การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกมะลิ (*JASMINUM SAMBAC*)

โดย
นางสาวมลิวัลย์ หาญปรีชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีศึกษา
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974 - 464 - 420 - 6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE FLOWERS OF *JASMINUM SAMBAC*

By

Maliwan Harnpreecha

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF SCIENCE

Department of Chemistry

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2003

ISBN 974 - 464 - 420 - 6

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกมะลิ (*JASMINUM SAMBAC*)” เสนอโดย นางสาวมลิวัลย์ หาญปรีชา เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

……..…….
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จิราวรรณ คงคล้าย)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
วันที่…….เดือน……..พ.ศ……..

ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

……ประธานกรรมการ
(ดร.นฤมล เผือกขาว)
……../……./……..

……กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล)
……../……./……..

……กรรมการ
(ดร. สมเกียรติ ธาดานิติ)
……../……./……..

……กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรชัย นิมจิรวัฒน์)
……../……./……..

……กรรมการ
(ดร.อำนาจ สิทธัตตระกูล)
……../……./……..

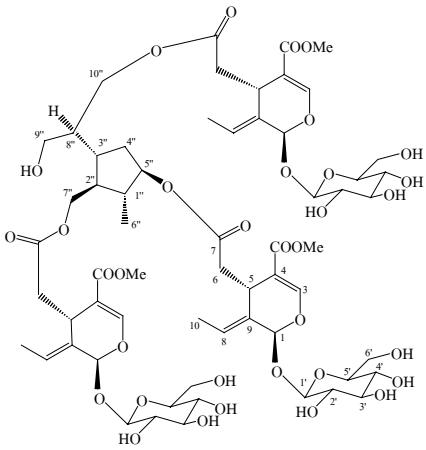
K 43513002 : สาขาวิชาเคมีศึกษา

คำสำคัญ : องค์ประกอบทางเคมีของดอกมะลิ / พืชสมุนไพร

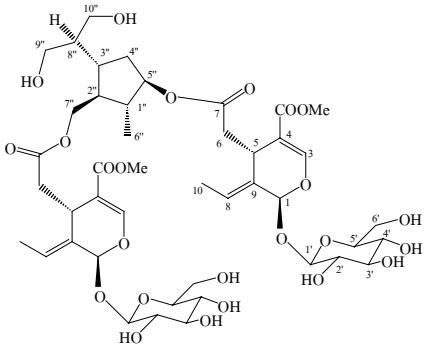
มลิวัลย์ หาญปรีชา : การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกมะลิ (*JASMINUM SAMBAC*) (CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE FLOWERS OF *JASMINUM SAMBAC*) อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ : ศ. ดร.พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล. 72 หน้า. ISBN 974–464–420–6

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของ *Jasminum sambac* (มะลิ) สามารถแยกสารประกอบบริสุทธิ์ได้ 4 ชนิด คือ JSF–1, JSF–2, JSF–3 และ JSF–4 จากส่วนสกัด EtOH ของดอกมะลิ

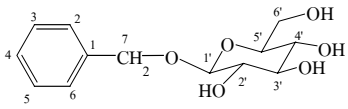
ข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของอนุพันธ์ acetateของสาร JSF–1, JSF–2 และ JSF–3 คือ JSF–1a, JSF–2a และ JSF–3a ทำให้สามารถระบุโครงสร้างของสารประกอบทั้งสามชนิดดังกล่าว ได้ดังนี้



JSF–3

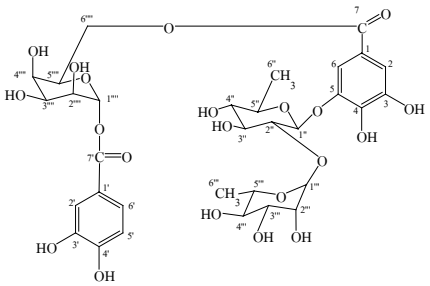


JSF–2

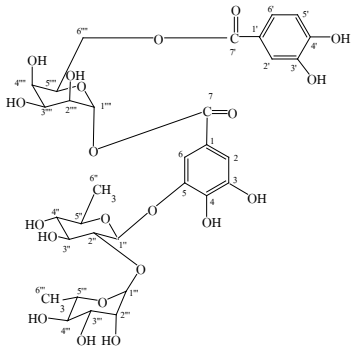


JSF–1

จากข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของอนุพันธ์ acetate 2 ตัว ของ JSF–4 คือ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 ทำให้สรุปได้ว่า JSF–4 อาจจะมีโครงสร้างได้ 2 แบบ ดังนี้



JSF–4 (structure 1)



JSF–4 (structure 2)

ภาควิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนักศึกษา .....

ลายมือชื่ออาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ .....

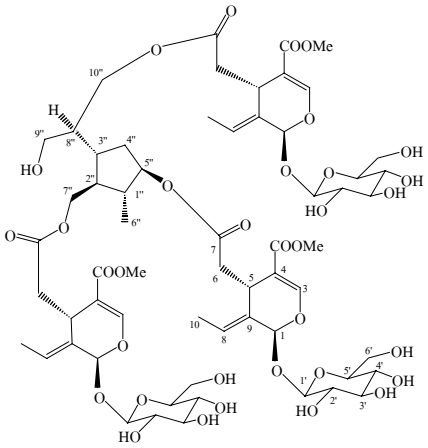
K 43513002 : MAJOR : CHEMICAL STUDIES

KEY WORD : CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE FLOWERS OF *JASMINUM SAMBAC.* / NATURAL PRODUCT

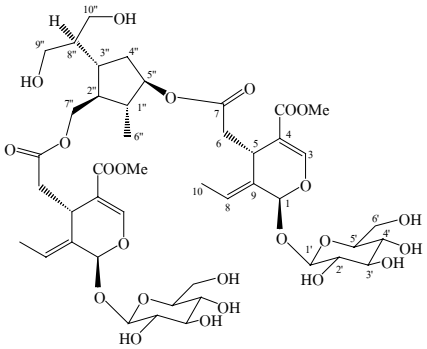
MALIWAN HARNPREECHA : CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE FLOWERS OF *JASMINUM SAMBAC.* THESIS ADVISOR : PROF. PITTAYA TANTIWACHWUTTIKUL. 72 pp.

ISBN 974–464–420–6

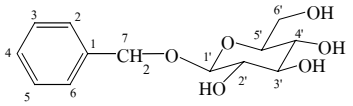
From the ethanolic extract of fresh flowers of *Jasminum sambac*, four compounds, JSF–1, JSF–2, JSF–3 and JSF–4 have been isolated. Structures of JSF–1, JSF–2 and JSF–3 which were determined as their acetate derivatives, JSF–1a, JSF–2a and JSF–3a were established on the basis of their spectroscopic data.



JSF–3

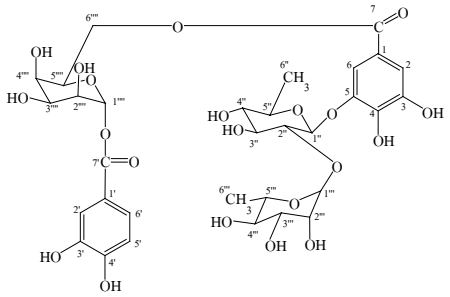


JSF–2

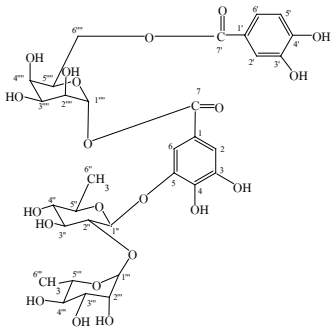


JSF–1

Structure 1 and structure 2 were tentatively identified to be JSF–4 on the basis of the spectroscopic data of the two acetate derivatives of JSF–4, JSF–4a–1 and JSF–4a–2.



JSF–4 (structure 1)



JSF–4 (structure 2)

Department of Chemistry Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2003

Student's signature ……..

Thesis Advisor's signature ……..

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ข้อคิด คำแนะนำ ตลอดจนตรวจ และแก้ไขข้อบกพร่อง ด้วยความเมตตาตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. นฤมล เผือกขาว ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล รองศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย นิมจิรวัฒน์ ดร.สมเกียรติ ธาดานิติ และดร. อำนาจ สิทธัตตระกูล กรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้แนวคิด และคำแนะนำที่มีคุณค่า ตลอดการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ Professor Walter C. Taylor ที่กรุณาจัดทำข้อมูล ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR spectra

ขอขอบคุณ อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์ และสารเคมี ตลอดงานวิจัย

สุดท้ายนี้ คุณค่า และประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเพื่อตอบแทนพระคุณบิดา มารดา และครู – อาจารย์ ทุกท่าน

สารบัญ

		หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย		ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ		จ
กิตติกรรมประกาศ		ฉ
สารบัญตาราง		ซ
บทที่		
1	บทนำ	1
2	การทดลอง	35
3	สรุปผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	53
บรรณานุกรม		69
ประวัติผู้วิจัย		72

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงน้ำหนักและลักษณะสารที่ได้จากการสกัดแยกส่วนสกัด EtOH ของดอกมะลิ	36
2	แสดงน้ำหนัก และลักษณะของสารแต่ละ fraction จากส่วนสกัด *n*-BuOH	36
3	แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction (6+7)	38
4	แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 19	39
5	แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 22	40
6	^{1}H–NMR spectral data of JSF–2a ($CDCl_3$), JSF–3 (CD_3OD) and JSF–3a ($CDCl_3$)	44
7	^{13}C–NMR spectral data of JSF–2a ($CDCl_3$), JSF–3 (CD_3OD) and JSF–3a ($CDCl_3$)	46
8	^{1}H–NMR spectral data of JSF–4a–1 ($CDCl_3$) and JSF–4a–2 ($CDCl_3$)	49
9	^{13}C–NMR spectral data of JSF–4a–1 ($CDCl_3$) and JSF–4–2 ($CDCl_3$)	51

บทที่ 1
บทนำ

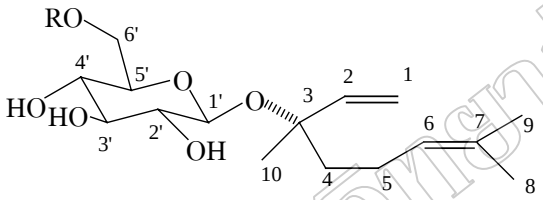
สมุนไพรใช้เป็นยารักษาโรคสำหรับชาวบ้านมาเป็นเวลาช้านาน อาศัยความรู้ภูมิปัญญาท้องถิ่นในการนำสมุนไพรมาปรุงแต่งเป็นยารักษาโรคหลายรูปแบบ แต่เนื่องจากการใช้สมุนไพรมีข้อจำกัด คือการเตรียมที่ยุ่งยาก การเลือกใช้ให้ถูกส่วน ถูกขนาด ถูกวิธี และที่สำคัญสมุนไพรแต่ละต้นมีชื่อพ้องกัน จึงทำให้การใช้สมุนไพรในการรักษาโรคไม่ได้ผลในบางครั้ง ในปัจจุบันประเทศไทยได้มีการรณรงค์ และส่งเสริมการใช้สมุนไพรในด้านสาธารณสุข เพื่อป้องกันบำบัดรักษาโรค ซึ่งสามารถชดเชยความขาดแคลนยารักษาโรค และลดปริมาณการสั่งซื้อยารักษาโรคจากต่างประเทศ ทำให้สมุนไพรได้รับความนิยมมากขึ้น หลาย ๆ ประเทศได้มีการพัฒนาทางด้านการใช้สมุนไพร นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามศึกษาเพื่อสกัดสารตัวใหม่ ๆ จากพืช ซึ่งในปัจจุบันนี้นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบองค์ประกอบทางเคมีของพืชหลากหลายชนิด และยังมีแนวทางที่จะพัฒนาต่อไปอย่างไม่หยุดยั้ง

พืชใน family Oleaceae อยู่ใน order Controtae มีทั้งหมด 22 genus และประมาณ 500 species ลักษณะโดยทั่วไปของพืชใน family นี้ส่วนมากเป็นไม้พุ่ม และไม้เลื้อย ใบเป็นใบเดี่ยว ออกดอกเป็นพวง มักมี 3 chotomus เป็นดอกสมบูรณ์เพศ มีกลีบเลี้ยง 4-5 กลีบเล็กๆ กลีบดอก 4-5 กลีบ เกสรตัวผู้มี 2 อัน แทรกอยู่บน corolla-tube เกสรตัวเมียมีรังไข่แบบ ovary superior มี 2 cell มักจะมี 2 pendulous ในแต่ละ cell มี stigma 1-2 อัน ผลเป็นแบบ capsule, berry หรือ drope [1]

พืชใน genus *Jasminum* อยู่ใน family Oleaceae ส่วนใหญ่พบในแถบร้อน มีมากในยุโรป เอเชีย อาฟริกา และแถบแปซิฟิค พันธุ์ไม้ใน genus นี้ มีประมาณ 200 species เฉพาะในประเทศไทยมีประมาณ 40 species ในจำนวนนี้เป็นไม้พื้นเมืองของไทย 15 species ลักษณะต้นมีทั้งชนิดไม้พุ่ม ไม้เลื้อย และไม้รอเลื้อย [2]

ดอกของพืชใน genus นี้ เช่น *J.auriculatum* Vahl., *J.sambac, J.grandiflorum, J.odoratissimum, J.officinale* L. และ *J.niloticum* Gily ใช้สกัดทำน้ำมันหอมระเหย [3][4] ต้นของ *J.sambac* ใช้ทำยาครุฑทราท ขับเสมหะ รักษาโรคตาเจ็บ แก้ไข้ ดอกสดละเอียดนำมาสุมศีรษะเด็กแก้หวัด [5] รากของ *J.lanceolatum* Roxb. Var. *puberlum* Hemst. ใช้เป็นยาบรรเทาปวด ดอกของ *J.glabrouscytum* Blume. เป็นยารักษามาเลเรีย และ *J.fluminense* Vell. เป็นยาแก้พิษงู ใบของ *J.angular* Vahl. เป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยง เช่น แกะ โค และกระบือ [6]

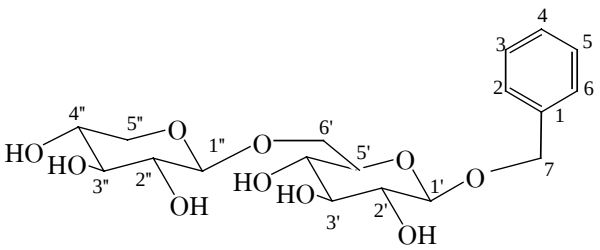
ในประเทศจีนนิยมนำดอกของ *J.sambac* มาอบชา ทำให้ใบชามีกลิ่นหอมเป็นที่นิยมของชาวจีน จึงมีการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารที่มีกลิ่นหอมของ *J.sambac* ในปี 1994 Naoharu Watanabe และคณะ ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกตูมของ *J.sambac* พบสาร 3(*S*)-linalyl-*β*-D-glucopyranoside (**1**) และ 3(*S*)-linalyl-6′-*O*-malonyl-*β*-D-glucoside (**2**) ซึ่งเป็นสารที่จะเปลี่ยนไปเป็นสารที่มีกลิ่นหอม (aroma precursors) ของ linalool ของดอก *J.sambac* [7]



3(*S*)-linalyl-*β*-D-glucopyranoside (**1**) : R = H

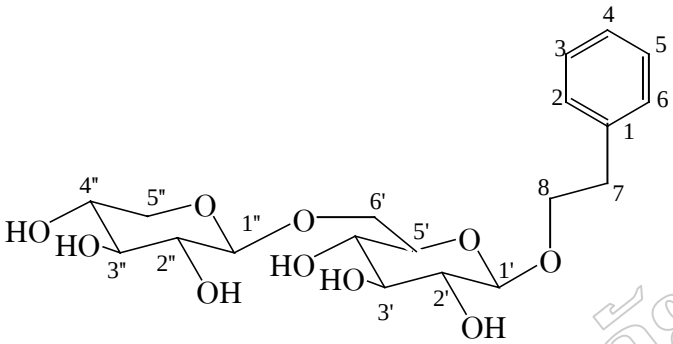
3(*S*)-linalyl-6′-*O*-malonyl-*β*-D-glucoside (**2**) : R = $-CO-CH_2-COONa$

และในปี 1995 โดยนักวิจัยกลุ่มเดียวกัน ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกตูมของ *J.sambac* ใช้วิธี enzymatic hydrolysis ตามด้วยการวิเคราะห์ด้วย GC และ GC-MS พบสารซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสารที่มีกลิ่นหอม (aroma precursors) ของ benzyl alcohol และ 2-phenylethanol 3 ตัว คือ benzyl 6-*O*-*β*-D-xylopyranosyl-*β*-D-glucopyranoside (*β*-primeveroside) (**3**), 2-phenylethyl *β*-primeveroside (**4**) และ 2-phenylethyl 6-*O*-*α*-L-rhamnopyranosyl-*β*-D-glucopyranoside (*β*-rutinoside) (**5**)

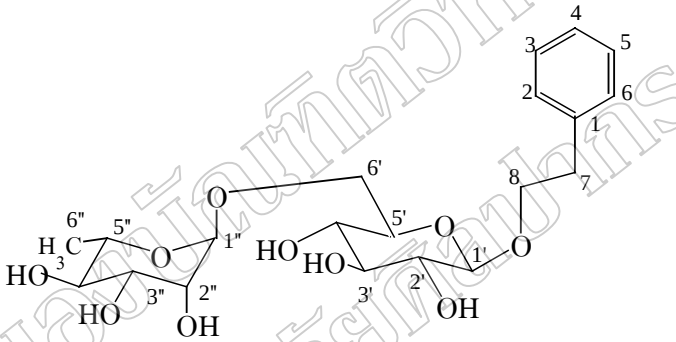


β-primeveroside (**3**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศิลปากร



2-phenylethyl β- primeveroside (**4**)

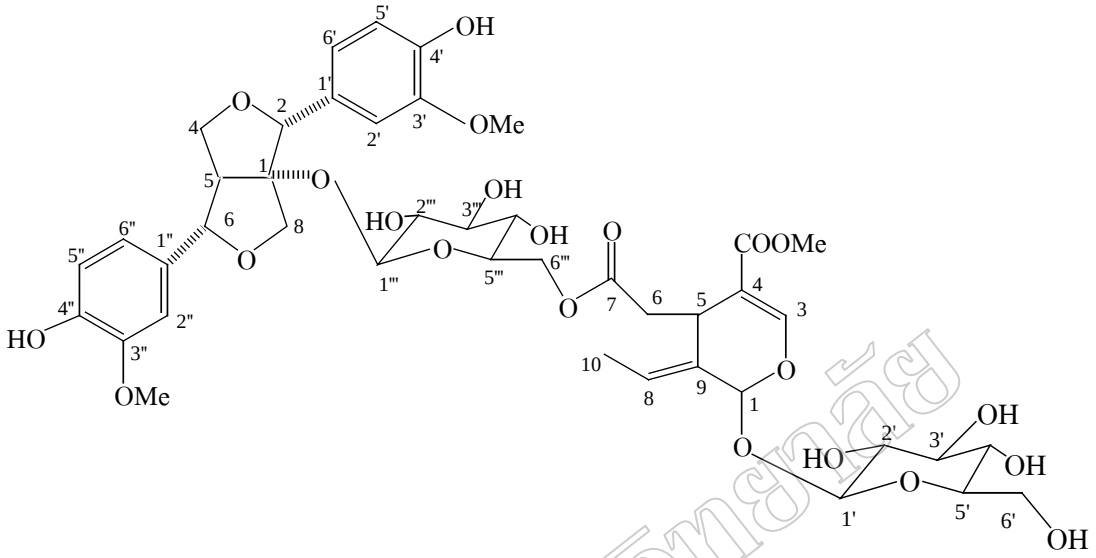


β-rutinoside (**5**)

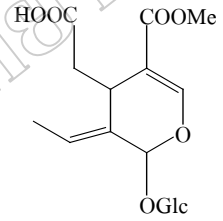
สารประกอบทั้งสามตัว (**3** – **5**) จะให้ benzyl alcohol และ 2-phenylethanol ตามลำดับ เมื่อนำมาผสมกับผงของส่วนสกัด acetone ของดอก *J.sambac* หรือ naringinase เชื่อว่าสารระเหยที่มีกลิ่นหอมนี้ benzyl alcohol และ 2-phenylethanol เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาของเอ็นไซม์ภายในต้นของ *J.sambac* เมื่อดอกบาน ซึ่งเชื่อว่าเป็นกระบวนการที่ซับซ้อน และใช้เอ็นไซม์ glucosidase หลายประเภท [8]

ในปี 1987 Naotaka Nagakura และคณะ ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของใบสดของ *J.sambac* พบสาร lignan secoiridoid glucoside ให้ชื่อว่า sambacolignoside (**6**) และ oligomeric iridoid glucosides อีก 7 ชนิด นอกจากนั้นยังพบ oleoside 11-methyl ester (**7**) ในรายงานนี้เป็นการพิสูจน์โครงสร้างของ sambacolignoside (**6**) ซึ่งเป็นสารใหม่ตัวแรกของ lignan secoiridoid glucoside โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี และยังไม่ได้กล่าวถึงโครงสร้างของ oligomeric iridoid glucosides ทั้ง 7 ตัวเลย [9]

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



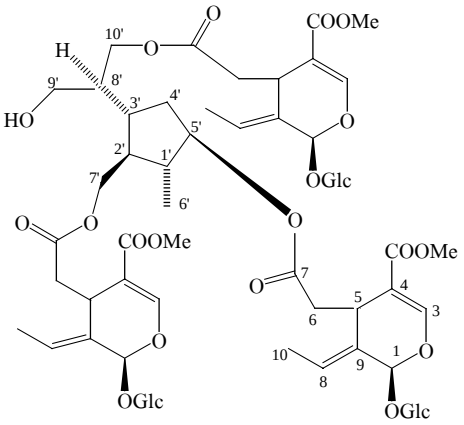
sambacolignoside (**6**)



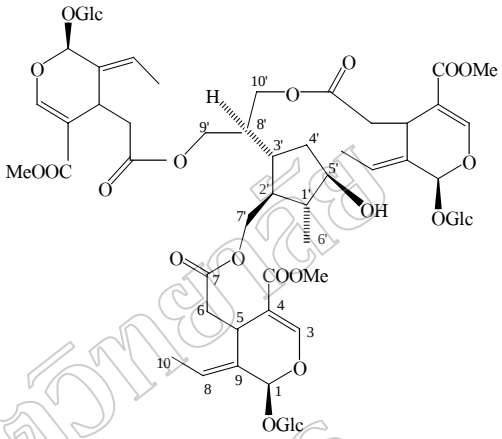
oleoside 11-methyl ester (**7**)

ในปี 1988 นักวิจัยกลุ่มเดียวกัน คือ Naotaka Nagakura และคณะ ได้รายงานโครงสร้างของ tetrameric iridoid glucosides 3 ชนิด จากส่วนสกัดของใบสดของ *J.sambac* ให้ชื่อว่า sambacoside A (**8**), sambacoside E (**9**) และ sambacoside F (**10**) พิสูจน์โครงสร้างของสารทั้ง 3 ชนิด(**8-10**) โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [10]

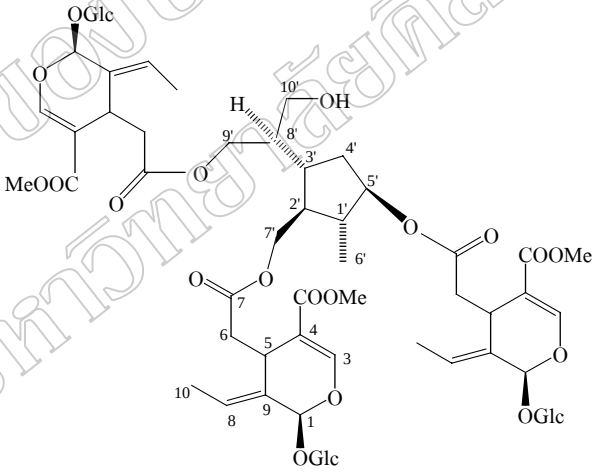
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



sambacoside A (**8**)



sambacoside E (**9**)

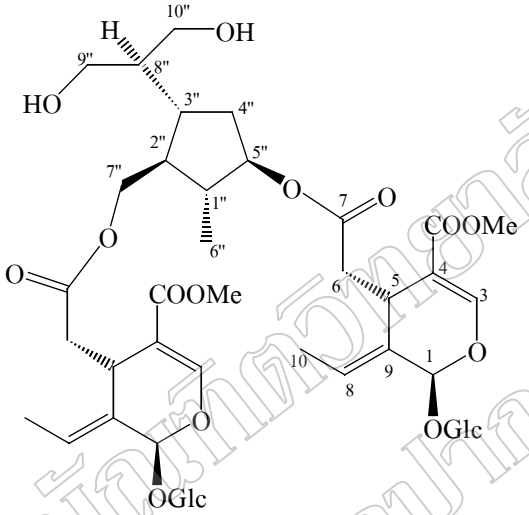


sambacoside F (**10**)

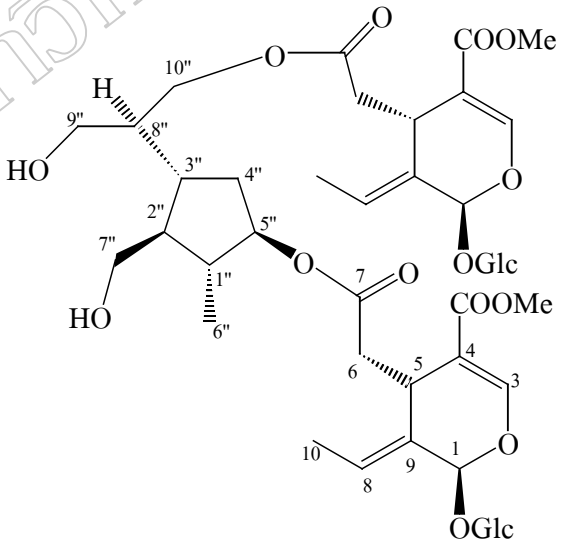
ในปี 1995 Xing-Yu Pu และคณะ ได้รายงานองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด *n*-BuOH จากส่วนสกัด MeOH ของดอกแห้งของ *J.sambac* พบ sambacoside A (**8**) และ oligomeric iridoid glucosides ใหม่อีก 5 ตัว คือ molihuaside A-E (**11-15**) molihuaside A (**11**), C (**13**), D (**14**) และ E (**15**) เป็น dimeric iridoidal glucosides ส่วน molihuaside B (**12**) เป็น trimeric iridoidal glucoside

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ซึ่ง sambacoside A (**8**) molihuaside A (**11**) และ C (**13**) เป็นองค์ประกอบหลัก (major constituent) และ molihuaside B (**12**), D (**14**) และ E (**15**) เป็นองค์ประกอบย่อย (minor constituent)พิสูจน์โครงสร้างของ oligomeric iridoid glucosides เหล่านี้โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [11]

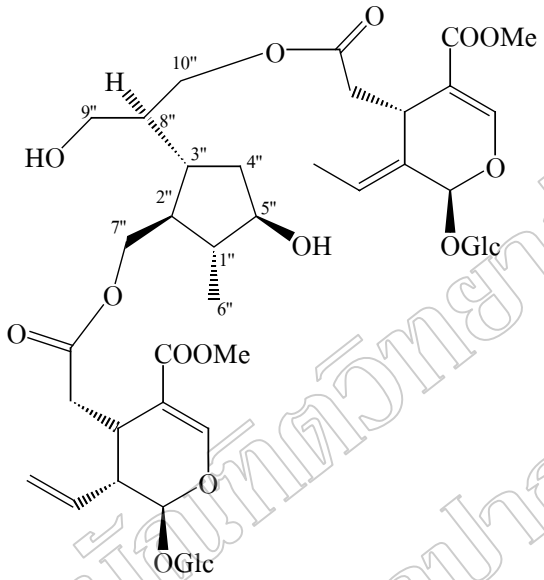


molihuaside A (**11**)

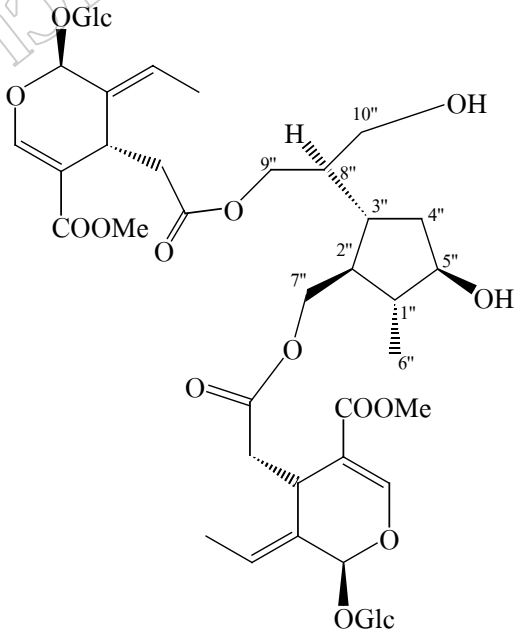


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

molihuaside C (**13**)

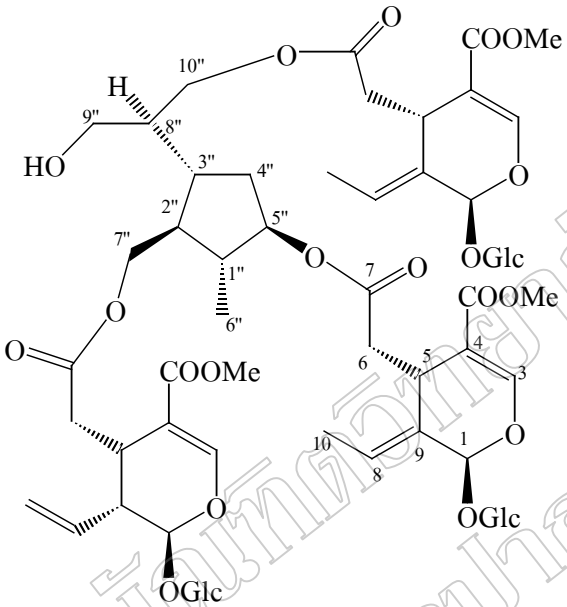


molihuaside D (**14**)



ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

molihuaside E (**15**)

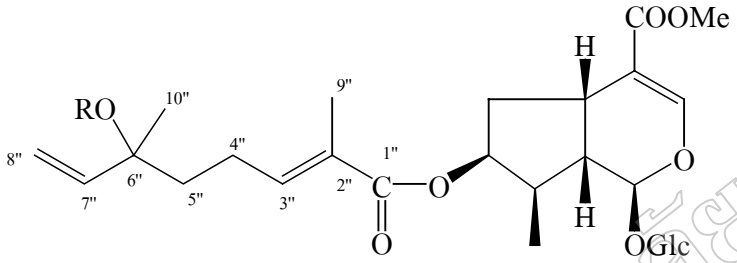


molihuaside B (**12**)

จากรายงานข้างต้น จะเห็นว่า secoiridoid glucosides เป็นองค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญของทั้งดอกและใบของ *J.sambac* และจากการศึกษาวิจัยทางเคมีของพืชหลาย species ของ genus *Jasminum* โดยนักวิจัยหลายกลุ่ม พบ secoiridoid glucosides ที่มีโครงสร้างหลากหลายเป็นองค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญเช่นเดียวกัน

ในปี 1995-1996 Takao Tanahashi และคณะ ได้รายงานองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด MeOH จากใบสดของ *J.hemslleyi* พบ jashemsloside A-E (**16-20**), 6′-*O*-*trans*-*p*-coumaroyllo ganin (**21**), 6′-*O*-*cis*-*p*-coumaroylloganin (**22**), loganin (**23**), 7-dehydrologanin (**24**), jasminoside (**25**), 10-hydroxyoleoside dimethyl ester (**26**) และ lariciresinol-4-*O*-β-D-glucoside (**27**) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี สำหรับการพิสูจน์โครงสร้างของสาร **23, 24, 25, 26** และ **27** ใช้การเปรียบเทียบกับข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของสารตัวอย่างดังที่เคยมีรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [12, 13]

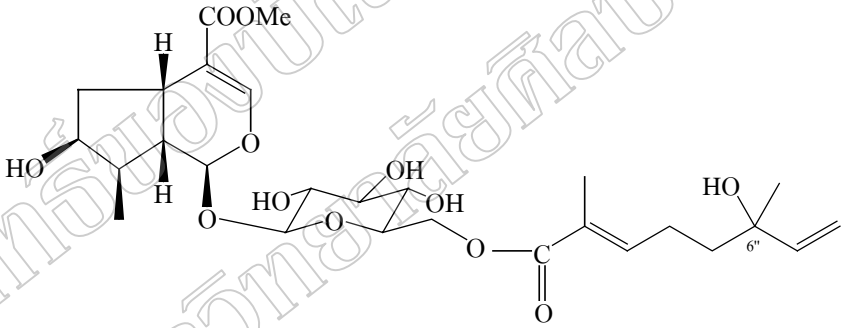
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



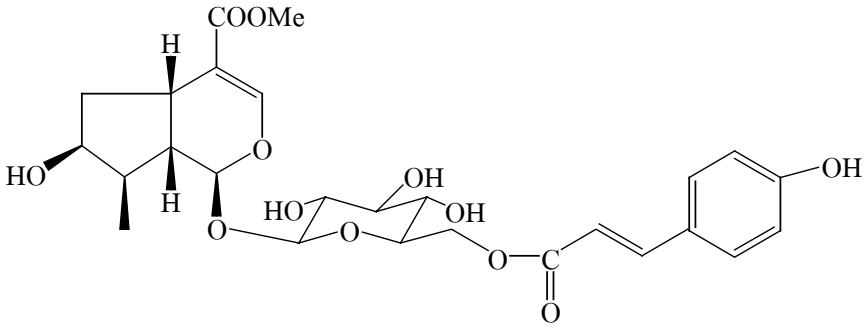
jashemsloside A (**16**) : R = H (6″*S* : 6″*R* = 53 : 47)

jashemsloside C (**18**) : R = Glc (6″*S*)

jashemsloside D (**19**) : R = Glc (6″*R*)

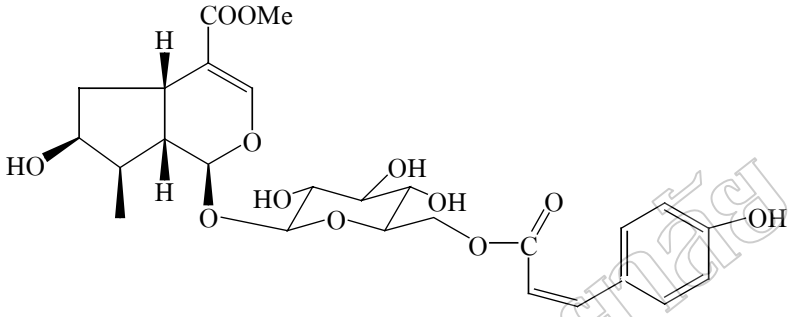


jashemsloside B (**17**) : (6″*S* : 6″*R* = 82 : 18)

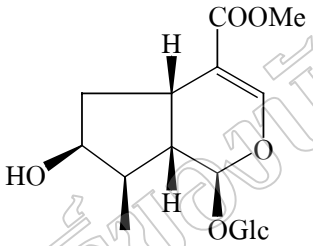


6′-*O*-*trans*-*p*-coumaroylloganin (**21**)

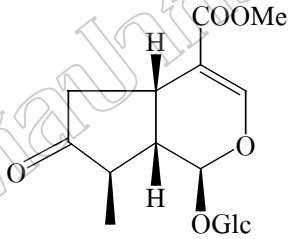
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



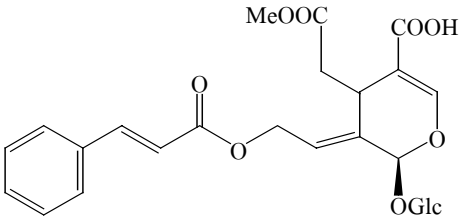
6′-*O*-*cis*-*p*-coumaroylloganin (**22**)



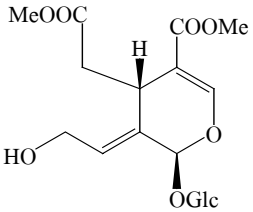
loganin (**23**)



7-dehydrologanin (**24**)

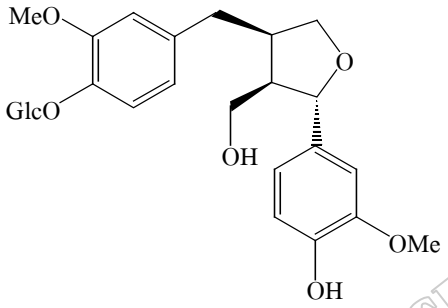


jasminoside (**25**)

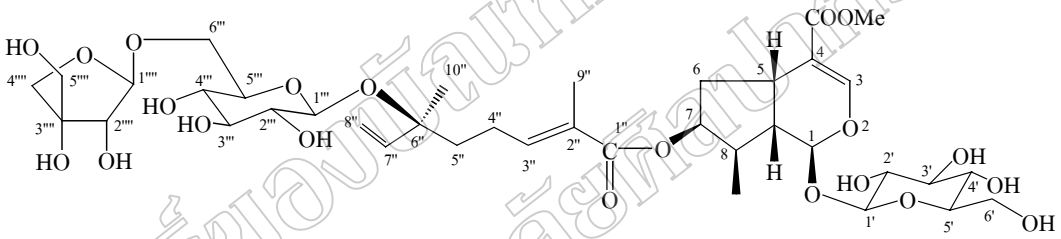


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

10-hydroxyoleoside dimethyl ester (**26**)



lariciresinol-4-*O*-β-D-glucoside (**27**)

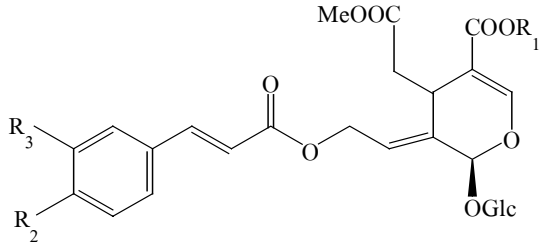


jashemsloside E (**20**)

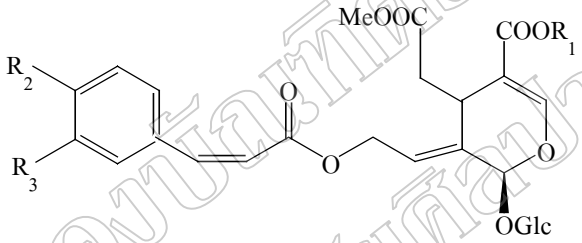
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

กลุ่มนักวิจัยของมหาวิทยาลัยเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น พบ jasminoside (**25**) จากส่วนสกัดน้ำของใบสดของ *J.humile* var. *revolutum* พิสูจน์โครงสร้างของ jasminoside (**25**) โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [12]

Ya-Ching Shen และคณะ ได้ทำการศึกษาวิจัยองค์ประกอบทางเคมีของสารสกัดของใบสดและกิ่งสดของ *J.lanceolarium* พบ secoiridoid glucosides ชนิดใหม่ 5 ชนิด คือ jaslanceoside A-E (**28-32**) นอกจากนั้นยังพบ jasminoside (**16**) และ 10-hydroxyoleoside dimethyl ester (**26**) ในส่วนสกัดนี้ด้วย ใช้สเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมีในการหาโครงสร้างทางเคมีของ secoiridoid glucosides เหล่านี้ [15, 16]



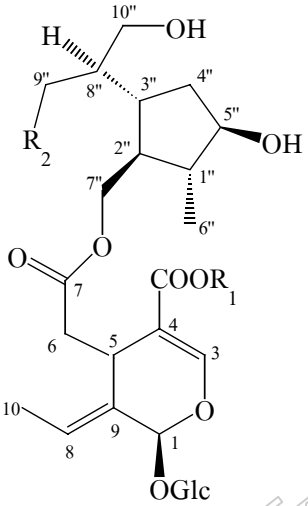
	R_1	R_2	R_3
jaslanceoside A (**28**)	H	OH	OMe
jaslanceoside B (**29**)	H	OH	H
jaslanceoside E (**32**)	H	OH	OH



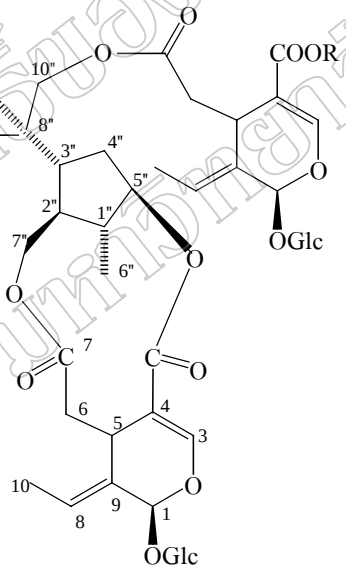
	R_1	R_2	R_3
jaslanceoside C (**30**)	H	OH	OMe
jaslanceoside D (**31**)	H	OH	H

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

กลุ่มนักวิจัยของมหาวิทยาลัยเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น ได้ทำการศึกษาวิจัยองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด MeOH จากใบสดของ *J.mesnyi* พบ secoiridoid glucosides คือ jasmoside (**33**), jasmesoside (**34**), jasminin (**35**), 9″-hydroxyjasmesoside (**36**), 9″-hydroxyjasmesosidic acid (**37**), jasminin 10″-*O*-*β*-D-glucoside (**38**) และ rutin (**39**) ซึ่งเป็น flavonoid glycoside ในปี 1991 พบสารตัวอื่นเพิ่มเติมอีก คือ 2″- hydroxyjasminin (**40**), isojasminin (**41**), 4″- hydroxyisojasminin (**42**), jasmosidic acid (**43**)และ syringin (**44**) เป็น phenolic glucoside การศึกษาวิจัยดังกล่าวพบ jasminin (**35**) เป็นองค์ประกอบหลัก (major constituent) ของใบสดของ *J.mesnyi* พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [17–19]

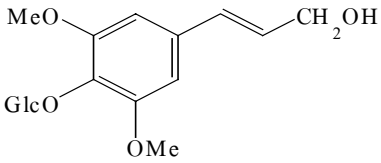


	R_1	R_2
jasmesoside (**34**)	Me	H
9″-hydroxyjasmesoside (**36**)	Me	OH
9″-hydroxyjasmesosidic acid (**37**)	H	OH



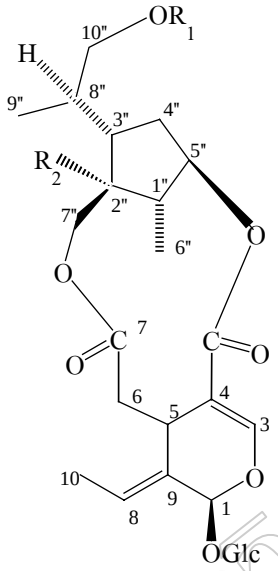
jasmoside (**33**) : R = Me

jasmosidic acid (**43**) : R = H

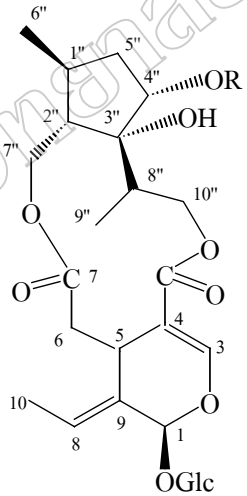


syringin (**44**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร



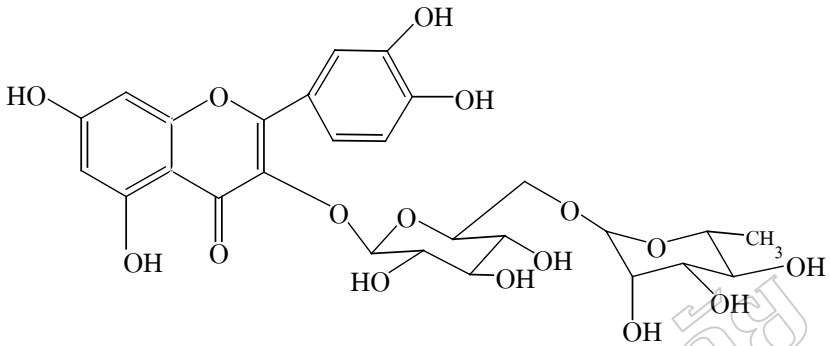
	R_1	R_2
jasminin (**35**)	H	H
jasminin 10″-*O*-*β*-D-glucoside (**38**)	Glc	H
2″- hydroxyjasminin (**40**)	H	OH



isojasminin (**41**) : R = H

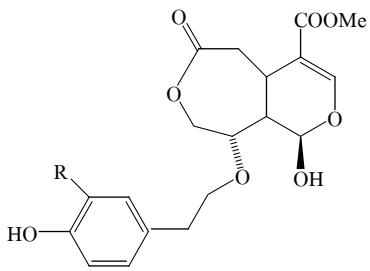
4″- hydroxyisojasminin (**42**) : R = OH

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศิลปากร



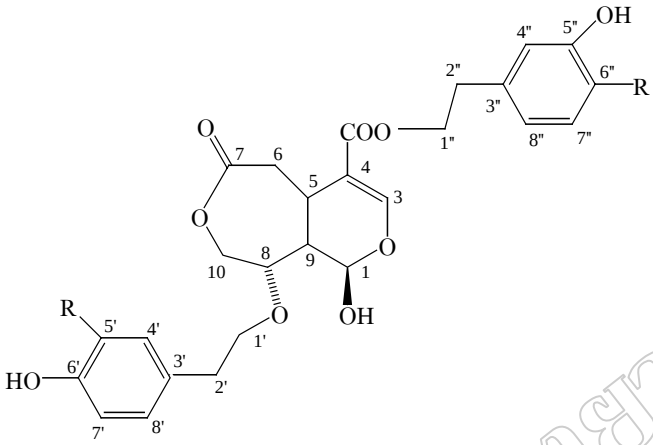
rutin (**39**)

Chung-Hsiung และคณะ ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด EtOH ของ aerial part ของ *J.multiflorum* พบ secoiridoid lactones ชนิดใหม่ 4 ชนิด คือ jasmolactone A-D (**45-48**) ภายในโครงสร้างประกอบด้วยวงของ 2-oxo-oxepanopyran และมีการทดสอบฤทธิ์ของสารที่สกัดได้ พบว่า jasmolactone B (**46**)และ D (**48**) มีฤทธิ์ทำให้หลอดเลือดไปเลี้ยงหัวใจขยายตัว และช่วยบำรุงหัวใจ นอกจากนั้นยังพบ secoiridoid glucosides คือ 10-hydroxyoleuropein (**49**) และ 10-hydroxyligustroside (**50**) พร้อมกับสารตัวใหม่ คือ multifloroside (**51**), multiroside (**52**), 10-hydroxyoleoside 11-methyl ester (**53**) และ jasmultiside (**54**) จากการทดสอบฤทธิ์พบว่า multifloroside (**51**) และ 10-hydroxyoleuropein (**49**) ก็มีฤทธิ์ทำให้หลอดเลือดไปเลี้ยงหัวใจขยายตัว และช่วยบำรุงหัวใจเช่นกัน [20–22]



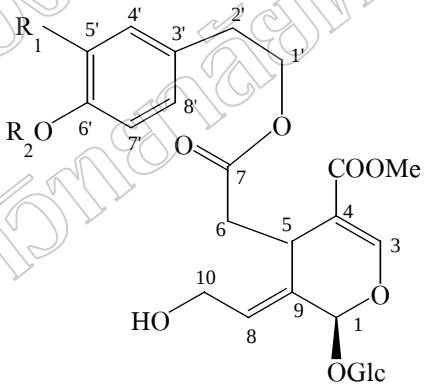
jasmolactone A (**45**) : R = H

jasmolactone B (**46**) : R = OH



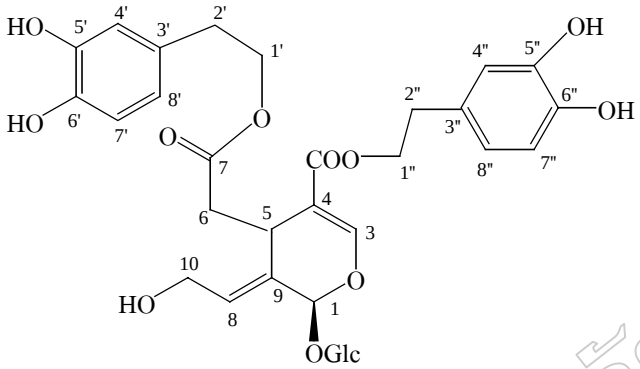
jasmolactone C (**47**) : R = H

jasmolactone D (**48**) : R = OH

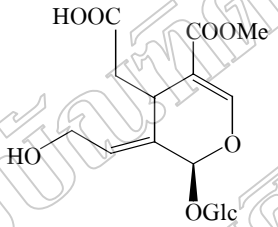


	R_1	R_2
10-hydroxyoleuropein (**49**)	OH	H
10-hydroxyligustroside (**50**)	H	H
multiroside (**52**)	OH	Glc

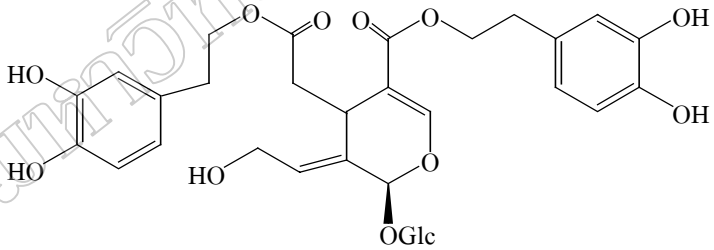
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร



multifloroside (**51**)



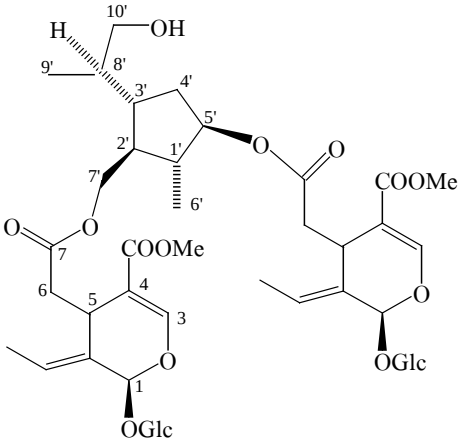
10-hydroxyoleoside 11-methyl ester (**53**)



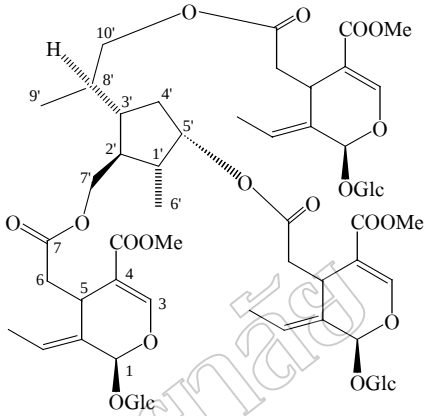
jasmultiside (**54**)

Takao Tanahashi และคณะ ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัดของใบและกิ่งแห้งของ *J.nudiflorum* พบ secoiridoid glucosides 8 ชนิด คือ jasnudifloside A-E (**55-59**) และ nudifloside A-C (**60-62**) การวิจัยครั้งนี้ทำการ purified สารโดย preparative HPLC และพิสูจน์โครงสร้างของสารโดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [23–24]

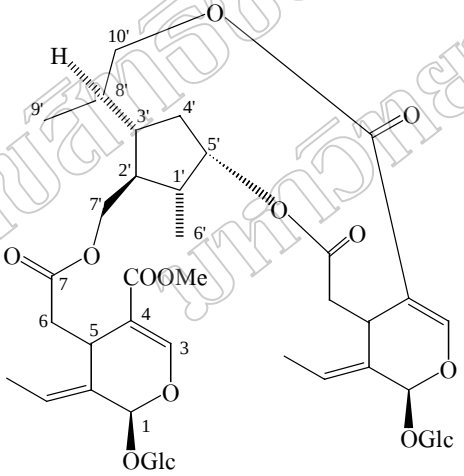
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



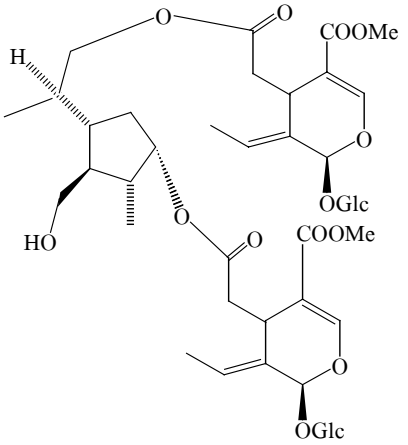
jasnudifloside A (**55**)



jasnudifloside B (**56**)

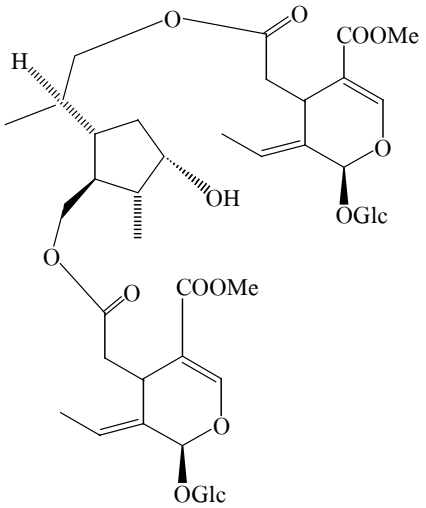


jasnudifloside C (**57**)

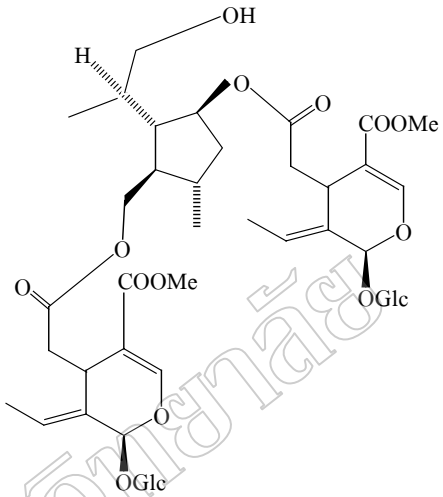


jasnudifloside D (**58**)

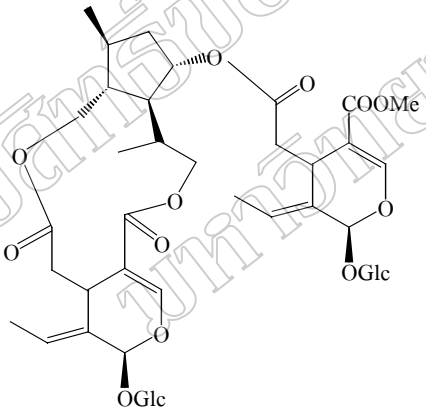
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร



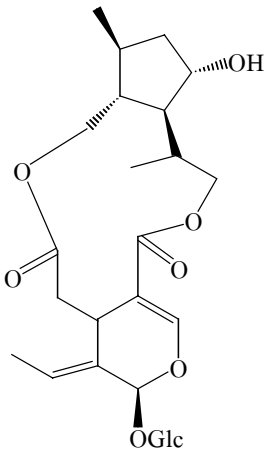
jasnudifloside E (**59**)



nudifloside A (**60**)



nudifloside B (**61**)

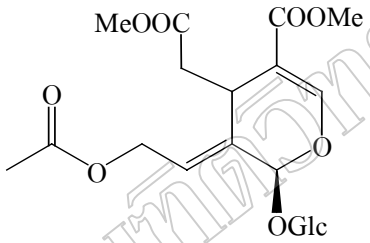


nudifloside C (**62**)

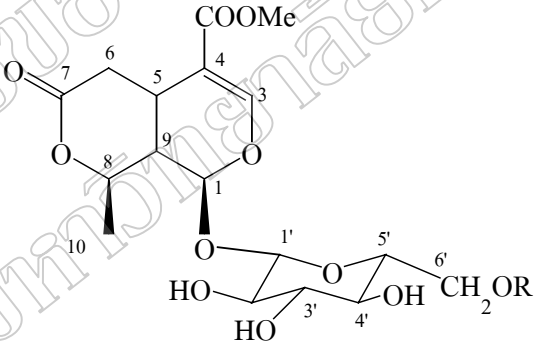
Hermelo López และคณะ ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากใบสดของ *J.odoratissimum* พบ secoiridoid glucosides 2 ชนิด คือ 10-acetoxyoleoside dimethyl ester (**63**)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

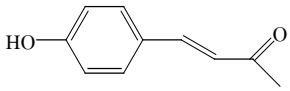
และ 10-hydroxyoleoside dimethyl ester (**26**) ซึ่งเป็นสารที่พบในพืช genus *Jasminum* [25] ในปี 1997 นักวิจัยกลุ่มเดียวกัน ได้ศึกษาวิจัยองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัด EtOH จาก aerial part ของ *J.odoratissimum* พบ secoiridoid glucosides ใหม่อีก 5 ชนิด คือ *trans* และ *cis* -6′-*O*-*p*-coumaroyl-8-epikingiside (**64-65**), *trans* และ *cis* –10-(*p*-coumaroyl)oleoside dimethyl ester (**66-67**) และ 6′-*O*-acetyl-10-acetoxyoleoside (**68**) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [26]



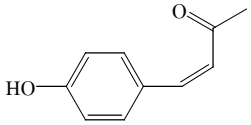
10-acetoxyoleoside dimethyl ester (**63**)



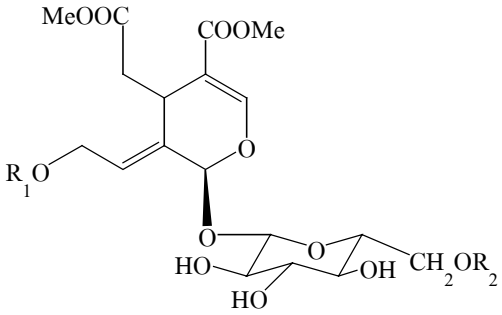
trans -6′-*O*-*p*-coumaroyl-8-epikingiside (**64**) : R =

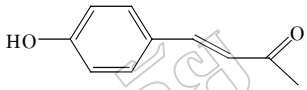


cis -6′-*O*-*p*-coumaroyl-8-epikingiside (**65**) : R =

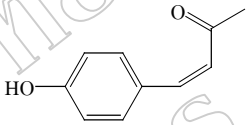


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร



trans –10-(*p*- coumaroyl)oleoside dimethyl ester (**66**) : R_1 = 

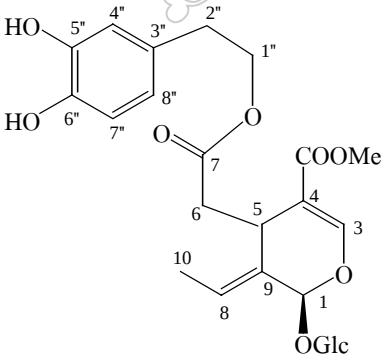
R_2 = H

cis –10-(*p*- coumaroyl)oleoside dimethyl ester (**67**) : R_1 = 

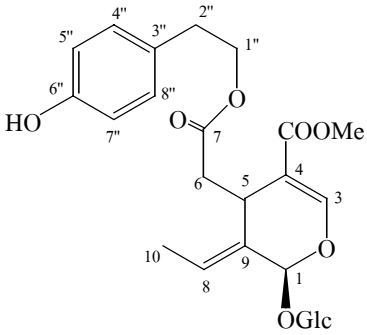
R_2 = H

6′-*O*-acetyl-10-acetoxyoleoside (**68**) : R_1 = R_2 = Ac

ปี 1999 Takao Tanahashi และคณะ ได้ทำการวิจัยศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัดใบ และกิ่งแห้งของ *J.officinale* L. var. *grandiflorum*(L.) Kobuski พบสาร secoiridoid glucosides คือ oleuropein (**69**), ligstroside (**70**), demethyloleuropein (**71**), oleoside dimethyl ester (**72**), (2″*R*)- 2″-methoxyoleuropein (**73**) และ (2″*S*)- 2″-methoxyoleuropein (**74**) และยังพบ lignan คือ (-)-olivil (**75**) และ *p*-hydroxyphenethyl alcohol (**76**) [27]

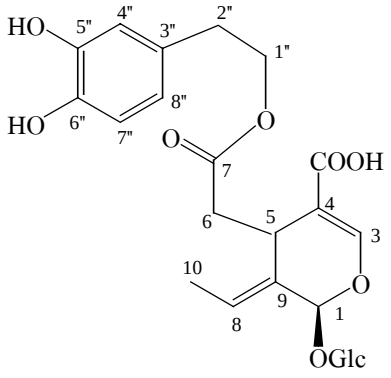


oleuropein (**69**)

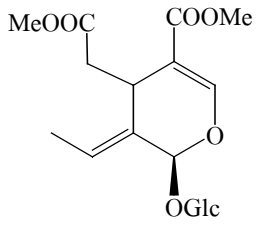


ligstroside (**70**)

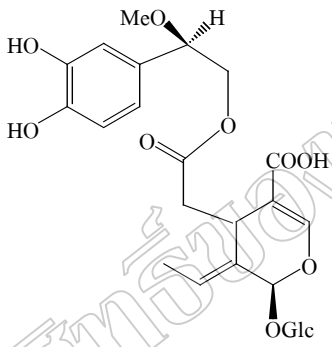
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



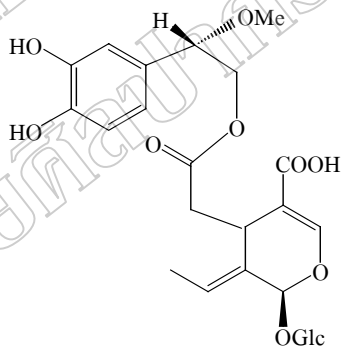
demethyloleuropein (**71**)



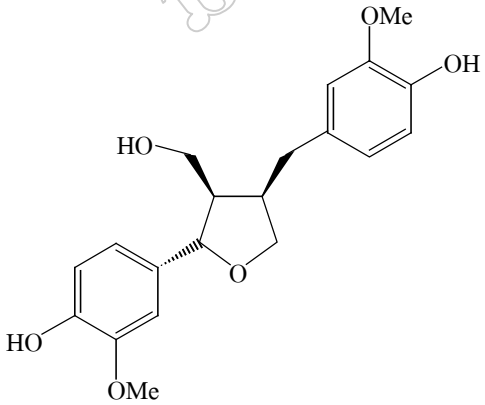
oleoside dimethyl ester (**72**)



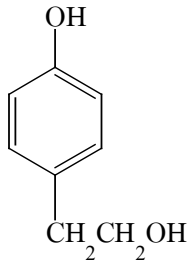
(2″*R*)- 2″-methoxyoleuropein (**73**)



(2″*S*)- 2″-methoxyoleuropein (**74**)



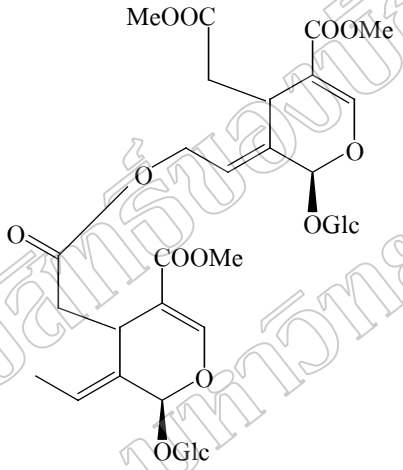
(-)-olivil (**75**)



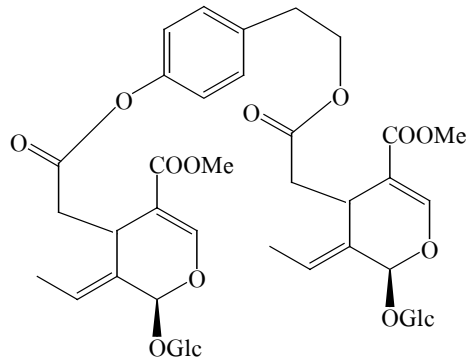
p-hydroxyphenethyl alcohol (**76**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏ
มหาวิทยาลัยศิลปากร

Takao Tanahashi และคณะ ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด MeOH จากดอกแห้งของ *J.polyanthum* พบสาร secoiridoid glucosides 5 ชนิด คือ oleuropein (**69**), ligstroside (**70**), Gl 5 (**79**), jaspolyoside (**77**) และ jaspolyanthoside (**78**) สาร **78** ซึ่งเป็น dimeric secoiridoid glucoside ที่มีทั้ง oleoside และ 10-hydroxyoleoside อยู่ในโครงสร้าง [28] ในปีถัดมา โดยนักวิจัยกลุ่มเดียวกันได้พบ secoiridoid glucosides เพิ่มอีก 7 ชนิด คือ jaspolyanoside (**80**), polyanoside (**81**), isojaspolyanoside A-C (**82-84**), 6″-*O*-*β*-D-glucopyranosyloleuropein (**85**), angustifolioside (**86**) และยังพบ flavonoid glycosides 3 ชนิด คือ nucotiflorine (**87**), kaempferol 3-*O*-(2,*O*-*α*-L-rhamnopyranosyl-*β*-D-galactopyranoside) (**88**) และ mauritianin (**89**) พิสูจน์โครงสร้างของสาร **86**, **87**, **88** และ **89** ใช้การเปรียบเทียบข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีกับที่เคยมีรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [29]

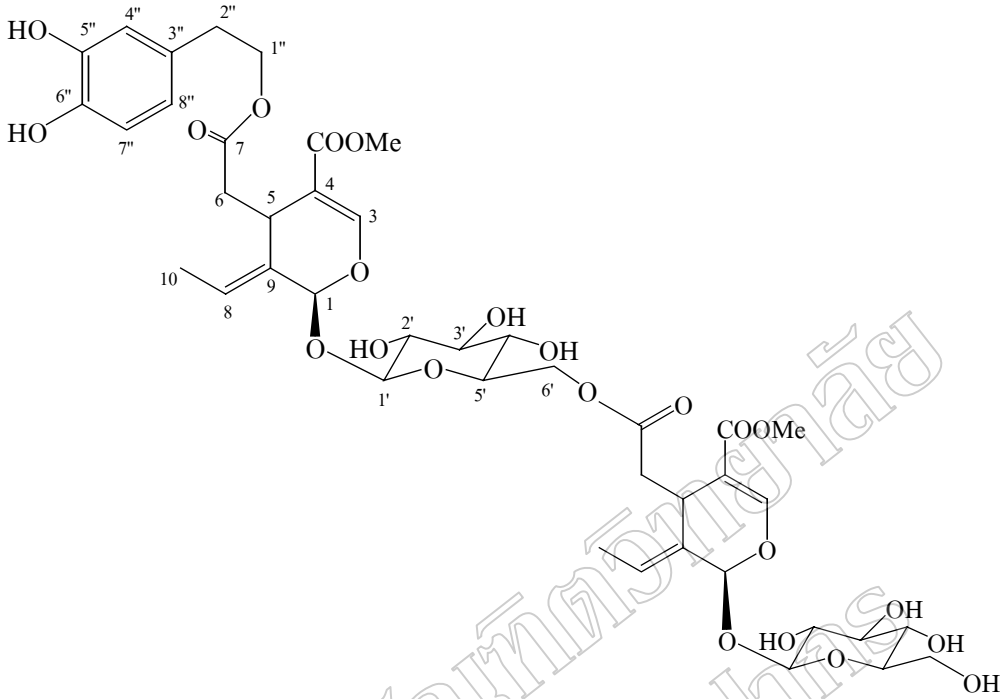


jaspolyanthoside (**78**)

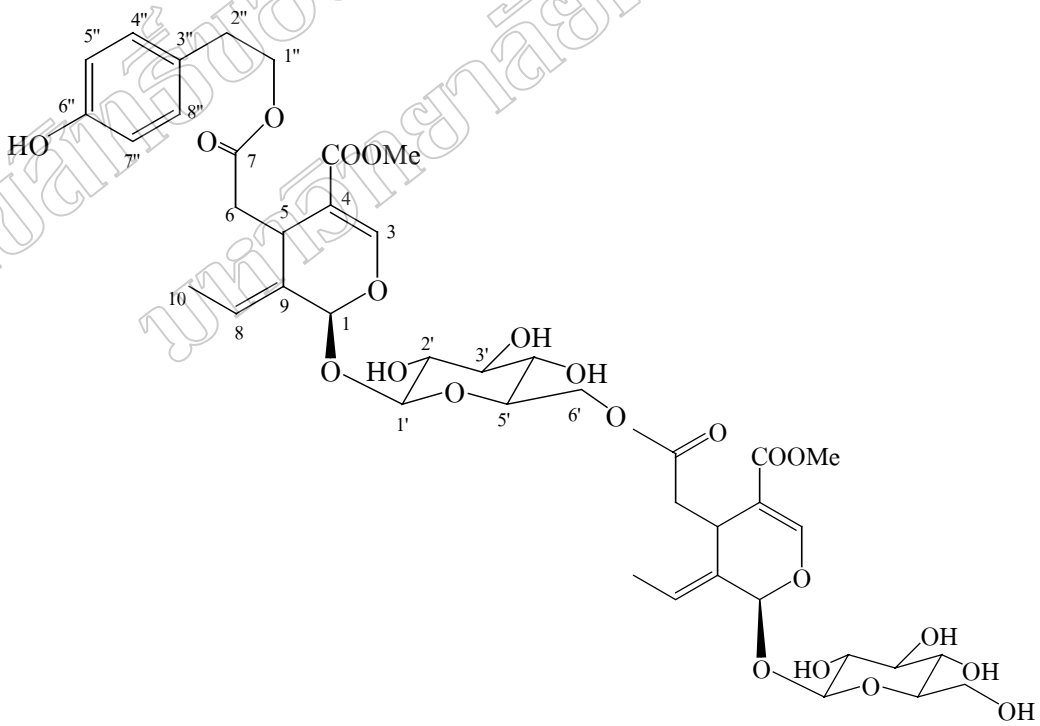


Gl 5 (**79**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

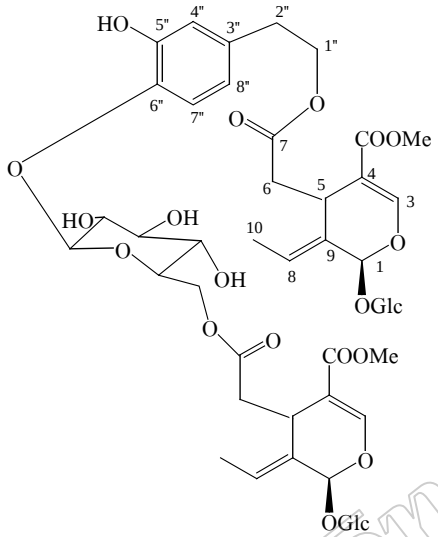


jaspolyoside (**77**)

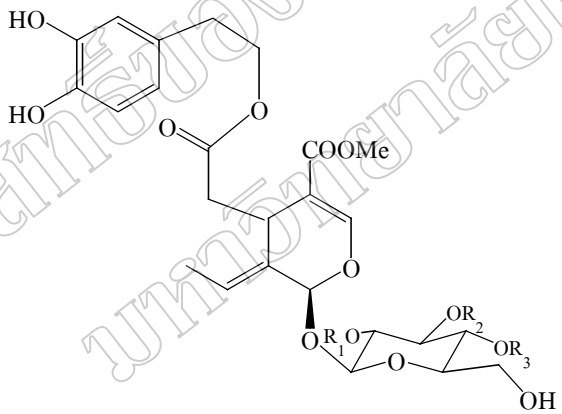


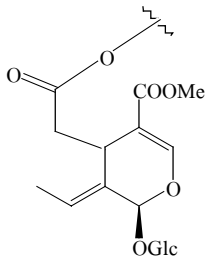
jaspolyanoside (**80**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



polyanoside (**81**)

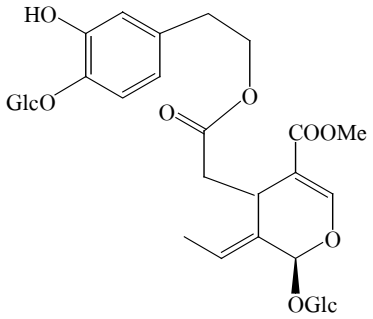




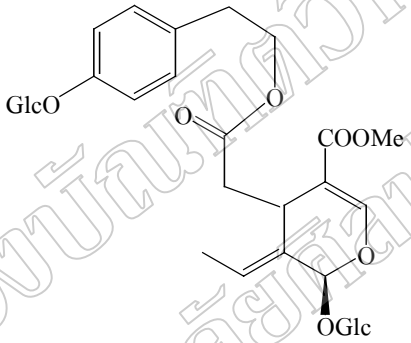
oleoside (ole)

	R_1	R_2	R_3
isojaspolyanoside A (**82**)	ole	H	H
isojaspolyanoside B (**83**)	H	ole	H
isojaspolyanoside C (**84**)	H	H	ole

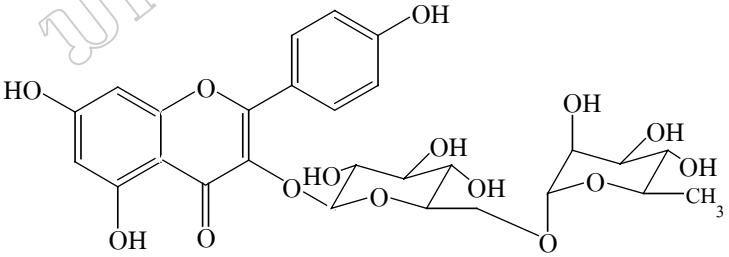
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



6″-*O*-*β*-D-glucopyranosyloleuropein (**85**)

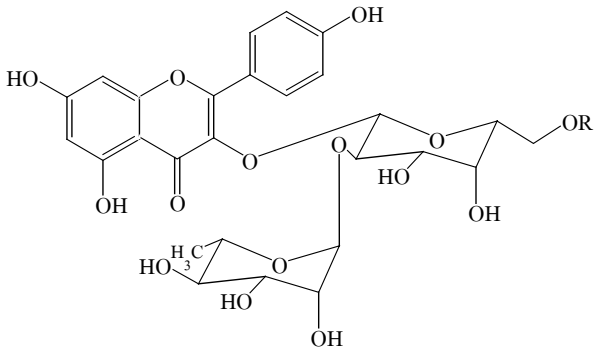


angustifolioside (**86**)



nucotiflorine (**87**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

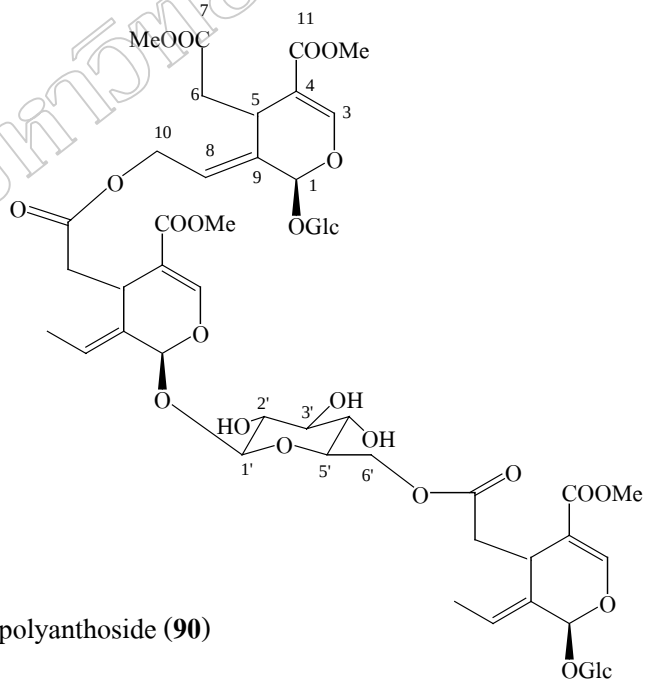


kaempferol 3-*O*-(2,*O*-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-galactopyranoside) (**88**) : R = H

mauritianin (**89**) : R = Rha

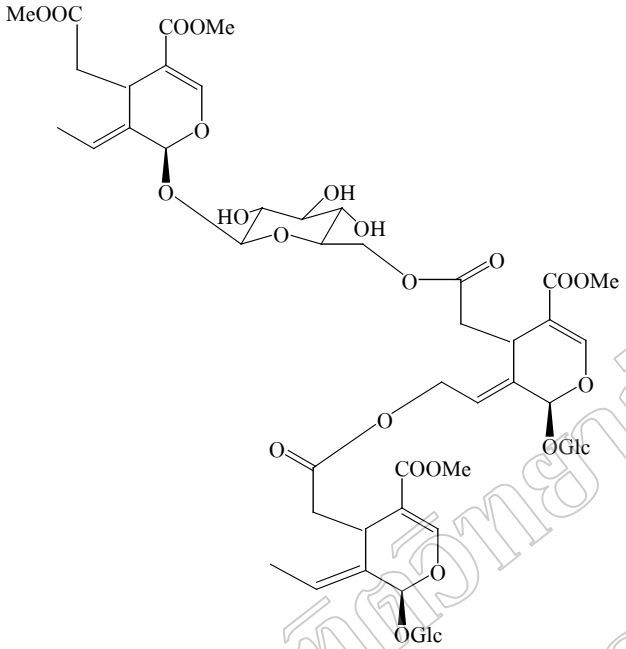
ในปี 1998 กลุ่มนักวิจัยคณะเดียวกัน ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัด MeOH ของดอกแห้งของ *J. polyanyhum* เพิ่มเติมอีก พบ trimeric secoiridoid glucosides อีก 5 ชนิด คือ oleopolyanthoside A-B (**90-91**) และ jaspolyoleoside A-C (**92-94**) [30]

ในปีเดียวกันนักวิจัยกลุ่มเดิมได้รายงานพบโครงสร้างของ secoiridoid glucosides ที่มีหน่วย monoterpene ต่ออยู่ในโครงสร้างด้วย 8 ชนิด คือ jaspofoliamoside C-G (**95-99**), jaspogeranoside A-B (**100-101**) และ jaspolinaloside B (**102**) พิสูจน์โครงสร้างทางเคมีโดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี แต่ยังไม่ได้พิสูจน์ absolute configuration ของหน่วย monoterpene [31]

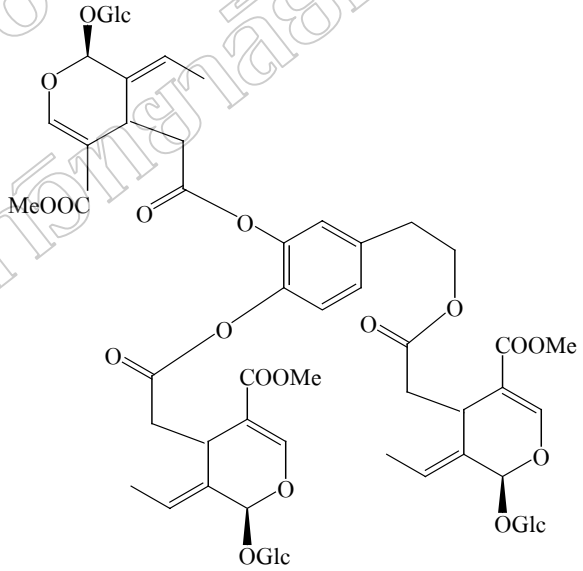


oleopolyanthoside (**90**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏ มหาวิทยาลัยศิลปากร

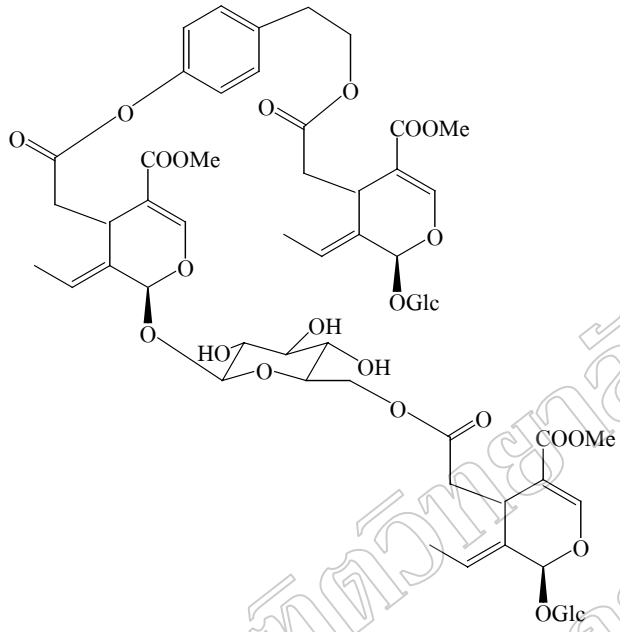


oleopolyanthoside B (**91**)

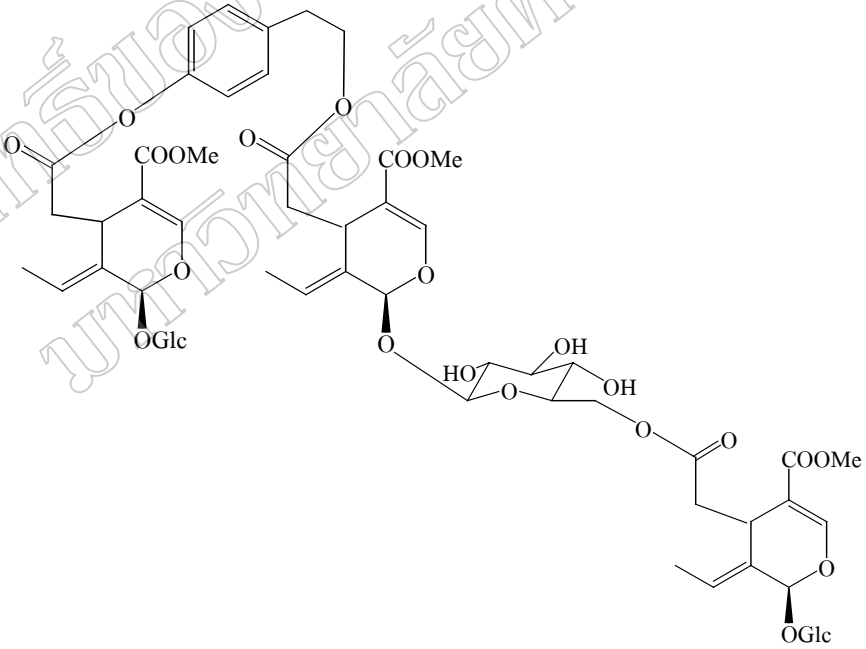


jaspolyoleoside A (**92**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

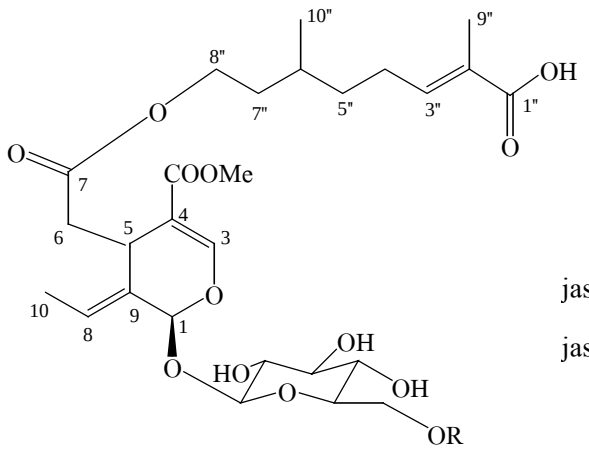


jaspolyoleoside B (**93**)



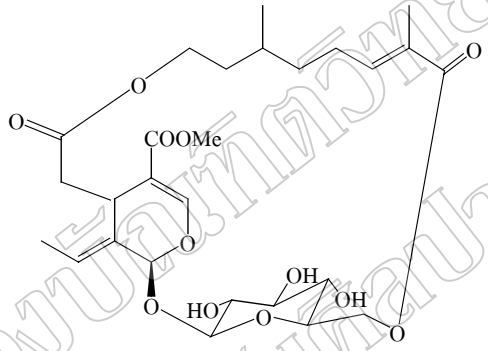
jaspolyoleoside C (**94**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

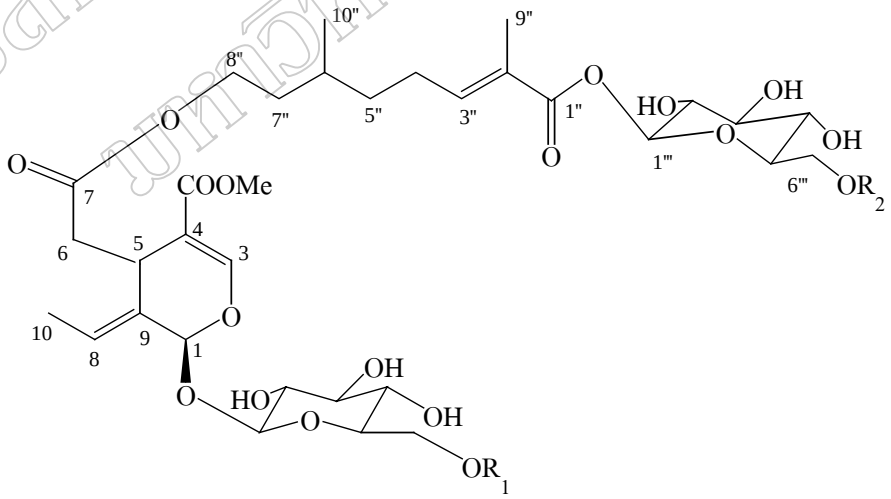


jaspofoliamoside C (**95**) : R = H

jaspofoliamoside E (**97**) : R = Ole

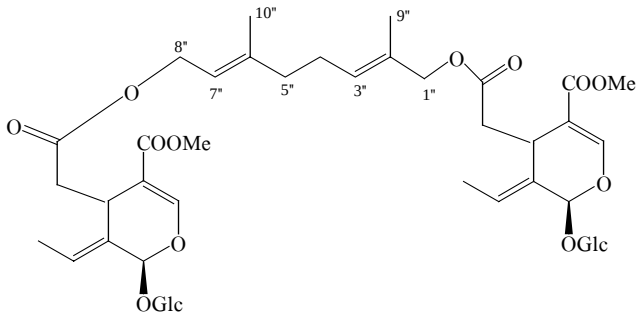


jaspofoliamoside D (**96**)

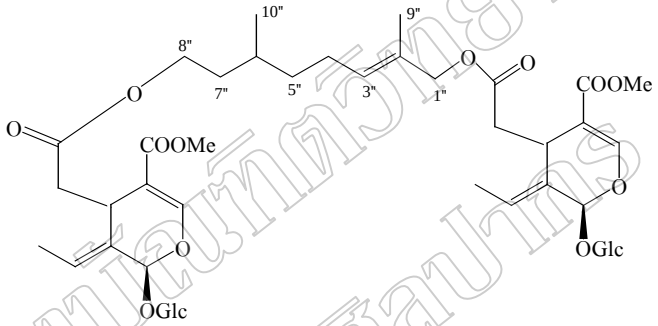


	R_1	R_2
jaspofoliamoside F (**98**)	ole	H
jaspofoliamoside G (**99**)	H	ole

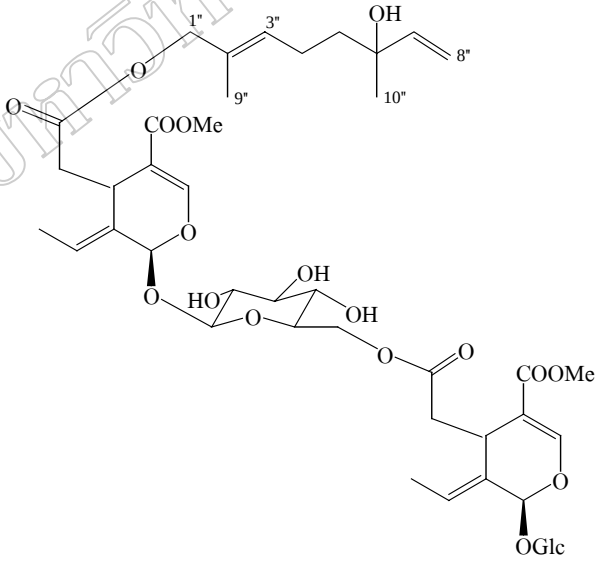
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



jaspogeronoside A (**100**)



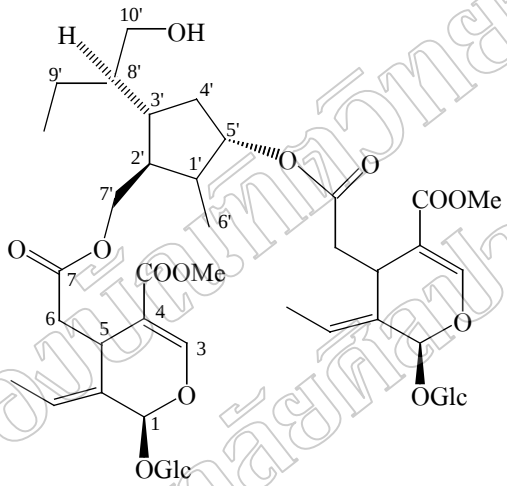
jaspogeranoside B (**101**)



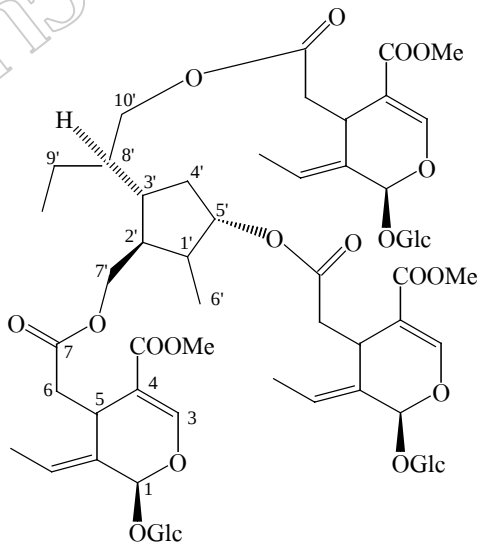
jaspolinaloside B (**102**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

Ya-ching Shen และคณะ ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัด *n*-BuOH ที่แยกจากส่วนสกัด EtOH ของทั้งต้นของ *J.urophyllum* พบ secoiridoid glucosides ใหม่ 4 ชนิด คือ jasuroside A-D (**103-106**), jasuroside A (**103**) และ C (**105**) เป็น dimeric oleoside secoiridoids ส่วน jasuroside B (**104**) และ D (**106**) เป็น trimeric oleoside secoiridoids หลังจากนั้น ในปี 1998 นักวิจัยคณะเดียวกัน ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัด *n*-BuOH ของ *J.urophyllum* เพิ่มเติมพบ neolignan-secoiridoid glucosides คือ jasurolignoside (**107**) และ urolignoside (**108**) ซึ่งเป็น neolignan ตัวใหม่ พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ โดยวิธีสเปคโทรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [32–33]

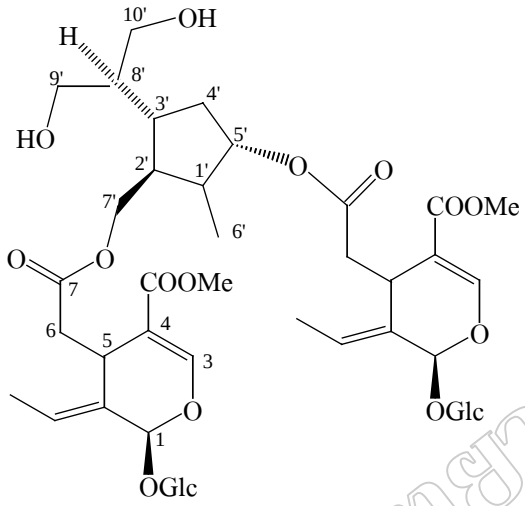


jasuroside A (**103**)

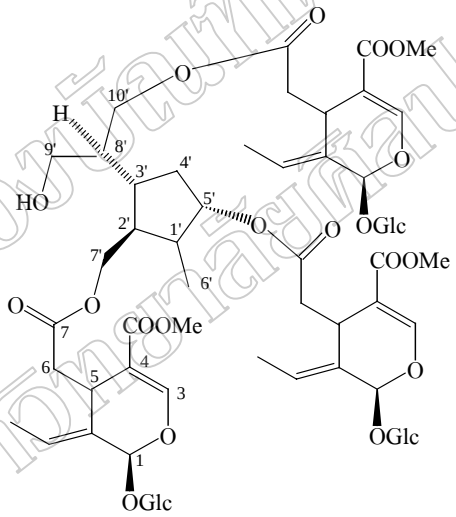


jasuroside B (**104**)

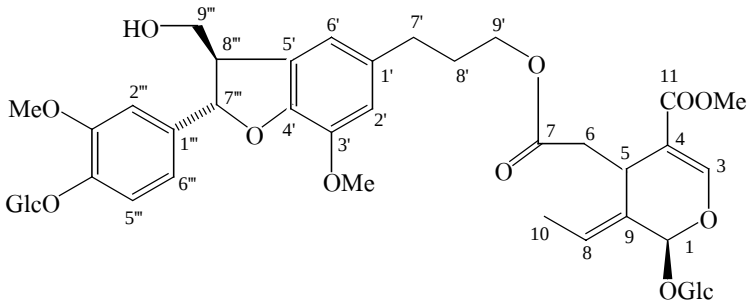
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร



jasuroside C (**105**)

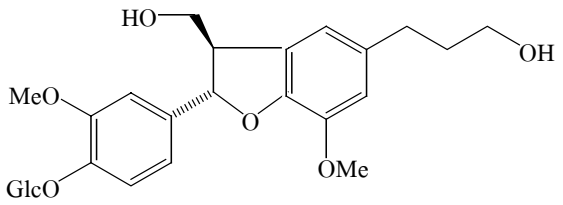


jasuroside D (**106**)



jasurolignoside (**107**)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยมหิดล



urolignoside (**108**)

มีรายงานว่า tincture ของรากมะลิมีฤทธิ์เป็น sedative อย่างแรง (powerful sedative) และ anesthetic [34] และจากคำบอกเล่าว่า รากมะลิสดเมื่อนำมาเคี้ยวรับประทานจะช่วยให้หลับได้ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่มีฤทธิ์ sedative หรือช่วยให้หลับในมะลิ

จากการศึกษาเบื้องต้นในห้องทดลองของเรา พบว่าส่วนสกัด EtOH ของราก ใบ และดอกมะลิ มีฤทธิ์ sedative โดยที่ส่วนสกัดของรากมีฤทธิ์ดีที่สุด (ทดสอบฤทธิ์ sedative ในหนูทดลองโดย ดร.อำไพ ปั้นทอง ภาควิชาเภสัชวิทยา คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่) และจากการทำ TLC เบื้องต้นพบว่า ส่วนสกัด EtOH ของทั้งราก ใบ และดอก คล้ายกันมาก จึงเป็นที่น่าสนใจจะศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของดอกมะลิ เพราะว่าดอกมะลิหาง่าย และไม่มีคลอโรฟิลล์ที่จะทำให้เกิดความยุ่งยากในการแยกสารประกอบ

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเชียงใหม่
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

บทที่ 2
การทดลอง

การวิเคราะห์ธาตุทำโดยภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร พระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม วัดอัลตร้าไวโอเลตสเปคตร้า (Ultraviolet spectra) ด้วยเครื่อง HP-8453 UV-Vis spectrophotometer วัดอินฟราเรด สเปคตร้า (Infrared spectra) ด้วยเครื่อง FT-IR Perkin Elmer โดยบดสารประกอบกับ Nujol วัดสเปคตร้า NMR ด้วยเครื่อง Bruker Avance 400 spectromerter (400 MHz สำหรับ ^{1}H NMR และ 100 MHz สำหรับ ^{13}C NMR) ใช้ $CDCl_3$ หรือ $CDCl_3$ / DMSO-d_6 เป็นตัวทำละลาย chemical shift เป็นค่า δ (ppm) โดยมี tetramethylsilane เป็น internal standard ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.200 mm) เป็น adsorbent ใน column chromatography และ silica gel 60 (Merck, 0.040-0.063 mm) เป็น adsorbent ใน quick column chromatography การทำ TLC ใช้ TLC aluminium sheets silica gel 60 F_{254} (Merck, layer thickness 0.2 mm) ตรวจหา spot โดยพ่นด้วย 1% $CeSO_4$ ใน 10% aq H_2SO_4 และอบด้วยความร้อน การทำ preparative layer chromatography (PLC) ใช้ silica gel 60 F_{254} (Merck, layer thickness 0.25, 0.5 และ 1.0 mm) วัด specific rotation α_D ใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย ด้วยเครื่อง Polarimeter Jasco P-100

การสกัดและการแยกส่วนสกัดของดอกมะลิ (*Jasminum sambac*)

นำดอกมะลิสดที่บดละเอียด (5 kg) มาสกัดด้วย 95 % EtOH (5.7 lit) ที่อุณหภูมิห้อง กรองและระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้สารสกัด EtOH เป็นน้ำมันข้นสีน้ำตาลเข้ม (208 g)

นำส่วนสกัด EtOH ของดอกมะลิสด (150 g) มาผสมกับน้ำ 400 mL และสกัดด้วย EtOAc ครั้งละ 300 mL 3 ครั้ง แยกชั้น EtOAc รวมเก็บไว้ นำชั้นน้ำมาสกัดต่อด้วย *n*-BuOH ครั้งละ 300 mL 3 ครั้ง แยกชั้นน้ำ และชั้น *n*- BuOH ออกจากกัน ระเหยส่วนสกัดที่ได้ทั้ง 3 ส่วน (ชั้น EtOAc, ชั้น *n*-BuOH และชั้นน้ำ) ภายใต้ความดันต่ำ ส่วนสกัดทั้งสาม แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงน้ำหนักและลักษณะสารที่ได้จากการสกัดแยกส่วนสกัด EtOH ของดอกมะลิ

ส่วนสกัด	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
EtOAc	2.26	น้ำมันข้นสีน้ำตาลเข้ม
n-BuOH	38.46	น้ำมันข้นสีน้ำตาลเหลือง
น้ำ	63.88	น้ำมันข้นสีน้ำตาล

การแยกองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด *n*-BuOH ของดอกมะลิ

นำส่วนสกัด *n*-BuOH (38.46 g) มาแยกด้วย quick column chromatography โดยใช้ column ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 13.0 cm บรรจุ column ด้วย silica gel (Merck, 0.040-0.063 nm) สูง 5.0 cm ชะ column ด้วยตัวทำละลาย CH_2Cl_2:MeOH:H_2O ในอัตราส่วนต่างๆ (แสดงในตารางที่ 2) และใช้ตัวทำละลายครั้งละ 500 mL ระเหยตัวทำละลายของแต่ละ fraction ออกภายใต้ความดันต่ำ ได้สารทั้งหมด 25 fraction ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงน้ำหนัก และลักษณะของสารแต่ละ fraction จากส่วนสกัด *n*-BuOH

fraction No.	อัตราส่วน CH_2Cl_2:MeOH:H_2O	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
1	15:3:1	0.39	ของเหลวสีเขียว
2	15:3:1	0.06	ของเหลวสีเหลืองเข้ม
3	15:3:1	0.30	ของเหลวสีเหลืองเข้ม
4	15:3:1	0.22	ของเหลวสีเหลืองเข้ม
5	15:3:1	0.17	ของเหลวสีเหลืองเข้ม
6	15:3:1	0.15	ของแข็งสีเหลือง
7	15:3:1	0.20	ของแข็งสีเหลือง
8	15:3:1	0.23	ของแข็งสีเหลือง
9	15:3:1	0.39	ของหนืดสีเหลือง
10	15:3:1	0.41	ของหนืดสีเหลือง
11	10:3:1	0.63	ของหนืดสีเหลือง
12	10:3:1	0.56	ของหนืดสีเหลือง

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 2 (ต่อ)

fraction No.	อัตราส่วน CH_2Cl_2:MeOH:H_2O	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
13	8:3:1	2.12	ของแข็งสีครีม
14	8:3:1	2.51	ของแข็งสีครีม
15	8:3:1	8.03	ของแข็งสีเหลือง
16	8:3:1	1.28	ของแข็งสีครีม
17	7:3:1	1.34	ของแข็งสีเหลือง
18	7:3:1	0.90	ของแข็งสีเหลือง
19	7:3:1	1.29	ของแข็งสีน้ำตาล
20	6.5:3.5:1	2.67	ของแข็งสีน้ำตาลเข้ม
21	6.5:3.5:1	4.69	ของแข็งสีน้ำตาลเข้ม
22	6.5:3.5:1	2.79	ของแข็งสีน้ำตาลเข้ม
23	6.5:3.5:1	0.81	ของแข็งสีน้ำตาล
24	6:4:1	1.12	ของแข็งสีน้ำตาล
25	6:4:1	0.39	ของแข็งสีน้ำตาล

จากการทำ TLC [silica gel; CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (15:3:1)] เปรียบเทียบระหว่างสาร fraction 3, 4 และ 5 เมื่อตรวจ chromatogram ด้วยแสง UV สารทั้ง 3 fraction มี spot ที่ดูดกลืนแสง UV ที่มีค่า Rf เท่ากัน (0.25) จึงทำการแยกองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้ง 3 fraction

นำสาร fraction 3 (287 mg) fraction 4 (216 mg) และ fraction 5 (168 mg) มาแยกด้วย preparative layer chromatography โดยใช้ silica gel 60 F_{254} (Merck, 1 mm) และใช้ EtOAc: MeOH (20:1, 1 run) และ CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (20:3:1, 2 run) เป็น mobile phase ตรวจสอบ chromatogram ด้วย UV ได้สารจาก fraction 3 เป็นของแข็งสีเหลือง (62 mg), fraction 4 เป็นของแข็งสีเหลือง (41 mg) และfraction 5 เป็นของแข็งสีเหลือง (8 mg)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

จากการทำ TLC [silica gel; EtOAc:MeOH (20:1)] เปรียบเทียบระหว่างสารที่แยกได้ทั้งสามตัว พบว่าสารค่อนข้างบริสุทธิ์ เห็น spot เดียว เมื่อตรวจ chromagram ด้วยแสง UV มีค่า Rf เท่ากัน (0.2) และเมื่อนำมาทำ TLC [reverse phase, RP-18; MeOH:H_2O (1:1)] พบว่าสารเหล่านี้ยังไม่บริสุทธิ์ จึงทำการแยกสารให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography โดยใช้ reverse phase, RP-18 เป็น adsorbent

นำสารที่แยกไว้ทั้ง 3 fraction มารวมกันทั้งหมด 77 mg แยกด้วย column chromatography โดยใช้ reverse phase, RP-18 (Merck, 25 – 40 μm) ชะ column ด้วย MeOH:H_2O (1:1) ได้สารบริสุทธิ์ 35 mg ให้ชื่อว่า JSF–1

นำสาร fraction 6 และ 7 รวมกันได้สารทั้งหมด 346 mg แยกด้วย column chromatography โดยใช้ silica gel (Merck, 0.063 – 0.200 mm, 34 g) ชะ column ด้วย CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (15:3:1, 10:3:1, 7:3:1 และ 6.5:3.5:1 ตามลำดับ)รวม fraction ที่มี TLC เหมือนกัน และระเหยตัวทำละลายออกภายใต้ความดันต่ำ ได้สาร 5 fraction ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction (6+7)

Fraction No.	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
(6+7)–1	7.2	น้ำมันข้นสีเหลือง
(6+7)–2	11	ของแข็งใสสีเหลือง
(6+7)–3	37	น้ำมันข้นสีน้ำตาล
(6+7)–4	49	ของแข็งสีเหลืองขุ่น
(6+7)–5	117	โฟมสีเหลืองอ่อน

นำ fraction ที่ได้ ทั้ง 5 fraction มาทำ TLC [silica gel; CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (7:3:1)] พบว่า TLC ของ fraction (6+7)–2 มี spot เดียว ที่มีค่า Rf เท่ากับ JSF–1 และ fraction (6+7)–5 เป็นสารค่อนข้างบริสุทธิ์ มี spot เดียว ให้เป็นสาร JSF–2

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

นำสาร fraction 8, 9 และ 10 รวมกันได้ 815 mg นำมาแยกด้วย column chromatography โดยใช้ silica gel (Merck, 0.063 – 0.200 mm, 80 g) ชะ column ด้วย CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (15:3:1, 10:3:1, 7:3:1, 6.5:3.5:1 และ 6:4:1 ตามลำดับ) ได้สารมีลักษณะเป็นโฟมสีเหลืองอ่อน (145 mg) จากการทำ TLC [silica gel; CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (6.5:3.5:1)] พบว่าสารที่แยกได้เป็นสารค่อนข้างบริสุทธิ์ มี spot เดียว ที่มีค่า Rf เท่ากับ JSF – 2

นำสาร fraction 11 และ 12 รวมกันได้ 510 mg มาแยกด้วย column chromatography โดยใช้ reverse phase, RP – 18 (Merck, 25 – 40 μm) เป็น adsorbent ชะ column ด้วย MeOH:H_2O (1:1) ได้สารมีลักษณะเป็นโฟมสีเหลืองอ่อน (120 mg) จากการทำ TLC [reverse phase, RP-18; MeOH : H_2O (1:1)] พบว่าสารที่แยกได้เป็นสารค่อนข้างบริสุทธิ์ มี spot เดียว มีค่า Rf เท่ากับ JSF – 2

นำสาร fraction 19 (862 mg) มาแยกด้วย column chromatography โดยใช้ silica gel (Merck, 0.063 – 0.200 mm., 80 g) ชะ column ด้วย CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (50:3:1, 50:7:1, 50:10:1, 50:30:1, 50:40:1, 50:50:1, 50:60:1 และ 50:70:1 ตามลำดับ) รวม fraction ที่มี TLC เหมือนกัน และระเหยตัวทำละลายออกภายใต้ความดันต่ำ ได้สาร 6 fraction ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 19

Fraction No.	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
19 – 1	53	ของแข็งใสสีเหลือง
19 – 2	107	ของแข็งสีขาว
19 – 3	133	โฟมสีเหลืองอ่อน
19 – 4	169	น้ำมันข้นสีเหลือง
19 – 5	49	ของแข็งใสสีเหลือง
19 – 6	41	ของแข็งสีเหลืองเข้ม

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยนเรศวร มหาวิทยาลัยนเรศวร

TLC [silica gel; CH_2Cl_2:MeOH:H_2O (6.5:3.5:1)] เปรียบเทียบสารที่แยกได้จาก fraction 19 พบว่า fraction 19–2 (107 mg) เป็นสารบริสุทธิ์ ให้ชื่อว่า JSF–3 ส่วน fraction 19–4 และ 19–5 เป็นสารที่ยังไม่บริสุทธิ์

นำสาร fraction 22 (774 mg) มาแยกด้วย column chromatography โดยใช้ reverse phase, RP – 18 (Merck, 25 – 40 μm) เป็น adsorbent ชะ column ด้วย MeOH:H_2O (1:1) รวม fraction ที่มี TLC เหมือนกัน และระเหยตัวทำละลายออกภายใต้ความดันต่ำได้สาร 5 fraction ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 22

Fraction No.	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
22–1	62	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน
22–2	223	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน
22–3	273	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน
22–4	11	ของแข็งสีเหลืองขุ่น
22–5	38	ของแข็งใสสีเหลืองปนน้ำตาล

จากการทำ TLC [reverse phase, RP-18; MeOH:H_2O (1:1)] เปรียบเทียบสารที่แยกได้จาก fraction 22 พบว่า fraction 22–3 เป็นสารค่อนข้างบริสุทธิ์ ให้ชื่อว่า JSF–4

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–1

JSF–1 เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน mp 64 – 65 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 56.3 ° (*c* = 0.48, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 208(3.92) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 3484, 1717, 1651, 1310, 1278, 1078 ; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$/DMSO–d_6) : δ 3.40 (3H, *m*, H–5′และ H–6′), 3.50 (1H, *m*, H–2′), 3.00 (2H, *m*, H–3′ และ H–4′), 4.40 (1H, *d*, *J* = 8.3 Hz, H–1′), 4.63 (1H, *d*, *J* = 12.0 Hz, H_a–7), 4.90 (1H, *d*, *J* = 12.0 Hz, H_b–7), 7.30 (5H, *m*, 5×ArH)

Acetylation ของสาร JSF–1

นำสาร JSF–1 (22.9 mg) มาเติม pyridine 0.5 mL และ acetic anhydride 0.5 mL ต้มสารผสมที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 10 mL และสกัดด้วย CH_2Cl_2 5 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาสกัดด้วย 10% HCl 5 mL 3 ครั้ง และล้างส่วนสกัด CH_2Cl_2 ด้วยน้ำ 5 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้อนุพันธ์ acetate ของ JSF–1 ที่ยังไม่บริสุทธิ์ (22.3 mg) นำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography ใช้ silica gel เป็น adsorbent และตัวทำละลาย Hexane:EtOAc (1:3) เป็น eluent ได้สาร JSF–1a เป็นเรซินใสไม่มีสี (11.3 mg) จากการทำ TLC [silica gel; Hexane:EtOAc (1:1)] พบว่าเป็นสารบริสุทธิ์

สาร JSF–1a

JSF–1a เป็นเรซินใส UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 206(4.16) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 1754, 1455, 1431, 1367, 1223, 1167, 1040 ; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$) : δ 1.99, 2.00, 2.02, 2.11(12H, all *s*, 4× Ac), 3.67 (1H, *ddd*, *J* = 2.4, 4.8, 9.4 Hz, H–5′), 4.16 (1H, *dd*, *J* = 2.4, 13.0 Hz, H_a–6′), 4.28 (1H, *dd*, *J* = 4.8, 13.0 Hz, H_b–6′), 4.54 (1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H – 1′), 4.62 (1H, *d*, *J* = 12.0 Hz, H_a–7), 4.90 (1H, *d*, *J* = 12.0 Hz, H_b–7), 5.06 (1H, *dd*, *J* = 8.0, 9.4 Hz, H–2′), 5.11 (1H, *t*, *J* = 9.4 Hz, H–4′), 5.17 (1H, *t*, *J* = 9.4 Hz, H–3′), 7.26–7.37 (5H, *m*, 5×ArH)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สาร JSF–2

JSF–2 เป็นโฟมสีเหลืองอ่อน mp 122 – 124 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 199.3 ° (*c* = 0.71, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 237(4.34) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 3400, 1705, 1629, 1439, 1305, 1075; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$/DMSO–d_6) : δ 1.00 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz, H–6″), 1.72 (6H, *d*, *J* = 6.0 Hz, 2×H–10), 2.40 (2H, *m*, 2×H_a–6), 2.75 (2H, *m*, 2×H_b–6), 3.72 (6H, *s*, 2×OCH_3), 4.45 (1H, *m*, H–5″), 5.85 (2H, *s*, 2×H–1), 6.10 (2H, *m*, 2×H–8), 7.45 (2H, *s*, 2×H–3)

Acetylation ของสาร JSF–2

นำสาร JSF–2 (49.8 mg) มาเติม pyridine 1 mL และ acetic anhydride 1 mL ต้มสารผสมที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 20 mL และสกัดด้วย CH_2Cl_2 10 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2มาสกัดด้วย 10% HCl 10 mL 3 ครั้ง และล้างส่วนสกัด CH_2Cl_2 ด้วยน้ำ 10 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้อนุพันธ์ acetate ของ JSF–2 ที่ยังไม่บริสุทธิ์ (57.4 mg)นำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography ใช้ silica gel เป็น adsorbent และตัวทำละลาย Hexane: EtOAc (1:3) เป็น eluent ได้สารบริสุทธิ์ JSF–2a เป็นเรซินใสไม่มีสี (54.3 mg)

สาร JSF–2a

JSF–2a เป็นเรซินใส mp 70 – 72 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 108.5 ° (*c* = 0.71, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 202(4.28), 233(4.30) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 1753, 1600, 1414, 1370, 1228, 1123, 1093, 1041, 1021; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 6 ; ^{13}C–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 7

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร มหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–3

JSF–3 เป็นของแข็งสีขาว mp 144 – 146 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 180.9 ° (*C* = 0.67, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 201(4.17), 235(4.43) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 3380(broad), 1733, 1698, 1626, 1303, 1258, 1157; ^{1}H–NMR (CD_3OD) : แสดงในตารางที่ 6 ; ^{13}C–NMR (CD_3OD) : แสดงในตารางที่ 7

Acetylation ของสาร JSF–3

นำสาร JSF–3 (66.3 mg) มาเติม pyridine 0.5 mL และ acetic anhydride 0.5 mL ต้มสารผสมที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 10 mL และสกัดด้วย CH_2Cl_2 5 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาสกัดด้วย 10% HCl 5 mL 3 ครั้ง และล้างส่วนสกัด CH_2Cl_2 ด้วยน้ำ 5 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้อนุพันธ์ acetate ของ JSF–3 ที่ยังไม่บริสุทธิ์ นำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography ใช้ silica gel เป็น adsorbent และตัวทำละลาย Hexane:EtOAc (1:1 และ 1:2 ตามลำดับ) เป็น eluent ได้สารบริสุทธิ์ JSF–3a (31.5 mg)

สาร JSF–3a

JSF–3a เป็นเรซินใส mp 90–93 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 150.1 ° (*C* = 1.02, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 201(4.30), 235(4.58) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 1739, 1704, 1630, 1213, 1160, 1068, 1033; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 6 ; ^{13}C–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 7

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 6 ^{1}H–NMR spectral data of JSF–2a ($CDCl_3$), JSF–3 (CD_3OD) and JSF–3a ($CDCl_3$)

position	JSF–2a	JSF–3	JSF–3a
1	5.70(2H, *br s*)	5.81(3H, br *s*)	5.70(3H, *br s*)
3	7.46(2H, *br s*)	7.48(3H, br *s*)	7.45(3H, *br s*)
5	3.96(2H, *m*)	4.00(3H, overlapped)	3.95(3H, *m*)
6a	2.42(1H, *dd*, 14.4, 6.0)	2.49(1H, *dd*, 14.4, 8.4)	2.425(1H, *dd*, 14.4, 8.0)
	2.45(1H, *dd*, 14.4, 6.0)	2.498(1H, *dd*, 14.4, 8.4)	2.43(1H, *dd*, 14.4, 8.0)
		2.503(1H, *dd*, 14.4, 8.4)	2.44(1H, *dd*, 14.4, 8.0)
6b	2.64(1H, *dd*, 14.4, 4.8)	2.67(1H, *dd*, 14.4, 4.2)	2.62(1H, *dd*, 14.4, 4.8)
	2.71(1H, *dd*, 14.4, 4.8)	2.744(1H, *dd*, 14.4, 4.2)	2.682(1H, *dd*, 14.4, 4.8)
		2.745(1H, *dd*, 14.4, 4.2)	2.69(1H, *dd*, 14.4, 4.8)
8	6.00(2H, *br q*, 7.5)	6.12(3H, br *q*, 7.5)	6.00(3H, br *q*, 7.0)
10	1.75(6H, *d*, 7.5)	1.75(9H, *d*, 7.5)	1.75(9H, *d*, 7.0)
OCH_3	3.73(6H, *s*)	3.72(9H, *s*)	3.71(3H, *s*)
			3.72(3H, *s*)
			3.725(3H, *s*)
1′	5.04(2H, *d*, 9.6)	4.79(1H, *d*, 8.0)	4.99(1H, *d*, 8.0)
		4.80(1H, *d*, 8.0)	4.995(2H, *d*, 8.0)
		4.81(1H, *d*, 8.0)	
2′	5.12(2H, *t*, 9.6)	3.35(3H, overlapped)	5.11(1H, *dd*, 9.5, 8.0)
			5.115(2H, *dd*, 9.5, 8.0)
3′	5.28(2H, *t*, 9.6)	3.42(3H, overlapped)	5.275(1H, *t*, 9.5)
			5.28(2H, *t*, 9.5)
4′	5.14(2H, *t*, 9.6)	3.35(3H, overlapped)	5.135(3H, *t*, 9.5)
5′	3.74(2H, *ddd*, 12.8, 3.8, 2.6)	3.35(3H, overlapped)	3.78(3H, *m*)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 6 (ต่อ)

position	JSF–2a	JSF–3	JSF–3a
6a′	4.11(2H, *dd*, 12.8, 2.6)	3.68(3H, *m*)	4.11(1H, *dd*, 12.5, 1.2)
			4.115(2H, *dd*, 12.5, 1.2)
6b′	4.33(2H, *dd*, 12.8, 3.8)	3.88(3H, *dd*, 12.0, 1.5)	4.327(1H, *dd*, 12.5, 4.5)
			4.33(1H, *dd*, 12.5, 4.5)
			4.331(1H, *dd*, 12.5, 4.5)
1′′	1.87(1H, *m*)	1.93(1H, *m*)	1.88(1H, *m*)
2′′	1.73(1H, *m*)	1.78(1H, *m*)	1.70(1H, *m*)
3′′	2.04(1H, *m*)	2.08(1H, *m*)	1.755(1H, *m*)
4a′′	1.77(1H, *m*)	1.80(1H, *m*)	1.79(1H, *m*)
4b′′	1.88(1H, *m*)	1.90(1H, *m*)	1.85(1H, *m*)
5′′	4.64(1H, *m*)	4.66(1H, *m*)	4.65(1H, *m*)
6′′	1.02(3H, *d*, 7.0)	1.04(3H, *d*, 7.0)	1.06(3H, *d*, 7.5)
7a′′	4.06(2H, *d*, 6.8)	4.00(1H, *dd*, 12.0, 2.0)	3.95(1H, *dd*, 11.7, 5.2)
7b′′		4.23(1H, *dd*, 12.0, 5.0)	4.09(1H, *dd*, 11.7, 2.6)
8′′	2.07(1H, *m*)	1.89(1H, *m*)	1.95(1H, *m*)
9a′′	3.96(1H, *dd*, 11.2, 6.4)	(9a′′&9b′′) 3.66(2H, *m*)	9′′&10′′4.0 – 4.2 (4H, overlapped)
9b′′	4.18(1H, *dd*, 11.2, 4.0)		
10a′′	4.035(1H, *dd*, 11.2, 5.6)	3.985(1H, *dd*, 12.0, 2.0)	
10b′′	4.155(1H, *dd*, 11.2, 4.4)	4.165(1H, *dd*, 12.0, 5.0)	
OAc	2.02, 2.03(3×),		2.02(2×), 2.035(4×),
	2.035(4×), 2.06, 2.09		2.03(4×), 2.05, 2.08(2×)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏ มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 7 ^{13}C–NMR spectral data of JSF–2a ($CDCl_3$), JSF–3 (CD_3OD) and JSF–3a ($CDCl_3$)

Carbon	JSF–2a	JSF–3	JSF–3a	DEPT
1	93.7	95.1	93.7	CH
	93.6			CH
3	152.9	155.1	153.0	CH
	153.0			CH
4	108.7	109.3	108.6	C
	108.6			C
5	30.1	31.7	30.1	CH
6	40.1	41.2	40.0	CH_2
	40.0			CH_2
7	170.9	173.1	171.0	C
	171.0			C
8	124.6	124.7	124.8	CH
	124.8	124.8		CH
9	128.3	130.4	128.6	C
	128.6	130.5	128.4	C
10	13.6	13.8	13.5	CH_3
11	166.7	168.5	166.6	C
11-OCH_3	51.4	52.0	51.4	CH_3
1′	97.0	100.8	97.1	CH
		100.7		
2′	70.7	74.6	70.7	CH
3′	72.2	78.2	72.2	CH
4′	68.2	71.4	68.2	CH

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 7 (ต่อ)

Carbon	JSF–2a	JSF–3	JSF–3a	DEPT
5′	72.5	77.8	72.5	CH
6′	61.7	62.7	61.6	CH_2
		62.6		
1″	42.7	44.0	42.9	CH
2″	47.5	48.9	47.5	CH
3″	39.3	39.8	39.2	CH
4″	33.5	34.8	33.6	CH_2
5″	81.2	83.1	81.2	CH
6″	18.3	19.0	18.4	CH_3
7″	66.2	68.1	66.6	CH_2
8″	42.7	44.7	42.9	CH
9″	62.4	62.3	62.4	CH_2
10″	63.8	64.3	63.7	CH_2
$\underline{C}H_3CO$	20.8		20.8	CH_3
	20.7		20.7	CH_3
	20.6		20.6	CH_3
	20.5		20.5	CH_3
$CH_3\underline{C}O$	170.5		170.5	C
	170.2		170.1	C
	169.4		169.4	C
	169.3		169.3	C

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–4

สาร JSF–4 เป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน mp 200 – 202 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 65.3 ° (c = 0.99, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 207(4.20), 267(4.28) และ 355(3.75) ; IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 3406 (broad), 1700, 1607, 1440, 1361, 1203, 1133, 1052; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$ /DMSO–d_6) : δ 6.20 – 7.70 (aromatic protons, 5H), 5.55, 5.20 และ 4.50 (aromatic protons, 3H), 3.10–3.80 (*broad m*), 1.18 และ 0.95 (3H each, *d*, *J* = 7.0 Hz)

Acetylation ของสาร JSF–4

นำสาร JSF–4 (54.8 mg) มาเติม pyridine 1.0 mL และ acetic anhydride 1.0 mL ต้มสารผสมที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 20 mL และสกัดด้วย CH_2Cl_2 10 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาสกัดด้วย 10% HCl 10 mL 3 ครั้ง และล้างส่วนสกัด CH_2Cl_2 ด้วยน้ำ 10 mL 3 ครั้ง นำชั้น CH_2Cl_2 มาทำให้แห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4 กรอง และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้อนุพันธ์ acetate ของสาร JSF–4 ที่ยังไม่บริสุทธิ์ นำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วย preparative layer chromatography ใช้ silica gel 60 F_{254} (Merck, 0.5 mm) เป็น stationary phase และใช้ Hexane:EtOAc (1:1, 4 runs) เป็น mobile phase ตรวจสอบ chromatogram ด้วย UV ได้สาร 2 bands คือ JSF–4a–1 (band บน) เป็นของเข็งสีขาว (16 mg) และ JSF–4a–2 (band ล่าง) เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (20.5 mg)

สาร JSF–4a–1

สาร JSF–4a–1 เป็นของแข็งสีขาว mp 150 – 152 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 53.9 ° (c = 1.02, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 207(4.59), 255(4.30), 309(4.19); IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 1746, 1631, 1456, 1375, 1215, 1079, 1048; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 8 ; ^{13}C–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 9

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–4a–2

สาร JSF–4a–2 เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน mp 148 – 150 °C ; $[\alpha]_D^{25}$ – 42.8 ° (c = 0.73, MeOH) ; UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) : 206(4.58), 255(4.31), 310(4.21); IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1} : 1746, 1631, 1457, 1375, 1217, 1078; ^{1}H–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 8 ; ^{13}C–NMR ($CDCl_3$) : แสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 8 ^{1}H–NMR spectral data of JSF–4a–1 ($CDCl_3$) และ JSF–4a–2 ($CDCl_3$)

position	JSF–4a–1	JSF–4a–2
Ar 1		
2	6.84(1H, *d*, 2.0)	6.47(1H, *d*, 2.1)
6	7.31(1H, *d*, 2.0)	6.71(1H, *d*, 2.1)
Ar 2		
2′	7.90(1H, *d*, 2.0)	7.87(1H, *d*, 2.1)
5′	7.28(1H, *d*, 8.6)	7.25(1H, *d*, 8.4)
6′	7.99(1H, *dd*, 2.0, 8.6)	7.93(1H, *dd*, 2.1, 8.4)
1″	5.40(1H, *d*, 7.6)	5.37(1H, *d*, 7.8)
2″	4.00(1H, *dd*, 7.6, 10.2)	4.00(1H, *dd*, 7.8,10.2)
3″	5.06(1H, *t*, 10.2)	5.06(1H, *t*, 10.2)
4″	4.94(1H, *t*, 10.2)	4.93(1H, *t*, 10.2)
5″	3.60(1H, d*q*, 6.0, 10.2)	3.60(1H, d*q*, 6.0, 10.2)
CH_3 - 6″	1.05(3H, *d*, 6.0)	1.05(3H, *d*, 6.0)
1‴	4.995(1H, *d*, 1.8)	5.00(1H, *d*, 1.2)
2‴	5.16(1H, *dd*, 1.8, 3.5)	5.16(1H, *dd*, 1.2, 3.6)
3‴	5.495(1H, *dd*, 3.5, 10.0)	5.51(1H, *dd*, 3.6, 10.8)
4‴	5.09(1H, *t*, 10.0)	5.10(1H, *t*, 10.8)
5‴	4.57(1H, d*q*, 6.0, 10.0)	4.59(1H, d*q*, 6.0, 10.8)

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 8 (ต่อ)

position	JSF–4a–1	JSF–4a–2
CH_3 - 6′′′	1.00(3H, *d*, 6.0)	1.02(3H, *d*, 6.0)
1′′′′	4.445(1H, *d*, 2.0)	4.45(1H, *d*, 1.5)
2′′′′	5.05(1H, *dd*, 2.0, 3.2)	5.03(1H, *dd*, 1.5, 3.6)
3′′′′	5.08(1H, *dd*, 2.0, 3.2)	5.07(1H, *dd*, 1.5, 3.6)
4′′′′	5.32(1H, *dd*, 1.1, 3.2)	5.31(1H, *dd*, 1.5, 3.6)
5′′′′	3.69(1H, *m*)	3.70(1H, *m*)
6a′′′′	3.42(1H, *dd*, 5.0, 10.2)	3.14(1H, *dd*, 7.2, 10.8)
6b′′′′	3.14(1H, *dd*, 6.0, 10.2)	3.39(1H, *dd*, 4.5, 10.8)
OAc	1.92, 1.95, 2.01, 2.07, 2.08, 2.10(2×), 2.14, 2.29, 2.30, 2.33, 2.48	1.91, 1.96, 2.02, 2.06, 2.07, 2.09, 2.10, 2.14, 2.29, 2.31, 2.45

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 9 ^{13}C–NMR spectral data of JSF–4a–1 ($CDCl_3$) and JSF–4–2 ($CDCl_3$)

position	JSF–4a–1	JSF–4a–2	DEPT
1	115.1	110.9	C
2	113.5	101.4	CH
3	150.4	157.8	C
4	154.0	150.7	C
5	136.5	136.1	C
6	109.1	108.9	CH
7 (C=O)	156.8	161.0	C
1′	129.2	129.5	C
2′	124.4	124.3	CH
3′	141.8	141.7	C
4′	143.9	143.6	C
5′	123.1	123.0	CH
6′	127.4	127.3	CH
7′(C=O)	155.3	154.6	C
1′′	99.7	99.8	CH
2′′	75.5	75.5	CH
3′′	72.9	73.0	CH
4′′	70.7	70.8	CH
5′′	66.5	66.4	CH
6′′	17.1	17.1	CH_3
1′′′	98.7	98.7	CH
2′′′	70.6	70.6	CH
3′′′	68.8	68.9	CH
4′′′	71.1	71.1	CH
5′′′	66.7	66.8	CH

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

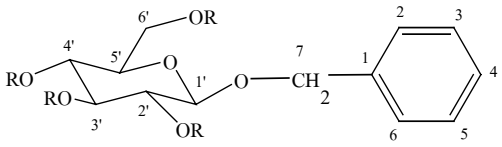
ตารางที่ 9 (ต่อ)

position	JSF – $4a_1$	JSF – $4a_2$	DEPT
6′′′	16.8	16.8	CH_3
1′′′′	97.6	97.7	CH
2′′′′	69.0	69.1	CH
3′′′′	69.4	69.4	CH
4′′′′	67.9	68.0	CH
5′′′′	71.5	71.4	CH
6′′′′	66.3	66.4	CH_3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 3
สรุปผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

JSF– 1



JSF–1 : R = H

JSF–1a : R = Ac

สาร JSF–1 เป็นของแข็งสีเหลือง มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 64 – 65 ^{o}C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{13}H_{18}O_6$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 56.3^{o} UV spectrum ของ JSF–1 มี absorption band ที่ 208 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 3484 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) และที่ 1651 cm^{-1} (พันธะ C=C)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–1 มี multiplet ปรากฏที่ δ 7.30 เป็นของ aromatic protons 5 ตัว มี doublets 2 ชุด ปรากฏที่ δ 4.63 (J = 12.0 Hz) และ 4.90 (J = 12.0 Hz) เป็นของ benzylic methylene protons 2 ตัว (H_a–7 และ H_b–7) ใน ^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–1 ยังมี doublet ที่ δ 4.40 (J = 8.3 Hz) เป็นของ anomeric proton (H–1′) ของหน่วย glucose สำหรับสัญญาณ protons อีก 6 ตัว ของ glucose ปรากฏเป็น multiplets 3 ชุด ที่ δ 3.40 (3H, H–5′ และ H_{ab}–6′), 3.50 (1H, H–2′), 3.00 (2H, H–3′ และ H–4′) จะเห็นว่าสัญญาณ ^{1}H–NMR ของส่วน glucose ของสาร JSF–1 ไม่ชัดเจน และจะเห็นชัดเจนใน ^{1}H–NMR spectrum ของอนุพันธ์ acetate (JSF–1a)

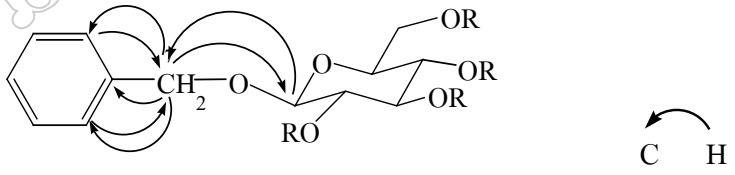
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

JSF–1a

อนุพันธ์ acetate (JSF–1a) เป็นเรซินใสไม่มีสี UV spectrum คล้ายกับ JSF–1 มี absorption band ที่ 206 nm สำหรับ IR spectrum มีสัญญาณที่ 1754 cm^{-1} (ester carbonyl) และที่ 1223 และ 1167 cm^{-1} (พันธะ C–O)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–1a คล้ายกับ JSF–1 อนุพันธ์ acetete JSF-1a มีสัญญาณของหมู่ acetoxy 4 หมู่ ปรากฏเป็น singlets ที่ δ 1.99, 2.00, 2.02 และ 2.11 และมี สัญญาณของ protons ของส่วน glucose ชัดเจนมาก anomeric proton (H–1′) ปรากฏเป็น doublet (J = 8.0 Hz) ที่ δ 4.54 และสัญญาณของ H–2′, H–3′ และ H–4′ ของ glucose ปรากฏที่ δ 5.06 (*dd*, J = 8.0 และ 9.4 Hz), 5.17 (*t*, J = 9.4 Hz) และ 5.11 (*t*, J = 9.4 Hz) ตามลำดับ และสัญญาณของ H–5′, H_a–6′ และ H_b–6′ ปรากฏเป็น doublet of doublets of doublets ที่ δ 3.67 (J = 2.4, 4.8 และ 9.4 Hz) และ doublet of doublets อีก 2 ชุด ที่ δ 4.16 (J = 2.4 และ 13.0 Hz) และ δ 4.28 (J = 4.8 และ 13.0 Hz) ตามลำดับ สำหรับ aromatic protons 5 ตัว ปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 7.26 – 7.37 และ benzylic methylene protons 2 ตัว ของ JSF–1a ปรากฏเป็น doublets 2 ชุด ที่ δ 4.62 (J = 12.0 Hz) และ 4.90 (J = 12.0 Hz)

จากข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีดังกล่าวข้างต้น และ 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–1 และ JSF–1a ดังแสดงในรูปที่ 1 ทำให้สรุปว่า สาร JSF–1 คือ benzyl β–D– glucopyranoside ซึ่งเป็นสารที่ยังไม่เคยพบในดอกมะลิ



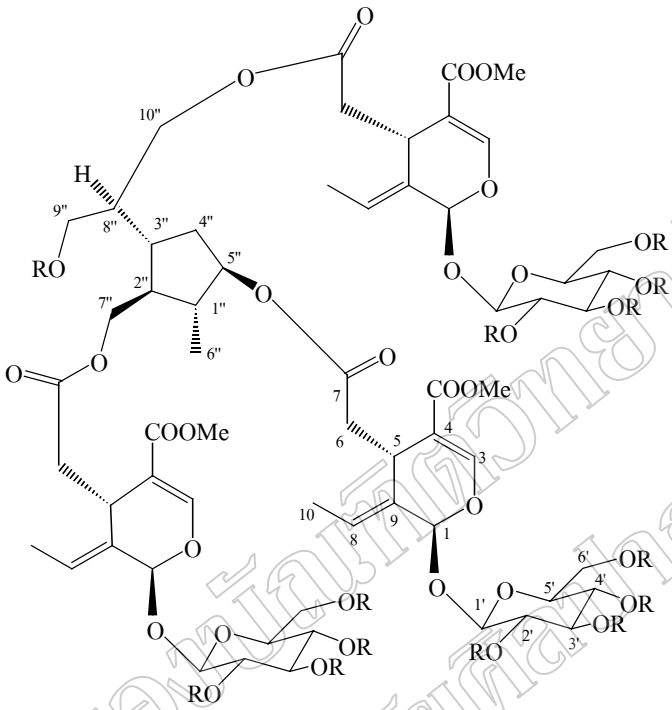
JSF–1 : R = H

JSF–1a : R = Ac

รูปที่ 1 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–1 และ JSF–1a

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

JSF–3



JSF–3 : R = H

JSF–3a : R = Ac

สาร JSF–3 เป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 144 – 146 °C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{61}H_{58}O_{34}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 180.9° UV spectrum มี absorption band ที่ 201, 235 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 3380 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) และที่ 1733 cm^{-1} (หมู่ carbonyl) และที่ 1626 cm^{-1} (พันธะ C=C)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–3 เห็นสัญญาณที่บ่งบอกว่ามี iridoidal chromophore อยู่ 3 ชุด มี singlets 2 เส้น ที่ δ 5.81 และ 7.48 เป็นของ acetalic protons (H–1) 3 ตัว และ olefinic protons (H–3) 3 ตัว ตามลำดับ methylene protons ที่ตำแหน่ง 6 ปรากฏเป็น doublet of doublets 6 ชุดๆ ละ 1 protons ที่ δ 2.49, 2.498 และ 2.503 (J = 14.4, 8.4 Hz) และ δ 2.67, 2.744 และ 2.745 (J = 14.4, 4.2 Hz) ตามลำดับ olefinic methine protons (H–8) 3 ตัว ปรากฏเป็น broad quartet ที่ δ 6.12 (J = 7.5 Hz) และ methyl group (CH_3–10) 3 หมู่ มีสัญญาณเป็น doublet ที่ δ 1.75 (J = 7.5 Hz) สัญญาณที่ δ 4.00 เป็นของ protons 3 ตัว ที่ตำแหน่ง 5 นอกจากนั้นยังมี singlet ที่ δ 3.72 (9H) ของ methoxyl

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

3 หมู่ ใน ^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–3 มีสัญญาณของ anomeric protons (H–1′) 3 ตัว ของ glucose ปรากฏเป็น doublets 3 ชุด ที่ δ 4.79, 4.80 และ 4.81 (J = 8.0 Hz) และจาก COSY spectrum ทำให้สามารถระบุสัญญาณที่ δ 3.35, 3.42, 3.35 และ 3.35 เป็นของ H–2′, H–3′, H–4′ และ H–5′ ของ glucose ตามลำดับ สำหรับสัญญาณของ H_a–6′ ปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 3.68 (3H) และของ H_b–6′ ปรากฏเป็น doublet of doublets ที่ δ 3.88 (3H)(J = 12.0, 1.5 Hz) ใน ^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–3 ยังเห็น doublet ที่ δ 1.04 (J = 7.0 Hz) 3 protons เป็นของหมู่ methyl 1 หมู่ (CH_3–6 ″) และ multiplet ที่ δ 4.66 เป็นของ methine proton (H–5″) ที่ต่อกับหมู่ acetoxy แสดงว่า JSF–3 จะต้องมีหน่วย iridane (C 10 unit, tetrol) อยู่ในโครงสร้าง และจากการทำ 1D–TOCSY ที่ δ 1.04 (CH_3–6 ″) ทำให้สามารถระบุ protons ทุกตำแหน่งของหน่วย tetrol (C–10 unit) ได้ (แสดงในตารางที่ 6)

^{13}C–NMR spectrum ของ JSF–3 (ดังแสดงในตารางที่ 7) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations จะเห็นว่าสัญญาณของ protons บางตัวของ glucose และของหน่วย iridane (C–10 unit) ใน JSF–3 ยังซ้อนทับกันอยู่ ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนจึงเตรียมอนุพันธ์ acetate (JSF–3 a) ของ JSF–3 ขึ้น

JSF–3a

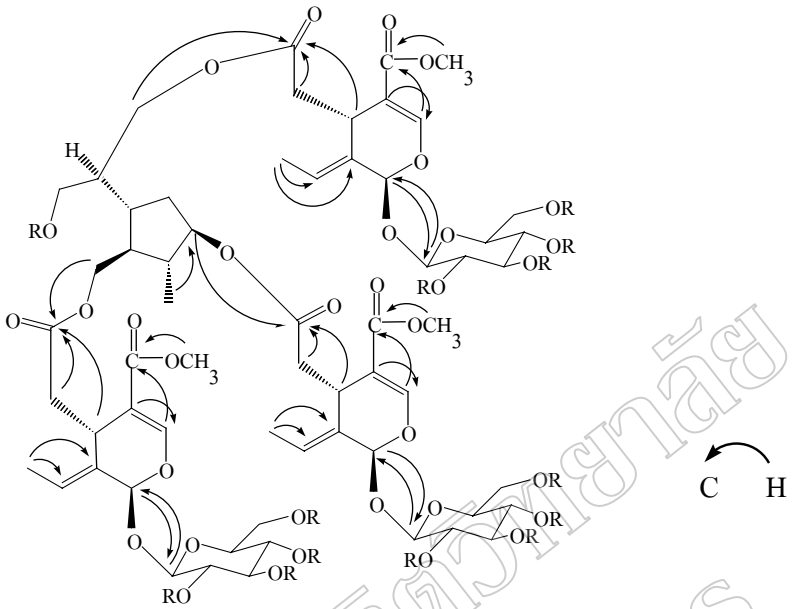
อนุพันธ์ acetate (JSF–3a) เป็นเรซินใสไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 90 – 93°C มีสูตรโมเลกุลเป็นเป็น $C_{87}H_{112}O_{47}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 150.1° UV spectrum มี absorption band ที่ 201, 235 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 1739 cm^{-1} (ester carbonyl) และที่ 1213 และ 1160 cm^{-1} (พันธะ C–O)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–3a คล้ายกับของ JSF–3 โดยอนุพันธ์ acetate (JSF–3a) มีสัญญาณของ acetoxy 13 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 5 ชุด ที่ δ 2.02(2×), 2.03(4×), 2.035(4×), 2.05 และ 2.08(2×) และสัญญาณของ glucose 3 หน่วย ปรากฏชัดเจน anomeric protons 3 ตัว ปรากฏเป็น doublets 2 ชุด ที่ δ 4.99 (1H, J = 8.0 Hz) และ 4.995 (2H, J = 8.0 Hz) สัญญาณของ protons ที่ตำแหน่ง 2′ ปรากฏเป็น doublet of doublets 2 ชุด ที่ δ 5.11 (1H, J = 9.5, 8.0 Hz) และ 5.115 (2H, J = 9.5, 8.0 Hz) สัญญาณ triplets 2 ชุด ที่ δ 5.275 (1H, J = 9.5 Hz) และ 5.28 (2H, J = 9.5 Hz) เป็น

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

ของ H–3′ และ triplets อีก 1 ชุด ของ 3 protons ที่ δ 5.135 (J = 9.5 Hz) เป็นของ H–4′ สำหรับสัญญาณของ H–5′ปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 3.78 (3H) และของ H_{ab}–6′ ปรากฏเป็น doublet of doublets 5 ชุด ที่ δ 4.11 (1H, J = 12.5, 1.2 Hz), 4.115 (2H, J = 12.5, 1.2 Hz), 4.327 (1H, J = 12.5, 4.5 Hz), δ 4.33 (1H, J = 12.5, 4.5 Hz) และ δ 4.331 (1H, J = 12.5, 4.5 Hz) สำหรับ iridoidal chromophore 3 ชุด ของ JSF–3a ปรากฏเป็นสัญญาณ singlets 2 เส้น ที่ δ 5.70 และ 7.45 เป็นของ acetalic protons (H–1) 3 ตัว และ olefinic protons (H–3) 3 ตัว ตามลำดับ ส่วน multiplet ที่ δ 3.95 เป็นสัญญาณของ H–5 3 ตัว doublet of doublets ทั้งหมด 6 ชุดๆ ละ 1 protons ที่ δ 2.44 (J = 14.4, 8.0 Hz), 2.43 (J = 14.4,8.0 Hz), 2.425 (J = 14.4, 8.0 Hz), 2.69 (J = 14.4, 4.8 Hz), 2.682 (J = 14.4, 4.8 Hz) และ 2.62 (J = 14.4, 4.8 Hz) เป็นของ H_a–6 และ H_b–6 อย่างละ 3 protons ตามลำดับ olefinic methine protons (H–8) 3 ตัว ปรากฏเป็น broad quartet ที่ δ 6.00 (J = 7.0 Hz) และหมู่ methyl (CH_3–10) 3 หมู่ (9H) ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.75 (J = 7.0 Hz) นอกจากนั้น singlets 3 เส้นของหมู่ methoxyl 3 หมู่ ที่ δ 3.71, 3.72 และ 3.725 สัญญาณของ CH_3–6″ และ H–5″ ของหน่วย iridane (C–10 unit, tetrol) ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.06 (3H, J = 7.5 Hz) และ multiplet ที่ δ 4.65 (1H) ตามลำดับ และจากการทำ 1D–TOCSY ที่ δ 1.06 ทำให้สามารถระบุสัญญาณของ protons ทุกตำแหน่งของหน่วย iridane ได้ (แสดงในตารางที่ 6)

^{13}C–NMR spectrum ของ JSF–3a (ดังแสดงในตารางที่ 7) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations จากข้อมูลสเปคโทรสโคปีดังกล่าวข้างต้น และ 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–3 และ JSF–3a ดังแสดงในรูปที่ 2 ทำให้สรุปได้ว่า JSF–3 มีโครงสร้างเป็น tetrameric iridoidal glycoside ดังแสดง

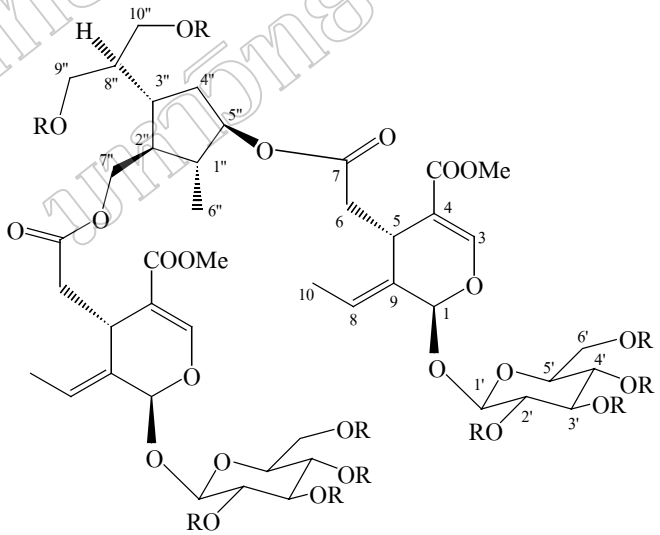


JSF–3 : R = H

JSF–3a : R = Ac

รูปที่ 2 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–3 และ JSF–3a

JSF–2



JSF–2 : R = H

JSF–2a : R = Ac

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–2 เป็นโฟมสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 122 – 124 °C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{44}H_{64}O_{24}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 199.3° UV spectrum มี absorption band ที่ 237 nm สำหรับ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3400 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) ที่ 1705 cm^{-1} (หมู่ carbonyl) และที่ 1629 cm^{-1} (พันธะ C=C)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–2 คล้ายกับ JSF–3 มาก แต่มีสัญญาณที่บ่งบอกว่ามี iridoidal chromophore อยู่แค่ 2 ชุด acetalic protons (H–1) และ olefinic protons (H–3) อย่างละ 2 ตัว ปรากฏเป็น singlets 2 เส้น ที่ δ 5.85 และ 7.45 ตามลำดับ ส่วน multiplets 2 ชุดๆ ละ 2 protons ปรากฏที่ δ 2.40 และ 2.75 เป็นของ H_a–6 และ H_b–6 ตามลำดับ สัญญาณ multiplet ที่ δ 6.10 (2H) และ doublet ที่ δ 1.72 (6H, J = 6.0 Hz) เป็นของ olefinic methine protons (H–8) 2 ตัว และ หมู่ methyl (CH_3–10) 2 หมู่ ตามลำดับ สัญญาณของ methoxyl 2 หมู่ 6 protons ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 3.72 นอกจากนี้ใน ^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–2 ยังมี doublet ปรากฏที่ δ 1.00 (J = 6.0 Hz) ของหมู่ methyl (CH_3–6″) 1 หมู่และ multiplet ที่ δ 4.45 ของ methine proton (H–5″) ที่ต่อกับหมู่ acetoxy ของหน่วย iridane (C–10 unit, tetrol) ^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–2 ไม่ชัดเจน มีสัญญาณซ้อนทับกันบริเวณ δ 3.20–5.00 ทำให้ไม่สามารถระบุ protons ทุกตัวในโครงสร้างได้ จึงเตรียมอนุพันธ์ acetate (JSF–2a) ของ JSF–2 ขึ้น

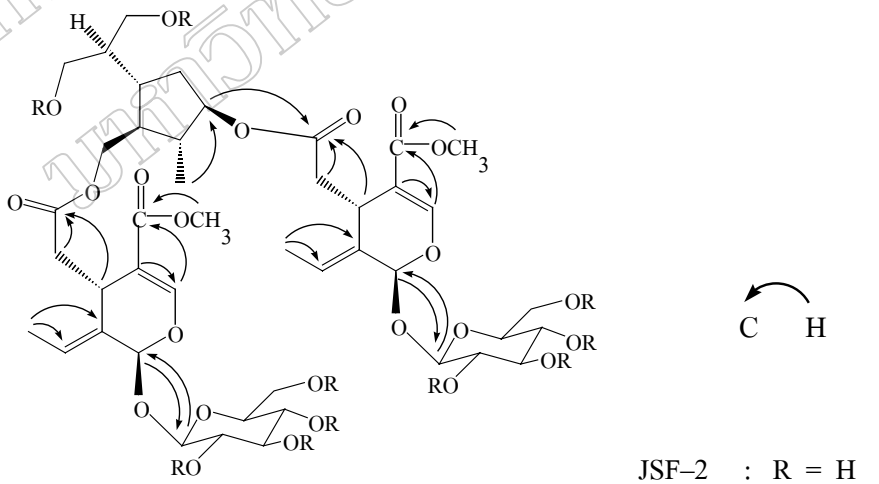
JSF–2a

อนุพันธ์ acetate (JSF–2a) เป็นเรซินใสไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 70 – 72 °C มีสูตรโมเลกุลเป็นเป็น $C_{64}H_{84}O_{34}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ –108.5° UV spectrum มี absorption band ที่ 202, 233 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 1753 cm^{-1} (ester carbonyl) และที่ 1228, 1123 cm^{-1} (พันธะ C–O)

^{1}H–NMR spectrum ของอนุพันธ์ acetate (JSF–2a) คล้ายกับอนุพันธ์ acetate JSF–3a มาก JSF–2a มีสัญญาณของหมู่ acetoxy 10 หมู่ ปรากฏเป็น singlets ที่ δ 2.02, 2.03(3×), 2.035(4×), 2.06 และ 2.09 และมีสัญญาณของ glucose 2 หน่วย ชัดเจนมาก สัญญาณของ anomeric protons (H–1′) ปรากฏเป็น doublets ที่ δ 5.04 (2H, J = 9.6 Hz) มี triplets 3 ชุดๆ ละ 2 protons δ 5.12, 5.28 และ 5.14 เป็นของ H–2′, H–3′ และ H–4′ ตามลำดับ สัญญาณ doublet of doublet of doublets ปรากฏที่ δ 3.74 (J = 12.8, 3.8, 2.6 Hz) เป็นของ H–5′ 2 ตัว ส่วน doublet of doublets 2 ชุดๆ ละ 2 protons

ปรากฏที่ δ 4.11 และ 4.33 เป็นของ H_a–6′ และ H_b–6′ ตามลำดับ นอกจากนั้นสัญญาณซึ่งบ่งบอกว่ามี iridoidal chromophore 2 ชุด ปรากฏเป็น singlets 2 เส้น ที่ δ 5.70 และ 7.46 เป็นของ acetalic protons (H–1) 2 ตัว และ olefinic protons (H–3) 2 ตัว ตามลำดับ ส่วน multiplet ที่ δ 3.96 เป็นของ H–5 2 ตัว สัญญาณ doublet of doublets 4 ชุดๆ ละ 1 protons ที่ δ 2.42 (J = 14.4, 6.0 Hz), 2.45 (J = 14.4, 6.0 Hz), 2.64 (J = 14.4, 4.8 Hz) และ 2.71 (J = 14.4, 4.8 Hz) เป็นของ H_a–6 (2H) และ H_b–6 (2H) ตามลำดับ olefinic methine protons (H–8) 2 ตัว ปรากฏเป็น broad quatet ที่ δ 6.00 (J = 7.5 Hz) และหมู่ methyl 1 หมู่ (CH_3–10) 2 หมู่ (6H) ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.75 (J = 7.5 Hz) สำหรับสัญญาณของ CH_3–6″ และ H–5″ ของหน่วย iridane (C–10 unit, tetrol) ของ JSF–2a ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.02 (3H, J = 7.0 Hz) และ multiplet ที่ δ 4.64 (1H) ระบุสัญญาณของ protons ทุกตำแหน่งของหน่วย tetrol โดยการทำ 1D–TOCSY ที่ δ 1.02 (แสดงในตารางที่ 6)

^{13}C–NMR spectrum ของ JSF–2a (ดังแสดงในตารางที่ 7) คล้ายกับ JSF–3 และ JSF–3a ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations จากข้อมูลสเปคโทรสโคปีข้างต้น และ 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–2 และ JSF–2a ดังแสดงในรูปที่ 3 ทำให้สรุปได้ว่า JSF–2 เป็น trimeric iridoidal glycoside ดังแสดง



JSF–2 : R = H

JSF–2a : R = Ac

รูปที่ 3 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ JSF–2 และ JSF–2a

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

JSF–3 เป็น tetrameric iridoidal glycoside พบครั้งแรกในใบสดของต้นมะลิ [10] และต่อมาพบในดอกมะลิ [11] ส่วน JSF–2 เป็น trimeric iridoidal glycoside ที่พบแต่ในดอกมะลิ [11] ข้อมูล ^{1}H–NMR spectrum ของทั้ง JSF–3 และJSF–2 ที่มีรายงานไว้ยังไม่ครบถ้วน อีกทั้งไม่มีการเตรียมอนุพันธ์ acetate ของสารดังกล่าว จึงได้เตรียมอนุพันธ์ acetate JSF–3a และJSF–2a ขึ้น พร้อมกับวิเคราะห์ข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของสาร JSF–3 และ JSF–2 และอนุพันธ์ acetate JSF–3a และ JSF–2a ได้ครบถ้วน

JSF–4

สาร JSF–4 เป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน mp 200 – 202 ^{o}C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{32}H_{40}O_{21}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 65.3^{o} (c = 0.99, MeOH) ; UV spectrum มี absorption band ที่ 207, 267 และ 355 nm ใน IR spectrum มีสัญญาณที่ 3406 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) ที่ 1700 cm^{-1} (หมู่ carbonyl) ที่ 1607 cm^{-1} (พันธะ C=C)

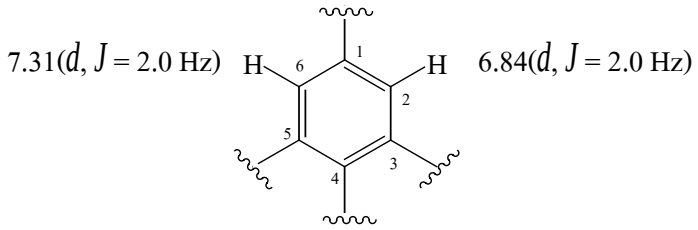
เนื่องจาก JSF–4 เป็นสารที่มีขั้วค่อนข้างสูง มี ^{1}H–NMR spectrum ที่ซ้อนทับกันมาก ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ข้อมูล ของ NMR spectrum ได้ จึงเตรียมอนุพันธ์ acetate ของ JSF–4 ขึ้น ได้อนุพันธ์ acetate 2 ตัว คือ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 อนุพันธ์ JSF–4a–1 มีขั้วต่ำกว่า JSF–4a–2 NMR spectrum ของ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 มีความชัดเจนกว่า และซ้อนกันน้อยกว่าของ JSF–4 มาก

JSF–4a–1

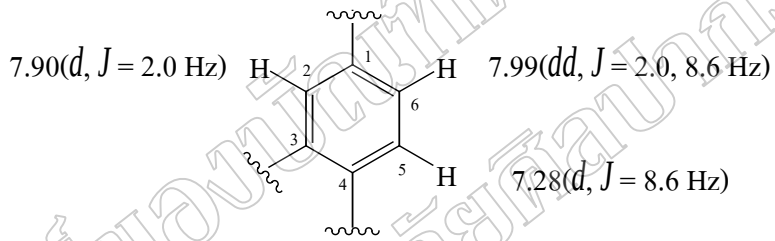
สาร JSF–4a–1 เป็นของแข็งสีขาว mp 150 – 152 ^{o}C มีสูตรโมเลกุลเป็นเป็น $C_{56}H_{64}O_{33}$ $[\alpha]_D^{25}$ – 53.9 ^{o} UV spectrum มี absorption band ที่ 207, 255, 309 nm ใน IR spectrum มีสัญญาณที่ 1746 cm^{-1} (ester carbonyl) และที่ 1215 cm^{-1} (พันธะ C–O)

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–4a–1 (ตารางที่ 8) สัญญาณของ aromatic protons อยู่ 5 ตัว ซึ่งเป็นวงแหวน aromatic 2 วง สัญญาณ doublets 2 ชุด ที่ δ 6.84 (1H, J = 2.0 Hz) และ 7.31 (1H, J = 2.0 Hz) เป็นของ H–2 และ H–6 และเมื่อพิจารณาค่า coupling constants (J –values) แสดงว่าทั้ง 2 protons นี้อยู่เป็น *meta* กัน และวงแหวน aromatic นี้ ต้องมีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1, 3, 4 และ 5

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร



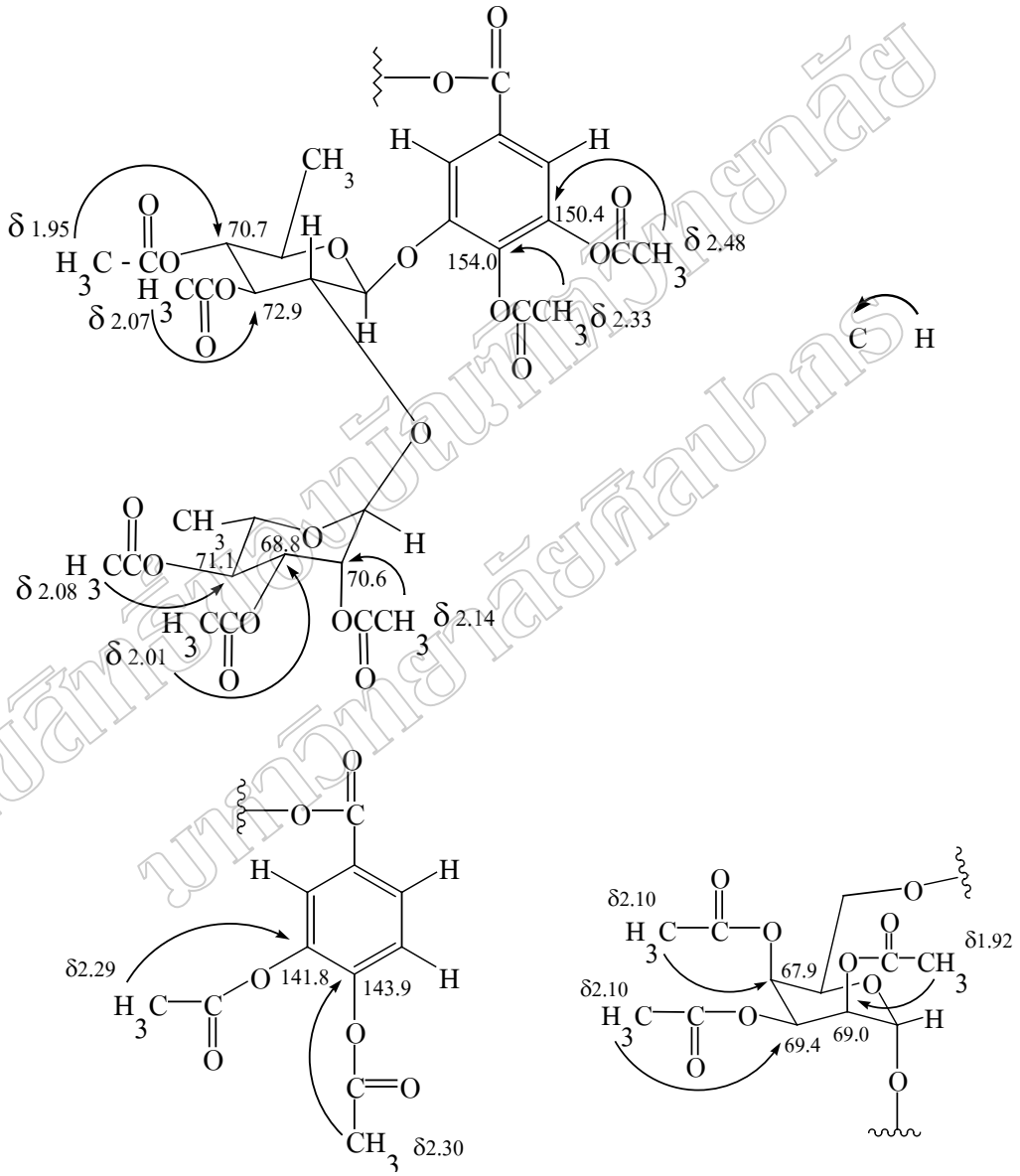
และสัญญาณของ aromatic protons อีก 3 ตัว ปรากฏเป็น doublets 2 ชุด ที่ δ 7.28(1H, *d*, *J* = 8.6 Hz), 7.90 (1H, *d*, J = 2.0 Hz) และ doublet of doublets อีก 1 ชุด ที่ δ 7.99 (1H, *dd*, *J* = 2.0, 8.6 Hz) และเมื่อพิจารณาค่า coupling constants (*J* –values) แสดงว่า aromatic protons ทั้ง 3 ตัวนี้ อยู่ตำแหน่ง 5, 2 และ 6 ตามลำดับ และวงแหวน aromatic วงที่สองนี้ ต้องมีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1, 3 และ 4



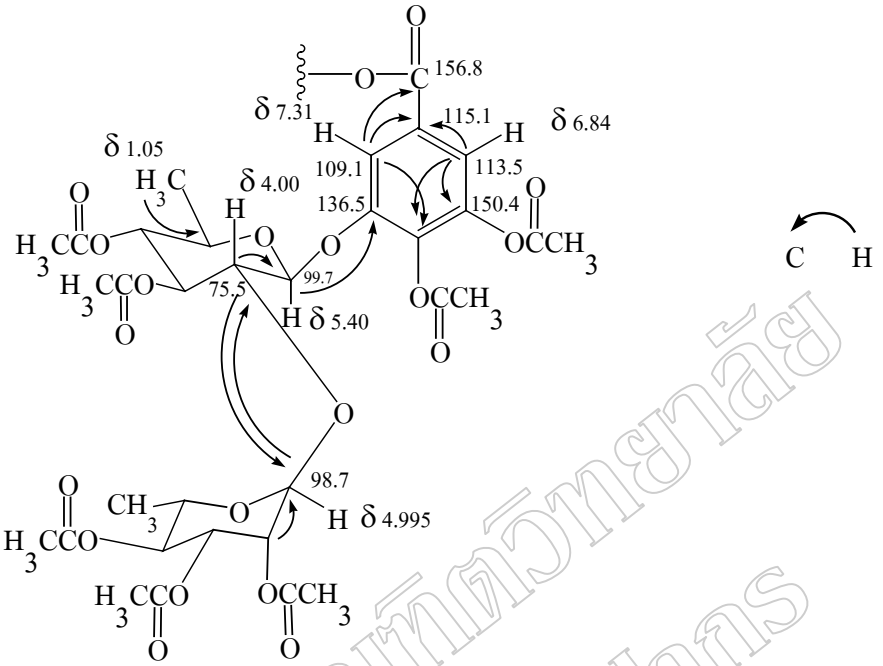
^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–4a–1 มี anomeric protons 3 ตัวที่ δ 5.40 (1H, *d*, *J* = 7.6 Hz), 4.995 (1H, *d*, *J* = 1.8 Hz) และ 4.445 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz) และมีหมู่ methyl 2 หมู่ปรากฏเป็น doublets 2 ชุด ที่ δ 1.00 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz) และ 1.05 (3H, *d*, *J* = 6.0 Hz) แสดงว่า JSF–4a–1 มีน้ำตาล 3 หน่วย โดยน้ำตาล 2 หน่วยต้องเป็นน้ำตาลประเภท 6–deoxy สามารถระบุสัญญาณของ protons ทุกตัวของน้ำตาลทั้ง 3 หน่วยโดยอาศัย cosy spectrum (ดูตารางที่ 8) และพิจารณาจากค่า coupling constants (*J* –values) ทำให้ระบุได้ว่าน้ำตาลหน่วยที่ 1 คือ 6–deoxy–β–D–glucopyranose หน่วยที่ 2 คือ α –L–rhamnopyranose และหน่วยที่ 3 คือ α–D–talopyranose

^{1}H–NMR spectrum ของ JSF–4a–1 สัญญาณของหมู่ acetoxy 12 หมู่ ปรากฏเป็น singlets ที่ δ 1.92, 1.95, 2.01, 2.07, 2.08, 2.10(2×), 2.14, 2.29, 2.30, 2.33 และ 2.48 และจาก 2D HMBC spectrum (4J) พบว่า หมู่ acetoxyที่ δ 2.07 และ 1.95 ต่ออยู่กับ C3(δ_C 72.9) และ C4(δ_C 70.7) ของ 6–deoxy–β–D–glucopyranose ตามลำดับ ที่ δ 2.14, 2.01 และ 2.08 ต่ออยู่กับ C2(δ_C 70.6), C3(δ_C 68.8) และ C4(δ_C 71.1) ของ α –L– rhamnopyranose ตามลำดับ และที่ δ 1.92, 2.10 และ 2.10 ต่อ

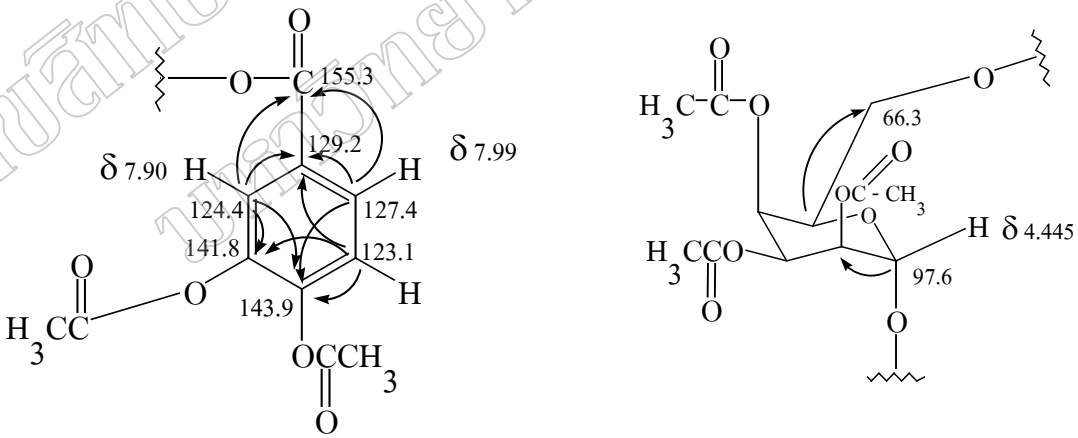
อยู่กับ C2(δ_C 69.0), C3(δ_C 69.4) และ C4(δ_C 67.9) ของ α–D–talopyranose ตามลำดับ สำหรับหมู่ acetoxy อีก 4 หมู่ ที่ δ 2.48 และ 2.33 ต่อที่ C3(δ_C 150.4) และ C4(δ_C 154.0) ของวงแหวน aromatic 1 ตามลำดับ และที่ δ 2.29 และ 2.30 ต่อที่ C3(δ_C 141.8) และ C4(δ_C 143.9) ของวงแหวน aromatic 2 ตามลำดับ



ใน 2D HMBC spectrum ของ JSF–4a–1 เห็น correlationที่สำคัญระหว่าง δ_{C-5} 136.5 ของวงแหวน aromatic 1 กับ $\delta_{H-1''}$ 5.40 และ $\delta_{C-1'''}$ 98.7 กับ $\delta_{H-2''}$ 4.00 และเห็น 2D HMBC correlations อื่นๆ ดังแสดง



สำหรับวงแหวน aromatic 2 และ α–D–talopyranose มี 2D HMBC correlations ดังแสดง



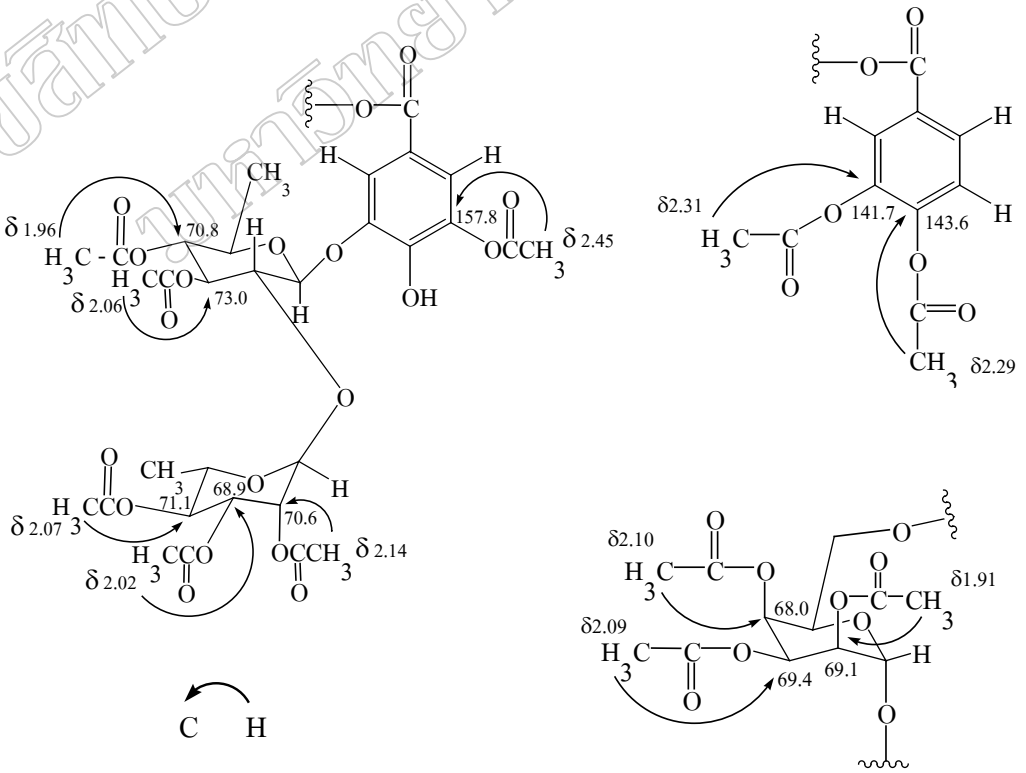
^{13}C–NMR spectrum ของ JSF–4a–1 (ดังแสดงในตารางที่ 9) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC experiments

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

สาร JSF–4a–2

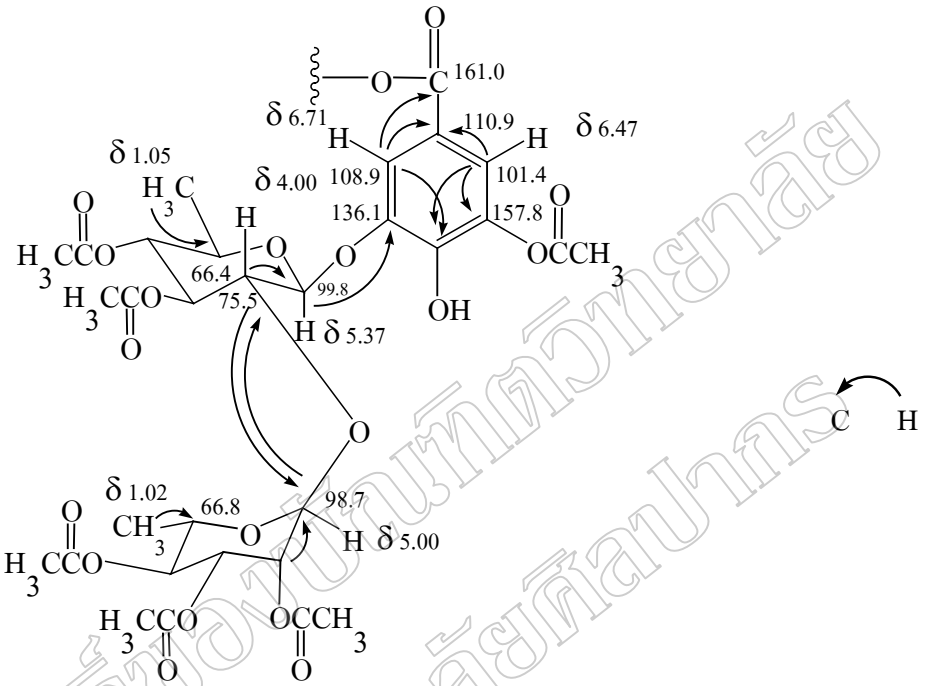
สาร JSF–4a–2 เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน mp 148 – 150°C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{54}H_{62}O_{32}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ – 42.8 ° UV spectrum มี absorption band ที่ 206, 255, 310 nm สำหรับ IR spectrum มีสัญญาณที่ 1746 cm^{-1} (ester carbonyl) และที่ 1217 cm^{-1} (พันธะ C–O)

^{1}H–NMR และ ^{13}C–NMR spectrum ของ JSF–4a–2 (ดังแสดงในตารางที่ 8 และ 9) คล้ายกับ JSF–4a–1 มาก ที่ต่างกันอย่างชัดเจน คือ JSF–4a–2 มีหมู่ acetoxy เพียง 11 หมู่ ปรากฏเป็น singlets ที่ δ 1.91, 1.96, 2.02, 2.06, 2.07, 2.09, 2.10, 2.14, 2.29, 2.31 และ 2.45 และจาก 2D HMBC spectrum ของ JSF–4a–2 บ่งบอกว่าหมู่ acetoxy ที่ δ 2.06 และ 1.96 ต่ออยู่ที่ C3(δ_C 73.0) และ C4 (δ_C 70.8) ของ 6–deoxy–β–D–glucopyranose ตามลำดับ ที่ δ 2.14, 2.02 และ 2.07 ต่ออยู่ที่ C2(δ_C 70.6), C3(δ_C 68.9) และ C4(δ_C 71.1) ของ α –L– rhamnopyranose ตามลำดับ และที่ δ 1.91, 2.09 และ 2.10 ต่ออยู่กับ C2(δ_C 69.1), C3(δ_C 69.4) และ C4(δ_C 68.0) ของ α–D–talopyranose ตามลำดับ สำหรับ acetoxy อีก 3 หมู่ ที่ δ 2.45 อยู่ที่ C3(δ_C 157.8) ของวงแหวน aromatic 1 ตามลำดับ และที่ δ 2.31 และ 2.29 อยู่ที่ C3(δ_C 141.7) และ C4(δ_C 143.6) ของวงแหวน aromatic 2 ตามลำดับ แสดงว่า JSF–4a–2 ต่างจาก JSF–4a–1 คือ มีหมู่ hydroxy ที่ตำแหน่ง C4 ของวงแหวน aromatic 1 ไม่ใช่หมู่ acetoxy เหมือนใน JSF–4a–1

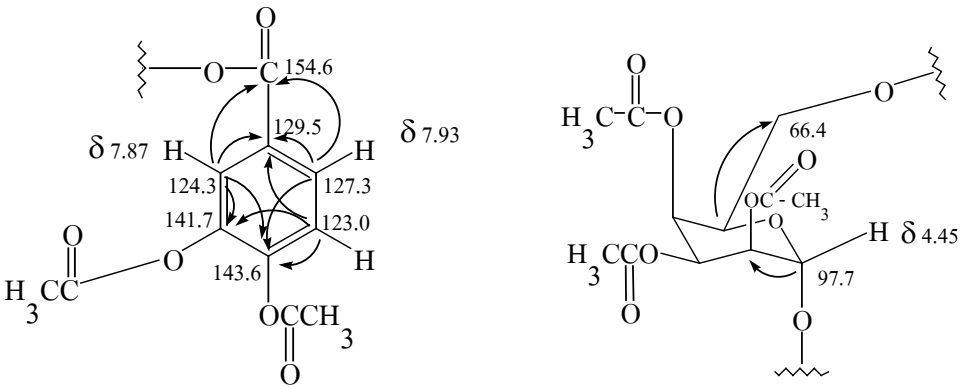


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

2D HMBC spectrum ของ JSF–4a–2 คล้ายกับของ JSF–4a–1 มาก เห็น correlation ที่สำคัญระหว่าง δ_{C5} 136.1 ของวงแหวน aromatic 1 กับ $\delta_{H-1''}$ 5.37 และ $\delta_{C-1'''}$ 98.7 กับ $\delta_{H-2''}$ 4.00 และเห็น 2D HMBC correlations อื่นๆ ดังแสดง

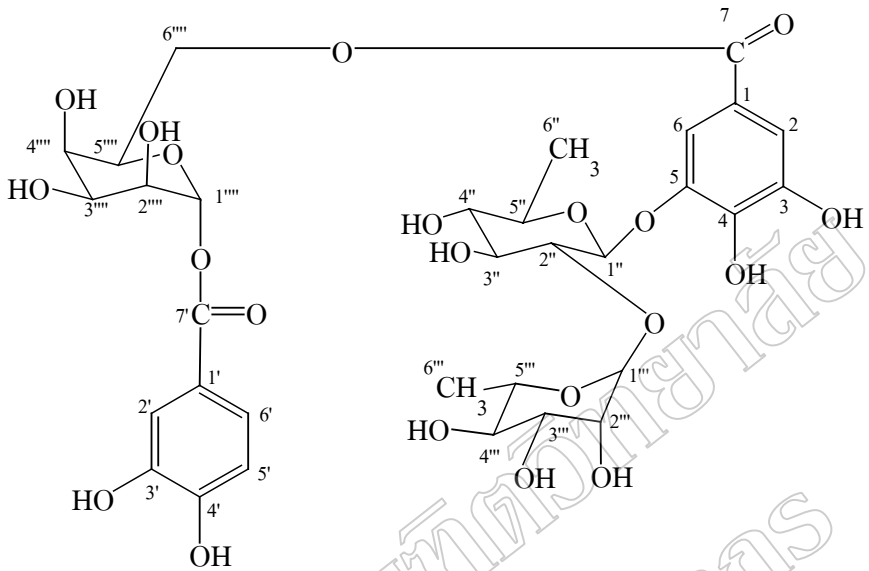


สำหรับวงแหวน aromatic 2 และ α–D–talopyranose มี 2D HMBC correlations ดังแสดง

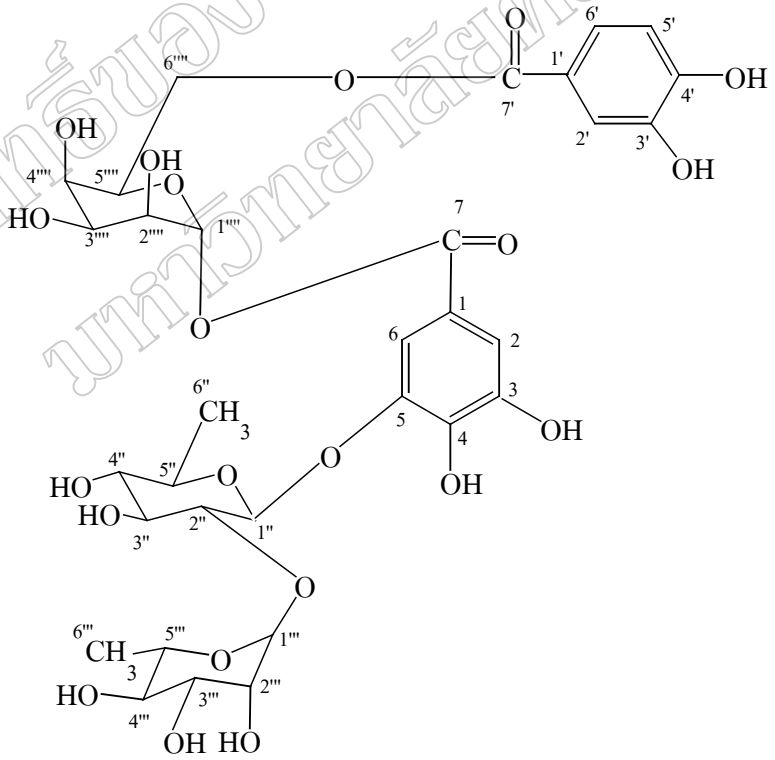


ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร
มหาวิทยาลัยศิลปากร

จากข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 ดังกล่าวข้างต้น ทำให้สรุปได้ว่า JSF–4 น่าจะมีโครงสร้างได้ 2 แบบ คือ



โครงสร้างที่ 1



โครงสร้างที่ 2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ถ้า JSF–4 มีโครงสร้างแบบที่ 1 ใน HMBC spectrum ของ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 จะต้องเห็น correlations ระหว่าง C–7(C=O) และ H–6′′′′ และ C–7′(C=O) และ H–1′′′′ หรือถ้ามีโครงสร้างแบบที่ 2 จะต้องมี correlations ระหว่าง C–7(C=O) และ H–1′′′′ และ C–7′(C=O) และ H–6′′′′แต่ปรากฏว่าใน HMBC spectrum ของทั้ง JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 ไม่มี 2D HMBC correlations ดังกล่าวเลย ใน spectrum ของ JSF–4a–1 C–7(δ156.8) มี HMBC correlations กับ aromatic protons 2 ตัว คือ δ 6.84(H–2) และ 7.31(H–6) และ C–7′(δ 155.3) มี HMBC correlations กับ aromatic protons ที่ δ 7.90(H–2′) และ 7.99(H–6′) เท่านั้น HMBC spectrum ของ JSF–4a–2 ก็เช่นเดียวกัน C–7(δ 161.0) มี HMBC correlations กับ aromatic protons 2 ตัว คือ δ 6.47(H–2) และ 6.71(H–6) และ C–7′(δ 154.6) มี HMBC correlations กับ aromatic protons ที่ δ 7.87(H–2′) และ 7.93(H–6′) เท่านั้น ไม่เห็น HMBC correlations ของ C–7 และ C–7′กับ protons ตัวอื่นเลย และยังสังเกตเห็นว่าสัญญาณของ H_{6a}′′′′ และ H_{6b}′′′′ ปรากฏที่ δ 3.42 และ 3.14 ใน JSF–4a–1 และ δ 3.14 และ 3.39 ใน JSF–4a–2 ซึ่งเป็นค่าที่ upfield กว่าปกติ จึงยังสรุปข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของ JSF–4 ไม่ได้ อาจจะต้องทำการศึกษาข้อมูลทางสเปคโทรสโคปีของ JSF–4a–1 และ JSF–4a–2 ใหม่ สำหรับสาร JSF–2, JSF–3 และ JSF–4 ที่แยกได้ จะนำไปทดสอบฤทธิ์ sedative ในหนูต่อไป

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

บรรณานุกรม

1. Mukherji, H. *Plant groups*. 8th ed. Calcutta : Books and Allied Privated, 1972.
2. สมเพียร เกษมทรัพย์. *การปลูกไม้ดอก*. กรุงเทพมหานคร : มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2522.
3. Hode, B. L. *Manual of Cultivated Plants*. New York : Macmillan, 1961.
4. Merril, D. E. *A Flora of Manila*. New York : Weldon & Wesley, 1968.
5. มหาวิทยาลัยมหิดล, คณะเภสัชศาสตร์ และบริษัทบุญรอดบริวเวอรี่. *สมุนไพรสวนสิรีรุกขชาติ*. กรุงเทพมหานคร : มหาวิทยาลัยมหิดล, 2535.
6. วราภรณ์ มณีมาโรจน์. *การศึกษาไซโต-อนุกรมวิธานของพืชในสกุลมะลิของประเทศไทย*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เกษตรศาสตร์) สาขาพืชสวน บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2514.
7. Moon, J., Watanabe, N., Inagaki, J., Yagi, A., Ina, K., and Luo, S., Linalyl β-D-glucopyranoside and its 6′-*O*-molonate as aroma precursors from *Jasminum sambac*. *Phytochemistry*., **36**, 1435-1437 (1994).
8. Inagaki, J., Watanabe, N., Moon, J., Yagi, A., Sakata, K., Yagi, A., glycosidic aroma precursors of 2-phenylethyl and benzyl alcohols from *Jasminum sambac* flower. *Biosci. Biotech. Biochem*., **59,** 738-739 (1995).
9. Tanahashi, T., Nagakura, N., Inoue, K., Inouye, H., and Shingu, T., Sambacolignoside, a new lignan-secoiridoid glucoside from *Jasminum sambac*. *Chem. Pham. Bull*., **35,** 5032-5035 (1987).
10. Tanahashi, T., and Nagakura, N., Sambacosides A, E and F, novel tetrameric iridoid glucosides from *Jasminum sambac Tetrahedron Letters*., **29,** 1793-1796 (1988) .
11. Zhang, Y., Liu, Y., Pu, X., and Yang, C., Iridoidal glycoside from *Jasminum sambac*. *Phytochemistry*., 38, 899-903 (1995).
12. Tanahashi, T., Shimada, A., Nagakura, N., Inoue, K., Ono, M., Fujita, T., and Chen, C.-C., Structure elucidation of six acylated iridoid glucosides from *Jasminum hemsleyi*. *Chem. Pharm. Bull*., **43,** 729-733 (1995).
13. Inoue, K., Tanahashi, T., Inouye, H., Murai, F., and Tagawa, M., A secoiridoid glucoside of *Jasminum humile* var. *revolutum*. *Phytochemistry*., **21,** 359-361 (1982).

14. Tanahashi, T., Shimada, A., Kai, M., Nagakura, N., Inoue, K., and Chen, C.-C., An iridoid glucoside from *Jasminum hemsleyi*. *J. Nat. Prod*., **59,** 798-800 (1996).

15. Shen, Y.-C., and Lin, S.-L., New secoiridoid glucosides from *Jasminumlanceolarium*. *Planta Medica*., **62,** 515-518 (1996).

16. Shen, Y.-C., Lin, S.-L., and Chen, C.-C., Three secoiridoid glucosides from *Jasminum lanceolarium*. *Phytochemistry*., **44**, 891-895 (1997).

17. Inoue, K., Tanahashi, T., and Inouye, H., Two secoiridoid glucosides from *Jasminum mesnyi*. *Phytochemistry*., **24,** 1299-1303 (1985).

18. Tanahashi, T., Nagakura, N., Kuwajima, H., Takaishi, K., Inoue, K., and Inouye, H., Secoiridoid glucosides from *Jasminum mesnyi*. *Phytochemistry*., **28,** 1413-1415 (1989).

19. Inoue, K., Fugita, T., Inouye, H., Kuwajima, H., Takaishi, K., Tanahashi, T., Nagakura, N., Asaka, Y., Kamikawa, T., and Shingu, T., Four secoiridoid glucosides from *Jasminum mesny*. *Phytochemistry*., **30**, 1191-1201 (1991).

20. Shen, Y.-C., and Chen, C.-H., Novel secoiridoid lactones from *Jasminum multiflorum*. *J. Nat Prod*., **52,** 1060-1070 (1989).

21. Shen, Y.-C., Lin C,-Y., and Chen, C.-H., Secoiridoid glucosides from *Jasminum multiflorum*. *Phytochemistry*., **29,** 2905-2912 (1990).

22. Chen, H,-Y., "Jasmultiside, a new secoiridoid glucosides from *Jasminum multiflorum*. *J. Nat Prod*., **54,** 1087-1091(1991).

23. Tanahashi, T., Takenaka, Y., Nagakura, N., and Nishi, T., Three secoiridoid glucosides from *Jasminum nudiflorum*. *J. Nat. Prod*., **62,** 1311-1315 (1999).

24. Tanahashi, T., Takenaka, Y., Nagakura, N., and Nishi, T., Five secoiridoid glucosides esterified with a cyclopentanoid unit from *Jasminum nudiflorum*. *Chem. Pham. Bull*., **48,** 1200-1204 (2000).

25. Trujillo, J., Hernádez, J., Pérez, J., López, H., and Frías, I., A secoiridoid glucoside from *Jasminum odoratissimum*. *Phytochemistry*., **42,** 553-554 (1996).

26. López, H., Pérez, J., Hernádez, J., and Trujillo, J., Secoiridoids from *Jasminum odoratissimum*. *J. Nat. Prod*. **60,** 1334-1337 (1997).

27. Tanahashi, T., Sakai, T., Takenaka, Y., Nagakura, N., and Chen, C.-C., Structure elucidation of two secoiridoid glucosides from *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* (L.) Kobuski. *Chem. Pham. Bull.* **47** 11 1582-1586 (1999).

28. Tanahashi, T., Takenaka, Y., and Nagakura N., Two dimeric secoiridoid glucosides from *Jasminum polyanthum*. *Phytochemistry*. **41** 5 1341-1345 (1996).

29. Tanahashi, T., Takenaka, Y., Akimoto, M., Okuda, A., Kusunoki, Y., Suekawa, C., and Nagakura N., Six secoiridoid glucosides from *Jasminum polyanthum*. *Chem. Pham. Bull*. **45** 2 362-372 (1997).

30. Takenaka, Y., Tanahashi, T., and Nagakura, N,. Five trimeric secoiridoid glucosides from *Jasminum polyanthum*. *Phytochemistry*. **48** 2 317-322 (1998).

31. Takenaka, Y., Tanahashi, T., and Nagakura, N,. Eight minor secoiridoid glucosides with a linear monoterpene unit from *Jasminum polyanthum*. *Chem. Pham. Bull.* **46** 11 1776-1780 (1998).

32. Shen, Y.-C., and Hsieh, P.-W., Four new secoiridoid glucosides from *Jasminum urophyllum*. *J. Nat Prod.* **60** 453-457 (1997).

33. Shen, Y.-C., Hsieh, P.-W., and Kuo, Y.-H., Neolignan glucosides from *Jasminum urophyllum*. *J. Nat Prod.* **60** 453-457 (1997).

34. Perry, L. M. and Metzger, J., *Medicinal Plants of East and Southeast Asia : Attributed Properties and Uses,* the MIT Press, Massachusetts, USA, 1980, p. 292.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล นางสาวมลิวัลย์ หาญปรีชา

ที่อยู่ 9/1 ถ.สุขสมบูรณ์ ต.ประจวบ อ.เมือง จ.ประจวบคีรีขันธ์

ที่ทำงาน โรงเรียนชัยเกษมวิทยา ต.ชัยเกษม อ.บางสะพาน จ. ประจวบคีรีขันธ์

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2538 สำเร็จการศึกษาปริญญาครุศาสตรบัณฑิต วิชาเอกเคมี (เกียรตินิยมอันดับ 1) จากสถาบันราชภัฏกำแพงเพชร

พ.ศ. 2539 ศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2539 อาจารย์ 1 ระดับ 3 โรงเรียนบ่อสุพรรณวิทยา อ.สองพี่น้อง จ.สุพรรณบุรี

พ.ศ. 2545 อาจารย์ 1 ระดับ 4 โรงเรียนชัยเกษมวิทยา อ.บางสะพาน จ.ประจวบคีรีขันธ์

ปัจจุบัน อาจารย์ 1 ระดับ 4 โรงเรียนชัยเกษมวิทยา อ.บางสะพาน จ.ประจวบคีรีขันธ์