

องค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญในรากศัตเค้า (Randia siamensis(Craib.))



นางสาว ภัทรา ลาภิกานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย - จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2526

ISBN 974-561-875-6

011282

I16838994

MAJOR CHEMICAL CONSTITUENTS IN THE ROOT OF
RANDIA SIAMENSIS(CRAIB.)

Miss Pattra Lapikanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1983

ISBN 974-561-875-6

Thesis Title Major Chemical Constituents in the Root of
Randia siamensis (Craib.)

By Miss Pattra Lapikanon

Department Chemistry

Thesis Advisor Associate Prof. Phichai Tovivich, Ph.D.



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

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

Thesis Committee

Maen Amorasit
.....Chairman
(Associate Professor. Maen Amorasit)

Padet Sidisunthorn
.....Member
(Professor. Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

Maria Halina Burzynska
.....Member
(Dr. Maria Halina Burzynska)

Phichai Tovivich
.....Member
(Associate Professor. Phichai Tovivich, Ph.D.)

Thesis Title Major Chemical Constituents in the Root of Randia
siamensis(Craib.)

Name Miss Pattra Lapikanon

Thesis Advisor Associate Prof. Phichai Tovivich, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1982



Abstract

Randia siamensis Craib, in Rubiaceae family, is widely distributed in Thailand and has been used as a folklore medicine for inducing abortion. In this course of study some major chemical constituents in the root of this particular species have been investigated. The methanolic extract of dried root was fractionated with n-Hexane, Chloroform and n-Butanol successively. Several compounds were isolated, purified and characterized as D-Mannitol, a mixture of β -Sitosterol and Campesterol, 3β -Acetyl oleanolic acid, 3-O-[α -L-arabinopyranosyl] oleanolic acid and 3β , 29-dihydroxy-olean-12-ene-28-oic acid or Mesembryanthemoidigenic acid. The structural elucidation of these compounds was carried out by means of spectroscopic and chromatographic techniques as well as by comparisons with their respective authentic samples. This is the first report on the occurrence of these compounds in this particular species.

หัวข้อวิทยานิพนธ์ องค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญในรากคัตเค้า (Randia siamensis(Craib.))
โดย นางสาว กัทรา ลาภิกานนท์
ภาควิชา เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.พิชัย โตวิชัย
ปีการศึกษา 2525



บทคัดย่อ

คัตเค้า มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า Randia siamensis Craib. เป็นพืชในตระกูล Rubiaceae พบได้ทั่วไปในทุกภาคของประเทศไทย และมีความเชื่อกันมาแต่โบราณว่า คัตเค้าเป็นพืชที่มีฤทธิ์ในการขับระดูอย่างแรง ทำให้สตรีมีครรภ์แท้งได้ ในการศึกษานี้ได้ทำการหาส่วนประกอบของสารเคมีในรากของคัตเค้า โดยนำเอารากที่แห้งของคัตเค้า มาบดให้ละเอียดและสกัดด้วยเมทานอล (Methanol) แล้วนำส่วนของเมทานอล (Methanol) ไประเหยไล่ตัวทำละลายออก จึงนำมาสกัดด้วย นอรัล-เฮกเซน (n-Hexane), คลอโรฟอร์ม (Chloroform) และ นอรัล-บิวทานอล (n-Butanol) ตามลำดับ ปรากฏว่ามีสารประกอบทางเคมีหลายชนิดที่แยกออกมาได้ เมื่อทำให้บริสุทธิ์แล้วจึงนำไปพิสูจน์หาสูตรโครงสร้าง โดยใช้วิธีทางสเปกโตรสโกปี (Spectroscopic techniques) และโครมาโตกราฟี (Chromatographic techniques) สารประกอบเหล่านี้ได้แก่ ดี-แมนนิทอล (D-Mannitol), ของผลัมระหว่าง เบต้า-ซิโตสเตอรอล และแคมเฟสเตอร์ (β-Sitosterol and Campesterol), กรด 3-เบต้า-อะเซทิลโอเลอิก (3β-Acetyl oleanolic acid), 3-โอ-แอลฟา-แอล-อราไบโนไพราโนซิล โอลีโนลิก แอซิด (3-O-α-L-Arabinopyranosyl oleanolic acid) และกรด มีเซมบรียนทีโมยิจีนิก หรือ 3-เบต้า, 29-ไดไฮดรอกซี-โอเลอิก-12-เอ็น-28-โออิก แอซิด (Mesembryanthemoidigenic acid or 3β, 29-dihydroxy-olean-12-ene-28-oic acid).

ACKNOWLEDGEMENT



I would like to express my gratitude to Associate. Prof. Dr. Phichai Tovivich, my supervisor in Thailand, for his helpful suggestions and valuable assistance throughout the entire project.

I am indebted to my supervisor in Korea, Prof. Dr. Won Sick Woo at the Natural Products Research Institute, Seoul National University Seoul, Korea, for his generous guidance and supervision during my research work in Korea.

My sincere thanks are to Dr. Maria Halina Burzynska for her valuable discussions and assistance during the preparation of this thesis.

I would like to express my greatest appreciation to my parents for their encouragement and help in collecting the sample with patience and willingness.

Finally, I gratefully acknowledge the financial support from UNESCO and KOSEF during my stayed in Korea for a period of 8 months in doing the research for this project at the Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea.

Contents



	Page
Abstract in English	iv
Abstract in Thai	v
Acknowledgement	vi
List of Figures	ix
List of Tables	xi
List of Schemes	xii
List of Abbreviations	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
- Botanical Aspects	1
- Chemical and Pharmacological Studies	1
CHAPTER II RESULTS AND DISCUSSION	6
- Extraction and Isolation	8
- Structural Elucidation of Compound 1	10
- Structural Elucidation of Compound 2	11
- Structural Elucidation of Compound 3	12
- Structural Elucidation of Compound 4	15
- Structural Elucidation of Compound 5	22
CHAPTER III EXPERIMENT	31
- Plant Material	31
- Chemical Reagents	31
- Equipment	31
- Column Chromatography	32

	Page
- Color Reactions	33
- Purification and Structural Elucidation	35
- Chemical Reactions	39
CHAPTER IV CONCLUSION	45
REFERENCES	70
VITA	76

List of Figures

No.	Page
1. Infrared spectrum of Compound 1	46
2. Infrared spectrum of Compound 1 hexaacetate	47
3. ^1H NMR spectrum of Compound 1 hexaacetate	48
4. Infrared spectrum of Compound 2	49
5. Mass spectrum of Compound 2	50
6. ^1H NMR spectrum of Compound 2 acetate	51
7. Gas liquid chromatogram of Compound 2	52
8. Infrared spectrum of Compound 3	53
9. Mass spectrum of Compound 3	54
10. ^1H NMR spectrum of Compound 3	55
11. Infrared spectrum of Compound 4	56
12. Gas liquid chromatogram of carbohydrate component of Compound 4	57
13. Mass spectrum of permethylated Compound 4	58
14. Gas liquid chromatogram of carbohydrate component of permethylated Compound 4	59
15. ^1H NMR spectrum of Compound 4 peracetate	60
16. Infrared spectrum of Product A	61
17. Infrared spectrum of Compound 5	62
18. Mass spectrum of Compound 5	63
19. Infrared spectrum of Compound 5 diacetate	64
20. Ultraviolet spectrum of Compound 5 diene	65

No.	Page
21. Infrared spectrum of Compound 5 mono bromo γ -lactone	66
22. Infrared spectrum of Compound 5 methyl ester	67
23. Infrared spectrum of Compound 5 triol	68
24. ^1H NMR spectrum of Compound 5 methyl ester diacetate	69

List of Tables.

No.	Page.
1. Steroids found in Randia genus.	2
2. Triterpenoid sapogenins and free acids found in Randia genus.	3
3. Chemical shifts, calculated and observed, of the angular methyl groups in Compound 3.	14
4. Chemical shifts, calculated and observed, of the angular methyl groups in Compound 5.	30
5. Yields of extracted products.	34

List of Schemes

No.	Page.
1. Results of pharmacological tests	7
2. Extraction and Isolation Procedure	9
3. Chemical reactions of Compound 4	16
4. Chemical reactions of Compound 5	23

List of Abbreviations.



a _x	axial
° C	degree Celsius
cm.	centimeter
Co-TLC	Concurrent Thin Layer Chromatography
cps	cycle per sec.
D	relative configuration in comparison with D-glyceraldehyde
d	doublet
Diff.	different
DMF	Dimethyl formamide
FID	Flame Ionization Detector
g	gram
GLC	Gas Liquid Chromatography
¹ H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
hrs.	hours.
Hz	Hertz.
IR	Infrared.
J	coupling constant
kg ^a	kilogram
l	litre
L	relative configuration in comparison with L-glyceraldehyde
M ⁺	Molecular ion
m	multiplet

(M) _d	molecular rotation difference
MHz.	Mega Hertz.
ml.	milliliter
min.	minute
mg.	milligram
m.m.	millimeter
mixed m.p.	mixed melting point
m.p.	melting point
MS	Mass spectroscopy
MW.	Molecular weight
nm.	nanometer
obs.	observe
ppm.	parts per million
RDA	Retro Diels-Alder reaction
R _f	Rate of flow in chromatography
R _t	Retention time
s	singlet
TLC	Thin Layer Chromatography
UV	Ultraviolet
v	volume
wt.	weight
(α) _D	optical rotation
λ _{max}	The wave length at maximum absorption