

การศึกษาทางพุทธเคมีของรากอบเชยเถา



นางสาวสุนีย์ จันทรเสกการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาเภสัชศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเภสัชเวช

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๓๗

ISBN ๙๗๔-๕๘๔-๑๔๙-๘

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 15232414

PHYTOCHEMICAL STUDY OF *Atherolepis pierrei* var. *glabra*. ROOT

Miss Sunee Chansakaow

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Pharmacy

Department of Pharmacognosy

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-584-149-8



Thesis Title Phytochemical Study of *Atherolepis pierrei* var. *glabra* Root.
By Miss Sunee Chansakaow
Department Pharmacognosy
Thesis Advisor Associate Professor Nijsiri Ruangrunsi, M.Sc. in Pharm.
Thesis Co-Advisor Assistant Professor Thatree Phadungcharoen, M.Sc. in Pharm.

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

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

Thesis Committee

Chaiyo Chaichantipyuth..... Chairman
(Associate Professor Chaiyo Chaichantipyuth, M.Sc. in Pharm.)

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

Thatree Phadungcharoen..... Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Thatree Phadungcharoen, M.Sc. in Pharm.)

Kittisak Likhit..... Member
(Lecturer Kittisak Likhitwitayawuid, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สุนีย์ จันทร์ลัการ : การศึกษาทางพฤกษเคมีของรากอบเชยเถา อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.
นิจศิริ เรืองรังษี, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ธาตรี ผดุงเจริญ, 190 หน้า. ISBN
974-584-149-8

การศึกษาทางพฤกษเคมีของรากอบเชยเถา พบสารที่แยกได้จากชั้นคลอโรฟอร์ม 5 ชนิด เป็น
สารไฮโดรคาร์บอนสายตรง 1 ชนิด คือ Heptatriacontane, อะโรมาติก อัลดีไฮด์ 1 ชนิด คือ 2-
Hydroxy-4-methoxy benzaldehyde และ ไตรเทอร์ปีนอยด์ 3 ชนิด คือ Lupeol-3-acetate,
 α - และ β -amyrin-3-acetate การพิสูจน์เอกลักษณ์ และหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารทั้ง 5
ชนิดนี้ โดยการวิเคราะห์ข้อมูลจากสเปกตรัมของ UV, IR, MS, และ NMR พบว่าข้อมูลของ ^{13}C NMR
ที่เคยมีรายงานของ α -amyrin-3-acetate ควรมีการทบทวนแก้ไข



ภาควิชา เกษศาสตร์

สาขาวิชา

ปีการศึกษา 2536

ลายมือชื่อนิสิต สุนีย์ จันทร์ลัการ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ธาตรี ผดุงเจริญ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ. นิจศิริ เรืองรังษี

#C575455 : MAJOR PHARMACOGNOSY

KEY WORD: *Atherolepis pierrei* var. *glabra*/ PHYTOCHEMICAL STUDY

SUNEE CHANSAKAOW : PHYTOCHEMICAL STUDY OF *Atherolepis pierrei* var. *glabra* ROOT. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. NIJSIRI RUANGRUNGSI, M.Sc. in PHARM., THESIS CO-ADVISOR : ASST. PROF. THATREE PHADUNGCHAROEN, M.Sc. in PHARM. 190 pp. ISBN 974-584-149-8

The research work was emphasized on phytochemical study of *Atherolepis pierrei* Cost. var. *glabra* Kerr (Asclepiadaceae). The examination of the chloroform extract from the root of *Atherolepis pierrei* var. *glabra* (Asclepiadaceae) revealed the presence of a long chain hydrocarbon, heptatriacontane together with an aromatic principle, 2-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde and three triterpenoids, lupeol-3-acetate, α - and β -amyrin-3-acetate. The identification and structure elucidation of these compounds were established on the basis of detailed spectroscopic analysis and found that the previous ^{13}C -assignment of α -amyrin-3-acetate should be revised.



ภาควิชา.....เภสัชวิทยา.....

สาขาวิชา.....

ปีการศึกษา.....2536.....

ลายมือชื่อนิสิต.....^{สุณีย์}.....^{จันทร์ชวาง}.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....^{น.ส. นิสิต}.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....^{น.ส. นิสิต}.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep indebtedness and sincere gratitude to her advisor, Associate Professor Nijsiri Ruangrunsi of the Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, for his supervision of the research, helpful guidances, keen interest and continual encouragements throughout the course of this study.

The author would like to acknowledge her grateful thanks to Assistant Professor Thatree Phadungcharoen of the Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, for her valuable advice, and keen interest throughout my period of study.

The author is deeply grateful to Mr. Toshikazu Sekine, the Research Associate of the Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Japan, for his kind operation of NMR spectrometer.

The author would like to express her appreciation and thanks to all the staff members of the Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, for their kindness and helps.

The author is also gratefully indebted to her family for their love, understanding; and her friends for their friendships, and encouragements.

Finally, the author's thanks are due to Chulalongkorn University Graduate School for granting her partial financial support to conduct this investigation.

CONTENT

	Page
ABSTRACT (THAI).....	IV
ABSTRACT (ENGLISH).....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	VIII
LIST OF FIGURES.....	IX
ABBREVIATIONS.....	XI
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II HISTORICAL	
CHEMICAL CONSTITUENTS OF ASCLEPIADACEAE....	15
THE TRITERPENOIDS	
-Introduction to Triterpenoids.....	59
-Classification of Triterpenoids.....	59
-Biosynthesis of Pentacyclic Triterpenoids.....	67
-Some Aspects of Lupeol.....	68
-Some Aspects of Amyrin.....	68
THE AROMATIC ALDEHYDES	
-Introduction to Aromatic aldehydes.....	74
-Naturally Occuring Aromatic aldehydes.....	74
-Biosynthesis of Aromatic aldehydes.....	80
-Aspects of Some Naturally Occuring Aromatic aldehydes....	81
III EXPERIMENTAL	
-Source of Plant Materials.....	88
-General Techniques.....	88
-Extraction and Isolation of Chemical Substances.....	91
-Identification of the Isolated Compounds.....	95
IV DISCUSSION.....	108
V CONCLUSION.....	114
REFERENCES.....	115
APPENDIX.....	136
VITA.....	190

LIST OF TABLES

TABLE		Page
2.1	Chemical Constituents of Asclepiadaceae	15
2.2	Natural Occurring Benzaldehydes	74
3.1	Solvent Systems Used in Column Chromatography of Crude - Extract	92
3.2	Solvent Systems Used in Column Chromatography of Residue B	93
3.3	Solvent Systems Used in Column Chromatography of Residue C	94
3.4	^1H -NMR Assignment of AP-1	96
3.5	^{13}C -NMR Assignment of AP-1	96
3.6	^1H -NMR Assignment of AP-6	98
3.7	^{13}C -NMR Assignment of AP-6	99
3.8	^{13}C -NMR Assignment of AP-3	101
3.9	^{13}C -NMR Assignment of AP-2	104
3.10	^{13}C -NMR Assignment of AP-4	105
3.11	^1H Chemical Shifts for AP-4	106

LIST OF FIGURES

FIGURE		Page
2.1	Biosynthesis Scheme of Terpenoids	70
2.2	Structure of Nyctanthic acid and Ceanothic acid	67
2.3	Squalene Biosynthesis	71
2.4	Biosynthesis of Pentacyclic Triterpenoids, Part I	72
2.5	Biosynthesis of Pentacyclic Triterpenoids, Part II	73
2.6	Biosynthesis of Benzaldehyde Derivatives	86
2.7	Aromatic Aldehydes Released from Lignin by Mild Oxidation with Alkaline Nitrobenzene	87
3.1-3.5	Thin Layer Chromatography (TLC) of Five Compounds Isolated from <i>Atherolepis pierrei</i> Cost. var. <i>glabra</i> Kerr	137
3.16	IR Spectrum of AP-1	152
3.17	¹ H NMR Spectrum of AP-1	153
3.18	¹³ C NMR Spectrum of AP-1	154
3.19	Mass Spectrum of AP-1	155
3.20	UV Spectrum of AP-6	156
3.21	IR Spectrum of AP-6	157
3.22	¹ H NMR Spectrum of AP-6	158
3.23	¹ H NMR Spectrum (expansion) of AP-6	159
3.24	¹³ C NMR Spectrum of AP-6	160
3.25	¹³ C NMR Spectrum (DEPT) of AP-6	161
3.26	Mass Spectrum of AP-6	162
3.27	IR Spectrum of AP-3	163
3.28	¹ H NMR Spectrum of AP-3	164
3.29	¹ H NMR Spectrum (expansion) of AP-3	165
3.30	¹³ C NMR Spectrum of AP-3	168
3.31	¹³ C NMR Spectrum (expansion) of AP-3	169
3.32	Mass Spectrum of AP-3	170
3.33	IR Spectrum of AP-2	171
3.34	¹³ C NMR Spectrum of AP-2	172
3.35	¹³ C NMR Spectrum (expansion) of AP-2	173
3.36	Mass Spectrum of AP-2	174
3.37	IR Spectrum of AP-4	175
3.38	¹ H NMR Spectrum of AP-4	176

3.39	^1H NMR Spectrum (expansion) of AP-4	177
3.40	^{13}C NMR Spectrum of AP-4	178
3.41	^{13}C NMR Spectrum (expansion) of AP-4	179
3.42	^{13}C NMR Spectrum (DEPT) of AP-4	180
3.43	Two Dimension ^1H NMR Spectrum (COSY) of AP-4	182
3.44	Two Dimension ^1H NMR Spectrum (COSY) (expansion) of AP-4	183
3.45	Two Dimension ^1H - ^{13}C NMR Spectrum (HETCOR) of AP-4	185
3.46	Two Dimension ^1H - ^{13}C NMR Spectrum (HETCOR) (expansion) of AP-4	186
3.47	Mass Spectrum of AP-4	189
3.48	Mass Fragmentation of AP-6	110
3.49	Mass Fragmentation of AP-3	111
3.50	Mass Fragmentation of AP-2 & AP-4	112



ABBREVIATIONS

°C	=	degree celsius
cm	=	centimeter
¹³ C NMR	=	carbon-13 nuclear magnetic resonance
COSY	=	correlation spectroscopy
d	=	doublet
δ	=	chemical shift (ppm)
EIMS	=	electron impact mass spectrum
ev	=	electron volt
g	=	gram
kg	=	kilogram
¹ H NMR	=	proton nuclear magnetic resonance
hRf	=	rate of flow in chromatography multiple by 100
HETCOR	=	heteronuclear chemical shift correlation
HREIMS	=	high resolution electron impact mass spectrum
IR	=	infrared
λ max	=	wave length at maximum absorption
<i>J</i>	=	coupling constant
M ⁺	=	molecular ion
ml	=	millilitre
mm	=	millimeter
MHz	=	mega hertz
<i>m/z</i>	=	mass to charge ratio
nm	=	nanometer
ν max	=	wave number at maximum absorption
ppm	=	part per million
s	=	singlet
t	=	triplet
TLC	=	thin layer chromatography
UV	=	ultraviolet