

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลสุกของสารภี

โดย

นางสาวยุภา ปู่แดงอ่อน

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอินทรีย์

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-464-915-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE RIPE FRUITS OF *MAMMEA SIAMENSIS*

By

Yupa Pootaeng-on

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

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

MASTER OF SCIENCE

Department of Chemistry

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2005

ISBN 974-464-915-1

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลสุกของสารภี” เสนอโดย นางสาวยุภา ปู่แดงอ่อน เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. จีราวรรณ คงคล้าย)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
วันที่เดือนพ.ศ.

ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร. โอภา บางเจริญพรพงศ์)

...../...../.....

.....กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล)

...../...../.....

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. สมเกียรติ ชาติานิติ)

...../...../.....

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย นิมจิรวัดณ์)

...../...../.....

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชุติมา ลิ้มมัททวาริทธิ์)

...../...../.....

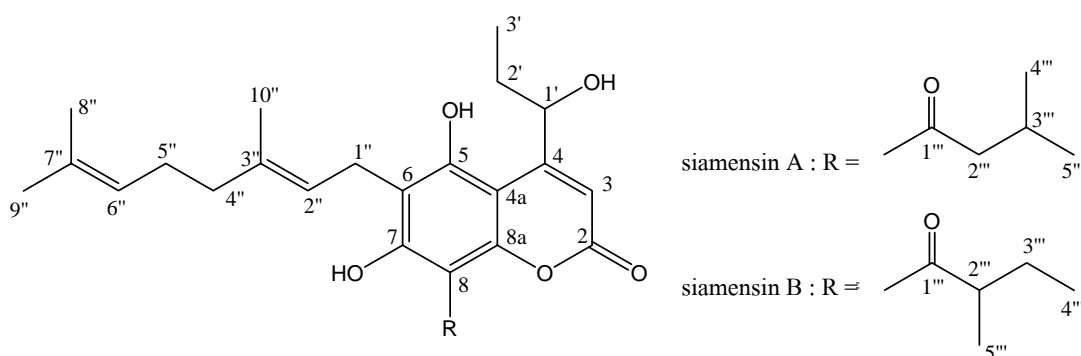
มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

K 46302201 : สาขาวิชาเคมีอินทรีย์

คำสำคัญ : *MAMMEA SIAMENSIS*/ สารสี/ GUTTIFERAE/ COUMARINS

ยูภา ปู่แดงอ่อน : การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกผลสุกของสารสี (CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE RIPE FRUITS OF *MAMMEA SIAMENSIS*) อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ : ศ. ดร. พิทยา ดันติเวชวุฒิกุล. 101 หน้า. ISBN 974-464-915-1

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัดเปลือกผลสุกของสารสี (*Mammea siamensis*) พบ coumarins ชนิดใหม่ซึ่งเป็นคู่ของสารผสมที่เป็น isomers กันของ 4-(1-hydroxypropyl)-8-acylcoumarins คือ siamensin A และ siamensin B และพบสารผสมที่เป็นคู่ isomers กันอีก 4 คู่ของ 4-(1-acetoxypopyl)- และ 4-(1-hydroxypropyl)-8-acylcoumarins คือ mammea E/BA และ mammea E/BB, mammea E/BC และ mammea E/BD, mammea F/BA และ mammea F/BB, mammea F/BC และ mammea F/BD และพบ mammea A/AA และ mammea B/AC ซึ่งเป็นสารใหม่สำหรับ *M. siamensis* และพบ coumarins อีก 6 ตัวซึ่งเป็น coumarins ที่เคยรายงานมาก่อนว่า พบในดอกและกิ่งของ *M. siamensis* คือ mammea A/AC, mammea A/AA cyclo D, mammea A/AB cyclo D, mammea A/AC cyclo D, mammea A/AD cyclo D และ mammea B/AC cyclo D พิสูจน์โครงสร้างของ coumarins ดังกล่าวด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี และมีกรทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพของสารดังกล่าว



ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์.....

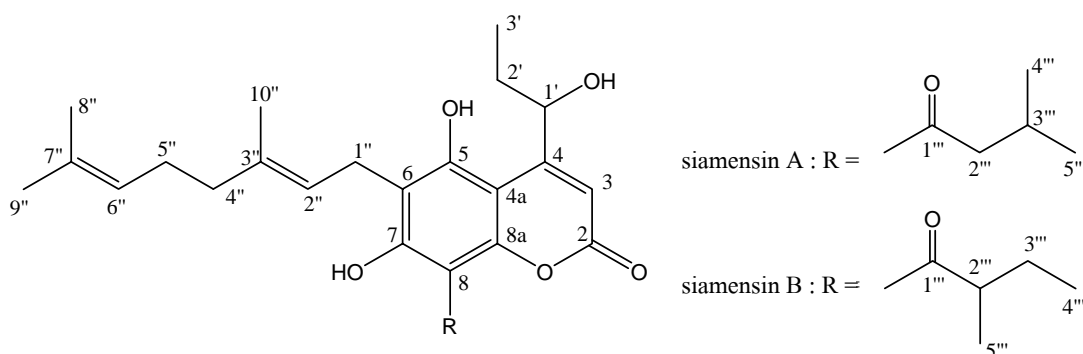
K 46302201 : MAJOR : ORGANIC CHEMISTRY

KEY WORLD : *MAMMEA SIAMENSIS* GUTTIFERAE/ COUMARINS

YUPA POOTAENG-ON : CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE RIPE FRUITS OF *MAMMEA SIAMENSIS*. THESIS ADVISOR : PROF. PITTAYA TUNTIWACHWUTTIKUL.

101 pp. ISBN 974-464-915-1.

A novel isomeric pair of 4-(1-hydroxypropyl)-8-acylcoumarins, siamensin A and siamensin B, four closely related isomeric pairs of 4-(1-acetoxypentyl)- and 4-(1-hydroxypropyl)-8-acylcoumarins, mammea E/BA and mammea E/BB, mammea E/BC and mammea E/BD, mammea F/BA and mammea F/BB, mammea F/BC and mammea F/BD and two known coumarins, mammea A/AA and mammea B/AC, were isolated for the first time from the ripe fruits of *Mammea siamensis*, along with six known coumarins, mammea A/AC, mammea A/AA cyclo D, mammea A/AB cyclo D, mammea A/AC cyclo D, mammea A/AD cyclo D and mammea B/AC cyclo D which were previously isolated from the twigs and flowers of *M. siamensis*. Structural elucidation of these compounds were established on the basis of their spectroscopic data and chemical reactions. Biological activities of these coumarins were tested.



Department of Chemistry

Graduate School, Silpakorn University

Academic year 2005

Student's signature.....

Thesis Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัยที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ข้อคิด คำแนะนำ ตลอดจนตรวจและแก้ไขข้อบกพร่อง ด้วยความเมตตาตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร. โอภา บางเจริญพรพงศ์ ศาสตราจารย์ ดร. พิทยา ตันติเวชวุฒิกุล รองศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย นิมจิรวัดน์ อาจารย์ ดร. สมเกียรติ ชาติานิติ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชุติมา ลิ้มมัทวาทิรดี กรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้แนวคิด และคำแนะนำที่มีคุณค่า ตลอดจนการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณอาจารย์ผานิต เวชกาญจนา ที่กรุณาให้คำแนะนำ และคำปรึกษาในการใช้เครื่อง High performance liquid chromatography (HPLC)

ขอขอบคุณ Professor Walter C. Taylor และอาจารย์ ดร. สมเกียรติ ชาติานิติ ที่กรุณาจัดทำข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectra ของสารตัวอย่างบางส่วน

ขอขอบคุณคุณรัชพล ทองสุกผล ที่กรุณาจัดทำข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectra ขอขอบคุณโครงการพัฒนาองค์ความรู้และศึกษานโยบายการจัดการทรัพยากรชีวภาพในประเทศไทย (BRT) และบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย และศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ (BIOTEC) ในการทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพ

ขอขอบคุณ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์ และสารเคมี ตลอดงานวิจัย

สุดท้ายนี้ คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเพื่อตอบแทนพระคุณ บิดา มารดา และครู-อาจารย์ ทุกท่าน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ซ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 การทดลอง.....	19
3 สรุปผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	61
บรรณานุกรม.....	96
ประวัติผู้วิจัย.....	101

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1	แสดงน้ำหนักและลักษณะของส่วนสกัดที่ได้จากการแยกส่วนสกัด EtOH ของ เปลือกผลสารภีสุก (<i>Mammea siamensis</i>)..... 20
2	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จากส่วนสกัด EtOAc..... 20
3	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2..... 22
4	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-4..... 24
5	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-5..... 24
6	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-5-2..... 25
7	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-7..... 25
8	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-9..... 26
9	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 4..... 27
10	แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 4-4..... 28
11	¹ H and ¹³ C-NMR spectral data of a mixture of MSF-1 and MSF-2 (CDCl ₃)..... 42
12	¹ H and ¹³ C-NMR spectral data of a mixture of MSF-3 and MSF-4 (CDCl ₃)..... 44
13	¹ H and ¹³ C-NMR spectral data of a mixture of MSF-5 and MSF-6 (CDCl ₃)..... 46
14	¹ H-NMR spectral data of MSF-5Me-1 (CDCl ₃) and MSF-6Me-1 (CDCl ₃)..... 47
15	¹ H-NMR spectral data of MSF-5Me-2 (CDCl ₃) and MSF-6Me-2 (CDCl ₃)..... 48
16	¹³ C-NMR spectral data of MSF-5Me-1 , MSF-5Me-2 , MSF-6Me-1 and MSF-6Me-2 in CDCl ₃ 49
17	¹ H and ¹³ C-NMR spectral data of a mixture of MSF-7 and MSF-8 (CDCl ₃)..... 50
18	¹ H-NMR spectral data of MSF-7Me-1 (CDCl ₃) and MSF-8Me-1 (CDCl ₃)..... 51
19	¹ H-NMR spectral data of MSF-7Me-2 (CDCl ₃) and MSF-8Me-2 (CDCl ₃)..... 52
20.	¹³ C-NMR spectral data of MSF-7Me-1 , MSF-7Me-2 , MSF-8Me-1 and MSF-8Me-2 in CDCl ₃ 53
21	¹ H and ¹³ C-NMR spectral data of a mixture of MSF-9 and MSF-10 (CDCl ₃)..... 54
22	¹ H-NMR spectral data of MSF-12 (CDCl ₃) and MSF-13 (CDCl ₃)..... 56
23	¹ H-NMR spectral data of MSF-14 (CDCl ₃) and MSF-15 (CDCl ₃) 57

ตารางที่	หน้า
24	¹ H-NMR spectral data of MSF-16 (CDCl ₃) and MSF-17 (CDCl ₃)..... 57
25	¹³ C-NMR spectral data of MSF-12 (CDCl ₃), MSF-16 (CDCl ₃) and MSF-17 (CDCl ₃)..... 58
26	¹ H-NMR spectral data of MSF-11 (CDCl ₃) and MSF-18 (CDCl ₃)..... 59
27	¹³ C-NMR spectral data of MSF-11 (CDCl ₃) and MSF-18 (CDCl ₃)..... 60
28	ฤทธิ์ anti-TB, anti-cancer และ anti-malarial ของสาร MSF-1 ถึง MSF-18 93
29	ฤทธิ์ anti-inflammation และ cytotoxicity (vero cell) ของสาร MSF-1 ถึง MSF-18 94
30	ฤทธิ์ anti-TB, anti-cancer และ cytotoxicity (vero cell) ของอนุพันธ์ methyl ether ของ MSF-5 , MSF-6 , MSF-7 และ MSF-8 95

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
1	^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม MSF-5 และ MSF-6.....	62
2	2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม MSF-5 และ MSF-6.....	63
3	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-5Me-1 และ MSF-5Me-2.....	66
4	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-6Me-1 และ MSF-6Me-2.....	67
5	^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม MSF-7 และ MSF-8.....	69
6	2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม MSF-7 และ MSF-8.....	70
7	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สาร MSF-7Me-1 และ MSF-7Me-2.....	71
8	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สาร MSF-8Me-1 และ MSF-8Me-2.....	73
9	^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม MSF-9 และ MSF-10.....	75
10	2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม MSF-9 และ MSF-10.....	77
11	^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม MSF-1 และ MSF-2.....	79
12	2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม MSF-1 และ MSF-2.....	80
13	^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม MSF-3 และ MSF-4.....	81
14	2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม MSF-3 และ MSF-4.....	82
15	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-16.....	84
16	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-17.....	86
17	^1H - ^1H COSY correlations ของ MSF-18.....	88
18	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-18.....	87
19	^1H - ^1H COSY correlations ของ MSF-11.....	89
20	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-11.....	90
21	2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-12.....	91

บทที่ 1

บทนำ

ประเทศไทยอยู่ในเขตร้อนชื้น มีความหลากหลายทางชีวภาพสูง อีกทั้งมีการใช้สมุนไพรในการรักษาโรคมานานแต่โบราณ และในปัจจุบัน ความสนใจในผลิตภัณฑ์ที่มาจากธรรมชาติเพิ่มมากขึ้น และหันมาใช้สมุนไพรกันอย่างกว้างขวางขึ้น ประเทศไทยยังมีสมุนไพรอีกมากที่ยังไม่ได้ทำการศึกษาวิจัย สมุนไพรเป็นแหล่งวัตถุดิบของยาใหม่เพื่อนำไปรักษาโรคหรือใช้เป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์ยา การค้นหาสารที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพของสมุนไพรไทยจึงเป็นสิ่งที่น่าส่งเสริม อาศัยความรู้ทางวิทยาศาสตร์นี้ จะช่วยในการฟื้นฟูและพัฒนาส่งเสริมการใช้สมุนไพรของไทยอีกทางหนึ่งด้วย

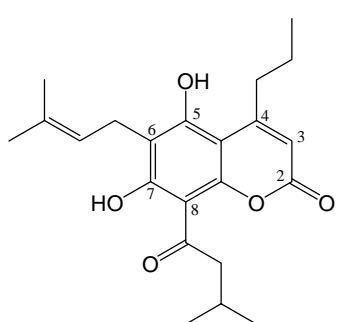
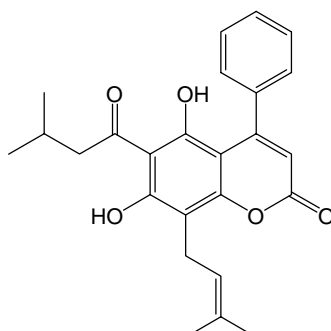
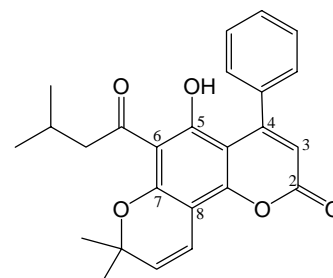
พืชในวงศ์ Guttiferae (Clusiaceae) อยู่ในอันดับ Parietales [1] ประกอบด้วย 45 สกุล และมีประมาณ 1370 สปีชีส์ กระจายตัวอยู่ในเขตร้อน ลักษณะทั่วไปของพืชวงศ์นี้เป็นไม้ไม่ผลัดใบ ลำต้นเป็นไม้พุ่ม ไม้ล้มลุก ไม้เถาเนื้อแข็ง หรือเป็นไม้ยืนต้นขนาดเล็ก ใบเป็นใบเดี่ยว ใบเกลี้ยง ขอบใบเรียบ ไม่มีหูใบ และออกตรงข้ามเป็นคู่ ๆ หรือเวียนเป็นวง มีน้ำยางสีขาวหรือสีเหลือง ดอกเป็นดอกสมบูรณ์เพศหรือแยกเพศ ออกดอกเป็นช่อเดี่ยวหรือเป็นกระจุกตามกิ่ง มีกลีบเลี้ยง 4-5 กลีบ บางชนิดมีใบประดับร่วมด้วย กลีบดอกมี 3-6 กลีบ จัดเรียงตัวกันอยู่ได้เรียงไข่ เกสรตัวผู้สั้นมาก อยู่รวมกันเป็นกลุ่มหรือแยกกันเป็นมัด ปลายเกสรตัวเมียมีขนาดใหญ่มี 3-5 ยอด รังไข่อยู่เหนือฐานรองดอก ผลเป็นผลแห้งแข็ง บางชนิดมีหลายเมล็ดภายในผลเดี่ยว หรือเป็นผลไม่เมล็ดแข็งมีเนื้อชุ่มน้ำ [2]

พืชในสกุล *Manmea* เป็นพืชใน Subfamily Calophylloideae อยู่ในวงศ์ Guttiferae พันธุ์ไม้ในสกุลนี้มีอยู่ 49 สปีชีส์ โดยพบ 1 สปีชีส์ ในเขตร้อนของอเมริกาและอินเดียตะวันตก พบ 1 สปีชีส์ ในเขตร้อนของแอฟริกา พบ 20 สปีชีส์ ในมาดากัสกา และพบ 27 สปีชีส์ ในแถบประเทศอินโดมาเลเซียและแถบคาบสมุทรแปซิฟิก [3] ในจำนวนนี้พบในประเทศไทยแค่ 2 สปีชีส์

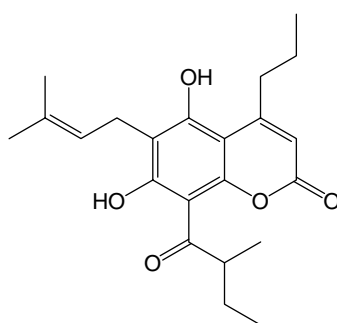
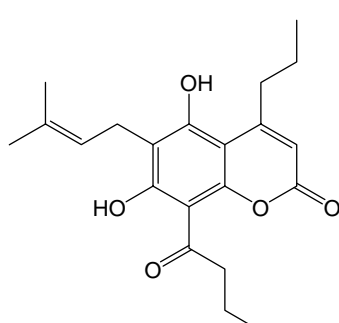
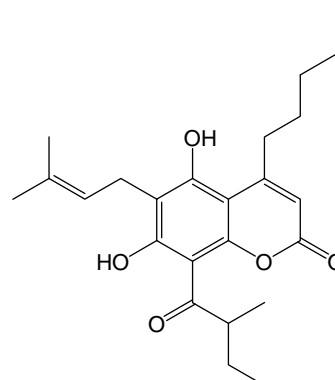
การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของพืชในสกุล *Manmea* พบสารประเภท coumarins และ xanthones เป็นองค์ประกอบหลัก โดยพบว่าในแต่ละส่วนของพืชในสกุลนี้มีองค์ประกอบทางเคมีของสารดังกล่าวแตกต่างกันไป

ชาวพื้นเมืองในแถบประเทศอินเดียตะวันตกใช้ส่วนต่างๆ ของต้น *Manmea americana* ซึ่งมีชื่อพื้นเมืองว่า “mammey tree” เป็นยาฆ่าแมลง ในปี 1953 Morris และ Pagán ศึกษาส่วนสกัด

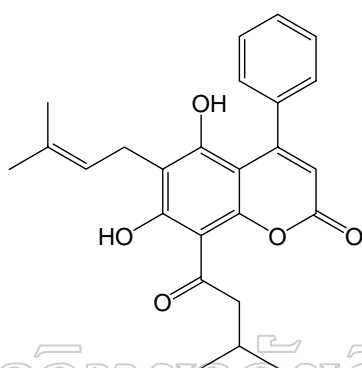
petroleum ether ของเมล็ด (seeds) *M. americana* พบสารประกอบที่มีฤทธิ์ฆ่าแมลง (insecticidal) [4] ต่อมาปี 1958 Djerassi และคณะพบว่าสารประกอบนี้คือ 4-*n*-propyl-5,7-dihydroxy-6-isopentenyl-8-isovalerylcoumarin (mammein) **(1)** [5-7] และปี 1959 นักวิจัยกลุ่มเดียวกันรายงานว่าพบสารมีฤทธิ์ฆ่าแมลงตัวที่สองคือ 4-phenyl-5,7-dihydroxy-6-isovaleryl-8-isopentenylcoumarin (mammeisin) **(2)** จากผล *M. americana* [8, 9] และในปี 1964 นักวิจัยกลุ่มเดียวกันนี้พบ mammeigin **(3)** จากส่วนสกัดน้ำมันของเมล็ด (seed oil) *M. americana* [10, 11]

mammein **(1)**mammeisin **(2)**mammeigin **(3)**

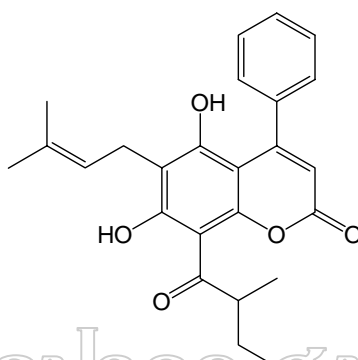
ในปี 1966 Crombie และ Games ศึกษาส่วนสกัด light petroleum (bp 40-60°C) จากเมล็ดแห้งของ *M. americana* พบ 4-alkylcoumarins คือ 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-methylbutyryl)-4-*n*-propylcoumarin (mammea B/BA, mammein) **(1)**, 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-4-*n*-propylcoumarin (mammea B/BB) **(4)**, 8-butyryl-5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-4-*n*-propylcoumarin (mammea B/BC) **(5)**, และ 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-4-*n*-pentylcoumarin (mammea C/BB) **(6)** พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี [12, 13]

mammea B/BB **(4)**mammea B/BC **(5)**mammea C/BB **(6)**

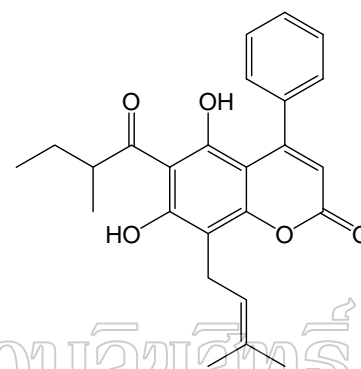
และจากส่วนสกัดเมล็ดสดของ *M americana* [14, 15] พบ 4-phenylcoumarins คือ mammea A/AA (mammeisin) (2), mammea A/AA cyclo D (mammeigin) (3), 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-methylbutyryl)-4-phenylcoumarin (mammea A/BA) (7), 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-4-phenylcoumarin (mammea A/BB) (8), 5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6-(2-methylbutyryl)-4-phenylcoumarin (mammea A/AB) (9) และสารประกอบอีก 2 ตัวคือ 2-methoxyxanthone (10) และ friedelin (11) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี และปฏิกิริยาเคมี



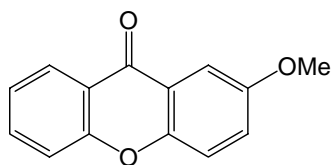
mammea A/BA (7)



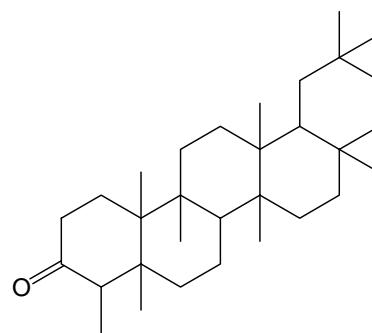
mammea A/BB (8)



mammea A/AB (9)



2-methoxyxanthone (10)

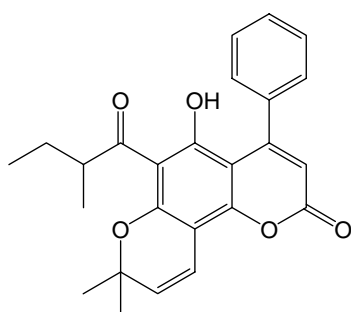


friedelin (11)

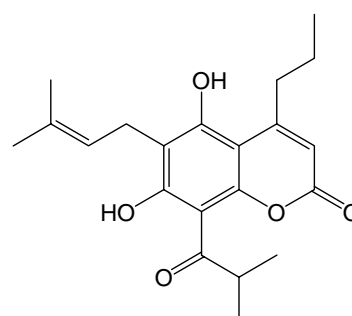
ปี 1971 Games และ Haskins แยกส่วนสกัดเมล็ดสดของ *M americana* พบ mammea A/AB cyclo D (12), mammea B/AA cyclo D (13) และ mammea B/AB cyclo D (14) [16] สำหรับสาร 12 และสาร 14 เป็น coumarins ที่รายงานไว้ก่อนใน *M africana* [25, 26]

ในปี 1972 Games ศึกษาส่วนสกัดเมล็ดสดของ *M americana* ด้วยวิธี gas chromatography-mass spectrometry พบ coumarins ชนิดใหม่ 5 ตัว และพิสูจน์โครงสร้างของสารด้วยข้อมูล

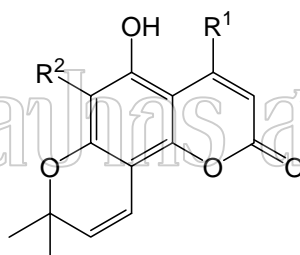
ทาง mass spectrometry พบว่า coumarins ชนิดใหม่ทั้ง 5 สารคือ mammea B/BD (15), mammea B/AC cyclo D (16), mammea B/AD cyclo D (17), mammea C/AA cyclo D (18) และ mammea C/AB cyclo D (19) [17]



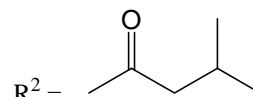
mammea A/AB cyclo D (12)



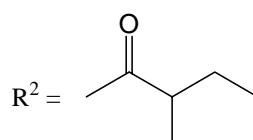
mammea B/BD (15)



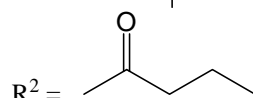
mammea B/AA cyclo D (13) : $R^1 = (CH_2)_2CH_3$



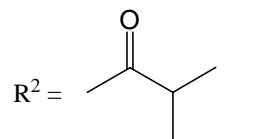
mammea B/AB cyclo D (14) : $R^1 = (CH_2)_2CH_3$



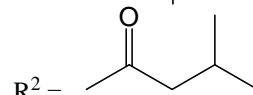
mammea B/AC cyclo D (16) : $R^1 = (CH_2)_2CH_3$



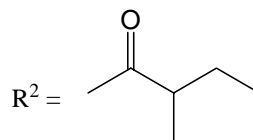
mammea B/AD cyclo D (17) : $R^1 = (CH_2)_2CH_3$



mammea C/AA cyclo D (18) : $R^1 = (CH_2)_4CH_3$

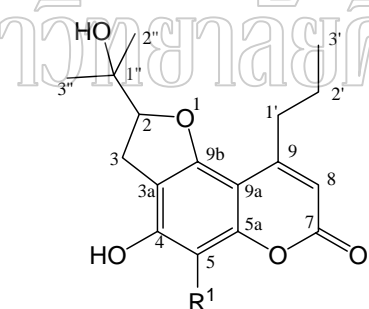


mammea C/AB cyclo D (19) : $R^1 = (CH_2)_4CH_3$

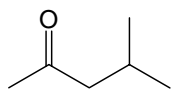


ปีเดียวกันนี้ Crombie และคณะได้พบ coumarins ชนิดใหม่เพิ่มอีก 6 ชนิด จากส่วนสกัดเมล็ดของ *M. americana* โครงสร้างของสารเหล่านี้เป็น mammea B/BA, B/BB และ B/BC ที่ isoprene unit ปิดวงเป็นวงแหวน furan คือ 2,3-dihydro-4-hydroxy-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)-5-(3-methylbutyryl)-9-propylfuro[2,3-f][1]-benzopyran-7-one (mammea B/BA cyclo F) (**20**), 2,3-dihydro-4-hydroxy-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)-5-(2-methylbutyryl)-9-propylfuro[2,3-f][1]-benzopyran-7-one (mammea B/BB cyclo F) (**21**) และ 5-butyryl-2,3-dihydro-4-hydroxy-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)-9-propylfuro[2,3-f][1]-benzopyran-7-one (mammea B/BC cyclo F) (**22**) สารทั้งสามตัวนี้ยังเป็นสารผสมกันอยู่ ซึ่งยังไม่สามารถแยกสารทั้งสามออกจากกันให้เป็นสารบริสุทธิ์ สำหรับ coumarins ที่มีวงแหวน peroxide อีกสองตัวคือสาร **23** และ **24** ยังเป็นสารผสมเช่นกัน และ coumarin ตัวสุดท้ายมี hydroperoxide อยู่ในโครงสร้างคือสาร **25** พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีสเปกโทรสโคปีและปฏิกิริยาเคมี เชื่อว่าสารประกอบใหม่เหล่านี้อาจเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก metabolism ในเมล็ด หรือเกิดขึ้นในระหว่างการแยกสารประกอบ หรืออาจมาจากทั้งสองกรณี และมีรายงานการทดสอบฤทธิ์พบว่าสารทั้ง 6 ตัวนี้ไม่มีฤทธิ์ฆ่าแมลง [18]

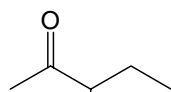
มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนลิขสิทธิ์



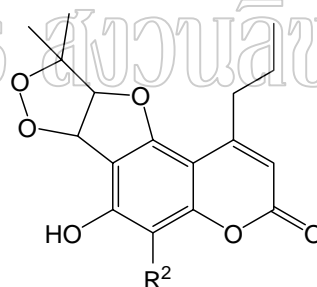
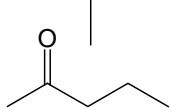
mammea B/BA cyclo F (**20**) : R¹ =



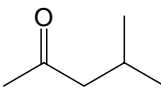
mammea B/BB cyclo F (**21**) : R¹ =



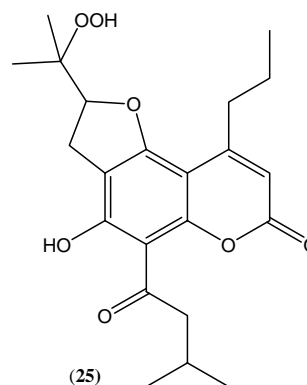
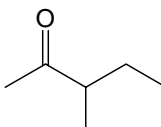
mammea B/BC cyclo F (**22**) : R¹ =



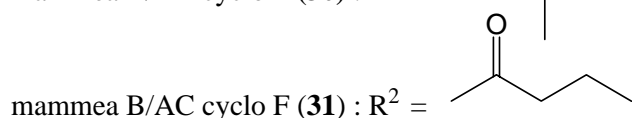
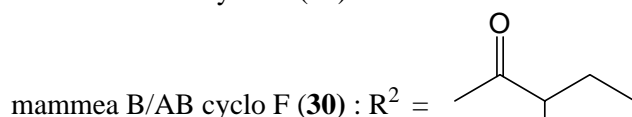
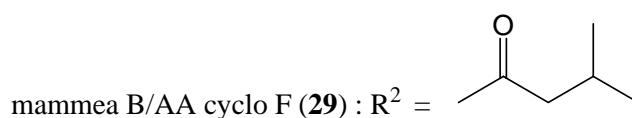
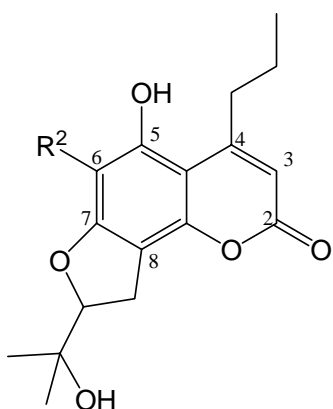
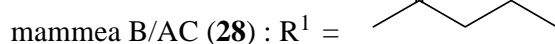
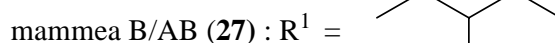
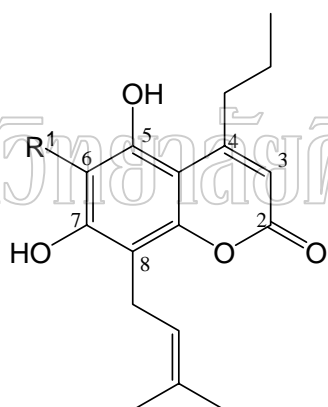
(**23**) : R¹ =



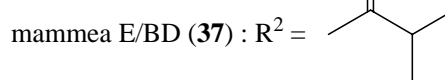
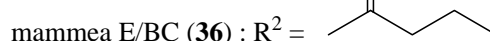
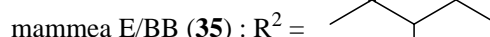
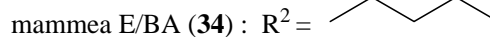
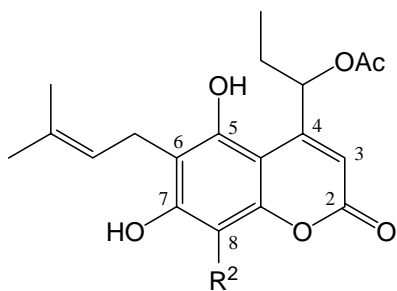
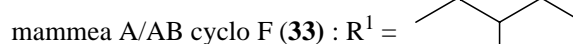
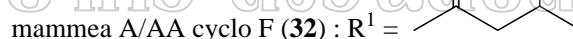
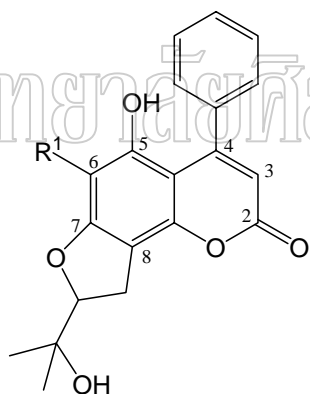
(**24**) : R¹ =



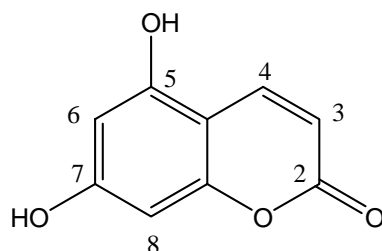
ในปีเดียวกัน Crombie และคณะพบ coumarins ชนิดใหม่จากเมล็ดของ *M americana* เพิ่มขึ้นอีก 8 ตัว เป็น coumarins กลุ่ม 4-propylcoumarins 6 ตัว และกลุ่ม 4-phenylcoumarins 2 ตัว สารกลุ่ม 4-propylcoumarins 3 ตัวแรกมีโครงสร้างหลักเป็น 5,7-dihydroxy-4-*H*-propylcoumarin ที่มี isoprene unit อยู่ที่ตำแหน่ง 8 และที่ตำแหน่ง 6 มีหมู่ acyl ที่แตกต่างกันคือ 3-methylbutyryl (mammea B/AA) (**26**), 2-methylbutyryl (mammea B/AB) (**27**) และ butyryl (mammea B/AC) (**28**) ยังไม่สามารถแยกสารทั้งสามตัวนี้ออกจากกันให้เป็นสารบริสุทธิ์ สารกลุ่ม 4-propylcoumarins 3 ตัวหลังมีโครงสร้างหลักเช่นเดียวกับ 3 ตัวแรก แต่มีการปิดวงแหวนเป็น 7,8-fused α -(hydroxyisopropyl) dihydrofuran และมีความแตกต่างกันของหมู่ acyl ที่ตำแหน่ง 6 เช่นกันคือ mammea B/AA cyclo F (**29**), mammea B/AB cyclo F (**30**) และ mammea B/AC cyclo F (**31**) ในทำนองเดียวกัน ยังไม่สามารถแยกสารทั้ง 3 ตัวนี้ให้เป็นสารบริสุทธิ์ได้ ยังเป็นสารผสมกันอยู่



สารกลุ่ม 4-phenylcoumarins 2 ตัวที่พบปิดวงแหวนเป็น 7,8-fused α -(hydroxyisopropyl) dihydrofuran และที่ตำแหน่ง 6 มีหมู่ acyl ที่ต่างกันคือ 6-(3-methylbutyryl) (mammea A/AA cyclo F) (**32**) และ 6-(2-methylbutyryl) (mammea A/AB cyclo F) (**33**) เช่นเดียวกัน สารประกอบ 2 ตัวนี้ ยังไม่สามารถแยกออกจากกันให้เป็นสารบริสุทธิ์ พิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบที่ได้ทั้งหมด ด้วยวิธีสเปกโทรสโกปี และปฏิกิริยาเคมี [19] และพบ 4-(1-acetoxypropyl)-5,7-dihydroxycoumarins เป็นสารผสมของ coumarins ชนิดใหม่ 4 ตัว ที่มีความแตกต่างกันที่หมู่ acyl ที่ตำแหน่ง 8 คือ 8-(3-methylbutyryl) (mammea E/BA) (**34**) และ 8-(2-methylbutyryl) (mammea E/BB) (**35**) เป็นองค์ประกอบหลัก และสารอีก 2 ตัวคือ 8-butyryl (mammea E/BC) (**36**) และ 8-(2-methylpropionyl) (mammea E/BD) (**37**) พบในปริมาณเพียงเล็กน้อย สารผสม **34-37** มีฤทธิ์ฆ่าแมลงดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ mammea coumarins ที่เคยพบมา [20]

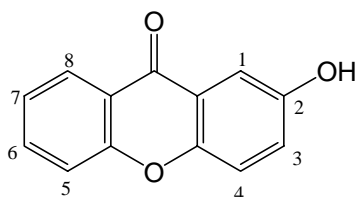


Crombie และคณะเริ่มใช้ letter coding system เพื่อเป็นสัญลักษณ์ใช้เรียก mammea coumarins ชนิดต่างๆ ขึ้นในปี 1966 [12] เพื่อหลีกเลี่ยงความสับสนในโครงสร้างของ coumarins กลุ่มนี้ซึ่งจะมีชื่อที่คล้ายคลึงกันมาก โดยยึดโครงสร้างหลักของ coumarins เป็น 5,7-dihydroxy coumarin มีหลักเกณฑ์การเรียกชื่อซึ่งต่อมาได้มีการปรับปรุงรายละเอียดเพิ่มเติมขึ้นในปี 1987 [21] ดังนี้

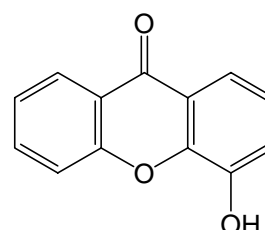


- กำหนดให้ชื่อของ mammea ตามด้วยตัวอักษร บอกชนิดของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 4
 - mammea A = phenyl
 - mammea B = propyl
 - mammea C = pentyl
 - mammea D = 1-methylpropyl
 - mammea E = 1-acetoxypropyl
- กำหนดให้อักษรตัวที่ 2 บอกตำแหน่งที่หมู่ acyl เข้าไปอยู่ในโครงสร้างว่าเป็น 6-acyl หรือ 8-acyl
 - A = 6-acyl
 - B = 8-acyl
- กำหนดให้อักษรตัวที่ 3 บอกชนิดของหมู่แทนที่ acyl
 - A = 3-methylbutyryl
 - B = 2-methylbutyryl
 - C = butyryl
 - D = 2-methylpropionyl
- ในกรณีที่หมู่แทนที่ prenyl มีการปิดวง หลังอักษรตัวที่ 3 จะตามด้วย prefix cyclo และอักษรตัวที่ 4 จะบอกชนิดของ heterocyclisation
 - cyclo D = 2,2-dimethylpyran
 - cyclo E = 3-hydroxy-2,2-dimethyldihydroxyran
 - cyclo F = 2-(1-hydroxy-1-methylethyl)dihydrofuran

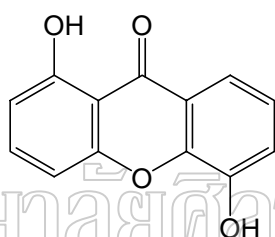
นอกจากนี้ในปี 1965 Finnegan และ Bachman ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนสกัด methanol ของเมล็ด *M americana* ที่มีการสกัดน้ำมันออกแล้วพบ 2-hydroxyxanthone (38) [22] และปี 1966 รายงานว่าพบ 4-hydroxyxanthone (39), 1,5-dihydroxyxanthone (40) และ 1,7-dihydroxyxanthone (41) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโทรสโคปีและปฏิกิริยาเคมี [23]



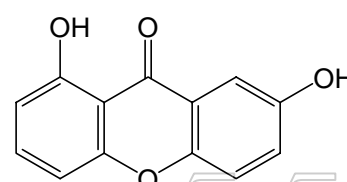
2-hydroxyxanthone (38)



4-hydroxyxanthone (39)



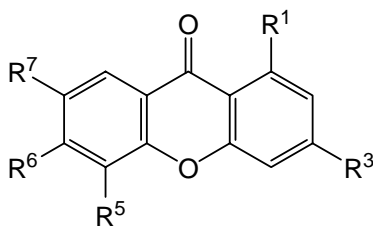
1, 5-dihydroxyxanthone (40)



1, 7-dihydroxyxanthone (41)

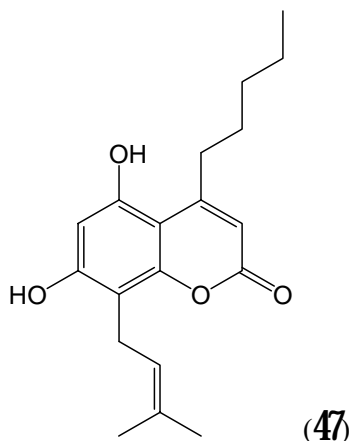
ปี 1969 Carpenter และคณะพบ xanthenes 7 ตัว จากส่วนสกัด chloroform ของแก่นไม้ (heartwood) ของ *M africana* คือ 1,5-dihydroxyxanthone (40), 1,7-dihydroxyxanthone (41), 5-hydroxy-1-methoxyxanthone (42), 1,5,6-trihydroxyxanthone (43), 1,6,7-trihydroxyxanthone (44) และพบสารผสมของ 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (45) และ 1,3,5,6-tetrahydroxyxanthone (46) ที่มี 1,6,7-trihydroxyxanthone (44) ปนอยู่ด้วย พิสูจน์โครงสร้างที่ได้ด้วยวิธีทางสเปกโทรสโคปีและทำปฏิกิริยาเคมี [24]

ปี 1970 และปี 1971 Carpenter และคณะรายงานว่าพบ coumarins 9 ตัวจากส่วนสกัด light petroleum ของเปลือกไม้ (bark) *M africana* ที่เก็บจากประเทศไนจีเรีย [25, 26] coumarins ทั้ง 9 ตัวนี้ เป็น 4-*n*-propylcoumarins 4 ตัว และ 4-phenylcoumarins 4 ตัว และเป็น 4-pentylcoumarin 1 ตัว coumarins ที่ได้ทั้งหมดเป็นอนุพันธ์ของ 5,7-dihydroxycoumarins คือ 5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6-(3-methylbutyryl)-4-phenylcoumarin (mammeisin, mammea A/AA) (2), 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-4-*n*-propylcoumarin (mammea B/BB) (4) และ 5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6-(2-methylbutyryl)-4-phenylcoumarin (mammea A/AB) (9)

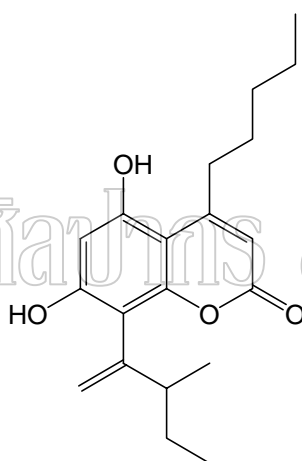


	R ¹	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
5-hydroxy-1-methoxyxanthone (42)	OCH ₃	H	OH	H	H
1,5,6-trihydroxyxanthone (43)	OH	H	OH	OH	H
1,6,7-trihydroxyxanthone (44)	OH	H	H	OH	OH
1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (45)	OH	OH	H	OH	OH
1,3,5,7-tetrahydroxyxanthone (46)	OH	OH	OH	H	OH

เป็น coumarins ที่เคยพบใน *M americana* [13, 15] ส่วน 5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-6-(2-methylbutyryl)-4-*H*-propylcoumarin (mammea B/AB) (**27**), 4',5'-dihydro-5-hydroxy-5'-(1-hydroxy-1-methylethyl)-6-(2-methylbutyryl)-4-propylfuro[2',3':7,8]coumarin (mammea B/AB cyclo F) (**30**) และ 4',5'-dihydro-5-hydroxy-5'-(1-hydroxy-1-methylethyl)-6-(2-methylbutyryl)-4-phenylfuro[2',3':7,8]coumarin (mammea A/AB cyclo F) (**33**), เป็น coumarin ที่พบใน *M americana* [19] เช่นเดียวกัน สำหรับ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-(2-methylbutyryl)-4-phenylpyrano[2',3':7,8]coumarin (mammea A/AB cyclo D) (**12**), 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-(2-methylbutyryl)-4-*H*-propylpyrano[2',3':7,8]coumarin (mammea B/AB cyclo D) (**14**) และ 5,7-dihydroxy-8-(2-methylbutyryl)-4-*H*-pentylcoumarin (**47**) เป็น coumarins ชนิดใหม่ที่พบเป็นครั้งแรกใน *M africana* โครงสร้างของสารพิสูจน์ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปีและยืนยันโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาเคมี

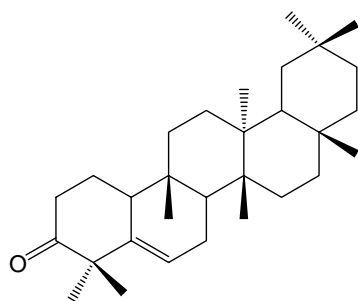


ปี 1978 Crichton และ Waterman ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากส่วนต่างๆ ของ *M. africana* ในประเทศแอฟริกา [27] พบ known coumarins 2 ตัวจากเปลือกไม้คือ mammea B/BA (mammein) (1) และ mammea A/AA (mammeisin) (2) โดยพบ mammeisin ในเปลือกไม้ในปริมาณสูงถึง 1% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ไม่พบสารกลุ่มนี้จากส่วนสกัด petroleum ของใบเลย แต่ในใบพบ friedelan-3-one (friedelin) (11) ซึ่งสารนี้เคยพบใน *M. americana* [14] และในเมล็ดพบ coumarin ชนิดใหม่ 1 ตัวคือ 8-(2-methylbutyryl)-5,7-dihydroxy-4-*H*-pentyl-3,4-dihydrocoumarin (dihydromammea C/OB) (48) พร้อมกับ known coumarins 3 ตัวคือ mammea B/BA (1), mammea A/AA (2) และ mammea B/BB (4) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี สำหรับการพิสูจน์โครงสร้างของสาร 1, 2 และ 4 ใช้การเปรียบเทียบกับข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี กับสารตัวอย่างที่เคยมีรายงานไว้ก่อนหน้านี้

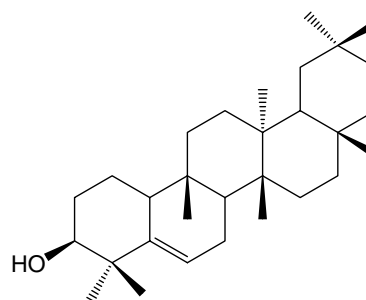


dihydromammea C/OB (48)

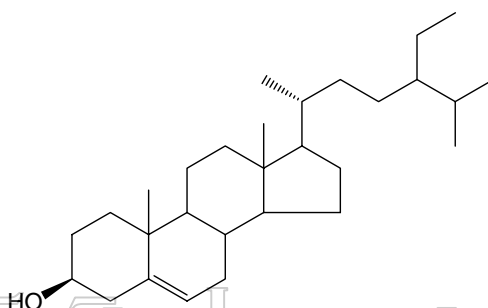
ปี 1980 Bandaranayake และคณะได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของ *M. acuminata* ซึ่งเป็นพืชพื้นเมืองของมาเลเซีย [28] โดยทำการศึกษาส่วนสกัด light petroleum จากเปลือกไม้ พบ glutinone (49) และ glutinol (50) ศึกษาส่วนสกัด light petroleum ของเนื้อไม้ (timber) พบ 4-hydroxyxanthone (39), 1,5-dihydroxyxanthone (40), 1-hydroxy-7-methoxyxanthone (51), 2-methoxyxanthone (52), sitosterol (53) และ 3-hydroxy-2-methoxyxanthone (54) และศึกษาส่วนสกัด chloroform จากเนื้อไม้พบ 2-hydroxyxanthone (38), 1,7-dihydroxyxanthone (41), 1-methoxy-5-hydroxyxanthone (42) และ 2,6-dihydroxyxanthone (55) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี และเปรียบเทียบข้อมูลกับของสารตัวอย่างที่เคยรายงานไว้



glutinone (49)

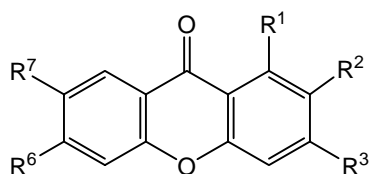


glutinol (50)



sitosterol (53)

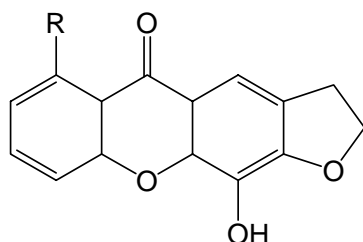
มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์



	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ⁷
1-hydroxy-7-methoxyxanthone (51)	OH	H	H	H	OCH ₃
2-methoxyxanthone (52)	H	OCH ₃	H	H	H
3-hydroxy-2-methoxyxanthone (54)	H	OCH ₃	OH	H	H
2,6-dihydroxyxanthone (55)	H	OH	H	OH	H

ปี 1996 Inuma และคณะศึกษาส่วนสกัด benzene จากกิ่ง (twigs) *M. acuminata* พบ xanthenes ชนิดใหม่คือ acuminol A (56) และ acuminol B (57) เป็น furanoxanthenes ชนิดใหม่ที่

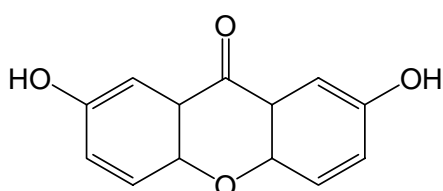
พบครั้งแรกในพืชสกุล *Mammea* พร้อมกับ known xanthenes 4 ตัวคือ 2-hydroxyxanthone (38), 4-hydroxy xanthone (39), 1,7-dihydroxyxanthone (41), และ 3-hydroxy-2-methoxyxanthone (54) พิสูจน์โครงสร้างของสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี [29]



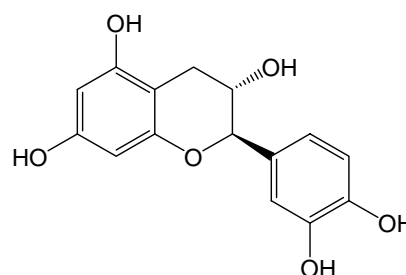
acuminol A (56) : R = H

acuminol B (57) : R = OH

ปี 1997 นักวิจัยกลุ่มเดียวกันนี้ได้ศึกษาส่วนสกัด acetone จากกิ่งที่มีเปลือกของ *M acuminata* พบ xanthone ชนิดใหม่คือ 2,7-dihydroxyxanthone (58) และ known xanthenes 2 ตัวคือ 1,5-dihydroxyxanthone (40), 5-hydroxy-1-methoxyxanthone (42) และ (-)-epicatechin (59) พิสูจน์โครงสร้างสารเหล่านี้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี [30]

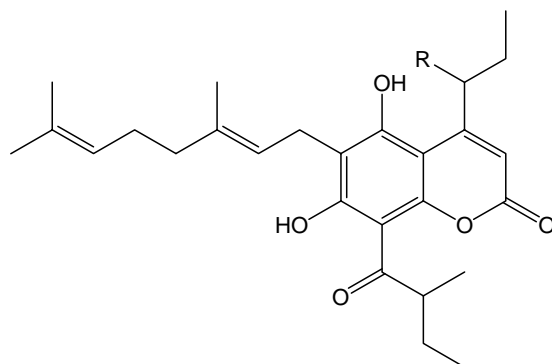


2,7-dihydroxyxanthone (58)



(-)-epicatechin (59)

ในปี 1969 Ganguly และคณะได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของ *M longifolia* ซึ่งเป็นต้นไม้ขนาดใหญ่ขึ้นบริเวณ Western Ghats ของ India พบว่าส่วนสกัด hexane จากรากมีฤทธิ์ต้านแบคทีเรีย (antibacterial activity) เมื่อแยกองค์ประกอบพบ 4-alkylcoumarins ชนิดใหม่ให้ชื่อเป็น surangin A (60) และ surangin B (61) พิสูจน์โครงสร้างของสารทั้งสองด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี [31]

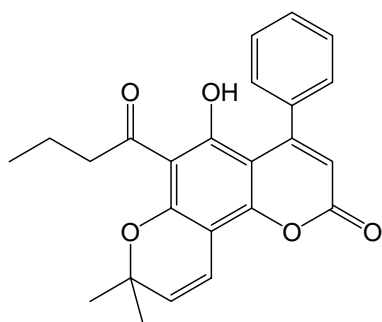


suragin A (60) : R = H

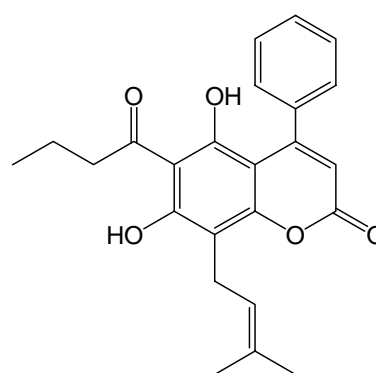
suragin B (61) : R = OAc

ในประเทศไทยมีการกล่าวถึงพืชสกุล *Mammea* 2 สปีชีส์ คือ *M. siamensis* (สารภี) และ *M. harmandii* (สารภีดอกใหญ่หรือประดงช้าง) สำหรับ *M. siamensis* เป็นไม้ยืนต้นขนาดกลางสูง 10-15 เมตร ไม้ผลัดใบ เรือนยอดเป็นพุ่มทึบ มียางสีขาว และจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน พบในประเทศไทย ลาว เวียดนาม และกัมพูชา ขึ้นตามป่าเบญจพรรณ และป่าดงดิบ ปลูกได้ทั่วไป ประโยชน์ทางยาคือ ดอก มีรสหอมเย็น แก้ไข้มีพิษร้อน เจริญอาหาร บำรุงหัวใจ ชูกำลัง ขับลม ทางการแพทย์แผนไทยใช้ส่วนดอกเข้าเครื่องยาเป็นยาหอมบำรุงกำลัง แก้ลม บำรุงหัวใจ [32, 33]

ในปี 1981 Thebtaranonth และคณะศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในส่วนสกัด petrol ของดอก *M. siamensis* พบ phenylcoumarins 2 ตัวคือ 6-butyryl-5-hydroxy-4-phenylseselin (mammea A/AC cyclo D) (62) และ 6-butyryl-5,7-dihydroxy-8-(3,3-dimethylallyl)-4-phenylcoumarin (mammea A/AC) (63) พิสูจน์โครงสร้างของสารทั้งสองด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปีและปฏิกิริยาเคมี [34]



mammea A/AC cyclo D (62)

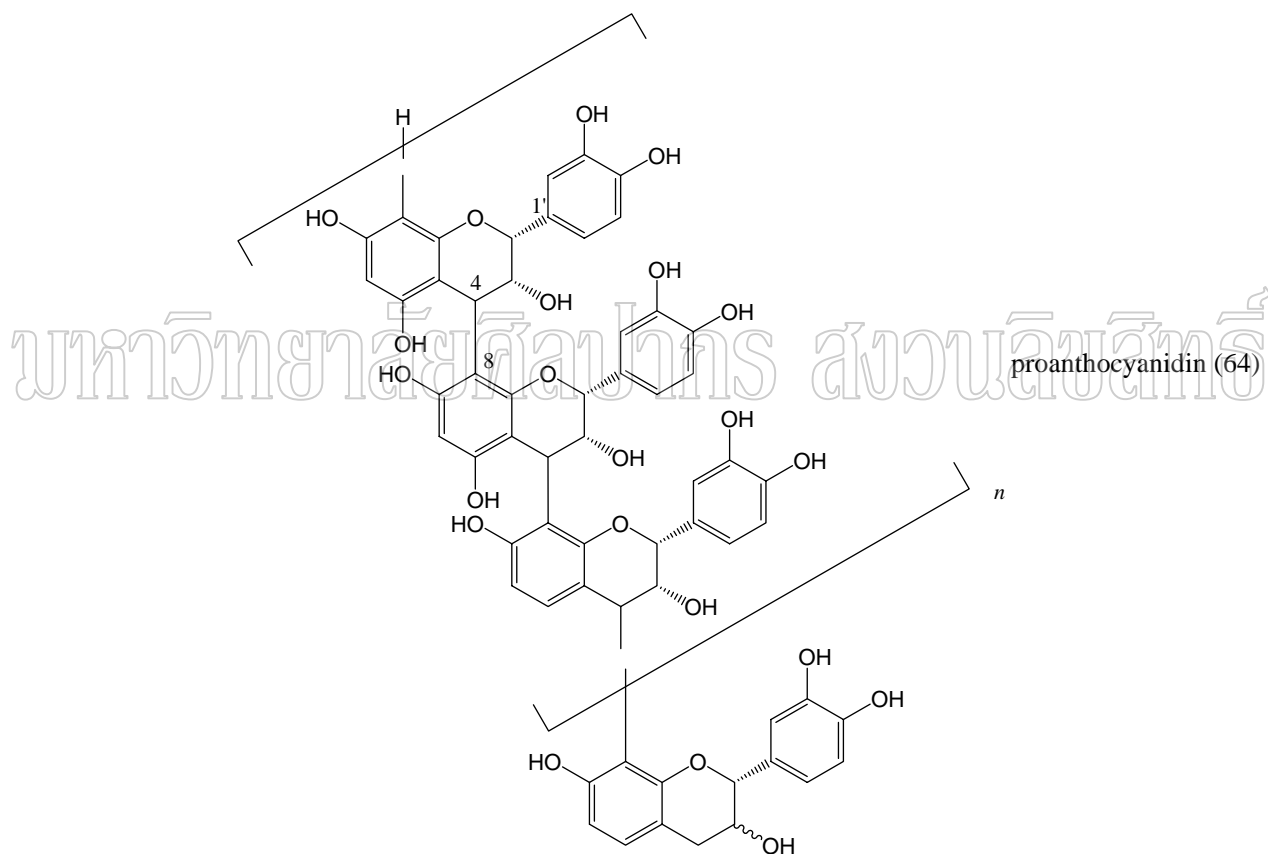


mammea A/AC (63)

ปี 1989 Belza และคณะทำการศึกษาแยกองค์ประกอบจากส่วนสกัด ethanol จากใบ (leaves) *M. siamensis* พบ proanthocyanidin (64) ซึ่งประกอบด้วย flavan 3-ol unit และมี 2,3-*CIS* stereochemistry

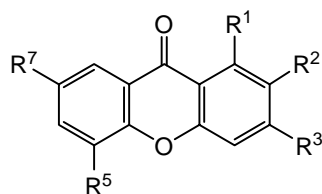
สารที่แยกได้มีฤทธิ์ฆ่าปลา (piscicidal activity) ($LC_{50} = 0.3 \text{ ppm}$) และมีฤทธิ์ฆ่าหอย (molluscicidal activity) ($LC_{50} = 15 \text{ ppm}$) [35]

ปี 1998 Cordell และคณะ พบ xanthone ชนิดใหม่ 1 ตัวคือ 1,2-dimethoxy-5-hydroxy xanthone (**65**) จากส่วนสกัด methanol ของกิ่ง *M. siamensis* และ known xanthones 6 ตัวคือ 1,7-dihydroxyxanthone (**41**), 5-hydroxy-1-methoxyxanthone (**42**), 1,3-dimethoxy-5-hydroxyxanthone (**66**), 2,5-dihydroxy-1-methoxyxanthone (**67**), 1,3,7-trihydroxyxanthone (**68**) และ 3,5-dihydroxy-1-methoxyxanthone (**69**) พิสูจน์โครงสร้างของสารที่แยกได้ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี [36]



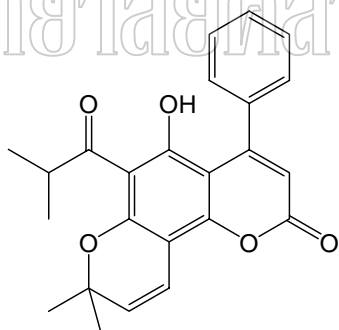
ปี 2000 Ruchirawat และคณะ ได้ศึกษาส่วนสกัด hexane จากกิ่งของ *M. siamensis* [37] พบ known mammae coumarins 7 ตัวคือ mammae A/AA cyclo D (**3**), mammae A/AB cyclo D (**12**), mammae B/AC cyclo F (**31**), mammae A/AA cyclo F (**32**), mammae A/AB cyclo F (**33**), mammae A/AD cyclo D (**70**), และ mammae A/AC cyclo F (**71**) mammae coumarins ดังกล่าวเป็น

สารใหม่สำหรับ *M siamensis* และในรายงานนี้มีการรายงานข้อมูล NMR (Nuclear magnetic resonance) ของสารดังกล่าว สำหรับสาร **70** พบครั้งแรกในน้ำมันเมล็ดของ *M ferrea* [38] และพบสาร **71** ครั้งแรกในใบ *M racemosa* [39]

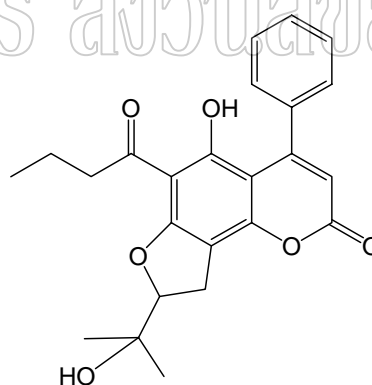


	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁷
1,2-dimethoxy-5-hydroxyxanthone (65)	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	H
1,3-dimethoxy-5-hydroxyxanthone (66)	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H
2,5-dihydroxy-1-methoxyxanthone (67)	OCH ₃	OH	H	OH	H
1,3,7-trihydroxyxanthone (68)	OH	H	OH	H	OH
3,5-dihydroxy-1-methoxyxanthone (69)	OCH ₃	H	OH	OH	H

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์



mammea A/AD cyclo D (**70**)

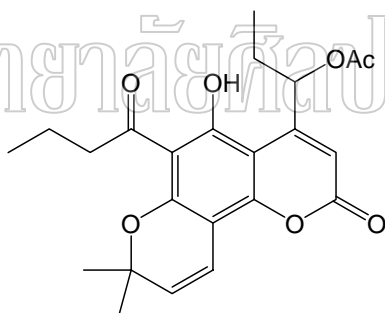
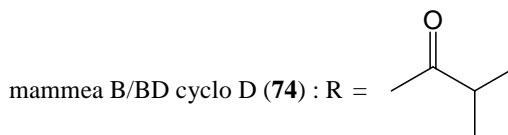
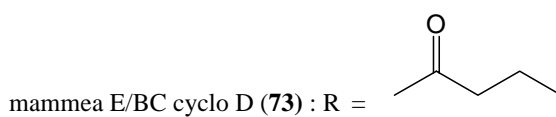
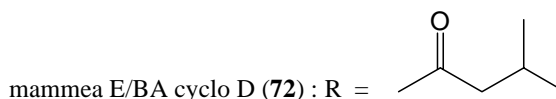
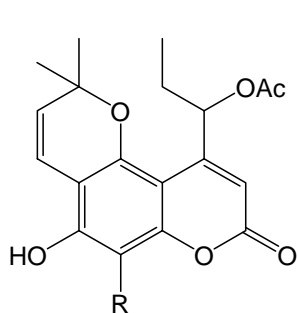


mammea A/AC cyclo F (**71**)

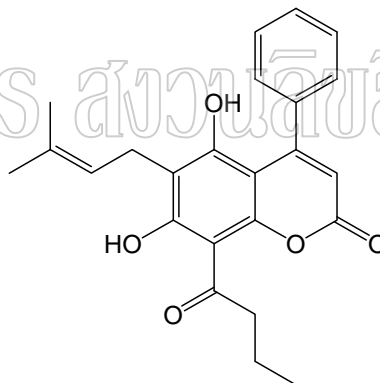
ปีเดียวกันนี้ Ruchirawat และคณะศึกษาส่วนสกัด hexane ของดอกแห่ง *M siamensis* พบ 4-alkylcoumarins คือ mammea B/AC cyclo D (**16**) และ 4-phenylcoumarin คือ mammea A/AC cyclo D (**62**) [40]

ปี 2002 นักวิจัยกลุ่มเดียวกันได้รายงาน mammea coumarin ชนิดใหม่เพิ่มเติมจากส่วนสกัด hexane ของดอกแห่ง *M siamensis* คือ mammea E/BA cyclo D (**72**), mammea E/BC cyclo D (**73**),

mammea E/BD cyclo D (**74**) และ mammea E/AC cyclo D (**75**) และ known mammea coumarins อีก 6 ตัวคือ mammea B/AC cyclo D (**16**), mammea B/AC cyclo F (**31**), mammea A/AA cyclo F (**32**), mammea A/AC cyclo D (**62**), mammea A/AC cyclo F (**71**), และ mammea A/BC (**76**) พิสูจน์โครงสร้างของสาร **72-75** ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี [40] สำหรับสาร **76** พบครั้งแรกในใบ *M racemosa* [42]

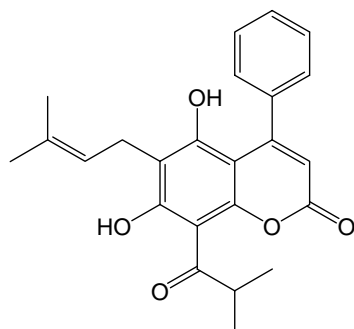


mammea E/AC cyclo D (**75**)

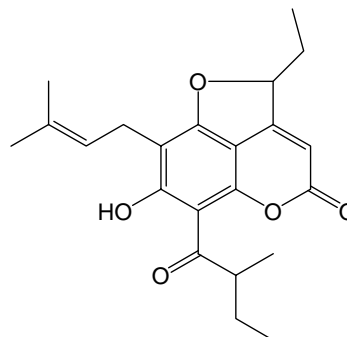


mammea A/BC (**76**)

ในปี 2003 Reutrakul และ Tuchinda ได้ศึกษาแยกองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด ethyl acetate จากส่วนผสมใบและกิ่ง *M harmandii* พบ coumarins ชนิดใหม่ 2 ตัวคือ isomesuol (mammea A/BD) (**77**) และ mammarin A (**78**) และพบ known coumarins อีก 9 ตัวคือ mammea A/AA cyclo D (**3**), mammea A/BA (**7**), mammea A/BB (**8**), mammea A/AB cyclo D (**12**), mammea B/AC cyclo D (**16**), mammea B/AD cyclo D (**17**), mammea A/AD cyclo D (**70**), mammea E/BC cyclo D (**73**) และ mammea E/BD cyclo D (**74**) มีการทดสอบทางชีวภาพพบว่าสาร **77**, **7** และ **4** มีฤทธิ์ต้านเซลล์มะเร็ง (anticancer activity) พิสูจน์โครงสร้างที่ได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี [43]



isomesuol (77)



mammarin A (78)

จากรายงานการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของพืชในสกุล *Mammea* ข้างต้นพบสารกลุ่ม coumarins และ simple xanthenes เป็นองค์ประกอบหลัก สารทั้งสองกลุ่มนี้กระจายอยู่ตามส่วนต่างๆ ของพืช ส่วนมากมักพบ xanthenes มากในเนื้อไม้ และเมล็ด ส่วน coumarins พบมากในเปลือกไม้และในน้ำมันเมล็ด [24] สำหรับ *M. siamensis* เป็นต้นไม้พื้นบ้านของไทย มีการใช้ส่วนดอกทำเป็นยาบำรุงหัวใจ เมื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของส่วนดอก พบ coumarins จำนวนมาก จึงสันนิษฐานว่าในส่วนของเปลือกผลสุก *M. siamensis* อาจมี coumarins ในลักษณะที่มีความสัมพันธ์กับในส่วนดอก และจากการทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพของส่วนที่ละลาย ใน ethyl acetate ของส่วนสกัด ethanol จากเปลือกผลสุก *M. siamensis* มีฤทธิ์ต้านวัณโรค (antituberculosis activity) ที่ minimum inhibitory concentration (MIC) = 25 $\mu\text{g/ml}$ มีฤทธิ์ต้านเซลล์มะเร็งดังต่อไปนี้ BC cells ที่ effective dose 50 (ED₅₀) = 1.744 $\mu\text{g/ml}$; KB cells: ED₅₀ = 2.404 $\mu\text{g/ml}$; NCI-H187 ที่ inhibitory concentration 50 (IC₅₀) = 0.7 $\mu\text{g/ml}$ จึงมีความสนใจศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของส่วนสกัด ethyl acetate จากเปลือกผลสุกของ *M. siamensis*

บทที่ 2

การทดลอง

การวิจัยทำที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร พระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม วัดอัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัม (Ultraviolet spectra) ด้วยเครื่อง HP-8453 UV-Vis spectrophotometer วัดอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectra) ด้วยเครื่อง Perkin Elmer spectrum GX FT-IR system วัด NMR สเปกตรัม ด้วยเครื่อง Bruker Avance 300 (300 MHz สำหรับ $^1\text{H-NMR}$ และ 75 MHz สำหรับ $^{13}\text{C-NMR}$) spectrometer ใช้ CDCl_3 หรือ $\text{CDCl}_3\text{-DMSO-}d_6$ เป็นตัวทำละลาย chemical shift เป็นค่า δ (ppm) โดยมี tetramethylsilane เป็น internal standard วัด specific rotation $[\alpha]_D$ ใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย ด้วยเครื่อง Polarimeter Jasco P-100 วัด MS ที่ 70 eV ด้วยเครื่อง VG 7070 mass spectrometer ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.040-0.063 mm หรือ 0.063-0.200 mm) หรือ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.015-0.040 หรือ 0.040-0.063 mm) เป็น adsorbent สำหรับ column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.015-0.040 mm) เป็น adsorbent สำหรับ quick column chromatography การทำ thin layer chromatography (TLC) ใช้ precoated silica gel 60 F₂₅₄ plates (Merck, layer thickness 0.25 mm) หรือ precoated RP-18 F_{254s} plates (Merck, layer thickness 0.20 mm) ตรวจสอบ spot ด้วยแสง UV และโดยฉาบด้วย 1% CeSO_4 ใน 10% aq. H_2SO_4 แล้วอบด้วยความร้อน การทำ preparative layer chromatography (PLC) ใช้ precoated silica gel 60 F₂₅₄ plates (Merck, layer thickness, 0.25, 0.50, หรือ 1.00 mm) High performance liquid chromatography (HPLC) ด้วยเครื่อง semi-prep HPLC (Waters) ใช้ Waters™ 600E Multisovent Delivery System และ Rheodyne injector และ Waters 2487 Dual λ Absorbance detector ใช้ column ของ Nova Pak® C₁₈ 6 μm 8 \times 200 mm Radial-Pak™ Cartridge หรือ Nova pak® HR_{C18} 6 μm 25 \times 200 mm Prep Pak® Cartridge และใช้ MeOH/H₂O เป็น mobile phase ที่ flow rate 8.0, 9.0, 10.0 หรือ 12.7 ml min⁻¹ ตรวจสอบสารที่ความยาวคลื่น 280 nm หรือ 290 nm

การสกัดและการแยกส่วนสกัดเปลือกของผลสารภีสุก (*Mammea siamensis*)

นำเปลือกของผลสารภีสุกที่ปั่นละเอียด (485.3 g) มาสกัดด้วย 95% ethanol (EtOH) ที่อุณหภูมิห้อง แยกส่วนสกัด EtOH ออกจากกากและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง มีตะกอนของเหลวเหนียวขึ้นเกิดขึ้น รินแยกสารละลายออกและกรองส่วนของตะกอนทิ้งไป ระเหยส่วนที่เป็นสารละลายภายใต้ความดันต่ำ ได้ส่วนสกัด EtOH เป็นน้ำมันชั้นสีน้ำตาลเข้ม แล้วนำส่วนสกัด EtOH ที่ได้มา

เติมน้ำ (300 ml) และสกัดด้วย ethyl acetate (EtOAc) (3×250 ml) แยกส่วนสกัด EtOAc รวมเก็บไว้ และนำชั้นน้ำมาสกัดด้วย *n*-butanol (*n*-BuOH) (3×150 ml) แยกส่วนสกัด *n*-BuOH รวมเก็บไว้ ระเหยส่วนสกัดที่ได้ทั้ง 3 ส่วน (EtOAc, *n*-BuOH และ ชั้นน้ำ) ระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้ส่วนสกัดทั้งสามดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงน้ำหนักและลักษณะส่วนสกัดที่ได้จากการแยกส่วนสกัด EtOH ของเปลือกผลสารภีสุก (*Mammea siamensis*)

ส่วนสกัด	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
EtOAc	19.0	น้ำมันชั้นสีน้ำตาลเข้ม
<i>n</i> -BuOH	3.4	ของแข็งสีน้ำตาล
น้ำ	14.7	ของแข็งสีน้ำตาล

การแยกองค์ประกอบทางเคมีส่วนสกัด EtOAc จากเปลือกของผลสารภีสุก

นำส่วนสกัด EtOAc (19.0 g) มาแยกด้วย quick column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.015-0.040 mm) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10.0 cm และสูง 4.0 cm ะ column ด้วยตัวทำละลาย EtOAc/hexane ตามด้วยตัวทำละลาย dichloromethane (CH_2Cl_2)/methanol (MeOH)/water (H_2O) (lower phase) ในอัตราส่วนต่างๆ (แสดงในตารางที่ 2) และใช้ตัวทำละลายชะครั้งละ 300 ml ระเหยตัวทำละลายภายใต้ความดันต่ำ ได้สารทั้งหมด 16 fractions ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จากส่วนสกัด EtOAc

Fraction No.	ตัวทำละลาย	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
1	20% EtOAc/hexane	1.36	น้ำมันสีน้ำตาลแดง
* 2	30% EtOAc/hexane	7.31	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล
3	40% EtOAc/hexane	4.72	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล
* 4	50% EtOAc/hexane	1.17	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล

ตารางที่ 2 (ต่อ)

Fraction No.	ตัวทำละลาย	น้ำหนัก (g)	ลักษณะสาร
5	60% EtOAc/hexane	0.15	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล
6	70% EtOAc/hexane	0.28	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล
7	80% EtOAc/hexane	0.14	น้ำมันชั้นสีน้ำตาล
8	90% EtOAc/hexane	0.22	ของแข็งสีน้ำตาล
9	100% EtOAc	0.10	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
10	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (20:3:1)	0.01	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
11	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (10:3:1)	0.30	ของแข็งสีน้ำตาล
12	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (10:3:1)	0.42	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
13	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (7:3:1)	0.23	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
14	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (7:3:1)	0.02	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
15	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (7:3:1)	0.18	โพลีเมอร์สีน้ำตาล
16	CH ₂ Cl ₂ /MeOH/H ₂ O (6.5:3.5:1)	0.08	ของแข็งสีน้ำตาล

* fraction ที่ศึกษาต่อ

การแยกองค์ประกอบทางเคมีของสาร fraction 2

นำ fraction 2 (7.31 g) มาแยกด้วย quick column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.015-0.040 mm) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10.0 cm สูง 4.0 cm ละลายด้วยตัวทำละลาย EtOAc/hexane ในอัตราส่วนต่างๆ (แสดงในตารางที่ 3) และใช้ตัวทำละลายครั้งละ 200 ml ระบายตัวทำละลายภายใต้ความดันต่ำได้สาร 12 fractions ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จากสาร fraction 2

Fraction	ตัวทำละลาย	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
* 2-1	hexane	164.2	wax สีน้ำตาลอ่อน
2-2	2% EtOAc in hexane	276.3	ผลึกรูปเข็มสีเหลือง
2-3	4% EtOAc in hexane	635.2	ของเหลวหนืดสีเหลือง
* 2-4	6% EtOAc in hexane	624.0	ของเหลวหนืดสีเหลือง
* 2-5	8% EtOAc in hexane	586.5	ผลึกสีเหลือง
2-6	10% EtOAc in hexane	480.5	ผลึกสีแดงเข้ม
* 2-7	12% EtOAc in hexane	500.3	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม
2-8	14% EtOAc in hexane	145.3	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม
* 2-9	16% EtOAc in hexane	422.3	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม
* 2-10	20% EtOAc in hexane	764.6	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม
2-11	25% EtOAc in hexane	2024.0	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม
2-12	30% EtOAc in hexane	317.8	ของเหลวหนืดสีแดงเข้ม

นำ fraction 2-1 (140.0 mg) มาแยกด้วย preparative layer chromatography โดยใช้ silica gel 60 F₂₅₄ (Merck, 1.00 mm) และใช้ EtOAc/benzene (1:50, 3 runs) เป็น developing solvent แยกสารได้ 2 แถบ สารแถบบน (2-1-1) เป็นของแข็งสีเหลือง (66.3 mg) และแถบล่าง (2-1-2) เป็นของแข็งสีเหลือง (37.1 mg)

นำสาร 2-1-1 (66.3 mg) มาตกผลึกด้วย MeOH ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง (21.8 g) และระเหย filtrate ภายใต้อากาศดันต่ำได้ของแข็งสีเหลือง (40.7 mg) และจึงนำผลึกรูปเข็มสีเหลือง (21.8 mg) ที่ได้มาผ่าน column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.040-0.063 mm) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm สูง 14.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย acetonitrile

(CH₃CN)/H₂O (5:1) ได้สาร 2 ตัว เป็นของแข็งสีเหลือง (1.0 mg), melting point (mp.) 133-134 °C ให้เป็นสาร **MSF-14** และของแข็งสีเหลือง (15.2 mg) ซึ่งตกผลึกด้วย MeOH ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง (9.5 mg), mp. 144-145 °C ให้เป็นสาร **MSF-12** และนำส่วนของ filtrate ซึ่งเป็นของแข็งสีเหลือง (40.7 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.040-0.063 mm) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm สูง 16.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย CH₃CN/H₂O (5:1) ได้สาร 2 ตัวเป็นของแข็งสีเหลืองซึ่งตกผลึกใน MeOH ให้ผลึกสีเหลืองอ่อน (2.7 mg), mp. 137-139 °C ให้เป็นสาร **MSF-15** และของแข็งสีเหลือง (27.8 mg) ซึ่งตกผลึกใน MeOH ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง (9.4 mg) ของ **MSF-12** ที่ยังไม่บริสุทธิ์ และนำส่วน filtrate มาระเหยให้ของแข็งสีเหลือง (17.6 mg) ซึ่งตกผลึกด้วย hexane ได้ผลึกสีเหลือง (7.1 mg), mp. 82-85 °C ให้เป็นสาร **MSF-13**

นำสาร 2-1-2 (24.4 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.025-0.040 mm) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 cm สูง 16.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย CH₃CN/H₂O (10:1) ให้ **MSF-11** เป็นของแข็งสีเหลือง (10.1 mg), mp. 104-106 °C

นำ fraction 2-4 (624.0 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.230 mm, 62 g) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.3 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/benzene (1:50) รวม fraction ที่มี TLC เหมือนกัน แล้วระเหยตัวทำละลายภายใต้ความดันต่ำ ได้สาร 5 fractions ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-4

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
* 2-4-1	202.0	น้ำมันข้นสีเหลือง
2-4-2	142.2	น้ำมันข้นสีเหลือง
2-4-3	120.7	น้ำมันข้นสีเหลือง
2-4-4	56.2	ของแข็งสีเหลือง
* 2-4-5	42.8	ผลึกสีเหลือง

นำ fraction 2-4-1 (202.0 mg) มาตกผลึกด้วย hexane ได้ผงสีเหลืองอ่อน (118.3 mg) นำผลึกที่ได้มาตกผลึกซ้ำด้วย hexane ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (95.3 mg) และตกผลึกซ้ำด้วย hexane อีกครั้งได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (51.6 mg) ให้เป็นสาร **MSF-16**

นำ fraction 2-4-5 (42.8 mg) มาตกผลึกด้วย EtOAc/hexane (1:5) ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (18.8 mg), mp. 124-125 °C ให้เป็นสาร **MSF-18**

นำ fraction 2-5 (586.5 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.040-0.63 mm, 58 g) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.3 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/benzene (1:50) รวมสาร fraction ที่มี TLC เหมือนกันและระเหยให้สาร 6 fractions ดังในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-5

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
2-5-1	29.1	น้ำมันชั้นสีเหลือง
* 2-5-2	338.8	ผลึกสีเหลืองส้ม
2-5-3	41.7	ผลึกสีเหลือง
2-5-4	49.3	ผลึกสีเหลือง
2-5-5	38.3	ผลึกสีเหลือง
2-5-6	39.0	ผลึกรูปเข็มใสไม่มีสี

นำ fraction 2-5-2 (338.8 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.230 mm, 40 g) ที่บรรจุใน column ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.3 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/hexane (1:50, 1:30, 1:10 และ 1:8 ตามลำดับ) รวมสาร fraction ที่มี TLC เหมือนกันและระเหยได้สาร 4 fractions แสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-5-2

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
* 2-5-2-1	112.5	ผลึกรูปเข็มสีเหลือง
2-5-2-2	137.4	ผลึกรูปเข็มสีเหลือง
2-5-2-3	51.3	เรซินสีเหลือง
* 2-5-2-4	32.3	ผลึกรูปเข็มสีเหลือง

นำ fraction 2-5-2-1 (112.5 mg) มาละลายด้วย hexane ตั้งทิ้งไว้มีของแข็งเหลืองเกิดขึ้น กรองได้ของแข็งสีเหลือง (45.5 mg) ซึ่งนำมาตกผลึกด้วย EtOAc/hexane (1:5) ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (20.2 mg) ซึ่งนำมาตกผลึกซ้ำด้วย hexane ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (14.9 mg), mp. 78-82 °C เป็น **MSF-16** นำ fraction 2-5-2-4 (32.3 mg) มาแยกด้วย preparative TLC (Merck, silica gel 60 F₂₅₄, 0.5 mm) ใช้ EtOAc/hexane (1:5, 4 runs) เป็น developing solvent ได้ เรซินสีส้ม (30.7 mg) ซึ่งยังไม่บริสุทธิ์ จึงนำมาแยกต่อด้วย preparative TLC (Merck, silica gel 60 F₂₅₄, 0.25 mm) ใช้ EtOAc/hexane (1:5, 6 runs) เป็น developing solvent ให้ เรซินสีส้ม (7.5 mg), mp. 96-110 °C ให้เป็นสาร **MSF-17**

นำ fraction 2-7 (500.3 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.040-0.063 mm, 52 g) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.3 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/hexane (1:10, 1:8, 1:6 และ 1:5 ตามลำดับ) รวมสารที่มี TLC เหมือนกันและระเหย ได้สาร 3 fractions ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-7

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
2-7-1	191.7	น้ำมันข้นสีส้ม
* 2-7-2	117.7	น้ำมันข้นสีส้ม
2-7-3	116.1	น้ำมันข้นสีเหลือง

นำ fraction 2-7-2 (117.7 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.040-0.063 mm) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm สูง 18.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1) ได้น้ำมันขึ้นสีเหลืองอ่อน (54.6 mg) เป็นสารผสมของสาร 2 ตัวคือ **MSF-1** และ **MSF-2**

นำ fraction 2-9 (422.3 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.230 mm, 45 g) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.3 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/benzene (1:50, 1:30, และ 1:10 ตามลำดับ) แยกสารได้ 7 fractions ดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 2-9

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
2-9-1	8.7	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
2-9-2	15.4	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
2-9-3	75.4	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
* 2-9-4	47.3	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
* 2-9-5	107.1	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
2-9-6	116.2	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง
2-9-7	21.7	น้ำมันขึ้นสีเหลืองแดง

นำ fraction 2-9-4 (40.0 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.040-0.063 mm) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm บรรจุ สูง 19.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1) ได้น้ำมันขึ้นสีเหลือง (18.9 mg) เป็นสารผสมของสาร 2 ตัวคือ **MSF-3** และ **MSF-4** นำ fraction 2-9-5 (107.1 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.040-0.063 mm) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm สูง 19.0 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1) ได้น้ำมันขึ้นสีเหลืองอ่อน (21.2 mg) เป็นสารผสมของ **MSF-9** และ **MSF-10**

นำ fraction 2-10 (760.0 mg) มาแยกด้วย column ของ Lichroprep RP-18 (Merck, 0.025-0.040 mm) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 cm สูง 17.0 cm และชะ column ด้วย $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1) ได้สาร 2 ชนิดเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (165.2 mg), mp. 80-96 °C ซึ่งเป็นสารผสมของ **MSF-5** และ **MSF-6** และได้น้ำมันข้นสีเหลืองอ่อน (270.9 mg) เป็นสารผสมของ **MSF-9** และ **MSF-10**

การแยกองค์ประกอบทางเคมีของ fraction 4

นำ fraction 4 (1.17 g) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.040-0.063 mm, 100 g) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.5 cm เป็น adsorbent และชะ column ด้วย EtOAc/hexane (1:100, 1:50, 1:10, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2 และ 1:1 ตามลำดับ) รวม fraction ที่มี TLC เหมือนกัน และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้สาร 7 fractions แสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 แสดงน้ำหนักและลักษณะของแต่ละ fraction ที่แยกได้จาก fraction 4

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
4-1	4.2	น้ำมันข้นสีน้ำตาล
4-2	113.4	น้ำมันข้นใสสีเหลือง
4-3	269.4	น้ำมันข้นใสสีเหลือง
* 4-4	668.8	น้ำมันข้นใสสีเหลืองเข้ม
4-5	15.7	น้ำมันข้นสีน้ำตาล
4-6	22.7	น้ำมันข้นสีน้ำตาล
4-7	10.3	น้ำมันข้นสีน้ำตาล

นำสารส่วนหนึ่งของ fraction 4-4 (117.1 mg) มาแยกด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.200, 20 g) บรรจุใน column ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 cm และชะ column ด้วย EtOAc/benzene (1:10) แยกสารได้ 3 fractions แสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 แสดงน้ำหนักและลักษณะของสารที่แยกได้จาก fraction 4-4

Fraction	น้ำหนัก (mg)	ลักษณะสาร
4-4-1	45.5	น้ำมันชั้นสีเหลืองเข้ม
* 4-4-2	102.7	น้ำมันชั้นสีเหลืองเข้ม
4-4-3	18.8	น้ำมันชั้นสีเหลืองเข้ม

นำ fraction 4-4-2 (102.7 mg) มาแยกด้วย Lichroprep RP-18 (Merck, 0.025-0.040 mm) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.5 cm และสูง 16.0 cm ะ column ด้วย $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) ได้ผลึกสีเหลืองอ่อน (46.8 mg), mp. 112-115°C เป็นสารผสมของ **MSF-7** และ **MSF-8**

ได้พยายามแยกสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** และสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** ด้วย column chromatography และ preparative TLC แล้วไม่ประสบผลสำเร็จจึงนำสารผสมทั้งสองชุดนี้ไปทำ methylation ก่อนแล้วทำการแยกต่อ และได้พยายามแยกสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2**, สารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** และสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** ด้วย column chromatography และ preparative TLC แล้ว แต่ไม่ประสบผลสำเร็จซึ่งยังไม่ได้มีการทำปฏิกิริยากับสารดังกล่าว

Methylation ของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6**

นำสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** (54.6 mg) มาเติม acetone (10 ml) เติม K_2CO_3 (1.0 g) และเติม MeI (1.0 ml) แล้วกวนของผสมที่ 60 °C 4 ชั่วโมง นำของผสมมาระเหย acetone ออก แล้วเติมน้ำ (20 ml) สกัดด้วย CH_2Cl_2 (3 × 10 ml) นำชั้น CH_2Cl_2 รวมกันแล้วทำให้แห้งด้วย anhydrous NaSO_4 กรอง และระเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้อนุพันธ์ methyl ether ของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** ให้ชื่อเป็น **MSF-(5+6)Me** เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี (54.6 mg)

จากการทำ TLC [silica gel; EtOAc/hexane (1:3)] พบว่า **MSF-(5+6)Me** มี 2 spots ภายใตแสง UV จึงทำการแยกสารด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.230 mm, 10 g) ที่บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm ะ column ด้วย EtOAc/hexane (1:3, 1:2) ได้สาร 2 ตัว คือ **MSF-(5+6)Me-1** เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี (22.3 mg) และ **MSF-(5+6)Me-2** น้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน (17.3 mg)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-(5+6)Me-1** มีสัญญาณแสดงว่าเป็นอนุพันธ์ trimethyl ether ของ MSF-5 และ MSF-6 ผสมกันอยู่ จึงนำสารผสมนี้มาแยกด้วย HPLC ใช้ Prep Nova Pak[®] HR_{C18} 25 × 200 mm column ใช้ MeOH/H₂O (81:19) เป็น eluent ที่ flow rate 12.7 ml min⁻¹ และใช้ UV detector ที่ λ_{max} 280 nm ให้ trimethyl ether ของ MSF-6 (**MSF-6Me-1**) (t_r 31.5 min.) เป็นน้ำมันข้นใสไม่มีสี (10.9 mg) และ trimethyl ether ของ MSF-5 (**MSF-5Me-1**) (t_r 33.6 min.) เป็นน้ำมันข้นใสไม่มีสี (5.3 mg)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-(5+6)Me-2** มีสัญญาณแสดงว่าเป็นอนุพันธ์ dimethyl ether ของ MSF-5 และ MSF-6 ผสมกันซึ่งเมื่อนำมาแยกด้วย HPLC ใช้ Prep Nova Pak[®] HR_{C18} 25 × 200 mm column และ MeOH/H₂O (76:24) เป็น eluent ที่ flow rate 8.0 ml min⁻¹ และใช้ UV detector ที่ λ_{max} 290 nm ให้ dimethyl ether ของ MSF-6 (**MSF-6Me-2**) (t_r 26.5 min.) เป็นน้ำมันข้นสีเหลืองอ่อน (8.8 mg) และ dimethyl ether ของ MSF-5 (**MSF-5Me-2**) (t_r 28.7 min) เป็นน้ำมันข้นสีเหลืองอ่อน (4.2 mg)

Methylation ของสารผสม MSF-7 และ MSF-8

นำสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** (125.0 mg) มาทำปฏิกิริยา methylation ด้วย K₂CO₃ (1.0 g) ใน acetone (10.0 ml) และ MeI (1.0 ml) และ reflux ที่ 65-70 °C 4 ชั่วโมง หลังจาก work up ให้ methyl ether ของสารผสม MSF-7 และ MSF-8 [**MSF-(7+8)Me**] เป็นน้ำมันข้นสีเหลืองอ่อน (116.6 mg)

TLC [silica gel; EtOAc/hexane(1:3)] ของ **MSF-(7+8)Me** มี 2 spots ภายใต้แสง UV จึงแยก **MSF-(7+8)Me** ด้วย column chromatography ใช้ silica gel 60 (Merck, 0.063-0.200 mm, 11.0 g) บรรจุใน column ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 cm และชะ column ด้วย EtOAc/hexane (1:3) ได้ **MSF-(7+8)Me-1** เป็นน้ำมันข้นใสไม่มีสี (31.6 mg) และ **MSF-(7+8)Me-2** น้ำมันข้นสีเหลืองอ่อน (32.1 mg)

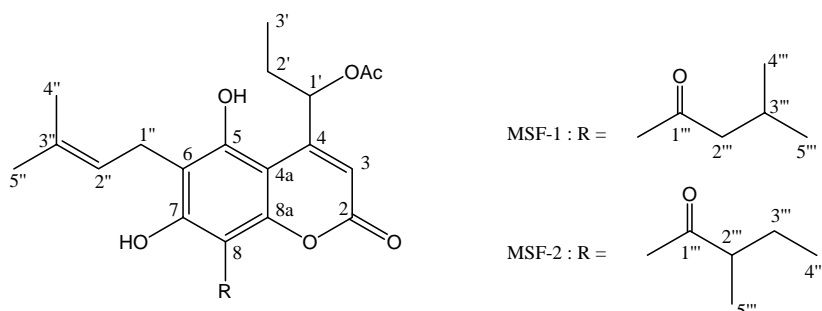
$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-(7+8)Me-1** แสดงสัญญาณว่าเป็น trimethyl ether ของ MSF-7 และ MSF-8 ผสมกันอยู่จึงนำมาแยกด้วย HPLC ใช้ Prep Nova Pak[®] HR_{C18} 25 × 200 mm column และ MeOH/H₂O (80:20) ที่ flow rate 10.0 ml min⁻¹ และใช้ UV detector ที่ λ_{max} 290 nm

ให้ trimethyl ether ของ MSF-8 (**MSF-8Me-1**) (t_r 34.3 min.) เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี (11.7 mg) และ trimethyl ether ของ MSF-7 (**MSF-7Me-1**) (t_r 36.9 min.) เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี (11.5 mg)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-(7+8)Me-2** เป็นของสารผสมของ dimethyl ether ของสารผสม MSF-7 และ MSF-8 จึงแยกสารผสมนี้ด้วย HPLC ใช้ Prep Nova Pak[®] HR_{C18} 25 × 200 mm column และ MeOH/H₂O (75:25) ที่ flow rate 9.0 ml min⁻¹ และใช้ UV detector ที่ λ_{max} 290 nm ให้ dimethyl ether ของ MSF-8 (**MSF-8Me-2**) (t_r 35.8 min.) เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน (10.7 mg) และ dimethyl ether ของ MSF-7 (**MSF-7Me-2**) (t_r 38.2 min.) เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน (9.8 mg)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สารผสม MSF-1 และ MSF-2



สารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** เป็นน้ำมันชั้นดีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{25} -49.15^\circ$ (C 0.08, MeOH);

UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 223 (4.26), 256 (3.89), 296 (4.05), 331 (4.40), 379 (3.74); UV λ_{\max}

MeOH + 0.01 N NaOH nm (log ϵ): 225 (4.22), 254 (3.98), 332 (4.43), 378 (3.90); IR ν_{\max}^{neat} cm^{-1} :

3386 (broad), 2970, 1741, 1718, 1592, 1561, 1401, 1377, 1237, 1195, 1135, 1101, 1044, 970,

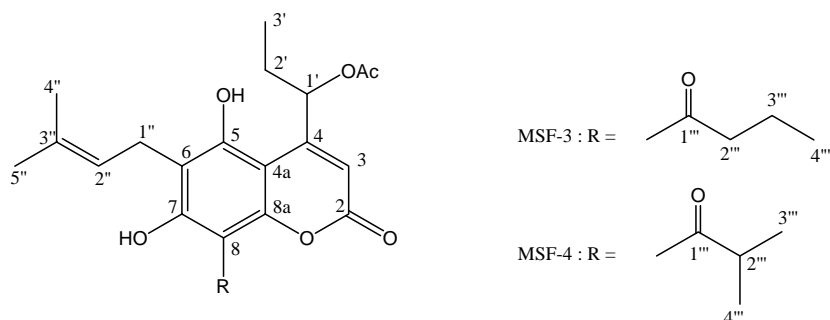
882, 857; ^1H และ ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 11; EIMS: m/z (rel. int., %) 430 (M^+ , 21),

388 (11), 370 (60), 355 (54), 327 (28), 315 (64), 299 (19), 285 (9), 217 (12), 257 (100), 229 (17),

133 (24), 115 (14), 91 (12), 77 (14)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สารผสม MSF-3 และ MSF-4



สารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** เป็นน้ำมันชั้นดีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{25} -52.99^\circ$ (C 0.10, MeOH);

UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.34), 257 (3.91), 296 (4.16), 330 (4.39), 379 (3.68); UV λ_{\max}

MeOH + 0.01 N NaOH nm (log ϵ): 225 (4.25), 253 (4.06), 331 (4.45), 379 (3.99); IR ν_{\max}^{neat} cm^{-1} :

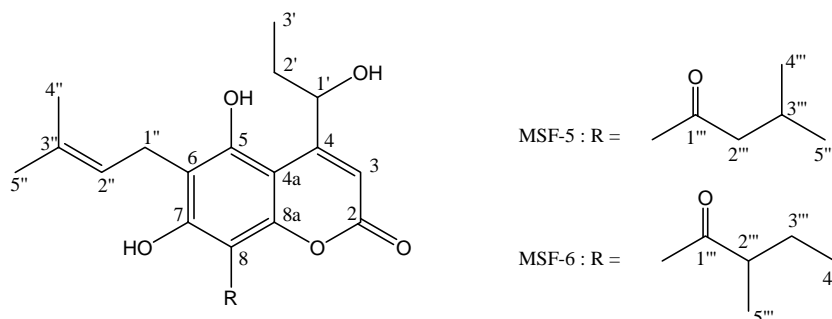
3379 (broad), 2969, 1741, 1714, 1594, 1559, 1402, 1384, 1231, 1194, 1182, 1136, 1100, 1044,

972, 899, 858; ^1H และ ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 12; EIMS: m/z (rel. int., %) 416 (M^+ , 31),

374 (15), 356 (59), 341 (79), 323 (15), 313 (63), 301 (74), 285 (16), 257 (100), 229 (19), 133 (24),

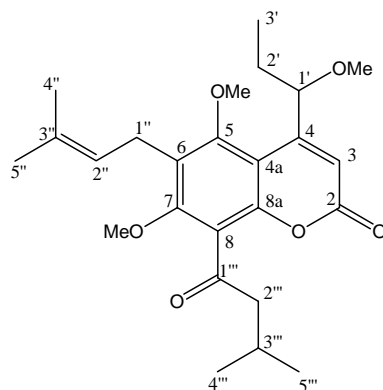
115 (15), 91 (14), 77 (21)

สารผสม MSF-5 และ MSF-6

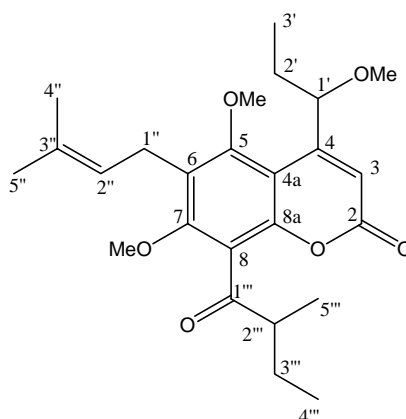


สารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน; mp. 80-96 °C; $[\alpha]_D^{26} -19.36^\circ$ (*C* 0.20, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.13), 257 (3.52), 301 (4.07), 327 (4.08); IR ν_{\max}^{neat} cm^{-1} : 3319 (broad), 2970, 1713, 1606, 1592, 1376, 1201, 1125, 849; ^1H และ ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 13; EIMS: m/z (rel. int., %) 388 (M^+ , 49), 372 (29), 355 (67), 331 (55), 315 (61), 299 (22), 275 (35), 257 (100), 229 (22), 133 (9), 115 (4), 91 (4)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

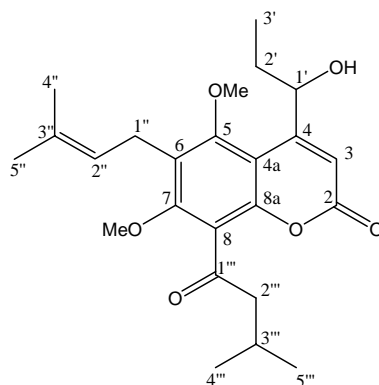
MSF-5Me-1

MSF-5Me-1 เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี; $[\alpha]_D^{25} -94.04^\circ$ (*C* 0.02, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.48), 297 (4.06), 328 (3.80); IR ν_{\max}^{neat} cm^{-1} : 2970, 2874, 2829, 1738, 1713, 1608, 1582, 1454, 1403, 1374, 1321, 1232, 1195, 1113, 1074, 1035, 984, 960; ^1H -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 14; ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 16; EIMS: m/z (rel. int., %) 430 (M^+ , 19), 415 (14), 373 (39), 341 (18), 129 (10), 128 (11), 115 (12), 91 (10), 85 (14), 73 (29), 69 (51), 57 (100)

MSF-6Me-1

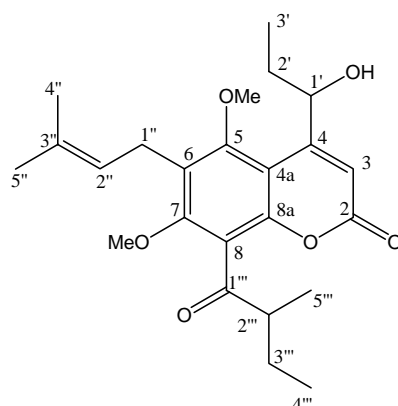
MSF-6Me-1 เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี; $[\alpha]_D^{25} -99.37^\circ$ (C 0.06, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 224 (4.30), 297 (3.95), 325 (3.70); IR $\nu_{\max}^{\text{neat}} \text{cm}^{-1}$: 2971, 2937, 2876, 2830, 1738, 1704, 1607, 1581, 1454, 1403, 1375, 1321, 1233, 1195, 1114, 1072, 982; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 14; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 16; EIMS: m/z (rel. int., %) 430 (M^+ , 13), 415 (1), 373 (100), 345 (9), 341 (22), 129 (3), 115 (4), 91 (4), 69 (16), 57 (32)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

MSF-5Me-2

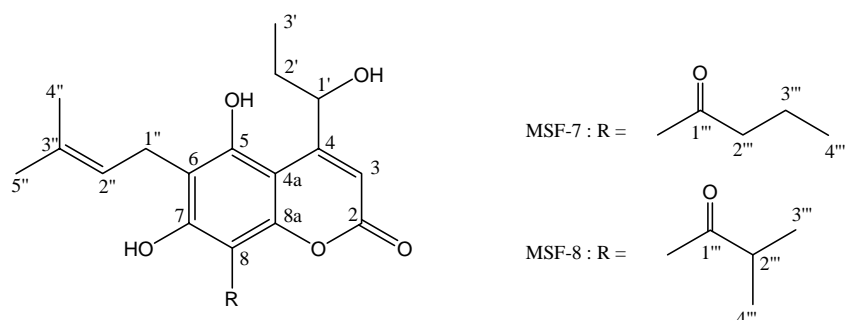
MSF-5Me-2 เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{26} -78.60^\circ$ (C 0.02, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.23), 296 (3.84), 326 (3.68); IR $\nu_{\max}^{\text{neat}} \text{cm}^{-1}$: 3434 (broad), 2959, 2927, 2873, 1737, 1713, 1606, 1580, 1456, 1403, 1368, 1291, 1231, 1199, 1121, 1102, 1074, 1035, 988; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 15; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 16; EIMS: m/z (rel. int., %) 416 (M^+ , 17), 401 (14), 383 (5), 359 (39), 341 (11), 315 (5), 147 (4), 129 (9), 115 (12), 91 (11), 77 (10), 69 (28), 57 (100),

MSF-6Me-2

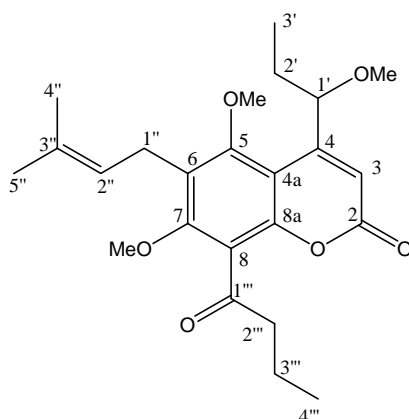


MSF-6Me-2 เป็นน้ำมันจันทน์สีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{26} -79.30^\circ$ (C 0.06, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 221 (4.43), 296 (4.06), 325 (3.84); IR V_{\max}^{neat} cm^{-1} : 3463 (broad), 2967, 2933, 2875, 1737, 1713, 1606, 1579, 1455, 1402, 1376, 1320, 1295, 1230, 1120, 1073, 1049, 987; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 15; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 16; EIMS: m/z (rel. int., %) 416 (M^+ , 12), 401 (2), 359 (100), 341 (10), 331 (13), 315 (4), 275 (3), 128 (3), 115 (4), 91 (4), 77 (4), 69 (11), 57 (31)

สารผสม MSF-7 และ MSF-8

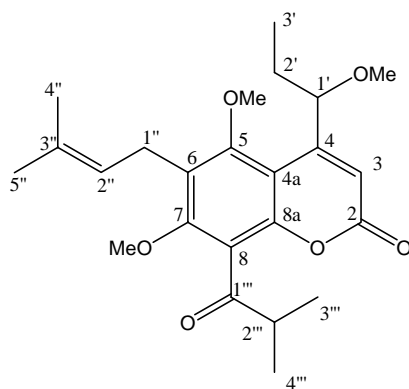


สารผสม MSF-7 และ MSF-8 เป็นผลึกสีเหลืองอ่อน; mp. 112-115 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{25} -15.18^\circ$ (C 0.22, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 223 (4.39), 256 (3.77), 298 (4.28), 325 (4.27); IR V_{\max}^{nujol} cm^{-1} : 3414 (broad), 2968, 2916, 1717, 1606, 1423, 1381, 1203, 1125, 874; ^1H และ $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 17; EIMS: m/z (rel. int., %) 374 (M^+ , 54), 356 (17), 341 (59), 331 (45), 319 (23), 313 (45), 301 (40), 285 (15), 275 (23), 257 (100), 229 (17), 133 (7), 69 (5), 55 (10)

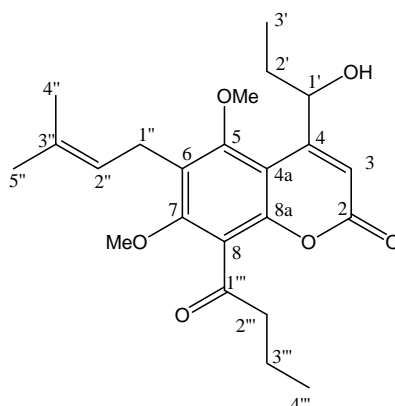
MSF-7Me-1

MSF-7Me-1 เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี; $[\alpha]_D^{26} -62.59^\circ$ (C 0.02, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.44), 297 (4.06), 325 (3.86); IR V_{\max}^{neat} cm^{-1} : 2966, 2936, 2876, 1738, 1709, 1607, 1581, 1455, 1403, 1375, 1321, 1195, 1113, 1097, 1079, 983; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 18 ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 20; EIMS: m/z (rel. int., %) 416 (M^+ , 61), 401 (38), 385 (10), 373 (100), 369 (29), 345 (22), 341 (69), 313 (9), 115 (11), 91 (8), 69 (22), 55 (15)

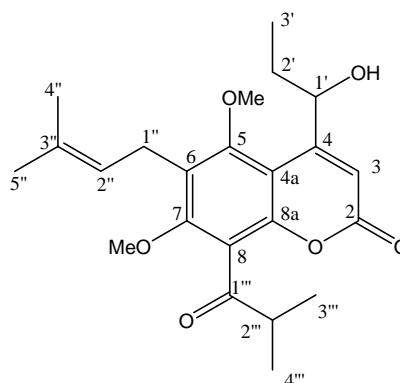
มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนลิขสิทธิ์

MSF-8Me-1

MSF-8Me-1 เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี; $[\alpha]_D^{25} -65.38^\circ$ (C 0.02, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.43), 297 (4.07), 325 (3.85); IR V_{\max}^{neat} cm^{-1} : 2969, 2931, 2875, 1739, 1706, 1607, 1580, 1455, 1375, 1321, 1234, 1195, 1131, 1079, 1022, 982; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 18; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 20; EIMS: m/z (rel. int. %) 416 (M^+ , 16), 401 (2), 373 (100), 345 (10), 341 (25), 313 (3), 115 (5), 91 (4), 77 (4), 69 (13), 55 (8)

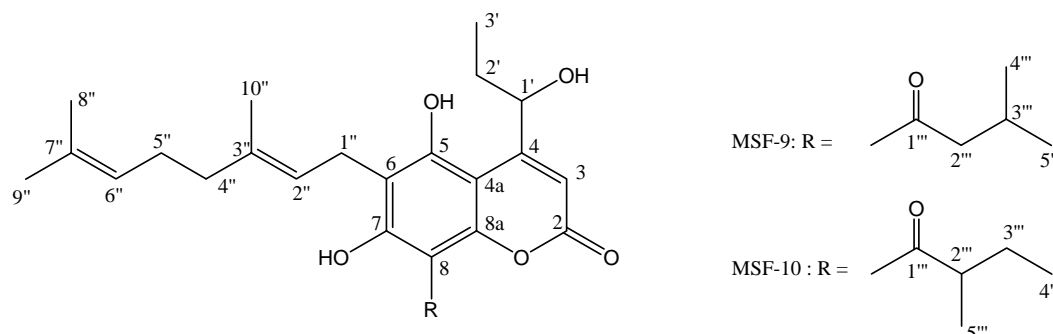
MSF-7Me-2

MSF-7Me-2 เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{27} -76.00^\circ$ (C 0.05, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.40), 296 (4.04), 325 (3.84); IR $V_{\max}^{\text{neat}} \text{ cm}^{-1}$: 3467 (broad), 2965, 2935, 2876, 1736, 1718, 1711, 1606, 1579, 1457, 1403, 1375, 1296, 1230, 1198, 1122, 1095, 1049, 986; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 19; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 20; EIMS: m/z (rel. int., %) 402 (M^+ , 55), 387 (42), 369 (19), 359 (100), 341 (41), 331 (18), 315 (11), 303 (7), 129 (10), 115 (14), 91(12), 77 (11), 57 (45), 55 (20)

MSF-8Me-2

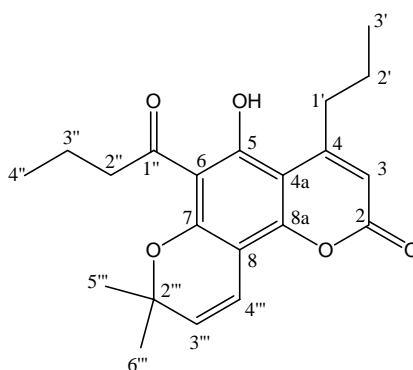
MSF-8Me-2 เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{27} -81.14^\circ$ (C 0.02, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 222 (4.42), 296 (4.06), 325 (3.86); IR $V_{\max}^{\text{neat}} \text{ cm}^{-1}$: 3463 (broad), 2971, 2933, 2874, 1734, 1714, 1607, 1580, 1455, 1403, 1383, 1320, 1232, 1198, 1120, 1098, 1072, 1049, 986; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 19; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 20; EIMS: m/z (rel. int., %) 402 (M^+ , 16), 359 (100), 341 (11), 331 (12), 315 (5), 115 (5), 91 (6), 69 (13), 57 (17), 55 (8)

สารผสม MSF-9 และ MSF-10



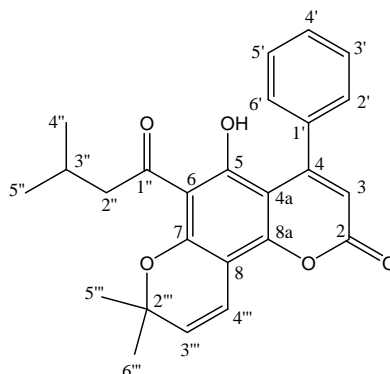
สารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** เป็นน้ำมันชั้นดีเหลืองอ่อน; $[\alpha]_D^{25} -27.88^\circ$ (C 0.10, MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 223 (4.63), 255 (4.07), 300 (4.55), 327 (4.61); IR ν_{\max}^{neat} cm^{-1} : 3308 (broad), 2969, 1713, 1606, 1592, 1423, 1377, 1202, 1139, 1123, 848; ^1H และ ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 21; EIMS: m/z (rel. int., %) 456 (M^+ , 31), 438 (14), 399 (26), 381 (15), 371 (20), 355 (14), 351 (15), 333 (93), 315 (100), 297 (32), 275 (39), 269 (20), 257 (77), 229 (22),

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สาร **MSF-11** (mammea B/AC cyclo D)

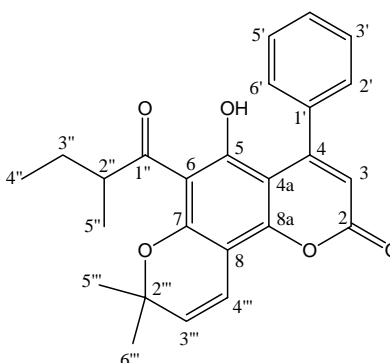
สาร **MSF-11** เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลือง; mp. 104-106 $^\circ\text{C}$; UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 227 (4.33), 286 (4.51), 336 (3.81), 374 (3.67); IR $\nu_{\max}^{\text{thin film}}$ cm^{-1} : 3424 (broad), 1732, 1650, 1612, 1582, 1190, 1151, 1111, 909, 859, 763; ^1H -NMR (CDCl_3): แสดงในตาราง 26; ^{13}C -NMR (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 27; EIMS: m/z (rel. int., %) 356 (M^+ , 30), 341 (100), 323 (16), 313 (9), 295 (6), 285 (3), 241 (3), 115 (4), 91 (3), 77 (5), 69 (3), 55 (5)

สาร MSF-12 (mammea A/AA cyclo D, mammeigin)



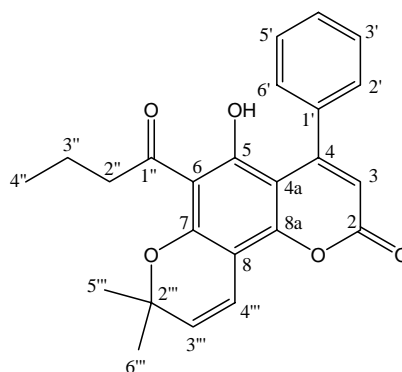
สาร **MSF-12** เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลือง; mp. 144-145 °C (from MeOH); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 233 (4.40), 286 (4.48), 371 (3.76); IR V_{\max}^{nujol} cm^{-1} : 3414 (broad), 1743, 1640, 1609, 1586, 1257, 1215, 1189, 1136, 1119, 895, 849, 769, 705; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 22; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 25; EIMS: m/z (rel. int., %) 404 (M^+ , 14), 389 (22), 375 (58), 357 (22), 347 (28), 171 (11), 129 (19), 115 (18), 97 (17), 77 (25), 73 (56), 69 (68), 60 (65), 57 (97), 55 (100)

สาร MSF-13 (mammea A/AB cyclo D)



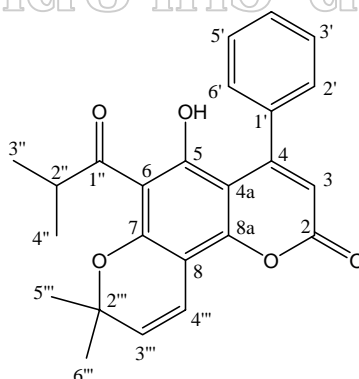
สาร **MSF-13** เป็นผลึกสีเหลือง; mp. 82-85 °C (from hexane); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 233 (4.36), 287 (4.45), 380 (3.65); IR V_{\max}^{nujol} cm^{-1} : 3330 (broad), 1732, 1608, 1583, 1257, 1193, 1135, 1118, 899, 861, 767, 703; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 22; EIMS: m/z (rel. int., %) : 404 (70), 389 (100), 371 (36), 347 (73), 333 (10), 305 (11), 165 (13), 115 (22), 105 (14), 77 (25), 69 (25), 57 (61)

สาร MSF-14 (mammea A/AC cyclo D)



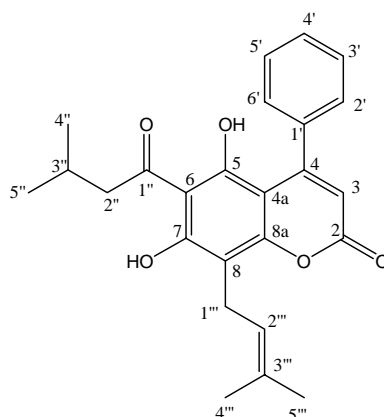
สาร MSF-14 เป็นผลึกสีเหลือง; mp. 133-134 °C ; UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 232 (4.34), 287 (4.39), 379 (3.70); IR $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm^{-1} : 3331 (broad), 1737, 1607, 1586, 1256, 1191, 1133, 1115, 852, 706; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 23; EIMS: m/z (rel.int., %) : 390 (63), 375 (100), 357 (41), 347 (49), 329 (14), 315 (22), 301 (9), 259 (21), 115 (19), 91 (12), 77 (25), 55 (19)

สาร MSF-15 (mammea A/AD cyclo D, mesuagin)



สาร MSF-15 เป็นผลึกสีเหลืองอ่อน; mp. 137-139 °C; UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 233 (4.25), 286 (4.31), 372 (3.57); IR $\nu_{\max}^{\text{thin film}}$ cm^{-1} : 3421 (broad), 2965, 2930, 2873, 1745, 1735, 1614, 1582, 1464, 1422, 1379, 1258, 1191, 1132, 1115, 858, 768, 748, 699; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 23; EIMS: m/z (rel.int., %) 390 (M^+ , 76), 375 (100), 357 (50), 347 (95), 329 (11), 171 (7), 129 (1), 115 (7), 77 (3)

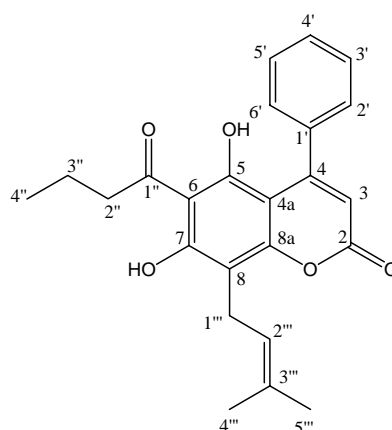
สาร MSF-16 (mammea A/AA, mammeisin)



สาร MSF-16 เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลือง; mp. 78-82 °C (from hexane); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 233 (4.19), 283 (4.29), 320 (3.96); IR $\nu_{\max}^{\text{thin film}}$ cm^{-1} : 3354 (broad), 1711, 1623, 1576, 1235, 1204, 1147, 1116, 1036, 915, 839, 766, 574; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตาราง 24; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 25; EIMS: m/z (rel.int., %) 406 (M^+ , 50), 391 (7), 363 (16), 351 (47), 349 (50), 293 (100), 171 (12), 115 (3), 57 (7)

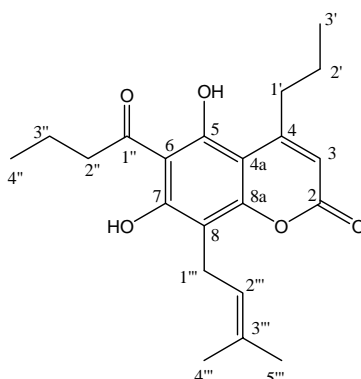
มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สาร MSF-17 (mammea A/AC)



สาร MSF-17 เป็นผลึกสีเหลือง; mp. 96-110 °C; UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 236 (4.19), 286 (4.24), 318 (3.99); IR $\nu_{\max}^{\text{thin film}}$ cm^{-1} : 3350 (broad), 1700, 1624, 1566, 1510, 1287, 1210, 1143, 1127, 1096, 1038, 827, 767; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตาราง 24; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 25; EIMS: m/z (rel. int., %) 392 (M^+ , 47), 347 (60), 337 (65), 321 (18), 319 (18), 293 (100), 171 (25), 165 (21), 115 (51), 105 (26), 91 (18), 77 (51)

สาร MSF-18 (mammea B/AC)



สาร **MSF-18** เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน; mp. 124-125 °C (from EtOAc/hexane (1:5)); UV λ_{\max} MeOH nm (log ϵ): 230 (4.12), 286 (4.28), 313 (4.01); IR $\nu_{\max}^{\text{thin film}}$ cm^{-1} : 3379 (broad), 2969, 2928, 2872, 1709, 1615, 1583, 1429, 1381, 1185, 1144, 1112; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 26; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): แสดงในตารางที่ 27; EIMS: m/z (rel. int., %) 358 (M^+ , 95), 341 (28), 323 (13), 315 (41), 303 (100), 285 (15), 274 (14), 259 (38), 241 (15), 231 (17), 185 (15), 171 (13), 157 (15), 135 (15), 129 (28), 115 (20), 97 (24), 83 (29), 73 (48)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

ตารางที่ 11 ^1H and ^{13}C -NMR spectral data of a mixture of **MSF-1** and **MSF-2** (CDCl_3)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
2		159.3, 159.5	C
3	6.29, 6.30 (1H, both <i>s</i>)	106.4	CH
4		157.1, 157.3	C
4a		100.3, 100.4	C
5	7.20 (OH, <i>br s</i>)	158.1, 158.3	C
6		110.2, 110.3	C
7	14.67, 14.71 (OH, both <i>s</i>)	165.8, 165.9	C
8		104.3, 104.34	C
8a		156.5	C
1'	6.50 (1H, <i>dd</i> , 2.5, 8.3)	73.8	CH
<u>CO-CH₃</u>		170.2, 170.5	C
<u>CO-CH₃</u>	2.20 (3H, <i>s</i>)	21.1	CH ₃
2'a	1.69 (1H, <i>ddq</i> , 2.5, 7.2, 14.5)	28.7, 28.8	CH ₂
b	1.96 (1H, <i>ddq</i> , 7.2, 8.3, 14.5)	-	-
3'	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.2)	10.1, 10.2	CH ₃
Prenyl			
1''a	3.44 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 15.6)	21.6, 21.7	CH ₂
b	3.56 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 15.6)	-	-
2''	5.25 (1H, <i>t</i> , 6.0)	119.9, 120.0	CH
3''		138.8	C
4''	1.83 (3H, <i>s</i>)	25.9	CH ₃
5''	1.87 (3H, <i>s</i>)	18.1	CH ₃
8-(3-methylbutyryl); MSF-1			
1'''	-	206.3	C
2'''a	3.13 (1H, <i>dd</i> , 6.9, 15.0)	53.7	CH ₂
b	3.19 (1H, <i>dd</i> , 6.9, 15.0)	-	-
3'''	2.26 (1H, <i>m</i>)	25.6	CH
4'''	1.04 (3H, <i>d</i> , 6.8)	22.6	CH ₃
5'''	1.05 (3H, <i>d</i> , 6.8)	22.7	CH ₃

ตารางที่ 11 (ต่อ)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
8-(2-methylbutyryl); MSF-2			
1'''	-	210.8	C
2'''	3.91 (1H, <i>sext</i> , 6.6)	47.0	CH
3'''a	1.48 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 13.8)	27.1	CH ₂
b	1.94 (1H, <i>dquint</i> , 6.6, 13.8)	-	-
4'''	1.00 (3H, <i>t</i> , 7.5)	11.8	CH ₃
5'''	1.26 (3H, <i>d</i> , 6.6)	16.7	CH ₃

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

ตารางที่ 12 ^1H and ^{13}C -NMR spectral data of a mixture of **MSF-3** and **MSF-4** (CDCl_3)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
2		159.5	C
3	6.28, 6.29 (1H, both <i>d</i> , 0.9)	106.3	CH
4		157.2	C
4a		100.4	C
5	7.13 (OH, <i>s</i>)	158.2	C
6		110.3	C
7	14.59, 14.68 (OH, <i>s</i>)	165.6, 165.9	C
8		104.6	C
8a		156.0, 156.3	C
1'	6.50 (1H, <i>ddd</i> , 0.9, 2.1, 8.1)	73.7	CH
<u>CO-CH₃</u>		170.5	C
<u>CO-CH₂</u>	2.18 (3H, <i>s</i>)	21.1	CH ₃
2'a	1.68 (1H, <i>ddq</i> , 2.1, 7.5, 14.7)	29.9	CH ₂
b	1.95 (1H, <i>ddq</i> , 7.5, 8.1, 14.7)	-	-
3'	1.00 (3H, <i>t</i> , 7.5)	10.1	CH ₃
Prenyl			
1''a	3.43 (1H, <i>dd</i> , 6.6, 16.6)	21.6	CH ₂
b	3.55 (1H, <i>dd</i> , 6.6, 16.6)	-	-
2''	5.23 (1H, <i>t</i> , 6.6)	119.9	CH
3''		138.8	CH
4''	1.82 (3H, <i>s</i>)	25.9	CH ₃
5''	1.87 (3H, <i>s</i>)	18.1	CH ₃
8-butyryl; MSF-3			
1'''	-	206.5	C
2'''	3.27 (2H, <i>t</i> , 7.5)	46.7	CH ₂
3'''	1.78 (2H, <i>sext</i> , 7.5)	18.1	CH ₂
4'''	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.5)	13.8	CH ₃

ตารางที่ 12 (ต่อ)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
8-(2-methylpropionyl); MSF-4			
1'''	-	211.0	C
2'''	4.06 (1H, <i>sept</i> , 6.6)	40.5	CH
3'''	1.26 (3H, <i>d</i> , 6.6)	19.3	CH ₃
4'''	1.27 (3H, <i>d</i> , 6.6)	19.2	CH ₃

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

ตารางที่ 13 ^1H and ^{13}C -NMR spectral data of a mixture of **MSF-5** and **MSF-6** (CDCl_3)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
2		160.4, 160.8	C
3	6.04, 6.09 (1H, both \mathcal{D})	108.7	CH
4		156.9, 157.0	C
4a		100.8, 100.9	C
5	10.82, 11.10 (OH, both \mathcal{D})	157.8	C
6		114.5, 114.7	C
7	14.10, 14.20 (OH, both \mathcal{D})	166.4, 166.8	C
8		103.9, 104.0	C
8a		156.1, 156.2	C
1'	4.67, 4.72 (1H, both \mathcal{t} 6.7)	77.9, 78.6	CH
1'-OH	4.54, 4.89 (1H, both \mathcal{D})	-	-
2'a	1.83 (1H, overlapped)	27.6, 27.7	CH_2
b	1.97 (1H, ddq , 6.7, 7.5, 15.0)	-	-
3'	1.02 (3H, \mathcal{t} 7.5)	10.5	CH_3
prenyl			
1''a	3.34 (1H, dd , 6.1, 13.6)	22.0, 22.1	CH_2
b	3.43 (1H, dd , 6.1, 13.6)	-	-
2''	5.19, 5.20 (1H, both \mathcal{t} 6.1)	121.4	CH
3''		133.0, 133.1	C
4''	1.70 (3H, \mathcal{D})	25.8, 25.9	CH_3
5''	1.81(3H, \mathcal{D})	17.9	CH_3
8-(3-methylbutyryl); MSF-5			
1'''	-	205.0	C
2'''a	2.92 (1H, dd , 6.8, 15.7)	53.7	CH_2
b	3.03 (1H, dd , 6.8, 15.7)	-	-
3'''	2.20 (1H, m)	25.3	CH
4'''	1.00 (3H, d , 6.9)	22.6	CH_3
5'''	1.00 (3H, d , 6.9)	22.8	CH_3

ตารางที่ 13 (ต่อ)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
8-(2-methylbutyryl); MSF-6			
1'''	-	210.1	C
2'''	3.72 (1H, <i>sext</i> , 6.7)	47.2	CH
3'''a	1.43 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 13.5)	26.9	CH ₂
b	1.83 (1H, overlapped)	-	-
4'''	0.92 (3H, <i>t</i> , 7.2)	11.6	CH ₃
5'''	1.21 (3H, <i>d</i> , 6.7)	16.6	CH ₃

ตารางที่ 14 ^1H -NMR spectral data of **MSF-5Me-1** (CDCl₃) and **MSF-6Me-1** (CDCl₃)

Position	MSF-5Me-1	MSF-6Me-1
3	6.60 (1H, <i>d</i> , 0.9)	6.60 (1H, <i>d</i> , 0.9)
1'	4.71 (1H, <i>ddd</i> , 0.9, 2.7, 7.5)	4.72 (1H, <i>ddd</i> , 0.9, 2.7, 7.5)
1'-OCH ₃	3.41 (3H, <i>s</i>)	3.42 (3H, <i>s</i>)
2'a	1.44 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 14.4)	1.47 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 15.0)
b	1.75 (1H, <i>ddq</i> , 2.7, 7.5, 14.4)	1.87 (1H, overlapped)
3'	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.5)	1.01 (3H, <i>t</i> , 7.5)
1''a	3.32 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.3)	3.32 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.9)
b	3.48 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.3)	3.49 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.9)
2''	5.17 (1H, <i>t</i> , 5.7)	5.17 (1H, <i>t</i> , 5.7)
4''	1.72 (3H, <i>s</i>)	1.72 (3H, <i>s</i>)
5''	1.79 (3H, <i>s</i>)	1.78 (3H, <i>s</i>)
2'''	2.81 (2H, <i>d</i> , 6.9)	2.98 (1H, <i>sext</i> , 6.9)
3'''a	2.34 (1H, <i>m</i>)	1.50 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 15.0)
b		1.87 (1H, overlapped)
4'''	1.05 (3H, <i>d</i> , 6.9)	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.5)
5'''	1.05 (3H, <i>d</i> , 6.9)	1.23 (3H, <i>d</i> , 6.9)
5-OCH ₃	3.78 (3H, <i>s</i>)*	3.78 (3H, <i>s</i>)*
7-OCH ₃	3.80 (3H, <i>s</i>)*	3.79 (3H, <i>s</i>)*

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 15 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MSF-5Me-2** (CDCl_3) and **MSF-6Me-2** (CDCl_3)

Position	MSF-5Me-2	MSF-6Me-2
3	6.70 (1H, <i>d</i> , 0.9)	6.70 (1H, <i>d</i> , 0.9)
1'	5.16 (1H, overlapped)	5.17 (1H, overlapped)
2'a	1.49 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 14.4)	1.50 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 13.8)
b	1.91 (1H, <i>ddq</i> , 2.7, 7.2, 14.4)	1.90 (1H, overlapped)
3'	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.2)	1.01 (3H, <i>t</i> , 7.2)
1''a	3.32 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.3)	3.32 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.9)
b	3.46 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.3)	3.47 (1H, <i>dd</i> , 5.7, 15.9)
2''	5.16 (1H, overlapped)	5.17 (1H, overlapped)
4''	1.72 (3H, <i>s</i>)	1.72 (3H, <i>s</i>)
5''	1.83 (3H, <i>s</i>)	1.78 (3H, <i>s</i>)
2'''	2.81 (2H, <i>d</i> , 6.9)	2.96 (1H, <i>sext</i> , 6.9)
3'''a	2.34 (1H, <i>m</i>)	1.50 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 13.8)
b		1.90 (1H, overlapped)
4'''	1.05 (3H, <i>d</i> , 6.9)	0.97 (3H, <i>t</i> , 7.5)
5'''	1.05 (3H, <i>d</i> , 6.9)	1.21 (3H, <i>d</i> , 6.9)
5-OCH ₃	3.78 (3H, <i>s</i>)*	3.78 (3H, <i>s</i>)
7-OCH ₃	3.79 (3H, <i>s</i>)*	3.78 (3H, <i>s</i>)

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 16 ^{13}C -NMR spectral data of **MSF-5Me-1**, **MSF-5Me-2**, **MSF-6Me-1** and **MSF-6Me-2** in CDCl_3

Position	MSF-5Me-1	MSF-5Me-2	MSF-6Me-1	MSF-6Me-2
2	159.8	159.8	159.8	160.0
3	110.7	110.9	110.8	110.9
4	156.9	158.1	157.0	158.3
4a	109.1	109.1	109.6	109.4
5	157.2*	157.2*	158.2*	158.3*
6	126.3	126.3	126.3	126.5
7	158.4*	158.4*	158.6*	158.6*
8	105.6	104.4	103.4	104.3
8a	156.5	156.7	156.4	156.8
1'	81.6	71.5	81.6	71.5
1'-OCH ₃	57.8	-	58.8	
2'	30.2	30.8	30.2	30.8
3'	10.4	10.5	10.4	10.5
1''	23.4	23.4	23.4	23.4
2''	122.3	122.3	122.3	122.3
3''	132.8	132.7	132.8	132.8
4''	25.7	25.6	25.6	25.6
5''	18.0	18.0	18.0	18.0
1'''	202.2	202.3	206.2	206.6
2'''	54.0	54.0	49.2	49.2
3'''	24.0	24.0	25.0	25.0
4'''	22.6	22.6	11.6	11.6
5'''	22.6	22.6	14.8	14.8
5-OCH ₃	62.7*	63.1*	62.7*	63.1*
7-OCH ₃	63.4*	63.4*	63.5*	63.5*

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 17 ^1H and ^{13}C -NMR spectral data of a mixture of **MSF-7** and **MSF-8** (CDCl_3)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
2		160.3	C
3	6.02, 6.05 (1H, both <i>d</i>)	108.3	CH
4		156.6	C
4a		101.5	C
5	11.11, 11.30 (OH, both <i>d</i>)	157.2	C
6		113.9, 114.0	C
7	14.12, 14.35 (OH, both <i>d</i>)	166.9	C
8		103.0, 103.6	C
8a		156.6	C
1'	4.65, 4.68 (1H, both <i>dd</i> , 6.2, 8.3)	77.8	CH
1'-OH	5.11, 5.28 (OH, both <i>br s</i>)	-	-
2'a	1.82 (1H, overlapped)	27.9	CH_2
b	2.01 (1H, <i>ddq</i> , 7.5, 8.3, 15.2)	-	-
3'	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.5)	10.6	CH_3
prenyl			
1''a	3.35 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 14.6)	22.0, 22.1	CH_2
b	3.43 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 14.6)	-	-
2''	5.19, 5.20 (1H, both <i>t</i> , 6.0)	122.0	CH
3''		132.3	C
4''	1.71 (3H, <i>d</i>)	25.7	CH_3
5''	1.82 (3H, <i>d</i>)	17.8	CH_3
8-butyryl; MSF-7			
1'''	-	205.6	C
2'''a	3.05 (1H, <i>t</i> , 7.2)	46.7	CH_2
b	3.07 (1H, <i>t</i> , 7.2)		
3'''	1.75 (2H, <i>sext</i> , 7.2)	18.2	CH_2
4'''	1.02 (3H, <i>t</i> , 7.2)	13.8	CH_3

ตารางที่ 17 (ต่อ)

Position	¹ H	¹³ C	DEPT
8-(2-methylpropionyl); MSF-8			
1'''	-	210.1	C
2'''	3.82 (1H, <i>sept</i> , 6.7)	40.2	CH
3'''	1.20 (3H, <i>d</i> , 6.7)	19.3	CH ₃
4'''	1.23 (3H, <i>d</i> , 6.7)	19.3	CH ₃

ตารางที่ 18 ¹H-NMR spectral data of **MSF-7Me-1** (CDCl₃) and **MSF-8Me-1** (CDCl₃)

Position	MSF-7Me-1	MSF-8Me-1
3	6.60 (1H, <i>d</i> , 0.9)	6.60 (1H, <i>d</i> , 0.9)
1'	4.73 (1H, <i>ddd</i> , 0.9, 3.0, 7.5)	4.71 (1H, <i>ddd</i> , 0.9, 3.0, 7.5)
1'-OCH ₃	3.41 (3H, <i>s</i>)	3.41 (3H, <i>s</i>)
2'a	1.44 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 14.7)	1.47 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 14.4)
b	1.80 (1H, <i>ddq</i> , 3.0, 7.5, 14.7)	1.81 (1H, <i>ddq</i> , 3.0, 7.5, 14.4)
3'	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.5)	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.5)
1''a	3.31 (1H, <i>dd</i> , 7.2, 14.7)	3.32 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 15.3)
b	3.48 (1H, <i>dd</i> , 7.2, 14.7)	3.49 (1H, <i>dd</i> , 6.0, 15.3)
2''	5.17 (1H, <i>t</i> , 7.2)	5.16 (1H, <i>t</i> , 6.0)
4''	1.72 (3H, <i>s</i>)	1.72 (3H, <i>s</i>)
5''	1.80 (3H, <i>s</i>)	1.78 (3H, <i>s</i>)
2'''	2.90 (2H, <i>t</i> , 7.2)	3.14 (1H, <i>sept</i> , 6.9)
3'''	1.80 (2H, <i>sext</i> , 7.2)	1.25 (3H, <i>d</i> , 6.9)
4'''	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.2)	1.25 (3H, <i>d</i> , 6.9)
5-OCH ₃	3.78 (3H, <i>s</i>)*	3.78 (3H, <i>s</i>)*
7-OCH ₃	3.79 (3H, <i>s</i>)*	3.79 (3H, <i>s</i>)*

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 19 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MSF-7Me-2** (CDCl_3) and **MSF-8Me-2** (CDCl_3)

Position	MSF-7Me-2	MSF-8Me-2
3	6.70 (1H, <i>d</i> , 1.2)	6.70 (1H, <i>d</i> , 1.2)
1'	5.17 (1H, overlapped)	5.17 (1H, overlapped)
2'a	1.48 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 14.4)	1.48 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 14.4)
b	1.90 (1H, <i>ddq</i> , 3.0, 7.2, 14.4)	1.90 (1H, <i>ddq</i> , 2.7, 7.2, 14.4)
3'	1.09 (3H, <i>t</i> , 7.2)	1.10 (3H, <i>t</i> , 7.2)
1''a	3.32 (1H, <i>dd</i> , 6.9, 14.4)	3.32 (1H, <i>dd</i> , 6.3, 15.6)
b	3.46 (1H, <i>dd</i> , 6.9, 14.4)	3.46 (1H, <i>dd</i> , 6.3, 15.6)
2''	5.17 (1H, overlapped)	5.17 (1H, overlapped)
4''	1.71 (3H, <i>s</i>)	1.72 (3H, <i>s</i>)
5''	1.78 (3H, <i>s</i>)	1.78 (3H, <i>s</i>)
2'''	2.89 (2H, <i>t</i> , 7.5)	3.13 (1H, <i>sept</i> , 6.9)
3'''	1.78 (2H, <i>sext</i> , 7.5)	1.25 (3H, <i>d</i> , 6.9)
4'''	1.02 (3H, <i>t</i> , 7.5)	1.25 (3H, <i>d</i> , 6.9)
5-OCH ₃	3.77 (3H, <i>s</i>)*	3.77 (3H, <i>s</i>)*
7-OCH ₃	3.79 (3H, <i>s</i>)*	3.78 (3H, <i>s</i>)*

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 20 ^{13}C -NMR spectral data of **MSF-7Me-1**, **MSF-7Me-2**, **MSF-8Me-1** and **MSF-8Me-2** in CDCl_3

Position	MSF-7Me-1	MSF-7Me-2	MSF-8Me-1	MSF-8Me-2
2	159.9	159.9	159.8	159.9
3	110.6	110.7	110.7	110.8
4	156.9	158.5	156.5	158.6
4a	109.4	108.9	109.5	109.1
5	157.3*	157.5*	157.7*	157.5*
6	126.2	126.3	126.3	126.4
7	158.4*	158.4*	158.6*	158.4*
8	104.6	103.9	103.9	104.4
8a	156.5	156.7	157.0	156.8
1'	81.6	71.5	81.6	71.5
1'-OCH ₃	57.8	-	57.8	-
2'	30.2	30.8	30.2	30.8
3'	10.4	10.5	10.4	10.5
1''	23.4	23.4	23.4	23.4
2''	122.3	122.3	122.3	122.3
3''	132.8	132.8	132.8	132.8
4''	25.6	25.6	25.6	25.6
5''	18.0	18.0	18.0	18.0
1'''	202.8	202.8	206.6	206.7
2'''	47.1	47.1	42.5	42.5
3'''	17.0	16.9	17.8	17.8
4'''	13.6	13.6	17.8	17.8
5-OCH ₃	62.8*	63.1*	62.8*	63.1*
7-OCH ₃	63.2*	63.2*	63.3*	63.3*

* assignments may be interchangeable.

ตารางที่ 21 ^1H and ^{13}C -NMR spectral data of a mixture of **MSF-9** and **MSF-10** (CDCl_3)

Position	^1H	^{13}C	DEPT
2		160.5, 160.8	C
3	6.10, 6.16 (1H, both <i>d</i>)	108.3, 108.4	CH
4		157.3, 157.5	C
4a		101.2	C
5	10.73, 10.98 (OH, both <i>br s</i>)	158.8, 158.9	C
6		114.2, 114.5	C
7	14.22, 14.41 (OH, both <i>d</i>)	166.4, 166.6	C
8		103.7	C
8a		156.2, 156.3	C
1'	4.70, 4.75 (1H, both <i>dd</i> , 6.0, 7.8)	77.7, 77.9	CH
1'-OH	4.62, 4.90 (OH, both <i>br s</i>)	-	-
2'	1.87 (2H, overlapped)	28.0	CH_2
3'	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.5)	10.5, 10.6	CH_3
geranyl			
1''a	3.39 (1H, <i>dd</i> , 6.7, 13.4)	21.9, 22.0	CH_2
b	3.45 (1H, <i>dd</i> , 6.7, 13.4)	-	-
2''	5.23 (1H, <i>t</i> , 6.7)	121.3, 121.4	CH
3''		136.6, 136.8	C
4''	2.05 (2H, overlapped)	39.8	CH_2
5''	2.05 (2H, overlapped)	27.8	CH_2
6''	5.08 (1H, <i>t</i> , 6.7)	124.2, 124.3	CH
7''		131.3, 131.4	C
8''	1.59 (3H, <i>d</i>)	17.7	CH_3
9''	1.66 (3H, <i>d</i>)	25.7	CH_3
10''	1.82 (3H, <i>d</i>)	16.6	CH_3

ตารางที่ 21 (ต่อ)

Position	¹ H	¹³ C	DEPT
8-(3-methylbutyryl): MSF-9			
1'''		205.0	C
2'''a	2.96 (1H, <i>dd</i> , 6.6, 15.9)	53.6	CH ₂
b	3.06 (1H, <i>dd</i> , 6.6, 15.9)	-	-
3'''	2.23 (1H, <i>dsept</i> , 6.6, 7.2)	25.3	CH
4'''	1.04 (3H, <i>d</i> , 7.2)	22.6	CH ₃
5'''	1.01 (3H, <i>d</i> , 7.2)	22.7	CH ₃
8-(2-methylbutyryl): MSF-10			
1'''		210.0	C
2'''	3.72 (1H, <i>sext</i> , 6.7)	47.0	CH
3'''a	1.47 (1H, <i>dquint</i> , 7.2, 13.2)	26.7	CH ₂
b	1.87 (1H, overlapped)	-	-
4'''	0.97 (3H, <i>t</i> , 7.2)	11.7	CH ₃
5'''	1.23 (3H, <i>d</i> , 6.7)	16.2	CH ₃

มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนลิขสิทธิ์

ตารางที่ 22 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MFS-12** (CDCl_3) and **MFS-13** (CDCl_3),

Position	MSF-12	MSF-13
3	6.00 (1H, <i>s</i>)	6.00 (1H, <i>s</i>)
2', 6'	7.32 (2H, <i>m</i>)	7.32 (2H, <i>m</i>)
3', 4', 5'	7.38 (3H, <i>m</i>)	7.38 (3H, <i>m</i>)
2''	2.98 (2H, <i>d</i> , 6.9)	3.69 (1H, <i>sext</i> , 6.6)
3''a	2.25 (1H, <i>m</i>)	1.40 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 14.4)
b	-	1.83 (1H, <i>dquint</i> , 7.5, 14.4)
4''	0.98 (3H, <i>d</i> , 6.9)	0.90 (3H, <i>t</i> , 7.5)
5''	0.98 (3H, <i>d</i> , 6.9)	1.16 (3H, <i>d</i> , 6.6)
3'''	5.65 (1H, <i>d</i> , 10.0)	5.64 (1H, <i>d</i> , 9.9)
4'''	6.91 (1H, <i>d</i> , 10.0)	6.90 (1H, <i>d</i> , 9.9)
5'''	1.59 (3H, <i>s</i>)	1.58 (3H, <i>s</i>)
6'''	1.59 (3H, <i>s</i>)	1.58 (3H, <i>s</i>)
5-OH	14.81 (1H, <i>s</i>)	14.67 (1H, <i>s</i>)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงขลา

ตารางที่ 23 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MFS-14** (CDCl_3) and **MFS-15** (CDCl_3)

Position	MSF-14	MSF-15
3	6.01 (1H, <i>s</i>)	6.00 (1H, <i>s</i>)
2', 6'	7.34 (2H, <i>m</i>)	7.32 (2H, <i>m</i>)
3', 4', 5'	7.41 (3H, <i>m</i>)	7.38 (3H, <i>m</i>)
2''	3.07 (2H, <i>t</i> , 7.5)	3.85 (1H, <i>sept</i> , 6.6)
3''	1.72 (2H, <i>sext</i> , 7.5)	1.20 (3H, <i>d</i> , 6.6)
4''	1.01 (3H, <i>t</i> , 7.5)	1.20 (3H, <i>d</i> , 6.6)
3'''	5.65 (1H, <i>d</i> , 10.0)	5.64 (1H, <i>d</i> , 10.0)
4'''	6.91 (1H, <i>d</i> , 10.0)	6.92 (1H, <i>d</i> , 10.0)
5'''	1.59 (3H, <i>s</i>)	1.58 (3H, <i>s</i>)
6'''	1.59 (3H, <i>s</i>)	1.59 (3H, <i>s</i>)
5-OH	14.77 (1H, <i>s</i>)	14.67 (1H, <i>s</i>)

มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนวิจัยสาร

ตารางที่ 24 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MFS-16** (CDCl_3) and **MFS-17** (CDCl_3)

Position	MSF-16	MSF-17
3	5.98 (1H, <i>s</i>)	5.94 (1H, <i>s</i>)
2', 6'	7.42 (2H, <i>m</i>)	7.40 (2H, <i>m</i>)
3', 4', 5'	7.54 (3H, <i>m</i>)	7.52 (3H, <i>m</i>)
2''	2.88 (2H, <i>d</i> , 6.6)	3.00 (2H, <i>t</i> , 7.2)
3''	2.22 (1H, <i>m</i>)	1.66 (2H, <i>sext</i> , 7.2)
4''	0.93 (3H, <i>d</i> , 6.6)	0.92 (3H, <i>t</i> , 7.2)
5''	0.93 (3H, <i>d</i> , 6.6)	-
1'''	3.59 (2H, <i>d</i> , 7.3)	3.55 (2H, <i>d</i> , 6.9)
2'''	5.29 (1H, <i>t</i> , 7.3)	5.26 (1H, <i>t</i> , 6.9)
4'''	1.75 (3H, <i>s</i>)	1.75 (3H, <i>s</i>)
5'''	1.78 (3H, <i>s</i>)	1.78 (3H, <i>s</i>)
5-OH	10.91 (1H, <i>s</i>)	-
7-OH	9.90 (1H, <i>s</i>)	-

ตารางที่ 25 ^{13}C -NMR spectral data of **MFS-12** (CDCl_3), **MFS-16** (CDCl_3) and **MFS-17** (CDCl_3)

Position	MSF-12		MSF-16		MSF-17	
	^{13}C	DEPT	^{13}C	DEPT	^{13}C	DEPT
2	159.7	C	159.2	C	160.1	C
3	112.7	CH	112.8	CH	112.4	CH
4	156.4	C	154.4	C	154.8	C
4a	102.2	C	100.8	C	101.1	C
5	164.4	C	159.3	C	159.2	C
6	107.2	C	107.3	C	107.2	C
7	158.1	C	163.2	C	163.3	C
8	101.9	C	108.0	C	108.0	C
8a	158.0	C	156.7	C	156.7	C
1'	139.3	C	137.3	C	137.8	C
2', 6'	127.2	CH	127.4	CH	127.4	CH
3', 5'	127.6	CH	129.2	CH	129.1	CH
4'	128.2	CH	129.8	CH	129.6	CH
1''	206.8	C	207.2	C	207.5	C
2''	53.6	CH_2	53.66	CH_2	46.8	CH_2
3''	25.1	CH	24.77	CH	17.8	CH_2
4''	22.7	CH_3	22.6	CH_3	13.8	CH_3
5''	22.7	CH_3	22.6	CH_3	-	-
1'''	-	-	21.7	CH_2	21.6	CH_2
2'''	79.9	C	120.6	CH	120.7	CH
3'''	126.3	CH	135.4	C	135.6	C
4'''	115.6	CH	25.9	CH_3	25.8	CH_3
5'''	28.3	CH_3	18.0	CH_3	18.0	CH_3
6'''	28.3	CH_3	-	-	-	-

ตารางที่ 26 $^1\text{H-NMR}$ spectral data of **MFS-11** (CDCl_3) and **MFS-18** (CDCl_3)

Position	MSF-11	MSF-18
3	5.97 (1H, <i>s</i>)	5.98 (1H, <i>s</i>)
1'	2.97 (2H, <i>t</i> , 7.4)	2.99 (2H, <i>t</i> , 7.4)
2'	1.67 (2H, <i>sext</i> , 7.4)	1.67 (2H, <i>sext</i> , 7.4)
3'	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.4)	1.03 (3H, <i>t</i> , 7.4)
2''	3.11 (2H, <i>t</i> , 7.4)	3.13 (2H, <i>t</i> , 7.3)
3''	1.77 (2H, <i>sext</i> , 7.4)	1.75 (2H, <i>sext</i> , 7.3)
4''	1.04 (3H, <i>t</i> , 7.4)	1.02 (3H, <i>t</i> , 7.3)
1'''	-	3.62 (2H, <i>d</i> , 7.0)
2'''	-	5.25 (1H, <i>t</i> , 7.0)
3'''	5.86 (1H, <i>d</i> , 10.0)	-
4'''	6.86 (1H, <i>d</i> , 10.0)	1.85 (3H, <i>s</i>)
5'''	1.56 (3H, <i>s</i>)	1.91 (3H, <i>s</i>)
6'''	1.56 (3H, <i>s</i>)	-
5-OH	15.39 (1H, <i>s</i>)	15.24 (1H, <i>s</i>)
7-OH	-	6.99 (1H, <i>br s</i>)

มหาวิทยาลัยศิลปากร - สงวนลิขสิทธิ์

ตารางที่ 27 ^{13}C -NMR spectral data of **MFS-11** (CDCl_3) and **MFS-18** (CDCl_3)

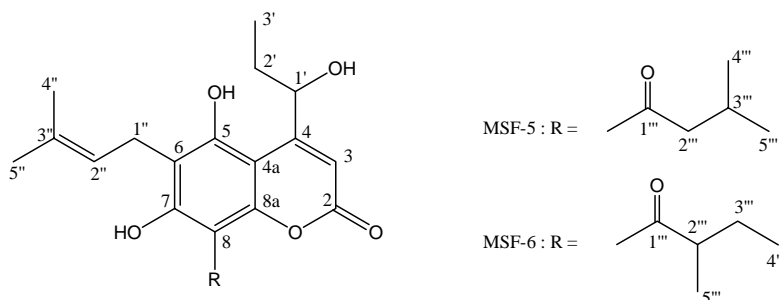
Position	MSF-11		MSF-18	
	^{13}C	DEPT	^{13}C	DEPT
2	160.0	C	160.3	C
3	110.3	CH	110.2	CH
4	159.5	C	159.8	C
4a	103.2	C	103.5	C
5	165.1	C	163.9	C
6	107.1	C	106.8	C
7	157.7	C	160.1	C
8	101.1	C	104.5	C
8a	155.5	C	157.3	C
1'	38.5	CH_2	38.6	CH_2
2'	22.8	CH_2	22.8	CH_2
3'	14.0	CH_3	14.0	CH_3
1''	207.7	C	207.8	C
2''	46.9	CH_2	46.7	CH_2
3''	18.3	CH_2	17.8	CH_2
4''	13.9	CH_3	13.8	CH_3
1'''	-	-	22.0	CH_2
2'''	79.7	C	120.2	CH
3'''	126.2	CH	138.6	C
4'''	115.7	CH	25.9	CH_3
5'''	28.2	CH_3	18.1	CH_3
6'''	28.2	CH_3	-	-

บทที่ 3

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีส่วนที่ละลายในชั้น EtOAc ของส่วนสกัด EtOH จากเปลือกผลสุก *M. siamensis* (สารสี) พบสารผสมของ coumarins 1 คู่ คือสารผสม siamensin A (MSF-9) กับ siamensin B (MSF-10) ซึ่งเป็นสารใหม่ พบสารผสมของ coumarins 2 คู่ คือสารผสม mammea F/BA (MSF-5) กับ mammea F/BB (MSF-6) และสารผสม mammea F/BC (MSF-7) กับ mammea F/BD (MSF-8) ซึ่งเป็นสารใหม่สำหรับพืชสกุล *Mammea* พบสารผสมของ coumarins อีก 2 คู่ คือสารผสม mammea E/BA (MSF-1) กับ mammea E/BB (MSF-2), สารผสม mammea E/BC (MSF-3) กับ mammea E/BD (MSF-4) และ coumarins 2 ตัว คือ mammea A/AA (MSF-16) และ mammea B/AC (MSF-18) ซึ่งเป็นสารใหม่สำหรับ *M. siamensis* และยังพบ coumarins อีก 6 ตัวซึ่งเคยพบใน *M. siamensis* คือ mammea B/AC cyclo D (MSF-11), mammea A/AA cyclo D (MSF-12), mammea A/AB cyclo D (MSF-13), mammea A/AC cyclo D (MSF-14), mammea A/AD cyclo D (MSF-15) และ mammea A/AC (MSF-17) การทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพของ MSF-1 ถึง MSF-13, MSF-16 ถึง MSF-18 และสารอนุพันธ์ของ MSF-5, MSF-6, MSF-7 และ MSF-8 แสดงในตารางที่ 28, 29 และ 30

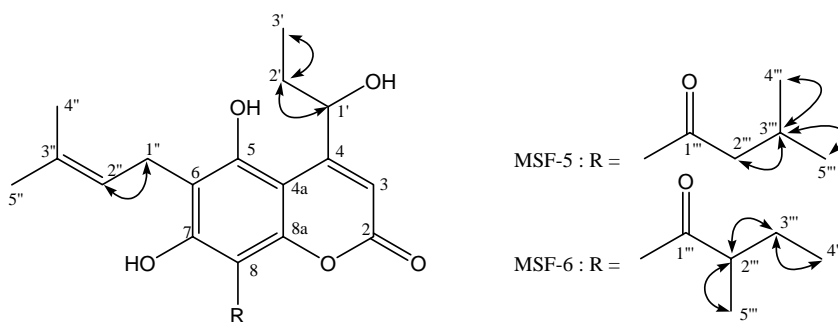
สารผสม MSF-5 กับ MSF-6



สารผสม MSF-5 กับ MSF-6 เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว 80-96 °C มีค่า $[\alpha]_D^{26} -19.36^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{22}H_{28}O_6 (M^+)$, 388 UV spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 มี absorption band ที่ 222, 257, 301 และ 327 nm ซึ่งบ่งบอกว่า MSF-5 และ MSF-6 มีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 8 [21] IR spectrum มีสัญญาณที่ 3319 cm^{-1}

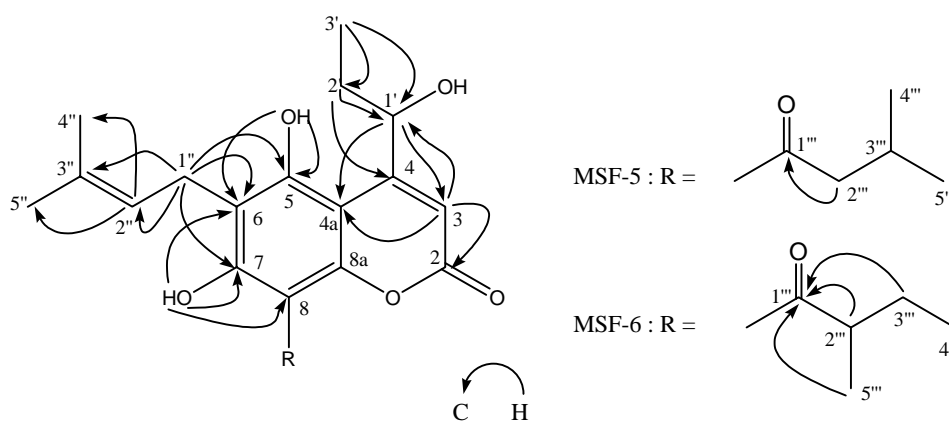
(broad, หมู่ hydroxyl) ที่ 1713 cm^{-1} (พันธะ C=O ของ δ -lactone) และที่ 1606 cm^{-1} (พันธะ C=O ของ aryl ketone)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 (ตารางที่ 13) มีสัญญาณที่บอกว่าเป็นสารผสมของสาร 2 ตัว เห็นสัญญาณของ singlets 2 เส้นที่ δ 6.04 และ 6.09 ซึ่งเป็นของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) และพบสัญญาณของ hydroxy protons 3 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 3 ชุด ๆ ละ 2 เส้นที่ δ 4.54 และ 4.89 เป็นของ 1'-OH สัญญาณที่ δ 10.82 และ 11.11 เป็นของ 5-OH และที่ δ 14.10 และ 14.20 เป็นของ phenolic hydroxyl ที่ตำแหน่ง 7 ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ carbonyl ที่อยู่ข้างเคียง จาก integration ของสัญญาณ H-3 (2 เส้น) และ hydroxy proton แต่ละคู่มีสัดส่วนเท่ากับ 1.4 : 1 ทำให้เชื่อว่าน่าจะมีสารที่มีโครงสร้างคล้ายกันมากผสมกันอยู่ 2 ตัวในอัตราส่วน 1.4 : 1 ประกอบกับใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 เห็นสัญญาณของ carbons 22 ตัว ในจำนวนนี้พบว่า มีสัญญาณของ carbons 17 ตัวที่เห็นสัญญาณ 2 ชุดที่คล้ายกันมากคือ methyl carbons 3 ตัว สัญญาณของหมู่ methyl แต่ละหมู่มี 2 คาร์บอน ปรากฏที่ δ_{C} 25.8/25.9, 17.9 (2 \times) และ 10.5 (2 \times) สัญญาณของ methylene carbons 2 คาร์บอน คาร์บอนละ 2 ค่าที่ δ_{C} 22.0/22.1 และ 27.6/27.7 สัญญาณของ oxymethine carbon 1 ตัวมี 2 ค่าที่ δ_{C} 77.9/78.6 olefinic methine carbons 2 ตัว สัญญาณละ 2 คาร์บอนที่ δ_{C} 108.7 (2 \times) และ 121.4 (2 \times) และสัญญาณของ quaternary carbons 9 ตัว แต่ละตัวมี 2 ค่าที่ δ_{C} 160.4/160.8, 156.9/157.0, 100.8/100.9, 157.8 (2 \times), 114.5/114.7, 166.4/166.8, 103.9/104.0, 156.1/156.2 และ 133.0/133.1 และสำหรับสัญญาณของ carbon อีก 5 ตัวใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ปรากฏสัญญาณเป็น 10 ค่าที่แตกต่างกันคือ สัญญาณของ ketone carbonyl 2 ค่าที่ δ_{C} 205.0 และ 210.1 สัญญาณของ methine carbon 2 ค่าที่ δ_{C} 25.3 และ 47.2 สัญญาณของ methylene carbon 2 ค่าที่ δ_{C} 26.9 และ 53.7 และสัญญาณของ methyl carbon 4 ค่าที่ δ_{C} 11.6, 16.6, 22.6 และ 22.8 วิเคราะห์ $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data ด้วย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC spectra



รูปที่ 1 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations ของสารผสม MSF-5 และ MSF-6

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** พบสัญญาณของ olefinic methine proton (H-3) ปรากฏเป็น singlets ที่ δ_{H} 6.04/6.09 ทำให้เชื่อว่า **MSF-5** และ **MSF-6** เป็น coumarin ที่มีหมู่แทนที่อยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** มีสัญญาณของหมู่ 1-hydroxypropyl อยู่ในโครงสร้าง เห็นสัญญาณของ oxymethine proton (H-1') ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 4.67 และ 4.72 สัญญาณของ methylene proton ซึ่งปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 1.83 ($\text{H}_{\text{a}}-2'$) และ doublet of doublet of quartet ที่ δ 1.97 ($\text{H}_{\text{b}}-2'$) สัญญาณของหมู่ methyl (H-3') ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.02 และสัญญาณของหมู่ hydroxyl ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 4.54/4.89 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY spectrum ของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** (รูปที่ 1) มี correlations ระหว่าง methyl protons (H-3') ที่ δ 1.02 กับ methylene protons ($\text{H}_{\text{ab}}-2'$) ที่ δ 1.83 และ 1.97 และ methylene protons ($\text{H}_{\text{ab}}-2'$) ที่ δ 1.83 และ 1.97 นี้มี correlations กับ methine proton (H-1') ที่ δ 4.67/4.72 และใน 2D HMBC spectrum ของสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** (รูปที่ 2) เห็นสัญญาณของ methyl protons (H-3') ที่ δ_{H} 1.02 มี correlations กับ δ_{C} 77.6/77.9 (C-1') และ δ_{C} 27.6/27.7 (C-2') สัญญาณ methylene protons ($\text{H}_{\text{ab}}-2'$) ที่ δ_{H} 1.83 และ 1.97 มี correlations กับ δ_{C} 77.9/78.6 (C-1') และ 156.9/157.0 (C-4) และสัญญาณ methine proton (H-1') ที่ δ_{H} 4.67/4.72 มี correlations กับ δ_{C} 100.8/100.9 (C-4a) และ δ_{C} 108.7 (C-3) รวมทั้งเห็นสัญญาณ olefinic methine proton ของ H-3 ที่ δ_{H} 6.04/6.09 มี correlations กับ δ_{C} 77.9/78.6 (C-1'), δ_{C} 100.8/100.9 (C-4a) และ δ_{C} 160.4/160.8 (C-2) แสดงว่าหมู่ 1-hydroxypropyl ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin



รูปที่ 2 2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6**

ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** มีสัญญาณของหมู่ prenyl ดังนี้ สัญญาณของหมู่ methylene 1 หมู่ปรากฏเป็น doublet of doublets 2 ชุดที่ δ 3.44 ($\text{H}_{\text{a}}-1''$) และ δ 3.43 ($\text{H}_{\text{b}}-1''$)

สัญญาณของ olefinic methine proton ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 5.19/5.20 (H-2'') และของ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 2 ชุดที่ δ 1.70 (H-4'') และ δ 1.81 (H-5'') ซึ่งยืนยันได้ด้วย 2D HMBC correlations (รูปที่ 2) ของ olefinic methine proton (H-2'') ที่ δ_H 5.19/5.20 กับ methyl carbon ที่ δ_C 25.8/25.9 (C-4'') และ δ_C 17.9 (C-5'') และ 1H - 1H COSY correlations ระหว่าง methine proton (H-2'') ที่ δ_H 5.19/5.20 กับ methylene protons (H_{ab}-1'') ที่ δ_H 3.30 และ 3.36

ใน 2D HMBC spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 เห็น correlations ระหว่าง hydroxy proton ที่ δ_H 14.10/14.20 กับ δ_C 114.5/114.7 (C-6), δ_C 166.4/166.8 (C-7) และ δ_C 103.9/104.0 (C-8) และเห็น correlations ระหว่าง methylene protons ของหมู่ prenyl ที่ δ_H 3.44 (H_a-1'') และ 3.43 (H_b-1'') กับ δ_C 157.8 (C-5), δ_C 114.5/114.7 (C-6) และ δ_C 166.4/166.8 (C-7) แสดงว่าหมู่ hydroxy ที่ δ_H 14.10/14.20 ต้องอยู่ที่ C-7 และหมู่ prenyl อยู่ที่ C-6 ส่วน hydroxy group ที่ δ_H 10.82/11.10 อยู่ที่ C-5 เนื่องจากเห็น 2D HMBC correlations ระหว่าง hydroxy group ที่ δ_H 10.82/11.10 กับ δ_C 157.8 (C-5) และ δ_C 114.5/114.7 (C-6)

ใน 1H -NMR spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 มีสัญญาณของหมู่ acyl 2 หมู่คือ 3-methylbutyryl และ 2-methylbutyryl ใน 1H - 1H COSY spectrum ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 (รูปที่ 1) เห็นสัญญาณของหมู่ 3-methylbutyryl โดยเห็นสัญญาณของ methylene protons ปรากฏเป็น doublet of doublets 2 ชุดที่ δ 2.92 (H_a-2''') และ δ 3.03 (H_b-2''') อยู่ติดกับ methine proton (H-3''') ซึ่งปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 2.20 และ methine proton (H-3''') นี้อยู่ติดกับหมู่ methyl 2 หมู่ (H-4''' และ H-5''') ซึ่งปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.00 ($2 \times CH_3$) และใน 2D HMBC spectrum (รูปที่ 2) เห็นความสัมพันธ์ระหว่าง methylene proton (H_{ab}-2''') ที่ δ 2.92 และ 3.03 กับ ketone carbonyl (C-1''') ที่ δ_C 205.0 สำหรับสัญญาณของหมู่ 2-methylbutyryl ใน 1H - 1H COSY spectrum (รูปที่ 1) เห็นสัญญาณ sextet ของ methine proton ที่ δ 3.72 (H-2''') สัญญาณของ methylene protons ปรากฏเป็น doublet of quintet ที่ δ 1.43 (H_a-3''') และเป็น multiplet ที่ δ 1.83 (H_b-3''') สัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 0.92 (H-4''') และ doublet ที่ δ 1.21 (H-5''') และใน 2D HMBC correlations ของสารผสม MSF-5 กับ MSF-6 (รูปที่ 2) เห็นสัญญาณของ ketone carbonyl (C-1''') ที่ δ_C 210.1 มี correlations กับ methine protons (H-2''') ที่ δ 3.72, methylene protons (H_{ab}-3''') ที่ δ 1.43 และ 1.83 และกับหมู่ methyl (H-5''') ที่ δ 0.92 UV spectrum ของสารผสม MSF-5 และ MSF-6 มี absorption band ที่ 301 nm แสดงว่าหมู่ acyl จะต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน coumarin [21] อีกทั้งข้อมูล 2D HMBC ที่กล่าวไปแล้วข้างต้น

หมู่ OH ที่ δ 10.82/11.10 และ 14.10/14.20 อยู่ที่ C-5 และ C-7 ตามลำดับ และหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 6 ดังนั้นหมู่ acyl จึงต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 จาก integration ของสัญญาณของ methylene proton ($H-2'''$) ที่ δ 2.92 และ 3.03 ของ 3-methylbutyryl side chain ของ **MSF-5** เทียบกับสัญญาณของ methine proton ($H-2'''$) ที่ δ 3.72 ของ 2-methylbutyryl side chain ของ **MSF-6** มีอัตราส่วนเท่ากับ 1.4 : 1

ได้พยายามแยก **MSF-5** กับ **MSF-6** ออกจากกัน แต่ไม่สำเร็จ จึงนำสารผสมนี้ไปทำปฏิกิริยา methylation ได้ methyl ether ของสารผสมนี้ทั้งหมด 4 ตัว คือ trimethyl ether ของ **MSF-5** (**MSF-5Me-1**), dimethyl ether ของ **MSF-5** (**MSF-5Me-2**), trimethyl ether ของ **MSF-6** (**MSF-6Me-1**) และ dimethyl ether ของ **MSF-6** (**MSF-6Me-2**) ซึ่งแยกสารทั้ง 4 ตัวออกจากกันด้วย column chromatography ตามด้วย HPLC

MSF-5Me-1

Trimethyl ether ของ **MSF-5** (**MSF-5Me-1**) เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ -94.04° มีสูตรโมเลกุล $C_{25}H_{34}O_6$ (M^+ , 430) UV spectrum คล้ายกับของผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** มี absorption band ที่ 222, 297 และ 328 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 1738 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ δ -lactone) ที่ 1713 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ aryl ketone) ที่ 1608, 1582 และ 1454 cm^{-1} (หมู่ C=C conjugated) และปรากฏสัญญาณชัดเจนที่ 1113 และ 1074 cm^{-1} (หมู่ C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-5Me-1** (ตารางที่ 14) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-5Me-1** (ตารางที่ 16) มีสัญญาณคล้ายกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** มาก เพียงแต่ **MSF-5Me-1** มีสัญญาณของหมู่ methoxy เพิ่มขึ้น 3 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 3 เส้นชัดเจนที่ δ 3.41, 3.78 และ 3.80 ใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum มีสัญญาณของ methoxy carbon ปรากฏที่ δ_C 57.8, 62.7 และ 63.8 ตามลำดับ และใน 2D HMBC spectrum ของ **MSF-5Me-1** (รูปที่ 3) เห็นสัญญาณของหมู่ methoxy ที่ δ_H 3.41 มี correlations กับ δ_C 81.6 (C-1') และสัญญาณของหมู่ methoxy อีก 2 หมู่ ที่ δ_H 3.78 และ 3.80 มี correlations กับ δ_C 157.2 และ 158.4 ของ C-5 และ C-7 ของวงแหวน coumarin ยังไม่สามารถระบุว่าสัญญาณที่ δ_H 3.78 หรือ 3.80 ของหมู่ methoxy มี correlations กับ C-5 หรือ C-7 ของวงแหวน coumarin ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-5Me-1** ยังมีสัญญาณที่แสดงว่ามีหมู่ 3-methylbutyryl ที่ตำแหน่ง C-8 เห็นสัญญาณของ methylene proton ($H-2'''$) ปรากฏที่ δ 2.81 สัญญาณของ methine proton ($H-3'''$) เห็นเป็น multiplet ที่ δ 2.34 และของหมู่ methyl 2 หมู่ ($H-4'''$ และ $H-5'''$) ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 1.05 ($2 \times \text{CH}_3$) $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-5Me-1**

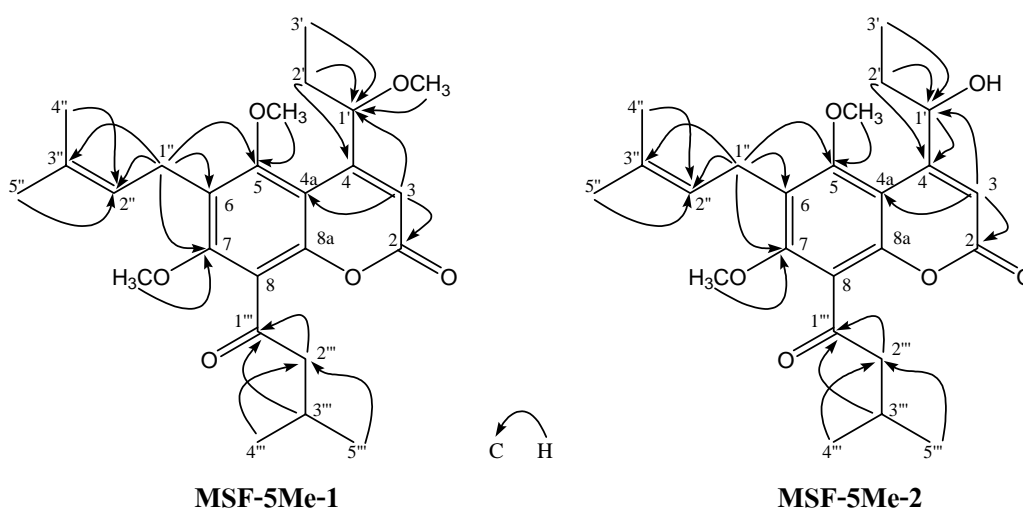
เห็นสัญญาณของ carbon 5 carbon atoms ของ 3-methylbutyryl ปรากฏที่ δ_c 202.2 (C-1'''), 54.0 (C-2''), 24.0 (C-3'''), 22.6 (2x) (C-4''' และ C-5''')

MSF-5Me-2

Dimethyl ether ของ MSF-5 (**MSF-5Me-2**) เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{26} -78.60^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{32}O_6$ (M^+ , 416) UV spectrum คล้ายกับของสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** เช่นกัน UV spectrum มี absorption band ที่ 222, 296 และ 326 nm IR spectrum มี band ที่ 3434 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxy) ที่ 1737 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ δ -lactone) ที่ 1713 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ aryl ketone) ที่ $1606, 1580$ และ 1456 cm^{-1} (หมู่ C=C conjugated) และที่ 1121 และ 1074 cm^{-1} (หมู่ C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 15) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 16) ของ **MSF-5Me-2** ปรากฏสัญญาณคล้ายกับของ **MSF-5Me-1** มาก เพียงแต่ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-5Me-2** มีสัญญาณของหมู่ methoxy เพียง 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 2 เส้นที่ δ 3.78 และ 3.79 ใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum มีสัญญาณของ methoxy carbon ปรากฏที่ δ_c 63.1 และ 63.4 ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ methoxy ที่อยู่บนวงแหวน coumarin 2D HMBC correlations ของ **MSF-5Me-1** และ **MSF-5Me-2**

คล้ายกันมากดังแสดงในรูปที่ 3

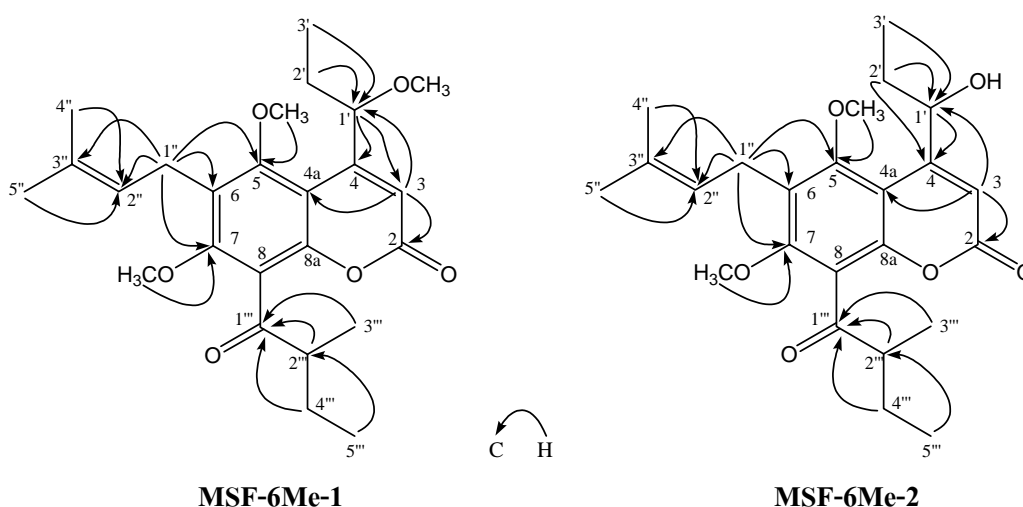


รูปที่ 3 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-5Me-1** และ **MSF-5Me-2**

MSF-6Me-1

Trimethyl ether ของ MSF-6 (**MSF-6Me-1**) เป็นน้ำมันชั้นไม่มีสี มีค่า $[\alpha]_D^{26} -99.37^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{25}H_{34}O_6$ (M^+ , 430) UV spectrum มี absorption band 224, 297 และ 325 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 1738 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ δ -lactone) ที่ 1704 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ aryl ketone) ที่ $1607, 1581$ และ 1454 cm^{-1} (หมู่ C=C conjugated) และที่ 1114 และ 1072 cm^{-1} (หมู่ C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 14) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-1** (ตาราง 16) ปรากฏสัญญาณคล้ายกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** และของ **MSF-5Me-1** ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-1** มีสัญญาณของหมู่ methoxy 3 หมู่ปรากฏเป็น singlets 3 เส้นที่ δ 3.42, 3.78 และ 3.79 ใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ปรากฏที่ δ_C 58.8, 62.7 และ 63.5 2D HMBC spectrum ของ **MSF-6Me-1** (รูปที่ 4) สัญญาณของหมู่ methoxy ที่ δ_H 3.42 มี correlations กับ δ_C 81.6 (C-1') สัญญาณของหมู่ methoxy ที่ δ_H 3.78 และ 3.79 มี correlations กับ δ_C 158.2 และ 158.6 (C-5 และ C-7 ของ aromatic ring) นอกจากนี้ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-1** มีสัญญาณของหมู่ 2-methylbutyryl ที่ตำแหน่ง 8 โดยเห็นสัญญาณของ methine proton (H-2'') ปรากฏเป็น sextet ที่ δ 2.98 สัญญาณของ methylene protons ปรากฏเป็น doublet of quintet ที่ δ 1.50 (H_{α} -3'') และเป็นสัญญาณ overlapped ที่ δ 1.87 (H_{β} -3'') และสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.04 (H-4'') และ doublet ที่ δ 1.23 (H-5'') ใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-1** มีสัญญาณของ carbon 5 atoms ของ 2-methylbutyryl ปรากฏที่ δ_C 206.2 (C-1''), 49.2 (C-2''), 25.0 (C-3''), 11.6 (C-4'') และ 14.8 (C-5'')



รูปที่ 4 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-6Me-1** และ **MSF-6Me-2**

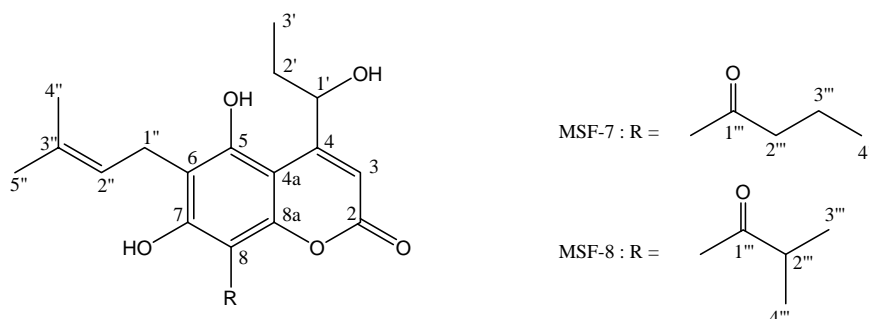
MSF-6Me-2

Dimethyl ether ของ MSF-6 (**MSF-6Me-2**) เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{26} -79.30^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{32}O_6$ (M^+ , 416) UV spectrum คล้ายกับสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** มี absorption band 221, 296 และ 325 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 3463 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxy) ที่ 1737 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) ที่ 11713 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone) ที่ 1606, 1580 และ 1455 cm^{-1} (หมู่ C=C conjugated) และสัญญาณชัดเจนปรากฏที่ $1120, 1073\text{ cm}^{-1}$ (หมู่ C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-2** (ตารางที่ 15) ต่างจากของ **MSF-6Me-1** ที่ใน spectrum ของ **MSF-6Me-2** มีสัญญาณของหมู่ methoxy เพียง 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlets ที่ δ 3.78 ($2 \times \text{OCH}_3$) $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-6Me-2** เหมือนของ **MSF-6Me-1** ยกเว้น **MSF-6Me-2** มีสัญญาณของ methoxy carbon แค่ 2 คาร์บอนอะตอมปรากฏที่ δ_C 63.1 และ 63.5 2D HMBC correlations ของ **MSF-6Me-1** และ **MSF-6Me-2** คล้ายกันมากดังแสดงในรูปที่ 4

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของสารผสม **MSF-5** กับ **MSF-6** และของอนุพันธ์ methyl ether ทั้ง 4 ตัวของ **MSF-5** และ **MSF-6** ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-5** คือ 4-(1-hydroxypropyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-methylbutyryl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea F/BA, theraphin C) และ **MSF-6** คือ 4-(1-hydroxypropyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-5,7-dihydroxy coumarin (mammea F/BB, theraphin B) สารทั้ง 2 นี้พบครั้งแรกในเปลือกของ *Kayea assamica* (Clusiaceae) ซึ่งเป็นพืชพื้นเมืองของประเทศพม่ามีชื่อพื้นเมืองว่า “thera-pi” [33] ซึ่งสารทั้งสองตัวเป็นสารใหม่สำหรับพืชสกุล *Mammea*

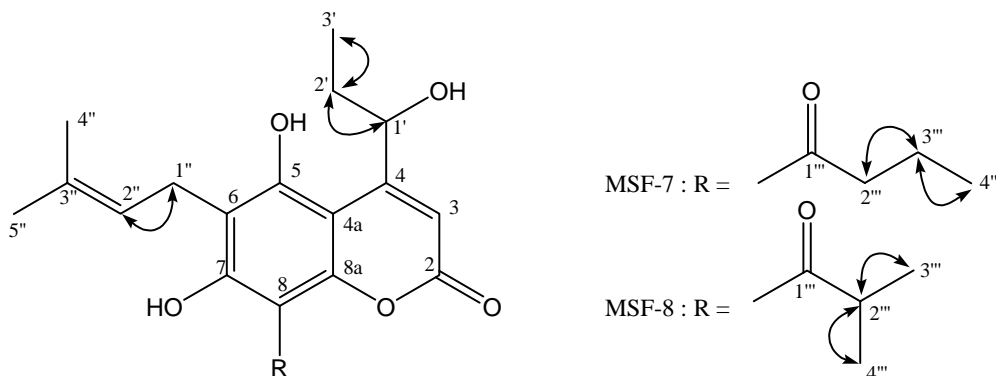
สารผสม MSF-7 และ MSF-8



สารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** เป็นผลึกสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว $112-115\text{ }^\circ\text{C}$ มีค่า $[\alpha]_D^{25} -15.18^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{21}H_{26}O_6$ (M^+ , 374) UV spectrum คล้ายกับสารผสม **MSF-5** และ

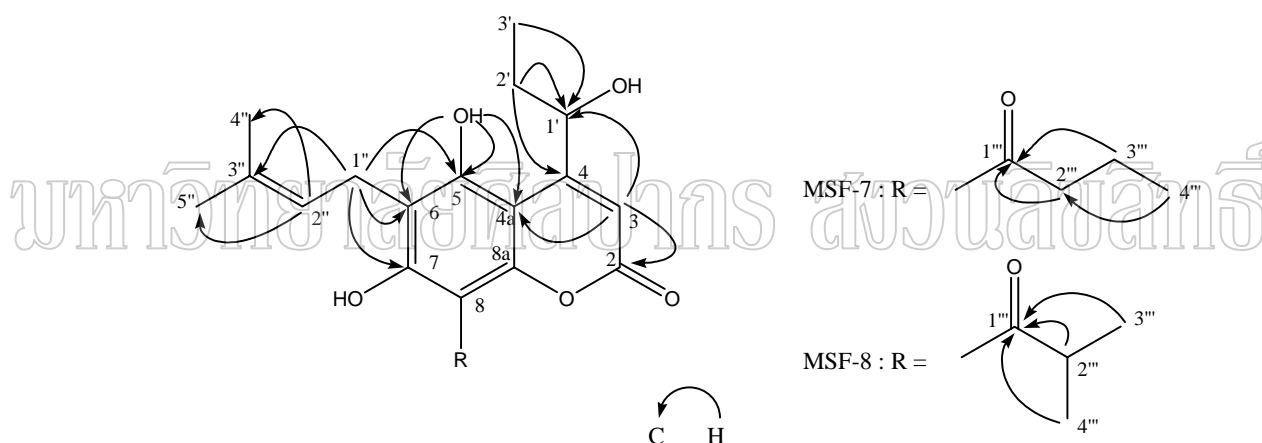
MSF-6 มี absorption band 223, 256, 298 และ 325 nm ซึ่งบ่งบอกว่ามีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 8 เช่นเดียวกับของโครงสร้าง **MSF-5** และ **MSF-6** [21] และ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3414 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxy) ที่ 1717 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ 1606 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** (ตารางที่ 17) มีสัญญาณคล้ายกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** มาก มีสัญญาณของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) เป็น singlet 2 เส้นที่ δ 6.02/6.05 และพบสัญญาณของ hydroxy proton 3 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 3 ชุด ๆ ละ 2 เส้นที่ δ 5.11/5.28 (1'-OH), 11.11/11.30 (5-OH) และ 14.20/14.35 (7-OH) จาก integration ของสัญญาณ H-3 (2 เส้น) และ hydroxy proton แต่ละคู่อัตราส่วนเท่ากับ 1.2 : 1 ทำให้เชื่อว่าน่าจะมีสารที่มีโครงสร้างคล้ายกันมากปนกัน 2 ตัวในอัตราส่วน 1.2 : 1 เช่นเดียวกับกรณีของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** มีสัญญาณของหมู่ 1-hydroxypropyl เห็นสัญญาณของ oxymethine proton (H-1') ปรากฏเป็น doublet of doublet ที่ δ 4.65 และ 4.68 สัญญาณของ methylene protons ปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 1.82 (H_β -2') และ doublet of doublet of quartet ที่ δ 2.01 (H_β -2') สัญญาณของหมู่ methyl ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.03 (H-3') และมีสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) โดยเห็นสัญญาณของหมู่ methylene 1 หมู่ ปรากฏเป็น doublet of doublet 2 ชุด ที่ δ 3.35 (H_α -1'') และ δ 3.43 (H_β -1'') สัญญาณของ olefinic methine proton (H-2'') ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 5.19/5.20 และของหมู่ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 2 ชุด ที่ δ 1.71 (H-4'') และ δ 1.82 (H-5'') $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ correlations ของหมู่ 1-hydroxypropyl และของหมู่ prenyl (C_5 unit) ของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** แสดงในรูปที่ 5 ซึ่งเหมือนกับของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** ที่กล่าวไปแล้วข้างต้น



รูปที่ 5 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ correlations ของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8**

ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** เห็นสัญญาณหมู่ acyl 2 หมู่คือ butyryl และ 2-methylpropionyl จาก $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY spectral data (รูปที่ 5) ทำให้สามารถระบุสัญญาณของหมู่ butyryl โดยเห็นหมู่ methylene 2 หมู่ ปรากฏเป็น triplet 2 ชุด ๆ ละ 1 proton ที่ δ 3.05 ($\text{H}_a\text{-2}''''$) และ 3.07 ($\text{H}_b\text{-2}''''$) และ sextet 1 ชุด (2 protons) ที่ δ 1.75 ($\text{H-3}''''$) และสัญญาณของหมู่ methyl 1 หมู่ ที่ δ 1.02 ($\text{H-4}''''$) ปรากฏเป็น triplet สำหรับสัญญาณของหมู่ 2-methylpropionyl เห็น methine proton 1 proton ปรากฏเป็น septet ที่ δ 3.82 ($\text{H-2}''''$) และหมู่ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น doublet 2 ชุด ๆ ละ 3 protons ที่ δ 1.20 ($\text{H-3}''''$) และ 1.23 ($\text{H-4}''''$) $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations ของ protons ในหมู่ butyryl และหมู่ 2-methylpropionyl แสดงดังรูปที่ 5 และ 2D HMBC correlations ของหมู่ acyl ทั้งสองหมู่คือ butyryl และ 2-methylpropionyl แสดงในรูปที่ 6 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้าง



รูปที่ 6 2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8**

ใน 2D HMBC spectrum ของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** (รูปที่ 6) เห็น correlations ที่บ่งบอกว่าหมู่ 1-hydroxypropyl อยู่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin มี correlations ระหว่าง oxymethine proton ($\text{H-1}'$) ที่ δ 4.65/4.68 กับ C-4a (δ 101.5) และ C-3 (δ 108.3) olefinic methine proton (H-3) ที่ δ 6.02/6.05 กับ $\text{C-1}'$ (δ 77.8) และ C-4a (δ 101.5) 2D HMBC correlation ยังช่วยระบุว่าหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 6 โดย methylene protons ($\text{H}_{ab}\text{-1}''$) (δ 3.35 และ 3.43) มี correlations กับ C-6 (δ 113.9/114.0), C-5 (δ 157.2) และ C-7 (δ 166.9) หมู่ hydroxy ที่ δ 11.11/11.30 มี correlations กับ C-5 (δ 157.2), C-4a (δ 101.5) และ C-6 (δ 113.9/114.0) แสดงว่าหมู่ hydroxy นี้ ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 5 และเนื่องจากสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** มี UV absorption

band ที่ 298 nm แสดงว่าหมู่ butyryl ของ **MSF-7** และหมู่ 2-methylpropionyl ของ **MSF-8** ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของ วงแหวน coumarin [21] สำหรับหมู่ hydroxy ที่ δ 14.12/14.53 ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ acyl ข้างเคียงคือหมู่ butyryl ของ **MSF-7** และ 2-methylpropionyl ของ **MSF-8** แสดงว่าหมู่ hydroxy นี้ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 7 ของวงแหวน coumarin

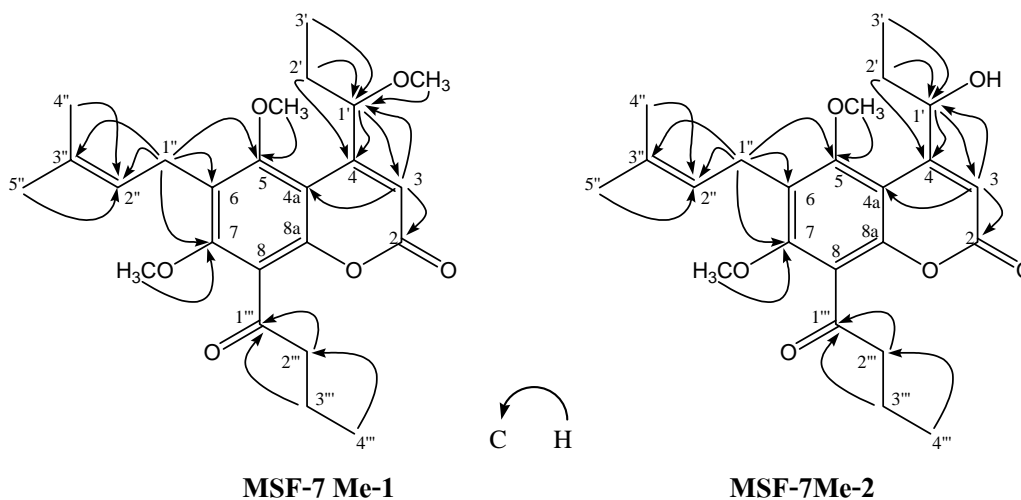
ในทำนองเดียวกันได้พยายามแยกสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** ออกจากกันแต่ไม่สำเร็จ จึงนำสารผสมนี้ไปทำปฏิกิริยา methylation ได้ methyl ether ของสารทั้งสองนี้ทั้งหมด 4 ตัว เป็น trimethyl ether ของ **MSF-7** (**MSF-7Me-1**), dimethyl ether ของ **MSF-7** (**MSF-7Me-2**), trimethyl ether ของ **MSF-8** (**MSF-8Me-1**) และ dimethyl ether ของ **MSF-8** (**MSF-8Me-2**) ซึ่งแยกสารทั้ง 4 ตัว ออกจากกันด้วย column chromatography ตามด้วย HPLC

MSF-7Me-1

Trimethyl ether ของ **MSF-7** (**MSF-7Me-1**) เป็นน้ำมันชั้นใสไม่มีสี มีค่า $[\alpha]_D^{26} -62.59^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{32}O_6$ (M^+ , 416) UV spectrum มี absorption band ที่ 222, 297 และ 325 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 1738 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) ที่ 1709 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone) ที่ $1607, 1581$ และ 1455 cm^{-1} (C=C conjugated) และปรากฏสัญญาณชัดเจนที่ $1113, 1097$ และ 1079 cm^{-1} (C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-7Me-1** (ตาราง 18) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-7Me-1** (ตารางที่ 20) มีสัญญาณคล้ายกับของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** มาก เพียงแต่ **MSF-7Me-1** มีสัญญาณของหมู่ 1-methoxypropyl แทนหมู่ 1-hydroxypropyl โดยที่ oxymethine proton (H-1') ปรากฏเป็น doublet of doublet of doublet ที่ δ 4.73 methylene proton 2 ตัวที่ 1.44 (1H, *ddq*) และ 1.80 (1H, *ddq*) หมู่ methyl 1 หมู่ที่ 1.03 (3H, *t*) และหมู่ methoxy ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 3.41 และ **MSF-7Me-1** ยังมีสัญญาณของหมู่ methoxy อีก 2 หมู่ที่ δ 3.78 (*s*) และ 3.79 (*s*)

2D HMBC spectrum ของ **MSF-7Me-1** (รูปที่ 7) เห็นสัญญาณของหมู่ methoxy ที่ δ 3.41 มี correlations กับ C-1' (δ 81.6) และ methoxy อีก 2 หมู่ที่ δ 3.78 และ 3.79 มี correlations กับ C-5 และ C-7 (δ 157.3 และ 158.4) สัญญาณของหมู่ prenyl และหมู่ butyryl ใน **MSF-7Me-1** เหมือนกับสัญญาณที่ปรากฏใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** ที่กล่าวไปแล้วข้างต้น และ 2D HMBC correlations ของ **MSF-7Me-1** (รูปที่ 7) เหมือนกับที่กล่าวไปแล้วสำหรับสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นสรุปได้ว่า **MSF-7Me-1** คืออนุพันธ์ 1',5,7-trimethyl ether ของ **MSF-7**



รูปที่ 7 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สาร MSF-7Me-1 และ MSF-7Me-2

MSF-7Me-2

Dimethyl ether ของ MSF-7 (**MSF-7Me-2**) เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{27} -76.00^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{23}H_{30}O_6$ (M^+ , 402) UV spectrum มี absorption band ที่ 222, 296 และ 325 nm สำหรับ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3467 cm^{-1} (hydroxyl) ที่ 1736 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) ที่ 1711 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone) ที่ 1606, 1579 และ 1457 cm^{-1} (C=C conjugated) และสัญญาณชัดเจนที่ $1122, 1095$ และ 1049 cm^{-1} (C-O)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 19) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 20) ของ **MSF-7Me-2** ปรากฏสัญญาณเหมือนกับของ **MSF-7Me-1** มาก เพียงแต่ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-7Me-2** มีสัญญาณของ methoxy เพียง 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 2 เส้นที่ δ 3.77 และ 3.79 ใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum มีสัญญาณของ methoxy carbon ปรากฏที่ δ_C 63.1 และ 63.2 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ methoxy ที่อยู่บนวงแหวน coumarin ที่ตำแหน่ง 5 และ 7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-7Me-2** ไม่มีสัญญาณของหมู่ methoxy ที่ตำแหน่ง C-1' ของหมู่ propyl ที่ตำแหน่ง 4

2D HMBC correlation ของ **MSF-7Me-2** (รูปที่ 7) เหมือนกับของ **MSF-7Me-1** จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้น จึงสรุปว่า **MSF-7Me-2** คือ อนุพันธ์ 5,7-dimethyl ether ของ MSF-7

MSF-8Me-1

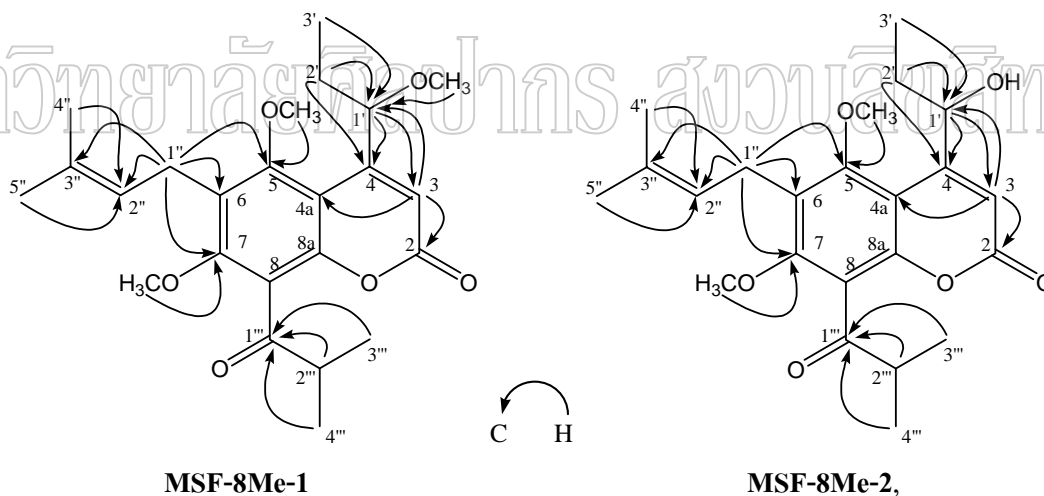
Trimethyl ether ของ MSF-8 (**MSF-8Me-1**) เป็นน้ำมันชั้นไม่มีสี มีค่า $[\alpha]_D^{25} -65.38^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{32}O_6$ (M^+ , 416) UV spectrum มี absorption band 222, 297 และ 325 nm

IR spectrum มีสัญญาณที่ 1739 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) ที่ 1706 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone) ที่ $1607, 1580$ และ 1455 cm^{-1} (C=C conjugated) และสัญญาณชัดเจนของ C-O ที่ 1113 และ 1071 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 19) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 20) ของ **MSF-8Me-1** คล้ายกับของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** และของ **MSF-7Me-1** มาก ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-8Me-1** มีสัญญาณของหมู่ 1-methoxypropyl และหมู่ methoxy อีก 2 หมู่ที่ δ 3.78 และ 3.79 และยังพบสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) และ 2-methylpropionyl ที่กล่าวไปแล้วข้างต้นใน $^1\text{H NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8**

$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-8Me-1** (ดังแสดงในตารางที่ 20) วิเคราะห์ด้วย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations

2D HMBC correlations ของ **MSF-8Me-1** (รูปที่ 8) คล้ายกับของ **MSF-7Me-1** และของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นสรุปได้ว่า **MSF-8Me-1** คือ 1',5,7-trimethyl ether ของ **MSF-8**



รูปที่ 8 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สาร **MSF-8Me-1** และ **MSF-8Me-2**

MSF-8Me-2

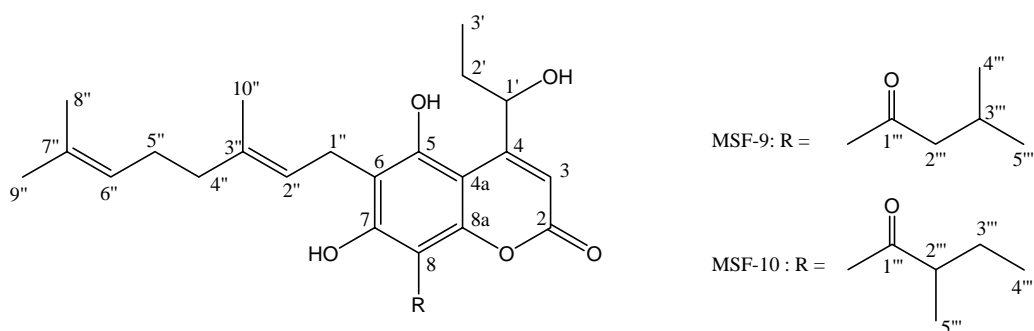
dimethyl ether ของ **MSF-8** (**MSF-8Me-2**) เป็นน้ำมันชั้นดีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{27} -81.14^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (M^+ , 402) UV spectrum มี absorption band ที่ $222, 296$ และ 325 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 3463 cm^{-1} (hydroxyl) ที่ 1734 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) ที่ 1714 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone) ที่ $1607, 1580$ และ 1455 cm^{-1} (C=C conjugated) และสัญญาณชัดเจนของ C-O ที่ $1120, 1098$ และ 1072 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ spectrum และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-8Me-2** (ตารางที่ 19 และ 20 ตามลำดับ) ปรากฏสัญญาณเหมือนกับของ **MSF-8Me-1** มาก เพียงแต่ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-8Me-2** มีสัญญาณของหมู่ methoxy เพียง 2 หมู่ ซึ่งอยู่บนวงแหวน coumarin ที่ตำแหน่ง 5 และ 7 ปรากฏเป็น singlet 2 เส้นที่ δ 3.77 และ 3.78 2D HMBC correlations ของ **MSF-8Me-2** (รูปที่ 8) เหมือนกับของ **MSF-8Me-1** จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้น จึงสรุปว่า **MSF-8Me-2** คือ อนุพันธ์ 5,7-dimethyl ether ของ MSF-8

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีข้างต้นที่สำคัญของสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** และของอนุพันธ์ของ methyl ether ทั้ง 4 ตัวของ **MSF-7** และ **MSF-8** สามารถสรุปได้ว่า **MSF-7** คือ 4-(1-hydroxypropyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-butyryl-5,7-dihydroxycoumarin (mammea F/BC, theraphin A) และ **MSF-8** คือ 4-(1-hydroxy propyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylpropyl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea F/BD) mammea F/BA พบครั้งแรกพร้อมกับ mammea F/BA และ mammea F/BB ในเปลือกของ *Kaya assamica* (Clusiaceae) [33] แต่ mammea F/BC เป็นสารใหม่สำหรับพืชสกุล *Mammea* และ mammea F/BD เป็นสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติใหม่ยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน

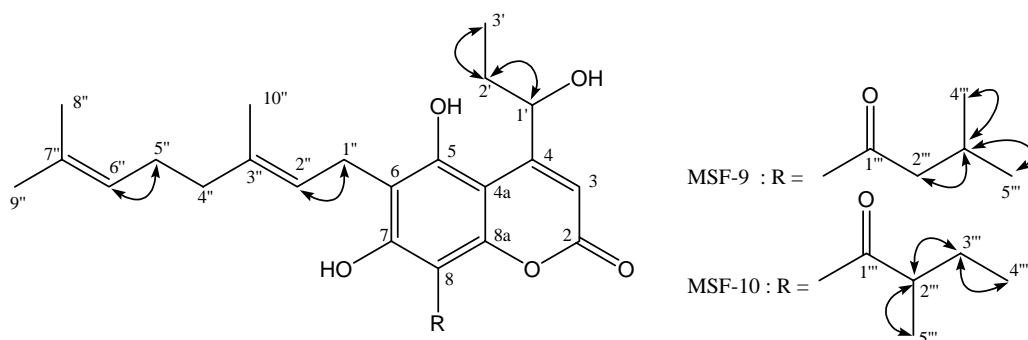
มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

สารผสม **MSF-9** และ **MSF-10**



สารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ -27.88° มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (M^+ , 456) UV spectrum ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** มี absorption band ที่ 223, 255, 300 และ 327 nm ซึ่งเป็นของ 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 8 และ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3308 cm^{-1} (broad, hydroxyl) ที่ 1713 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ 1606 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-9** และ **MSF-10** (ตารางที่ 21) มีสัญญาณคล้ายกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** คือ พบสัญญาณของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) ปรากฏเป็น singlet 2 เส้นที่ δ 6.10 และ 6.16 สัญญาณของ hydroxy proton 3 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 3 ชุด ๆ ละ 2 เส้นที่ δ 4.62/4.75 (1'-OH), δ 10.73/10.98 (5-OH) และที่ δ 14.22/14.41 (7-OH) จาก integration ของสัญญาณ H-3 (2 เส้น) และ hydroxyl proton แต่ละคู่ มีอัตราส่วนเท่ากับ 2.2 : 1 แสดงว่ามีสารที่โครงสร้างคล้ายกันมากผสมกันอยู่ 2 ตัว ในอัตราส่วน 2.2 : 1 ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** มีสัญญาณของหมู่ 1-hydroxypropyl [δ 4.70/4.75 (H-1'), 1H, *dd*; 1.87 (H-2'), 2H, *overlapped*; 1.03 (H-3'), 3H, *t*; 4.62/4.90 (1'-OH), 1H, *br s* และ δ_c 77.7/77.9 (C-1'), 28.0 (C-2'), 10.5/10.6 (C-3')] และสัญญาณของหมู่ acyl 2 หมู่ คือ 3-methylbutyryl [δ 2.96 (H_a-2''), 1H, *dd*; 3.06 (H_b-2''), 1H, *dd*; 2.23 (H-3'''), 1H, *dsept*; 1.04 (H-4'''), 3H, *d*; 1.01 (H-5'''), 3H, *d* และ δ_c 205.0 (C-1'''), 53.6 (C-2'''), 25.3 (C-3'''), 22.6 (C-4'''), 22.7 (C-5''')] และ 2-methylbutyryl [δ 3.72 (H-2'''), 1H, *sxt*; 1.47 (H_a-3'''), 1H, *dquint*; 1.87 (H_b-3'''), 1H, *overlapped*; 0.97 (H-4'''), 3H, *t*; 1.23 (H-5'''), 3H, *d* และ δ_c 210.0 (C-1'''), 47.0 (C-2'''), 26.7 (C-3'''), 11.7 (C-4'''), 16.2 (C-5''')] $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ และ 2D HMBC spectra ของหมู่ 1-hydroxypropyl, 3-methylbutyryl และ 2-methylbutyryl ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** แสดงในรูปที่ 9 และ 10 ตามลำดับ

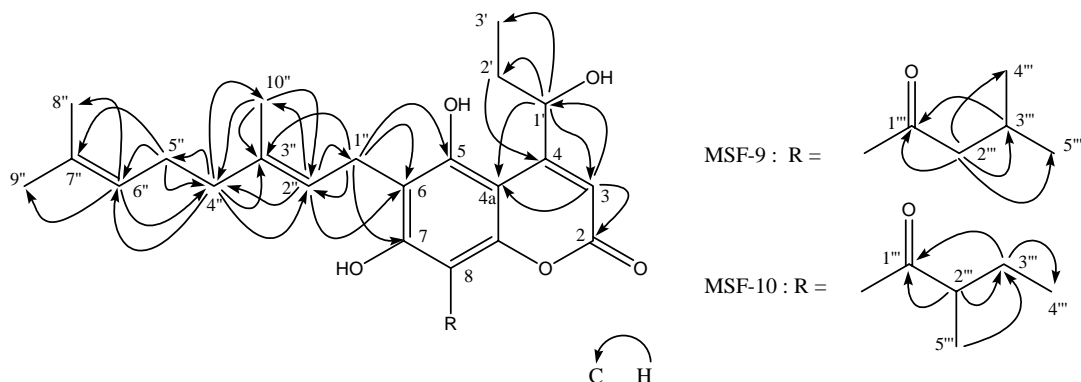


รูปที่ 9 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ correlations ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10**

ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-9** และ **MSF-10** มีสัญญาณที่แสดงว่ามีหมู่ geranyl (C_{10} unit) อยู่ในโครงสร้าง แตกต่างจากของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** ซึ่งเป็นหมู่ prenyl (C_5 unit) เห็นสัญญาณของ olefinic methine proton 2 หมู่ ปรากฏเป็น triplet 2 ชุดที่ δ 5.23 (H-2'') และ 5.08 (H-6'')

สัญญาณของ methylene protons 3 หมู่ methylene protons 1 หมู่ ปรากฏสัญญาณเป็น doublet of doublets 2 ชุดที่ δ 3.39 (H_a-1'') และ 3.45 (H_b-1'') ส่วน methylene protons อีก 2 หมู่ ปรากฏเป็นสัญญาณที่ซ้อนกันที่ δ 2.05 ($H-4''$ และ $H-5''$) และยังมีสัญญาณของ methyl protons 3 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 3 ชุดที่ δ 1.59 ($H-8''$), 1.66 ($H-9''$) และ 1.82 ($H-10''$) ยืนยันได้ด้วย $^1H-^1H$ COSY spectrum (รูปที่ 9) มี correlations ระหว่าง olefinic proton ($H-2''$) ที่ δ 5.23 กับ methylene proton ($H_{ab}-1''$) ที่ δ 3.39 และ 3.45 และ correlations ระหว่าง olefinic proton ($H-6''$) ที่ δ 5.08 กับ methylene proton ($H-5''$) ที่ 2.05 และใน 2D HMBC correlations (รูปที่ 10) เห็นสัญญาณ methylene proton ($H_{ab}-1''$) ที่ δ_H 3.39 และ 3.45 มี correlations กับ δ_C 121.3/121.4 ($C-2''$) และ δ_C 136.6/136.8 ($C-3''$) และสัญญาณของ methyl proton ที่ δ_H 1.82 ($H-10''$) กับ δ_C 121.3/121.4 ($C-2''$), 136.6/136.8 ($C-3''$) และ 39.8 ($C-4''$) สัญญาณ methylene proton ($H-4''$) ที่ δ_H 2.05 กับ δ_C 121.3/121.4 ($C-2''$), 136.6/136.8 ($C-3''$), 27.8 ($C-5''$), 124.2/124.3 ($C-6''$) และ 16.6 ($C-1''$) สัญญาณ methylene proton ที่ δ_H 2.05 ($H-5''$) มี correlations กับ δ_C 39.8 ($C-4''$), 124.2/124.3 ($C-6''$) และ 131.3/131.4 ($C-7''$) และยังเห็น correlations ของ methine proton ($H-6''$) ที่ δ_H 5.08 กับ δ_C 39.8 ($C-4''$), 17.7 ($C-8''$) และ 25.7 ($C-9''$) และนอกจากนี้ 2D-HMBC correlations ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** เห็นสัญญาณ methylene proton ($H_{ab}-1''$) ที่ δ_H 3.39 และ 3.45 ของหมู่ geranyl (C_{10} unit) มี correlations กับ δ_C 158.8/158.9, 114.2/114.5 และ 166.4/166.6 ซึ่งเป็นของ C-5, C-6 และ C-7 ตามลำดับ แสดงว่า หมู่ geranyl (C_{10} unit) ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 6 ของวงแหวน coumarin และ UV spectrum ของสารผสม **MSF-9** กับ **MSF-10** มี absorption band ที่ 300 nm แสดงว่าหมู่ acyl จะต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน coumarin [21] และหมู่ OH ที่ δ 14.22/14.41 เป็น phenolic hydroxy ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ acyl ที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้นหมู่ acyl จะต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 และหมู่ OH ที่ δ 14.22/14.41 อยู่ที่ตำแหน่ง 7 ส่วนหมู่ OH ที่ δ 10.73/10.98 อยู่ที่ตำแหน่ง 5 ของวงแหวน coumarin

ใน ^{13}C -NMR spectrum ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** เห็นสัญญาณของคาร์บอน 27 ตัว ในจำนวนนี้พบว่ามีสัญญาณของคาร์บอน 22 ตัวที่เห็นสัญญาณของสาร 2 ชุดที่คล้ายกันมากคือ methyl carbon 4 ตัว สัญญาณของหมู่ methyl แต่ละตัวมี 2 คาร์บอนอะตอมปรากฏที่ δ_C 10.5/10.6, 16.6 (2 ×), 17.7 (2 ×) และ 25.7 (2 ×) สัญญาณของ methylene carbon 4 คาร์บอนอะตอม ที่ δ_C 21.9/22.0, 27.8(2 ×), 28.0 (2 ×) และ 39.8 (2 ×) สัญญาณของ oxymethine carbon 1 ตัวมี



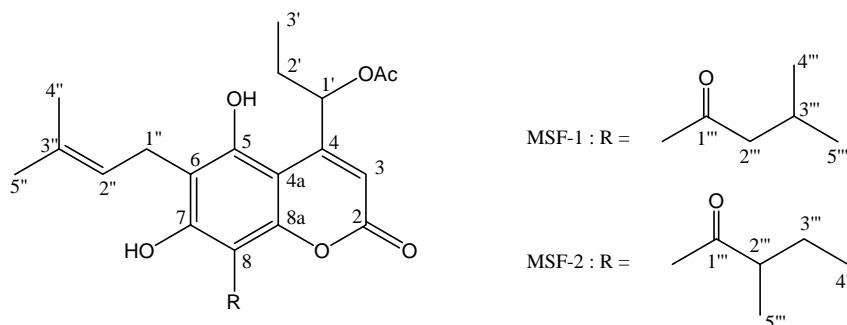
รูปที่ 10 2D HMBC correlations ที่สำคัญของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10**

2 ค่าที่ δ_c 77.7/77.9 olefinic methine carbon 3 ตัวมีสัญญาณละ 2 ค่าที่ δ_c 108.3/108.4, 121.3/121.4 และ 124.2/124.3 และสัญญาณของ quaternary carbon 10 ตัวแต่ละตัวมี 2 ค่าที่ δ_c 160.5/160.8, 157.3/157.5, 101.2 (2 \times), 158.8/158.9, 114.2/114.5, 166.4/166.6, 103.7 (2 \times), 156.2/156.3, 136.6/136.8 และ 131.3/131.4 และสำหรับสัญญาณของคาร์บอนอีก 5 ตัวใน $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** ปรากฏสัญญาณเป็น 10 ค่าที่แตกต่างกัน ซึ่งเหมือนกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** คือสัญญาณของ ketone carbonyl มี 2 ค่าที่ δ_c 205.0 และ 210.0 สัญญาณของ methine carbon 2 ค่าที่ δ_c 25.3 และ 47.0 สัญญาณ methylene carbon ที่ δ_c 26.7 และ 53.6 และสัญญาณของ methyl carbon 4 ค่าที่ δ_c 11.7, 16.2, 22.6 และ 22.7 วิเคราะห์ข้อมูล $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data ด้วย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC spectra

จาก integration ของสัญญาณ methylene proton ($\text{H}_{\text{ab}}-2''''$) ที่ δ 2.96 และ 3.06 ของ 3-methylbutyryl side chain ของ **MSF-9** เทียบกับสัญญาณของ methine proton ($\text{H}-2''$) ที่ δ 3.72 ของ 2-methylbutyryl side chain ของ **MSF-10** มีอัตราส่วนเท่ากับ 1 : 2.2

จากข้อมูลสเปกโตรสโคปีข้างต้นของสารผสม **MSF-9** และ **MSF-10** ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-9** คือ 4-(1-hydroxypropyl)-6-(3,7-dimethylocta-2,6-dienyl)-8-(3-methylbutyryl)-5,7-dihydroxy coumarin (siamensin A) และ **MSF-10** คือ 4-(1-hydroxypropyl)-6-(3,7-dimethylocta-2,6-dienyl)-8-(2-methylbutyryl)-5,7-dihydroxycoumarin (siamensin B) siamensin A และ siamensin B ผสมกันอยู่ในอัตราส่วน 1 : 2.2 และสารทั้ง 2 ตัวนี้เป็นสารใหม่ที่ไม่เคยมีรายงานมาก่อน

สารผสม MSF-1 และ MSF-2



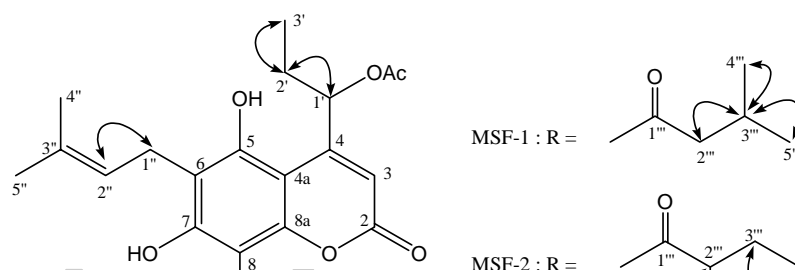
สารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** เป็นน้ำมันชั้นดีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{25} -49.15^\circ$ มีสูตรโมเลกุล $C_{24}H_{30}O_7 (M^+, 430)$ UV spectrum มี absorption band ที่ λ_{max} 223, 256, 296, 331 และ 379 nm; λ_{max} (0.01 N NaOH) 225, 254, 332 และ 378 nm ซึ่งบ่งบอกว่ามีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxy coumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 8 เช่นเดียวกับโครงสร้าง **MSF-5** และ **MSF-6** [21] IR spectrum มีสัญญาณที่ 3386 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) ที่ 1741 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ acetate) ที่ 1718 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ 1592 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone)

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** (ตารางที่ 11) มีสัญญาณที่แสดงว่าเป็นสารผสมของสารประกอบ 2 ตัวที่มีโครงสร้างคล้ายกัน ซึ่งคล้ายกับสัญญาณของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** มาก คือพบสัญญาณ singlet ของ 1 proton ปรากฏที่ δ 14.67/14.71 เป็นของ phenolic hydroxyl ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ acyl ข้างเคียง และสัญญาณ singlet ของ 1 proton ปรากฏที่ δ 7.20 เป็นของ phenolic hydroxyl อีก 1 หมู่ มี singlet ของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) ปรากฏที่ δ 6.29/6.30 ซึ่งช่วยสนับสนุนว่าเป็น coumarin ที่มีหมู่แทนที่อยู่ที่ตำแหน่ง 4 และมีสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) 1 หมู่ โดยเห็นสัญญาณของหมู่ methylene ($H_{ab}-1''$) 1 หมู่ ปรากฏเป็น doublet of doublets 2 ชุด ที่ δ 3.44 และ 3.56 สัญญาณของ olefinic methine proton (H-2'') ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 5.25 และสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ (H-4'' และ H-5'') ปรากฏเป็น singlet 2 เส้นที่ δ 1.83 และ 1.87 และยังพบว่า $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** มีสัญญาณของหมู่ acyl 2 หมู่คือ 3-methylbutyryl และ 2-methylbutyryl เหมือนกับสัญญาณที่ปรากฏใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-5** และ **MSF-6** $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY และ 2D HMBC correlations ของหมู่ prenyl (C_5 unit) และของ acyl ทั้งสองหมู่ ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** แสดงในรูปที่ 11 และ 12 ตามลำดับ หมู่ acyl ทั้งสองหมู่ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน coumarin โดยที่หมู่คาร์บอนิวของหมู่ acyl มีพันธะไฮโดรเจนกับหมู่

hydroxyl ที่ตำแหน่ง 7 และยังสนับสนุนด้วย UV spectrum ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** ที่มี absorption band ที่ 296 nm และ band นี้หายไปเมื่อเติมเบส [21]

จาก integration ของสัญญาณ hydroxyl proton ที่ δ 14.67 เทียบกับ 14.71 และสัญญาณของ H-2'' ของ 3-methylbutyryl ของ **MSF-1** เทียบกับสัญญาณของ H-2'' ของ 2-methylbutyryl ของ **MSF-2** มีอัตราส่วนเท่ากับ 2 : 3 แสดงว่ามี **MSF-1** และ **MSF-2** ปนกันในอัตราส่วน 2 : 3

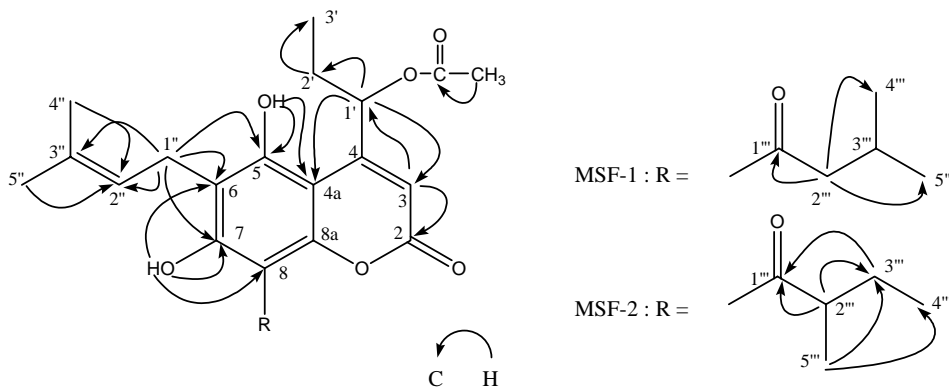
2D HMBC spectrum ของสารผสม **MSF-1** กับ **MSF-2** (รูปที่ 12) สัญญาณ hydroxy proton ที่ δ 7.20 มี 2J หรือ 3J correlations กับ C-4a (δ 100.3/100.4) และ C-5 (δ 158.1/158.3) แสดงว่าหมู่ OH ที่ δ 7.20 ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 5 ของวงแหวน coumarin ส่วนหมู่ OH ที่ δ 14.67/14.71



รูปที่ 11 ^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2**

อยู่ที่ตำแหน่ง 7 ของวงแหวน เนื่องจากเห็น 2J หรือ 3J correlations กับ C-6 (δ 110.2/110.3), C-7 (δ 165.8/165.9) และ C-8 (δ 104.3/104.34) 2D HMBC correlations ยังช่วยระบุว่าหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 6 โดยสัญญาณ doublet of doubles ทั้งสองชุดของหมู่ methylene ($\text{H}_{\text{ab}}-1''$) ที่ δ 3.44 และ 3.56 มี correlations กับ C-5 (δ 158.1/158.3), C-6 (δ 110.2/110.3) และ C-7 (δ 165.8/165.9) ^1H -NMR spectrum ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** ยังมีสัญญาณของหมู่ 1-acetoxypropyl อยู่ในโครงสร้าง ใน ^1H - ^1H COSY correlations ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** (รูปที่ 11) เห็นสัญญาณของหมู่ oxymethine (H-1') ซึ่งปรากฏเป็น doublet of doublet ที่ δ 6.50 อยู่ติดกับหมู่ methylene ($\text{H}_{\text{ab}}-2'$) ซึ่งปรากฏเป็น doublet of doublet 2 ชุดที่ δ 1.69 และ 1.96 และหมู่ methylene ($\text{H}_{\text{ab}}-2'$) นี้ อยู่ติดกับหมู่ methyl (H-3') ซึ่งปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.03 และใน 2D HMBC correlations (ดังแสดงในรูปที่ 12) เห็นหมู่ methyl ของหมู่ acetate ที่ δ 2.20 (s) มี correlations กับหมู่ carbonyl (δ 170.2/170.5) oxymethine proton (H-1') (δ 6.50) มี correlations กับ C-3 (δ 106.4) และ C-4a (δ 100.3/100.4) รวมทั้งเห็นสัญญาณของ olefinic methine proton (H-3) (δ 6.29/6.30)

มี correlations กับ C-1' (δ 73.8) แสดงว่าหมู่ 1-acetoxyparyl ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin

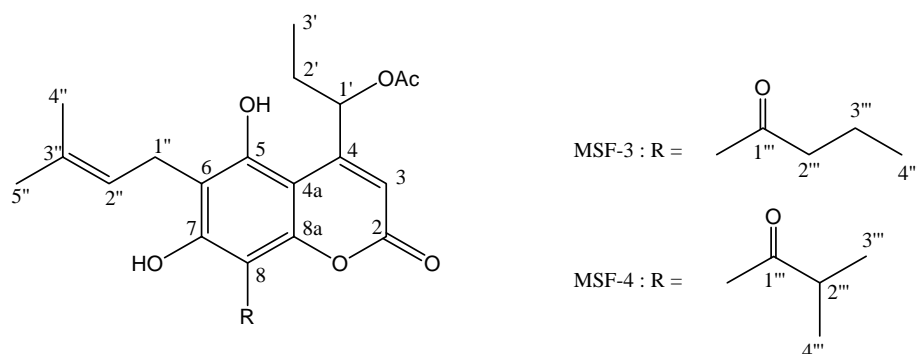


รูปที่ 12 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สารผสม MSF-1 และ MSF-2

วิเคราะห์ข้อมูล $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของสารผสม MSF-1 และ MSF-2 (ดังแสดงในตารางที่ 11) ด้วย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC spectra

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของสารผสม MSF-1 และ MSF-2 ทำให้สรุปได้ว่า MSF-1 คือ 4-(1-acetoxyparyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-methylbutyryl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea E/BA) และ MSF-2 คือ 4-(1-acetoxyparyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylbutyryl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea E/BB) MSF-1 และ MSF-2 ผสมกันในอัตราส่วน 2 : 3

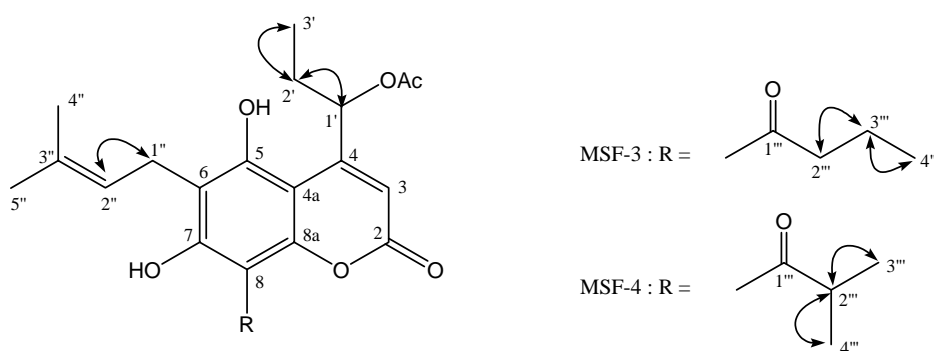
สารผสม MSF-3 และ MSF-4



สารผสม MSF-3 และ MSF-4 เป็นน้ำมันชั้นสีเหลืองอ่อน มีค่า $[\alpha]_D^{25}$ -52.99° มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_7$ (M^+ , 416) UV spectrum มี absorption band ที่ λ_{max} 222, 257, 296, 330 และ 379 nm; λ_{max} (0.01 N NaOH) 225, 253, 331 และ 379 nm ซึ่งบ่งบอกว่ามีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl ที่ตำแหน่ง 8 เช่นเดียวกับโครงสร้างของสารผสม MSF-1 และ MSF-2 [21]

สำหรับ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3379 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxyl) ที่ 1741 cm^{-1} (หมู่ C=O ของ acetate) ที่ 1714 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ 1594 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone)

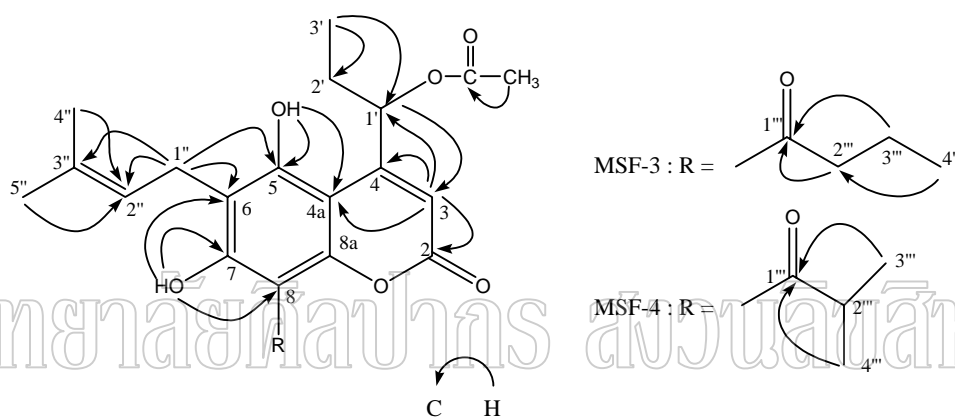
$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** (ตารางที่ 12) มีสัญญาณที่แสดงว่าเป็นสารผสมของสาร 2 ตัว ที่มีโครงสร้างคล้ายกัน เช่นเดียวกับสัญญาณของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** คือ มีสัญญาณของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) ปรากฏเป็น singlet 2 เส้นที่ δ 6.28/6.29 และมีสัญญาณของ phenolic hydroxy proton 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlet 2 ชุด ซึ่งมี 1 เส้นที่ δ 7.13 (5-OH) และมี 2 เส้นที่ δ 14.59/14.68 (7-OH) $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** มีสัญญาณของหมู่ 1-acetoxypropyl และหมู่ prenyl (C_5 unit) ปรากฏเช่นเดียวกับใน spectrum ของสารผสม **MSF-1** และ **MSF-2** เห็นสัญญาณของ oxymethine proton (H-1') ปรากฏเป็น doublet of doublet of doublet ที่ δ 6.50 สัญญาณของ methylene proton ปรากฏเป็น doublet of doublet of quartet 2 ชุด ๆ ละ 1 proton ที่ δ 1.68 ($\text{H}_a\text{-2''}$) และ 1.95 ($\text{H}_b\text{-2''}$) สัญญาณของหมู่ methyl ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.00 (H-3') และสัญญาณของ acetoxy 1 หมู่ ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 2.18 และสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) เห็นสัญญาณของ methylene 1 หมู่ ($\text{H}_{ab}\text{-1''}$) ปรากฏเป็น doublet of doublet 2 ชุดที่ δ 3.43 และ 3.55 สัญญาณของ olefinic methine proton (H-2'') ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 5.23 และสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ ปรากฏเป็น singlets 2 ชุดที่ δ 1.82 (H-4'') และ δ 1.87 (H-5'') $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations ของหมู่ prenyl (C_5 unit) และหมู่ 1-acetoxypropyl ใน spectrum ของสารผสม **MSF-3** กับ **MSF-4** แสดงในรูปที่ 13 ซึ่ง



รูปที่ 13 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4**

เหมือนกับของสารผสม **MSF-1** กับ **MSF-2** ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น สำหรับสัญญาณของหมู่ acyl 2 หมู่ในสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** คือ หมู่ butyryl และ 2-methylpropionyl เหมือนกับสัญญาณ

ที่ปรากฏในสารผสม **MSF-7** กับ **MSF-8** โดยเห็นสัญญาณของหมู่ butyryl ซึ่งมีสัญญาณของหมู่ methylene 2 หมู่ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 3.27 (H-2'') และเป็น sextet ที่ 1.78 (H-3'') และสัญญาณของหมู่ methyl 1 หมู่ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 1.04 (H-4'') ส่วนสัญญาณของหมู่ 2-methylpropionyl เห็นสัญญาณของ methine proton 1 หมู่ปรากฏเป็น septet ที่ δ 4.06 (H-2'') และสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ปรากฏเป็น doublets 2 ชุดที่ δ 1.26 (H-3'') และ 1.27 (H-4'') ^1H COSY และ 2D HMBC correlations ของหมู่ butyryl และ 2-methylpropionyl ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** เหมือนกับของสารผสม **MSF-7** และ **MSF-8** ดังแสดงในรูปที่ 13 และ 14 ตามลำดับ



รูปที่ 14 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ สารผสม **MSF-3** และ **MSF-4**

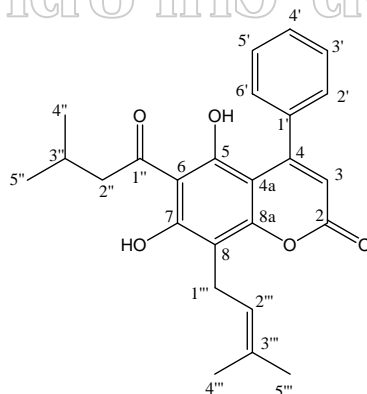
2D HMBC spectral data ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** (รูปที่ 14) ช่วยระบุว่าหมู่ 1-acetoxyprenyl อยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin โดยเห็น correlations ของ oxymethine proton H-1' (δ 6.50) กับ C-3 (δ 106.3) และ olefinic methine proton H-3 (δ 6.28/6.29) กับ C-4 (δ 157.2) และ C-1' (δ 73.7) และช่วยระบุว่าหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 6 โดยเห็น correlations ของ methylene proton (H_{ab}-1'') (δ 3.43 และ 3.55) กับ C-5 (δ 158.2), C-6 (δ 110.3) และ C-7 (δ 165.6/165.9) หมู่ hydroxyl (δ 7.13) อยู่ที่ C-5 เนื่องจากมี correlations กับ C-4a (δ 100.4) และ C-5 (δ 158.2) และหมู่ hydroxy (δ 14.59/14.68) อยู่ที่ C-7 เนื่องจากมี correlations กับ C-6 (δ 110.3), C-7 (δ 165.6/165.9) และ C-8 (δ 104.6) นอกจากนั้น UV spectrum ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** มี absorption band ที่ 296 nm ซึ่ง band นี้หายไปเมื่อสารอยู่ในสภาวะที่เป็นเบส แสดงว่าหมู่ acyl คือ หมู่ butyryl ของ **MSF-3** และหมู่ 2-methylpropionyl ของ **MSF-4** ต้องอยู่

ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน coumarin [21] จาก integration ของสัญญาณของ phenolic hydroxyl (δ 14.59/14.68) และของ H-2'' (δ 3.27) ของ butyryl side chain ของ **MSF-3** เทียบกับ H-2'' (δ 4.06) ของ 2-methylpropionyl side chain ของ **MSF-4** มีอัตราส่วนเท่ากับ 2.3 : 1

^{13}C -NMR spectrum ของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** (ตาราง 15) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของสารผสม **MSF-3** และ **MSF-4** ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-3** คือ 4-(1-acetoxypropyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(3-butyryl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea E/BC) และ **MSF-2** คือ 4-(1-acetoxypropyl)-6-(3-methylbut-2-enyl)-8-(2-methylpropionyl)-5,7-dihydroxycoumarin (mammea E/BD) พบ mammea E/BA, mamea E/BB, mammea E/BC และ mammea E/BD ครั้งแรกใน *M americana* ในรูปของสารผสม 4 ตัว [20] ซึ่งเป็นสารใหม่สำหรับ *M siamensis* โดยพบเป็นสารผสม 2 คู่ คือคู่ที่หนึ่ง **MSF-1** (mammea E/BA) และ **MSF-2** (mammea E/BB) ในอัตราส่วน 2 : 3 และคู่ที่ 2 **MSF-3** (mammea E/BC) และ **MSF-4** (mamea E/BD) ในอัตราส่วน 2.3 : 1

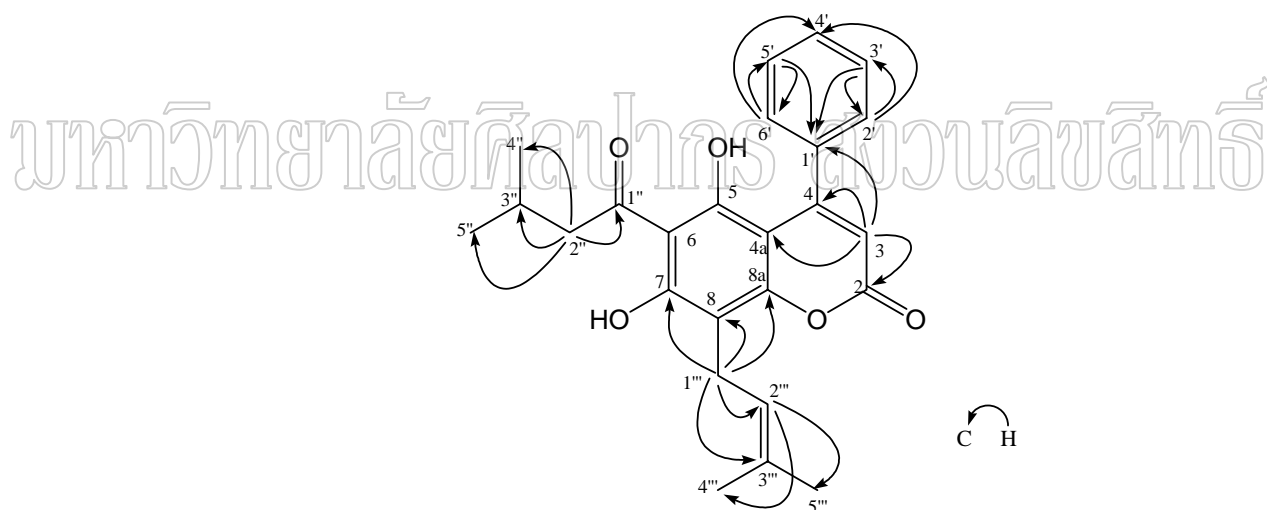
MSF-16 (mammea A/AA, mammeisin)



MSF-16 ตกผลึกด้วย hexane ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 78-82 °C มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (M^+ , 406) UV spectrum มี absorption band ที่ 233, 283 และ 320 nm ซึ่งบ่งบอกว่า **MSF-16** มีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 6 [21] และ IR spectrum มีสัญญาณที่ 3354 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxy) และสัญญาณของหมู่ carbonyl 2 หมู่ที่ 1711 cm^{-1} (δ -lactone) และ 1623 cm^{-1} (aryl ketone)

^1H -NMR spectrum ของ **MSF-16** (ตารางที่ 24) มีสัญญาณของ olefinic methine proton (H-3) ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 5.98 ซึ่งช่วยสนับสนุนว่า coumarin ต้องมีหมู่แทนที่อยู่ที่ตำแหน่ง 4

พบสัญญาณของ phenolic hydroxy 2 หมู่ปรากฏเป็น singlets 2 ชุดที่ δ 9.90 (7-OH) และ 10.91 (5-OH) ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-16** มีสัญญาณที่แสดงว่ามีหมู่ phenyl 1 หมู่ อยู่ในโครงสร้างโดยเห็น aromatic proton 5 protons ปรากฏเป็น multiplet 2 ชุดที่ δ 7.42 (2H) และ 7.54 (3H) และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 25) มีสัญญาณของคาร์บอน 6 คาร์บอนอะตอม ปรากฏที่ δ_{C} 137.3 (C-1'), 127.4 (C-2', C-6'), 129.2 (C-3', C-5') และ 129.8 (C-4') ใน 2D HMBC correlations ของ **MSF-16** (รูปที่ 15) เห็นความสัมพันธ์ระหว่าง H-3 (δ 5.98) กับ C-1' (δ 137.3) ของหมู่ phenyl แสดงว่า phenyl ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-16** ยังมีสัญญาณของหมู่ 3-methylbutyryl โดยเห็นสัญญาณของหมู่ methylene (H-2'') ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 2.88 methine proton 1 ตัวที่ δ 2.22 (H-3'') เป็น multiplet และหมู่ methyl 2 หมู่เป็น doublet ที่ δ 0.93 (H-4'' และ H-5'') และมีสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) โดยเห็นหมู่ methylene (H-1''')



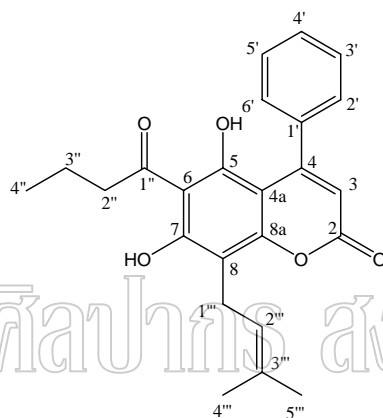
รูปที่ 15 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-16**

ปรากฏเป็น doublet ที่ δ 3.59 olefinic methine proton (H-2'') เป็น triplet ที่ δ 5.29 และหมู่ methyl 2 หมู่ (H-4''' และ H-5''') เป็น singlet 2 เส้นที่ δ 1.75 และ 1.78 ใน 2D HMBC spectrum ของ **MSF-16** (รูปที่ 15) ช่วยระบุว่าหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน coumarin โดยเห็นความสัมพันธ์ระหว่าง methylene proton (H-1''') (δ 3.59) กับ C-7 (δ 163.2), C-8 (δ 108.0) และ C-8a (δ 156.7) ใน UV spectrum ของ **MSF-16** มี absorption band ที่ 283 nm แสดงว่าหมู่ acyl (3-methylbutyryl) ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 6 ของวงแหวน coumarin [21]

^{13}C -NMR spectrum ของ MSF-16 (ดังแสดงในตารางที่ 25) ระบุโดยใช้ DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC spectra

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของ **MSF-16** และเปรียบเทียบกับข้อมูลสเปกโทรสโกปีกับสาร mammea A/AA ที่เคยรายงานไว้ [41] ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-16** คือ 5,7-dihydroxy-6-(3-methylbutyryl)-8-(3-methylbut-2-enyl)-4-phenylcoumarin (mammea A/AA) พบ mammea A/AA ครั้งแรกใน *M. americana* [8] และต่อมาพบใน *M. africana* [25] ซึ่ง **MSF-16** เป็นสารใหม่สำหรับ *M. siamensis*

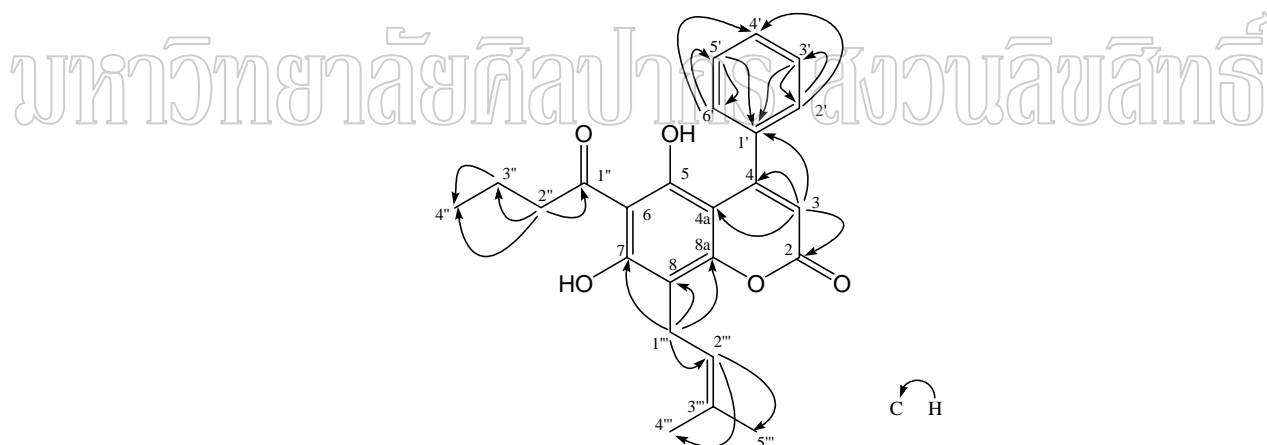
MSF-17 (mammea A/AC)



MSF-17 เป็นผลึกสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 96-110 °C มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (M^+ , 392) UV spectrum เหมือนกับ **MSF-16** มี absorption band ที่ 236, 286 และ 318 nm ซึ่งบ่งบอกว่า **MAF-17** เป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 6 [21] IR spectrum มีสัญญาณที่ 3350 cm^{-1} (broad, หมู่ hydroxy) และสัญญาณของหมู่ carbonyl 2 หมู่ที่ 1700 cm^{-1} (δ -lactone) และ 1566 cm^{-1} (aryl ketone)

^1H -NMR spectrum ของ **MSF-17** (ตารางที่ 24) และ ^{13}C -NMR spectrum ของ **MSF-17** (ตารางที่ 25) คล้ายกับ **MSF-16** มาก ใน ^1H -NMR spectrum พบสัญญาณของ olefinic methine proton บนวงแหวน coumarin (H-3) ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 5.94 สัญญาณของหมู่ phenyl ปรากฏที่ δ 7.40 (2H, *m*, H-2', H-6'), 7.54 (3H, *m*, H-3', H-4' และ H-5') ^{13}C -NMR spectrum เห็นสัญญาณของ aromatic carbons 6 carbons ที่ δ 137.8 (C-1'), 127.4 (C-2', C-6'), 129.1 (C-3', C-5') และ 129.6 (C-4') และใน ^1H -NMR spectrum ยังมีสัญญาณของหมู่ prenyl (C_5 unit) โดยเห็นสัญญาณของหมู่ methylene (H-1''') ที่ δ 3.55 (2H, *d*) olefinic methine proton (H-2''') ที่ δ 5.26 (1H, *t*) และสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ (H-4''' และ H-5''') ปรากฏที่ δ 1.75 (3H, *s*) และ 1.78

(3H, s) ใน 2D HMBC correlations ของ **MSF-17** (รูปที่ 16) เห็นความสัมพันธ์ที่บ่งบอกว่าหมู่ phenyl อยู่ที่ตำแหน่ง 4 ของวงแหวน coumarin เห็นสัญญาณของ olefinic methine proton (H-3) (δ 5.94) มี correlations กับ C-1' (δ 137.8), C-4 (δ 154.8), C-4a (δ 101.1) และ C-2 (δ 160.1) และ 2D HMBC correlations ยังช่วยระบุตำแหน่งของหมู่ prenyl (C₅ unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 8 ของวงแหวน โดยเห็น correlations ของ methylene proton (H-1''') (δ 3.55) กับ C-7 (δ 163.3), C-8 (δ 108.0) และ C-8a (δ 156.7) ใน ¹H-NMR spectrum ของ **MSF-17** มีสัญญาณที่ต่างจากของ **MSF-16** คือ หมู่ acyl ของ **MSF-17** เป็นหมู่ butyryl โดยเห็นสัญญาณของหมู่ methylene 2 หมู่ ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 3.00 (H-2'') และ sextet ที่ δ 1.66 (H-3'') และสัญญาณของหมู่ methyl 1 หมู่ ปรากฏเป็น triplet ที่ δ 0.92 (H-4'') ซึ่งสอดคล้องกับ ¹³C-NMR spectrum ที่มีสัญญาณของ methylene carbon 2 ตัวที่ δ 46.8 และ 17.8 methyl carbon 1 carbon atom ที่ δ 13.8 และ carbonyl carbon 1 ตัวที่ δ 207.5 UV spectrum ของ **MSF-17** มี absorption band ที่ 286 nm แสดงว่าหมู่ butyryl ต้องอยู่ที่ตำแหน่ง 6 ของวงแหวน coumarin [21]

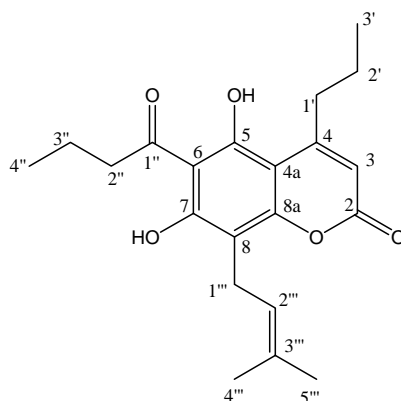


รูปที่ 16 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-17**

¹³C-NMR spectrum ของ **MSF-17** วิเคราะห์ด้วย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC spectra

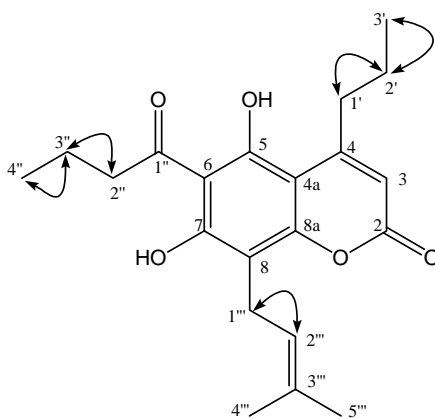
จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของ **MSF-17** และเปรียบเทียบกับข้อมูลสเปกโทรสโกปีของสาร mammea A/AC ที่เคยรายงานไว้ [33] ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-17** คือ 6-butyryl-5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-4-phenylcoumarin (mammea A/AC) พบ mammea A/AC นี้ครั้งแรกในดอกของ *M. siamensis* [33]

สาร MSF-18 (mammea B/AC)



MSF-18 ตกผลึกด้วย EtOAc/hexane (1:5) ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว 124-125 °C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{21}H_{26}O_5$ (M^+ , 358) UV spectrum มี absorption band ที่ 230, 286 และ 313 nm บ่งบอกว่า **MSF-18** มีโครงสร้างเป็น 5,7-dihydroxycoumarin ที่มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 6 [21] IR spectrum มีสัญญาณที่ 3379 cm^{-1} (หมู่ hydroxy) ที่ 1709 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ $1615, 1583\text{ cm}^{-1}$ (C=O ของ aryl ketone)

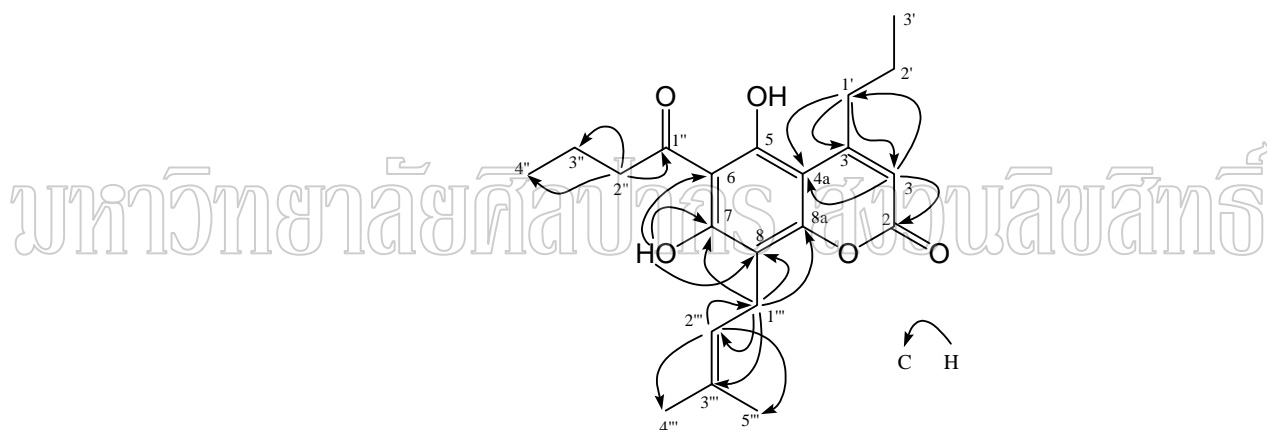
$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-18** (ตารางที่ 26) คล้ายกับสัญญาณของสาร **MSF-17** (ตารางที่ 24) มาก ต่างกันที่ **MSF-18** มีสัญญาณของหมู่ 4-propyl แทนหมู่ 4-phenyl ใน **MSF-17** โดยที่สัญญาณของหมู่ propyl ปรากฏเป็นหมู่ methylene 2 หมู่ ที่ δ 2.99 (2H, *t*) และ 1.67 (2H, *sex*) และหมู่ methyl 1 หมู่ ที่ δ 1.03 (3H, *t*) ซึ่งสอดคล้องกับ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (ตารางที่ 27) มีสัญญาณ methylene carbon 2 carbon atoms ที่ δ 38.6 และ 22.8 และ methyl carbon 1 carbon atom ที่ δ 14.0 ใน ^1H และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data (ตารางที่ 26 และ 27 ตามลำดับ) ของ **MSF-18** ยังมีสัญญาณของ olefinic methine proton (H-3), หมู่ 6-butyryl และหมู่ 8-prenyl (C_5 unit) เหมือนกับของ **MSF-17** (ตารางที่ 24 และ 26)

รูปที่ 17 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations ของ **MSF-18**

^1H - ^1H COSY และ 2D HMBC correlations ของ **MSF-18** แสดงในรูปที่ 17 และ 18 ตามลำดับ จาก 2D HMBC correlations ของ **MSF-18** สรุปได้ว่าหมู่ propyl , หมู่ butyryl และหมู่ prenyl (C_5 unit) อยู่ที่ตำแหน่ง 4, 6 และ 8 ตามลำดับ และหมู่ hydroxyl 2 หมู่ที่ δ 15.27 และ 6.99 อยู่ที่ตำแหน่ง 5 และ 7 ของวงแหวน coumarin ตามลำดับ

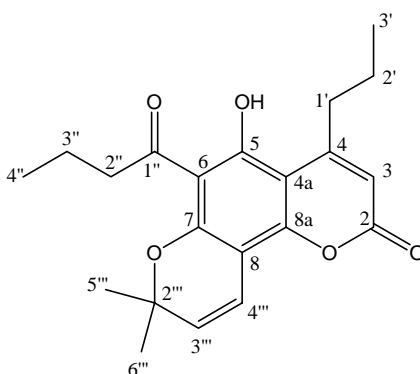
^{13}C -NMR spectrum ของ **MSF-18** (ตารางที่ 27) ระบุโดยใช้ DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของ **MSF-18** ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-18** คือ 6-butyryl-5,7-dihydroxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-4-*H*-propylcoumarin (mammea B/AC) ซึ่งเป็นสารที่เคยพบครั้งแรกในเมล็ด *M americana* [19] อยู่ในรูปของสารผสมยังไม่เป็นสารบริสุทธิ์ ครั้งนี้ **MSF-18** (mammea B/AC) ที่แยกได้จาก *M siamensis* เป็นสารบริสุทธิ์และเป็นสารใหม่สำหรับพืช *M siamensis*



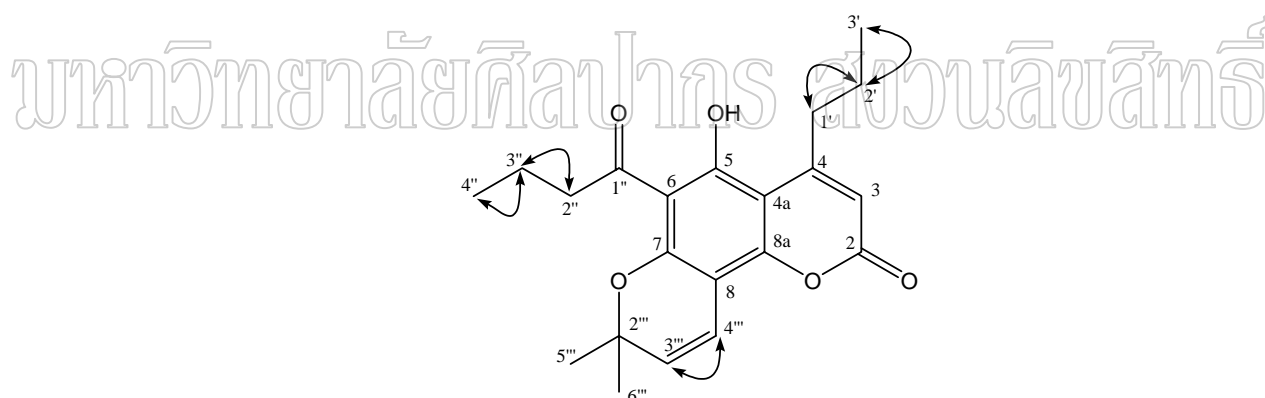
รูปที่ 18 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-18**

สาร **MSF-11** (mammea B/AC cyclo D)



MSF-11 เป็นผลึกสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 104-106 °C มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{21}H_{24}O_5$ (M^+ , 356) UV spectrum มี absorption band ที่ 227, 286, 336 และ 374 nm ซึ่งบ่งบอกว่า **MSF-11** เป็น coumarin มีหมู่ acyl อยู่ที่ตำแหน่ง 6 [21] IR spectrum มีสัญญาณที่ 3424 cm^{-1} (หมู่ hydroxy) ที่ 1732 cm^{-1} (C=O ของ δ -lactone) และที่ 1650 cm^{-1} (C=O ของ aryl ketone)

1H -NMR และ ^{13}C -NMR spectral data ของ **MSF-11** (แสดงในตารางที่ 26 และ 27 ตามลำดับ) มีสัญญาณคล้ายกับสัญญาณของ **MSF-18** คือมีสัญญาณของหมู่ 4-propyl และ 6-butyryl ที่เหมือนกันและสัญญาณที่ต่างกันคือ **MSF-11** มีหมู่ hydroxyl เพียง 1 หมู่ที่ตำแหน่ง 5 ปรากฏที่ δ 15.39 และมีหมู่ 2,2-dimethylpyran แทนหมู่ prenyl ใน **MSF-18** สัญญาณ 1H -NMR spectrum ของหมู่ 2,2-dimethylpyran ใน **MSF-11** เห็น singlet ของ protons 6 ตัว ของหมู่ methyl 2 หมู่ที่ δ 1.56 และ doublets 2 ชุดของ olefinic protons 2 ตัว ปรากฏที่ δ 5.86 และ 6.86 ซึ่งสอดคล้องกับ ^{13}C -NMR spectrum (ตารางที่ 27) มีสัญญาณของ methyl carbon 2 คาร์บอนอะตอม ที่ δ 28.2 olefinic carbon 2 carbon ที่ δ 126.2 และ 115.7 และ quaternary oxymethine carbon 1 carbon atom ที่ δ 79.7



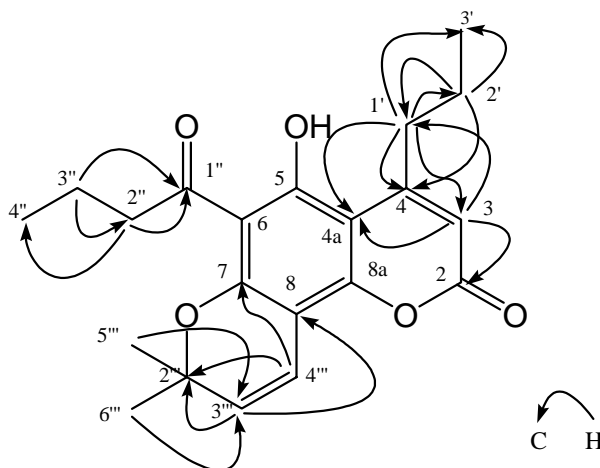
รูปที่ 19 1H - 1H COSY correlations ของ **MSF-11**

1H - 1H COSY และ 2D HMBC correlations ของ **MSF-11** แสดงในรูปที่ 19 และ 20 ตามลำดับ 2D HMBC correlations ของ **MSF-11** สนับสนุนว่าหมู่ propyl และ butyryl อยู่ที่ตำแหน่ง 4 และ 6 ตามลำดับ และวงแหวน 2,2-dimethylpyran ต่อกับวงแหวน coumarin ระหว่าง C-7 และ C-8

^{13}C -NMR spectrum ของ **MSF-11** (แสดงในตารางที่ 27) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นของ **MSF-11** ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-11** คือ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-butyryl-4-*l*-propylpyrano[2',3':7,8] coumarin (mammea B/AC cyclo D) ซึ่ง

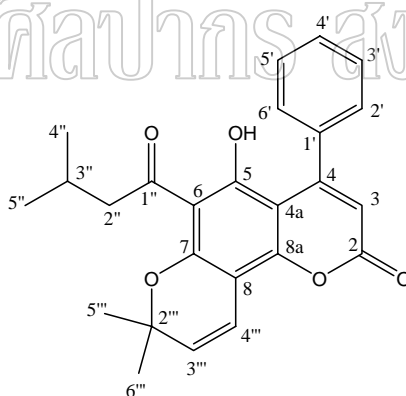
mamea B/AC cyclo D นี้เป็นสารที่เคพบในเมล็ด *M americana* ในรูปของสารที่ไม่บริสุทธิ์ [17] และต่อมาพบในส่วนสกัด hexane ของดอกแห้ง *M siamensis* [39]



รูปที่ 20 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ MSF-11

MSF-12 (mamea A/AA cyclo D)

มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนวนลิขสิทธิ์

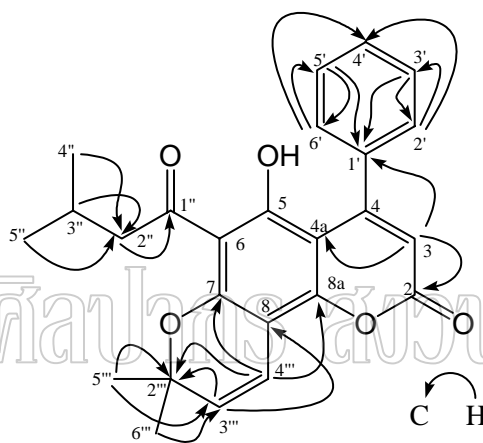


MSF-12 ตกผลึกใน MeOH ได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 144-145 °C มีสูตรโมเลกุล $C_{25}H_{24}O_5$ (M^+ , 404) UV spectrum มี absorption band ที่ 233, 286 และ 371 nm IR spectrum มีสัญญาณที่ 3414 cm^{-1} (หมู่ hydroxy) และสัญญาณของ carbonyl 2 หมู่ที่ 1743 cm^{-1} (δ -lactone) และ 1640 cm^{-1} (aryl ketone)

^1H และ ^{13}C -NMR spectral data ของ MSF-12 (ตารางที่ 22 และ 25) คล้ายกับของ MSF-16 (ตารางที่ 24 และ 25) มาก คือ มีสัญญาณของหมู่ 4-phenyl และ 6-(3-methylbutyryl) เหมือนกับของ MSF-16 และ MSF-12 มีสัญญาณที่ต่างกับ MSF-16 ที่มีหมู่ hydroxyl เพียง 1 หมู่ที่ตำแหน่ง 5 ปรากฏเป็น singlet ที่ δ 14.81 และมีหมู่ 2,2-dimethylpyran แทนหมู่ prenyl เนื่องจากสัญญาณ

$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของหมู่ 2,2-dimethylpyran ของ **MSF-12** เห็นสัญญาณของหมู่ methyl 2 หมู่ที่ δ 1.59 (6H, s) และ doublets 2 ชุดของ olefinic protons 2 ตัวที่ δ 5.65 และ 6.91 ซึ่งสอดคล้องกับ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ที่มีสัญญาณของ methyl carbon 2 คาร์บอนอะตอม ที่ δ 28.3 olefinic methine carbon 2 คาร์บอนอะตอม ที่ δ 126.3 และ 115.6 และ quaternary oxymethine carbon 1 คาร์บอนอะตอม ที่ δ 79.9

2D HMBC correlations ของ **MSF-12** แสดงในรูป 21 ช่วยสนับสนุนว่าหมู่ phenyl อยู่ที่ตำแหน่ง 4 วงแหวน 2,2-dimethylpyran ต่ออยู่กับวงแหวน coumarin ระหว่าง C-7 และ C-8 UV spectrum ของ **MSF-12** ที่มี absorption band ที่ 286 nm สนับสนุนว่า 3-methylbutyryl อยู่ที่ตำแหน่ง 6



รูปที่ 21 2D HMBC correlations ที่สำคัญของ **MSF-12**

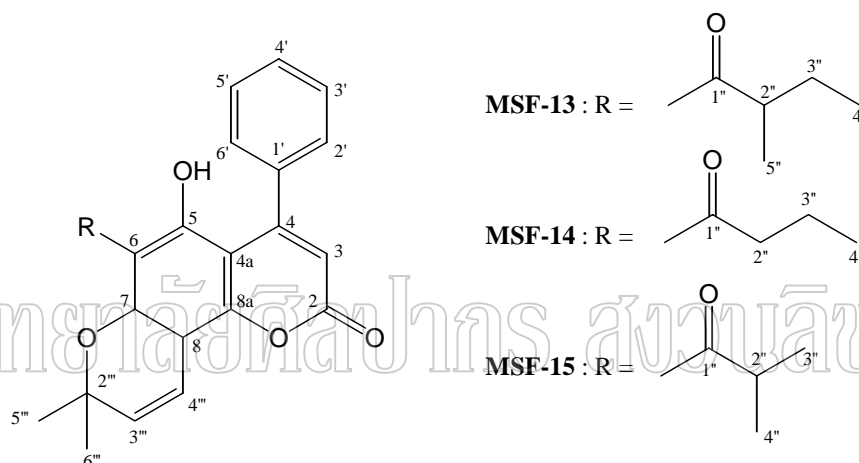
$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **MSF-12** (ตารางที่ 25) ระบุโดยอาศัย DEPT, 2D HMQC และ 2D HMBC correlations

จากข้อมูลสเปกโทรสโกปีข้างต้นทำให้สรุปได้ว่า **MSF-12** คือ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-(3-methylbutyryl)-4-phenylpyrano[2',3':7,8] coumarin (mammea A/AA cyclo D, mammeigin) ซึ่งเป็นสารที่เคยพบในน้ำมันของเมล็ด *M. americana* [7] และต่อมาพบในกิ่งของ *M. siamensis* [36]

ในการทำงานเดียวกับ **MSF-12** ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของ **MSF-13**, **MSF-14** และ **MSF-15** คล้ายกับของ **MSF-12** มากโดยที่ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ **MSF-13**, **MSF-14** และ **MSF-15** (ตารางที่ 22 และ 23) มีสัญญาณต่างจากสัญญาณของ **MSF-12** เพียงสัญญาณของหมู่ acyl ที่

ตำแหน่ง 6 คือ เห็นสัญญาณของหมู่ 2-methylbutyryl ใน **MSF-13** สัญญาณของหมู่ butyryl ใน **MSF-14** และสัญญาณของ 2-methylpropionyl ใน **MSF-15**

เปรียบเทียบข้อมูลสเปกโทรสโกปีของ **MSF-13**, **MSF-14** และ **MSF-15** กับ mammea A/AB cyclo D, mammea A/AC cyclo D และ mammea A/AD cyclo D [36] ทำให้สรุปได้ว่า **MSF-13** คือ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-(2-methylbutyryl)-4-phenylpyrano[2',3':7,8] coumarin (mammea A/AB cyclo D) , **MSF-14** คือ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-butyryl-4-phenylpyrano [2',3':7,8] coumarin (mammea A/AC cyclo D) และ **MSF-15** คือ 5-hydroxy-6',6'-dimethyl-6-(2-methylpropionyl)-4-phenylpyrano[2',3':7,8] coumarin (mammea A/AD cyclo D, mesuagin) พบ



mammea A/AB cyclo D ครั้งแรกใน *M africana* [25, 26] ต่อมาพบใน *M siamensis* [36] และ *M harmandii* [42] เคยพบ mammea A/AC cyclo D ทั้งในส่วนดอกและกิ่งของ *M siamensis* [33, 36] และพบ mammea A/AD cyclo D ครั้งแรกใน *Mesua ferrea* [37] และต่อมาพบในกิ่งของ *M siamensis* [36]

ฤทธิ์ต้านวัณโรค (anti-TB), ต้านมะเร็ง (anti-cancer), ต้านมาลาเรีย (anti-malarial), ต้านการอักเสบ (anti-inflammation) และ ฤทธิ์เป็นพิษต่อเซลล์ (cytotoxicity) (vero cell) ของ **MSF-1** ถึง **MSF-18** แสดงในตารางที่ 28 และตารางที่ 29 ฤทธิ์ anti-TB, anti-cancer และ cytotoxicity (vero cell) ของอนุพันธ์ methyl ether ของ **MSF-5**, **MSF-6**, **MSF-7** และ **MSF-8** แสดงในตารางที่ 30

ตาราง 28 ฤทธิ์ anti-TB, anti-cancer และ anti-malarial ของ สาร MSF-1 ถึง MSF-18

สาร	anti-TB	anti-cancer			anti-malarial
	MIC ($\mu\text{g/ml}$)	KB ED ₅₀	BC ED ₅₀	NCI-H187 IC ₅₀ ($\mu\text{g/ml}$)	EC ₅₀ ($\mu\text{g/ml}$)
MSF-1 + MSF-2	50	0.69	1.04	0.2	inactive
MSF-3 + MSF-4	50	0.67	15.82	0.1	inactive
MSF-5 + MSF-6	50	3.7	2.575	1.94	3.7
MSF-7 + MSF-8	50	8.3	4.984	1.49	8.3
MSF-9+MSF-10	50	2.07	0.69	1.5	2.1
MSF-11	100	inactive	inactive	18.88	inactive
MSF-12	25	inactive	inactive	inactive	inactive
MSF-13	50	inactive	inactive	inactive	inactive
MSF-16	50	0.84	0.75	0.9	inactive
MSF-17	50	2.84	0.65	0.9	inactive
MSF-18	50	13.97	2.51	1.0	inactive

MSF-14 และ MSF-15 ไม่ได้ทดสอบเนื่องจากมีปริมาณน้อย

ตารางที่ 29ฤทธิ์ anti-inflammation และ cytotoxicity (vero cell) ของ MSF-1 ถึง MSF-18

สาร	Anti-inflammation		cytotoxicity (vero cell) IC ₅₀ (µg/ml)
	COX-1 IC ₅₀ against	COX-1 IC ₅₀ against	
MSF-1 + MSF-2	inactive	4.64×10^{-6}	0.5
MSF-3 + MSF-4	inactive	2.27×10^{-6}	0.5
MSF-5 + MSF-6	NT	NT	0.7
MSF-7 + MSF-8	NT	NT	1.0
MSF-9+MSF-10	3.39×10^{-6}	3.20×10^{-6}	6.3
MSF-11	inactive	inactive	>50
MSF-12	0.81×10^{-5}	1.00×10^{-5}	>50
MSF-13	inactive	inactive	>50
MSF-16	3.13×10^{-7}	1.13×10^{-6}	2.5
MSF-17	1.48×10^{-6}	4.27×10^{-6}	3.5
MSF-18	4.75×10^{-7}	4.49×10^{-6}	2.3

MSF-14 และ MSF-15 ไม่ได้ทดสอบเนื่องจากมีปริมาณน้อย; NT : ไม่ได้ทดสอบ

ตารางที่ 30ฤทธิ์ anti-TB, anti-cancer และ cytotoxicity (vero cell) ของอนุพันธ์ methyl ether ของ MSF-5, MSF-6, MSF-7 และ MSF-8

สาร	anti-TB	anti-cancer			cytotoxicity
	MIC ($\mu\text{g/ml}$)	KB ED_{50}	BC ED_{50}	NCI-H187 IC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)	(vero cell) IC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)
MSF-5Me-1	50	14.07	12.05	4.13	8.2
MSF-5Me-2	50	6.12	7.77	7.75	9.4
MSF-6Me-1	25	13.43	15.06	3.13	6.9
MSF-6Me-2	50	7.57	5.61	9.35	8.4
MSF-7Me-1	25	6.41	9.5	4.20	7.9
MSF-7Me-2	25	3.65	5.53	3.13	10.8
MSF-8Me-1	25	8.25	8.22	4.62	8.8
MSF-8Me-2	50	7.86	9.6	11.66	10.2

บรรณานุกรม

1. Mukherji, H. *Plant group*. 8th ed. Calcutta: Boooks and Allied Privated, 1972.
2. Wooland, D. W. *Contemporary plant systematic*. 3rd ed. Berien Springs, Mich.: Andrews University Press, 2000.
3. Mabberly, D. J. *The Plant-Book. A Portable Dictionary of the Higher Plants*. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
4. Morris, M. P. Pangán, C., The Isolation of the Toxic Principles of Mammey. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1489.
5. Djerassi, C., Eisenbraun, E. J., Gilbert, B., Lemin, A. J., Marfey, S. P., Morris, M. P., Naturally Occuring Oxygen Heterocyclics. II. Characterization of an Insecticidal Principle from *Mammea americana* L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3686-3691.
6. Djerassi, C., Eisenbraun, E. J., Finnegan, R. A., Gilbert, B., Naturally Occuring Oxygen Heterocyclics. VII. The Structure of Mammein. *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 2164-2169.
7. Finnegan, R. A., Gilbert, B., Eisenbraun, E. J., Djerassi, C., Naturally Occuring Oxygen Heterocyclics. VIII. Synthesis of Some Coumarins Related to Mammein . *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 2169-2173.
8. Finnegan, R. A., Djerassi, C., Naturally Occuring Oxygen Heterocyclics. 4-Phenyl-5,7-dihydroxy-6-isovaleryl-8-isopentylcoumarin. *Tetrahedron Lett.*, 1959, 11-15.
9. Finnegan, R. A., Morris, M. P., Djeassi, C., Naturally Occuring Oxygen Heterocyclics. X. 4-Phenyl-5,7-dihydroxy-6-isovaleryl-8-isopentylcoumarin. *J. Org. Chem.* 1961, **26**, 1180-1184.
10. Finnegan, R. A., Mueller, W. H., Mammeigin: A New 4-Phenylcoumarin. *Chem. and Ind.* 1964, **20**, 1065-1066.
11. Finnegan, R. A., Mueller, M. H., Constituents of *Mammea americana* L. IV. The Structure of Mammeigin. *J. Org. Chem.* 1965, **30**, 2342-2344.
12. Crombie, L., Games, D. E., Isolation and Structure of Mammea B/BA, B/BB, B/BC and

- C/BB: A Group of 4-*n*-Propyl- and 4-*n*-Amyl-coumarin Extractives of *Mammea americana* L. *Tetrahedron Lett.*, 1966, 151-156.
13. Crombie, L., Games, D. E., McCromick, A., Extractives of *Mammea americana* L. Part I. The 4-*n*-Alkylcoumarins. Isolation and Structure of Mammea B/BA, B/BB, B/BC and C/BB. *J. Chem. Soc.(C)*, 1967, 2545-2552.
 14. Crombie, L., Games, D. E., Isolation and Structure of Mammea A/BA, A/AB and A/BB: A Group of 4-aryl-coumarin. Extractives of *Mammea americana* L. *Tetrahedron Lett.* 1966, 145-149.
 15. Crombie, L., Games, D. E., McCormick, A., Extractives of *Mammea americana* L. Part II. The 4-Phenylcoumarins. Isolation and Structure of Mammea A/AA, A/AA cyclo D, A/BA, A/AB and A/BB. *J. Chem. Soc.(C)*, 1967, 2553-2559.
 16. Games, D. E., Haskins, N. J., Synthesis of Some Dimethylpyrano- and 3-Methylbut-2-enyl-4-phenyl and 4-*n*-propyl-coumarins. *J. Chem. Soc.(D)* 1971, 1005.
 17. Games, D. E., Identification of 4-phenyl and 4-alkylcoumarins in *Mammea americana* L., *Mammea africana* G. Don and *Calophyllum inophyllum* by Gas chromatography-Mass spectrometry. *Tetrahedron Lett.* 1972, 3178-3195.
 18. Crombie, L., Games, D. E., Haskins, N. J., Reed, G. F., Extractives of *Mammea americana* L. Part III. Identification of New Coumarin Relatives of Mammea B/BA, B/BB and B/BC having 5,6-Annulation and Higher Oxidation Levels. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 2241-2242.
 19. Crombie, L., Games, D. E., Haskins, N. J., Reed, G. F., Extractives of *Mammea americana* L. Part IV. Identification of New 7,8-Annulated Relatives of the Coumarins Mammea A/AA, A/AB, B/AA and B/AB and New Members of the 6-Acyl Family B/AA, B/AB and B/AC. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 2248-2254.
 20. Crombie, L., Games, D. E., Haskins, N. J., Reed, G. F., Extractives of *Mammea americana* L. Part V. The Insecticidal Compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 1972, 2255-2260.
 21. Crombie, L., Jones, R. C. E., Palmer, C. J., Synthesis of the *Mammea* Coumarins Part 1.

- The Coumarins of the Mammea A, B and C Series. *J. Chem. Soc., Perkin trans. 1*, 1987, 317-331.
22. Finnegan, R. A., Bechman, P. L., Natural Occurrence of 2-Hydroxyxanthone. *J. Pharm. Sci.* 1965, **54**, 633-635.
23. Finnegan, R. A., Patel, J. K., Bacham, P. L., Consituents of *Mammea americana* L. V. Some Simple Mono- and Dihydroxyxanthones. *Tetrahedron Lett*, 1966, 6087-6092.
24. Carpenter, I., Locksley, H. D., Scheinmann, F., Extractives from Guttiferae. Part XIV. The Structures of Seven Xanthones from the Heartwood of *Mammea africana* L. *J. Chem. Soc.(C)*, 1969, 2421-2423.
25. Carpenter, I., McGarry, E. J., Scheinmann, F., The Neoflavonoids and 4-Alkylcoumarins from *Mammea africana* G. Don. *Tetrahedron Lett.* 1970, 3983-3986.
26. Carpenter, I., McGarry, E. J., Scheinmann, F., Extractives from Guttiferae. Part XXI. The Isolation and Structure of Nine Coumarins from the Bark of *Mammea africana* G. Don. *J. Chem. Soc.(C)*, 1971, 3783-3790.
27. Crichton, E. G., Waterman, P.G., Dihydromammea C/OB : A New Coumarin from the Seed of *Mammea africana*. *Phytochemistry.*, 1978, **17**, 1783-1786.
28. Bandaranayake, W. M., Karunanayake, S., Sotheeswaran, S., Sultanbawa, M. U. S., Xanthones & Triterpenes of *Mammea acuminata* (Guttiferae). *Indian J. Chem.*, 1980, **19B**, 463-467.
29. Inuma, M., Tosa, H., Tanaka, T., Riswan, S., Two Furoxanones from *Mammea acuminata*. *Phytochemistry*, 1996, **42**, 245-247.
30. Tosa, H., Inuma, M., Murakami, K. I., Ito T., Tanaka, T., Chelladurai, V., Riswan, S., Three Xanthones from *Poeciloneuron Pauciflorum* and *Mammea acuminata*. *Phytochemistry*, 1997, **45**, 133-136.
31. Joshi, B. S., Kamat, V. N., Govindachari, T. R., Ganguly, A. K., Isolation and Structure of Surangin A and Surangin B, Two New Coumarins from *Mammea Longifolia* (wight) Planch And Triana. *Tetrahedron*, 1969, **25**, 1453-1458.
32. วิณา เจริญบุญชาติ. พลังคอกไม้. กรุงเทพมหานคร: บ้านและสวน, 2546.

33. สุทัศน์ jungพงค์. สมุนไพรพันธุ์ไม้มงคลพระราชทานประจำจังหวัด. กรุงเทพมหานคร: มติชน, 2543.
34. Thebtaranonth, C., Imraporn, S., Padungkul, N., Phenylcoumarins from *Ochrocarpus siamensis*. *Phytochemistry*., 1981, **20**, 2305-2306.
35. Balza, F., Abramowski, Z., Towers, G. H. N., Wiriyaichitra, P., Identification of Proanthocyanidin Polymers as the Piscicidal Constituents of *Mammea siamensis*, *Polygonum stagninum* and *Diospyros diepenhorstii*. *Phytochemistry*., 1989, **28**, 1827-1830.
36. Poobrasert, O., Constant, H. L., Beecher, C. W. W., Farnsworth, N. R., Kinghorn, A. D., Pezzuto, J. M., Cordell, G. A., Santisuk, T., Reutrakul, V., Xanthonones from the Twigs of *Mammea siamensis*. *Phytochemistry*., 1998, **47**, 1661-1663.
37. Prachyawarakorn, V., Mahidol, C., Ruchirawat, S., NMR Study of Seven Coumarins from *Mammea siameasis*. *Pharm. Biol.*, 2000, **38**, 58-62.
38. Chakraborty, D. P., Chatterji, D., Structure of Mesuagin. A New 4-Phenylcoumarin. *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 3784-3786.
39. Morel, C., Guilet, D., Oger, J. M., Séraphin, D., Sévenet, T., Wiart, C., Hadi, A. H. A., Richomme, P., Bruneton, J., 6-Acylcoumarins from *Mesua racemosa*, *Phytochemistry*, 1999, **50**, 1243-1247.
40. Kaweetripob, W., Mahidol, C., Prawat, H., Ruchirawat, S., Chemical Investigation of *Mammea siamensis*. *Pharm. Biol.*, 2000, **38**, 55-57.
41. Mahidol, C., Kaweetripob, W., Prawat, H., Ruchirawat, S., *Mammea* Coumarins from the Flowers of *Mammea siamensis*. *J. Nat. Prod.*, 2002, **65**, 757-760.
42. Morel, C., Dartiguelongue, C., Youhana, T., Oger, J. M., Séraphin, D. Duval, O., Richomme, P., Bruneton, J., New Coumarins from *Mesua racemosa*: Isolation and Synthesis. *Heterocycles*., 1999, **51**, 2183-2191.
43. Reutrakul, V., Leewanich, P., Tuchinda, P., Pohmakotr, M., Jaipetch, T., Sophasan, S., Santisuk, T., Cytotoxic Coumarins from *Mammea harmandii*. *Planta Med.*, 2003, **69**, 1048-1051.
44. Lee, K. H., Chai, H. B., Tamez, P. A., Pezzuto, J. M., Cordell, G. A., Win, K. K., Tin-

Wa, M., Biologically Active Alkylated Coumarins from *Kayea assamica*,
Phytochemistry, 2003, **64**, 535-541.

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อสกุล	นางสาวยุภา ปู่แดงอ่อน
ที่อยู่	37 ม.4 ต. ตาก้อง อ. เมือง จ. นครปฐม 73000 โทร. 034-202092
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2543	สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต วิชาเอกเคมี จากมหาวิทยาลัยศิลปากร
พ.ศ. 2546	ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาเคมีอินทรีย์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ประวัติการทำงาน	
พ.ศ. 2543-2548	ผู้ช่วยวิจัยในสาขา Natural Product ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยศิลปากร และเป็นผู้ช่วยสอนวิชาปฏิบัติการเคมีทั่วไปเป็นเวลา 1 ภาคการศึกษา

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์