

สารประกอบเซนโทนจากเปลือกมังคุดดิบ

ปริญญานิพนธ์
ของ
นริศรา สุวรรณโกชน์

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วิชาเอกเคมีชีวภาพ
กุมภาพันธ์ 2545
ลิขสิทธิ์เป็นของ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

574.1424

น. 2553 ๔

ร. 3

สารประกอบแซนโทนจากเปลือกมังคุดดิบ

บทคัดย่อ

ของ

นริศรา สุวรรณโกชน์

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วิชาเอกเคมีชีวภาพ

กุมภาพันธ์ 2545

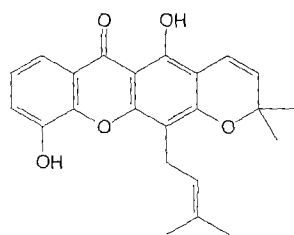
6 15152

29 Dec 2545

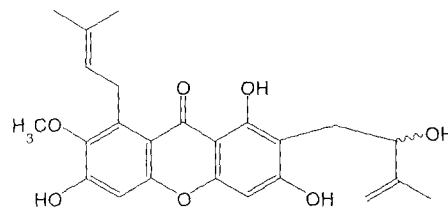
นริศรา สุวรรณโกชน. (2545), สารประกอบแซนโทนจากเปลือกมังคุดดิบ. ปรินญาณพนธ์
วท.ม. (เคมีชีวภาพ). กรุงเทพฯ : บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
คณะกรรมการควบคุม: ผศ.ดร. พินิติ รตะนานุกูล, รศ.ดร. สุนิตย์ สุขสำราญ

ในการแยกสารประกอบ xanthone จากเปลือกมังคุดดิบ (*Garcinia mangostana* Linn.) พบสารประกอบ xanthone ชนิดใหม่ 3 ชนิด คือ mangostenol mangostenone A และ mangostenone B พร้อมด้วย trapezifolixanthone tovephyllin B α -mangostin β -mangostin garcinone B mangostinone และ mangostanol ซึ่งเป็นสารประกอบ xanthone ที่มีผู้รายงานแล้ว สำหรับการพิสูจน์โครงสร้างใช้เทคนิคทางสเปกโตรสโคปี และใช้วิธีเปรียบเทียบข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีกับโครงสร้างของสารที่มีสูตรโครงสร้างใกล้เคียงกัน

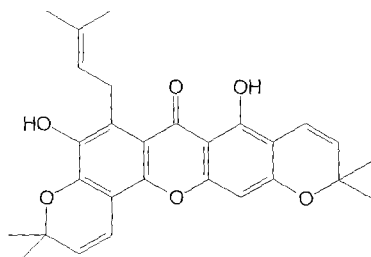
mangostenol เป็นตัวอย่างแรกของ simple xanthone ที่มีหมู่แทนที่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl group ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ชนิดหาได้ยาก สำหรับ mangostenone A และ mangostenone B เป็นสารประกอบ xanthone ที่มีหมู่ isoprenyl 3 หมู่ ซึ่งเป็น xanthone ชนิดหาได้ยากใน *G. mangostana* เช่นกัน ส่วน trapezifolixanthone เป็นสารประกอบ xanthone ที่ยังไม่เคยมีรายงานการพบในพืชชนิดนี้



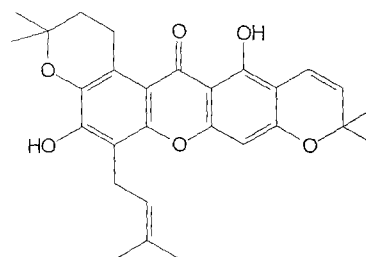
trapezifolixanthone



mangostenol



mangostenone A



mangostenone B

XANTHONES FROM UNRIPE PERICARPS OF *GARCINIA MANGOSTANA* LINN.

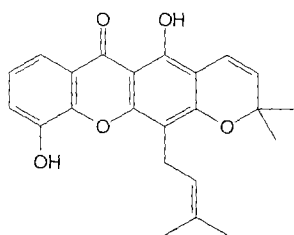
AN ABSTRACT
BY
NARISARA SUWANNAPOCH

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of Science degree in Biological Chemistry
at Srinakharinwirot University
February 2002

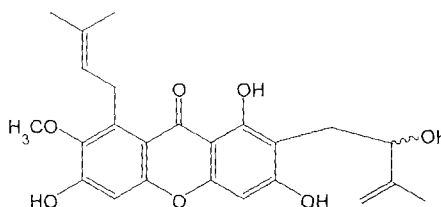
Narisara Suwannapoch. (2002). *Xanthenes from unripe pericarps of Garcinia mangostana Linn.* Master Thesis, M.S. (Biological Chemistry). Bangkok : Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Asst. Prof. Pinit Ratananukul, Ph.D., Assoc. Prof. Sunit Suksamrarn, Ph.D.

Three new xanthenes, mangostenol, mangostenone A and mangostenone B, were isolated from the unripe pericarps of *Garcinia mangostana* Linn. along with the known xanthenes trapezifolixanthone, tovophyllin B, α - and β -mangostins, garcinone B, mangostinone and mangostanol. The structures of these xanthenes were elucidated by analysis of spectroscopic data and by comparison with known related compounds.

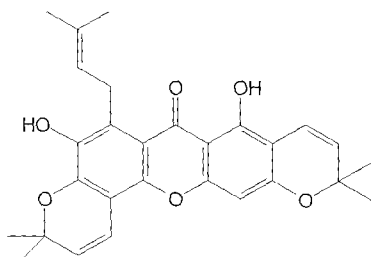
Mangostenol represents the first simple xanthone with a rare 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl group. Mangostenone A and mangostenone B are rare xanthenes with tri- C_5 -isoprenyl moieties found in *G. mangostana*. Trapezifolixanthone has not been isolated previously from this plant.



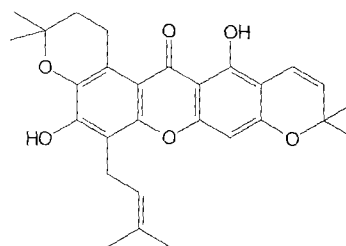
trapezifolixanthone



mangostenol



mangostenone A



mangostenone B

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง

สารประกอบแซนโทนจากเปลือกมังคุดดิบ

ของ
นางสาวนริศรา สุวรรณโกชน์

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาสตรมหาบัณฑิต วิชาเอกเคมีชีวภาพ
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.นภาพร หะวานนท์)
วันที่ ๑๕ กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2545

คณะกรรมการสอบปริญญานิพนธ์

..... ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พินิติ รตะนานุกุล)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุนิตย์ สุขสำราญ)

..... กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม
(รองศาสตราจารย์ ดร.วีรพรรณ สิทธิกรกุล)

..... กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครรัตน์)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยคำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้ความอนุเคราะห์อย่างดีจากคณาจารย์หลายท่าน ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พินิติ รตนนานุกูล ประธานควบคุมปริญญานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สุนิตย์ สุขสำราญ กรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในทุกขั้นตอนของการวิจัยและการเขียนปริญญานิพนธ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วีรวรรณ สิทธิกรกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ ในการเป็นกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำต่าง ๆ ที่ทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์สิริธร สโมสร ในการเก็บตัวอย่างพืช และคณาจารย์ภาควิชาเคมี และภาควิชาชีววิทยาทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และให้ความเมตตาแก่ผู้วิจัยมาตลอด

ขอกราบขอบพระคุณคุณณิธิรัตน์ ฉิมน้อย แห่งสถาบันวิจัยจุฬาภรณ์ ในการบันทึก mass spectra ตลอดจนเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมี เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ นิสิตปริญญโททุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ อำนวยความสะดวก และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและขอขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้

ท้ายนี้ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

คุณค่าและประโยชน์ใด ๆ อันเกิดจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแต่บิดามารดา คุณอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่าน

นริศรา สุวรรณโกชน์

สารบัญ

บทที่		หน้า
1	บทนำ.....	1
	ความมุ่งหมายของการวิจัย.....	3
	ความสำคัญของการวิจัย.....	3
	ขอบเขตของการวิจัย.....	4
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลมังคุด.....	6
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาฤทธิ์ทางชีวภาพของสารที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุด.....	15
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	21
	พืชที่ใช้ในการวิจัย.....	21
	วัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์/เครื่องมือ.....	21
	การสกัดสารจากเปลือกมังคุดดิบ การแยกและการทำให้บริสุทธิ์.....	22
	การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์ที่แยกได้.....	25
4	ผลการวิจัย.....	28
	ผลการสกัดสารจากเปลือกมังคุดดิบ.....	28
	ผลการแยกของแข็งสีเหลืองจากส่วนสกัดชั้น MeOH และทำให้บริสุทธิ์.....	28
	การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์.....	29
5	สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	33
	การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์.....	33
	การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบในกลุ่มที่ 1.....	36
	การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบในกลุ่มที่ 2.....	51
	การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบในกลุ่มที่ 3.....	61
	ข้อเสนอแนะ.....	77
	บรรณานุกรม.....	78
	ภาคผนวก.....	83

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
อภิธานศัพท์.....	105
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	108

บัญชีตาราง

ตาราง		หน้า
1	ฤทธิ์ทางชีวภาพของสารประกอบ xanthone ที่แยกได้จากเปลือกมังคุด.....	17
2	ผลการแยกของแข็งสีเหลืองจากส่วนสกัดชั้น MeOH โดยโครมาโทกราฟี แบบคอลัมน์.....	28
3	สารประกอบ xanthone 10 ชนิดที่แยกได้จากเปลือกมังคุดดิบ.....	33
4	สารประกอบ xanthone จากเปลือกผลมังคุดที่มีผู้รายงานแล้ว.....	34
5	สารประกอบ xanthone จากพืชสกุลอื่นที่มีผู้รายงานแล้ว.....	35
6	สารประกอบ xanthone ที่เป็นสารใหม่.....	36
7	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ β -mangostin (2) และสารประกอบ B และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ B.....	38
8	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ α -mangostin (1) และสารประกอบ F และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ F.....	40
9	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ garcinone B (10) และสารประกอบ G และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ G.....	42
10	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ mangostinone (22) และสารประกอบ I และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ I.....	45
11	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ I.....	46
12	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ mangostanol (23) และสารประกอบ J และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ J.....	49
13	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ J.....	50
14	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ tovophyllin B และสารประกอบ C และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ C.....	54
15	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ C.....	55
16	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ trapezifolixanthone และสารประกอบ E และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ E.....	59
17	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ E.....	60
18	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ A.....	64
19	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ A.....	65
20	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของสารประกอบ A C D และ garcimangosone (26).....	66
21	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ D.....	70

บัญชีตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
22	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ D	71
23	ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ H	75
24	ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ H	76

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ xanthone.....	5
2 สูตรโครงสร้างของ mangostin (1).....	6
3 สูตรโครงสร้างของ β -mangostin (2).....	6
4 สูตรโครงสร้างของ μ -mangostin (3).....	7
5 สูตรโครงสร้างของ gartanin (4) และ 8-desoxygartanin (5).....	7
6 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ (6).....	8
7 สูตรโครงสร้างสารประกอบ (7) และ (8)	8
8 สูตรโครงสร้าง garcinone A (9) garcinone B (10) และ garcinone C (11).....	9
9 สูตรโครงสร้างของ garcinone D (12).....	10
10 สูตรโครงสร้างของ 1-isomangostin (13) และ 3-isomangostin (14).....	10
11 สูตรโครงสร้างของ BR-xanthone A (19) และ BR-xanthone B (20).....	11
12 สูตรโครงสร้างของ garcinone E (21).....	12
13 สูตรโครงสร้างของ mangostinone (22).....	12
14 สูตรโครงสร้างของ mangostanol (23).....	13
15 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ (24) และ (25).....	13
16 สูตรโครงสร้างของ garcimangosone A (26) garcimangosone B (27) garcimangosone C (28) และ garcimangosone D (29).....	14
17 ขั้นตอนการสกัดสารจากเปลือกมังคุดดิบ.....	26
18 ขั้นตอนการแยกของแข็งสีเหลืองที่ได้จากส่วนสกัดชั้น methanol.....	27
19 Fragmentation ของสารประกอบ B.....	37
20 แสดงความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ I.....	44
21 แสดงความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ J.....	48
22 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ C.....	52
23 Fragmentation ของสารประกอบ C.....	53
24 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ E.....	57
25 Fragmentation ของสารประกอบ E.....	57

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
26 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ A	62
27 ความสัมพันธ์ NOE ของสารประกอบ A	62
28 Fragmentation ของสารประกอบ A	63
29 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ D	68
30 Fragmentation ของสารประกอบ D	69
31 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ H	73
32 ความสัมพันธ์ NOE ของสารประกอบ H	73
33 Fragmentation ของสารประกอบ H	74
34 FT IR spectrum ของสารประกอบ A (KBr).....	84
35 ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz).....	85
36 ^{13}C NMR DEPT 90 และ 135 spectra ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 75 MHz)..	86
37 COSY spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz).....	87
38 HMQC spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz).....	88
39 HMBC spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz).....	89
40 Mass spectrum ของสารประกอบ A	90
41 FT IR spectrum ของสารประกอบ D (neat).....	91
42 ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 300 MHz).....	92
43 ^{13}C NMR spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 75 MHz).....	93
44 COSY spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 300 MHz).....	94
45 HMQC spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 300 MHz).....	95
46 HMBC spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 300 MHz).....	96
47 Mass spectrum ของสารประกอบ D	97
48 FT IR spectrum ของสารประกอบ H (KBr).....	98
49 ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ H ($\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz).....	99
50 ^{13}C NMR DEPT 90 และ 135 spectra ของสารประกอบ H ($\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$, 75 MHz).....	100
51 COSY spectrum ของสารประกอบ H ($\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz).....	101
52 HMQC spectrum ของสารประกอบ H ($\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz).....	102

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
53 HMBC spectrum ของสารประกอบ H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz).....	103
54 Mass spectrum ของสารประกอบ H	104

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

มังคุด (mangosteen) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Garcinia mangostana* Linn. เป็นพืชในวงศ์ Clusiaceae หรือ Guttiferae มีถิ่นกำเนิดที่ประเทศมาเลเซีย พื้นที่ที่เหมาะสมสำหรับเพาะปลูกคือมาเลเซีย ไทย และอินโดนีเซีย (Seymour, Taylor & Tucker. 1993 : 152) มังคุดเป็นไม้ยืนต้นสูง 7-12 เมตร ลำต้นตรง เปลือกสีน้ำตาลถึงดำ กิ่งอ่อนเป็นสีเหลี่ยม มีน้ำยางสีเหลือง ใบออกเป็นคู่ตรงข้ามกัน รูปไข่ หรือรีแกมขอบขนาน โคนใบสอบ ปลายใบแหลม ขอบใบเรียบ กว้าง 6-11 เซนติเมตร ยาว 15-25 เซนติเมตร เส้นใบจำนวนมากเรียงถี่ ๆ ปลายเส้นใบเชื่อมติดกัน ทำให้เกิดเส้นขอบใบอีก 1 เส้น ห่างจากขอบ 3-4 มิลลิเมตร เนื้อใบหนา ด้านบนสีเขียวเข้มเป็นมัน ด้านล่างสีอ่อนออกเหลือง เส้นกลางใบขนานทั้งสองด้าน ก้านใบยาว 1.2-2.5 เซนติเมตร ดอกเพศผู้และเพศเมีย อยู่ต่างต้นกัน ดอกเพศเมียออกเดี่ยว ๆ หรือเป็นคู่ใกล้ปลายกิ่ง ดอกบานกว้าง 4 เซนติเมตร กลีบรองกลีบดอก 4 กลีบ รูปกลมโค้ง สีออกเหลือง กลีบดอก 4 กลีบ รูปไข่ สีชมพูเข้ม กลีบดอกร่วงง่าย เกสรผู้ 15-20 อัน ไม่ติดกัน อับเรณูฝ่อ รังไข่กลม มี 4-8 ช่อง ปลายเกสรเพศเมีย 4-8 แฉก สีเหลือง ไม่มีก้าน ผลกลม แบนเล็กน้อย มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4-7 เซนติเมตร ก้านผลสั้น อ้วน มีกลีบรองกลีบดอกซึ่งกลายเป็นจุดผลติดอยู่ที่หัว ส่วนที่ปลายมีปลายเกสรเพศเมียติดอยู่ ผลสุกสีม่วงอมน้ำตาล เปลือกหนา ภายในมี 6-8 เมล็ด (นันทวัน บุญยะประกศ. 2529 : 191) เมล็ดมีเนื้อ (aril) สีขาวหุ้มอยู่ คือส่วนที่ใช้รับประทาน มีรสหวานอมเปรี้ยว (นิจศิริ เรื่องรังษี และพยอม ดันติวัฒน์. 2534 : 47)

อายุของผลมังคุดที่เหมาะสมต่อการเก็บเกี่ยว หลังจากที่ยังคงเริ่มติดผลแล้วจะใช้ระยะเวลาประมาณ 11-12 สัปดาห์ (77-84 วัน) มังคุดก็จะมีความพร้อมที่จะเก็บผลได้ ผลมังคุดเมื่อเข้าระยะผลแก่จะมีการพัฒนาเปลี่ยนแปลงทั้งทางด้านการเจริญเติบโตและสีผิวของผลอยู่ตลอดเวลาจนกระทั่งถึงระยะผลสุก การเปลี่ยนแปลงของผลมังคุดในระยะดังกล่าว สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ได้แบ่งดัชนีแสดงระดับสีของผลมังคุดออกเป็น 7 ระดับ ดังนี้ (Tongdee & Suwanagul. 1989 : 151-155)

ระดับสีที่ 0 ผลมีสีขาวอมเหลืองสม่ำเสมอ หรือสีขาวอมเหลืองแต่มีสีเขียวอ่อน

ระดับสีที่ 1 ผลมีสีเหลืองอมเขียว มีจุดสีชมพูกระจายในบางส่วนของผล

ระดับสีที่ 2 ผลมีสีเหลืองอ่อนอมชมพู มีประสีชมพูกระจายไปทั่วทั้งผล

ระดับสีที่ 3 ผลมีสีชมพูสม่ำเสมอ เหมาะสำหรับเก็บเกี่ยวเพื่อการค้า

ระดับสีที่ 4 ผลมีสีแดงหรือน้ำตาลอมแดง บางครั้งแต้มสีม่วง

ระดับสีที่ 5 ผลมีสีม่วงแดงอมม่วง เป็นระยะที่รับประทานได้

ระดับสีที่ 6 ผลมีสีม่วงหรือม่วงเข้มจนถึงดำ เป็นระยะที่เหมาะสมแก่การรับประทาน

การสุกของผล (fruit ripening) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีและทางสรีรวิทยาของผล ตลอดทั้งการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของผล หลังจากผลนั้นเจริญเต็มที่แล้วซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ไม่สามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้ ระยะที่ผลสุกจะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งทางกายภาพและเคมีภายในผล (สมบุญ เตชะภิญญาวัฒน์. 2538 : 191) ได้แก่

1. การลดปริมาณและเปลี่ยนรูปของแป้งไปเป็นน้ำตาล
2. ปริมาณกรดลดลง
3. ผลมีความนิ่มเพิ่มขึ้น (softening) เนื่องจากเอนไซม์เพคตินเนส (pectinase) เกิดการย่อยเพคติน (pectin) ของผนังเซลล์
4. มีการเปลี่ยนแปลงของรงควัตถุซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) ทำให้รงควัตถุชนิดอื่นที่มีอยู่เช่น แอนโทไซยานิน (anthocyanins) และคาโรทีนอยด์ (carotenoids) เด่นชัดขึ้น หรืออาจเกิดชีวสังเคราะห์ของรงควัตถุชนิดอื่นในระหว่างการสลายตัวของคลอโรฟิลล์ ทำให้สีของผลเปลี่ยนไป

โดยทั่วไปการเปลี่ยนสีของผลมีความสัมพันธ์กับการสุกของผลไม้ม แต่ไม่ใช่ทุกชนิด เช่น แอปเปิ้ล และลูกแพร์พันธุ์สีเขียว สำหรับผลมังคุดนั้นในระหว่างกระบวนการสุกจะมีการลดลงของความเป็นกรดรวม (total acidity) และ ascorbic acid พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของน้ำตาล (Seymour, Taylor & Tucker. 1993 : 14, 173) การเปลี่ยนแปลงทั้งหมดที่เกิดขึ้น เกิดจากการกระตุ้นโดยก๊าซเอทิลีน (ethylene) ซึ่งผลที่เจริญเติบโตเต็มที่แล้ว เซลล์ของผลจะสร้างก๊าซเอทิลีน ซึ่งจัดเป็นฮอร์โมนพวกหนึ่งสำหรับเร่งการสุกของผล (ไพฑูรย์ สุขศิริงาม. 2527 : 424) การเสื่อมตามอายุ การหลุดร่วงของอวัยวะส่วนต่าง ๆ ของพืช และการเจริญของดอก จึงถือว่า ethylene เป็นฮอร์โมนที่มีบทบาทควบคุมกระบวนการขั้นสุดท้ายของการเจริญในพืช (วันนี สว่างอารมณ์. 2542 : 137)

พืชในสกุล *Garcinia* หลายชนิดที่ใช้เป็นยาสมุนไพรพื้นบ้าน เช่น ผลมะปูด [*Garcinia dulcis* (Roxb.) Kurz] มะดัน (*Garcinia schomburgkiana* Pierre) ใช้เป็นยาแก้ไอ ละลายเสมหะ เป็นยาระบายอ่อน ๆ ใบและรากของส้มแขก (*Garcinia atroviridis* Griff.) ใช้เป็นยาแก้ปวดหู เปลือกและผลของรงทอง (*Garcinia lateriflora* Blume) ใช้เป็นยาแก้ท้องเสียและโรคเกี่ยวกับลำไส้ ใบชะมวง (*Garcinia cowa* Roxb.) ใช้เป็นยาระบายท้อง แก้ไข้ แก้กระหายน้ำ ละลายเสมหะ สำหรับมังคุดก็เช่นกันนอกจากจะเป็นผลไม้ที่รสชาติดี เปลือกผลมังคุดยังใช้รักษาบาดแผลที่เป็นหนอง แผลเปื่อย และแก้ท้องร่วง (นันทวัน บุญยะประภัศร และ อรนุช โชคชัยเจริญพร. 2541 : 740)

ในปัจจุบันการใช้สมุนไพรมีข้อมูลทางวิทยาศาสตร์สนับสนุน การวิจัยเกี่ยวกับสารเคมีต่าง ๆ ในพืชทำให้ได้ข้อมูลที่สำคัญและเป็นประโยชน์ เพราะสรรพคุณของสมุนไพรที่ใช้รักษาโรคต่าง ๆ ย่อมขึ้นอยู่กับการออกฤทธิ์ของสารเคมีที่อยู่ในสมุนไพรนั้น (อัมพร คุณเอนก. 2541 : 68) สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุด พบสารประกอบ xanthone เป็นส่วนใหญ่ ซึ่ง xanthone ที่แยกได้มีฤทธิ์ต่าง ๆ เช่น

1. ฤทธิ์ต้านจุลินทรีย์สายพันธุ์ต่าง ๆ เช่น *Staphylococcus aureus* *Bacillus subtilis* *Epidermophyton floccosum* *Alternaria solani* (Sundaram, et al. 1983 : 59-60)
2. มีสมบัติต้าน HIV-1 protease (Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382)
3. มีฤทธิ์เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (antioxidant) (Fan & Su. 1997 : 540-551)

ปริมาณสารสำคัญที่ออกฤทธิ์ในสมุนไพรนั้นอาจมีไม่เท่ากันในแต่ละฤดูกาล ดังนั้นช่วงเวลาที่เก็บสมุนไพรจึงมีความสำคัญ (พร้อมจิต ศรีลัมพ์ และคณะ. 2537 : 79) เนื่องจากยังไม่เคยมีรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบทางเคมีที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุดในระยะที่ไม่สุก ผู้วิจัยจึงเห็นว่าการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกมังคุดดิบ ซึ่งคาดว่าจะได้ xanthone ชนิดใหม่ ข้อมูลเหล่านี้ อาจจะเป็นแนวทางในการศึกษาการเกิดชีวสังเคราะห์ของสารต่าง ๆ ในระหว่างการสุกของมังคุดและเป็นพื้นฐานของการศึกษาด้านอื่นๆ เช่น ด้านเภสัชวิทยา และการพัฒนาให้เป็นยาในอนาคต

ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการสกัด การแยกสาร การทำให้บริสุทธิ์ของสารที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลมังคุดดิบ
2. เพื่อศึกษาสูตรโครงสร้างของสารที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุดดิบ

ความสำคัญของการวิจัย

1. ทำให้ทราบวิธีการแยกสารและการทำสารที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีให้บริสุทธิ์จากเปลือกผลมังคุดดิบ
2. ทำให้ทราบสูตรโครงสร้างของสารที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุดดิบ ซึ่งอาจเป็นสารใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการรักษาโรคได้
3. ข้อมูลที่ได้จากการศึกษานี้ อาจเป็นแนวทางการศึกษาการเกิดชีวสังเคราะห์ของสารต่าง ๆ ในระหว่างการสุกของผลมังคุดและการศึกษาด้านเภสัชวิทยาต่อไปในอนาคต

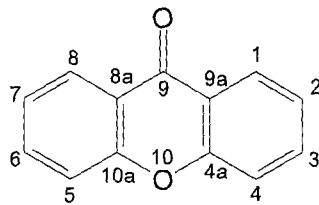
ขอบเขตของการวิจัย

1. ใช้เปลือกผลมังคุดดิบสด (อายุของผล 8 สัปดาห์) จากจังหวัดจันทบุรี
2. การสกัดสารจากเปลือกผลมังคุดดิบสดใช้วิธีสกัดด้วย methanol
3. นำส่วนสกัดชั้น methanol มาแยกและทำให้สารบริสุทธิ์โดยวิธีทางโครมาโทกราฟี และวิธีการตกผลึก
4. การศึกษาสูตรโครงสร้างของสารใช้วิธีทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ อัลตราไวโอเลตสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet spectroscopy) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy) และแมสสเปกโทรสโกปี (Mass spectroscopy)

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารประกอบ xanthone เป็นรงควัตถุสีเหลือง จัดอยู่ในกลุ่ม flavonoid ซึ่งเป็น secondary metabolite ที่เกิดขึ้นในพืชและสิ่งมีชีวิตบางชนิด สารประกอบ xanthone มีโครงสร้างพื้นฐานเป็น xanthene-9-one ตำแหน่งของคาร์บอนใน xanthone เป็นดังภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ xanthone

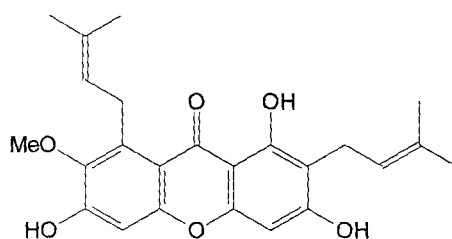
สารประกอบ xanthone พบได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในโครงสร้างหลัก ชนิดของหมู่แทนที่ที่พบได้แก่ หมู่ methoxyl hydroxyl isoprenyl หรือน้ำตาล xanthone ส่วนใหญ่ที่พบในธรรมชาติเป็นประเภท tetraoxygenated ซึ่งพบได้จากพืชในวงศ์

1. Gentianaceae (มี 12 genus 72 species) พืชในวงศ์นี้มีหลายชนิด เช่น ฉัตรพระอินทร์ (*Exacum bicolor* Roxb.) ไฟเดือนห้า (*Excoecaria* nr. *Oppositifolia* Griff.)
2. Clusiaceae (มี 23 genus 84 species) พืชในวงศ์นี้มีหลายชนิด เช่น มังคุด (*Garcinia mangostana* Linn.) กระทิง (*Calophyllum inophyllum* Linn.)
3. Moraceae (มี 4 genus 8 species) พืชวงศ์นี้กระจายอยู่ทั่วไปในเขตร้อนชื้น ไม่ค่อยพบในเขตอบอุ่น เช่น โพธิ์ (*Ficus religiosa* L.) ขนุน (*Artocarpus heterophyllus* Lam.)
4. Polygalaceae (มี 3 genus 7 species) พืชวงศ์นี้มีมากในเขตอบอุ่นและเขตร้อน เช่น พวงชมพู (*Antigonon leptopus* Hook. & Arn.) เอื้องเพชรม้า (*polygonum tomentosum* Willd.)

นอกจากนี้ tetraoxygenated xanthone เพียง 3 ชนิดเท่านั้นที่เป็น metabolite ของเชื้อรา และไลเคน (Peres, Nagem & Oliveira. 2000 : 683-710)

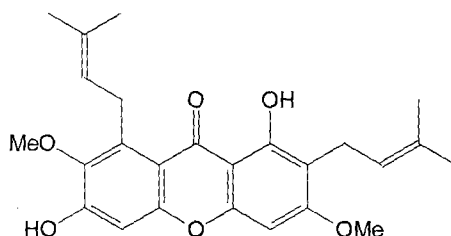
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลมังคุด

เยทส และชเทาทท์ (Yates & Stout. 1958 : 1691-1700) สามารถแยก mangostin (1) จากส่วนสกัดชั้น benzene ของเปลือกผล เปลือกต้น และยางมังคุด และทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ mangostin หรือ 1,3,6-trihydroxy-7-methoxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone ; $C_{24}H_{26}O_6$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 182-183 °C



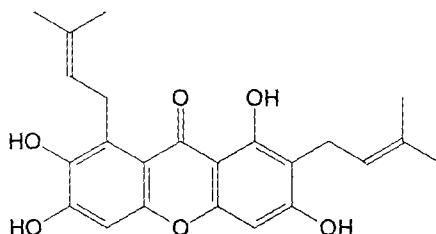
ภาพประกอบ 2 สูตรโครงสร้างของ mangostin (1)

เยทส และแบท (Yates & Bhat. 1968 : 3770-3772) ได้แยกสารประกอบ (1) และ β -mangostin (2) จากส่วนสกัดชั้น petroleum ether ของยางมังคุด และทำให้บริสุทธิ์ โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ β -mangostin หรือ 1,6-dihydroxy-3,7-dimethoxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone ; $C_{25}H_{28}O_6$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 175-176 °C



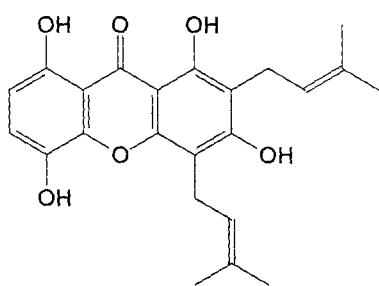
ภาพประกอบ 3 สูตรโครงสร้างของ β -mangostin (2)

เจฟเฟอสัน และคณะ (Jefferson, et al. 1970 : 2539-2543) สามารถแยก μ -mangostin (3) จากส่วนสกัดชั้น benzene ของเปลือกผลมังคุด และทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง μ -mangostin หรือ 1,3,6,7-tetrahydroxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone ; $C_{23}H_{24}O_6$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp $207^\circ C$

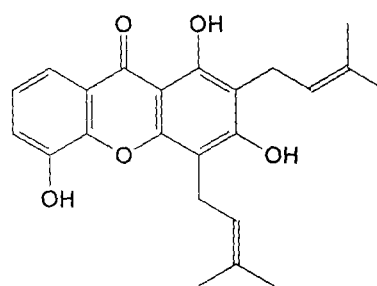


ภาพประกอบ 4 สูตรโครงสร้างของ μ -mangostin (3)

โกวินดาชารี และคณะ (Govindachari, et al. 1971 : 3919-3926) แยก gartanin (4) และ 8-desoxygartanin (5) นอกเหนือจาก mangostin β -mangostin และ μ -mangostin จากส่วนสกัดชั้น hexane ของเปลือกผลมังคุด gartanin ($C_{23}H_{24}O_6$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp $167^\circ C$ 8-desoxygartanin ($C_{23}H_{24}O_5$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp $165.5^\circ C$



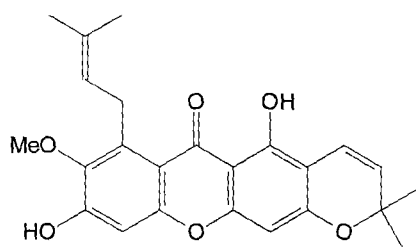
(4)



(5)

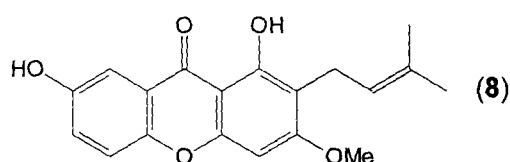
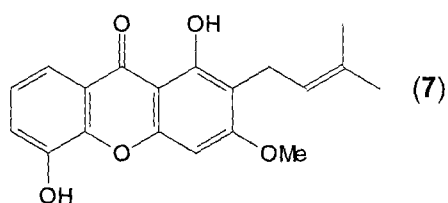
ภาพประกอบ 5 สูตรโครงสร้างของ gartanin (4) และ 8-desoxygartanin (5)

เซน และคณะ (Sen, et al. 1980 : 2223-2225) ได้แยกสารประกอบในกลุ่ม polyoxygenated xanthone ที่เป็นสารใหม่จากส่วนสกัดชั้น petroleum ether ของเปลือกผลมังคุด สารดังกล่าวแยกและทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ได้ 1,6-dihydroxy-7-methoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)xanthone (6) ; $C_{24}H_{24}O_6$ mp 156-157 °C



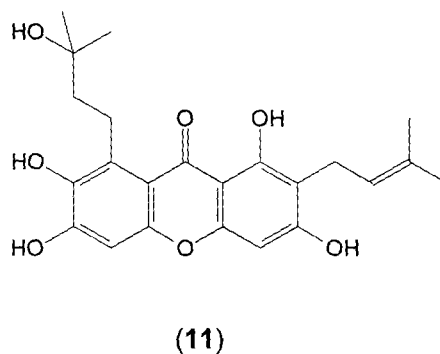
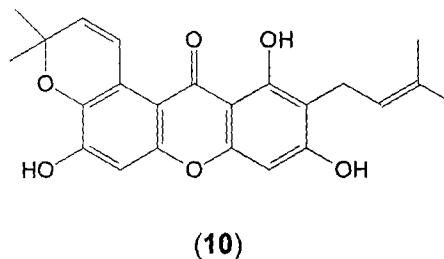
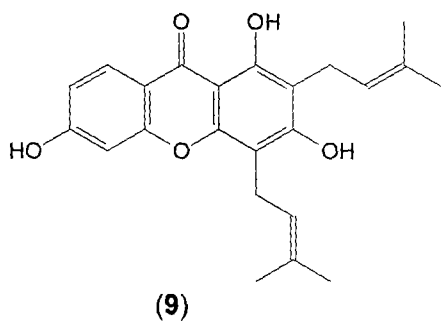
ภาพประกอบ 6 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ (6)

เซน และคณะ (Sen, et al. 1981 : 183-185) แยกได้สารประกอบในกลุ่ม trioxxygenated xanthone 2 ชนิด คือสารประกอบ (7) และ (8) จากส่วนสกัดชั้น petroleum ether ของเปลือกผลมังคุด ซึ่งคาดว่าสารทั้งสองนี้อาจเป็นสารต้นตอของการสังเคราะห์ polyoxygenated xanthone สารใหม่ทั้งสองแยกและทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ตามด้วยโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง สารประกอบ (7) หรือ 1,5-dihydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-3-methoxy-xanthone ; $C_{19}H_{18}O_5$ มี mp 242-244 °C และ สารประกอบ (8) หรือ 1,7-dihydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-3-methoxyxanthone ; $C_{19}H_{18}O_5$ มี mp 220-222 °C



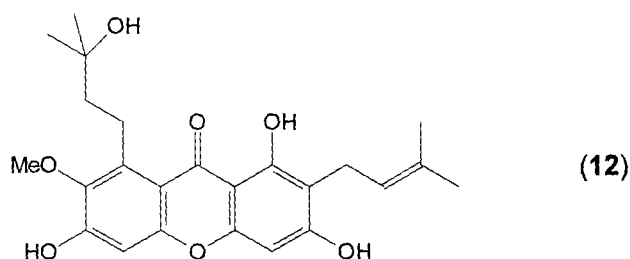
ภาพประกอบ 7 สูตรโครงสร้างสารประกอบ (7) และ (8)

เซน และคณะ (Sen, et al. 1982 : 1747-1750) แยกสารประกอบในกลุ่ม tetraoxygenated xanthone ที่เป็นสารใหม่ 3 ชนิด จากส่วนสกัดชั้น chloroform ของเปลือกผลมังคุด แยกโดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์และแบบเยื่อบาง นอกเหนือไปจาก mangostin γ -mangostin xanthone ชนิดใหม่ 3 ชนิด ชนิดแรกคือ garcinone A (9) มีชื่อทางเคมี 1,3,6-trihydroxy-2,4-di-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone ($C_{23}H_{24}O_5$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp 224-225 °C ชนิดที่สองคือ garcinone B (10) มีชื่อทางเคมี 1,3,6-trihydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-6',6'-dimethylpyrano(2',3':7,8)xanthone ($C_{23}H_{22}O_6$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp 190-192 °C ชนิดที่สามคือ garcinone C (11) มีชื่อทางเคมี 1,3,6,7-tetrahydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-hydroxy-3-methylbutanyl)xanthone ($C_{23}H_{26}O_7$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp 216-218 °C



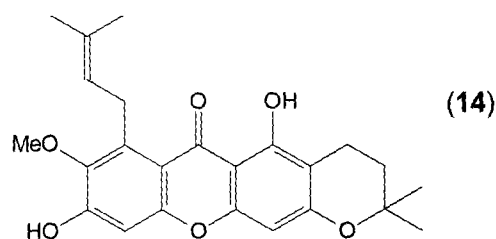
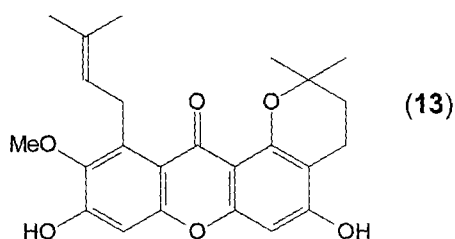
ภาพประกอบ 8 สูตรโครงสร้าง garcinone A (9) garcinone B (10) และ garcinone C (11)

เซน และคณะ (Sen, et al. 1986 : 1157-1158) แยก xanthone ที่เป็นสารใหม่ได้จากส่วนสกัดชั้น chloroform ของเปลือกผลมังคุด ทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีทางโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์และการตกผลึกด้วย methanol ได้ garcinone D (12) หรือ 1,3,6-trihydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-7-methoxy-8-(3-hydroxy-3-methylbutanyl)xanthone ($C_{24}H_{28}O_7$) เป็นของแข็งสีเหลือง mp 202-204 °C

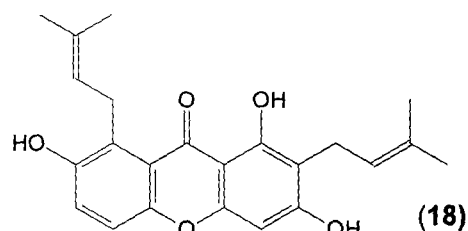
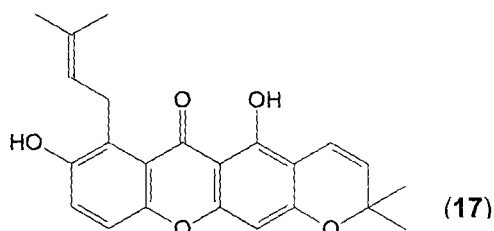
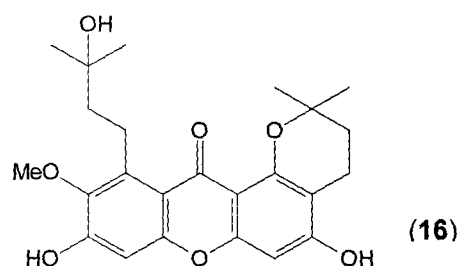
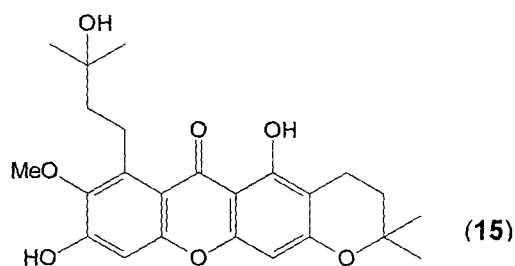


ภาพประกอบ 9 สูตรโครงสร้างของ garcinone D (12)

มหาบุษราคัม, วิริยะจิตรา และเทย์เลอร์ (Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Taylor. 1987 : 474-478) แยก xanthone ที่เป็นสารใหม่จากส่วนสกัดชั้น benzene ของเปลือกผลมังคุด แยกและทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีชนิดต่าง ๆ ได้ 1-isomangostin (13) mp 245-249 °C 3-isomangostin (14) mp 155-160 °C 3-isomangostin hydrate (15) mp 180-182 °C และ 1-isomangostin hydrate (16) mp 255-257 °C นอกจากนี้ยังสามารถแยก xanthone ที่เป็นสารใหม่ จากส่วนสกัดชั้น acetone ของเนื้อ (aril) มังคุด ได้ demethylcalabaxanthone (17) mp 184-190 °C และ 1,3,7-trihydroxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone (18) mp 168-170 °C

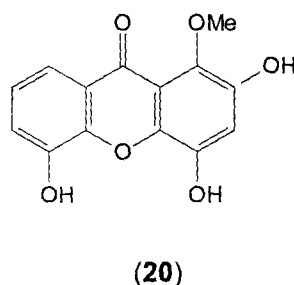
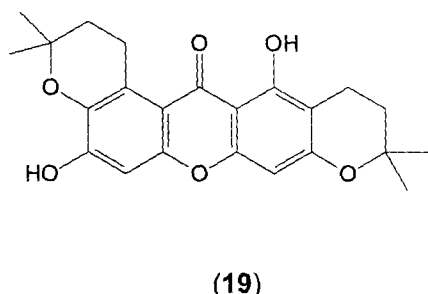


ภาพประกอบ 10 สูตรโครงสร้างของ 1-isomangostin (13) และ 3-isomangostin (14)



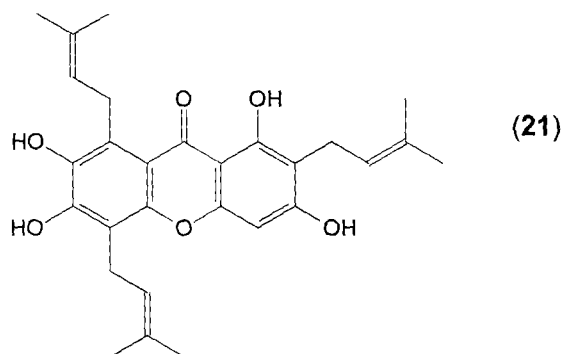
ภาพประกอบ 10 (ต่อ) สูตรโครงสร้างของสารประกอบ (15) (16) (17) และ (18)

บาลาซับรมามาเนียน และราชาโกपालาน (Balasubramanian & Rajagopalan. 1988 : 1152-1154) ได้แยก xanthone ที่เป็นสารใหม่ 2 ชนิด จากส่วนสกัดชั้น petroleum ether benzene และ acetone ของเปลือกผลมังคุด ส่วนสกัดชั้น petroleum ether และ benzene แยกโดยโครมากราฟีแบบคอลัมน์ ได้ BR-xanthone A (19) เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน mp 181-182 °C สูตรโมเลกุล $C_{23}H_{24}O_6$ สำหรับส่วนสกัดชั้น acetone แยกโดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ได้ mangostin gartanin และ xanthone ที่เป็นสารใหม่ คือ BR-xanthone B (20) เป็นของแข็งสีเหลืองเขียว mp 308-310 °C ชื่อทางเคมี 1-methoxy-2,4,5-trihydroxyxanthone ($C_{14}H_{10}O_6$)



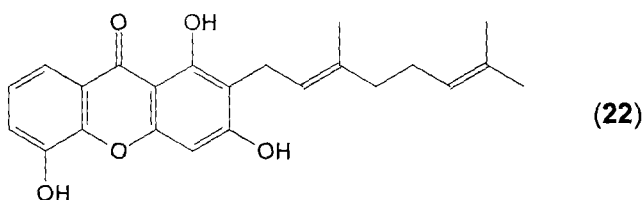
ภาพประกอบ 11 สูตรโครงสร้างของ BR-xanthone A (19) และ BR-xanthone B (20)

ดัตทา และคณะ (Dutta, et al. 1987 : 281-282) และซาไก และคณะ (Sakai, et al. 1993 : 958-960) แยกสารจากส่วนสกัดชั้น benzene ของเปลือกผลมังคุดโดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ได้ garcinone E (21) มีชื่อทางเคมี 1,3,6,7-tetrahydroxy-2,5,8-tri-(3-methylbut-2-enyl)xanthone ($C_{28}H_{32}O_6$) mp 152.5-155.5 °C



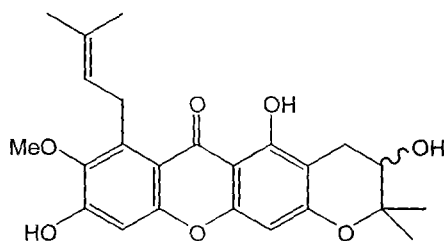
ภาพประกอบ 12 สูตรโครงสร้างของ garcinone E (21)

อาไซ และคณะ (Asai, et al. 1995 : 943-944) ได้แยก mangostinone (22) ซึ่งเป็น xanthone ชนิดใหม่ที่มีหมู่ geranyl จากส่วนสกัดชั้น benzene ของเปลือกผลมังคุด โดยใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟีชนิดต่าง ๆ mangostinone (22) เป็นของแข็งสีเหลือง มีชื่อทางเคมี 2-geranyl-1,3,5-trihydroxyxanthone ($C_{23}H_{24}O_5$)



ภาพประกอบ 13 สูตรโครงสร้างของ mangostinone (22)

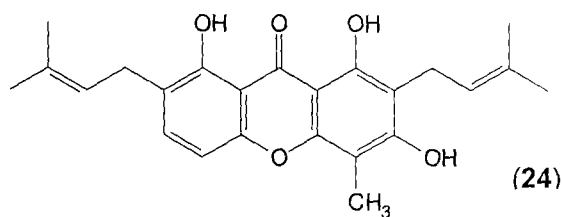
ชัยรังสีเลิศ, ทาคิวชิ และคณะ (Chairungsrierd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102) แยก xanthone จากส่วนสกัดชั้น methanol ของเปลือกผลมังคุดสด โดยการแบ่งส่วนการละลาย (partition) ด้วย butanol กลุ่มสารที่มีขั้วต่ำพบสารที่เคยมีรายงานเอาไว้แล้วคือ mangostin γ -mangostin gartanin 8-desoxygartanin 1,6-dihydroxy-7-methoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)xanthone garcinone E 1,3,7-trihydroxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone และ epicatechin สำหรับกลุ่มสารที่มีขั้วสูงทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography , HPLC) พบ xanthone ที่เป็นสารใหม่คือ mangostanol (23) เป็นของแข็งสีเหลือง มีชื่อทางเคมี 1,6-dihydroxy-7-methoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6',6'-dimethyl-5'-hydroxy-4',5'-dihydropyrano(2',3':3,2)xanthone ($C_{24}H_{26}O_7$)



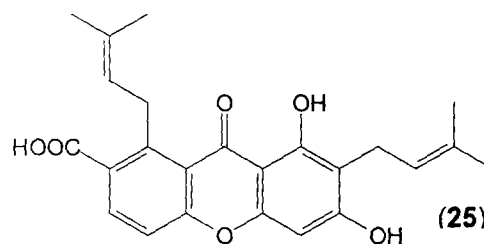
(23)

ภาพประกอบ 14 สูตรโครงสร้างของ mangostanol (23)

โกปาลากฤษนัน และบาลากานีสาน (Gopalakrishnan & Balaganesan. 2000 : 607-609) แยก xanthone จากส่วนสกัดชั้น methanol ของเปลือกมังคุด นำมาแยกให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ พบ xanthone ชนิดใหม่ 2 ชนิด คือ 2,7-di-(3-methylbut-2-enyl)-1,3,8-trihydroxy-4-methylxanthone (24) ; $C_{23}H_{26}O_5$ mp 174-176 °C และ 2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)-7-carboxy-1,3-dihydroxyxanthone (25) ; $C_{24}H_{24}O_6$ mp 204-206 °C



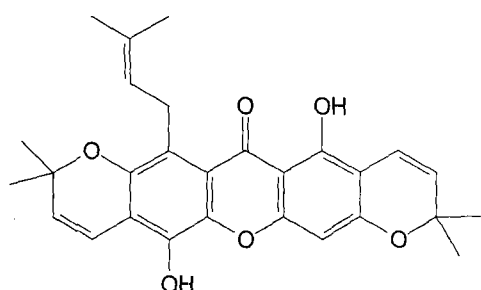
(24)



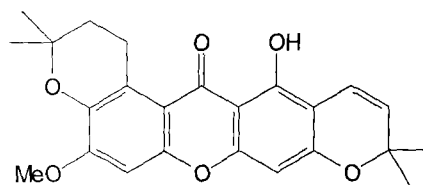
(25)

ภาพประกอบ 15 สูตรโครงสร้างของสารประกอบ (24) และ (25)

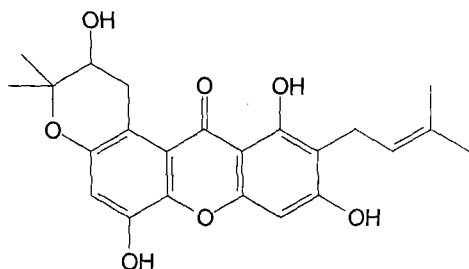
ฮวง และคณะ (Huang, et al. 2001 : 903-906) แยก xanthone จากส่วนสกัดชั้น ethanol ของเปลือกผลมังคุด โดยการแบ่งส่วนการละลายระหว่าง ethyl acetate กับ น้ำ ส่วนสกัดชั้น ethyl acetate แยกให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์และแบบเยื่อบาง พบ xanthone ชนิดใหม่ 3 ชนิด และ benzophenone glucoside 1 ชนิด คือ garcimangosone A (26) ชื่อทางเคมี 1,5-dihydroxy-8-isoprenyl-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)-6'',6''-dimethylpyrano(2'',3'':7,6)xanthone ; $C_{28}H_{25}O_6$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 143-145 °C garcimangosone B (27) ชื่อทางเคมี 1-hydroxy-6-methoxy-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)-6'',6''-dimethyldihydropyrano(2'',3'':7,8)xanthone ; $C_{24}H_{24}O_6$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 136-138 °C garcimangosone C (28) ชื่อทางเคมี 1,3,5,17-tetrahydroxy-2-isoprenyl-6',6'-dimethyldihydropyrano(2',3':7,8)xanthone ; $C_{23}H_{24}O_7$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 260-262 °C และ garcimangosone D (29) ชื่อทางเคมี 2,4-dihydroxy-6-O- β -D-glucoside-benzophenone ; $C_{19}H_{20}O_9$ เป็นของแข็งสีเหลือง mp 136-138 °C



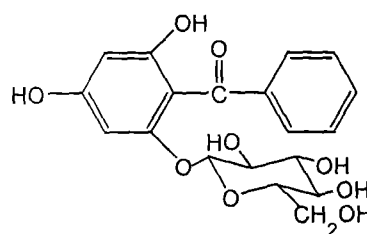
(26)



(27)



(28)



(29)

ภาพประกอบ 16 สูตรโครงสร้างของ garcimangosone A (26) garcimangosone B (27) garcimangosone C (28) และ garcimangosone D (29)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาฤทธิ์ทางชีวภาพของสารที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุด

มหาบุษราคัม วิริยะจิตรา และพงษ์ไพจิตร (Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Phongpaichit. 1986 : 239-242) พบว่า mangostin γ -mangostin 1-isomangostin 3-isomangostin และ gartanin มีฤทธิ์ในการต้านการเจริญของ *Staphylococcus aureus* ทั้งสายพันธุ์ที่ดื้อต่อยา penicillin โดยที่ mangostin มีฤทธิ์ดีที่สุดในการต้าน *Staphylococcus aureus* สายพันธุ์ปกติ มีค่า MIC 15.6 $\mu\text{g/ml}$ และ มีฤทธิ์ในการต้าน *Staphylococcus aureus* สายพันธุ์ที่ดื้อต่อยา penicillin จำนวน 41 สายพันธุ์ มีค่า MIC 1.56-12.5 $\mu\text{g/ml}$

ซาไก และคณะ (Sakai, et al. 1993 : 958-960) พบว่า mangostin β -mangostin γ -mangostin 8-deoxygartanin gartanin garcinone B และ garcinone E สามารถต้านการระคายเคืองของหูหนูที่ถูกชักนำโดย teleocidin ซึ่งเป็น tumor promoter

พงษ์ไพจิตร และคณะ (Phongpaichit, et al. 1994 : 399-405) ศึกษาฤทธิ์ต้านแบคทีเรียของ mangostin ต่อเชื้อ *Staphylococcus aureus* สายพันธุ์ที่ดื้อต่อยา methicillin (MRSA) จำนวน 49 สายพันธุ์ ที่แยกได้จากผู้ป่วยของโรงพยาบาลสงขลานครินทร์ MRSA 50 สายพันธุ์ และ *Enterococcus spp.* จำนวน 13 สายพันธุ์ ที่แยกได้จากผู้ป่วยโรงพยาบาลมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ พบว่า MIC₉₀ ของ mangostin ต่อเชื้อ MRSA ทั้งสองกลุ่มมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 3.125 และ 3.7 $\mu\text{g/ml}$ ตามลำดับ สำหรับเชื้อ *Enterococcus spp.* ทุกสายพันธุ์ mangostin มีฤทธิ์ในการต้านที่ดีเช่นกัน โดยมีค่า MIC₉₀ เท่ากับ 1 $\mu\text{g/ml}$ ต่อมาไอนินมา และคณะ (linuma, et al. 1996 : 861-865) ก็พบว่า mangostin มีฤทธิ์ในการต้าน MRSA ที่แยกได้จากผู้ป่วยจากภาควิชาเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยนาโกยา ประเทศญี่ปุ่นได้เช่นกัน โดยมีค่า MIC ในช่วง 1.57-12.5 $\mu\text{g/ml}$

ชัยรังสีเลิศ, ทาคิวชิ และคณะ (Chairungsrilerd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102) ได้นำ mangostanol α -mangostin และ γ -mangostin ไปทดสอบความสามารถในการยับยั้งเอนไซม์ cAMP phosphodiesterase โดยพบว่ามีค่า IC₅₀ ต่ำกว่า 47 24 และ 50 μM ตามลำดับ ซึ่งเอนไซม์ดังกล่าวทำหน้าที่เปลี่ยน cAMP (ตัวสื่อสัญญาณตัวที่ 2 ของฮอร์โมน) เป็น AMP เมื่อเอนไซม์ถูกยับยั้งจึงทำให้การตอบสนองต่อฮอร์โมนของร่างกายยาวนานขึ้น

ชัยรังสีเลิศ, ฟุรุคาวา และคณะ (Chairungsrilerd, Furukawa, et al. 1996 : 471-472) พบว่า α -mangostin ที่ความเข้มข้น 5 μM มีคุณสมบัติเป็นสารที่ไปจับกับ receptor ของ histamine (histaminergic receptor blocking substance) โดยสามารถยับยั้งการหดตัวของเส้นเลือดแดงที่เกิดจากการชักนำของ histamine และ γ -mangostin ที่ความเข้มข้น 5 μM มีคุณสมบัติเป็นสารที่สามารถจับกับ receptor ของ serotonin (serotonergic receptor blocking substance) โดยสามารถยับยั้งการหดตัวของเส้นเลือดแดงที่เกิดจากการชักนำของ serotonin

เชน, แวน และลอห์ (Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382) พบว่าส่วนสกัดชั้น ethanol ของเปลือกผลมังคุดสด สามารถต้าน HIV-1 protease ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่มีบทบาทในการตัดโปรตีนสายยาวที่ไวรัส สร้างขึ้นในขั้นตอนการเพิ่มจำนวน เพื่อให้ได้องค์ประกอบโปรตีน (protein components) ที่สามารถทำงานได้ เช่น โปรตีนบางชนิดทำหน้าที่เอนไซม์ หรือบางส่วนทำหน้าที่เป็นองค์ประกอบของเซลล์ไวรัส ดังนั้นเมื่อมีสมบัติยับยั้งการทำงานของเอนไซม์นี้ จึงเท่ากับยับยั้งการเพิ่มจำนวนของไวรัส และเมื่อสกัดด้วยตัวทำละลายของส่วนสกัดชั้น ethanol ด้วย hexane ตามด้วย ethyl acetate และ butanol พบว่าส่วนสกัดชั้น ethyl acetate เป็นส่วนสกัดที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพดีที่สุด จึงทำการแยกเพื่อให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี โครมาโทกราฟี แบบคอลัมน์ พบว่า mangostin และ γ -mangostin มีสมบัติในการยับยั้งการทำงานของ HIV-1 protease โดยมี IC_{50} 5.12 ± 0.41 และ 4.81 ± 0.32 μ M ตามลำดับ

โกปาลากฤษนัน, บานูมาธิ และซูเรช (Gopalakrishnan, Banumathi & Suresh. 1997 : 519-524) ทำการศึกษาฤทธิ์ในการต้านเชื้อราที่เป็นสาเหตุให้เกิดโรคพืช 3 ชนิด คือเชื้อรา *Fusarium oxysporum vasinfectum* *Alternaria tenuis* และ *Dreschlera oryzae* โดยวิธี Petri-plate bioassay พบว่า xanthone ที่แยกได้จากเปลือกมังคุดมีฤทธิ์ในการต้านเชื้อราได้ดีกว่า alkylated mangostin และ acylated mangostin ที่ได้จากการสังเคราะห์ สารที่มีฤทธิ์ดีที่สุดคือ μ -mangostin 1000 ppm มีฤทธิ์ในการยับยั้งการเจริญของเชื้อราโดยลดรัศมีการเจริญของเชื้อราทั้ง 3 ชนิดได้ถึง 64 % 58 % และ 85 % ตามลำดับ

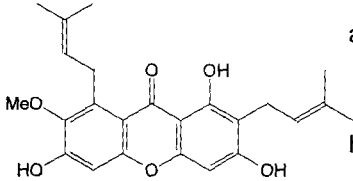
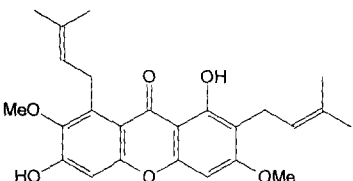
โทซา และคณะ (Tosa, et al. 1997 : 418-420) พบว่า mangostin β -mangostin และ μ -mangostin สามารถยับยั้ง topoisomerase (topo) I และ II ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ทำหน้าที่คลายเกลียว supercoil ของ DNA ในกระบวนการถ่ายแบบ DNA (DNA Replication) เพื่อการดำรงชีพต่อไปของสิ่งมีชีวิต โดยมีค่า IC_{50} ต่อ topo I เท่ากับ 55 150 และ 39 μ g/ml ตามลำดับ สำหรับ IC_{50} ต่อ topo II เท่ากับ 38 80 และ 5 μ g/ml ตามลำดับ

ฟาน และซู (Fan & Su. 1997 : 540-551) พบว่า mangostin และ μ -mangostin มีฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระ (antioxidant)

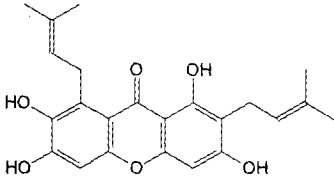
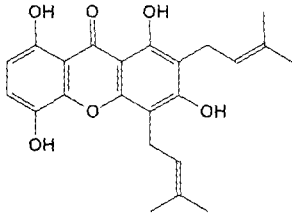
จีเดอวีน และคณะ (Gedouin et al. 1998 : 12) ได้ผสม mangostin 20 % ลงในผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดด โดยมีค่าดัชนีในการป้องกันแสงแดด (sun protective factor, SPF) เท่ากับ 10.4

การศึกษาฤทธิ์ทางชีวภาพของ xanthone ชนิดต่าง ๆ แสดงไว้ดังตาราง 1

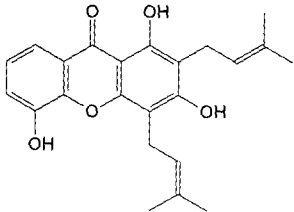
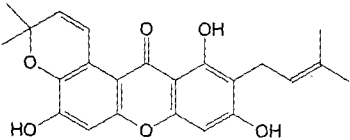
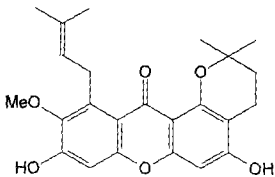
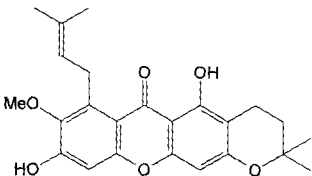
ตาราง 1ฤทธิ์ทางชีวภาพของสารประกอบ xanthone ที่แยกได้จากเปลือกผลมังคุด

สารประกอบ	ฤทธิ์ทางชีวภาพ	เอกสารอ้างอิง
 mangostin (1)	antibacterial	Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Phongpaichit. 1986 : 239-242
	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
	against cAMP phosphodiesterase	Chairungsrikerd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102
	histaminergic & serotonergic receptor blocking substances	Chairungsrikerd, Furukawa, et al. 1996 : 471-472
	against HIV-1 protease	Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382
	against topoisomerases I & II	Tosa, et al. 1997 : 418-420
	antioxidative	Fan & Su. 1997 : 540-551
	sunscreen compound	Gedouin et al. 1998 : 12
 β -mangostin (2)	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
	against topoisomerases I & II	Tosa, et al. 1997 : 418-420

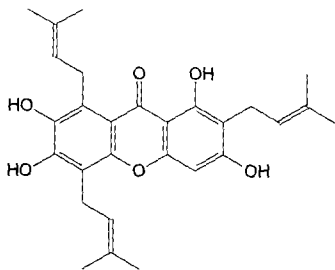
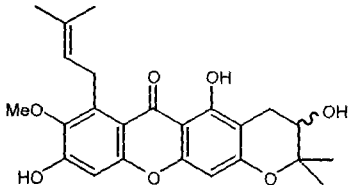
ตาราง 1 (ต่อ)

สารประกอบ	ฤทธิ์ทางชีวภาพ	เอกสารอ้างอิง
 γ-mangostin (3)	antibacterial	Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Phongpaichit. 1986 : 239-242
	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
	against cAMP phosphodiesterase	Chairungsrilerd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102
	histaminergic & serotonergic receptor blocking substances	Chairungsrilerd, Furukawa, et al. 1996 : 471-472
	against HIV-1 protease	Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382
	antifungal	Gopalakrishnan, Banumathi & Suresh. 1997 : 519-524
	antioxidative	Fan & Su. 1997 : 540-551
 Gartanin (4)	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960

ตาราง 1 (ต่อ)

สารประกอบ	ฤทธิ์ทางชีวภาพ	เอกสารอ้างอิง
 8-deoxygartanin (5)	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
 garcinone B (10)	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
 1-isomangostin (13)	antibacterial	Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Phongpaichit. 1986 : 239-242
 3-isomangostin (14)	antibacterial	Mahabusarakam, Wiriyaichitra & Phongpaichit. 1986 : 239-242

ตาราง 1 (ต่อ)

สารประกอบ	ฤทธิ์ทางชีวภาพ	เอกสารอ้างอิง
 garcinone E (21)	antitumorpromotive	Sakai, et al. 1993 : 958-960
 mangostanol	against cAMP phosphodiesterase Chairungsrierd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102	

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

พืชที่ใช้ในการวิจัย

พืชที่ใช้ในการวิจัยคือ เปลือกของผลมังคุดดิบ (อายุของผล 8 สัปดาห์)
จากจังหวัดจันทบุรี

วัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์/เครื่องมือ

วัสดุและสารเคมี

1. ตัวทำละลายอินทรีย์ (กลั่น)
2. silica gel สำหรับ column chromatography
 - silica gel (< 0.063 mm Merck 1.07729.5000)
 - silica gel (0.063-0.200 mm Merck 1.07734.2500)
3. silica gel สำหรับ thin-layer chromatography
 - silica gel 60GF₂₅₄ (Merck 7730.1000)
4. spray reagent (anisaldehyde : conc. H₂SO₄ : glacial acetic acid : methanol ในอัตราส่วน 0.50 : 8.00 : 10.00 : 85.00) (Jork, et al. 1990 : 196)
5. pre-coated TLC aluminium sheets of silica gel 60GF₂₅₄ (Merck 1.05554)

อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. คอลัมน์แก้วขนาดต่าง ๆ
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Precisa 240A)
3. หลอดอัลตราไวโอเลต (Spectroline ENF-260 C/F)
4. เครื่องหาจุดหลอมเหลว (Griffin)
5. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
(Perkin Elmer FT-IR spectrum BX)
6. Glass drying oven (Buchi B-580)
7. Mass Spectrometer (Finnigan MAT 90)
8. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Bruker Avance 300)

9. Polarimeter (Jasco DIP-370)

10. Rotary evaporator (Buchi Rotavapor R-114)

11. UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu UV-2401PC)

การสกัดสารจากเปลือกผลมังคุดดิบ การแยกและทำสารให้บริสุทธิ์

1. การสกัดสารจากเปลือกผลมังคุดดิบ

1.1 บดเปลือกผลมังคุดดิบสดหนัก 7.03 กิโลกรัม สกัดด้วย MeOH 15 ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลานาน 50 ชั่วโมง ทำการกรอง กากที่เหลือนำมาสกัดซ้ำด้วย MeOH อีก 4 ครั้ง รวมส่วนสกัดชั้น MeOH ทั้งหมดเข้าด้วยกัน แล้วระเหย MeOH ออกโดยใช้ rotary evaporator ระหว่างการระเหย MeOH ออก พบว่ามีของแข็งสีเหลืองเกิดขึ้น จึงกรอง ได้น้ำหนักของแข็งสีเหลือง 205.5 กรัม และ filtrate 1500 มิลลิลิตร

1.2 นำ filtrate 1500 มิลลิลิตร มาสกัดด้วยการสกัดแบบแบ่งส่วนการละลาย ด้วย CHCl_3 และ น้ำ 4 ครั้ง โดยใช้ CHCl_3 ครั้งละ 1 ลิตร แล้วระเหย CHCl_3 ออกโดย rotary evaporator สารที่ได้คือส่วนสกัดชั้น CHCl_3 0.8 กรัม ส่วนที่เป็นชั้นน้ำนำมาแบ่งส่วนการละลาย ด้วย *n*-BuOH 4 ครั้ง ครั้งละ 1 ลิตร เมื่อระเหย *n*-BuOH ให้แห้งได้ส่วนสกัดชั้น *n*-BuOH 133.0 กรัม

2. การแยกและทำสารให้บริสุทธิ์

2.1 นำของแข็งสีเหลือง 45.0 กรัม แยกและทำให้บริสุทธิ์โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ที่บรรจุด้วย silica gel (0.063-0.200 mm) 1500 กรัม ชะด้วย CHCl_3 เพิ่มความเป็นขั้วด้วย EtOAc ตั้งแต่ 5% ไปจนถึง 100% และ MeOH 5%-EtOAc ปริมาตรของตัวทำละลายที่ใช้ในแต่ละระบบของการเพิ่มขั้วเท่ากับ 1000 มิลลิลิตร เก็บสารละลายที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์ครั้งละ 100 มิลลิลิตร แต่ละส่วนที่เก็บได้รวมให้เป็นกลุ่ม ๆ โดยการตรวจสอบด้วยโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง (TLC) การหาตำแหน่งของสารใน TLC ทราบได้จากการมองเห็นภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV ; 254 และ/หรือ 365 nm) หรือใช้ spray reagent บนแผ่น TLC นำไปให้ความร้อนที่ 80-120 °C นาน 5 นาที จะปรากฏเป็นสีแตกต่างกัน รวมส่วนที่ให้ผล TLC เหมือนกันเข้าด้วยกัน แต่ละกลุ่มที่รวมได้นำไประเหยตัวทำละลายออก กลุ่มสารต่าง ๆ ที่ได้นำไปแยกและทำสารให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (CC) และ/หรือแบบเยื่อบาง (prep. TLC) กลุ่มสารทั้งหมดที่แยกได้มี 11 กลุ่ม

2.2 สารกลุ่ม 1 2 และ 3 เป็นกลุ่มของสารประกอบ long chain hydrocarbon โดยการวิเคราะห์สเปกตรัมของ IR

2.3 สารกลุ่ม 4 นำมาแยกโดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (silica gel, <0.063 mm) ชะด้วย *n* hexane เพิ่มความเป็นขั้วด้วย CHCl_3 ตั้งแต่ 5% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ออกมาครั้งละ 10 มิลลิลิตร เมื่อรวมแล้วได้สารย่อยทั้งหมด 7 กลุ่ม

2.3.1 สารกลุ่มย่อย 4.5 (8 มิลลิกรัม) ได้จากการใช้ตัวชะ 20% CHCl_3 -*n* hexane เป็นของแข็งสีเหลือง เมื่อล้างด้วย MeOH พบว่ามีส่วนที่ไม่ละลายใน methanol คือสารประกอบ **A** (2 มิลลิกรัม) เป็นของแข็งสีเหลือง

2.4 สารกลุ่ม 5 นำมาแยก โดยใช้วิธีเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (0.063-0.200 mm) ชะด้วย *n*-hexane : CHCl_3 (4:6) เพิ่มความเป็นขั้วด้วย CHCl_3 และ EtOAc เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] ได้สาร 8 กลุ่มย่อย

2.4.1 สารกลุ่มย่อย 5.5 (157.3 มิลลิกรัม) ได้โดยใช้ตัวชะ 70% CHCl_3 -*n* hexane เป็นสารกึ่งของแข็งสีน้ำตาลแดง เมื่อเติม MeOH พบว่ามีของแข็งสีเหลืองเกิดขึ้น ทำการกรองและล้างด้วย MeOH ได้สารประกอบ **B** (24.6 มิลลิกรัม)

2.5 สารกลุ่ม 6 ทำการแยกโดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย *n* hexane เพิ่มความเป็นขั้วด้วย CHCl_3 ตั้งแต่ 5% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] ได้สาร 10 กลุ่มย่อย

2.5.1 สารกลุ่มย่อย 6.1 (8.6 มิลลิกรัม) ได้โดยใช้ตัวชะ 50% CHCl_3 -*n* hexane เป็นของแข็งสีเหลือง จาก TLC ของ eluent ที่ได้ พบว่าประกอบด้วยสาร 2 ชนิด นำมาแยกโดยโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง ใช้ 5% EtOAc-*n* hexane เป็นตัวพา (3 รอบ) ได้สารประกอบ **C** (2.3 มิลลิกรัม) $R_f = 0.42$ เป็นของแข็งสีเหลือง และสารประกอบ **D** (0.3 มิลลิกรัม) $R_f = 0.54$ เป็นของแข็งสีเหลือง

2.6 สารกลุ่ม 7 ทำการแยกโดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl_3 เพิ่มความเป็นขั้วด้วย MeOH ตั้งแต่ 5% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] สามารถแยกได้สาร 15 กลุ่มย่อย

2.6.1 สารกลุ่มย่อย 7.9 (13.5 มิลลิกรัม) เป็นของแข็งสีเหลือง ได้โดยใช้ตัวชะ 100% CHCl_3 เมื่อล้างด้วย *n* hexane พบว่ามีส่วนที่ไม่ละลายคือสารประกอบ **E** (4.3 มิลลิกรัม) เป็นของแข็งสีเหลือง

2.7 สารกลุ่ม 8 เมื่อนำมาทำโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ซ้ำ โดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 7 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย *n* hexane : CHCl_3 (1 : 1) เพิ่มความเป็นขั้วด้วย CHCl_3 และ MeOH เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] พบว่าได้สาร 16 กลุ่มย่อย

2.7.1 สารกลุ่มย่อย 8.2 (13.0 มิลลิกรัม) แยกได้โดยใช้ตัวชะ 50% CHCl_3 -*n* hexane เป็นของแข็งสีเหลือง เมื่อแยกให้บริสุทธิ์โดยทำเช่นเดียวกับข้อ 2.5.1 ใช้ระบบ

ตัวทำละลาย 5% EtOAc-*n* hexane เป็นตัวพา (3 รอบ) ได้สารประกอบ **C** (2.3 มิลลิกรัม) $R_f = 0.42$ เป็นของแข็งสีเหลือง และสารประกอบ **D** (0.3 มิลลิกรัม) $R_f = 0.54$ เป็นของแข็งสีเหลือง

2.7.2 สารกลุ่มย่อย 8.16 (758.2 มิลลิกรัม) เป็นของแข็งสีเหลืองสามารถแยกได้โดยใช้ตัวชะ 5% *n* hexane-CHCl₃ คือ สารประกอบ **F**

2.8 สารกลุ่ม 9 เมื่อนำมาทำโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ซ้ำ โดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl₃ เพิ่มความเป็นขั้วด้วย MeOH ตั้งแต่ 0.5% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 50 มิลลิลิตร] สามารถแยกได้สาร 16 กลุ่มย่อย

2.8.1 สารกลุ่มย่อย 9.8 (494.5 มิลลิกรัม) ได้จากการใช้ตัวชะ 3% MeOH-CHCl₃ เป็นสารกึ่งของแข็งสีขาวดำ จาก TLC พบว่าประกอบด้วยสารหลายชนิด จึงนำมาแยกต่อโดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl₃ เพิ่มความเป็นขั้วด้วย MeOH ตั้งแต่ 0.2% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] พบว่าแยกได้สาร 17 กลุ่มย่อย

2.8.1.1 สารกลุ่มย่อย 9.8.7 (32.2 มิลลิกรัม) เมื่อแยกโดยใช้ตัวชะ 1.5% MeOH-CHCl₃ พบว่าได้สารประกอบ **G** เป็นของแข็งสีเหลือง

2.8.2 สารกลุ่มย่อย 9.9 (103.0 มิลลิกรัม) เป็นสารกึ่งของแข็งสีขาวดำ แยกได้โดยใช้ตัวชะ 3% MeOH-CHCl₃ นำมาแยกให้เป็นกลุ่มย่อย โดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl₃ เพิ่มความเป็นขั้วด้วย MeOH ตั้งแต่ 0.2% ไปจนถึง 100% ครั้งละ 10 มิลลิลิตร] ได้สาร 8 กลุ่มย่อย

2.8.2.1 สารกลุ่มย่อย 9.9.6 (18.6 มิลลิกรัม) เป็นของแข็งสีเหลือง แยกได้โดยใช้ตัวชะ 0.6% MeOH-CHCl₃ จาก TLC พบว่ามีสารประกอบหลายชนิด จึงนำมาแยกโดยโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง ใช้ 3% MeOH-CHCl₃ เป็นตัวพา (3 รอบ) ได้สารประกอบ **H** (8.7 มิลลิกรัม) $R_f = 0.31$ เป็นของแข็งสีเหลือง

2.8.3 สารกลุ่มย่อย 9.10 (200.7 มิลลิกรัม) ได้โดยใช้ตัวชะ 3% MeOH-CHCl₃ เป็นของแข็งสีขาวดำ นำมาทำโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ซ้ำ โดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl₃ เพิ่มความเป็นขั้วด้วย MeOH ตั้งแต่ 0.2% ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 10 มิลลิลิตร] ได้สาร 5 กลุ่มย่อย

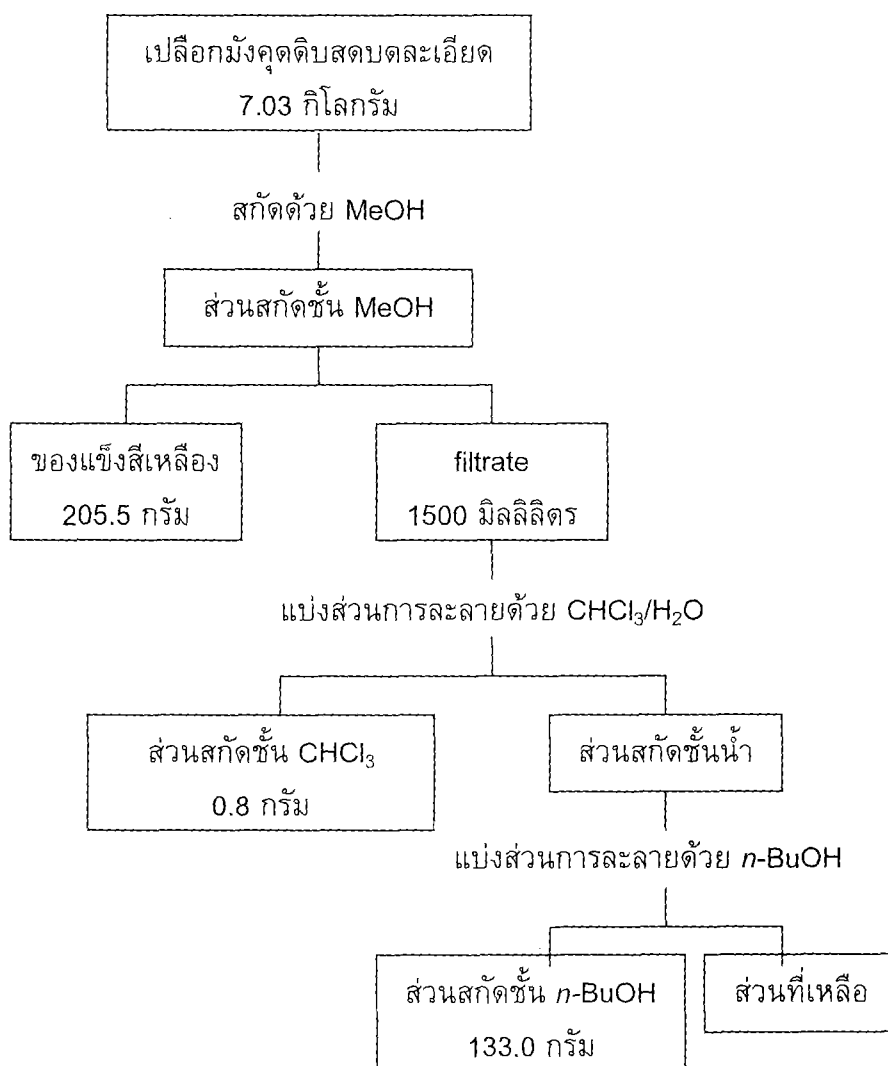
2.8.3.1 สารกลุ่มย่อย 9.10.4 (29.3 มิลลิกรัม) ได้โดยใช้ตัวชะ 0.6% MeOH-CHCl₃ เป็นของแข็งสีเหลืองเข้ม นำมาแยกแยกให้บริสุทธิ์ต่อเพราะจาก TLC พบว่ามีสารประกอบหลายชนิด โดยทำเช่นเดียวกับข้อ 2.5.1 ได้สารประกอบ **I** (4.0 มิลลิกรัม) $R_f = 0.36$ เป็นของแข็งสีเหลือง จากการใช้ 3% MeOH-CHCl₃ เป็นตัวพา (3 รอบ)

2.9 สารกลุ่ม 10 นำมาแยกต่อโดยใช้วิธีเช่นเดียวกับสารกลุ่ม 4 [silica gel (<0.063 mm) ชะด้วย CHCl_3 เพิ่มความเป็นขั้วด้วย 0.2% MeOH ไปจนถึง 100% เก็บสารละลายครั้งละ 50 มิลลิลิตร] พบว่าได้สาร 6 กลุ่มย่อย

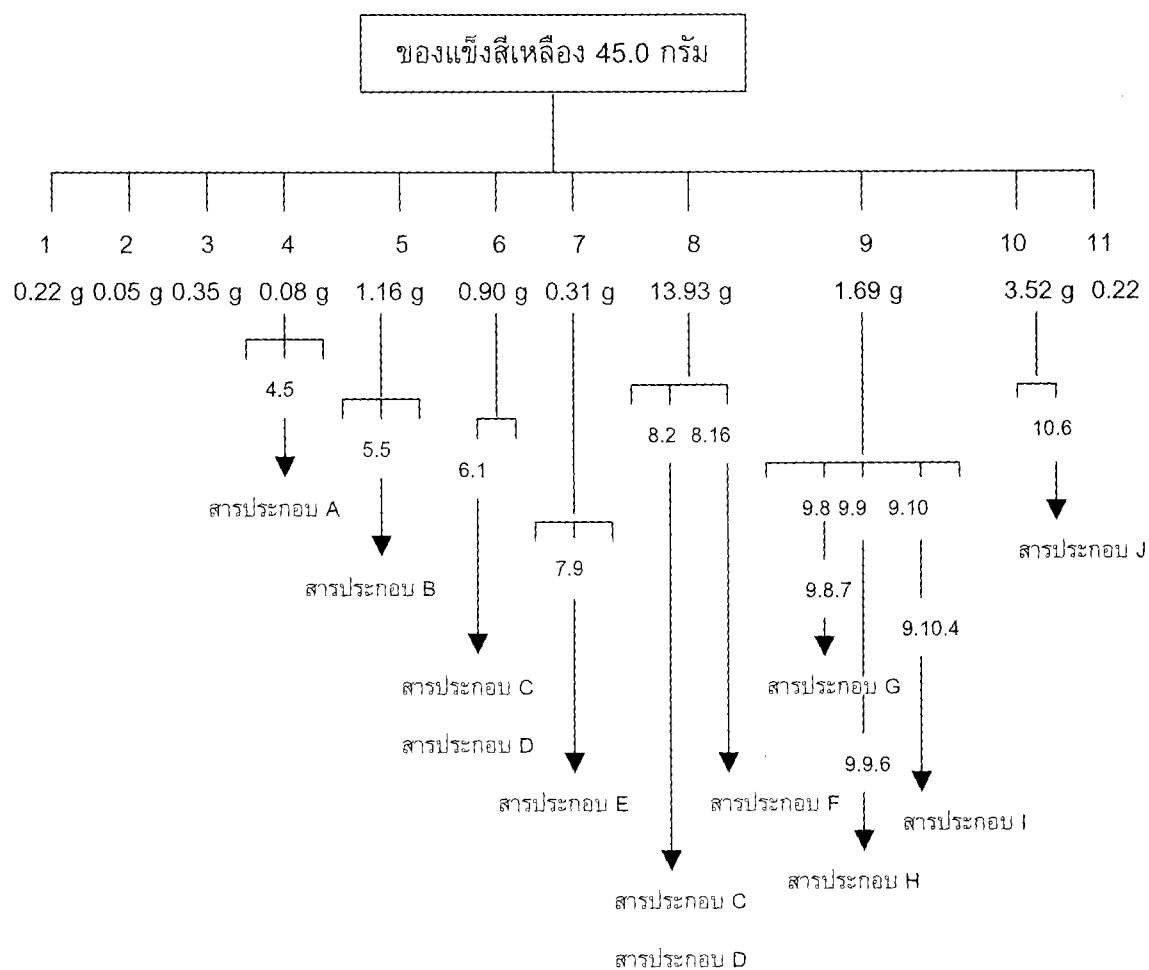
2.9.1 สารกลุ่มย่อย 10.6 (มิลลิกรัม) ได้โดยใช้ตัวชะ 8% MeOH- CHCl_3 ในระหว่างระเหยตัวทำละลายพบว่า มีของแข็งสีเหลืองเกิดขึ้น จึงแยกออก ได้ สารประกอบ J (7 มิลลิกรัม)

ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์ที่แยกได้

สารบริสุทธิ์ที่แยกได้นั้น รายงานค่าจุดหลอมเหลว (mp) ในหน่วย องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) แถบของการดูดกลืนหลักของรังสีอินฟราเรด (ν_{max}) รายงานในหน่วย reciprocal centimetre (cm^{-1}) แถบการดูดกลืนหลัก (λ_{max}) ของ ultraviolet (UV) absorption spectra รายงานในหน่วย nanometre (nm) และ $\log \epsilon$ ในตัวทำละลาย EtOH 300 MHz ^1H และ 75 MHz ^{13}C NMR spectra ใช้ deuteriochloroform เป็นตัวทำละลาย (นอกจากจะบ่งว่าเป็นตัวทำละลายอื่น) และ รายงานในหน่วย δ ที่ downfield จาก TMS ซึ่งใช้เป็น internal standard (δ 0.00) ค่า Optical rotation บันทึกโดยใช้ microcell 50 mm ตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด โครมาโทกราฟี และการตกผลึก ผ่านการกลั่นก่อนนำมาใช้ pre-coated TLC aluminium sheets ใช้ silica gel 60 GF₂₅₄ เป็นตัวดูดซับ ความหนา 0.2 mm ตรวจสอบสารบน TLC ใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่ 254 หรือ 356 nm และ spray reagent สำหรับ preparative TLC plate ใช้ silica gel GF₂₅₄ เป็นตัวดูดซับ หนา 0.5 mm ซึ่งนำไปอบที่ 120 $^{\circ}\text{C}$ ก่อนนำไปใช้



ภาพประกอบ 17 ขั้นตอนการสกัดสารจากเปลือกมังคุดดิบ



ภาพประกอบ 18 ขั้นตอนการแยกของแข็งสีเหลืองที่ได้จากส่วนสกัดชั้น methanol

บทที่ 4

ผลการวิจัย

1. ผลการสกัดสารจากเปลือกมังคุดดิบ

เปลือกมังคุดดิบสด 7.03 กิโลกรัม เมื่อสกัดด้วย MeOH ได้ส่วนสกัดชั้น MeOH ประกอบด้วยของแข็งสีเหลือง 205.5 กรัม และส่วนของ filtrate 1500 มิลลิลิตร นำส่วนของ filtrate มาแบ่งส่วนการละลายด้วย $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ได้ส่วนสกัดชั้น CHCl_3 0.8 กรัม ส่วนสกัดชั้นน้ำ แบ่งส่วนการละลายด้วย *n*-BuOH ได้ส่วนสกัดชั้น *n*-BuOH 133.0 กรัม จากการตรวจสอบด้วย TLC พบว่าส่วนสกัดชั้น CHCl_3 ให้ผล TLC คล้ายกับ TLC ของส่วนที่เป็นของแข็งสีเหลือง จึงมิได้ทำการแยกสารบริสุทธิ์จากชั้นนี้ สำหรับ TLC ของส่วนสกัดชั้น *n*-BuOH ไม่พบว่ามีสารประกอบแซนโทนจึงมิได้ศึกษาต่อ

2. ผลการแยกของแข็งสีเหลืองจากส่วนสกัดชั้น MeOH และทำให้บริสุทธิ์

2.1 แบ่งของแข็งสีเหลือง 45.0 กรัม มาแยกโดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ใช้คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ที่บรรจุด้วย silica gel (0.063-0.200 mm) 1500 กรัม ชะด้วย CHCl_3 เพิ่มความเป็นขั้วด้วย EtOAc ตั้งแต่ 5% ไปจนถึง 100% และ 5 % MeOH-EtOAc ปริมาตรของตัวทำละลายที่ใช้ในแต่ละระบบของการเพิ่มขั้วเท่ากับ 1000 มิลลิลิตร เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ออกมาครั้งละ 100 มิลลิลิตร สามารถแยกสารได้ 11 กลุ่ม

ตาราง 2 ผลการแยกของแข็งสีเหลืองจากส่วนสกัดชั้น MeOH โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์

ระบบตัวชะ	กลุ่ม	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
CHCl_3	1	0.22	ของแข็งไม่มีสี
	2	0.05	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
	3	0.35	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
	4	0.08	กึ่งของแข็งสีเหลืองน้ำตาล
$\text{CHCl}_3 : \text{EtOAc}$			
90 : 10	5	1.16	กึ่งของแข็งสีเหลืองน้ำตาล
80 : 20	6	0.90	ของแข็งสีเหลืองเข้ม
70 : 30	7	0.31	กึ่งของแข็งสีน้ำตาลแดง
50 : 50	8	13.93	ของแข็งสีเหลืองสด

ตาราง 2 (ต่อ)

ตัวทำละลาย	กลุ่มสาร	น้ำหนัก (g)	ลักษณะของสาร
30 : 70	9	1.69	กึ่งของแข็งสีเขียวดำ
EtOAc	10	3.52	กึ่งของแข็งสีเขียวดำ
EtOAc : MeOH			
95 : 5	11	0.22	กึ่งของแข็งสีน้ำตาลเข้ม

2.2 สารทั้งหมดที่แยกได้ 11 กลุ่ม นำมาแยกต่อและทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์และ/หรือแบบเยื่อบาง ได้สารบริสุทธิ์ทั้งหมด 10 ชนิด

3. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์

สารบริสุทธิ์ที่แยกได้นำมาวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้าง โดยใช้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี

3.1 สารประกอบ A

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 2.0 มิลลิกรัม mp 110-112 °C ค่า $R_f = 0.60$

(CHCl₃)

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ) : 286 (4.77) 344 (4.29)

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3434 2976 2920 1649 1611 1441 1177 1127

¹H NMR และ ¹³C NMR δ , (CDCl₃) : แสดงในตาราง 17

EI-MS m/z (% relative intensity) : 460 (M⁺, 37) 445 (58) 417 (100) 401

(14) 389 (12)

HREIMS m/z : พบ 460.1895 (คำนวณสำหรับ C₂₂H₂₈O₆, 460.1885)

3.2 สารประกอบ B

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 24.6 มิลลิกรัม mp 173-175 °C ค่า $R_f = 0.28$

(CHCl₃)

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3401 2963 2928 1647 1600 1461 1430 1283

1206 1171 1113

¹H NMR และ ¹³C NMR δ , (CDCl₃) : แสดงในตาราง 6

EI-MS m/z (% relative intensity) : 424 (M^+ , 66) 381 (22) 369 (33) 353 (100) 299 (12)

3.3 สารประกอบ C

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 7.3 มิลลิกรัม mp 188-190 °C ค่า R_f = 0.42 (5% EtOAc-*n* hexane 3 ครั้ง)

UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ) : 290 (4.48) 301 (4.43) 336 (4.24)

IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3353 2963 2885 1651 1609 1591 1562 1436 1275 1179 1127

1H NMR และ ^{13}C NMR δ , ($CDCl_3$) : แสดงในตาราง 13

EI-MS m/z (% relative intensity) : 460 (M^+ , 37) 445 (100) 389 (17) 215 (19) 187 (45) 169 (19)

HREIMS m/z : พบ 460.1886 (คำนวณสำหรับ $C_{22}H_{28}O_6$, 460.1885)

3.4 สารประกอบ D

สารประกอบ D เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 0.8 มิลลิกรัม ค่า R_f = 0.54 (5 % EtOAc-*n* hexane 3 ครั้ง)

UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ (log ϵ) : 293 (4.47) 334 (4.09) 366 (3.87)

IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3413 2925 2855 1649 1613 1597 1456 1313 1297 1178 1122

1H NMR และ ^{13}C NMR δ , ($CDCl_3$) : แสดงในตาราง 20

EI-MS m/z (% relative intensity) : 462 (M^+ , 35) 447 (100) 391 (22) 335 (15) 307 (10)

HREIMS m/z : พบ 462.2050 (คำนวณสำหรับ $C_{28}H_{30}O_6$, 462.2042)

3.5 สารประกอบ E

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 4.3 มิลลิกรัม mp 170-172 °C ค่า R_f = 0.22 ($CHCl_3$)

UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ (log ϵ) : 254 (4.91) 271 (4.89) 332 (4.46)

IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3391 2971 2924 1647 1580 1498 1447 1378 1335 1222 1147 1117

1H NMR และ ^{13}C NMR δ , ($CDCl_3$) : แสดงในตาราง 15

EI-MS m/z (% relative intensity) : 378 (M^+ , 17) 363 (100) 323 (6) 69 (8)

3.6 สารประกอบ F

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 758.2 มิลลิกรัม mp 180-182 °C ค่า R_f = 0.45
(10 % EtOAc-CHCl₃)

IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3422 2963 2925 1644 1609 1584 1459 1281 1186

¹H NMR และ ¹³C NMR δ , (CDCl₃+CD₃OD) : แสดงในตาราง 7

EI-MS m/z (% relative intensity) : 410 (M^+ , 36) 367 (22) 354 (31) 355 (2)
339 (100) 311 (26)

3.7 สารประกอบ G

ของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 32.2 มิลลิกรัม mp 189-191 °C ค่า R_f = 0.40
(3 % MeOH-CHCl₃)

IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3480 2978 2929 1649 1631 1577 1454 1317 1292

1191 1168

¹H NMR และ ¹³C NMR δ , (CDCl₃) : แสดงในตาราง 8

ES-MS m/z (% relative intensity) : 417 ($M+Na$)⁺

3.8 สารประกอบ H

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 8.7 มิลลิกรัม mp 157-159 °C ค่า R_f = 0.32
(5 % MeOH-CHCl₃)

$[\alpha]_D^{31} = -20^\circ$ (c = 0.10, MeOH)

UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ (log ϵ) : 243 (4.40) 319 (4.08) 358 (4.00)

IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3420 2920 1645 1610 1580 1465 1286 1192 1102

¹H NMR และ ¹³C NMR δ , (CDCl₃+CD₃OD) : แสดงในตาราง 22

EI-MS m/z (% relative intensity) : 426 (M^+ , 15) 408 (6) 393 (11) 356 (22)
355 (100)

HREIMS m/z : พบ 426.1680 (คำนวณสำหรับ C₂₄H₂₆O₇, 426.1678)

3.9 สารประกอบ I

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 4.0 มิลลิกรัม mp 209-211 °C ค่า R_f = 0.42
(7 % MeOH-CHCl₃)

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3398 2963 2921 2855 1647 1613 1576 1498 1457
1247 1093

^1H NMR และ ^{13}C NMR δ , ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) : แสดงในตาราง 9

El-MS m/z (% relative intensity) : 380 (M^+ , 7) 337 (2) 311(31) 295 (19)
269 (15) 257 (100)

3.10 สารประกอบ J

เป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 7.0 มิลลิกรัม mp 240-245 °C ค่า $R_f = 0.15$

(5% MeOH- CHCl_3)

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3385 2978 2934 1601 1459 1382 1275 1194 1090

^1H NMR และ ^{13}C NMR δ , ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) : แสดงในตาราง 11

El-MS m/z (% relative intensity) : 426 (M^+ , 33) 383 (18) 355 (43) 339
(100)

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารบริสุทธิ์

การแยกของแข็งสีเหลืองจากส่วนสกัดชั้น methanol โดยโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ที่บรรจุด้วย silica gel และ/หรือโครมาโทกราฟีแบบเยื่อบาง สามารถแยกสารประกอบ xanthone ได้ 10 ชนิด (ตาราง 3) ซึ่งสามารถจำแนกเป็น 3 กลุ่ม คือ

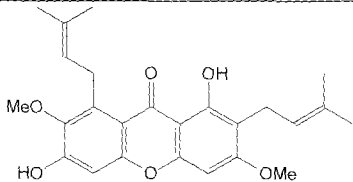
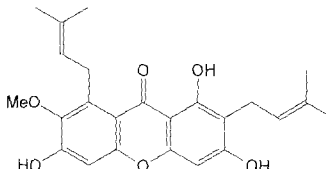
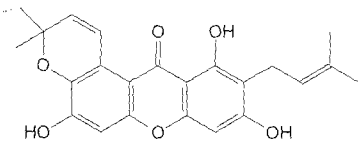
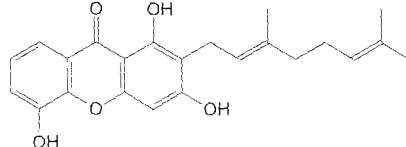
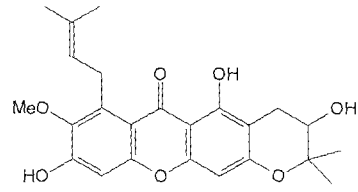
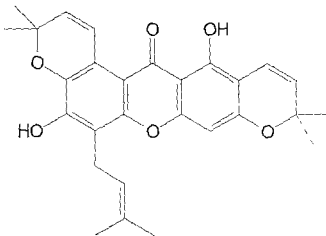
1. สารประกอบ xanthone จากเปลือกมังคุดที่เคยมีผู้รายงานแล้ว (ตาราง 4)
2. สารประกอบ xanthone จากพืชสกุลอื่นที่เคยมีผู้รายงานแล้ว (ตาราง 5)
3. สารประกอบ xanthone ที่เป็นสารใหม่ (ตาราง 6)

ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารที่มีผู้รายงานไว้แล้ว ใช้วิธีเปรียบเทียบค่า mp และ ข้อมูล IR ^1H NMR ^{13}C NMR และ MS กับที่รายงานไว้ ส่วนในการนี้ของสารใหม่ใช้ข้อมูลสเปกโตรสโคปี (UV, IR, 1D-และ 2D-NMR และ MS) และโดยการเปรียบเทียบข้อมูลเหล่านี้กับสารที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน

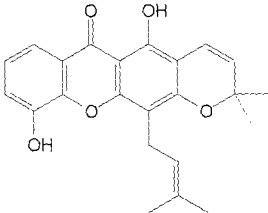
ตาราง 3 สารประกอบ xanthone 10 ชนิด ที่แยกได้จากเปลือกมังคุดดิบ

สารประกอบ	ชื่อสาร	น้ำหนัก (mg)
A	mangostenone A	2.0
B	β -mangostin	24.6
C	tovophyllin B	7.3
D	mangostenone B	0.8
E	trapezifolixanthone	4.3
F	α -mangostin	758.2
G	garcinone B	32.2
H	mangostenol	8.7
I	mangostinone	4.0
J	mangostanol	7.0

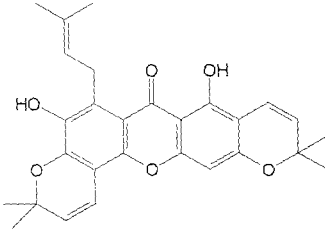
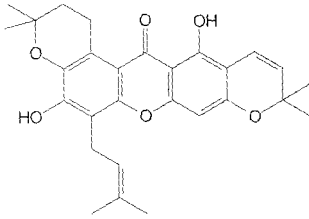
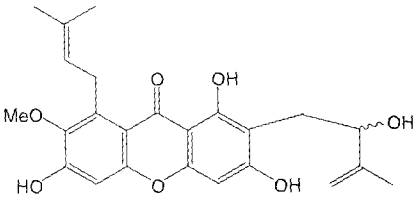
ตาราง 4 สารประกอบ xanthone จากเปลือกมังคุดที่เคยมีผู้รายงานแล้ว

สารประกอบ	ชื่อสาร	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
B	β -mangostin		Yates & Bhat. 1968 : 3770-3772
F	mangostin		Yates & Stout. 1958 : 1691-1700
G	garcinone B		Sen, et al. 1982 : 1747-1750
I	mangostinone		Asai, et al. 1995 : 943-944
J	mangostanol		Chairungsrilerd, Takeuchi, et al. 1996 : 1099-1102
C	tovophyllin B		Mesquita, Oliveira, Nei. 1975 : 803-806

ตาราง 5 สารประกอบ xanthone จากพืชสกุลอื่นที่เคยมีผู้รายงานแล้ว

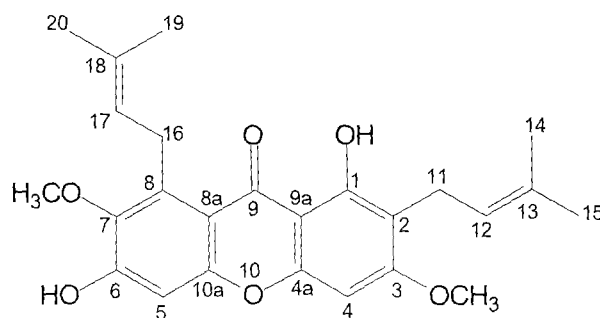
สารประกอบ	ชื่อสาร	โครงสร้าง	เอกสารอ้างอิง
E	trapezifolixanthone		Somanathan & Sultanbawa 1974 : 2515-2517

ตาราง 6 สารประกอบ xanthone ที่เป็นสารใหม่

สารประกอบ	ชื่อสาร	โครงสร้าง
A	mangostenone A	
D	mangostenone B	
H	mangostenol	

การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบในกลุ่มที่ 1

สารประกอบ B



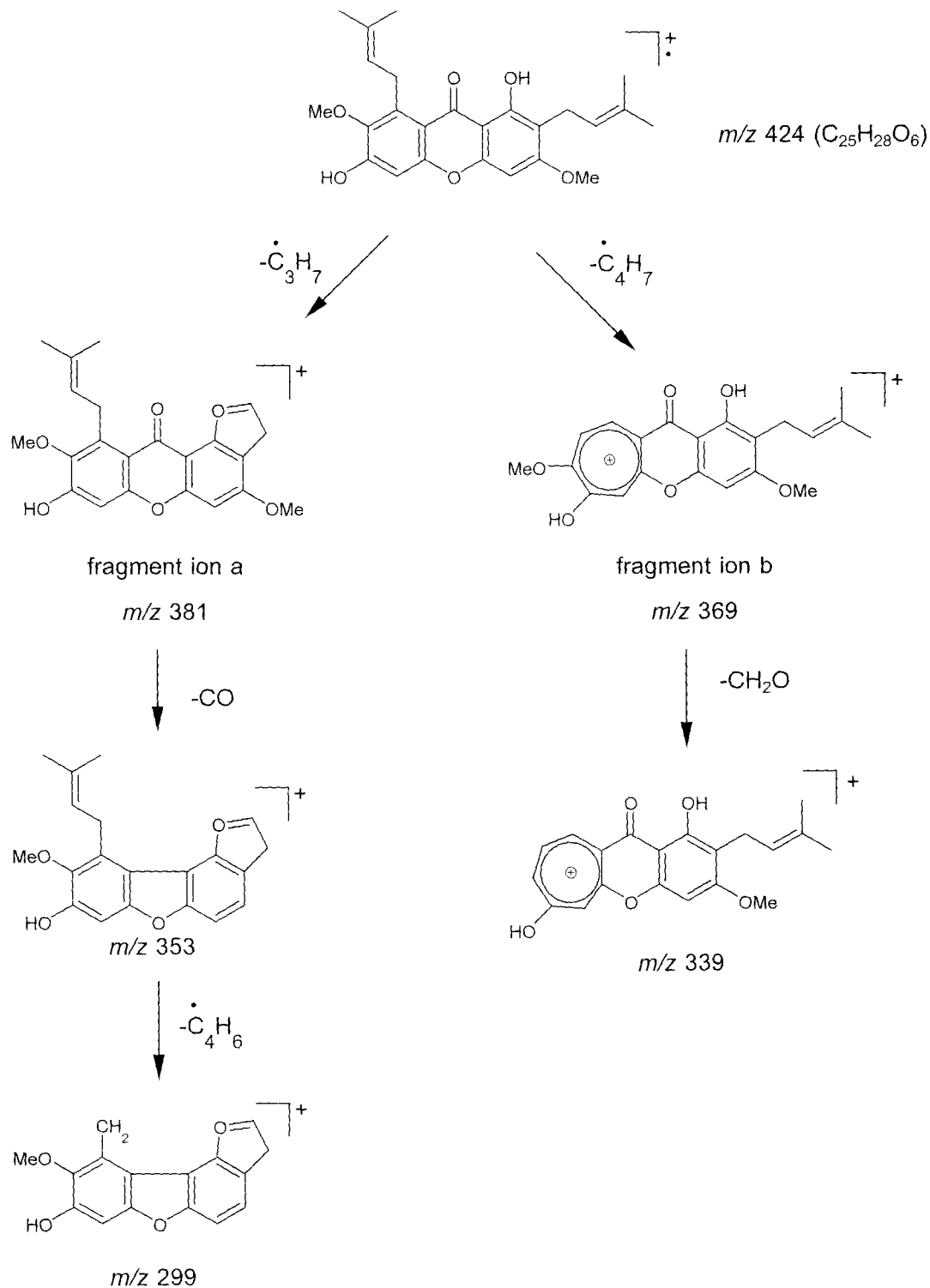
สารประกอบ **B** เป็นของแข็งสีเหลือง มี mp 173-175 °C IR spectrum ให้แถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3401 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1647 หมู่ C=C ที่ 1600 และ 1461 หมู่ C-O ที่ 1283 และ 1206 cm^{-1}

จาก ^1H NMR spectrum แสดงสัญญาณของหมู่ isoprenyl 2 หมู่ โดยหมู่ isoprenyl แรก แสดงสัญญาณที่ δ 3.35 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-11) 5.25 (1H, m, H-12) 1.80 (3H, s, 14-CH₃) และ 1.69 (3H, s, 15-CH₃) หมู่ isoprenyl หมู่ที่สอง แสดงสัญญาณที่ δ 4.09 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-16) 5.25 (1H, m, H-17) 1.83 (3H, s, 19-CH₃) และ 1.69 (3H, s, 20-CH₃) พบหมู่ methoxyl สองหมู่ ที่ δ 3.87 (3H, s) และ 3.81 (3H, s) สัญญาณ singlet ที่ δ 6.34 (1H) และ 6.83 (1H) เป็นของ aromatic proton ส่วนสัญญาณที่ δ 6.32 (1H, br s) และ 13.42 (1H, s) เป็นของหมู่ hydroxyl ซึ่งเมื่อหยด D₂O พบว่าสัญญาณทั้งสองนี้หายไป ตำแหน่งของ hydroxyl ที่ δ 13.42 อยู่ downfield มาก เนื่องจากอิทธิพล ของพันธะ hydrogen ระหว่างหมู่ hydroxyl กับหมู่ carbonyl ที่ C-9 ซึ่งเป็นคุณลักษณะทั่วไปที่พบในโครงสร้างของสารประกอบ xanthone ที่มี hydroxyl ที่ตำแหน่ง 1

ข้อมูล ^{13}C NMR spectrum แสดง 24 สัญญาณ เป็นของ 25 คาร์บอนในโมเลกุล จากข้อมูลข้างต้นมีความเป็นไปได้ที่สารประกอบ **B** คือ β -mangostin (**2**) (Yates & Bhat. 1968 : 3370-3372 ; Likhitwitayawuid, Phadungcharoen, & Krungkrai. 1998 : 70-72) นั่นคือสารประกอบ xanthone ที่มีหมู่ isoprenyl สองหมู่ ที่ตำแหน่ง 2 และ 8 หมู่ methoxyl สองหมู่ ที่ตำแหน่ง 3 และ 7 หมู่ hydroxyl สองหมู่ ที่ตำแหน่ง 1 และ 6 และมี aromatic proton ที่ตำแหน่ง 4 และ 5 จากการเปรียบเทียบข้อมูล NMR ของสารประกอบ B และ β -mangostin (**2**) (ตาราง 7) พบว่าใกล้เคียงกัน ประกอบกับ β -mangostin (**2**) มี mp 175-176 °C ใกล้เคียงกับค่า mp 173-175 °C ของสารประกอบ **B** จึงสรุปได้ว่าสารประกอบ **B** คือ β -mangostin

สำหรับ electron impact mass spectrum พบ m/z 424 (M^+ , 66) 381 (22) 369 (33) 353 (100) 299 (12) จากการวิเคราะห์ mass spectrum (ภาพประกอบ 19) พบ fragment ion

a ที่ m/z 381 ซึ่งยืนยันว่ามีหมู่ hydroxyl ที่ตำแหน่งออร์โทกับหมู่ isoprenyl (Burkhardt, et al. 1992 : 543-548) fragment ion ที่ m/z 353 เป็นการแตกออกของ CO (Arends & Helboe. 1973 : 667-681) สำหรับ fragment ion b คือ tropylium ion ที่ m/z 369 เกิดจากการแตกออกของ C_4H_7 radical (Barnes & Occolowitz. 1964 : 975-986)



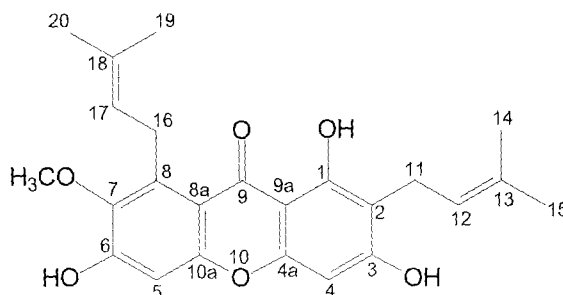
ภาพประกอบ 19 Fragmentation ของสารประกอบ B

ตาราง 7 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ β -mangostin (**2**) และสารประกอบ **B** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **B** บันทึกใน CDCl_3 ที่ 300 MHz

ตำแหน่ง	β -mangostin ^a		สารประกอบ B			
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1-OH	159.8	13.39 (1H, s)	159.7	13.42 (1H, s)		
2	111.7		111.5			
3	163.5		163.5			
3-OCH ₃	56.1	3.88 (3H, s)	55.8	3.87 (3H, s)		55.8
4	89.0	6.32 (1H, s)	88.8	6.34 (1H, s)	88.8	88.8
4a	155.7		155.7			
5	101.6	6.81 (1H, s)	101.4	6.83 (1H, s)	101.4	101.4
6-OH	155.3	6.30 (1H, br s)	155.2	6.32 (1H, br s)		
7	142.6		142.5			
7-OCH ₃	62.3	3.79 (3H, s)	62.1	3.81 (3H, s)		62.1
8	137.1		137.0			
8a	112.6		112.4			
9	181.9		181.9			
9a	104.0		103.8			
10a	154.4		154.3			
11	21.7	3.33 (2H, br d, J = 7.0 Hz)	21.3	3.35 (2H, d, J = 7.1 Hz)		21.3
12	122.4	5.21 (1H, br t, J = 7.0 Hz)	122.3	5.25 (1H, m)	122.3	122.3
13	131.7		131.7			
14	18.1	1.78 (3H, s)	17.8	1.80 (3H, s)		17.8
15		1.67 (3H, s)	25.8	1.69 (3H, s)		25.8
16	26.9	4.08 (2H, br d, J = 6.4 Hz)	26.5	4.09 (2H, d, J = 6.2 Hz)		26.5
17	123.3	5.24 (1H, br t, J = 6.4 Hz)	123.2	5.25 (1H, m)	123.2	123.2
18	132.1		132.1			
19	18.6	1.81 (3H, s)	18.2	1.83 (3H, s)		18.2
20	26.1	1.67 (3H, s)	25.8	1.69 (3H, s)		25.8

^a จาก Likhitwitayawuid, Phadungcharoen & Krungkrai. 1998 : 70-72

สารประกอบ F



สารประกอบ **F** เป็นของแข็งสีเหลือง และเป็นสารหลักที่สามารถแยกได้ในปริมาณมากที่สุด (758.2 มิลลิกรัม) ให้ molecular ion ที่ m/z 410 ตรงกับ สูตรโมเลกุล $C_{24}H_{26}O_6$ IR spectrum แสดงแถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3422 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1644 หมู่ C=C ที่ 1609 และ 1459 และหมู่ C-O ที่ 1281 cm^{-1} จากข้อมูล IR แสดงว่าสารประกอบ **F** มีโครงสร้างเป็นสารประกอบ xanthone เช่นเดียวกับสารประกอบ **B**

^1H NMR spectrum พบว่ามีหมู่ isoprenyl สองหมู่ หมู่แรกแสดงสัญญาณที่ δ 3.36 (2H, *d*, $J = 7.0\text{ Hz}$) 5.27 (1H, *m*) 1.81 (3H, *s*) 1.69 (3H, *s*) หมู่ที่สองแสดงสัญญาณที่ δ 4.11 (2H, *d*, $J = 6.3\text{ Hz}$) 5.27 (1H, *m*) 1.83 (3H, *s*) 1.69 (3H, *s*) พบ aromatic proton ที่ δ 6.27 (1H, *s*) และ 6.72 (1H, *s*) พบหมู่ methoxyl ที่ δ 3.79 (3H, *s*)

จากการวิเคราะห์ข้อมูล ^1H NMR และ ^{13}C NMR ของสารประกอบ F (ตาราง 8) และ β -mangostin (ตาราง 6) พบว่าคล้ายคลึงกัน ต่างกันที่สารประกอบ F มีหมู่ methoxyl เพียงหนึ่งหมู่ แต่ β -mangostin มี หมู่ methoxyl สองหมู่ จากค่า chemical shift ของหมู่ methoxyl ที่ δ_{H} 3.79 δ_{C} 60.9 เทียบกับค่า δ_{H} 3.76 δ_{C} 62.3 ของหมู่ methoxyl ของ β -mangostin แสดงว่าหมู่ methoxyl อยู่ตำแหน่ง 7 และมีหมู่ hydroxyl อยู่ที่ C-3 (δ 161.7) นอกจากนี้ยังพบหมู่ carbonyl ที่ δ 181.8 ในสารประกอบ F

เป็นที่ทราบกันดีว่า α -mangostin (**1**) เป็น xanthone หลักที่พบในปริมาณมากจากเปลือกมังคุด (Pongpaijit, et al. 1994 : 399-405) สอดคล้องกับการที่สามารถแยกสารประกอบ F ได้เป็นสารหลัก ประกอบกับการเปรียบเทียบข้อมูล ^1H NMR และ ^{13}C NMR (ตาราง 8) ของสารประกอบ F กับ α -mangostin (**1**) (Yates & Stout. 1958 : 1691-1700 ; Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382) พบว่าใกล้เคียงกัน และสารประกอบ F มี mp $180\text{-}182^\circ\text{C}$ ใกล้เคียงกับ mp $182\text{-}183^\circ\text{C}$ ของ α -mangostin (**1**) จากข้อมูล EIMS พบ m/z 410 (M^+) 367 ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$) ยืนยันว่ามีหมู่ hydroxyl ที่ตำแหน่งออร์โทกับหมู่ isoprenyl m/z 339 (100) เกิดการแตกออกของหมู่ CO และ 355 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7$) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารประกอบ **F** มีโครงสร้างเป็น 1,3,6-tri-hydroxy-7-methoxy-2,8-di(3-methylbut-2-enyl)xanthone หรือ α -mangostin

ตาราง 8 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ α -mangostin (1) และสารประกอบ F และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ F

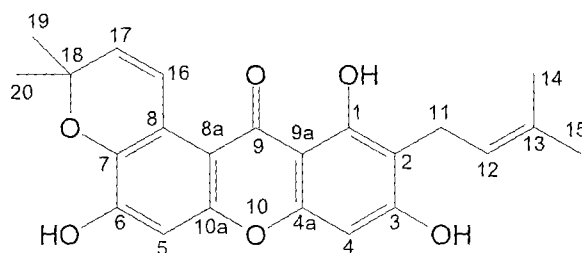
ตำแหน่ง	α -mangostin ^a		สารประกอบ F ^b			
	δ_c	δ_H^d	δ_c	δ_H	DEPT 90	DEPT 135
1	159.8	13.80 (1H, s)	160.1	13.74 (1H, s)		
2	109.8		109.9			
3	162.2		161.7			
4	92.2	6.28 (1H, s)	92.2	6.27 (1H, s)	92.2	92.2
4a	154.1		154.7			
5	101.7	6.82 (1H, s)	101.6	6.72 (1H, s)	101.6	101.6
6	156.8		155.6			
7	143.3		142.9			
7-OCH ₃	60.1	3.81 (3H, s)	60.9	3.79(3H, s)		60.9
8	136.3		137.2			
8a	110.9		111.4			
9	181.2		181.8			
9a	101.9		103.0			
10a	154.5		155.3			
11	20.9	3.45 (2H, d, J = 7.0 Hz)	21.2	3.36 (2H, d, J = 7.0 Hz)		21.2
12	122.5	5.28 (2H, t)	122.2	5.27 (2H, m)	122.2	122.2
13	130.2		131.4			
14	17.8	1.82 (3H, s)	17.5	1.81 (3H, s)		17.5
15	25.4	1.70 (3H, s)	25.5	1.69 (3H, s)		25.5
16	25.7	4.11 (2H, d, J = 7.0 Hz)	26.1	4.11 (2H, d, J = 6.3 Hz)		26.1
17	123.7	5.28 (2H, t)	123.3	5.27 (2H, m)	123.3	123.3
18	130.3		131.8			
19	17.9	1.85 (3H, s)	17.9	1.83 (3H, s)		17.9
20	25.5	1.78 (3H, s)	25.6	1.69 (3H, s)		25.6

^a บันทึกใน CDCl₃ (^1H NMR บันทึกที่ 400 MHz, ^{13}C NMR บันทึกที่ 125 MHz)

^b บันทึกใน CDCl₃+CD₃OD

^c จาก Mahabusarakam & Wiriyaichitra. 1987 : 474-478

^d จาก Chen, Wan & Loh. 1996 : 381-382

สารประกอบ **G**

สารประกอบ **G** เป็นของแข็งสีเหลือง ให้ M^+ ที่ m/z 394 ตรงกับ สูตรโมเลกุล $C_{23}H_{22}O_6$ ข้อมูล IR แสดงหมู่ hydroxyl ที่ 3480 conjugated carbonyl ที่ 1649 หมู่ C=C ที่ 1577 และ 1454 และหมู่ C-O ที่ 1292 cm^{-1} จากข้อมูล IR และสัญญาณ singlet ใน ^1H NMR spectrum ที่ δ 13.68 (1H) แสดงว่าสารประกอบ **G** เป็นสารประกอบ xanthone ที่มี OH ในตำแหน่ง 1

ข้อมูล ^1H NMR spectrum (ตาราง 9) พบว่ามีหมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ คือที่ δ 3.44 (2H, d, $J = 7.0\text{ Hz}$) 5.27 (1H, t, $J = 7.3\text{ Hz}$) 1.75 (3H, s) และ 1.82 (3H, s) ส่วนสัญญาณ singlet ที่ δ 6.29 (1H) และ δ 6.80 (1H) เป็นของ aromatic proton ข้อมูลเหล่านี้คล้ายกับของ α -mangostin นั่นคือสารประกอบ **G** มีหมู่ isoprenyl หมู่ hydroxyl ที่ C-2 และ C-3 ตามลำดับ และมี aromatic proton ที่ตำแหน่ง 4 และ 5 จากค่า coupling constant ของสัญญาณ 2 doublet ที่ δ 8.01 (1H, $J = 10.2\text{ Hz}$) และ δ 5.81 (1H, $J = 10.2\text{ Hz}$) และ singlet ที่ δ 1.47 (6H) แสดงว่าสารประกอบ **G** มีส่วนของ 2,2-dimethylchromene ring และพันธะคู่เป็นแบบ *cis*

ข้อมูล ^{13}C NMR และ DEPT spectrum (ตาราง 9) ยืนยันว่าหมู่ isoprenyl อยู่ที่ C-2 [δ 21.4 (C-11) 121.4 (C-12) 135.9 (C-13) 25.8 (14-CH₃) และ 17.9 (15-CH₃)] สัญญาณที่ δ 121.0 (C-16) 132.3 (C-17) 27.3 (19-CH₃ และ 20-CH₃) แสดงถึง 2,2-dimethylchromene ring โดยที่ C-18 เรโซแนนซ์ซ้อนทับกับสัญญาณของตัวทำละลาย CDCl_3 ^{13}C chemical shift ของ aromatic carbon ที่ δ 153.1 (C-6) 136.8 (C-7) และ 150.9 (C-10a) แสดงถึง 1,2,4-trioxygenated benzene ring ดังนั้นตำแหน่งของ 2,2-dimethylchromene ring อยู่ที่ C-7/C-8 ที่มี ether oxygen ที่ C-7 และมีหมู่ hydroxyl ที่ C-6

ข้อมูลข้างต้นเมื่อเปรียบเทียบกับ garcinone B (**10**) (ตาราง 9) พบว่าสอดคล้องกัน คือมีส่วนของโครงสร้างที่คล้ายกับ α -mangostin และมี 2,2-dimethylchromene ring ที่ C-7/C-8 ประกอบกับค่า mp $189\text{--}191^\circ\text{C}$ เมื่อเทียบกับ mp $190\text{--}192^\circ\text{C}$ ของ garcinone B (**10**) (Sen, et al. 1982 : 1747-1750) พบว่าใกล้เคียงกัน ประกอบกับข้อมูล ESMS พบ M^+ เท่ากับ 394 ($C_{23}H_{22}O_6$) จึงสรุปได้ว่า สารประกอบ **G** คือ garcinone B ($C_{23}H_{22}O_6$)

ตาราง 9 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ garcinone B (**10**) และสารประกอบ **G** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **G**

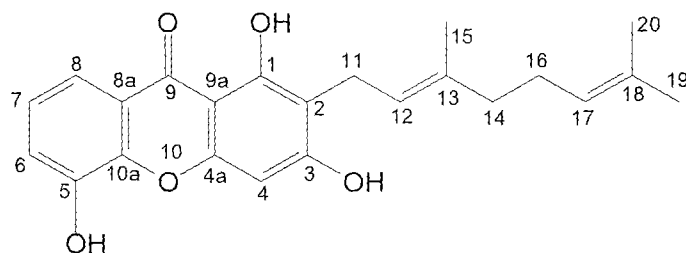
ตำแหน่ง	garcinone B ^a		สารประกอบ G ^b			
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1	159.7	13.73 (1H, s)	160.5	13.68 (1H, s)		
2	109.7		108.7			
3	162.4		161.7			
4	92.4	6.40 (1H, s)	93.4	6.29 (1H, s)	92.4	92.4
4a	154.3		155.3			
5	102.7	6.83 (1H, s)	102.3	6.80 (1H, s)	102.3	102.3
6	153.2		153.1			
7	138.1		136.8			
8	119.7		119.7			
8a	106.8		108.6			
9	181.5		182.5			
9a	102.1		102.3			
10a	152.3		150.9			
11	21.0	3.20-3.60 (2H) masked by H ₂ O	21.4	3.44 (2H, d, $J = 7.0$ Hz)		21.4
12	122.5	5.20 (1H, t)	121.4	5.27 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	121.4	121.4
13	130.4		135.9			
14	25.6	1.65 (3H, s)	25.8 ^c	1.75 (3H, s) ^d		25.8
15	17.4	1.75 (3H, s)	17.9 ^c	1.82 (3H, s) ^d		17.9
16	120.4	7.95 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	121.0	8.01 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	121.0	121.0
17	132.6	5.95 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	132.3	5.81 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	132.3	132.3
18	75.1		masked by CDCl ₃			
19, 20	26.1	1.45 (6H, s)	27.3	1.47 (6H, s)		27.3

^a บันทึกใน DMSO- d_6 ที่ 90 MHz จาก Sen, et al. 1982 : 1747-1750

^b บันทึกใน CDCl₃

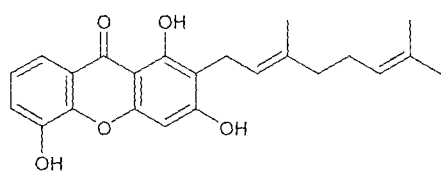
^{c, d} สัญญาณภายใต้เครื่องหมายเดียวกันอาจสลับที่กันได้

สารประกอบ I

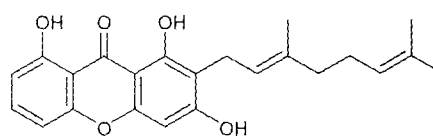


สารประกอบ I เป็นของแข็งสีเหลือง มีค่า mp 209-211 °C แสดง molecular ion peak ที่ m/z 380 ตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{23}H_{22}O_5$ พบหมู่ hydroxyl ที่ 3398 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1647 หมู่ C=C ที่ 1576 และ 1457 และหมู่ C-O ที่ 1247 cm^{-1} ใน IR spectrum proton chemical shift ที่ δ 13.00 (s) แสดงว่าสารประกอบ I เป็น xanthone ที่มี OH ในตำแหน่ง 1 เช่นกัน

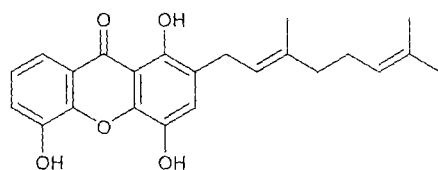
1H NMR และ COSY spectrum ใน $CDCl_3+CD_3OD$ (ตาราง 10 และ 11) แสดง singlet aromatic proton ของ H-4 ที่ δ 6.38 พบสัญญาณระบบ ABX ของ 3 aromatic proton ที่ δ 7.13 (2H, *m*) และ 7.63 (1H, *dd*, $J = 7.5, 2.2$ Hz) สัญญาณสาม singlet ของหมู่ methyl ที่ 1.74 (3H) 1.57 (3H) และ 1.50 (3H) ใน COSY spectrum พบสัญญาณ triplet ที่ 5.12 (1H, *t*, $J = 6.7$ Hz) couple กับสัญญาณที่ δ 3.32 (2H, *d*, $J = 6.7$ Hz) และหมู่ methyl ที่ δ 1.74 พบ proton resonance ที่ δ 5.00 (1H, *br t*) couple กับ proton ที่ δ 1.98 (4H, *m*) และหมู่ methyl ที่ δ 1.57 และ 1.50 ข้อมูลเบื้องต้นนี้แสดงว่าสารประกอบ I ควรมีโครงสร้างเป็น (a) หรือ (b) หรือ (c) ที่มีหมู่ geranyl ที่ C-2



(a)



(b)



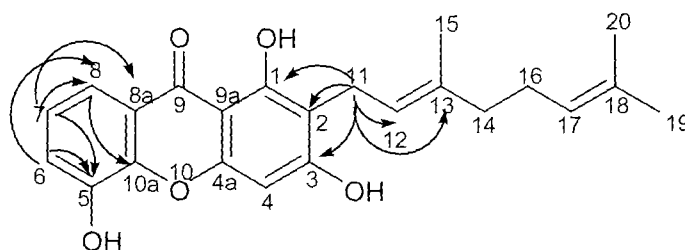
(c)

จากการพบ singlet ที่ δ 13.00 เพียงสัญญาณเดียว ดังนั้นโครงสร้าง (b) จึงตัดทิ้งได้ ข้อมูล ^{13}C NMR DEPT และ HMBC (ตาราง 11) พบว่ามี 6 methine carbon ที่ δ 93.3 (C-4) 119.8 (C-6) 123.4 (C-7) 116.0 (C-8) 121.7 (C-12) และ 124.2 (C-17) พบ 3 methylene

carbon ที่ δ 21.2 (C-11) 26.5 (C-14) และ 39.6 (C-16) พบ 3 methyl carbon ที่ δ 16.0 (C-15) 25.5 และ 17.5 (C-19, 20) chemical shift ที่ δ 145.1 และ 163.2 แสดงถึงคาร์บอนที่ต่อกับออกซิเจนที่ C-5 และ C-3 ตามลำดับ

ตาราง 10 แสดงความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญคือพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-11 (δ 3.32) กับ C-1 (δ 160.2) C-2 (δ 110.8) C-3 (δ 163.2) C-12 (δ 121.7) และ C-13 (δ 135.8) เป็นการยืนยันว่าหมู่ geranyl อยู่ที่ C-2 chemical shift ที่ δ 145.1 (C-5) มีความสัมพันธ์กับ H-6 H-7 ที่ δ 7.13 สัญญาณของ H-6 H-7 มีความสัมพันธ์กับ C-8 (δ 116.0) C-8a (δ 121.3) C-5 (δ 145.1) พร้อมกับ H-8 มีความสัมพันธ์กับ C-6 (δ 119.8) C-10a (δ 144.9) และ C-9 (δ 180.8) ยืนยันว่ามีหมู่ hydroxyl ที่ C-5 (ภาพประกอบ 20)

จากการวิเคราะห์ mass spectrum แสดง M^+ ที่ m/z 380 และ base peak ที่ m/z 257 ($M-C_9H_{15}$) ซึ่งสอดคล้องกับที่รายงานไว้ ดังนั้นสารประกอบ I จึงมีโครงสร้างเป็น (a) คือ 2-geranyl-1,3,5-trihydroxyxanthone หรือ mangostinone (22) (Asai, et al. 1995 : 943-944)



ภาพประกอบ 20 แสดงความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญ ของสารประกอบ I

ตาราง 10 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ mangostinone (**22**) และสารประกอบ **I** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **I**

ตำแหน่ง	mangostinone ^a		สารประกอบ I ^b			
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1-OH	161.7	13.25 (1H, s)	160.2	13.00 (s)		
2	111.7		110.8			
3-OH	164.1	9.15 (1H, br s) ^c	163.2			
4	94.4	6.57 (1H, s)	93.3	6.38 (1H, s)	93.3	93.3
4a	156.5		155.3			
5-OH	146.9	9.70 (br s) ^c	145.1			
6	121.3	7.32 (1H, dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz)	119.8	7.13 (2H, m)	119.8	119.8
7	124.8	7.26 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)	123.4	7.13 (2H, m)	123.4	123.4
8	116.5	7.68 (1H, dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz)	116.0	7.63 (1H, dd, $J = 7.5, 2.2$ Hz)	116.0	116.0
8a	122.4		121.3			
9	181.7		180.8			
9a	103.8		102.9			
10a	146.1		144.9			
11	22.0	3.39 (2H, d, $J = 6.8$ Hz)	21.2	3.32 (2H, d, $J = 6.7$ Hz)		21.2
12	123.3	5.31 (1H, t)	121.7	5.12 (1H, t, $J = 6.7$ Hz)	121.7	121.7
13	135.5		135.8			
14	40.6		26.5	1.98 (4H, m)		39.7
15	16.3	1.81 (3H, s)	16.0	1.74 (3H, s)		16.0
16	27.5	1.98 (4H, m)	39.6	1.98 (4H, m)		26.6
17	125.1	5.08 (1H, t)	124.2	5.00 (1H, br t)	124.2	124.2
18	131.7		131.2			
19, 20	25.8	1.60 (3H, s)	25.5	1.57 (3H, s)		25.5
	17.7	1.55 (3H, s)	17.5	1.50 (3H, s)		17.5

^a บันทึกใน acetone- d_6 ที่ 400 MHz จาก Asai, et al. 1995 : 943-944

^b บันทึกใน $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$; ^c สัญญาณภายใต้เครื่องหมายเดียวกันอาจสลับที่กัน

ตาราง 11 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ I

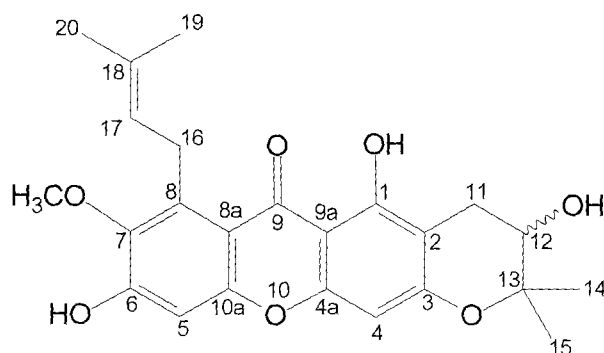
ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
1-OH	13.00 (s)			
4	6.38 (1H, s)		C-4	C-2 C-3 C-4a C-9 C-11
6, 7	7.13 (2H, m)	H-8	C-6 C-7	C-5 C-8 C-8a
8	7.63 (1H, dd, $J = 7.5, 2.2$ Hz)		C-8	C-6 C-9 C-10a
11	3.32 (2H, d, $J = 6.7$ Hz)	H-12	C-11	C-1 C-2 C-3 C-12 C-13
12	5.12 (1H, t, $J = 6.7$ Hz)		C-12	C-11 C-14 C-15
14, 16	1.98 (4H, m)	H-17	C-14 C-16	C-12 C-13 C-15 C-16 C-18
15	1.74 (3H, s)	H-11 H-12	C-15	C-13 C-14
17	5.00 (1H, br t)		C-17	C-16 C-19 C-20
19	1.57 (3H, s)	H-17	C-19	C-18 C-20
20	1.50 (3H, s)		C-20	C-18 C-19

^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

สารประกอบ J



สารประกอบ J เป็นของแข็งสีเหลือง mp 243-245 °C ให้ molecular ion peak ที่ m/z 426 ตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{26}O_7$ ข้อมูล IR ให้แถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3385 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1601 และหมู่ C-O ที่ 1275 cm^{-1} จากข้อมูล IR แสดงให้เห็นว่า สารประกอบ J เป็นสารประกอบ xanthone เช่นกัน

จาก 1H NMR spectrum บันทึกในตัวทำละลาย $CDCl_3 + CD_3OD$ (ตาราง 12) พบสัญญาณของหมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ ที่ δ 4.02 (2H, *d*, $J = 6.1$ Hz) 5.29 (1H, *br t*) 1.73 (3H, *s*) และ 1.68 (3H, *s*) หมู่ methoxyl แสดงสัญญาณ singlet ที่ δ 3.73 (3H) aromatic proton แสดงสัญญาณ singlet ที่ δ 6.06 (1H) และ 6.41 (1H) พบสัญญาณที่ δ 2.61 (1H, *dd*, $J = 4.9, 17.2$ Hz) 2.77 (1H, *dd*, $J = 5.6, 17.2$ Hz) 3.76 (1H, *t*, $J = 4.9$ Hz) 1.40 (3H, *s*) และ 1.30 (3H, *s*) ประกอบกับข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 (ตาราง 11) แสดงสัญญาณที่ δ 26.0 (CH_2) 68.2 (CH) 78.1 (quaternary carbon) 21.6 และ 24.3 (CH_3) จากข้อมูลเหล่านี้สัญญาณที่เกิดขึ้น น่าจะเป็นของหมู่ 3-hydroxy-2,2-dimethylchroman ring

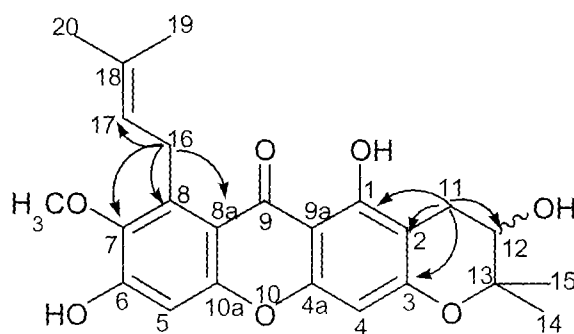
จากการศึกษาวรรณกรรมพบว่าสารประกอบ xanthone ที่มีหมู่เหล่านี้มีเพียงหนึ่งชนิดคือ mangostanol (**23**) (Chairungsrikerd, Takeuchi. et al. 1996 : 1099-1102) จึงได้ทำการเปรียบเทียบข้อมูล 1H NMR และ ^{13}C NMR (ตาราง 11) ของสารประกอบ J (บันทึกในตัวทำละลายผสม $CDCl_3$ และ CD_3OD) กับ mangostanol (**23**) (บันทึกใน CD_3OD) ซึ่งแม้ว่ามีความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามความแตกต่างนี้อาจเป็นผลมาจากการบันทึกข้อมูลในตัวทำละลายต่างชนิดกัน จึงได้ทำการบันทึก 1H NMR ของสารประกอบ J ใน CD_3OD และพบว่า 1H NMR chemical shift (ตาราง 12) ใกล้เคียงกับ mangostanol (**23**) ดังนั้นสารประกอบ J น่าจะเป็นตัวเดียวกับ mangostanol (**23**)

การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบ J ใช้เทคนิค 2D NMR (COSY HMQC และ HMBC แสดงในตาราง 13) บันทึกในตัวทำละลายผสม $CDCl_3$ และ CD_3OD จากข้อมูล HMBC ที่สำคัญคือ การพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-11 กับ C-1 C-2 C-3 C-12 และ C-13 บ่งบอกว่า

มีหมู่ 3-hydroxy-2,2-dimethylchroman ring ที่ตำแหน่ง C-2/C-3 มี oxygen ether ที่ C-3 หมู่ isoprenyl อยู่ที่ตำแหน่ง C-8 เนื่องจากพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-16 กับ C-7 C-8 C-8a C-17 และ C-18 (ภาพประกอบ 21)

จากข้อมูล mass spectrum แสดง M^+ ที่ m/z 426 พบ m/z 383 ($M-C_3H_7$) 355 ($M-C_5H_{11}$) และ base peak ที่ m/z 339 ($M-C_5H_{11}O$)

จากข้อมูลเหล่านี้สรุปได้ว่าสารประกอบ **J** คือ mangostanol (**23**)



ภาพประกอบ 21 แสดงความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญ ของสารประกอบ **J**

ตาราง 12 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ mangostanol (**23**) และสารประกอบ **J** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **J**

ตำแหน่ง	mangostanol ^a			สารประกอบ J			
	δ_{C}	δ_{H}	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{c}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$	DEPT 90	DEPT 135
1-OH	156.2			154.6			
2	105.4			103.2			
3	162.2			160.1			
4	94.4	6.32 (1H, s)	6.32 (1H, s)	93.6	6.06 (1H, s)	93.6	93.6
4a	158.4			156.6			
5	102.3	6.66 (1H, s)	6.67 (1H, s)	101.1	6.41 (1H, s)	101.1	101.1
6-OH	155.7			154.2			
7	144.9			142.7			
7-OCH ₃		3.75 (3H, s)	3.74 (3H, s)	61.0	3.73 (3H, s)		61.0
8	138.3			137.0			
8a	114.9			114.2			
9	178.9			177.5			
9a	107.6			106.7			
10a	156.8						
11	27.1	2.56 (1H, dd, $J = 7.3, 17.3$ Hz)	2.55 (1H, dd, $J = 7.4, 17.0$ Hz)	26.0	2.61 (1H, dd, $J = 4.9, 17.2$ Hz)		26.0
		2.92 (1H, dd, $J = 5.5, 17.3$ Hz)	2.91 (1H, dd, $J = 5.6, 17.0$ Hz)		2.77 (1H, dd, $J = 5.1, 17.2$ Hz)		
12	69.6	3.78 (1H, dd, $J = 5.5, 7.3$ Hz)	3.77 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	68.2	3.76 (1H, t, $J = 4.9$ Hz)	68.2	68.2
13	79.5			78.1			
14	20.7	1.46 (3H, s)	1.45 (3H, s)	21.6	1.40 (3H, s)		21.6
15	25.6	1.34 (3H, s)	1.33 (3H, s)	24.3	1.30 (3H, s)		24.3
16	27.1	4.03 (1H, dd, $J = 7.0, 14.0$ Hz)	4.05 (2H, br d)	26.1	4.02 (2H, d, $J = 6.1$ Hz)		26.1
		4.07 (1H, dd, $J = 7.0, 14.0$ Hz)					
17	125.7	5.30 (1H, dd, $J = 1.5, 7.0$ Hz)	5.28 (1H, br t)	124.1	5.29 (1H, br t)	124.1	124.1
18	131.4			130.7			
19	18.4	1.82 (3H, s)	1.82 (3H, s)	18.0	1.78 (3H, s)		18.0
20	26.0	1.67 (3H, s)	1.68 (3H, s)	25.6	1.64 (3H, s)		25.6

^a บันทึกใน CD_3OD ที่ 500 MHz จาก Chairungsrikerd, Takeuchi. et al. 1996 : 1099-1102

^b บันทึกใน CD_3OD

^c บันทึกใน $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$

ตาราง 13 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ J

ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
4	6.06 (1H, s)		C-4	C-2 C-3 C-4a C-9 C-9a
5	6.41 (1H, s)		C-5	C-6 C-7 C-8a
7-OCH ₃	3.73 (3H, s)		7-OCH ₃	
11	2.61 (1H, dd, $J = 4.9, 17.2$ Hz) 2.77 (1H, dd, $J = 5.1, 17.2$ Hz)	(H-12)	C-11	C-1 C-2 C-3 C-12 C-13
12	3.76 (1H, t, $J = 4.9$ Hz)		C-12	C-2 C-7
14	1.45 (3H, s)		C-14	C-12 C-13 C-15
15	1.33 (3H, s)		C-15	C-12 C-13 C-14
16	4.05 (1H, d, $J = 6.1$ Hz)	(H-17)	C-16	C-7 C-8 C-8a 7-OCH ₃ C-17 C-18
17	5.29 (1H, br t)			
19	1.78 (3H, s)		C-19	C-17 C-18 C-20
20	1.64 (3H, s)	(H-16) (H-17)	C-20	C-17 C-18 C-19

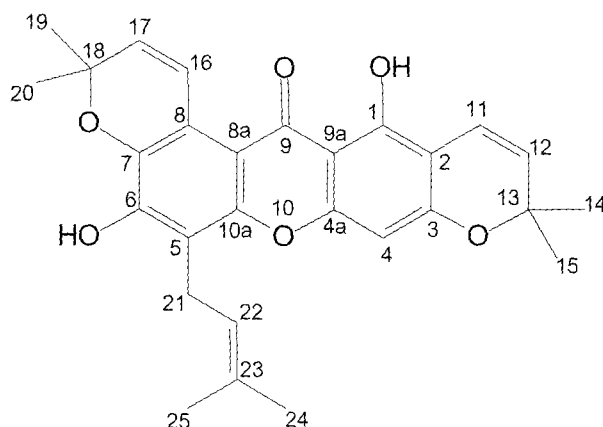
^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบกลุ่มที่ 2

สารประกอบ C

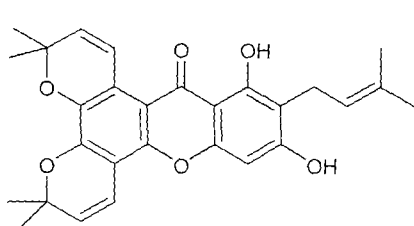


สารประกอบ **C** เป็นของแข็งสีเหลือง HREIMS แสดง m/z 460.1886 ตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{28}H_{28}O_6$ UV spectrum แสดง λ_{max}^{EtOH} (log ϵ) 290 (4.48) 301 (4.43) และ 336 (4.21) nm IR spectrum ให้แถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3353 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1651 หมู่ C=C ที่ 1609 และ 1436 และหมู่ C-O ที่ 1275 cm^{-1} ข้อมูลเหล่านี้แสดงว่าสารประกอบ **C** เป็นสารประกอบ xanthone เช่นกัน

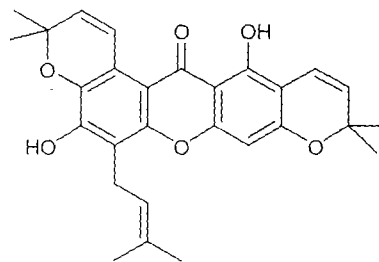
ข้อมูล 1H NMR และ COSY (ตาราง 14 และ 15) พบว่ามีหมู่ isoprenyl 1 หมู่ แสดงสัญญาณ ที่ δ 3.55 (2H, d, $J = 7.3$ Hz) 5.26 (1H, br t, $J = 7.2$ Hz) 1.67 (3H, s) และ 1.86 (3H, s) มี 2,2-dimethylchromene ring สองหมู่ [δ 6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz) 5.55 (1H, d, $J = 10.0$ Hz) 1.46 (6H, s) และ 7.97 (1H, d, $J = 10.2$ Hz) 5.75 (1H, d, $J = 10.2$ Hz) 1.47 (6H, s)] aromatic proton ที่ตำแหน่ง 4 แสดงสัญญาณ singlet ที่ δ 6.29 สำหรับสัญญาณที่ δ 13.68 และ 6.31 เป็นของหมู่ hydroxyl เมื่อหยด D_2O สัญญาณทั้งสองหายไป โดยที่ δ 13.68 เป็นของ 1-OH

การกำหนด ^{13}C chemical shift กระทำโดยใช้ ^{13}C NMR DEPT HMQC และ HMBC ดังแสดงในตาราง 14 และ 15 จากการเปรียบเทียบ 1H และ ^{13}C chemical shift ของสารประกอบ **C** กับ garcinone B (ตาราง 9) พบว่าค่า chemical shift ของ 2,2-dimethylchromene ring ที่ δ_H 7.97 δ_C 120.9 และ C-7 มี δ_C 136.6 มีความคล้ายคลึงกับ garcinone B (δ_H 8.01 δ_C 121.0 และ C-7 มี δ_C 136.8) บ่งบอกว่า 2,2-dimethylchromene ring อยู่ที่ C-7/C-8 โดยมี oxygen ether ที่ C-7 การไม่พบ aromatic proton ที่ H-5 ประกอบกับสัญญาณ down-field ที่ δ_C 159.8 (C-3) 148.6 (C-6) แสดงว่าที่ C-3 และ C-6 มี O function ข้อมูลเหล่านี้บ่งชี้

ว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารประกอบ **C** คือโครงสร้าง (d) (หมู่ 2,2-dimethylchromene ring หมู่ที่สองอยู่ที่ C-5/C-6 และหมู่ isoprenyl อยู่ที่ C-2) และโครงสร้าง (e) (หมู่ 2,2-dimethylchromene ring หมู่ที่สองอยู่ที่ C-2/C-3 และหมู่ isoprenyl อยู่ที่ C-5)



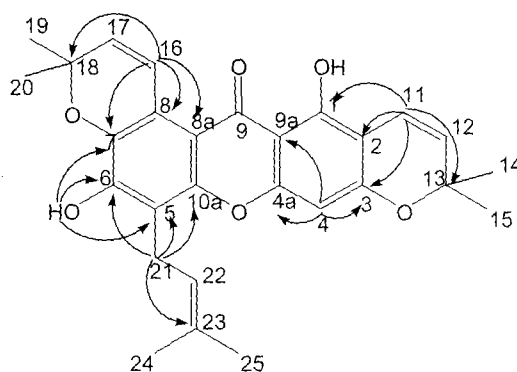
(d)



(e)

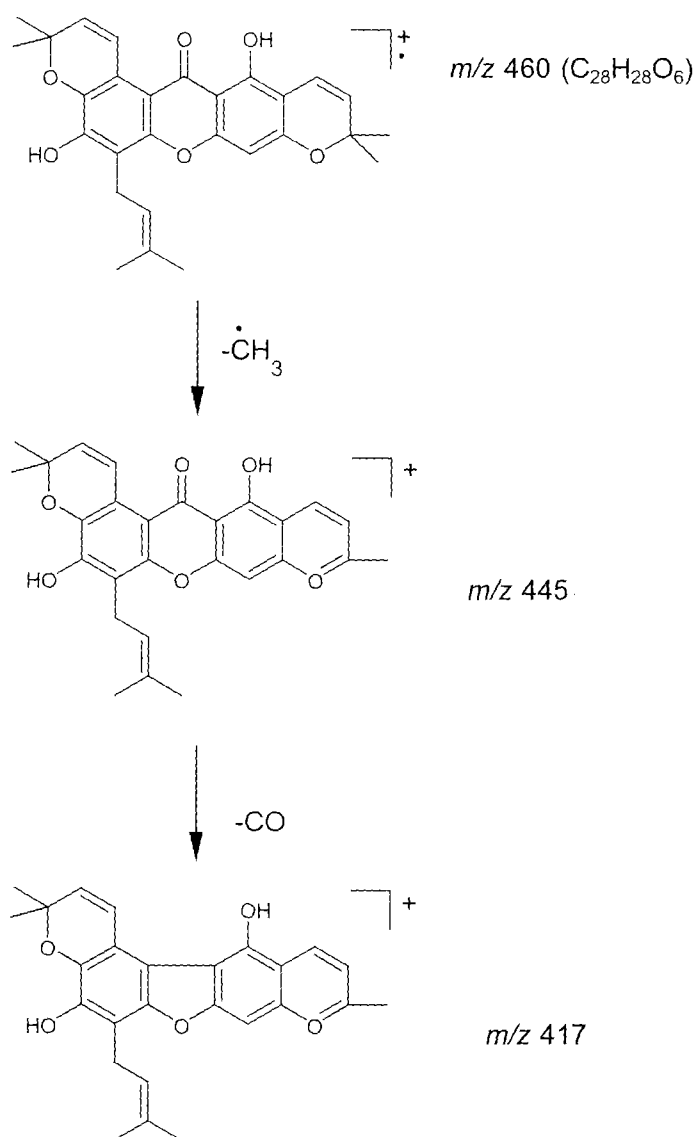
จากการศึกษาวรรณกรรมพบว่า สารประกอบ (e) คือ tovophyllin B ซึ่งสามารถแยกได้จากพืช *Tovomita macrophylla* (Oliveira, Gottlieb & Mesquita 1972 : 3323-3325) *Tovomita pyrifolium* (Mesquita, Oliveira & Neiva 1975 : 803-806) และ *Garcinia mangostana* (Huang, et al. 2001 : 903-906) แต่งานวิจัยทั้งสามมิได้รายงานถึง ^{13}C chemical shift ในขณะเดียวกัน ^1H chemical shift (ตาราง 14) รายงานไว้อย่างไม่สมบูรณ์ (Oliveira, Gottlieb & Mesquita 1972 : 3323-3325 ; Mesquita, Oliveira & Neiva 1975 : 803-806) สำหรับสารโครงสร้าง (d) มิได้มีผู้รายงานไว้

จากการที่ยืนยันโครงสร้างของสารประกอบ **C** กระทำโดยใช้เทคนิค HMBC (ภาพประกอบ 22) ที่สำคัญคือ การพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-11 กับ C-2 C-3 และ C-13 บ่งบอกว่าหมู่ 2,2-dimethylchromene ring อยู่ที่ C-2/C-3 มี oxygen ether ที่ C-3 หมู่ 2,2-dimethylchromene ring หมู่ที่สองอยู่ที่ C-7/C-8 มี oxygen ether ที่ C-7 เนื่องจากพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-16 กับ C-7 C-8 C-8a และ C-18 หมู่ isoprenyl อยู่ที่ C-5 ทราบได้จากพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-21 กับ C-5 C-6 และ C-22 proton resonance ที่ δ 6.31 (6-OH) มีความสัมพันธ์กับ C-5 C-6 และ C-7 ขณะที่ chemical shift ที่ 13.68 มีความสัมพันธ์กับ C-1 C-2 และ C-9a



ภาพประกอบ 22 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ **C**

สารประกอบ **C** มี mp 188-190 °C (190-191 °C, Oliveira, Gottlieb & Mesquita 1972 : 3323-3325) EIMS ของสารประกอบ **C** (ภาพประกอบ 23) พบ M^+ ที่ m/z 460 และ base peak ที่ m/z 445 ($M-CH_3$) เป็นการแตกของหมู่ CH_3 ของหมู่ 2,2-dimethylchromene ring (Barnes & Occolowitz. 1964 : 975-986)



ภาพประกอบ 23 Fragmentation ของสารประกอบ **C**

จากข้อมูลข้างต้นสรุปได้ว่าสารประกอบ **C** มีโครงสร้างเป็น (**e**) คือ 1,6-dihydroxy-5-isoprenyl-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)-6'',6''-dimethylpyrano(2'',3'':7,8)xanthone นั่นคือ tovophyllin B โดยที่ผู้วิจัยได้กำหนด 1H chemical shift ใหม่

ตาราง 14 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ tovoephyllin B และสารประกอบ **C** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **C**

ตำแหน่ง	tovoephyllin B ^a	สารประกอบ C ^b			
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1		157.8	13.68 (1H, s)		
2		104.3			
3		159.8			
4	6.26 (1H, s)	94.2	6.29 (1H, s)	94.2	94.2
4a		156.5			
5		115.3			
6-OH		148.6	6.31 (1H, s)		
7		136.6			
8		117.1			
8a		108.3			
9		182.8			
9a		103.8			
10a		150.9			
11	รายงานไว้ไม่ชัดเจน	115.7	6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	115.7	115.7
12	รายงานไว้ไม่ชัดเจน	127.1	5.55 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	127.1	127.1
13		77.9			
14, 15	1.43 (6H, s)	28.3	1.46 (6H, s)		28.3
16	6.63 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	120.9	7.97 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	120.9	120.9
17	5.63 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	131.4	5.75 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	131.4	131.4
18		76.9			
19, 20	1.43 (6H, s)	27.4	1.47 (6H, s)		27.4
21	3.57 (2H, d, $J = 7.5$ Hz)	22.6	3.55 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)		22.6
22	5.27 (1H, br t, $J = 7.0$ Hz)	121.0	5.26 (1H, br t, $J = 7.3$ Hz)	121.0	121.0
23		132.7			
24, 25	1.67 (3H, s), 1.86 (3H, s)	25.8, 18.0	1.67 (3H, s), 1.86 (3H, s)		18.0, 25.8

^a บันทึกใน acetone- d_6 จาก Oliveira, Gottlieb & Mesquita 1972 : 3323-3325

^b บันทึกใน CDCl_3

ตาราง 15 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ **C**

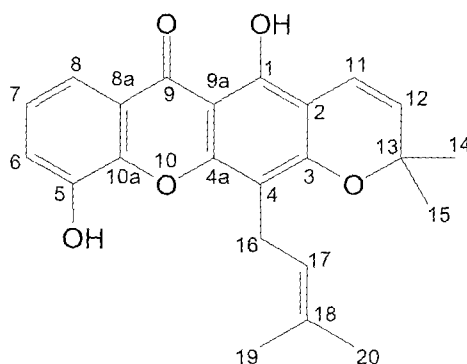
ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
1-OH	13.68 (1H, s)			C-1 C-2 C-9a
4	6.29 (1H, s)		C-4	C-2 C-3 C-4a C-9a
6-OH	6.31 (1H, s)			C-5 C-6 C-7 C-10a
11	6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)		C-11	C-1 C-2 C-3 C-13 C-14 C-15
12	5.55 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	H-11	C-12	C-2 C-13 C-14 C-15
14, 15	1.46 (6H, s)		C-14, C-15	C-11 C-12 C-13
16	7.97 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)		C-16	C-6 C-7 C-8 C-8a C-18 C-19 C-20
17	5.75 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	H-16	C-17	C-6 C-7 C-8 C-18 C-19 C-20
19, 20	1.47 (6H, s)		C-19, 20	C-17 C-18
21	3.55 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)	H-22	C-21	C-5 C-6 C-10a C-22 C-23
22	5.26 (1H, br t, $J = 7.2$ Hz)		C-22	C-24 C-25
24, 25	1.67 (3H, s), 1.86 (3H, s)	H-21 H-22	C-24, C-25	C-5 C-22 C-23

^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

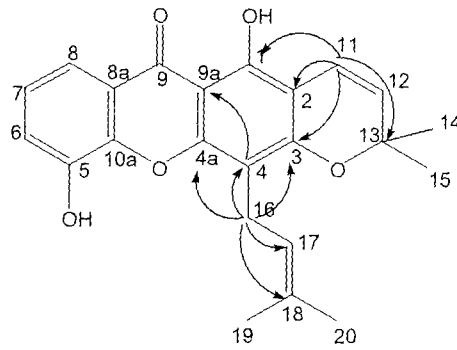
สารประกอบ E



สารประกอบ E เป็นของแข็งสีเหลือง มี mp 170-172 °C (171-172 °C, Somanathan, & Sultanbawa. 1974 : 2515-2517) ให้ molecular ion ที่ m/z 378 ตรงกับสูตรโมเลกุล

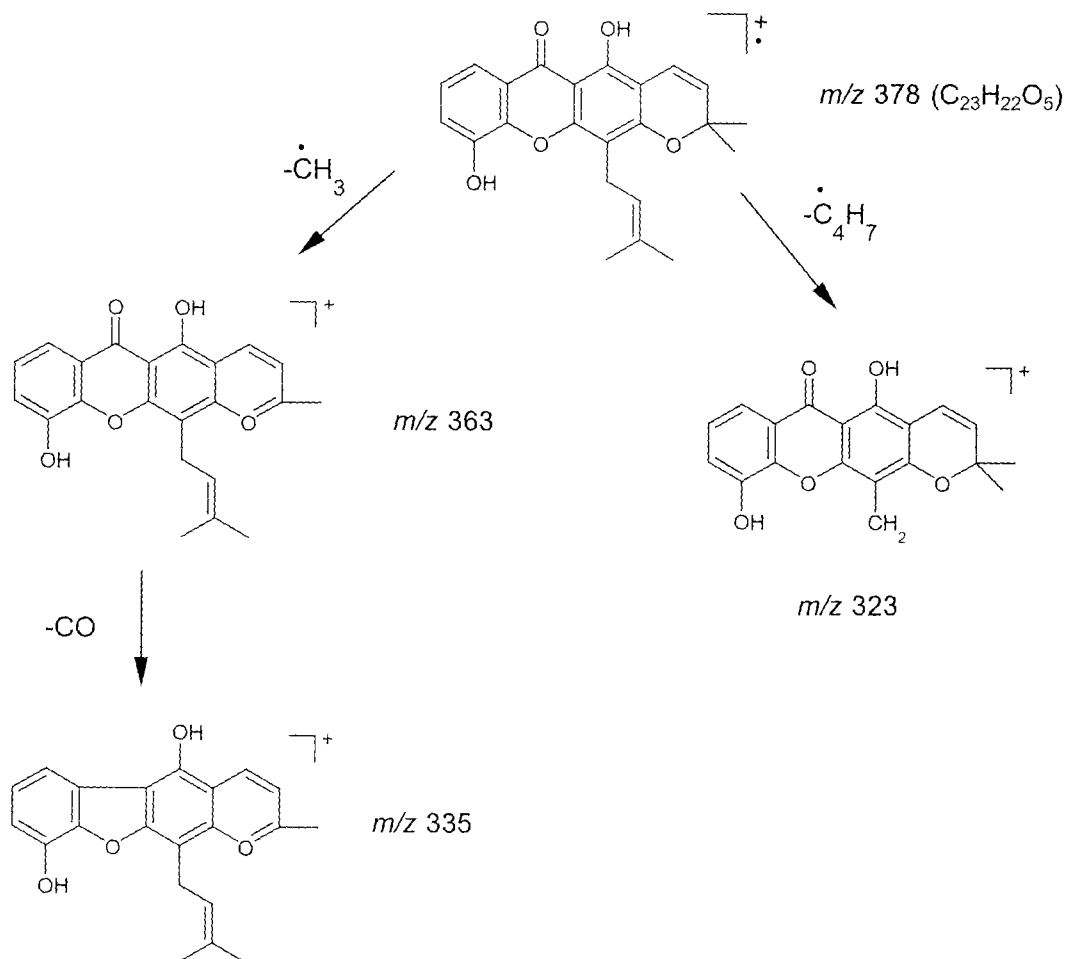
$C_{23}H_{22}O_5$ λ_{max}^{EtOH} (log ϵ) 254 (4.91) 271 (4.89) และ 332 (4.46) nm IR spectrum พบหมู่ hydroxyl ที่ 3391 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1647 หมู่ C=C ที่ 1580 และ 1447 และหมู่ C-O ที่ 1222 cm^{-1} แสดงว่าสารประกอบ E เป็นสารประกอบ xanthone

ข้อมูล 1H NMR (ตาราง 16) พบสัญญาณแบบ ABX ของ aromatic proton ที่ δ 7.30 (1H, *dd*, $J = 7.8, 1.3$ Hz) 7.23 (1H, *t*, $J = 7.8$ Hz) และ 7.77 (1H, *dd*, $J = 7.8, 1.3$ Hz) หมู่ hydroxyl สองหมู่ แสดงสัญญาณที่ δ 5.75 (1H, *br s*) และ 13.20 (1H, *s*) ข้อมูลเหล่านี้บ่งบอกว่าสารประกอบ E มีโครงสร้างส่วนหนึ่งคล้ายกับ mangostinone (22) คือมี aromatic proton ที่ตำแหน่ง 6 7 และ 8 มีหมู่ hydroxyl ที่ตำแหน่ง 1 และ 5 นอกจากนี้ยังพบสัญญาณของหมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ ที่ตำแหน่ง 4 คือที่ δ 3.36 (2H, *d*, $J = 7.3$ Hz) 5.25 (1H, *t*, $J = 7.3$ Hz) 1.69 (3H, *s*) และ 1.82 (3H, *s*) หมู่ 2,2-dimethylchromene ring หนึ่งหมู่ ที่ δ 6.79 (1H, *d*, $J = 10.0$ Hz) 5.64 (1H, *d*, $J = 10.0$ Hz) และ 1.49 (6H, *s*) การกำหนดตำแหน่งของ ^{13}C chemical shift ใช้ข้อมูล 2D NMR (COSY HMQC และ HMBC ดังตาราง 17) ประกอบกับ DEPT 90 และ 135 ซึ่งพบว่า chemical shift ของหมู่ 2,2-dimethylchromene ring [δ 115.0 (CH) 127.4 (CH) 78.1 (quaternary) 28.2 (14-CH₃ และ 15-CH₃)] ใกล้เคียงกับสัญญาณที่ δ 115.7 (CH) 127.1 (CH) 77.9 (quaternary) 28.3 (14-CH₃ และ 15-CH₃) ซึ่งเป็นของหมู่ 2,2-dimethylchromene ring ที่ตำแหน่ง C-2/C-3 ของสารประกอบ C จึงมีความเป็นไปได้ที่ หมู่ 2,2-dimethylchromene ring ของสารประกอบ E จะอยู่ที่ C-2/C-3 เพราะฉะนั้นหมู่ isoprenyl จึงควรอยู่ที่ตำแหน่ง 4 ข้อมูล HMBC ที่สำคัญ (ภาพประกอบ 24) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง H-11 กับ C-1 C-2 และ C-3 เป็นการยืนยันว่าหมู่ 2,2-dimethylchromene ring อยู่ที่ตำแหน่ง C-2/C-3 สำหรับหมู่ isoprenyl อยู่ที่ตำแหน่ง 4 เนื่องจากพบความสัมพันธ์ของ H-16 กับ C-3 C-4 และ C-4a



ภาพประกอบ 24 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ **E**

การวิเคราะห์ข้อมูลจาก EIMS spectrum พบ M^+ ที่ m/z 378 และ base peak ที่ m/z 363 ($M-CH_3$) (ภาพประกอบ 25)



ภาพประกอบ 25 Fragmentation ของสารประกอบ **E**

จากข้อมูลทั้งหมดของสารประกอบ **E** แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบ **E** คือ 1,5-dihydroxy-4-isoprenyl-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)xanthone ซึ่งคล้ายคลึงกับ trapezifolixanthone เป็นสารที่แยกได้จากพืชในวงศ์เดียวกับกระดังงา (*Calophyllum inophyllum* Linn.) คือ *Calophyllum trapezifolium* Thw. (Somanathan & Sultanbawa. 1974 : 2515-2517) *Calophyllum cuneifolium* Thw. (Gunasekera, et al. 1977 : 1505-1511) และ *Maclura pomifera* (Deshpande, et al. 1973 : 518-524) เมื่อนำข้อมูลทั้งหมดมาเปรียบเทียบพบว่าสอดคล้องกัน จึงสรุปได้ว่า สารประกอบ **E** คือ trapezifolixanthone

ตาราง 16 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของ trapezifolixanthone และสารประกอบ **E** และข้อมูล DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **E**

ตำแหน่ง	trapezifolixanthone ^a		สารประกอบ E		
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1	13.16 (1H, s)	149.2	13.20 (1H, s)		
2		100.6			
3		158.6			
4		112.2			
4a		160.5			
5-OH		144.1	5.75 (1H, br s)		
6	7.30 (2H, m)	120.1	7.30 (1H, dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz)	123.9	123.9
7	7.30 (2H, m)	123.9	7.23 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)	120.1	120.1
8	7.75 (1H, q)	117.1	7.77 (1H, dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz)	117.1	117.1
8a		121.2			
9		180.7			
9a		103.1			
10a		144.2			
11	6.83 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	115.0	6.79 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	115.0	115.0
12	5.60 (2H, d, $J = 10.0$ Hz)	127.4	5.64 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	127.4	127.4
13		78.1			
14,15	1.50 (6H, s)	28.2	1.49 (6H, s)		28.2
16	3.30 (2H, d, $J = 7$ Hz)	21.2	3.36 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)		21.2
17	5.30 (1H, t)	121.9	5.25 (1H, t, $J = 7.3$ Hz)	121.9	121.9
18		131.7			
19, 20	1.70 (3H, br s) 1.83 (3H, br s)	25.8, 17.9	1.69 (3H, s) 1.82 (3H, s)		25.8, 17.9

บันทึกใน CDCl_3

^a จาก Deshpande et al. 1973 : 518-524

ตาราง 17 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ **E**

ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
1-OH	13.20 (1H, s)			
5-OH	5.75 (1H, s)			
6	7.30 (1H, dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz)	H-8	C-6	C-5 C-8a C-10a
7	7.23 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)	H-8	C-7	C-5 C-8a C-10a
8	7.77 (1H, dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz)		C-8	C-5 C-7 C-9 C-10a
11	6.79 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)		C-11	C-1 C-2 C-3 C-13 C-14 C-15
12	5.64 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	H-11	C-12	C-2 C-13 C-14 C-15
14,15	1.49 (6H, s)		C-14, 15	C-11 C-12 C-13
16	3.36 (2H, d, $J = 7.3$ Hz)	H-17	C-16	C-3 C-4 C-4a C-17 C-18
17	5.25 (1H, t)		C-17	C-16 C-19 C-20
19	1.69 (3H, s)	H-16	C-19	C-17 C-18 C-19 C-20
20	1.82 (3H, s)		C-20	C-17 C-18

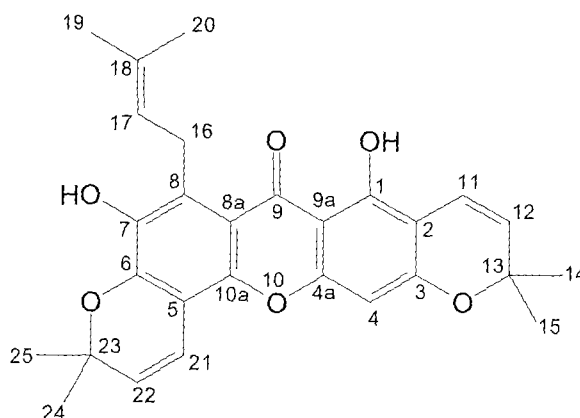
^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบในกลุ่มที่ 3

สารประกอบ **A**

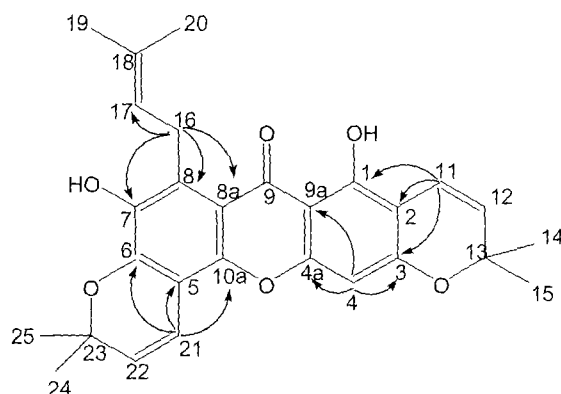


สารประกอบ **A** เป็นของแข็งสีเหลือง มี mp 110-112 °C HREIMS แสดง m/z 460.1895 ตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{28}H_{28}O_6$ λ_{max}^{EtOH} (log ϵ) 286 (4.77) และ 344 (4.29) nm พบหมู่ hydroxyl ที่ 3434 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1649 หมู่ C=C ที่ 1611 และ 1441 และหมู่ C-O ที่ 1177 cm^{-1} จาก IR spectrum (ภาพประกอบ 34) แสดงว่าสารประกอบ **A** เป็นสารประกอบ xanthone เช่นกัน

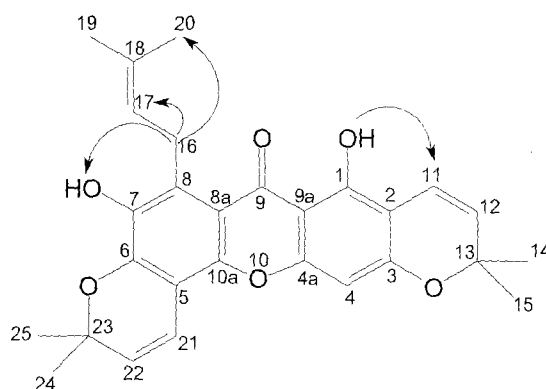
ข้อมูล 1H NMR ^{13}C NMR DEPT (ภาพประกอบ 35 36 และ ตาราง 18) COSY HMQC และ HMBC (ภาพประกอบ 37 38 39 และ ตาราง 19) พบว่าสารประกอบ **A** ประกอบด้วยหมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ แสดงสัญญาณที่ δ 4.10 (2H, *d*, $J = 6.7$ Hz) 5.28 (1H, *br t*, $J = 6.7$) 1.68 (3H, *s*) และ 1.84 (3H, *s*) 2,2-dimethylchromene ring สองหมู่ [δ 6.72 (1H, *d*, $J = 10.0$ Hz) 5.55 (1H, *d*, $J = 11.5$ Hz) 1.44 (6H, *s*) และ 6.85 (1H, *d*, $J = 10.1$ Hz) 5.65 (1H, *d*, $J = 10.1$ Hz) 1.51 (6H, *s*)] มี chelated OH ที่ C-1 ที่ δ 13.82 และมี C-4 aromatic proton ที่ δ 6.24 เมื่อเปรียบเทียบข้อมูล 1H และ ^{13}C NMR ของสารประกอบ **A** กับ tovophyllin B และ garcimangosone A (**26**) (Huang, et al. 2001 : 903-906) (ตาราง 20) พบว่าคล้ายคลึงกัน โดยมีตำแหน่งของ 2,2-dimethylchromene ring หมู่แรกเหมือนกันที่ C-2/C-3 และ O-ether ที่ C-3 แต่มีความแตกต่างที่ตำแหน่งของหมู่ isoprenyl และ 2,2-dimethylchromene ring หมู่ที่สอง เมื่อเปรียบเทียบข้อมูล ^{13}C NMR ระหว่างสารประกอบ **A** และ garcimangosone A (**26**) อย่างระมัดระวัง โดยเฉพาะอย่างยิ่งตำแหน่ง chemical shift ของ C-5 (δ 106.9) และ C-6 (δ 144.7) แสดงว่า 2,2-dimethylchromene ring หมู่ที่สองของสารประกอบ **A** ควรอยู่ที่ C-5/C-6 พร้อมด้วย ether oxygen ที่ C-6 ยืนยันโครงสร้างของสารโดยใช้ข้อมูลของ HMBC (ภาพประกอบ 26) และการทดลอง NOE (ภาพประกอบ 27) ที่สำคัญ

จาก ข้อมูล HMBC คือการพบสัญญาณของ H-21 (δ 6.85) เกิด long range heteronuclear connectivity กับ C-5 (δ 106.9) C-6 (δ 144.7) C-10a (δ 147.3) และ C-23 (δ 79.2) และความสัมพันธ์ระหว่าง C-23 และ *cis* olefinic proton ที่ δ 5.65 (H-22) ยืนยันได้ว่าหมู่ 2,2-dimethylchromene ring อยู่ที่ตำแหน่ง C-5/C-6 โดยมี O ether ที่ C-6 จากข้อมูล NOE พบว่าเมื่อ irradiate สัญญาณที่ δ 4.10 (H-16) ให้ enhancement ของสัญญาณ 7-OH (δ 5.52) H-17 (δ 5.28) และ 20-Me (δ 1.84) และใน HMBC spectrum ยังพบความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณที่ δ 5.52 กับ C-6 C-7 และ C-8 จึงยืนยันได้ว่าหมู่ isoprenyl อยู่ที่ตำแหน่ง C-8 หมู่ hydroxyl อยู่ที่ตำแหน่ง C-7 ตามลำดับ จากข้อมูล NOE พบว่า chelated hydroxyl ที่ δ 13.82 มีความสัมพันธ์กับ H-11 (δ 6.72) พร้อมด้วยการพบความสัมพันธ์ระหว่าง H-11 กับ C-1 C-2 และ C-3 ในข้อมูลของ HMBC ยืนยันได้ว่าหมู่ 2,2-dimethylchromene ring หมู่แรกอยู่ที่ตำแหน่ง C-2/C-3 และมี oxygen อยู่ที่ตำแหน่ง C-3

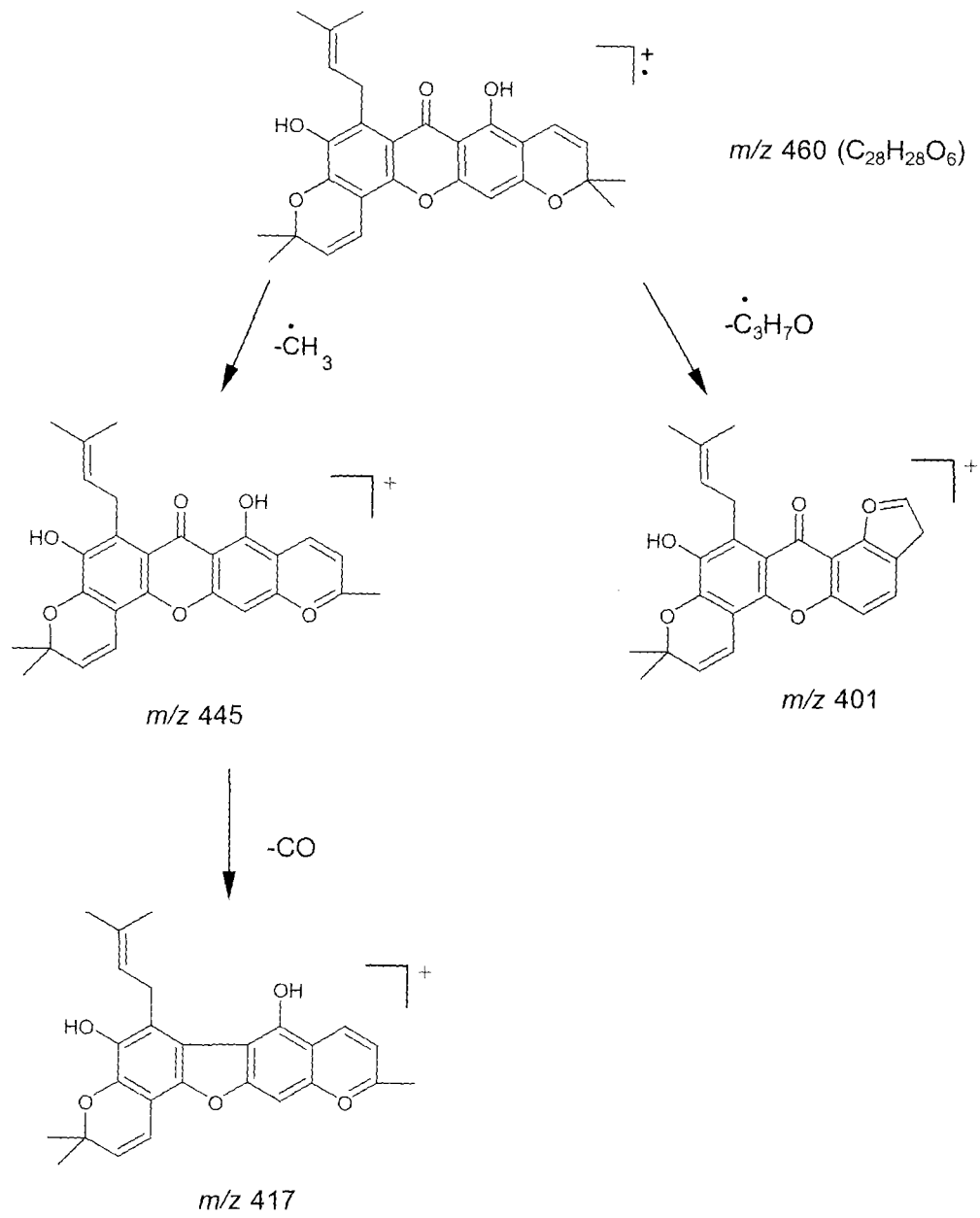
จากข้อมูลข้างต้นประกอบกับ EIMS spectrum (ภาพประกอบ 40) พบ m/z 460 (M^+ , 37) m/z 445 ($M-CH_3$) และ base peak ที่ m/z 417 (ภาพประกอบ 28) เหล่านี้สรุปได้ว่า สารประกอบ A คือ 1,7-dihydroxy-8-isoprenyl-6',6'-di-methylpyrano(2',3':3,2)-6'',6''-dimethylpyrano(2'',3'':6,5)xanthone ซึ่งเป็นสารใหม่และให้ชื่อว่า mangostenone A



ภาพประกอบ 26 ความสัมพันธ์ HMBC ที่สำคัญของสารประกอบ A



ภาพประกอบ 27 ความสัมพันธ์ NOE ของสารประกอบ A



ภาพประกอบ 28 Fragmentation ของสารประกอบ **A**

ตาราง 18 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **A**

ตำแหน่ง	δ_{C}	δ_{H}	DEPT 90	DEPT 135
1	157.9	13.82 (1H, s)		
2	104.3			
3	159.6			
4	93.9	6.24 (1H, s)	93.9	93.9
4a	156.0			
5	106.9			
6	144.7			
7	139.4	5.52 (1H, s)		
8	127.9			
8a	111.9			
9	182.4			
9a	103.8			
10a	147.3			
11	115.8	6.72 (1H, <i>d</i> , $J = 10.0$ Hz)	115.6	115.8
12	127.0	5.55 (1H, <i>d</i> , $J = 10.0$ Hz)	127.0	127.0
13	77.8			
14,15	28.2	1.44 (6H, s)		28.2
16	25.7	4.10 (2H, <i>d</i> , $J = 6.7$ Hz)		25.7
17	122.4	5.28 (1H, <i>br t</i> , $J = 6.7$ Hz)	122.4	122.4
18	132.4			
19, 20	18.1, 26.0	1.68 (3H, s) 1.84 (3H, s)		18.1, 26.0
21	115.5	6.85 (1H, <i>d</i> , $J = 10.1$ Hz)	115.8	115.5
22	129.0	5.65 (1H, <i>d</i> , $J = 10.1$ Hz)	129.0	129.0
23	79.2			
24,25	28.4	1.51 (6H, s)		28.4

บันทึกใน CDCl_3

ตาราง 19 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ **A**

ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
1-OH	13.82 (1H, s)			C-1 C-2 C-9a
4	6.24 (1H, s)		C-4	C-2 C-3 C-4a C-8a C-9 C-9a
7-OH	5.52 (1H, s)			C-6 C-7 C-8
11	6.72 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)		C-11	C-1 C-2 C-3 C-12 C-13
12	5.55 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	H-11	C-12	C-2 C-11 C-13 C-14 C-15
14,15	1.44 (6H, s)		C-14, 15	C-11 C-12 C-13
16	4.10 (2H, d, $J = 6.7$ Hz)	H-17	C-16	C-7 C-8 C-8a C-17 C-18
17	5.28 (1H, br t, $J = 6.7$ Hz)	H-16 H-17	C-17	C-19 C-20
19	1.68 (3H, s)		C-19	C-17 C-18
20	1.84 (3H, s)		C-20	C-17 C-18
21	6.85 (1H, d, $J = 10.1$ Hz)		C-21	C-5 C-6 C-10a C-23
22	5.65 (1H, d, $J = 10.1$ Hz)	H-21	C-22	C-5 C-23 C-24 C-25
24,25	1.51 (6H, s)		C-24, 25	C-21 C-22 C-23

^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

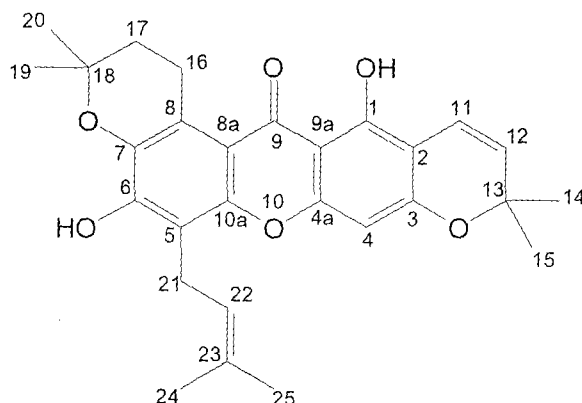
^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

ตาราง 20 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR ของสารประกอบ **A** **C** **D** และ garcimangosone (**26**)

ตำแหน่ง	สารประกอบ A ^a		สารประกอบ C ^a		สารประกอบ D ^a		garcimangosone (26) ^b	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	157.9	13.82 s	157.8	13.68 s	157.8	13.79 s	158.6	13.97 s
2	104.3		104.3		104.2		105.0	
3	159.6		159.8		159.5		160.6	
4	93.9	6.24 s	94.2	6.29 s	94.1	6.28 s	94.6	6.35 s
4a	156.0		156.5		156.5		157.0	
5	106.9		115.3		113.0		146.9	
6	144.7		148.6	6.31 s	149.2	6.47 s	108.0	
7	139.4	5.52 s	136.6		137.7		141.5	
8	127.9		117.1		118.7		128.9	
8a	111.9		108.3		111.2		113.0	
9	182.4		182.8		183.0		183.4	
9a	103.8		103.8		104.0		104.3	
10a	147.3		150.9		151.0		147.9	
11	115.8	6.72 d	115.7	6.71 d	115.8	6.71 d	116.0	6.68 d
12	127.0	5.55 d	127.1	5.55 d	127.0	5.54 d	128.4	5.69 d
13	77.8		77.9		77.2		78.7	
14,15	28.2	1.44 s	28.3	1.46 s	28.3	1.45 s	28.4	1.45 s
16	25.7	4.10 d	120.9	7.97 d	22.2	3.44 t	26.3	4.18 d
17	122.4	5.28 br t	131.4	5.75 d	33.0	1.84 t	124.2	5.30 br t
18	132.4		76.9		75.5		131.5	
19, 20	18.1, 26.0	1.68 s 1.84 s	27.4	1.47 s	26.5	1.36 s	18.2, 26.0	1.63 s 1.81 s
21	115.5	6.85 d	22.6	3.55 d	22.4	3.54 d	115.8	6.93 d
22	129.0	5.65 d	121.0	5.26 br t	121.3	5.26 m	130.8	5.88 d
23	79.2		132.7		132.5		79.8	
24,25	28.4	1.51 s	18.0, 25.8	1.67 s, 1.86 s	18.0, 25.8	1.66 s, 1.86 s	28.2	1.51 s

^a บันทึกใน CDCl_3 ที่ 400 MHz^b บันทึกใน acetone- d_6 ที่ 500 MHz

สารประกอบ D



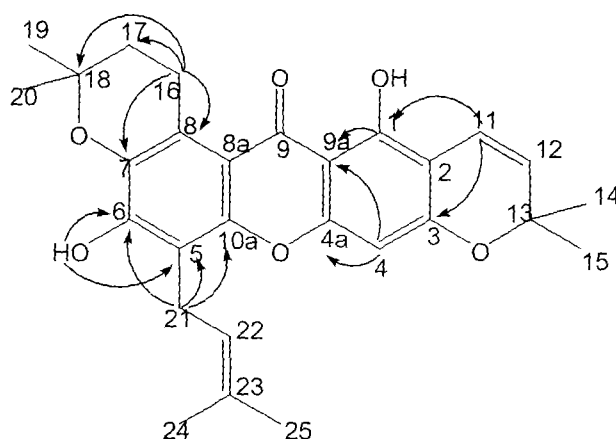
สารประกอบ D เป็นของแข็งสีเหลือง HREIMS แสดง m/z 462.2050 ตรงกับ

สูตรโมเลกุล $C_{28}H_{30}O_6$ λ_{max}^{EtOH} (log ϵ) 293 (4.47) 334 (4.09) 366 (3.87) nm IR spectrum (ภาพประกอบ 41) ให้แถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3413 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1597 หมู่ C=C ที่ 1597 และ 1456 และหมู่ C-O ที่ 1178 cm^{-1} บ่งบอกว่าสารประกอบ D เป็นสารประกอบ xanthone เช่นกัน

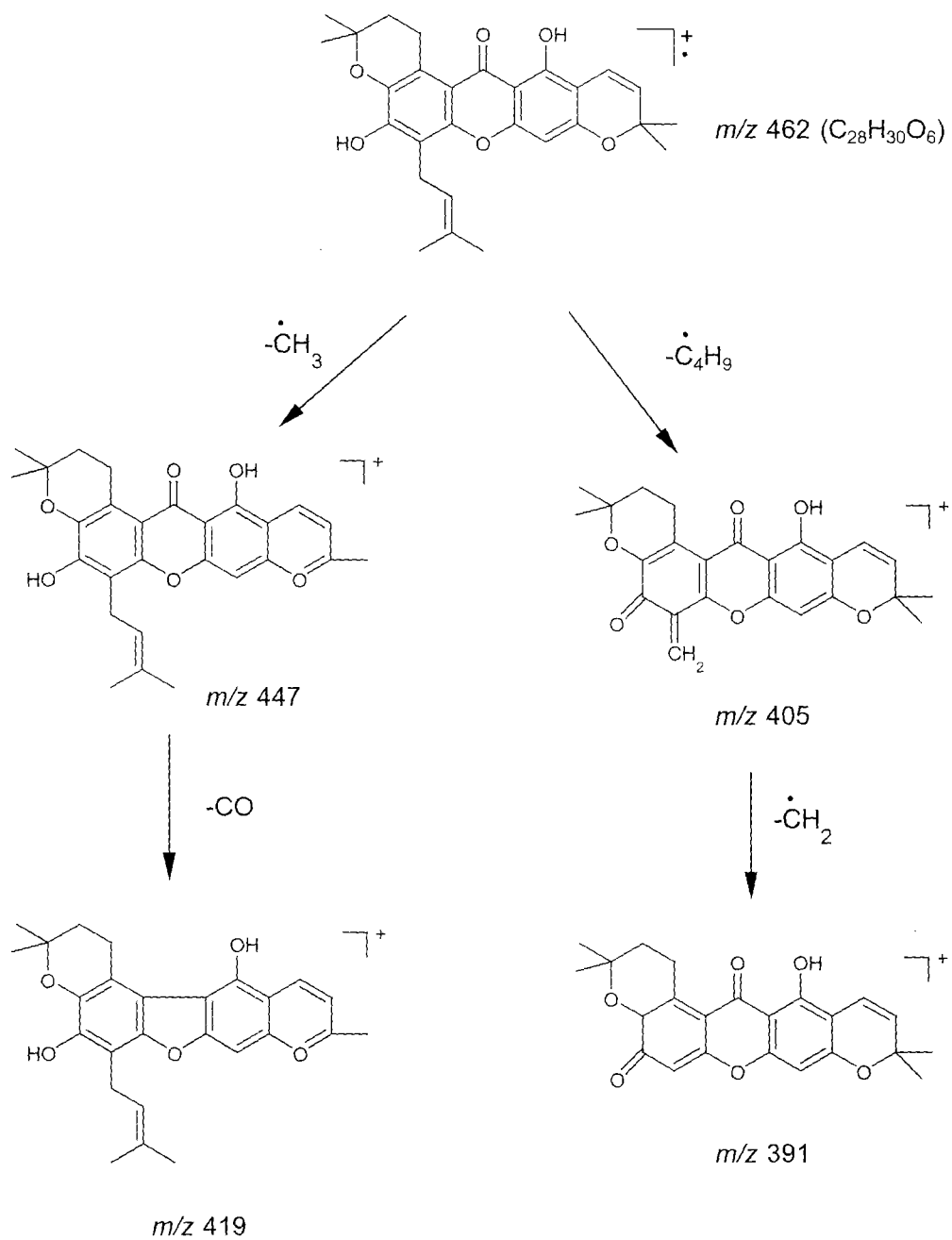
ข้อมูล 1H NMR และ ^{13}C NMR (ภาพประกอบ 42 43 และ ตาราง 21) พบ aromatic proton แสดงสัญญาณ singlet ที่ δ 6.28 หมู่ hydroxyl ที่ δ 6.47 (1H, s) หมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ แสดงสัญญาณที่ δ 3.54 (2H, d, $J = 7.2$ Hz) 5.26 (1H, br t, $J = 7.4$ Hz) 1.66 (3H, s) และ 1.86 (3H, s) 2,2-dimethylchromene ring หนึ่งหมู่ที่ δ 6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz) 5.54 (1H, d, $J = 10.0$ Hz) และ 1.45 (6H, s) ข้อมูลเหล่านี้คล้ายคลึงกับสารประกอบ C เมื่อเปรียบเทียบพบว่า สารประกอบ D มีความเป็นไปได้ที่จะมีโครงสร้างส่วนหนึ่งคล้ายกับสารประกอบ C นั่นคือ มี aromatic proton ที่ C-4 หมู่ isoprenyl ที่ C-5 หมู่ 2,2-dimethylchromene ring ที่ C-2/C-3 แตกต่างกันที่พบสัญญาณที่ δ 3.44 (2H, t, $J = 6.7$ Hz) 1.84 (2H, t, $J = 6.6$ Hz) และ 1.36 (6H, s) บ่งบอกว่าคือหมู่ 2,2-dimethylchroman ring ข้อมูล ^{13}C NMR พบสัญญาณ aromatic carbon ที่มี O-function ที่ δ 137.7 149.2 และ 151.0 แสดงให้เห็นว่าเป็น 1,2,4-trioxygenated benzene ring ดังนั้น 2,2-dimethylchroman ring อยู่ที่ C-8 โดยที่ oxygen ether อยู่ที่ตำแหน่ง C-7 และมีหมู่ hydroxyl ที่ C-6 และยืนยันโดยข้อมูล 2D NMR (COSY HMQC และ HMBC ภาพประกอบ 44 45 46 และ ตาราง 22) ข้อมูล HMBC พบสัญญาณโปรตอน ที่ δ 6.71 (H-11) มีความสัมพันธ์กับ quaternary carbon ที่มี O-function 2 ตำแหน่ง ที่ δ 157.8 (C-1) และ 159.5 (C-3) สัญญาณ aromatic proton ที่ δ 6.28 (H-4) มีความสัมพันธ์กับ carbon ที่ 156.4 (C-4a) และ 104.0 (C-9a) สัญญาณของ methylene proton ที่ δ 3.54 (H-21) ของหมู่ isoprenyl มีความสัมพันธ์กับ quaternary carbon ที่ δ 113.0 (C-5)

149.2 (C-6) และ 151.0 (C-10a) (ภาพประกอบ 29) จากข้อมูล ^1H และ ^{13}C NMR ของสารประกอบ **D** พบว่าแตกต่างกับ tovophyllin B (สารประกอบ **C**) ที่ 2,2-dimethylchromene ring ของ tovophyllin B ที่ H-16 และ H-17 เป็น doublet เปลี่ยนเป็น triplet methylene ที่ H-16 และ H-17 ในสารประกอบ **D**

จากข้อมูลทั้งหมดประกอบกับการวิเคราะห์ EIMS spectrum (ภาพประกอบ 47) พบ m/z ที่ 462 (M^+ , 35) และ base peak ที่ m/z 447 ($M-\text{CH}_3$) (ภาพประกอบ 30) สรุปได้ว่า สารประกอบ **D** คือ 1,6-dihydroxy-5-isoprenyl-6',6'-dimethylpyrano(2',3':3,2)-6''-dimethyl-4'',5''-dihydro- pyrano(2'',3'':7,8)xanthone ซึ่งเป็นสารใหม่ และให้ชื่อว่า mangostenone B



ภาพประกอบ 29 ความสัมพันธ์ HMBC ของสารประกอบ **D**



ภาพประกอบ 30 Fragmentation ของสารประกอบ **D**

ตาราง 21 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **D**

ตำแหน่ง	^{13}C NMR	^1H NMR	DEPT 90	DEPT 135
1	157.8	13.79 (1H, s)		
2	104.2			
3	159.5			
4	94.1	6.28 (1H, s)	94.1	94.1
4a	156.5			
5	113.0			
6	149.2	6.47 (1H, s)		
7	137.7			
8	118.7			
8a	111.2			
9	183.0			
9a	104.0			
10a	151.0			
11	115.8	6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	115.8	115.8
12	127.0	5.54 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	127.0	127.0
13	77.2			
14,15	28.3	1.45 (6H, s)		28.3
16	22.2	3.44 (2H, t, $J = 6.7$ Hz)		22.2
17	33.0	1.84 (2H, t, $J = 6.7$ Hz)		33.0
18	75.5			
19,20	26.5	1.36 (6H, s)		26.5
21	22.4	3.54 (2H, d, $J = 7.2$ Hz)		22.4
22	121.3	5.26 (1H, m)	121.3	121.3
23	132.5			
24, 25	18.0, 25.8	1.66 (3H, s), 1.86 (3H, s)		18.0, 25.8

บันทึกใน CDCl_3

ตาราง 22 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ **D**

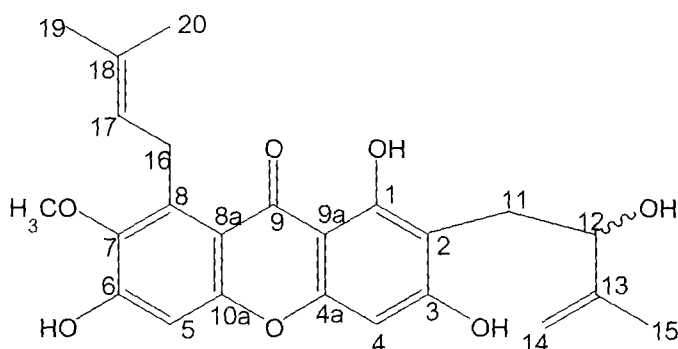
ตำแหน่ง	^1H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c
1-OH	13.79 (1H, s)			C-1
4	6.28 (1H, s)		C-4	C-4a C-9a
6-OH	6.47 (1H, s)			C-5 C-6
11	6.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)		C-11	C-1 C-3
12	5.54 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)	H-11	C-12	C-13
14,15	1.45 (6H, s)		C-14, 15	C-12 C-13
16	3.44 (2H, t, $J = 6.7$ Hz)		C-16	C-7 C-8 C-17 C-18
17	1.84 (2H, t, $J = 6.7$ Hz)	H-16	C-17	C-8 C-16 C-18
19,20	1.36 (6H, s)		C-19, 20	C-17 C-18
21	3.54 (2H, d, $J = 7.2$ Hz)	H-22	C-21	C-5 C-6 C-10a C-22 C-23
22	5.26 (1H, m)			
24	1.66 (3H, s)	H-21	C-24	C-22 C-23 C-25
25	1.86 (3H, s)		C-25	C-22 C-23 C-24

^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

สารประกอบ H



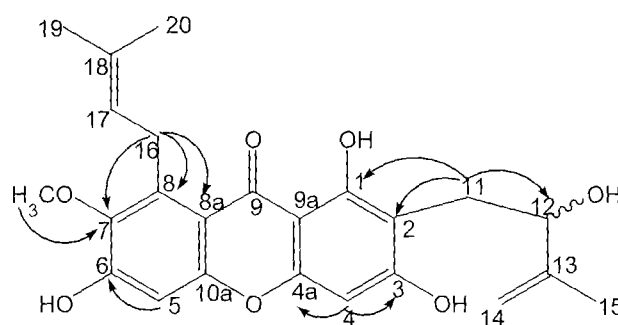
สารประกอบ H เป็นของแข็งสีเหลือง mp 157-159 °C มี optical rotation เท่ากับ -20° ($c = 0.10$, MeOH) HREIMS แสดง m/z 426.1680 ตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{26}O_7$
 $\lambda_{\max}^{EtOH}$ (log ϵ) 243 (4.40) 319 (4.08) และ 358 (4.00) nm IR spectrum (ภาพประกอบ 48) ให้แถบการสั่นแบบยืดของหมู่ hydroxyl ที่ 3420 หมู่ conjugated carbonyl ที่ 1645 หมู่ C=C ที่ 1610 และ 1465 และ หมู่ C-O ที่ 1286 cm^{-1} แสดงว่าสารประกอบ H เป็นสารประกอบ xanthone

ข้อมูล 1H NMR (ภาพประกอบ 49 และ ตาราง 23) พบสัญญาณของ aromatic proton ที่ δ 6.22 (1H, s) และ 6.64 (1H, s) หมู่ hydroxyl ที่ δ 13.86 หมู่ methoxyl ที่ 3.69 (3H, s) หมู่ isoprenyl หนึ่งหมู่ แสดงสัญญาณที่ δ 4.00 (2H, d, $J = 6.1$ Hz) 5.16 (1H, m) 1.59 (3H, s) และ 1.75 (3H, s) พบสัญญาณ olefinic methylene proton ของ terminal double bond ที่ δ 4.73 (1H, br s) และ 4.90 (1H, br s) หมู่ methyl ที่ δ 1.74 (3H, s) และ hydroxy methine proton ที่ δ 4.22 (1H, dd, $J = 6.9$, ca 2.2 Hz) แสดงว่ามีหมู่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl จากการเปรียบเทียบข้อมูล 1H และ ^{13}C NMR (ภาพประกอบ 50) ของสารประกอบ H (ตาราง 22) มีความคล้ายกับ α -mangostin (สารประกอบ F ตาราง 7) เพียงแต่มีหมู่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl แทนที่หมู่ isoprenyl ของ α -mangostin

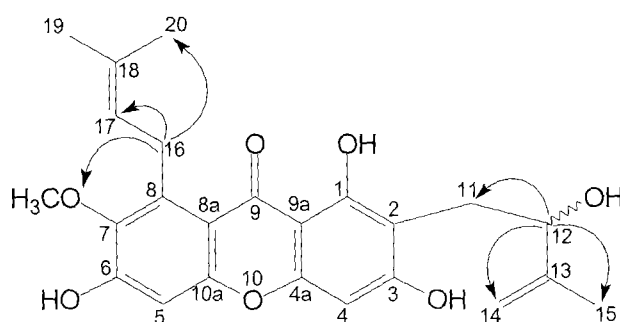
การยืนยันโครงสร้างโดยเทคนิค 2D NMR (COSY HMQC และ HMBC ภาพประกอบ 51 52 53 และ ตาราง 24) และ NOE different spectra ข้อมูล HMBC (ภาพประกอบ 31) พบสัญญาณที่ δ 2.78 และ 3.01 (H-11) แสดง long range heteronuclear connectivity กับ C-1 (δ 160.6) C-2 (δ 107.7) C-3 (δ 162.7) C-12 (δ 76.1) และ C-13 (δ 146.9) ขณะที่ δ 4.22 (H-12) แสดงความสัมพันธ์กับ C-2 (δ 107.7) C-11 (δ 28.5) C-13 (δ 146.9) C-14 (δ 109.8) และ C-15 (δ 17.9) ซึ่งยืนยันได้ว่าหมู่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl อยู่ที่ตำแหน่ง 2 สำหรับหมู่ isoprenyl นั้นอยู่ที่ตำแหน่ง 8 เนื่องจากที่ δ 4.00 (H-16) มีความสัมพันธ์กับ C-7 (δ 143.0) C-8 (δ 137.2) C-8a (δ 111.3) C-17 (δ 123.2) และ C-18

(δ 131.5) หมู่ methoxyl ที่ δ 3.69 (7-OCH₃) แสดงความสัมพันธ์กับ C-7 (quaternary carbon) ที่ δ 143.1 ข้อมูล NOE (ภาพประกอบ 32) พบว่า irradiate สัญญาณที่ δ 4.00 เกิด enhancement ของสัญญาณที่ δ 3.69 (7-OCH₃) 5.16 (H-17) 1.59 (H-19) และ 1.75 (H-20) ในทำนองเดียวกันเมื่อ irradiate สัญญาณของ H-12 ให้ NOE enhancement ที่สัญญาณของ H-11 H-14 และ H-15 จากข้อมูล NMR นี้พบว่าเป็นลักษณะของ 1,3,6,7-tetraoxygenated xanthone ที่มี methoxyl หมู่ isoprenyl และหมู่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl อยู่ที่ C-7 C-8 และ C-2 ตามลำดับ

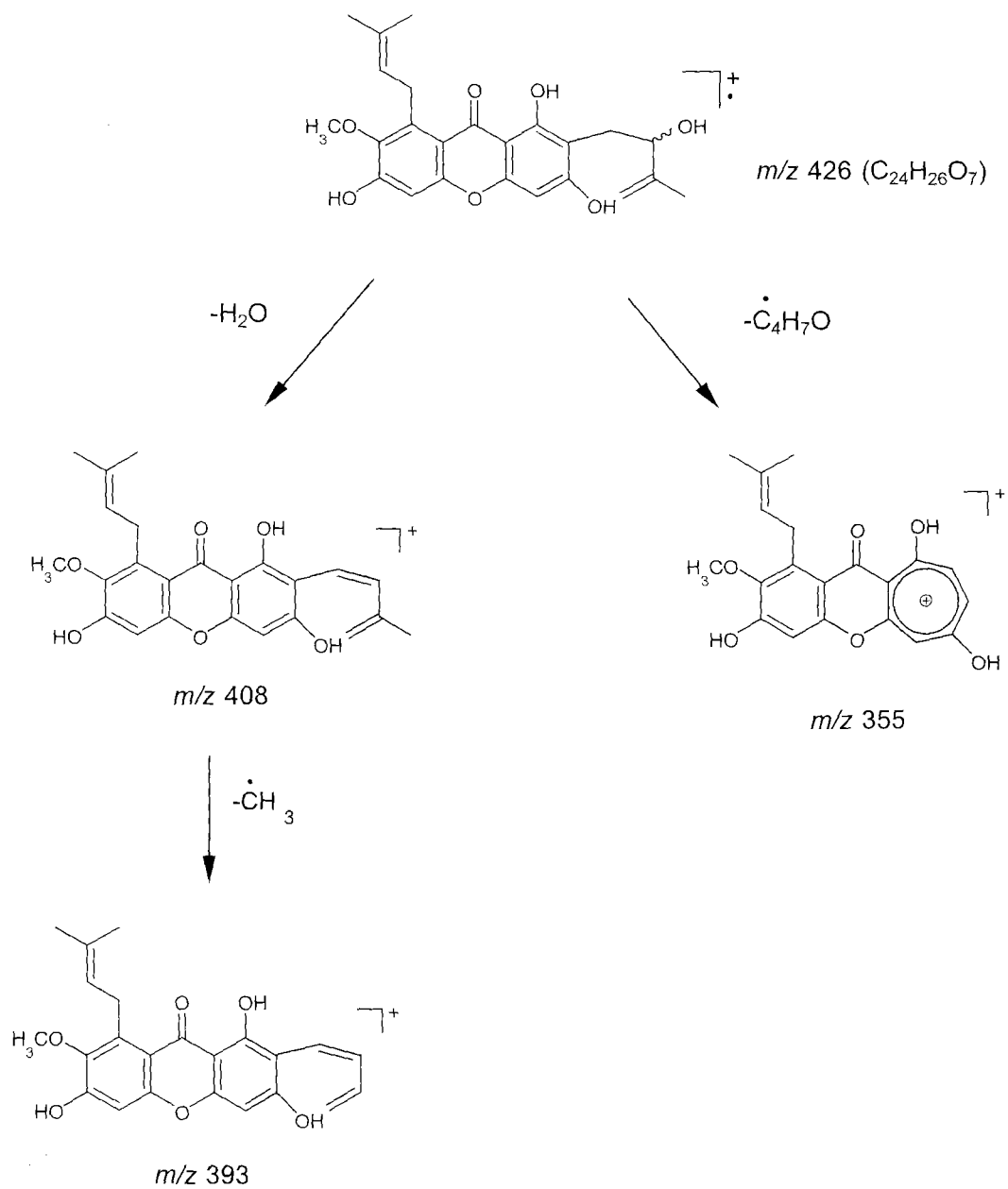
จากข้อมูลประกอบกับ EIMS spectrum (ภาพประกอบ 54) พบ m/z 426 (M^+ , 15) m/z 408 ($M-H_2O$) และ base peak m/z 355 ($M-C_4H_7O$) (ภาพประกอบ 33) สรุปได้ว่า สารประกอบ **H** คือ 1,3,5-trihydroxy-7-methoxy-8-iso-prenyl-2-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl) xanthone ซึ่งเป็นสารใหม่และให้ชื่อว่า mangostenol อย่างไรก็ตามข้อมูลข้างต้นยังไม่สามารถกำหนด absolute stereochemistry ที่ C-12 ได้



ภาพประกอบ 31 ความสัมพันธ์ HMBC ของสารประกอบ **H**



ภาพประกอบ 32 ความสัมพันธ์ NOE ของสารประกอบ **H**



ภาพประกอบ 33 Fragmentation ของสารประกอบ H

ตาราง 23 ข้อมูล ^1H NMR ^{13}C NMR DEPT 90 และ DEPT 135 ของสารประกอบ **H**

ตำแหน่ง	สารประกอบ H			
	^{13}C NMR	^1H NMR	DEPT 90	DEPT 135
1	160.6	13.86 (1H, s)		
2	107.7			
3	162.7			
4	93.5	6.22 (1H, s)	93.5	93.5
4a	155.8			
5	101.6	6.64 (1H, s)	101.6	101.6
6	155.4			
7	143.0			
7-OCH ₃	60.9	3.69 (3H, s)		60.9
8	137.2			
8a	111.3			
9	181.8			
9a	102.9			
10a	155.2			
11	28.5	2.78 (1H, <i>dd</i> , $J = 14.6, 8.4$ Hz) 3.01 (1H, <i>dd</i> , $J = 14.6, 2.2$ Hz)		28.5
12	76.1	4.22 (1H, <i>dd</i> , $J = 6.9, 2.2$ Hz)	76.2	76.2
13	146.9			
14	109.8	4.73 (1H, <i>br s</i>) 4.90 (1H, <i>br s</i>)		109.8
15	17.9	1.74 (3H, s)		17.9
16	26.2	4.00 (2H, <i>d</i> , $J = 6.12$ Hz)		26.2
17	123.2	5.16 (1H, <i>br t</i>)	123.3	123.3
18	131.5			
19, 20	18.1, 25.6	1.75 (3H, s), 1.59 (3H, s)		18.1, 25.6

บันทึกใน $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$

ตาราง 24 ข้อมูล ^1H NMR COSY HMQC และ HMBC ของสารประกอบ H

ตำแหน่ง	สารประกอบ H							
	¹ H NMR	COSY ^a	HMQC ^b	HMBC ^c				
1-OH	13.86 (1H, s)							
4	6.22 (1H, s)		C-4	C-2	C-3	C-4a	C-9	C-9a
5	6.64 (1H, s)		C-5	C-6	C-7	C-8a	C-9	C-10a
7-OCH ₃	3.69 (3H, s)		7-OCH ₃	C-7				
11	2.78 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 14.6, 8.4 Hz) 3.00 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 14.6, 2.2 Hz)	H-12	C-11	C-1	C-2	C-3	C-12	C-13
12	4.22 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 6.9, 2.2 Hz)		C-12	C-2	C-11	C-13	C-14	C-15
14	4.73 (1H, s) 4.90 (1H, s)		C-14	C-12	C-13	C-15		
15	1.74 (3H, s)	H-14	C-15	C-12	C-13	C-14		
16	4.00 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> = 6.1 Hz)	H-17	C-16	C-7	C-8	C-8a	C-17	C-18
17	5.16 (1H, <i>m</i>)		C-17	C-16	C-18	C-19	C-20	
19, 20	1.59 (3H, s), 1.75 (3H, s)	H-16	C-19, C-20	C-16	C-17	C-18		

^a proton-proton correlation

^b 1-bond heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

^c long range heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation

ในบรรดาสารประกอบ xanthone ที่พบในธรรมชาติ พบว่าหมู่แทนที่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl เคยพบเฉพาะใน xanthone ชนิดที่มีโครงสร้างเป็น “cage” เท่านั้น (Rukachaisirikul, et al. 2000 : 8539-8543) การค้นพบของ mangostenol ในงานวิจัยนี้ นอกเหนือจากการพบว่าเป็น xanthone ชนิดใหม่แล้ว ยังเป็นการค้นพบครั้งแรกของ xanthone ชนิดที่มีโครงสร้างอย่างง่าย (simple xanthone) ที่มีหมู่ 2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl ด้วย สำหรับการค้นพบ mangostenone A และ mangostenone B ซึ่งเป็น xanthone ชนิดใหม่ด้วย แล้วนั้น ยังเป็นการค้นพบของสารประกอบ xanthone ที่มีหมู่ C₅-isoprenyl 3 หมู่ ซึ่งเป็น xanthone ที่หาได้ยาก

ข้อเสนอแนะ

1. สารบริสุทธิ์ที่แยกได้ ควรนำไปศึกษาฤทธิ์ทางชีวภาพชนิดต่าง ๆ เช่นการต้านจุลินทรีย์สายพันธุ์ต่าง ๆ การต้านการอักเสบ การต้านอนุมูลอิสระ การต้านเชื้อ HIV การต้านมาลาเรีย หรือการต้านวัณโรค
2. ควรเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของสารบริสุทธิ์ที่แยกได้ แล้วนำไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของสารกับฤทธิ์ทางชีวภาพ
3. ควรศึกษาการแยกสารประกอบแซนโทนจากเปลือกผลมังคุดที่มีอายุผลน้อยกว่า 8 สัปดาห์ เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบสารบริสุทธิ์ที่แยกได้ อาจจะเป็นการบอกถึงแนวทางการเกิดชีวสังเคราะห์ของสารได้

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

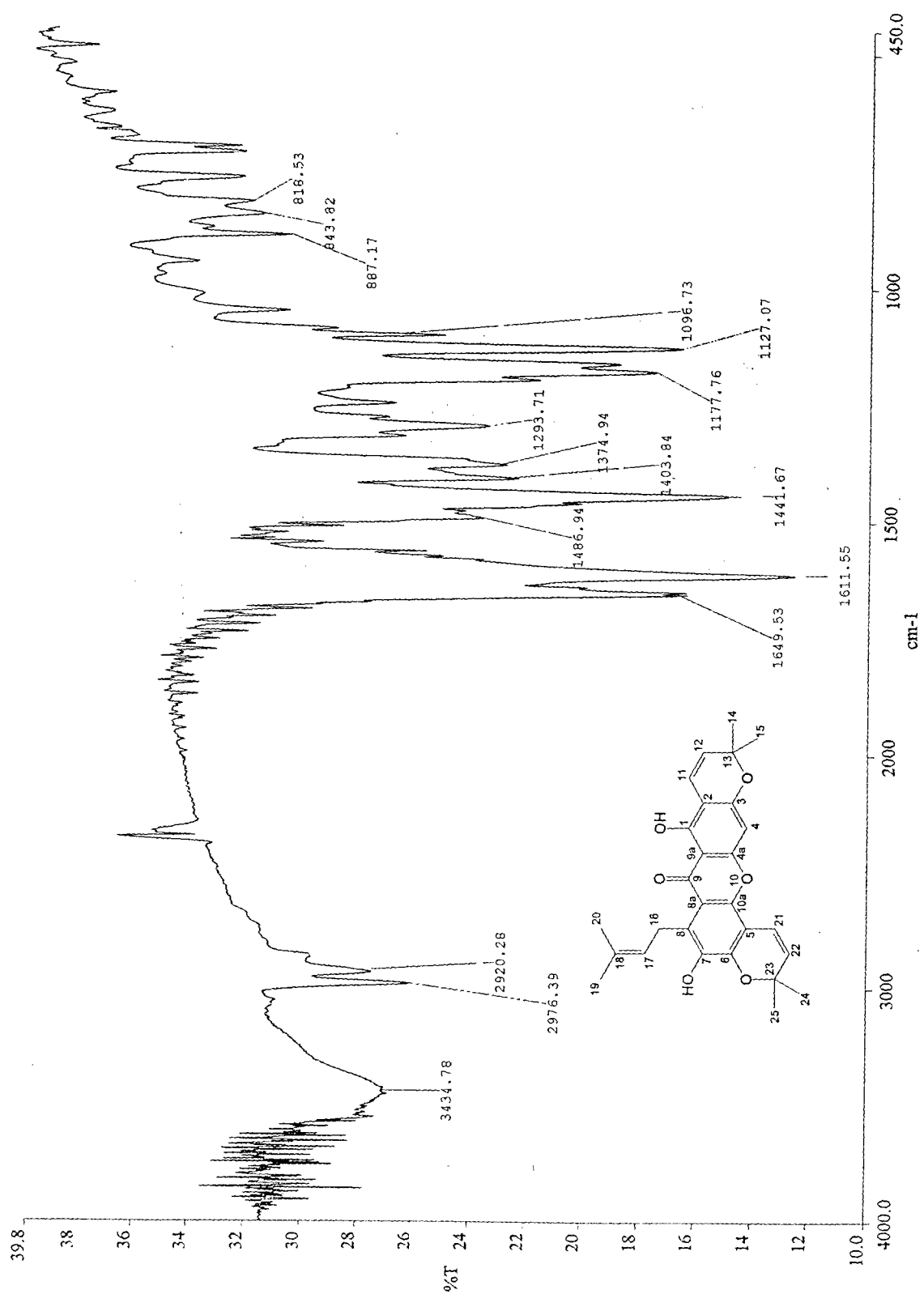
- นันทวัน บุญยะประภัศร. (2529). *ก้าวไปกับสมุนไพร*. กรุงเทพฯ ฯ ศูนย์ข้อมูลสมุนไพร คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- นันทวัน บุญยะประภัศร และอรนุช โชคชัยเจริญพร. (2541). *สมุนไพรพื้นบ้าน (3)*. กรุงเทพฯ ฯ ประชาชน.
- นิจศิริ เรืองรังษี และพยอม ดันติวัฒน์. (2534). *พืชสมุนไพร*. กรุงเทพฯ ฯ โอเดียนสโตร์.
- พร้อมจิต ศรีลัมพ์ และคณะ. (2537). *สมุนไพรและยาที่ควรรู้*. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ ฯ อาร์ ดี พี.
- ไพฑูรย์ สุขศรีงาม. (2527). *พฤกษศาสตร์โครงสร้างพืช*. มหาสารคาม: โรงพิมพ์ปริดาออฟเซท.
- วันทนี สว่างอารมณ์. (2542). *การเจริญและเติบโตของพืช*. กรุงเทพฯ ฯ ภาควิชาชีววิทยา สถาบันราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา.
- สมบุญ เตชะภิญญาวัฒน์. (2538). *สรีรวิทยาของพืช*. กรุงเทพฯ ฯ สหมิตรออฟเซท.
- สมพร ภูதியานันต์. (2542). *ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการแพทย์แผนไทยว่าด้วยสมุนไพรกับการแพทย์แผนไทย*. กรุงเทพฯ ฯ โรงพิมพ์องค์การสงเคราะห์ทหารผ่านศึก.
- อัมพร คุณเอนก. (2541). "สารเคมีที่พบในพืชสมุนไพรและการทดสอบเบื้องต้น," *วารสารกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์*. 40(1) : 67-84.
- Arends, P. & Helboe P. (1973) "Mass Spectrometry of Xanthone-I : The Electron-Impact-Induced Fragmentation of Xanthone, Monohydroxy-and Monomethoxyxanthone," *Org. Mass Spectrom.* 7 : 667-681.
- Asai, F. et al. (1995). "A Xanthone from Pericarps of *Garcinia mangostana*," *Phytochemistry*. 39(4) : 943-944.
- Balasubramanian, K. & Rajagopalan K. (1988). "Novel Xanthenes from *Garcinia mangostana*, Structure of BR-xanthone-A and BR-xanthone-B," *Phytochemistry*. 27(5) : 1552-1554.

- Barnes, C.S. & Occolowitz, J.L. (1964) "The Mass Spectra of Some Naturally Occurring Oxygen Heterocycles and Related Compound," *Aust. J. Chem.* 17 : 975-986.
- Burkhardt, G. et al. (1992) "Biphenyls and Xanthenes from The Podostemaceae," *Phytochemistry*. 31(2) : 543-548.
- Chairungsrilerd, N., Furukawa, K. et al. (1996). "Histaminergic and Serotonergic Receptor Blocking Substances from the Medicinal Plant *Garcinia mangostana*," *Planta Med.* 62(5) : 471-472.
- Chairungsrilerd, N., Takeuchi, K. et al. (1996). "Mangostanol, A Prenyl Xanthone from *Garcinia mangostana*," *Phytochemistry*. 43(5) : 1099-1102.
- Chen, S., Wan, M. & Loh, B. (1996). "Active Constituents Against HIV-1 Protease from *Garcinia mangostana*," *Planta Med.* 62(4) : 381-382.
- Deshpande, V.H. et al. (1973) "Wood & Bark Phenolics of *Maclura pomifera* : Four New Xanthenes," *Indian. J. Chem.* 11 : 518-524.
- Dutta, P.K. et al. (1987). "Acid-catalysed Cyclisations of Xanthenes : Structure of a New Xanthone from *Garcinia mangostana* Linn." *Indian J. Chem.* 26B : 281-282.
- Fan, C. & Su, J. (1998). "Antioxidative mechanism of isolated components from methanol extract of fruit hull of *Garcinia mangostana*," *Chemical Abstract*. 128(5) : 513.
- Gedouin, J. & Valle, R. (1998). "Sunscreen composition containing mangostin," *Chemical Abstract*. 129(4) : 983.
- Gopalakrishnan, G., Banumathi, B. & Suresh, G. (1997). "Evaluation of the Antifungal Activity of Natural Xanthenes from *Garcinia mangostana* and Their Synthetic Derivatives," *J. Nat. Prod.* 60(5) : 519-524.
- Gopalakrishnan, G. & Balaganesan, B. (2000). "Novel Xanthenes from *Garcinia mangostana*," *Fitoterapia*. 71 : 607-609.
- Govindachari, T.R. et al. (1971). "Xanthenes of *Garcinia mangostana* Linn.," *Tetrahedron*. 27(16) : 3919-3926.

- Gunasekera, S.P. et al. (1977). "Chemical Investigation of Ceylonese Plants. Part 27.t Extractives of *Calophyllum cuneifolium* Thw. And *Calophyllum soulattri* Burm. F. (Guttiferae)," *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 13 : 1505-1511.
- Huang, Y. et al. (2001). "Three Xanthenes and a Benzophenone from *Garcinia mangostana*," *J. Nat. Prod.* 64(7) : 903-906.
- Jefferson, A. et al. (1970). "Studies in the Xanthone Series," *Aust. J. Chem.* 23(12) : 2539-2543.
- Jork, H. et al. (1990). *Thin Layer Chromatography Reagent and Detection Method*. Vol 19 VCH-Vehlag. Weinheim
- Likhitwitayawuid, K., Phadungcharoen, T. Krungkrai, J. (1998). "Antimarial Xanthenes from *Garcinia cowa*," *Planta Med.* 64 : 70-72.
- Mahabusarakam, W. Wiriyaichitra, P. & Taylor, W.C. (1987). "Chemical Constituents of *Garcinia mangostana*," *J. Nat. Prod.* 50(3) : 474-478.
- Mahabusarakam, W. Wiriyaichitra, P. & Phongpaichit, S. (1986). "Antimicrobial Activities of Chemical constituents from *Garcinia mangostana* Linn.," *J. Sci. Soc. Thailand.* 12 (4) : 239-242.
- Mesquita, A.A.L., de Oliveira, W.G. & Neiva, R.M.T. (1975). "Xanthenes from *Tovomita pyrifolium*," *Phytochemistry.* 14(3) : 803-806.
- Oliveira, W.G., Gottlieb, O.R. & Mesquita, A.A. (1972). "Xanthenes from *Tovomita macrophylla*," *Phytochemistry.* 11 : 3323-3325.
- Peres, V., Nagem, T.J. & Oliveira, F.F. (2000). "Tetraoxygenated Naturally Occurring Xanthenes," *Phytochemistry.* 55(7) : 683-710.
- Phongpaichit, S. et al. (1994). "Antibacterial Activities of Extracts from *Garcinia mangostana*," *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 16(4) : 399-405.
- Rukachaisirikul, V. et al. (2000). "Caged-Tetraprenylated Xanthenes from *Garcinia scortechinii*," *Tetrahedron* 56(43) : 8539-8543.

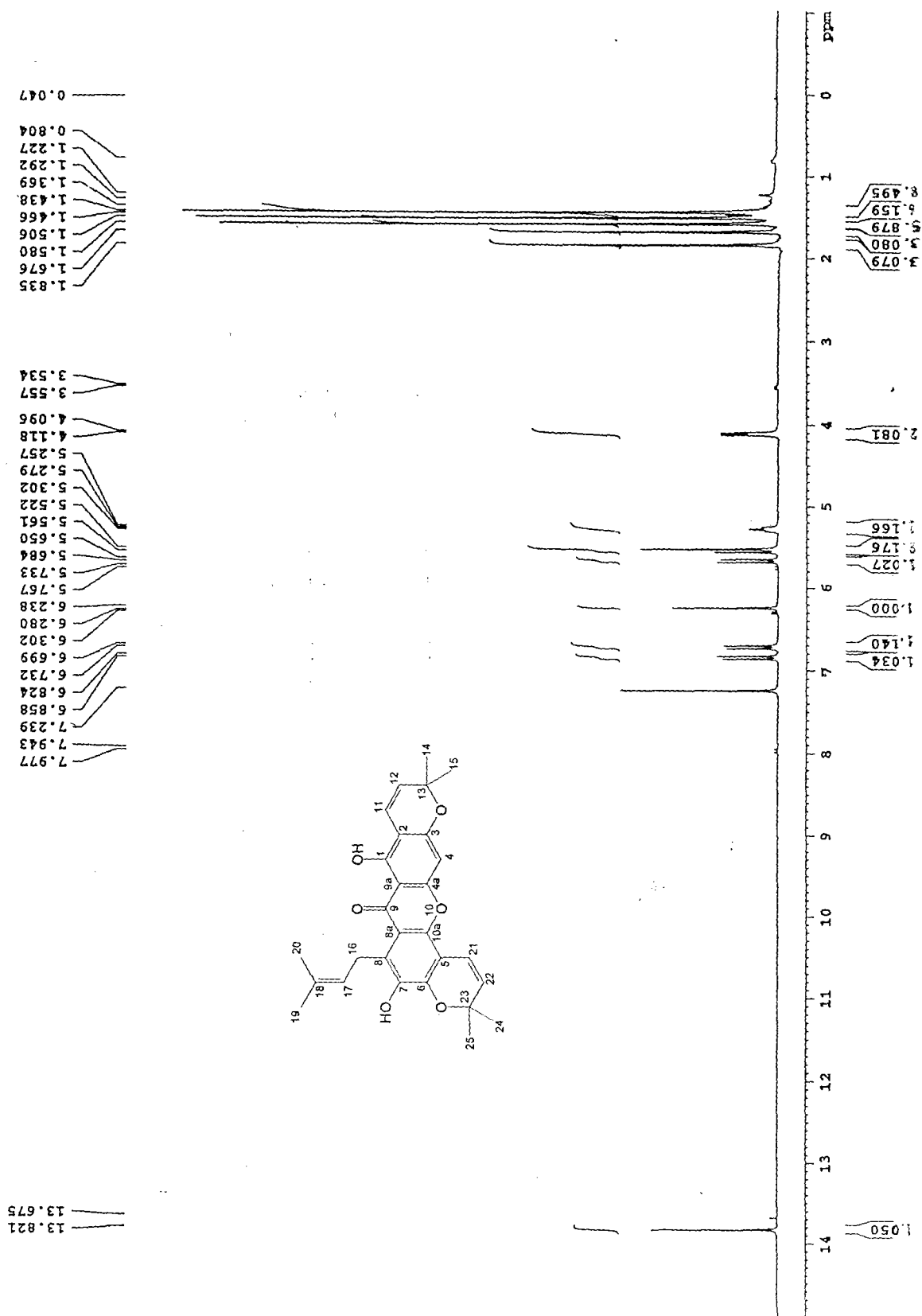
- Sakai, S. et al. (1993). "The Structure of Garcinone E" *Chem. Pharm. Bull.* 41(5) : 958-960.
- Sen, A. et al. (1981). "Minor Xanthone of *Garcinia mangostana*," *Phytochemistry*. 20(1) : 183-185.
- _____. (1986). "Garcinone-D, a New Xanthone from *Garcinia mangostana* Linn.," *Indian J. Chem.* 25B : 1157-1158.
- _____. (1980). "A Xanthone from *Garcinia mangostana*," *Phytochemistry*. 19(10) : 2223-2225.
- _____. (1982). "The Structures of Garcinone A, B and C : Three New Xanthoness from *Garcinia mangostana*," *Phytochemistry*. 21(7) : 1747-1750.
- Seymour, G.B., Taylor, J.E. & Tucker, G.A. (1993). *Biochemistry of Fruit Ripening*. London: Chapman & Hall.
- Somanathan, R. & Sultanbawa, M.U.S. (1974). "Chemical Investigation of Ceylonese Plants. Part VII.¹ Trapezifolixanthone, a New Di-isoprenylated xanthone from the Bark of *Calophyllum trapezifolium* Thw. (Guttiferae)," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 22 : 2515-2517.
- Sundaram, B.M. et al. (1983). "Antimicrobial Activities of *Garcinia mangostana*," *Planta Med.* 48(1) : 59-60.
- Tongdee, S.C. & Suwanagul, A. (1989). "Postharvest Mechanical Damage in Mangosteens," *ASEAN Food Journal*. 4(4) : 151-155.
- Tosa, H. et al. (1997). "Inhibitory Activity of Xanthone Derivatives Isolated from some Guttiferaeous Plants Against DNA Topoisomerases I and II," *Chem. Pharm. Bull.* 45(2) : 418-420.
- Yates, P. & Bhat, H.B. (1968). "Structure of β -mangostin," *Can. J. Chem.* 46(23) : 3770-3772.
- Yates, P. & Stout, G.H. (1958). "The Structure of Mangostin," *J. Am. Chem. Soc.* 80(7) : 1691-1699.

ภาคผนวก



ภาพประกอบ 34 FT IR spectrum ของสารประกอบ A (KBr)

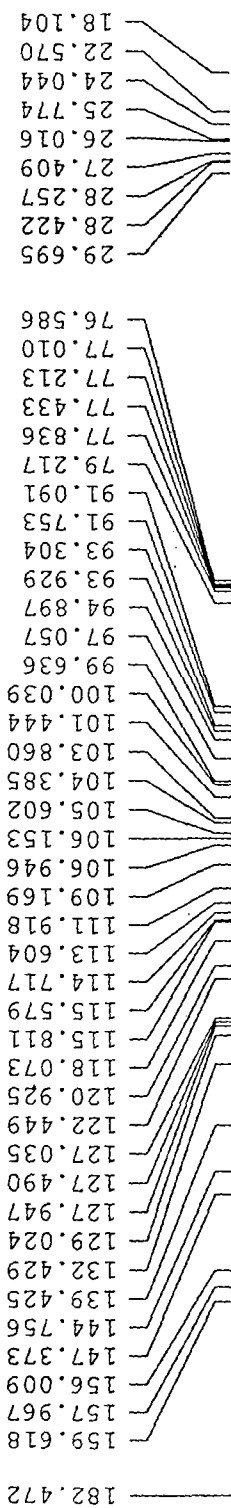
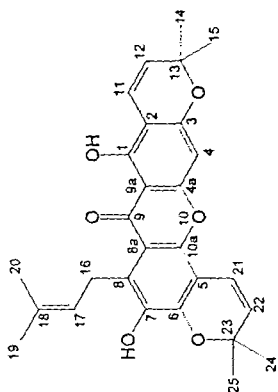
ภาพประกอบ 35 ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ **A** (CDCl_3 , 300 MHz)



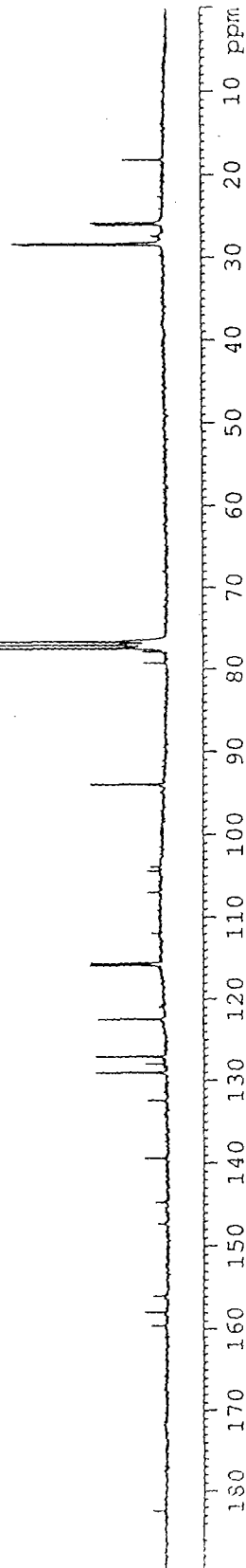
dept135



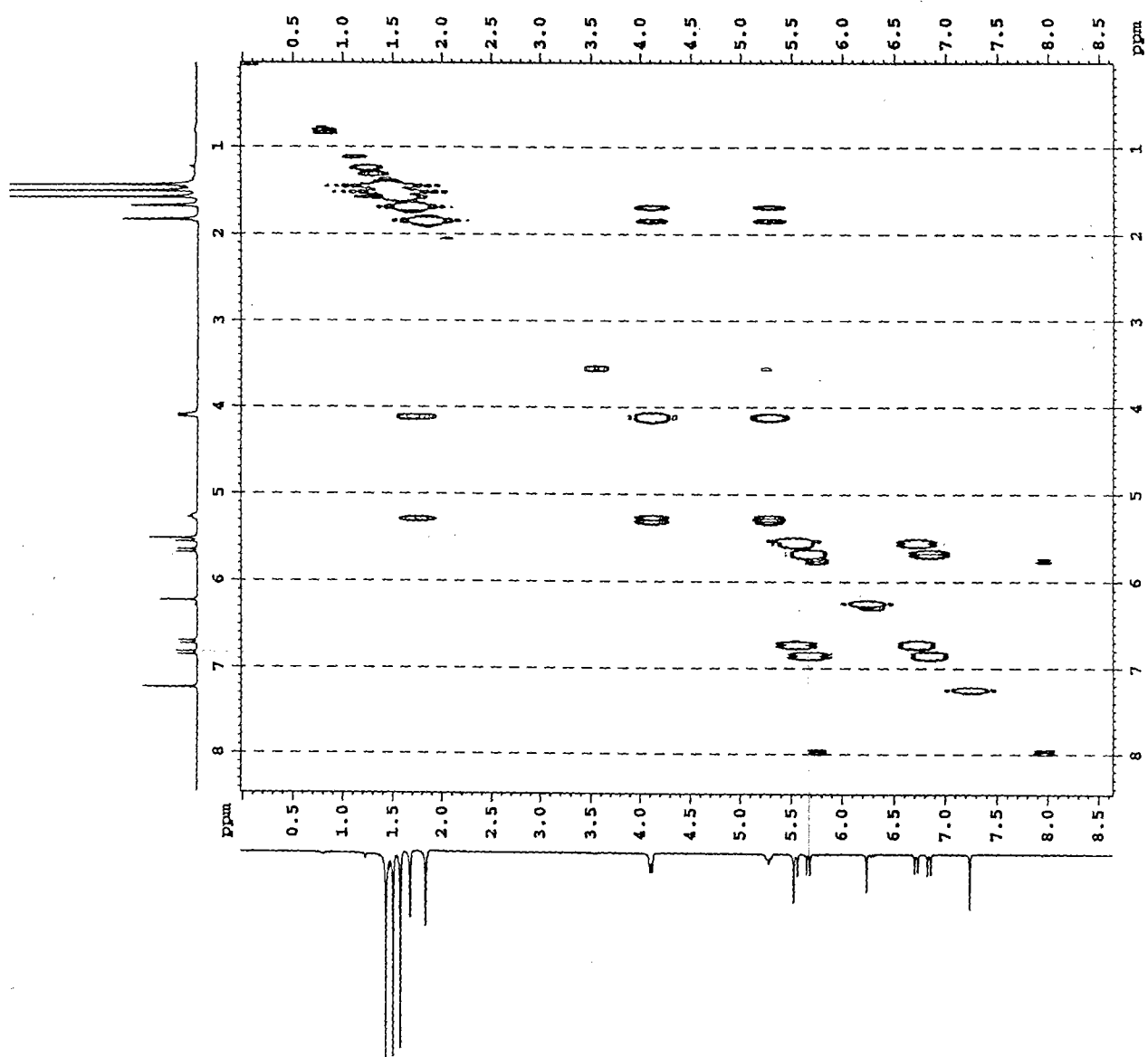
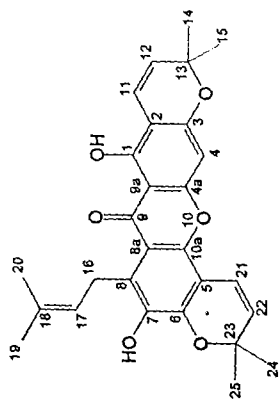
dept90



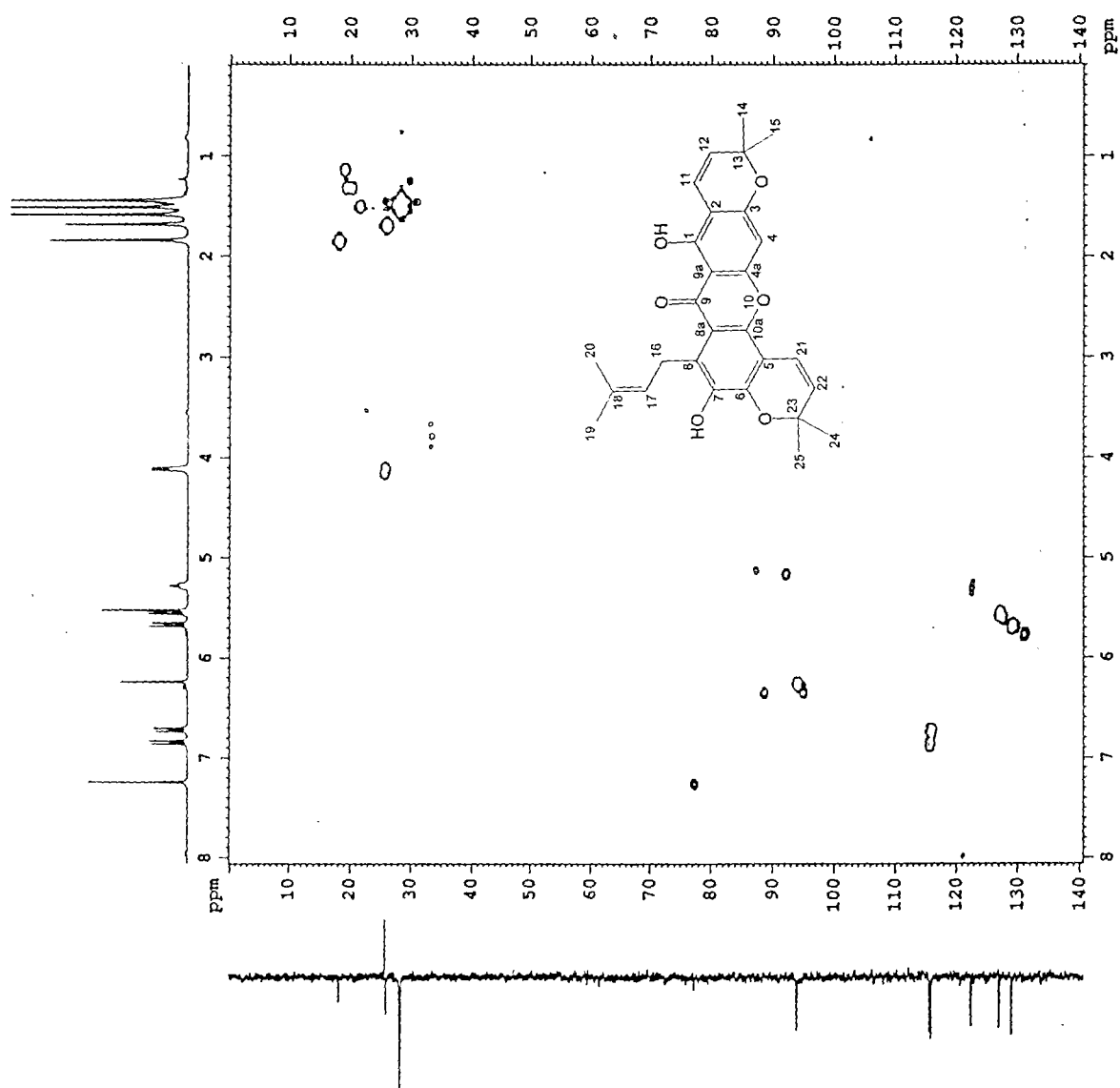
zgdc

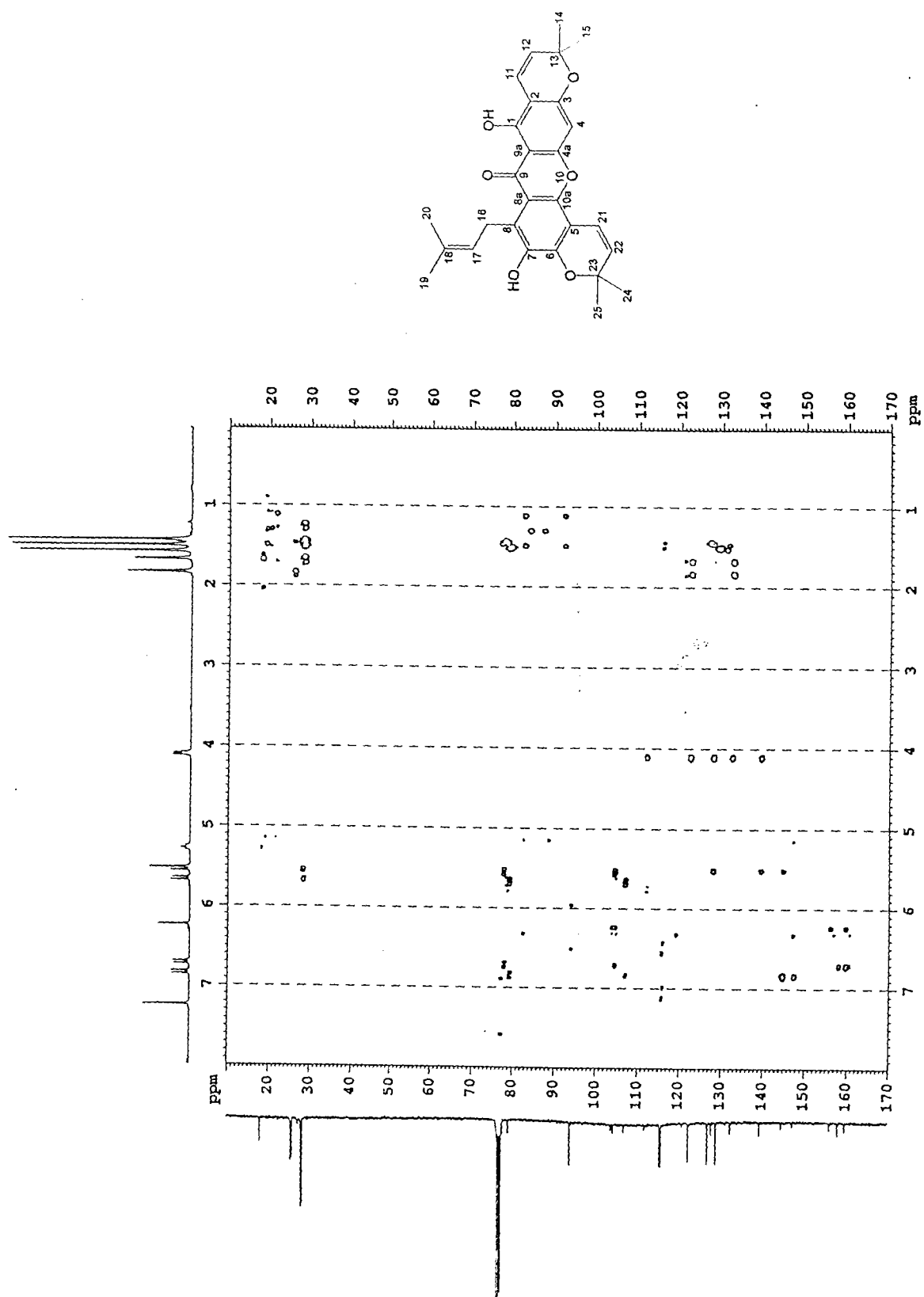


ภาพประกอบ 36 ¹³C NMR DEPT 90 และ 135 spectra ของสารประกอบ A (CDCl₃, 75 MHz)

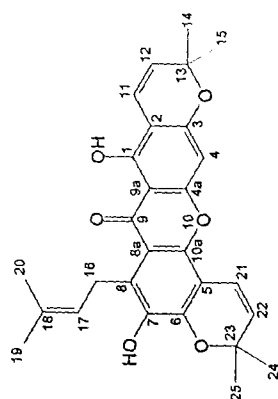


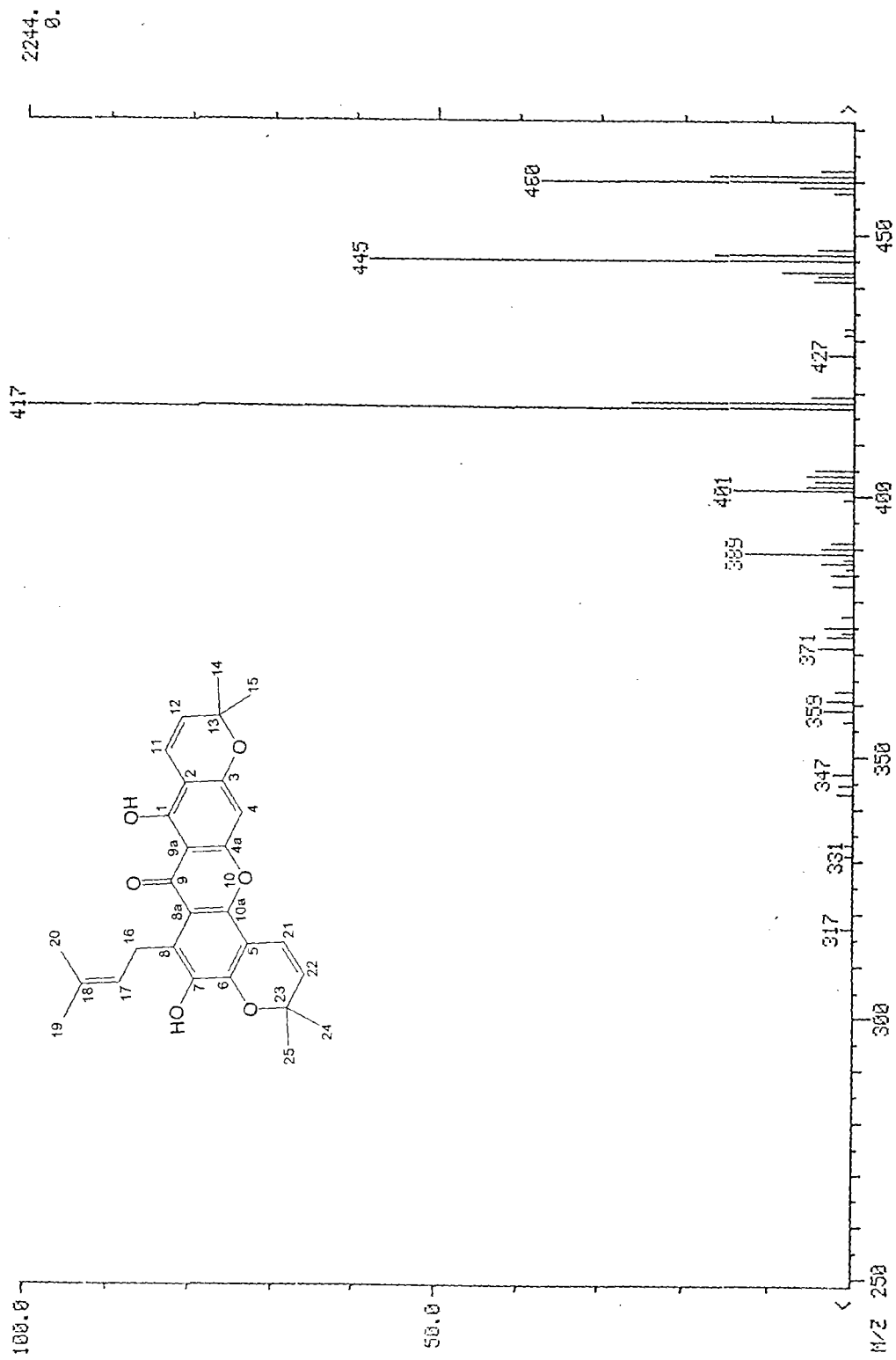
ภาพประกอบ 37 COSY spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz)

ภาพประกอบ 38 HMQC spectrum ของสารประกอบ A (CDCl_3 , 300 MHz)

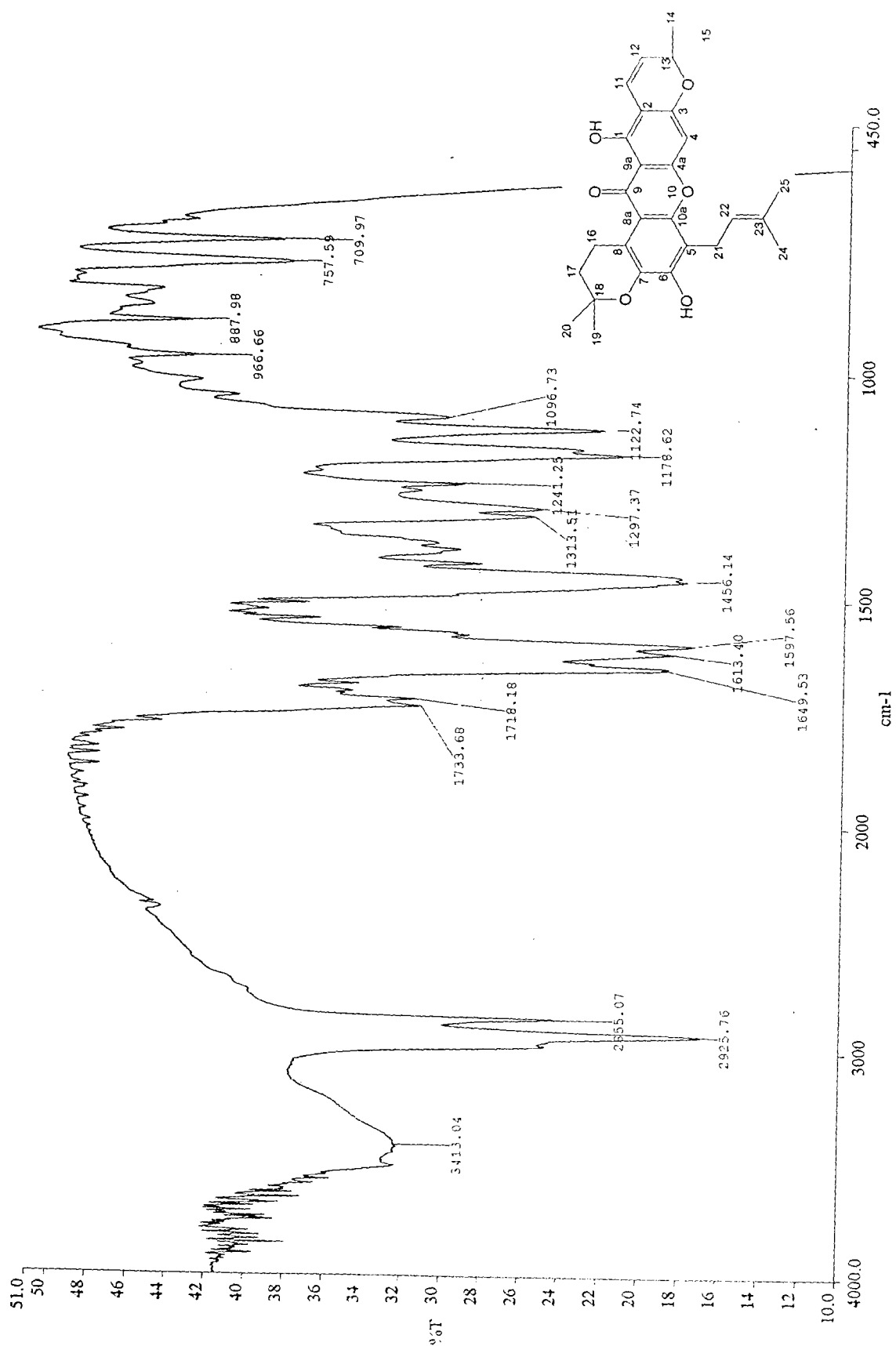


ภาพประกอบ 37 HMBC spectrum ของสารประกอบ A (CDCl₃, 300 MHz)



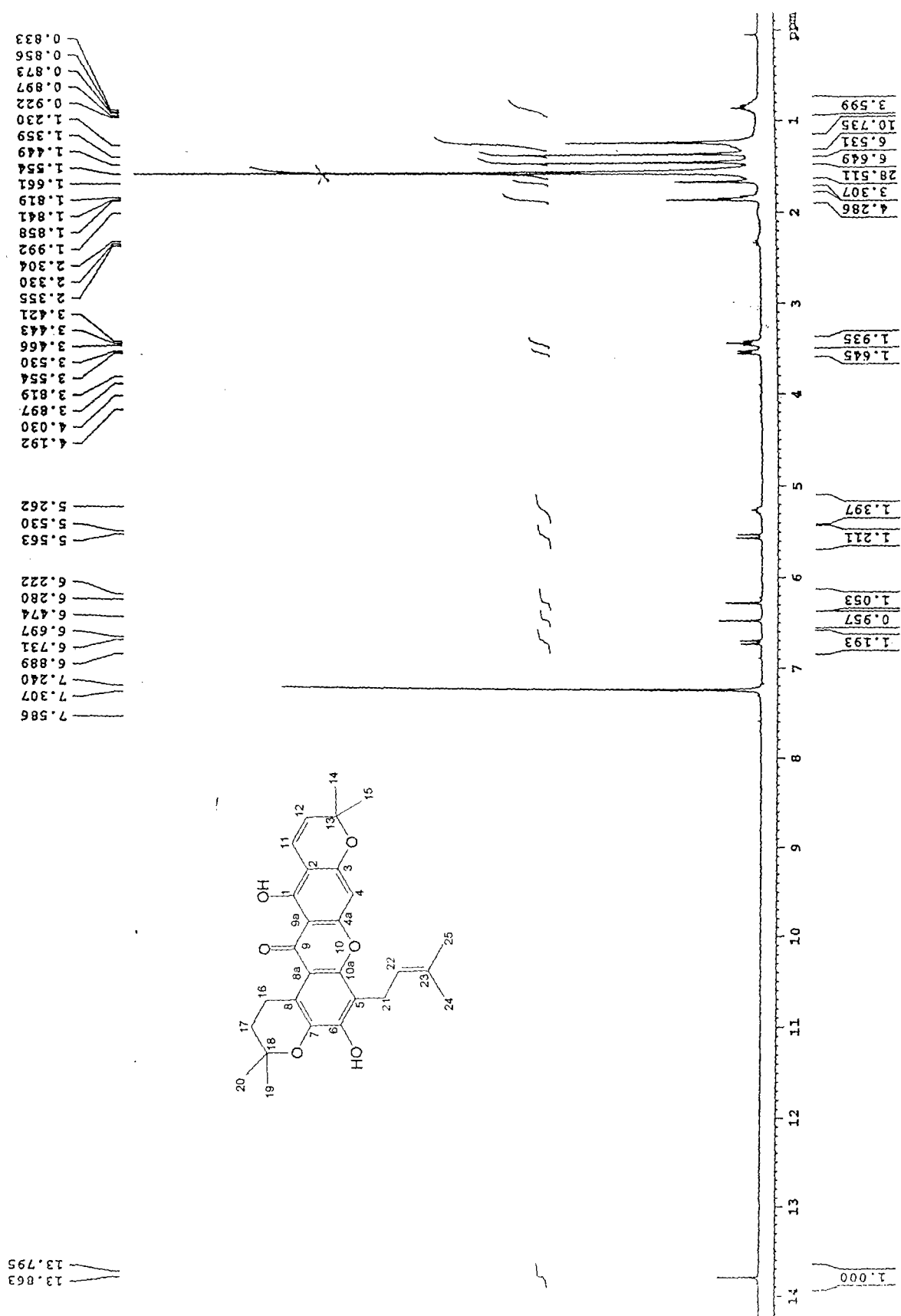


ภาพประกอบ 40 Mass spectrum ของสารประกอบ A

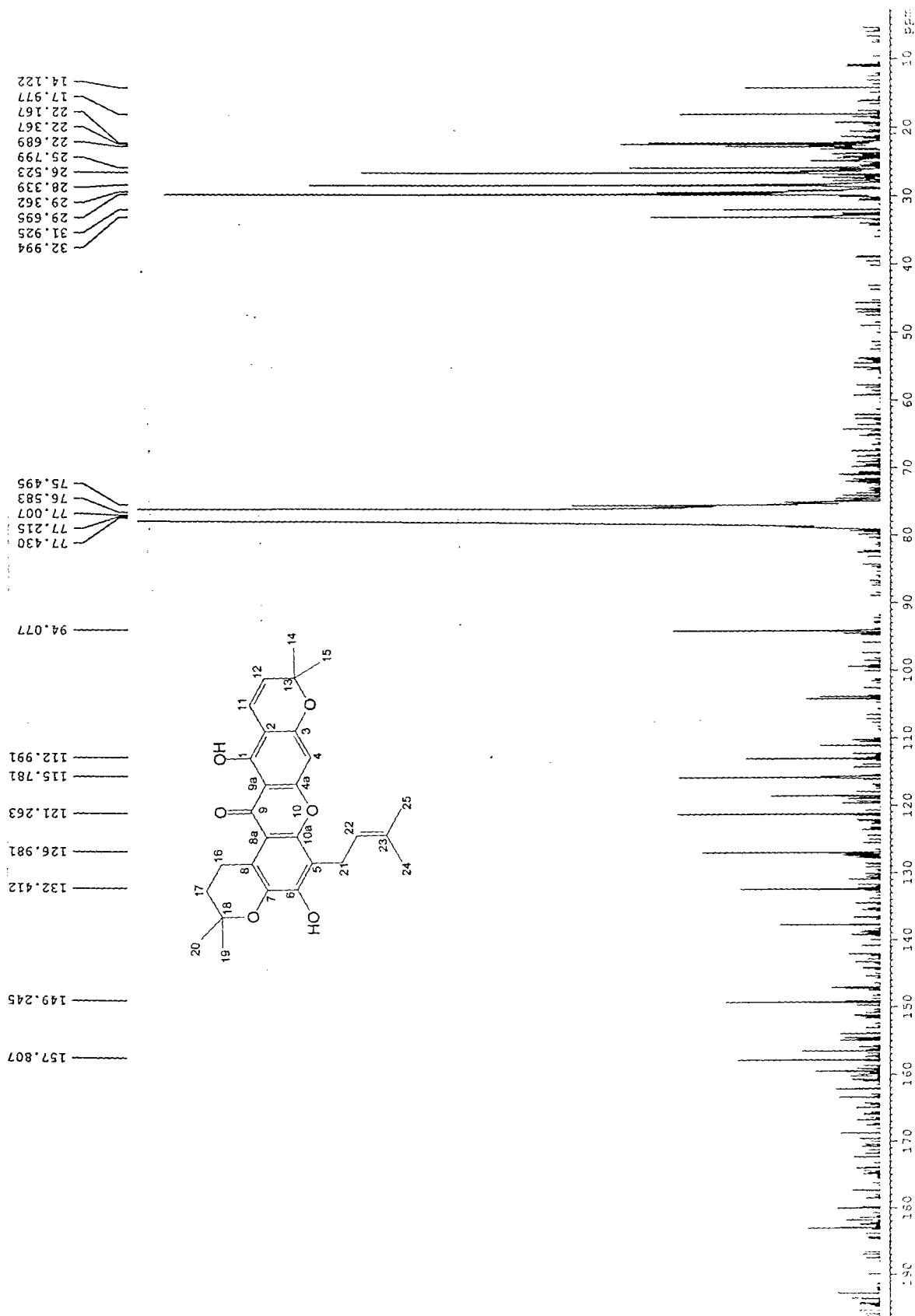


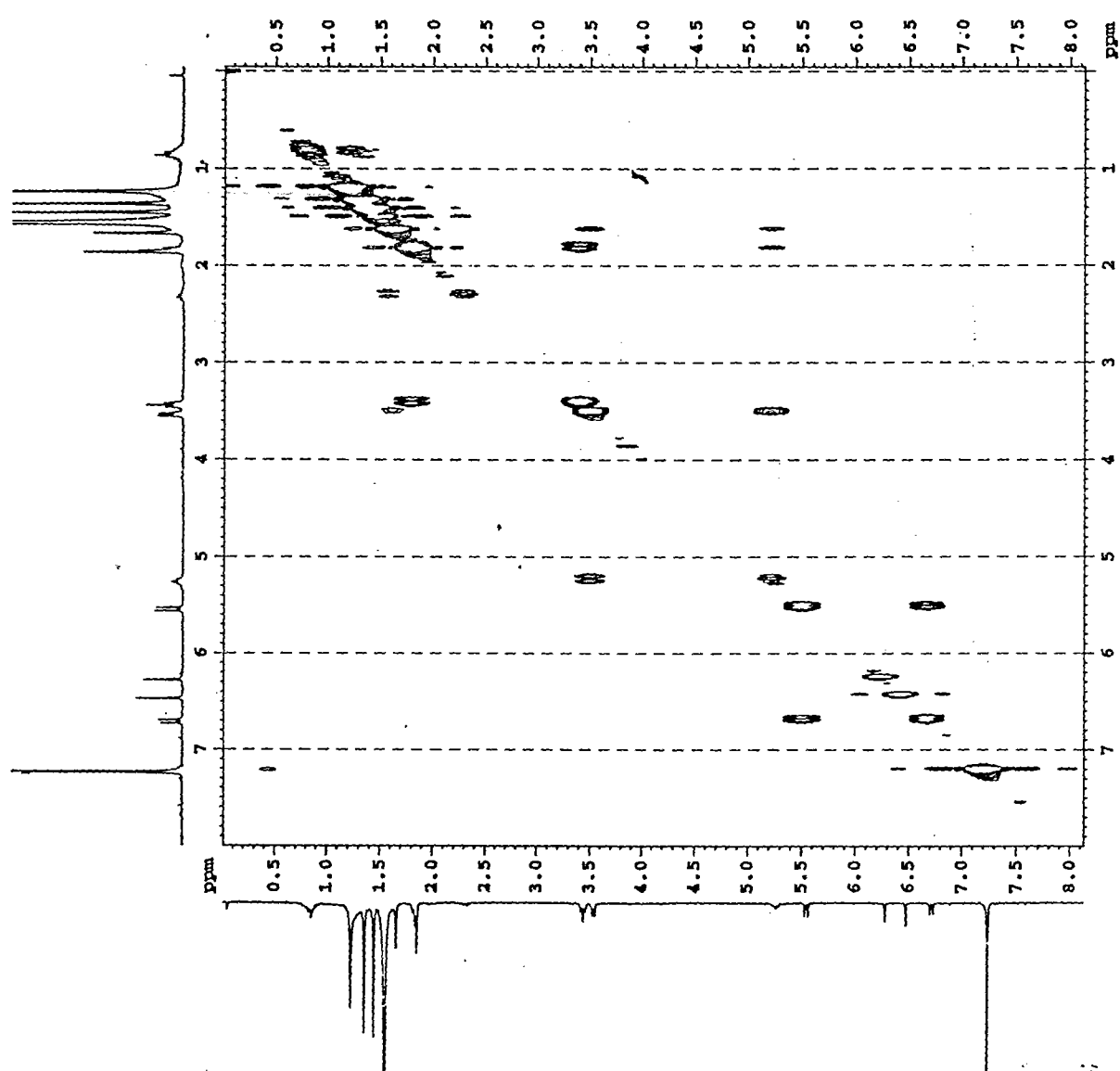
ภาพประกอบ 41 FT IR spectrum ของสารประกอบ D (neat)

ภาพประกอบ 42 ^1H NMR spectrum ของสารประกอบ D (CDCl_3 , 300 MHz)

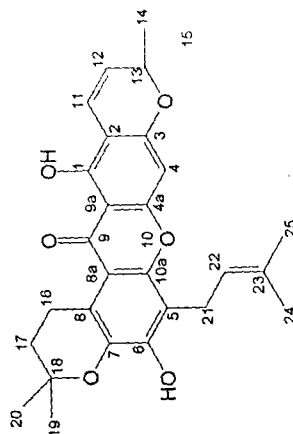


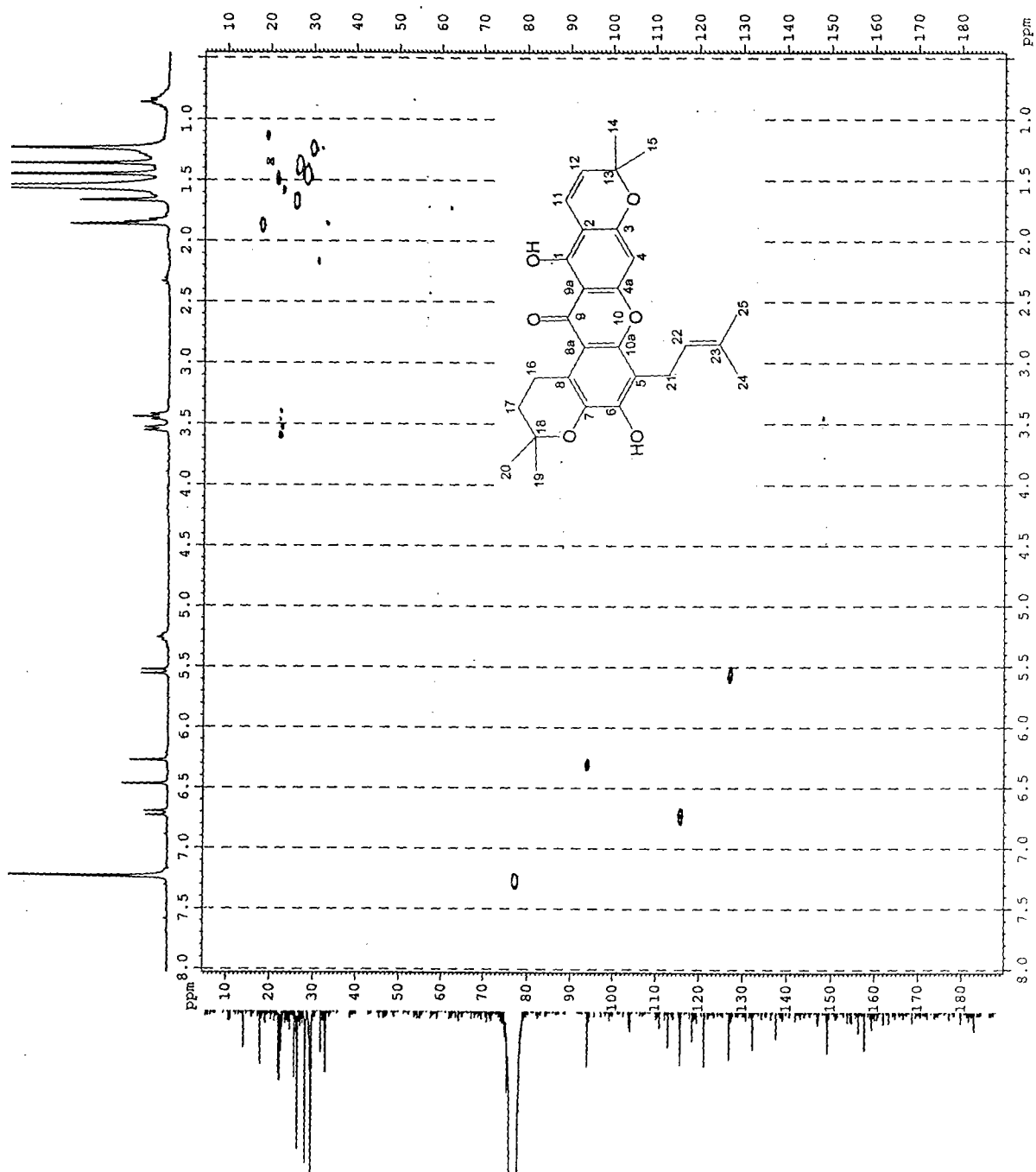
ภาพประกอบ 43 ^{13}C NMR spectrum ของสารประกอบ **D** (CDCl_3 , 75 MHz)

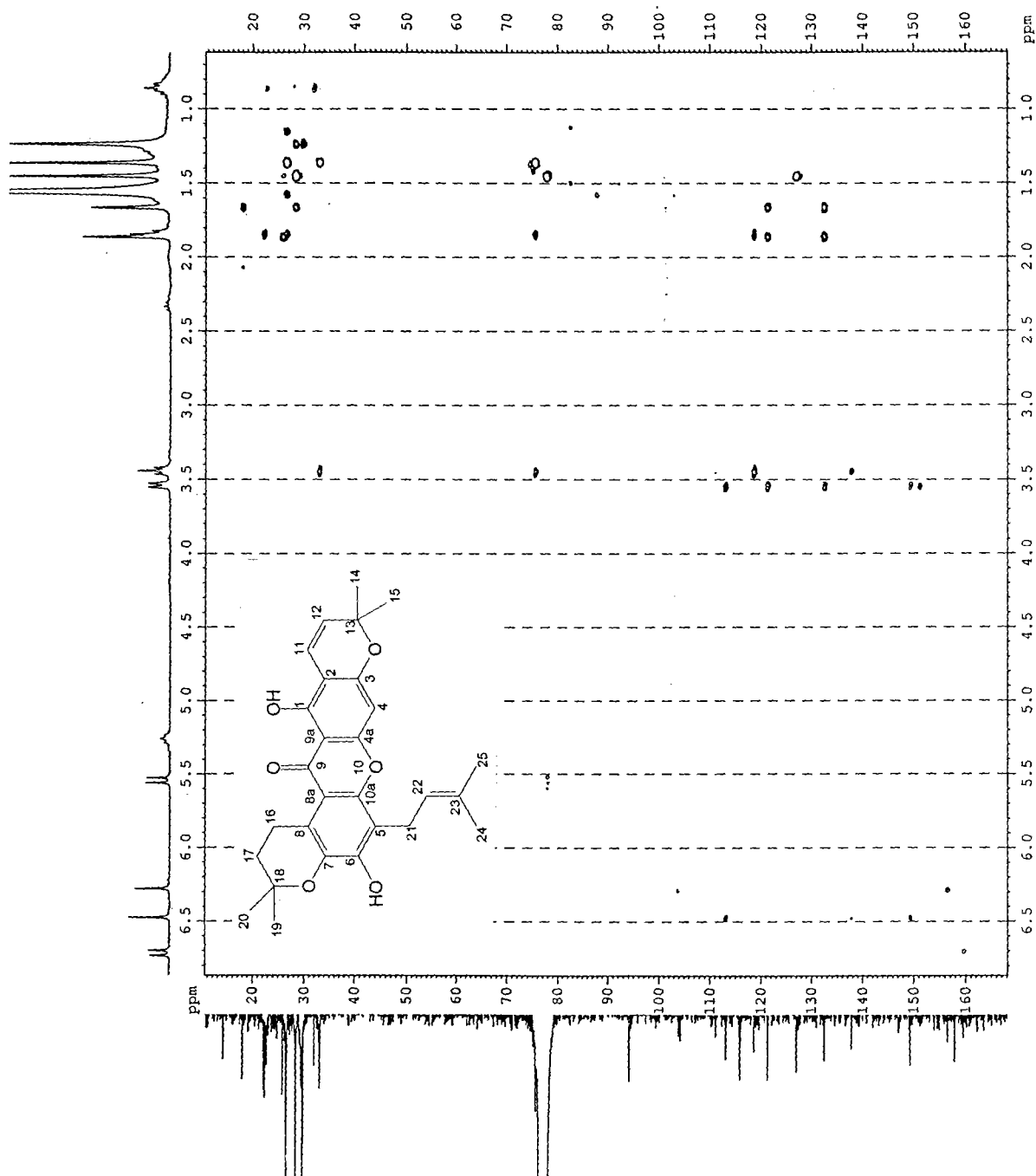


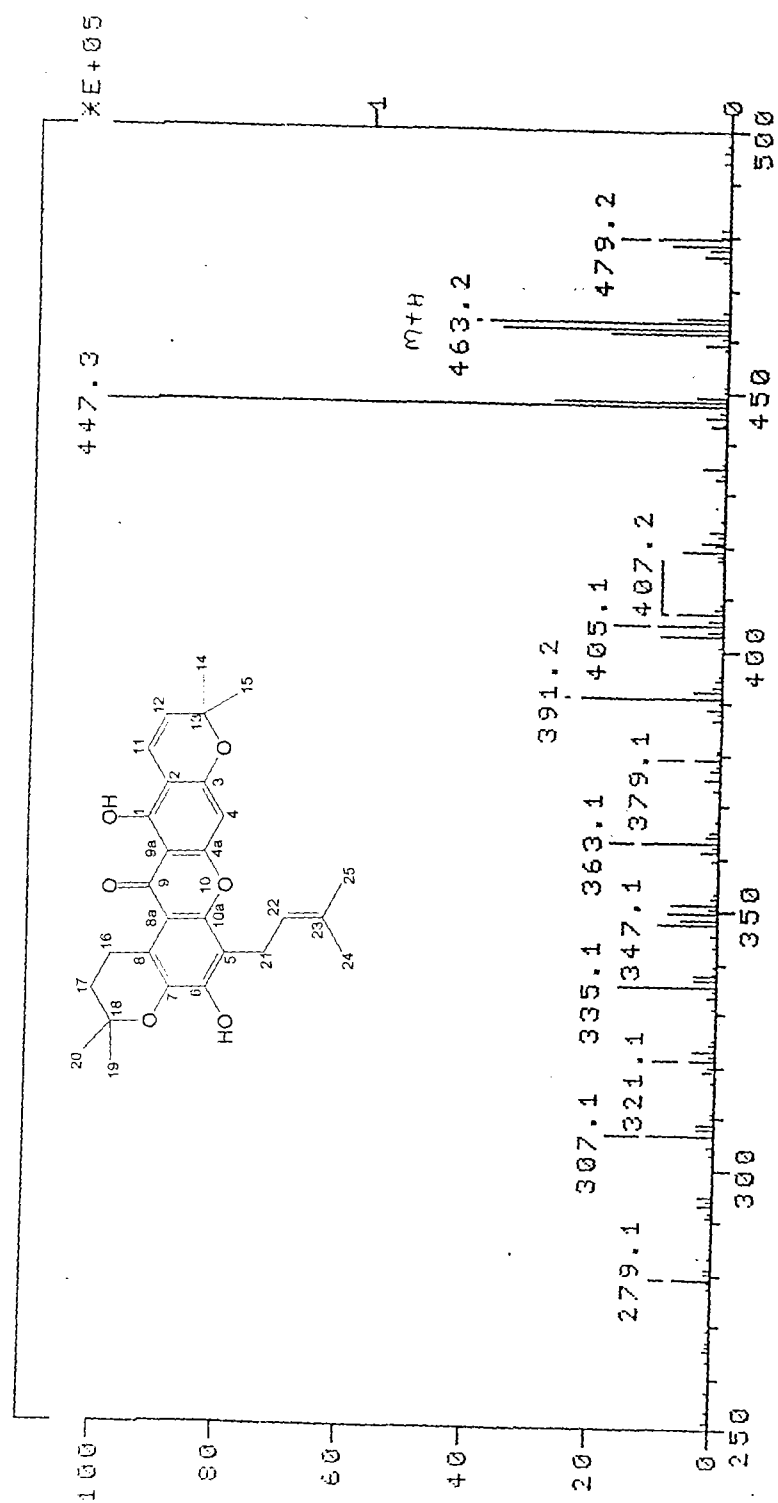


ภาพประกอบ 44 COSY spectrum ของสารประกอบ **D** (CDCl_3 , 300 MHz)

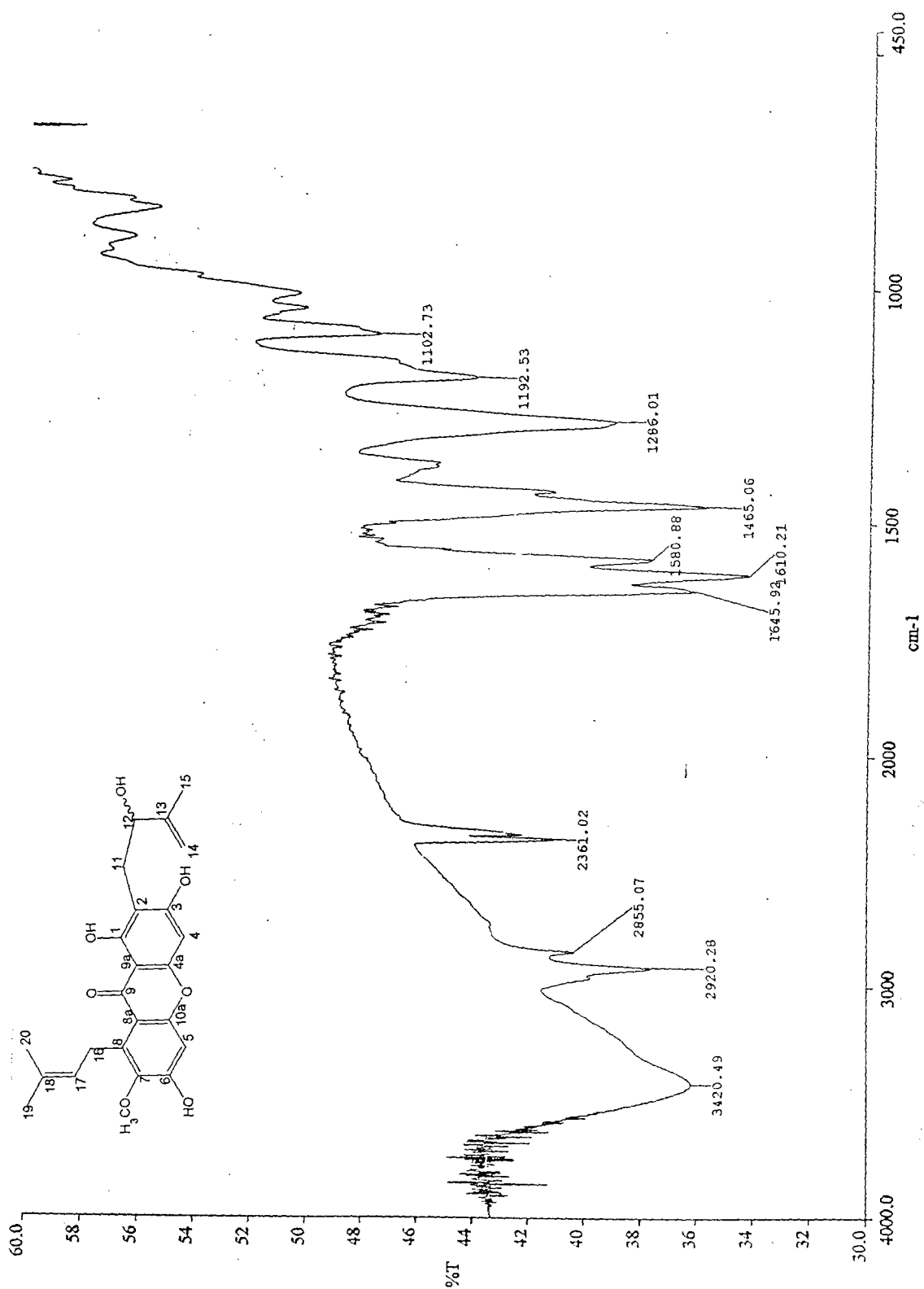


ภาพประกอบ 45 HMQC spectrum ของสารประกอบ **D** (CDCl₃, 300 MHz)

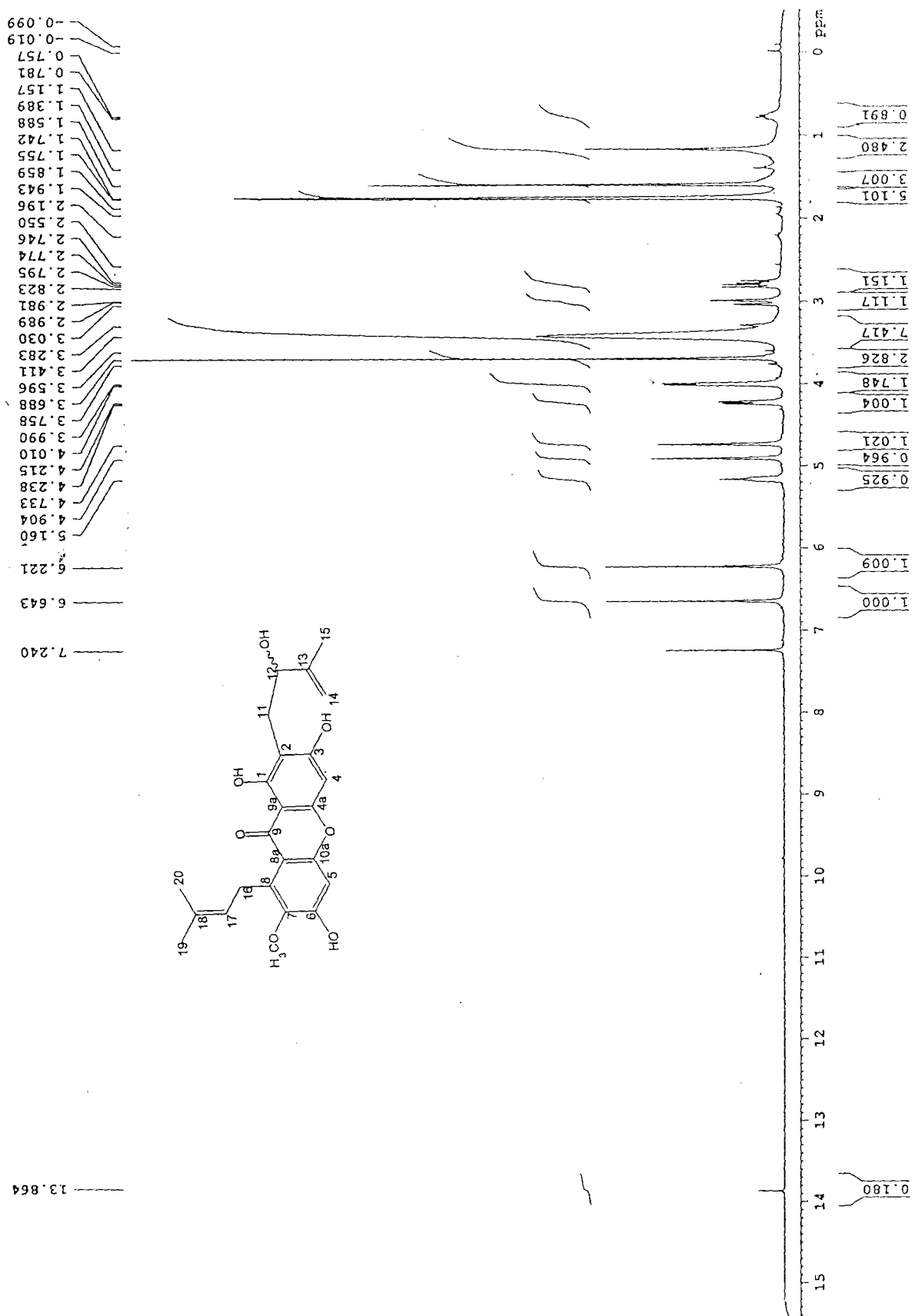
ภาพประกอบ 46 HMBC spectrum ของสารประกอบ **D** (CDCl_3 , 300 MHz)

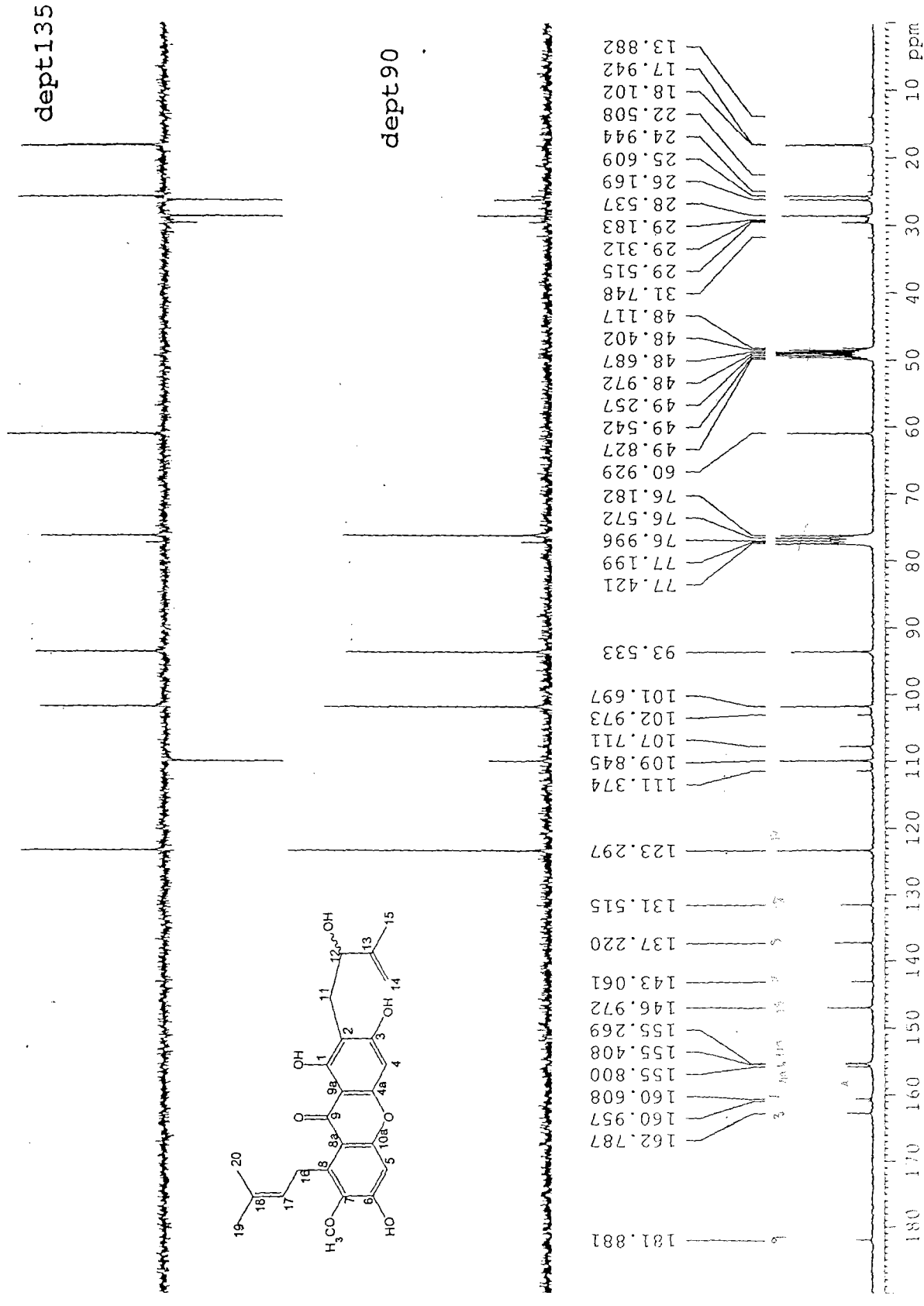


ภาพประกอบ 47 Mass spectrum ของสารประกอบ D

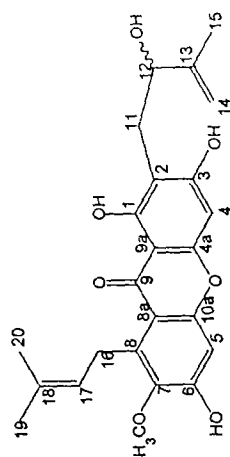
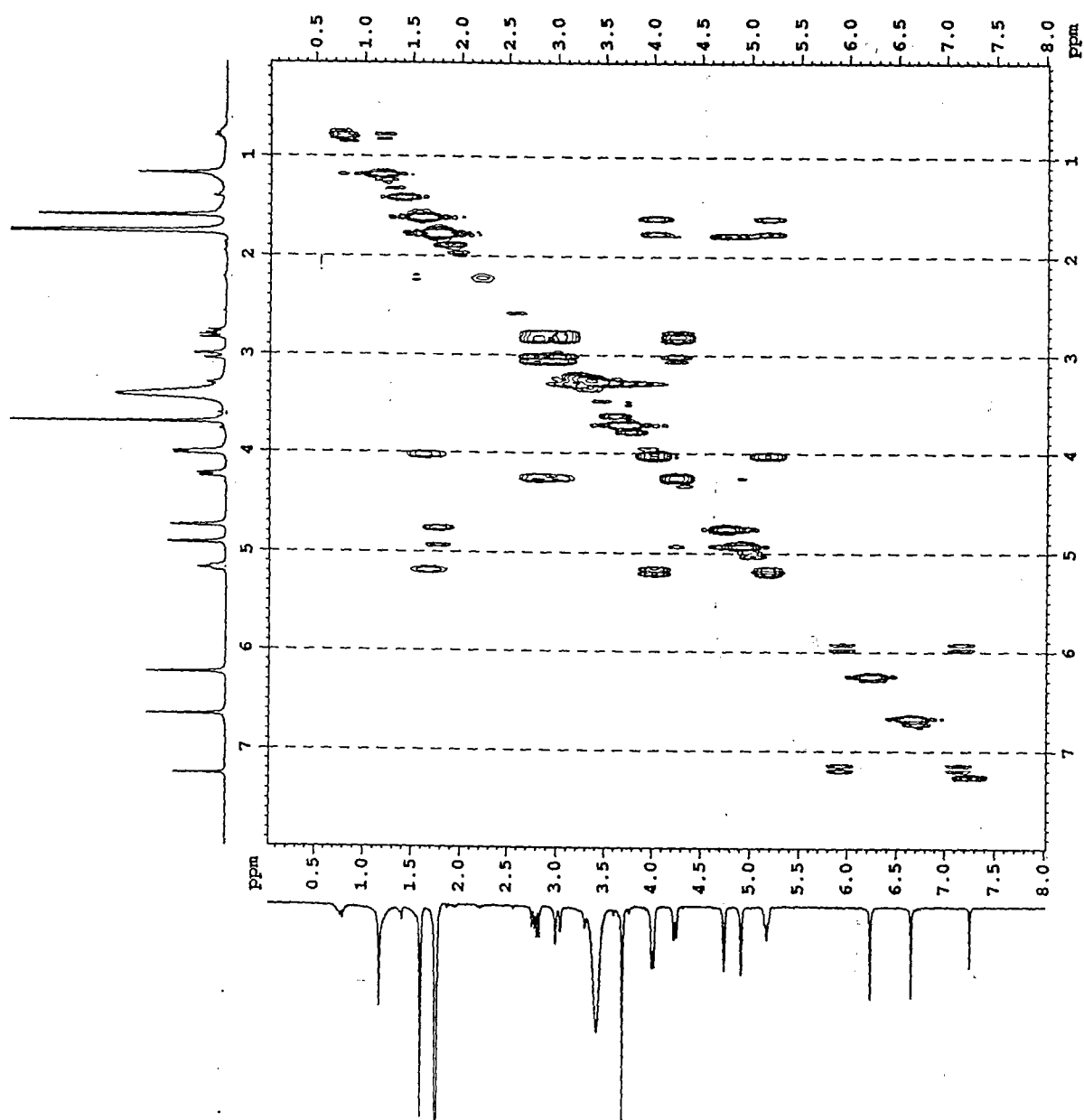


ภาพประกอบ 48 FT IR spectrum ของสารประกอบ H (KBr)

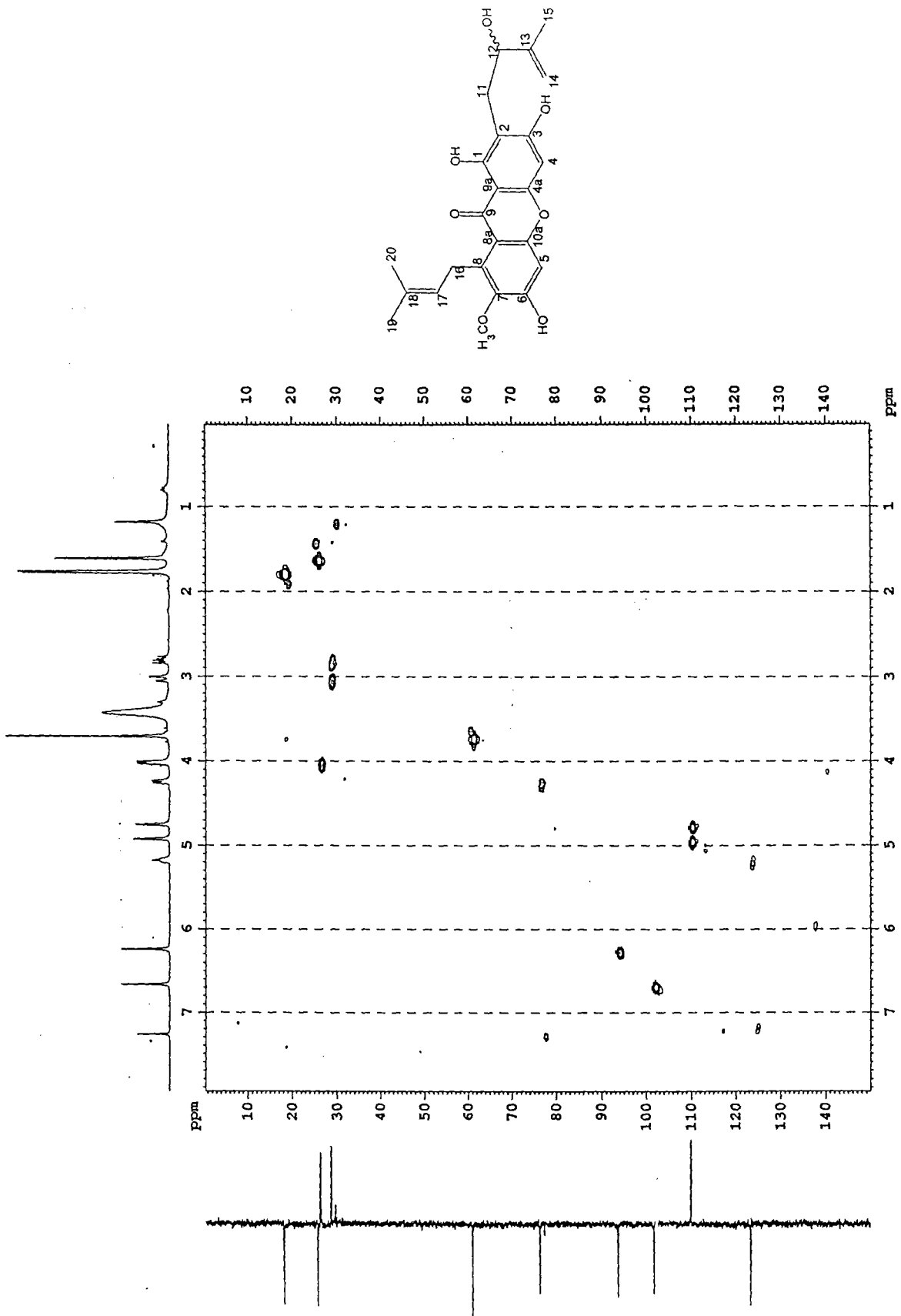




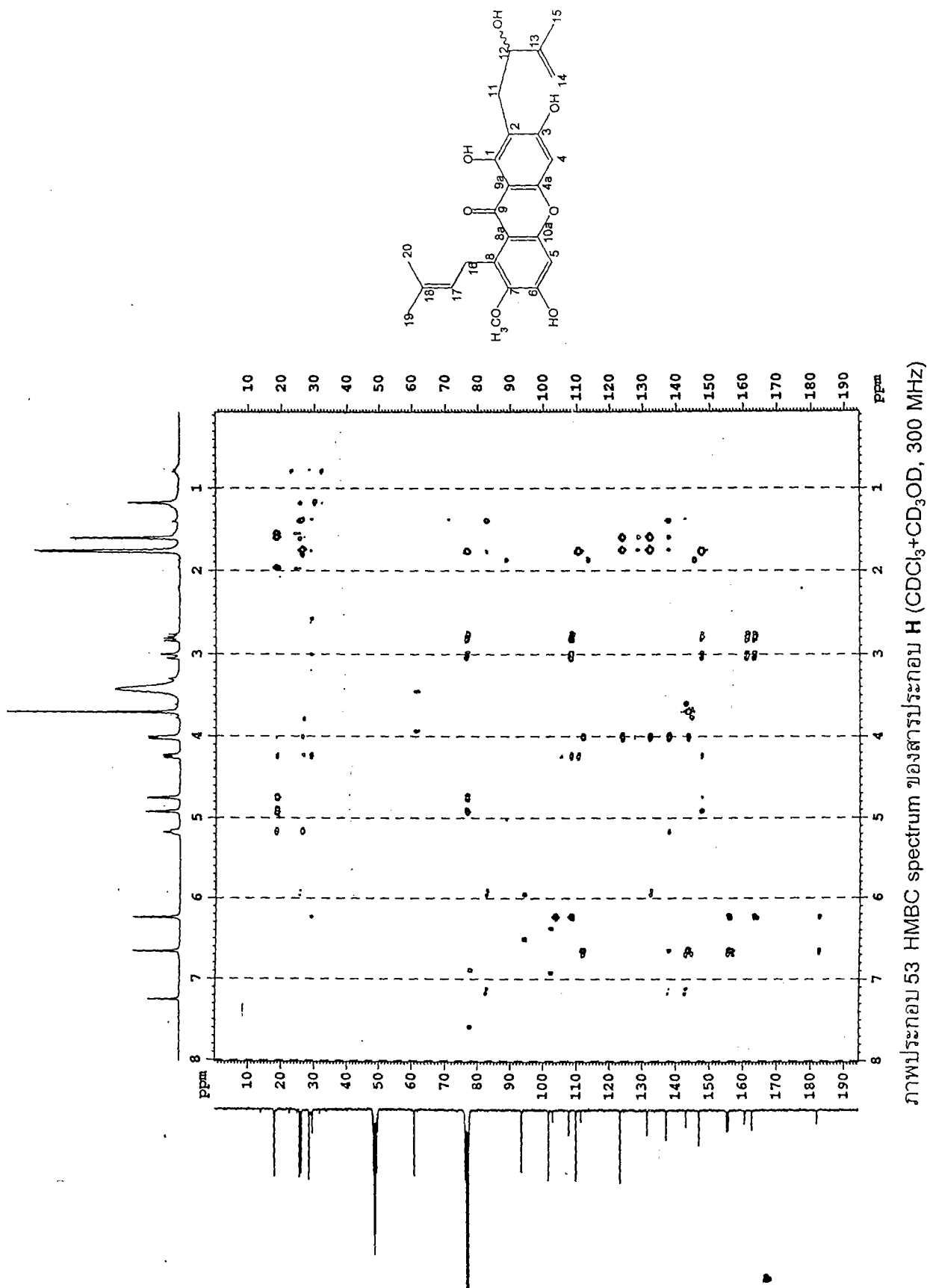
ภาพประกอบ 50 ¹³C NMR DEPT 90 และ 135 spectra ของสารประกอบ H (CDCl₃+CD₃OD, 75 MHz)

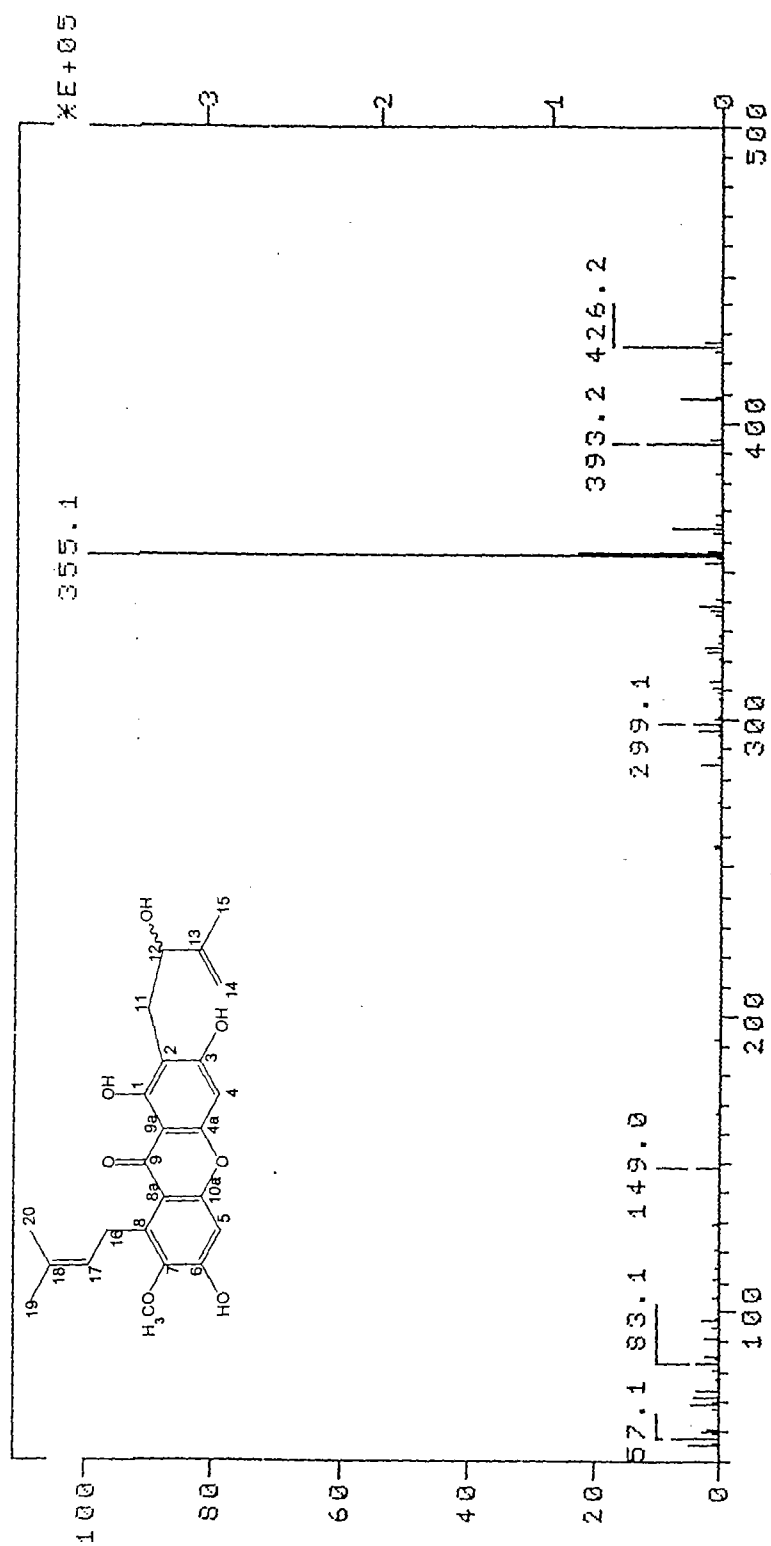


ภาพประกอบ 51 COSY spectrum ของสารประกอบ 11 ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz)



ภาพประกอบ 52 HMQC spectrum ของสารประกอบ 18 ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, 300 MHz)





ภาพประกอบ 54 Mass spectrum ของสารประกอบ H

อภิธานศัพท์

อภิธานศัพท์

<i>br</i>	= broad
<i>d</i>	= doublet
<i>dd</i>	= doublet of doublet
<i>t</i>	= triplet
<i>m</i>	= multiplet
<i>q</i>	= quartet
<i>s</i>	= singlet
<i>J</i>	= coupling constant
δ	= chemical shift
<i>c</i>	= concentration
<i>n</i>	= normal
BuOH	= butanol
CHCl ₃	= chloroform
EtOAc	= ethyl acetate
MeOH	= methanol
TMS	= tetramethylsilane
CDCl ₃	= deuteriochloroform
CD ₃ OD	= deuterated methanol
acetone- <i>d</i> ₆	= deuterated acetone
mp	= melting point
<i>m/z</i>	= mass to charge ratio
<i>M</i> ⁺	= molecular ion
EIMS	= electron impact mass spectrum
ESMS	= electron spray mass spectrum
HREIMS	= high resolution electron impact mass spectrum
¹ H NMR	= Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹³ C NMR	= Carbon Nuclear Magnetic Resonance
MHz	= Mega Hertz
COSY	= ¹ H-relayed correlated spectroscopy
DEPT	= Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

อภิธานศัพท์

HMQC	= ^1H -detected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HMBC	= Heteronuclear Multiple Bond Connectivity
FT IR	= Fourier Transform Infrared
UV	= Ultraviolet
λ_{max}	= maximum absorption wave length
ν_{max}	= maximum absorption frequencies
cm^{-1}	= wave number
μg	= microgram
TLC	= thin layer chromatography

ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นางสาวนริศรา สุวรรณโภชน์
วันเดือนปีเกิด	1 ธันวาคม 2519
สถานที่เกิด	เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	5/16 หมู่ 5 หมู่บ้านโกสุมสามัคคี ซอย 2 แขวงสีกัน เขตดอนเมือง กรุงเทพฯ 10210 โทรศัพท์ (02) 9830256
ตำแหน่งหน้าที่การงานในปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2537	มัธยมศึกษาตอนปลาย (แผนกวิทยาศาสตร์) โรงเรียนเส้าไห่ “วิมลวิทยานุกูล” จังหวัดสระบุรี
พ.ศ. 2541	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) สถาบันราชภัฏจันทรเกษม
พ.ศ. 2545	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีชีวภาพ) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร
ผลงานวิจัย	Suksamrarn, S.; Suwannapoch, N.; Ratananukul, P.; Aroonrerk, N.; Suksamrarn, A. <i>J. Nat. Prod.</i> 2002 , accepted.