

การศึกษาพฤษเคมีในเปลือกกรากของต้นสองฟาดง



นางสาวจินดา ทวังบุญสกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาเภสัชศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเภสัชเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จฬาลงกรณมหาวิทาลัย

พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-227-9

010025

I 15290220

PHYTOCHEMICAL STUDY OF *Clausena harmandiana* ROOT BARK

Miss Jinda Wangboonskul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Pharmacy
Department of Pharmaceutical Chemistry

Graduate School
Chulalongkorn University

1983

ISBN 974-563-227-9

Thesis Title Phytochemical Study of *Clausena harmandiana*
 Root Bark

By Miss Jinda Wangboonskul

Department Pharmaceutical Chemistry

Thesis Advisor Assistant Professor Dr. Sunibhond Pummangura
 Mr. Chaiyo Chaichantipyuth



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

S. Bunnag
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Boonart Saisorn
.....Chairman

(Assistant Professor Boon-art Saisorn)

Sunibhond Pummangura
.....Member

(Assistant Professor Sunibhond Pummangura, Ph.D.)

Chaiyo Chaichantipyuth
.....Member

(Mr. Chaiyo Chaichantipyuth)

Ekarin Saifah
..... Member

(Assistant Professor Ekarin Saifah, Ph.D.)

Suwanna Laungchonlatan
..... Member

(Assistant Professor Suwanna Laungchonlatan)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาพฤกษเคมีในเปลือกกรากของต้นสองฟ้าคอง
ชื่อนิสิต	นางสาวจินดา หวังบุญสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุนิพนธ์ ภูมมางกูร อาจารย์ ชัยโย ชัยชาญพิทยุทธ
ภาควิชา	เภสัชเคมี
ปีการศึกษา	2527

บทคัดย่อ



จากการสำรวจในเปลือกกรากของต้นสองฟ้าคอง (*Clausena harmandiana* Pierre.) ซึ่งเป็นต้นไม้ที่เจริญเติบโตในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย โดยการแยกสกัดด้วยคอลัมน์ โครมาโตกราฟี ชนิดที่ไซซิลิกา เจล เป็นตัวดูดซับ สามารถแยกคูมารินออกมาได้ 5 ชนิดและอัลคาลอยด์อีก 1 ชนิด สารที่แยกมาได้ทั้งหมดนี้ นำมาหาคุณลักษณะเฉพาะโดยใช้วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี ข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้นำมาวิจารณ์โดยละเอียด และเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารที่ทราบคุณลักษณะเฉพาะแล้ว สารต่าง ๆ ที่แยก ได้แก่ clausarin, dentatin, osthol, xanthoxyletin and nordentatin และอัลคาลอยด์ heptaphylline

Thesis Title Phytochemical Study of *Clausena harmandiana*
 Root Bark

Name Miss Jinda Wangboonskul

Thesis Advisor Assistant Professor Dr. Sunibhond Pummangura
 Mr. Chaiyo Chaichantipyuth

Department Pharmaceutical Chemistry

Academic Year 1984



ABSTRACT

An investigation of *Clausena harmandiana* Pierre. (Song faa Dong) root Bark, a plant which was cultivated in the northeast of Thailand five coumarins and one alkaloid were isolated by means of silica gel column chromatography. All the isolated compounds were characterized by using physical and chemical methods. The data obtained, was discussed in detail and compared with the known one. These compounds were showed to be clausarin, dentatin, osthol, xanthoxyletin, nordentatin and an additional of one alkaloid, heptaphylline.



ACKNOWLEDGEMENT

The author is deeply indebted and grateful to her advisor, Assistant Professor Dr. Sunibhond Pummangura Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry, Chulalongkorn University, Faculty of Pharmaceutical Sciences, for his helpful guidances, suggestions, criticisms and encouragements throughout the course of this study.

The author is also indebted and grateful to her co-advisor, Mr. Chaiyo Chaichantipyuth, a staff member of the Department of Pharmacognosy, Chulalongkorn University, Faculty of Pharmaceutical Sciences, for his helpful guidances, suggestions about the plant for this thesis.

The author would like to express grateful thanks to Miss Sathon Suwan for preparing EIMS spectra and Miss Wanida Jinsart for preparing NMR spectra.

The author also would like to extend her sincere thanks to all the staff members of the Department of Pharmaceutical chemistry, Chulalongkorn University for their kindnesses and helps.

Finally, the author's grateful thanks are due to Chulalongkorn University Graduate School for granting his partial financial support (of five thousand baht) to conduct this investigation.

CONTENTS



	Page
ABSTRACT (Thai)	iv
ABSTRACT (English)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II HISTORICAL	
1. Classification of coumarins	2
2. Structure determination of coumarins	16
3. Biosynthesis of coumarins	27
4. Synthesis of coumarins	37
5. Physiological properties of coumarins	46
6. Coumarins in Clausena species	48
III EXPERIMENTAL	
1. Source of plant material	49
2. Extraction	50
3. Isolation	
3.1 Thin-layer chromatography	50
3.2 Column chromatography	53
3.3 Crystallization of the compounds	55
4. Extraction and isolation of Pierre. root bark	57
IV RESULTS AND DISCUSSION	60
RERERENCES	85
APPENDIX	94
VITA	119

LIST OF TABLES

Table No.		Page
1	The example of some common simple coumarins	3
2	The example of some psoralene type furanocoumarins	4
3	Xanthyletin linear pyranocoumarins type	8
4	Xanthyletin angular pyranocoumarins type	9
5	Dihydroxanthyletin type (linear)	11
6	Systematic examination of NMR spectra of natural coumarins	25
7	Coumarins in Clausena species.....	48
8	TLC solvent systems	51

LIST OF FIGURES

Figures No.		Page
1	Pathways from phenylalanine to coumarins	28
2	Formation of demethylsuberosin by a prenylase from <i>Ruta graveolens</i> L.	30
3	Hypothetical cyclization reaction leading to marmesin formation	31
4	Mechanism proposed by Birch et al. for the conversion of marmesin to psoralen	32
5	Hypothesis of furanocoumarin biosynthesis in <i>Pimpinella magna</i>	33
6	Possible ways of formation of the furan ring in furanocoumarins	34
7	Formation of linear furanocoumarins and pyranocoumarins from 6-C-isoprenyl coumarin precursor (after Grundon and McColl). An analogous pathway involving 8-C-isoprenyl coumarin precursors must also exist	35
8	Normal and irradiation ¹ H-NMR spectra of compound II (clausarin) in CDCl ₃	67
9	Ultraviolet absorption spectrum of compound I (heptaphylline) in methanol	95
10	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound I (heptaphylline)	96

Figures No.		Page
11	Infrared absorption spectrum of compound I (heptaphylline) (KBr)	97
12	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound I (heptaphylline) in CDCl_3	98
13	Ultraviolet absorption spectrum of compound II (clausearin) in methanol	99
14	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound II (clausarin)	100
15	Infrared absorption spectrum of compound II (clausarin) (KBr)	101
16	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound II (clausarin) in CDCl_3	102
17	Ultraviolet absorption of compound III (dentatin) in methanol	103
18	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound III (dentatin).	104
19	Infrared absorption spectrum of compound III (dentation) (KBr).	105
20	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound III (dentatin) in CDCl_3	106
21	Ultraviolet absorption spectrum of compound IV (osthol) in methanol.	107
22	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound IV (osthol).	108

Figures No.		Page
23	Infrared absorption spectrum of compound IV (osthol) (KBr).	109
24	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound IV (osthol) in CDCl_3	110
25	Ultraviolet absorption spectrum of compound V (xanthoxyletin) in methanol	111
26	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound V (xanthoxyletin).	112
27	Infrared absorption spectrum of compound V (xanthoxyletin) (KBr).	113
28	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound V (xanthoxyletin) in CDCl_3	114
29	Ultraviolet absorption spectrum of compound VI (nordentatin) in methanol.	115
30	Electron impact mass spectrum (EIMS) of compound VI (nordentatin).	116
31	Infrared absorption spectrum of compound VI (nordentatin) (KBr).	117
32	90 MHz ^1H -NMR spectrum of compound VI (nordentatin) in CDCl_3	118