

## บทที่ 3

## ลํารูปและวิจารณ์ผลการทดลอง

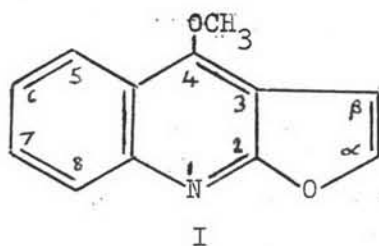


จากใบเขยตายแยกได้ลําร 3 ชนิด ซึ่งกำหนดให้เป็นลําร A, B และ C ตามลําดับ  
 ลําร A เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว m.p. 131 - 132<sup>o</sup> แยกออกมาจาก column (silica gel) เมื่อใช้  
 chloroform : n-hexane (1:1 โดยปริมาตร) เป็น solvent แล้วตกผลึกใน n-hexane  
 ลําร B เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลือง m.p. 176 - 178<sup>o</sup> แยกออกมาได้เมื่อใช้ chloroform:n-hexane  
 (3:1 โดยปริมาตร) เป็น solvent แล้วตกผลึกใน chloroform:n-hexane (1:1 โดยปริมาตร)  
 ลําร C เป็นผลึกสีขาว m.p. 159 - 160<sup>o</sup> แยกด้วย column alumina เมื่อใช้ chloroform:  
 n-hexane (1:1 โดยปริมาตร) เป็น solvent แล้วตกผลึกใน chloroform:n-hexane (1:3  
 โดยปริมาตร) ลํารทั้ง 3 นี้ละลายได้ดีใน chloroform, acetone, ethyl alcohol, methyl  
 alcohol, conc. HCl, glacial acetic acid ละลายใน ether ได้เล็กน้อย ลําร B  
 และ C ไม่ละลายใน n-hexane และให้ positive test กับ alkaloid reagents ทุก  
 ชนิด ลํารทั้ง 3 นี้จะเตรียมอนุพันธ์ picrate และ hydrochloride ของลํารทั้ง 3 นี้ได้ และ  
 ฟอกสีลํารละลาย KMnO<sub>4</sub> ในลํารละลายกรด

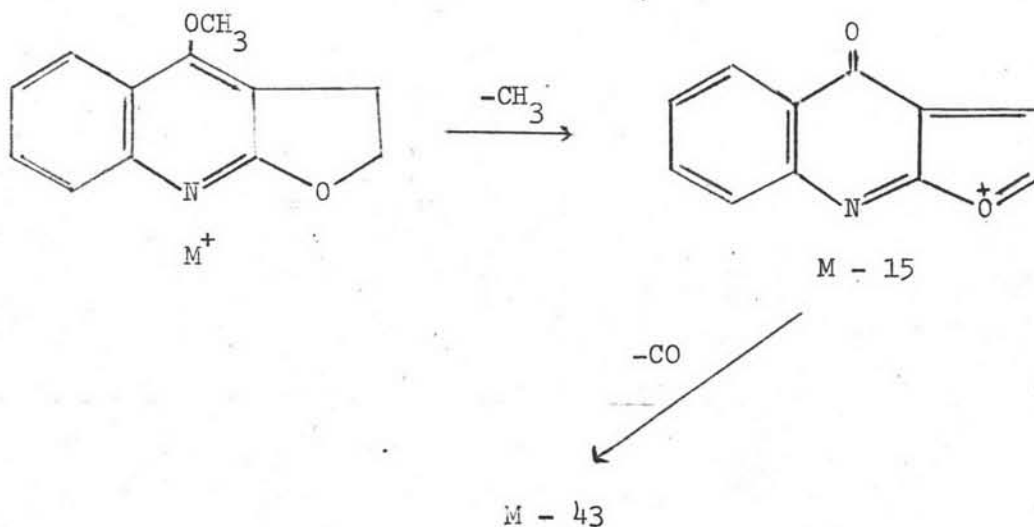
ลําร A m.p. 131 - 132<sup>o</sup> จากการวิเคราะห์มี C = 72.54 % H = 4.91 %  
 N = 6.82 % mol.wt. 199 (mass spectrum) ซึ่งตรงกับสูตร C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N คํานวณจากสูตรได้  
 C = 72.35 % H = 4.55 % N = 7.03 % ให้ spectral data ดังต่อไปนี้ UV spectrum  
 (รูปที่ 1 หน้า 11) ของลํารนี้ให้  $\lambda_{\text{max}}$  ethyl alcohol 329.6 loge 1.5, 310.1 nm loge  
 1.58, 236.4 nm loge 2.4 และ 211 nm loge 2.3 แสดงว่าในโมเลกุลของลํารมี  
 conjugated double bond ของพวก aromatic system, IR spectrum (รูปที่ 2 หน้า  
 12) ให้ characteristic peaks ( $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ , cm<sup>-1</sup>) ที่บ่งว่ามี =CH stretching  
 vibration ของ furan ring (3160, 3130), =CH stretching vibration ของ  
 C=C (3040, 3010), C-H stretching vibration ของ O-CH<sub>3</sub> (2960, 2860),  
 Quinoline ring vibration (1625), =C-O-C stretching vibration (1265, 1210),

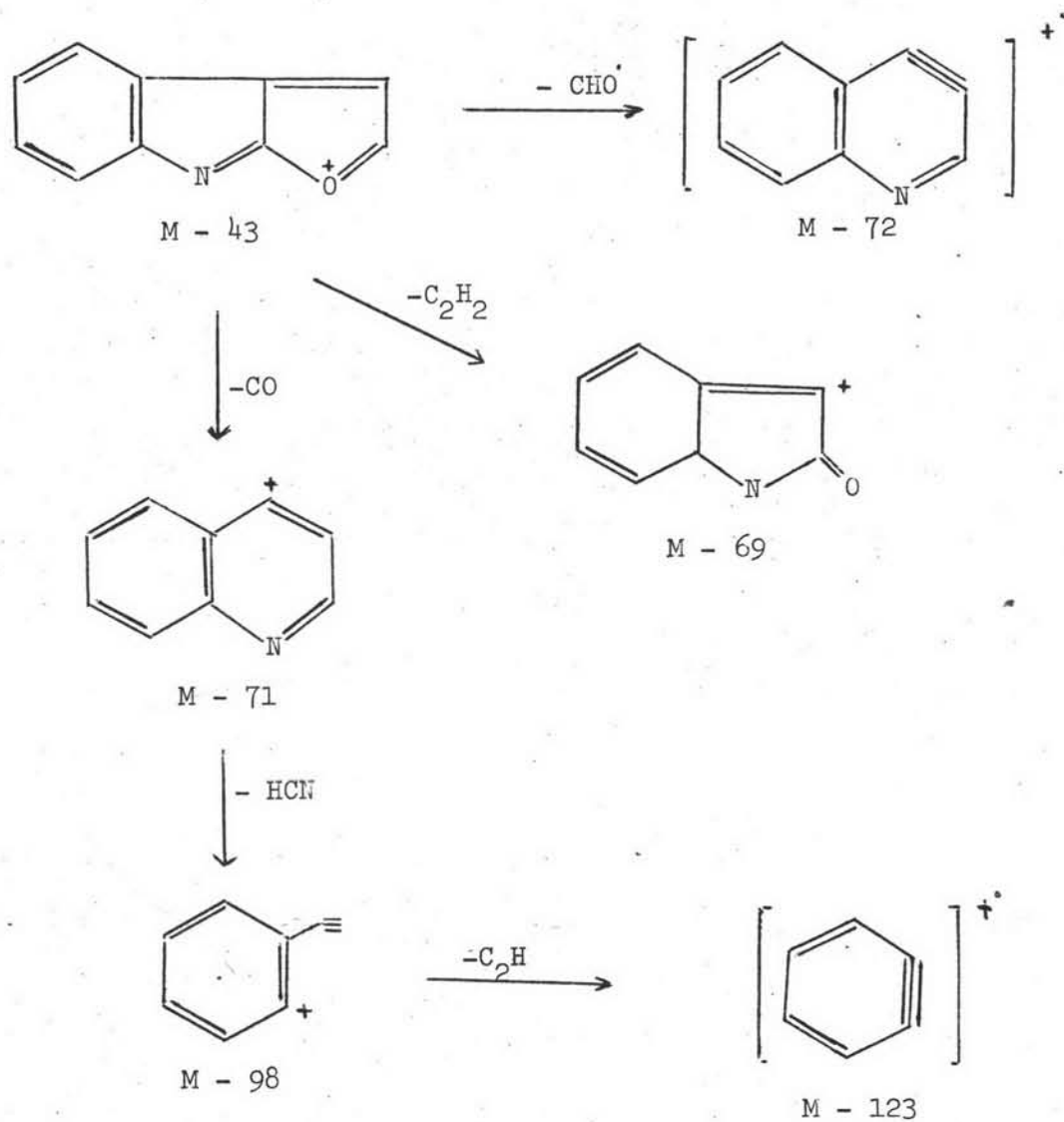
disubstituted benzene (1580, 775, 720),  $^1\text{H-NMR}$  spectrum (ใน  $\text{CDCl}_3$  ตามรูปที่ 3 หน้า 15) ให้ signals ที่  $\delta 4.45$  เป็น singlet ของ 3H ได้แก่  $\text{O-CH}_3$  ที่อยู่ในตำแหน่งที่ 4 ของ Quinoline ring, ที่  $\delta 6.90$  และ  $7.60$  เป็น doublet ของแต่ละ 1H ค่า  $J = 3\text{Hz}$  ซึ่งอยู่ใน furan ring ที่ตำแหน่ง  $\beta$  และ  $\alpha$  ตามลำดับ, ที่  $\delta 7.97$  และ  $8.24$  เป็น doublet ของแต่ละ 1H ค่า  $J \sim 2, 8\text{ Hz}$  ได้แก่ aromatic proton ตำแหน่งที่ 8 และ 5 ตามลำดับ ที่  $\delta 7.43$  และ  $7.65$  เป็น multiplet ของแต่ละ 1H ค่า  $J \sim 2, 7, 8\text{ Hz}$  ได้แก่ aromatic proton ตำแหน่งที่ 7 และ 6 ตามลำดับ เมื่อนำสาร A มาทำปฏิกิริยากับ picric acid ได้ picrate ของสาร A (m.p.  $166 - 167^\circ$ ) ( $166 - 167^{\circ 11}$ )

จากการศึกษาผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารต่าง ๆ ทำให้เชื่อได้ว่าสาร A น่าจะเป็นสารสูตร I ซึ่งให้ spectral data และ chemical data ตรงตามที่กล่าวมาข้างบน และนอกจากนี้ mass spectrum<sup>12</sup> ได้สนับสนุนโครงสร้างดังกล่าว โดยแสดงถึง molecular ions ที่ 76,



101, 128, 140, 156, 168, 184, และ  $199\text{ M}^+$  ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของสารแตกออกเป็น ions ต่าง ๆ ตาม scheme I





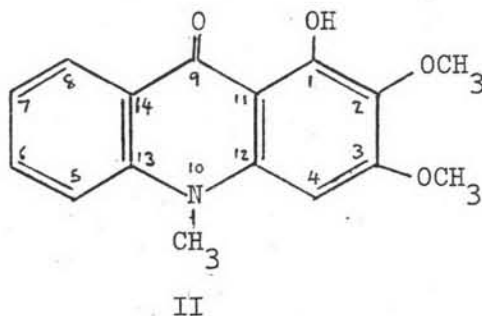
Scheme 1

ตั้งนั้นสาร A (m.p 131-132°) ที่แยกได้จากใบเขยตาย จึงเชื่อได้ว่าเป็น dictamine (4 - methoxy furoquinoline) พบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1930 โดย H. Thoms and Constantin Dambergis จากรากของ *Dictamnus albus* ตระกูล Rutaceae.<sup>11</sup>

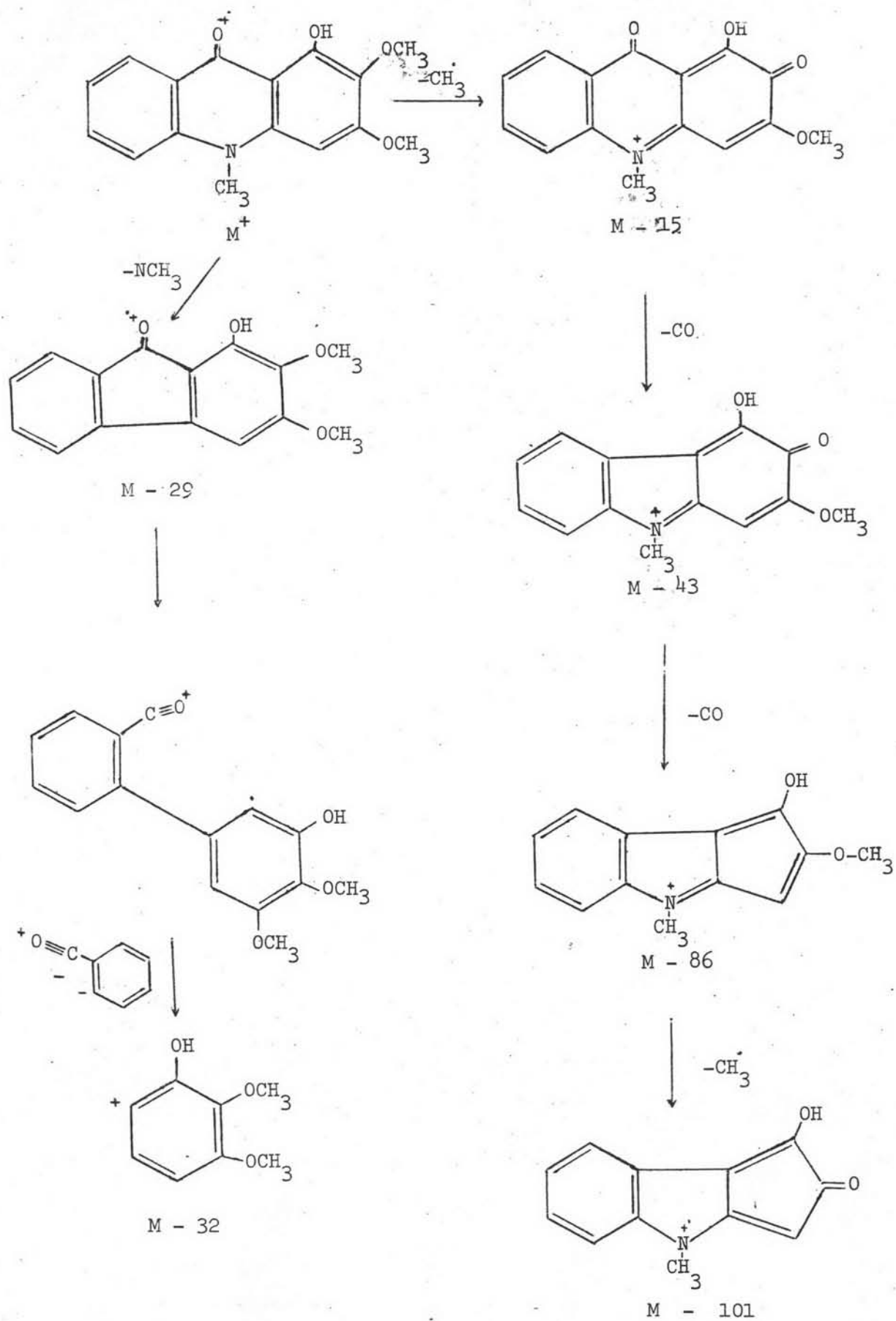
สาร B, m.p. 176 - 178<sup>o</sup>. จากการวิเคราะห์หมี C = 67.44 % H = 5.37 %  
 N = 5.33 % mol. wt. 285 (mass spectrum) ซึ่งตรงกับสูตร  $C_{16}H_{15}O_4N$  คำนวณ  
 จากสูตรได้ C = 67.36 % H = 5.23 % N = 4.91 % ให้ spectral data และคุณสมบัติ  
 ทางเคมีดังต่อไปนี้ UV spectrum (รูปที่ 4 หน้า 18) ของสารนี้ให้  $\lambda_{\text{ethyl alcohol}}^{\text{max}}$  3.98 nm  
 $\log \epsilon$  0.86, 324 nm  $\log \epsilon$  0.78, 277 nm  $\log \epsilon$  1.94 แสดงว่าโมเลกุลของสารมี conjugated  
 double bond ของพวก aromatic system และมี functional group ที่มี lone pair  
 electron อยู่ด้วย, IR spectrum (รูปที่ 5 หน้า 19) ให้ characteristic peaks  
 ( $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$ ) ที่บ่งว่ามี -O-H stretching vibration ของ hydrogen bonded (3450),  
 =CH- stretching vibration ของ aromatic (1325), =C-O-C stretching vibration  
 (1285, 1255), =CH- out of plane bending vibration ของ isolated H (850),  
 disubstituted benzene (1600, 1560, 760, 750),  $^1\text{H-NMR}$  spectrum (ใน  $\text{CDCl}_3$  ตาม  
 รูปที่ 6 หน้า 22) ให้ signals ที่  $\delta$  3.67 เป็น siglet ของ 3H ได้แก่ N-CH<sub>3</sub> ตำแหน่งที่  
 10, ที่  $\delta$  3.88 และ 3.94 เป็น siglet ของ 6H ได้แก่ -OCH<sub>3</sub> 2 groups ซึ่งอยู่ใน  
 aromatic ตำแหน่งที่ 2 และ 3 ที่  $\delta$  6.07 เป็น singlet ของ 1H ได้แก่  
 aromatic proton ตำแหน่งที่ 4 ซึ่งอยู่ที่ up field กว่า aromatic proton ทั่ว ๆ ไป  
 เนื่องจากมี hetero atom ขนาบข้างอยู่<sup>13</sup>, ที่  $\delta$  7.18 และ 7.64 เป็น double triplet  
 ของแต่ละ 1H ค่า J  $\sim$  3, 7.5 Hz ได้แก่ aromatic proton ตำแหน่งที่ 7 และ 6 ตามลำดับ  
 ที่  $\delta$  7.39 เป็น doublet ของ 1H มีค่า J - 9 Hz ได้แก่ aromatic proton ตำแหน่งที่ 5  
 ที่  $\delta$  8.25 เป็น double doublet ของ 1H มีค่า J - 3, 8 Hz ได้แก่ aromatic  
 proton ตำแหน่งที่ 8, ที่  $\delta$  13.76 เป็น singlet ของ 1H ได้แก่ hydrogen bonded  
 ของ phenolic group,  $^{13}\text{C-NMR}$  (ใน  $\text{CDCl}_3$ , ppm-Jeol model W-80<sup>14</sup> แสดงถึงคาร์บอน  
 อะตอมที่อยู่ในตำแหน่งต่าง ๆ คือ 34(H<sub>3</sub>C-N-), 55(H<sub>3</sub>C-O- ที่ C<sub>3</sub>) 60(H<sub>3</sub>C-O ที่ C<sub>2</sub>) 86(C<sub>4</sub>)  
 105(C<sub>11</sub>), 114(C<sub>14</sub>), 121(C<sub>2</sub>), 126(C<sub>5,7</sub>), 133(C<sub>6,8</sub>) 140(C<sub>12</sub>), 142(C<sub>1</sub>),  
 156(C<sub>13</sub>), 159(C<sub>3</sub>), 180(C<sub>9</sub>)

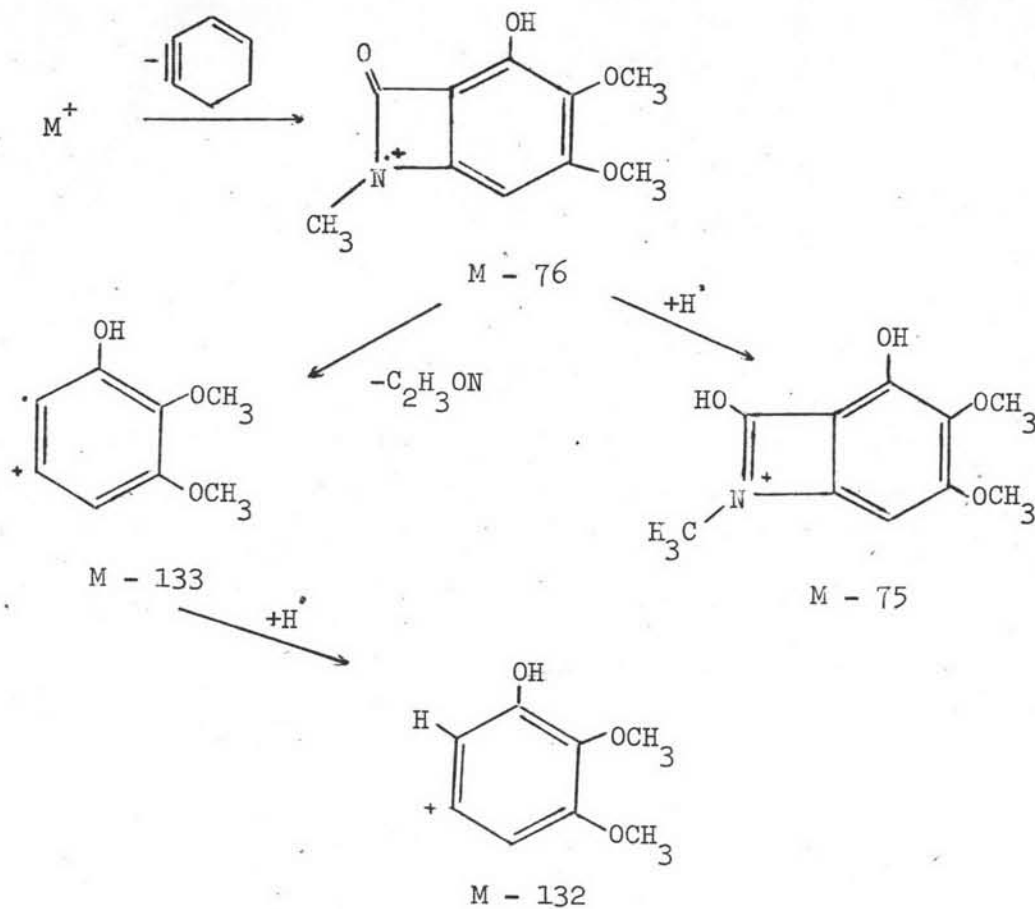
เมื่อนำสาร B มาละลายใน methyl alcohol แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับ ferric chloride solution ให้สารละลายสีเขียวเข้มแสดงว่าสาร B มี phenolic group อยู่ในโมเลกุล  
 นำสาร B มาทำปฏิกิริยากับ acetic anhydride ใน pyridine ได้ acetate ของสาร B มี m.p. 209 - 210° (210 - 211°<sup>9</sup>) mol. wt. 327 (mass spectrum) และจาก <sup>1</sup>H-NMR (ใน CDCl<sub>3</sub> รูปที่ 12 หน้า 37) ที่ δ 2.6 เป็น singlet ของ 3H ได้แก่ -C-CH<sub>3</sub> ซึ่งต่างจาก <sup>1</sup>H-NMR ของสาร B ในรูปที่ 6 หน้า 22 แสดงว่าในโมเลกุลของสาร B มี phenolic group อยู่ 1 group

จากการศึกษาผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารต่าง ๆ ทำให้เชื่อได้ว่าสาร B น่าจะเป็นสูตร II ซึ่งให้ spectral data และ chemical data ตรงตามที่กล่าวมาข้างบนและนอกจากนี้ mass spectrum ได้สนับสนุนโครงสร้างดังกล่าวโดย



แสดงถึง molecular ions ที่ 153, 168, 199, 210, 242, 256, 270, และ 285 M<sup>+</sup>  
 ที่สำคัญได้แก่ 153 (M - 132), 168 (M - 117), 199 (M - 86), 210 (M - 75), 242 (M - 43)  
 และ 270 (M - 15) ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของสารแตกออกเป็น ions ต่าง ๆ ตาม scheme 2





Scheme 2

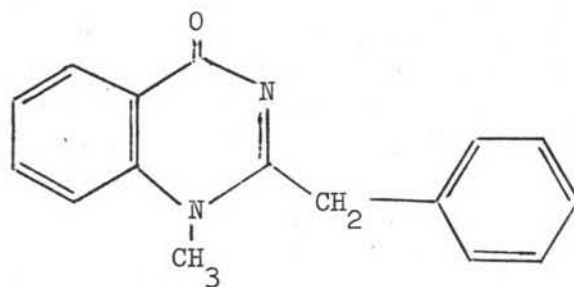
ตั้งนั้นสาร B (m.p. 176 - 178<sup>o</sup>) ที่แยกได้จากใบเขยตาย จึงเชื่อได้ว่าเป็น arborinine (1 - hydroxy - 2, 3- methoxy - 10 - methyl acridone) พบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1952 R.N. Chakravarti and S.C. Chakravarti จากใบของ *Glycosmis arborea* ตระกูล Rutaceae.<sup>15</sup>

สาร C (m.p. 159 - 160°) จากการวิเคราะห์มี C = 76.06 % H = 5.59 % ,  
 N 11.13 % mol. wt. 250 (mass spectrum) ซึ่งตรงกับสูตร  $C_{16}H_{14}ON_2$  คำนวณจาก  
 สูตรได้ C = 76.80 % , H = 5.60 % N = 11.2 % ให้ spectral data และคุณสมบัติทาง  
 เคมีดังต่อไปนี้ UV spectrum (รูปที่ 7 หน้า 25) ของสารนี้ให้  $\lambda_{\text{max}}^{\text{ethyl alcohol}}$  305  
 $\log \epsilon$  1.36, 230 nm  $\log \epsilon$  1.7, 207 nm  $\log \epsilon$  1.85 แสดงว่าในโมเลกุลของสารมี  
 conjugated double bond ของพวก aromatic system อยู่ด้วย IR spectrum (รูปที่ 8  
 หน้า 26) ให้ characteristic peaks ( $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ที่บ่งว่ามี -CH stretching  
 vibration ของ -CH<sub>3</sub>- (3080) = CH stretching vibration ของ C=C (3060,  
 3030) -CH stretching vibration ของ -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> (2940, 2860) C=O  
 stretching vibration (1640), C=N linkage in quinazol - 4 - one ของ  
 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\text{C}}^{\text{16}}$  (1530, 1495), C - N stretching vibration ของ aromatic  
 (1340, 1290), mono-substituted benzene (1650, 1600, 715 และ 690)  
 disubstituted benzene (810, 800, 775), <sup>1</sup>H NMR spectrum (ใน CDCl<sub>3</sub> รูปที่ 9  
 29) ให้ signals ที่  $\delta$  3.6 เป็น singlet ของ 3H ได้แก่ -NCH<sub>3</sub> ที่  $\delta$  4.18 เป็น  
 singlet ของ 2H ได้แก่ -CH<sub>2</sub>Ar, ที่  $\delta$  7.2 - 8.4 เป็น multiplet ของ 9H  
 ได้แก่ aromatic proton ทั้ง 2 ring เมื่อนำสาร C มาทำปฏิกิริยา picric acid ได้  
 picrate ของสาร C m.p. 172° (172<sup>010</sup>), นำสาร C มาละลายใน hydrochloric  
 acid เจือจางและเมื่อทำให้แห้งได้ผลึกสีขาวใส m.p. 215° d<sup>10</sup> และเมื่อนำสาร  
 มาละลายใน ethyl alcohol แล้ว hydrogenation โดยใช้ Pd/C เป็น catalyst ได้ dihydro  
 derivative ของสาร C มี m.p. 197 - 198° (199 - 201<sup>010</sup>) นำ dihydro  
 derivative ของสาร C มาตรวจด้วยเครื่อง IR, <sup>1</sup>H-NMR ปรากฏว่าจาก IR spectrum  
 ที่  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$  1530, 1495 ไม่แสดง characteristic peak ของ C=N และ  
<sup>1</sup>H-NMR (ใน CDCl<sub>3</sub>) รูปที่ 14 หน้า 41) ที่  $\delta$  6.85 เป็น singlet ของ 1H ได้แก่ N-H  
 ที่ติดอยู่กับ  $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Ar}$  และที่  $\delta$  4.85 เป็น multiplet ของ 1H ได้แก่ C - H ที่อยู่



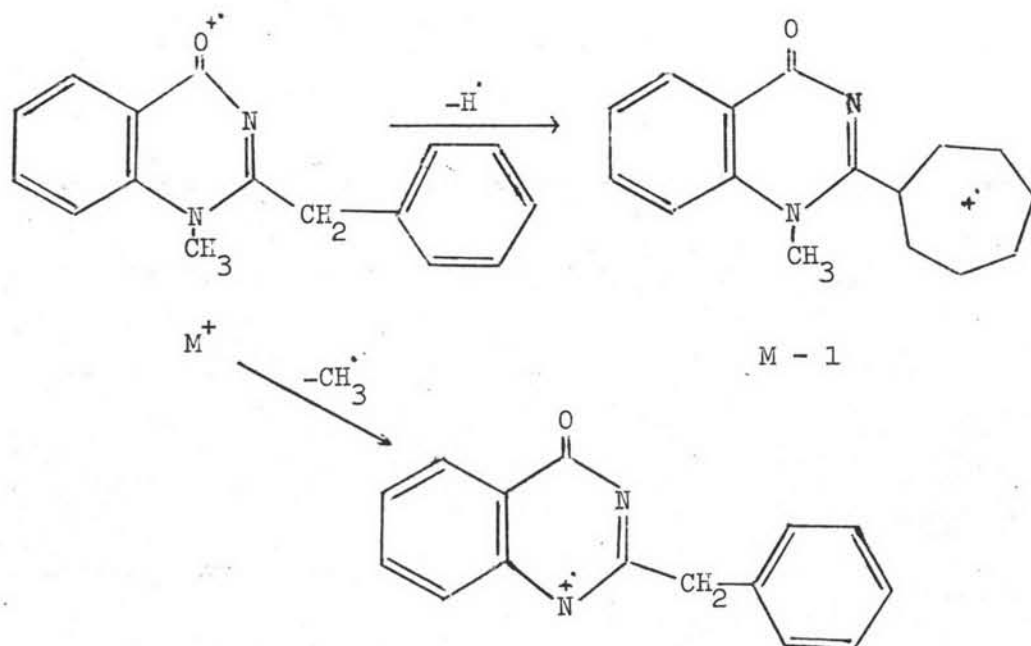
ระหว่าง N 2 ตัว ซึ่งต่างจาก  $^1\text{H-NMR}$  ของสาร C ในรูปที่ 9 หน้า 29) แสดงว่าใน โมเลกุลของสารมี double bond ที่เป็น C=N- อยู่ด้วย

จากการศึกษาผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารต่าง ๆ ทำให้เชื่อได้ว่าสาร C น่าจะเป็นสูตร III ซึ่งให้ spectral data และ chemical data ตรงตามที่กล่าวมาข้างบน และนอกจากนี้ mass spectrum ได้

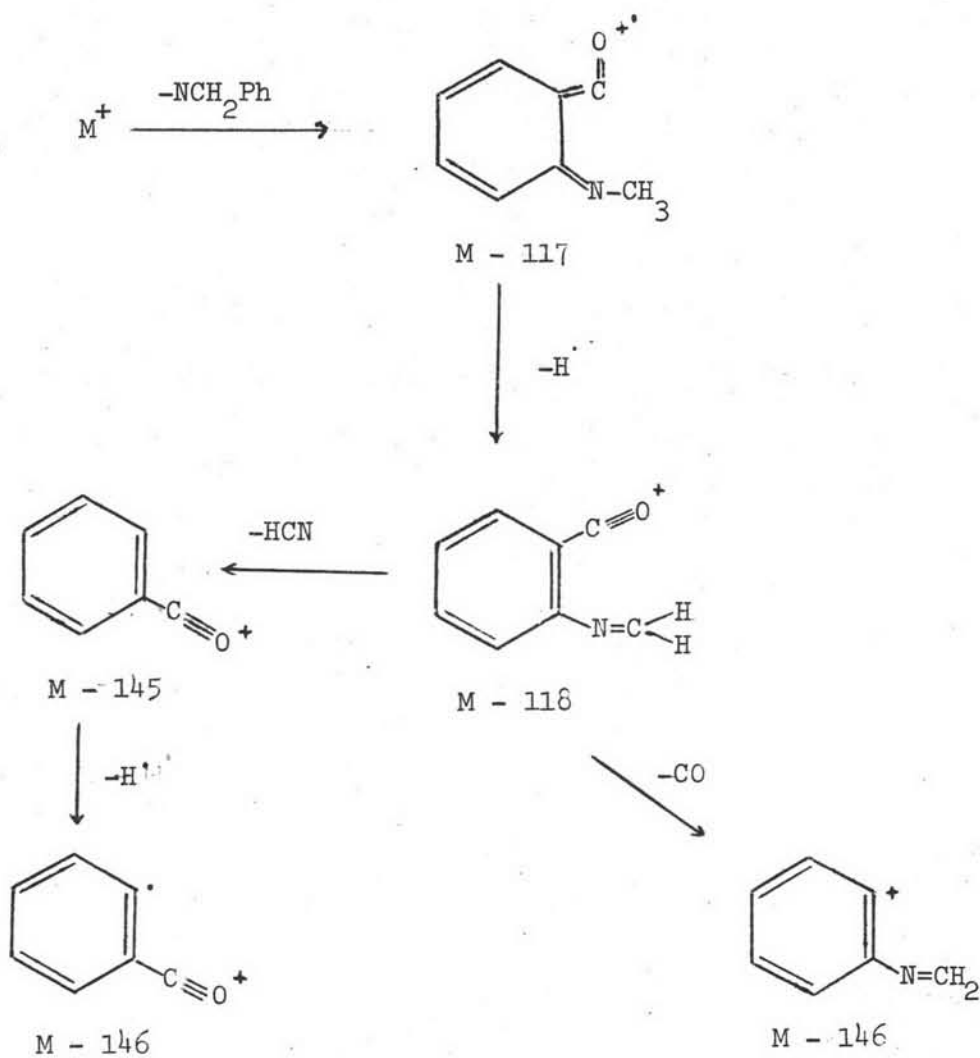


III

ล้นับล้นนโครงสร้างดังกล่าวโดยแสดงถึง molecular ions ที่ 104, 105, 132, 133, 235, 249 และ 250 M<sup>+</sup> ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของสารแตกออกเป็น ions ต่าง ๆ ตาม scheme 3



M - 15



Scheme 3

ดั่งนั้นสาร C (m.p. 159 - 160°) ที่แยกได้จากใบเขยต่ายจึงเชื่อได้ว่าเป็น  
 arborine (2-benzyl-1-methyl quinazol-4-one) พบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1953 โดย  
 D. Chakravati and R.N. Chakravati จากใบของ *Glycosmis arborea* ตระกูล  
 Rutaceae<sup>17</sup>