57	Hufford and Oguntimein, 1987
	เปลือกลำต้น	uvarindole A	97	Muhammad and Waterman, 1985
		uvarindole B	98	Muhammad and Waterman, 1985
		uvarindole C	99	Muhammad and Waterman, 1985

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. angolensis	เปลือกลำต้น	uvarindole D	100	Muhammad and Waterman, 1985
		chamuvaritin	60	Muhammad and Waterman, 1985
U. afzelii	ลำต้น	vafzelin	105	Hufford, *et al.*, 1980b ; Hufford and Oguntimein, 1981
		uvafzelin	106	Hufford, *et al.*, 1980b ; Hufford and Oguntimein, 1981
		uvafzelin acid	107	Hufford, *et al.*, 1980b ; Hufford and Oguntimein, 1981
		syncarpic acid	104	Hufford and Oguntimein, 1981
		coumarin	85	Hufford and Oguntimein, 1981
		demethoxymatteucinol	73	Hufford and Oguntimein, 1981
		2′-hydroxymethoxymatteu-cinol	74	Hufford and Oguntimein, 1981

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. afzelii	ลำต้น	2-hydroxy-7,8-dehydrogran-		
		diflorone	68	Hufford and Oguntimein, 1981
		emorydone	108	Hufford and Oguntimein, 1981
U. catocarpa	ผล	senepoxide	35	Hollands, *et al.*,1968
		seneol	34	Hollands, *et al.*,1968
U. chamae	เปลือกลำต้น	pinocembrin	69	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a
		uvarinol, uvaretin, isouvaretin	72, 55, 56	Hufford and W.L.Lasswell, 1976, 1979
	ราก	pinostrobrin	70	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a
		chamuvarin	59	Okorie, 1977
		chamuvaritin	60	Okorie, 1977
		benzyl benzoate	43	Okorie, 1977

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. chamae	ราก	monobenzylated monoter-		
		pene chamanen	25	Hufford and W.L.Lasswell, 1977b
		o-methoxybenzyl ether	103	Hufford and W.L.Lasswell, 1977b
		thymoquinol dimethyl ether	26	Hufford and W.L.Lasswell, 1977b
	เปลือกราก	*o*-methoxybenzyl benzoate	45	Hufford and W.L.Lasswell, 1977b
		diuvaretin	58	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a
		isouvaretin	56	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a ; Okorie, 1977
		uvaretin	55	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a ; Okorie, 1977
	เปลือกลำต้น	chamanetin	75	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a
		isochamanetin	76	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a
		dichamanetin	77	Hufford and W.L.Lasswell, 1977a

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U.chamae	เปลือกราก	chamanetin 5-methyl ether	78	Hufford, W.L.Lasswell and El-Sohly, 1979
		dichamanetin 5-methyl ether	79	Hufford, W.L.Lasswell and El-Sohly, 1979
	ใบ	asimilobine	93	Leboeuf, *et al.*, 1982
		glaziovine	87	Leboeuf, *et al.*, 1982
		isoboldine	94	Leboeuf, *et al.*, 1982
		pronuciferine	88	Leboeuf, *et al.*, 1982
	ผล	glaucine	95	Leboeuf, *et al.*, 1982
		isoboldine	94	Leboeuf, *et al.*, 1982
		thaliporphine	96	Leboeuf, *et al.*, 1982
U. dependens	เปลือกราก	5,7,8-trimethoxyflav-3-ene	84	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. dependens	เปลือกราก	2-hydroxy-3,4,6-trimethoxy-chalcone	65	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a
		dimeric benzopyran	101	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a
		pipoxide	32	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a
		sitosterol	12	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a
		stimasterol	13	Nkunya, Waibel and Achenbach, 1993a
U. dulcis Dunal	ใบ	chrysin	83	รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532
		pinocembrin	69	รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. dulcis Dunal	ใบ	2′,6′-dihydroxy-3′,4′-dimethoxydihydrochalcone	63	รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532
U. elliotiana	เปลือกลำต้น	3,6-bis-(γ,γ-dimethylallyl)-indole	89	Achenbach and Roffelsberger,1979
U. ferruginea	ราก	(-)-senepoxide	35	Kodpinid, *et al.*, 1983 ; Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y., 1985
		(-)-1,6-desoxysenepoxide	40	Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y., 1985
		(-)-1,6-desoxytingtanoxide	41	Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y., 1985
	ลำต้น, ราก	(-)-tingtanoxide	37	Kodpinid, *et al.*, 1983 ; Kodpinid and Thebtaranonth, Y., 1985

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. ferruginea	ลำต้น, ราก	(+)-β-senepoxide	36	Kodpinid, *et al.*, 1983 ; Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y., 1985
	ใบ	ferrudiol	31	Chantrapromma, *et al.*, 1982
	ลำต้น	2-methoxybenzyl benzoate	47	Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth,Y., 1985
		chamanetin	75	Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth,Y., 1985
		chamanetin 5-methyl ether	78	Kodpinid, Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth,Y., 1985
U. Kirkii	เปลือกราก	uvaretin	55	Nkunya, 1985
		diuvaretin	58	Nkunya, 1985
		benzyl benzoate	43	Nkunya, 1985

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. Kirkii	เปลือกราก	2-methoxybenzyl benzoate	47	Nkunya, 1985
		7-methyljuglone	109	Nkunya, 1985
		isouvaretin	56	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 27
		1,2,3,4,6,7-hexamethoxy-xanthone	86	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 27
U. leptocladon	เปลือกราก	triuvaretin	61	Nkunya, *et al.*, 1993b
		isotriuvaretin	62	Nkunya, *et al.*, 1993b
		uvaretin	55	Nkunya, *et al.*, 1993b
		isouvaretin	56	Nkunya, *et al.*, 1993b
		diuvaretin	58	Nkunya, *et al.*, 1993b
		angoluvaretin	57	Nkunya, *et al.*, 1993b
U. lucida	เปลือกราก	benzyl benzoate	43	Nkunya and Weenen, 1990b
		chamuvaretin	60	Nkunya and Weenen, 1990b

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. lucida	เปลือกราก	uvaretin	55	Nkunya and Weenen, 1990b
		diuvaretin	58	Nkunya and Weenen, 1990b
		lucidene	21	Nkunya and Weenen, 1990b
U. narum	เปลือกราก	squamocin	3	Hisham, *et al.*, 1991a
		squmocin-28-one	4	Hisham, *et al.*, 1991a
		panalicin	5	Hisham, *et al.*, 1991a
		isodesacetyluvaricin	6	Hisham, *et al.*, 1991b
		narumicin I	7	Hisham, *et al.*, 1991b
		narumicin II	8	Hisham, *et al.*, 1991b
		benzyl benzoate	43	Hisham, *et al.*, 1991b
		glutinone	–	Hisham, *et al.*, 1991b
		glutinol	–	Hisham, *et al.*, 1991b
		taraxerol	19	Hisham, *et al.*, 1991b

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. narum	เปลือกราก	β-sitosterol	12	Hisham, *et al.*, 1991b
		uvariamicin I	9	Hisham, *et al.*, 1990
		uvariamicin II	10	Hisham, *et al.*, 1990
		uvariamicin III	11	Hisham, *et al.*, 1990
U. ovata	เปลือกราก	benzyl 2,3,6-trimethoxyben-		
		zoate	44	Leboeuf, *et al.*, 1982
U. pandensis	เปลือกลำต้น	(+)-pandoxide	38	Nkunya, *et al.*, 1987a
		(+)-β-senepoxide	36	Nkunya, *et al.*, 1987a
		(-)-pipoxide	33	Nkunya, *et al.*, 1987a
	ใบ	farnesol, α-tocopherol,		
		3-farnesylindole,	90	Nkunya, *et al.*, 1987b
	เปลือกราก	(6′,7′-dihydro-8′,9′-		
		dihydroxy)-3-farnesylindole	91	Nkunya and Weenen, 1989

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U.pandensis	เปลือกราก	(8′,9′-dihydroxy)-3-farnesyl indole	92	Nkunya and Weenen, 1989
U.purpurea Bl.	ราก	(-)-1,6-desoxypipoxide	30	Holbert, *et al.*,1979 ; Schulte, *et al.*, 1982b
	ใบ	benzoic acid	28	พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525
		cyclohexane tetraol	29	พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525
		pipoxide	32	Chantrapromma, *et al.*, 1979,1982
		β-sitosterol	12	พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525
		zeylenol	39	พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525
	ราก	benzyl benzoate	43	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2-hydroxybenzoate	46	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2-methoxybenzoate	47	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2,6-dihydroxybenzoate	48	Kodpinid, *et al.*, 1984

ตาราง 1 (ต่อ)

ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. purpurea Bl.	ราก	benzyl 2-hydroxy-6-methoxy-benzoate	49	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2,6-dimethoxyben-zoate	50	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2-hydroxy-5-methoxy-benzoate	51	Kodpinid, *et al.*, 1984
		benzyl 2,5-dimethoxybenzo-ate	52	Kodpinid, *et al.*, 1984
U. rufa Blume.	ลำต้น	6,7-O-dimethylbaicalein	80	Lojanapiwatna, *et al.*, 1981
		7-O-methylwogonine	81	Lojanapiwatna, *et al.*, 1981
		tectochrysin	82	Lojanapiwatna, *et al.*, 1981
	ใบ	(E)-3,7-bisbenzoyloxyhept-4-en-1,2,6-triol	27	อนันตชัย ชยันต์เกียรติ, 2525

ตาราง 1 (ต่อ)

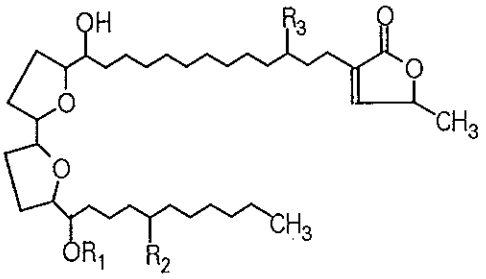
ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. rufa Blume.	ราก	2,5-dihydroxy-7-methoxy-flavanone	71	Chantrapromma, *et al.*, 1989
U. scandens	ลำต้น	taraxerol	19	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 28
U. scheffleri	เปลือกลำต้น	schefflerin	66	Nkunya, *et al.*, 1990a
		isoschefflerin	67	Nkunya, *et al.*, 1990a
		glutin-5-en-3β-ol	20	Nkunya, *et al.*, 1990a
		3-farnesylindole	90	Nkunya, *et al.*, 1990a
		2′,6′-dihydroxy-3′,4′-di-methoxychalcone	64	Nkunya, *et al.*, 1990a
		sitosterol	12	Nkunya, *et al.*, 1990a
		benzyl benzoate	43	Nkunya, *et al.*, 1990a
U. sorzogonensis	เปลือกลำต้น	glut-5(6)-en-3-one	17	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 28
		glut-5(6)-en-3α-ol	18	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 28

ตาราง 1 (ต่อ)

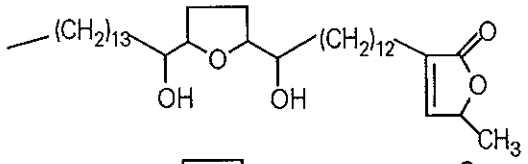
ชื่อพันธุ์ไม้	ส่วนที่ศึกษา	สารที่พบ	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
U. sorzogonensis	เปลือกลำต้น	taraxerol	19	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 28
		three phytosterols	14, 15, 16	ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527 : 28
U. zeylanica	ราก	zeylenol	39	Jolad, *et al.*, 1981
		zeylena	42	Jolad, *et al.*, 1981

โครงสร้างสารประกอบผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่สกัดแยกได้จากพืชสกุล *Uvaria*

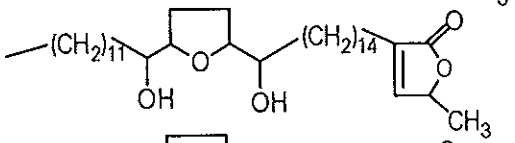
1. Acetogenins



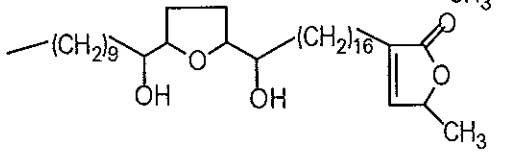
	R_1	R_2	R_3
(1) uvaricin :	Ac	H	H
(2) desacetyluvaricin :	H	H	H
(3) squamocin :	H	OH	H
(4) squamocin-28-one :	H	=O	H
(5) panalicin :	H	OH	OH
(6) isodesacetyluvaricin:	H	H	H
(diastereomer of desacetyluvaricin)			
(7) narumicin I :	H	H	OH
(8) narumicin II :	H	H	OH
(stereoisomer of narumicin I)			



(9) uvariamicin I



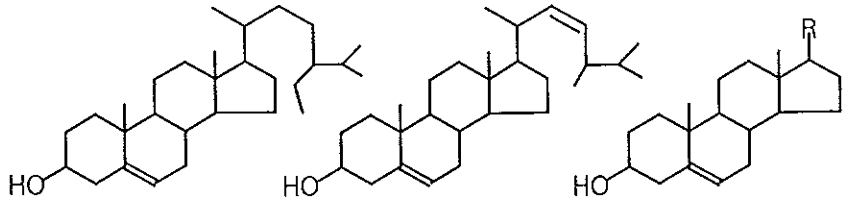
(10) uvariamicin II



(11) uvariamicin III

CENTRAL LIBRARY
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

2. steroids

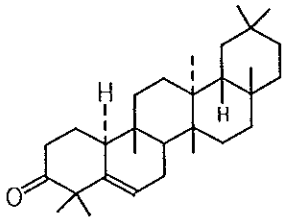


(12) β-sitosterol (13) stigmasterol (14) R = $C_{10}H_{21}$

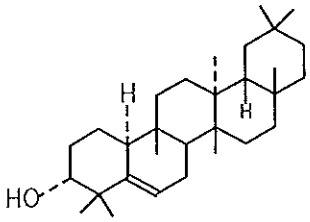
(15) R = $C_{10}H_{19}$

(16) R = $C_{10}H_{19}$

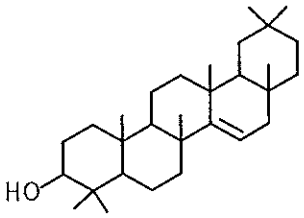
3. Triterpenes



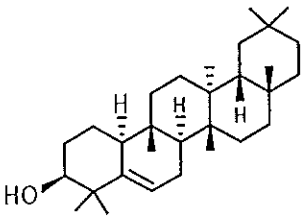
(17) glut-5(6)-en-3-one



(18) glut-5(6)-en-3α-ol

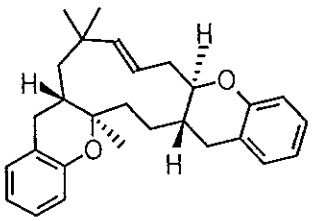


(19) taraxerol

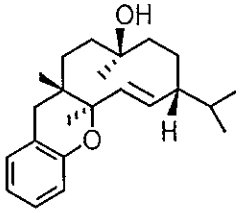


(20) D:B-friedoolean-5-en-3β-ol (= glutin-5-en-3β-ol

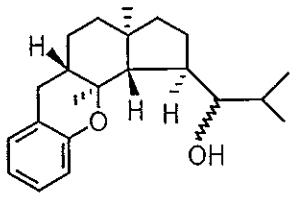
4. Bis(benzopyranyl)sesquiterpenes



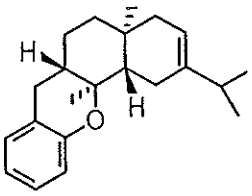
(21) lucidene



(22)

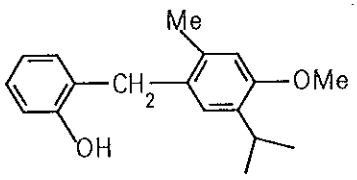


(23)

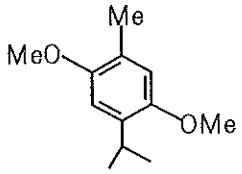


(24)

5. Monoterpenes

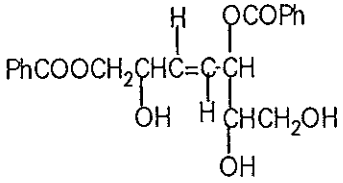


(25) monobenzylated mono-terpene chamanen

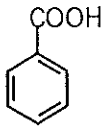


(26) thymoquinol dimethyl ether

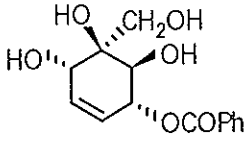
6. Shikimate derivatives.



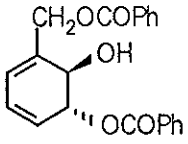
(27) (E)-3,7-bisbenzoyloxyhept-4-en-1,2,6-triol



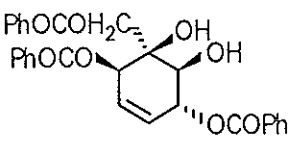
(28) benzoic acid



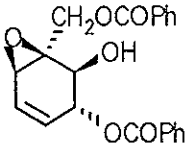
(29) cyclohexane tetraol



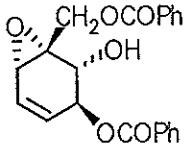
(30) (-)-1,6-desoxy pipoxide



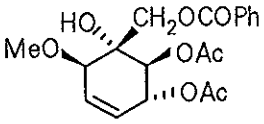
(31) ferrudiol



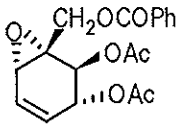
(32) pipoxide



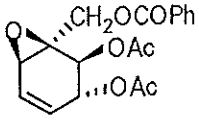
(33) (-) pipoxide



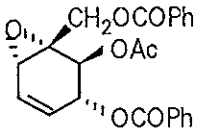
(34) seneol



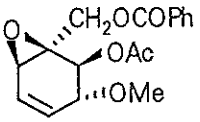
(35) (-)-senepoxide



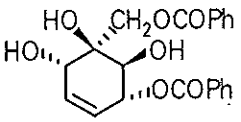
(36) β-senepoxide



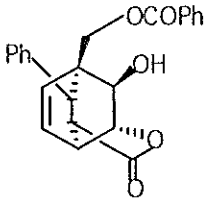
(37) tingtanoxide



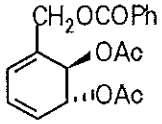
(38) (+)-pandoxide

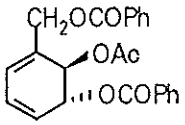


(39) zeylenol



(42) zeylena

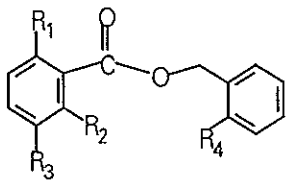




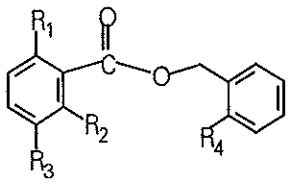
(40) (-)-1,6-desoxy-senepoxide

(41) (-)-1,6-desoxytingtanoxide

7. Aromatic esters.

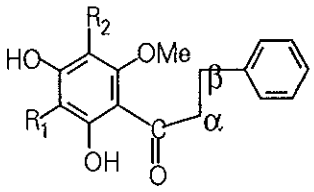


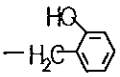
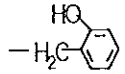
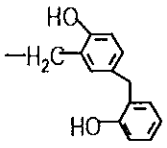
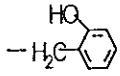
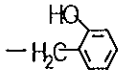
	R_1	R_2	R_3	R_4
(43) benzyl benzoate :	H	H	H	H
(44) benzyl-2,3,6,-trimethoxy benzoate :	OMe	OMe	OMe	OMe
(45) *o*-methoxybenzyl benzoate :	H	H	H	OMe
(46) benzyl 2-hydroxybenzoate :	OH	H	H	H
(47) benzyl 2-methoxybenzoate :	OMe	H	H	H
(48) benzyl 2,6-dihydroxybenzoate :	OH	OH	H	H
(49) benzyl 2-methoxy 6-hydroxybenzoate:	OH	OMe	H	H

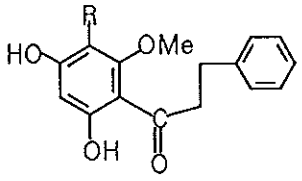


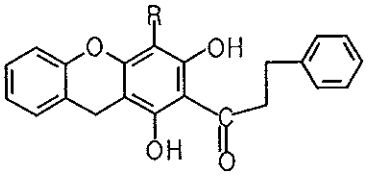
	R_1	R_2	R_3	R_4
(50) benzyl 2,6-dimethoxybenzoate :	OMe	OMe	H	H
(51) benzyl 2-methoxy 5-hydroxybenzoate :	OH	H	OMe	H
(52) benzyl 2,5-dimethoxybenzoate :	OMe	H	OMe	H

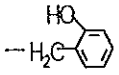
8. Dihydrochalcones & C-benzylated dihydrochalcones.

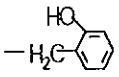


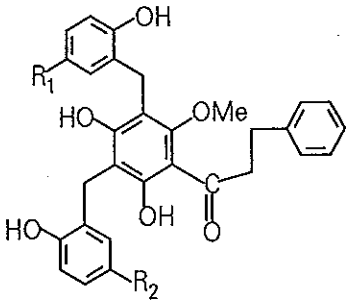
	R_1	R_2
(53) uvangoletin :	H	H
(54) angoletin :	Me	Me
(55) uvaretin :	H	
(56) isouvaretin :		H
(57) angoluvarin :		H
(58) diuvaretin :		

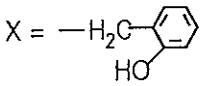




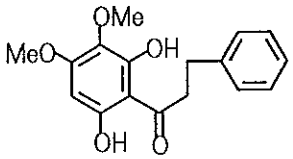
(59) chamuvarin : R = 

(60) chamuvaritin : R = 



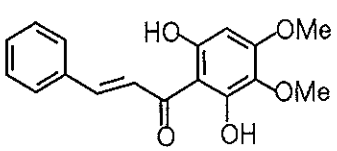
X = 

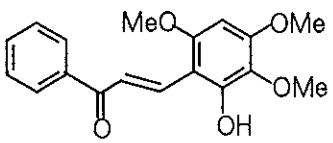
	R_1	R_2
(61) triuvaretin :	X	H
(62) isotriuvaretin :	H	X



(63) 2′,6′-dihydroxy-3′,4′-dimethoxydihydrochalcone

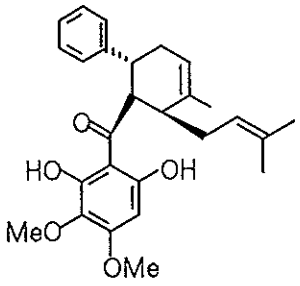
9. Chalcones & prenylated chalcones.



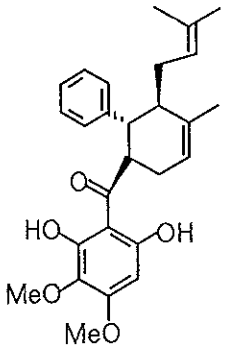


(64) 2′,6′-dihydroxy-3′,4′-dimethoxy-chalcone

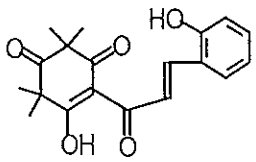
(65) 2-hydroxy-3,4,6-trimethoxy-chalcone



(66) schefflerin

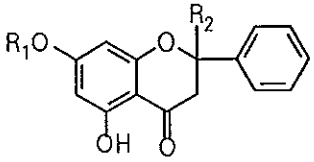


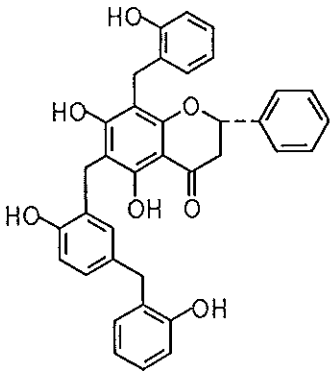
(67) isoschefflerin



(68) 2′-hydroxy-7,8-dehydrograndiflorone

10. Flavanones & flavones.



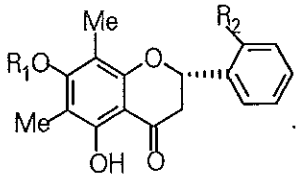


(69) pinocembrin : R_1 = H, R_2 = H

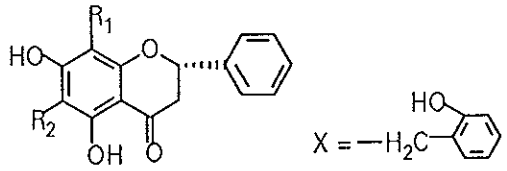
(72) uvarinol

(70) pinostrobin : R_1 = Me, R_2 = H

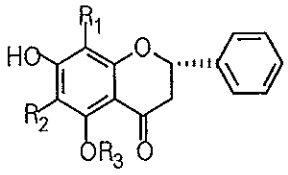
(71) 2,5-dihydroxy-7-methoxyflavanone : R_1 = Me, R_2 = OH



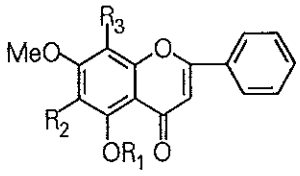
	R_1	R_2
(73) demethoxymatteucinol :	H	H
(74) 2′-hydroxymethoxymatteucinol :	H	OH



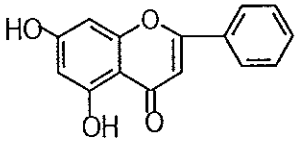
	R_1	R_2
(75) chamanetin :	X	H
(76) isochamanetin :	H	X
(77) dichamanetin :	X	X



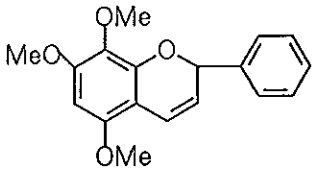
	R_1	R_2	R_3
(78) chamanetin 5-methyl ether :	X	H	Me
(79) dichamanetin 5-methyl ether :	X	X	Me



		R_1	R_2	R_3
(80)	6,7-O-dimethylbaicalein :	H	OMe	H
(81)	7-O-methylwogonine :	H	H	OMe
(82)	tectochrysin :	H	H	H

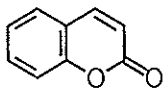


(83) chrysin

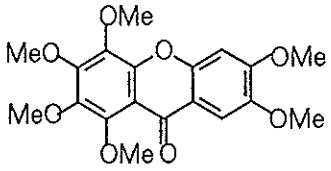


(84) 5,7,8-trimethoxyflav-3-ene

11. Coumarin & Xanthone



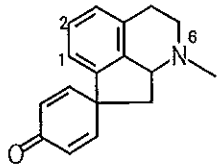
(85) coumarin



(86) 1,2,3,4,6,7-hexamethoxy xanthone

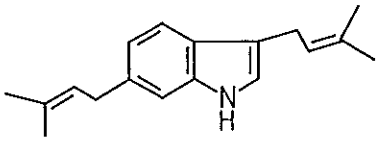
12. Alkaloids.

proaporphines.



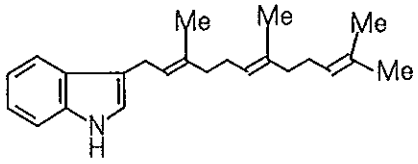
	1	2	6
(87) glaziovine	OH	OMe	Me
(88) pronuciferine	OMe	OMe	Me

isoprenylindole



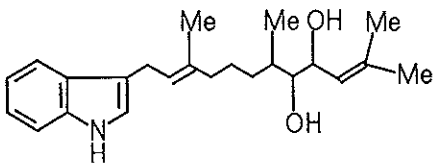
(89) 3,6-bis-(γ,γ-dimethylallyl)indole

terpenoid

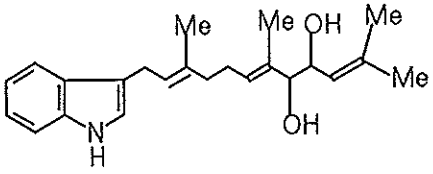


(90) 3-farnesylindole

indolesesquiterpenes

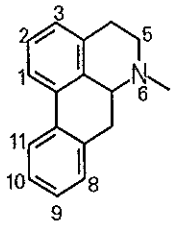


(91)

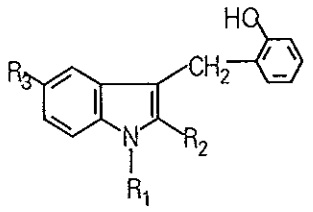


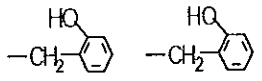
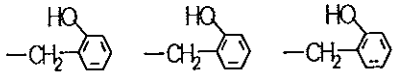
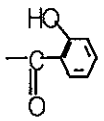
(92)

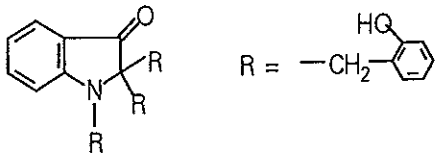
Aporphine alkaloids



	1	2	3	6	7	8	9	10	11
(93) asimilobine :	OMe	OH	H	H	H	H	H	H	H
(94) isoboldine :	OH	OMe	H	Me	H	H	OH	OMe	H
(95) glaucine :	OMe	OMe	H	Me	H	H	OMe	OMe	H
(96) thaliporphine :	OH	OMe	H	Me	H	H	OMe	OMe	H

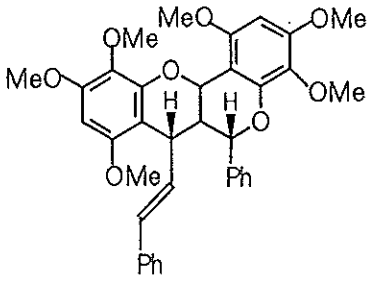


	R_1	R_2	R_3
(97) uvarindole A :			H
(98) uvarindole B :			
(99) uvarindole C :	H		H

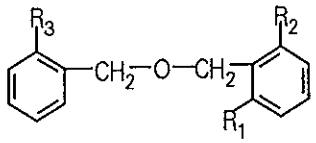


(100) uvareindole D

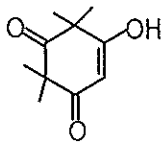
13. Miscellaneous compounds.



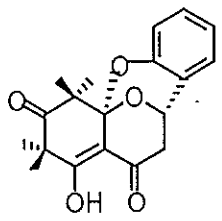
(101) dimeric benzopyran



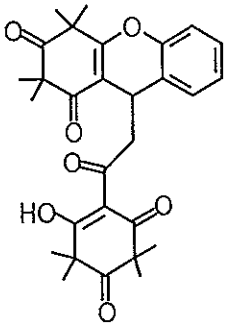
	R_1	R_2	R_3
(102) di-*o*-methoxybenzyl ether :	H	OMe	OMe
(103) *o*-methoxybenzyl ether :	H	OMe	H



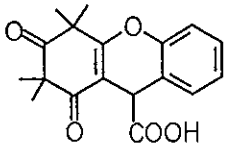
(104) syncarpic acid



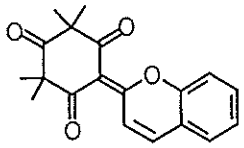
(105) vafzelin



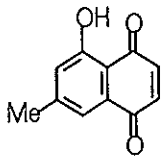
(106) uvafzelin



(107) uvafzelic acid



(108) emorydone



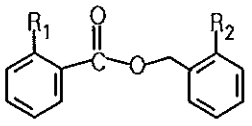
(109) 7-methyljuglone

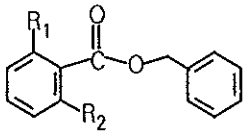
จากการรวบรวมสารประกอบที่พบในพืชสกุล *Uvaria* ในตาราง1 จะเห็นได้ว่าพืชสกุลนี้เป็นแหล่งของสารประกอบผลิตภัณฑ์ธรรมชาติมากมาย ทั้งที่เป็นสารประกอบ Alkaloids และ Non-alkaloids โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบ Non-alkaloids อันได้แก่ สารประกอบ benzyl benzoates, cyclohexene oxides และฟลาโวนอยด์ เป็นต้น สารประกอบบางตัวมีสูตรโครงสร้างทางเคมีที่น่าสนใจ และมีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกันอย่างใกล้ชิดในทางวิถีชีวสังเคราะห์ (Biosynthetic pathway) นอกจากนี้สารประกอบบางตัวสามารถแสดงคุณสมบัติทางชีวภาพ (Biological activity) ได้อีกด้วย จากคุณสมบัติเหล่านี้เป็นสิ่งกระตุ้นให้นักเคมีผลิตภัณฑ์ธรรมชาติพยายามศึกษาหาวิธีการสกัดแยกเพื่อให้ได้สารประกอบบริสุทธิ์ในอันที่จะนำไปวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างทางเคมี และทดสอบคุณสมบัติทางชีวภาพต่อไป จนกระทั่งพบสารประกอบที่สำคัญสามารถพัฒนาใช้เป็นยารักษาโรคได้ในอนาคต

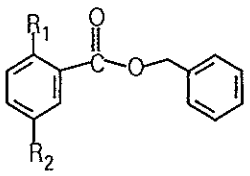
กลุ่มสารประกอบที่สำคัญบางตัวที่พบในพืชสกุล *Uvaria* ได้แก่

1. สารประกอบ benzyl benzoates และ cyclohexene oxides

Kodpinid, *et al.* (Kodpinid, *et al.*, 1984, 1985) ได้พบสารประกอบ benzyl benzoate 9 สาร จากพืช *Uvaria purpurea* (ชื่อไทยพื้นเมือง "กล้วยหมูสัง") และ *Uvaria ferruginea* (ชื่อไทยพื้นเมือง "ติงตัง") คือ







	R_1	R_2		R_1	R_2		R_1	R_2
(43) :	H	H	(48) :	OH	OH	(51) :	OH	OMe
(45) :	H	OMe	(49) :	OH	OMe	(52) :	OMe	OMe
(46) :	OH	H	(50) :	OMe	OMe			
(47) :	OMe	H						

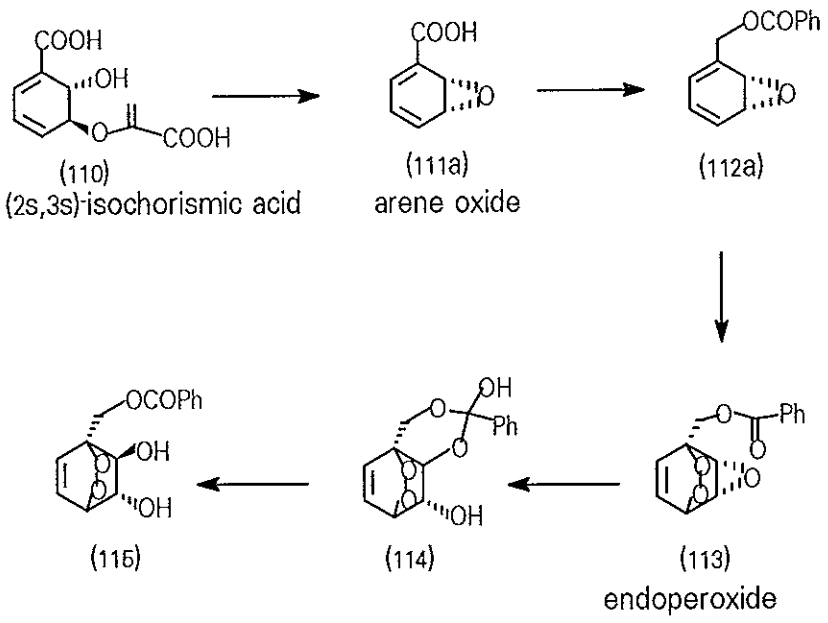
นอกจากสารประกอบ benzyl benzoate ทั้ง 9 สารแล้ว ยังพบสารประกอบ cyclohexene oxides และ *o*-hydroxybenzyl flavanones จาก *Uvaria ferruginea* ด้วย (Kodpinid, *et al.*, 1985) จากการพบสารประกอบเหล่านี้ในพืชสกุลเดียวกัน ทำให้สามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ benzyl benzoate เป็นต้นกำเนิดของสารประกอบ cyclohexene oxide, *o*-hydroxybenzyl flavanone และ *o*-hydroxybenzyl dihydrochalcone

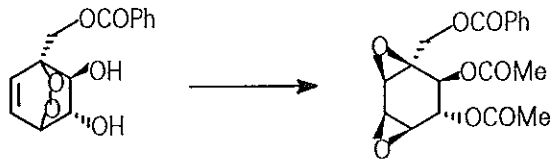
ในการศึกษาวิถีชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ benzyl benzoate, cyclohexene oxide และ *o*-hydroxybenzyl flavanone ที่เกิดขึ้นในพืช พบว่าแนวทางการสังเคราะห์สารประกอบแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กัน (Thebtaranonth,1986)

มีสมมติฐานที่น่าสนใจเกี่ยวกับการเกิดขึ้นของสารประกอบ cyclohexene oxides, flavanones และ dihydrochalcones ที่มีหมู่ *o*-hydroxybenzyl เป็นหมู่แทนที่อยู่ 2 แนวทางคือ แนวทางหนึ่งถูกเสนอโดย Ganem และ Holbert ส่วนอีกแนวทางหนึ่งเสนอโดย Cole และ Bate ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ก. สมมติฐานที่เสนอโดย Ganem และ Holbert (Ganem and Holbert, 1977 ; Thebtaranonth, 1986) ได้เสนอแนวทางชีวสังเคราะห์สารประกอบ cyclohexene oxides ที่พบในธรรมชาติ 3 สาร ดังภาพประกอบ 1

ภาพประกอบ 1 แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์สารประกอบ crotepoxide (116)



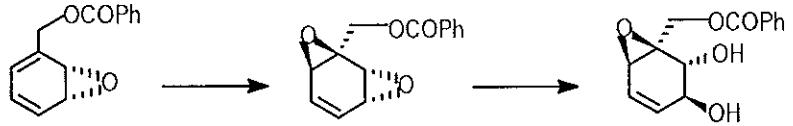


(115) (116) crotepoxide

สารประกอบ isochorismic acid(110) เกิดปฏิกิริยา S_N2 ขึ้นภายในโมเลกุลโดยหมู่แทนที่ OH ทำให้ส่วนของ enol pyruvate ถูกกำจัดหลุดออกไป (intramolecular S_N2 displacement of enol pyruvate) ให้สารต้นตอ (precusor) arene oxide (111a) เป็นผลิตภัณฑ์ จากนั้นสารต้นตอ (111a) เกิดปฏิกิริยา reduction ด้วยเอนไซม์ เปลี่ยนหมู่แทนที่ COOH เป็น primary alcohol แล้วตามด้วยปฏิกิริยา acylation ให้สารผลิตภัณฑ์ (112a) ต่อไปสารประกอบ diene(112a) นี้จะเกิดปฏิกิริยา photooxygenation ให้สารประกอบ endoperoxide(113) และวงแหวน epoxide ในสารประกอบ(113) จะเกิดการเปิดออกด้วยผลของ anchimeric assistance จากหมู่แทนที่ข้างเคียง benzoate carbonyl จะได้สารประกอบ (114) และ (115) แล้วสารประกอบ(115) จะเกิดปฏิกิริยาต่อไป และถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบ crotepoxide (116) ตามต้องการ ซึ่งสารประกอบ (116) นี้สามารถพบได้ในพืช *Croton macrostachys* Hochst. *ex* A. Rich (Euphorbiaceae) (Kupchan, *et al.*, 1968)

Kupchan (Kupchan, *et al.*, 1968,1969) ได้ทำการศึกษาฤทธิ์ทางเภสัชวิทยาของสารประกอบ crotepoxide (116) และพบคุณสมบัติมีฤทธิ์ยับยั้งมะเร็งในหนูทดลอง

ภาพประกอบ 2 แสดงแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ senepoxide และ pipoxide



(112a) arene oxide (117a) (118)

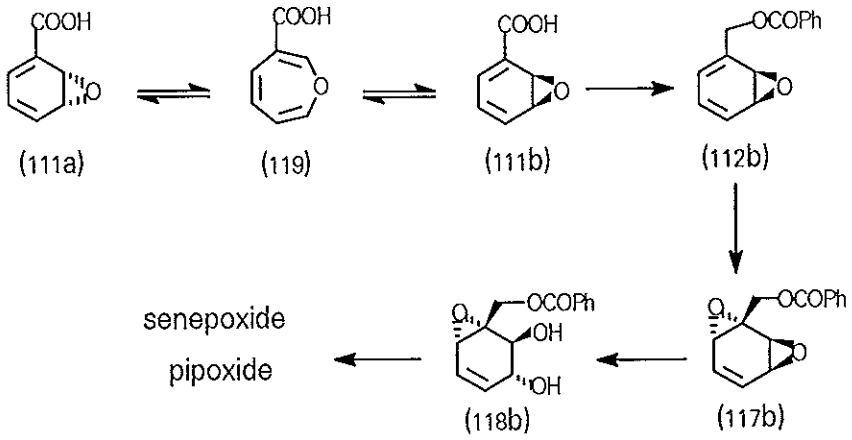
senepoxide and pipoxide

สารประกอบ arene oxide (112a) เกิดปฏิกิริยา epoxidation ให้สารประกอบ (117a) และวงแหวน epoxide ในสารประกอบ (117a) จะเกิดการเปิดวงออกอย่างมี

ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) แล้วตามด้วยปฏิกิริยา acylation ของสารประกอบ (118) จะได้สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ senepoxide และ pipoxide ตามต้องการ จากแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ crotepoxide(116), senepoxide และ pipoxide นั้นต่างก็เกิดจากสารมัธยันตร์ arene oxide (112a) ตัวเดียวกัน

เมื่อพิจารณาด้าน stereochemistry ของสารประกอบ senepoxide และpipoxide ที่พบในธรรมชาติ สามารถพบสารประกอบที่มี stereochemistry ตรงกันข้ามกับสารประกอบ senepoxide และ pipoxide ที่ได้จากการสังเคราะห์ (ภาพประกอบ 2) ได้เช่นกัน ดังนั้น Ganem จึงได้เสนอแนวทางชีวสังเคราะห์สารประกอบ senepoxide และ pipoxide ที่อาจเป็นไปได้ในอีกแนวทางหนึ่ง (Ganem, 1978) ดังภาพประกอบ 3

ภาพประกอบ 3 แนวทางชีวสังเคราะห์ที่ 2 ของสารประกอบ senepoxide และ pipoxide

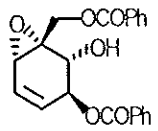


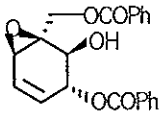
สารประกอบ arene oxide (111a) เกิดการ isomerization ไปเป็น arene oxide (111b) โดยผ่านสารมัธยันตร์ oxepin (119) แล้ว arene oxide (111b) ก็เกิดปฏิกิริยาต่อไปในทำนองเดียวกับในภาพประกอบ 1 และ 2 จนกระทั่งได้สารประกอบ senepoxide และ pipoxide ที่มี stereochemistry สอดคล้องกับที่พบในธรรมชาติ

<u>ตัวอย่าง</u> สารประกอบ senepoxide 2 isomers ที่สกัดได้จากส่วนรากของพืช *U. ferruginea* (ติงตัง) (Kodpinid, *et al.*, 1985)

(35) (α)-senepoxide (36) (β)-senepoxide

ตัวอย่าง สารประกอบ pipoxide ที่แยกได้จากธรรมชาติ ได้แก่





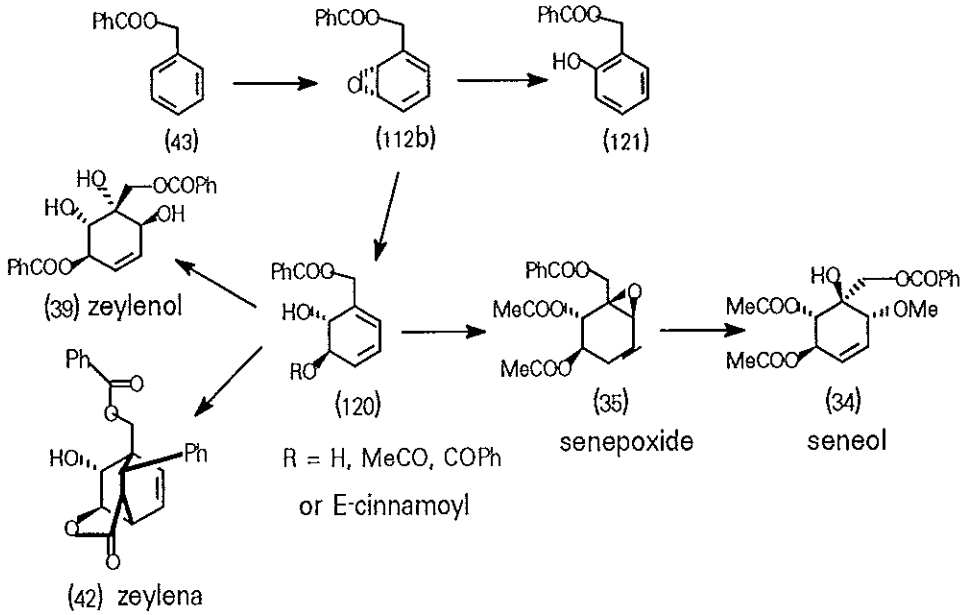
(33) (-)-pipoxide (32) (+)-pipoxide

สารประกอบ (-)-pipoxide(33) สกัดได้จากเปลือกลำต้นของพืช *U. pandensis* (Nkunya, *et al.*, 1987a) และ (+)-pipoxide(32) สกัดได้จากพืช *U. purpurea* (Holbert, *et al.*, 1979) และ *Piper hookeri* (Singh, *et al.*, 1970)

ข. สมมติฐานที่เสนอโดย Cole และ Bate

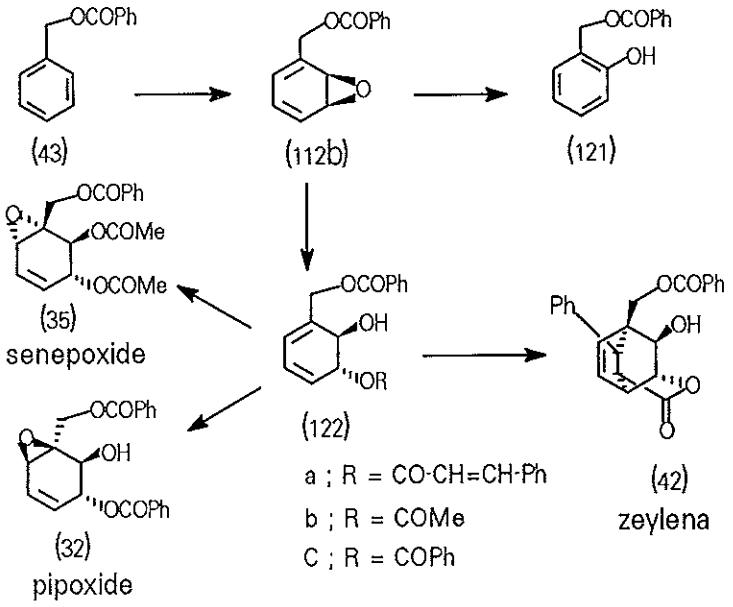
ในปี ค.ศ.1981 มีรายงานวิจัยเกี่ยวกับการพบสารประกอบ zeylenol (39) และ zeylena (42) จากพืช *U. zeylanica* (Jolad, *et al.*, 1981) และแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ (39) และ(42) จากสารต้นตอคือ benzyl benzoate (43) ดังภาพประกอบ 4

ภาพประกอบ 4 แนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ zeylenol (39) และ zeylena (42)



สารประกอบ benzyl benzoate (43) เกิดปฏิกิริยา epoxidation ให้สารมัธยันตร์ (112b) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเติม (addition) กับสารประกอบ E-cinnamic acid ให้สารประกอบ (120) (R=cinnamoyl) จากนั้นสารประกอบ (120)(R=cinnamoyl)จะเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ขึ้นภายในโมเลกุล แล้วให้สารผลิตภัณฑ์ zeylena (42) นอกจากนี้สารมัธยันตร์ (112b) ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมกับน้ำ กรดอะซิติก และกรดเบนโซอิก หรือเกิดปฏิกิริยา epoxidation ให้สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ zeylenol(39), senepoxide(35) และ seneol (34) ในทำนองเดียวกัน สารประกอบ (112b) และ (121) จะเป็นสารต้นตอที่นำไปสู่การสังเคราะห์สารประกอบที่มีหมู่แทนที่ *o*-hydroxybenzyl ได้ ตัวอย่างสารประกอบที่มีหมู่แทนที่ *o*-hydroxybenzyl ได้แก่สารประกอบ uvarinol(72), chamanetin(75), isochamanetin(76) และ uvaretin(55) เป็นต้น ในสารละลายกรดเจือจาง สารมัธยันตร์ (112b) จะจัดเรียงตัวใหม่ให้สารประกอบ(121) โดยเกิดผ่านสารมัธยันตร์cyclohexadienyl cation ซึ่งไม่เสถียร การเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบ(121) จะมีเสถียรภาพมากกว่า จากผลงานวิจัยดังกล่าวทำให้ Cole และ Bate ได้เสนอวิถีชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ cyclohexene oxide ขึ้น ดังภาพประกอบ 5

ภาพประกอบ 5 แนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ zeylena (42), senepoxide (35) และ pipoxide (32)



ในทำนองเดียวกับวิถีชีวสังเคราะห์ของ zeylenol (39) และ zeylena(42) (ภาพประกอบ 4) จากภาพประกอบ 5 สารต้นตอ benzyl benzoate (43) เกิดปฏิกิริยา epoxidation ให้สารมัธยันตร์ arene oxide (112b) ซึ่งสารมัธยันตร์ (112b) นี้จะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ให้สารประกอบ *o*-hydroxybenzyl benzoate(121) และเมื่อสารมัธยันตร์ (112b) ทำปฏิกิริยาการเติมกับกรด cinnamic, acetic และ benzoic จะได้สารผลิตภัณฑ์ (122a), (122b) และ (122c) ตามลำดับ ถ้าสารประกอบ (122b) และ (122c) เกิดปฏิกิริยา acylation และ epoxidation จะได้สารประกอบ senepoxide (35) และ pipoxide (32) ส่วนสารประกอบ (122a) เมื่อเกิดปฏิกิริยา Diels - Alder ขึ้นภายในโมเลกุล จะได้สารประกอบ zeylena (42) เป็นผลิตภัณฑ์

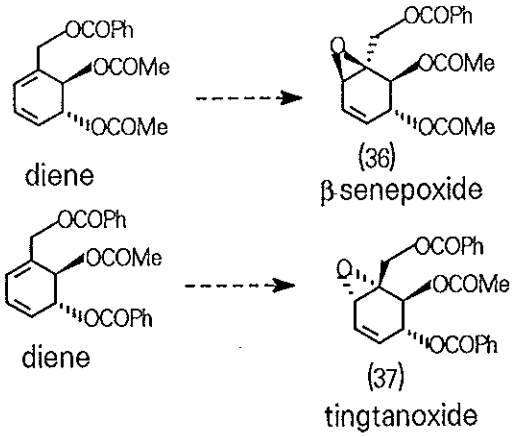
ข้อสังเกต จากสมมติฐานทั้ง 2 แนวทางพอที่จะสรุปได้ดังนี้

1. วิถีชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ cyclohexene oxides ที่เสนอโดย Cole และ Bate สามารถอธิบายได้ทั้งการสังเคราะห์สารประกอบ cyclohexene oxides และสารประกอบที่มีหมู่แทนที่ *o*-hydroxybenzyl (ได้แก่สารประกอบ uvaretin (55), chamanetin (75) และ isochamanetin (76) เป็นต้น) และเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันตร์ arene oxide (112b) ไปเป็นสารประกอบ *o*-hydroxybenzyl benzoate (121) (ภาพประกอบ 5) จะเป็นขั้นตอนที่เกิดได้ง่าย และอาจกล่าวได้ว่าพืชสกุล *Uvaria* เป็นแหล่งสำคัญของสารประกอบที่มีหมู่แทนที่ *o*-hydroxybenzyl

2. ตามวิถีชีวสังเคราะห์ cyclohexene oxide ทั้ง 2 แนวทางนั้นต่างก็เกิดจากสารมัธยันตร์ arene oxide ตัวเดียวกัน แต่มีข้อแตกต่างกันที่สารมัธยันตร์ arene oxide ของทั้ง 2 แนวทางนี้ไม่ได้มาจากต้นกำเนิดเดียวกัน คือ แนวทางซึ่งเสนอโดย Ganem(ภาพประกอบ 1, 2 และ 3) สารมัธยันตร์ arene oxide เกิดจากปฏิกิริยา epoxidation ของสารต้นตอ isochorismic acid(110) แต่แนวทางที่เสนอโดย Cole และ Bate (ภาพประกอบ 5) นั้น สารมัธยันตร์ arene oxide (112b) เกิดจากปฏิกิริยา epoxidation ของสารต้นตอ benzyl benzoate (43) โดยตรง

จากการที่สกัดพบสารประกอบ zeylena (42) ได้จากธรรมชาติ และพบว่าสารประกอบ zeylena(42) มาจากสารประกอบ diene(122a) พร้อมกับมีข้อมูลสนับสนุนแนวทางชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ senepoxide(35) และ pipoxide(32) ว่าเกิดขึ้นจากสารประกอบ diene (122b) และ(122c) ตามลำดับ มากกว่าที่จะเกิดขึ้นจากสารประกอบ diepoxide (117a) ตามสมมติฐานของ Ganem

3. ในปี ค.ศ. 1983 Kodpinid, *et al.* (Kodpinid, *et al.*, 1983) ได้สกัดพบสารประกอบต้นตอ dienes 2 สาร จากรากของพืช *U.ferruginea* (ต้นติงตัง) และพบร่วมกับสารประกอบ β-senepoxide และ tingtanoxide ดังภาพโครงสร้างต่อไปนี้



จากผลงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ β-senepoxide(36) และ tingtanoxide(37)มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับสารประกอบ dieneทั้ง 2 ในวิถีชีวสังเคราะห์ และสามารถยืนยันได้ว่าสารประกอบ cyclohexene oxides มาจากสารประกอบ diene ตามสมมติฐานของ Cole และ Bate

2. สารประกอบฟลาโวนอยด์

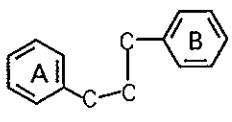
<u>ตัวอย่าง</u> สารประกอบฟลาโวนอยด์ได้แก่ flavanones, flavones, chalcones และ dihydrochalcones เป็นต้น

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบฟลาโวนอยด์

สารประกอบฟลาโวนอยด์ เป็นสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่พบได้ทั่วไปในส่วนต่างๆ เช่น ราก ลำต้น ดอก และใบของพืช สารประกอบคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์แสงนั้นพบว่าปริมาณร้อยละ 2 ของสารประกอบคาร์บอนทั้งหมดที่เปลี่ยนเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ (Markham, 1982 : 1) และสารประกอบฟลาโวนอยด์บางตัวที่พบในพืชสกุล *Uvaria* แสดงคุณสมบัติทางชีวภาพหลายอย่างคือ มีฤทธิ์ต่อต้านเชื้อมาเลเรีย (antimalarial activity) ได้แก่ สารประกอบ C-benzylated dihydrochalcones (เช่น uvaretin(55), diuvaretin(58), chamuvaretin(60) เป็นต้น) (Nkunya, *et al.*, 1991) ฤทธิ์ยับยั้งเนื้อร้าย (cytotoxic and antitumor activity) ได้แก่ สารประกอบ C-benzylated flavanones (เช่น chamanetin(75), isochamanetin(76), dichamanetin(77) เป็นต้น) และสารประกอบ C-benzylated dihydrochalcones (เช่น uvaretin(55), isouvaretin (56), diuvaretin(58) เป็นต้น) (Hufford and Lasswell, 1977a) ฤทธิ์ต่อต้านเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial activity) ได้แก่ สารประกอบ uvaretin(55), diuvaretin(58), isouvaretin(56), chamanetin(75), isochamanetin(76), dichamanetin(77), uvarinol(72) เป็นต้น (Hufford and Lasswell, 1978a)

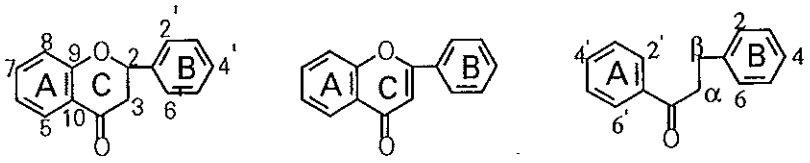
โครงสร้างของสารประกอบฟลาโวนอยด์

สารประกอบฟลาโวนอยด์ เป็นสารประเภท polyphenolics ที่มีจำนวนคาร์บอน 15 อะตอม ภายในโครงสร้างหลักประกอบด้วย วงแหวนเบนซีน 2 วงเชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนจำนวน 3 อะตอม ดังภาพต่อไปนี้



โครงสร้างพื้นฐานหลักของฟลาโวนอยด์

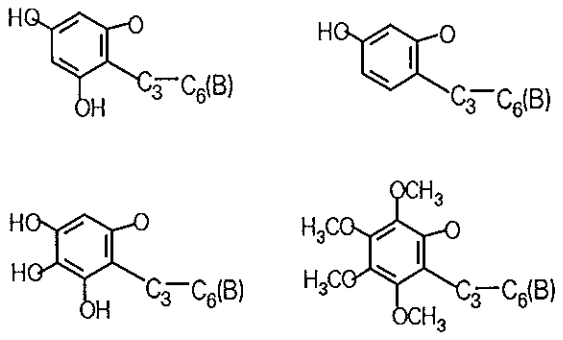
ตัวอย่าง โครงสร้างหลักของสารประกอบ flavanone, flavone และ dihydro-chalcone



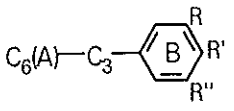
flavanone flavone dihydrochalcone

จากโครงสร้างหลักของสารประกอบเหล่านี้ กำหนดชนิดของวงแหวนด้วยอักษร A, B และ C พร้อมทั้งกำหนดตำแหน่งคาร์บอนไว้ดังภาพข้างบน ตามวิถีชีวสังเคราะห์ (Biosynthetic pathway) ของสารประกอบ flavanones, flavones และ dihydrochalcones วงแหวน A จะเป็นส่วนของ phloroglucinol หรือ resorcinol ที่มีรูปแบบหมู่แทนที่เป็นหมู่ OH ในวิถีชีวสังเคราะห์วงแหวน A มาจาก Acetate/malonate pathway สำหรับวงแหวน B นั้น โดยปรกติจะมีหมู่แทนที่ OH อยู่ที่ตำแหน่งคาร์บอน C-4, C-3,4 หรือ C-3,4,5

ตัวอย่าง โครงสร้างซึ่งวงแหวน A มาจาก phloroglucinol หรือ resorcinol ที่มีหมู่แทนที่ OH บนวงแหวน



ตัวอย่าง โครงสร้างของวงแหวน B ซึ่งหมู่แทนที่ OH อยู่ที่ตำแหน่ง C-4, C-3,4 และ C-3,4,5



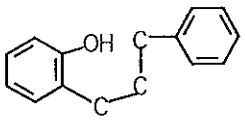
เมื่อ $R = R'' = H,\ R' = OH$

$R = H,\ R' = R'' = OH$

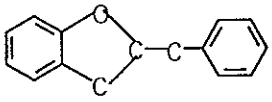
$R = R' = R'' = OH$

และ $R = R' = R'' = H$

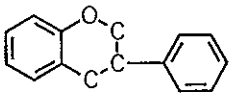
คาร์บอน 3 อะตอมที่อยู่ส่วนกลางของโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวได้ 4 แบบคือ



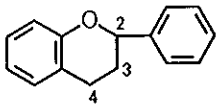
chalcone, dihydrochalcone



aurone

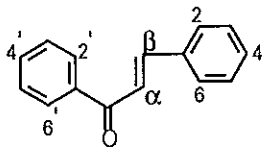


isoflavanone



catechins, flavanes, flavones
flavanones, anthocyanidins
flavan-3-ols, flavan-3,4-diols
flavan-4-on-3-ols

สารประกอบ chalcones



chalcones เป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ ที่โครงสร้างหลักประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน 2 วง เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอน 3 อะตอมซึ่งอยู่ในระบบของ α,β-unsaturated carbonyl system สารประกอบ chalcones ที่พบในธรรมชาติโดยมากมีหมู่ OH เป็น

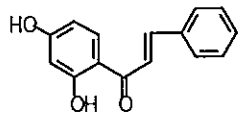
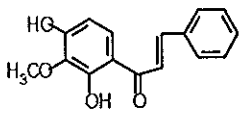
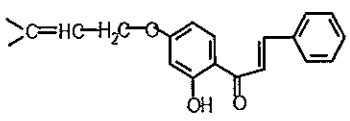
หมู่แทนที่ รูปแบบการแทนที่ของหมู่แทนที่บนวงแหวน A เป็นแบบ 2′,4′,6′-trihydroxy (phloroglucinol pattern) ส่วนวงแหวน B มาจากสารต้นตอ phenylpropanoid ซึ่งมีหมู่แทนที่ OH อยู่ที่ตำแหน่ง C-4, C-3,4, หรือ C-3,4,5 (Harborne,1975)

Harborne (Harborne, 1975) ได้จำแนกประเภทสารประกอบ chalcones ตามรูปแบบการแทนที่ของหมู่แทนที่บนวงแหวน B ไว้ดังนี้คือ

1. สารประกอบ chalcones ที่ไม่มีหมู่แทนที่ OH อยู่บนวงแหวน B

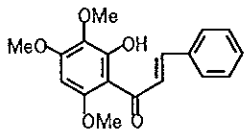
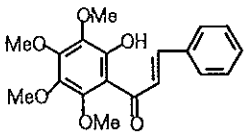
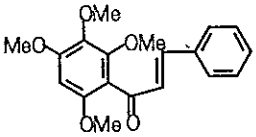
1.1. วงแหวน A ที่มาจาก resorcinol หรือมีรูปแบบการแทนที่แบบ 2′,4′-dihydroxy pattern ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 2

ตาราง 2 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก resorcinol

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′,4′-dihydroxychalcone	*Flemingia chappar*	Harborne, 1975
 2′,4′-dihydroxy-5′-methoxychalcone	*Flemingia chappar*	Harborne, 1975
 derricidin	*Derris sericea* (Leguminosae)	Harborne, 1975

1.2. สารประกอบ chalcone ที่วงแหวน A มีรูปแบบการแทนที่ของหมู่แทนที่เป็นแบบ phloroglucinol pattern (2′,4′,6′-trihydroxy pattern) และหมู่แทนที่อาจเป็นหมู่เมธอกซิลก็ได้ ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 3

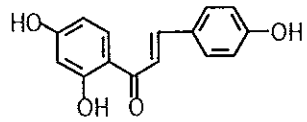
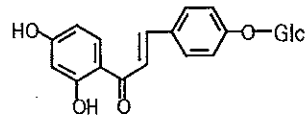
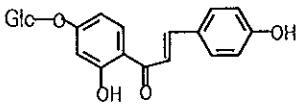
ตาราง 3 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก phloroglucinol

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′-hydroxy-3′,4′,6′-trimethoxy chalcone	*Popowia cauliflora* (Annonaceae)	Panichpol, *et al.*, 1978
 kanakugiol	*Popowia cauliflora*	Waterman and Pootakahm, 1979
 2′,3′,4′,6′-tetramethoxychalcone	*Popowia cauliflora*	Panichpol and Waterman, 1978

2. สารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH อยู่ 1 หมู่

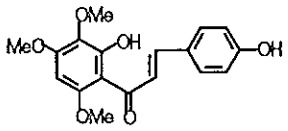
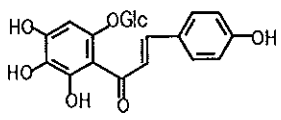
2.1. สารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มีรูปแบบการแทนที่ของหมู่แทนที่เป็นแบบ resorcinol system (2′,4′-dihydroxy pattern) ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 4

ตาราง 4 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH อยู่ 1 หมู่

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′,4′,4-trihydroxychalcone	Leguminosae (Fam.)	Harborne, 1975
Glycoside  2′,4′-dihydroxychalcone-4-O-glucoside	*Glycyrrhiza glabra*	Harborne, 1975
 2′,4-dihydroxychalcone-4′-O-glucoside	*Glycyrrhiza glabra*	Harborne, 1975

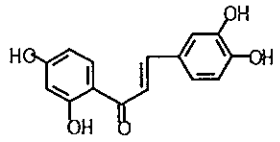
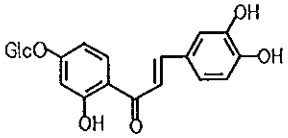
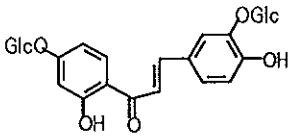
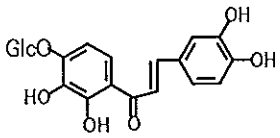
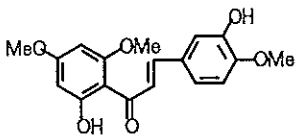
2.2. สารประกอบ chalcones ที่มีรูปแบบการแทนที่ของหมู่แทนที่บนวงแหวน A เป็นแบบ phloroglucinol pattern ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 5

ตาราง 5 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน A มาจาก phloroglucinol และวงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH อยู่ 1 หมู่

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′,4-dihydroxy-3′,4′,6′-trimethoxy-chalcone	*Popowia cauliflora*	Panichpol and Waterman, 1978
 carthamin	*Carthamces tinctoria*	Harborne, 1975

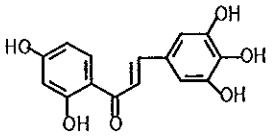
3. สารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH จำนวน 2 หมู่ ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 6

ตาราง 6 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 2 หมู่

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′,4′,3,4-tetrahydroxychalcone (butein)	*Acacia spp.*	Harborne, 1975
 coreopsin	*Butea monosperma*	Harborne, 1975
 isobutrin	*Butea monosperma*	Harborne, 1975
 marein	*Coreopsis maritima*	Harborne, 1975
 2′,3-dihydroxy-4′,6′,4-trimethoxy-chalcone	*Merrillia caloxylon*	Harborne, 1975

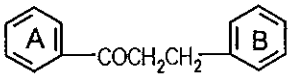
4. สารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH จำนวน 3 หมู่ ดังตัวอย่างสารประกอบในตาราง 7

ตาราง 7 แสดงสารประกอบ chalcones ที่วงแหวน B มีหมู่แทนที่ OH 3 หมู่

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 2′,4′,3,4,5-pentahydroxychalcone	*Acacia spp.*	Harborne, 1975

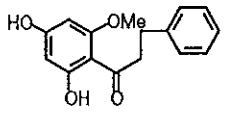
สารประกอบ dihydrochalcones

โครงสร้างพื้นฐานของสารประกอบ dihydrochalcones

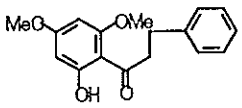
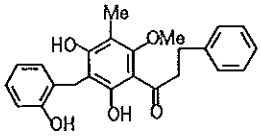
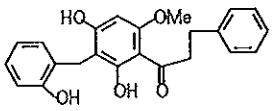
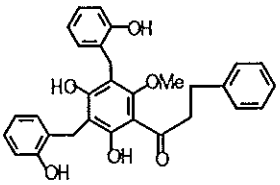
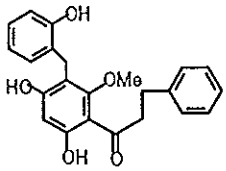
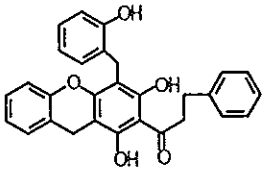
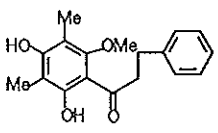


Dihydrochalcones มีความสัมพันธ์โดยตรงกับสารประกอบ chalcones คือเป็นอนุพันธ์ซึ่งมาจากปฏิกิริยา reduction ของพันธะคู่ตรงตำแหน่ง α และ β ของคาร์บอนิลในโครงสร้างของ chalcones ในส่วนวงแหวน A จะมาจากหน่วยของ acetate และ phloroglucinol ในวิถีชีวสังเคราะห์ Acetate/malonate pathway ส่วนวงแหวน B มาจากสารต้นตอ phenylpropanoid ในวิถีชีวสังเคราะห์ Shikimate pathway และวงแหวน B จะมีหมู่แทนที่ OH อยู่ที่ตำแหน่งคาร์บอน C-4 หรือ C-3,4

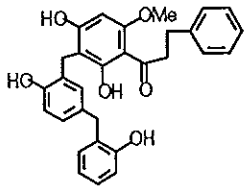
ตาราง 8 แสดงสารประกอบ dihydrochalcones ที่พบในธรรมชาติ

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 uvangoletin	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein,1982

ตาราง 8 (ต่อ)

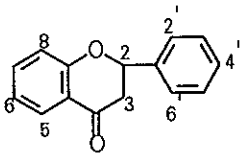
สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 flavokawin B (uvangoletin 4′-methylether)	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein, 1982
 anguvetin	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein, 1982
 uvaretin	*U. angolensis*, *U. chamae*	Muhammad, 1985; Hufford, 1977
 diuvaretin	*U. angolensis*, *U. chamae*	Muhammad, 1985; Hufford, 1977
 isouvaretin	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein, 1980a
 chamuvaritin	*U. angolensis*, *U. chamae*	Muhammad, 1985; Okorie, 1977
 angoletin	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein, 1982

ตาราง 8 (ต่อ)

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 angoluvarin	*U. angolensis*	Hufford and Oguntimein, 1987

สารประกอบ Flavanones

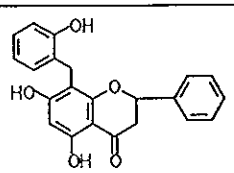
Flavanones เป็นสารประกอบผลิตภัณฑ์ธรรมชาติอีกกลุ่มหนึ่ง ที่พบในส่วนของ ราก ลำต้น ดอก ใบ และผลของพืช โครงสร้างหลักและระบบการนับตำแหน่งของสารประกอบ flavanones เป็นดังรูป



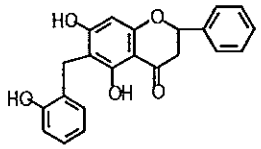
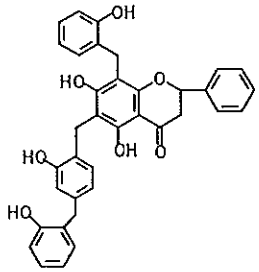
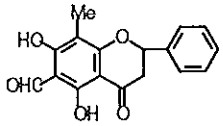
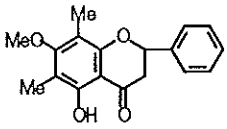
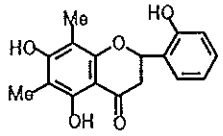
Flavanone หรือ 2-phenyl-benzopyran-4-one

Flavanones ที่พบในพืช มักมีหมู่แทนที่ OH อยู่ที่คาร์บอน C-7 จากการศึกษาพบว่าวิถีชีวสังเคราะห์ flavanones มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับสารประกอบ chalcones ในสมมติฐานชีวสังเคราะห์ของสารประกอบ cyclohexene oxides ที่เสนอโดย Coleและ Bate สารต้นตอ *o*-hydroxybenzyl benzoates ที่เกิดขึ้นจะเป็นสารที่นำไปสู่การสังเคราะห์สารประกอบ flavanones และ dihydrochalcones ที่มีหมู่แทนที่ *o*-hydroxybenzyl

ตาราง 9 แสดงสารประกอบ flavanones ที่พบในธรรมชาติ

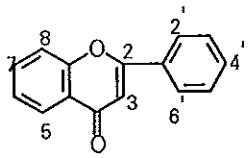
สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 chamanetin	*U. chamae*	Hufford and Lasswell, 1977a

ตาราง 9 (ต่อ)

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 isochamanetin	*U. chamae*	Hufford and Lasswell, 1977a
 uvarinol	*U. acuminata,* *U. angolensis,* *U. chamae,* *U. ferruginea*	Thebtaranonth, 1986 ; Hufford and Lasswell, 1979
 lawinal	*Unona lawii*	Joshi and Guwad, 1974
 desmethoxymatteucinol-7-methylether	*Unona lawii*	Joshi and Guwad, 1974
 2′-hydroxydemethoxymatteucinol	*U. afzelii*	Hufford and Oguntimein, 1981

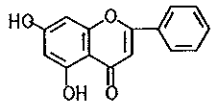
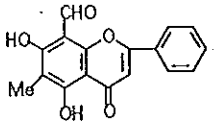
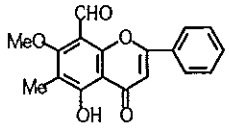
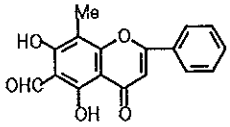
สารประกอบ Flavones

โครงสร้างพื้นฐานของสารประกอบ flavone ดังรูป



สารประกอบ flavones มีโครงสร้างคล้ายกับสารประกอบ flavanones แต่มีความแตกต่างกันที่ตำแหน่ง C-2 และ C-3 เป็นพันธะคู่ที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลของ C-4

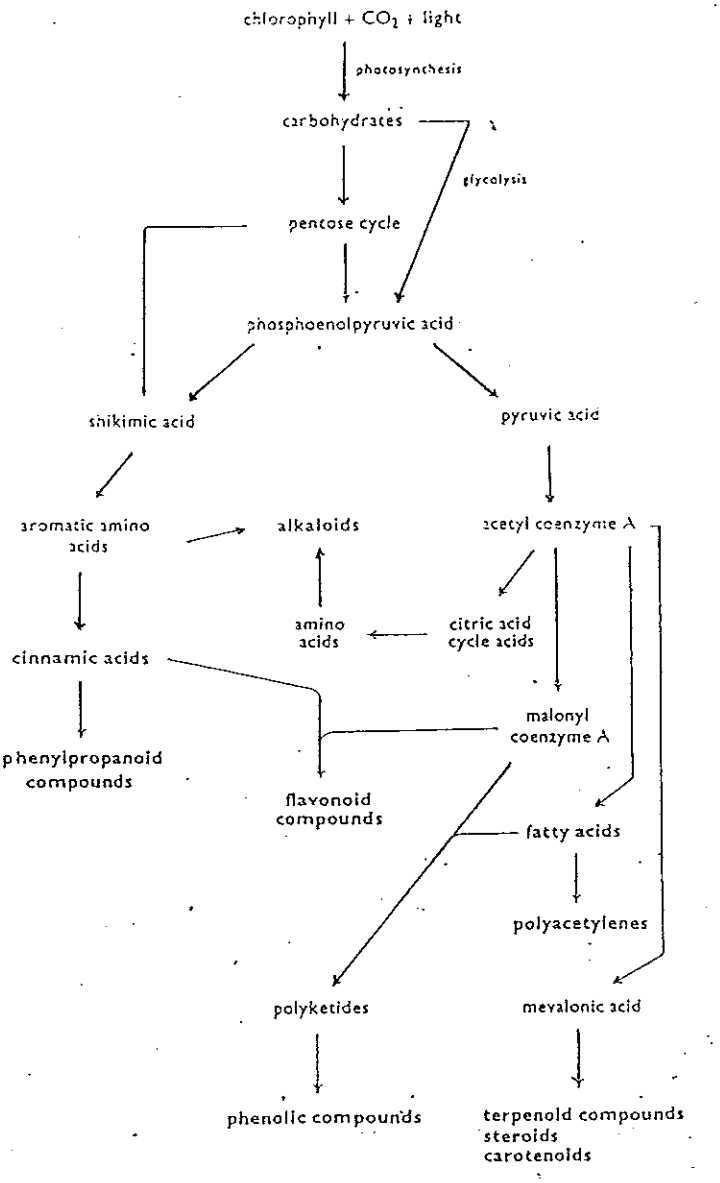
ตาราง 10 แสดงสารประกอบ flavones ที่พบในธรรมชาติ

สารประกอบ	พืช	เอกสารอ้างอิง
 chrysin	*U. dulcis* Dunal	ระวิวรรณ แซ่ลี้, 2532
 unonal	*Unona lawii*	Leboeuf, 1982
 unonal-7-methyl ether	*Unona lawii*	Leboeuf, 1982
 isounonal	*Unona lawii*	Leboeuf, 1982

วิถีชีวสังเคราะห์ของสารประกอบฟลาโวนอยด์

กระบวนการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติในพืช มีจุดเริ่มต้นจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสง (photosynthesis) (ดังภาพประกอบ 6) สารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่เกิดจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสงจะเป็นสารตั้งต้นนำไปสู่การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายๆ เช่น น้ำตาลและกรดคาร์บอกซิลิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และกรดอะมิโน ซึ่งสารประกอบเหล่านี้จะเป็นสารที่นำไปสู่การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนมากขึ้น นอกจากนี้สารประกอบคาร์บอนทั้งหมดที่เกิดจากการสังเคราะห์แสงนั้น มีปริมาณร้อยละ 2 ที่ถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์

ภาพประกอบ 6 แสดงสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่เกิดจากขบวนการเมแทบอลิซึมขั้นทุติยภูมิของพืช (secondary plant metabolism) (Geissman and Crout, 1969 : 4)



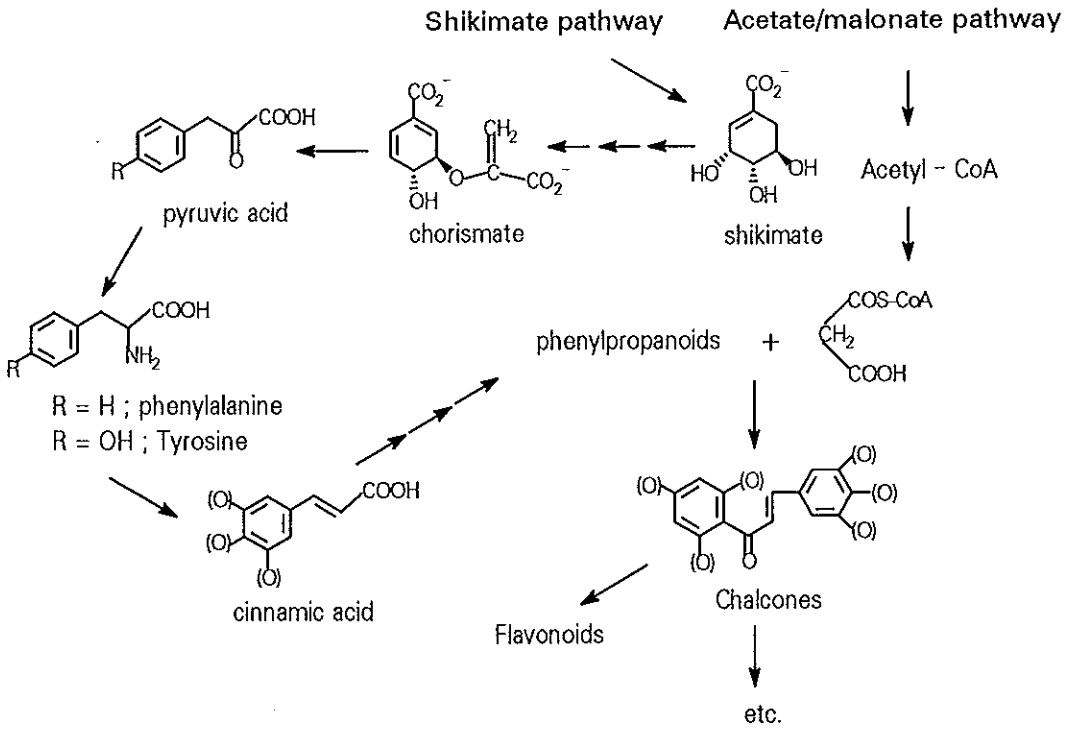
ในการสังเคราะห์โครงสร้างหลัก (C_6–C_3–C_6) ของสารประกอบฟลาโวนอยด์ในวิถีชีวสังเคราะห์ ได้แสดงในรูปสมการต่อไปนี้

$$C_6–C_3 \;+\; 3C_2 \longrightarrow C_6–C_3–(C_2)_3 \longrightarrow C_6(B)–C_3–C_6(A)$$

phenylpropanoids acetate

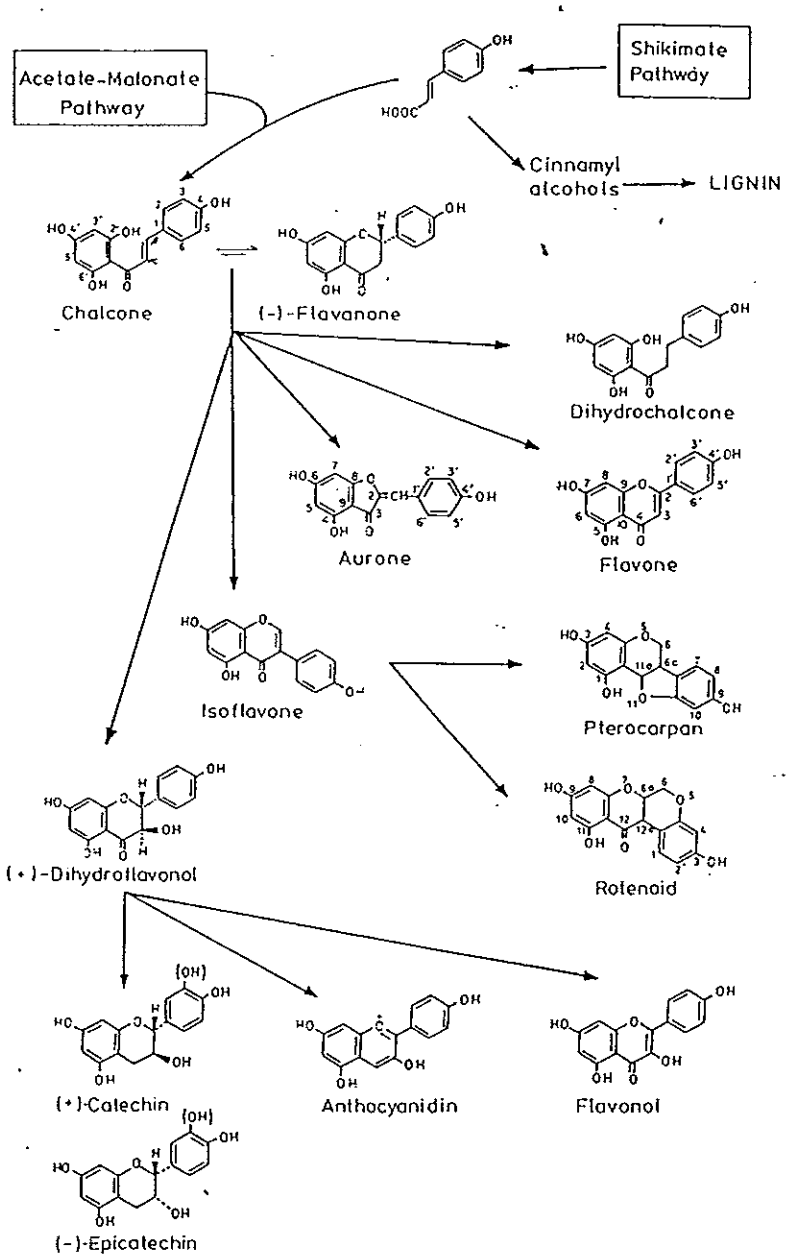
จากการศึกษาทางเคมีและการติดตามสารไอโซโทปที่ติดฉลาก สามารถสรุปได้ว่าวงแหวน A มาจากหน่วยของ acetate ซึ่งอยู่ในรูป Acetyl-CoA จากวิถีชีวสังเคราะห์ Acetate/Malonate Pathway ส่วนวงแหวน B มาจาก phenylpropanoids จากวิถีชีวสังเคราะห์ Shikimate Pathway ดังมีรายละอียดแสดงในภาพประกอบ 7

ภาพประกอบ 7 แสดงแนวทางการสังเคราะห์สารต้นตอ phenylpropanoid และ malonyl - CoA



จากภาพประกอบ 7 สารประกอบ chalcones จะเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์สารแรกที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ และสามารถเปลี่ยนแปลงไปสู่สารประกอบฟลาโวนอยด์ชนิดอื่นๆได้ ดังภาพประกอบ 8

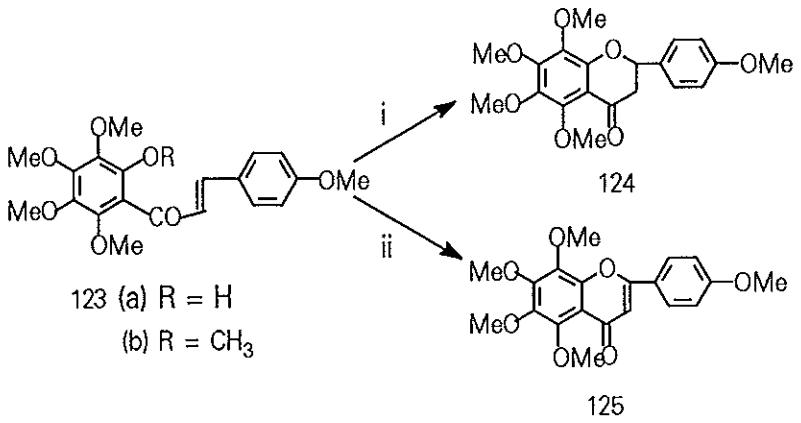
ภาพประกอบ 8 แสดงสารประกอบฟลาโวนอยด์ชนิดต่างๆที่เปลี่ยนแปลงมาจากสารประกอบ chalcones



การสังเคราะห์สารประกอบฟลาโวนอยด์

ใน ค.ศ.1955 มีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavanone(124)(Sehgal, *et al.*, 1955) เพื่อพิสูจน์โครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ ponkanetin ซึ่งก่อนหน้านี้ได้มีการเสนอโครงสร้างของสารประกอบ ponkanetin ไว้คือ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavanone(124) ในการสังเคราะห์สารประกอบ(124) ได้เริ่มต้นจากสารประกอบ 2-hydroxy-3,4,5,6,4′-pentamethoxychalcone(123a) นอกจากนี้ยังสามารถใช้สารประกอบ(123a) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบ flavone (125) ได้อีกด้วย (ดังภาพประกอบ 9) และจากการศึกษาพบว่าสารประกอบ (124) ที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างแตกต่างจาก ponkanetin ที่สกัดได้จากธรรมชาติ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารประกอบ ponkanetin มิได้มีสูตรโครงสร้างคือ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavanone

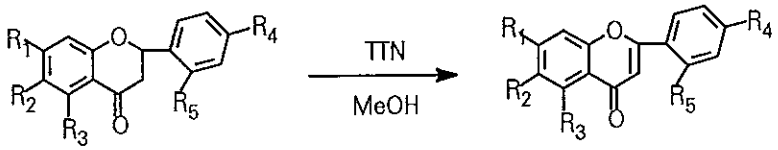
ภาพประกอบ 9 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavanone (124) และ 5,6,7,8,4′-pentamethoxyflavone (125)



(i) H_2SO_4 , EtOH, reflux 30 h. (ii) SeO_2 , amyl alcohol, reflux 40 h.

ต่อมา Rajender S. Varma และ Manju Varma (Varma, 1982) สามารถเตรียมสารประกอบ flavones จากสารประกอบ flavanones โดยใช้ Thallium (III) nitrate ได้เป็นผลสำเร็จ ดังภาพประกอบ 10

ภาพประกอบ 10 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ flavones จาก flavanones

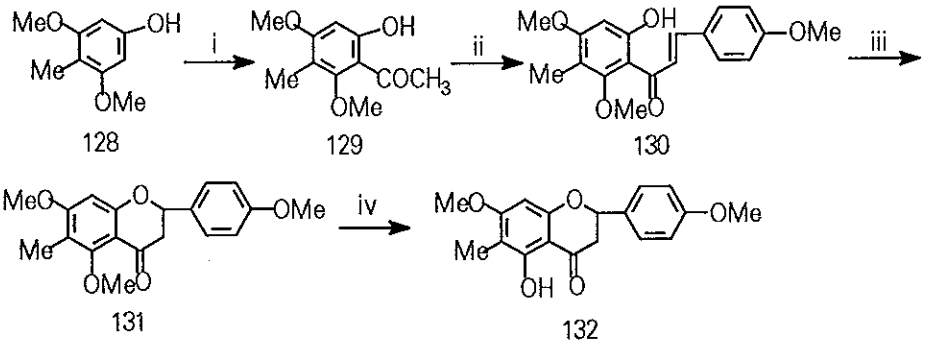


126 127

	%Yield
(a) $R_1 = R_3 = -CH_3$; $R_2 = R_4 = R_5 = H$	71
(b) $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = R_5 = -CH_3$	70
(c) $R_1 = -OCH_3$; $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$	76
(d) $R_2 = -OCH_3$; $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$	78

ในปี ค.ศ. 1969 Jain, *et al.*(Jain, *et al.*, 1969)ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ Poriol (6-*C*-methylnaringenin) (136) จากสารประกอบ 4-methyl-3,5-di-methoxyphenol (128) ขึ้น เพื่อพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบ poriol ที่ได้จากธรรมชาติ (Barton, 1967) ดังภาพประกอบ 11

ภาพประกอบ 11 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ 6-C-methyl-7,4′-di-*o*-methylnaringenin (132)



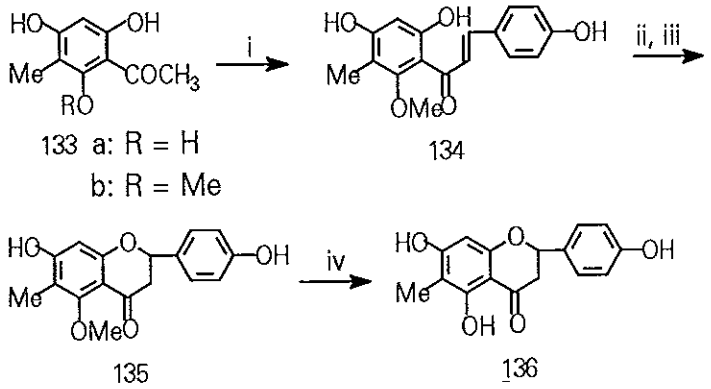
128 129 130 131 132

(i) CH_3COCl, $AlCl_3$, $(Et)_2O$, 0 °C - rt., 72 h. (ii) anisaldehyde, Aq. KOH . (iii) conc. H_2SO_4 ,EtOH, reflux, 40h. (iv) $AlCl_3$, CH_3CN, at 0 ^{o}C - rt. 40 min. , reflux 1 h.

แต่เมื่อนำสารประกอบ (132) มาทำปฏิกิริยา demethylation จะไม่สามารถให้สารประกอบ poriol (136) เป็นผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้นจึงเปลี่ยนแนวทางการสังเคราะห์

ไปในอีกแนวทางหนึ่ง โดยเริ่มต้นจากสารประกอบ C-methylphloracetophenone (133a) ดังภาพประกอบ 12

ภาพประกอบ 12 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ poriol (6-C-methyl-naringenin)(136)



133 a: R = H
b: R = Me

134

135

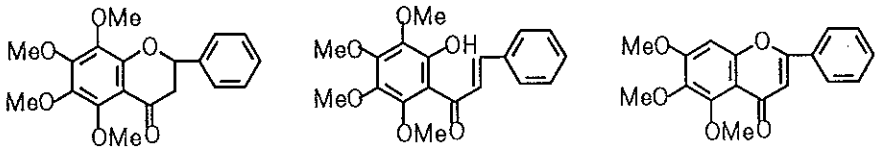
136

(i) p-hydroxybenzaldehyde, Aq. KOH , rt., 80 h. (ii) 1.5% NaOH, EtOH, reflux, 30 min.

(iii) Separated by Column chromatography. (iv) $AlCl_3$,CH_3CN, at $0^{\circ}C$ - rt. 40 min. , reflux 1 h.

จากการศึกษาพบว่าสารประกอบ poriol (136) ที่ได้จากการสังเคราะห์นี้ มีข้อมูลทาง IR, UV, NMR และMS สอดคล้องกับ poriol ที่แยกได้จากธรรมชาติ

ในปี ค.ศ. 1979 Watermann และ Pootakahm (Watermann and Pootakahm,1979) สามารถแยกสารประกอบฟลาโวนอยด์ 3 ตัว คือ kanakugin (5,6,7,8-tetramethoxy-flavanone) (137), kanakugiol (2′-hydroxy-3′,4′,5′,6′-tetramethoxychalcone) (138) และ baicalein trimethyl ether (139) จากผลสุกของ *Popowia cauliflora* Chipp. ในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบทั้ง 3 สารได้อาศัยข้อมูลทางสเปกโทรโกปี และการศึกษาทาง chemical interconversion ระหว่างสารประกอบ flavanone(137) และ chalcone (138)

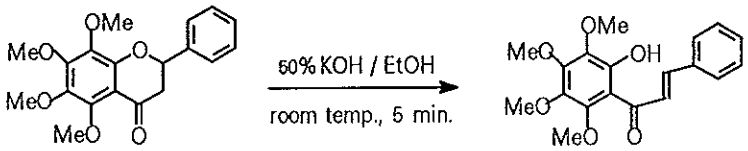


137 = kanakugin 138 = kanakugiol 139 = baicalein trimethylether

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสารประกอบ flavanone และchalcone พบว่าในสารละลายเบส สารประกอบ flavanone สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสาร

ประกอบ chalcone ดังปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบ kanakugiol (chalcone)(138) จากสารประกอบ kanakugin (flavanone) (137) ดังภาพประกอบ 13

ภาพประกอบ 13 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ kanakugiol (138) จาก kanakugin (137)

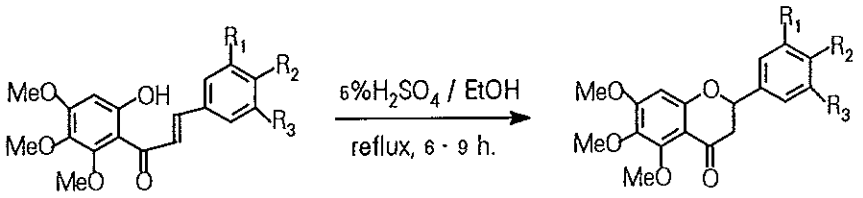


137 138

ในทำนองเดียวกัน ในสารละลายกรด สารประกอบ chalcone สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบ flavanone ได้เช่นเดียวกัน มีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบ Helilandin-B (2′-hydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone(140), 2′,4-dihydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone (141), อนุพันธ์ของสารประกอบ Helilandin-B (142-145) และสารประกอบ flavanone (146-151) จาก chalcone (140-145)(Gupta, *et al.*, 1979) เพื่อพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบ Helilandin-B และ 2′-4-dihydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone ที่สกัดได้จากพืช *Helichrysum sutherlandii* และ *Chromolaena odorata* ตามลำดับ

ในการสังเคราะห์สารประกอบ flavanones(146-151) ทำได้โดยนำสารประกอบ Helilandin-B (140), 2′,4-dihydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone(141) และอนุพันธ์ของสารประกอบ Helilandin-B (142-145) ทำปฏิกิริยากับสารละลาย 5%H_2SO_4/EtOH และรีฟลักซ์เป็นเวลา 6-9 ชั่วโมง ปริมาณผลผลิตร้อยละอยู่ในช่วง 40-60% ดังภาพประกอบ 14

ภาพประกอบ 14 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบ flavanones (146-151) จาก Helilandin-B (140), สารประกอบ 2′,4-dihydroxy-4′,5′,6′-trimethoxychalcone (141), และอนุพันธ์ของ Helilandin-B (142-145)



140-145 146-151

140 $R_1 = R_2 = R_3 = H$

141 $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OH$

142 $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OCH_3$

143 $R_1 = R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$

144 $R_1 = R_2 = R_3 = OCH_3$

145 $R_1 = R_2 =$ --O--CH_2--O--, $R_3 = H$

146 $R_1 = R_2 = R_3 = H$

147 $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OH$

148 $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OCH_3$

149 $R_1 = R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$

150 $R_1 = R_2 = R_3 = OCH_3$

151 $R_1 = R_2 =$ --O--CH_2--O--, $R_3 = H$

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สารประกอบ flavanone และสารประกอบ chalcone สามารถเปลี่ยนรูปไปมาซึ่งกันและกันได้ ทั้งนี้ขึ้นกับว่าอยู่ในสารละลายที่มีสภาวะเป็นอย่างไร นั่นคือ เมื่ออยู่ในสารละลายกรด สารประกอบ chalcone จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบ flavanone และในทางตรงกันข้าม เมื่ออยู่ในสารละลายเบส สารประกอบ flavanone ก็จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบ chalcone

วัตถุประสงค์

จากรายงานผลงานวิจัยเกี่ยวกับการพบสารประกอบในพืช *Uvaria ferruginea* (ติงตัง), *U. purpurea* (กล้วยหมูสัง), *U. rufa* Blume. (นมควาย) และ *U. dulcis* Dunal(นมงัว, ใบ) เฉพาะที่พบในประเทศไทย (ในตาราง 1) พบว่าพืชแต่ละชนิดที่กล่าวถึงนี้มีสารประกอบทั้งที่คล้ายคลึงและแตกต่างกันอยู่ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้อาจมีต้นกำเนิดสารประกอบอย่างเดียวกัน จึงทำให้ผู้วิจัยเกิดความสนใจที่จะศึกษาหาสารประกอบจากส่วนต้นของพืชนมงัว (*U. dulcis* Dunal) และต้องการเปรียบเทียบสารประกอบที่พบในพืชสกุลเดียวกันด้วย

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

จุดหลอมเหลวของสารวัดด้วยเครื่อง Electrothermal melting point ใช้หน่วยเป็นองศาเซลเซียส (^{o}ซ)

อัลตราไวโอเลตสเปกตรัม (Ultraviolet spectrum) บันทึกด้วยเครื่อง UV-160A spectrophotometer (SHIMADZU) ใช้หน่วยความยาวคลื่นเป็นนาโนเมตร (nanometre, nm.) และใช้ λ_{max} แทนค่า λ ที่สารดูดแสงไว้มากที่สุด โดยใช้เมธานอลเป็นตัวทำละลาย

อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) บันทึกด้วยเครื่อง Perkin-Elmer IR 783 โดยใช้ Nujol และ KBr มีหน่วยเป็น wave number (cm^{-1}) การดูดกลืนแสงที่ได้แสดงลักษณะเป็น s(strong) และ br(broad)

นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (Nuclear Magnetic Resonance spectrum) บันทึกด้วยเครื่อง JEOL-PMx60 spectrometer ที่ 60 MHz และ JNM-A500 ที่ 500 MHz โดยใช้ Tetramethylsilane (TMS) เป็นสารอ้างอิง บอกตำแหน่งสัญญาณเรโซแนนซ์ (resonance signal) ด้วยสัญญาณของ chemical shift parameter, δ(ppm) และใช้สัญญาณ s (singlet), d(doublet), t(triplet), q(quartet), และ m(multiplet)

แมสสเปกตรัม (Mass spectrum) บันทึกด้วยเครื่อง VARIAN SATURN GC/MS/MS 4D

คอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว (Quick Column Chromatography), โครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง (Thin Layer Chromatography), โครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา (Preparative Thin Layer Chromatography) ใช้ซิลิกาเจล (silica gel) ชนิด 60 GF_{254} ของ Merck เป็นตัวดูดซับ

คอลัมน์โครมาโทกราฟีชนิดธรรมดา ใช้ซิลิกาเจลชนิด 100 (70-230 Mesh ASTM) ของ Merck เป็นตัวดูดซับ

การส่องดูแถบโครมาโทแกรมด้วยแสงอัลตราไวโอเลต ความยาวคลื่นสั้น

ตัวทำละลายต่างๆได้กลั่นและเก็บที่จุดเดือดของสารนั้นๆ ก่อนที่จะนำไปใช้

วิธีดำเนินการ

1. การสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal)

นำต้นนมงัวแห้งและบดละเอียด (7.15 กิโลกรัม) มาสกัดด้วยตัวทำละลายเฮกเซน, ไดคลอโรมีเทน และเมธานอลตามลำดับ ด้วยวิธีการสกัดเย็น (Cold extraction)

1.1. การสกัดสารจากต้นนมงัวด้วยเฮกเซน

สกัดต้นนมงัว (7.15 กิโลกรัม) ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน (45 ลิตร) โดยวิธีการสกัดเย็น เป็นเวลา 1 สัปดาห์ นำเอาส่วนที่สกัดได้ไประเหยตัวทำละลายออกบางส่วนเพื่อลดปริมาตรภายใต้การลดความดันให้เหลือประมาณ 500 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งค้างคืนในตู้เย็น จะมีของแข็งสีเหลืองตกลงมา เมื่อนำมากรอง จะได้ของแข็งสีเหลือง (0.69 กรัม)และสารละลาย นำส่วนของสารละลายที่กรองได้มาระเหยตัวทำละลายเฮกเซนออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของผสมหนืดสีเขียวคล้ำ (26.8 กรัม)

นำส่วนของผสมหนืดสีเขียวคล้ำ (26.8 กรัม) มาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และชะคอลัมน์ด้วยเฮกเซน, เฮกเซน-คลอโรฟอร์ม, คลอโรฟอร์ม, คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต, เอธิลอะซิเตต, เอธิลอะซิเตต-เมธานอล และเมธานอลตามลำดับ และรองรับสารแต่ละส่วนที่ออกจากคอลัมน์ด้วยปริมาตรของสารละลาย 75 มิลลิลิตร หลังจากตรวจสอบสารแต่ละส่วนด้วย TLC แล้ว รวมหลอดที่มีสารคล้ายกันเข้าด้วยกันได้เป็นส่วนๆ ดังแสดงในตาราง 11

ตาราง 11 แสดงการแยกของผสมเฮกเซนด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว

ส่วนที่	น้ำหนัก (กรัม)	ลักษณะสารที่ได้	ตัวทำละลาย (อัตราส่วน)
1	1.50	ขี้ผึ้งสีส้ม	เฮกเซน
2	8.40	ของเหลวหนืดสีแดง	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (19:1, 9:1, 4:1, 3:1, 3:2 และ 1:1)
3	2.70	ของเหลวหนืดสีแดง	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (2:3, 1:3 และ1:4)
4	3.40	ของเหลวหนืดสีแดง	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (1:9), ไดคลอโรมีเทน, ไดคลอโรมีเทน : เอธิลอะซิเตต (9:1)
5	9.20	ของเหลวหนืดสีเขียวคล้ำ	ไดคลอโรมีเทน : เอธิลอะซิเตต (9:1, 7:3, 1:1, และ9:4) และ เอธิลอะซิเตต

ส่วนที่ 1 เป็นขี้ผึ้งสีส้ม (1.50 กรัม) จากข้อมูลทางนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมประกอบด้วยสัญญาณของเมธิลโปรตอน (δ 0.9-1.0) และเมธิลีนโปรตอน (δ 1.2-1.5) ในสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาว (long-chain hydrocarbon) ซึ่งไม่ได้ศึกษาในรายละเอียดเพิ่มเติม

ส่วนที่ 2 เป็นของเหลวหนืดสีแดง (8.40 กรัม) ซึ่งเมื่อนำมาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต (9:1) เป็นตัวเคลื่อนที่ จะได้ของเหลวหนืดไม่มีสีของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) (0.430 กรัม)

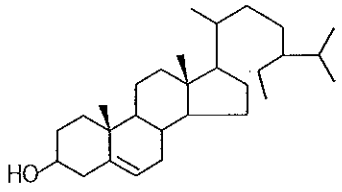
ส่วนที่3 เป็นของเหลวหนืดสีแดง (2.70 กรัม) จากข้อมูลทางนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมพบสัญญาณของสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาวเช่นเดียวกับในส่วนที่ 1 ซึ่งไม่ได้สนใจในรายละเอียด จึงมิได้นำมาทำการศึกษาต่อ

ส่วนที่ 4 เป็นของเหลวหนืดสีแดง (3.40 กรัม) ซึ่งเมื่อนำมาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และตกผลึกด้วยตัวทำละลายผสมของเฮกเซน-เอธิลอะซิเตต จะได้สารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152)(0.079 กรัม) และสารประกอบ unknown flavanone I (0.016 กรัม)

ส่วนที่ 5 เป็นของเหลวหนืดสีเขียวคล้ำและมีของแข็ง (9.20 กรัม) เมื่อนำมาตกผลึกด้วยตัวทำละลายเมธานอล จะได้ของแข็งสีขาวของสารประกอบ β-sitosterol (12) (3.85 กรัม)

สรุปสารประกอบที่แยกได้จากส่วนสกัดเฮกเซน

1.1.1. สารประกอบ β-sitosterol (12)



เป็นของแข็งสีขาว (3.85 กรัม), จุดหลอมเหลว 132-134 ^{o}ซ (เมธานอล) (พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

IR (film,cm^{-1}) : 3350, 2920, 2860, 1450, 1380, 1050

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 0.70 (s, 3H, CH_3-18)

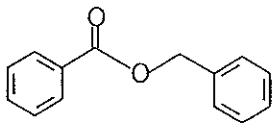
(60 MHz) 0.80 (d, 9H, 3-CH_3-21,26,27)

0.93 (t, 3H, CH_3-29)

1.03 (s, 3H, CH_3-19)

1.0-2.33 (m, steroid)

1.1.2. สารประกอบ Benzyl benzoate (43)



เป็นของเหลวหนืดไม่มีสี (0.430 กรัม) ค่า R_f 0.44 (เฮกเซน-คลอโรฟอร์ม) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

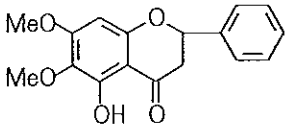
IR (film,cm^{-1}) : 3070, 3040, 2960, 1720, 1600, 1450, 1380, 1315, 1275, 1180, 1110

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 5.33 (s, 2H, $-CH_2Ar$)

(60 MHz) 7.33 - 7.43 (m, 8H, Ar-H)

7.93 - 8.07 (m, 2H, Ar-H)

1.1.3. สารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(Onysilin) (152)



เป็นของแข็งสีเหลือง(0.0788 กรัม) จุดหลอมเหลว 149-150 °ซ (Wu, *et al.*, 1981. mp. 150-2 °ซ) ค่า R_f 0.46 (เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 346, 289, 237(sh), 213

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 366, 315, 225(sh), 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 350, 291, 218

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 370, 292, 207

IR (KBr,cm^{-1}) : 3460, 2950, 1650, 1575, 1450, 1395, 1200, 1110

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.83 - 3.03 (m, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.797, 3.83 (2s, 6H, 2×OCH_3)

5.33 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

6.03 (s, 1H, 8-H)

7.33 (s, 5H, B ring-H)

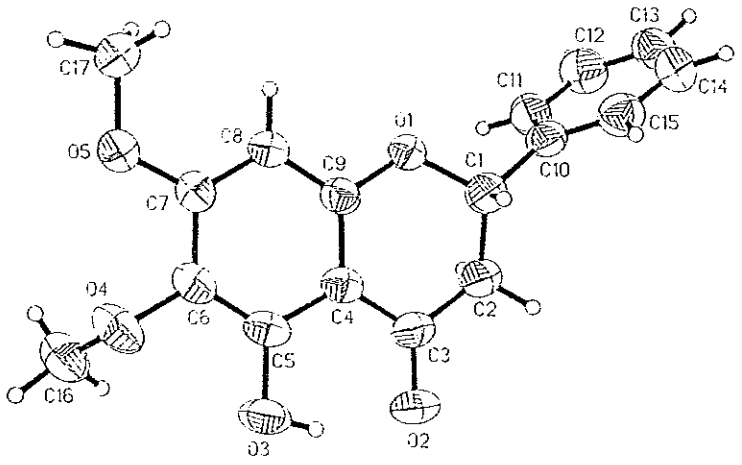
11.86 (s,1H, 5-OH)

MS m/e (%) : 300(M^+,100%), 285(14%), 223(9%), 196(43%) 181(83%), 104(8%)

X-ray diffraction : $C_{17}H_{16}O_5$, M 300.30. Monoclinic, space group

(ภาคผนวก) *P* $2_1/c$ (C^5_{2h}, No. 14), a 9.722(3), b 7.475(2), c 20.255(5)°A, β 99.75(1) °, U 1450.7(7)°A^3 D_c (Z=4) 1.375 mg/m^3; F(000) 632, N 4460, N_0 3305, R 0.0517

ภาพประกอบ 15 โครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimeyhoxyflavanone (152) จากการศึกษาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction method)



1.1.4. สารประกอบ unknown flavanone I

เป็นของแข็งสีเหลืองที่ไม่บริสุทธิ์ และยังไม่สามารถวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้าง

1.2. การสกัดสารจากต้นนมงัวด้วยไดคลอโรมีเทน

สกัดต้นนมงัว(7.15 กิโลกรัม) ด้วยตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน(48 ลิตร) ด้วยวิธีการสกัดเย็นต่อจากเฮกเซน เป็นเวลา 1 สัปดาห์ นำเอาส่วนที่สกัดได้ ไประเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน ได้ของเหลวหนืดสีเขียวคล้ำ(39.4 กรัม)

นำส่วนของผสมหนืดสีเขียวคล้ำ (39.4 กรัม) ไปแยกสารด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และชะคอลัมน์ด้วยตัวทำละลาย เฮกเซน, เฮกเซน - ไดคลอโรมีเทน, ไดคลอโรมีเทน, ไดคลอโรมีเทน - เอธิลอะซิเตต เอธิลอะซิเตต, เอธิลอะซิเตต-เมธานอล และเมธานอลตามลำดับ และรองรับสารแต่ละส่วนที่ออกจากคอลัมน์ด้วยปริมาตรของสารละลาย 75 มิลลิลิตร หลังจากทำการตรวจสอบสารแต่ละส่วนด้วย TLC แล้ว รวมหลอดที่มีสารคล้ายกันเข้าด้วยกันได้เป็นส่วนๆ ดังแสดงในตาราง 12

ตาราง 12 แสดงการแยกของผสมไดคลอโรมีเทนด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว

ส่วนที่	น้ำหนัก (กรัม)	ลักษณะสารที่ได้	ตัวทำละลาย (อัตราส่วน)
1	0.08	ขี้ผึ้งสีขาว	เฮกเซน
2	0.40	ขี้ผึ้งสีน้ำตาลอ่อน	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (4:1 และ 3:1)
3	1.50	ของเหลวหนืดสีแดงและของแข็ง	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (2:1, 1:1 และ 1:2)

ตาราง 12 (ต่อ)

ส่วนที่	น้ำหนัก (กรัม)	ลักษณะสารที่ได้	ตัวทำละลาย (อัตราส่วน)
4	10.50	ของเหลวหนืดสีน้ำตาลคล้ำและของแข็ง	เฮกเซน : ไดคลอโรมีเทน (1:3 และ1:4), ไดคลอโรมีเทน และ ไดคลอโรมีเทน : เอธิลอะซิเตต (4:1)
5	20.50	ของเหลวหนืดสีน้ำตาลคล้ำและของแข็ง	ไดคลอโรมีเทน : เอธิลอะซิเตต (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 และ 1:3), เอธิลอะซิเตต, เอธิลอะซิเตต:เมธานอล (8:1, 7:3 และ 1:1)
6	0.77	ของเหลวหนืดสีดำและของแข็งสีน้ำตาล	เอธิลอะซิเตต : เมธานอล (3:7 และ 1:8) และเมธานอล

ส่วนที่ 1 เป็นขี้ผึ้งสีขาว(0.08 กรัม) จากข้อมูลทางนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมประกอบด้วยสัญญาณของเมธิลโปรตอน (δ 0.9-1.0) และเมธิลีนโปรตอน (δ 1.2-1.5) ในสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาว (long-chain hydrocarbon) ซึ่งไม่ได้ศึกษาในรายละเอียดเพิ่มเติม

ส่วนที่ 2 เป็นขี้ผึ้งสีน้ำตาลอ่อน (0.40 กรัม) ซึ่งเมื่อนำมาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต(9:1)เป็นตัวเคลื่อนที่ จะได้ของเหลวหนืดไม่มีสีของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) (0.02 กรัม)

ส่วนที่ 3 เป็นของเหลวหนืดสีแดงและมีของแข็งผสมอยู่ (1.50 กรัม) ซึ่งเมื่อนำมาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต (7:3) เป็นตัวเคลื่อนที่ จะได้สาร

ประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin)(82) (0.025 กรัม)และสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (0.040 กรัม)

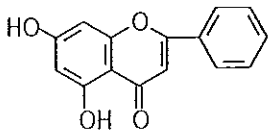
ส่วนที่ 4 เป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาลและมีของแข็งผสมอยู่ (10.50 กรัม) นำมาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็วแล้วนำของผสมที่ถูกชะออกจากคอลัมน์ด้วยเฮกเซน-คลอโรฟอร์ม (3:1 และ 2:1) เป็นตัวทำละลาย มาแยกต่อด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็วอีกครั้งหนึ่ง จะได้สารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83) (0.03 กรัม), 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) (0.015 กรัม), 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.087 กรัม) และ 5,8-di hydroxy-7-methoxyflavanone (155) (0.025 กรัม), unknown flavanone II (0.050 กรัม) และของผสมของสารประกอบ cyclohexene oxides (0.150 กรัม)

ส่วนที่ 5 เป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาลคล้ำและมีของแข็งผสม (20.50 กรัม) นำมาแยกด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และตกผลึกด้วยตัวทำละลายผสมของเอธิลอะซิเตต-คลอโรฟอร์ม จะได้สารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (0.15 กรัม)

ส่วนที่ 6 เป็นของเหลวหนืดสีดำและของแข็งสีน้ำตาล (0.77 กรัม) เนื่องจากไม่สามารถละลายของแข็งในตัวทำละลายทั่วไป จึงมิได้นำมาทำการศึกษาต่อ

สรุปสารประกอบที่แยกได้จากส่วนสกัดไดคลอโรมีเทน

1.2.1. สารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin)(83)



เป็นของแข็งสีเหลือง (0.030 กรัม) จุดหลอมเหลว 290-292 °ซ ค่า R_f 0.38 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต) (รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 317(sh), 270, 213

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 377(sh), 332, 281, 205

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 362, 277, 212

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.): 365, 277, 207

IR (KBr, cm^{-1}) : 3480, 3100, 2920, 2710, 1660, 1620, 1590, 1500, 1460, 1360, 1170

NMR ($CDCl_3$+d_6-DMSO, ppm) δ : 6.23 (d, 1H, 6-H)

(60 MHz) 6.37 (d, 1H, 8-H)

6.53 (s, 1H, 3-H)

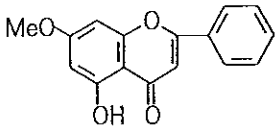
7.37-7.47 (m, 3H, 3′,4′,5′-H)

7.73-7.90 (m, 2H, 2′,6′-H)

10.33 (br, 1H, 7-OH)

12.67 (s, 1H, 5-OH)

1.2.2. สารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82)



เป็นของแข็งสีเหลือง(0.025 กรัม) จุดหลอมเหลว 162-163 ^{o}ซ ค่า R_f 0.56 (เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต) (ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 312(sh), 268, 212

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 377, 329, 281, 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 312(sh), 268

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 270, 206

IR (Nujol, cm^{-1}) : 1670, 1630, 1610, 1600, 1495, 1200, 1160, 1120, 1100

NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 3.83 (s, 3H, 1×OCH_3)

(60 MHz) 6.27 (d, 1H, 6-H)

6.40 (d, 1H, 8-H)

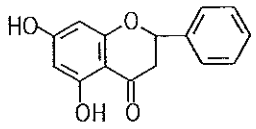
6.55 (s, 1H, 3-H)

7.35-7.47 (m, 3H, 3′,4′,5′-H)

7.70-7.87 (m, 2H, 2′,6′-H)

12.77 (s,1H, 5-OH)

1.2.3. สารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69)



เป็นของแข็งไม่มีสี (0.015 กรัม) จุดหลอมเหลว 193-194 ^{o}ซ ค่า R_f 0.58 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 327(sh), 290, 212

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 372, 311, 220

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 324, 217

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 325, 247, 207

IR (Nujol, cm^{-1}) : 1630, 1580, 1490, 1300, 1170

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.82 - 3.05 (m, 2H, 3-H)

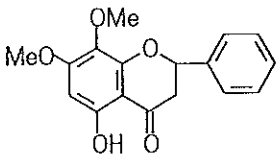
(60 MHz) 5.33 (dd, J = 4, 11 Hz, 1H, 2-H)

5.92 (s, 2H, 6,8-H)

7.33 (s, 5H, Ar-H)

12.05 (s, 1H, 5-OH)

1.2.4. สารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (0.040 กรัม)



เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน จุดหลอมเหลว 100-101 ^{o}ซ ค่า R_f 0.50 (เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 346, 290, 240(sh), 210

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 382, 313, 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 346, 290, 211

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 370, 290, 245(sh), 270

IR (KBr, cm^{-1}) : 3440, 2950, 1660, 1500, 1450, 1380, 1350, 1310, 1280, 1170, 1110

NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 2.86 - 3.03 (t, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.73, 3.83 (2s, 6H, 2×OCH_3)

5.40 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

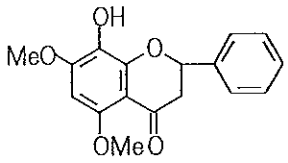
6.03 (s, 1H, 6-H)

7.33 (s, 5H, B ring-H)

11.96 (s, 1H, 5-OH)

MS m/e(%) : 300 (M^+,100%), 285(14%), 257(4%), 223(10%), 196(40%), 181(54%), 168(14%), 153(32%), 136 (4%), 125(17%), 103(13%)

1.2.5. สารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)



เป็นของแข็งสีเหลือง(0.087 กรัม) จุดหลอมเหลว 166-168 °ซ ค่า R_f 0.38 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 350, 290, 243(sh), 211

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 350, 289, 243(sh), 211

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.): 350, 289, 243(sh), 211

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.): 397, 300, 263, 211

IR (KBr, cm^{-1}) : 3300, 1675, 1610, 1515, 1470, 1420, 1380, 1350, 1265, 1215, 1120

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.83 - 3.00 (m, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.83, 3.90 (2s, 6H, 2×OCH_3)

5.10 (s, br, 1H, 8-OH, exchanged with D_2O)

5.37 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

6.07 (s, 1H, 6-H)

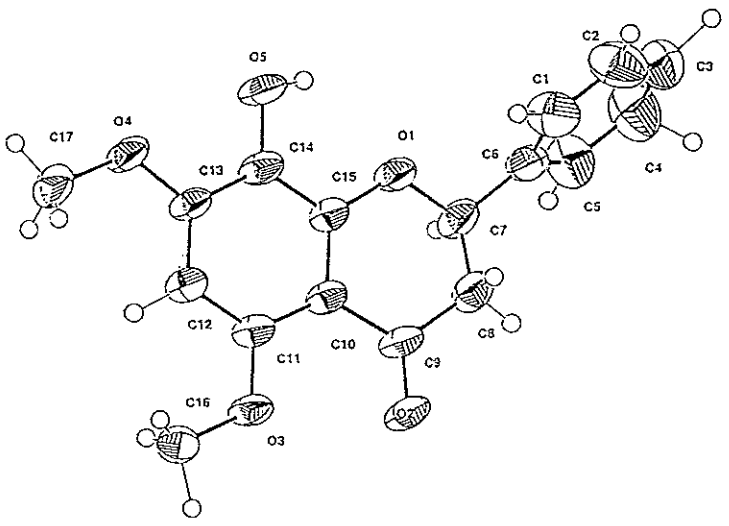
7.30 (s, 5H, B ring-H)

MS m/e(%) : 300(M^+,67%), 196(100%), 178(52%), 167(7%), 150(76%), 125(8%), 104(16%), 103(13%)

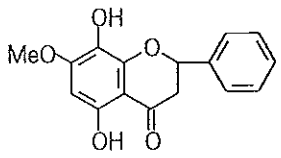
X-ray diffraction : $C_{17}H_{16}O_5$, M 300, Monoclinic, space group C2/c

(ภาคผนวก) a 36.858(5), b 6.597(1), c 12.145(2) °A, β 101.25 (2)°, Z=8

ภาพ 16a โครงสร้างของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154) จากการศึกษาโดยวิธีทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction method)



1.2.6. สารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone(isowogonin) (155)



เป็นของแข็งสีเหลือง(0.025 กรัม) จุดหลอมเหลว 239-240 °ซ ค่า R_f 0.55 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 365, 292, 246(sh), 207

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 430, 315, 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 365, 293, 214

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 289, 207

IR (KBr, cm^{-1}) : 3260, 2940, 1740, 1660, 1625, 1500, 1440, 1390, 1320, 1245, 1160, 1110

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.86 - 3.07 (m, 2H, 3-H)
(60 MHz) 3.86 (s, 3H, 1×OCH_3)
5.40 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)
6.06 (s, 1H, 6-H)
7.33 (s, 5H, B ring-H)
11.65 (s, 1H, 5-OH)

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.87 - 3.15(m, $J_{H-3a/H-3b}$ = 17 Hz, 2H, 3-H)
(500 MHz) 3.93 (s, 3H, 1×OCH_3)
5.47 (dd, J = 3,12 Hz, 1H, 2H)
6.16 (s, 1H, 6-H)
7.40 - 7.53 (m, 5H, B ring-H)

MS m/e(%) : 286(M^+,100%), 268, 243, 209, 194, 182(80%)
164(42%), 153(7%), 139(22%), 136(50%), 125,
111(16%), 104(11%), 103(13%), 78(17%)

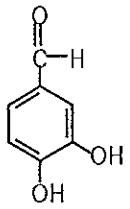
1.2.7. สารประกอบ unknown flavanone II

เป็นของแข็งสีน้ำตาลที่ไม่บริสุทธิ์(0.050 กรัม) และยังไม่สามารถวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้าง

1.2.8. ของผสมของสารประกอบ cyclohexene oxides

เป็นของเหลวผสมหนืดสีส้มระหว่างสารประกอบ cyclohexene oxides 2 สารที่ผสมกันอยู่ในอัตราส่วน 1:1 (0.150 กรัม) และยังไม่สามารถวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้าง

1.2.9. สารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156)



เป็นของแข็งสีน้ำตาล (0.150 กรัม) จุดหลอมเหลว 148-150 ^{o}ซ ค่า R_f 0.47 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต) โดยมีข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ดังต่อไปนี้

IR (KBr, cm^{-1}) : 3300, 1660, 1600, 1540, 1450, 1300, 1170,
1120, 800, 810, 760

NMR ($CDCl_3$+CD_3COCD_3) δ : 7.00 (s, 1H, 5-H)
(60 MHz) 7.13 (s, 1H, 2-H)
7.33 - 7.46 (m, 1H, 6-H)

8.17 (br, 2H, 3,4-OH, exchanged with D_2O)

9.87 (s, 1H, -CHO)

^{13}C NMR ($CDCl_3$+CD_3OD) · δ : 114.25 (C-5)

115.18 (C-2)

126.04 (C-6)

129.61 (C-1)

145.49 (C-3)

152.03 (C-4)

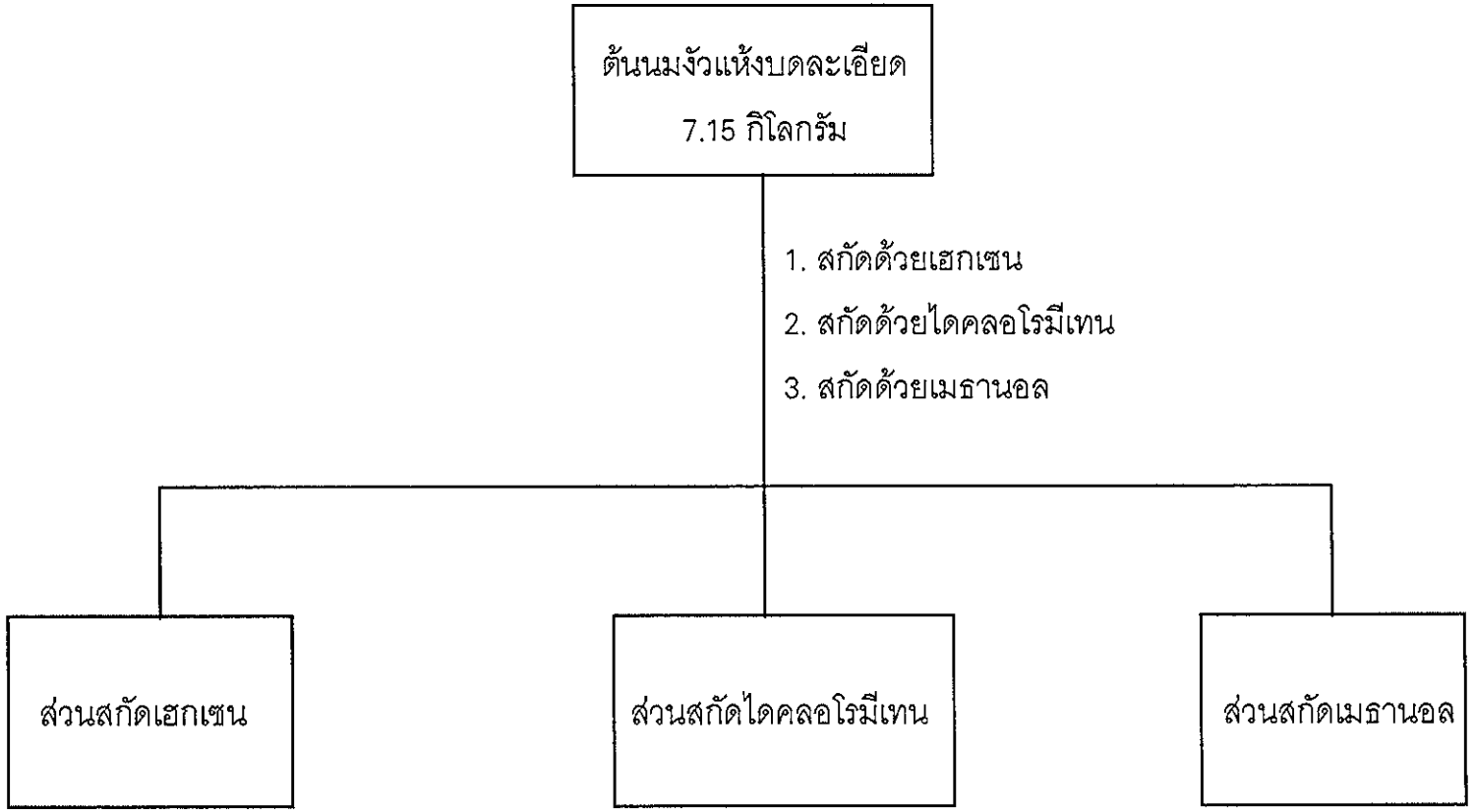
192.13 (-CHO)

1.3. การสกัดสารจากต้นนมงัวด้วยเมธานอล

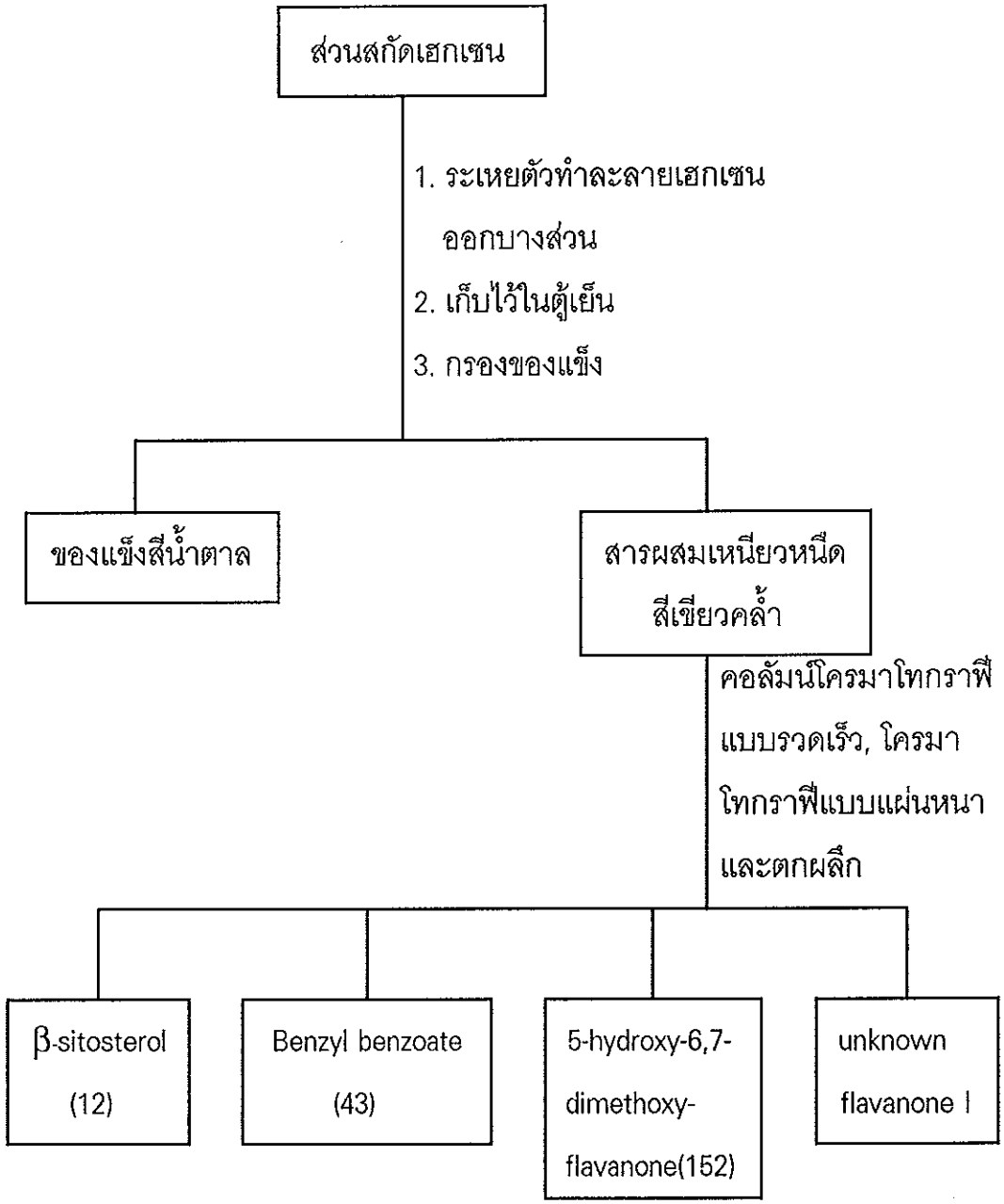
สกัดต้นนมงัว (7.15 กิโลกรัม) ด้วยตัวทำละลายเมธานอล (43 ลิตร) โดยวิธีการสกัดเย็นต่อจากไดคลอโรมีเทน เป็นเวลา 1 สัปดาห์ นำเอาส่วนที่สกัดได้ไประเหยเมธานอลออกภายใต้การลดความดัน ได้ของเหลวหนืดสีแดง (490 กรัม)

นำของเหลวหนืดจากเมธานอล (149.9 กรัม) มาสกัดแยกด้วยวิธี liquid - liquid extraction โดยใช้ส่วนผสมของไดคลอโรมีเทน-เมธานอล-น้ำในอัตราส่วน 6:4:1 เป็นตัวทำละลาย นำส่วนของเมธานอล-น้ำมาทำการระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของแข็งสีแดง (116.5 กรัม) เมื่อนำของแข็งสีแดงมาทำการแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และตรวจสอบสารที่ถูกชะออกจากคอลัมน์ด้วย วิธีโครมาโทกราฟีแผ่นบาง พบว่าสารที่ได้มีความเป็นขั้วสูง และของแข็งที่แยกได้จากส่วนของเมธานอล เมื่อปล่อยทิ้งไว้ในอากาศจะเยิ้มและเปลี่ยนสี ซึ่งทำให้ยากแก่การทำให้บริสุทธิ์ จึงมิได้มีการนำมาศึกษาต่อไป

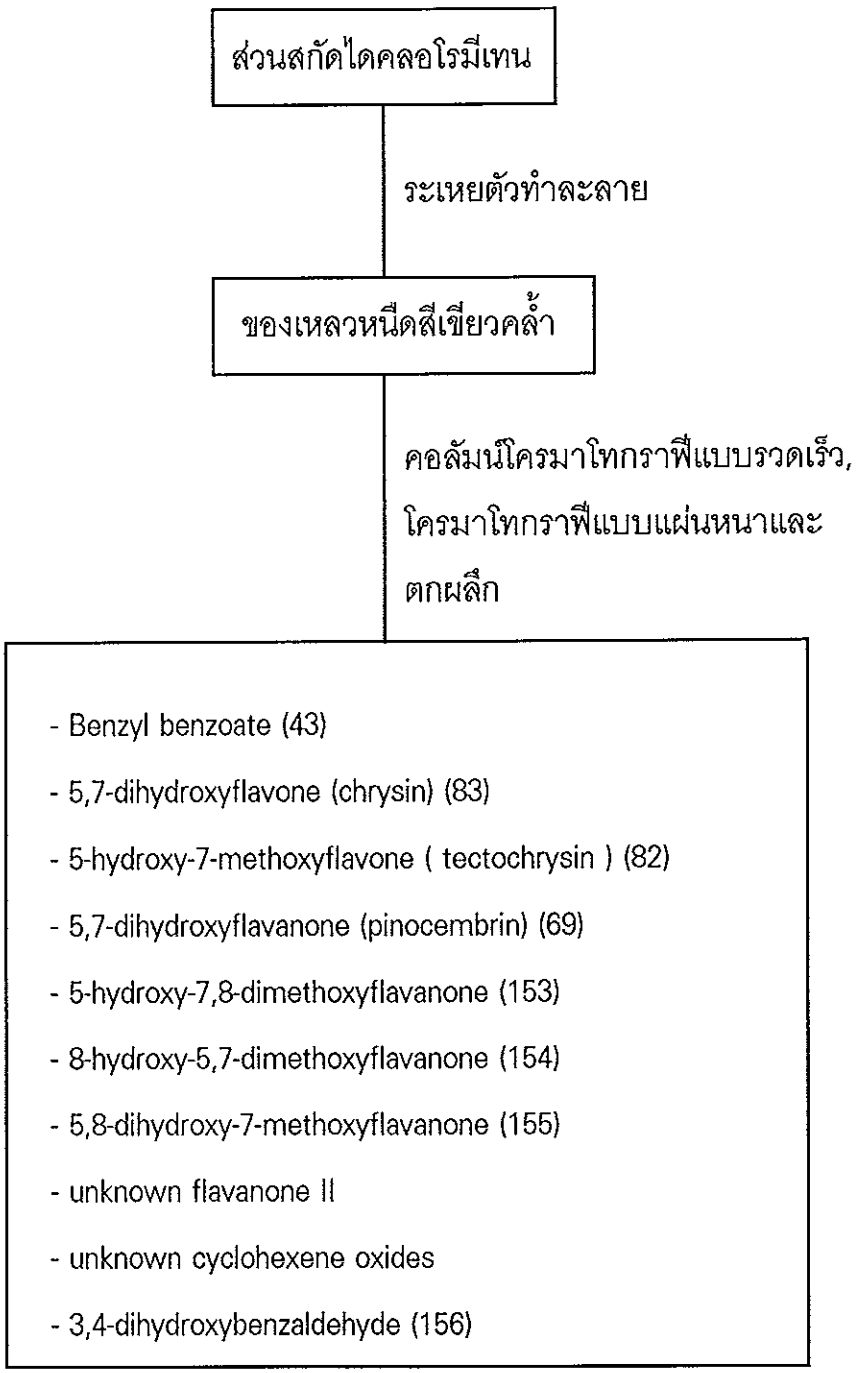
ภาพประกอบ 17 **แสดง**การสกัดและแยกสารเคมีจากต้นนมงัว



ภาพประกอบ 18 แสดงการสกัดและแยกสารเคมีจากส่วนสกัดเฮกเซน



ภาพประกอบ 19 แสดงการสกัดและแยกสารเคมีจากส่วนสกัดไดคลอโรมีเทน



2. การทดสอบสารประกอบ (83), (82), (69), (152), (153), (154), (155) และ (156) ด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) และแมกนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น (Shinoda test)

2.1 นำสารประกอบ (83), (82), (69), (152), (153), (154), (155) และ (156) มาอย่างละประมาณ 0.1 มิลลิกรัม ละลายในเมธานอล (7 หยด) แล้วเติมเฟอร์ริกคลอไรด์ (1-2 หยด) ลงไป ผลปรากฏดังแสดงในตาราง 13

2.2 นำสารประกอบ (83), (82), (169), (152), (153), (154) และ (155) มาอย่างละประมาณ 0.2 มิลลิกรัม ละลายในเมธานอล (7 หยด) เติมแมกนีเซียม 2-3 ชิ้นลงไปในสารละลาย แล้วค่อยๆเติมกรดเกลือเข้มข้น (2 หยด) ลงไป ผลปรากฏดังแสดงในตาราง 13

ตาราง 13 แสดงการทดสอบสารประกอบ (83), (82), (69), (152), (153), (154), (155) และ (156) ด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) และแมกนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น (Mg-HCl)

สารประกอบ	ลักษณะสาร		
	ในเมธานอล	เติม $FeCl_3$	เติม Mg-HCl
5,7-dihydroxyflavone(83)	สีเหลืองอ่อน	+ สีน้ำตาลเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม
5-hydroxy-7-methoxy-flavone (82)	สีเหลืองอ่อน	+ สีเขียว	+ สีเหลืองเข้ม
5,7-dihydroxyflavanone (69)	สีเหลืองอ่อน	+ สีน้ำตาลเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม
5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone (152)	สีเหลืองอ่อน	+ สีน้ำเงินเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม

ตาราง 13 (ต่อ)

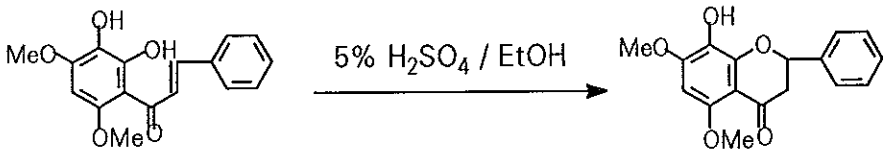
สารประกอบ	ลักษณะสาร		
	ในเมธานอล	เติม $FeCl_3$	เติม Mg-HCl
5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153)	สีเหลืองอ่อน	+ สีเขียวเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม
8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154)	สีเหลืองอ่อน	+ สีแดง	+ สีเหลืองเข้ม
5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (155)	สีเหลืองอ่อน	+ สีน้ำตาลเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม
3,4-dihydroxy-benzaldehyde (156)	สีน้ำตาลอ่อน	+ สีเขียว	ไม่ได้ทำการทดลอง
unknown flavanone I	สีเหลืองอ่อน	+ สีน้ำตาลเข้ม	+ สีเหลืองเข้ม
unknown flavanone II	สีน้ำตาลอ่อน	—	+ สีเหลืองเข้ม

หมายเหตุ : เครื่องหมาย + = เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีสารละลาย

– = ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีสารละลาย

3. การเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบฟลาโวนอยด์

3.1. การเตรียมสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)



(161) (154)

ละลายสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (0.102 กรัม, 0.341 มิลลิโมล) ในสารละลาย 5% H_2SO_4 ในเอธานอล (15 มิลลิลิตร) แล้วรีฟลักซ์ของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปล่อยของผสมให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน นำส่วนที่เหลือมาละลายคลอโรฟอร์ม (10 มิลลิลิตร) ล้างส่วนของคลอโรฟอร์มด้วยน้ำกลั่น (2×5 มิลลิลิตร) นำส่วนของคลอโรฟอร์มมาทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองโซเดียมซัลเฟตและระเหยคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของเหลวสีน้ำตาลซึ่งเมื่อนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้ 30%เอธิลอะซิเตตในคลอโรฟอร์มเป็นตัวเคลื่อนที่ ได้ของแข็งบริสุทธิ์ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.039 กรัม, 40%) จุดหลอมเหลว 167-168 °ซ ค่า R_f 0.38 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 346, 289, 245, 210

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 346, 289, 245, 211

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 346, 289, 214

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 400, 300, 264, 207

IR (Nujol, cm^{-1}) : 3300, 1670,1610, 1510, 1470, 1420, 1380, 1350, 1300, 1260, 1210, 1160, 1120

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.83 - 3.0 (m, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.83, 3.90 (2s, 6H, 2×OCH_3)

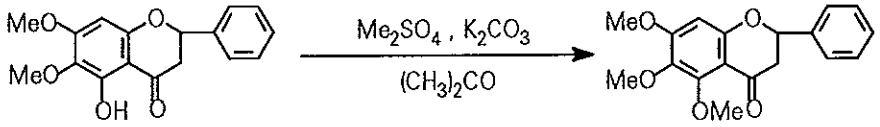
5.37 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

6.08 (s, 1H, 6-H)

7.33 (s, 5H, Ar-H)

MS m/e (%) : 300(M^+,67%), 196(100%), 178(52%), 167(7%), 150(76%), 138(5%), 125(8%), 104(15.6%), 93 (6%), 78(20%), 77(17%)

3.2. การเตรียมสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone (157)



(152) (157)

ละลายสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (0.020 กรัม, 0.067 มิลลิลิตร) ในอะซิโตนที่ปราศจากน้ำ (10 มิลลิลิตร) เติมโปตัสเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจากน้ำ (0.037 กรัม, 0.27 มิลลิโมล) และหยด Me_2SO_4 (0.021 กรัม, 0.167 มิลลิโมล) อย่างช้าๆทีละหยดลงในสารละลายตามลำดับ จากนั้นรีฟลักซ์สารละลายผสมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองโปตัสเซียมคาร์บอเนตออกจากสารละลาย นำสารละลายที่กรองได้มาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน ละลายสารละลายที่เหลือด้วยคลอโรฟอร์ม (10 มิลลิลิตร) แล้วกำจัดไดเมธิลซัลเฟตด้วยสารละลาย 25% NH_3 (5 มิลลิลิตร) นำส่วนของคลอโรฟอร์มมาล้างด้วยน้ำกลั่น (5 มิลลิลิตร) และทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก นำสารละลายที่ได้มาระเหยคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของเหลวหนืดสีเหลือง เมื่อนำของเหลวที่ได้มาตกผลึกด้วยเมธานอล ได้ของแข็งบริสุทธิ์ไม่มีสีของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone (157) (0.015 กรัม, 71%) จุดหลอมเหลว 154-156 °ซ ค่า R_f 0.524 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone (157)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 325, 277, 237(sh), 209

λ_{max}($MeOH+AlCl_3$,nm.) : 325, 277, 237(sh), 212

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 325, 277, 216

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 325, 278, 207

IR (Nujol, cm^{-1}) : 1675, 1600, 1260, 1100

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.85 - 3.0 (t, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.797, 3.85, 3.91 (3s, 9H, 3×OCH_3)

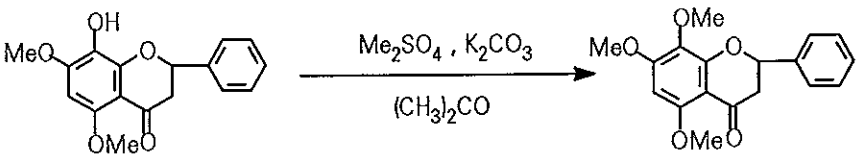
5.36 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

6.30 (s, 1H, 8-H)

7.36 (s, 5H, B ring-H)

MS m/e(%) : 314(M^+, 88%), 313(9%), 299(10%), 271, 237(14%), 210(74%), 211(11%), 196(14%), 195(100%), 168(10%), 167(72%), 139(6%), 104(13%), 103(15%), 78(19%), 77(20%)

3.3. การเตรียมสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158)



(154) (158)

ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.055 กรัม, 0.185 มิลลิโมล) ในอะซิโตนที่ปราศจากน้ำ (10 มิลลิลิตร) เติมโปตัสเซียมคาร์บอเนตที่แห้งปราศจากน้ำ (0.102 กรัม, 0.139 มิลลิโมล) และหยด Me_2SO_4 (0.034 กรัม, 0.275 มิลลิโมล) อย่างช้าๆทีละหยดลงในสารละลายตามลำดับ จากนั้นรีฟลักซ์สารละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองโปตัสเซียมคาร์บอเนตออกจากสารละลาย นำสารละลายที่กรองได้มาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน ละลายสารละลายที่เหลือด้วยคลอโรฟอร์ม(10 มิลลิลิตร) แล้วกำจัดไดเมธิลซัลเฟตด้วยสารละลาย 25% NH_3 (5 มิลลิลิตร) นำส่วนของคลอโรฟอร์มมาล้างด้วยน้ำกลั่น (5 มิลลิลิตร) และทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก นำสารละลายที่ได้มาระเหยคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาล เมื่อนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้ 30%เอธิลอะซิเตตในคลอโรฟอร์มเป็นตัวเคลื่อนที่ ได้ของเหลวสีเหลือง เมื่อนำมาตกผลึกในเมธานอล จะได้ของแข็งบริสุทธิ์สีขาวของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) (0.043 กรัม, 75%) จุดหลอมเหลว 157-158 ^{o}ซ ค่า R_f 0.47 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 330, 285, 240(sh), 210

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 330, 285, 240(sh), 211

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 330, 286, 213

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 330, 286, 240(sh), 207

IR (Nujol, cm^{-1}) : 1685, 1600, 1570, 1500, 1350, 1275, 1120

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.84 - 2.97 (t, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.75, 3.87, 3.90 (3s, 9H, $3\times OCH_3$)

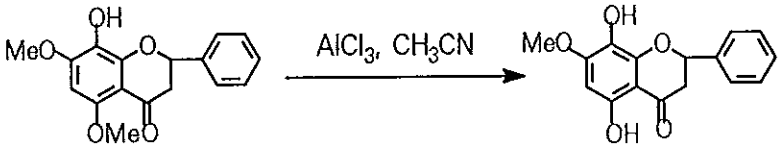
5.40 (dd, J = 5,10 Hz, 1H, 2H)

6.07 (s, 1H, 6-H)

7.35 (s, 5H, B ring-H)

MS m/e(%) : 314(M^+,92.7%), 210(100%), 195(39.5%), 181 (23.4%), 167(56.8%), 153(40.3%), 139(24%), 123(9.9%), 104(18.7%), 103(14.7%), 78(23%), 77(18.8%)

3.4. การเตรียมสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone(155)



(154) (155)

ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.035 กรัม, 0.12 มิลลิโมล) ใน acetonitrile ที่ปราศจากน้ำ (5 มิลลิลิตร) พร้อมกับคนสารละลายที่อุณหภูมิ 0 °ซ เติม aluminium chloride ที่แห้งปราศจากน้ำ (0.040 กรัม, 0.3 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย คนสารละลายต่อไปที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นทำการรีฟลักซ์สารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารละลายมาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน เติมน้ำแข็งลงในสารละลายที่เหลือ และทำให้สารละลายเป็นกรดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (3 N.HCl) แล้วสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม (5×10 มิลลิลิตร) รวมส่วนสกัดของคลอโรฟอร์มเข้าด้วยกัน แล้วทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองโซเดียมซัลเฟตออก นำสารละลายที่ได้มาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของแข็งสีแดง เมื่อนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้ 30%เอธิลอะซิเตตในคลอโรฟอร์มเป็นตัวเคลื่อนที่ ได้ของแข็งบริสุทธิ์สีเหลืองของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (155) (0.019 กรัม, 60%) จุดหลอมเหลว 240-241 °ซ (เมธานอล) ค่า R_f 0.54 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 365, 292, 244(sh), 207

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 432, 315, 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 365, 293, 214

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 289, 207

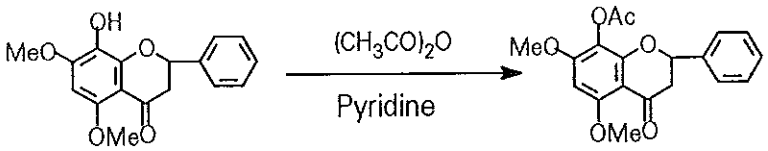
IR (KBr, cm^{-1}) : 3280, 2920, 1660, 1620, 1500, 1435, 1320, 1250, 1160, 1100

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.86 - 3.07 (m, 2H, 3-H)
(60 MHz) 3.86 (s, 3H, 1×OCH_3)
5.40 (dd, J = 4,12 Hz, 1H, 2-H)
6.06 (s, 1H, 6-H)
7.33 (s, 5H, B ring-H)
11.65 (s, 1H, 5-OH)

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.88 - 3.15 (m, $J_{H-3a/H-3b}$ = 17 Hz, 2H, 3-H)
(500 MHz) 3.93 (s, 3H, 1×OCH_3)
5.50 (dd, J = 4,12 Hz, 1H, 2-H)
6.16 (s, 1H, 6-H)
7.40 - 7.53 (m, 5H, B ring-H)

MS m/e(%) : 286 (M^+,100%), 268, 243, 225, 209(7.6%)
194, 182(77%), 164(43%), 153(7%), 139(22%),
136(51%), 125(4%), 111(17%), 104(11.6%),
103(12.6%), 78(17.7%), 77(16%)

3.5. การเตรียมสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone(159)



ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.019 กรัม, 0.063 มิลลิโมล) ในพิริดีน (10 มิลลิลิตร) และเติมอะซิติกแอนไฮไดรด์ (0.011 มิลลิลิตร, 0.12 มิลลิโมล) พร้อมกับคนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 36 ชั่วโมง เติมน้ำแข็งแล้วสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม (5×10 มิลลิลิตร) นำส่วนของคลอโรฟอร์มมาทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองโซเดียมซัลเฟตออก และระเหยคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของเหลวหนืดสีเหลือง เมื่อนำไปตกผลึกด้วยคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ได้ของแข็งสีขาวของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxy-flavanone(159)(0.020 กรัม, 91%) จุดหลอมเหลว 96-98 °ซ (คาร์บอนเตตระคลอไรด์) ค่า R_f 0.53 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone(159)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 320(sh), 284, 210

λ_{max}($MeOH+AlCl_3$,nm.) : 320(sh), 284, 210

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 320(sh), 283, 217

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 320(sh), 284, 207

IR (Nujol, cm^{-1}) : 1760, 1685, 1620, 1215, 1125

NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 2.22 (s, 3H, $-COCH_3$)

(60 MHz) 2.79 - 2.92 (t, 2H, 3-H)

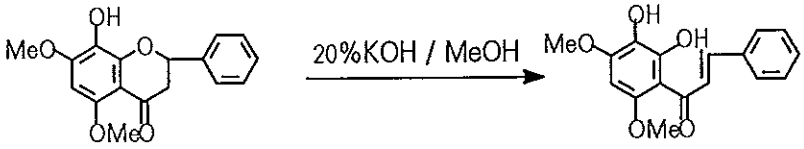
3.84, 3.87 (2s, 6H, $2\times OCH_3$)

5.34 (dd, J = 4,10 Hz, 1H, 2-H)

6.04 (s, 1H, 6-H)

7.25 (s, 5H, B ring-H)

3.6. การเตรียมสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161)



(154) (161)

ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.020 กรัม, 0.067 มิลลิโมล) ในสารละลาย 20% KOH ในเมธานอล (10 มิลลิลิตร) พร้อมกับคนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำสารละลายมาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน แล้วเติมน้ำแข็งลงในสารละลายที่เหลือ และทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (3 N. HCl) สกัดด้วยเอธิลอะซิเตต (5×10 มิลลิลิตร) นำส่วนของเอธิลอะซิเตตมาทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก นำสารละลายที่ได้มาระเหยเอาเอธิลอะซิเตตออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของแข็งสีน้ำตาลของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (0.017 กรัม, 85%)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 346, 204

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 382, 322(sh), 242(sh), 208

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$/HCl,nm.) : 376, 322(sh), 240(sh), 203

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 346, 215

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 350(sh), 296, 209

IR (Nujol, cm^{-1}) : 3425, 1630, 1565, 1420, 1330, 1235, 1150, 1110

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 3.86, 3.93 (2s, 6H, 2×OCH_3)

(60 MHz) 5.13 (s, 1H, 3′-OH)

5.97 (s, 1H, 5′-H)

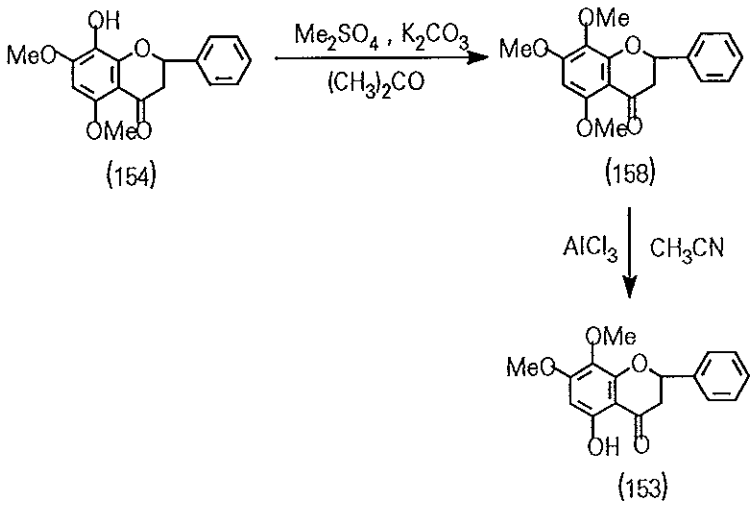
7.33 - 7.47 (m, 5H, B ring-H)

7.77 (s, 2H, α,β-H)

14.06 (s, 1H, 2′-OH)

MS m/e(%) : 300(M^+,100%), 269(12.5%), 253, 239, 223 (22%), 207(12.5%), 197(19%), 196(87.5%), 178 (75%), 165(12.5%), 153(37.5%), 151(25%), 150(66%), 135(9%), 131(12.5%), 115(15.6%), 103(22%), 77(44%)

3.7. การเตรียมสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153)



3.7.1. การเตรียมสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158)

ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154)(0.079 กรัม, 0.262 มิลลิโมล) ในอะซิโตนที่ปราศจากน้ำ (15 มิลลิลิตร) เติมโปตัสเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจากน้ำ (0.15 กรัม, 1.05 มิลลิโมล) และหยด Me_2SO_4 (0.049 กรัม, 0.39 มิลลิโมล) อย่างช้าๆทีละหยดลงในสารละลายตามลำดับ จากนั้นรีฟลักซ์สารละลายเป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองโปตัสเซียมคาร์บอเนตออกจากสารละลาย และนำสารละลายที่กรองได้มาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน ละลายสารละลายที่เหลือด้วยคลอโรฟอร์ม (10 มิลลิลิตร) แล้วกำจัดไดเมธิลซัลเฟตด้วยสารละลาย 25%NH_3 (5 มิลลิลิตร) นำส่วนของคลอโรฟอร์มมาล้างด้วยน้ำกลั่น (5 มิลลิลิตร) และทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองโซเดียมซัลเฟตออก และนำสารละลายที่ได้มาระเหยคลอโรฟอร์มออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาล เมื่อนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการตกผลึกในเมธานอล ได้ของแข็งบริสุทธิ์สีขาวของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158)(0.061 กรัม, 73%) จุดหลอมเหลว 157 -158 ^{o}ซ

3.7.2. การเตรียมสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153)

ละลายสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158)(0.050 กรัม, 0.016 มิลลิโมล) ใน acetonitrile ที่ปราศจากน้ำ (10 มิลลิลิตร) พร้อมกับคนสารละลายที่อุณหภูมิ 0 °ซ เติม aluminium chloride ที่แห้งปราศจากน้ำ (0.089 กรัม, 0.67 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย คนสารละลายต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 40 นาที จากนั้นทำการรีฟลักซ์สารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารละลายมาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน เติมน้ำแข็งลงในสารละลายที่เหลือ และทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง(3N. HCl) แล้วสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม (5×10 มิลลิลิตร) รวมส่วนของคลอโรฟอร์มเข้าด้วยกัน และทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ กรองโซเดียมซัลเฟตออก นำสารละลายที่ได้มาระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของแข็งสีแดง เมื่อนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้ 20% เอธิลอะซิเตตในคลอโรฟอร์มเป็นตัวเคลื่อนที่ ได้ของแข็งบริสุทธิ์สีขาวของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (0.033กรัม, 69%) จุดหลอมเหลว 100-101 °ซ (เมธานอล) ค่า R_f 0.55 (เฮกเซน-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153)

UV λ_{max}(MeOH,nm.) : 347, 291, 240(sh), 211

λ_{max}(MeOH+$AlCl_3$,nm.) : 385, 314, 207

λ_{max}(MeOH+NaOAc,nm.) : 347, 289, 219

λ_{max}(MeOH+NaOMe,nm.) : 366, 289, 243(sh), 207

IR (film, cm^{-1}) : 2920, 1640, 1500, 1450, 1380, 1350, 1310, 1270, 1200, 1160, 1100

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 2.87 - 3.03 (t, 2H, 3-H)

(60 MHz) 3.72, 3.82 (2s, 6H, 2×OCH_3)

5.38 (dd, J = 4, 10 Hz, 1H, 2-H)

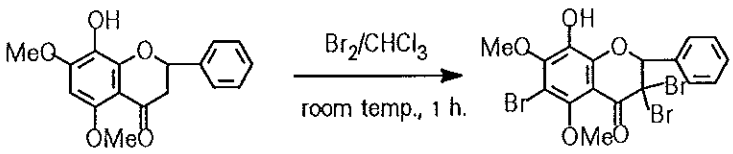
6.0 (s, 1H, 6-H)

7.32 (s, 5H, B ring-H)

12.00 (s, 1H, 5-OH)

MS m/e(%) : 300(M^+,100%), 285(14.6%), 257(3.5%), 223(10%), 196(40%), 181(53%), 168(14%),167(8%), 154(4.5%), 153(30%), 151(4%), 150(6%), 137(4%), 136(4%), 125(16%), 122(7%), 110(4%), 104(10%), 103(12%), 78(15%), 77(15.5%)

3.8. การเตรียมสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone(160)



(154) (160)

ละลายสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (0.053 กรัม, 0.18 มิลลิโมล) ในคลอโรฟอร์มที่ปราศจากน้ำ (5 มิลลิลิตร) ค่อยๆหยดสารละลาย Br_2 (45 µL., 0.141 กรัม, 0.9 มิลลิโมล) ในคลอโรฟอร์มที่ปราศจากน้ำ (1 มิลลิลิตร) ลงในสารละลาย พร้อมกับคนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วระเหยตัวทำละลายออกภายใต้การลดความดัน จะได้ของผสมสีแดง นำของผสมที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา โดยใช้ 30% เอธิลอะซิเตตในคลอโรฟอร์มเป็นตัวเคลื่อนที่ และตกผลึกในตัวทำละลายเมธานอล จะได้ของแข็งสีเหลืองของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) (0.071 กรัม, 75%) จุดหลอมเหลว 182-183 °ซ (เมธานอล) ค่า R_f 0.63 (คลอโรฟอร์ม-เอธิลอะซิเตต)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160)

IR (Nujol,cm^{-1}) : 3420, 1700, 1610, 1560, 1270,1300, 1150

NMR ($CDCl_3$,ppm) δ : 3.90, 4.075 (2s, 6H, 2×OCH_3)

(500 MHz) 5.325 (s, 1H, 2-H)

5.46 (s, 1H, 8-OH, exchanged with D_2O)

7.50 (m, 3H, 3′,4′,5′-H)

7.75 (dd, 2H, 2′,6′-H)

EI-MS m/e(%) : 454, 387(6.6%), 386(24%), 373(4%), 372(30%),

371(100%), 356, 330(8%), 317(5%), 316(12.6%),

315(48%), 309(2%), 295(4%), 294(8%), 293(28%)

237(13%), 209(1%), 195(2%), 181(2%), 178(4%),

165(3%), 152(2%), 132(2%), 128(2%), 119(20%),

115(5%), 103(12%), 77(11%)

CI-MS m/e(%) : 459(1%), 458(1%), 457(3%), 456, 455(2%), 426(2%),

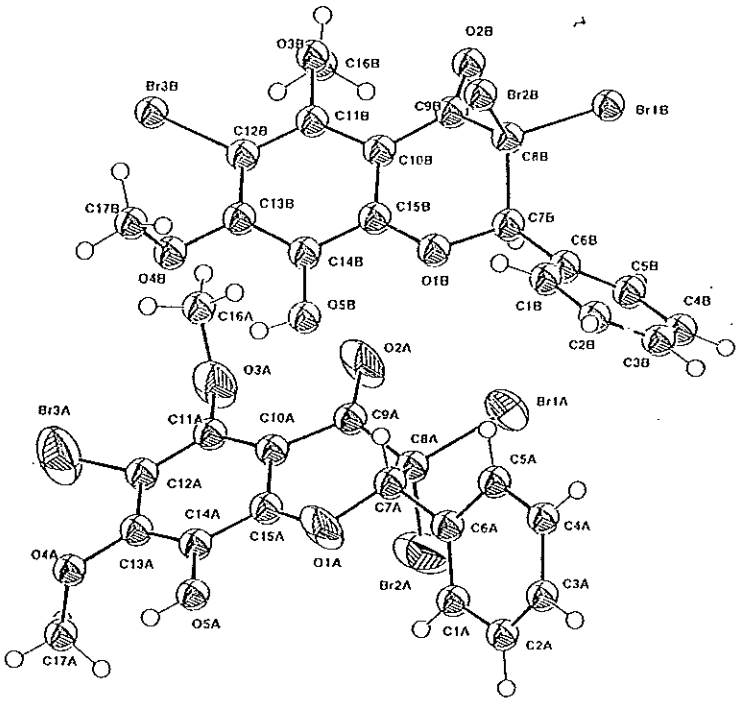
386(3.5%), 385, 384, 379(1%), 377(1%), 371, 370

(2.5%), 343(7%), 330, 309(49%), 281(2%), 253(29%),

223, 158(2%), 119(100%)

X-ray diffraction : $C_{17}H_{13}O_5Br_3$, M 536.7, Monoclinic, space group $P2_1/c$, a 8.946(3), b 8.664(2), c 47.025(9) ^{o}A, β 90.10(2) °, Z=4

ภาพประกอบ 20 โครงสร้างของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) จากการศึกษาโดยวิธีทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction method)



บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผล

การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ(12, 43, 69, 82, 83 และ 152-156)

เมื่อนำส่วนสกัดของเฮกเซนและไดคลอโรมีเทนจากต้นนมงัวมาทำการแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว และโครมาโทกราฟีแบบแผ่นหนา จะได้สารประกอบ β-sitosterol (12), Benzyl benzoate (43), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156), และสารประกอบฟลาโวนอยด์ 7 สาร ได้แก่ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83), 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82), 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69), 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone(152), 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone(153), 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154), 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone(155) และสารประกอบฟลาโวนอยด์ 2 สารกับสารประกอบ cyclohexene oxides 2 สาร ที่ยังไม่พบสูตรโครงสร้าง ในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ(12, 43, 69, 82, 83 และ152-156) ได้ใช้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ข้อมูลทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การสังเคราะห์เปรียบเทียบ การเตรียมอนุพันธ์ และการเปรียบเทียบข้อมูลกับสารตัวอย่าง ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

1. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ β-sitosterol (12)

สารประกอบ (12) เป็นของแข็งไม่มีสี มีจุดหลอมเหลว 132-134 ^{o}ซ(เมธานอล) ให้สีเขียวกับ Liebermann-Burchardt 's reagent แสดงว่าเป็นสารประกอบสเตอรอยด์ (Macek, 1972) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR และNMR ของสารประกอบ(12) (ภาพประกอบ 23,24) กับสารตัวอย่างที่ได้จาก *U. purpurea* (พัชรินทร์ พงศ์ศุภลีพร, 2525) พบว่ามีความเหมือนกันทุกประการ

2. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ Benzyl benzoate (43)

สารประกอบ (43) มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดไม่มีสี จากอินฟราเรดสเปกตรัม มีแบนด์ที่ 1720 cm^{-1} ซึ่งเป็นแบนด์ของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ (ภาพประกอบ 25) นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ singlet ของโปรตอนใน $-CH_2Ar$ ที่ δ 5.33, สัญญาณ multiplet ของโปรตอนในวงแหวนเบนซีนที่ δ 7.33-7.43 และที่ δ 7.93-8.07 (ภาพประกอบ 26) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, NMR และ TLC ของสารประกอบ (43) กับสารตัวอย่างที่ได้จาก *U. purpurea* (Kodpinid, 1984) พบว่ามีความเหมือนกันทุกประการ

3. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone(chrysin) (83)

สารประกอบ (83) เป็นของแข็งสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 290-292 °ซ ให้สีน้ำตาลเข้มกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น แสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(MeOH) 317(sh), 270, 213 nm.(ภาพประกอบ 27) เมื่อเติม $AlCl_3$ และNaOAc แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปยังด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 60, 7 nm.ตามลำดับ) (ภาพประกอบ 28,29) แสดงว่า A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C_5และ C_7 จากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3480 และ 1660 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 31)

นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารประกอบ (83) (60MHz)ใน $CDCl_3$+ d_6-DMSO ประกอบด้วยสัญญาณ 2 doublet ของ C_6-โปรตอนที่ δ 6.23 และ C_8-โปรตอนที่ δ 6.37, สัญญาณ singlet ของ C_3-โปรตอนที่ δ 6.53, สัญญาณ multipet ของ 3′,4′, 5′-โปรตอนที่ δ 7.37-7.47, สัญญาณ multiplet ของ 2′,6′- โปรตอนที่ δ 7.73-7.90, สัญญาณ broad singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลของ C_7-โปรตอนที่ δ 10.33 และสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลที่ δ 12.67 (ภาพประกอบ 32) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR และ TLC

กับสารตัวอย่างที่ได้จากส่วนใบของ *U. dulcis* Dunal (รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532) มีความเหมือนกันทุกประการ

4. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin)(82)

สารประกอบ (82) เป็นของแข็งสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 162-163 °ซ ให้สีเขียวกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้นแสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max} (MeOH) 312, 268, 212 nm.(ภาพประกอบ 33) เมื่อเติม $AlCl_3$ แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปยังด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 65 nm) คือปรากฏที่ 377, 329, 281, 207 nm.(ภาพประกอบ 34) แต่เมื่อเติม NaOAc จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืนแสง (ภาพประกอบ 35) แสดงว่าใน A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C_5 และจากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 1670 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 37)

นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารประกอบ(82) (60 MHz) ใน $CDCl_3$ +d_6-DMSO ประกอบด้วยสัญญาณ singlet ของหมู่เมธอกซิลที่ δ 3.83, สัญญาณ 2 doublet ของ C_6-โปรตอนที่ δ 6.27 และ C_8-โปรตอนที่ δ 6.40, สัญญาณ singlet ของ C_3-โปรตอนที่ δ 6.55, สัญญาณ multiplet ของ 3′,4′,5′-โปรตอนที่ δ 7.35-7.47, สัญญาณ multiplet ของ 2′,6′-โปรตอนที่ δ 7.70-7.87 และสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลที่ δ 12.77 (ภาพประกอบ 38) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR และ TLC กับสารตัวอย่างที่ได้จาก *U. rufa* Blume (ศันสณีย์ วรปัทมศรี, 2527) จะมีความเหมือนกันทุกประการ

5. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin)(69)

สารประกอบ (69) เป็นของแข็งไม่มีสี มีจุดหลอมเหลว 193-194°ซ ให้สีน้ำตาลเข้มกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือ

เข้มข้น แสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(MeOH) 327 (sh), 290, 210 nm.(ภาพประกอบ 39) เมื่อเติม $AlCl_3$ และ NaOAc แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปยังด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 21, 34 nm. ตามลำดับ) (ภาพประกอบ 40, 41) แสดงว่า A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C_5 และ C_7 จากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 1630 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 43)

นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารประกอบ (69)(60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.82, 3.05 และ 5.33, สัญญาณ singlet ของ C_6,C_8-โปรตอนที่ δ 5.92, สัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B-ring ที่ δ 7.33 และสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิล ที่ δ 12.05 (ภาพประกอบ 44) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR และ TLC ของสารประกอบ (69) กับสารตัวอย่างที่ได้จากส่วนใบของ *U. dulcis* Dunal (รวิวรรณ แซ่ลี้, 2532) มีความเหมือนกันทุกประการ

6. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone (Onysilin)(152)

สารประกอบ (152) เป็นของแข็งสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 149-150 °ซ ให้สีน้ำเงินเข้มกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น แสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปคตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(MeOH) 346, 289, 237(sh), 213 nm.(ภาพประกอบ 45) เมื่อเติม $AlCl_3$ แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปยังด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 26 nm.) คือปรากฏที่ 366, 315, 225(sh), 207 nm.(ภาพประกอบ 46) แต่เมื่อเติม NaOAc จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืนแสง (ภาพประกอบ 47) แสดงว่า A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C_5 ซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจนอยู่กับหมู่คาร์บอนิล และจากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3460 และ 1650 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 49)

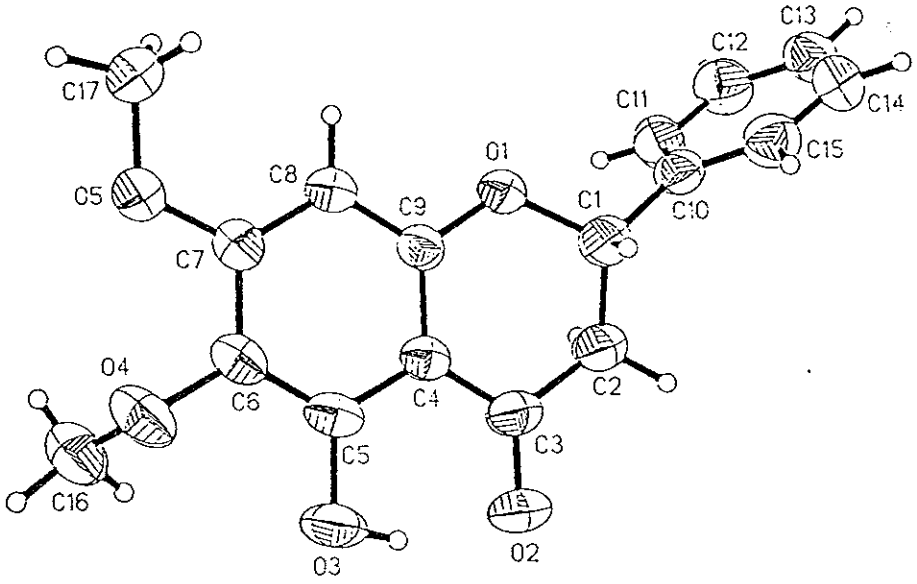
แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (152) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 300 ($C_{17}H_{16}O_5$) และอิออนย่อยที่ m/e196 ($C_9H_8O_5$), 104 (C_8H_8) (ภาพประกอบ 51) ซึ่งเป็นอิออนย่อยของ A-ring ที่มีหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่และหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 1 หมู่ และ B-ring ที่ไม่มีหมู่แทนที่ใดๆ และจากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.83, 3.03 และ 5.33, สัญญาณ 2 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ที่ δ 3.797 และ 3.83, สัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลที่ δ 12.86, สัญญาณ singlet ของ C_8-โปรตอนใน A-ring ที่ δ 6.03 และสัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B-ring ที่ δ 7.33 (ภาพประกอบ 50)

ปฏิกิริยา methylation [$(CH_3)_2SO_4$ / K_2CO_3 / $(CH_3)_2CO$] ของสารประกอบ(152) จะได้สารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone(157) เป็นของแข็งไม่มีสี มีจุดหลอมเหลว 154-156 °ซ แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (157) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 314 ($C_{18}H_{18}O_5$)(ภาพประกอบ 58) และจากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม(60 MHz) ใน $CDCl_3$ พบสัญญาณ 3 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 3 หมู่ที่ δ 3.797, 3.85 และ 3.91 และสัญญาณ singlet ของ C_8-โปรตอนใน A-ring ที่ δ 6.30 (ภาพประกอบ 57)

จากการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)ของสารประกอบ (152) (ภาคผนวก) พบว่า ผลึกอยู่ในระบบ monoclinic, space group $P2_1/c$, ค่าพารามิเตอร์ของหน่วยเซลมีดังนี้ a 9.722(3); b 7.475(2); c 20.255(5); °A; β 99.75(1)°, Z=4 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเอกซเรย์ของสารประกอบ (152) (ภาพประกอบ 15) จะเห็นว่าระนาบวงแหวนเบนซีน {C(10), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15)} ทำมุม(dihedral angle)กับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก{C(1),C(2),C(3),C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), O(1)} โดยทำมุม 79.79(3) องศา และวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกมีการบิดตัวอยู่ในรูป sofa conformation โดยที่ตำแหน่ง C(1) มีการเบี่ยงเบนออกจากระนาบวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก 0.406(1) °A และมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นภายในโมเลกุลระหว่าง H(3) กับ O(2) [H(3).....O(2), 1.77(3)°A] และพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล {H(1).....O(4), 2.39(2) °A} จากการศึกษาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างของโมเลกุลด้วยรังสีเอกซ์ ทำให้ทราบว่ามีหมู่เมธอกซิลสองหมู่อยู่ที่

ตำแหน่ง C(6) และ C(7) ระนาบที่ประกอบด้วยหมู่เมธอกซิลทั้งสองคือ {C(6),O(4),C(16)} และ {C(7), O(5), C(17)} ซึ่งจะวางตัวตั้งฉากและอยู่ในระนาบเดียวกับวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก โดยทำมุมกับระนาบเฮทเทอโรไซคลิกเท่ากับ 97.11(8) และ 2.19(6) องศาตามลำดับ จากข้อมูลทางเอกซเรย์ดังที่กล่าวในข้างต้นสามารถยืนยันโครงสร้างของสารประกอบ (152) ได้คือ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV และ NMR กับสารประกอบ Onysilin (Wu, *et al.*, 1981) พบว่ามีความสอดคล้องกันทุกประการ

ภาพประกอบ 15 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) จากการศึกษาด้วยวิธีทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction method)



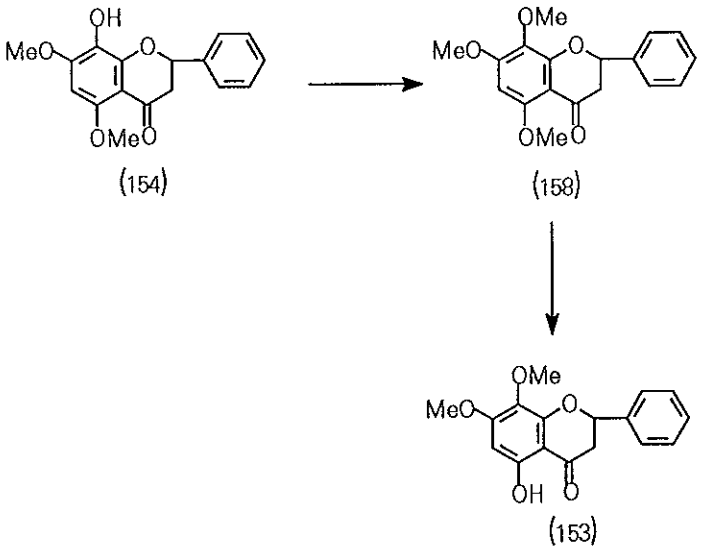
7. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5- hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153)

สารประกอบ (153) เป็นของแข็งรูปเข็มสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว 100-101°ซ ให้สีเขียวเข้มกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น แสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max} (MeOH) 346, 290, 240(sh), 210 (ภาพประกอบ 59) เมื่อเติม $AlCl_3$ แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปยังด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 23 nm.) คือปรากฏที่ 382, 313, 207 nm. (ภาพประกอบ 60) แต่เมื่อเติม NaOAc จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืนแสงเกิดขึ้น (ภาพประกอบ 61) แสดงว่าใน A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C_5 ซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิล และจากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3440, 1660 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 63)

แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (153) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 300 ($C_{17}H_{16}O_5$) และอิออนย่อยที่ m/e 196 ($C_9H_8O_5$), 104 (C_8H_8) เป็นอิออนย่อยของ A-ring ที่มีหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 1 หมู่ และ B-ring ที่ไม่มีหมู่แทนที่ใดๆ (ภาพประกอบ 65) จากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วย สัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.86, 3.03 และ 5.40, สัญญาณ 2 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ที่ δ 3.78, 3.83, สัญญาณ singlet ของ C_6-โปรตอนที่ δ 6.03, สัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B ring ที่ δ 7.33 และสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลที่ δ 11.96 (ภาพประกอบ 64) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR, MS และจุดหลอมเหลวของสารประกอบ (153) กับสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone ที่รายงานไว้ (Wollenweber, 1982) มีความเหมือนกันทุกประการ

นอกจากนี้โครงสร้างของสารประกอบ(153) ยังสามารถยืนยันด้วยการสังเคราะห์จากสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimehoxyflavanone (154) โดยนำสารประกอบ (154) มาทำปฏิกริยา methylation [$(CH_3)_2SO_4/K_2CO_3/(CH_3)_2CO$] จะได้สารประกอบ

5,7,8,-trimethoxyflavanone (158) จากนั้นนำสารประกอบ (158) มาทำปฏิกิริยา selective demethylation [$AlCl_3/CH_3CN$] (Jain, *et al.*,1969) ได้สารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) ตามต้องการ จากค่าจุดหลอมเหลวผสม (mixed melting point) ของสารประกอบ (153) ที่ได้จากการสังเคราะห์กับที่ได้จากธรรมชาติ พบว่ามีค่าไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR, MS และ TLC ของสารประกอบ (153) ที่ได้จากการสังเคราะห์กับที่ได้จากธรรมชาติ จะเหมือนกันทุกประการ



8. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154)

สารประกอบ (154) เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว 166-168°ซ ให้สีน้ำตาลแดงกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และให้สีเหลืองเข้มกับมักนีเซียม-กรดเกลือเข้มข้น แสดงว่าเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(MeOH) 350, 290, 245(sh), 211 nm.(ภาพประกอบ 80) และเมื่อเติม $AlCl_3$ และ NaOAc จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืนแสง (ภาพประกอบ 81,82) แสดงว่าใน A-ring ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C_5,C_7 และจากอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3300, 1675 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิล (ภาพประกอบ 84)

แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (154) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 300 ($C_{17}H_{16}O_5$) และอิออนย่อยที่ m/e 196 ($C_9H_8O_5$), 104 (C_8H_8) เป็นอิออนย่อยของ A-ring ที่มีหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 1 หมู่ และ B-ring ที่ไม่มีหมู่แทนที่ใดๆ(ภาพประกอบ 87) จากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.83, 3.0 และ 5.37, สัญญาณ 2 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ที่ δ 3.83, 3.90, สัญญาณ broad singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C_8 ที่ δ 5.10, สัญญาณ singlet ของหมู่ C_6-โปรตอนใน A-ring ที่ δ 6.07 และสัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B-ring ที่ δ 7.30 (ภาพประกอบ 85)

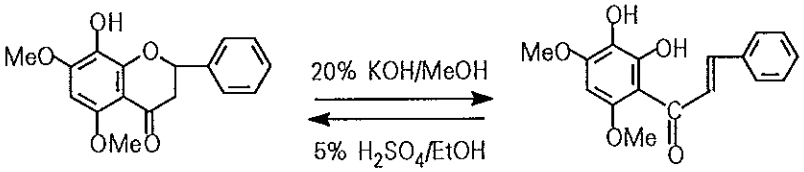
ปฏิกิริยา methylation [$(CH_3)_2SO_4/K_2CO_3/(CH_3)_2CO$] ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) จะได้สารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone(158) มีจุดหลอมเหลว 157-158 ^{o}ซ (เมธานอล) จากแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (158) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 314 ($C_{18}H_{18}O_5$)(ภาพประกอบ 72) และนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ ABX system ของ C_3, C_2-โปรตอนที่ δ 2.84, 2.97 และ 5.40, สัญญาณ 3 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 3 หมู่ที่ δ 3.75, 3.87 และ 3.90, สัญญาณ singlet ของ C_6-โปรตอนใน A-ring ที่ δ 6.07 และสัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B-ring ที่ δ 7.35 (ภาพประกอบ 71) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR, MS และจุดหลอมเหลวของสารประกอบ (158) กับที่รายงานไว้ (Gupta,*et al.*, 1981; Dhar,*et al.*, 1983; Panichpol and Waterman, 1978) มีความเหมือนกันทุกประการ

ปฏิกิริยา acetylation ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154) โดยใช้ $(CH_3CO)_2O$/pyridine จะได้สารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone(159) มีจุดหลอมเหลว 96-98^{o}ซ (คาร์บอนเตตระคลอไรด์) จากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (60 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วยสัญญาณ singlet ของหมู่ acetyl จำนวน 1 หมู่ที่ δ 2.22, สัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.79, 2.92 และ 5.34, สัญญาณ 2 singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ที่ δ 3.84 และ 3.87, สัญญาณ singlet ของ C_6-โปรตอนใน A-ring ที่ δ 6.04 และสัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอน

ใน B ring ที่ δ 7.25(ภาพประกอบ 93) และจากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแบนด์ที่ 1760, 1685 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์และหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง C_4 (ภาพประกอบ 92) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง NMR และ IR ของสารประกอบ(154) และ (159) กับสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone และ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone ที่รายงานไว้ (Vieira,*et al.*, 1980) มีความเหมือนกันทุกประการ

นอกจากนี้ โครงสร้างของสารประกอบ (154) ยังสามารถยืนยันได้ด้วยการสังเคราะห์จากปฏิกิริยาของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone(161) กับสารละลาย 5%H_2SO_4ใน EtOH จะได้สารประกอบ (154) ตามต้องการ เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR, UV, NMR, MS, จุดหลอมเหลวผสมและ TLCของสารประกอบ(154) ที่ได้จากการสังเคราะห์กับที่ได้จากธรรมชาติ จะเหมือนกันทุกประการ

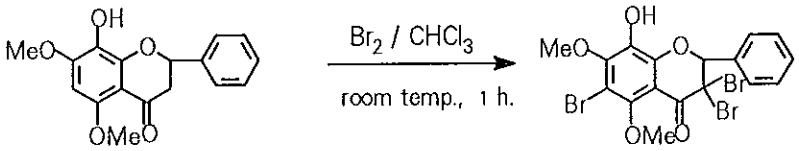
ในทำนองเดียวกัน สารประกอบ (154) สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบ (161) ได้ โดยใช้ 20%KOH ใน MeOH เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง UV, IR, NMR, MS (ภาพประกอบ 101-107) และ TLC ของสารประกอบ (161) ที่ได้จากการสังเคราะห์กับที่ได้จากธรรมชาติ (ส่วนใบของ *U. dulcis* Dunal) มีความเหมือนกันทุกประการ



(154) (161)

ปฏิกิริยา Bromination [Br_2/$CHCl_3$] ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154) จะได้สารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) มีจุดหลอมเหลว 182-183 °ซ (เมธานอล) จาก EI-MS แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (160) ไม่พบโมเลกุลาร์อิออน แต่พบอิออนย่อยของ $[M-H^{79}Br]^+$ ที่ m/e 454 (ภาพประกอบ 111) ในทำนองเดียวกัน CI-MS แมสสเปคตรัมของสารประกอบ (160) ก็ไม่พบโมเลกุลาร์อิออน แต่พบอิออนย่อยของ $[M-H^{79}Br+H]^+$ ที่ m/e 455, 457 และ

$[M\text{-}H^{81}Br+H]^+$ ที่ m/e 455, 457, 459 (ภาพประกอบ 112) จากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (500 MHz) ใน $CDCl_3$ ประกอบด้วย สัญญาณ singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 2 หมู่ที่ δ 3.90 และ 4.075, สัญญาณ singlet ของ C_2-โปรตอน ที่ δ 5.325, สัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C_8ที่ δ 5.46, สัญญาณ multiplet ของ 3′,4′,5′-โปรตอนใน B ring ที่ δ 7.50 และสัญญาณ doublet of doublet ของ 2′,6′-โปรตอนใน B ring ที่ δ 7.75 เมื่อเติม D_2O ลงในสารตัวอย่างปรากฏว่าสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ δ 5.46 หายไป (ภาพประกอบ109,110)

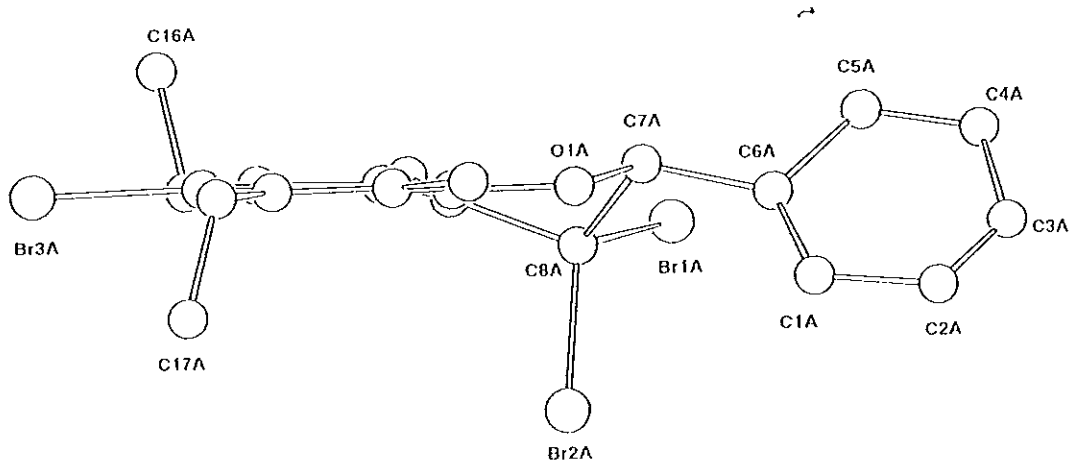


(154) (160)

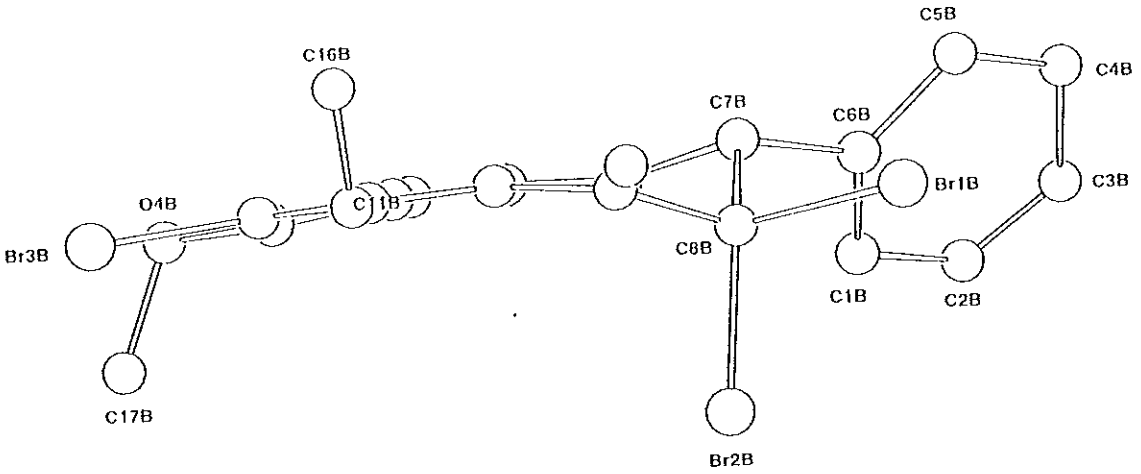
จากการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction mehod) ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) พบว่าผลึกอยู่ในระบบ monoclinic, space group $P2_1/c$, a 8.946(3); b 8.664(2); c 47.025(9) $^{\circ}$A; β = 90.10(2)$^{\circ}$; Z=4 จากการวิเคราะห์โครงสร้างมี 2 โมเลกุลของสารประกอบ (160) ที่เป็นอิสระ (two independence molecules) อยู่ในโครงผลึกคือโมเลกุล A และ B ในโมเลกุล A ระนาบของวงแหวนเบนซีน {C(1), C(2), C(3), C(4),C(5), C(6)}ทำมุมกับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก {C(7),C(8),C(9),C(10),C(11),C(12),C(13),C(14),C(15),O(1)} โดยทำมุม 126.7(3) องศา และวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกมีการบิดตัวไปอยู่ในรูป half-chair conformation โดยที่อะตอม C(7) และC(8) มีการเบี่ยงเบนออกจากระนาบวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกเท่ากับ 0.345(1) และ -0.484(1) $^{\circ}$A ตามลำดับ (ภาพประกอบ 21) ขณะที่โมเลกุล B ระนาบของวงแหวนเบนซีนทำมุมกับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกเท่ากับ 55.27(3) องศา และวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกมีการบิดตัวอยู่ในรูป half-chair conformation (ภาพประกอบ 22) โดยที่อะตอม C(7) และ C(8) มีการเบี่ยงเบนออกจากระนาบวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก -0.326(1) และ 0.466(1)$^{\circ}$A ตามลำดับ ส่วนระนาบของหมู่แทนที่เมธอกซิลในโมเลกุล A และ B จะตั้งฉากกับระนาบวงแหวน

เฮทเทอโรไซคลิก ซึ่งต่างจากโมเลกุลแม่ (สารประกอบ(154)) โดยที่ระนาบของหมู่แทนที่เมธอกซิลทั้ง 2 อยู่ในระนาบเดียวกับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิก ระนาบของหมู่แทนที่เมธอกซิลทั้ง 2 ในโมเลกุล A จะทำมุมกับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโรไซคลิกเท่ากับ 90.11(7) และ 94.89(7) องศา สำหรับในโมเลกุล B จะทำมุมเท่ากับ 91.30(8) และ 82.17(8) องศา ตามลำดับ จากการศึกษาความหนาแน่นอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลด้วยรังสีเอกซ์พบว่าโครงสร้างสารประกอบ (160) ประกอบด้วยอะตอมโบรมีนจำนวน 3 อะตอม ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง C(12) จำนวน 1 อะตอม และที่ตำแหน่ง C(8) จำนวน 2 อะตอม ตามลำดับ

ภาพประกอบ 21 โครงสร้างโมเลกุล A ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) (ไม่รวมอะตอมไฮโดรเจน) ที่อยู่ในรูป half-chair conformation

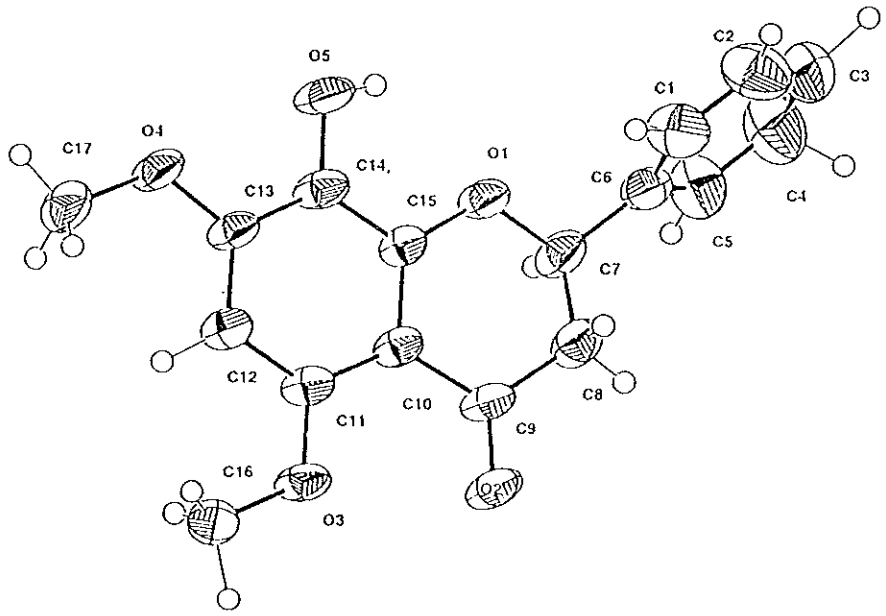


ภาพประกอบ 22 โครงสร้างโมเลกุล B ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(160)(ไม่รวมอะตอมไฮโดรเจน) ที่อยู่ในรูป half-chair conformation

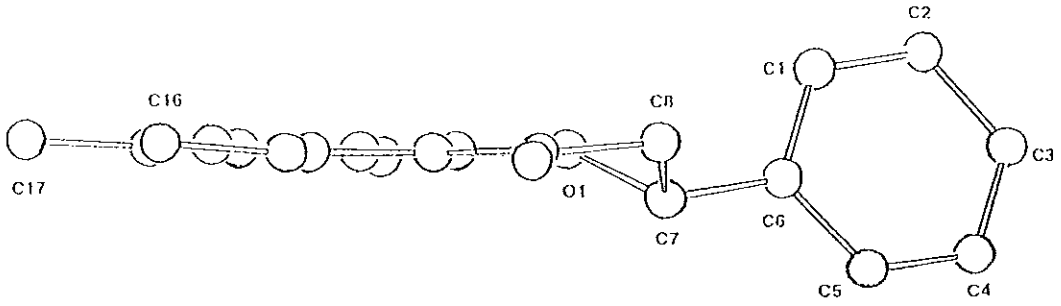


จากข้อมูลทางการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone(154)(ภาคผนวก) พบว่าผลึกอยู่ในระบบ monoclinic, space group *C*2/c, ค่าพารามิเตอร์ของหน่วยเซลมีดังนี้ a 36.858(5); b 6.5970(1); c 12.145(2)°A; β 101.25(2)° ; Z=8 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเอกซเรย์ของสารประกอบ (154)(ภาพประกอบ16a) จะเห็นว่าระนาบวงแหวนเบนซีน {C(1),C(2),C(3),C(4), C(5), C(6)} ทำมุม(dihedral angle) กับระนาบเฮทเทอโร่ไซคลิก{C(7),C(8),C(9),C(10), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), O(1)} โดยทำมุมกัน 72.28(3) องศา และวงแหวนเฮทเทอโร่ไซคลิกมีการบิดตัวไปอยู่ในรูป sofa conformation (ภาพประกอบ 16b) โดยที่ตำแหน่งC(7) มีการเบี่ยงเบนออกจากระนาบเฮทเทอโร่ไซคลิก 0.36°A ระนาบของหมู่เมธอกซิล2หมู่ คือระนาบ {C(11), O(3), C(16)} และ {C(13), O(4), C(17)} ซึ่งระนาบทั้ง 2 จะอยู่ในระนาบเดียวกับวงแหวนเฮทเทอโร่ไซคลิก โดยทำมุมกับระนาบของวงแหวนเฮทเทอโร่ไซคลิกเท่ากับ 4.19(9) และ 0.12(7) องศาตามลำดับ จากการศึกษาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุลด้วยรังสีเอกซ์ ทำให้ทราบว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C(14) จากข้อมูลทางเอกซเรย์ดังที่กล่าวในข้างต้นสามารถยืนยันโครงสร้างของสารประกอบ (154) ได้คือ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone

ภาพประกอบ 16a โครงสร้างของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (X-ray diffraction method)



ภาพประกอบ 16b โครงสร้างของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) ที่อยู่ในรูป sofa conformaion (ไม่รวมอะตอมไฮโดรเจน)



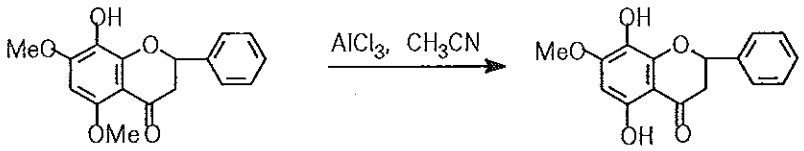
9. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxy-flavanone (isowoganin) (155)

สารประกอบ (155) เป็นของแข็งรูปเข็มสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 239-240 °ซ (เมธานอล) อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(MeOH) 365,292, 246 (sh), 207 nm.(ภาพประกอบ 113) เมื่อเติม $AlCl_3$ แถบดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปทางด้านที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น ($\Delta\lambda$ 23 nm.) คือปรากฏที่ 430, 315, 207 nm.(ภาพประกอบ 114) แต่เมื่อเติม NaOAc จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืนแสง (ภาพประกอบ 115) แสดงว่า A-ring มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่ง C_5 ซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิล และอินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3260, 1660 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลที่คอนจูเกต (ภาพประกอบ 117)

แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (155) แสดงโมเลกุลาร์อิออนที่ m/e 286 ($C_{16}H_{14}O_5$) และอิออนย่อยที่ m/e 182 ($C_8H_6O_5$), 209 ($C_{10}H_9O_5$), 104 (C_8H_8) เป็นอิออนย่อยของ A-ring ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 2 หมู่และหมู่เมธอกซิลจำนวน 1 หมู่, อิออนย่อยของ[M-(B-ring)] และ B-ring ที่ไม่มีหมู่แทนที่ใดๆ(ภาพประกอบ 119) จากนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารประกอบ (155) ประกอบด้วย สัญญาณ ABX system ของ C_3,C_2-โปรตอนที่ δ 2.86, 3.07 และ 5.40, สัญญาณ singlet ของหมู่เมธอกซิลจำนวน 1 หมู่ที่ δ 3.86, สัญญาณ singlet ของ C_6-โปรตอนที่ δ 6.06, สัญญาณ singlet ของ 5 โปรตอนใน B ring ที่ δ 7.33 และสัญญาณ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลที่ δ 11.65 (ภาพประกอบ 118) เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง UV, NMR และ MS ของสารประกอบ (155) กับ isowogonin (Wollenweber, 1982 ; Scheele and Wollenweber, 1987) มีความเหมือนกันทุกประการ

นอกจากนี้ โครงสร้างของสารประกอบ (155) ยังสามารถยืนยันได้จากการสังเคราะห์จากสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) โดยนำสารประกอบ (154) มาทำปฏิกิริยา selective demethylation [$AlCl_3$/CH_3CN] จะได้สารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone(155) ตามต้องการ จากค่าจุดหลอมเหลวผสมของสารประกอบ (155) ที่ได้จากการสังเคราะห์กับที่ได้จากธรรมชาติพบว่า มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง และเมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง NMR, MS และ TLC ของสารประกอบ (155)

ที่ได้จากการสังเคราะห์และที่ได้จากธรรมชาติ มีความเหมือนกันทุกประการ



(154) (155)

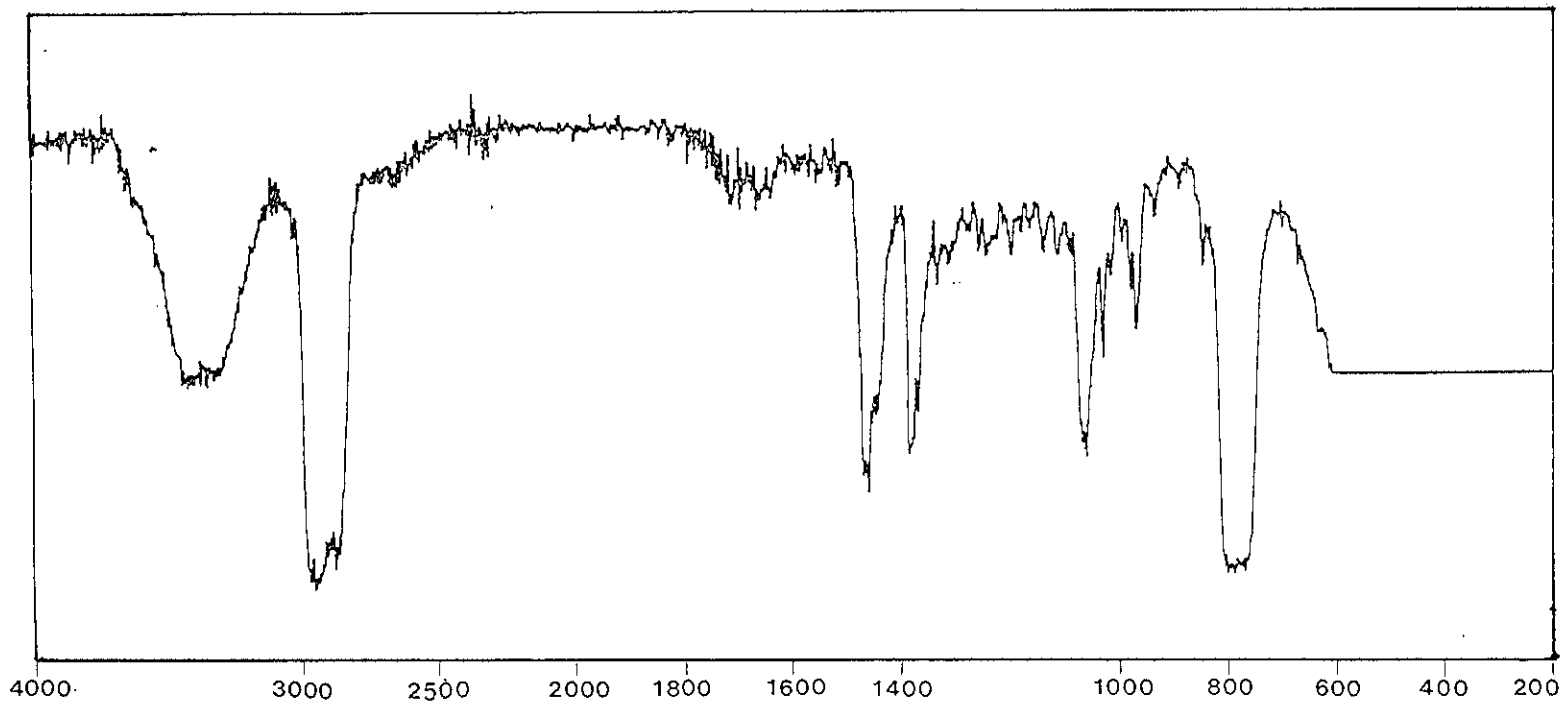
10. การหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156)

สารประกอบ (156) เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีจุดหลอมเหลว 148-150 ^{o}ซ ให้สีเขียวกับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ แสดงว่าเป็นสารประกอบฟีนอล อินฟราเรดสเปกตรัมมีแบนด์ที่ 3300,1660 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ไฮดรอกซิลที่ก่อพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและหมู่คาร์บอนิล (ภาพประกอบ 123)

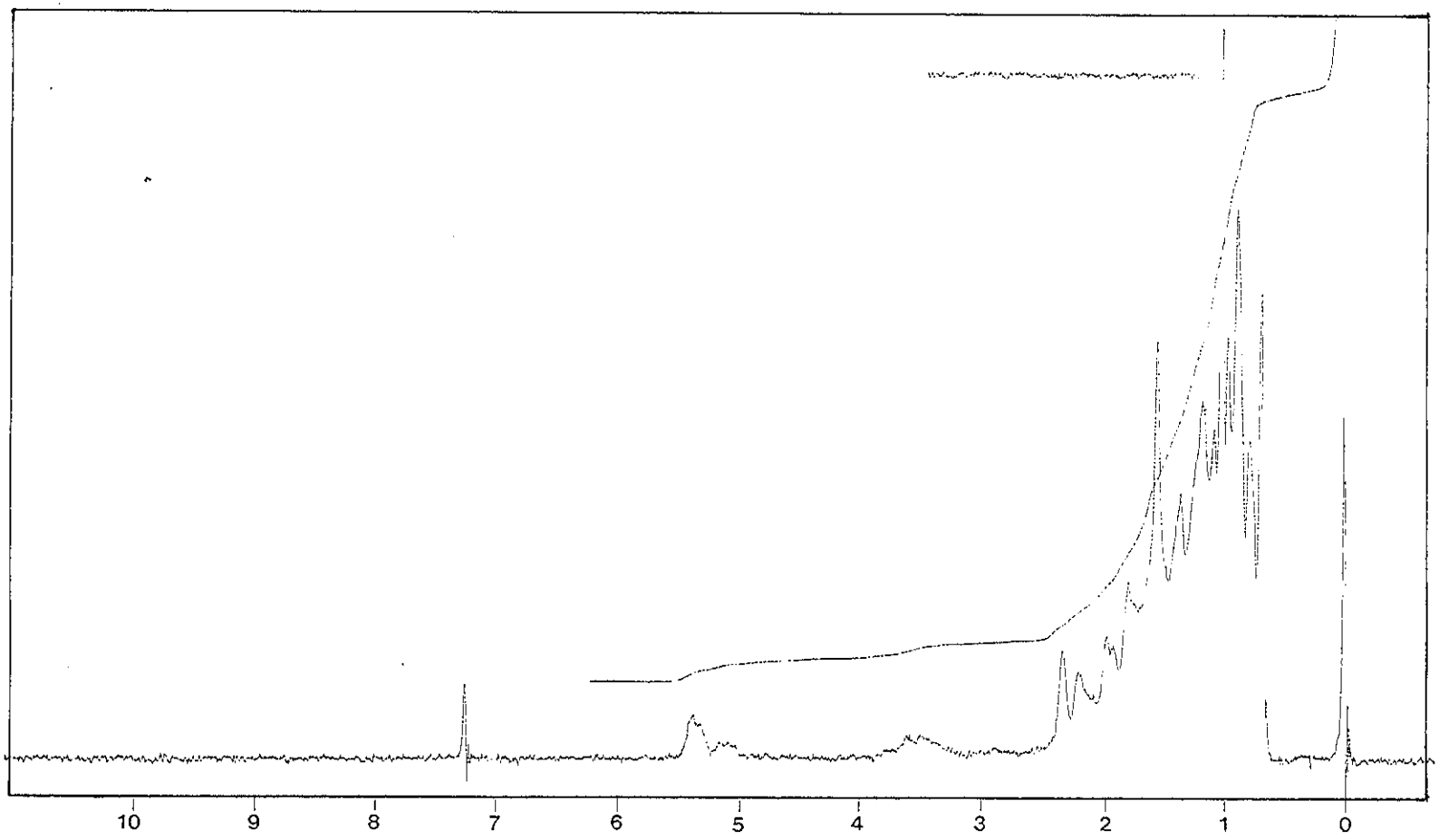
นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม(60 MHz) ใน $CDCl_3$+CD_3COCD_3ประกอบด้วยสัญญาณ singlet ของโปรตอนที่ตำแหน่ง 5 ที่ δ 7.0, สัญญาณ singlet ของโปรตอนที่ตำแหน่ง 2 ที่ δ 7.13 , สัญญาณ multiplet ของโปรตอนที่ตำแหน่ง 6 ที่ δ 7.33-7.46, สัญญาณ broad ของโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิลที่δ 8.17 และสัญญาณ singlet ของโปรตอนในหมู่อัลดีไฮด์ที่ δ 9.87 (ภาพประกอบ 124,125)

^{13}C NMR สเปคตรัมใน $CDCl_3$+CD_3OD ประกอบด้วย สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 5 ที่ δ 114.25, สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 2 ที่ δ 115.18, สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 6 ที่ δ 126.04, สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 1 ที่ δ 129.61, สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 3 ที่ δ 145.49, สัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 4 ที่ δ 152.03, และสัญญาณของคาร์บอนในหมู่อัลดีไฮด์ที่ δ 192.13 (ภาพประกอบ 126)

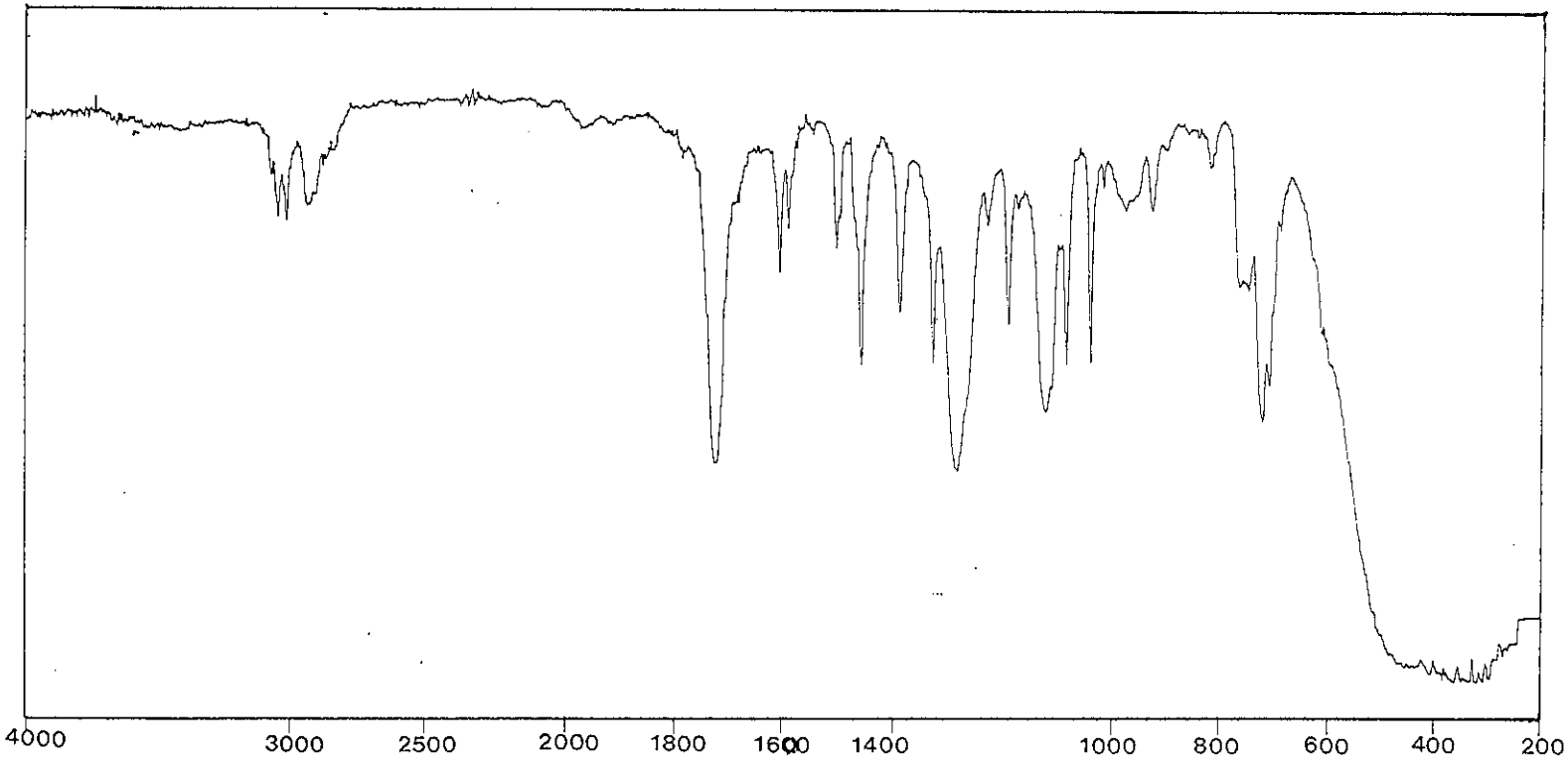
เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลทาง IR และ NMR ของสารประกอบ(156) กับสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde ที่ได้รายงานไว้ใน Aldrich IR spectra และ Aldrich NMR spectra พบว่ามีความเหมือนกันทุกประการ



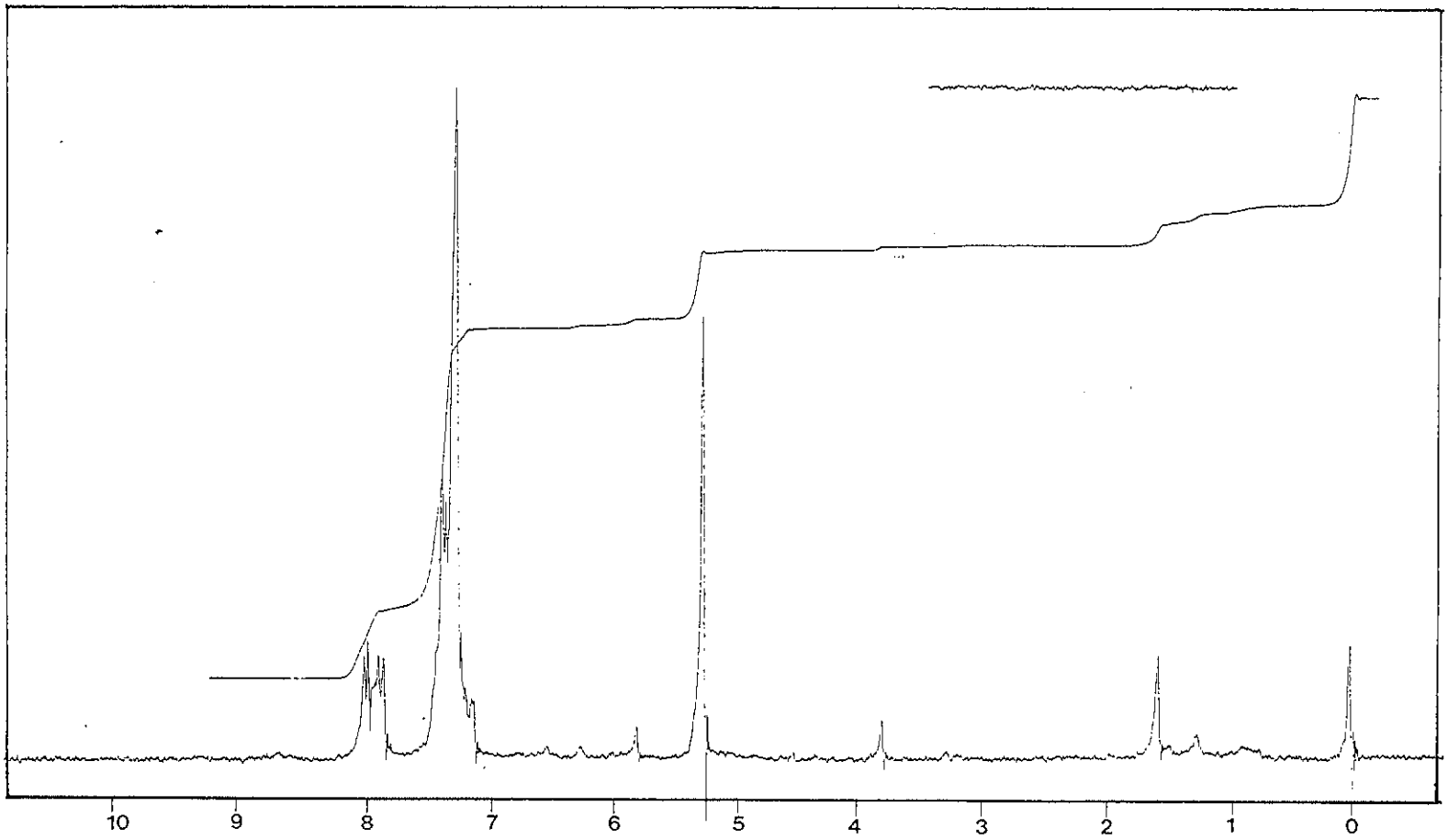
ภาพประกอบ 23 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ β-sitosterol (12) (film)



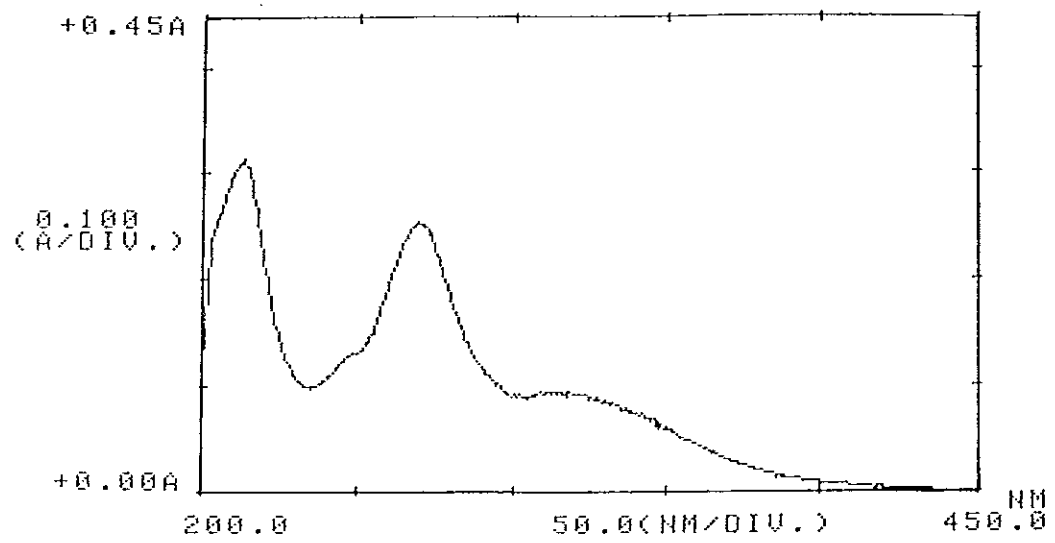
ภาพประกอบ 24 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ β-sitosterol (12) ($CDCl_3$)



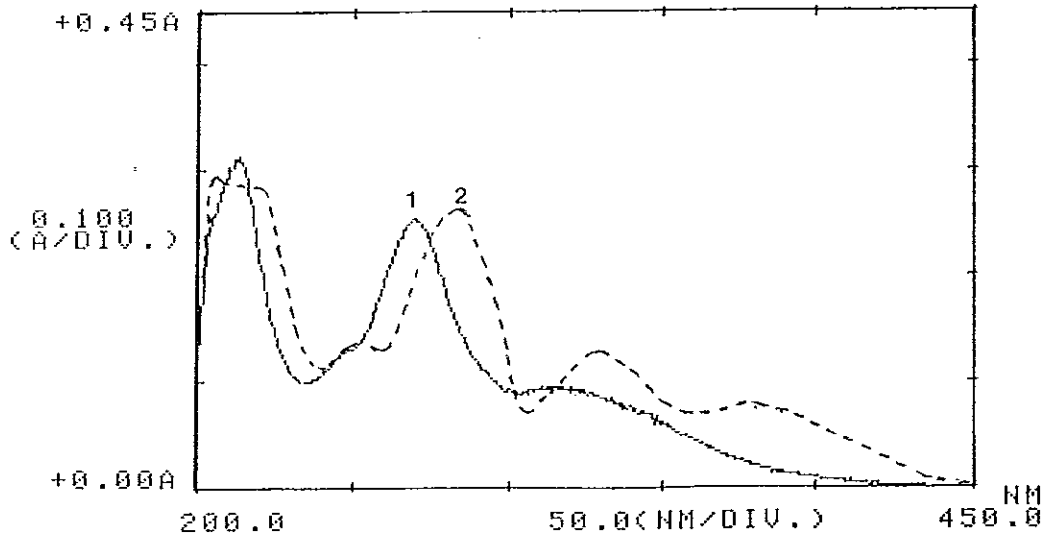
ภาพประกอบ 25 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ Benzyl benzoate (43) (Neat)



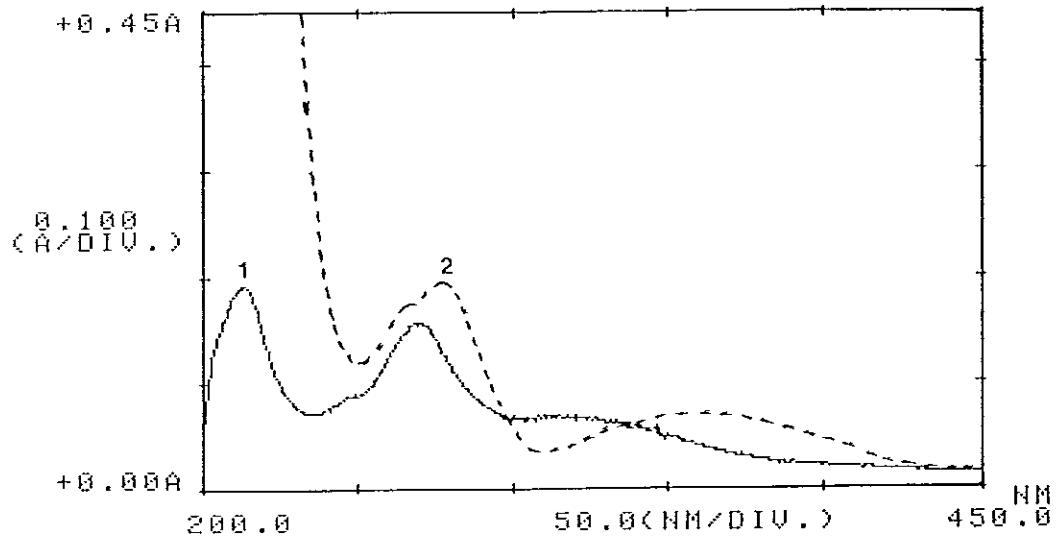
ภาพประกอบ 26 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ Benzyl benzoate (43)($CDCl_3$)



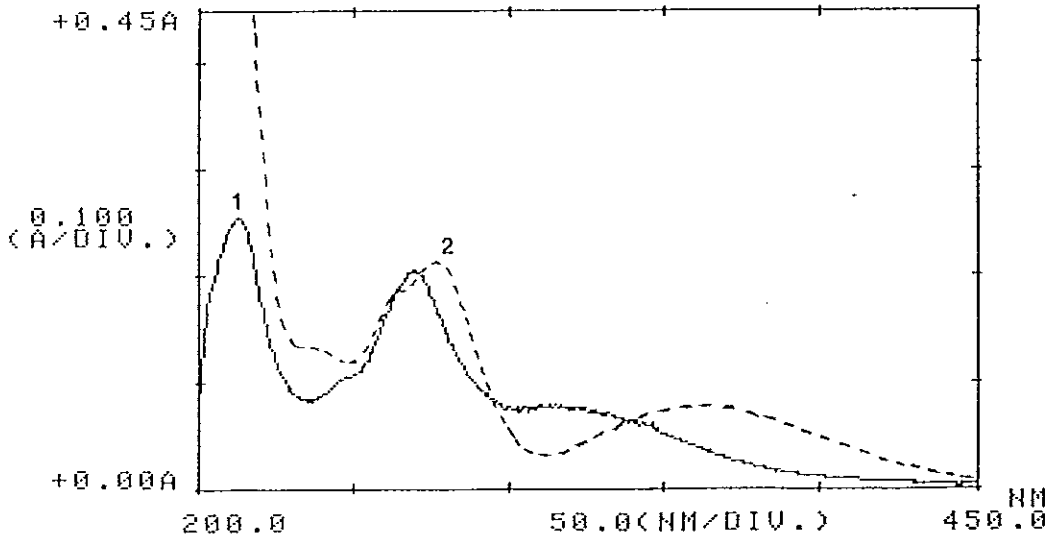
ภาพประกอบ 27 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83)



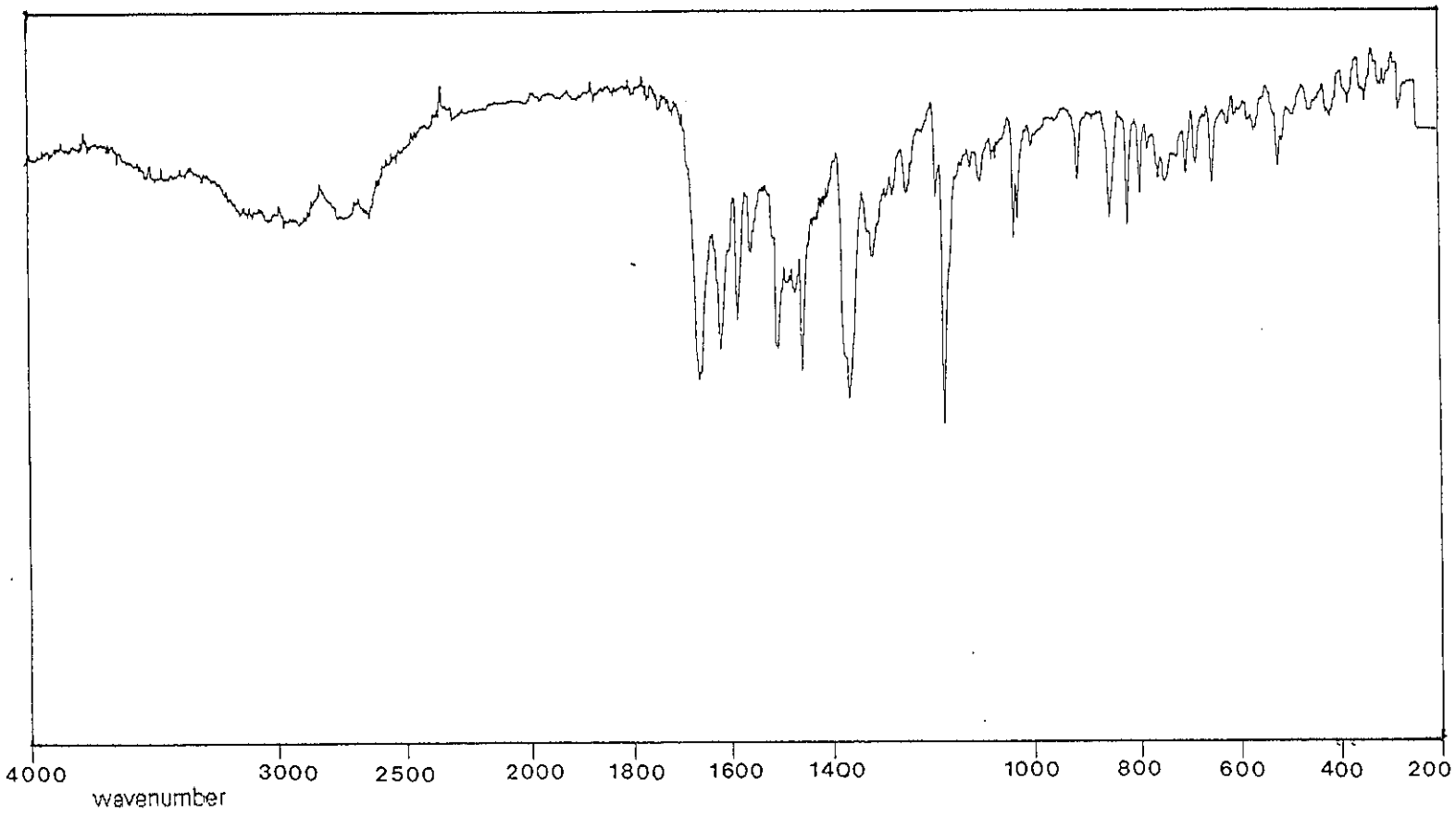
ภาพประกอบ 28 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavone (chrysin) (83)



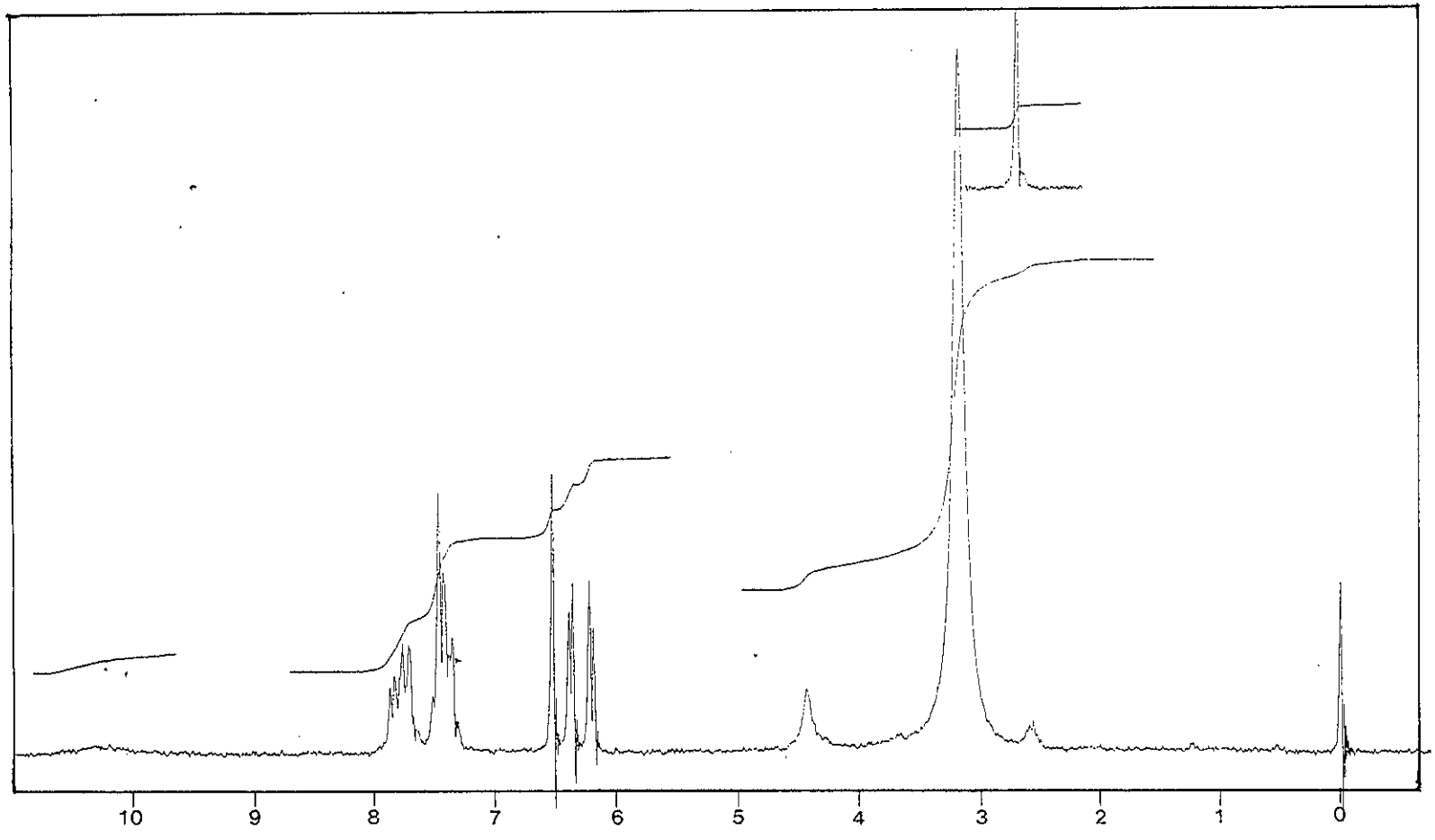
ภาพประกอบ 29 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavone (chrysin) (83)



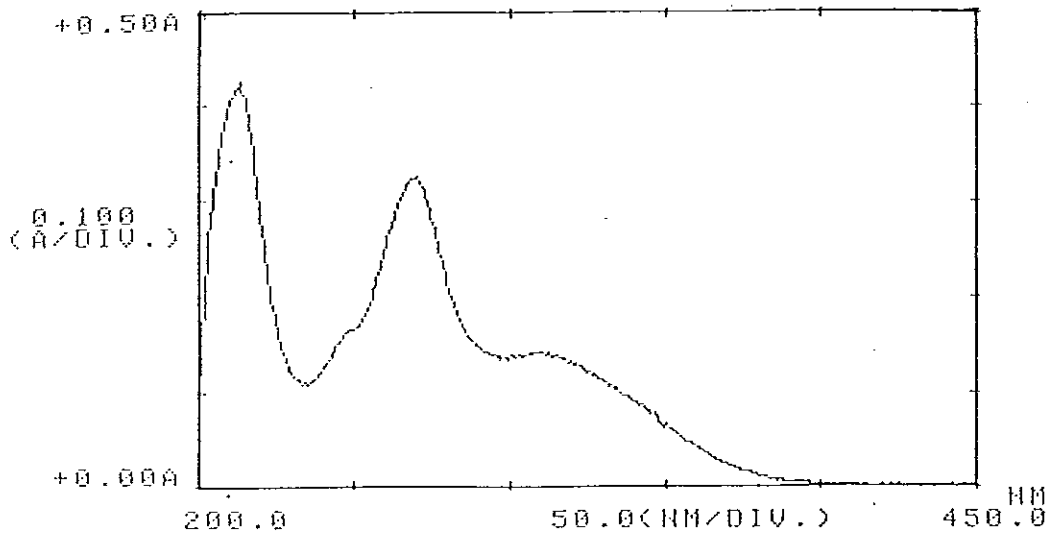
ภาพประกอบ 30 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavone (chrysin) (83)



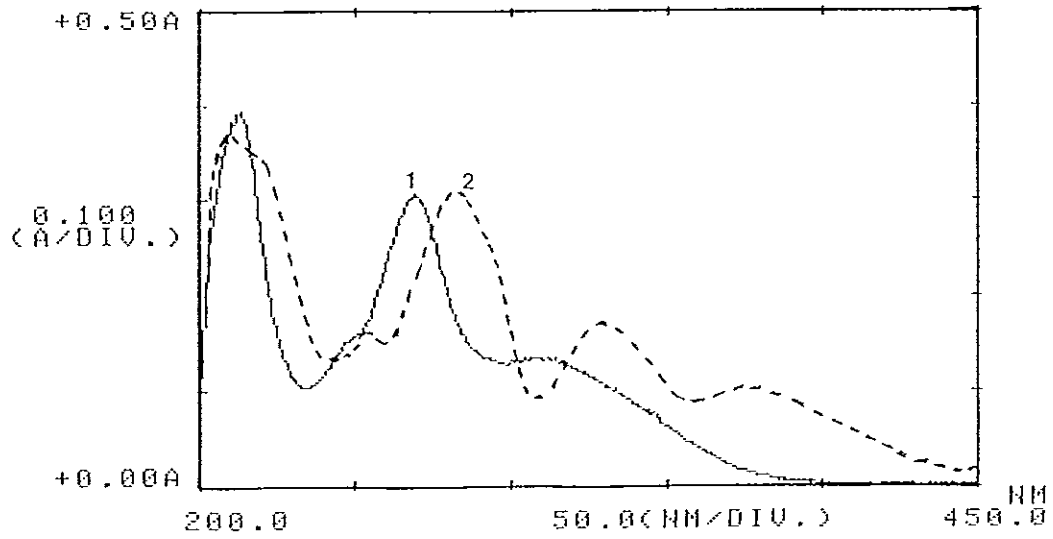
ภาพประกอบ 31 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83) (KBr)



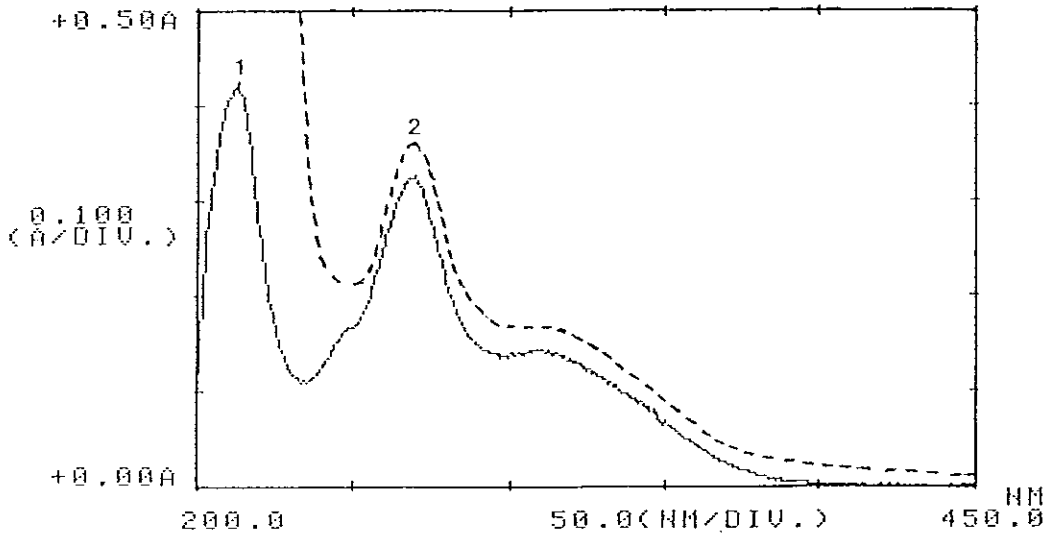
ภาพประกอบ 32 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavone (chrysin) (83) ($CDCl_3$+d_6-DMSO)



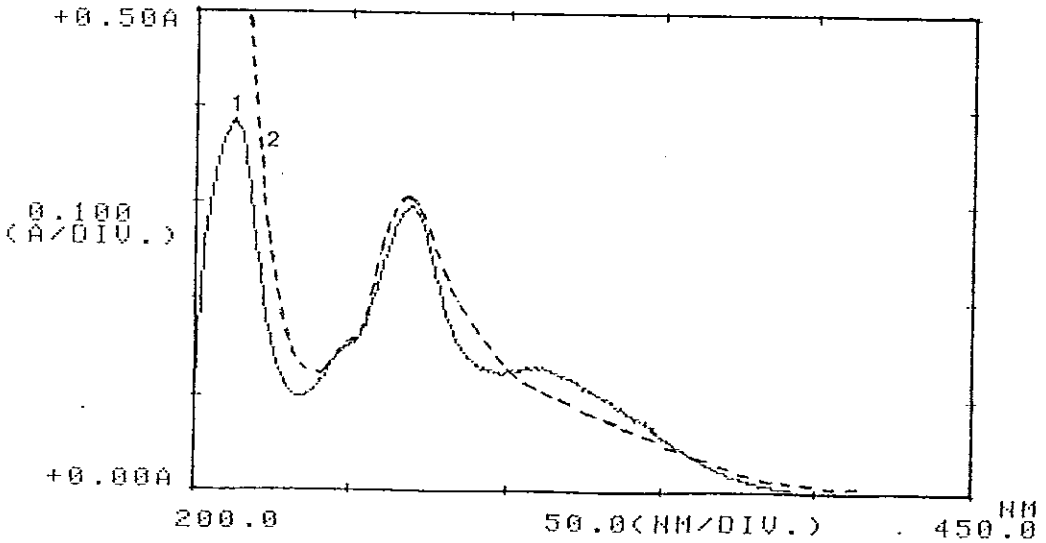
ภาพประกอบ 33 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxy-flavone (tectochrysin) (82)



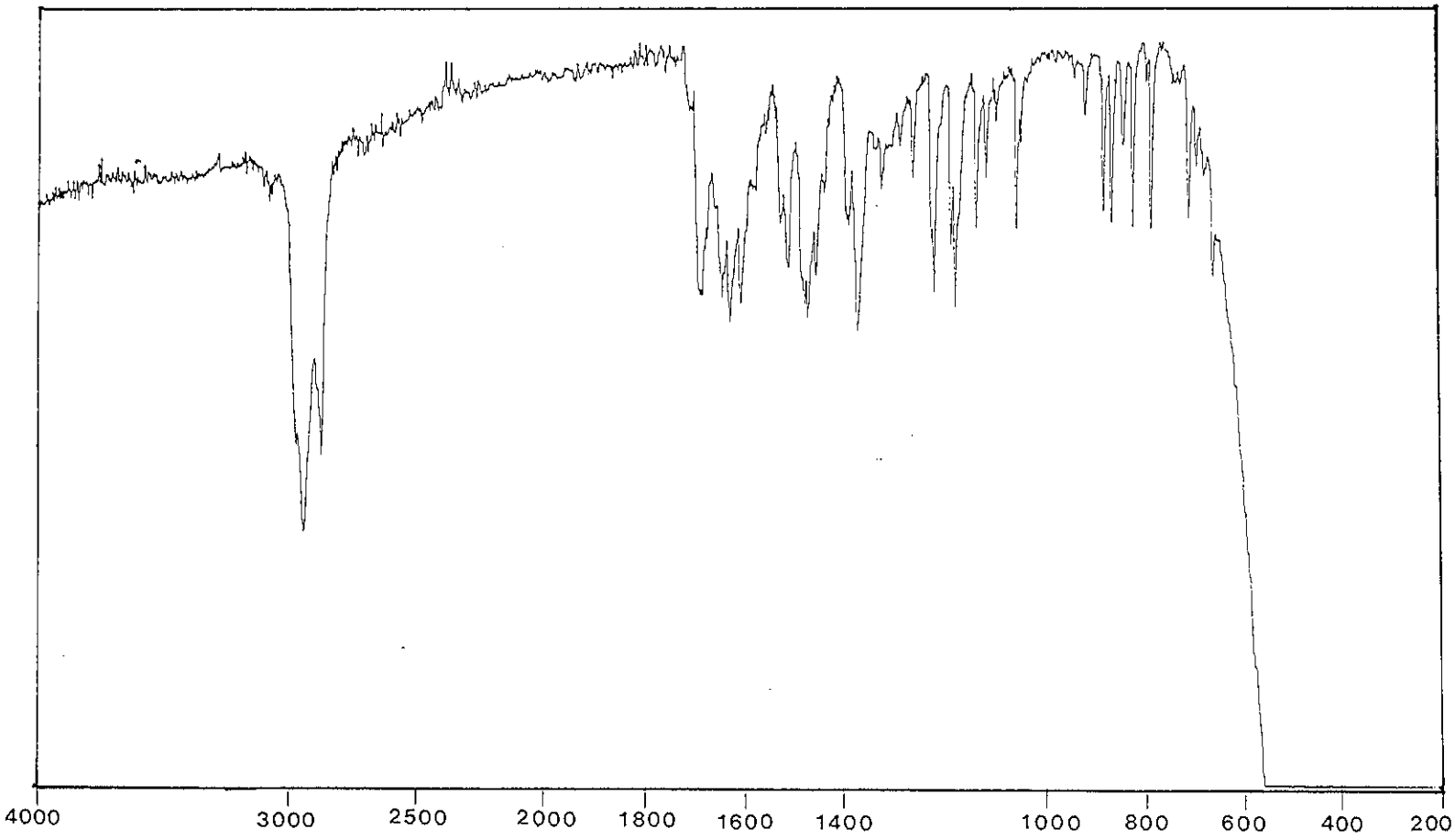
ภาพประกอบ 34 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82)



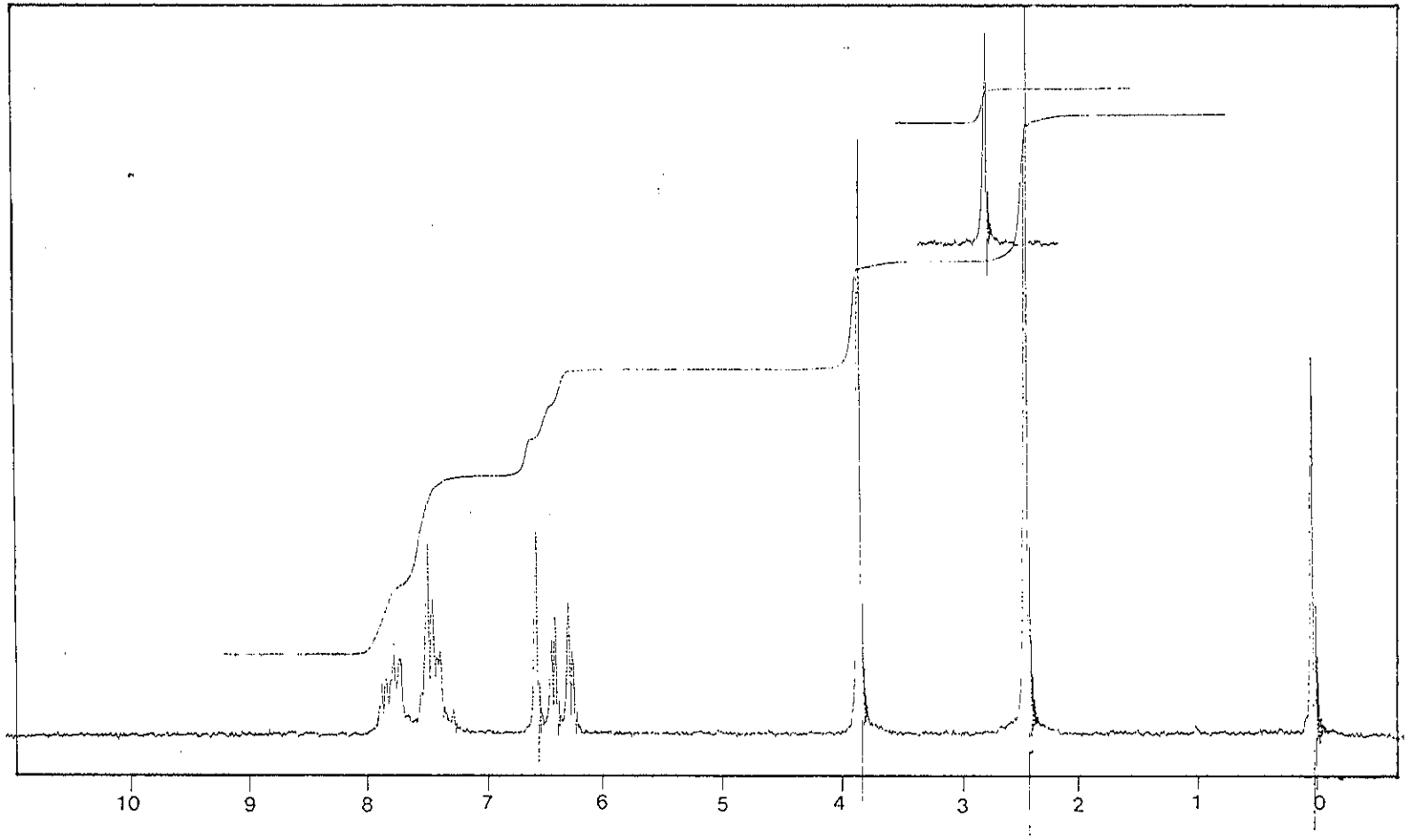
ภาพประกอบ 35 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82)



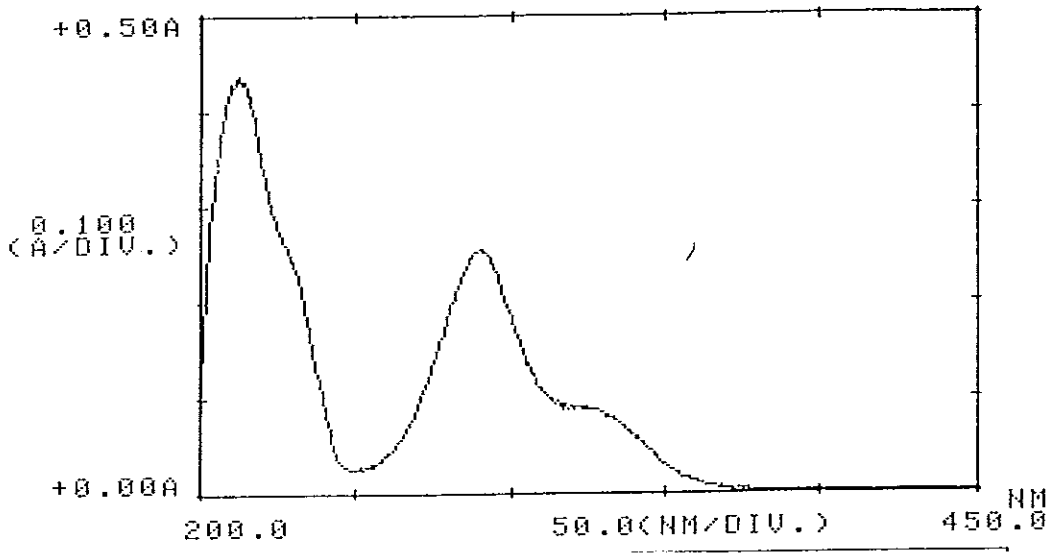
ภาพประกอบ 36 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82)



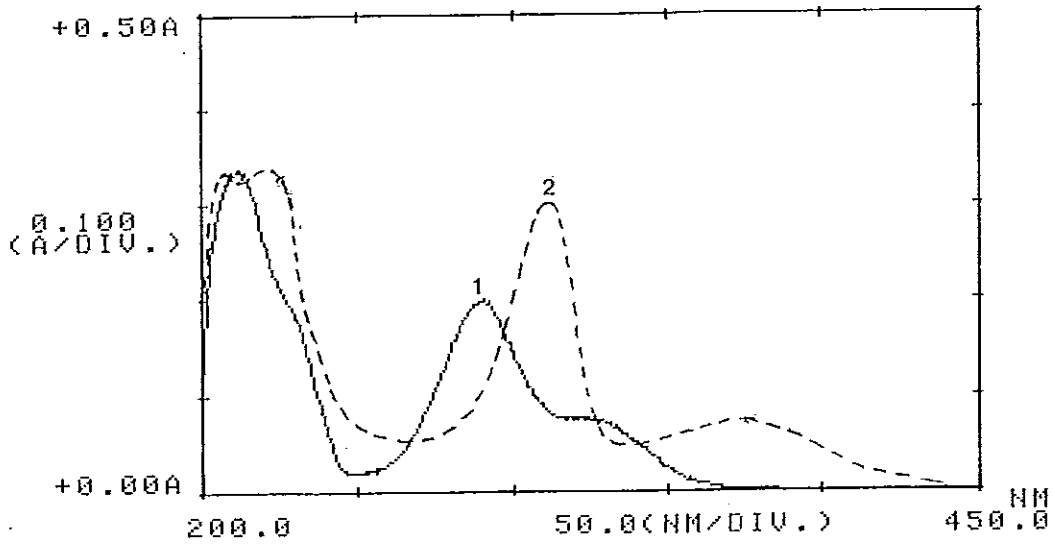
ภาพประกอบ 37 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) (Nujol)



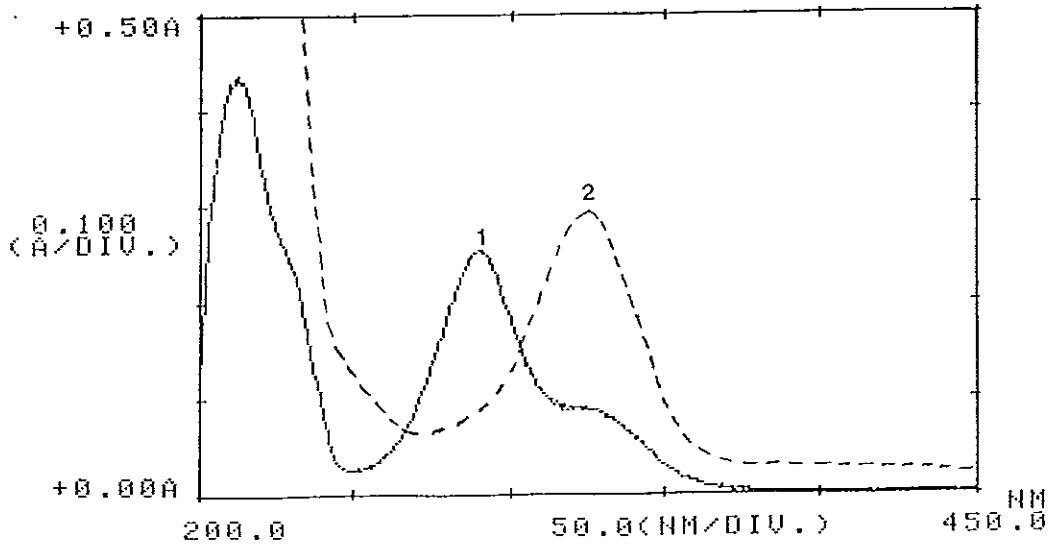
ภาพประกอบ 38 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) (82) ($CDCl_3$+d_6-DMSO)



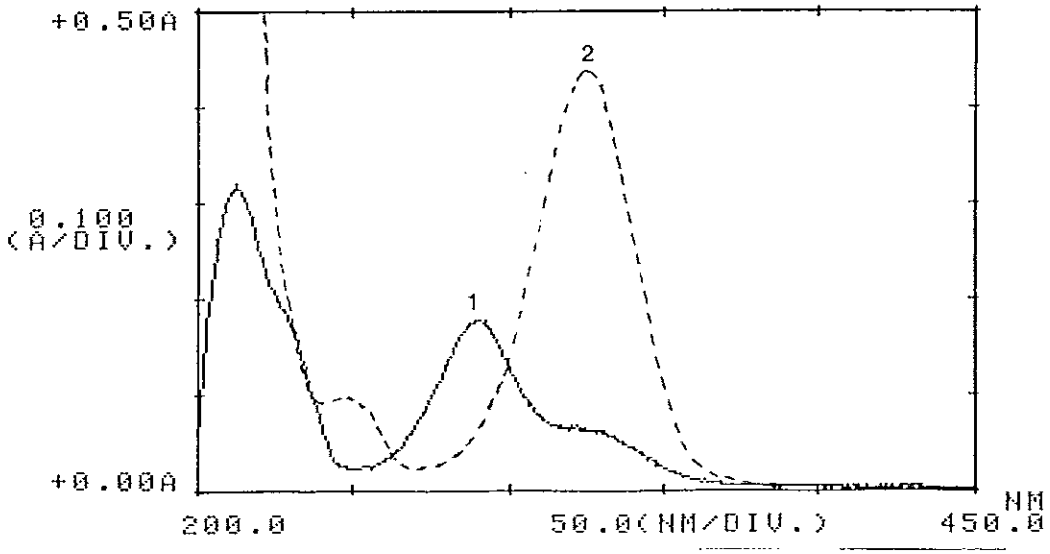
ภาพประกอบ 39 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavanone (pinocembrin) (69)



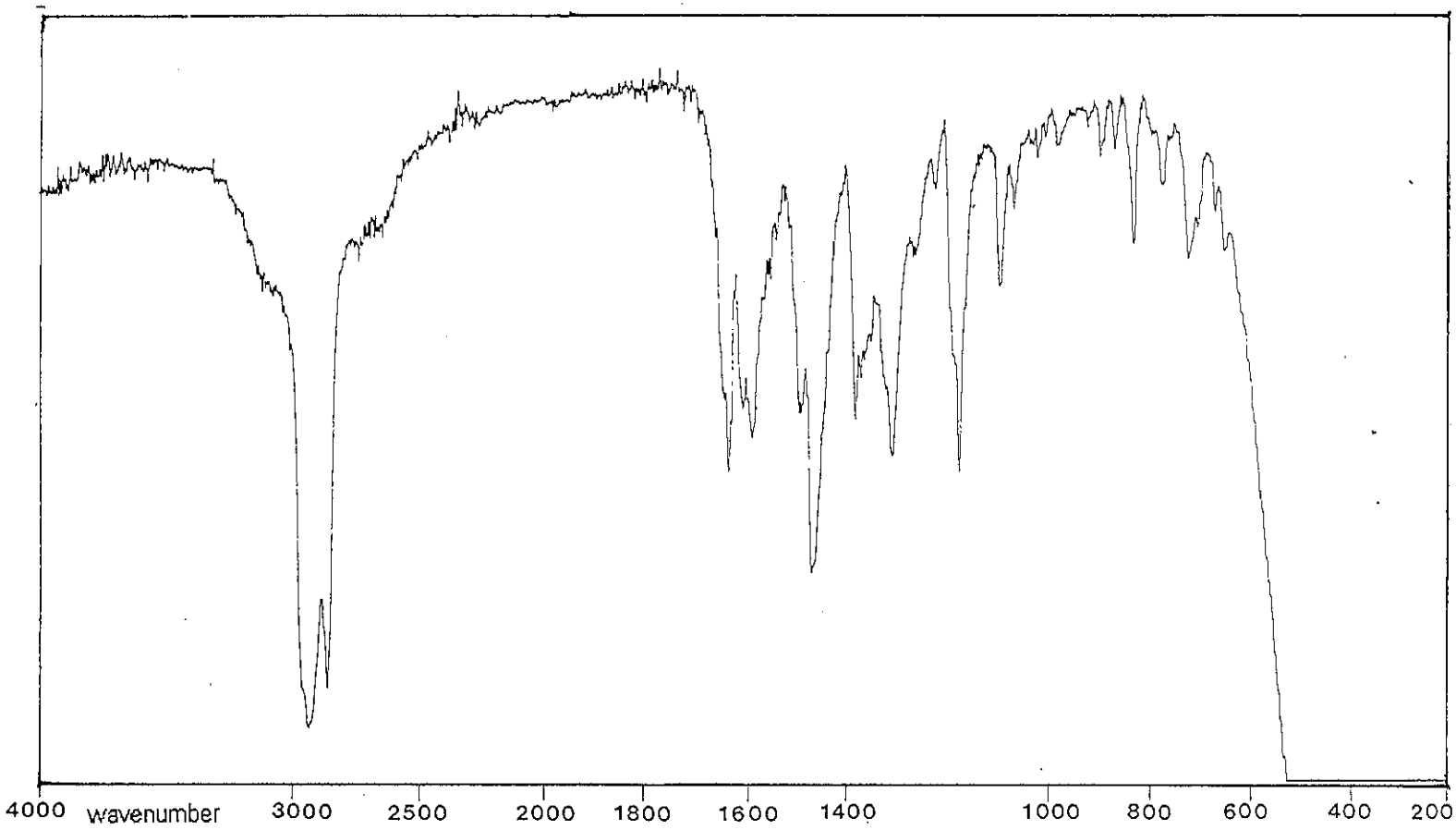
ภาพประกอบ 40 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavanone (pinocembrin) (69)



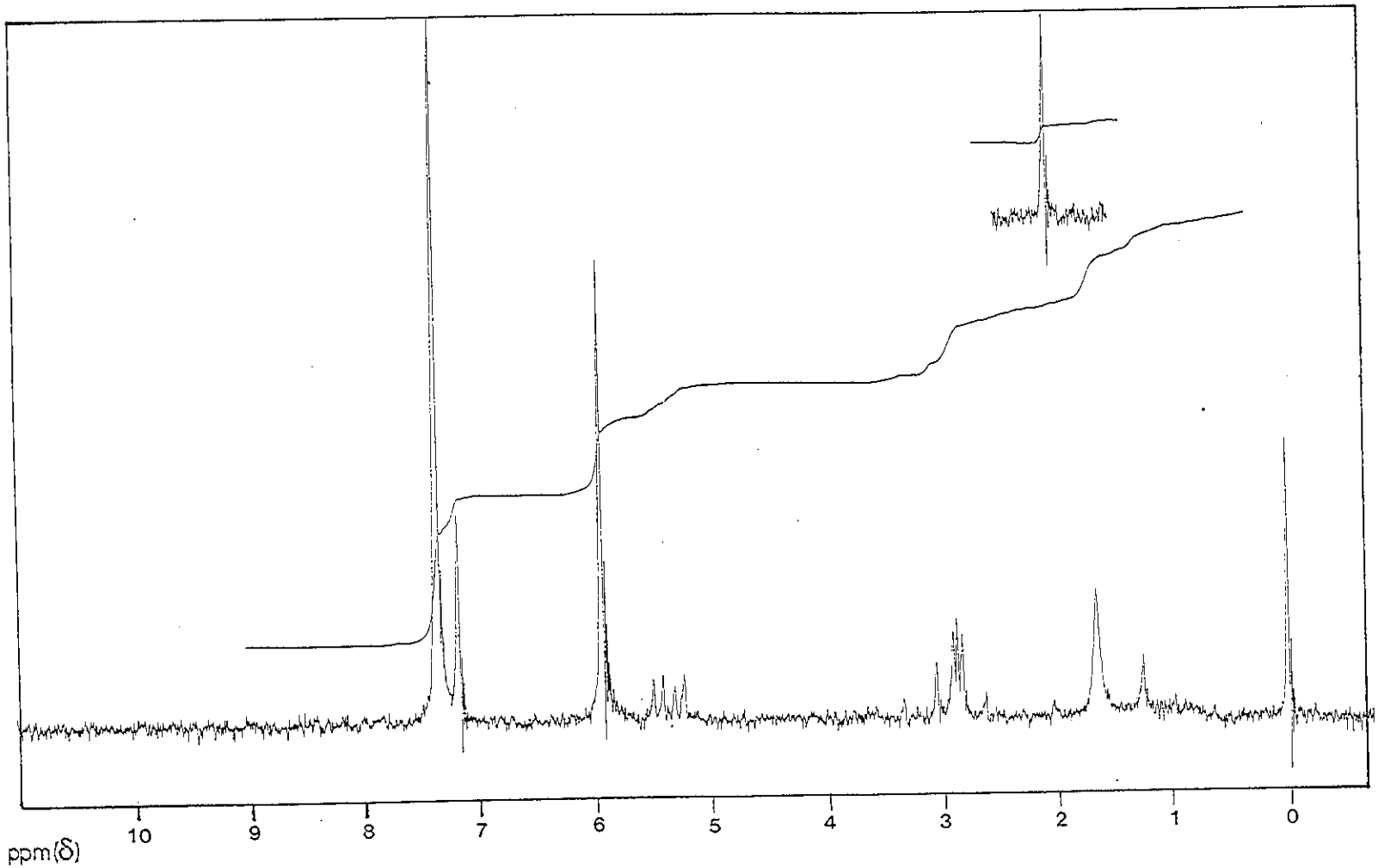
ภาพประกอบ 41 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavanone (pinocembrin) (69)



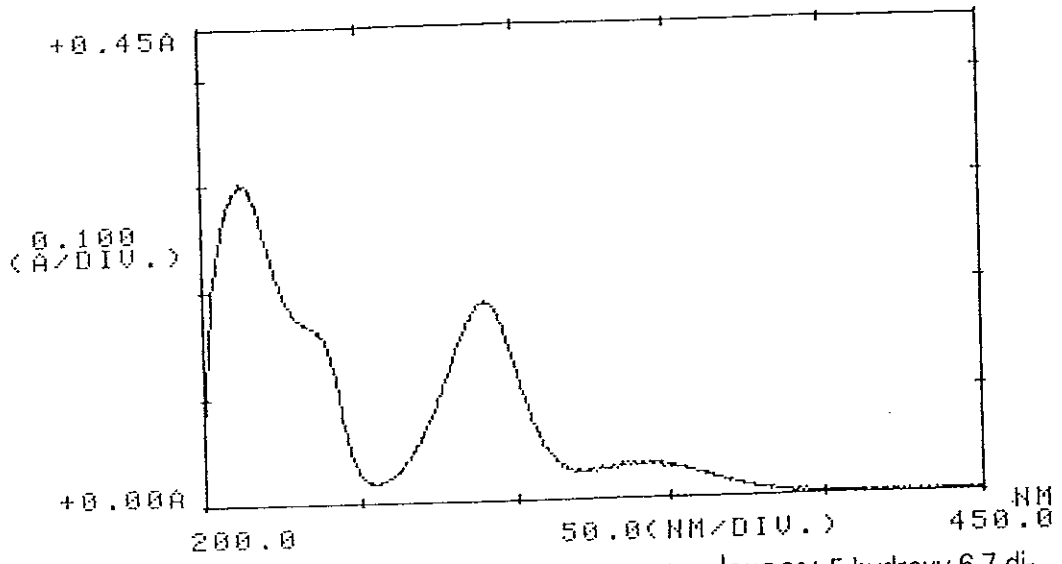
ภาพประกอบ 42 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7-dihydroxy-flavanone (pinocembrin) (69)



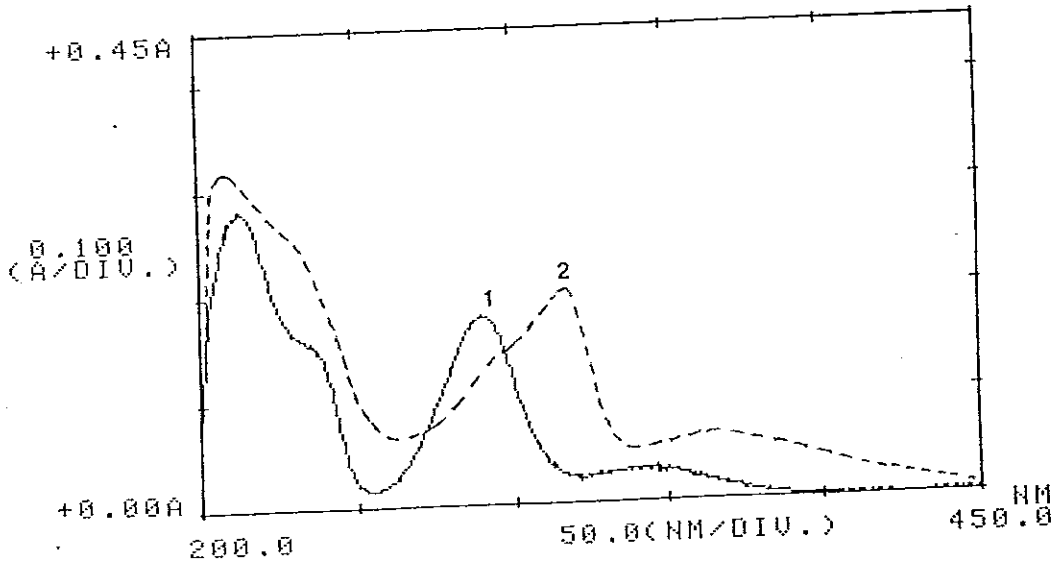
ภาพประกอบ 43 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) (Nujol)



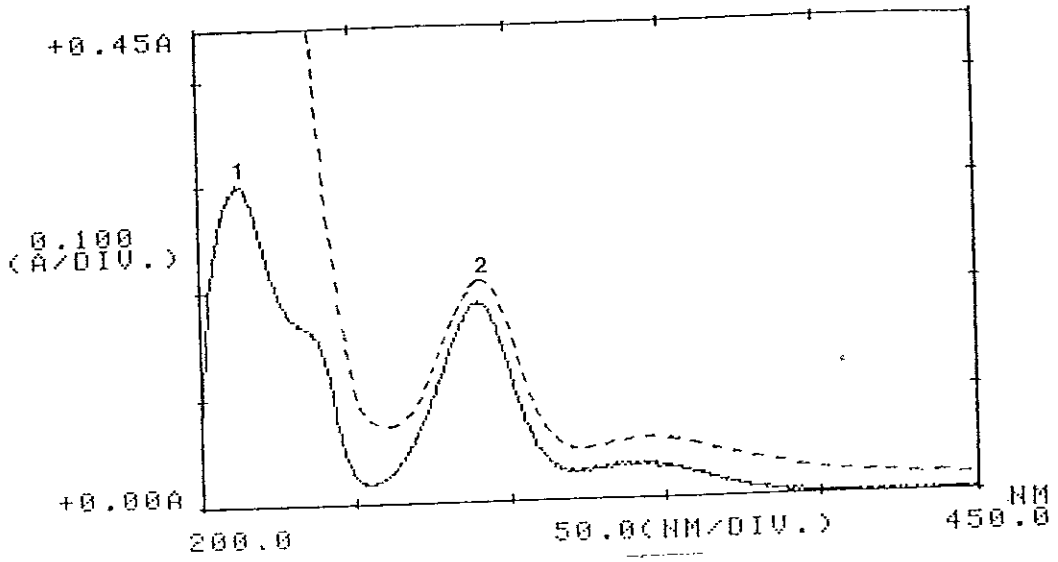
ภาพประกอบ 44 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin) (69) ($CDCl_3$)



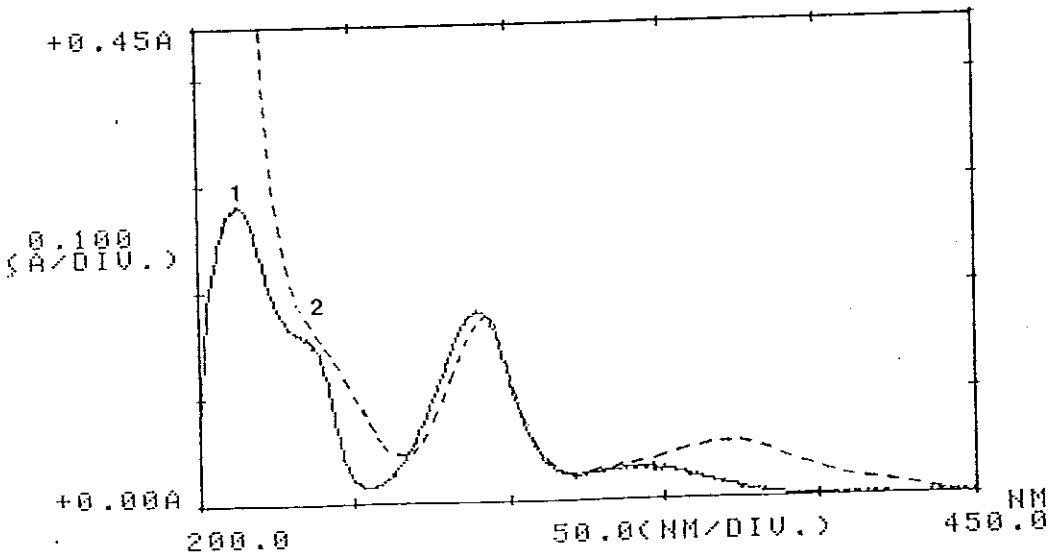
ภาพประกอบ 45 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-di-methoxyflavanone (152)



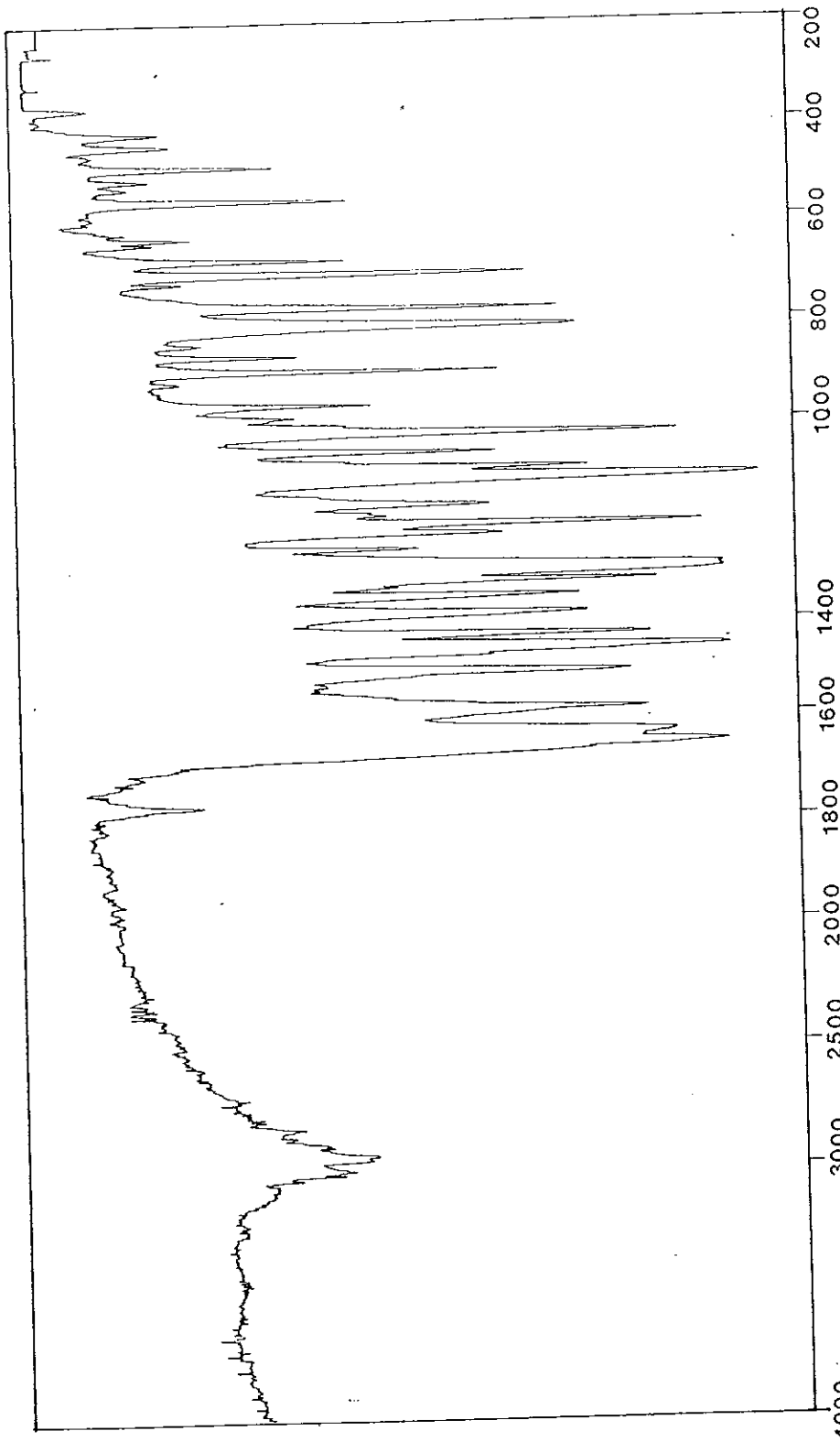
ภาพประกอบ 46 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-di-methoxyflavanone (152)



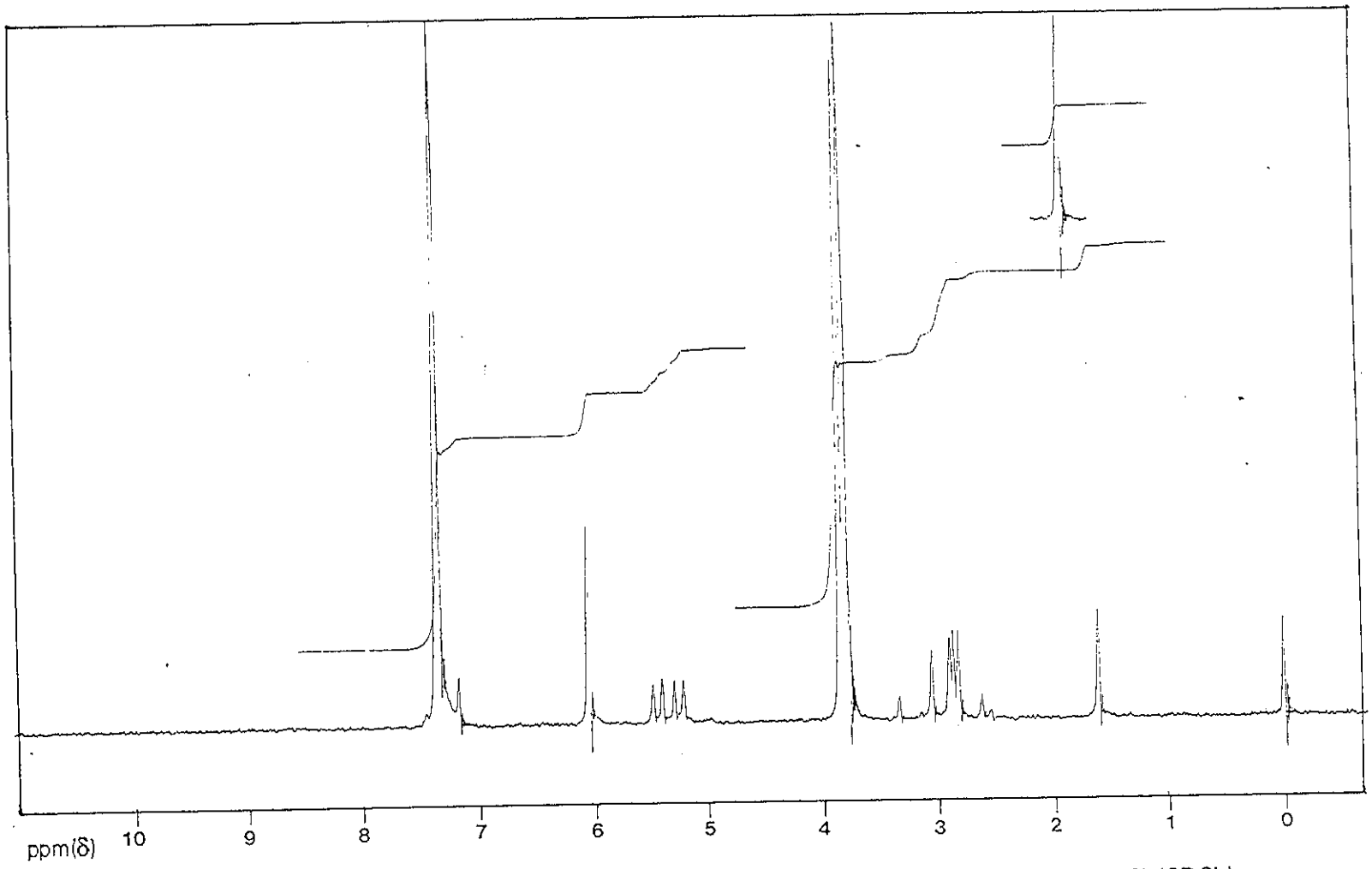
ภาพประกอบ 47 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)



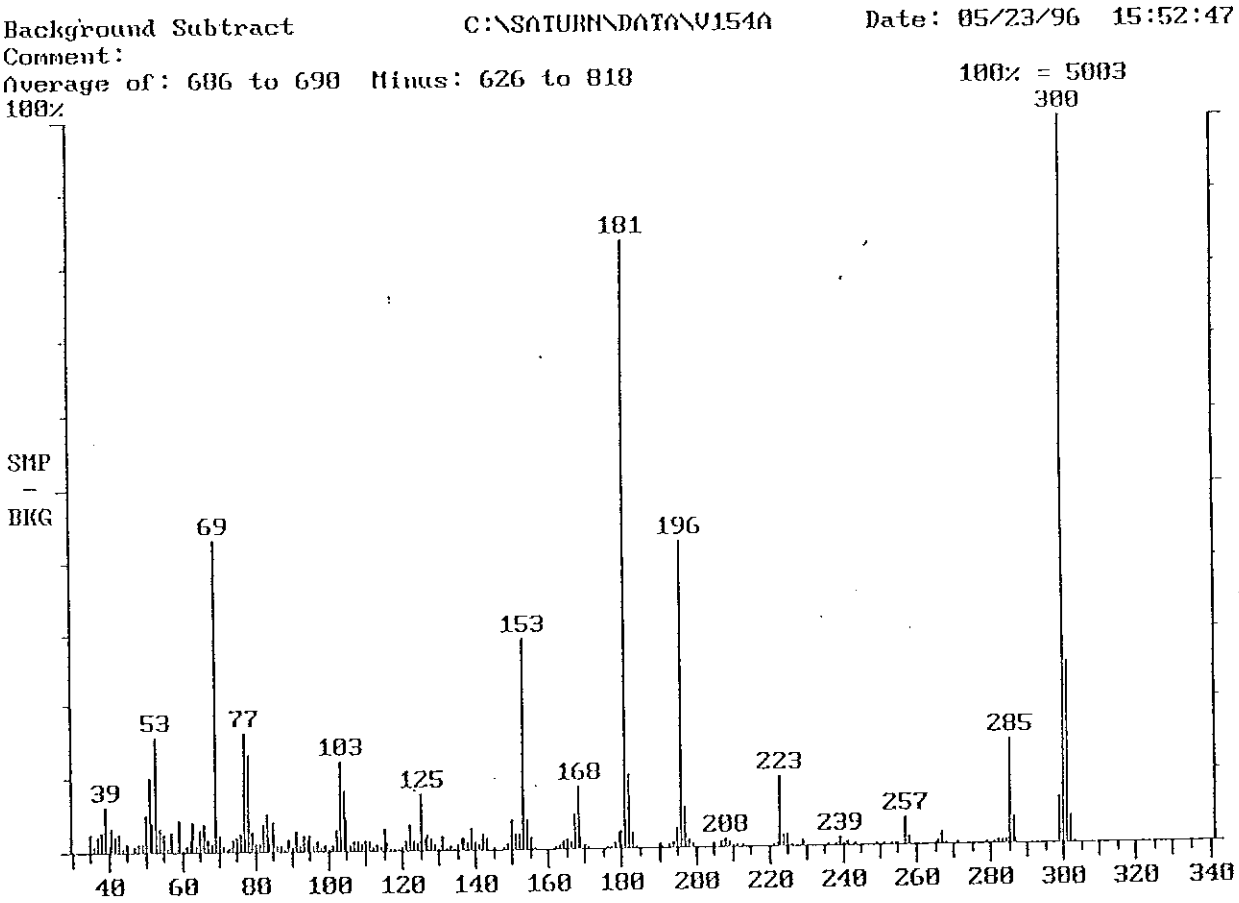
ภาพประกอบ 48 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)



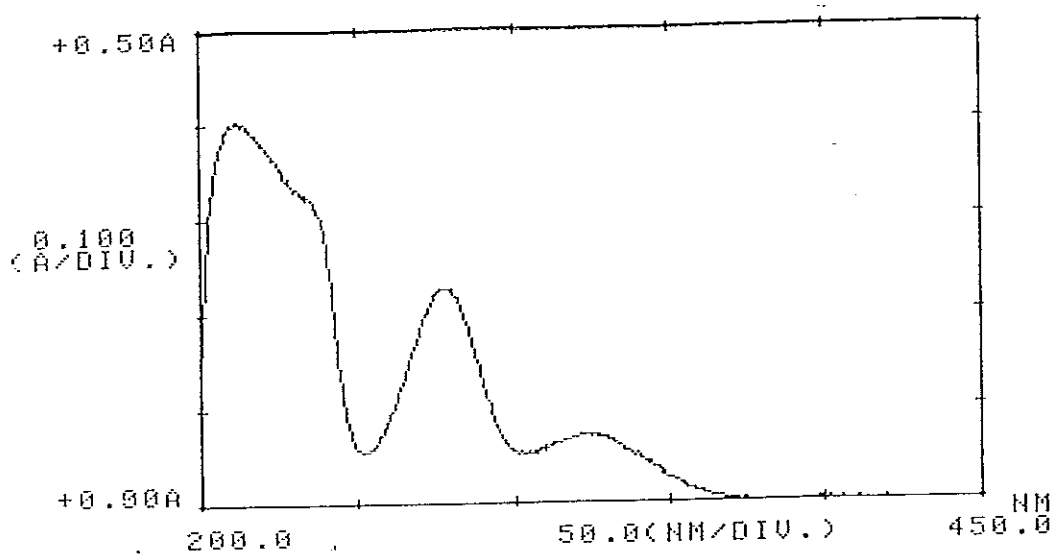
ภาพประกอบ 49 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (KBr)



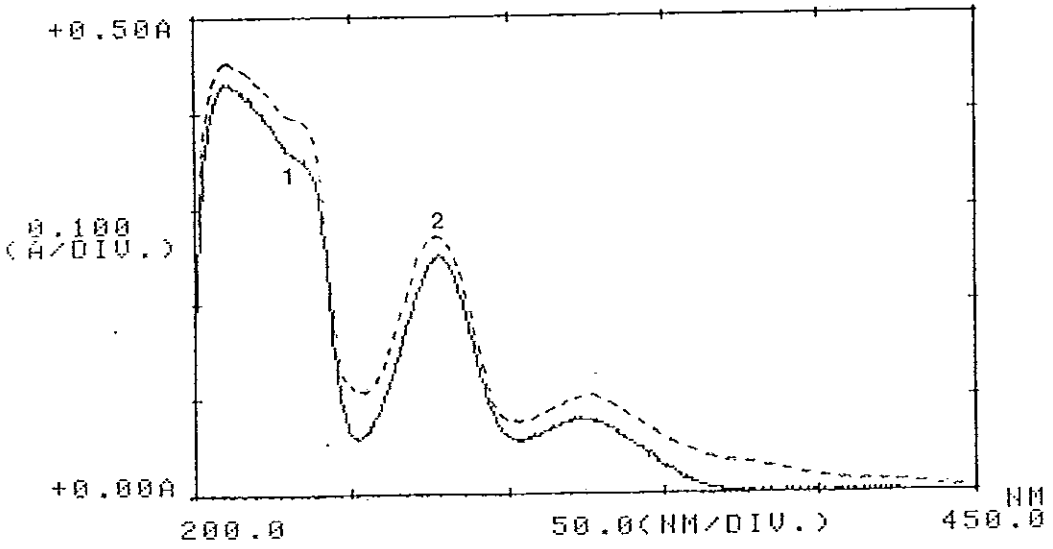
ภาพประกอบ 50 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) ($CDCl_3$)



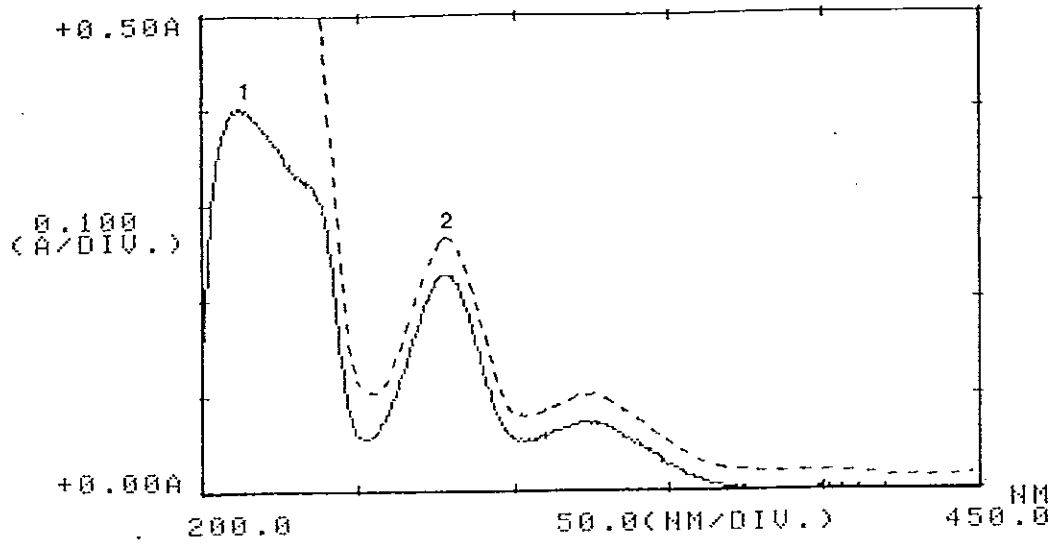
ภาพประกอบ 51 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-6,7-dimethoxy - flavanone (152)



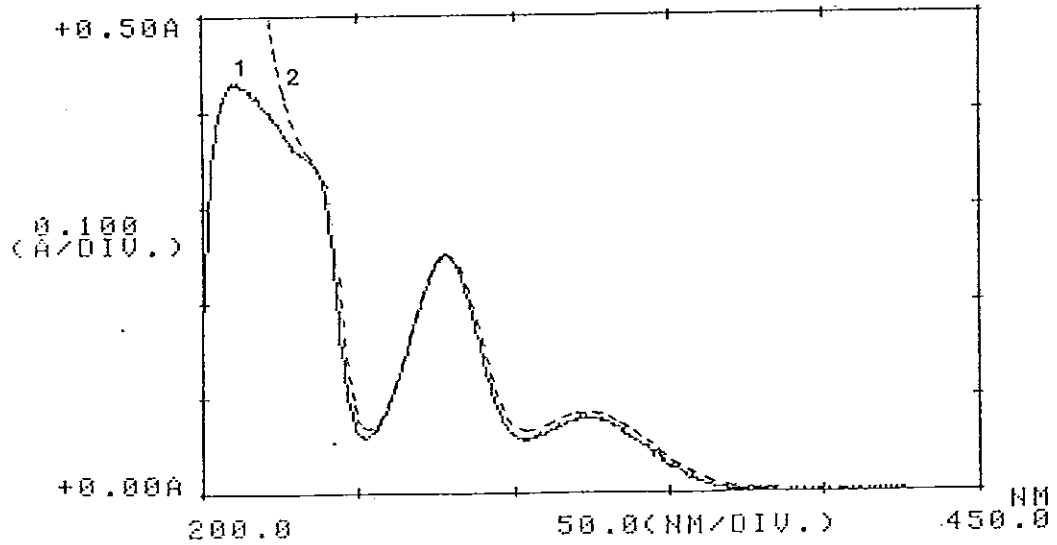
ภาพประกอบ 52 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxy-flavanone (157)



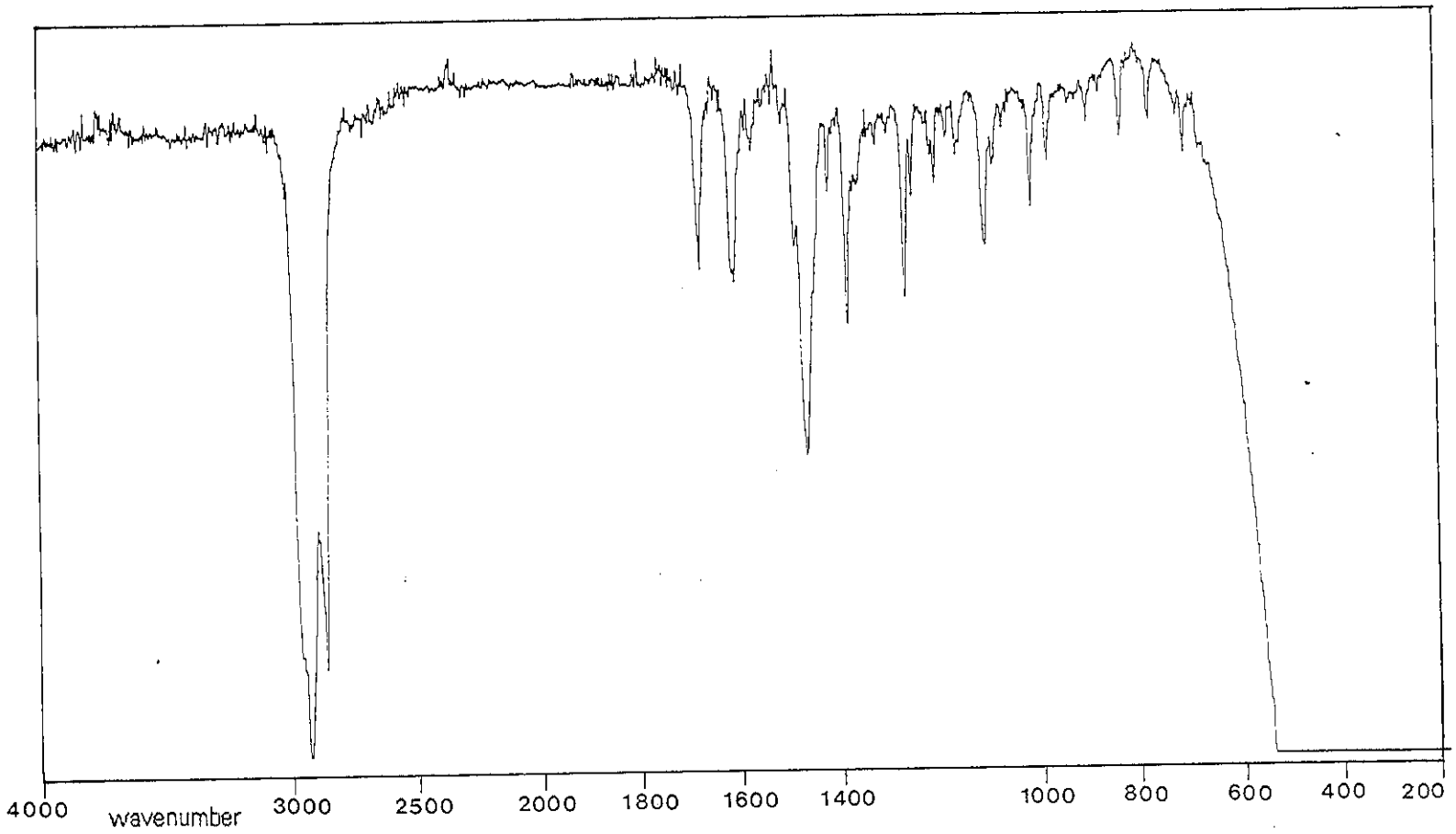
ภาพประกอบ 53 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,6,7-tri-methoxyflavanone (157)



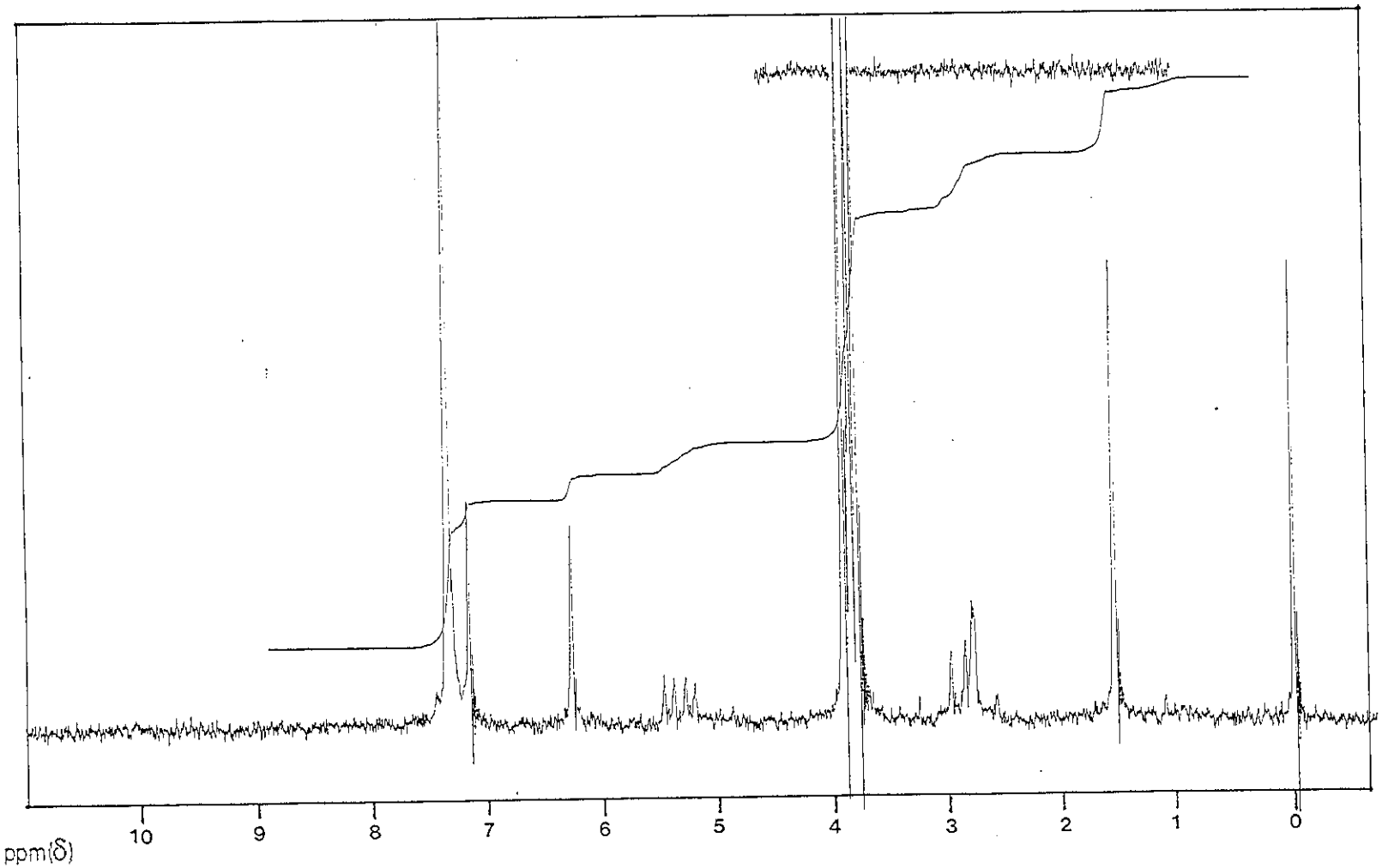
ภาพประกอบ 54 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,6,7-tri-methoxyflavanone (157)



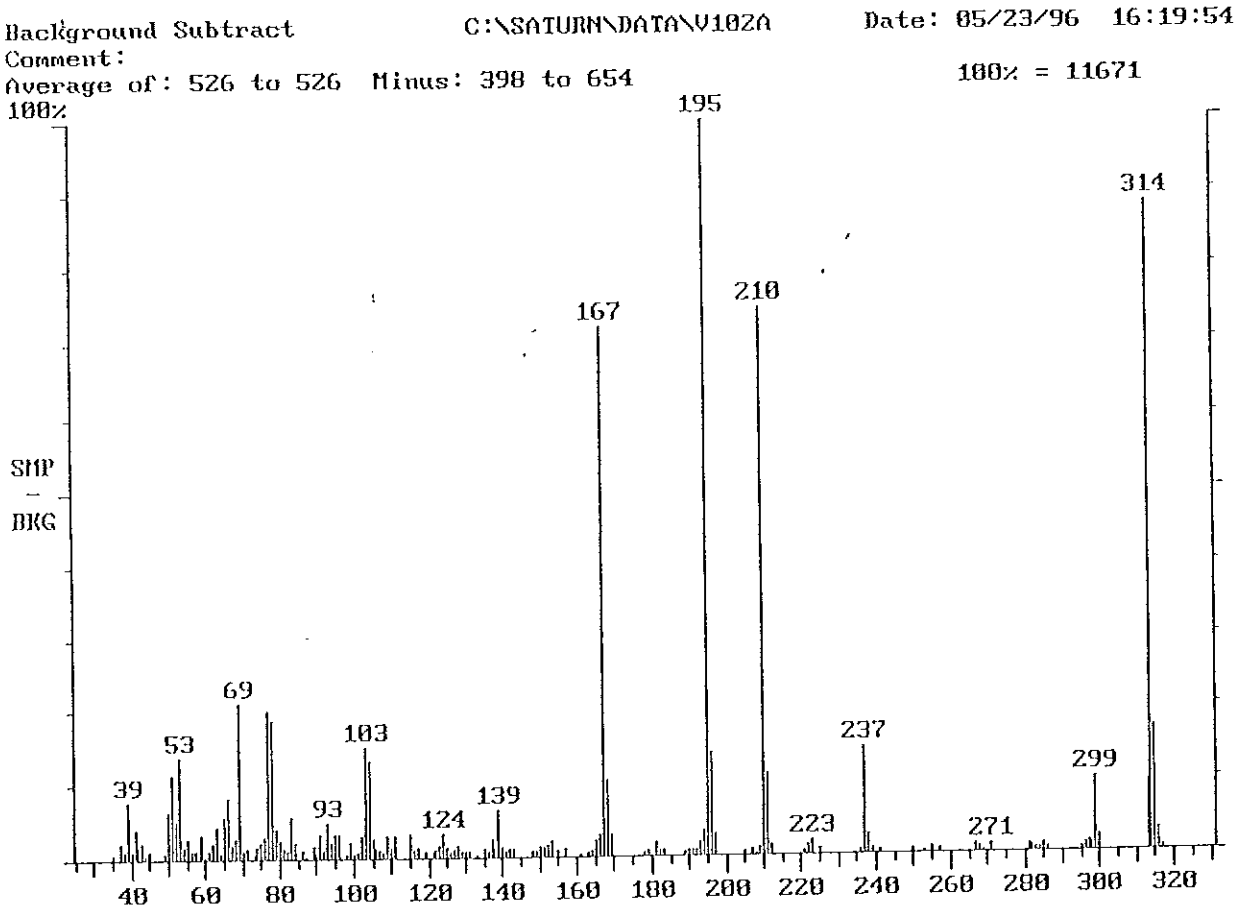
ภาพประกอบ 55 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,6,7-tri-methoxyflavanone (157)



ภาพประกอบ 56 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone (157) (Nujol)

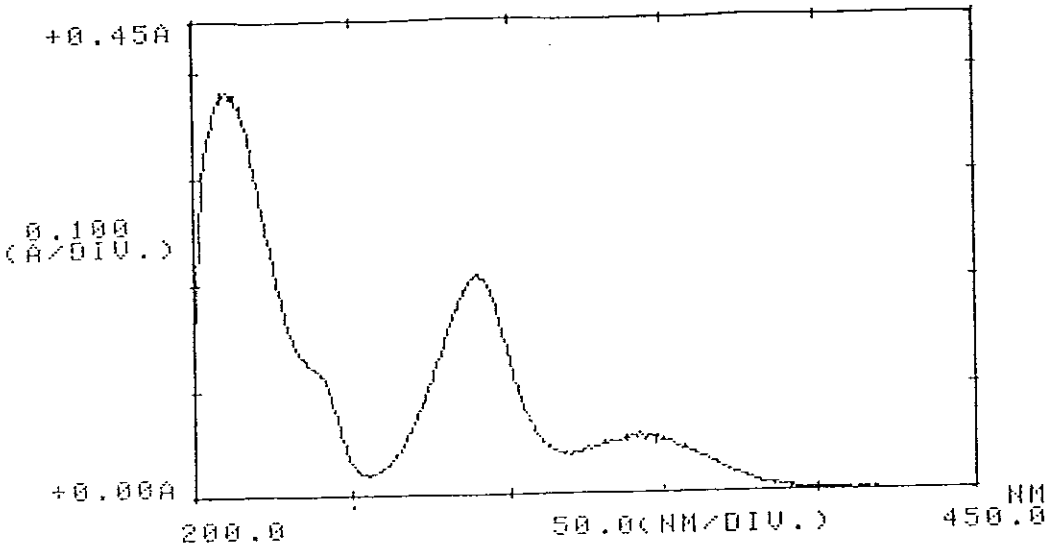


ภาพประกอบ 57 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone (157) ($CDCl_3$)

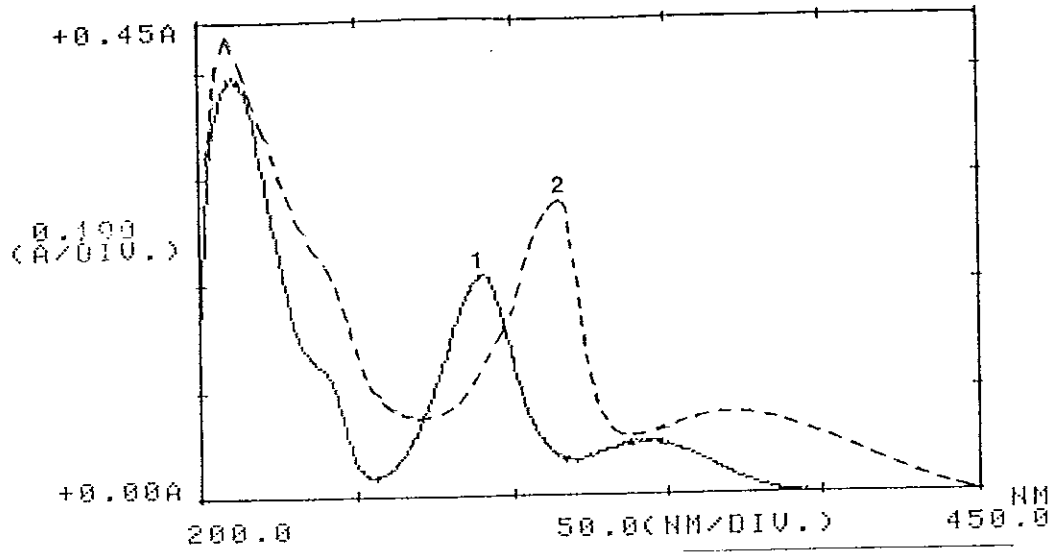


ภาพประกอบ 58 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,6,7-trimethoxyflavanone

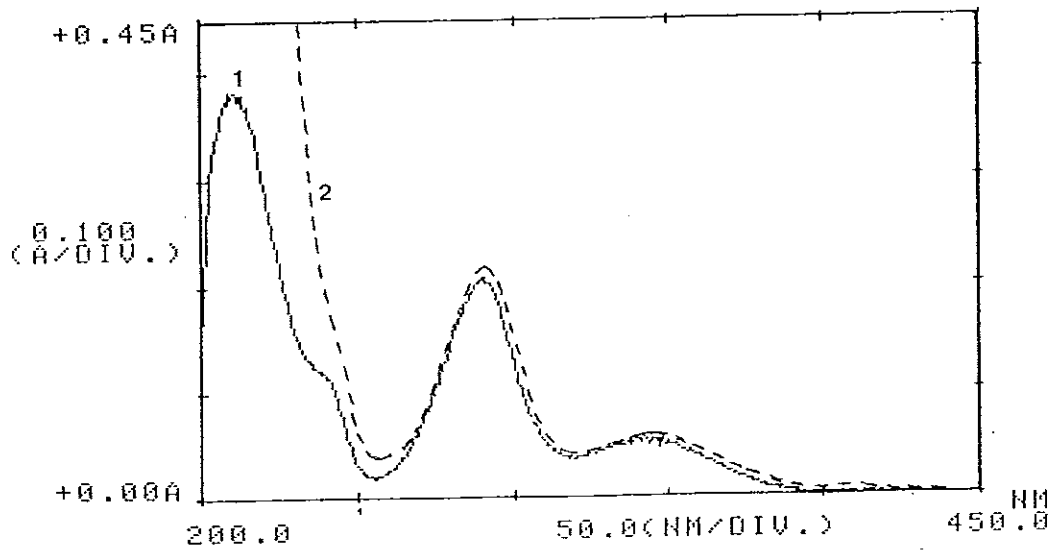
(157)



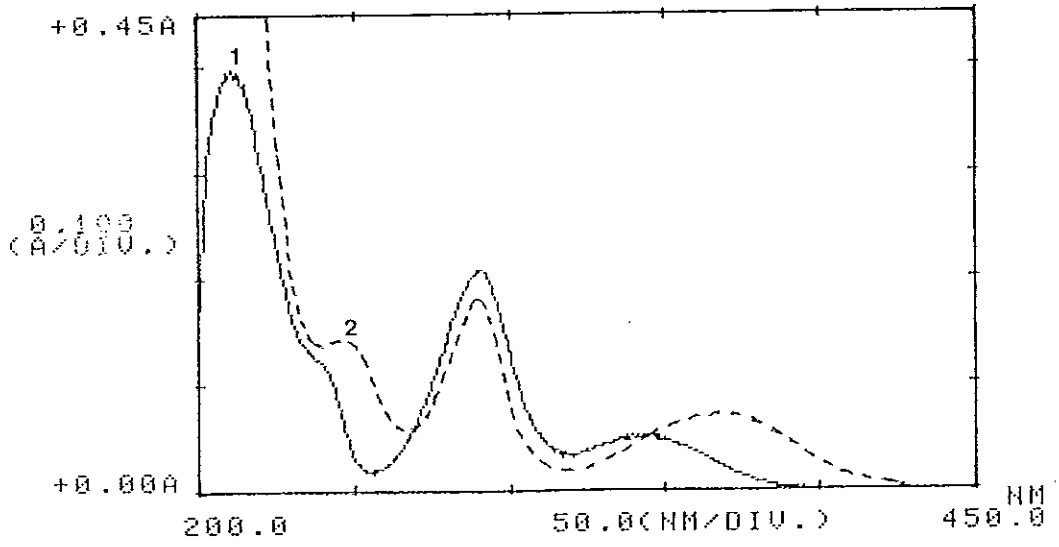
ภาพประกอบ 59 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-di-methoxyflavanone (153) (Natural product)



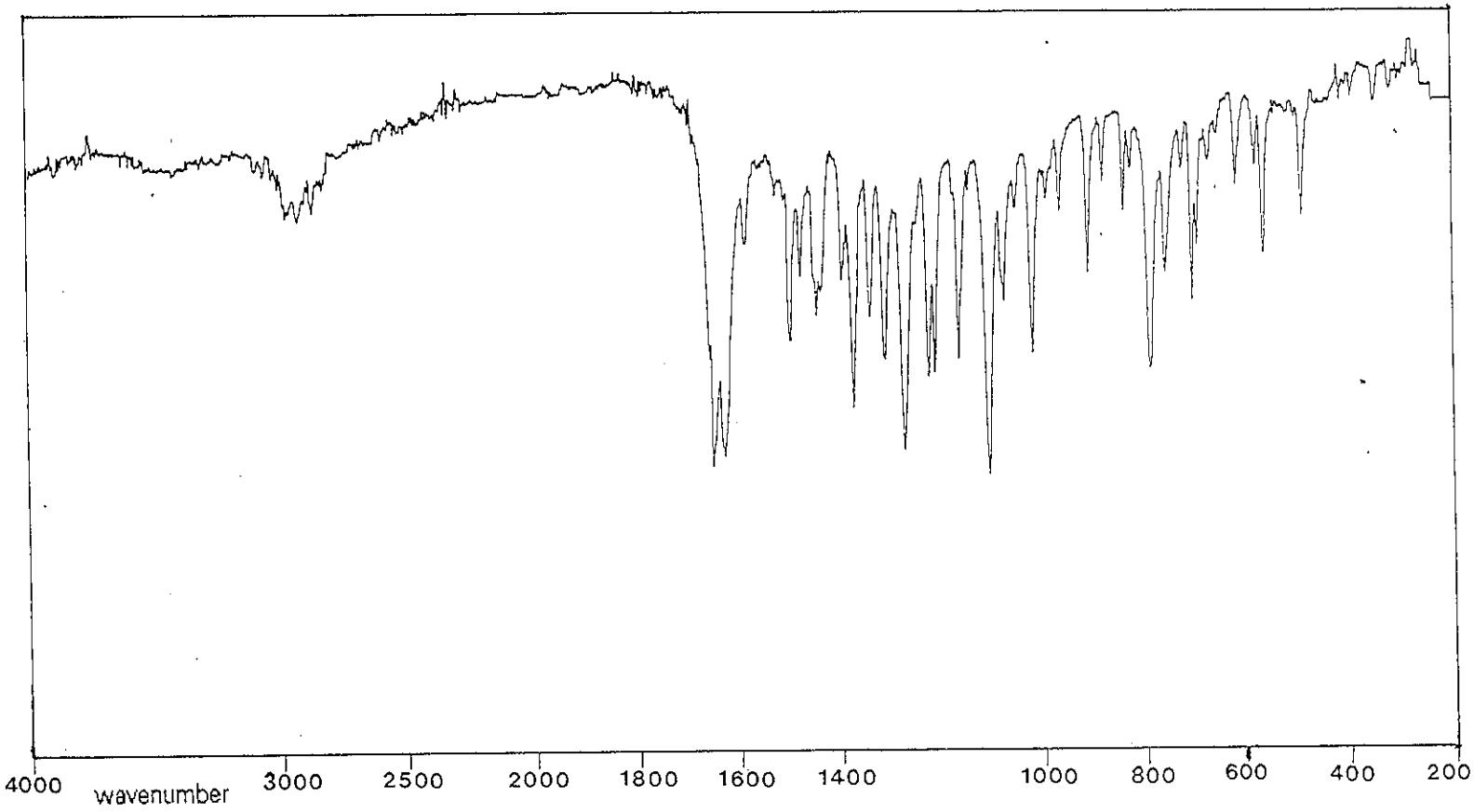
ภาพประกอบ 60 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-di methoxyflavanone (153) (Natural product)



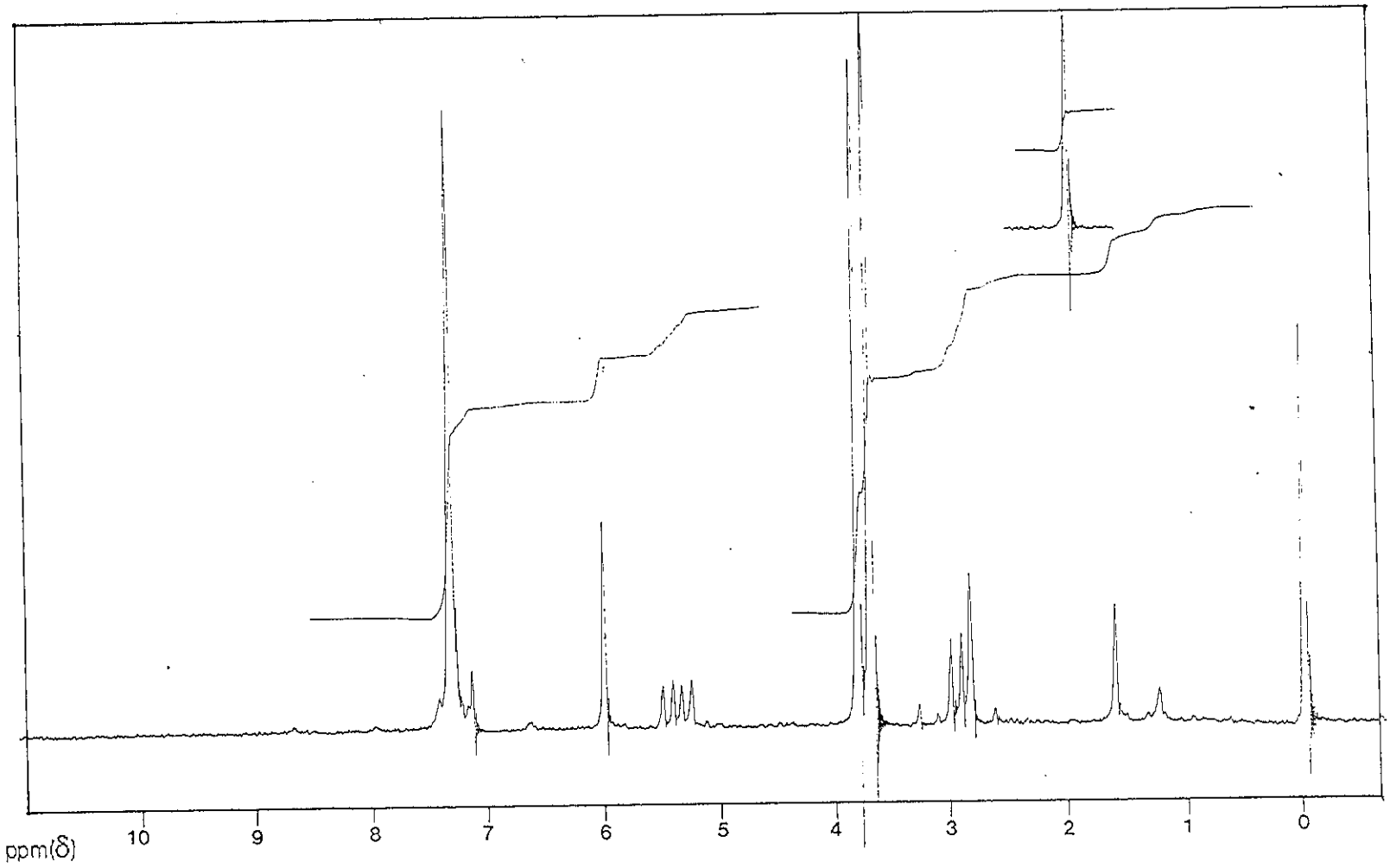
ภาพประกอบ 61 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural product)



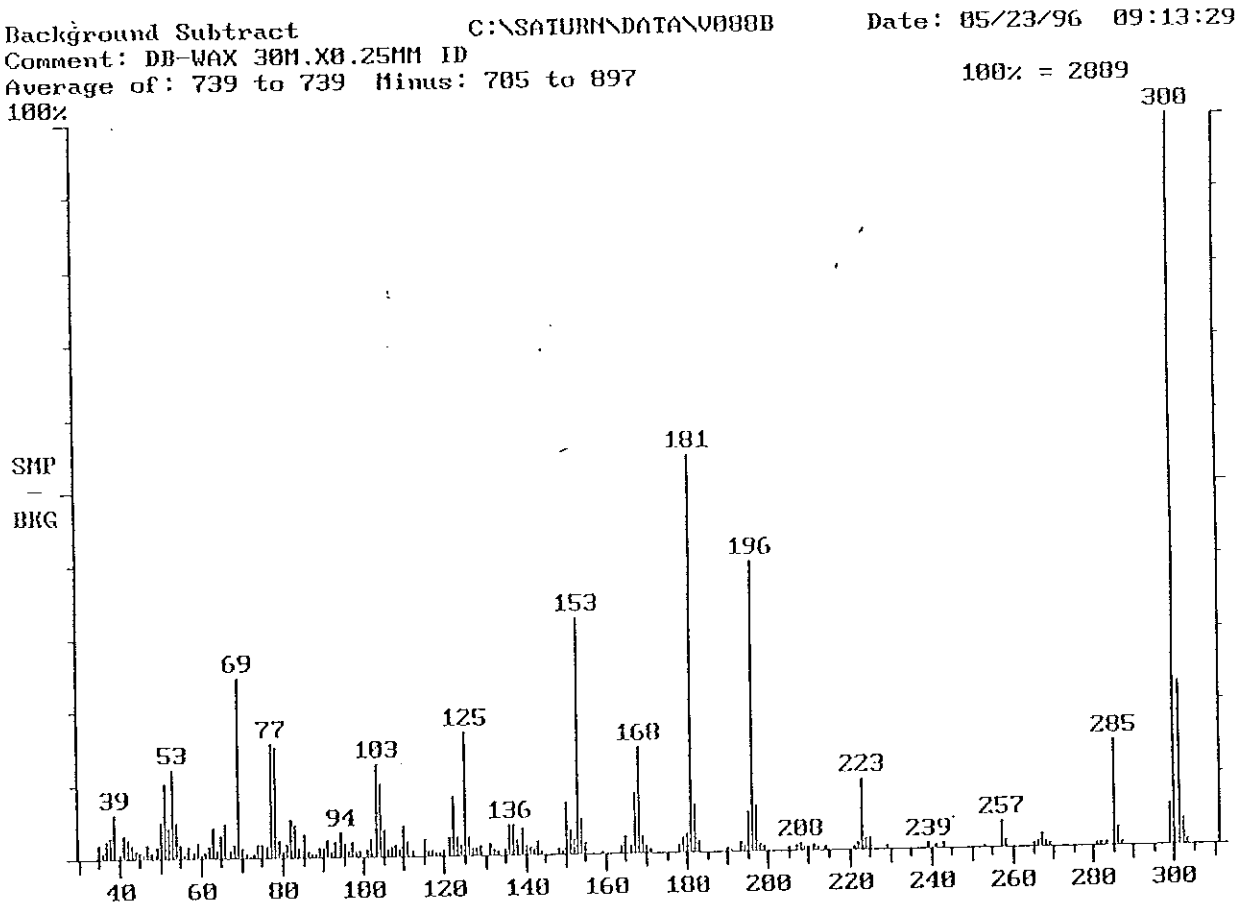
ภาพประกอบ 62 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural product)



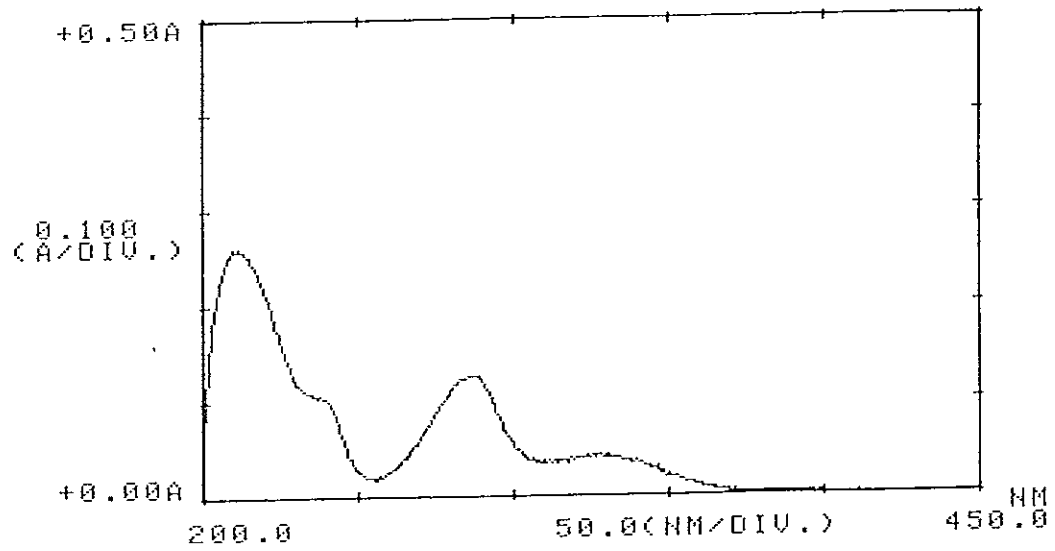
ภาพประกอบ 63 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural product) (KBr)



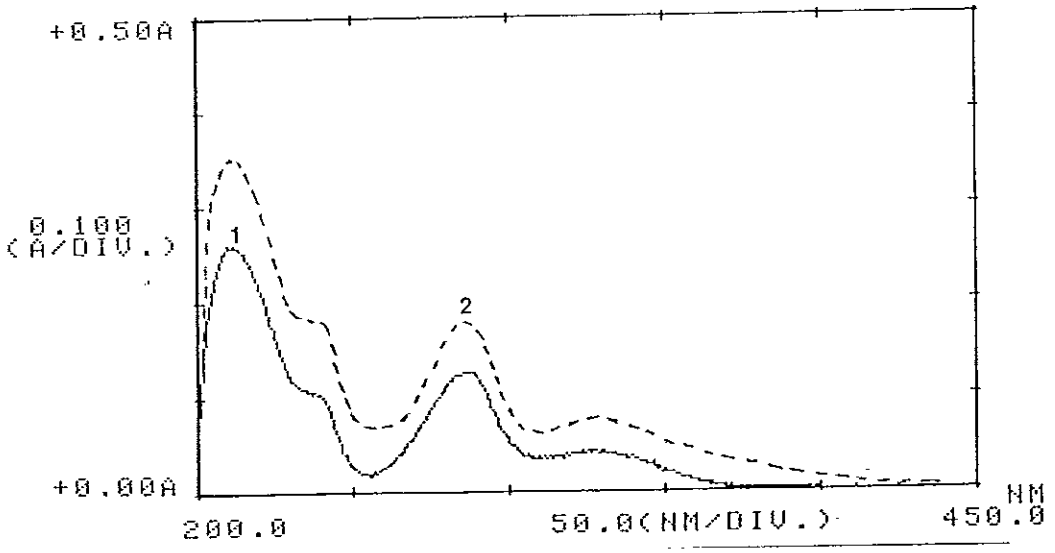
ภาพประกอบ 64 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Natural product) ($CDCl_3$)



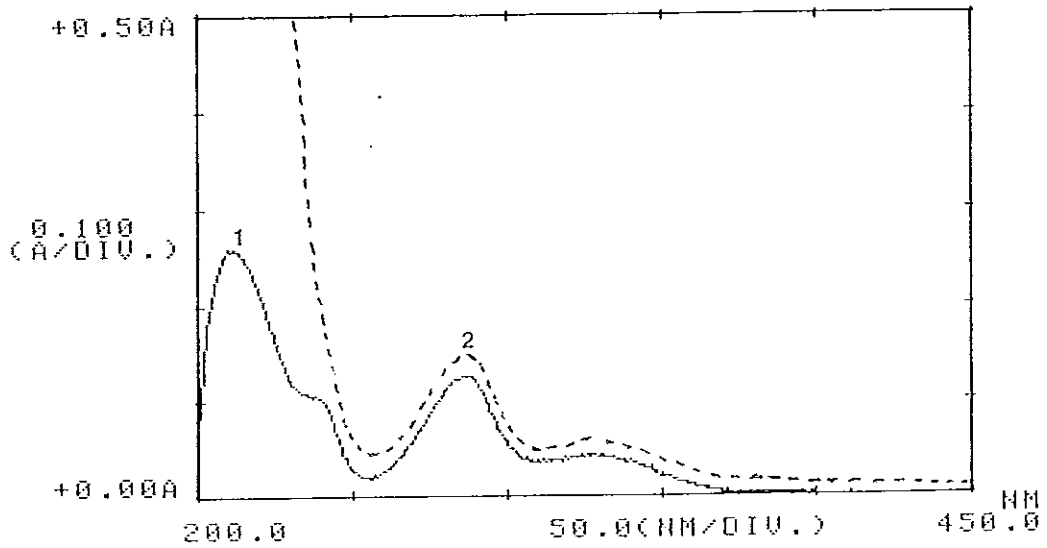
ภาพประกอบ 65 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Natural product)



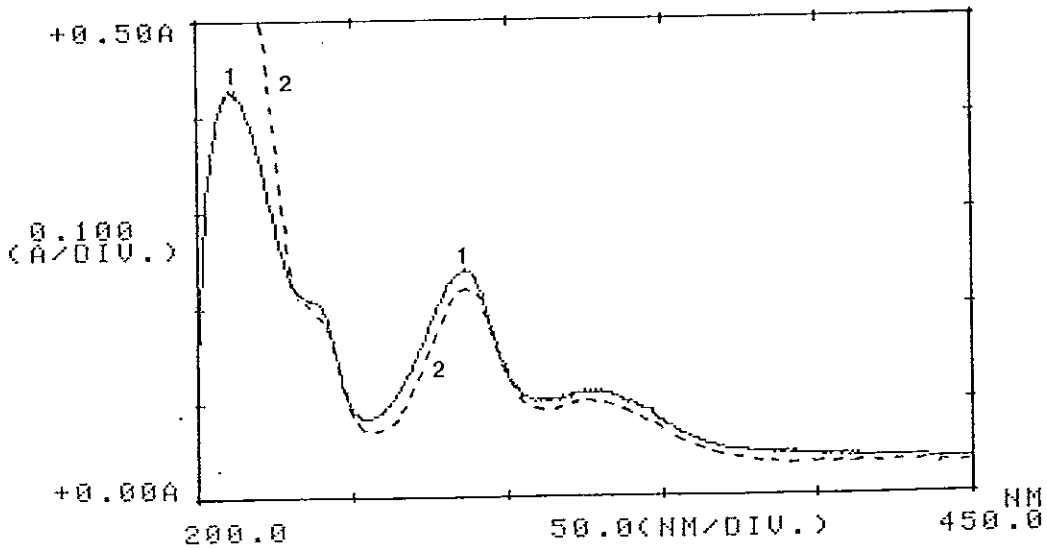
ภาพประกอบ 66 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxy-flavanone (158) (Synthetic product)



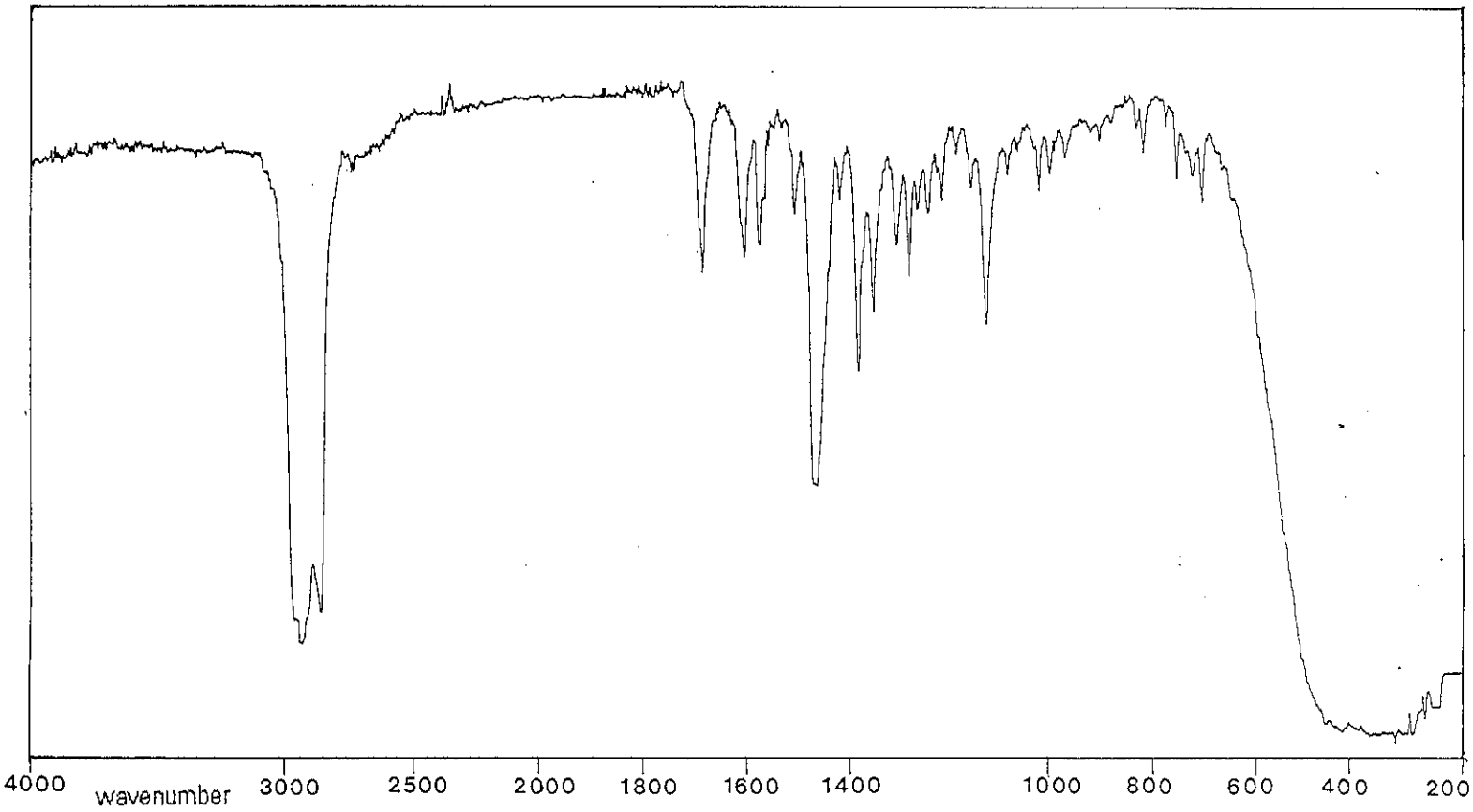
ภาพประกอบ 67 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxy-flavanone (158) (Synthetic product)



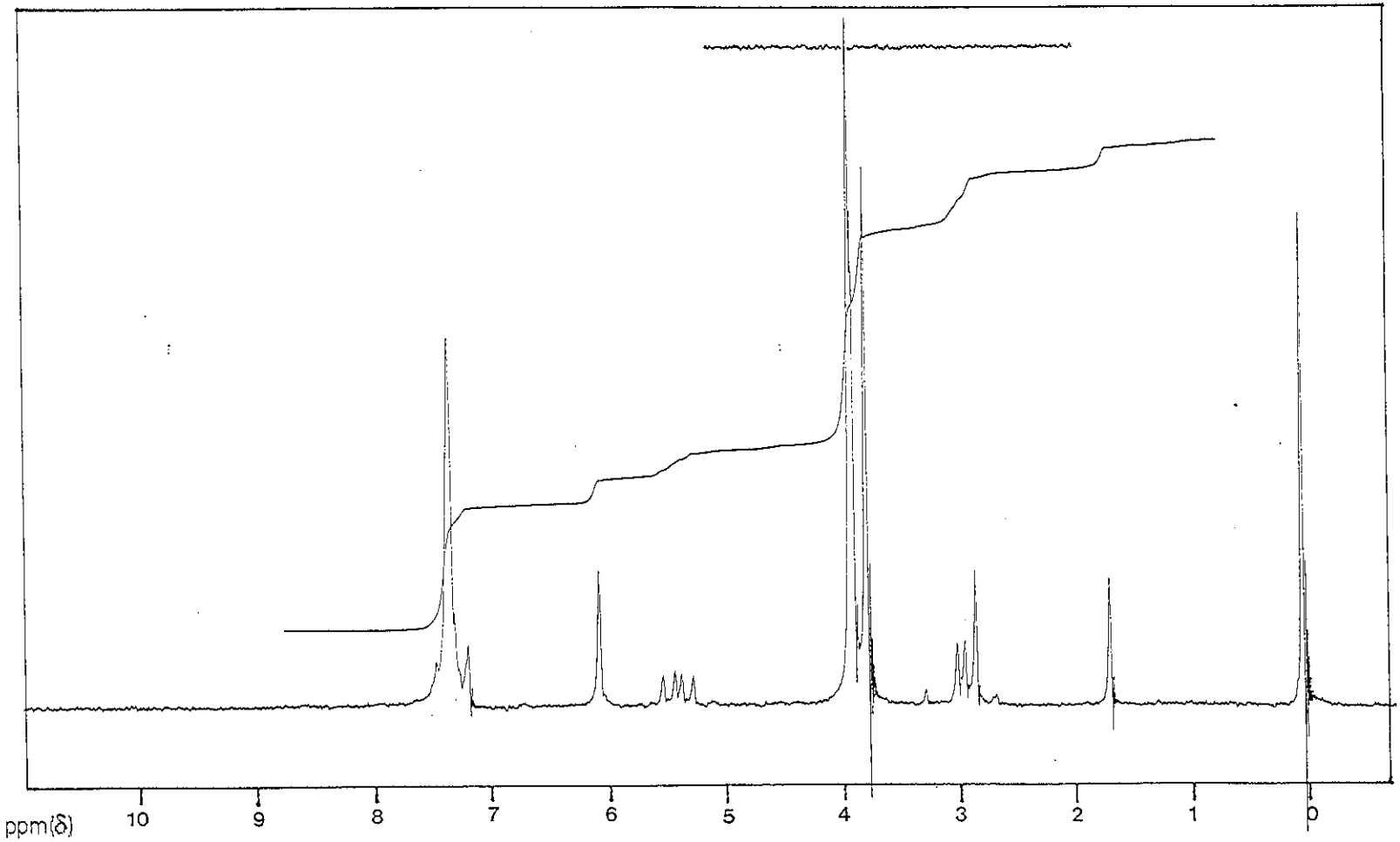
ภาพประกอบ 68 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,7,8-tri-methoxyflavanone (158) (Synthetic product)



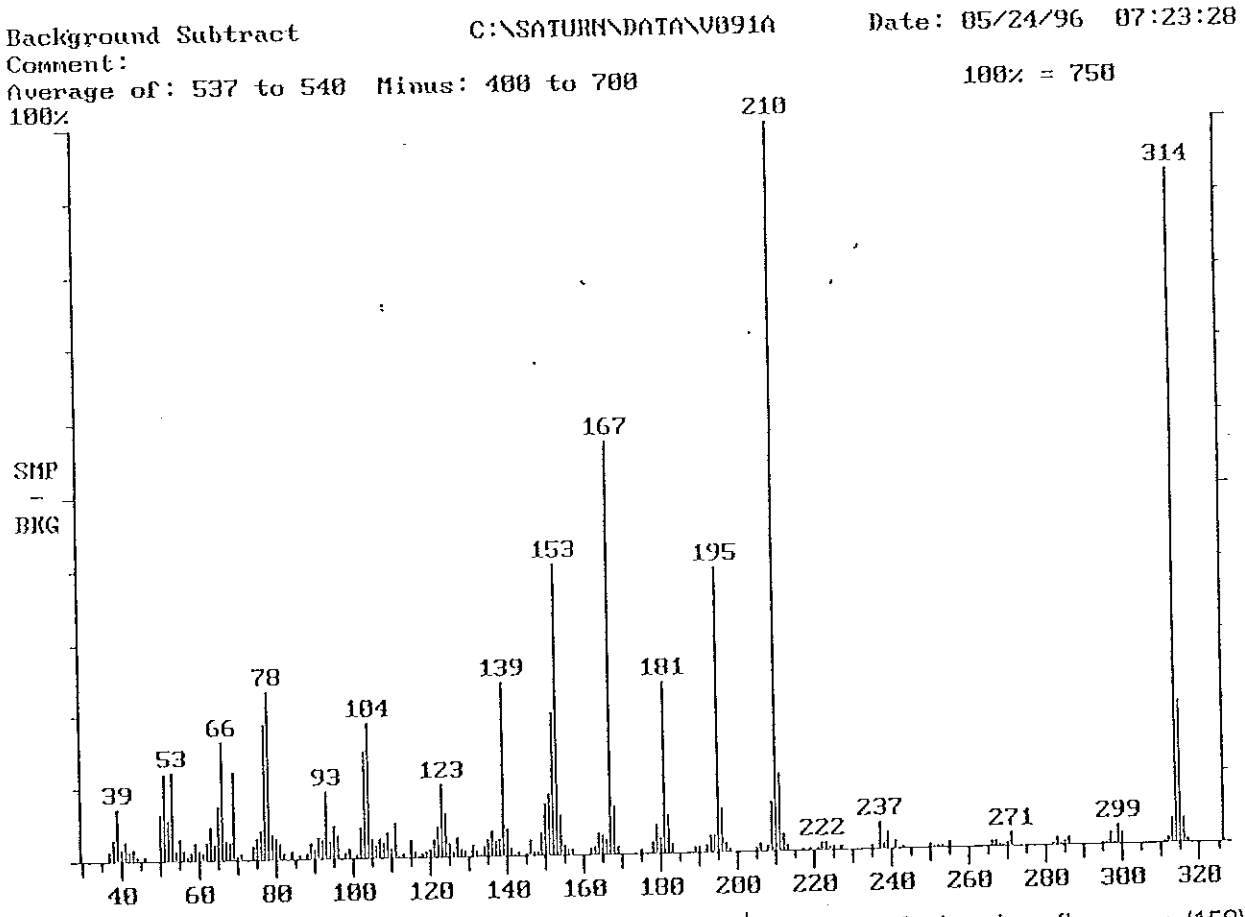
ภาพประกอบ 69 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,7,8-tri methoxyflavanone (158) (Synthetic product)



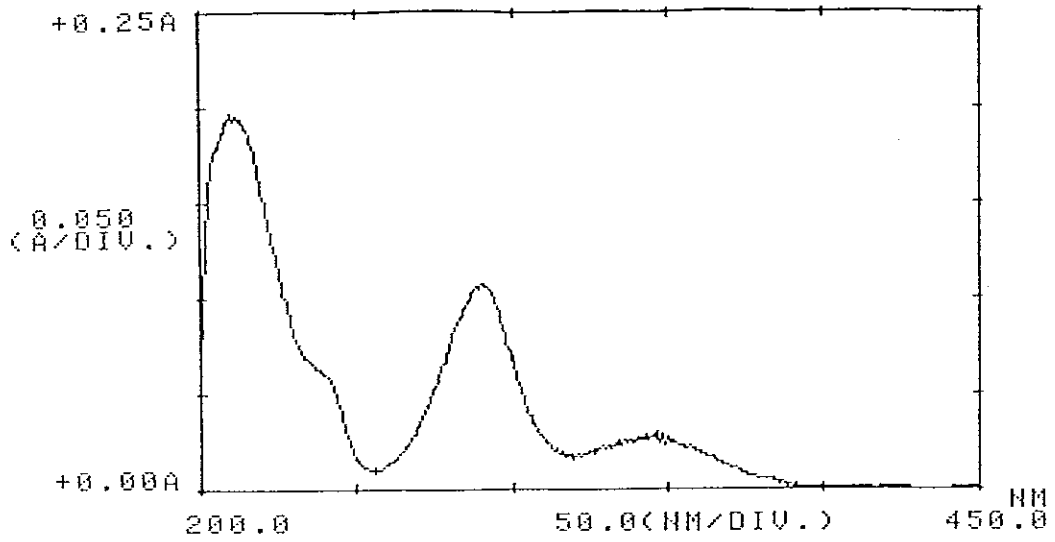
ภาพประกอบ 70 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) (Nujol)



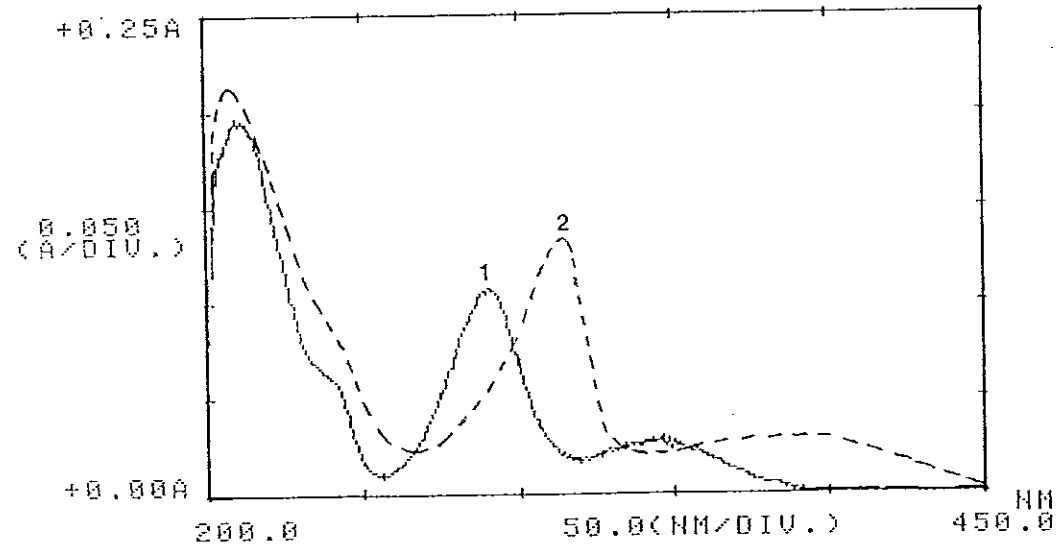
ภาพประกอบ 71 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158) ($CDCl_3$)



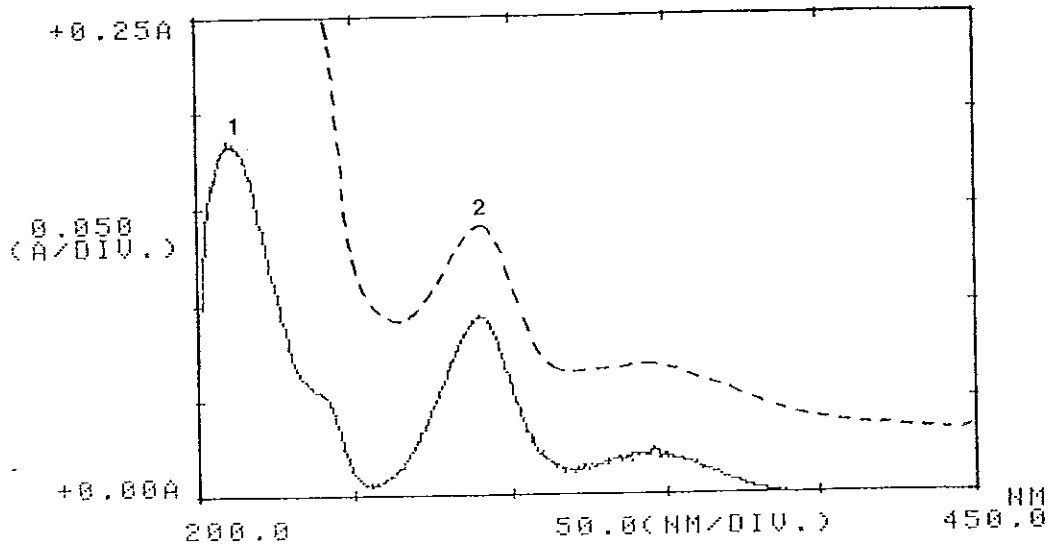
ภาพประกอบ 72 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,7,8-trimethoxyflavanone (158)



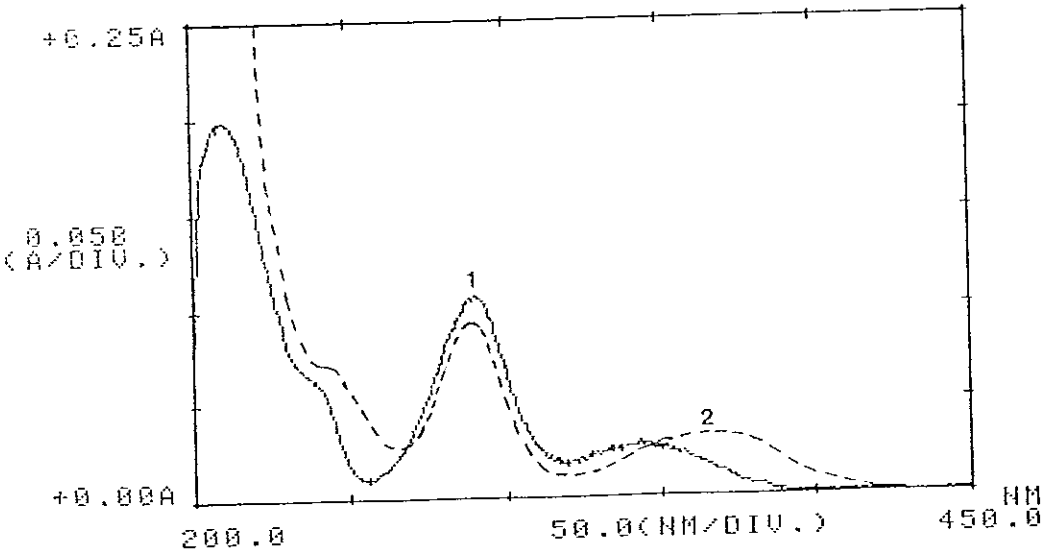
ภาพประกอบ 73 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-di-methoxyflavanone (153) (Synthetic product)



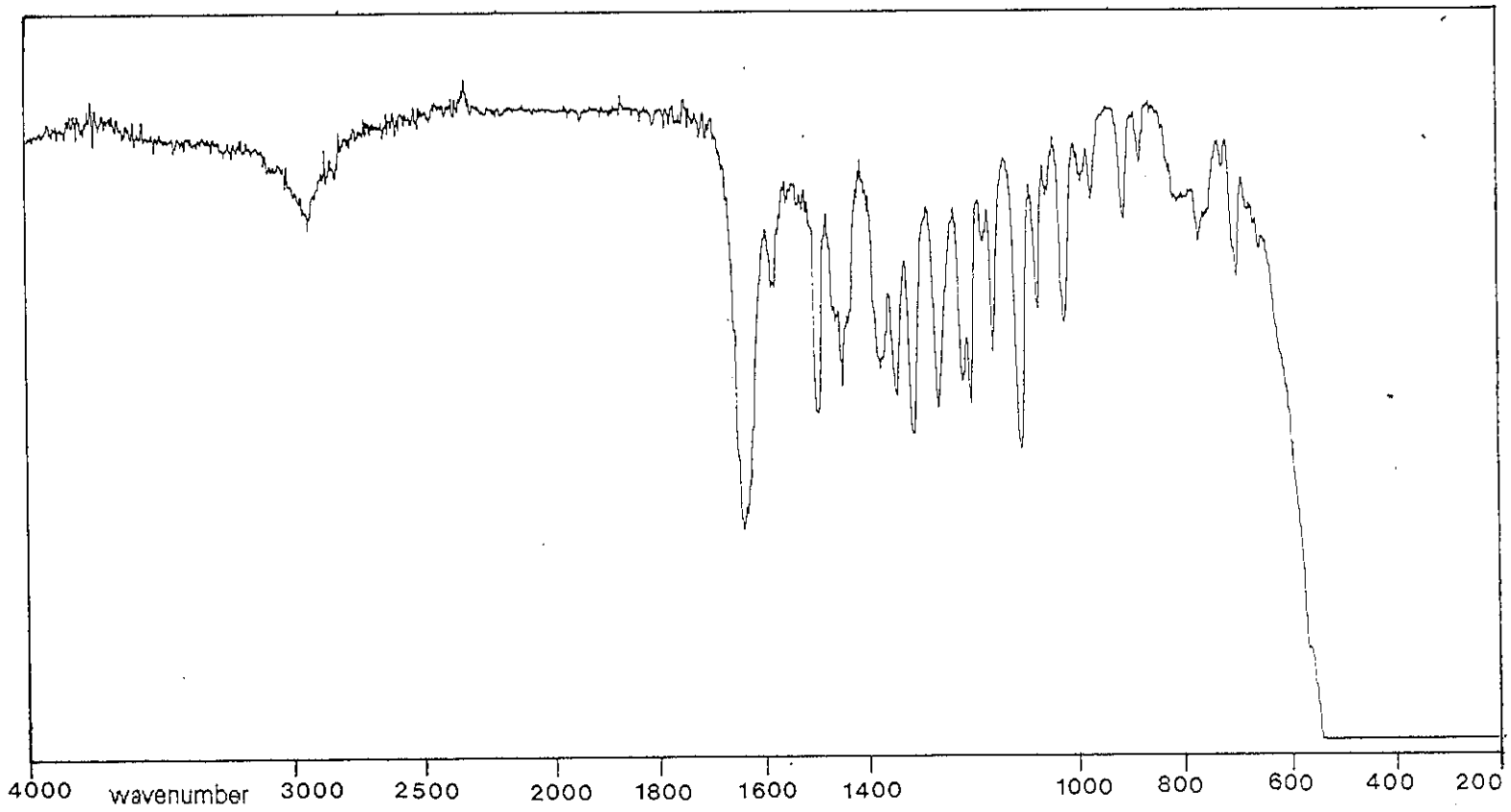
ภาพประกอบ 74 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-di-methoxyflavanone (153) (Synthetic product)



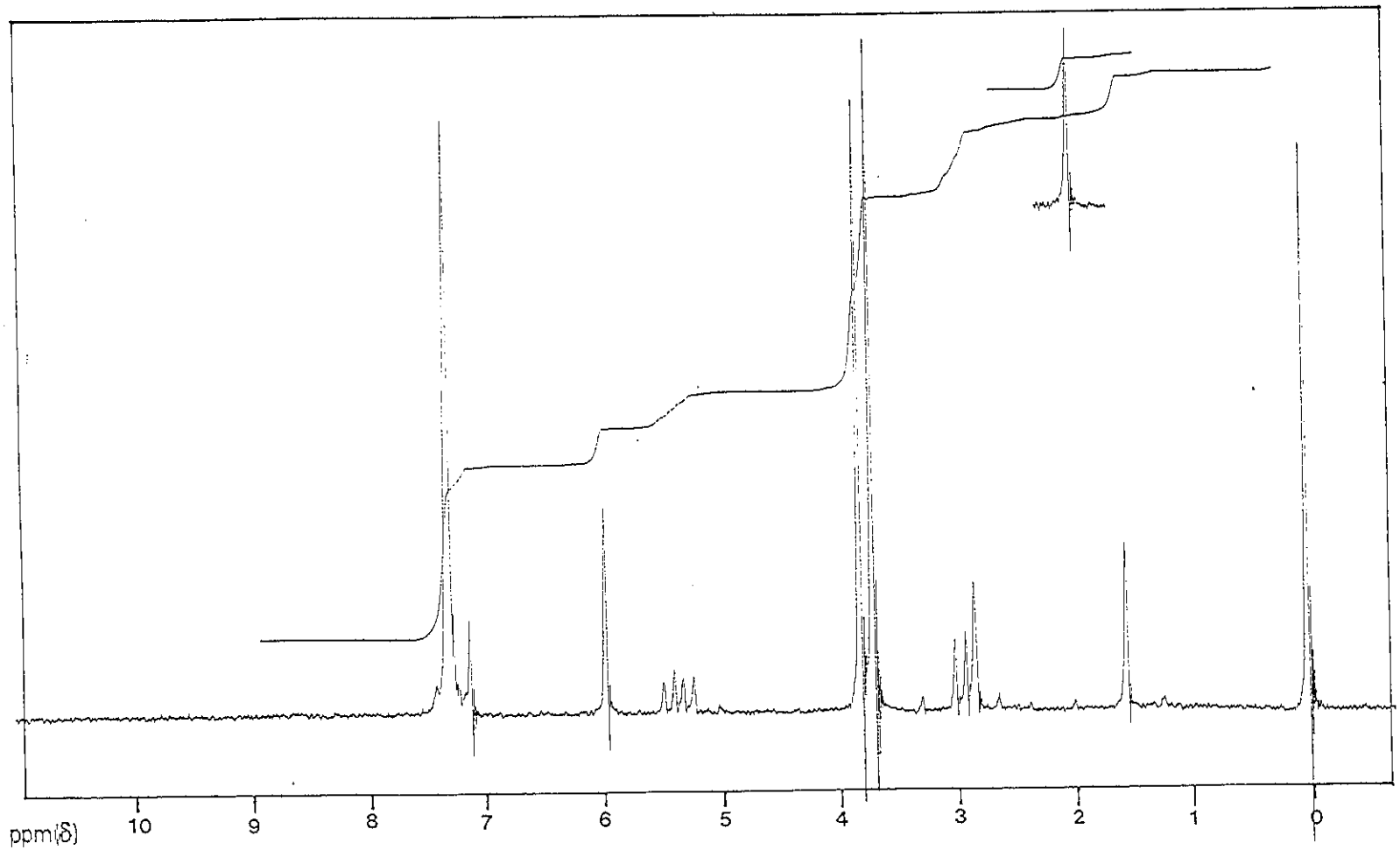
ภาพประกอบ 75 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Synthetic product)



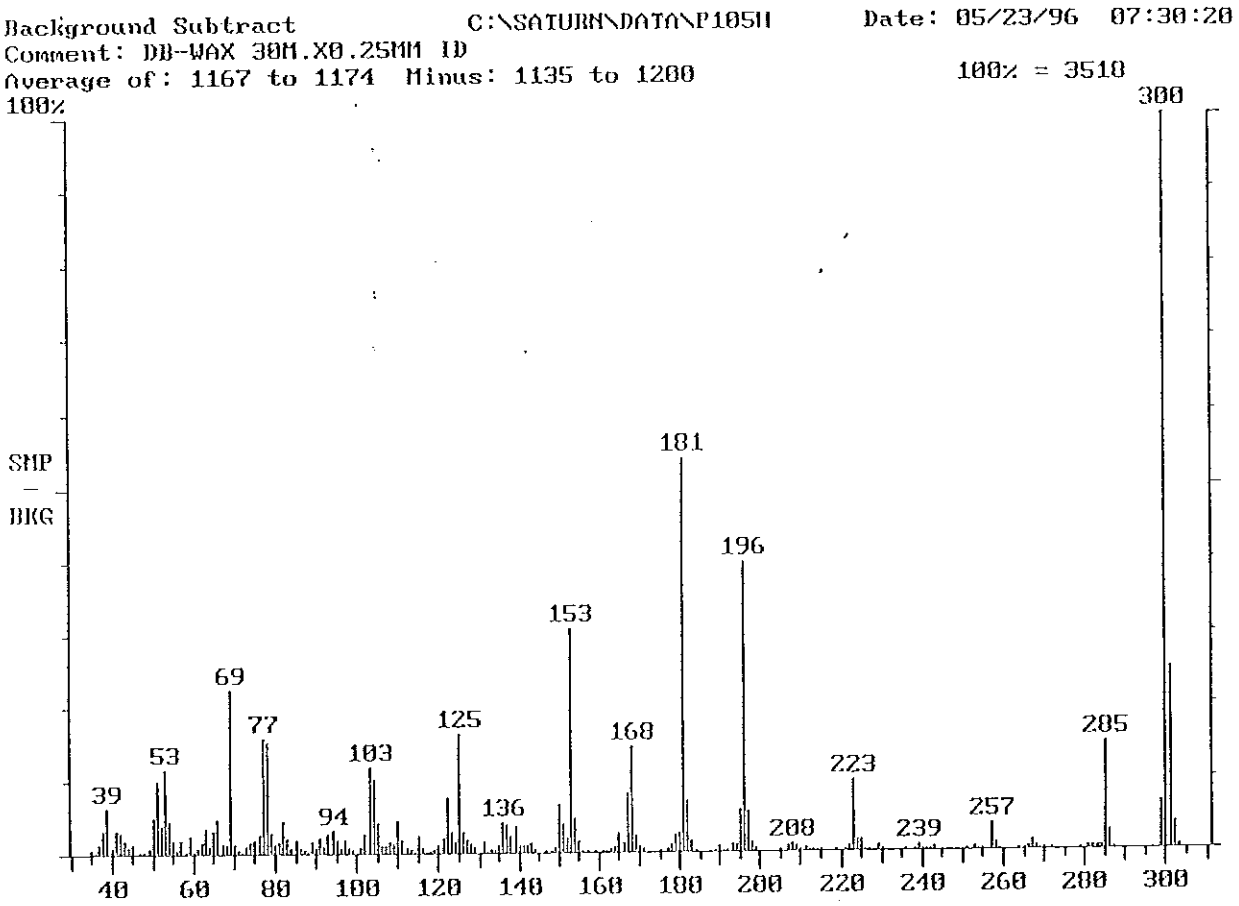
ภาพประกอบ 76 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Synthetic product)



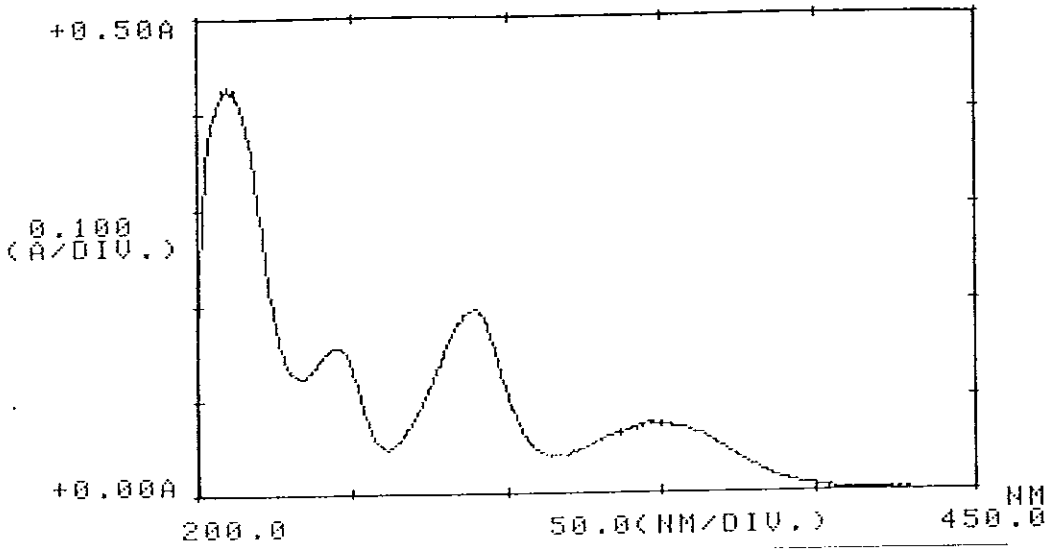
ภาพประกอบ 77 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Synthetic product) (Film)



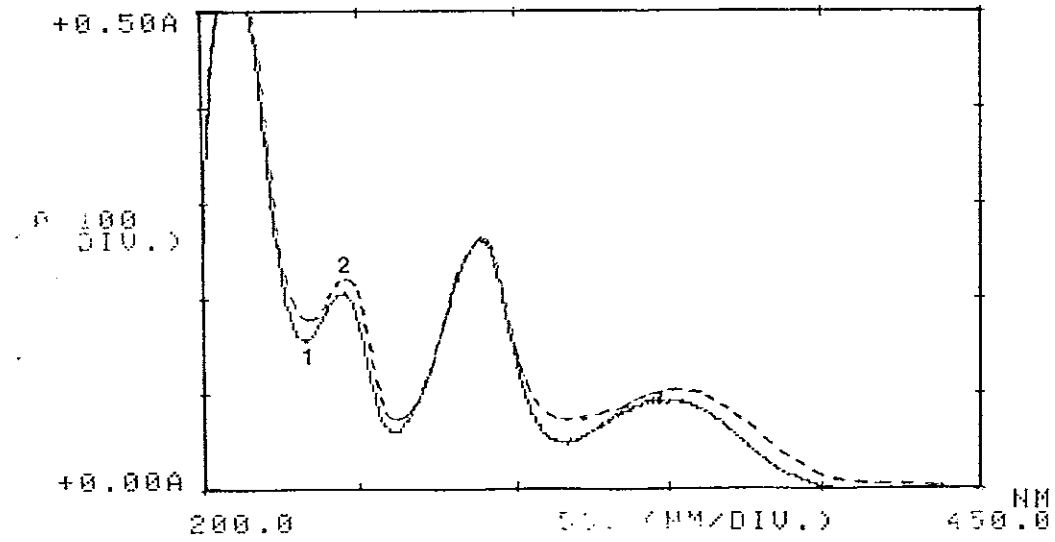
ภาพประกอบ 78 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavanone (153) (Synthetic product) ($CDCl_3$)



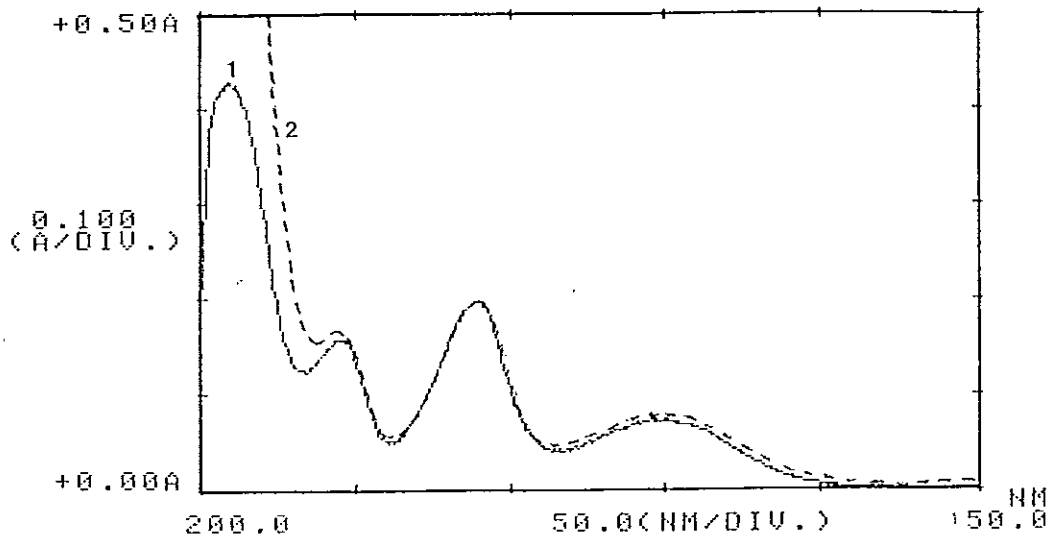
ภาพประกอบ 79 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5-hydroxy-7,8-dimethoxy-flavanone (153) (Synthetic product)



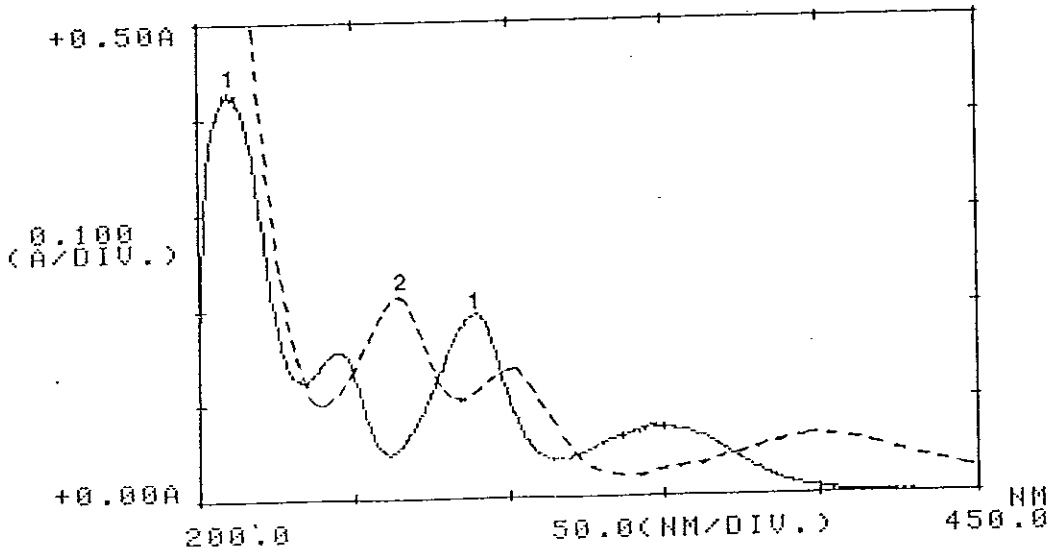
ภาพประกอบ 80 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Natural product)



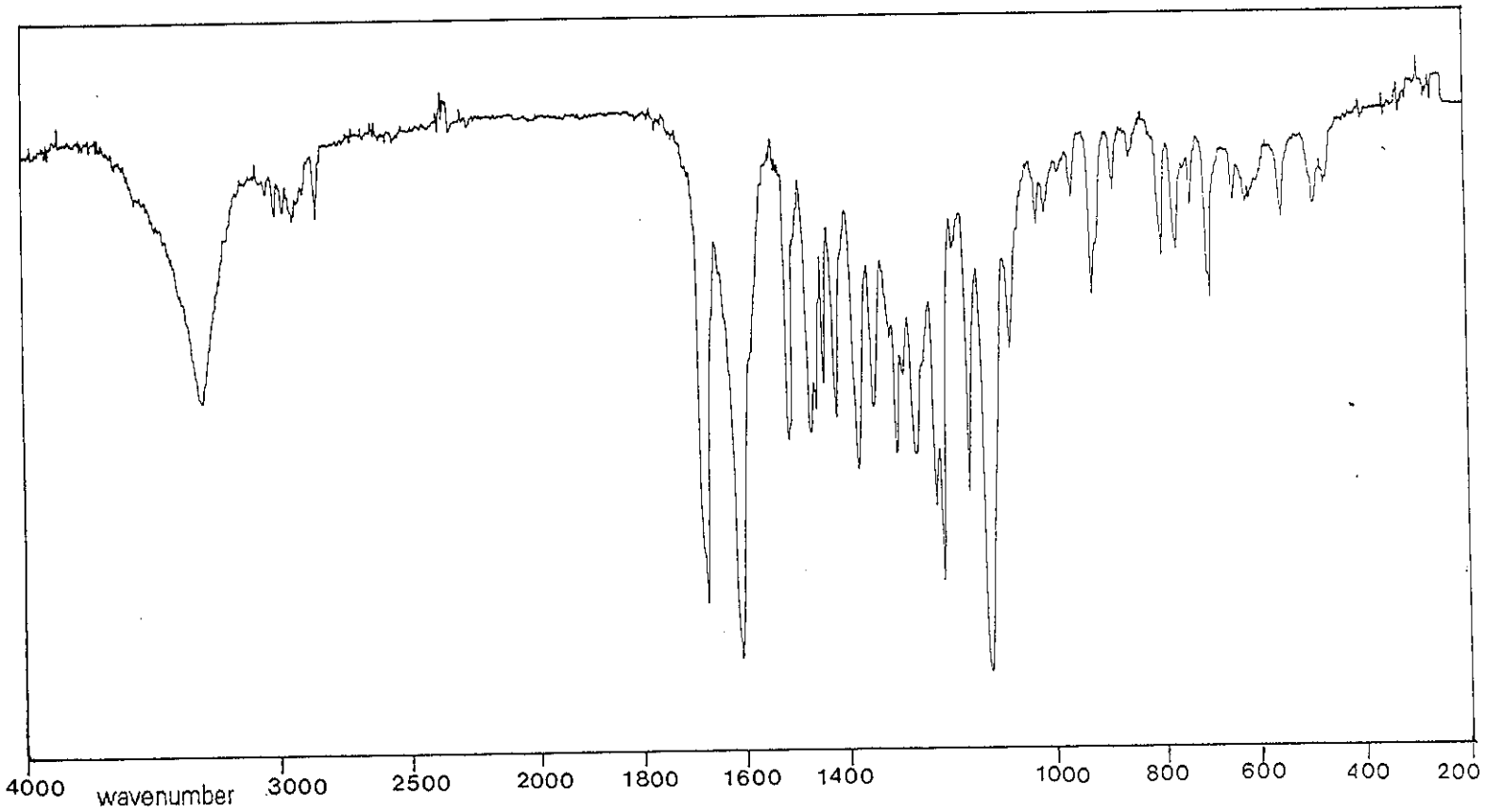
ภาพประกอบ 81 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Natural product)



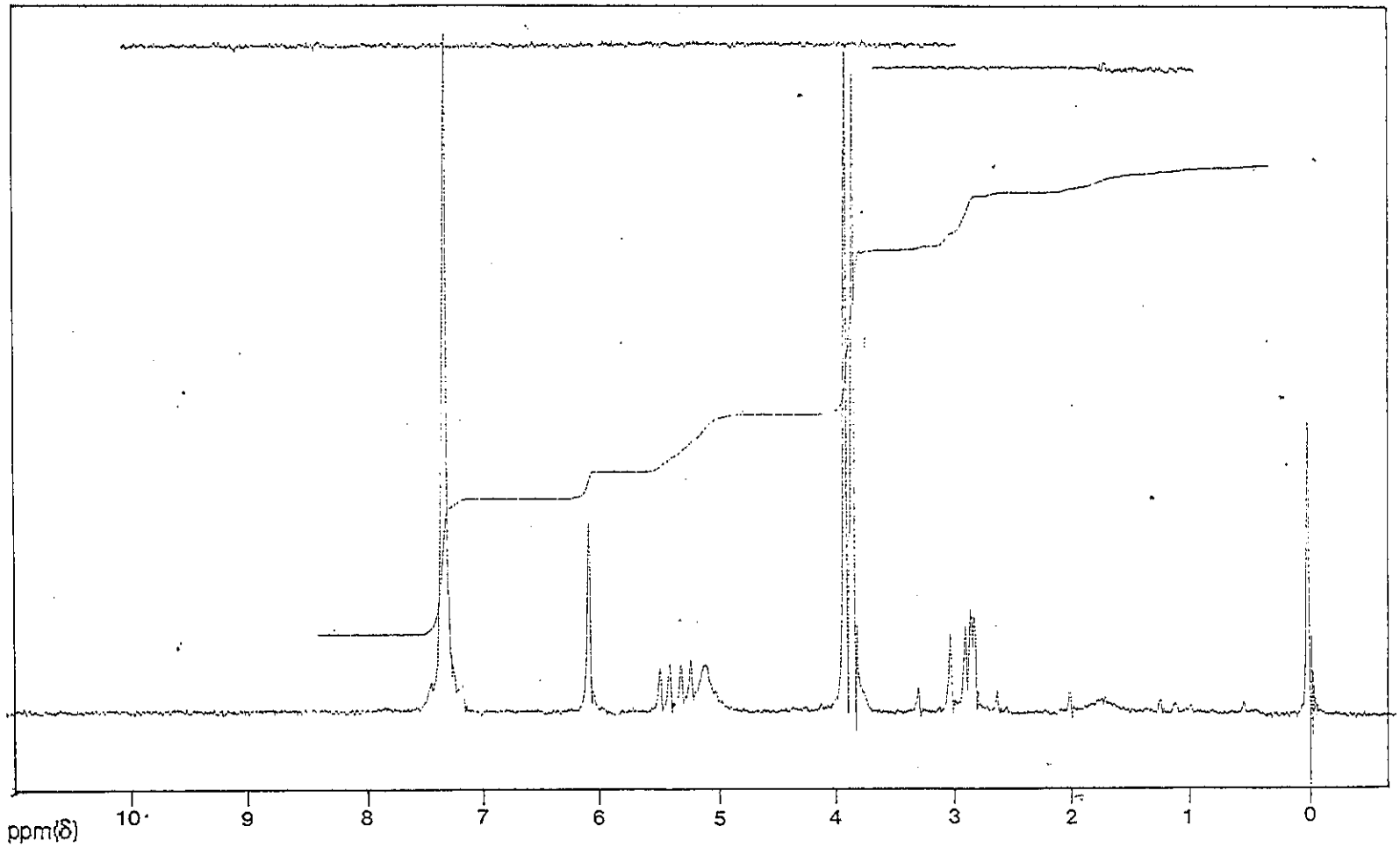
ภาพประกอบ 82 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural product)



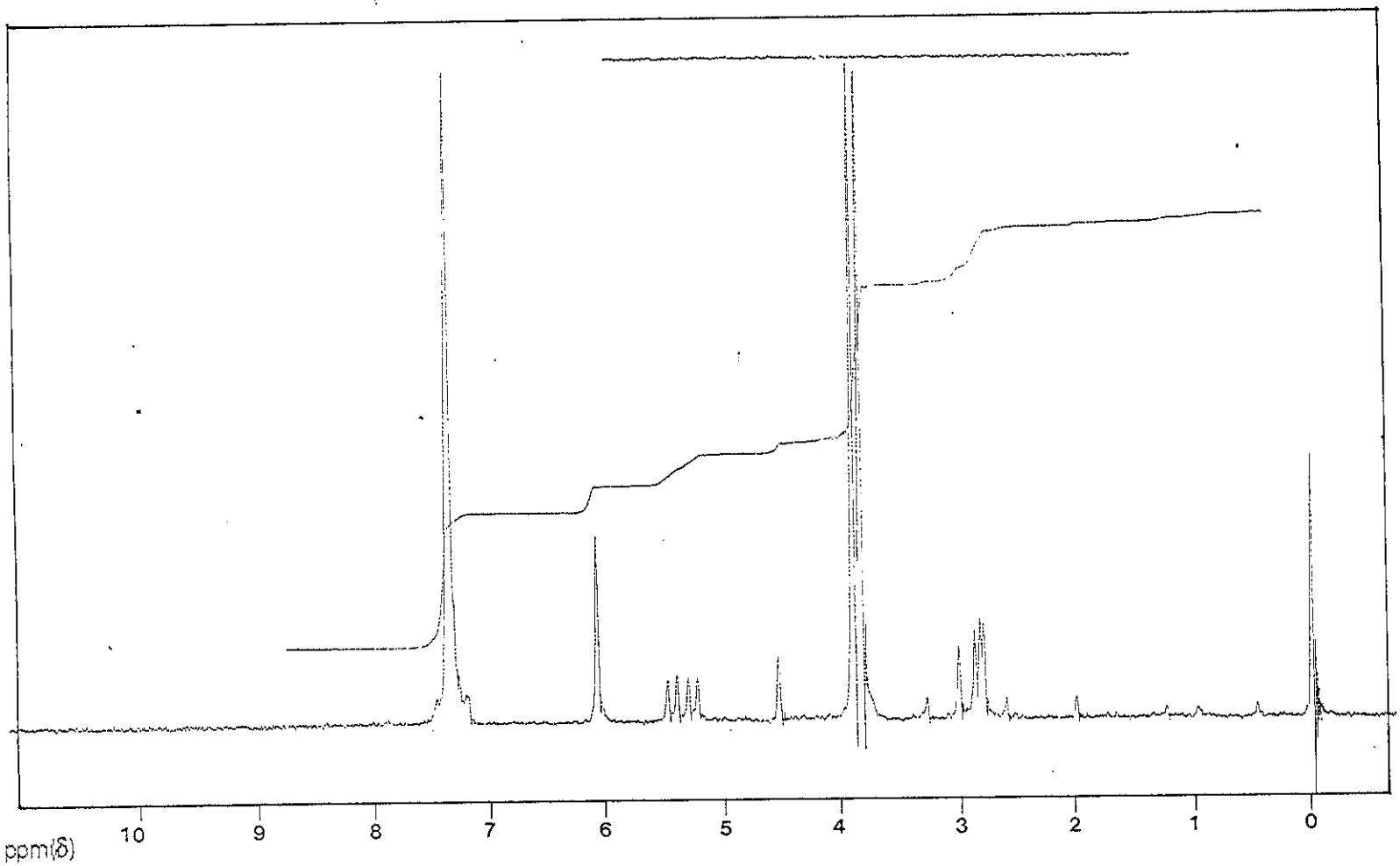
ภาพประกอบ 83 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural product)



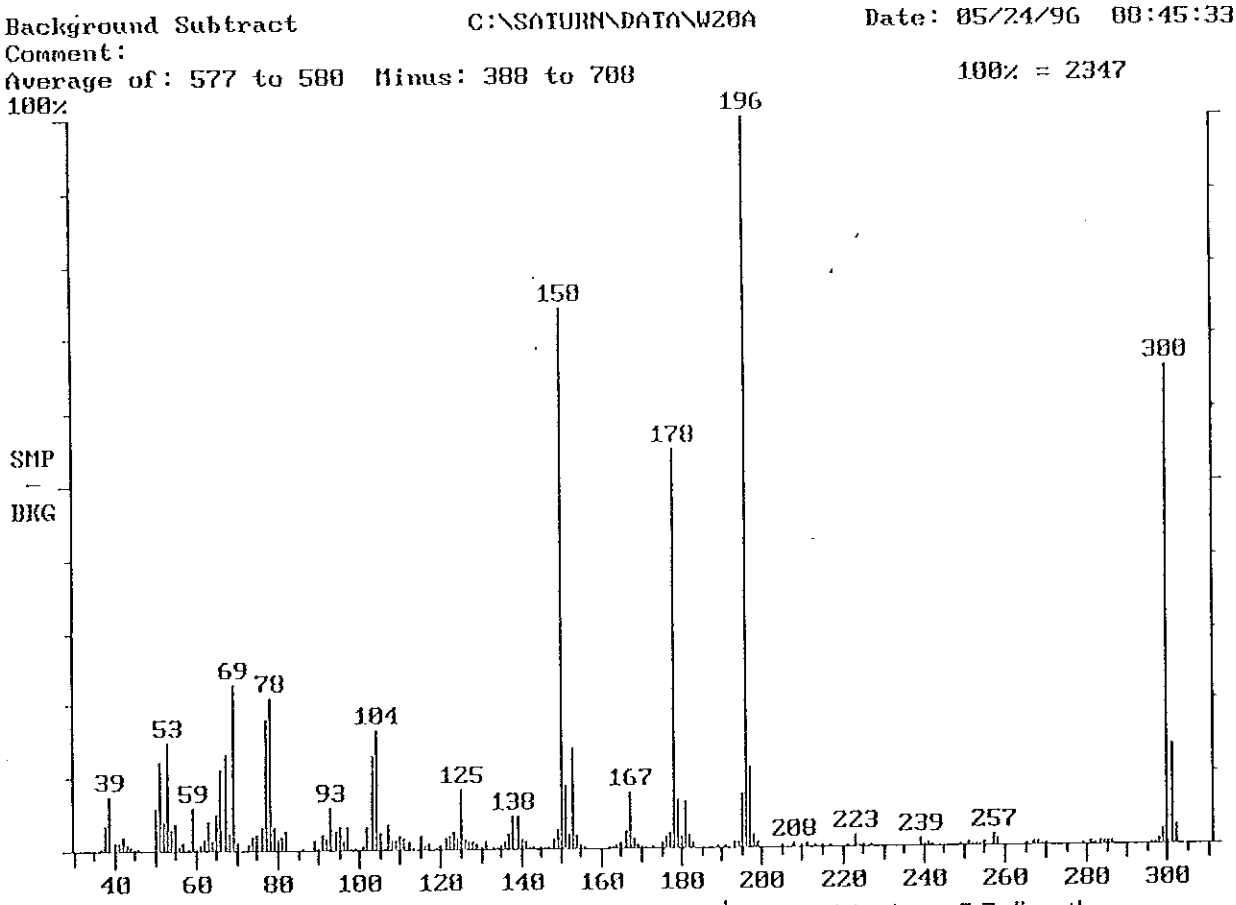
ภาพประกอบ 84 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural product) (KBr)



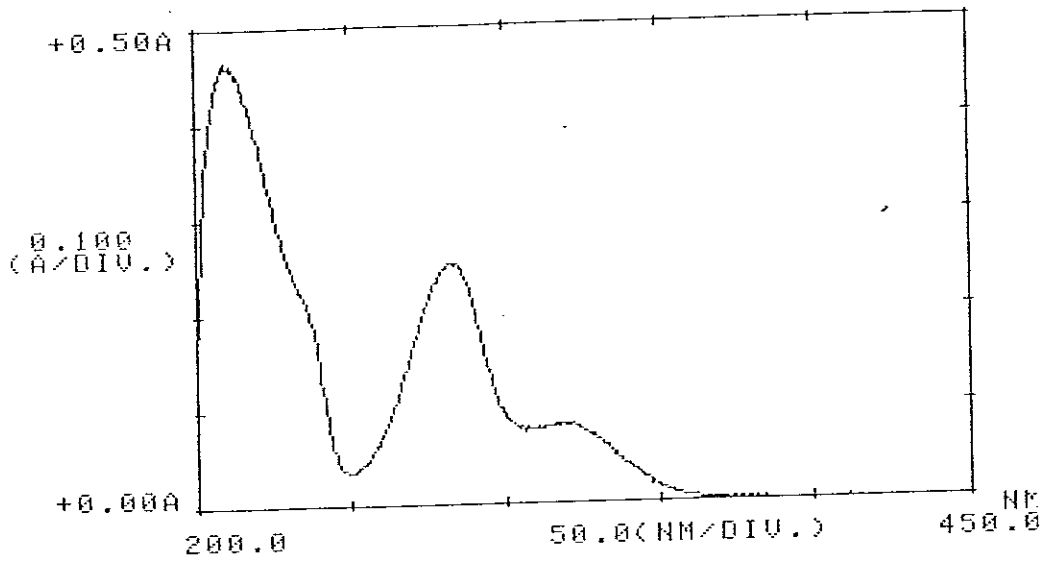
ภาพประกอบ 85 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural product) ($CDCl_3$)



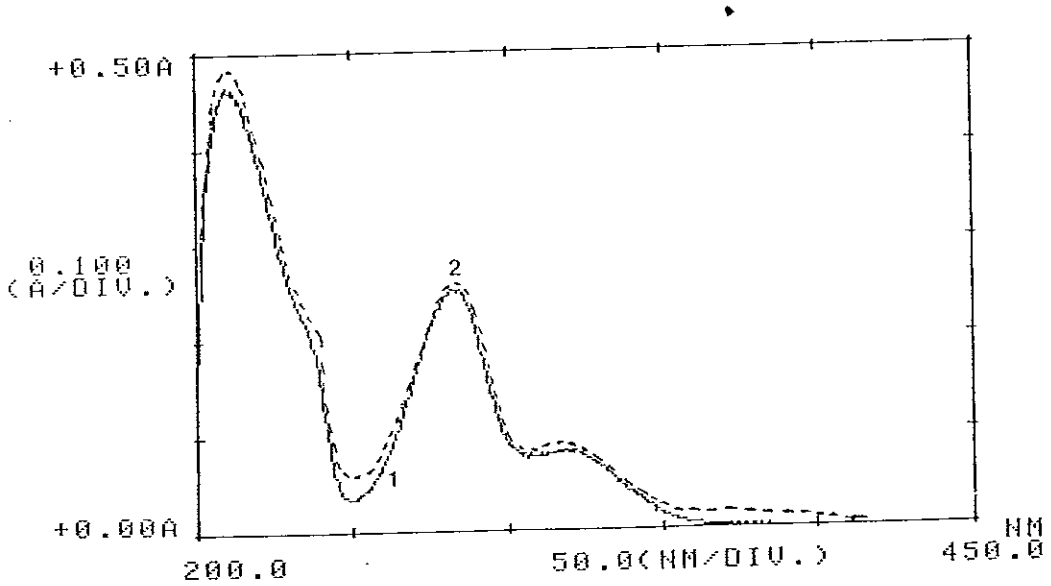
ภาพประกอบ 86 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Natural product) ($CDCl_3$+D_2O)



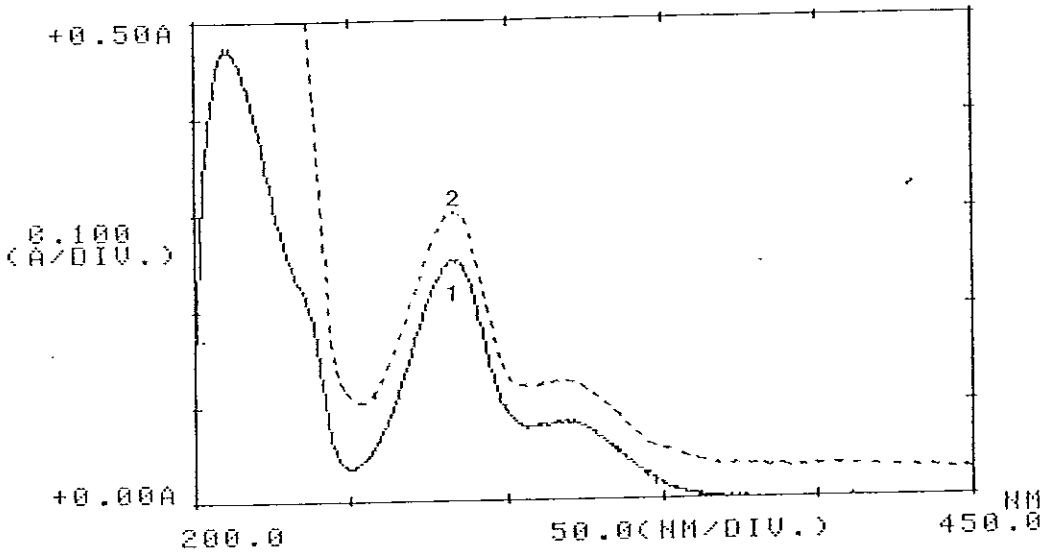
ภาพประกอบ 87 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154) (Natural product)



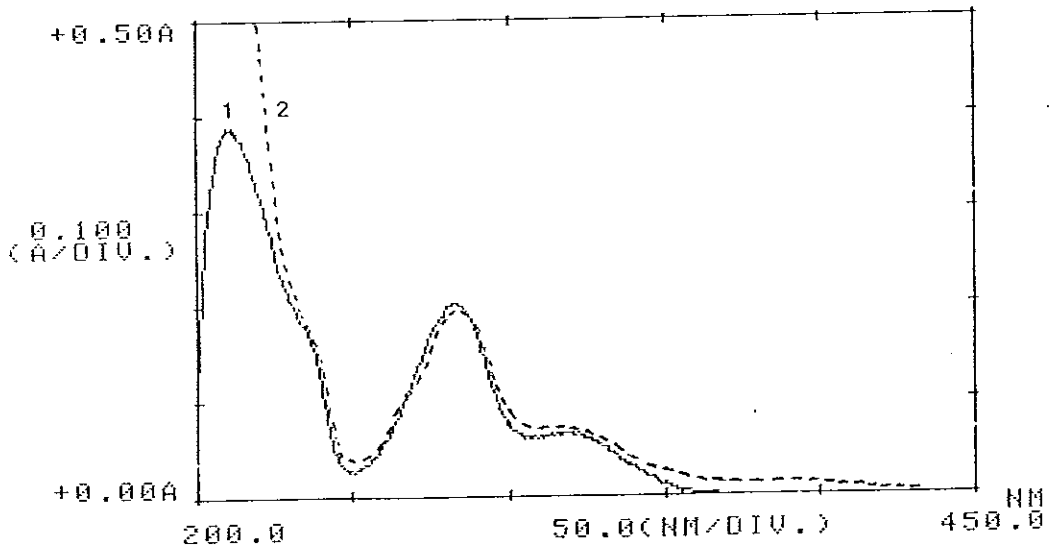
ภาพประกอบ 88 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxy-flavanone (159) (Synthetic product)



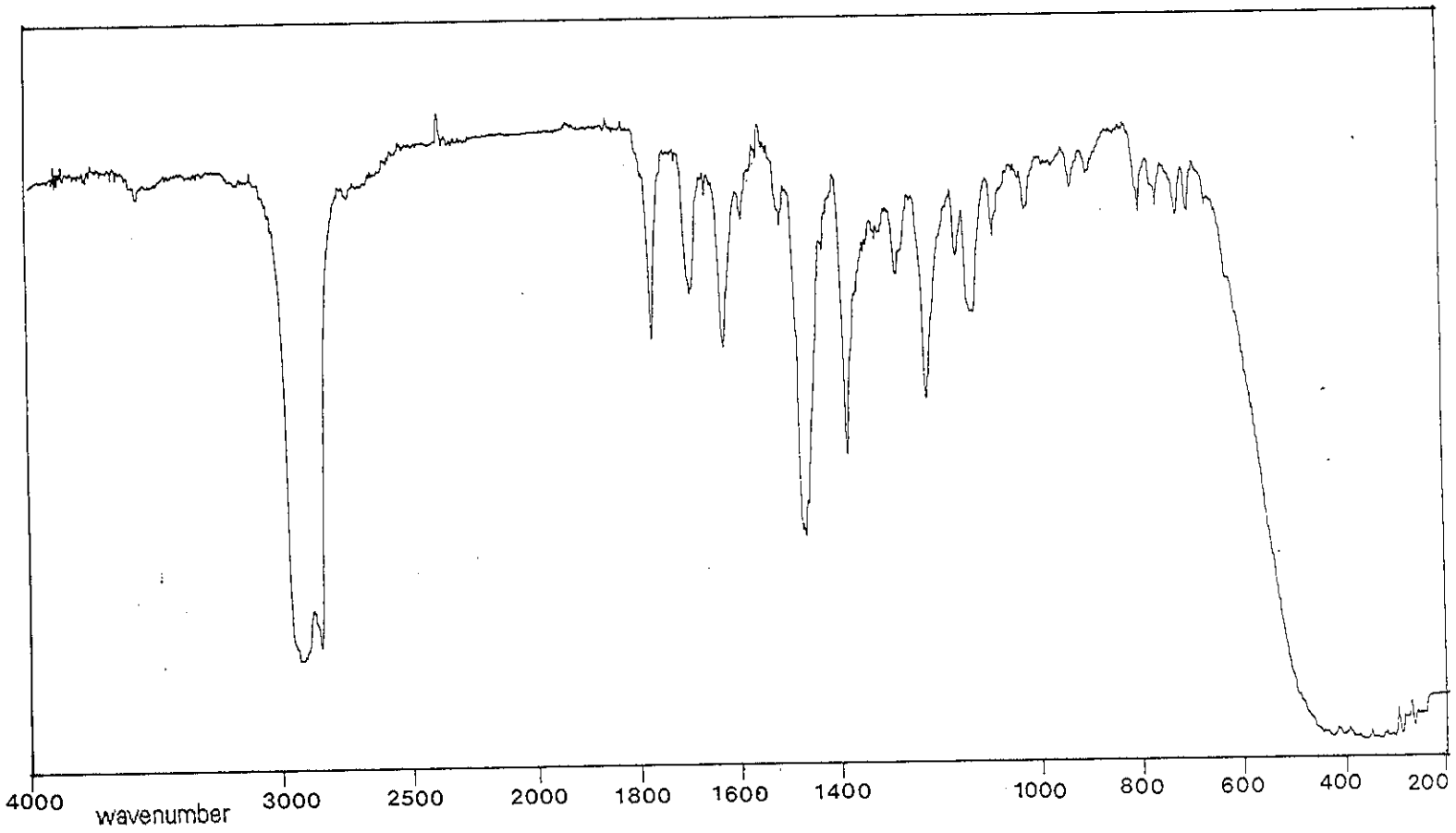
ภาพประกอบ 89 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Synthetic product)



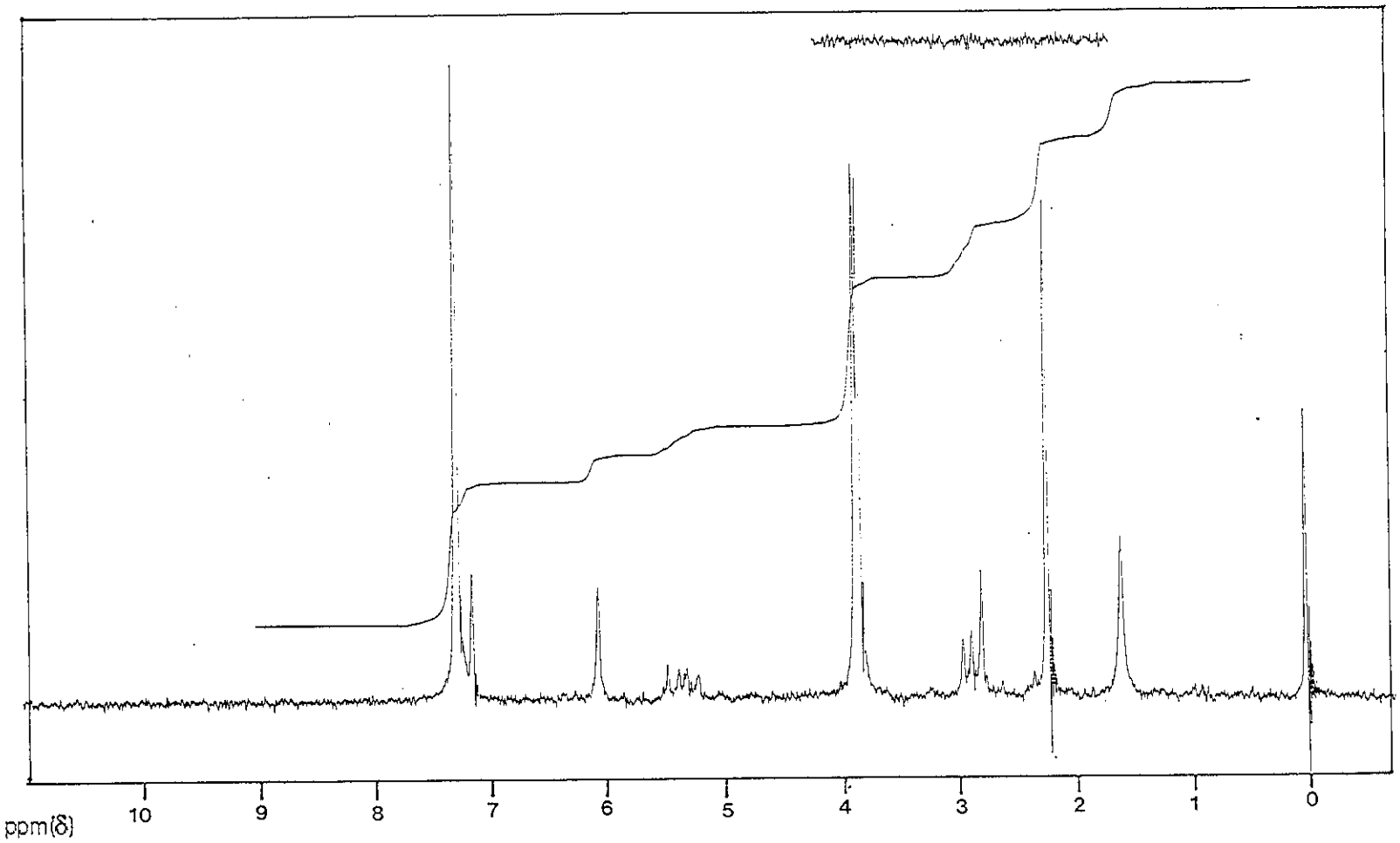
ภาพประกอบ 90 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Synthetic product)



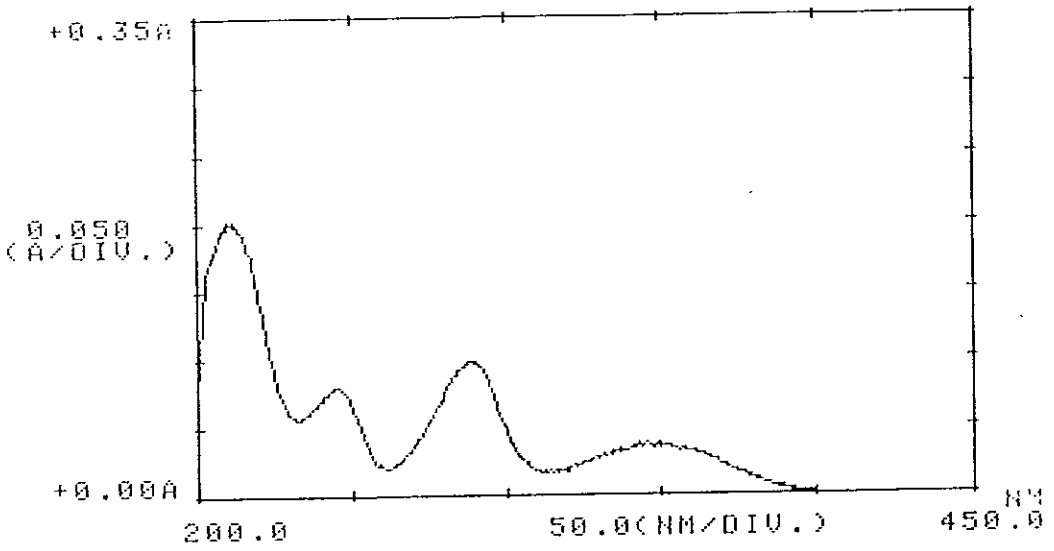
ภาพประกอบ 91 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Synthetic product)



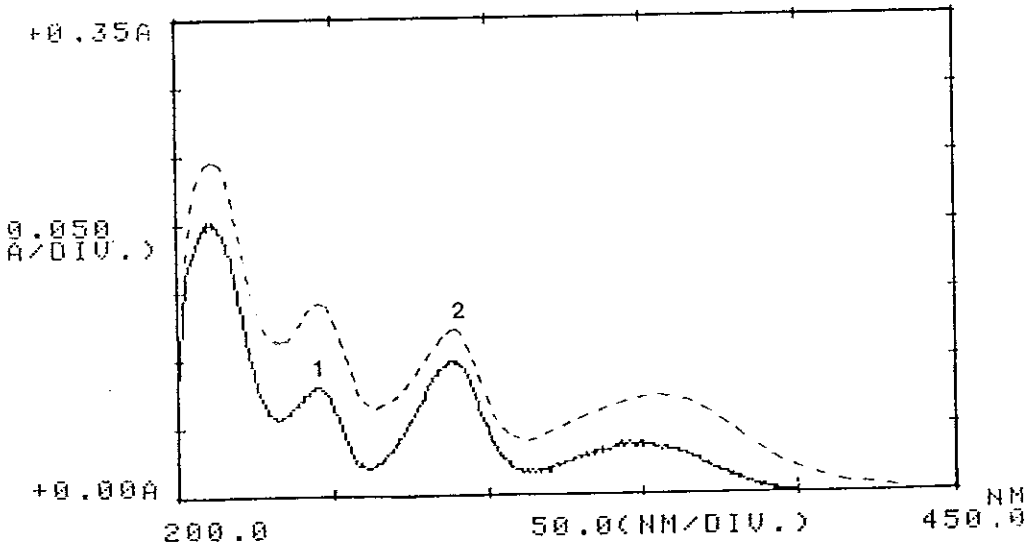
ภาพประกอบ 92 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Synthetic product) (Nujol)



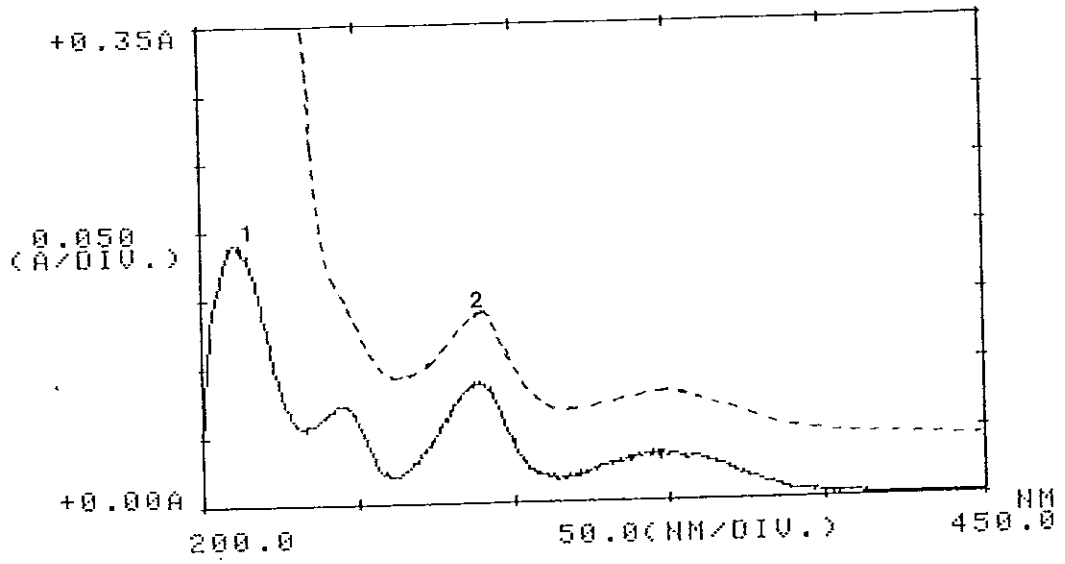
ภาพประกอบ 93 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-acetyl-5,7-dimethoxyflavanone (159) (Synthetic product) ($CDCl_3$)



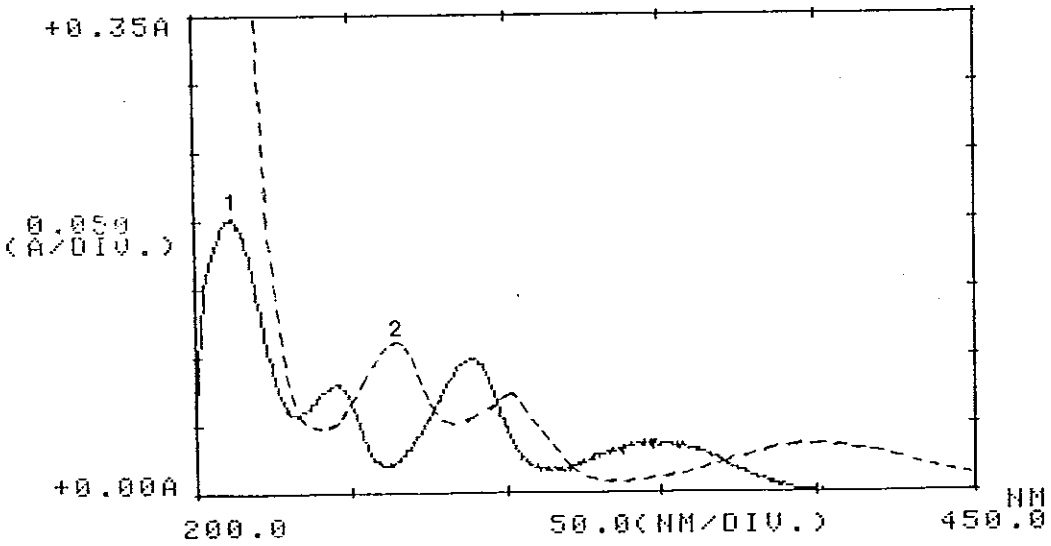
ภาพประกอบ 94 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Synthetic product)



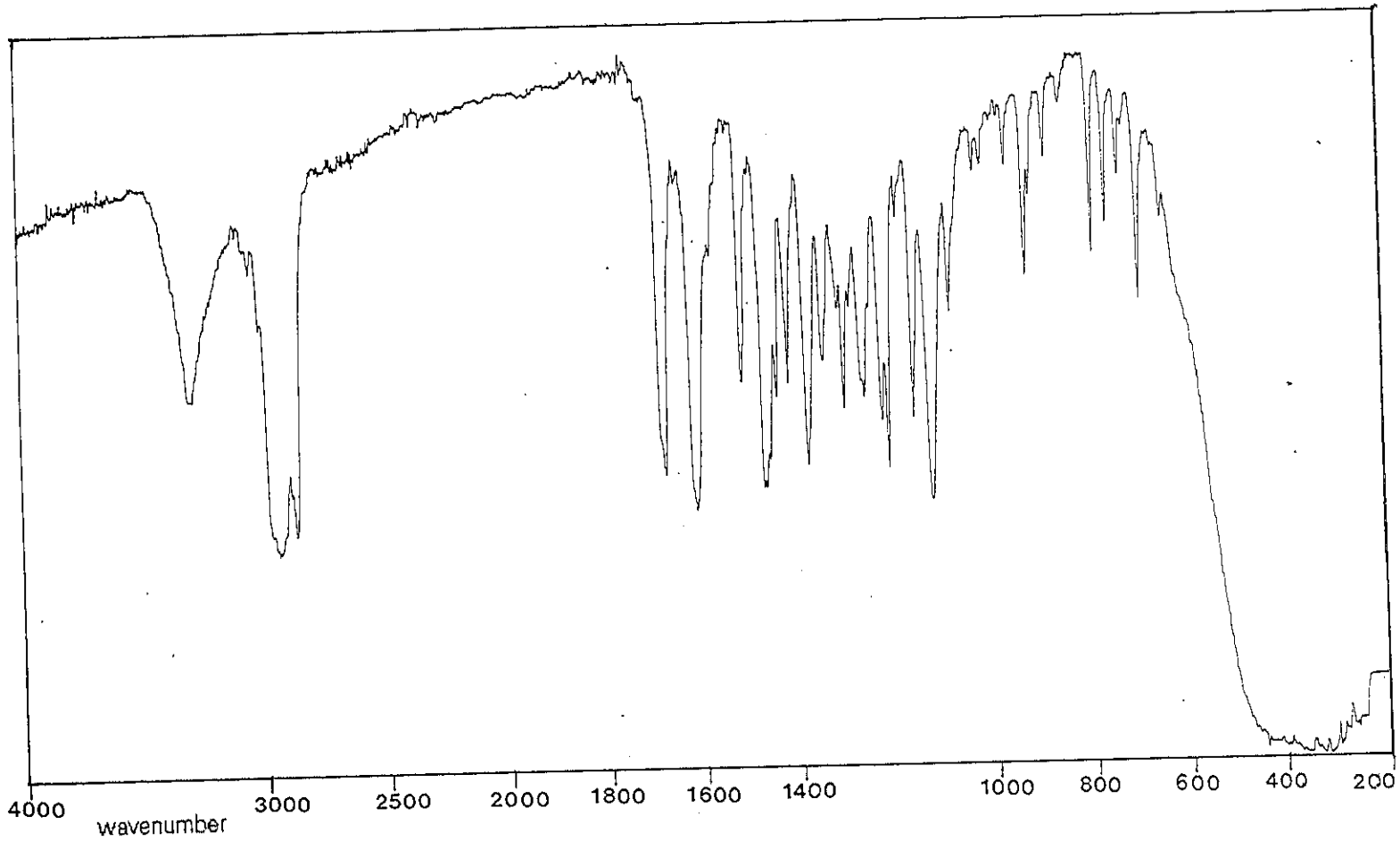
ภาพประกอบ 95 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-di-methoxyflavanone (154) (Synthetic product)



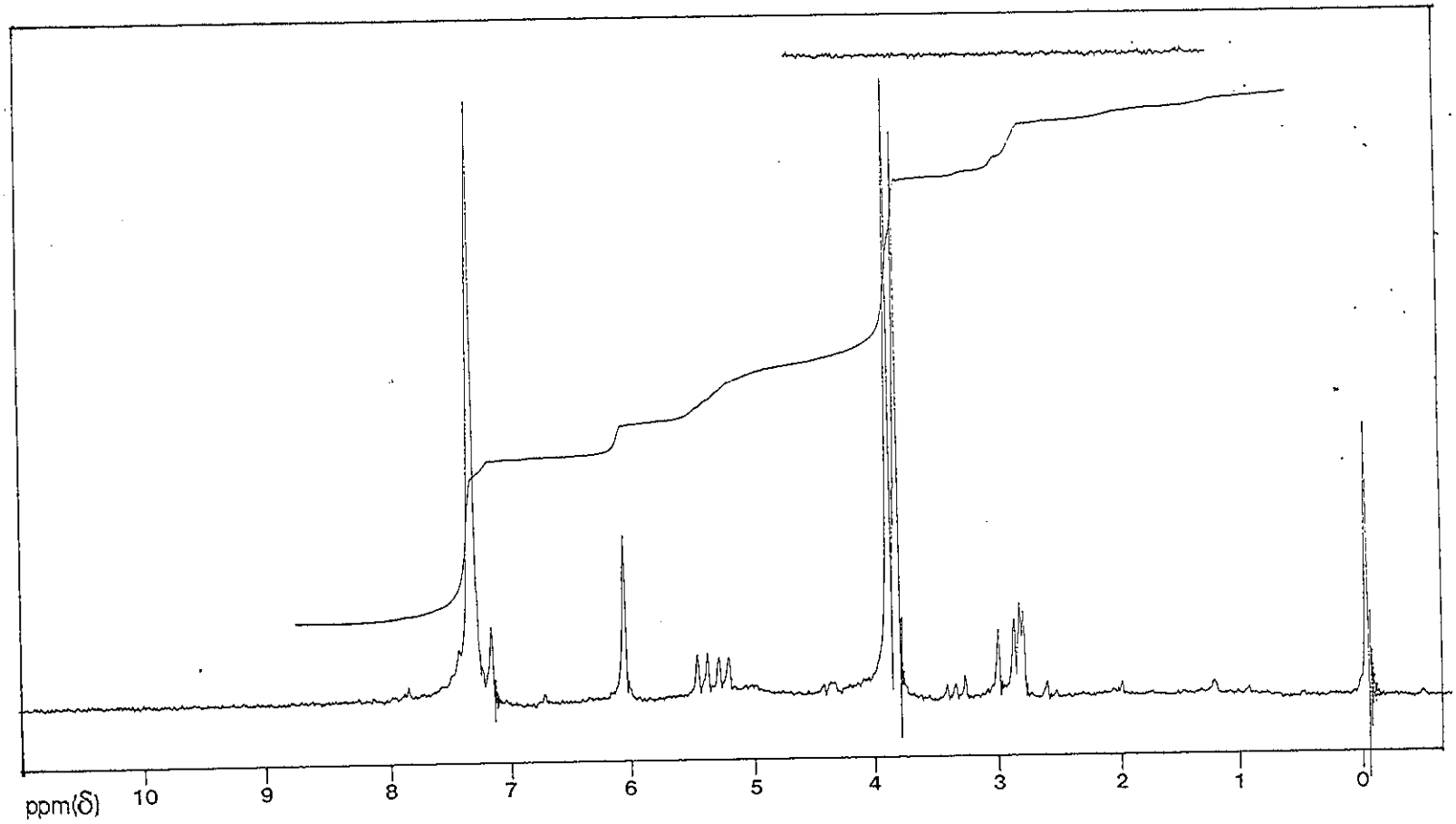
ภาพประกอบ 96 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic product)



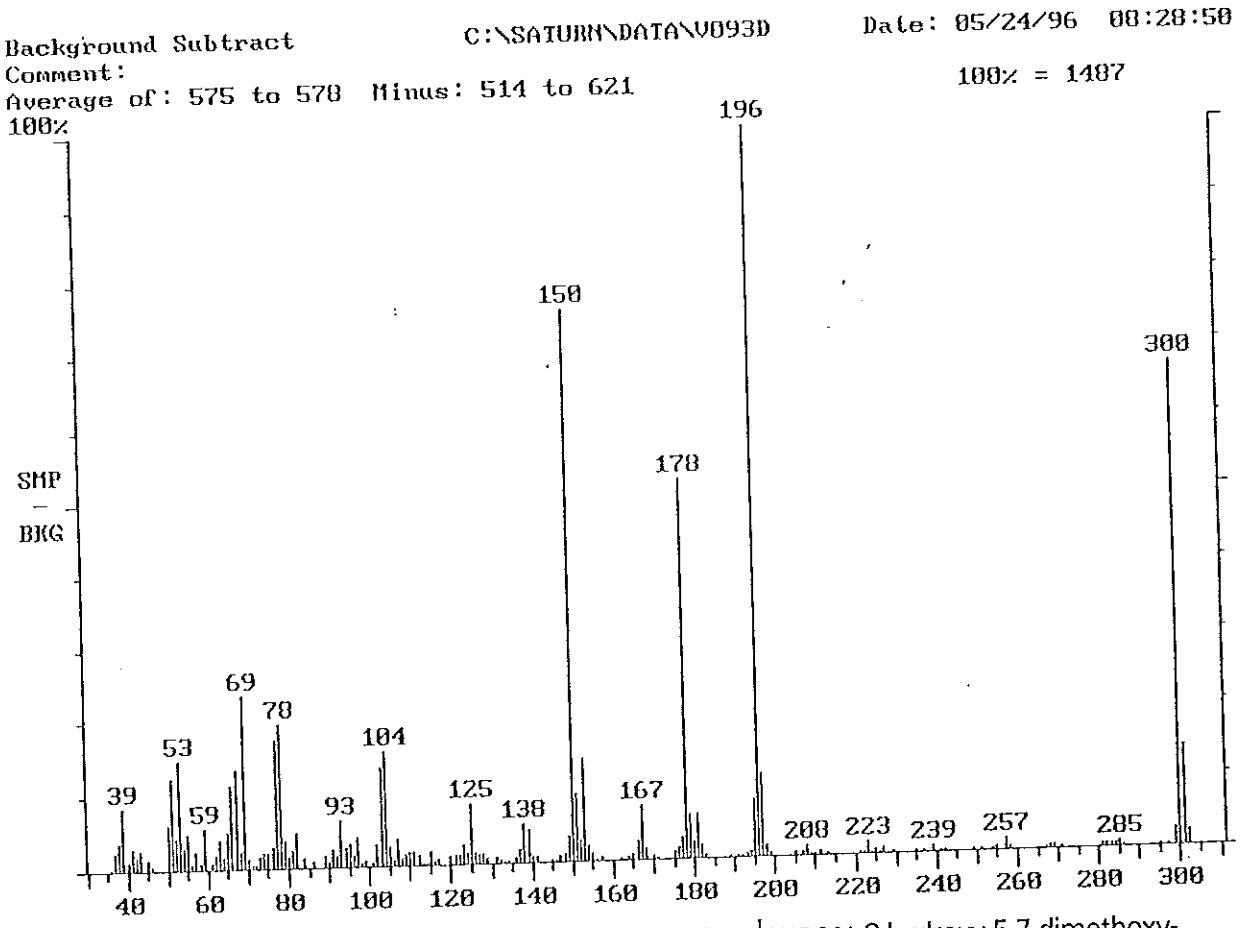
ภาพประกอบ 97 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic product)



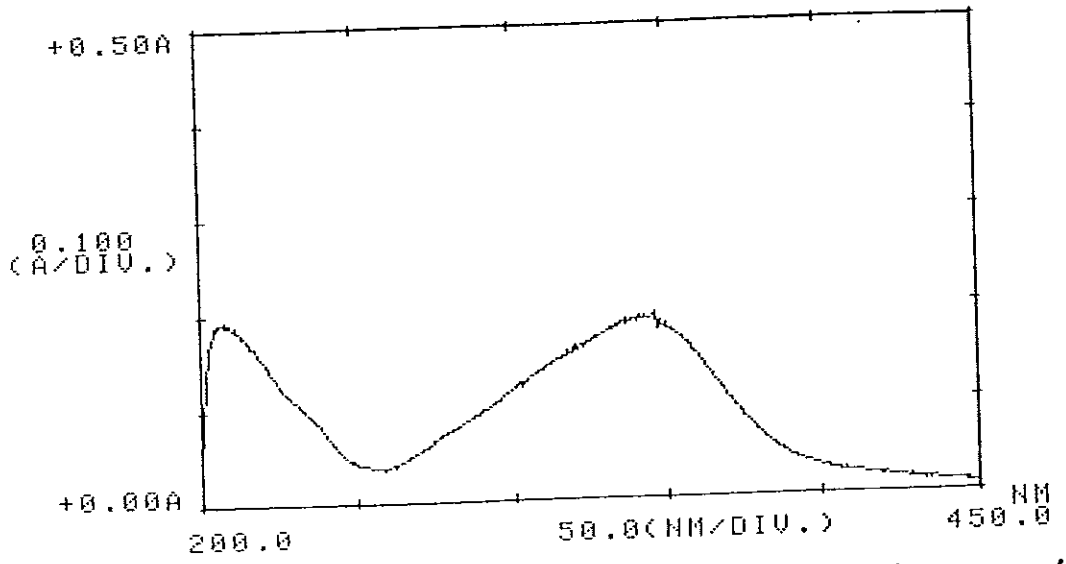
ภาพประกอบ 98 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic product) (Nujol)



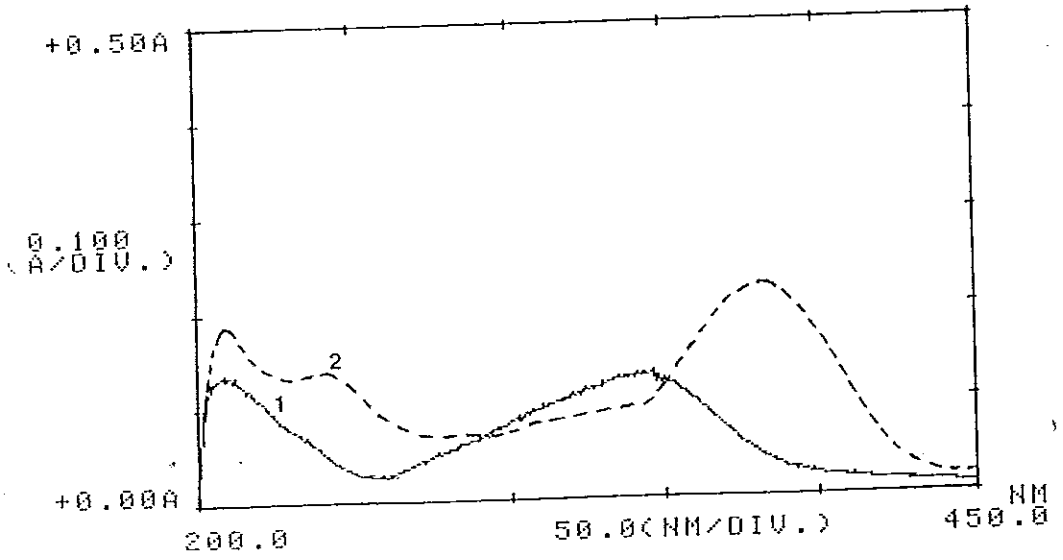
ภาพประกอบ 99 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154) (Synthetic product) ($CDCl_3$)



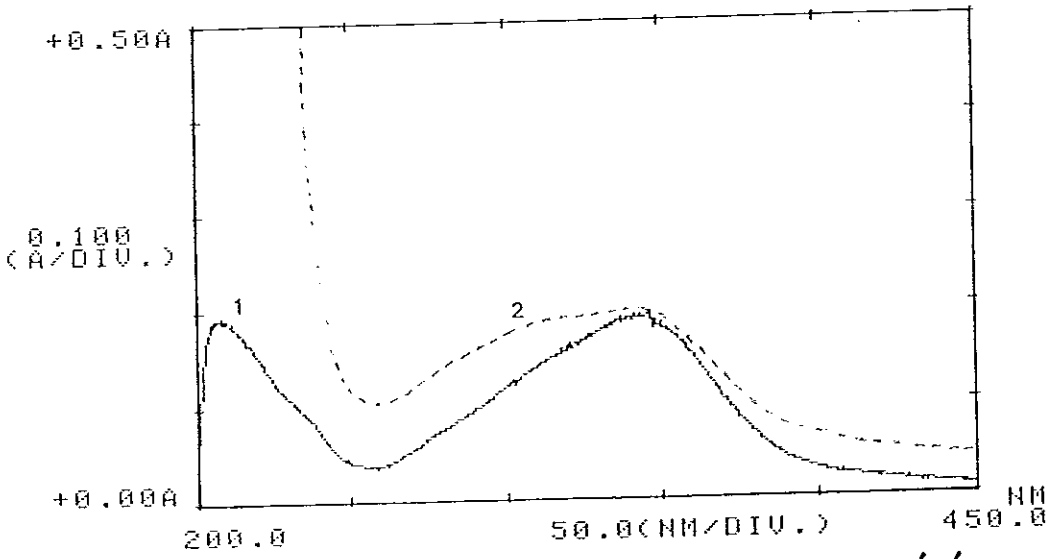
ภาพประกอบ 100 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 8-hydroxy-5,7-dimethoxy-flavanone (154) (Synthetic product)



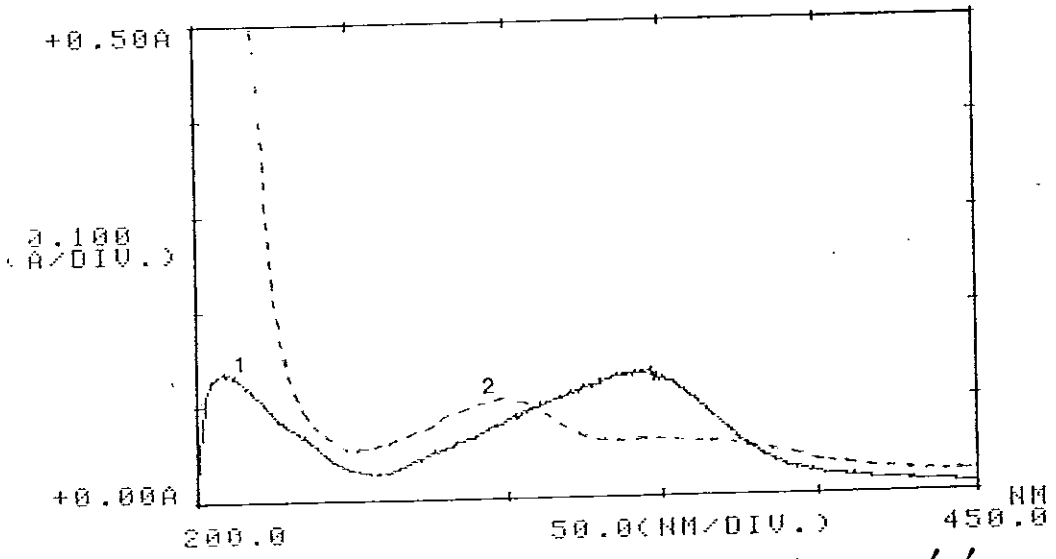
ภาพประกอบ 101 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic product)



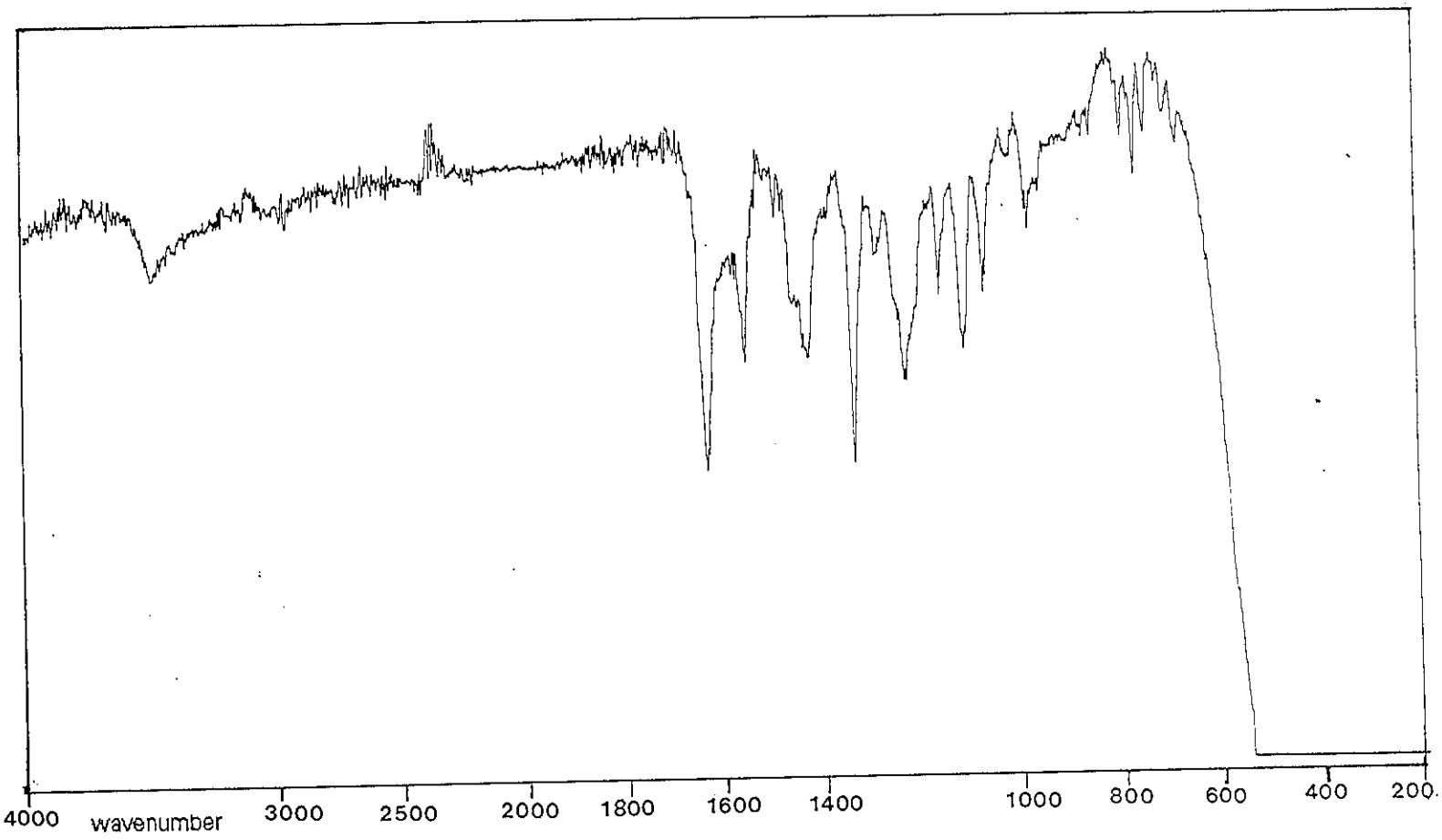
ภาพประกอบ 102 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic product)



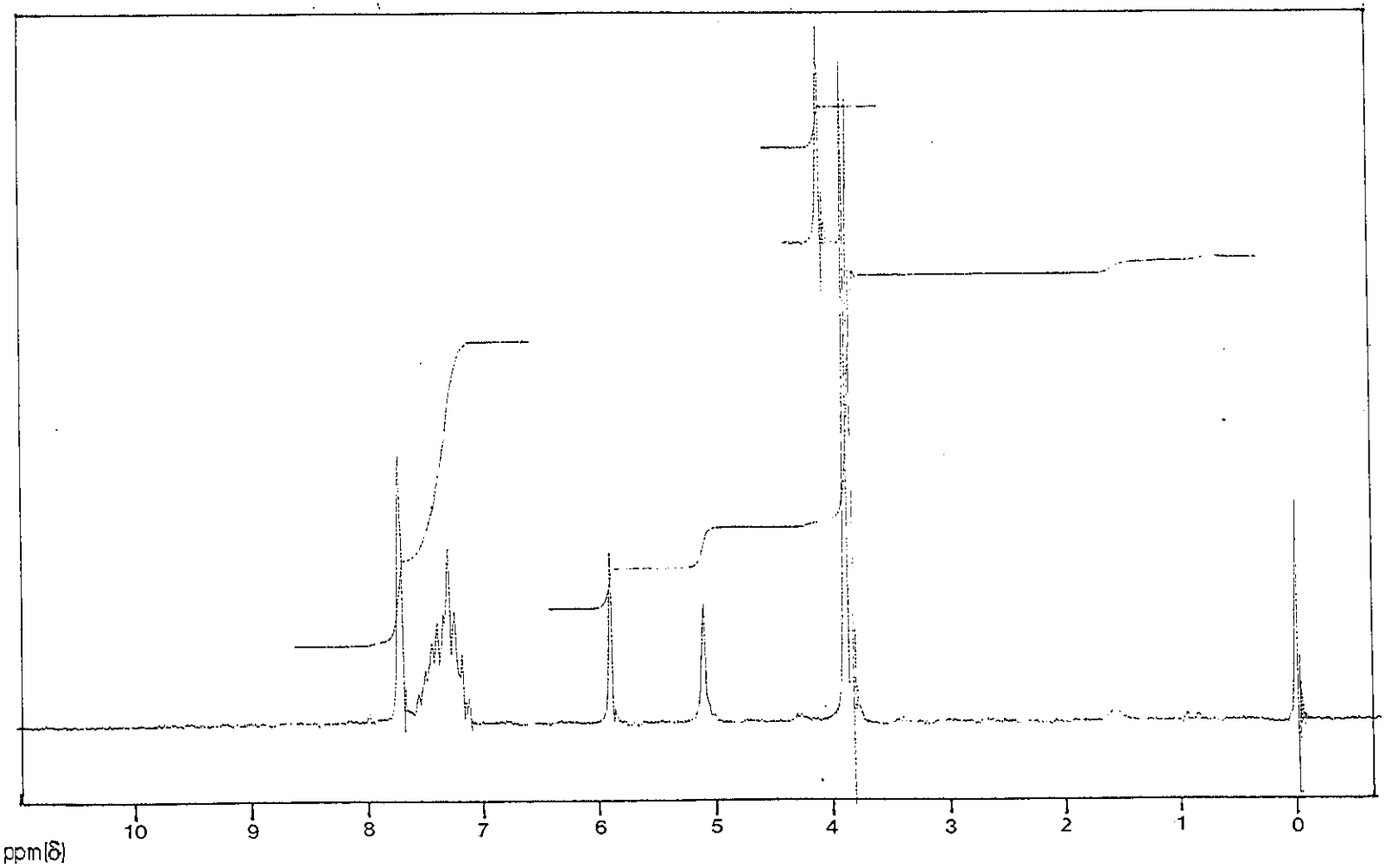
ภาพประกอบ 103 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 2′,3′- dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic product)



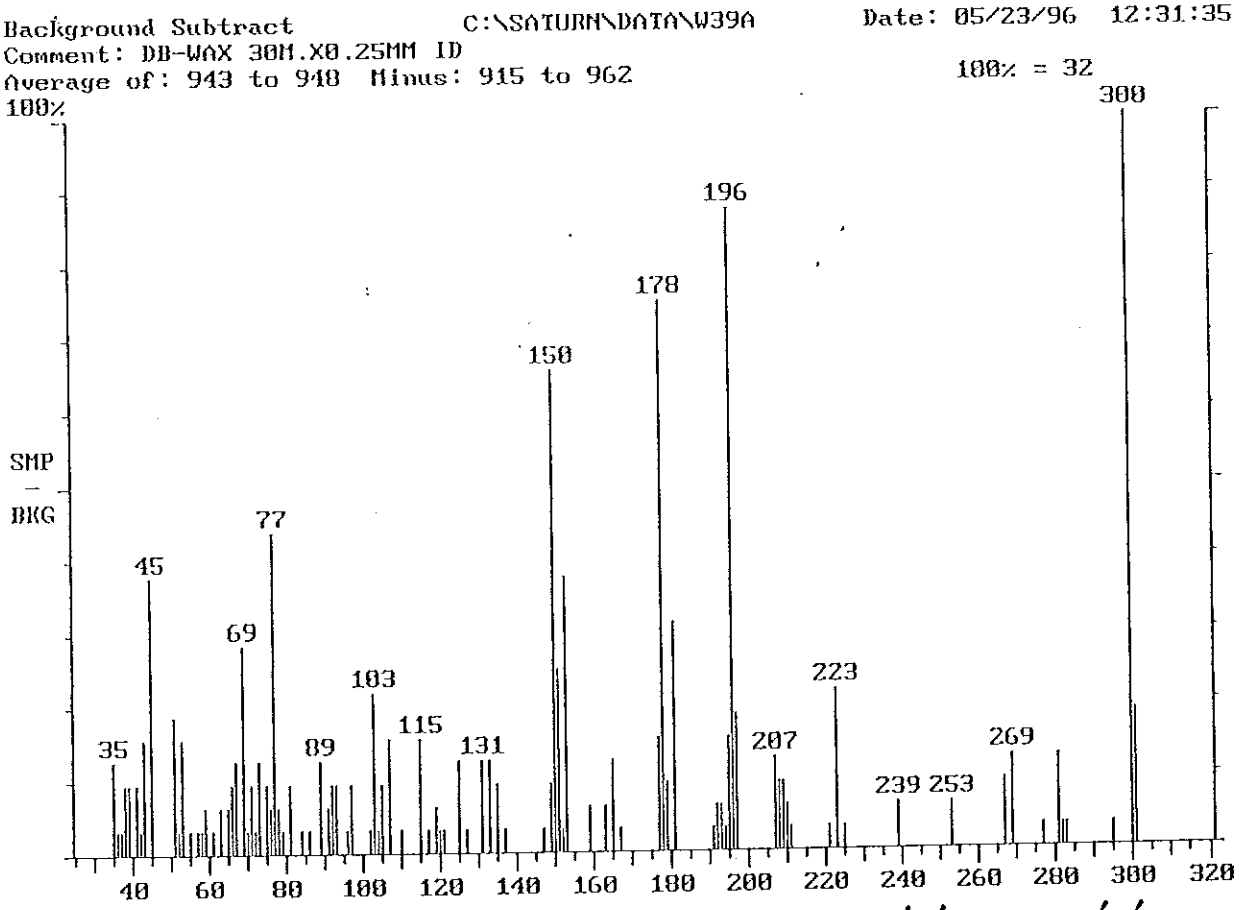
ภาพประกอบ 104 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone (161) (Synthetic product)



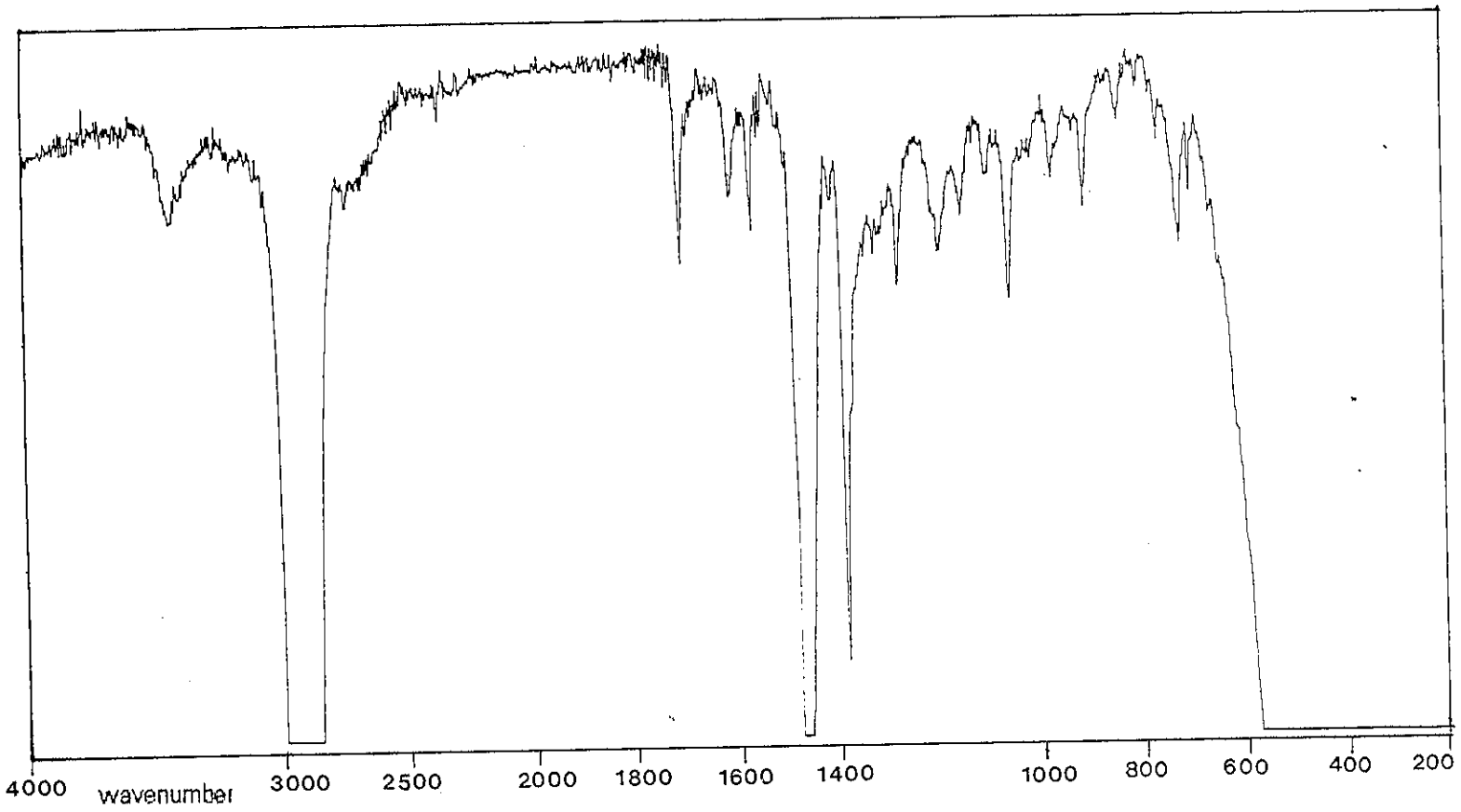
ภาพประกอบ 105 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone(161)(Synthetic product)(Nujol)



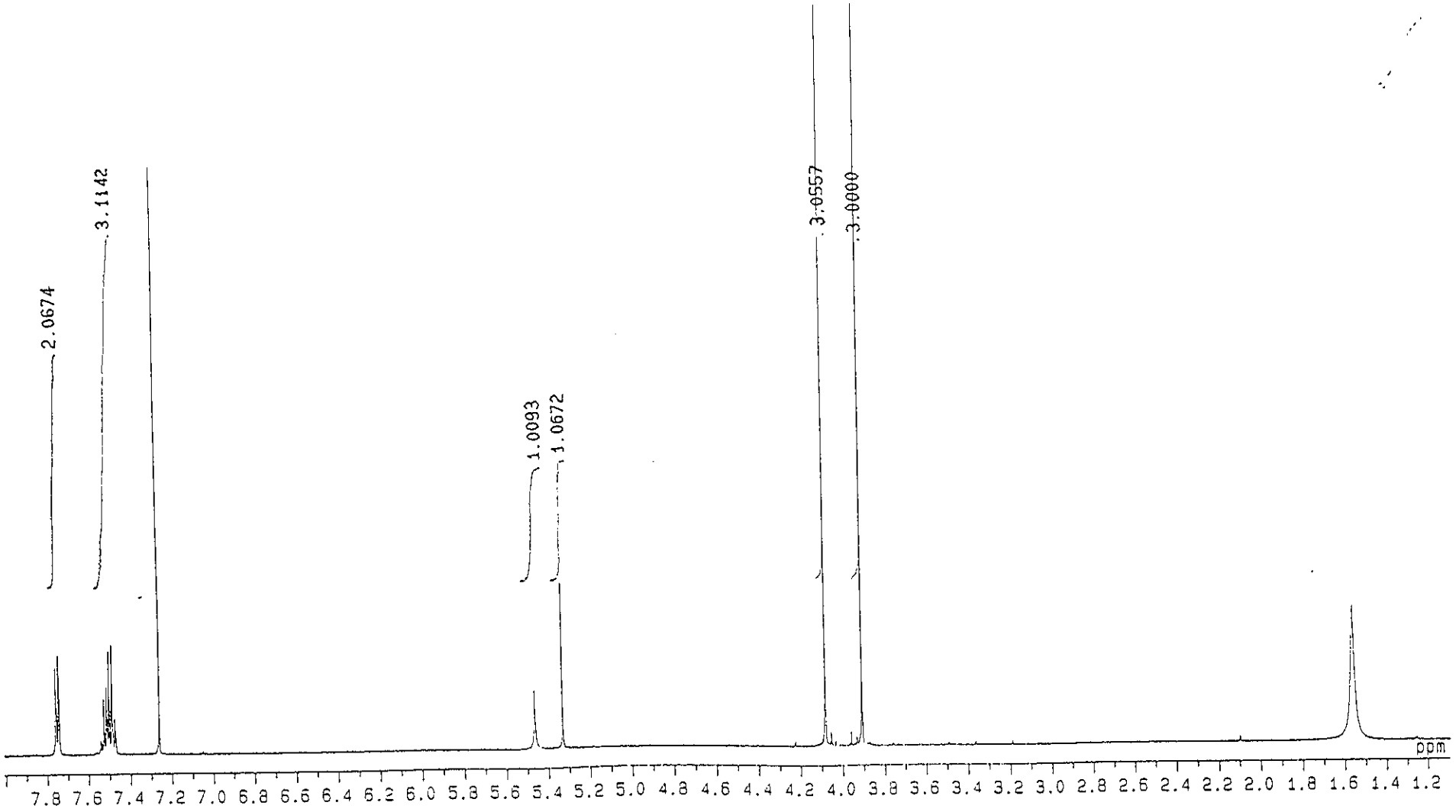
ภาพประกอบ 106 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′-dimethoxychalcone(161)(Synthetic product)($CDCl_3$)



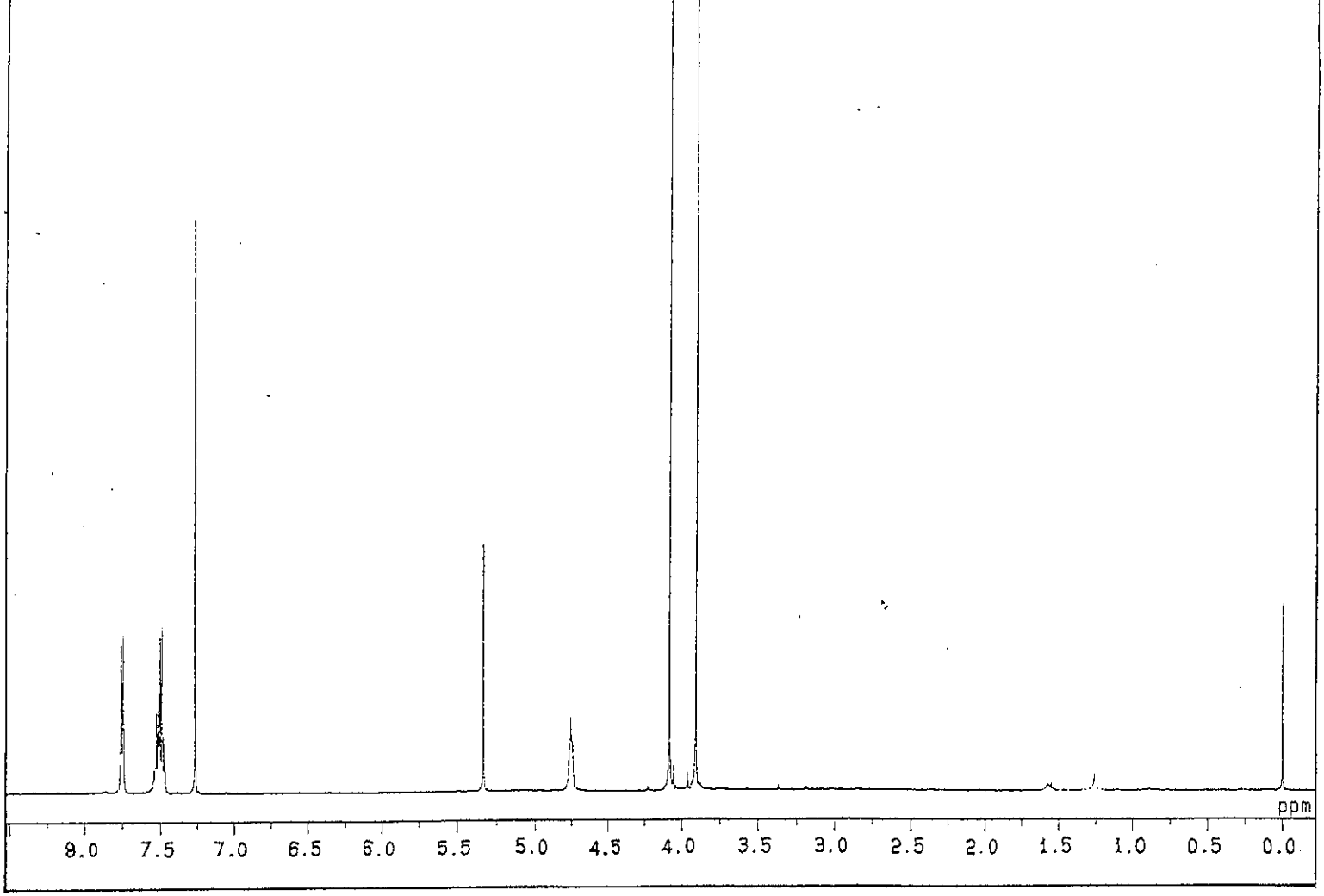
ภาพประกอบ 107 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 2′,3′-dihydroxy-4′,6′- di-methoxychalcone (161) (Synthetic product)



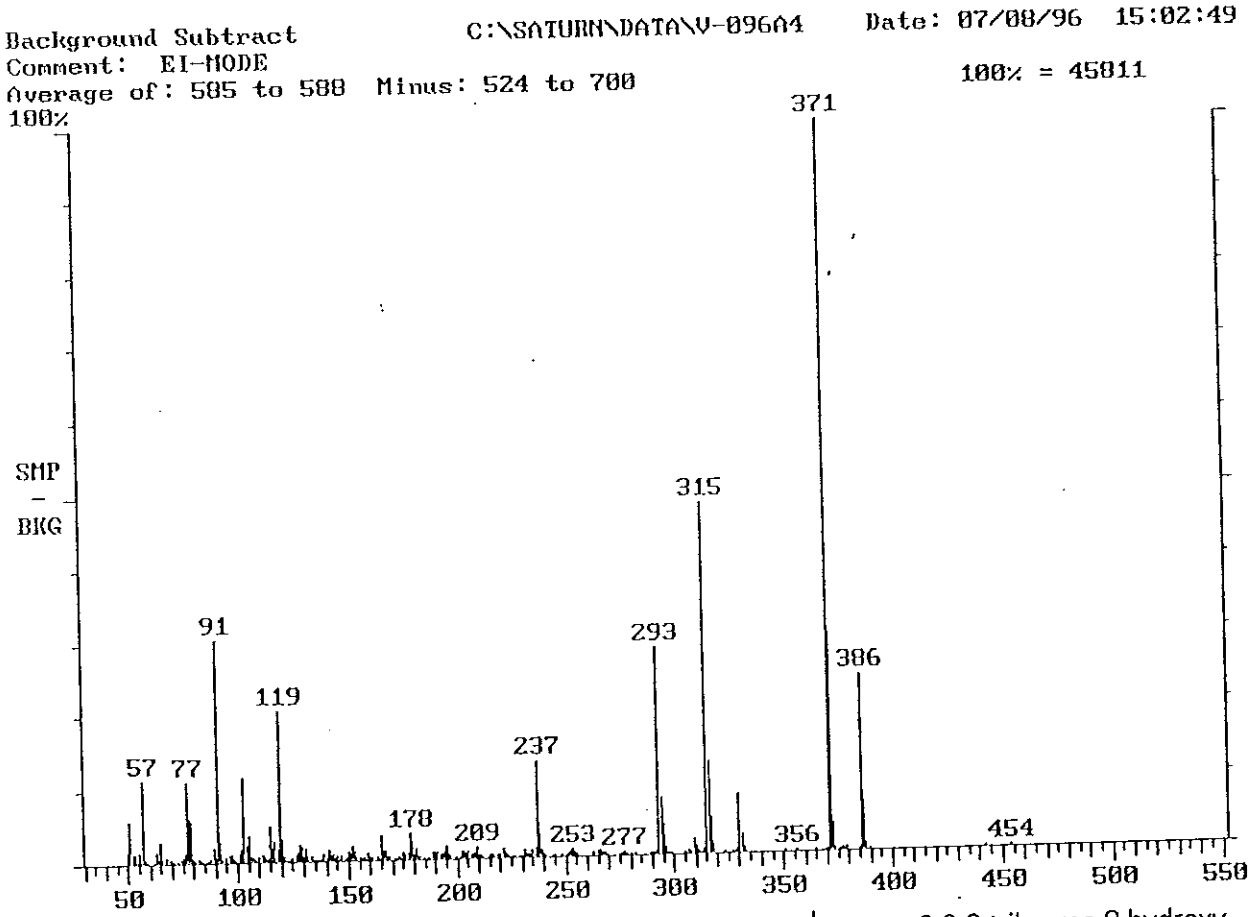
ภาพประกอบ 108 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) (Nujol)



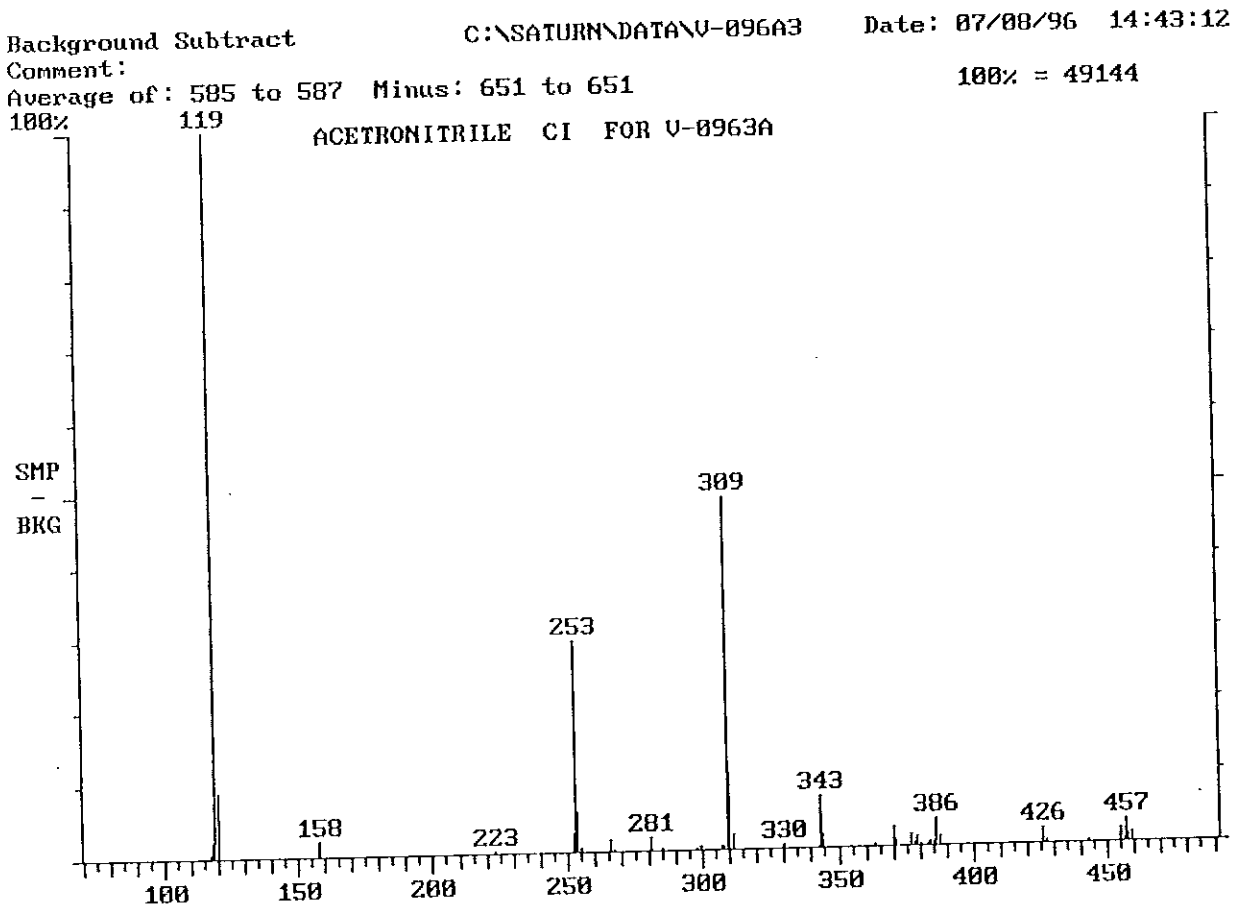
ภาพประกอบ 109 แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) ($CDCl_3$)



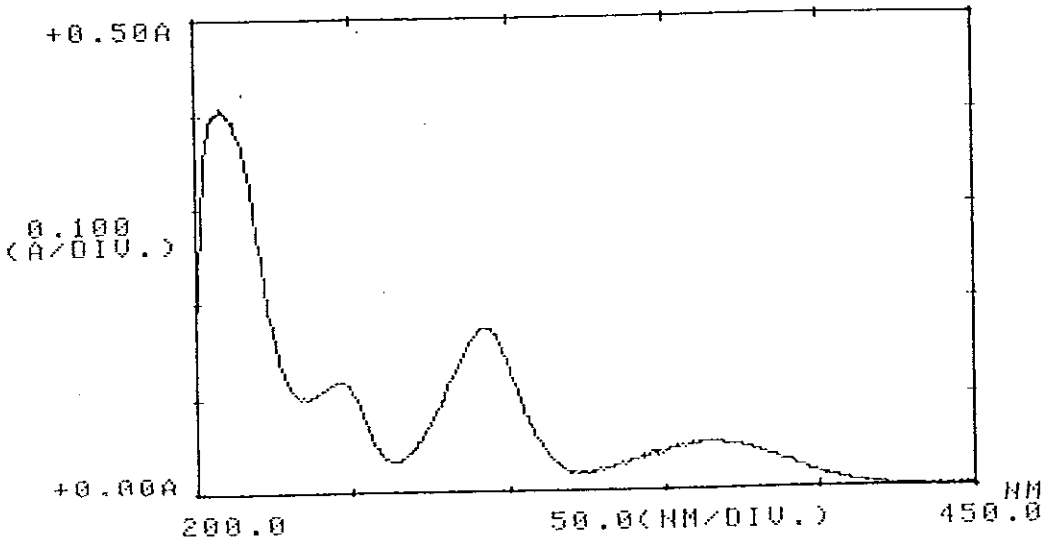
ภาพประกอบ 110 แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) ($CDCl_3$+D_2O)



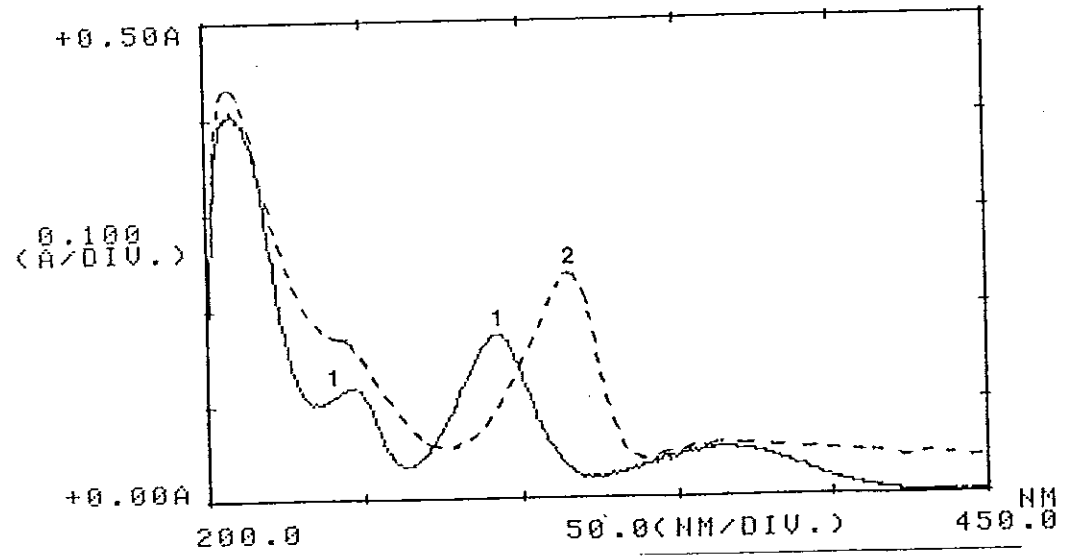
ภาพประกอบ 111 แสดง EI-Mass spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) (Synthetic product)



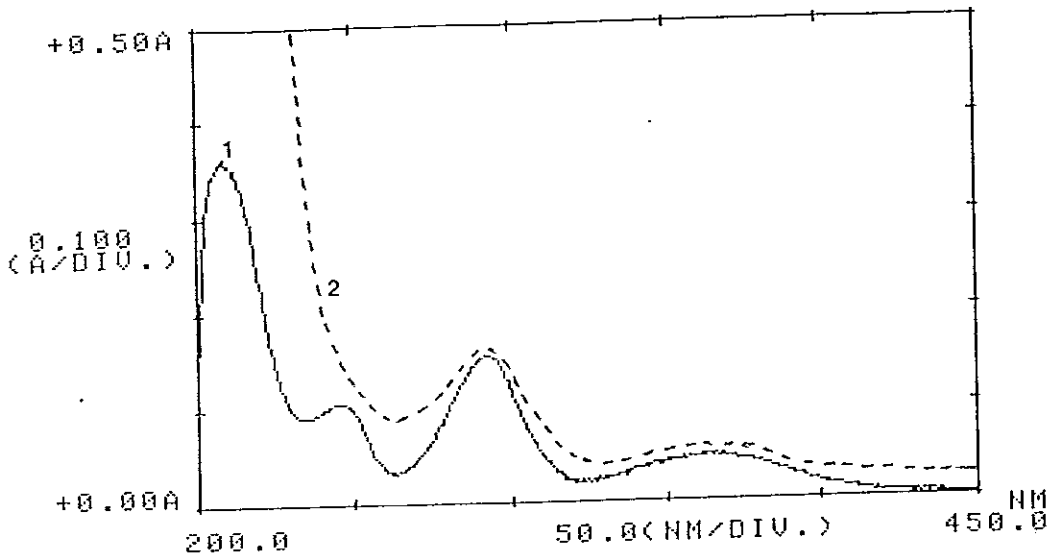
ภาพประกอบ 112 แสดง CI-Mass spectrum ของสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160) (Synthetic product)



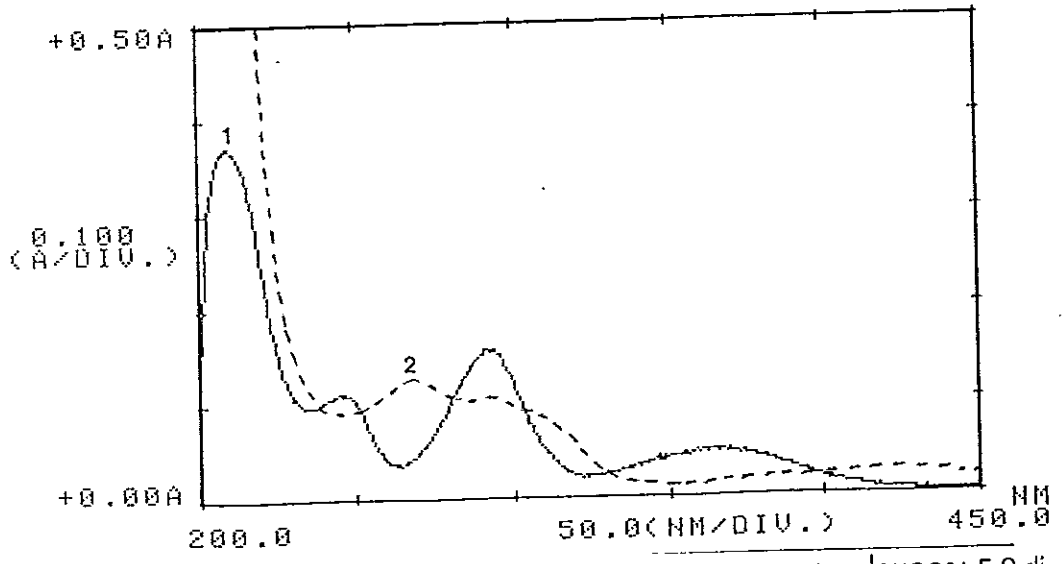
ภาพประกอบ 113 แสดง UV spectrum (MeOH) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural product)



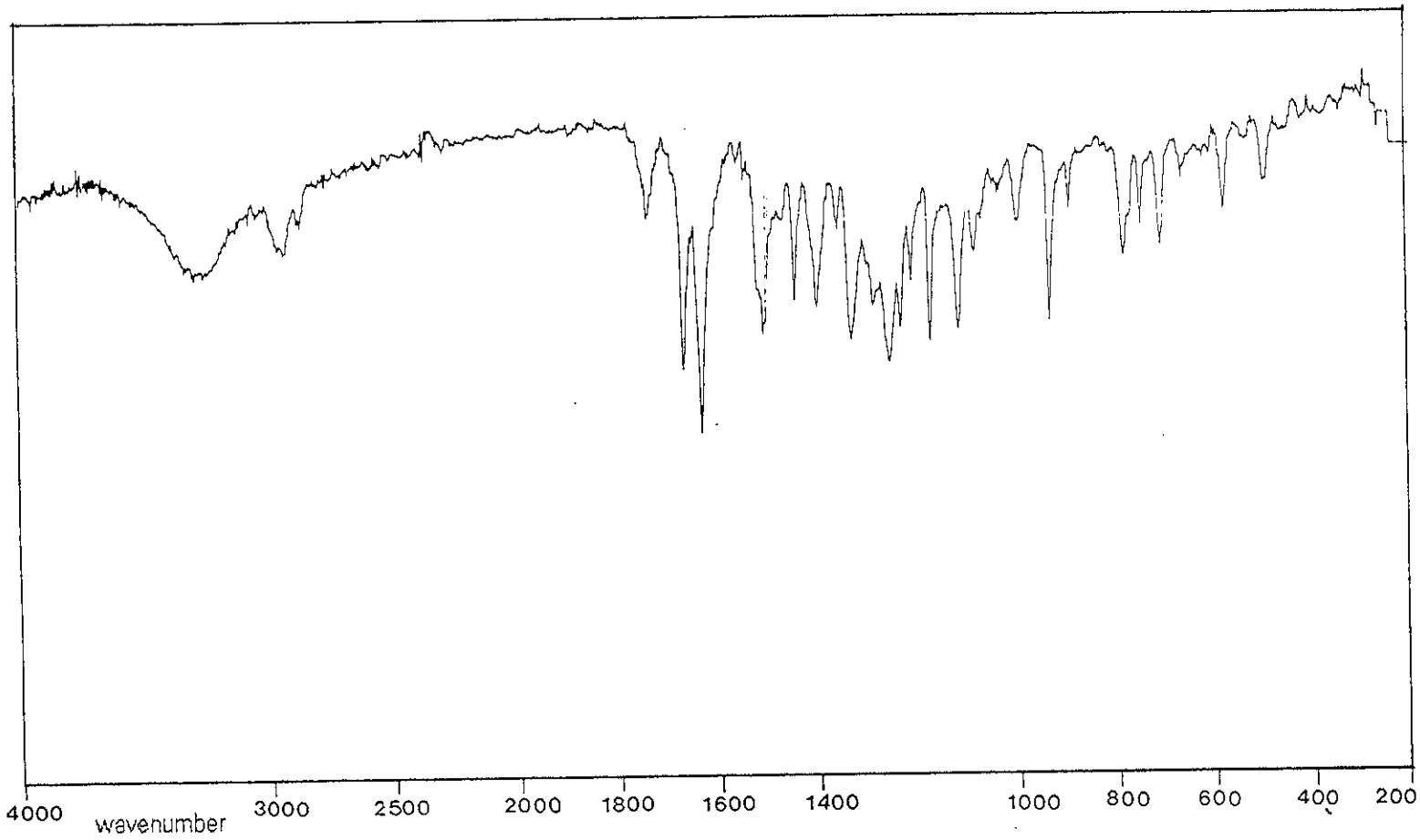
ภาพประกอบ 114 แสดง UV spectrum (MeOH+$AlCl_3$) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural product)



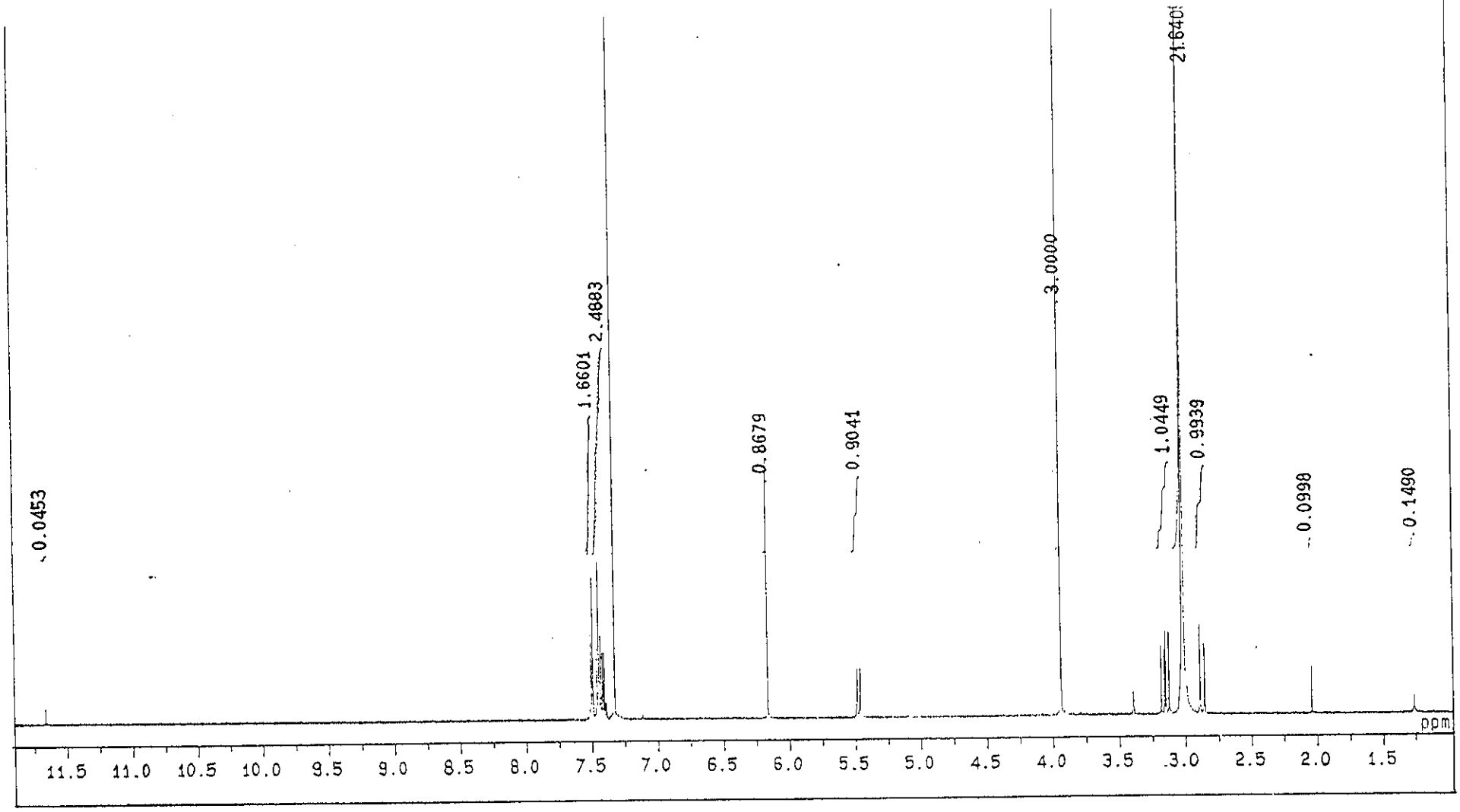
ภาพประกอบ 115 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOAc) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural product)



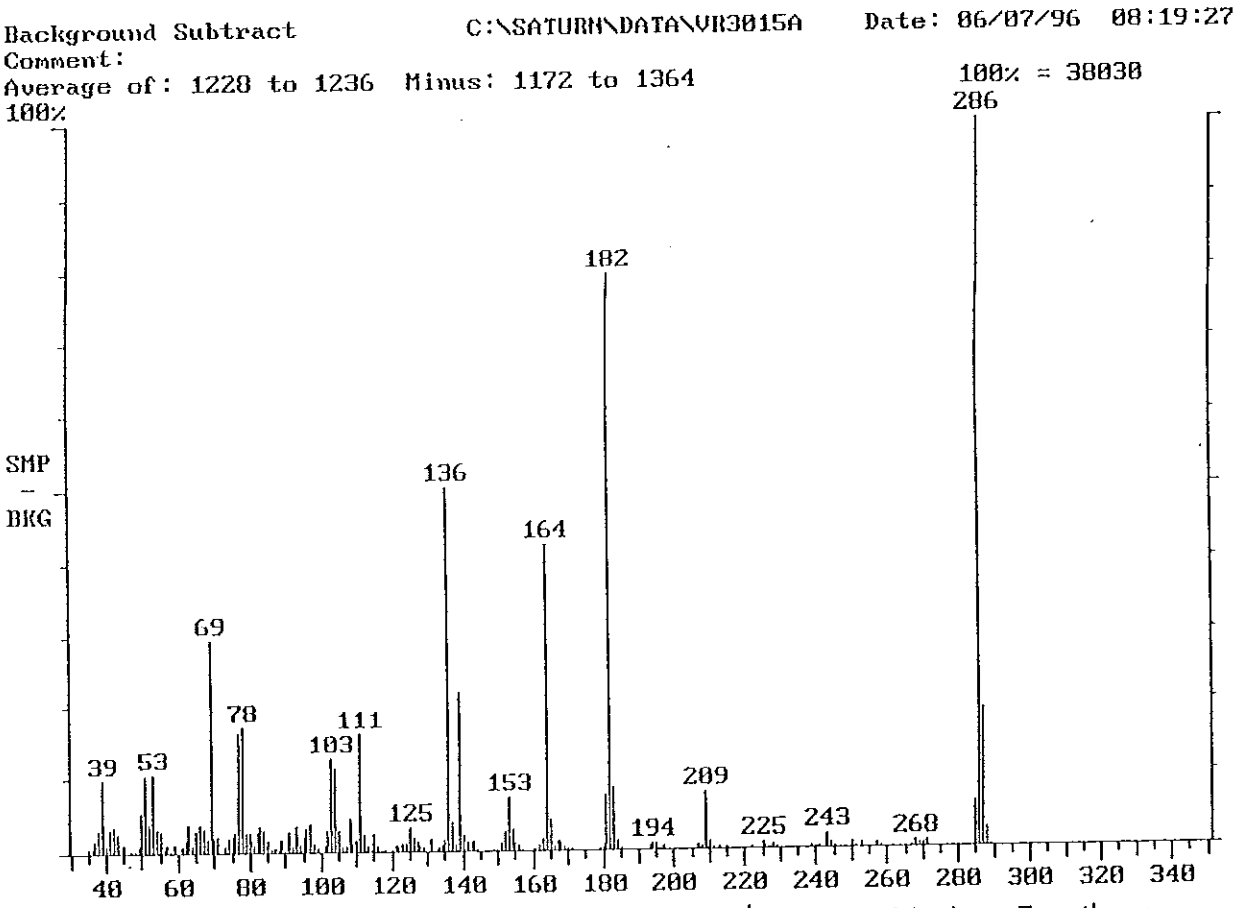
ภาพประกอบ 116 แสดง UV spectrum (MeOH+NaOMe) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural product)



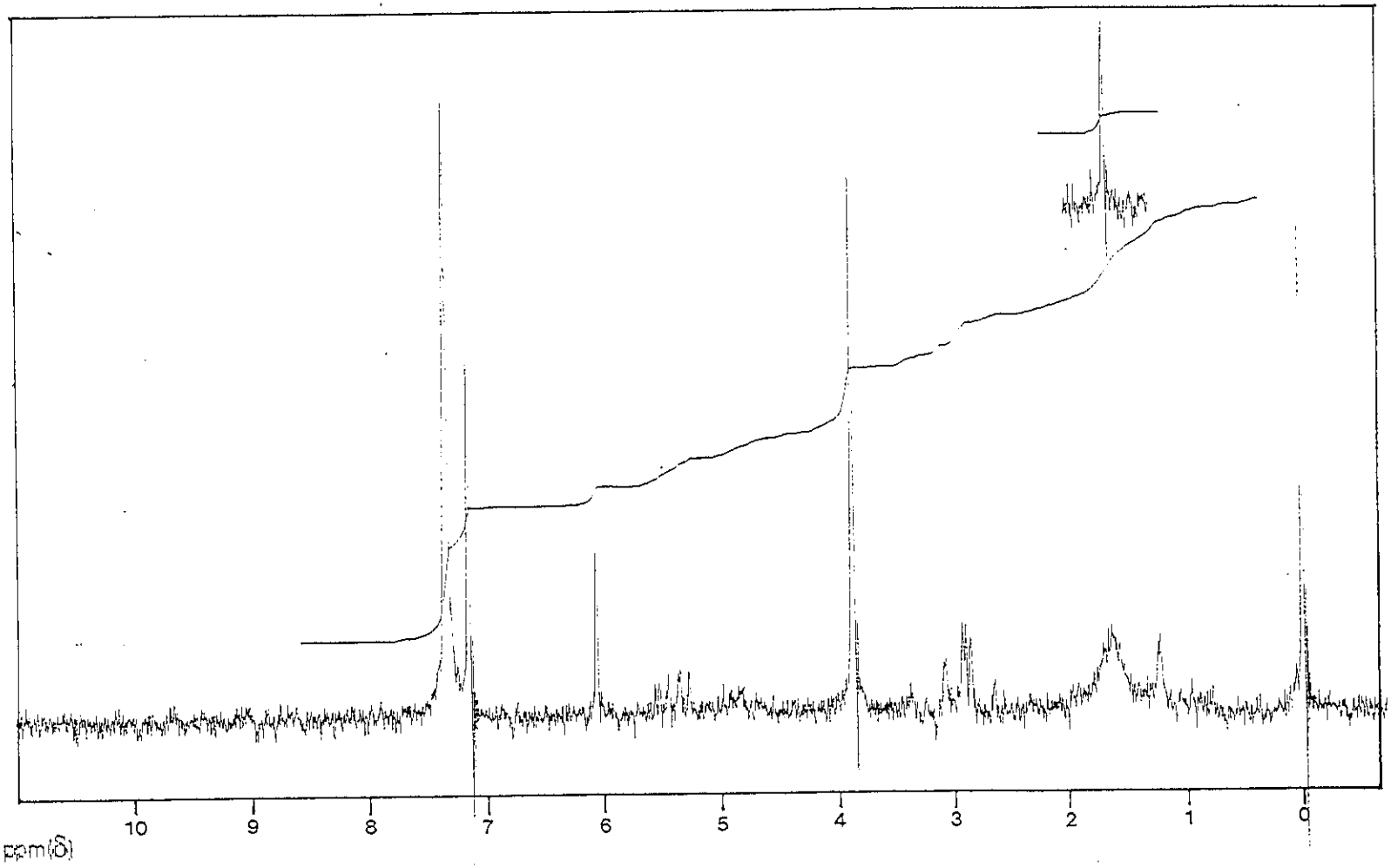
ภาพประกอบ 117 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (KBr)



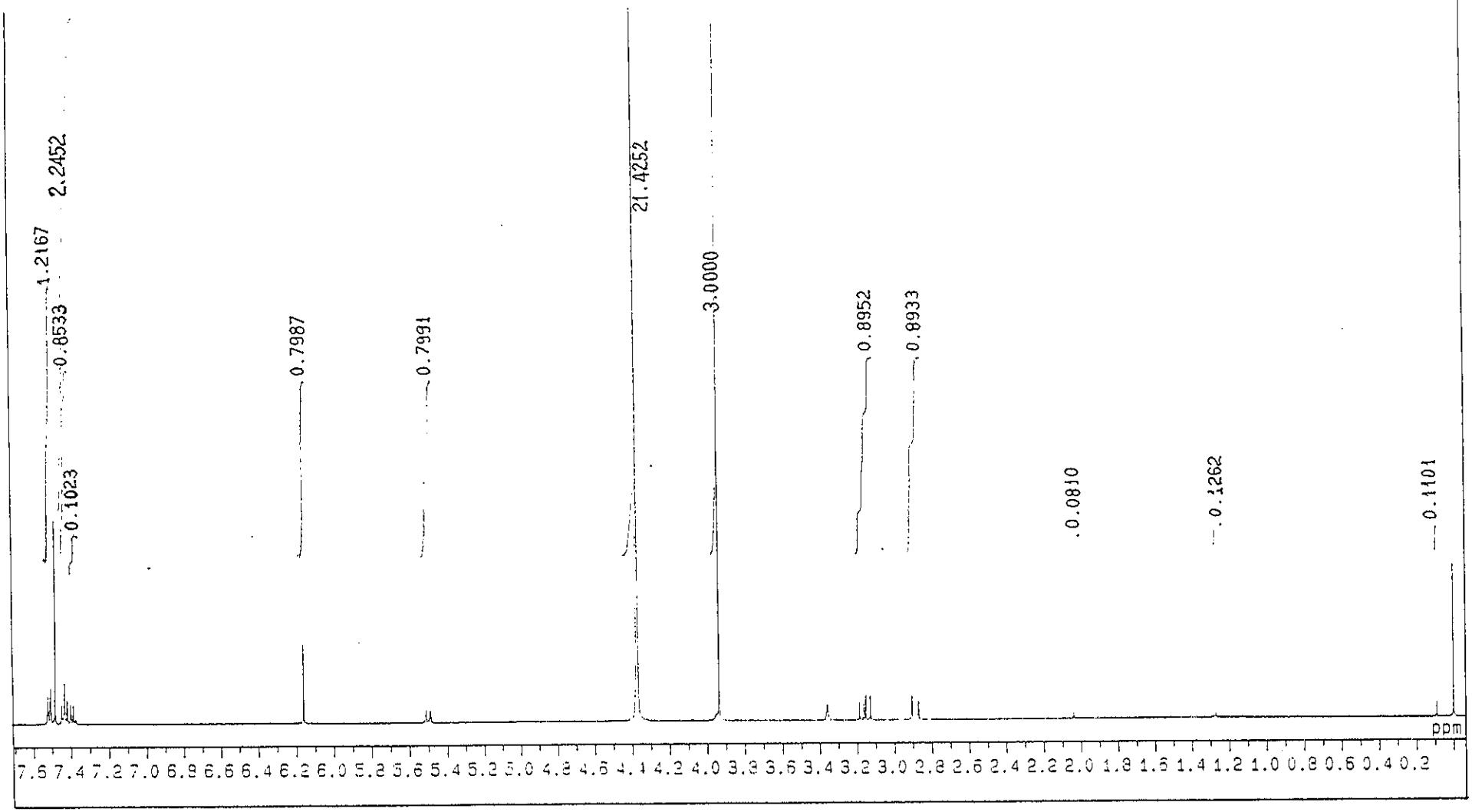
ภาพประกอบ 118 แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Natural product) ($CDCl_3$)



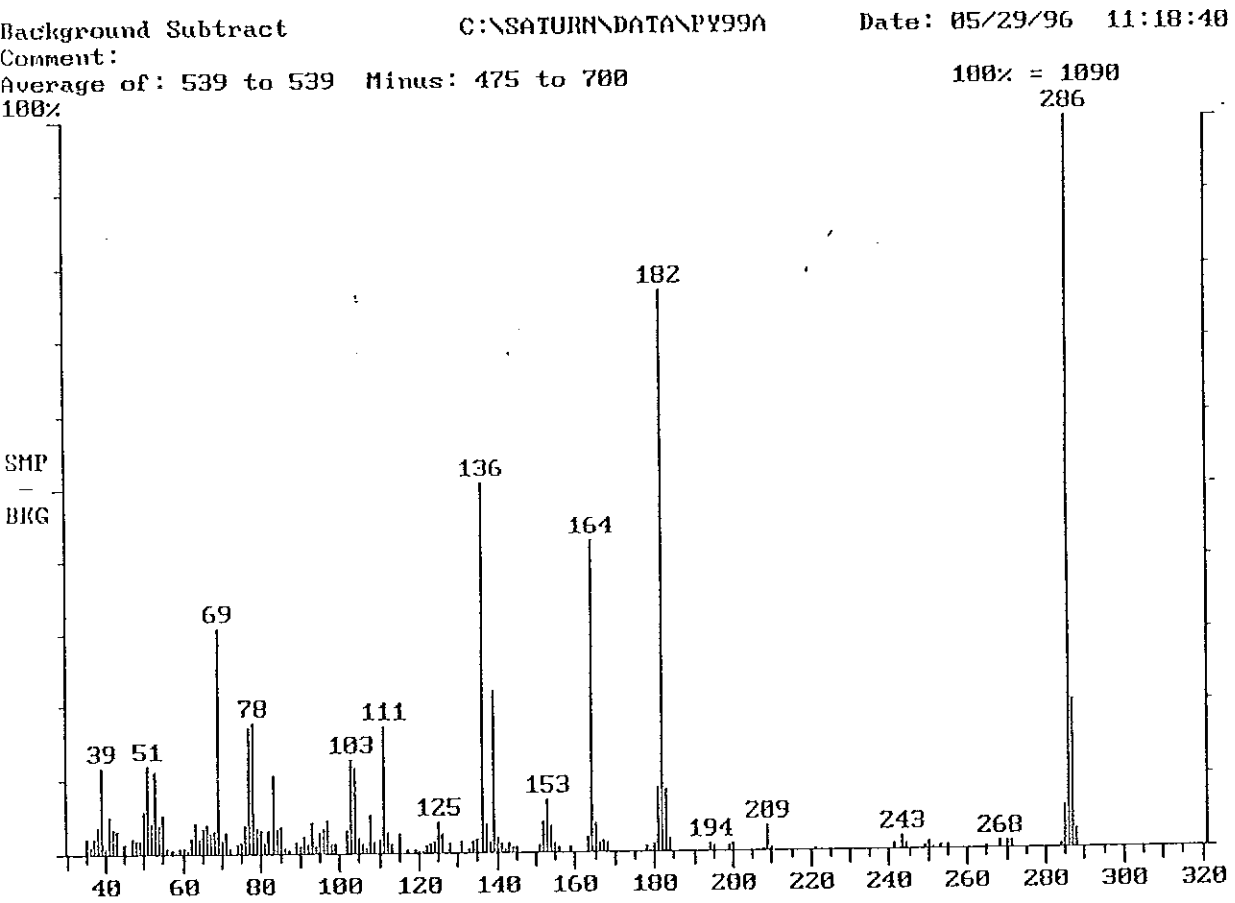
ภาพประกอบ 119 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,8-hydroxy-7-methoxy flavanone (155) (Natural product)



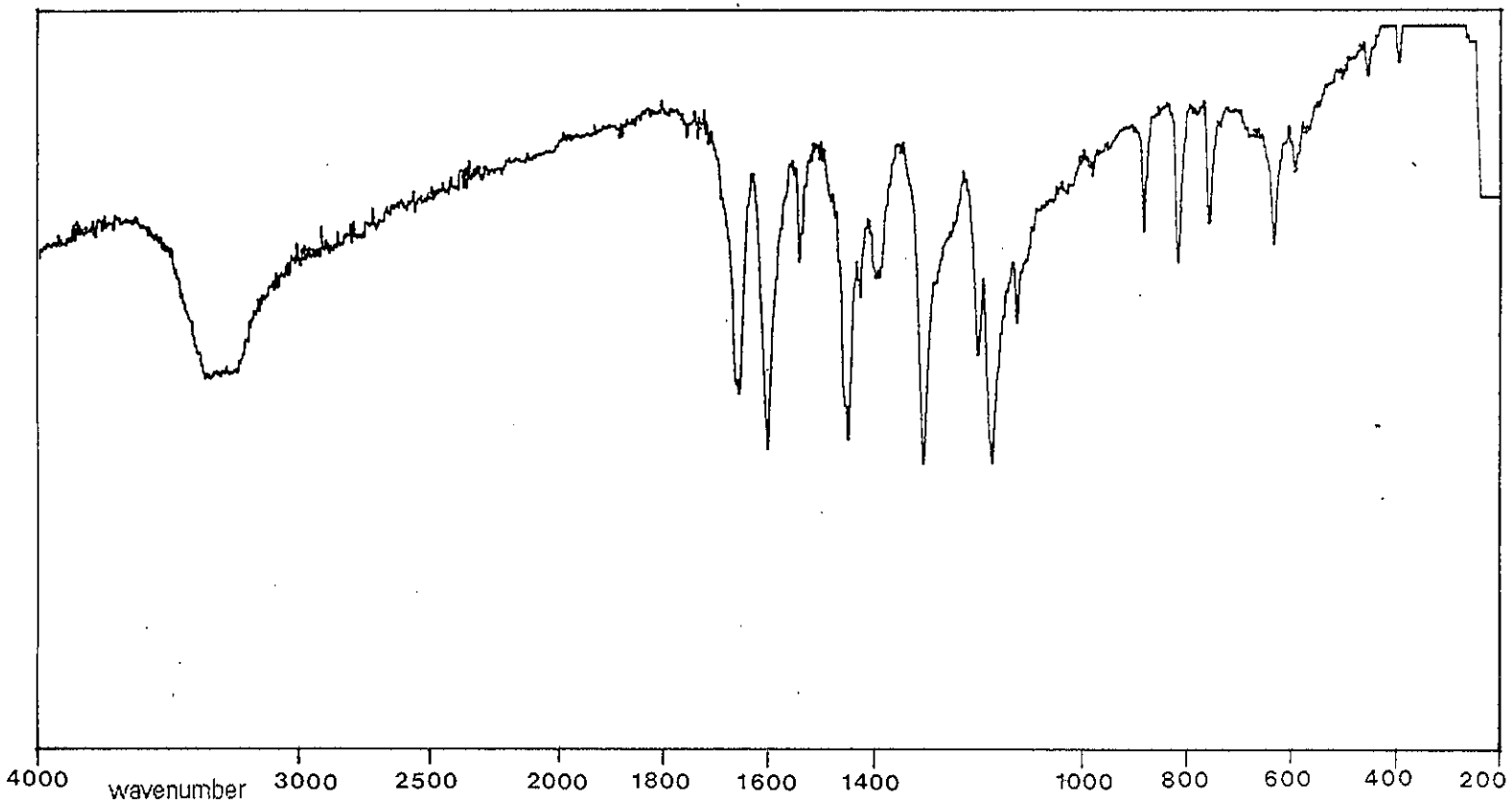
ภาพประกอบ 120 แสดง ^{1}H NMR spectrum (60 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Synthetic product) ($CDCl_3$)



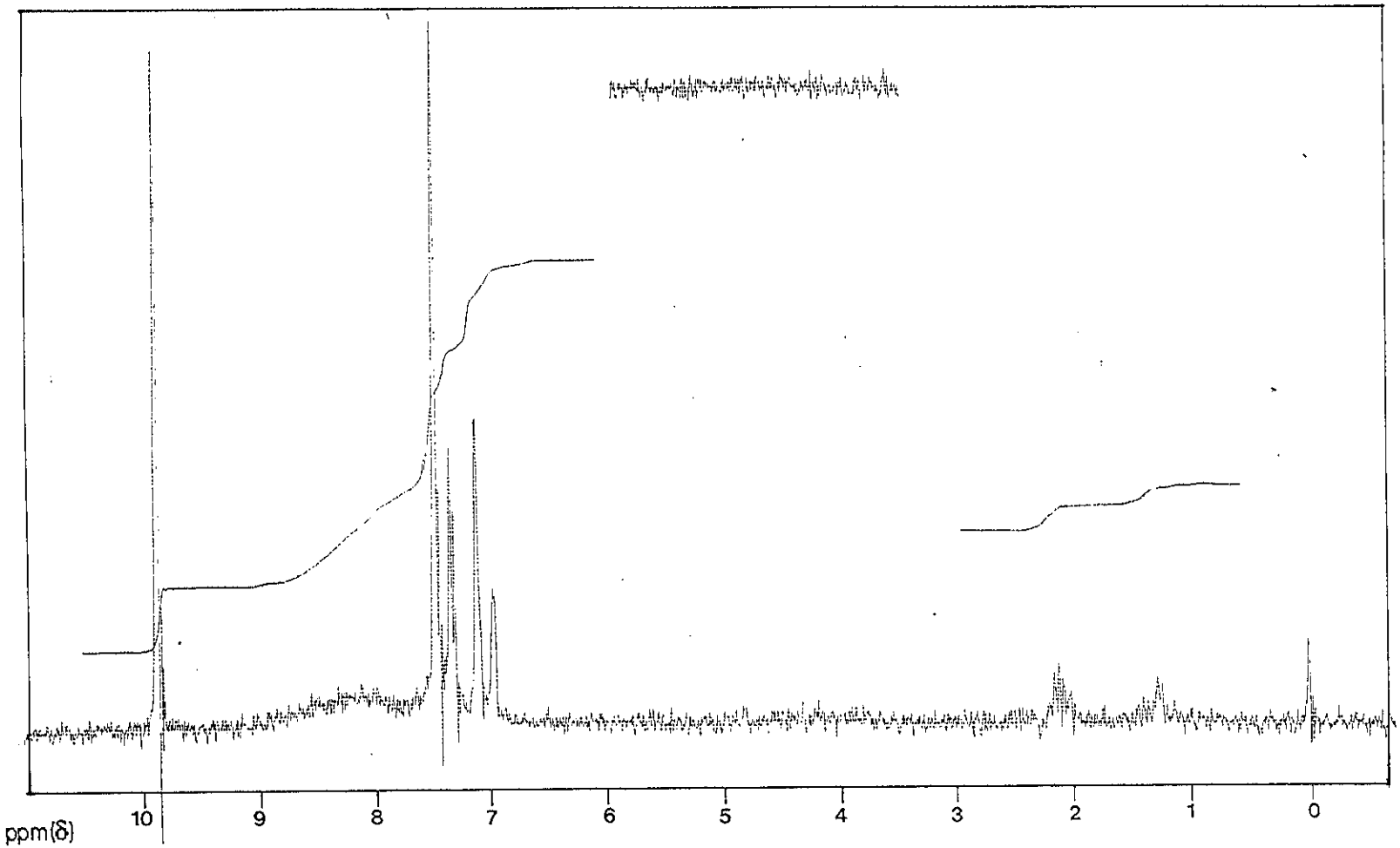
ภาพประกอบ 121 แสดง ^{1}H NMR spectrum (500 MHz) ของสารประกอบ 5,8-dihydroxy-7-methoxyflavanone (155) (Synthetic product) ($CDCl_3$)



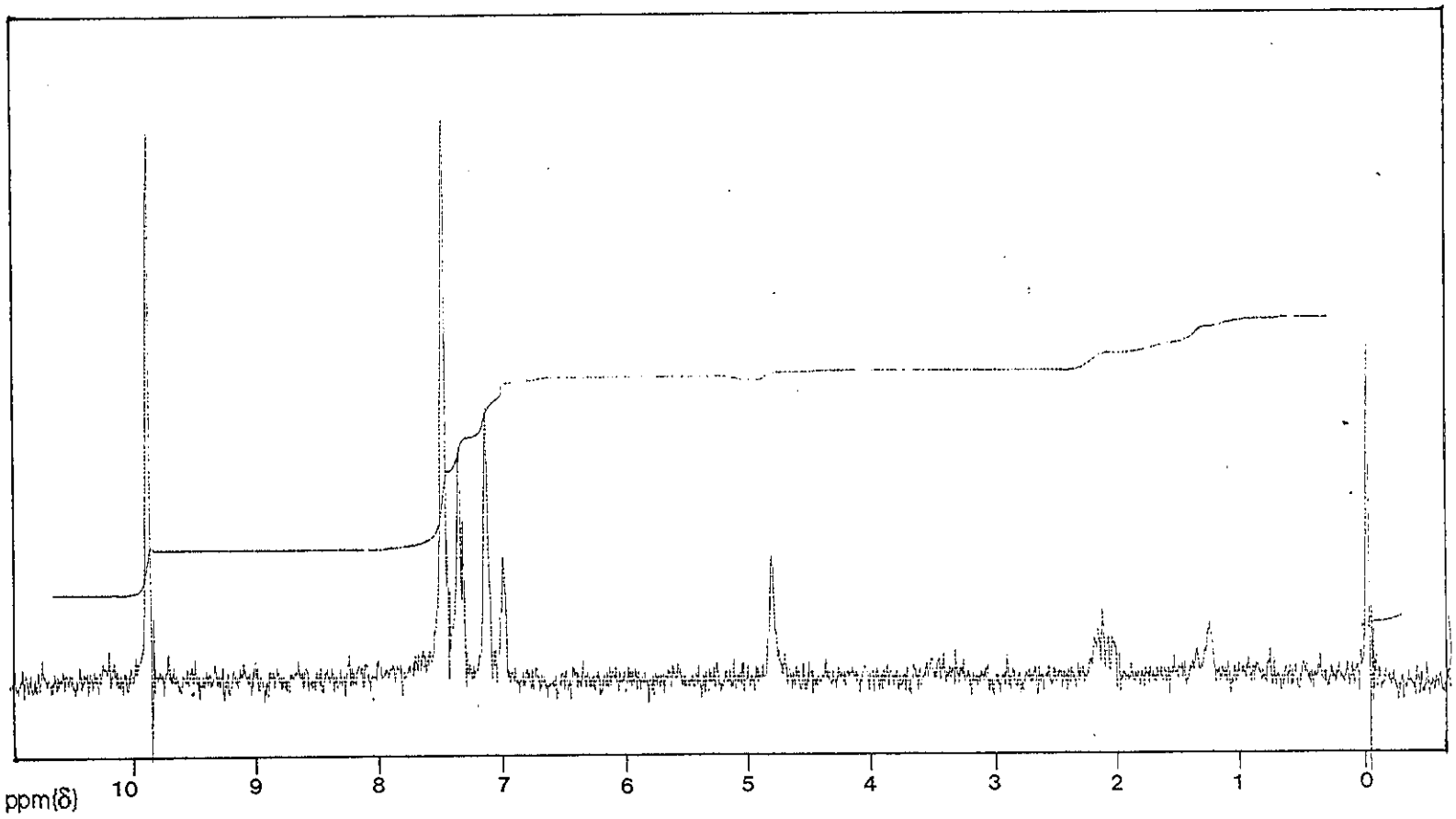
ภาพประกอบ 122 แสดง Mass spectrum ของสารประกอบ 5,8-hydroxy-7-methoxy flavanone (155) (Synthetic product)



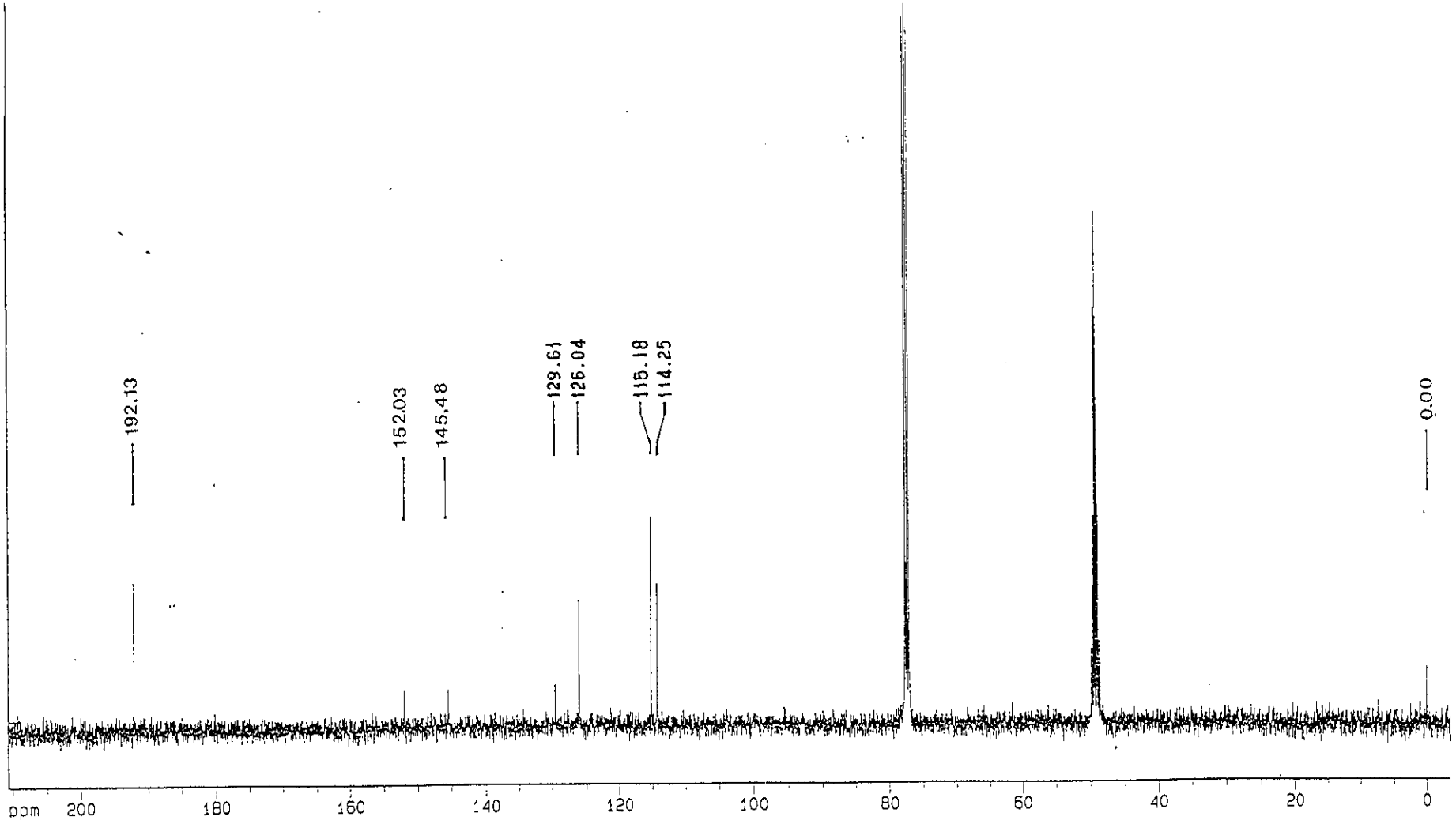
ภาพประกอบ 123 แสดง IR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (Natural product) (KBr)



ภาพประกอบ 124 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (Natural product) ($CDCl_3$+CD_3COCD_3)



ภาพประกอบ 125 แสดง ^{1}H NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (Natural product) ($CDCl_3$+CD_3COCD_3+D_2O)



ภาพประกอบ 126 แสดง ^{13}C NMR spectrum ของสารประกอบ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (156) (Natural product) ($CDCl_3$+CD_3OD)

บรรณานุกรม

จำลอง เพ็งคล้าย. 2515. ไม้ที่มีค่าทางเศรษฐกิจของไทยตอนที่ 1 กรุงเทพฯ : แผนกพฤกษศาสตร์และสัตวศาสตร์ กองค้นคว้า กรมป่าไม้.

รวิวรรณ แซ่ลี้. 2532. "การศึกษาสารเคมีจาก Euphorbia reniformis Bl. และใบนมงัว (*Uvaria dulcis* Dunal)", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ศันสณีย์ วรปัทมศรี. 2527. "การศึกษาหาสูตรโครงสร้างของสารเคมีจากรากนมควาย", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

อนันตชัย ชยันต์เกียรติ. 2525. "การสกัดสารเคมีจากใบและเปลือกลำต้นของต้นนมควายและ Diterpene ester ของไฟเดือนห้า และของพืช Euphorbiaceae อื่นๆในประเทศไทย", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Achenbach, H. and Roffelsberger, B. 1979. "3,6-bis(γ,γ-dimethylallyl)-indole from *Uvaria elliotiana*", *Tetrahedron Letters*. 28, 2571-2574.

Barton, G.M. 1967. "A New *C*-Methyl Flavanone From Diseased (*Poria weirii* Murr.) Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb.) Franco roots", *Canad. J. Chem.* 45, 1020-1022.

Bhardwaj, D.K. ; Jain, R.K. ; Munjal, A. and Prashar, M. 1982. "Syntheses of Two New Naturally Occurring Dihydrochalcones, Uvangolatin & 2′,4′-dihydroxy-4,6′-dimethoxydihydrochalcone", *Indian J. Chem.* 21B, 476-477.

Bhaskar, A. and Seshadri, T.R. 1974. "Syntheses of Pashanone & Its Isomers & Their Derivatives", *Indian J. Chem.* 12, 557-560.

Chantrapromma, K. ; Ganem, B. and Holbert, G.W. 1979. "Shikimate-Derived Metabolites Revised Structure And Total Synthesis of Pipoxide", *Tetrahedron Letters.* 20, 715-718.

Chantrapromma, K. *et al.* 1982. "The Structure of Ferrudiol. A Highly Oxidized Constituent of *Uvaria ferruginea*", *Tetrahedron Letters.* 23, 289-292.

Chantrapromma, K. *et al.* 1989. "5-hydroxy-7-methoxy-1-phenyl-4H-1-benzopyran-4-one(Tectochrysin) and 2,5-Dihydroxy-7-methoxy-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1-benzopyran-4-one: Isolation from Uvaria rufas and X-ray Structures", *Aust. J. Chem.* 42, 2289-93.

Cole, J.R. ; Torrance, S.J. and Wiedhopf, R.M. 1976. "Uvaretin, a New Antitumor Agent from *Uvaria acuminata* (Annonaceae)", *J. Org. Chem.* 41, 1852-1855.

Ganem, B. and Holbert, G.W. 1977. "Arene Oxides in Biosynthesis On The Origin of Crotepoxide,Senepoxide and Pipoxide", *Bioorg. Chem.* 6, 393-396.

Ganem, B. 1978. "From Glucose To Aromatics : Recent Developments In Natural Products of The Shikimic Acid Pathway", *Tetrahedron.* 34, 3353-3383.

Ganem, B. *et al.* 1982. "The Structure of Ferrudiol. A Highly Oxidized Constituent of *Uvaria ferruginea*", *Tetrahedron Letters.* 23, 289-292.

Geissman, T.A. 1962. The Chemistry of Flavonoid Compounds. Oxford : Pergamond Press Ltd.

Geissman, T.A. and Crout, D.H.G. 1969. Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism. Great Britain : Pergamon Press Ltd.

Gupta, R.K. ; Krishnamurti, M. and Parthasarathi, J. 1979. "The Synthesis of Some Recently Isolated Chalcones, Their Analogues and Corresponding Flavanones", *Agric. Biol. Chem.* 43, 2603-2605.

Gupta, R.K. *et al.* 1981. "Synthesis of Chalcones, Flavanones Isolation from *Popowia cauliflora* and Their Analogues", *Agric. Biol. Chem.* 45, 531-533.

Gupta, R.K. et *al.* 1983. "Flavonoids of Andrographis paniculata", *Phytochemistry.* 22, 314-315.

Harborne, J.B. ; Mabry, T.J. and Mabry, H. 1975. The Flavonoids Part 1. New York : Academic Press.

Hisham, A. *et al.* 1990. "Uvariamicin-I,II and III: Three Novel Acetogenins from *Uvaria narum*", *Tetrahedron Letters.* 31, 4649-4652.

Hisham, A. *et al.* 1991a. "Squamocin-28-one and Panalicin, Two Acetogenins from *Uvaria narum*", *Phytochemistry.* 30, 545-548.

Hisham, A. *et al.* 1991b. "Acetogenins from root bark of *Uvaria narum*", *Phytochemistry.* 30, 2373-2377.

Holbert, G.W. *et al.* 1979. "Shikimate-derived Metabolites Revised Structure and Total Synthesis of Pipoxide", *Tetrahedron Letters.* 8, 715-718.

Hollands, R. *et al.* 1968. "Etude Des Constituants Des Fruits D'*Uvaria catocarpa* (Annonacee). Structure Du Senepoxide Et Du Seneol", *Tetrahedron.* 24, 1633-1650.

Hufford, C.D. and W.L. Lasswell, Jr. 1976. "Uvaretin and Isouvaretin. Two Novel Cytotoxic C-Benzylflavanones from *Uvaria chamae*", *J. Org. Chem.* 41, 1297-1298.

Hufford, C.D. and W.L. Lasswell, Jr. 1977a. "Cytotoxic C-Benzylated Flavonoids from *Uvaria chamae*", *J. Org. Chem..* 42, 1295-1302.

Hufford, C.D. and W.L. Lasswell, Jr. 1977b. "Aromatic Constituents from *Uvaria chamae*", *Phytochemistry.* 16, 1439-1441.

Hufford, C.D. and W.L. Lasswell, Jr. 1978a. "Antimicrobial Activities of Constituents of *Uvaria chamae*", *Lloydia.* 41, 156-160.

Hufford, C.D. and W.L. Lasswell, Jr. 1979. "Uvarinol: a Novel Cytotoxic Tribenzylated Flavanone from *Uvaria chamae*", *J. Org. Chem.* 44, 4709-4710.

Hufford, C.D. ; W.L. Lasswell, Jr. and El-Sohly, H.N. 1979. "Two New C-Benzylated Flavanones from Uvaria chamae and ^{13}C-NMR Analysis of Flavanone Methyl Ethers", *J. Nat. Prod.* 42, 264-270.

Hufford, C.D. and Oguntimein, B.O. 1980a. "Dihydrochalcones from *Uvaria angolensis*", *Phytochemistry.* 19, 2036-2038.

Hufford, C.D. *et al.* 1980b. "Vafzelin and Uvafzelin, Novel Constituents of *Uvaria afzelii*", *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7365-7369.

Hufford, C.D. and Oguntimein, B.O. 1981. "New Flavonoid and Coumarin Derivatives of *Uvaria afzelii*", *J. Org. Chem.* 46, 3073-3078.

Hufford, C.D. and Oguntimein, B.O. 1982. "New Dihydrochalcones and Flavanones From *Uvaria angolensis*", *J. Nat. Prod.* 45, 337-342.

Hufford, C.D. and Oguntimein, B.O. 1987. "Angoluvarin, an Antimicrobial Dihydrochalcone from *Uvaria angolensis*", *J. Org. Chem.* 52, 5286-5288.

Jain, A.C. ; Lal, P. and Seshadri, T.R. 1969. "The Synthesis of 6-C-Methylnaringenin (Poriol) and an Unambiguous Synthesis of Its 7,4′-dimethyl Ether", *Tetrahedron.* 25, 283-286.

Jolad, S.D. *et al.* 1981. "Structure of Zeylenol and Zeylena, Constituents of *Uvaria zeylanica* (Annonaceae)", *J. Org. Chem.* 46, 4267-4272.

Jolad, S.D. *et al.* 1982. "Uvaricin, a New Antitumor Agent from *Uvaria accuminata* (Annonaceae)", *J. Org. Chem.* 47, 3151-3153.

Jolad, S.D. *et al.* 1985. "Desacetyluvaricin from *Uvaria accuminata*, Configuration of Uvaricin at C-36", *J. Nat. Prod.* 48, 644-645.

Joshi, B.S. and Gawad, D.H. 1974. "Flavanones from The Stem of *Unona lawii* Hook.f. & Thomas.: Isolation of Lawinal,Desmethoxymatteucinol,Desmethoxy mateucinol-7-methyl Ether & A Synthesis of Lawinal", *Indian J. Chem.* 12, 1033-1037.

Kodpinid, M. *et al.* 1983. "Structures of β-senepoxide, Tingtanoxide and Their Diene Precursors", *Tetrahedron Letters.* 24, 2019-2022.

Kodpinid, M. *et al.* 1984. "Benzyl benzoate from The Root of *Uvaria purpurea*", *Phytochemistry.* 23, 199-200.

Kodpinid, M. ; Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y. 1985. "Benzyl benzoates and *o*-Hydroxybenzyl Flavanones from *Uvaria ferruginea*", *Phytochemistry.* 24, 3071-3072.

Kupchan, S.M. *et al.* 1968. "Crotepoxide, a Novel Cyclohexane Diepoxide Tumor Inhibitor From *Croton macrostachys*", *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2982-2983.

Kupchan, S.M. ; Hemingway, R.J. and Smith, R.M. 1969. "Tumor Inhibitors. XLV.

Crotepoxide, a Novel Cyclohexane Diepoxide Tumor Inhibitor from *Croton macrostachys*", *J.Org.Chem.* 34, 3898-3902.

Leboeuf, M. *et al.* 1982. "The Phytochemistry of The Annonaceae", *Phytochemistry.* 21, 2783-2813.

Lojanapiwatna, V. *et al.* 1981. "The Flavonoids of *Uvaria rufas*", *J. Sci. Soc. Thailand.* 7, 83-86.

Macek, K. 1972. Pharmaceutical Applications of Thin-layer And Paper Chromatography. 279. Netherlands : Elsevier Publishing Company.

Markham, K.R. 1982. Techniques of Flavonoid Identification, 1-3. Great Britain : Academic Press Inc.(London)Ltd.

Mayer, R. 1990. "Flavonoids From Leptospermum scoparium", *Phytochemistry.* 29, 1340-1342.

Muhammad, I. and Waterman, P.G. 1985. "Chemistry of The Annonaceae, Part 18. Benzylated Indoles and Dihydrochalcones in *Uvaria angolensis* From Tanzania", *J. Nat. Prod.* 48, 571-580.

Muhammad, I. and Waterman, P.G. 1988. "Chemistry of The Annonaceae, Part XXVI. The Uvarisesquiterpenes, a Novel Type of Benzylated Sesquiterpene from *Uvaria angolensis*", *J. Nat. Prod.* 51, 719-724.

Nkunya, M.H.H. 1985. "7-Methyljuglone, Diuvaretin and Benzyl benzoates from The Root Bark of *Uvaria kirkii*", *J. Nat. Prod.* 48, 999-1000.

Nkunya, M.H.H. *et al.* 1987a. "Cyclohexenes Epoxides (+)-Pandoxide, (+)-β-Senepoxide and (-)-Pipoxide, from *Uvaria pandensis*", *Phytochemistry.* 26, 2563-2567.

Nkunya, M.H.H. ; Weenen, H. and Koyi, N.J. 1987b. "3-Farnesylindole from *Uvaria pandensis* Verdc.", *Phytochemistry.* 26, 2402-2403.

Nkunya, M.H.H. and Weenen, H. 1989. "Two Indolosesquiterpenes from *Uvaria pandensis*", *Phytochemistry.* 28, 2217-2218.

Nkunya, M.H.H. *et al.* 1990a. "Schefflerin and Isoschefflerin: Prenylated chalcones and Other Constituents of *Uvaria scheffleri*", *Phytochemistry.* 29, 1261-1264.

Nkunya, M.H.H. and Weenen, H. 1990b. "Lucidene, a Bis(Benzopyranyl) Sesquiterpene from *Uvaria lucida*", *J. Org. Chem.* 55, 5107-5109.

Nkunya, M.H.H. *et al.* 1991. "Antimalarial Activity of Tanzanian Plants and Their Active Constituents : The Genus *Uvaria*", *Planta medica.* 57, 341-343.

Nkunya, M.H.H. ; Waibel, R. and Achenbach, H. 1993a. "Three Flavonoids from The Stem Bark of The Antimalarial *Uvaria dependens*", *Phytochemistry.* 34, 853-856.

Nkunya, M.H.H. *et al.* 1993b. "Benzylated Dihydrochalcones from *Uvaria leptocladon*", *Phytochemistry*. 32, 1297-1300.

Okorie, D.A. 1977. "New Benzyldihydrochalcones from *Uvaria chamae*", *Phytochemistry*. 16, 1591-1594.

Panichpol, K. and Waterman, P.G. 1978. "Novel flavonoids From The Stem of Popowia cauliflora", *Phytochemistry*. 17, 1363-7.

Pouchert, C.J. and Campbell, J.R. 1974. The Aldrich Library of NMR Spectra Vol.VI. USA : Aldrich Chemical Company Inc.

Pouchert, C.J. 1974. The Aldrich Library of Infrared Spectra ed. III 920A, USA : Aldrich Chemical Company Inc.

Schulte, G.R. *et al.* 1982a. "The Structure of Ferrudiol. A Highly Oxidized Constituent of Uvaria ferruginea", *Tetrahedron Letters*. 23, 289-292.

Schulte, G.R. *et al.* 1982b. "Studies on Highly Oxidized Cyclohexenes. Constitution of a New Key Metabolic Intermediate", *Tetrahedron Letters*. 23, 4303-4304.

Sehgal, J.M. *et al.* 1955. "Synthetic Experiments in The Benzopyrone Series. Part LVII. Synthesis of 5:6:7:8:4′-Pentamethoxy Flavanone and Flavone: The Constitution of Ponkanetin", *Proc. Indian. Acad. Sci.* 42A, 252-254.

Singh, J. ; Dhar, K.L. ; Atal, C.K. 1970. "Studies On The Genus *Piper* X Structure of Pipoxide. A New Cyclohexene Epoxide From *P. Hookeri* Linn.", *Tetrahedron.* 26, 4403-4406.

Thebtaranonth, C. and Thebtaranonth, Y. 1986. "Naturally Ocurring Cyclohexene Oxides", *Acc. Chem. Res.* 19, 84-90.

Varma, R.S. and Varma, M. 1982. "Oxidation of Flavanones With Thallium(III) Nitrate(TTN). A Convenient Route to Flavones.", *Synthetic communications.* 12, 927-930.

Vieira, C. *et al.* 1980. "4-Hexadecenylphenol and Flavonoids From *Piper hispidum*", *Planta medica.* 39, 153-156.

Waterman, P.G. and Pootakahm, K. 1979. "Chemical Studies on The Annonaceae. V. The Flavonoids of The Fruit of *Popowia cauliflora* Chipp.", *Planta medica.* 35, 366-369.

Wollenweber, E. 1982. "The Occurrence of Flavanones in The Farinose Exudate of The Fern *Onychium siliculosum*", *Phytochemistry.* 21, 1462-1464.

Wollenweber, E. and Yatskievych, G. 1982. "Flavonoid Esters From The Fern *Notholaena neglecta*", *J. Nat. Prod.* 45, 216-219.

Wollenweber, E. *et al.* 1985. "Flavonoids From Chemotypes of The Goldback Fern, *Pityrogramma triangularis*", *Phytochemistry.* 24, 965-971.

Wollenweber, E. and Scheele, C. 1987. "New Flavonoids From Cheilanthoid Ferns", *J. Nat. Prod.* 50, 181-187.

Wu, T.S. *et al.* 1981. "Flavanone And Other Constituents From *Onychium siliculosum*", *Phytochemistry*. 20, 527-529.

ภาคผนวก

Table 14 Crystal data and structure refinement for 5-hydroxy-6,7-dimethoxy-flavanone (152)

Empirical formula	$C_{17}H_{16}O_5$
Formula weight	300.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P\ 2_1/c$
Unit cell dimensions	a = 9.722(3) A; α = 90 $^{\circ}$
	b = 7.475(2) A; β = 99.75(1) $^{\circ}$
	c = 20.255(5) A; γ = 90 $^{\circ}$
Volume	1450.7(7) A^3
Z	4
Density (Calculated)	1.375 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.101 mm^{-1}
F(000)	632
Crystal size	0.36 x 0.48 x 0.62 mm.
Theta range for data collection	2.04 to 27.52 $^{\circ}$
Index ranges	-1<=h,=12, -1<=K<=9, -26<=1<=26
Reflections collected	4460
Independent reflections	3305 [R(int) = 0.0418]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices [I>2sigma (I)]	R_1 = 0.0517, wR_2 = 0.1516
R indice (all data)	R_1 = 0.0698, wR_2 = 0.1655

Table 15 Bond lengths (A) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)

	Bond lengths		Bond lengths
O(1) - C(9)	1.363(2)	C(4) - C(9)	1.404(2)
O(1) - C(1)	1.443(2)	C(4) - C(5)	1.416(2)
O(2) - C(3)	1.235(2)	C(5) - C(6)	1.375(3)
O(3) - C(5)	1.350(2)	C(6) - C(7)	1.403(2)
O(4) - C(6)	1.376(2)	C(7) - C(8)	1.389(2)
O(4) - C(16)	1.414(3)	C(8) - C(9)	1.377(2)
O(5) - C(7)	1.350(2)	C(10) - C(11)	1.378(3)
O(5) - C(17)	1.431(3)	C(10) - C(15)	1.383(3)
C(1) - C(10)	1.504(2)	C(11) - C(12)	1.377(3)
C(1) - C(2)	1.510(3)	C(12) - C(13)	1.368(4)
C(2) - C(3)	1.501(3)	C(13) - C(14)	1.359(4)
C(3) - C(4)	1.441(2)	C(14) - C(15)	1.379(3)

Table 16 Angles (degree) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)

	Angles (degree)		Angles (degree)
C(9)-O(1)-C(1)	115.61(13)	C(5)-C(6)-C(7)	119.4(2)
C(6)-O(4)-C(16)	114.8(2)	O(4)-C(6)-C(7)	120.2(2)
C(7)-O(5)-C(17)	118.1(2)	O(5)-C(7)-C(8)	124.0(2)
O(1)-C(1)-C(10)	107.62(14)	O(5)-C(7)-C(6)	115.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)	110.3(2)	C(8)-C(7)-C(6)	121.0(2)
C(10)-C(1)-C(2)	113.3(2)	C(9)-C(8)-C(7)	119.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	111.7(2)	O(1)-C(9)-C(8)	117.0(2)
O(2)-C(3)-C(4)	122.5(2)	O(1)-C(9)-C(4)	121.3(2)
O(2)-C(3)-C(2)	121.2(2)	C(8)-C(9)-C(4)	121.7(2)
C(4)-C(3)-C(2)	116.3(2)	C(11)-C(10)-C(15)	118.6(2)
C(9)-C(4)-C(5)	118.0(2)	C(11)-C(10)-C(1)	122.2(2)
C(9)-C(4)-C(3)	120.5(2)	C(15)-C(10)-C(1)	119.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.4(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.7(2)
O(3)-C(5)-C(6)	118.8(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.1(2)
O(3)-C(5)-C(4)	120.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.8(2)
C(5)-C(6)-O(4)	120.3(2)	C(14)-C(15)-C(10)	120.0(2)

Dihedral angles formed by LSQ - planes

plane	-	plane	angle (e.s.d.)
1		2	78.11(0.05)

Ring 1 : Sofa conformation

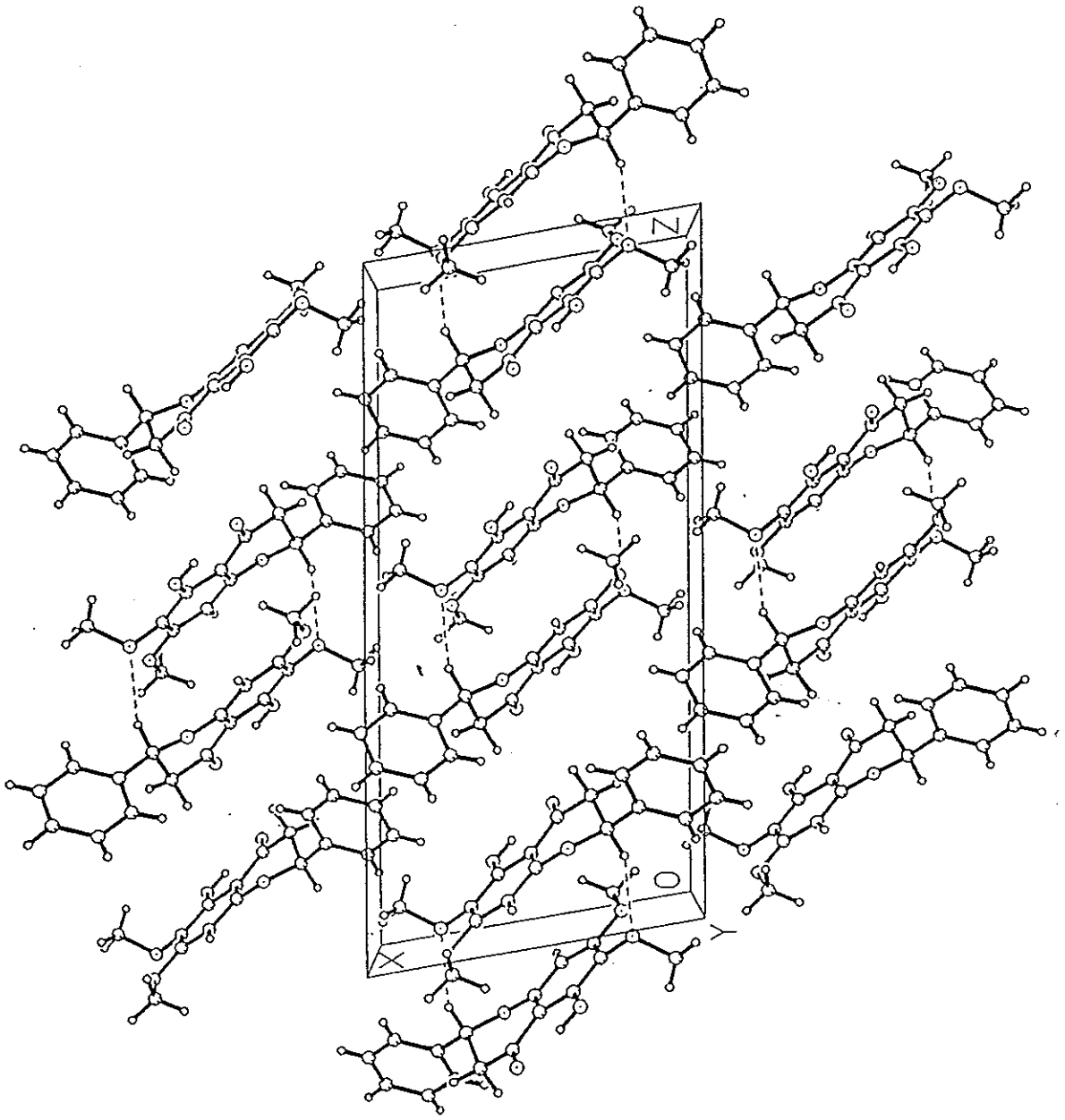
Table 17 Hydrogen coordinate (x 10^4) and isotropic displacement parameters (A^2x10^3) for 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152)

	X	Y	Z	U(eq)
H(30)	4263 (27)	-3071(35)	3682(13)	68(7)
H(1)	7733(22)	1232(31)	4058(11)	56(6)
H(2A)	7553(25)	-444(32)	3040(12)	63(6)
H(2B)	6205(33)	807(43)	2694(16)	98(9)
H(8)	4304(23)	3770(34)	4465(11)	60(6)
H(11)	6685(29)	4174(35)	2639(13)	76(7)
H(12)	8147(27)	6121(39)	2260(13)	76(8)
H(13)	10481(28)	6389(40)	2635(13)	85(8)
H(14)	11287(31)	4449(36)	3535(14)	81(8)
H(15)	9849(28)	2439(38)	3953(14)	77(8)
H(16A)	282(51)	-542(75)	4377(25)	161(19)
H(16B)	173(43)	-2331(57)	4546(20)	128(12)
H(16C)	941(48)	-1986(65)	3946(23)	155(17)
H(17A)	2366(29)	4973(41)	4870(14)	85(8)
H(17B)	3481(31)	4161(38)	5497(14)	84(8)
H(17C)	1807(31)	4220(38)	5491(15)	88(8)

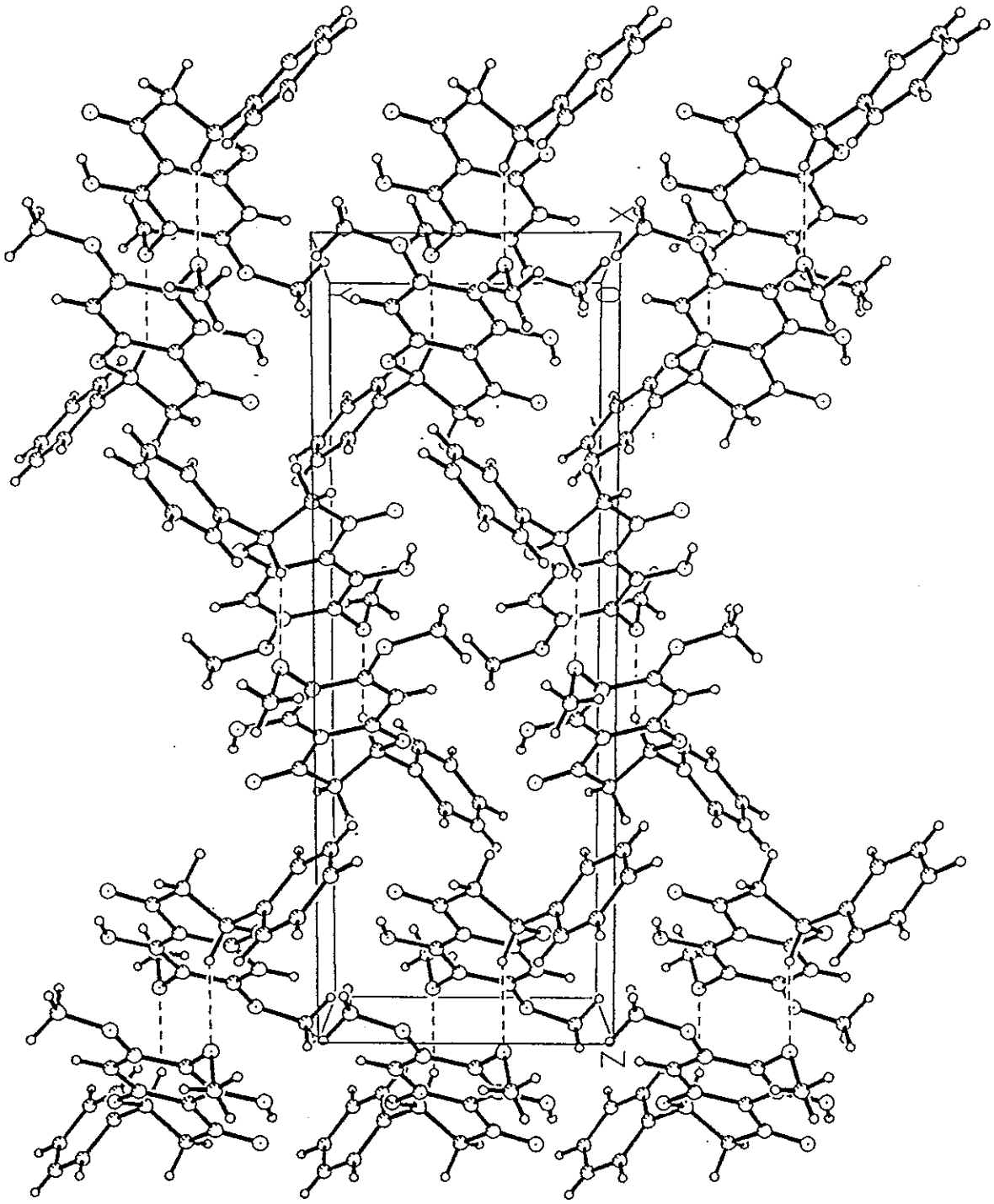
Possible hydrogen bonds in 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone

Donor - H	Donor.....Acceptor	H.....Acceptor	Donor - H.....Acceptor
O3 - H3O	O3 .....O2 (0)	H3O O2 (0)	O3 - H3O.....O2 (0)
0.874(.028)	2.588(.003)	1.765(.028)	156.04(2.55)
C1 - H1	C1 .....O4 (1)	H1 .....O4 (1)	C1 - H1 .....O4 (1)
1.048 (.021)	3.308(.003)	2.390(.023)	145.45(1.68)

Equivalent positions: (0) x,y,z (1) -x+1, -y, -z+1



ภาพประกอบ 127 แสดงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของผลึก 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (มองด้านระนาบ XZ)



ภาพประกอบ 128 แสดงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของผลึก 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (152) (มองด้านระนาบ YZ)

Crystal data and structure refinement for 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)

Cell dimensions	a	b	c	alpha	beta	gamma
	36.8580	6.5970	12.1450	90.0000	101.2500	90.0000
	.0010	.0020	.0012	.0100	.0000	.0090
	a*	b*	c*	alpha*	beta*	gamma*
	.0277	.1516	.0840	90.0000	78.7500	90.0000

Cell volume 2896.341 .928

Space group -c 2yc

Crystal axes monoclinic b
Lattice type centrosymmetric C
Total symops 8

Symops on the bdf:

1	+x,	+y,	+z
2	-x,	+y,	1/2-z

Radiation wavelength .71073 1 xrays

Expected Cell Contents

Number	Type	At.Wt.	At.No.	Electrons	Bond R.	Cont.R.	f'	f''
136	C	12.01	6	6	.770	2.020	.002	.002
128	H	1.01	1	1	.370	1.620	.000	.000
40	O	16.00	8	8	.740	1.990	.008	.006

Molecular content of cell 8.0

Calculated density 1.377 megagrams per cubic metre

Table 18 Atomic Positional and Isotropic Displacement Parameters for 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)

Atomic Positional and Isotropic Displacement Parameters

	x/a	y/b	z/c	U
O(1)	-0.13708	0.09735	-0.01697	* 0.0482
O(2)	-0.12218	-0.27730	-0.27194	* 0.0575
O(3)	-0.07146	-0.00816	-0.31684	* 0.0486
O(4)	-0.04987	0.56980	-0.06893	* 0.0572
O(5)	-0.09763	0.43165	0.04648	* 0.0613
C(1)	-0.20719	-0.00698	0.03622	* 0.0697
C(2)	-0.23457	-0.02527	0.09708	* 0.0789
C(3)	-0.23262	-0.17736	0.17517	* 0.0733
C(4)	-0.20209	-0.29852	0.19344	* 0.0867
C(5)	-0.17518	-0.28186	0.13079	* 0.0705
C(6)	-0.17691	-0.13131	0.05164	* 0.0518
C(7)	-0.14664	-0.11600	-0.01433	* 0.0506
C(8)	-0.15573	-0.19536	-0.13161	* 0.0547
H(8A)	-0.1784	-0.1339	-0.1693	0.080
H(8B)	-0.1599	-0.3388	-0.1291	0.080
C(9)	-0.12661	-0.15669	-0.19922	* 0.0455
C(10)	-0.10485	0.02979	-0.17036	* 0.0396
C(11)	-0.07829	0.10340	-0.22807	* 0.0399
C(12)	-0.06047	0.28609	-0.19954	* 0.0433
C(13)	-0.06700	0.39309	-0.10656	* 0.0422
C(14)	-0.09261	0.32532	-0.04564	* 0.0470
C(15)	-0.11194	0.14632	-0.07874	* 0.0386
C(16)	-0.04659	0.07221	-0.38197	* 0.0511
C(17)	-0.02405	0.65292	-0.12939	* 0.0626
H(1)	-0.2058	0.1048	-0.0149	0.088
H(2)	-0.2525	0.0638	0.0845	0.082
H(3)	-0.2552	-0.1775	0.2282	0.061
H(4)	-0.2158	-0.4520	0.1876	0.269
H(5)	-0.1514	-0.3740	0.1390	0.088
H(7)	-0.1220	-0.1807	0.0364	0.073
H(12)	-0.0387	0.3217	-0.2357	0.038
H(16A)	-0.0260	0.0801	-0.3395	0.063
H(16B)	-0.0558	0.2086	-0.4154	0.050
H(16C)	-0.0464	-0.0457	-0.4495	0.042
H(17A)	-0.0008	0.5702	-0.1351	0.046
H(17B)	-0.0156	0.7875	-0.0987	0.086
H(17C)	-0.0344	0.6522	-0.2091	0.075
H(5O)	-0.1040	0.3353	0.1019	0.123

Table 19 Bond Angles (degrees) for 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)

Bond Angles	(degrees)
C(7)-O(1)-C(15)	116.291(2)
C(11)-O(3)-C(16)	118.32(1)
C(13)-O(4)-C(17)	118.068(5)
C(14)-O(5)-H(5O)	108.48(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122.777(6)
C(2)-C(1)-H(1)	123.239(5)
C(6)-C(1)-H(1)	113.57(1)
C(1)-C(2)-C(3)	119.547(4)
C(1)-C(2)-H(2)	117.184(7)
C(3)-C(2)-H(2)	123.26(1)
C(2)-C(3)-C(4)	118.128(8)
C(2)-C(3)-H(3)	116.286(5)
C(4)-C(3)-H(3)	125.026(5)
C(3)-C(4)-C(5)	121.864(6)
C(3)-C(4)-H(4)	99.89(2)
C(5)-C(4)-H(4)	113.651(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.491(4)
C(4)-C(5)-H(5)	125.484(6)
C(6)-C(5)-H(5)	113.987(9)
C(1)-C(6)-C(5)	117.00(1)
C(1)-C(6)-C(7)	123.983(6)
C(5)-C(6)-C(7)	118.989(4)
O(1)-C(7)-C(6)	106.629(3)
O(1)-C(7)-C(8)	109.204(6)
O(1)-C(7)-H(7)	102.396(9)
C(6)-C(7)-C(8)	115.756(5)
C(6)-C(7)-H(7)	107.417(5)
C(8)-C(7)-H(7)	114.352(8)
C(7)-C(8)-H(8A)	108.602(8)
C(7)-C(8)-H(8B)	108.858(6)
C(7)-C(8)-C(9)	114.370(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.629(9)
H(8A)-C(8)-C(9)	108.477(6)
H(8B)-C(8)-C(9)	108.704(2)
O(2)-C(9)-C(8)	119.79(1)

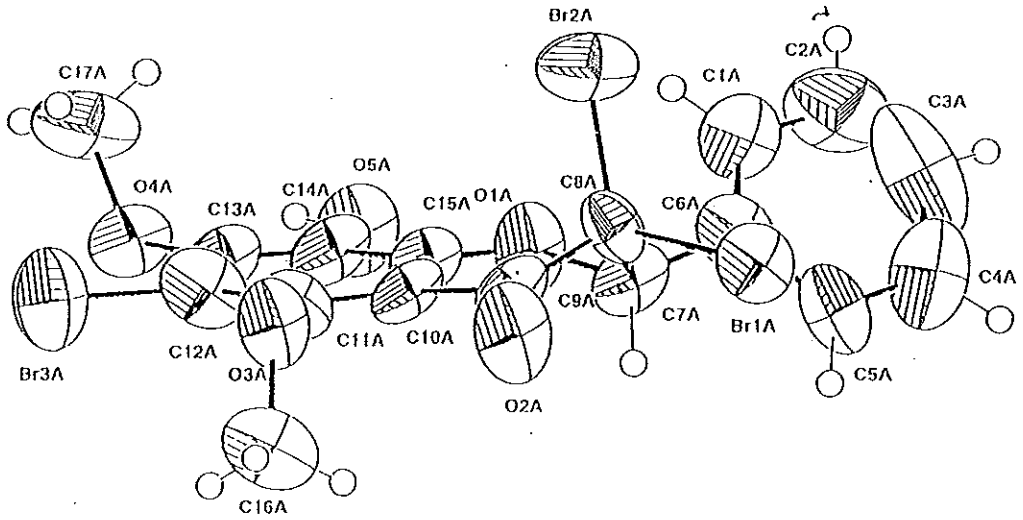
Table 19 Bond Angles (degree) for (154) (continued)

O(2)-C(9)-C(10)	124.88(1)
C(8)-C(9)-C(10)	115.322(3)
C(9)-C(10)-C(11)	124.960(4)
C(9)-C(10)-C(15)	117.667(8)
C(11)-C(10)-C(15)	117.36(1)
O(3)-C(11)-C(10)	117.56(1)
O(3)-C(11)-C(12)	120.949(8)
C(10)-C(11)-C(12)	121.447(4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.738(7)
C(11)-C(12)-H(12)	118.040(2)
C(13)-C(12)-H(12)	120.669(8)
O(4)-C(13)-C(12)	124.350(7)
O(4)-C(13)-C(14)	114.684(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.96(1)
O(5)-C(14)-C(13)	119.27(1)
O(5)-C(14)-C(15)	121.854(7)
C(13)-C(14)-C(15)	118.849(5)
O(1)-C(15)-C(10)	124.18(1)
O(1)-C(15)-C(14)	114.333(4)
C(10)-C(15)-C(14)	121.486(7)
O(3)-C(16)-H(16A)	106.721(5)
O(3)-C(16)-H(16B)	110.431(7)
O(3)-C(16)-H(16C)	104.04(1)
H(16A)-C(16)-H(16B)	112.659(8)
H(16A)-C(16)-H(16C)	110.944(4)
H(16B)-C(16)-H(16C)	111.59(2)
O(4)-C(17)-H(17A)	118.72(1)
O(4)-C(17)-H(17B)	110.226(8)
O(4)-C(17)-H(17C)	109.987(5)
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.19(1)
H(17A)-C(17)-H(17C)	95.752(2)
H(17B)-C(17)-H(17C)	114.478(6)

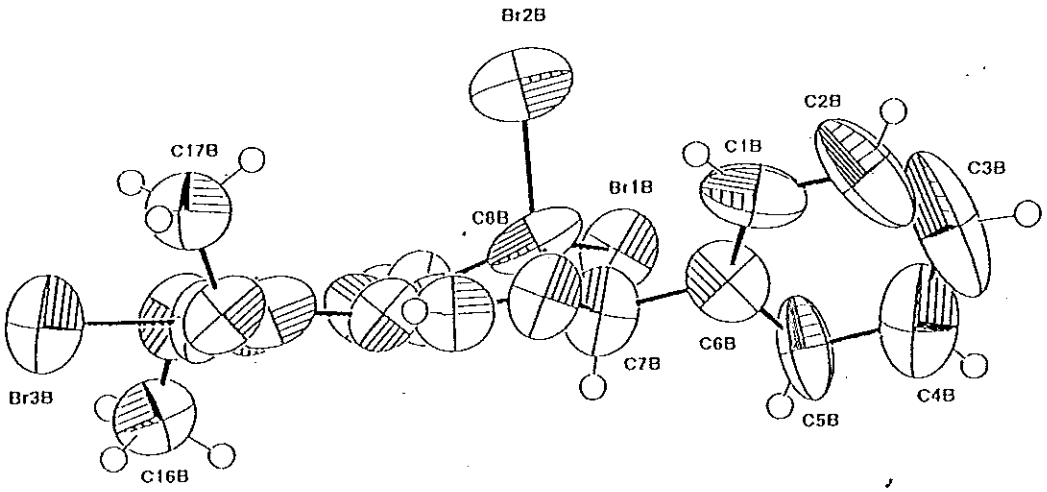
Table 20 Bond Distances (Angstroms) for 8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (154)

Bond Distances	(Angstroms)
O(1)-C(7)	1.4528(4)
O(1)-C(15)	1.3405(0)
O(2)-C(9)	1.2231(2)
O(3)-C(11)	1.3687(1)
O(3)-C(16)	1.4248(0)
O(4)-C(13)	1.3616(3)
O(4)-C(17)	1.4206(0)
O(5)-C(14)	1.3634(1)
O(5)-H(5O)	.9878(1)
C(1)-C(2)	1.3676(0)
C(1)-C(6)	1.3682(2)
C(1)-H(1)	.9716(2)
C(2)-C(3)	1.3729(2)
C(2)-H(2)	.8746(1)
C(3)-C(4)	1.3627(1)
C(3)-H(3)	1.1460(0)
C(4)-C(5)	1.3672(0)
C(4)-H(4)	1.1267(3)
C(5)-C(6)	1.3750(2)
C(5)-H(5)	1.0546(1)
C(6)-C(7)	1.4986(0)
C(7)-C(8)	1.4930(1)
C(7)-H(7)	1.0815(0)
C(8)-H(8A)	.9600(0)
C(8)-H(8B)	.9600(3)
C(8)-C(9)	1.4951(0)
C(9)-C(10)	1.4730(3)
C(10)-C(11)	1.3975(0)
C(10)-C(15)	1.4181(2)
C(11)-C(12)	1.3839(3)
C(12)-C(13)	1.3919(1)
C(12)-H(12)	1.0153(0)
C(13)-C(14)	1.3823(0)
C(14)-C(15)	1.3971(3)
C(16)-H(16A)	.8331(0)
C(16)-H(16B)	1.0180(2)
C(16)-H(16C)	1.1313(2)
C(17)-H(17A)	1.0290(0)
C(17)-H(17B)	.9895(2)
C(17)-H(17C)	.9682(0)

ภาพประกอบ 129 แสดงโครงสร้างของโมเลกุล A ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160)



ภาพประกอบ 130 แสดงโครงสร้างของโมเลกุล B ของผลึกสารประกอบ 3,3,6-tribromo-8-hydroxy-5,7-dimethoxyflavanone (160)



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาววัชรี สีห์ชำนาญธุระกิจ

วัน เดือน ปี เกิด 30 กันยายน 2510

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2532