

องค์ประกอบทางเคมีจากกิ่งและลำต้นของอัครีทวาร

Chemical Constituents from the Twigs and Stems of *Clerodendrum serratum*กานดา ปานทอง^{1*} และ สมพงษ์ บุญศรี²Kanda Panthong^{1*} and Sompong Boonsri²¹ ภาควิชาเคมี ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี และ สถานวิจัยความเป็นเลิศด้านผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

² ห้องปฏิบัติการเคมีผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏภูเก็ต¹ Department of Chemistry, Center of Excellence for Innovation in Chemistry and Natural Product Research Center of Excellence, Faculty of Science, Prince of Songkla University² Laboratory of Natural Products Chemistry, Faculty of Science and Technology, Phuket Rajabhat University

Received : 1 May 2018

Accepted : 5 September 2018

Published online : 14 September 2018

บทคัดย่อ

นำส่วนสกัดหยาบเมทานอลของกิ่งและลำต้นของอัครีทวาร ทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางโครมาโทกราฟี สามารถแยกสารใหม่ได้ จำนวน 1 สาร คือ bauer-9-en-3-one (1) และสารที่มีการรายงานโครงสร้างแล้ว จำนวน 3 สาร คือ spinasterol (2), spinasteryl- β -D-glucopyranoside (3) และ sucrose (4) ทำการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้ข้อมูล 1D (¹H และ ¹³C) และ 2D (COSY, HMQC และ HMBC) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี สำหรับสารที่มีการรายงานโครงสร้างแล้วได้เปรียบเทียบกับข้อมูล กับงานวิจัยที่ผ่านมา สารทั้ง 3 ชนิด (1, 3 และ 4) พบครั้งแรกจากกิ่งและลำต้นของอัครีทวาร

คำสำคัญ : อัครีทวาร, เวอบีนาซีเอ, ไตรเทอร์พีน, สเตียรอยด์

Abstract

The methanol extract from the twigs and stems of *Clerodendrum serratum*, upon chromatographic separation, yielded one new compound [bauer-9-en-3-one (1)] and three known compounds [spinasterol (2), spinasteryl- β -D-glucopyranoside (3) and sucrose (4)]. All structures were determined by 1D (¹H and ¹³C) and 2D (COSY, HMQC and HMBC) NMR spectroscopic data. For known compounds were compared with those reported in literatures. Three compounds (1, 3 and 4) were isolated for the first time from the twigs and stems of *C. serratum*.

Keywords : *Clerodendrum serratum*, Verbenaceae, triterpene, steroid

*Corresponding author. E-mail : kanda.p@psu.ac.th

บทนำ

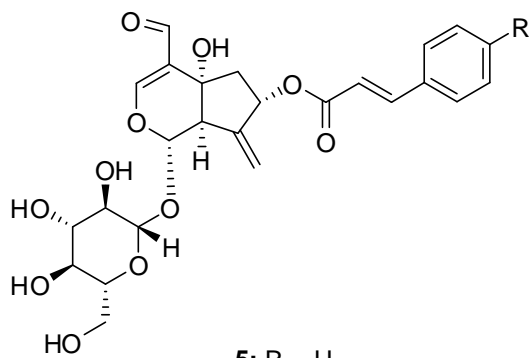
ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความอุดมสมบูรณ์และความหลากหลายทางชีวภาพของพืชพรรณต่าง ๆ เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะพืชสมุนไพรชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการรักษาโรคและบำรุงร่างกายมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ด้วยเหตุนี้สมุนไพรจึงได้รับความสนใจจากนักเคมีและเภสัชกร ในการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของพืชสมุนไพรชนิดต่าง ๆ เพื่อนำไปสู่การค้นพบสารออกฤทธิ์ชนิดใหม่และพัฒนาเป็นยาชนิดใหม่ เพื่อนำไปใช้ในการรักษาโรคร้ายต่าง ๆ ที่ทวีความรุนแรงขึ้นทุกขณะ พืชแต่ละชนิดล้วนแต่มีประโยชน์ ทั้งประโยชน์ในด้านการใช้สอยและการใช้เป็นยาสมุนไพรในการรักษาโรคต่าง ๆ ปัจจุบันพืชสมุนไพรได้รับความนิยมนอย่างมากและมีบทบาทในการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น นำไปเป็นส่วนประกอบในเครื่องสำอาง อาหารเสริม และใช้เป็นยารักษาโรคต่าง ๆ เนื่องจากประเทศไทยมีสมุนไพรจำนวนมาก หาได้ง่ายและราคาถูก (Kitsanapan *et al.*, 1998)

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อให้เกิดการค้นพบยารักษาโรคและสารประกอบใหม่ ๆ ที่เป็นประโยชน์ทางเภสัชวิทยาในอนาคต ถึงแม้ว่าในปัจจุบันมีการวิจัยอย่างเป็นระบบและแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตามยังมีพันธุ์ไม้อีกหลายชนิดที่ยังไม่มีการศึกษาและบางชนิดก็มีการศึกษาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งอัครคีทวาร (*Clerodendrum serratum*) ก็เป็นหนึ่งในนั้นเพราะมีข้อมูลการวิจัยน้อย

อัครคีทวาร (*C. serratum*) เป็นพืชที่อยู่ในวงศ์ Verbenaceae พืชสกุลพนมสวรรค์ (*Clerodendrum*) มีประมาณ 560 ชนิด พบในประเทศไทยเพียง 35 ชนิด และ 1 พันธุ์ (Leeratiwong, 2001) *C. serratum* มีชื่อท้องถิ่นอื่น ๆ ว่าอัครคีทวาร (กลาง, เชียงใหม่), แข็งม้า (เชียงใหม่), คิวโด, ตือซือ-ซาซ่อง, เตอสีพะดู, ยาแก้ (กะเหรี่ยง-แม่ฮ่องสอน), คู้ยโดใจ (กะเหรี่ยง-กำแพงเพชร), แคว้งค่า (เหนือ), ชะรักป่า, หมอกนางตีะ, หลัวสามเกียน (เชียงใหม่), ฝ้ายห้อยค่า, หมักก้านต่อ, หูเวง, ฮังตอ (เลย) และ มั๊กคั่งซ่า (ปราจีนบุรี) (Smittinand, 2001)สรรพคุณของอัครคีทวาร **ใบ, ราก และต้น** ใช้รักษาโรคผิวหนัง ราก ช่วยขับเสมหะแห้ง ช่วยในระบบทางเดินหายใจ แก้หอบหืด อากาศไอ แก้ไข้ แพ้อากาศ โรคผิวหนังอักเสบหรือการอักเสบเรื้อรังของโพรงจมูก แก้คลื่นเหียน อาเจียน ช่วยในระบบการย่อยอาหาร ขับลม แก้อาการเบื่ออาหาร แก้ปวดเกร็งท้อง **ส่วนใบ** แก้อาการปวดศีรษะ ปวดศีรษะเรื้อรัง แก้หลอดลมอักเสบ แก้อาการเจ็บหน้าอก แก้อาการจุกเสียด จึงนิยมใช้ต้มกินแก้ท้องอืด แก้อาการเสียดท้อง **ทั้งต้น** ลดความดันโลหิต ขับพิษร้อนถอนพิษไข้ แก้ไข้จับสั่น แก้ไข้ป่า ช่วยแก้อาการเจ็บคอ คออักเสบ แก้ทอนซิลอักเสบ แก้ปวดท้อง (<https://www.samunpri.com/อัครคีทวาร>) พืชในสกุล *Clerodendrum* เป็นแหล่งของ ไดเทอร์เพิน (diterpenes) (Tian *et al.*, 1993, Achari *et al.*, 1990, Lin *et al.*, 1989), สเตียรอยด์ (steroids) (Akihisa *et al.*, 1990, Akihisa *et al.*, 1988), อิริโดอยด์ โมโนเทอร์เพิน (iridoid monoterpenes) (Çalis *et al.*, 1994), ไตรเทอร์เพิน (triterpenes) (Dong *et al.*, 1999) และฟลาโวน (flavones) (Tian and Sun, 1999) (Barua *et al.*, 1989)

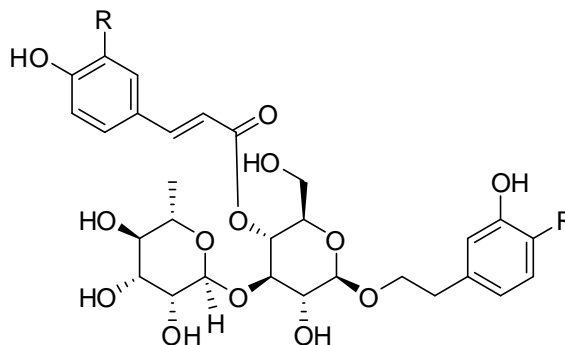
จากการสืบค้นรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบรายงานการวิจัยเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีจากใบของอัครคีทวาร (*C. serratum*) พบ iridoid glucoside สารใหม่ จำนวน 2 สาร คือ 7-O-p-coumaroyloxyugandoside (5) และ 7-O-cinnamoyloxyugandoside (6) และ phenylpropanoid glycosides จำนวน 2 สาร คือ acteoside (7) และ martynoside (8) (Wei, X. M., *et al.*, 2000) ในปี ค.ศ. 1979 Nair, A. G. และคณะ พบ α -spinasterol (9), apigenin (10), luteolin (11), baicalein (12), scutellarein (13), 6-hydroxyluteolin (14), caffeic (15) และ ferulic acid (16) รวมทั้ง glucose, arabinose และ glucuronic acid จากใบของ *C. serratum* (Nair, A. G. R., *et al.*, 1979) ในปี ค.ศ. 1997 Jaya, B. G. และคณะ แยก 10, 11, 13, β -sitosterol (17), 24(S)-ethyl-cholesta-5,22,25-trien-3 β -ol (18), ursolic acid (19) และ 5-hydroxy-7,4'-dimethoxy flavone (20) ได้จากลำต้นของ *C. serratum* (Jaya, B. G., *et al.*, 1997) และยังไม่มียานการวิจัยเกี่ยวกับ

องค์ประกอบทางเคมีจากกิ่งของอัครีทวาร มีรายงานเฉพาะลำต้น ดังนั้นกิ่งและลำต้นของอัครีทวาร จึงมีความน่าสนใจในการนำมาศึกษาองค์ประกอบทางเคมี



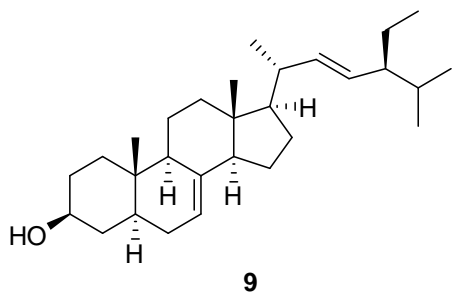
5: R = H

6: R = OH

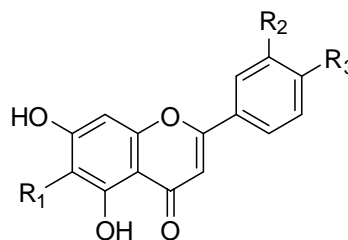


7: R = OH

8: R = OCH₃



9



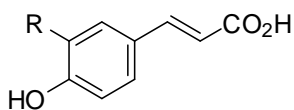
10: R₁ = R₂ = H, R₃ = OH

11: R₁ = H, R₂ = R₃ = OH

12: R₁ = OH, R₂ = R₃ = H

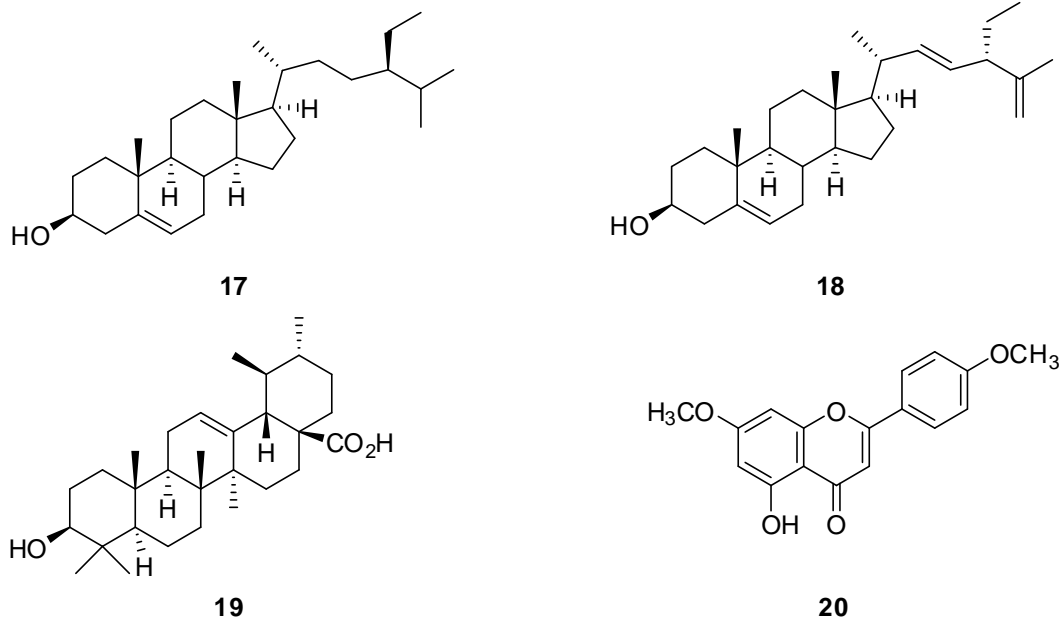
13: R₁ = R₃ = OH, R₂ = H

14: R₁ = R₂ = R₃ = OH



15: R = OH

16: R = OCH₃



วิธีดำเนินการวิจัย

กิ่งและลำต้นของอัครคีทวาร (*C. serratum*) เก็บจากจังหวัดสตูล เมื่อวันที่ 24 พฤศจิกายน พ.ศ. 2544 วิเคราะห์โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จรัล ลีรติวงศ์ ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตัวอย่างพรรณไม้อัดแห้ง (หมายเลข S001) เก็บไว้ที่พิพิธภัณฑ์พืช มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ นำกิ่งและลำต้นของอัครคีทวาร มาหั่นเป็นชิ้นเล็ก ๆ ฝั้ลมให้แห้ง น้ำหนักแห้ง 6.2 กิโลกรัม สกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล ที่อุณหภูมิห้อง จำนวน 4 ครั้ง ๆ ละ 23.5 ลิตร โดยแช่ไว้ที่อุณหภูมิห้องครั้งละ 7 วัน กรองและนำสารละลายที่ได้ไประเหยภายใต้ความดันต่ำ ได้ส่วนสกัดหยาบเมทานอล ซึ่งมีลักษณะเป็นของหนืดสีน้ำตาลหนัก 379.43 กรัม

นำส่วนสกัดหยาบเมทานอลของกิ่งและลำต้นของอัครคีทวารหนัก 104.51 กรัม แยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบรวดเร็ว โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่ เริ่มชะคอลัมน์ด้วยเฮกเซนและเพิ่มขั้วด้วยเอทิลอะซิเตท จนถึงเมทานอล ตรวจสอบด้วยโครมาโทกราฟีแผ่นบาง รวมส่วนที่เหมือนกัน ได้ทั้งหมด 13 ส่วน นำส่วนที่ 4 (594.0 มิลลิกรัม) แยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบธรรมดา ตามด้วยการตกผลึกด้วยเมทานอลในไดคลอโรมีเทน (2:8 โดยปริมาตร) ได้ของแข็งสีขาว (1) (2.0 มิลลิกรัม) นำส่วนที่ 7 (725.0 มิลลิกรัม) ทำให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลายเมทานอลในคลอโรฟอร์ม (2:8 โดยปริมาตร) ได้ผลึกรูปเข็มไม่มีสี (2)หนัก 33.0 มิลลิกรัม นำส่วนที่ 10 (4.56 กรัม) แยกต่อด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีแบบธรรมดา ตามด้วยการตกผลึกด้วย 30% อะซิโตนในคลอโรฟอร์ม ได้ของแข็งสีขาว (13.0 มิลลิกรัม) (3) นำส่วนที่ 12 (41.50 กรัม) มาตกผลึกด้วย 30% เมทานอลในเอทิลอะซิเตท ได้ผลึกไม่มีสี (1.19 กรัม) (4)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

นำส่วนสกัดหยาบเมทานอลจากกิ่งและลำต้นของอัครคีทวาร ไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคทางโครมาโทกราฟี แยกได้จำนวน 4 สาร เป็นสารประเภทไตรเทอร์พีน, สเตียรอยด์, สเตียรอยด์กลูโคไซด์ และไดแซคคาไรด์ อย่างละ 1 สาร (1-4

ตามลำดับ) วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบที่แยกได้ทั้งหมดโดยอาศัยข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี (IR และ NMR) และ/หรือ เปรียบเทียบข้อมูล ^1H และ/หรือ ^{13}C สเปกตรัม กับสารที่ได้รายงานไว้แล้ว

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบที่แยกได้จากกิ่งและลำต้นของอัครคีทวาร

1: Bauer-9-en-3-one

สาร 1 มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 199.0-202.0 องศาเซลเซียส $[\alpha]_D^{30} +34.00^\circ$, $c = 0.10$, CHCl_3 IR สเปกตรัม แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่ 1709 cm^{-1} (หมู่คาร์บอนิล) จากข้อมูล ^1H NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 1) ปรากฏสัญญาณที่เป็นลักษณะเฉพาะของไตรเทอร์พีน คือ หกสัญญาณของเมทิลซิงเกิลท์ (methyl singlet) [δ_{H} 1.07 (2 x CH_3), 1.21, 0.81, 0.79 และ 0.77] และสองเมทิลดับเบิลท์ (methyl doublet) ที่ δ_{H} 0.89 ($J = 6.5\text{ Hz}$) และ 0.83 ($J = 6.0\text{ Hz}$) เมทิลีนโปรตอน (methylene proton) ที่ δ_{H} 2.72 (1H, ddd, $J = 15.5, 13.5$ และ 6.5 Hz) และ δ_{H} 2.40 (1H, ddd, $J = 15.5, 5.5$ และ 3.5 Hz) กำหนดให้เป็นโปรตอน H_α -2 (βH) และ H_β -2 (αH) ตามลำดับ ซึ่งปรากฏทางด้านสนามต่ำ เนื่องจากผลของแอนไอโซโทรปิก (anisotropic effect) ของหมู่คาร์บอนิลที่คาร์บอนตำแหน่งที่สาม โอลิฟินิกโปรตอนปรากฏสัญญาณที่ δ_{H} 5.29 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$) กำหนดให้อยู่ที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ 11 ^{13}C NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 1) ปรากฏ 30 สัญญาณ ของ 30 คาร์บอน เจ็ดสัญญาณของควอเทอร์นารีคาร์บอน (quaternary carbons) (δ_{C} 217.30, 147.41, 47.64, 42.80, 39.30, 38.18 และ 36.75), หกสัญญาณของเมทไนด์คาร์บอน (methine carbons) (δ_{C} 115.61, 59.59, 53.26, 51.99, 41.04 และ 30.77), เก้าสัญญาณของเมทิลีนคาร์บอน (methylene carbons) (δ_{C} 36.64, 36.07, 35.86, 34.89, 29.62, 28.18, 26.27, 22.57 และ 20.15) และแปดสัญญาณของเมทิลคาร์บอน (methyl carbons) (δ_{C} 25.53, 22.99, 22.10, 22.04, 21.64, 16.95, 15.29 และ 13.98) จากข้อมูล HMBC (ตารางที่ 1 และภาพที่ 2 (a)) ของ CH_3 -25 (δ_{H} 1.21) มีความสัมพันธ์กับ C-1 (δ_{C} 36.64), C-5 (δ_{C} 53.26), C-9 (δ_{C} 147.41) และ C-10 (δ_{C} 39.30) และโอลิฟินิกโปรตอน H-11 (δ_{H} 5.29) มีความสัมพันธ์กับ C-8 (δ_{C} 41.04), C-10 (δ_{C} 39.30) และ C-13 (δ_{C} 36.75) ผลนี้ยืนยันตำแหน่งของ CH_3 -25 และโอลิฟินิกโปรตอน H-11 ข้อมูล HMBC (ตารางที่ 1 และภาพที่ 2 (a)) ของ H-1 (δ_{H} 2.09), H-2 (δ_{H} 2.72 และ 2.40), CH_3 -23 (δ_{H} 1.07) และ CH_3 -24 (δ_{H} 1.07) มีความสัมพันธ์กับคาร์บอนิลคาร์บอน บ่งชี้ว่าคาร์บอนิลคาร์บอนถูกวางไว้ที่ C-3 (δ_{C} 217.3) นอกจากนี้ข้อมูล HMBC (ตารางที่ 1 และภาพที่ 2 (a)) ของ CH_3 -26 (δ_{H} 0.79) มีความสัมพันธ์กับ C-18 (δ_{C} 51.99), CH_3 -27 (δ_{H} 0.81) มีความสัมพันธ์กับ C-12 (δ_{C} 29.62) และ C-18 (δ_{C} 51.99), CH_3 -28 (δ_{H} 0.77) มีความสัมพันธ์กับ C-17 (δ_{C} 42.80), C-18 (δ_{C} 51.99) และ C-19 (δ_{C} 59.59), CH_3 -29 (δ_{H} 0.83) มีความสัมพันธ์กับ C-19 (δ_{C} 59.59), C-20 (δ_{C} 30.77) และ C-30 (δ_{C} 22.10) และ CH_3 -30 (δ_{H} 0.89) มีความสัมพันธ์กับ C-19 (δ_{C} 59.59), C-20 (δ_{C} 30.77) และ C-29 (δ_{C} 22.99) ผลนี้ยืนยันตำแหน่งของ CH_3 -26, CH_3 -27, CH_3 -28, CH_3 -29 และ CH_3 -30 ตามลำดับ สเตอริโอเคมีสัมพันธ์ของ 1 อธิบายด้วยผลของ NOE เมื่อกระตุ้นที่เมทิลีนโปรตอน H_α -2 (δ_{H} 2.72) ทำให้สัญญาณของ CH_3 -24 (δ_{H} 1.07) และ CH_3 -25 (δ_{H} 1.21) เพิ่มขึ้น เมื่อกระตุ้นที่เมทิลีนโปรตอน H-8 (δ_{H} 2.07) ทำให้สัญญาณของ CH_3 -25 (δ_{H} 1.21) และ CH_3 -26 (δ_{H} 0.79) เพิ่มขึ้น จากผลนี้บ่งชี้ว่า H_α -2, CH_3 -24, CH_3 -25, H-8 และ CH_3 -26 ถูกวางอยู่ด้านเดียวกันของโมเลกุล คือด้านเบต้า สเตอริโอเคมีสัมพันธ์อื่น ๆ ไม่สามารถกำหนดโดยผลของ NOE อย่างไรก็ตามเชื่อว่าสาร 1 มีสเตอริโอเคมีสัมพันธ์เหมือนโครงสร้างพื้นฐานของ bauerene จากข้อมูลที่อธิบายข้างต้นโครงสร้างของ 1 คือ bauer-9-en-3-one (ภาพที่ 1) จัดเป็นสารใหม่ในกลุ่มของไตรเทอร์พีน

2: Spinasterol

สาร 2 มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มไม่มีสี มีจุดหลอมเหลว 156.5-159.5 องศาเซลเซียส $[\alpha]_D^{30} +10.91^\circ$, $c = 0.11$, CHCl_3 IR สเปกตรัม แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่ 3454 cm^{-1} (หมู่ไฮดรอกซิล) จากข้อมูล $^1\text{H NMR}$ สเปกตรัม (ตารางที่ 1) ปรากฏสัญญาณของหมู่เมทิล ซึ่งมีสองหมู่เทอร์เชียรีเมทิล (tertiary methyl group) ปรากฏเป็นซิงเกิลต์ ที่ δ_{H} 0.55 และ 0.80 กำหนดเป็น CH_3 -18 และ CH_3 -19 ตามลำดับ สัญญาณของสามหมู่เซคเคิลดารีเมทิล (secondary methyl group) ปรากฏเป็นดับเบิ้ลต์ (doublet) ที่ δ_{H} 1.03 ($J = 6.5 \text{ Hz}$), δ_{H} 0.80 ($J = 6.0 \text{ Hz}$) และ δ_{H} 0.85 ($J = 6.5 \text{ Hz}$) กำหนดเป็น CH_3 -21, CH_3 -26 และ CH_3 -27 ตามลำดับ ปรากฏสัญญาณของหมู่ไพรมารีเมทิล (primary methyl group) ปรากฏเป็นทริบเพิลต์ (triplet) ของ CH_3 -29 ที่ δ_{H} 0.81 ($J = 7.5 \text{ Hz}$) สองสัญญาณของโอลิฟินิกโปรตอนปรากฏที่ δ_{H} 5.16 (dd , $J = 15.5$ และ 8.5 Hz) และ δ_{H} 5.03 (dd , $J = 15.5$ และ 8.5 Hz) ถูกกำหนดเป็นทรานซ์โอลิฟินิกโปรตอน H-22 และ H-23 ตามลำดับ โอลิฟินิกโปรตอนที่เหลือปรากฏที่ δ_{H} 5.16 (brm) ถูกกำหนดเป็น H-7 ออกซีเมทไธนโปรตอนปรากฏที่ δ_{H} 3.61 (tt , $J = 11.0$ และ 4.5 Hz) ค่าคงที่ของการคู่ควมมีค่าสูง ($J = 11.0 \text{ Hz}$) ถูกกำหนดเป็น α -H-3 $^{13}\text{C NMR}$ สเปกตรัม (ตารางที่ 1) ปรากฏ 29 สัญญาณ ของ 29 คาร์บอน สามสัญญาณของควอเทอร์นารีคาร์บอน (quaternary carbons) (δ_{C} 139.55, 43.26 และ 34.19), สิบเอ็ดสัญญาณของเมทไธนคาร์บอน (methine carbons) (δ_{C} 138.17, 129.39, 117.44, 71.05, 55.84, 55.10, 51.23, 49.40, 40.84, 40.22 และ 31.86), เก้าสัญญาณของเมทิลีนคาร์บอน (methylene carbons) (δ_{C} 39.42, 37.96, 37.11, 31.45, 29.61, 28.51, 25.39, 23.00 และ 21.52) และหกสัญญาณของเมทิลคาร์บอน (methyl carbons) (δ_{C} 21.36, 21.10, 18.97, 13.04, 12.25 และ 12.03) จากผลนี้ยังมีสิบหกเมทิลีนโปรตอน และหกเมทไธนโปรตอนปรากฏที่ δ_{H} 0.81-2.03 จากข้อมูล HMBC (ภาพที่ 2 (b)) ของ CH_3 -21 (δ_{H} 1.03) แสดงความสัมพันธ์กับ C-17 (δ_{C} 55.84), C-22 (δ_{C} 138.17) และ C-20 (δ_{C} 40.48) และ H-22 (δ_{H} 5.16) แสดงความสัมพันธ์กับ C-17 (δ_{C} 55.84) บ่งชี้ว่าโซ่ข้าง (side chain) ของ 2 เชื่อมต่อกับ C-17 ของโครงสร้างหลัก นอกจากนี้ข้อมูล HMBC (ภาพที่ 2 (b)) ของ CH_3 -19 (δ_{H} 0.80) แสดงความสัมพันธ์กับ C-1 (δ_{C} 37.11), C-9 (δ_{C} 49.40), C-10 (δ_{C} 34.19) และ C-5 (δ_{C} 40.22) ผลนี้ยืนยันตำแหน่งของ CH_3 -19 และ H-14 (δ_{H} 1.80) แสดงความสัมพันธ์กับ C-8 (δ_{C} 139.55) และ C-7 (δ_{C} 117.44) บ่งบอกว่าพันธะคู่ที่มีหมู่แทนที่สามหมู่ (trisubstituted double bond) อยู่ที่ตำแหน่ง C-7 สเตอริโอเคมีสัมพันธ์ของ 2 ระหว่าง H-3 และ H-5 พบว่าเป็นซิส (cis) อธิบายด้วยผลของ NOE เมื่อกระตุ้นที่เมทิลโปรตอน CH_3 -19 (δ_{H} 0.80) ไม่ได้ทำให้สัญญาณของ H-5 (δ_{H} 1.38) เข้มขึ้น สาร 2 มีสเตอริโอเคมีสัมพันธ์เหมือน spinasterol หรือ chondrillasterol ซึ่งแตกต่างจาก spinasterol ตรงสเตอริโอเคมี ที่ C-24

เปรียบเทียบข้อมูล $^{13}\text{C NMR}$ และ $^1\text{H NMR}$ ของ 2 กับ spinasterol (Kojima *et al.*, 1990) และ chondrillasterol (Wandji *et al.*, 2002) พบว่าใกล้เคียงกัน แต่แตกต่างกันที่เคมีคัลชิพของ CH_3 -26 และ CH_3 -27 สาร 2 มีสัญญาณของหมู่เมทิลทั้งสองใกล้เคียงกับของ spinasterol ยิ่งกว่านั้นข้อมูล $^{13}\text{C NMR}$ ของ 2 ใกล้เคียงกันกับของ spinasterol ดังนั้นสาร 2 คือ spinasterol (ภาพที่ 1)

3: Spinasteryl- β -D-glucopyranoside

สาร 3 มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 262.4-262.7 องศาเซลเซียส $[\alpha]_D^{29} -90.00^\circ$, $c = 0.10$, CHCl_3 IR สเปกตรัม แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่ 3410 cm^{-1} (หมู่ไฮดรอกซิล) เปรียบเทียบข้อมูล $^1\text{H NMR}$ สเปกตรัมของ 3 กับ 2

(ตารางที่ 2) พบว่ามีลักษณะเฉพาะของหน่วยสเตียรอล (sterol unit) ที่เหมือนกัน [δ_{H} 5.21(1H, *dd*, $J = 15.5$ และ 9.0 Hz) และ δ_{H} 5.07 (1H, *dd*, $J = 15.5$ และ 9.0 Hz) ของทรานซ์โพลิฟีนิกโปรตอน H-22 และ H-23 ตามลำดับ, สัญญาณบลอดมัลติเพิลท์ (*broad multiplet* signal) ของโพลิฟีนิกโปรตอน δ_{H} 5.17, สัญญาณของออกซีเมไธนโปรตอน H-3 (δ_{H} 3.93 (1H, *m*)] ของวง เอ (ring A) ของหน่วยสเตียรอล และหกหมู่เมทิล (δ_{H} 1.08 (3H, *d*, $J = 6.5$ Hz), δ_{H} 0.91 (3H, *d*, $J = 6.5$ Hz), δ_{H} 0.88 (3H, *d*, $J = 7.5$ Hz), δ_{H} 0.86 (3H, *d*, $J = 7.0$ Hz), δ_{H} 0.72 (3H, *s*) และ δ_{H} 0.58 (3H, *s*)] ความแตกต่างระหว่างของ 3 และ 2 คือ สัญญาณที่เป็นลักษณะเฉพาะของส่วนน้ำตาล แอนโนเมอริกโปรตอน (anomeric proton) ที่ δ_{H} 4.93 (1H, *d*, $J = 8.0$ Hz) อยู่ด้านเบต้าของน้ำตาล โดยพิจารณาจากค่าคงที่ของการคู่ควบ สัญญาณของโปรตอนอื่น ๆ ของน้ำตาลปรากฏที่ δ_{H} 3.91 (1H, *m*), δ_{H} 4.18 (1H, *t*, $J = 8.5$ Hz), δ_{H} 4.13 (1H, *t*, $J = 8.5$ Hz), δ_{H} 3.89 (1H, *m*), δ_{H} 4.48 (1H, *brd*, $J = 12.0$ Hz) และ δ_{H} 4.31 (1H, *brdd*, $J = 12.0$ และ 5.5 Hz) ซึ่งถูกกำหนดเป็น H-2', H-3', H-4', H-5', H_a-6' และ H_b-6' ตามลำดับ สัญญาณโปรตอนของหน่วยน้ำตาลถูกกำหนดโดยข้อมูล ¹H-¹H COSY และ HMBC จากผลนี้หน่วยของน้ำตาล คือ กลูโคส (glucose) ¹³C NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 2) ปรากฏ 35 คาร์บอน หกคาร์บอนเป็นสัญญาณของไกลโคไซด์ที่เป็นส่วนของน้ำตาลที่มีหกคาร์บอน (hexose moiety) (δ_{C} 99.91, 76.05, 75.90, 72.80, 69.43 และ 60.61) ยังคงมีสัญญาณของคาร์บอนอีก 29 สัญญาณเป็นของสเตียรอยด์ อะไกลโคน (steroidal aglycone) คือ หกสัญญาณของเมทิลคาร์บอน (methyl carbons) (δ_{C} 19.46, 19.17, 17.05, 10.91, 10.36 และ 10.09), เก้าสัญญาณของเมทิลีนคาร์บอน (methylene carbons) (δ_{C} 37.44, 35.13, 32.40, 27.77, 27.69, 26.68, 23.50, 21.12 และ 19.52), สิบเจ็ดสัญญาณของเมไธนคาร์บอน (methine carbons) (δ_{C} 136.42, 127.42, 115.62, 75.03, 53.84, 53.10, 49.27, 43.37, 38.94, 37.97 และ 29.96) และสามสัญญาณของควอเทอร์นารีคาร์บอน (quaternary carbons) (δ_{C} 137.29, 41.26 และ 32.33) จากข้อมูล HMBC แอนโนเมอริกโปรตอน (anomeric proton) ที่ δ_{H} 4.93 มีความสัมพันธ์กับ C-3 (δ_{C} 75.03) บ่งบอกว่าการเชื่อมต่อของไกลโคไซด์ระหว่างน้ำตาลและสเตียรอยด์ ที่ C-3 (δ_{C} 75.03) จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น โครงสร้างของ 3 คือ spinasteryl- β -D-glucopyranoside (Qi, J., *et al.*, 2016) (ภาพที่ 1)

4: Sucrose

สาร 4 มีลักษณะเป็นผลึกใสไม่มีสี มีจุดหลอมเหลว 175.2-176.9 องศาเซลเซียส [α]_D²⁸ +78.37°, $c = 0.25$, pyridine IR สเปกตรัม แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่ 3373 cm^{-1} (หมู่ไฮดรอกซิล) จากข้อมูล ¹H NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 2) ปรากฏสัญญาณของน้ำตาลสองหน่วย สัญญาณดับเบิ้ลท์ที่มีค่าคงที่ของการคู่ควบค่าต่ำที่ δ_{H} 5.94 ($J = 4.0$ Hz) ถูกกำหนดเป็นแอนโนเมอริกโปรตอนของหน่วยน้ำตาล จากค่าเคมีคัลชิฟ (chemical shift) และรูปแบบการแตกยอด (splitting pattern) ของโปรตอนนี้ ส่วนของออกซีเมทิลีนโปรตอน ที่ δ_{H} 4.28 (1H, *dd*, $J = 12.0$ และ 2.5 Hz) และ δ_{H} 4.14 (1H, *dd*, $J = 12.0$ และ 4.5 Hz) ซึ่งเป็นสัญญาณที่เป็นลักษณะเฉพาะของ H-6 ของหน่วยกลูโคส สี่ออกซีเมทิลีนโปรตอน ที่ δ_{H} 4.07 (2H, *s*), δ_{H} 4.05 (1H, *d*, $J = 12.0$ Hz) และ δ_{H} 4.13 (1H, *d*, $J = 12.0$ Hz) ซึ่งเป็นโปรตอนของ H-1' และ H-6' ของหน่วยฟรุคโทส (fructose unit) ตามลำดับ ดังนั้นสองหน่วยของน้ำตาล คือ กลูโคส และฟรุคโทส สัญญาณของหน่วยกลูโคส และฟรุคโทส ถูกกำหนดโดย ¹H-¹H COSY สเปกตรัม และความสัมพันธ์ HMBC ¹³C NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 2) ปรากฏ 12 คาร์บอน สามสัญญาณของเมทิลีนคาร์บอน (methylene carbons) (δ_{C} 62.90, 60.25 และ 60.12), แปดสัญญาณของเมไธนคาร์บอน

(methine carbons) (δ_c 91.31, 82.03, 78.25, 73.09, 72.67, 72.63, 70.98 และ 69.40) และหนึ่งสัญญาณของควอเทอร์นารีคาร์บอน (quaternary carbons) (δ_c 103.35) สัญญาณนี้สอดคล้องกับสัญญาณของซูโครส ข้อสรุปนี้ยืนยันโดยการทำปฏิกิริยาอะเซทิลเลชัน (acetylation reaction) ของ ^1H NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 2) ของอนุพันธ์อะซีเทท (Ac4) ปรากฏสัญญาณของหน่วยซูโครส ร่วมกับกับเมทิลโปรตอนของแปดหมู่อะเซทิล [δ_H 2.18, 2.12 (2 x CH₃), 2.11, 2.10 (2 x CH₃), 2.05 และ 2.02] และข้อมูล ^{13}C NMR สเปกตรัม (ตารางที่ 2) ปรากฏ แปดคาร์บอนิลคาร์บอน (δ_c 170.68, 170.47, 170.08 (3 x C), 169.90, 169.65 และ 169.50) ร่วมกับกับแปดเมทิลคาร์บอน (δ_c 89.89, 79.07, 75.65, 74.94, 70.23, 69.59, 68.46 และ 68.18) สามเมทิลีนคาร์บอน (δ_c 63.61, 62.84 และ 61.71) และหนึ่งควอเทอร์นารีคาร์บอน (δ_c 103.96) และสุดท้ายยืนยันโดยการเปรียบเทียบข้อมูล NMR ของ Ac4 กับรายงานก่อนหน้านี้ของ sucrose octaacetate (Nishida *et al.*, 1986) จากข้อมูลที่อธิบายข้างต้น โครงสร้างของ Ac4 คือ sucrose octaacetate ที่มีการรายงานไว้แล้ว ดังนั้นสาร 4 คือ sucrose (ภาพที่ 1)

ตารางที่ 1 แสดงข้อมูล ^1H NMR (500 MHz) และ ^{13}C NMR (125 MHz) in CDCl₃ ของสาร 1 และ 2

ตำแหน่ง	1			2	
	δ_H , mult., J (Hz)	δ_c (ppm)	HMBC	δ_H , mult., J (Hz)	δ_c (ppm)
1	2.09 (ddd, 13.5, 6.5, 3.5, 1H); 1.78 (m, 1H)	36.64	C-3, C-5, C-9, C-10	1.80 (m, 1H); 1.06 (m, 1H)	37.11
2	H _a : 2.72 (ddd, 15.5, 13.5, 6.5, 1H) H _b : 2.40 (ddd, 15.5, 5.5, 3.5, 1H)	34.89	C-1, C-3, C-10	1.79 (m, 1H); 1.36 (m, 1H)	31.45
3	-	217.30	-	3.61 (tt, 11.0, 4.5, 1H)	71.05
4	-	47.64	-	1.70 (m, 1H); 1.25 (m, 1H)	37.96
5	1.35 (m, 1H)	53.26	C-4, C-10, C-25	1.38 (m, 1H)	40.22
6	1.46 (m, 1H); 1.38 (m, 1H)	35.86	-	1.74 (m, 2H)	29.61
7	1.23 (m, 2H)	28.18	-	5.16 (brm, 1H)	117.44
8	2.07 (m, 1H)	41.04	C-5, C-9	-	139.55
9	-	147.41	-	1.64 (m, 1H)	49.40
10	-	39.30	-	-	34.19
11	5.29 (d, 6.5, 1H)	115.61	C-8, C-10, C-13	1.59 (m, 1H); 1.44 (m, 1H)	21.52

ตารางที่ 1 (ต่อ) แสดงข้อมูล ^1H NMR (500 MHz) และ ^{13}C NMR (125 MHz) in CDCl_3 ของสาร 1 และ 2

ตำแหน่ง	1			2	
	δ_{H} , <i>mult.</i> , <i>J</i> (Hz)	δ_{C} (ppm)	HMBC	δ_{H} , <i>mult.</i> , <i>J</i> (Hz)	δ_{C} (ppm)
12	1.44 (<i>m</i> , 1H); 1.26 (<i>m</i> , 1H)	29.62	C-9, C-11, C-14	2.03 (<i>m</i> , 1H); 1.22 (<i>m</i> , 1H)	39.42
13	-	36.75	-	-	43.26
14	-	38.18	-	1.80 (<i>m</i> , 1H)	55.10
15	1.34 (<i>m</i> , 1H); 1.30 (<i>m</i> , 1H)	20.15	-	1.34 (<i>m</i> , 2H)	23.00
16	1.60 (<i>m</i> , 2H)	22.57	C-13, C-17, C-19, C-27, C-28	1.30 (<i>m</i> , 1H); 1.26 (<i>m</i> , 1H)	28.51
17	-	42.80	-	1.24 (<i>m</i> , 1H)	55.84
18	1.60 (<i>m</i> , 1H)	51.99	-	0.55 (<i>s</i> , 3H)	12.03
19	0.98 (<i>q</i> , 9.5, 1H)	59.59	-	0.80 (<i>s</i> , 3H)	13.04 ^a
20	*	30.77	-	2.00 (<i>m</i> , 1H)	40.84
21	1.86 (<i>m</i> , 1H); 1.24 (<i>m</i> , 1H)	26.27	-	1.03 (<i>d</i> , 6.5, 3H)	21.36
22	1.70 (<i>m</i> , 2H)	36.07	-	5.16 (<i>dd</i> , 15.5, 8.5, 1H)	138.17
23	1.07 (<i>s</i> , 3H)	22.04	C-3, C-4, C-5, C-24	5.03 (<i>dd</i> , 15.5, 8.5, 1H)	129.39
24	1.07 (<i>s</i> , 3H)	25.53	C-3, C-4, C-5, C-23	1.52 (<i>m</i> , 1H)	51.23
25	1.21 (<i>s</i> , 3H)	21.64	C-1, C-5, C-9, C-10	1.52 (<i>m</i> , 1H)	31.86
26	0.79 (<i>s</i> , 3H)	15.29	C-18	0.80 (<i>d</i> , 6.0, 3H) ^b	18.97
27	0.81 (<i>s</i> , 3H)	16.95	C-12, C-18	0.85 (<i>d</i> , 6.5, 3H) ^b	21.10
28	0.77 (<i>s</i> , 3H)	13.98	C-17, C-18, C-19	*	25.39
29	0.83 (<i>d</i> , 6.0, 3H)	22.99	C-19, C-20, C-30	0.81 (<i>t</i> , 7.5, 3H)	12.25 ^a
30	0.89 (<i>d</i> , 6.5, 3H)	22.10	C-19, C-20, C-29	-	-

^a maybe interchange, ^b maybe interchange, * not observed

ตารางที่ 2 แสดงข้อมูล ^1H NMR และ ^{13}C NMR ของสาร 3, 4 และ Ac4

ตำแหน่ง	3^d		4^b		Ac4 ^c	
	δ_{H} , mult., J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} , mult., J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} , mult., J (Hz)	δ_{C} (ppm)
1	1.70 (m, 1H); 0.94 (m, 1H)	35.13	5.94 (d, 4.0, 1H)	91.31	5.65 (d, 3.6, 1H)	89.89
2	H _a : 1.94 (m, 1H) H _b : 1.32 (m, 1H)	32.40	3.98 (dd, 9.5, 4.0, 1H)	70.98	4.83 (dd, 10.2, 3.6, 1H)	70.23
3	3.93 (m, 1H)	75.03	4.39 (t, 9.5, 1H)	72.63	5.40 (t, 10.2, 1H)	69.59
4	H _a : 2.00 (m, 1H) H _b : 1.55 (m, 1H)	27.69	3.97 (t, 9.5, 1H)	69.40	5.04 (t, 10.2, 1H)	68.18
5	1.22 (m, 1H)	37.97	4.46 (ddd, 9.5, 4.5, 2.5, 1H)	72.67	4.26 (m, 1H)	68.46
6	1.69 (m, 2H)	27.77	H _a : 4.28 (dd, 12.0, 2.5, 1H) H _b : 4.14 (dd, 12.0, 4.5, 1H)	60.12 ^a	4.14 (m, 1H); 4.28 (m, 1H)	61.71
7	5.17 (brm, 1H)	115.62	-	-	-	-
8	-	137.29	-	-	-	-
9	1.60 (m, 1H)	43.37	-	-	-	-
10	-	32.33	-	-	-	-
11	1.55 (m, 1H); 1.43 (m, 1H)	19.52	-	-	-	-
12	1.97 (m, 2H)	37.44	-	-	-	-
13	-	41.26	-	-	-	-
14	1.82 (m, 1H)	53.10	-	-	-	-
15	1.79 (m, 1H); 1.56 (m, 1H)	21.12	-	-	-	-
16	1.30 (m, 2H)	26.68	-	-	-	-
17	1.28 (m, 1H)	53.84	-	-	-	-
18	0.58 (s, 3H)	10.09	-	-	-	-
19	0.72 (s, 3H)	10.91	-	-	-	-
20	2.06 (m, 1H)	38.94	-	-	-	-

ตารางที่ 2 (ต่อ) แสดงข้อมูล ^1H NMR และ ^{13}C NMR ของสาร 3, 4 และ Ac4

ตำแหน่ง	3 ^d		4 ^b		Ac4 ^c	
	δ_{H} , <i>mult.</i> , J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} , <i>mult.</i> , J (Hz)	δ_{C} (ppm)	δ_{H} , <i>mult.</i> , J (Hz)	δ_{C} (ppm)
21	1.08 (<i>d</i> , 6.5, 3H)	19.46	-	-	-	-
22	5.21 (<i>dd</i> , 15.5, 9.0, 1H)	136.42	-	-	-	-
23	5.07 (<i>dd</i> , 15.5, 9.0, 1H)	127.42	-	-	-	-
24	1.57 (<i>m</i> , 1H)	49.27	-	-	-	-
25	1.56 (<i>m</i> , 1H)	29.96	-	-	-	-
26	0.86 (<i>d</i> , 7.0, 3H)	17.05	-	-	-	-
27	0.91 (<i>d</i> , 6.5, 3H)	19.17	-	-	-	-
28	1.42 (<i>m</i> , 2H)	23.50	-	-	-	-
29	0.88 (<i>t</i> , 7.5, 3H)	10.36	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-
1'	4.93 (<i>d</i> , 8.0, 1H)	99.91	4.07 (<i>s</i> , 2H)	60.25 ^a	4.15 (<i>s</i> , 2H)	62.84
2'	3.91 (<i>m</i> , 1H)	72.80	-	103.35	-	103.96
3'	4.18 (<i>t</i> , 8.5, 1H)	76.05	4.67 (<i>d</i> , 8.0, 1H)	78.25	5.42 (<i>d</i> , 5.7, 1H)	75.65
4'	4.13 (<i>t</i> , 8.5, 1H)	69.43	4.78 (<i>t</i> , 8.0, 1H)	73.09	5.33 (<i>t</i> , 5.7, 1H)	74.94
5'	3.89 (<i>m</i> , 1H)	75.90	3.98 (<i>td</i> , 8.0, 4.0, 1H)	82.03	4.18 (<i>m</i> , 1H)	79.07
6'	H _a : 4.48 (<i>brd</i> , 12.0, 1H) H _b : 4.31 (<i>brdd</i> , 12.0, 5.5, 1H)	60.61	H _a : 4.05 (<i>d</i> , 12.0, 1H) H _b : 4.13 (<i>d</i> , 12.0, 1H)	62.90	4.31 (<i>dd</i> , 12.0, 4.8, 2H)	63.61
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	170.68
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	170.47
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	170.08
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	170.08
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	170.08
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	169.90
<u>COCH₃</u>	-	-	-	-	-	190.65

ตารางที่ 2 (ต่อ) แสดงข้อมูล ^1H NMR และ ^{13}C NMR ของสาร 3, 4 และ Ac4

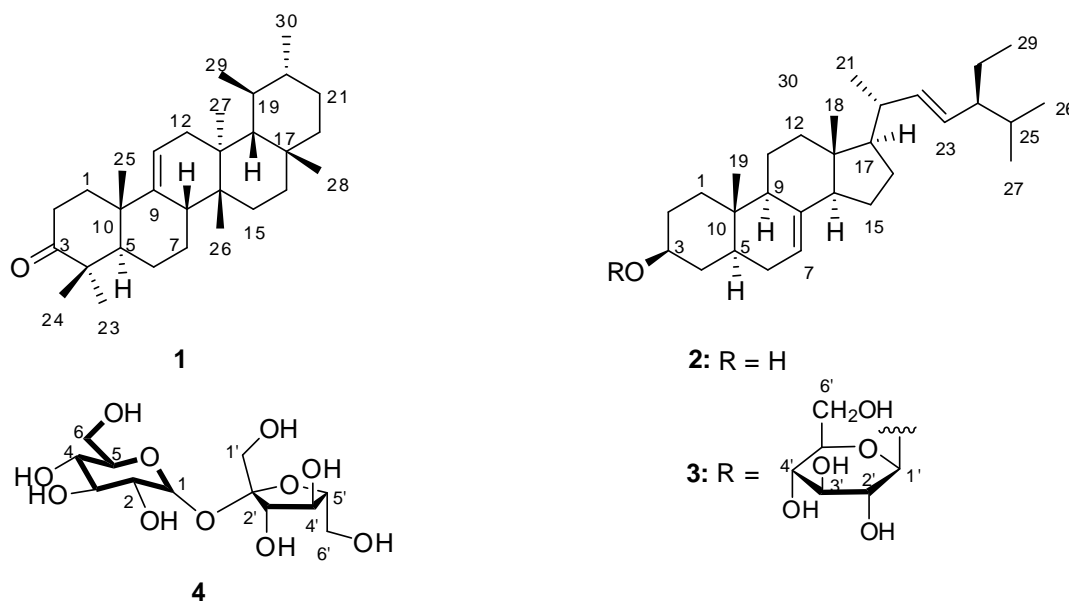
ตำแหน่ง	3^d		4^b		Ac4 ^c	
	$\delta_{\text{H}}, \text{mult.}, J$ (Hz)	δ_{C} (ppm)	$\delta_{\text{H}}, \text{mult.}, J$ (Hz)	δ_{C} (ppm)	$\delta_{\text{H}}, \text{mult.}, J$ (Hz)	δ_{C} (ppm)
COCH ₃	-	-	-	-	-	169.50
COCH ₃	-	-	-	-	2.10 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.02 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.05 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.10 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.12 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.18 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.11 (s, 3H)	20.60
COCH ₃	-	-	-	-	2.12 (s, 3H)	20.60

^a maybe interchange

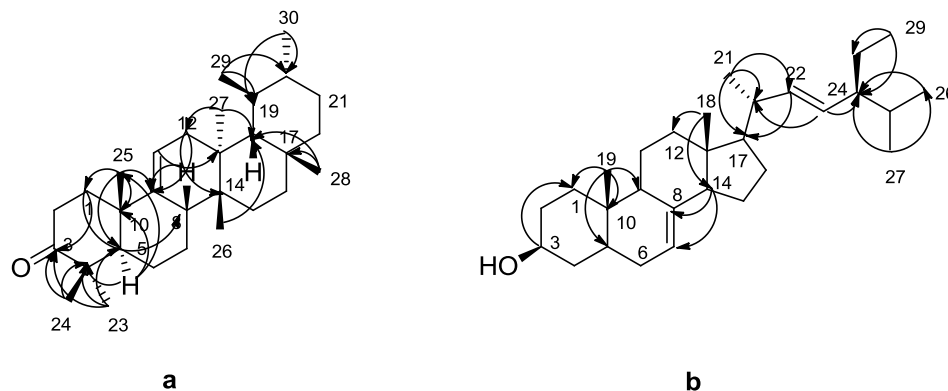
^b ^1H NMR (500 MHz), in pyridine-*d*₅, ^{13}C NMR (125 MHz), in pyridine-*d*₅

^c ^1H NMR (300 MHz), in CDCl₃, ^{13}C NMR (75 MHz), in CDCl₃

^d ^1H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (125 MHz), in pyridine-*d*₅ + CDCl₃ (4:1 โดยปริมาตร)



ภาพที่ 1 โครงสร้างของสาร 1-4



ภาพที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ HMBC บางส่วนของสาร 1 (a) และ 2 (b)

สรุปผลการวิจัย

จากการนำส่วนสกัดหยาบเมทานอลของกิ่งและลำต้นของอัคคีทวาร มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางโครมาโทกราฟี สามารถแยกสารใหม่ได้ จำนวน 1 สาร คือ bauer-9-en-3-one (1) และสารที่มีการรายงานโครงสร้างแล้ว จำนวน 3 สาร คือ spinasterol (2), spinasteryl- β -D-glucopyranoside (3) และ sucrose (4) ซึ่งสาร 1, 3 และ 4 พบครั้งแรกจากกิ่งและลำต้นของอัคคีทวาร

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี [Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Office of the Higher Education Commission, Ministry of Education (OHEC)] ที่สนับสนุนทุนวิจัยบางส่วน และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ สารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งเครื่องมือ ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Achari, B., Chaudhuri, C., Saha, C. R., Dutta, P. K. and Pakrashi, S. C. (1990). A clerodane diterpene and other constituents of *Clerodendron inerme*. *Phytochemistry*, 29 (11), 3671-3673.
- Akihisa, T., Matsubara, Y., Ghosh, P., Thakur, S., Shimizu, N., Tamura, T. and Matsumoto, T. (1988). The 24 α - and 24 β -epimers of 24-ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol in two *Clerodendrum* species. *Phytochemistry*, 27 (4), 1169-1172.
- Akihisa, T., Tamura, T., Matsumoto, T., Kokke, W. C. M. C., Ghosh, P. and Thakur, S. (1990). (22Z,24S)-Stigmasta-5,22,25-trien-3 β -ol and other novel sterols from *Clerodendrum scadens*: first report of the isolation of a cis- Δ^{22} -unsaturated sterol from a higher plant. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 8, 2213-2218.

- Barua, A. S., Chowdhury, A. and Adityachaudhury, N. (1989). Chemical investigations of *Clerodendrum fragrans* and *Clerodendrum siphonanthus*. *Indian Journal of Chemistry*, 28B, 878-879.
- Çalis, G., Hosny, M. and Yürüker, A. (1994). Inerminosides A1, C and D, three iridoid glycosides from *Clerodendrum inerme*. *Phytochemistry*, 37 (4), 1083-1085.
- Dong, X. P., Qiao, R. X., Guo, L., Xie, J. and Liu, B. (1999). The chemical constituents of *Clerodendrum bungei* Steud. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa*, 11 (5), 8-10.
- Ganapaty, S. and Rao, D. V. (1985). Triterpenoids of the stem bark of *Clerodendrum nerifolium*. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 47 (4), 167-168.
- Gritsanapan, W., Sommanabandhu, A. and Suriyapananont, S. (1998). Gardening Herbs. Bangkok. Medical Media Printing House, 1. (in Thai)
- Gunasegaran, R., Recio, M. C., Alcaraz, M. J. and Nair, A. G. R. (1993). Additional constituents from *Clerodendrum indicum* L. (Verbenaceae). *Phamazie*, 48 (2), 151-152.
- Jaya, B. G., Naidu, K. C. and Ganapaty, S. (1997). Phytochemical examination of the stem of *Clerodendrum serratum* (L) Moon. *Indian Drugs*, 34 (4), 208-210.
- Kojima, H., Sato, N., Hatano, A. and Ogura, H. (1990). Sterol glucosides from *Prunella vulgaris*. *Phytochemistry*, 29 (7), 2351-2355.
- Leeratiwong, C. (2001). The genus *Clerodendrum* L. (Lemiaceae) in Thailand. Master of Science Thesis in Biology, Graduate School, Khon Kaen University.
- Lin, Y. L., Kuo, Y. H. and Chen, Y. L. (1989). Two new clerodane-type diterpenoids, clerodinins A and B, from *Clerodendron brachyanthum* Schauer. *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 37 (8), 2191-2193.
- Lin, Y. L., Kuo, Y. H. and Chen, Y. L. (1989). Three new clerodane-type diterpenoids, clerodinin C, clerodinin D and clerodiol. *Heterocycles*, 29 (8), 1489-1495.
- Nair, A. G. R., Vandaantham, T. N. C. and Kannabiran, B. (1979). Polyphenol components of *Clerodendrum serratum*. *Current Science*, 48 (10), 440-441.
- Nishida, T., Enzell, C. R. and Morris, G. A. (1986). Concerted use homo- and hetero-nuclear 2D NMR: ^{13}C and ^1H assignment of sucrose octaacetate. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 24 (2), 179-182.
- Qi, J., Shi, R. F., Yu, J. M., Li, Y., Yuan, S. T., Yang, J. Z., Hu, J. M. and Jia, A. Q. (2016). Chemical constituents from leaves of *Camellia nitidissima* and their potential cytotoxicity on SGC7901 cells. *Chinese Herbal Medicines*, 8 (1), 80-84.
- Smittinand, T. (2001). Thai plant names. Bangkok: The Forest Herbarium, Royal Forest Dept. (in Thai)
- Tian, J. and Sun, H. D. (1999). Chemical constituents of *Clerodendrum indicum*. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa*, 11 (3), 1-5.

Tian, X. D., Min, Z. D., Xie, N., Lei, Y., Tian, Z. Y., Zheng, Q. T., Xu, R. N., Tanaka, T., Inuma, M. and Mizuno, M. (1993). Abietane diterpenes from *Clerodendron cyrtophyllum*. *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 41 (8), 1415-1417.

Wandji, J., Tillequin, F., Mulholland, D., Wandsi, J. D., Fomum, T. Z., Fuendjiep, V., Libot, F. and Tsabang, N. (2002). Fatty acid ester of triterpenoids and steroid glycosides from *Gambeya africana*. *Planta Medica*, 68, 822-826.

Wei, X. M., Zhu, Q. X., Chen, J. C. and Cheng, D. L. (2000). Two new iridoid glucosides from *Clerodendrum serratum*. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 21 (11), 1675-1678.