

國立臺灣大學醫學院藥學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Pharmaceutical Sciences


College of Medicine

National Taiwan University

Master Thesis

華中五味子果實與紅果柃木枝葉之活性成分研究

Studies on the Bioactive Constituents from
the Fruits of *Schisandra sphenathera* and
the Twigs and Leaves of *Dysoxylum hongkongense*



蔡耀慶

Yao-Ching Tsai

指導教授：沈雅敬 博士

Advisor: Ya-Ching Shen, Ph.D.

中華民國 101 年 6 月

June 2012

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

中文題目：

華中五味子果實與紅果柃木枝葉之活性成分研究

英文題目：

Studies on the Bioactive Constituents from the Fruits of
Schisandra sphenanthera and the Twigs and Leaves of
Dysoxylum hongkongense

本論文係蔡耀慶君(學號 R99423002)在國立臺灣大學藥學系、
所完成之碩士學位論文，於民國 101 年 6 月 25 日承下列考試委員審
查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

沈雅敬 (簽名)

(指導教授)

謝琳文

周宏農

系主任、所長

顧紀華

(簽名)

謝辭

首先感謝沈雅敬教授給學生耀慶一個學習的機會，讓我能繼續專研天然物化學，並在實驗中給予指導與教誨，使我獲益良多，了解我的所見所聞仍是井底窺天，碩士班的畢業只是一個開始而已。也感謝臺大化學系郭悅雄名譽教授帶領毫無經驗的我踏入天然物化學的領域，適逢退伍後即進入母系擔任研究助理，期間培養出對研究的喜愛與從中獲得之成就感。

感謝臺大漁科所周宏農老師與長庚天然藥物所謝珮文老師撥冗親臨學生的口試報告，與會中提出許多深具思考性的問題，學生因此深獲良多啟發。並於論文寫作與指導上給予許多應遵循之方向，使得本論文更為完整。也感謝輔仁大學生命科學系郭育綺老師實驗室、長庚大學天然藥物所黃聰龍老師實驗室與中國醫藥研究所郭曜豪老師實驗室在活性測定方面的協助。

在 1246 實驗室作實驗對我來說是輕鬆愉快地，因為實驗室的夥伴們總是可以維持歡樂的氣氛。感謝玉麒學長與家慶學長在實驗上的指導與課題外的啟發，感謝宜雯學姊辛苦地在周末來學校代測我諸多的樣品與課業上的指導，也謝謝苑瑋學姊、儒樑學長、筱晶學姊、Biljana Cvetanova、Priyanka Patil、賀禧、清傑、麗嫻在實驗室的陪伴。

感謝所有曾經幫助過我學習如何操作儀器的人，包括臺大化學系蘇仁寬先生(NMR)、黃守齡小姐(NMR)與張如瑋小姐(MASS)，藥學系陳建光學長(NMR)與蔡伊琳學姊(MASS)，使得我的實驗能順利進行。

感謝臺大椰風搖滾社，讓我認識許多在音樂上有共同喜愛的朋友們。

感謝家人從小到大一路的栽培，在此畢業後也即將邁入人生的下一個階段。

中文摘要

本論文分為兩個部分，第一部分為研究華中五味子(*Schisandra sphenanthera*)之萜類與木質酚素活性成分，第二部分為研究紅果柃木(*Dysoxylum hongkongense*)之萜類與固醇類活性成分。

華中五味子果實部位之乙醇萃取物，利用各式管柱色層分析方法分離化合物，實驗結果共分離出 24 個化合物，包括 8 個新的化合物，其中 1 個屬於木質酚素類化合物 Schiscupatetralin (A1)，7 個屬於倍半萜類化合物(-)-Cuparenic methyl ester (A2)、(-)-Cuparenol methyl ether (A3)、(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (A4, A5)、(+)- γ -Norcuparenol (A6)、Schisansphenin C (A7)、Schisansphenin D (A8)；以及 16 個已知化合物 Methylgomisin O (A9)、Arisantetralone A (A10)、Arisantetralone C (A11)、Gomisin C (A12)、Methylgomisin R (A13)、Gomisin S (A14)、Interiotherin A (A15)、Macelignan (A16)、Deoxyschizandrin (A17)、Campherenol (A18)、Chamigrenal (A19)、 γ -Cuparenal (A20)、Cuparenic acid (A21)、 δ -Cuparenol (A22)、*p*-Hydroxybenzoic acid (A23)、Kadsuric acid (A24)。

紅果柃木枝葉部位之乙醇萃取物，利用各式管柱色層分析方法分離化合物，實驗結果共分離出 18 個化合物，包括 14 個屬於雙萜類之新化合物 B1-B14，分別命名為 Dysongensins A-N，1 個首次於天然物中分離獲得之化合物 *cis*-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16-dion (B15)，以及 3 個已知化合物 3-Keto sclareolide (B16)、2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one (B17)、Isoscopoletin (B18)。

以上分離獲得之化合物利用核磁共振圖譜 1D NMR ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)及 2D NMR (HMQC、HMBC、COSY、NOESY)，並加上各種物理數據；如比旋光度、紅外線光譜、紫外線光譜、圓二色性光譜、高解析電灑式質譜，並利用化學資料庫 Reaxys 與 SciFinder 查詢相關文獻以鑑定結構。最後將所獲得之化合物進行抗病

毒、抗發炎與抗癌等生物活性檢測。

關鍵字：華中五味子、木質酚素、倍半萜類、紅果柞木、雙萜類、固醇類



Abstract

This thesis is divided into two parts. The first part is the phytochemical investigation of terpenoids and lignans from *Schisandra sphenanthera*. The second part is the exploration of terpenoids and steroids from *Dysoxylum hongkongense*.

Fractionation of the ethanol extract from the fruits of *Schisandra sphenanthera* has resulted in the isolation of twenty four compounds by extensive chromatography. Among them, schiscupatetralin A (**A1**), (-)-cuparenic methyl ester (**A2**), (-)-cuparenol methyl ether (**A3**), (-)-15-methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (**A4**, **A5**), (+)- γ -norcuparenol (**A6**), schisansphenin C (**A7**) and schisansphenin D (**A8**) are new compounds. In addition, sixteen known compounds were also isolated and characterized as methylgomisin O (**A9**), arisantetralone A (**A10**), arisantetralone C (**A11**), gomisin C (**A12**), methylgomisin R (**A13**), gomisin S (**A14**), interiotherin A (**A15**), macelignan (**A16**), deoxyschizandrin (**A17**), campherenol (**A18**), chamigrenal (**A19**), γ -cuparenal (**A20**), cuparenic acid (**A21**), δ -cuparenol (**A22**), *p*-hydroxybenzoic acid (**A23**) and kadsuric acid (**A24**).

Investigation of the ethanol extract from the twigs and leaves of *Dysoxylum hongkongense* led to the isolation of eighteen compounds by using chromatographic methods. Among them, compounds **B1-B14** are new diterpenoids designated dysongensins A-N. Compound **B15** named *cis*-5 α -pregn-17(20)-en-3,16-dion was obtained from natural source for the first time. Three known compounds, 2 β ,3 β ,4 β -trihydroxypregnan-16-one (**B16**), 3-keto sclareolide (**B17**) and isoscopoletin (**B18**) were also isolated.

The above structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis such as

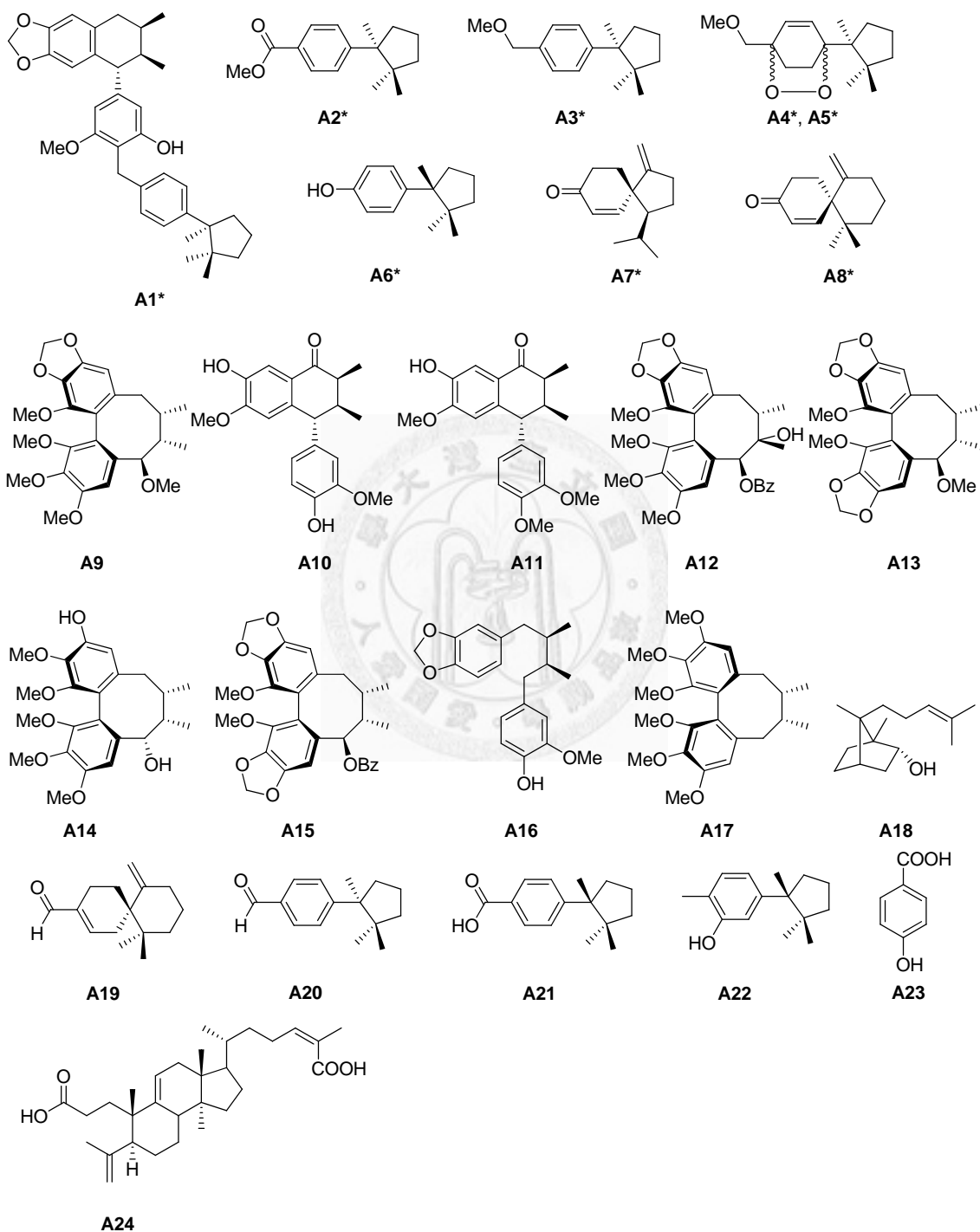
1D-NMR (^1H -NMR、 ^{13}C -NMR), 2D NMR (HMQC、HMBC、COSY、NOESY) techniques and physical methods including optical rotation, infrared spectroscopy (IR), ultraviolet spectroscopy (UV), circular dichroism spectroscopy (CD) and high resolution mass spectroscopy (HRMS). Besides, the data of all compounds were compared with the published literatures by searching the chemical database of REAXYS and SciFinder. Finally, these compounds were tested and evaluated their biological activities including anti-virus, anti-inflammatory and anti-tumor effects.

Keywords : *Schisandra sphenanthera*、Schiscupatetralin、Schisansphenin、lignans、sesquiterpenoids、cuparanes、*Dysoxylum hongkongense*、Dysongensin、diterpenoids、labdanes、prenyleudesmanes

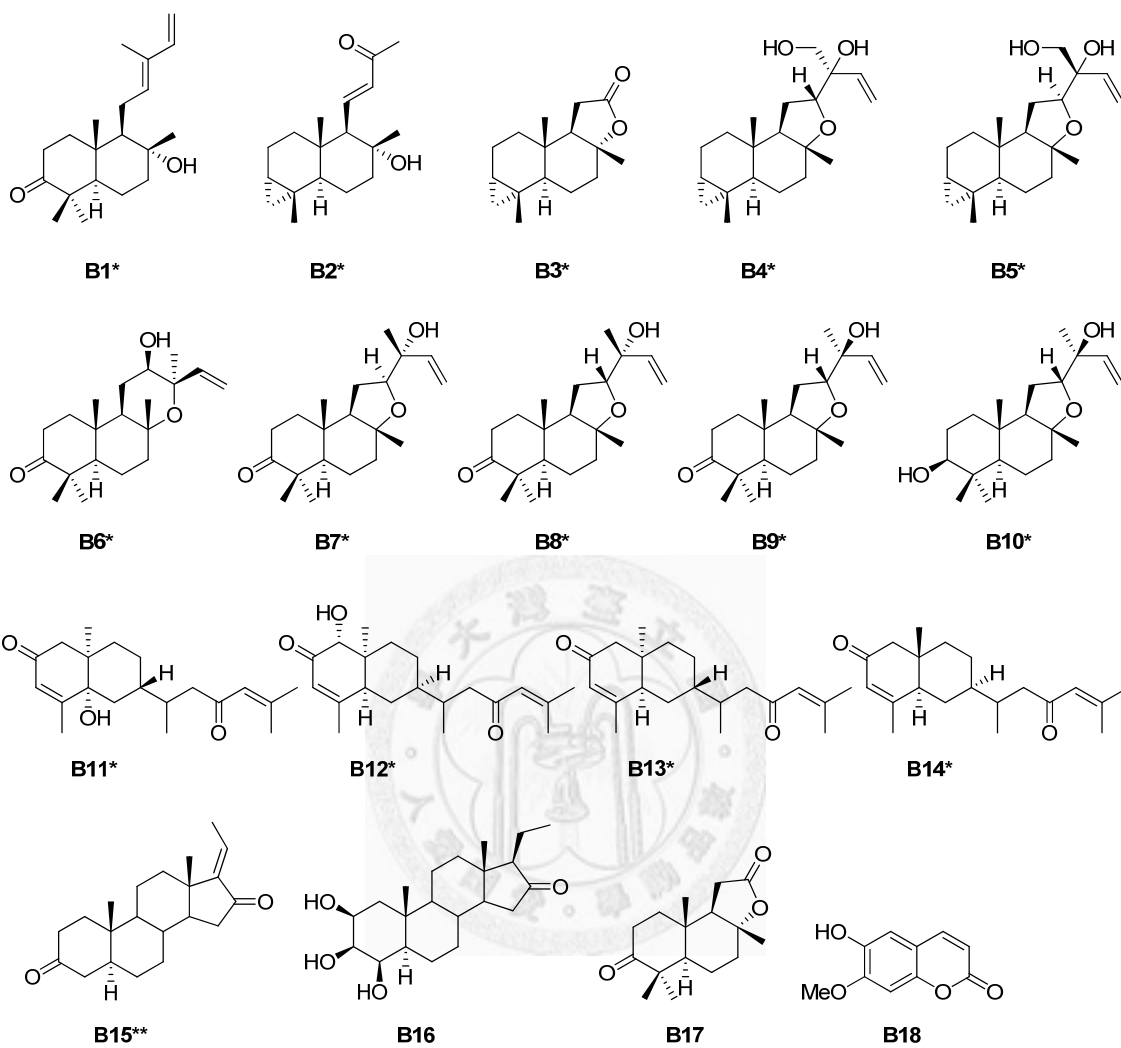


華中五味子(*Schisandra sphenanthera*)果實所分離出來之化合物 A1-A24

(*: new compound, **: new natural product)



紅果柃木(*Dysoxylum hongkongense*)枝葉所分離出來之化合物 B1-B18



目錄

謝辭	I
中文摘要	II
Abstract.....	IV
目錄	VIII
圖目錄	XII
表目錄	XXIII
第 1 章 華中五味子之天然物研究	1
第 1 節 緒論	1
第 1 項 前言	1
第 2 項 華中五味子相關化合物之文獻回顧	3
第 2 節 材料與方法	37
第 1 項 材料介紹	37
第 2 項 分離流程	38
第 3 項 實驗儀器	44
第 4 項 實驗溶劑及矽膠	46
第 5 項 化合物之結構鑑定解析方法	47
第 3 節 實驗結果	48
第 1 項 化合物 A1 (Schiscupatetralin A)之結構解析	48
第 2 項 化合物 A2 ((-)-Cuparenic methyl ester)之結構解析	59
第 3 項 化合物 A3 ((-)-Cuparenol methyl ether)之結構解析	68
第 4 項 化合物 A4, A5 ((-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene)之結構解析	76
第 5 項 化合物 A6 ((+)- γ -Norcuparenol)之結構解析	90

第 6 項 化合物 A7 (Schisansphenin C)之結構解析	98
第 7 項 化合物 A8 (Schisansphenin D)之結構解析	107
第 8 項 化合物 A9 之結構	116
第 9 項 化合物 A10 之結構	117
第 10 項 化合物 A11 之結構	118
第 11 項 化合物 A12 之結構	119
第 12 項 化合物 A13 之結構	120
第 13 項 化合物 A14 之結構	121
第 14 項 化合物 A15 之結構	122
第 15 項 化合物 A16 之結構	123
第 16 項 化合物 A17 之結構	124
第 17 項 化合物 A18 之結構	125
第 18 項 化合物 A19 之結構	126
第 19 項 化合物 A20 之結構	127
第 20 項 化合物 A21 之結構	128
第 21 項 化合物 A22 之結構	129
第 22 項 化合物 A23 之結構	130
第 23 項 化合物 A24 之結構	131
第 24 項 抗病毒活性測試	132
第 25 項 抗發炎活性測試	133
第 2 章 紅果柁木之天然物研究	134
第 1 節 緒論	134
第 1 項 前言	134
第 2 項 紅果柁木相關化合物之文獻回顧	136
第 2 節 材料與方法	164

第 1 項 材料介紹	164
第 2 項 分離流程	165
第 3 項 實驗儀器	171
第 4 項 實驗溶劑及矽膠	171
第 5 項 化合物之結構鑑定解析方法	171
第 3 節 實驗結果	172
第 1 項 化合物 B1 (Dysongensin A)之結構解析	172
第 2 項 化合物 B2 (Dysongensin B)之結構解析	182
第 3 項 化合物 B3 (Dysongensin C)之結構解析	192
第 4 項 化合物 B4 (Dysongensin D)之結構解析	199
第 5 項 化合物 B5 (Dysongensin E)之結構解析	208
第 6 項 化合物 B6 (Dysongensin F)之結構解析	215
第 7 項 化合物 B7 (Dysongensin G)之結構解析	224
第 8 項 化合物 B8 (Dysongensin H)之結構解析	233
第 9 項 化合物 B9 (Dysongensin I)之結構解析	241
第 10 項 化合物 B10 (Dysongensin J)之結構解析	249
第 11 項 化合物 B11 (Dysongensin K)之結構解析	257
第 12 項 化合物 B12 (Dysongensin L)之結構解析	268
第 13 項 化合物 B13 (Dysongensin M)之結構解析	277
第 14 項 化合物 B14 (Dysongensin N)之結構解析	286
第 15 項 化合物 B15 之結構	294
第 16 項 化合物 B16 之結構	295
第 17 項 化合物 B17 之結構	296
第 18 項 化合物 B18 之結構	297
第 19 項 抗癌細胞活性測試	298

第 3 章 結論	299
附錄:X-ray 數據.....	306
參考文獻	310



圖目錄

Scheme 1 華中五味子(<i>S. sphenanthera</i>)果實分離流程 (I).....	41
Scheme 2 華中五味子(<i>S. sphenanthera</i>)果實分離流程 (II).....	42
Scheme 3 華中五味子(<i>S. sphenanthera</i>)果實分離流程 (III).....	42
Scheme 4 華中五味子(<i>S. sphenanthera</i>)果實分離流程 (IV).....	43
Scheme 5 華中五味子(<i>S. sphenanthera</i>)果實分離流程 (V).....	43
Scheme 6 紅果柃木(<i>D. hongkongense</i>)枝葉分離流程 (I).....	168
Scheme 7 紅果柃木(<i>D. hongkongense</i>)枝葉分離流程 (II).....	169
Scheme 8 紅果柃木(<i>D. hongkongense</i>)枝葉分離流程 (III).....	169
Scheme 9 紅果柃木(<i>D. hongkongense</i>)枝葉分離流程 (IV).....	170
Scheme 10 化合物 A1 生合成路徑推導.....	302
Scheme 11 化合物 A2-A8 生合成路徑推導.....	303
Scheme 12 化合物 B1-B10 生合成路徑推導.....	304
Scheme 13 化合物 B11-B14 生合成路徑推導.....	305
圖 A1- 1 化合物 A1 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	50
圖 A1- 2 化合物 A1 與 Isogalbulin 之化學位移比較.....	51
圖 A1- 3 化合物 A1 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations.....	52
圖 A1- 4 化合物 A1 之 ¹ H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	54
圖 A1- 5 化合物 A1 之 ¹³ C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl ₃).....	54
圖 A1- 6 化合物 A1 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	55
圖 A1- 7 化合物 A1 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	55
圖 A1- 8 化合物 A1 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	56
圖 A1- 9 化合物 A1 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	56

圖 A1- 10 化合物 A1 之 IR 光譜	57
圖 A1- 11 化合物 A1 之 HRESIMS 光譜	57
圖 A1- 12 化合物 A1 之 UV 光譜	58
圖 A1- 13 化合物 A1 之 CD 光譜	58
圖 A2- 1 化合物 A2 之 COSY 及 selected HMBC correlations	60
圖 A2- 2 化合物 A2 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	61
圖 A2- 3 化合物 A2 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	63
圖 A2- 4 化合物 A2 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	63
圖 A2- 5 化合物 A2 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	64
圖 A2- 6 化合物 A2 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	64
圖 A2- 7 化合物 A2 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	65
圖 A2- 8 化合物 A2 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	65
圖 A2- 9 化合物 A2 之 IR 光譜	66
圖 A2- 10 化合物 A2 之 HRESIMS 光譜	66
圖 A2- 11 化合物 A2 之 UV 光譜	67
圖 A3- 1 化合物 A3 之 COSY 及 selected HMBC correlations	69
圖 A3- 2 化合物 A3 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	69
圖 A3- 3 化合物 A3 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	71
圖 A3- 4 化合物 A3 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	71
圖 A3- 5 化合物 A3 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	72
圖 A3- 6 化合物 A3 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	72
圖 A3- 7 化合物 A3 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	73
圖 A3- 8 化合物 A3 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	73
圖 A3- 9 化合物 A3 之 IR 光譜	74
圖 A3- 10 化合物 A3 之 HRESIMS 光譜	74

圖 A3- 11 化合物 A3 之 UV 光譜	75
圖 A4- 1 化合物 A4 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	77
圖 A4- 2 化合物 A4 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	82
圖 A4- 3 化合物 A4 之 ^{13}C NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3).....	82
圖 A4- 4 化合物 A4 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	83
圖 A4- 5 化合物 A4 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	83
圖 A4- 6 化合物 A4 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	84
圖 A4- 7 化合物 A4 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	84
圖 A4- 8 化合物 A4 之 IR 光譜	85
圖 A4- 9 化合物 A4 之 HRESIMS 光譜.....	85
圖 A5- 1 化合物 A5 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	78
圖 A5- 2 化合物 A4 , A5 之比旋光度比較	78
圖 A5- 3 化合物 A4 , A5 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations.....	79
圖 A5- 4 化合物 A5 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	86
圖 A5- 5 化合物 A5 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3).....	86
圖 A5- 6 化合物 A5 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	87
圖 A5- 7 化合物 A5 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	87
圖 A5- 8 化合物 A5 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	88
圖 A5- 9 化合物 A5 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	88
圖 A5- 10 化合物 A5 之 IR 光譜	89
圖 A5- 11 化合物 A5 之 HRESIMS 光譜.....	89
圖 A6- 1 化合物 A6 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	91
圖 A6- 2 化合物 A6 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations.....	91
圖 A6- 3 化合物 A6 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	93
圖 A6- 4 化合物 A6 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3).....	93

圖 A6- 5 化合物 A6 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	94
圖 A6- 6 化合物 A6 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	94
圖 A6- 7 化合物 A6 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	95
圖 A6- 8 化合物 A6 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	95
圖 A6- 9 化合物 A6 之 IR 光譜	96
圖 A6- 10 化合物 A6 之 HRESIMS 光譜.....	96
圖 A6- 11 化合物 A6 之 UV 光譜	97
圖 A7- 1 化合物 A7 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	99
圖 A7- 2 共軛烯酮六員環之位向	100
圖 A7- 3 化合物 A7 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations.....	100
圖 A7- 4 化合物 A7 之 ¹ H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	102
圖 A7- 5 化合物 A7 之 ¹³ C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl ₃).....	102
圖 A7- 6 化合物 A7 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	103
圖 A7- 7 化合物 A7 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	103
圖 A7- 8 化合物 A7 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	104
圖 A7- 9 化合物 A7 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	104
圖 A7- 10 化合物 A7 之 IR 光譜	105
圖 A7- 11 化合物 A7 之 HRESIMS 光譜.....	105
圖 A7- 12 化合物 A7 之 UV 光譜	106
圖 A7- 13 化合物 A7 之 CD 光譜	106
圖 A8- 1 化合物 A8 之 COSY 及 selected HMBC correlations.....	108
圖 A8- 2 共軛烯酮六員環之位向	108
圖 A8- 3 化合物 A8 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations.....	109
圖 A8- 4 化合物 A8 之 ¹ H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	111
圖 A8- 5 化合物 A8 之 ¹³ C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl ₃).....	111

圖 A8- 6 化合物 A8 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	112
圖 A8- 7 化合物 A8 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	112
圖 A8- 8 化合物 A8 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	113
圖 A8- 9 化合物 A8 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	113
圖 A8- 10 化合物 A8 之 IR 光譜	114
圖 A8- 11 化合物 A8 之 HRESIMS 光譜.....	114
圖 A8- 12 化合物 A8 之 UV 光譜	115
圖 A8- 13 化合物 A8 之 CD 光譜	115
圖 B1- 1 化合物 B1 之 COSY 及 selected HMBC correlations	173
圖 B1- 2 化合物 B1 之比旋光度比較	174
圖 B1- 3 化合物 B1 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	174
圖 B1- 4 化合物 B1 之 projection in the rear octant	175
圖 B1- 5 化合物 B1 之 ¹ H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	177
圖 B1- 6 化合物 B1 之 ¹³ C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl ₃)	177
圖 B1- 7 化合物 B1 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	178
圖 B1- 8 化合物 B1 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	178
圖 B1- 9 化合物 B1 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃)	179
圖 B1- 10 化合物 B1 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl ₃).....	179
圖 B1- 11 化合物 B1 之 IR 光譜	180
圖 B1- 12 化合物 B1 之 HRESIMS 光譜	180
圖 B1- 13 化合物 B1 之 UV 光譜.....	181
圖 B1- 14 化合物 B1 之 CD 光譜	181
圖 B2- 1 化合物 B2 之 COSY 及 selected HMBC correlations	184
圖 B2- 2 化合物 B2 之比旋光度比較	184
圖 B2- 3 化合物 B2 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	185

圖 B2- 4 化合物 B2 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	187
圖 B2- 5 化合物 B2 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	187
圖 B2- 6 化合物 B2 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	188
圖 B2- 7 化合物 B2 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	188
圖 B2- 8 化合物 B2 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	189
圖 B2- 9 化合物 B2 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	189
圖 B2- 10 化合物 B2 之 IR 光譜	190
圖 B2- 11 化合物 B2 之 HRESIMS 光譜	190
圖 B2- 12 化合物 B2 之 UV 光譜.....	191
圖 B3- 1 化合物 B3 之 COSY 及 selected HMBC correlations	193
圖 B3- 2 化合物 B3 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	193
圖 B3- 3 化合物 B3 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	195
圖 B3- 4 化合物 B3 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	195
圖 B3- 5 化合物 B3 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	196
圖 B3- 6 化合物 B3 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	196
圖 B3- 7 化合物 B3 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	197
圖 B3- 8 化合物 B3 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	197
圖 B3- 9 化合物 B3 之 IR 光譜	198
圖 B3- 10 化合物 B3 之 HRESIMS 光譜	198
圖 B4- 1 五員醚環與六員醚環之化學位移比較	201
圖 B4- 2 化合物 B4 之 COSY 及 selected HMBC correlations	201
圖 B4- 3 化合物 B4 與 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之化學位移比較.....	201
圖 B4- 4 化合物 B4 C-13 與 C-16 間之紐曼投影圖	201
圖 B4- 5 化合物 B4 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	202
圖 B4- 6 化合物 B4 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	204

圖 B4- 7 化合物 B4 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	204
圖 B4- 8 化合物 B4 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	205
圖 B4- 9 化合物 B4 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	205
圖 B4- 10 化合物 B4 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	206
圖 B4- 11 化合物 B4 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	206
圖 B4- 12 化合物 B4 之 IR 光譜	207
圖 B4- 13 化合物 B4 之 HRESIMS 光譜	207
圖 B5- 1 化合物 B5 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	209
圖 B5- 2 化合物 B5 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	211
圖 B5- 3 化合物 B5 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	211
圖 B5- 4 化合物 B5 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	212
圖 B5- 5 化合物 B5 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	212
圖 B5- 6 化合物 B5 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	213
圖 B5- 7 化合物 B5 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	213
圖 B5- 8 化合物 B5 之 IR 光譜	214
圖 B5- 9 化合物 B5 之 HRESIMS 光譜	214
圖 B6- 1 化合物 B6 之 COSY 及 selected HMBC correlations	216
圖 B6- 2 化合物 B6 與 8,13-Epoxy-14-labden-12-ol 之化學位移比較.....	217
圖 B6- 3 化合物 B6 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	217
圖 B6- 4 化合物 B6 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	219
圖 B6- 5 化合物 B6 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	219
圖 B6- 6 化合物 B6 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	220
圖 B6- 7 化合物 B6 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	220
圖 B6- 8 化合物 B6 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	221
圖 B6- 9 化合物 B6 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	221

圖 B6- 10 化合物 B6 之 IR 光譜	222
圖 B6- 11 化合物 B6 之 HRESIMS 光譜	222
圖 B6- 12 化合物 B6 之 CD 光譜	223
圖 B7- 1 化合物 B7 之 COSY 及 selected HMBC correlations	225
圖 B7- 2 化合物 B7 與 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之化學位移比較	225
圖 B7- 3 化合物 B7 之 selected NOESY correlations	226
圖 B7- 4 化合物 B7 之 ORTEP stereo-drawing of the X-ray structure	226
圖 B7- 5 化合物 B7 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	228
圖 B7- 6 化合物 B7 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	228
圖 B7- 7 化合物 B7 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	229
圖 B7- 8 化合物 B7 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	229
圖 B7- 9 化合物 B7 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	230
圖 B7- 10 化合物 B7 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	230
圖 B7- 11 化合物 B7 之 IR 光譜	231
圖 B7- 12 化合物 B7 之 HRESIMS 光譜	231
圖 B7- 13 化合物 B7 之 CD 光譜	232
圖 B8- 1 化合物 B8 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	234
圖 B8- 2 化合物 B8 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	236
圖 B8- 3 化合物 B8 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	236
圖 B8- 4 化合物 B8 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	237
圖 B8- 5 化合物 B8 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	237
圖 B8- 6 化合物 B8 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	238
圖 B8- 7 化合物 B8 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	238
圖 B8- 8 化合物 B8 之 IR 光譜	239
圖 B8- 9 化合物 B8 之 HRESIMS 光譜	239

圖 B8- 10 化合物 B8 之 CD 光譜	240
圖 B9- 1 化合物 B9 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	242
圖 B9- 2 化合物 B9 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	244
圖 B9- 3 化合物 B9 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	244
圖 B9- 4 化合物 B9 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	245
圖 B9- 5 化合物 B9 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	245
圖 B9- 6 化合物 B9 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	246
圖 B9- 7 化合物 B9 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	246
圖 B9- 8 化合物 B9 之 IR 光譜	247
圖 B9- 9 化合物 B9 之 HRESIMS 光譜	247
圖 B9- 10 化合物 B9 之 CD 光譜	248
圖 B10- 1 化合物 B10 之 COSY 及 selected HMBC correlations	250
圖 B10- 2 化合物 B10 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	251
圖 B10- 3 化合物 B10 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	253
圖 B10- 4 化合物 B10 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	253
圖 B10- 5 化合物 B10 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	254
圖 B10- 6 化合物 B10 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	254
圖 B10- 7 化合物 B10 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	255
圖 B10- 8 化合物 B10 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	255
圖 B10- 9 化合物 B10 之 IR 光譜	256
圖 B10- 10 化合物 B10 之 HRESIMS 光譜	256
圖 B11- 1 化合物 B11 之 COSY 及 selected HMBC correlations	258
圖 B11- 2 A,B 環順反式之化學位移比較.....	259
圖 B11- 3 化合物 B11 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	260
圖 B11- 4 α -rotunol 與 β -rotunol 之 CD 光譜比較 ²⁰⁴	260

圖 B11- 5 共軛烯酮六員環之構形比較	261
圖 B11- 6 化合物 B11 之 ^1H NMR 圖譜 (600MHz, CDCl_3).....	263
圖 B11- 7 化合物 B11 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	263
圖 B11- 8 化合物 B11 之 HMQC 圖譜 (600MHz, CDCl_3).....	264
圖 B11- 9 化合物 B11 之 HMBC 圖譜 (600MHz, CDCl_3).....	264
圖 B11- 10 化合物 B11 之 COSY 圖譜 (600MHz, CDCl_3).....	265
圖 B11- 11 化合物 B11 之 NOESY 圖譜 (600MHz, CDCl_3).....	265
圖 B11- 12 化合物 B11 之 IR 光譜	266
圖 B11- 13 化合物 B11 之 HRESIMS 光譜	266
圖 B11- 14 化合物 B11 之 UV 光譜.....	267
圖 B11- 15 化合物 B11 之 CD 光譜.....	267
圖 B12- 1 化合物 B12 之 COSY 及 selected HMBC correlations	269
圖 B12- 2 化合物 B12 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	270
圖 B12- 3 化合物 B12 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	272
圖 B12- 4 化合物 B12 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)	272
圖 B12- 5 化合物 B12 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	273
圖 B12- 6 化合物 B12 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	273
圖 B12- 7 化合物 B12 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	274
圖 B12- 8 化合物 B12 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	274
圖 B12- 9 化合物 B12 之 IR 光譜	275
圖 B12- 10 化合物 B12 之 HRESIMS 光譜	275
圖 B12- 11 化合物 B12 之 UV 光譜.....	276
圖 B12- 12 化合物 B12 之 CD 光譜.....	276
圖 B13- 1 化合物 B13 之 COSY 及 selected HMBC correlations	278
圖 B13- 2 化合物 B13 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	279

圖 B13- 3 化合物 B13 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	281
圖 B13- 4 化合物 B13 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3).....	281
圖 B13- 5 化合物 B13 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	282
圖 B13- 6 化合物 B13 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	282
圖 B13- 7 化合物 B13 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl_3)	283
圖 B13- 8 化合物 B13 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl_3).....	283
圖 B13- 9 化合物 B13 之 IR 光譜	284
圖 B13- 10 化合物 B13 之 HRESIMS 光譜	284
圖 B13- 11 化合物 B13 之 UV 光譜.....	285
圖 B13- 12 化合物 B13 之 CD 光譜	285
圖 B14- 1 化合物 B14 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations	287
圖 B14- 2 化合物 B14 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, MeOH-d_4).....	289
圖 B14- 3 化合物 B14 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, MeOH-d_4)	289
圖 B14- 4 化合物 B14 之 HMQC 圖譜 (400MHz, MeOH-d_4).....	290
圖 B14- 5 化合物 B14 之 HMBC 圖譜 (400MHz, MeOH-d_4).....	290
圖 B14- 6 化合物 B14 之 COSY 圖譜 (400MHz, MeOH-d_4)	291
圖 B14- 7 化合物 B14 之 NOESY 圖譜 (400MHz, MeOH-d_4).....	291
圖 B14- 8 化合物 B14 之 IR 光譜	292
圖 B14- 9 化合物 B14 之 HRESIMS 光譜	292
圖 B14- 10 化合物 B14 之 UV 光譜.....	293
圖 B14- 11 化合物 B14 之 CD 光譜.....	293

表目錄

表 一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (依字母排列).....	5
表 二、Spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene type (II).....	13
表 三、Diarylbutane type (III).....	14
表 四、Aryltetralin type (IV).....	15
表 五、Tetrahydrofuran type (V).....	16
表 六、Other lignan type (VI)	17
表 七、Sesquiterpenoid type	18
表 八、Schiscupatetralin A (A1)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	53
表 九、(-)-Cuparenic methyl ester (A2)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	62
表 十、(-)-Cuparenol methyl ether (A3)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	70
表 十一、(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (A4)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料 (CDCl_3)	80
表 十二、(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (A5)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料 (CDCl_3)	81
表 十三、(+)- γ -Norcuparenol (A6)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	92
表 十四、Schisansphenin C (A7)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	101
表 十五、Schisansphenin D (A8)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	110
表 十六、Methylgomisin O (A9)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	116
表 十七、Arisantetralone A (A10)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	117
表 十八、Arisantetralone C (A11)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	118
表 十九、Gomisin C (A12)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	119
表 二十、Methylgomisin R (A13)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	120
表 二十一、Gomisin S (A14)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	121

表 二十二、Interiotherin A (A15)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	122
表 二十三、Macelignan (A16)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	123
表 二十四、Deoxyschizandrin (A17)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	124
表 二十五、Campherenol (A18)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	125
表 二十六、Chamigrenal (A19)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	126
表 二十七、 γ -Cuparenal (A20)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	127
表 二十八、Cuparenic acid (A21)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	128
表 二十九、 δ -Cuparenol (A22)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	129
表 三十、 <i>p</i> -hydroxybenzoic acid (A23)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(Methanol-d_4)	130
表 三十一、Kadsuric acid (A24)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	131
表 三十二、Inhibitory activity of compounds A1-A8 on HSV-1	132
表 三十三、Effects of compounds A1-A8 on superoxide anion generation and elastase release in FMLP/CB-induced human neutrophils.....	133
表 三十四、Triterpenoid type (依年代排列).....	138
表 三十五、Triterpene glycoside type	144
表 三十六、Diterpenoid type	145
表 三十七、Sesquiterpenoid type	146
表 三十八、Sterol type.....	146
表 三十九、Alkaloid type	147
表 四十、Flavone type	147
表 四十一、Other type	148
表 四十二、Dysongensin A (B1)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	176
表 四十三、Dysongensin B (B2)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	186
表 四十四、Dysongensin C (B3)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	194
表 四十五、Dysongensin D (B4)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	203

表 四十六、Dysongensin E (B5)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	210
表 四十七、Dysongensin F (B6)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	218
表 四十八、Dysongensin G (B7)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	227
表 四十九、Dysongensin H (B8)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	235
表 五十、Dysongensin I (B9)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	243
表 五十一、Dysongensin J (B10)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	252
表 五十二、Dysongensin K (B11)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	262
表 五十三、Dysongensin L (B12)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	271
表 五十四、Dysongensin N (B13)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	280
表 五十五、Dysongensin M (B14)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(MeOH-d_4).....	288
表 五十六、cis-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16-dion (B15)與 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)	294
表 五十七、2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one (B16)與 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料 (CDCl_3).....	295
表 五十八、3-Keto sclareolide (B17)與 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	296
表 五十九、Isoscopoletin (B18)與 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3).....	297
表 六十、Cytotoxic activities of compounds B1-B18 on human cancer cell lines....	298

第1章 華中五味子之天然物研究

第1節 緒論

第1項 前言

近年國人對於飲食健康越來越重視，市面上出現許多養身餐飲或標榜純天然食材，用來提醒現今社會下我們所吃的東西已經含有太多的人工添加物或對身體有害之物質。那麼中藥相較於西藥也是屬於天然材料的一環，其屬溫和、毒副作用少，也漸漸被許多西方國家所認可。而且許多西藥本身也源自於自然界所產之化合物並加以修飾以達到強效的藥物作用，但也就可能產生額外的副作用。那麼回歸天然中藥材之攝取就逐漸成為國人平日保養身體之主流。由於身處於科學進步之時代，而中藥材所含成分若仍為不明的情況下，大多無法讓科學家們信服它真正所含的效用。因此天然物化學家透過科學分析方法努力去尋找大自然中能有效治療疾病之成分，以期許能增進人類福祉，追求更好的生活品質為目標。

本草綱目記載，五味子果實具有五種味道，即辛、酸、鹹、苦及甘，在中醫五行上則是代表了一金、木、水、火、土，由於兼具此類特性，因此這種木質藤本植物便被冠上五味子一名。五味子為五味子科多年生，入藥用為果實，依生長地區不同而分為北、南五味子。前者主要出產於中國吉林、遼寧、黑龍江、河北等；後者則主要出產於中國湖北、河南、山西、甘肅、四川等。

在現今五味子的研究中，已發現具有抗氧化、降低血清轉氨酶、保肝、抗癌、改善大腦調節功能、提升免疫力及抗愛滋病等功效¹。其中在抗肝炎的研究中，五味子所含之木質酚素(lignans)提供了肝臟的保護作用。在動物實驗當中，由四氯化碳所誘導老鼠體內之麥胺丙酮酸轉氨酶(Glutamic Piruvic Transaminase, GPT)活性增加，其木質酚素之機轉可降低其活性。而由木質酚素 schisandrin C (A217)合成衍

生獲得之聯苯雙酯(Dimethyl diphenyl bicarboxylate, DDB)藥物，則可用來治療肝炎²。另外，五味子所具有的抗氧化作用與 C₁₈-dibenzocyclooctadiene lignans 有關，例如 schisandrin C (A217)有比 vitamin E 較佳之抗氧化效果^{3,4}。在抗 HIV 研究方面，gomisin G (A77)及 gomisin J (A82)都被發現具有抗反轉錄病毒之作用⁵。由此可知五味子所含之木質酚素具有廣泛的功效，值得我們進一步研究開發，使之成為高經濟價值之藥用植物。

肝臟疾病在臺灣已是大宗本土疾病，病因從 B 型、C 型肝炎病毒感染到肝硬化或肝毒性物質。所謂的肝總是無聲的抗議，乃肝炎的患者初期多數沒有症狀，一旦到後期明顯症狀出現時，病情就已經相當嚴重，因此 B 型肝炎盛行的臺灣，肝硬化及肝癌的罹患率也相對偏高。而本章主要研究目標為具有抗肝炎效用之華中五味子，對於分離所獲得之木質酚素或萜類等化合物，做各項活性成分分析，冀能找出更具有藥用價值之新穎成分，並應用於新藥開發。

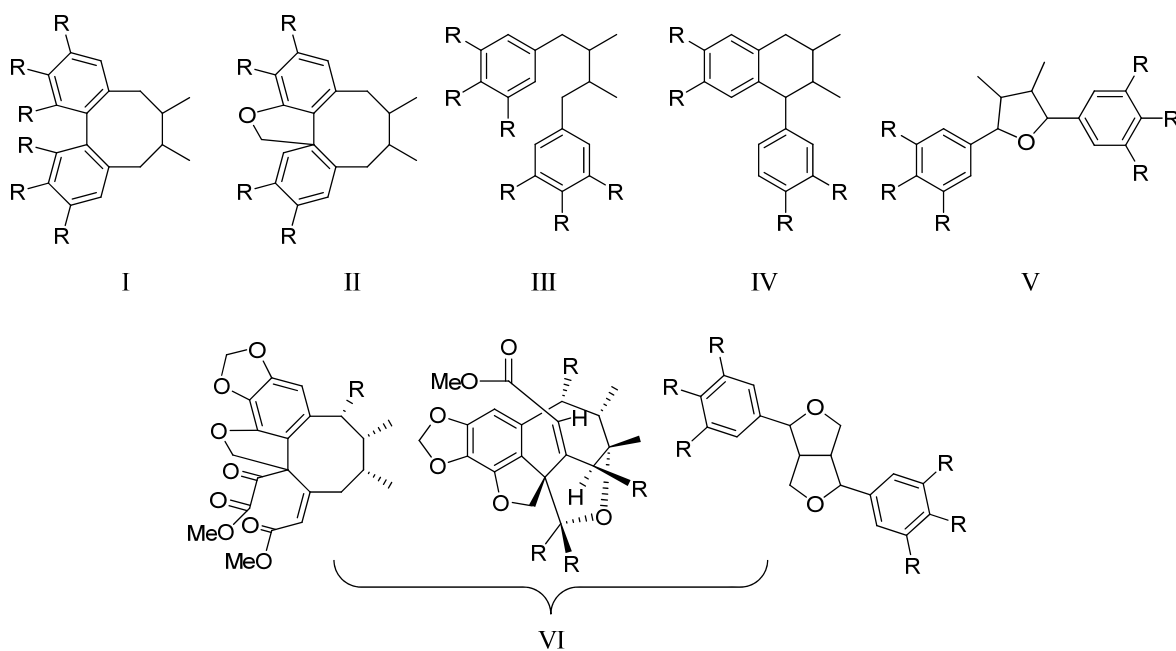
本論文之研究目的有下列幾項：

1. 探討華中五味子果實潛在之新穎化合物。
2. 建立華中五味子分離所獲得新化合物之分離程序與方法。
3. 建立木質酚素與倍半萜類(sesquiterpenoids)之各式光譜、質譜與核磁共振圖譜數據。
4. 評估新化合物潛在之生物活性。
5. 研究新穎化合物之生合成路徑。

第2項 華中五味子相關化合物之文獻回顧

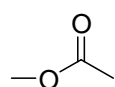
五味子科(Schisandraceae)植物共有五味子屬(*Schisandra*)和南五味子屬(*Kadsura*)兩屬，到目前為止約有六十幾種⁶。五味子的果實中含有揮發油 0.89%、木質酚素 5%、有機酸 9.11%，種子中所含的脂肪油約有 33%，其它尚有發現檸檬醛、葉綠素、類固醇、樹脂、鞣質、維生素 C 與 E 及少量醣類。其主要活性成分是木質酚素，臨床研究已發表具有肝臟保護及解毒作用、對氧自由基損害的保護作用和對中樞神經系統的鎮靜效用⁷。

最早研究五味子科之化學成分的俄羅斯學者 N. K. Kochetkov 於 1961 年從 *Schisandra chinensis* Baill 中分離出由 C₆-C₃ 碳鏈組成之木質酚素，並命名為 schizandrin (A235)⁸。至今已餘五十多年，隨後經分離鑑定出之木質酚素已達三百多種，而其骨架目前主要約可分為五種結構：I 為 dibenzocyclooctadienes，由[6.8.6]環組成；II 為 spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadienes；III 則是 I 開環之 diarylbutanes；IV 為 aryltetralins；V 為不常於五味子所見的 tetrahydrofurans；VI 則為上述未提及之新穎骨架。

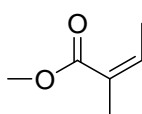


有關過去文獻報導關於五味子科木質酚素與倍半萜類之研究整理如接續之表格所示，其中化合物 **A25-A270** 為 I 類之木質酚素，化合物 **A271-A294** 為 II 類之木質酚素，化合物 **A295-A309** 為 III 類之木質酚素，化合物 **A310-A321** 為 IV 類之木質酚素，化合物 **A322-A338** 為 V 類之木質酚素，化合物 **A339-A356** 為 VI 類之木質酚素，化合物 **A357-A376** 為倍半萜類。

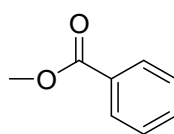
註：結構中之取代基縮寫



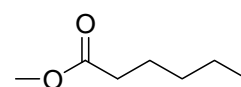
OAc
(Ac = acetyl)



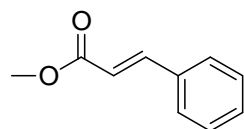
OAng
(Ang = angeloyl)



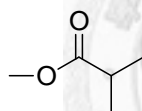
OBz
(Bz = benzoyl)



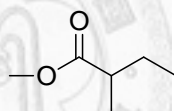
OCap
(Cap = caproyl)



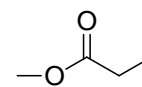
OCin
(Cin = cinnamoyl)



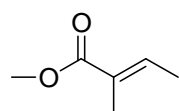
OIsobut
(Isobut = isobutyryl)



OIsoval
(Isoval = isovaleryl)



OProp
(Prop = propionyl)



OTig
(Tig = tigloyl)

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (依字母排列)

Compounds	Sources	Published year
Ananolignan A (A25) ⁹	<i>Kadsura ananosma</i>	2011
Ananolignan B (A26) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan C (A27) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan D (A28) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan E (A29) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan F (A30) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan G (A31) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan H (A32) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan I (A33) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan J (A34) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan K (A35) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan L (A36) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan M (A37) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananolignan N (A38) ⁹	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin A (A39) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin B (A40) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin C (A41) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin D (A42) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin E (A43) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin F (A44) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin G (A45) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin H (A46) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin I (A47) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin J (A48) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin K (A49) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin L (A50) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin M (A51) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananonin N (A52) ¹⁰	<i>K. ananosma</i>	2011
Ananosin A (A53) ¹¹	<i>K. coccinea</i>	2001
Angustifolin A (A54) ¹²	<i>K. angustifolia</i>	1998
Angustifolin B (A55) ¹²	<i>K. angustifolia</i>	1998
Angustifolin C (A56) ¹²	<i>K. angustifolia</i>	1998
Arisanschinin A (A57) ¹³	<i>Schisandra arisanensis</i>	2010

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Arisanschinin B (A58) ¹³	<i>S. arisanensis</i>	2010
Arisanschinin C (A59) ¹³	<i>S. arisanensis</i>	2010
Arisanschinin D (A60) ¹³	<i>S. arisanensis</i>	2010
Arisanschinin F (A61) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin G (A62) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin H (A63) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin I (A64) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin J (A65) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin K (A66) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisanschinin L (A67) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Acetylbinankadsurin A (A68) ¹⁵	<i>K. japonica</i>	1981
Angeloylbinankadsurin A (A69) ¹⁵	<i>K. japonica</i>	1981
Caproylbinankadsurin A (A70) ¹⁵	<i>K. japonica</i>	1981
Acetylbinankadsurin B (A71) ¹⁶	<i>K. japonica</i>	1995
Angeloylbinankadsurin B (A72) ¹⁶	<i>K. japonica</i>	1995
Gomisin A (A73) ¹⁷	<i>S. chinensis</i>	1975
Gomisin B (A74) ¹⁷	<i>S. chinensis</i>	1975
Gomisin C (A13) ¹⁸	<i>S. chinensis</i>	1976
Gomisin D (A75) ¹⁸	<i>S. chinensis</i>	1976
Gomisin F (A76) ¹⁹	<i>S. chinensis</i>	1977
Gomisin G (A77) ¹⁹	<i>S. chinensis</i>	1977
Gomisin H (A78) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
Angeloylgomisin H (A79) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
Benzoylgomisin H (A80) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
Tigloylgomisin H (A81) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
Gomisin J (A82) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
(-)-Gomisin K ₁ (A83) ²¹	<i>S. chinensis</i>	1980
(+)-Gomisin K ₂ (A84) ²¹	<i>S. chinensis</i>	1980
(+)-Gomisin K ₃ (A85) ²¹	<i>S. chinensis</i>	1980
Angeloyl-(+)-gomisin K ₃ (A86) ²²	<i>S. propinqua</i>	2007
(+)-14-Tigloylgomisin K ₃ (A87) ²³	<i>S. rubriflora</i>	2008
(-)-Gomisin L ₁ (A88) ²⁴	<i>S. chinensis</i>	1982
(-)-Gomisin L ₂ (A89) ²⁴	<i>S. chinensis</i>	1982

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
(±)-Gomisin M ₁ (A90) ²⁴	<i>S. chinensis</i>	1982
(+)-Gomisin M ₂ (A91) ²⁴	<i>S. chinensis</i>	1982
Gomisin N (A92) ²⁵	<i>S. chinensis</i>	1978
Gomisin O (A93) ²⁵	<i>S. chinensis</i>	1978
Angeloylgomisin O (A94) ²⁶	<i>S. chinensis</i>	1982
Angeloylisogomisin O (A95) ²⁶	<i>S. chinensis</i>	1982
Benzoylisogomisin O (A96) ²⁶	<i>S. chinensis</i>	1982
Isogomisin O (A97) ²⁵	<i>S. chinensis</i>	1978
Methylgomisin O (A9) ²⁷	<i>S. sphenanthera</i>	2010
Methylisogomisin O (A98) ²²	<i>S. propinqua</i>	2007
Tigloylgomisin O (A99) ²⁸	<i>S. sphenanthera</i>	1991
Gomisin P (A100) ²⁵	<i>S. chinensis</i>	1978
Angeloylgomisin P (A101) ²⁹	<i>S. chinensis</i>	1980
Benzoylgomisin P (A102) ³⁰	<i>S. chinensis</i>	1990
Tigloylgomisin P (A103) ²⁹	<i>S. chinensis</i>	1980
Gomisin Q (A104) ²⁹	<i>S. chinensis</i>	1980
Angeloylgomisin Q (A105) ³¹	<i>S. chinensis</i>	1979
Benzoylgomisin Q (A106) ³⁰	<i>S. sphenanthera</i>	1990
Gomisin R (A107) ³²	<i>S. chinensis</i>	1982
Methylgomisin R (A14) ²³	<i>S. rubriflora</i>	2008
Gomisin S (A15) ³³	<i>S. chinensis</i>	1988
Gomisin T (A108) ³³	<i>S. chinensis</i>	1988
Benzoylgomisin U (A109) ²⁸	<i>S. sphenanthera</i>	1991
6- <i>epi</i> -Gomisin (A110) ³⁴	<i>K. philippinensis</i>	2006
Heteroclitalignan A (A111) ³⁵	<i>K. heteroclita</i>	2006
Heteroclitalignan B (A112) ³⁵	<i>K. heteroclita</i>	2006
Heteroclitalignan D (A113) ³⁵	<i>K. heteroclita</i>	2006
Heteroclitin A (A114) ³⁶	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin B (A115) ³⁶	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin C (A116) ³⁶	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin G (A117) ³⁷	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin P (A118) ³⁸	<i>K. heteroclita</i>	2008
Heteroclitin Q (A119) ³⁸	<i>K. heteroclita</i>	2008

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Interiotherin A (A16) ³⁹	<i>K. interior</i>	1996
Interiotherin B (A120) ³⁹	<i>K. interior</i>	1996
Interiotherin C (A121) ⁴⁰	<i>K. interior</i>	2002
Intermedin A (A122) ⁴¹	<i>S. propinqua</i>	2008
Kadangustin A (A123) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin B (A124) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin C (A125) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin D(A126) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin E (A127) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin F (A128) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin G (A129) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadoblongifolin A (A130) ⁴³	<i>K. oblongifolia</i>	2009
Kadoblongifolin B (A131) ⁴³	<i>K. oblongifolia</i>	2009
Kadoblongifolin C (A132) ⁴³	<i>K. oblongifolia</i>	2009
Kadsufolin A (A133) ⁴⁴	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Kadsufolin B (A134) ⁴⁴	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Kadsufolin C (A135) ⁴⁴	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Kadsufolin D (A136) ⁴⁴	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Kadsulignan L (A137) ⁴⁵	<i>K. coccinea</i>	1995
Kadsulignan M (A138) ⁴⁵	<i>K. coccinea</i>	1995
Kadsulignan N (A139) ⁴⁵	<i>K. coccinea</i>	1995
Kadsumarin A (A140) ⁴⁶	<i>S. arisanensis</i>	1999
Kadsuphilin A (A141) ³⁴	<i>K. philippinensis</i>	2006
1-Demtethylkadsuphilin A (A142) ³⁴	<i>K. philippinensis</i>	2006
Kadsuphilin B (A143) ³⁴	<i>K. philippinensis</i>	2006
Kadsuphilin C (A144) ⁴⁷	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilin D (A145) ⁴⁷	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilin E (A146) ⁴⁷	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilin F (A147) ⁴⁷	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilin G (A148) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008
Kadsuphilin H (A149) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008
Kadsuphilin I (A150) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008
Kadsuphilin K (A151) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Kadsuphilol A (A152) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol B (A153) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol C (A154) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol D (A155) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol I (A156) ⁵⁰	<i>K. philippinensis</i>	2009
Kadsuphilol J (A157) ⁵⁰	<i>K. philippinensis</i>	2009
Kadsuphilol K (A158) ⁵⁰	<i>K. philippinensis</i>	2009
Kadsuphilol L (A159) ⁵⁰	<i>K. philippinensis</i>	2009
Kadsuphilol P (A160) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuphilol Q (A161) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuphilol R (A162) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuphilol S (A163) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuphilol T (A164) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuralignan A (A165) ⁵²	<i>K. coccinea</i>	2006
Kadsuralignan B (A166) ⁵²	<i>K. coccinea</i>	2006
Kadsuralignan I (A167) ⁵³	<i>K. coccinea</i>	2007
Kadsuralignan J (A168) ⁵³	<i>K. coccinea</i>	2007
Kadsuralignan K (A169) ⁵³	<i>K. coccinea</i>	2007
Kadsurindutin A (A170) ⁵⁴	<i>K. induta</i>	2007
Kadsurindutin B (A171) ⁵⁴	<i>K. induta</i>	2007
Longipedunin A (A172) ⁵⁵	<i>K. longipedunculata</i>	2006
Longipedunin B (A173) ⁵⁵	<i>K. longipedunculata</i>	2006
Longipedunin C (A174) ⁵⁵	<i>K. longipedunculata</i>	2006
Marlignan A (A175) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan B (A176) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan C (A177) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan D (A178) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan E (A179) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan F (A180) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan G (A181) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan H (A182) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan I (A183) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan J (A184) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Marlignan K (A185) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marlignan L (A186) ⁵⁶	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Neglschisandrin A (A187) ⁵⁷	<i>S. neglecta</i>	2008
Neglschisandrin B (A188) ⁵⁷	<i>S. neglecta</i>	2008
Neglschisandrin C (A189) ⁵⁸	<i>S. neglecta</i>	2008
Neglschisandrin D (A190) ⁵⁸	<i>S. neglecta</i>	2008
Neokadsuranin (A191) ⁵⁹	<i>K. coccinea</i>	2006
Propinquanin A (A192) ⁶⁰	<i>S. propinqua</i>	2006
Propinquanin B (A193) ⁶⁰	<i>S. propinqua</i>	2006
Propinquanin C (A194) ⁶⁰	<i>S. propinqua</i>	2006
Propinquanin D (A195) ⁶⁰	<i>S. propinqua</i>	2006
Propinquanin E (A196) ⁶¹	<i>S. propinqua</i>	2006
Propinquanin F (A197) ⁶¹	<i>S. propinqua</i>	2006
Renchangianin A (A198) ⁶²	<i>K. rechangiana</i>	2004
Renchangianin B (A199) ⁶²	<i>K. rechangiana</i>	2004
Renchangianin C (A200) ⁶²	<i>K. rechangiana</i>	2004
Renchangianin D (A201) ⁶²	<i>K. rechangiana</i>	2004
Rubriflorin A (A202) ⁶³	<i>S. rubriflora</i>	2004
Rubriflorin B (A203) ⁶³	<i>S. rubriflora</i>	2004
Rubrilignan A (A204) ⁶⁴	<i>K. rubriflora</i>	2011
Rubrilignan B (A205) ⁶⁴	<i>K. rubriflora</i>	2011
Rubrisandrin A (A206) ⁶⁵	<i>S. rubriflora</i>	2006
Rubrisandrin B (A207) ⁶⁵	<i>S. rubriflora</i>	2006
Rubrisandrin C (A208) ⁶⁶	<i>S. rubriflora</i>	2010
Schilancifolignan A (A209) ⁶⁷	<i>S. lancifolia</i>	2010
Schilancifolignan B (A210) ⁶⁷	<i>S. lancifolia</i>	2010
Schilancifolignan C (A211) ⁶⁷	<i>S. lancifolia</i>	2010
Schinegllignan A (A212) ⁶⁸	<i>S. neglecta</i>	2011
Schinegllignan B (A213) ⁶⁸	<i>S. neglecta</i>	2011
Schisanbicolorin A (A214) ⁶⁹	<i>S. bicolor</i>	2010
Schisandrene (A215) ⁷⁰	<i>S. chinensis</i>	2006
Schisandrene A (A216) ²³	<i>S. rubriflora</i>	2008
Schisandrin C (A217) ³²	<i>S. chinensis</i>	1982

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Chloromethylschisantherin B (A218) ²⁷	<i>S. sphenanthera</i>	2010
Schisantherin L (A219) ⁷¹	<i>K. coccinea</i>	1993
Acetylschisantherin L (A220) ⁷¹	<i>K. coccinea</i>	1993
Schisantherin M (A221) ⁷¹	<i>K. coccinea</i>	1993
Schisantherin N (A222) ⁷¹	<i>K. coccinea</i>	1993
Schisantherin O (A223) ⁷¹	<i>K. coccinea</i>	1993
Schisantherin P (A224) ⁷²	<i>K. coccinea</i>	1995
Schisantherin Q (A225) ⁷²	<i>K. coccinea</i>	1995
Schisanwilsonin A (A226) ⁷³	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisanwilsonin B (A227) ⁷³	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisanwilsonin C (A228) ⁷³	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisanwilsonin D (A229) ⁷³	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisphenin C (A230) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisphenin D (A231) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisphenin E (A232) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisphenin F (A233) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisphenin G (A234) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schizandrin (A235) ⁸	<i>S. chinensis</i>	1961
Deoxyschizandrin (A18) ⁷⁵	<i>S. chinensis</i>	1962
γ -Schizandrin (A236) ⁷⁶	<i>S. chinensis</i>	1962
Isoschizandrin (A237) ³²	<i>S. chinensis</i>	1982
Schizanrin A (A238) ⁷⁷	<i>S. arisanensis</i>	1999
Schizanrin B (A239) ⁷⁸	<i>K. matsudai</i>	2001
Schizanrin C (A240) ⁷⁸	<i>K. matsudai</i>	2001
Schizanrin D (A241) ⁷⁸	<i>K. matsudai</i>	2001
Schizanrin E (A242) ⁷⁸	<i>K. matsudai</i>	2001
Schizanrin F (A243) ⁷⁹	<i>K. matsudai</i>	2003
Schizanrin G (A244) ⁷⁹	<i>K. matsudai</i>	2003
Schizanrin H (A245) ⁷⁹	<i>K. matsudai</i>	2003
Schizanrin I (A246) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005
Schizanrin J (A247) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005
Schizanrin K (A248) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005
Schizanrin L (A249) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005

表一、Dibenzocyclooctadienes type (I) (續)

Compounds	Sources	Published year
Schizanrin M (A250) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005
Schizanrin N (A251) ⁸⁰	<i>K. japonica</i>	2005
Tiegusanin A (A252) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin B (A253) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin C (A254) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin D (A255) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin E (A256) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin F (A257) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin G (A258) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin H (A259) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin I (A260) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin J (A261) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin K (A262) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin L (A263) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Tiegusanin M (A264) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Wilsonilignan A (A265) ⁸²	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Wilsonilignan B (A266) ⁸²	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Wilsonilignan C (A267) ⁸²	<i>S. wilsoniana</i>	2010
12-Demethylwuweilignan I (A268) ²³	<i>S. rubriflora</i>	2008
Yunnankadsurin A (A269) ⁸³	<i>K. interior; heteroclita</i>	2005
Yunnankadsurin B (A270) ⁸³	<i>K. interior; heteroclita</i>	2005

表二、Spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene type (II)

Compounds	Sources	Published year
Heteroclitin D (A271) ³⁶	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin E (A272) ³⁶	<i>K. heteroclita</i>	1992
Heteroclitin I (A273) ⁸⁴	<i>K. heteroclita</i>	2008
Heteroclitin J (A274) ⁸⁴	<i>K. heteroclita</i>	2008
Heteroclitin O (A275) ³⁸	<i>K. heteroclita</i>	2008
Heteroclitalignan C (A276) ³⁵	<i>K. heteroclita</i>	2006
Interiortherin D (A277) ⁴⁰	<i>K. interior</i>	2002
Kadsuphilol E (A278) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol F (A279) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol G (A280) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol H (A281) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsuphilol M (A282) ⁵⁰	<i>K. philippinensis</i>	2009
Kadsuphilin L (A283) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008
Kadsuphilin M (A284) ⁴⁹	<i>K. philippinensis</i>	2007
Kadsutherin D (A285) ⁸⁵	<i>K. species</i>	2008
Kadsuphilol U (A286) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsuphilol V (A287) ⁵¹	<i>K. philippinensis</i>	2011
Kadsulignan O (A288) ⁸⁶	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Kadsulignan P (A289) ⁸⁶	<i>K. oblongifolia</i>	2011
Schiarisanrin A (A290) ⁸⁷	<i>S. arisanensis</i>	1997
Schiarisanrin B (A291) ⁸⁷	<i>S. arisanensis</i>	1997
Schiarisanrin C (A292) ⁸⁷	<i>S. arisanensis</i>	1997
Schiarisanrin D (A293) ⁸⁷	<i>S. arisanensis</i>	1997
Schiarisanrin E (A294) ⁷⁹	<i>K. matsudai</i>	2003

表 三、Diarylbutane type (III)

Compounds	Sources	Published year
Arisanschinin E (A295) ¹³	<i>S. arisanensis</i>	2010
Pre-gomisin (A296) ²⁰	<i>S. chinensis</i>	1979
meso-Dihydroguaiaretic acid (A297) ³⁵	<i>K. heteroclita</i>	2006
meso-Nordihydroguaiaretic acid (A298) ⁸⁸	<i>S. chinensis</i>	1992
Henricine B (A299) ⁸⁹	<i>S. henryi</i>	2009
Kadangustin H (A300) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin I (A301) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin J (A302) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadangustin K (A303) ⁴²	<i>K. angustifolia</i>	2008
Kadsuphilin J (A304) ⁴⁸	<i>K. philippinensis</i>	2008
meso-Tetra-O-methyl-NDGA (A305) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Schineolignin A (A306) ⁹⁰	<i>S. chinensis</i>	2010
Schineolignin B (A307) ⁹⁰	<i>S. chinensis</i>	2010
Schineolignin C (A308) ⁹⁰	<i>S. chinensis</i>	2010
Tiegusanin N (A309) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009

表 四、Aryltetralin type (IV)

Compounds	Sources	Published year
Arisantetralone A (A11) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisantetralone B (A310) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisantetralone C (A12) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Arisantetralone D (A311) ¹⁴	<i>S. arisanensis</i>	2009
Desoxydemethylenshicine (A312) ⁹¹	<i>S. henryi</i>	1984
Desoxyenshicine (A313) ⁹¹	<i>S. henryi</i>	1984
Enshicine (A314) ⁹¹	<i>S. henryi</i>	1984
Kadsuralignan C (A315) ⁵²	<i>K. coccinea</i>	2006
Kadsuralignan H (A316) ⁵²	<i>K. coccinea</i>	2006
Marphenol A (A317) ⁹²	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Marphenol B (A318) ⁹²	<i>S. wilsoniana</i>	2010
Schisphenetralone A (A319) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
(8 <i>R</i> ,8' <i>R</i>)-8-Hydroxy-3,4-dimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7-oxolignan (A320) ⁹³	<i>S. sphenanthera</i>	2009
(7' <i>R</i> , 8' <i>S</i>)-3,4-Methylenedioxy-3',4'-dimethoxy-7,8-seco-7,7'-epoxylignan-7,8-dione (A321) ⁹³	<i>S. sphenanthera</i>	2009

表 五、Tetrahydrofuran type (V)

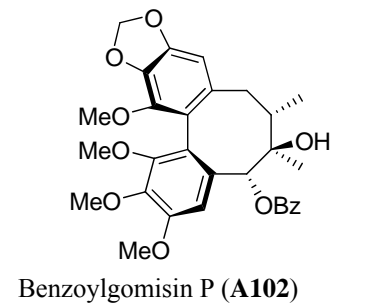
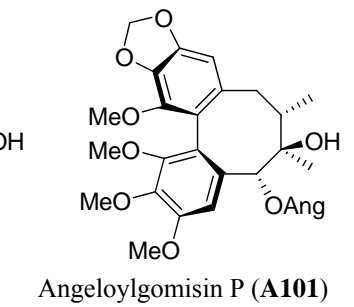
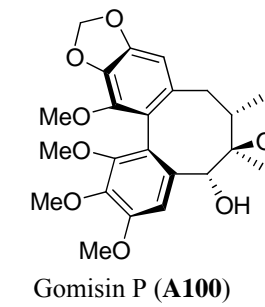
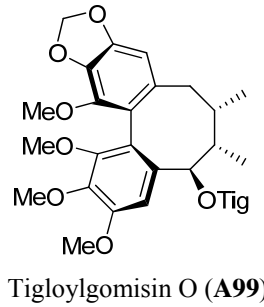
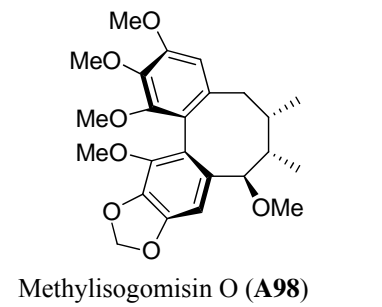
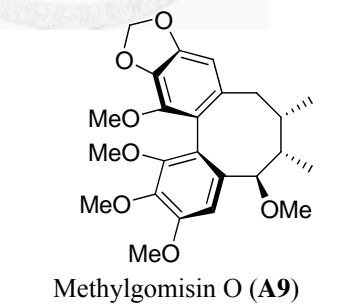
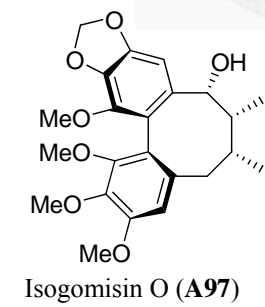
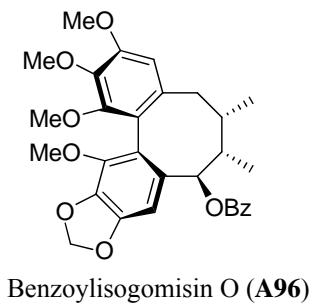
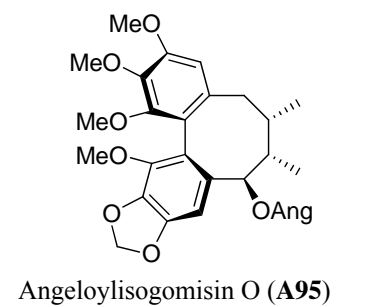
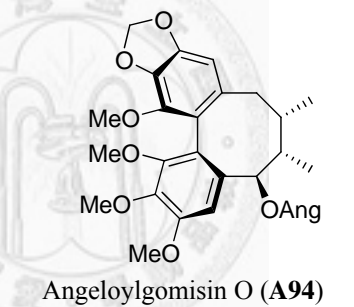
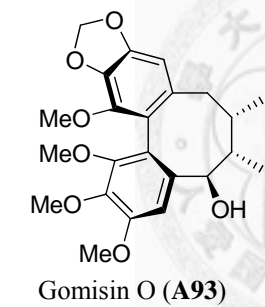
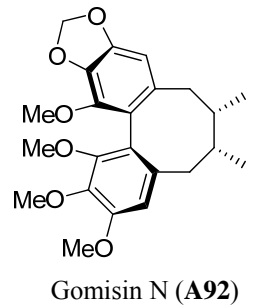
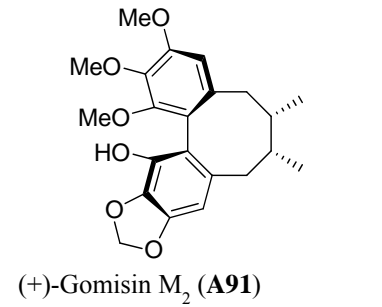
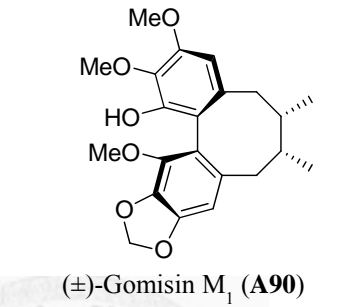
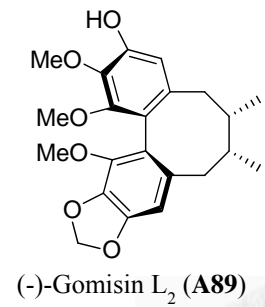
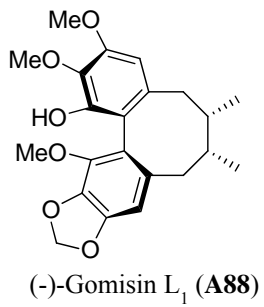
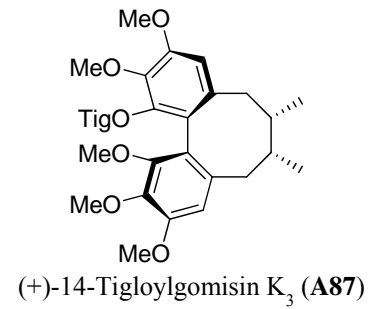
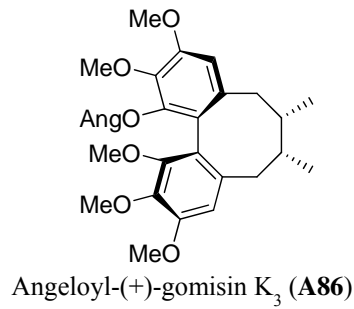
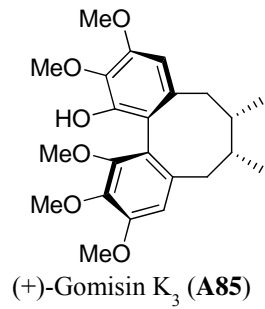
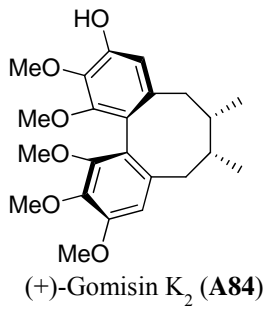
Compounds	Sources	Published year
Austrobailignan (A322) ⁹⁴	<i>S. lancifolia</i>	2011
Austrobailignan-7 (A323) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
(+)-Chicanine (A324) ⁹⁵	<i>S. species</i>	1981
Fragransin B ₁ (A325) ⁹⁶	<i>K. longipedunculata</i>	2008
Galgravin (A326) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Ganschisandrone (A327) ⁹⁷	<i>S. sphenanthera</i>	1989
Grandisin (A328) ⁹⁶	<i>K. longipedunculata</i>	2008
Henricine A (A329) ⁸⁹	<i>S. henryi</i>	2009
Kadlongirin A (A330) ⁹⁶	<i>K. longipedunculata</i>	2008
Kadlongirin B (A331) ⁹⁶	<i>K. longipedunculata</i>	2008
Lancilignanside A (A332) ⁹⁸	<i>S. lancifolia</i>	2010
(-)-Machilusin (A333) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
Schinlignin A (A334) ⁹⁰	<i>S. chinensis</i>	2010
Schinlignin B (A335) ⁹⁰	<i>S. chinensis</i>	2010
(+)-Veraguensin (A336) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009
(-)-Veraguensin (A337) ⁹⁴	<i>S. lancifolia</i>	2011
(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-2-(3,4-Dimethoxyphenyl)- 3,4-dimethyl-5-piperonyltetrahydro- furan (A338) ⁸¹	<i>S. propinqua</i>	2009

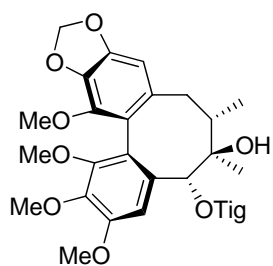
表 六、Other lignan type (VI)

Compounds	Sources	Published year
Heteroclitin F (A339) ⁷¹	<i>K. heteroclita</i>	1993
Heteroclitin N (A340) ³⁸	<i>K. heteroclita</i>	2008
Marphenol G (A341) ⁹⁹	<i>S. wilsoniana</i>	2011
Marphenol H (A342) ⁹⁹	<i>S. wilsoniana</i>	2011
Marphenol I (A343) ⁹⁹	<i>S. wilsoniana</i>	2011
Marphenol J (A344) ⁹⁹	<i>S. wilsoniana</i>	2011
Prinsepiol (A345) ⁹⁸	<i>S. lancifolia</i>	2010
8-Hydroxypinoresinol (A346) ⁹⁸	<i>S. lancifolia</i>	2010
Schilancifolignan D (A347) ⁹⁴	<i>S. lancifolia</i>	2011
Schilancifolignan E (A348) ⁹⁴	<i>S. lancifolia</i>	2011
Schisphenone (A349) ⁷⁴	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schproplignan C (A350) ¹⁰⁰	<i>S. propinqua</i>	2010
Taiwankadsurin A (A351) ¹⁰¹	<i>K. philippinensis</i>	2005
Taiwankadsurin B (A352) ¹⁰¹	<i>K. philippinensis</i>	2005
Taiwankadsurin C (A353) ¹⁰¹	<i>K. philippinensis</i>	2005
Taiwanschirin A (A354) ⁴⁶	<i>S. arisanensis</i>	1999
Taiwanschirin B (A355) ⁴⁶	<i>S. arisanensis</i>	1999
Taiwanschirin C (A356) ⁴⁶	<i>S. arisanensis</i>	1999

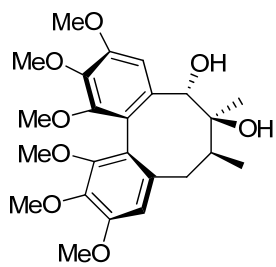
表 七、Sesquiterpenoid type

Compounds	Sources	Published year
10- <i>O</i> -Methyl-alismoxide (A357) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Bullatantriol (A358) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Chamigrenal (A19) ¹⁰³	<i>S. chinensis</i>	1968
α -Chamigrene (A359) ¹⁰³	<i>S. chinensis</i>	1968
Clovane-2,9-diol (A360) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
α -Iso-cubebenol (A361) ¹⁰⁴	<i>S. chinensis</i>	2010
(-)- γ -Cuparenol (A362) ¹⁰⁵	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Guaianediol (A363) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Tricyclohumuladiol (A364) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Intermedin B (A365) ⁴¹	<i>S. propinqua</i>	2008
Oplodiol (A366) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Plenoxide (A367) ¹⁰²	<i>S. plena</i>	2005
Pubinernoid B (A368) ¹⁰⁶	<i>S. pubescens</i>	2006
Pubinernoid C (A369) ¹⁰⁶	<i>S. pubescens</i>	2006
Schisansphene A (A370) ¹⁰⁷	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisansphenin A (A371) ¹⁰⁵	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisansphenin B (A372) ¹⁰⁵	<i>S. sphenanthera</i>	2011
Schisanwilsonene A (A373) ¹⁰⁸	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisanwilsonene B (A374) ¹⁰⁸	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Schisanwilsonene C (A375) ¹⁰⁸	<i>S. wilsoniana</i>	2009
Sesquicarane (A376) ¹⁰⁹	<i>S. chinensis</i>	1968

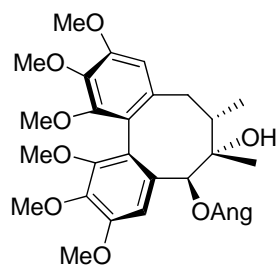




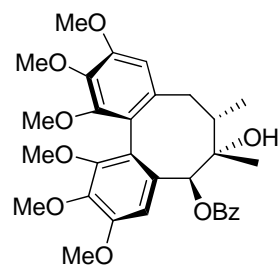
Tigloylgomisin P (A103)



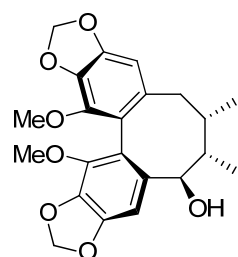
Gomisin Q (A104)



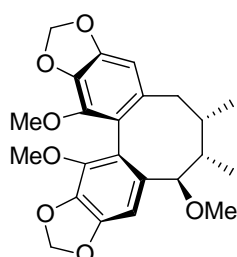
Angeloylgomisin Q (A105)



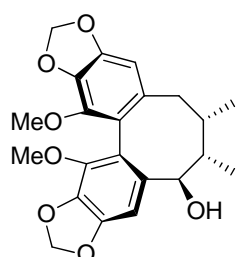
Benzoylgomisin Q (A106)



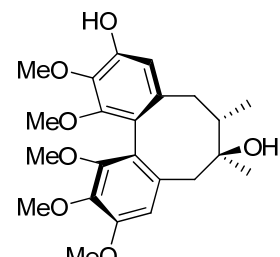
Gomisin R (A107)



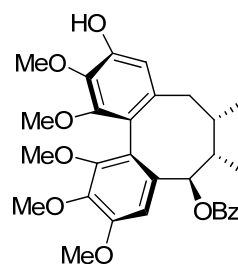
Methylgomisin R (A14)



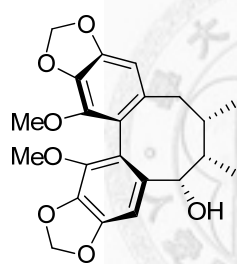
Gomisin S (A15)



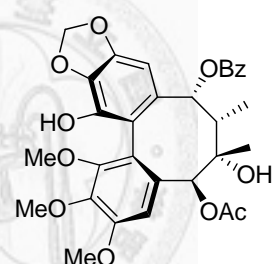
Gomisin T (A108)



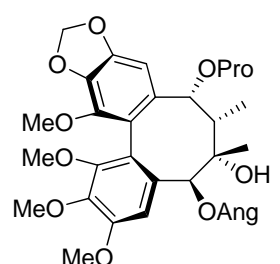
Benzoylgomisin U (A109)



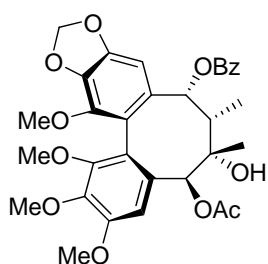
6-*epi*-Gomisin (A110)



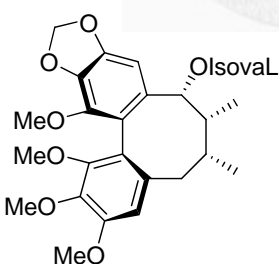
Heteroclitalignan A (A111)



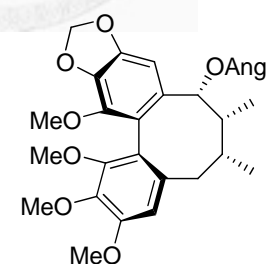
Heteroclitalignan B (A112)



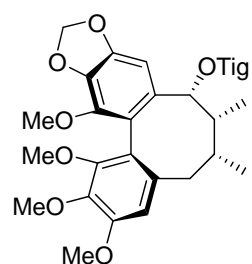
Heteroclitalignan D (A113)



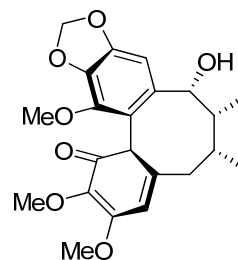
Heteroclitin A (A114)



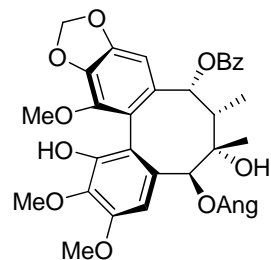
Heteroclitin B (A115)



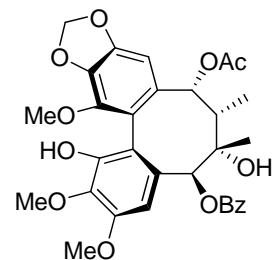
Heteroclitin C (A116)



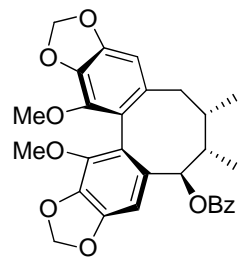
Heteroclitin G (A117)



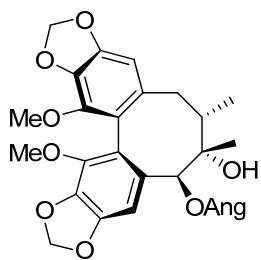
Heteroclitin P (A118)



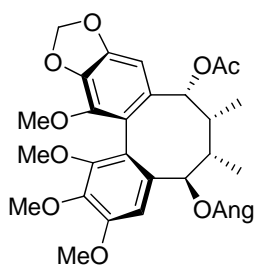
Heteroclitin Q (A119)



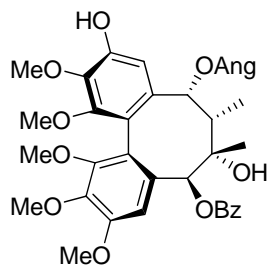
Interiotherin A (A116)



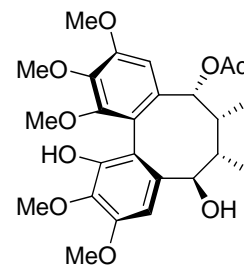
Interiotherin B (A120)



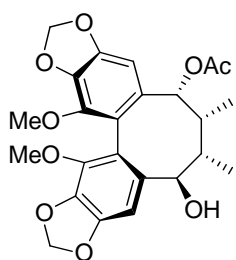
Interiotherin C (A121)



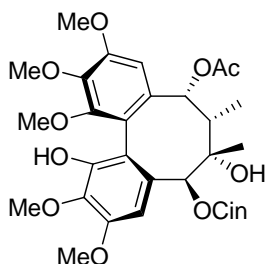
Intermedin A (A122)



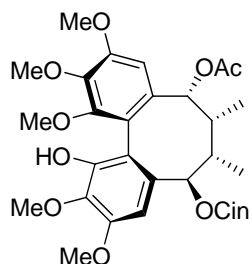
Kadangustin A (A123)



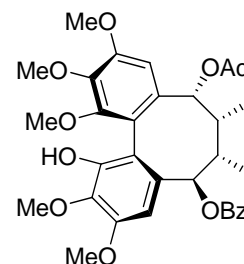
Kadangustin B (A124)



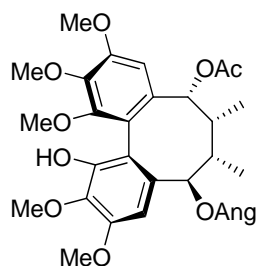
Kadangustin C (A125)



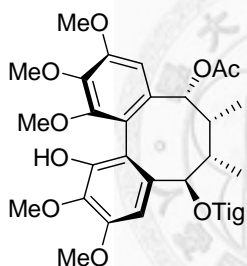
Kadangustin D (A126)



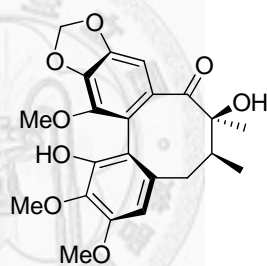
Kadangustin E (A127)



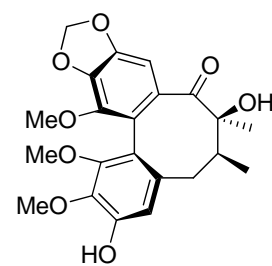
Kadangustin F (A128)



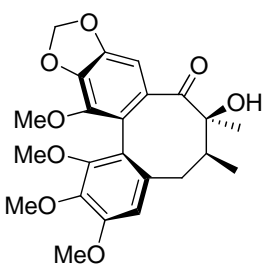
Kadangustin G (A129)



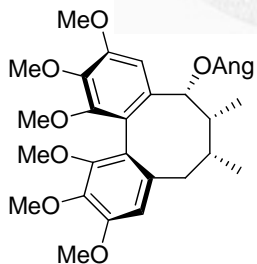
Kadoblongifolin A (A130)



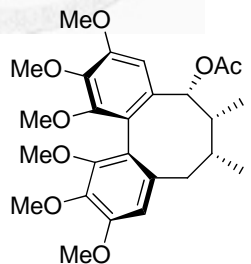
Kadoblongifolin B (A131)



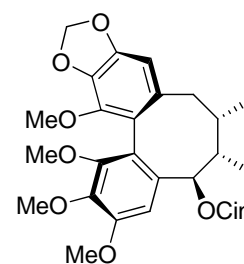
Kadoblongifolin C (A132)



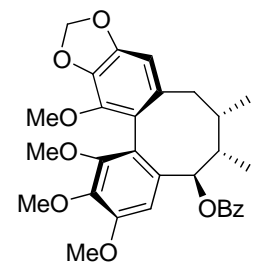
Kadsufolin A (A133)



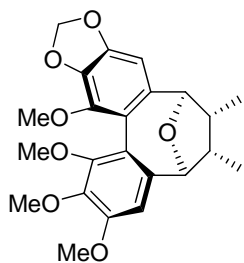
Kadsufolin B (A134)



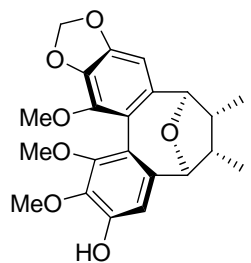
Kadsufolin C (A135)



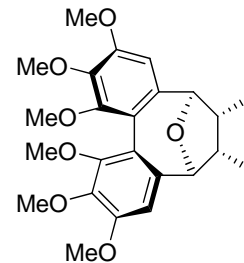
Kadsufolin D (A136)



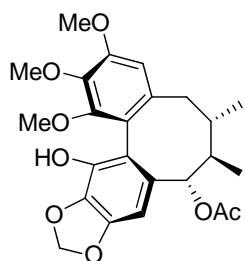
Kadsulignan L (A137)



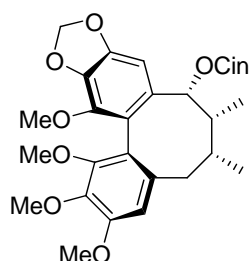
Kadsulignan M (A138)



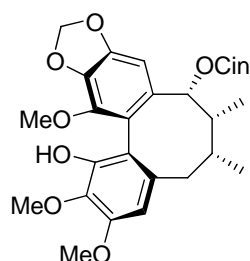
Kadsulignan N (A139)



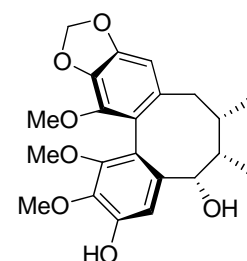
Kadsumarin A (A140)



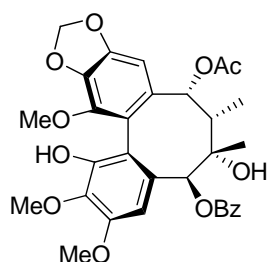
Kadsuphilin A (A141)



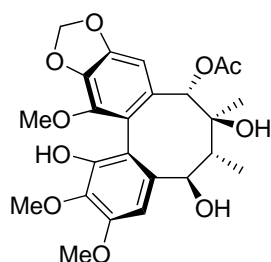
1-Dehtethylkadsuphilin A (A142)



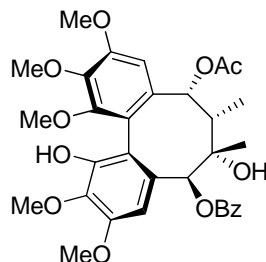
Kadsuphilin B (A143)



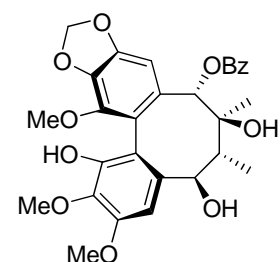
Kadsuphilin C (A144)



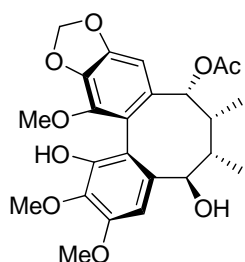
Kadsuphilin D (A145)



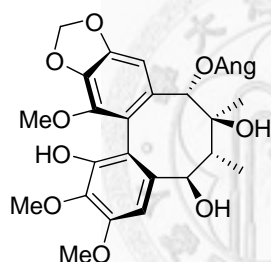
Kadsuphilin E (A146)



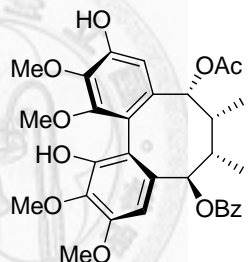
Kadsuphilin F (A147)



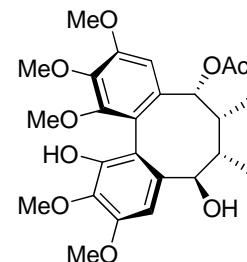
Kadsuphilin G (A148)



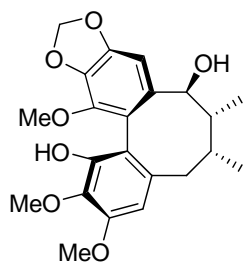
Kadsuphilin H (A149)



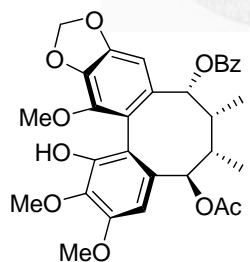
Kadsuphilin I (A150)



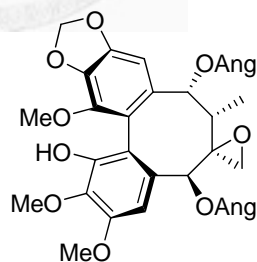
Kadsuphilin K (A151)



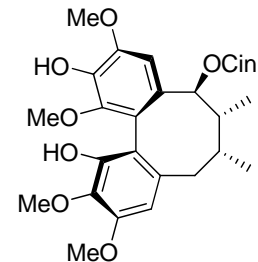
Kadsuphilol A (A152)



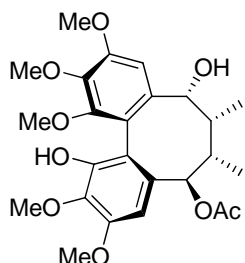
Kadsuphilol B (A153)



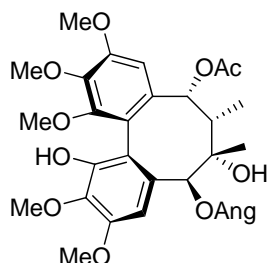
Kadsuphilol C (A154)



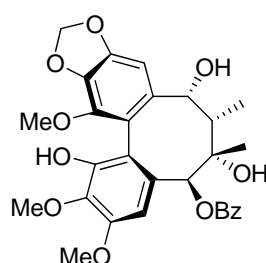
Kadsuphilol D (A155)



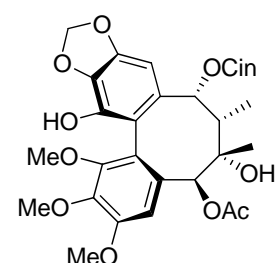
Kadsuphilol I (A156)



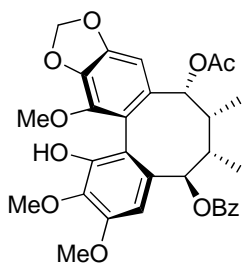
Kadsuphilol J (A157)



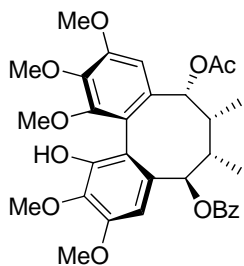
Kadsuphilol K (A158)



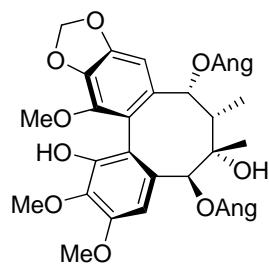
Kadsuphilol L (A159)



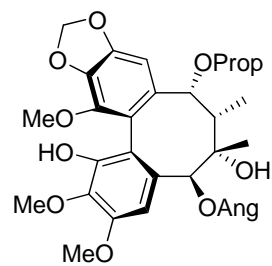
Kadsuphilol P (A160)



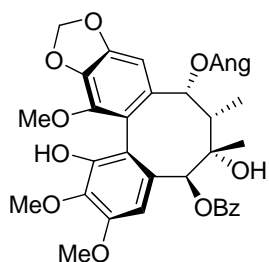
Kadsuphilol Q (A161)



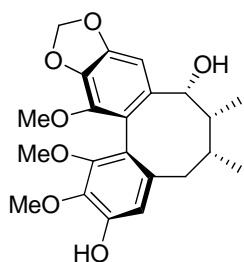
Kadsuphilol R (A162)



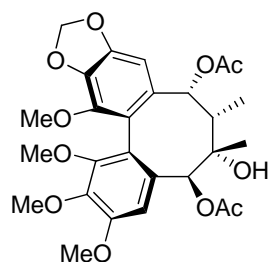
Kadsuphilol S (A163)



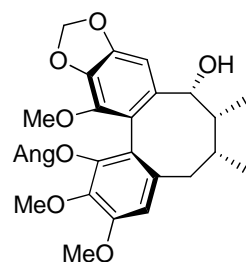
Kadsuphilol T (A164)



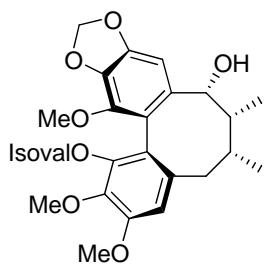
Kadsuralignan A (A165)



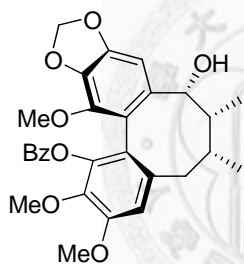
Kadsuralignan B (A166)



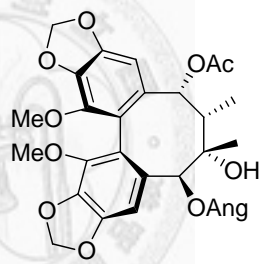
Kadsuralignan I (A167)



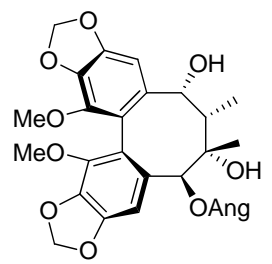
Kadsuralignan J (A168)



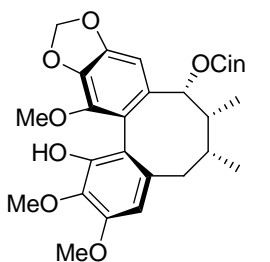
Kadsuralignan K (A169)



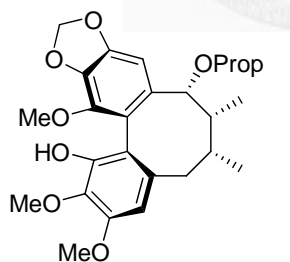
Kadsurindutin A (A170)



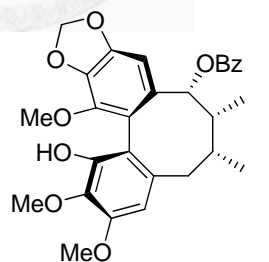
Kadsurindutin B (A171)



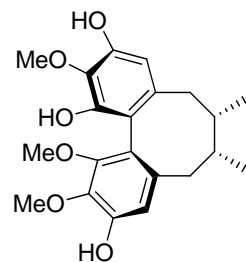
Longipedunin A (A172)



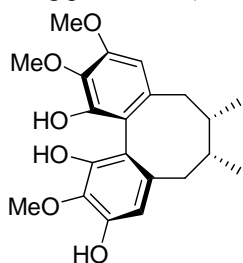
Longipedunin B (A173)



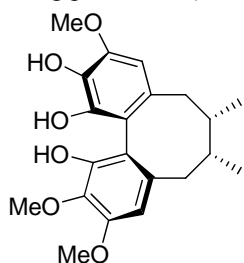
Longipedunin C (A174)



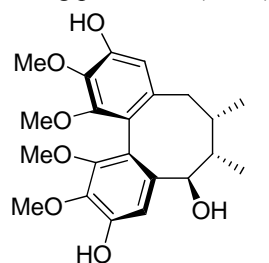
Marlignan A (A175)



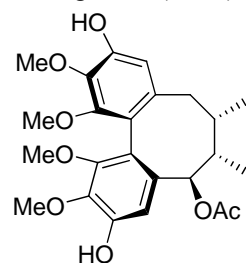
Marlignan B (A176)



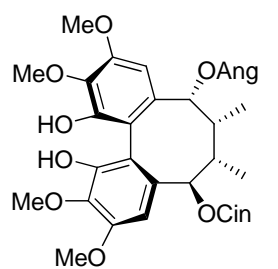
Marlignan C (A177)



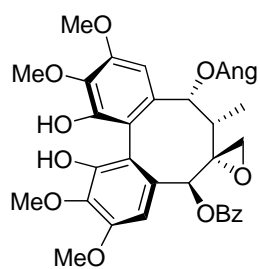
Marlignan D (A178)



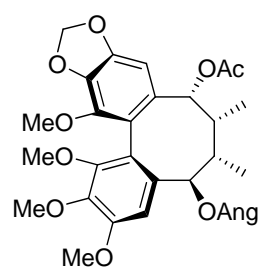
Marlignan E (A179)



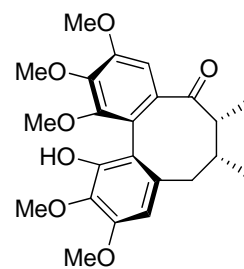
Renchangianin C (A200)



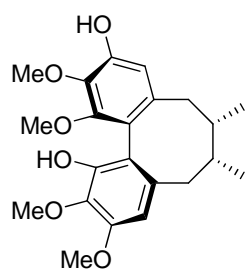
Renchangianin D (A201)



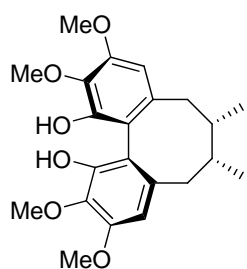
Rubriflorin A (A202)



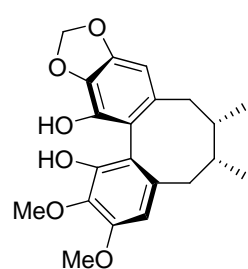
Rubriflorin B (A203)



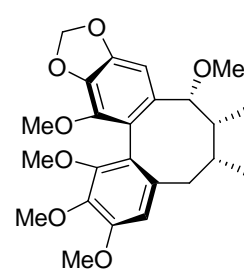
Rubrisandrin A (A206)



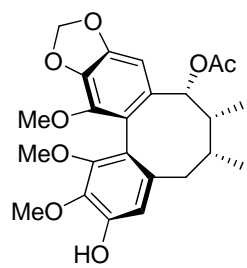
Rubrisandrin B (A207)



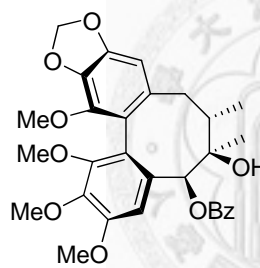
Rubrisandrin C (A208)



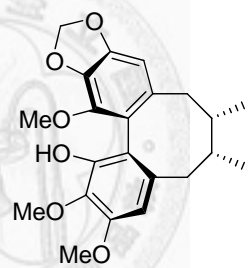
Schilancifolignan A (A209)



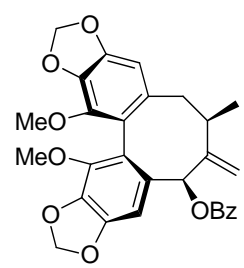
Schilancifolignan B (A210)



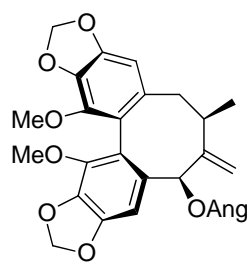
Schilancifolignan C (A211)



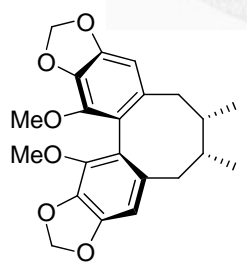
Schisanbicolorin A (A214)



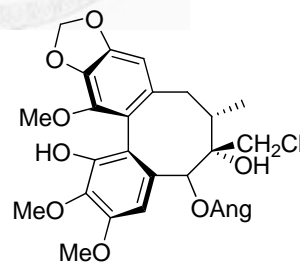
Schisandrene (A215)



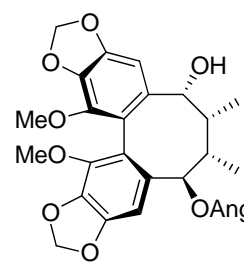
Schisandrene A (A216)



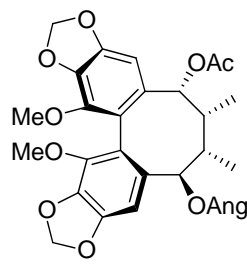
Schisandrin C (A217)



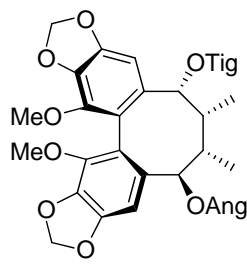
Chloromethylschisantherin B (A218)



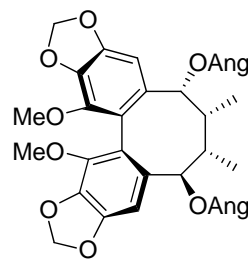
Schisantherin L (A219)



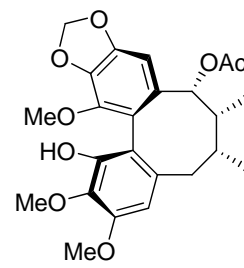
Acetylschisantherin L (A220)



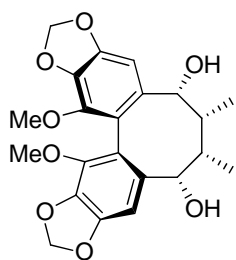
Schisantherin M (A221)



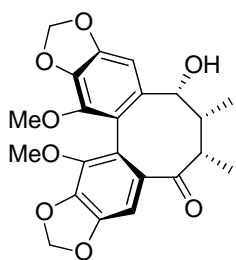
Schisantherin N (A222)



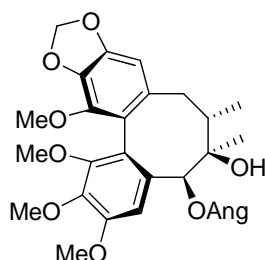
Schisantherin O (A223)



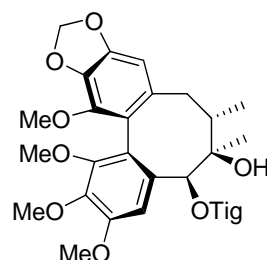
Schisantherin P (A224)



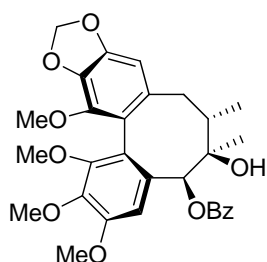
Schisantherin Q (A225)



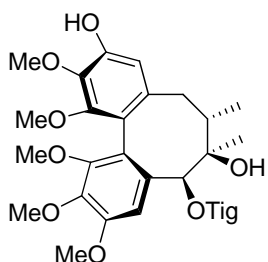
Schisanwilsonin A (A226)



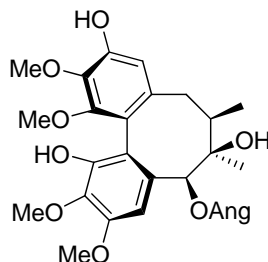
Schisanwilsonin B (A227)



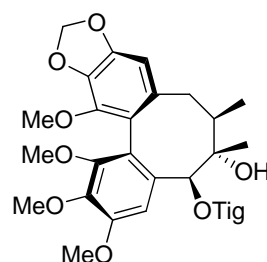
Schisanwilsonin C (A228)



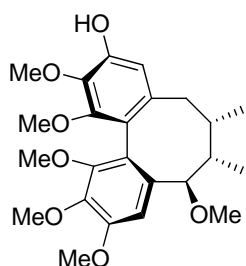
Schisanwilsonin D (A229)



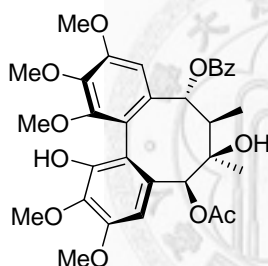
Schisphenin C (A230)



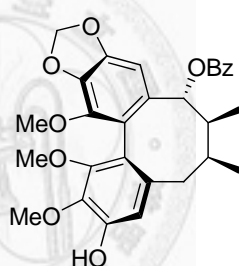
Schisphenin D (A231)



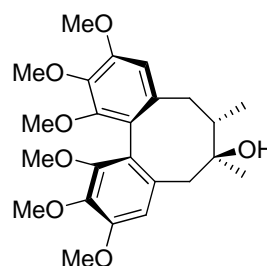
Schisphenin E (A232)



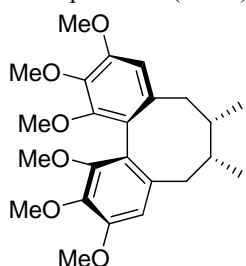
Schisphenin F (A233)



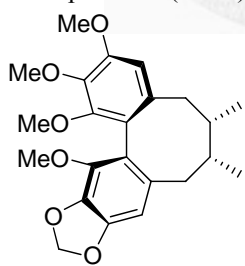
Schisphenin G (A234)



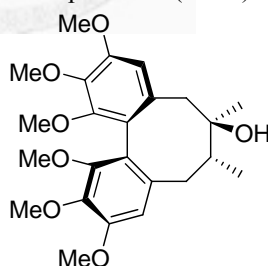
Schizandrin (A235)



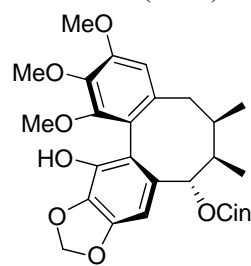
Deoxyschizandrin (A18)



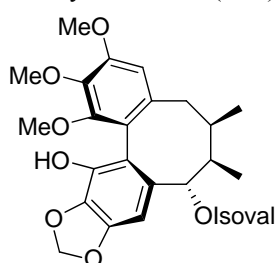
γ -Schizandrin (A236)



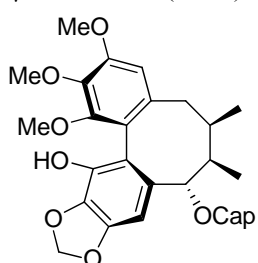
Isoschizandrin (A237)



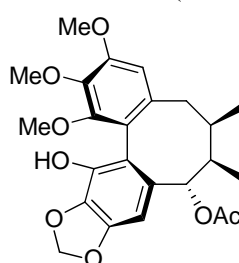
Schizandrin A (A238)



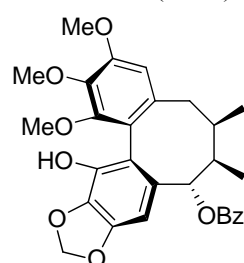
Schizandrin B (A239)



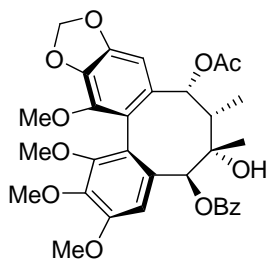
Schizandrin C (A240)



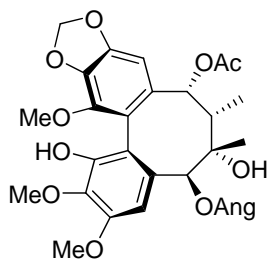
Schizandrin D (A241)



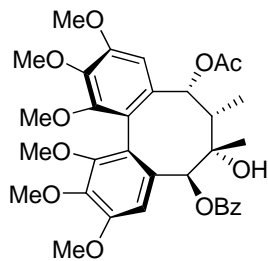
Schizandrin E (A242)



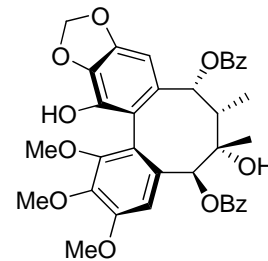
Schizanrin F (A243)



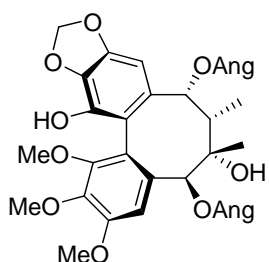
Schizanrin G (A244)



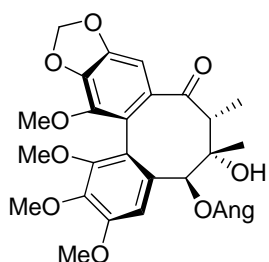
Schizanrin H (A245)



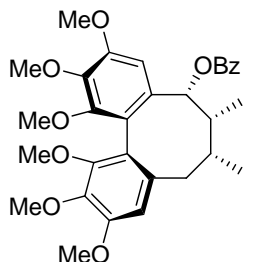
Schizanrin I (A246)



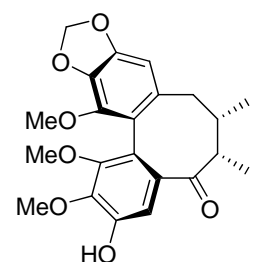
Schizanrin J (A247)



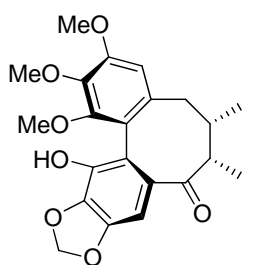
Schizanrin K (A248)



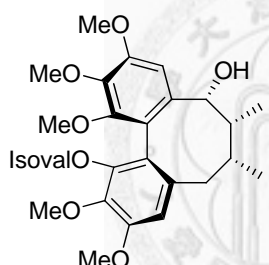
Schizanrin L (A249)



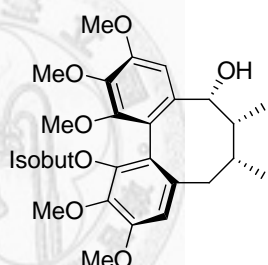
Schizanrin M (A250)



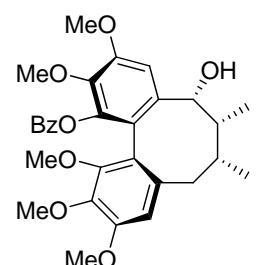
Schizanrin N (A251)



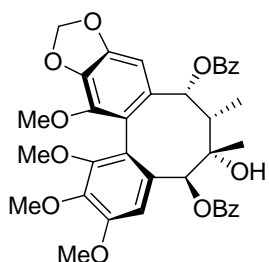
Tiegusanin A (A252)



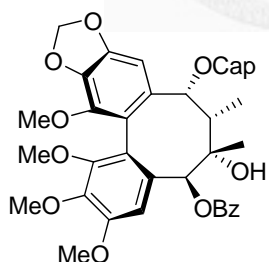
Tiegusanin B (A253)



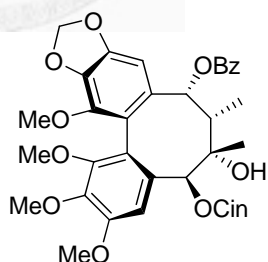
Tiegusanin C (A254)



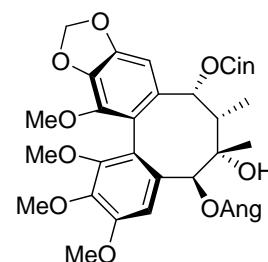
Tiegusanin D (A255)



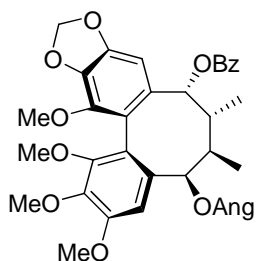
Tiegusanin E (A256)



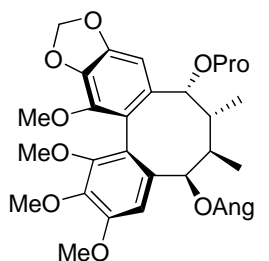
Tiegusanin F (A257)



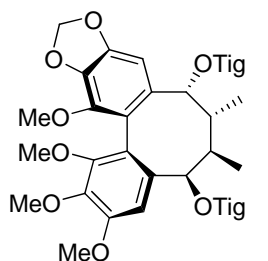
Tiegusanin G (A258)



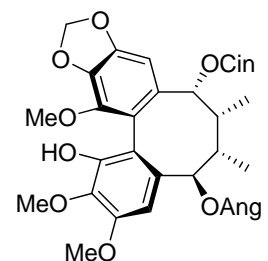
Tiegusanin H (A259)



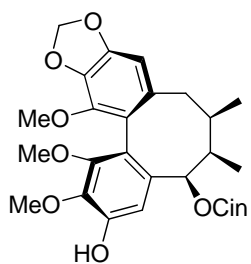
Tiegusanin I (A260)



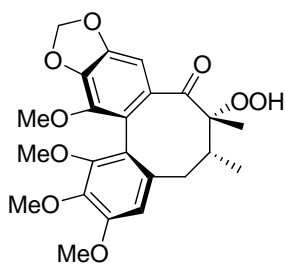
Tiegusanin J (A261)



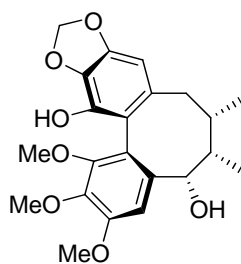
Tiegusanin K (A262)



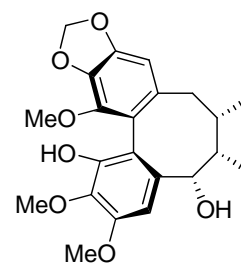
Tiegusanin L (A263)



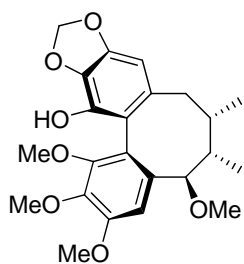
Tiegusanin M (A264)



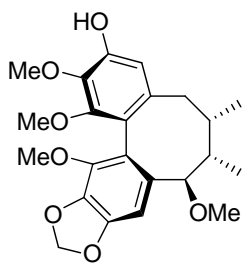
Wilsonilignan A (A265)



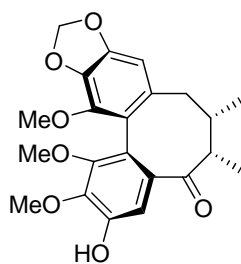
Wilsonilignan B (A266)



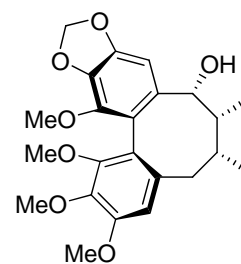
Wilsonilignan C (A267)



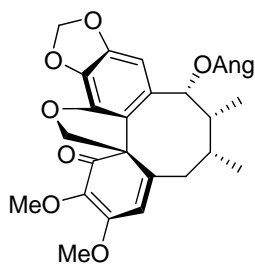
12-Demethylwuweilignan I (A268)



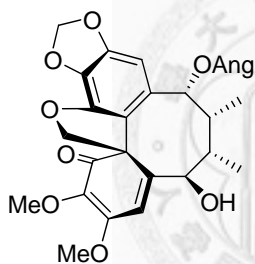
Yunnankadsurin A (A269)



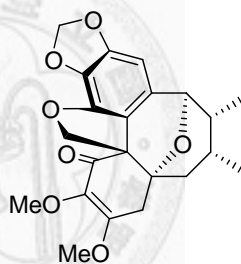
Yunnankadsurin B (A270)



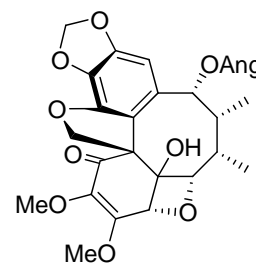
Heteroclitin D (A271)



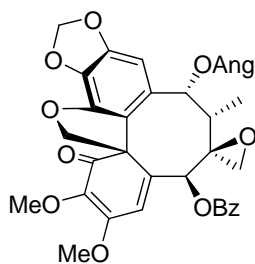
Heteroclitin E (A272)



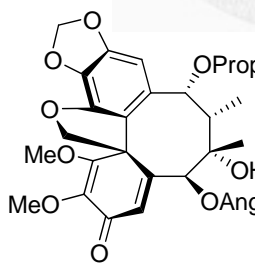
Heteroclitin I (A273)



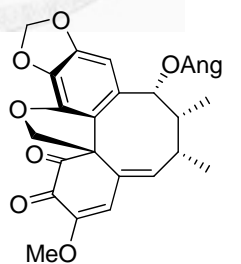
Heteroclitin J (A274)



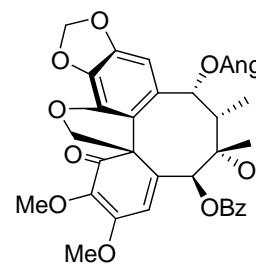
Heteroclitin O (A275)



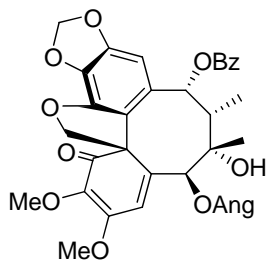
Heteroclitalignan C (A276)



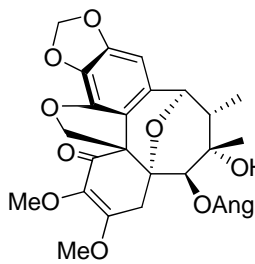
Interiotherin D (A277)



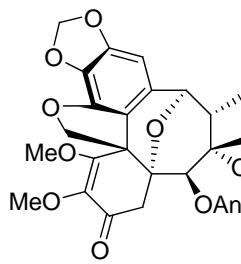
Kadsuphilol E (A278)



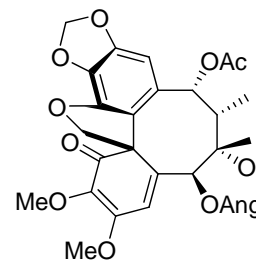
Kadsuphilol F (A279)



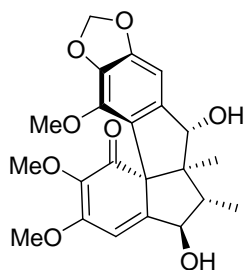
Kadsuphilol G (A280)



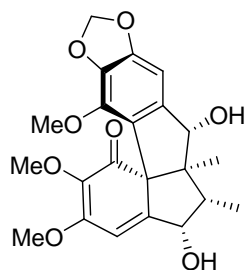
Kadsuphilol H (A281)



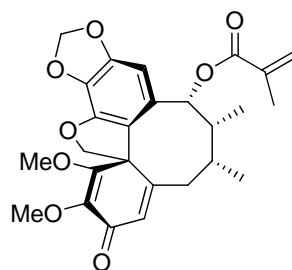
Kadsuphilol M (A282)



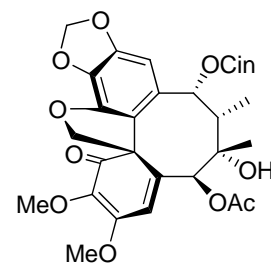
Kadsuphilin L (A283)



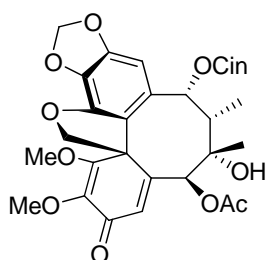
Kadsuphilin M (A284)



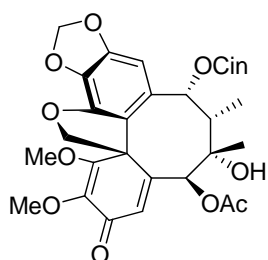
Kadsutherin D (A285)



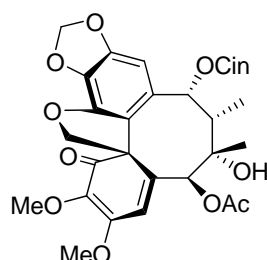
Kadsuphilol U (A286)



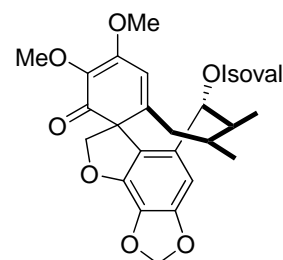
Kadsuphilol V (A287)



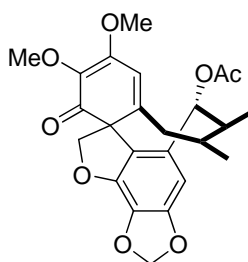
Kadsulignan O (A288)



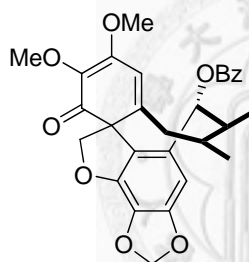
Kadsulignan P (A289)



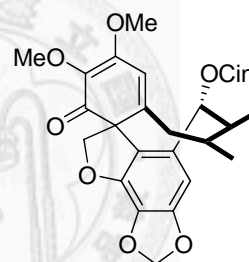
Schiarisanrin A (A290)



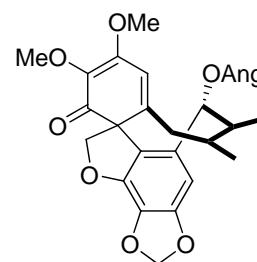
Schiarisanrin B (A291)



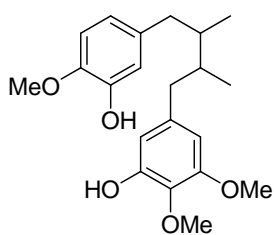
Schiarisanrin C (A292)



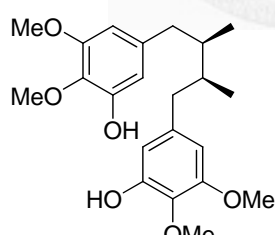
Schiarisanrin D (A293)



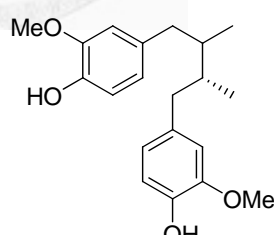
Schiarisanrin E (A294)



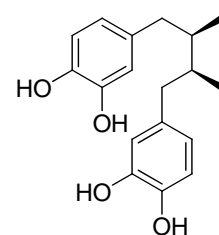
Arisanschinin E (A295)



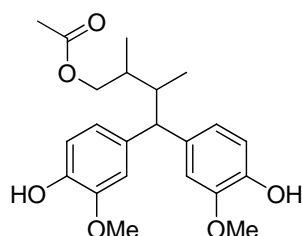
Pre-gomisin (A296)



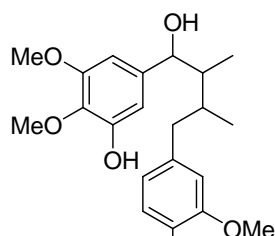
meso-Dihydro-guaiaretic acid (A297)



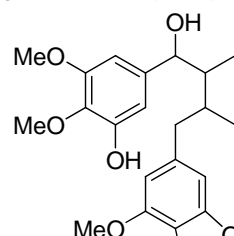
meso-Nordihydro-guaiaretic acid (A298)



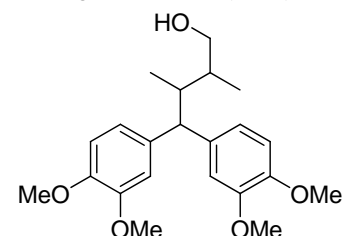
Henricine B (A299)



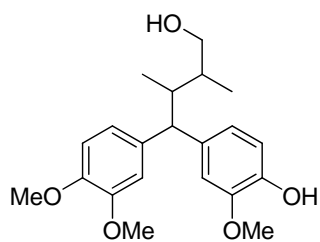
Kadangustin H (A300)



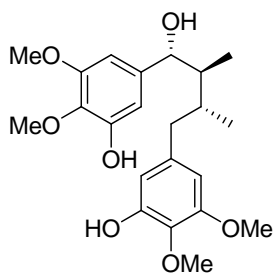
Kadangustin I (A301)



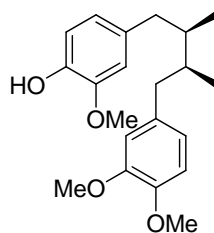
Kadangustin J (A302)



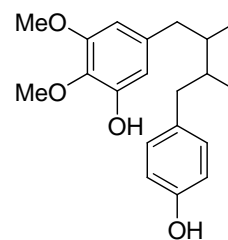
Kadangustin K (A303)



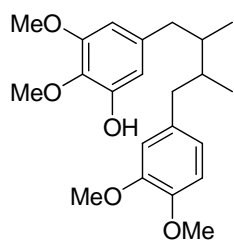
Kadsuphilin J (A304)



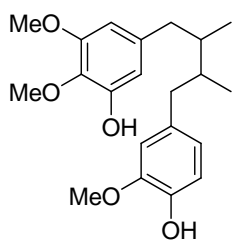
meso-Tetra-O-methyl-NDGA (A305)



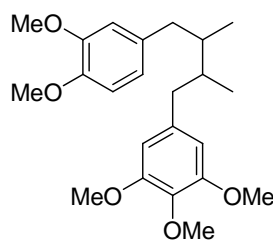
Schineolignin A (A306)



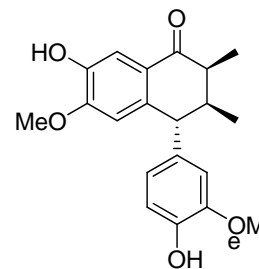
Schineolignin B (A307)



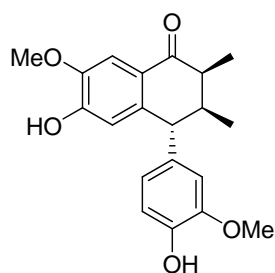
Schineolignin C (A308)



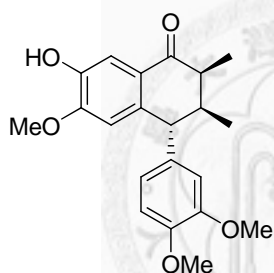
Tiegusanin N (A309)



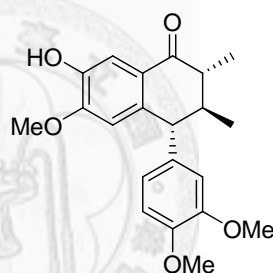
Arisantetralone A (A11)



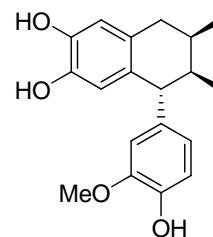
Arisantetralone B (A310)



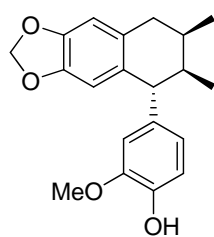
Arisantetralone C (A12)



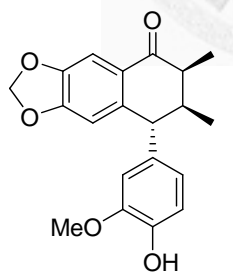
Arisantetralone D (A311)



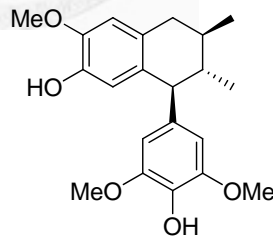
Desoxydemethylenshicine (A312)



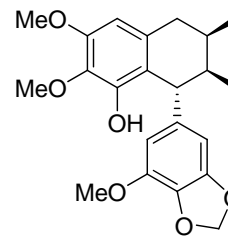
Desoxyenshicine (A313)



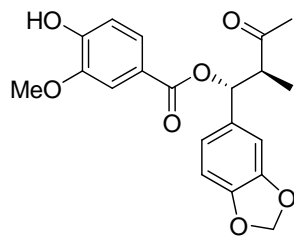
Enshicine (A314)



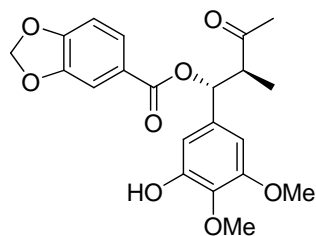
Kadsuralignan C (A315)



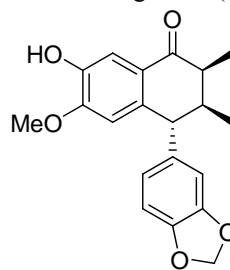
Kadsuralignan H (A316)



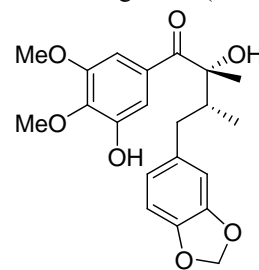
Marphenol A (A317)



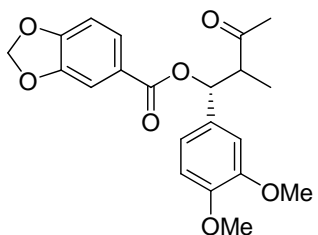
Marphenol B (A318)



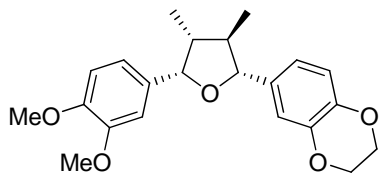
Schisphenetralone A (A319)



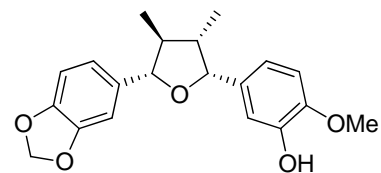
(8R,8'R)-8-Hydroxy-3,4-dimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7-oxolignan (A320)



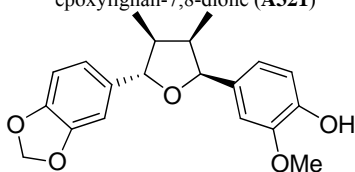
(7'R, 8'S)-3,4-Methylenedioxy-3',
4'-dimethoxy-7,8-seco-7,7'-
epoxylignan-7,8-dione (A321)



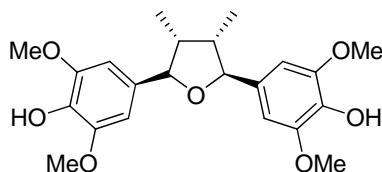
Austrobailignan (A322)



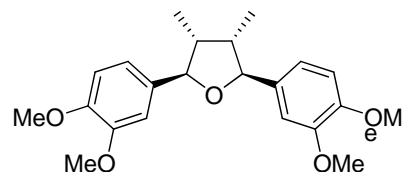
Austrobailignan-7 (A323)



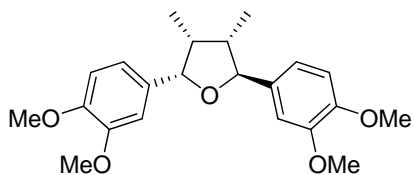
(+)-Chicanine (A324)



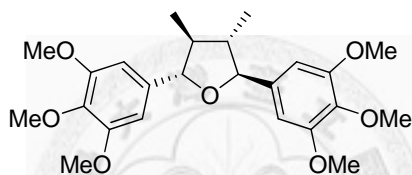
Fragransin B₁ (A325)



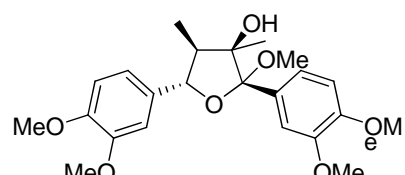
Galgravin (A326)



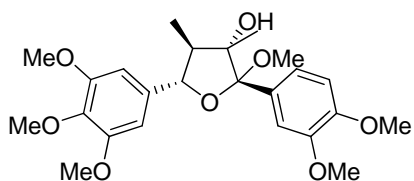
Ganschisandrine (A327)



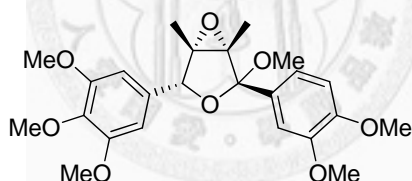
Grandisin (A328)



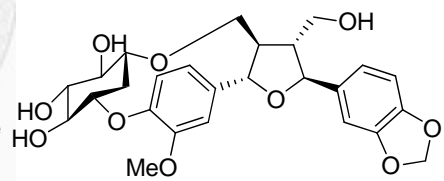
Henricine A (A329)



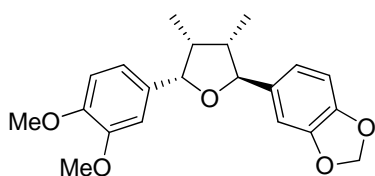
Kadlongirin A (A330)



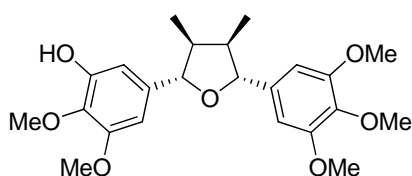
Kadlongirin B (A331)



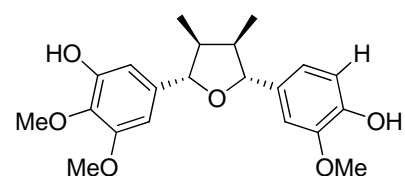
Lancilignanside A (A332)



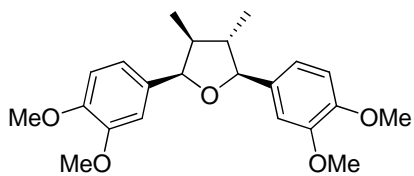
(-)-Machilusin (A333)



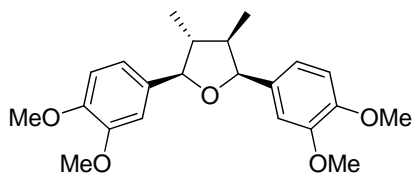
Schinlignin A (A334)



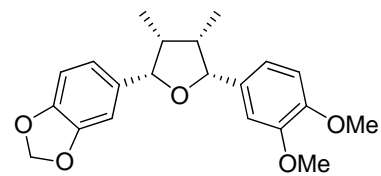
Schinlignin B (A335)



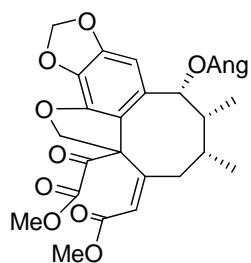
(+)-Veraguensin (A336)



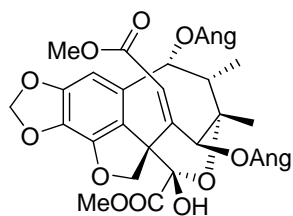
(-)-Veraguensin (A337)



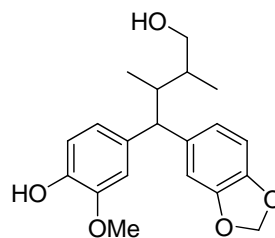
(2R,3S,4R)-2-(3,4-Dimethoxy-
phenyl)-3,4-dimethyl-5-piperonyl-
tetrahydrofuran (A338)



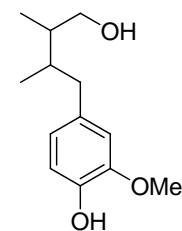
Heteroclitin F (A339)



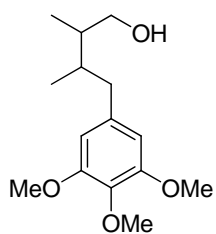
Heteroclitin N (A340)



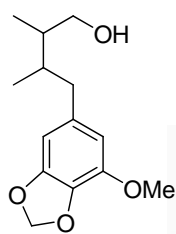
Marphenol G (A341)



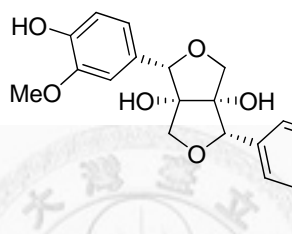
Marphenol H (A342)



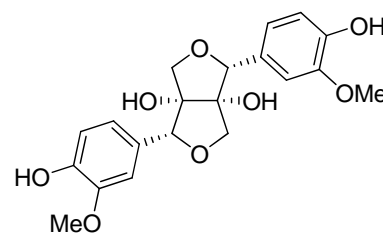
Marphenol I (A343)



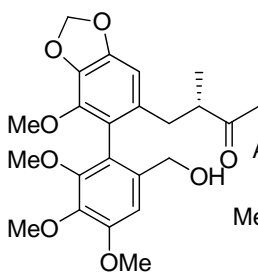
Marphenol J (A344)



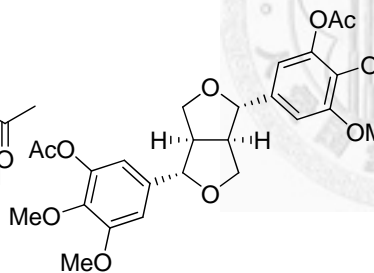
Prinsepiol (A345)



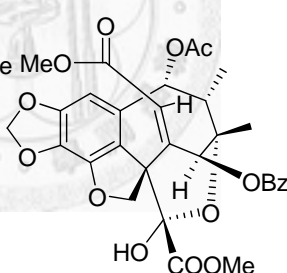
8-Hydroxypinoresinol (A346)



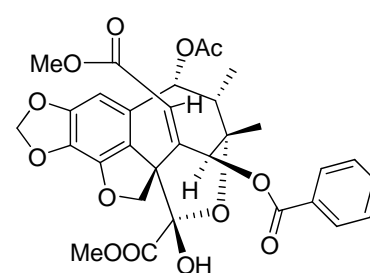
Schisphenone (A349)



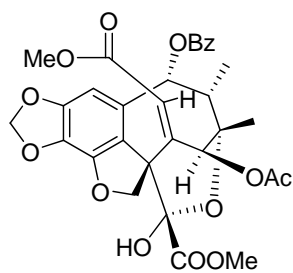
Schproplignan C (A350)



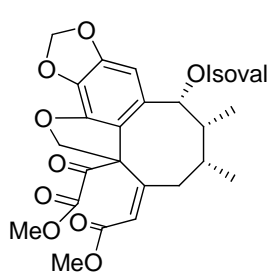
Taiwankadsurin A (A351)



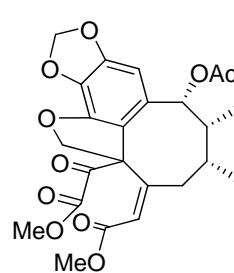
Taiwankadsurin B (A352)



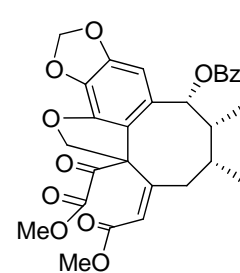
Taiwankadsurin C (A353)



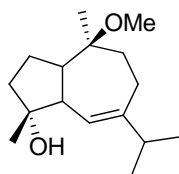
Taiwanschirin A (A354)



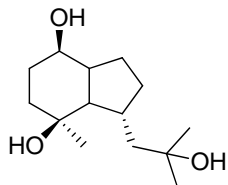
Taiwanschirin B (A355)



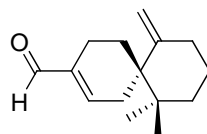
Taiwanschirin C (A356)



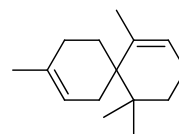
10-*O*-Methyl-alismoxide (A357)



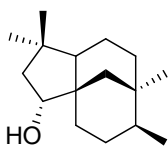
Bullatantriol (A358)



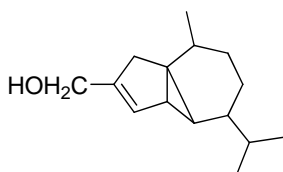
Chamigrenal (A19)



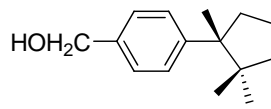
α -Chamigrene (A359)



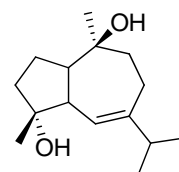
Clovane-2,9-diol (A360)



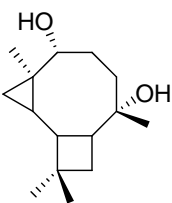
α -Iso-cubebenol (A361)



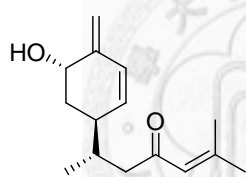
(-)- γ -Cuparenol (A362)



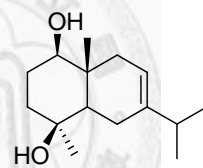
Guaianediol (A363)



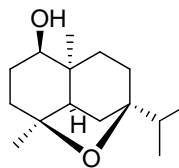
Tricyclohumuladiol (A364)



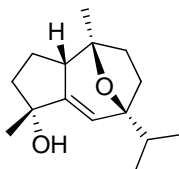
Intermedin B (A365)



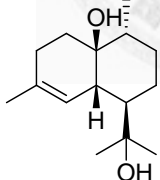
Oplodiol (A366)



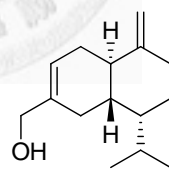
Plenoxide (A367)



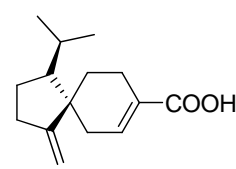
Pubinernoid B (A368)



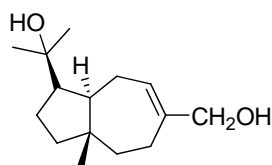
Pubinernoid C (A369)



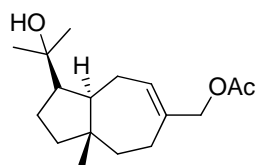
Schisansphenin A (A371)



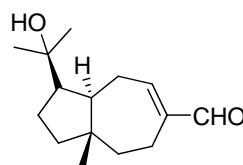
Schisansphenin B (A372)



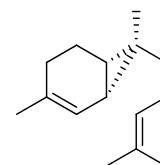
Schisanwilsonene A (A373)



Schisanwilsonene B (A374)



Schisanwilsonene C (A375)



Sesquicarane (A376)

第2節 材料與方法

第1項 材料介紹

中藥五味子分為北五味子與南五味子，五味子屬 (*Schisandra*) 包含了北五味子 (*Schisandra chinensis*) 及華中五味子 (*Schisandra sphenanthera*)；華中五味子由於產地的關係，在習慣上又俗稱南五味子或西五味子。南五味子屬 (*Kadsura*) 則有以下幾種：*Kadsura philippinensis*、*Kadsura japonica*、*Kadsura coccinea* 和 *Kadsura heteroclita* 等。五味子科植物為木質藤本，單葉互生，不具托葉；花單性，同株或異株，花朵簇生於葉腋，花被片外圍為綠色，瓣萼分別並不明顯。而雄花雄蕊會部分或全部合成球狀體，雌花心皮多數，為離生。雖然此兩屬在花期不易被區別，但五味子屬在果期花托會延長，變成穗狀的聚合果，呈紅色；而南五味子屬在果期花托不會延長，形成球狀聚合果¹¹⁰，其差異可以很明顯地分辨出來。

本次研究所用的材料為華中五味子 (*Schisandra sphenanthera*)，為落葉木質藤本，其葉呈橢圓形或倒卵形，在先端漸尖成一小突尖，長約五至十一公分，邊緣有疏鋸齒。花單性，雌雄異株，單生或一到二朵生於葉腋，花為橙黃色。雌蕊為橢圓球狀，花梗細長，為二至四公分，花被五至九片；雄花之雄蕊則有十至十五枚，雄蕊柱呈倒卵形，蕊呈紅色。其聚合果長六至九公分，呈球形聚集。花期為五到七月，果期則為八到十月，喜生長於向陽處及灌叢中，主要產於河南、陝西、甘肅。秋季果實成熟尚未脫落時摘採，後揀淨曬乾。果實較小、不規則，呈暗紅色，果肉薄；內含黃棕色種子一至兩粒，似腎臟形狀¹¹¹。

華中五味子分類地位如下：

Kingdom	Plantae 植物界
Phylum	Magnoliophyta 木蘭植物門
Class	Magnoliopsida 木蘭綱
Order	Illiciales 八角目
Family	Schisandraceae 五味子科
Genus	<i>Schisandra</i> 五味子屬
Species	<i>sphenanthera</i> 華中五味子

第2項 分離流程

2009年九月獲得之華中五味子之酒精萃取溶液40公升經減壓濃縮後，得到之粗萃物再以乙酸乙酯與水以1:1的比例進行液液分配萃取三次，獲得乙酸乙酯層與水層。其中乙酸乙酯層再以正己烷與75%甲醇進行第二次液液分配萃取，獲得甲醇層350公克與正己烷層。而甲醇層接著利用快速管柱層析法(flash column)，以粒徑小於0.063公釐之矽膠填充管柱，並以正己烷、乙酸乙酯與甲醇進行梯度沖提，先從100%正己烷逐漸提高極性至100%乙酸乙酯，再以100%甲醇沖提管柱，並以薄層色層分析法(TLC)檢測合併相同的極性片段，共獲得SC9-1~SC9-10共十個分離片段。初步利用核磁共振光譜分析後，針對片段SC9-1(17.6 g)、SC9-3(40.3 g)、SC9-5(23 g)做進一步的分離純化。SC9-1使用Sephadex™ LH-20以100%甲醇進行沖提，得到分離片段SC9-1-2。SC9-3使用Sephadex™ LH-20以100%甲醇進行沖提，得到分離片段SC9-3-2與SC9-3-3。SC9-5使用Sephadex™ LH-20以100%甲醇進行沖提，得到分離片段SC9-5-3。

SC9-1-2(14.2 g)片段利用矽膠管柱層析法(Silica gel open column)，以正己烷與

乙酸乙酯 85:15 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到三個分離片段 SC9-1-2-1~SC9-1-2-3。SC9-1-2-1 (1260 mg) 再利用矽膠管柱層析法，以正己烷與丙酮 97:3 進行等度沖提，經 TLC 檢測後得到二個分離片段 SC9-1-2-1-4 與 SC9-1-2-1-5。SC9-1-2-1-4 (162 mg) 利用高效能液相層析儀(HPLC)以正己烷與乙酸乙酯 96:4 進行沖提，得到新化合物 **A3** (9.6 mg)。SC9-1-2-1-5 (162 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 95:5 進行沖提，獲得之不純物再以二氯甲烷與乙酸乙酯 99:1 進行沖提，得到新化合物 **A2** (3.7 mg)。SC9-1-2-2 (557 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 95:5 進行等度沖提，獲得之不純物再利用 HPLC 以正己烷與二氯甲烷 70:30 進行沖提，得到化合物 **A22** δ -Cuparenol (2.5 mg)。SC9-1-2-3 (412 mg) 利用矽膠管柱層析法以正己烷與丙酮 90:10 進行等度沖提，經 TLC 檢測後得到三個分離片段 SC9-1-2-3-2~ SC9-1-2-3-4。SC9-1-2-3-2 (44 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 90:10 進行等度沖提，得到化合物 **A19** Chamigrenal (4.9 mg)。SC9-1-2-3-3 (159 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 90:10 進行等度沖提，得到新化合物 **A6** (5 mg) 與新化合物 **A7** (3 mg)，不純物再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 97:3 進行沖提，得到新化合物 **A4** (7.2 mg) 與新化合物 **A5** (3.1 mg)。SC9-1-2-3-4 (107 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 85:15 進行等度沖提，得到化合物 **A18** Campherenol (12.2 mg)。

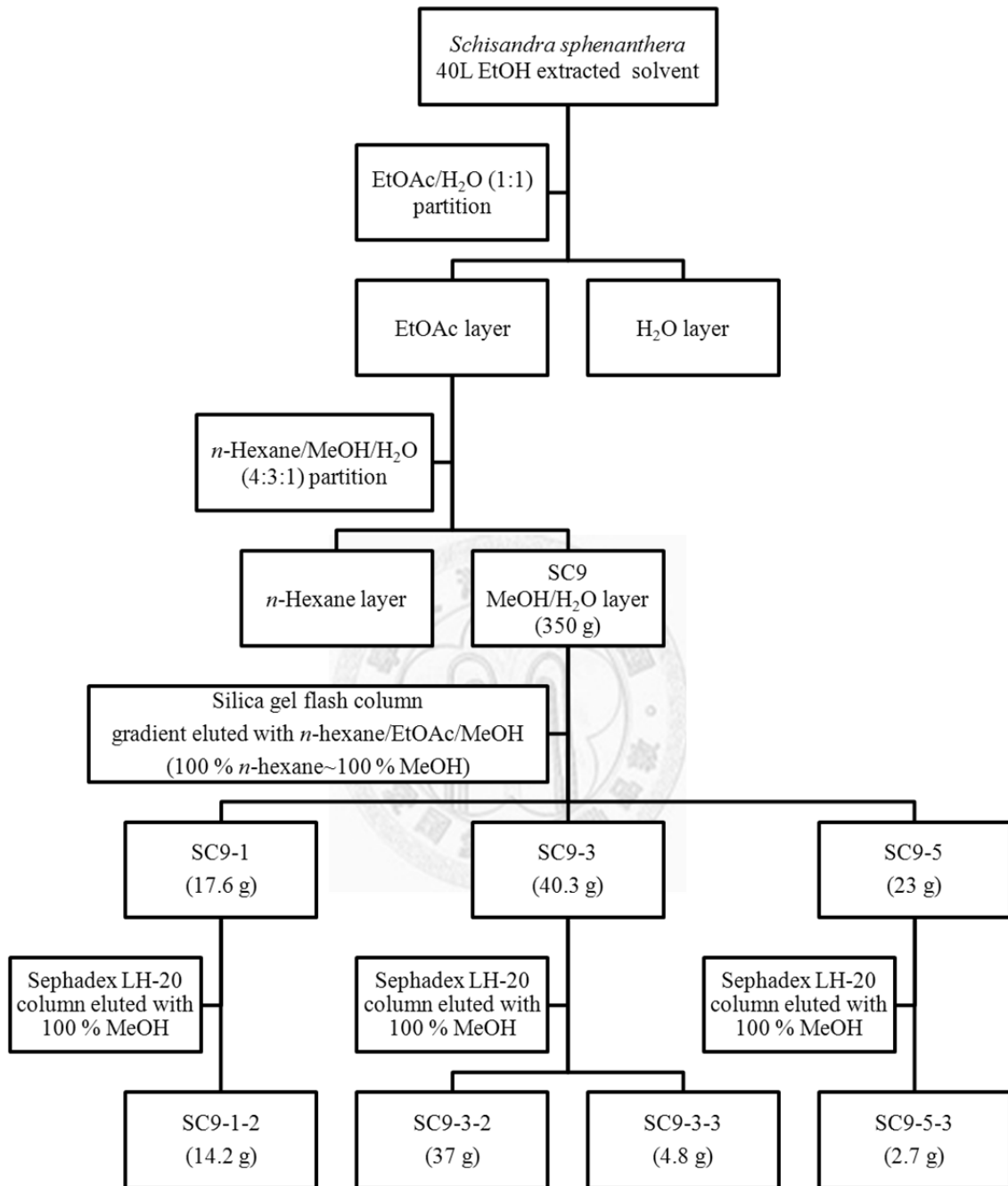
SC9-3-3 (4.8 g) 片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 60:40 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到二個分離片段 SC9-3-3-1 與 SC9-3-3-4。SC9-3-3-1 (126 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 90:10 進行沖提，得到新化合物 **A1** (12.2 mg)、新化合物 **A8** (5 mg)、化合物 **A13** Methylgomisin R (3.3 mg)、化合物 **A15** Interiotherin A (21.6 mg)、化合物 **A16** Macelignan (33.1 mg) 與化合物 **A20** γ -Cuparenal (19.8 mg)。SC9-3-3-4 (87 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 70:30 進行沖提，得到化合物 **A12** Gomisin C (5.9 mg)、化合物 **A21** Cuparenic acid

(4.8 mg)與化合物 **A24** Kadsuric acid (12.5 mg)。

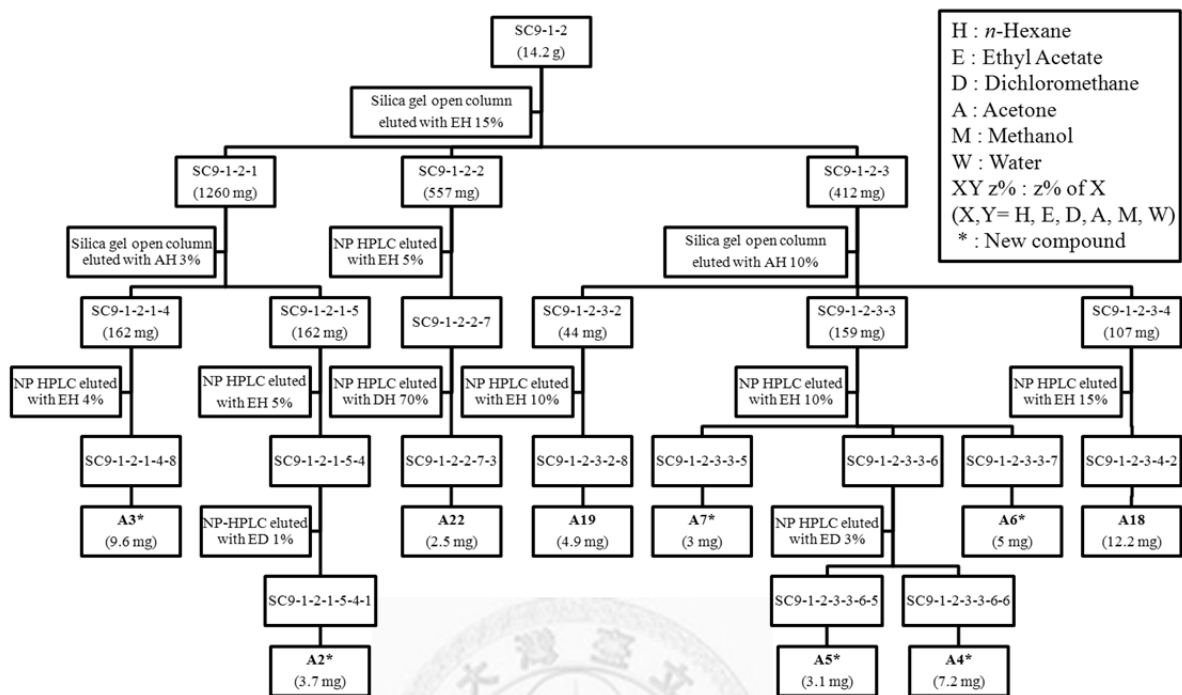
SC9-5-3 (2.7 g)片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 60:40 進行等度沖提，最後再以 100% 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到三個分離片段 SC9-5-3-2、SC9-5-3-7 與 SC9-5-3-8。SC9-5-3-2 (42.7 mg)利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 85:15 進行沖提，得到化合物 **A9** Methylgomisin O (5.7 mg)。SC9-5-3-7 (783 mg)利用矽膠管柱層析法以正己烷與丙酮 70:30 進行等度沖提，得到化合物 **A10** Arisantetralone A (320.8 mg)與化合物 **A11** Arisantetralone C (101.7 mg)。SC9-5-3-8 (89.9 mg)利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 55:45 進行沖提，得到化合物 **A14** Gomisin S (10.3 mg)與化合物 **A23** *p*-Hydroxybenzoic acid (25.1 mg)。

SC9-3-2 (37 g)片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 80:20 進行等度沖提，最後再以 100% 甲醇沖提，獲得之不純物以甲醇再結晶得到化合物 **A17** Deoxyschizandrin (1.48 g)。

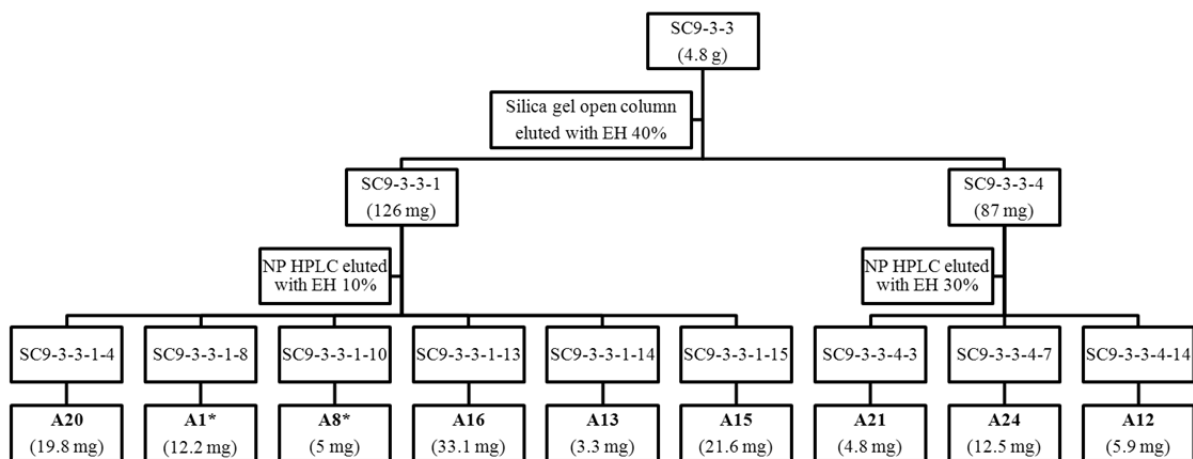
以下為華中五味子(*S. sphenanthera*)果實之分離流程圖 I~V：



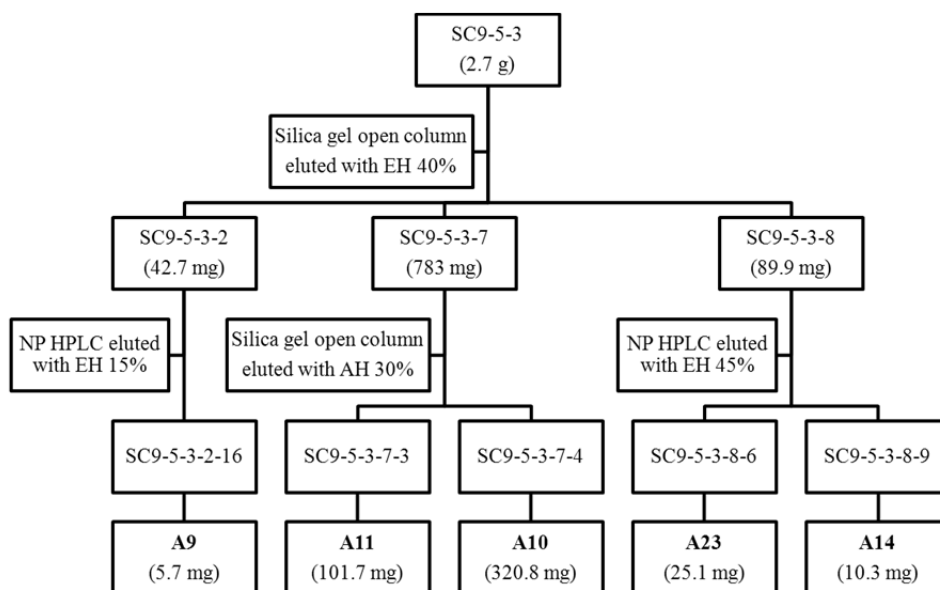
Scheme 1 華中五味子(*S. sphenanthera*)果實分離流程 (I)



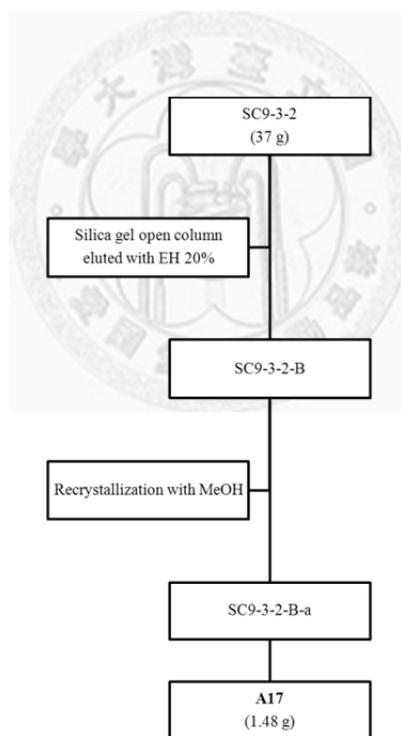
Scheme 2 華中五味子(*S. sphenanthera*)果實分離流程 (II)



Scheme 3 華中五味子(*S. sphenanthera*)果實分離流程 (III)



Scheme 4 華中五味子(*S. sphenanthera*)果實分離流程 (IV)



Scheme 5 華中五味子(*S. sphenanthera*)果實分離流程 (V)

第3項 實驗儀器

1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer) :

Bruker DPX-200 MHz (Germany, DE)

Bruker AV-400 MHz (DE)

Bruker Avance III 600 MHz, Cryoprobe (DE)

2. 質譜儀 (Mass Spectrometer) :

Bruker Esquire 2000 Mass Spectrometer (Low-Resolution) (DE)

Bruker MicrOTOF Mass Spectrometer (High-Resolution) (DE)

FINNIGAN MAT 95S Mass Spectrometer (High-Resolution) (U.S.A.) (國立臺灣大學理學院貴重儀器中心)

3. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrophotometer) :

JASCO FT/IR-410 Spectrophotometer (Japan, JP)

4. 高效能液相層析儀 (High-Performance Liquid Chromatography) :

(1) 幫浦 (Pump) : HITACHI L-7100 Pump (JP)

(2) 偵測器 (Detector) : HITACHI L-7420 UV-VIS Detector (JP)

SHIMADZU RID-10A Detector (JP)

(3) 積分儀 (Integrator) : HITACHI D-2500 Chromato-Integrator (JP)

(4) 層析管柱 (Column) : YMC -Pack ODS-A (5 μ m, 250 mm x 10 mm) (JP)

Dr. Maisch ReproSil 100 Si (5 μ m, 250 mm x 10 mm)

(DE)

5. 旋光光度計 (Polarimeter) :

JASCO DIP-370 Digital Polarimeter (JP)

6. 紫外線光譜儀 (Ultraviolet Spectrophotometer) :

HITACHI U-2001 Spectrophotometer (JP)

7. 圓二色性光譜儀 (Circular Dichroism) :

JASCO J-720 Spectropolarimeter (JP)

8. 熔點測定儀 (Melting Point Apparatus) :

BÜCHI Melting Point B-540 Analyzer (Switzerland)

9. 減壓濃縮機

EYELA Rotary Vacuum Evaporator N-N series (JP)

EYELA Water-bath SB-450 (JP)

PANCHUM Vacuum Pump VP-series (Taiwan, TW)

10. X-光單晶繞射儀 (X-ray Single Crystal Diffractometer)

Siemens SMART ApexCCD Single-crystal XRD (DE) (國立臺灣大學理學院貴重儀器中心)



第4項 實驗溶劑及矽膠

1. 管柱層析用矽膠 (Silica gel)

Merck Silica gel 60 (< 0.063 mm) (DE)

Merck Silica gel Si 60 (40-63 μm) (DE)

2. 薄層層析 (Thin layer chromatography, TLC)

Merck TLC plate, Silica gel 60 F₂₅₄, Aluminum sheets (DE)

Merck TLC plate, Silica gel 60 RP-18 F_{254S}, Aluminum sheets (DE)

3. 重氫溶劑 (*d*-solvent) :

(1) CDCl₃, Merck (DE) : δ_{H} 7.24 (1) 、 δ_{C} 77.0 (3) ppm

(2) Methanol-d₄, Merck (DE) : δ_{H} 3.31 (5) 、 δ_{C} 49.0 (7) ppm

(3) Pyridine-d₅, Merck (DE) : δ_{H} 8.74 (1), 7.58 (1), 7.22 (1) 、 δ_{C} 150.0 (3),

135.0 (1), 123.0 (1) ppm

(4) Acetone-d₆, Merck (DE) : δ_{H} 2.05 (5) 、 δ_{C} 206.0 (1), 29.0 (7) ppm

4. 沖提溶劑 (Eluent)

(1) 正己烷(*n*-Hexane, H) : LC 級-Merck (DE) 、ACS 級-ECHO Chemical (TW)

(2) 乙酸乙酯(Ethyl Acetate, E) : LC 級-Merck (DE) 、ACS 級-ECHO Chemical (TW)

(3) 二氯甲烷(Dichloromethane, D) : LC 級-Merck (DE) 、ACS 級-Macron

Chemicals (U.S.A.)

(4) 丙酮(Acetone, A) : LC 級-Merck (DE) 、ACS 級-ECHO Chemical (TW)

(5) 甲醇(Methanol, M) : 光譜級-Merck (DE) 、LC 級-Merck (DE) 、ACS 級-ECHO

Chemical (TW)

(6) 純水(Water, W) : LC 級-Merck (DE)

第5項 化合物之結構鑑定解析方法

分離出來的化合物主要是藉由核磁共振光譜儀來進行結構解析，測定實驗包括一維圖譜的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT 與二維圖譜的 HMQC、HMBC、 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、NOESY 等。並且使用質譜儀測定化合物分子量；紫外線光譜儀測定吸收波長；紅外線光譜儀預測其所含官能基；CD 及旋光光度計等儀器測量化合物之各項物理數據。再利用 Reaxys 與 SciFinder 資料庫進行文獻比對，判斷化合物是否為新穎化合物。

DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)：

用以判斷碳級數為甲基(methyl, 1°)、亞甲基(methene, 2°)、次甲基(methine, 3°)、或四級碳(quaternary carbon atom, 4°)

HMQC(Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation)：

透過異核種耦合關係(J^1 coupling)用以判斷碳上之氫訊號

HMBC(Heteronuclear Multiple-Bond Correlation)：

透過異核種耦合關係(J^2 、 J^3 coupling)用以判斷氫與鄰近碳之相連關係

$^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY(homonuclear COrrrelation SpectroscopY)：

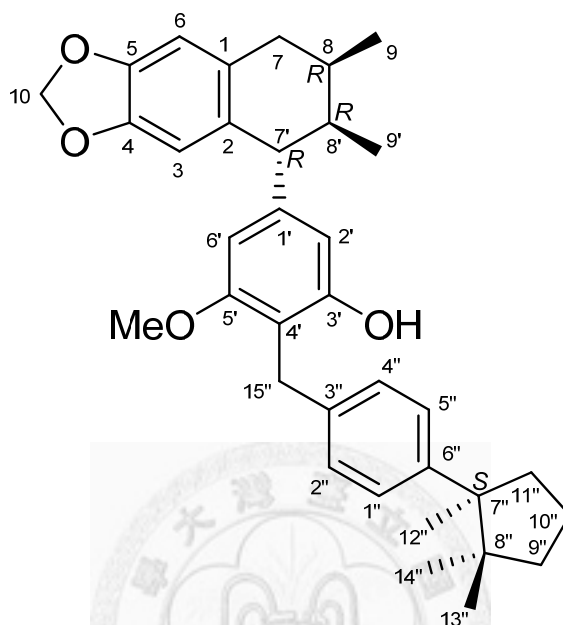
透過同核種耦合關係(J^3 coupling)用以判斷氫與鄰近碳上的氫之相連關係

NOESY(Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY)：

透過 NOE 效應用以判斷空間上氫與氫之間遠近的關聯(約 5 \AA)

第3節 實驗結果

第1項 化合物 A1 (Schiscupatetralin A)之結構解析



化合物 **A1** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -21.0$ (c 1.22, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 527.3167 $[M+H]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A1-5)得知分子式為 $C_{35}H_{42}O_4$ ，不飽和度為 15。由紅外線光譜得知在 3520 (羥基, s)、3054 (芳香環 C-H 鍵, w)、1615 (芳香環雙鍵, s)、1590 (芳香環, s) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 216、241 與 290 nm 有吸收，推測化合物 **A1** 含有芳香環結構。

從氫圖譜(圖 A1-4)可初步得知有三個單峰甲基(δ_H 0.53, s; 1.02, s; 1.21, s)、兩個雙峰甲基(δ_H 0.88, d, $J=6.9$ Hz; 0.89, d, $J=6.9$ Hz)、一個甲氧基(δ_H 3.75, s)、一組雙峰雙鍵(δ_H 7.13, d, $J=8.1$ Hz; 7.22, d, $J=8.1$ Hz)、四個單峰雙鍵(δ_H 6.03, s; 6.25, s; 6.35, s; 6.55, s)與亞甲雙氧基(δ_H 5.84, s)。由碳圖譜可得知十六個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 104.4, 108.2, 109.6, 110.3, 112.9, 127.1, 127.4, 129.4, 130.3, 137.1, 145.1, 145.6, 145.8, 146.9, 154.2, 158.1)，推測共有三個芳香環結構，其中一個芳香環因 δ_C

127.1, 127.4 為重疊訊號所以推測為 1,4 取代之對稱結構。配合 DEPT 圖譜比對可知五個甲基(δ_C 15.4, 16.3, 24.2, 24.3, 26.4)、一個甲氧基(δ_C 55.7)與亞甲雙氧基(δ_C 100.5), 另外還有五個亞甲基(δ_C 19.7, 28.0, 35.2, 36.8, 39.7)、三個次甲基(δ_C 28.6, 40.3, 51.8)與兩個四級碳(δ_C 44.2, 50.3)。最後再以 HMQC 圖譜(圖 A1-6)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 A1-8)可得知 H-10"/H-9", H-11"/H-1" (5")/H-2" (4")之關聯性, 而由 HMBC 圖譜(圖 A1-7)中可得知 H-14"/C-7", C-8"/C-9", C-13"/H-12"/C-7", C-8"/C-11"/H-9"/C-7"等關聯性, 其中三個甲基的氫耦合分裂皆為單峰則推測鄰近碳皆應屬四級碳。綜合以上資訊推測為五員環結構, 而關鍵訊號 H-12"/C-6"與 H-1" (5")/C-7"則指出五員環與 1,4 取代芳香環在 C-6"與 C-7"之位置相連接。而 H-15"/C-3", C-2" (4")之關聯性則可了解對位取代基為一個亞甲基 C-15", 而此亞甲基另外一邊之取代基尚未確定, 但由 HMQC 圖譜得知 H-15" (δ_H 3.94)/C-15" (δ_C 28.0), 其氫值屬較低磁場, 然而碳值屬較高磁場之差異性推測亞甲基之氫在此環境受到較多 anisotropic effect 影響, 因此推測該取代基可能為具有 sp^2 混成軌域之基團。至此確定部分平面結構, 是為 cuparane 類型之倍半萜類。

由 HMBC 圖譜中得知 H-15"/C-3', C-4', C-5'/H-2'/C-3', C-4', C-6'/H-6'/C-1', C-4', C-5', OCH₃-5'/C-5', OH-3'/C-3'等關聯性, 即可得知亞甲基 C-15"之取代基為第二個芳香環系統, 且 H-2' (δ_H 6.03, s)與 H-6' (δ_H 6.25, s)皆為單峰訊號, 則可確定此芳香環訊號正確位置, 其中 C-1'取代基尚未確定, 於是也得知亞甲基 H-15"之化學位移受鄰近兩個芳香環 anisotropic effect 影響而往低磁場移動。而剩下的第三個芳香環結構經由 HMBC 圖譜得知 H-3/C-1, C-5、H-6/C-2, C-4 與 H-10/C-4, C-5 之關聯性, 且 H-3 (δ_H 6.35, s)與 H-6 (δ_H 6.55, s)皆為單峰訊號, 則可確定亞甲雙氧基與芳香環訊號正確位置, 其中 C-1 與 C-2 取代基尚未確定。

再檢視 COSY 圖譜得知 H-8/H-7, H-9 與 H-8'/H-7', H-9'-之關聯性, 與 HMBC 圖

譜得知 H-7'/C-2, C-1', C-2', C-6'、H-9'/H-8, H-7', H-8'、H-3/H-7'、H-9/H-7, H-8, H-8'、H-7/C-1, C-2, C-6, C-8'、H-3/C-7'、H-6/C-7 等關聯性，則可得知第三個芳香環 C-1 與 C-7 相連接，C-2 與 C-7'相連接，第二個芳香環 C-1'與 C-7'相連接，而剩下 1 個不飽和度則推測形成一個六員環，至此確定部分平面結構，是為 aryltetralin 類型之木質酚素。綜合以上兩個片段則可瞭解化合物 **A1** 為木質酚素與倍半萜類經 C-15'' 而結合在一起之結構，如圖 A1-1 所示。

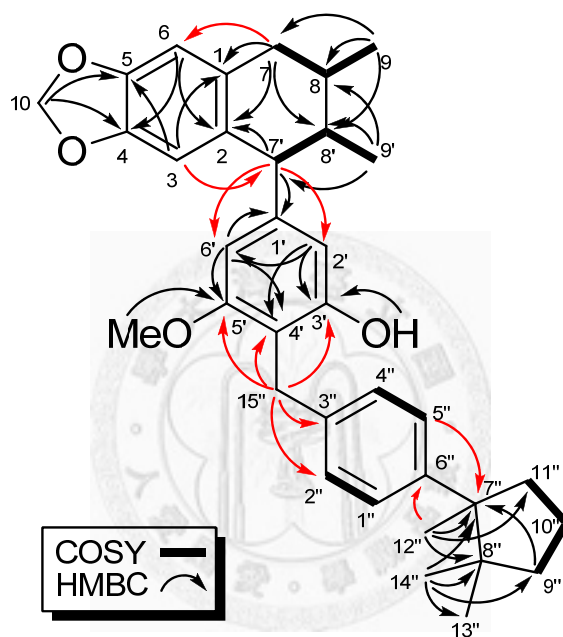


圖 A1-1 化合物 **A1** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

由於 aryltetralin 類型在 C-8, C-7'與 C-8'有不對稱中心，透過文獻¹¹²知道利用 CD 光譜可判定其組態，當 λ 275-290 nm 之區域為 negative Cotton effect 時，C-7' 之側鏈為 β 位向(*S* 組態)，反之則為 α 位向(*R* 組態)。那麼化合物 **A1** 在 λ 294 nm 為 positive Cotton effect，則可確認側鏈取代基為 α 位向。而此 aryltetralin 類型骨架之相對立體結構透過 NOESY 圖譜(圖 A1-9)中得知 H-7 β /H-9、H-7 α /H-8, H-8'、H-7'/H-2', H-6', H-9', H-9、H-8'/H-2', H-6'、H-6'/OMe-5'、H-2'/OH-3'等關聯性，則可確定其六員環構形。其中當 C-7'之側鏈為 α 位向且 H-7'/H-9', H-9 可推測兩個甲基與 H-7'空間上屬同側位置，則 C-8、C-7'與 C-8'之不對稱中心分別為 *R, R, R* 組態。

由於不同組態在空間上產生的電子遮蔽效應不同，而與文獻化合物 isogalbulin¹¹³ 比對碳值如圖 A1-2 所示，其碳值皆相近則可確認組態。

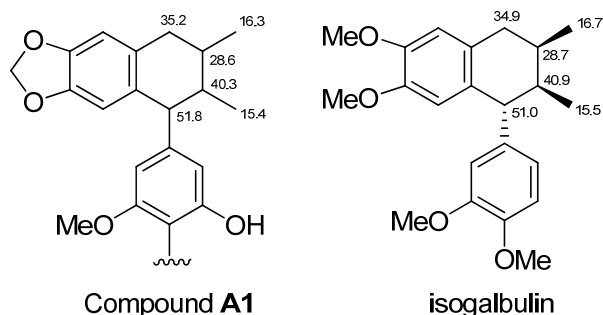


圖 A1-2 化合物 A1 與 Isogalbulin 之化學位移比較

而另外 cuparane 類型骨架之相對立體結構由 NOESY 圖譜中可得知 H-1"/H-12", H-13", H-14", H-11" α , H-11" β , H-10"、H-13"/H-11" β 、H-15"/H-2" (4"), OH-3'、H-2" (4")/OH-3', OMe-5' 等關聯性，則可推測五員環與芳香環之相對位置，還有與 aryltetralin 類型骨架之關聯性。另與文獻¹¹⁴ 比對相關氫圖譜訊號可得知與芳香環同位向之甲基化學位移屬較高磁場，乃因受到芳香環之 anisotropic effect 影響，則可確定 H-13" (δ_{H} 0.53) 為 β 位向，H-14" (δ_{H} 1.02) 為 α 位向，但由於化合物 A1 為兩個類型所組成之結構，而 cuparane 類型骨架之 C-7" 具有不對稱中心，所測定之比旋光度為 $[\alpha]_{\text{D}}^{24}$ -21.0 尚無法完整解析此兩類骨架所貢獻之程度，當比對類似骨架 cuparenic acid (A22)¹¹⁵ 之比旋光度 $[\alpha]$ +7.0 為 R 組態時，那麼輔以所分離獲得之化合物 A3-A6 皆為負值與生合成路徑推導(p.303)之可能性，推測 C-7" 為 S 組態。綜合以上資訊最後經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(28.6928 kcal/mol)之立體結構如圖 A1-3 所示。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 A1 為新化合物，命名為 Schiscupatetralin A。

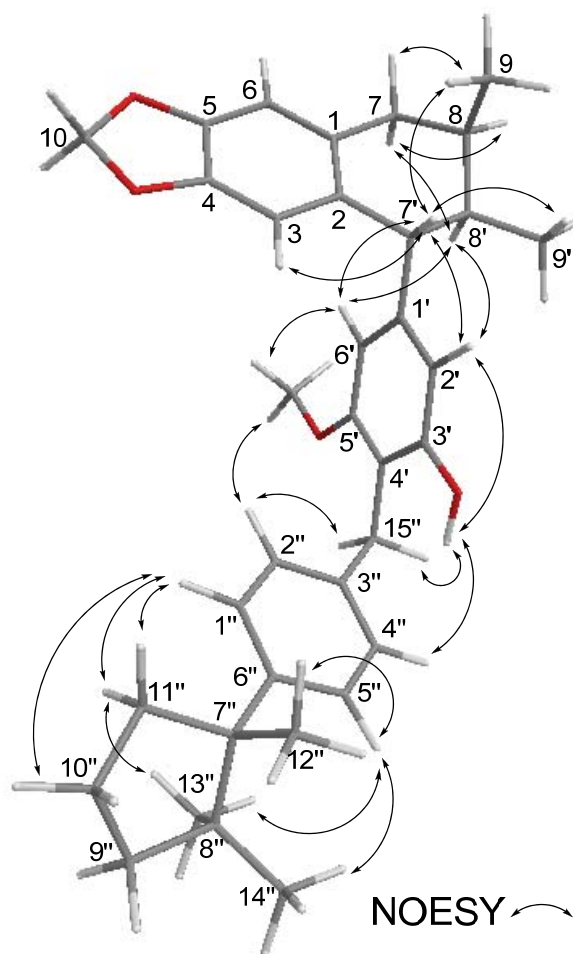
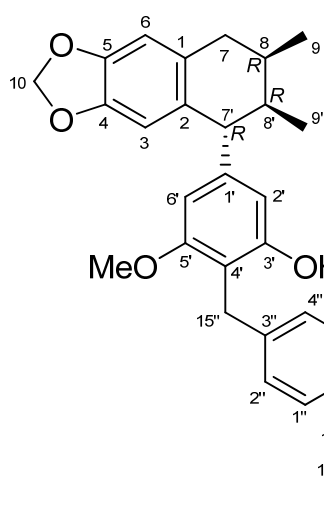


圖 A1-3 化合物 **A1** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

表八、Schiscupatetralin A (A1)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_4$

$[\alpha]_D^{24} -21.0$ (c 1.22, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3520、3054、1615、
1590 cm^{-1}

UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 216 (4.57)、
241 (4.21)、290 (3.67) nm

HRESIMS m/z 527.3167 $[\text{M}+\text{H}]^+$
(calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{O}_4$, 527.3161)

CD (c 0.1, MeOH) $[\theta]_{215} +14006$,
 $[\theta]_{248} -2951$, $[\theta]_{294} +5576$

No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1		129.4 (C)
2		130.3 (C)
3	6.35 s	110.3 (CH)
4		145.6 ^c (C)
5		145.8 ^c (C)
6	6.55 s	108.2 (CH)
7 β	2.42 dd (16.5, 8.0)	35.2 (CH ₂)
7 α	2.81 dd (16.5, 5.3)	
8	2.02 m	28.6 (CH)
9	0.88 d (6.9)	16.3 (CH ₃)
10	5.84 s	100.5 (CH ₂)
1'		146.9 (C)
2'	6.03 s	109.6 (CH)
3'		154.2 (C)
4'		112.9 (C)
5'		158.1 (C)
6'	6.25 s	104.4 (CH)
7'	3.60 d (5.3)	51.8 (CH)
8'	1.95 m	40.3 (CH)
9'	0.89 d (6.9)	15.4 (CH ₃)
1'' 4''	7.22 d (8.1)	127.1 (CH)
2'' 5''	7.13 d (8.1)	127.4 (CH)
3''		137.1 (C)
6''		145.1 (C)
7''		50.3 (C)
8''		44.2 (C)
9''	1.52 m	39.7 (CH ₂)
	1.65 m	
10''	1.74 m	19.7 (CH ₂)
11'' α	1.63 m	36.8 (CH ₂)
11'' β	2.45 m	
12''	1.21 s	24.3 (CH ₃)
13''	0.53 s	26.4 (CH ₃)
14''	1.02 s	24.2 (CH ₃)
15''	3.94 s	28.0 (CH ₂)
OH-3'	4.60 bs	
OMe-5'	3.75 s	55.7 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^c Assignments within any column may be reversed

^1H spectrum of SC9-3-3-1-8-1-1

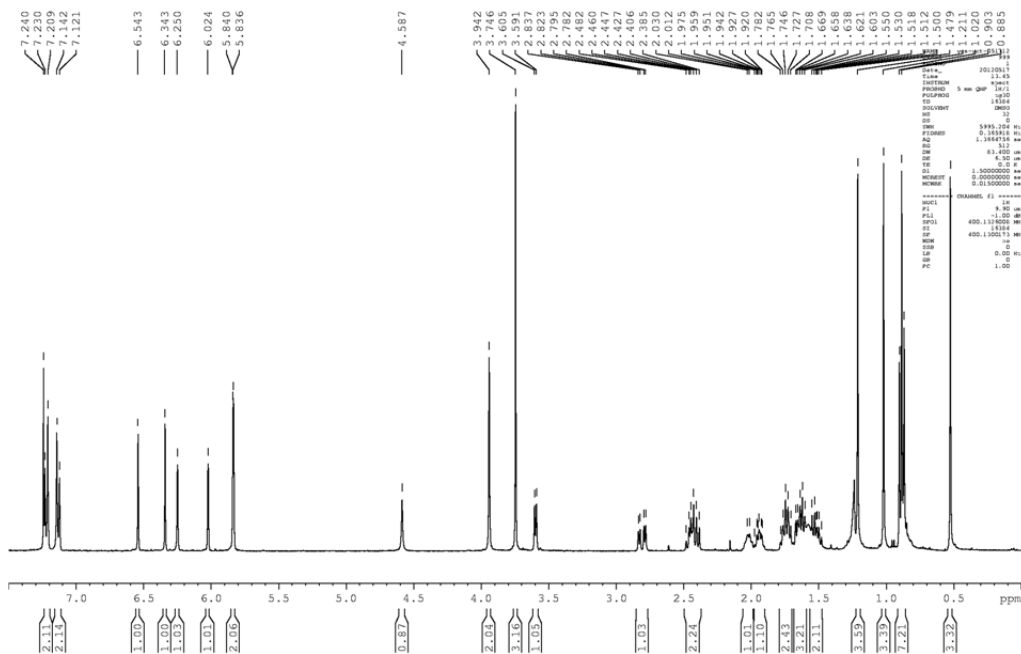


圖 A1- 4 化合物 **A1** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

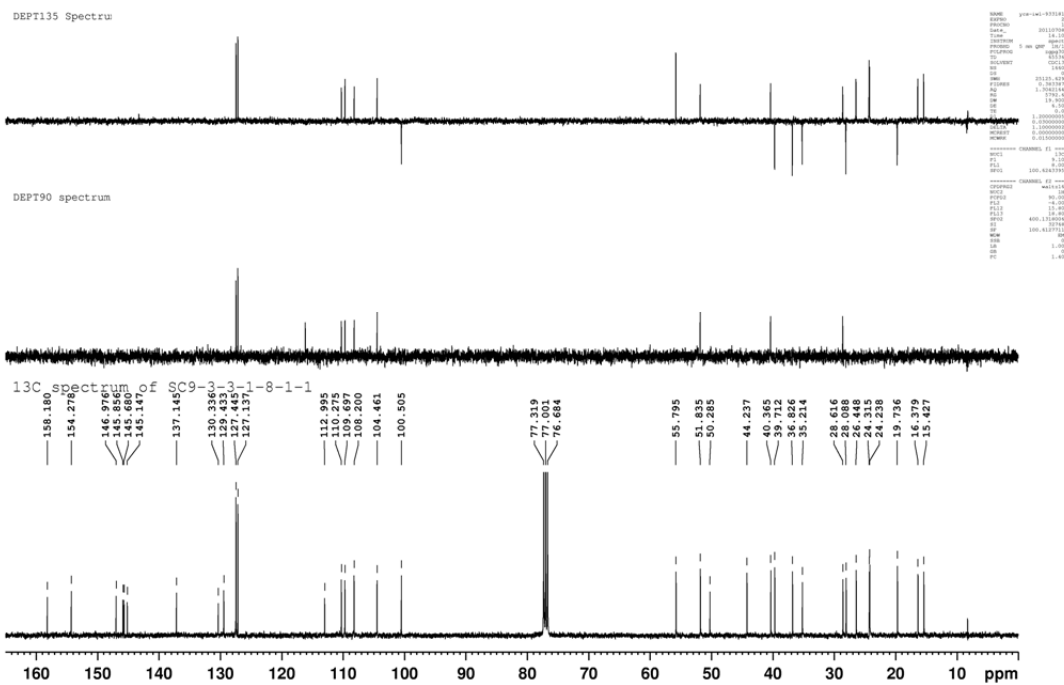


圖 A1- 5 化合物 **A1** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC Spectrum of SC9-3-3-1-8-1-1

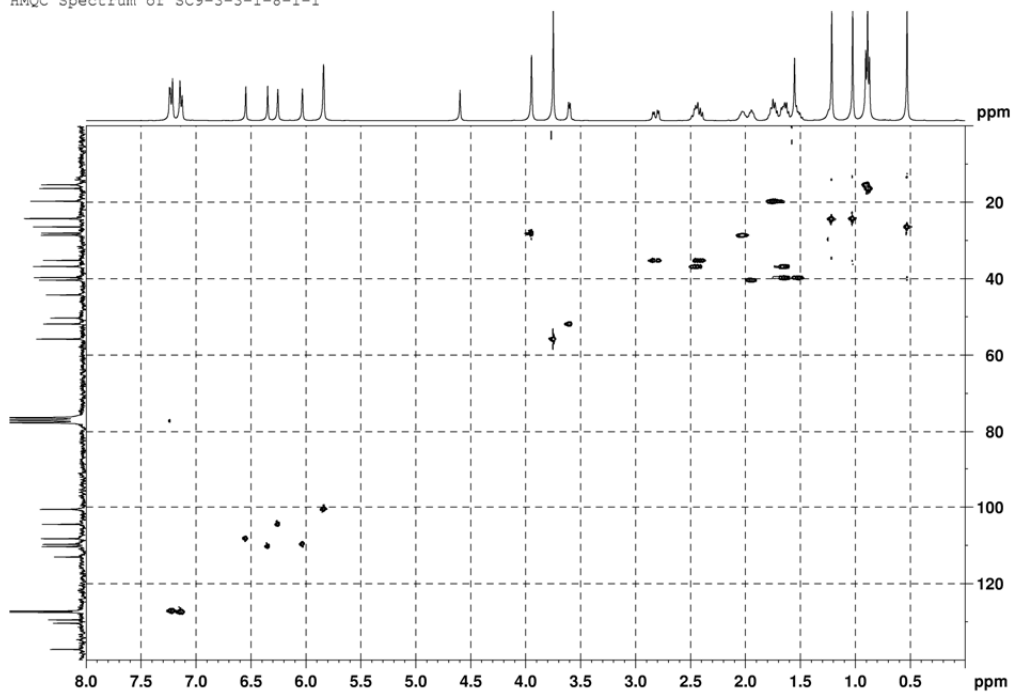


圖 A1-6 化合物 **A1** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of SC9-3-3-1-8-1-1

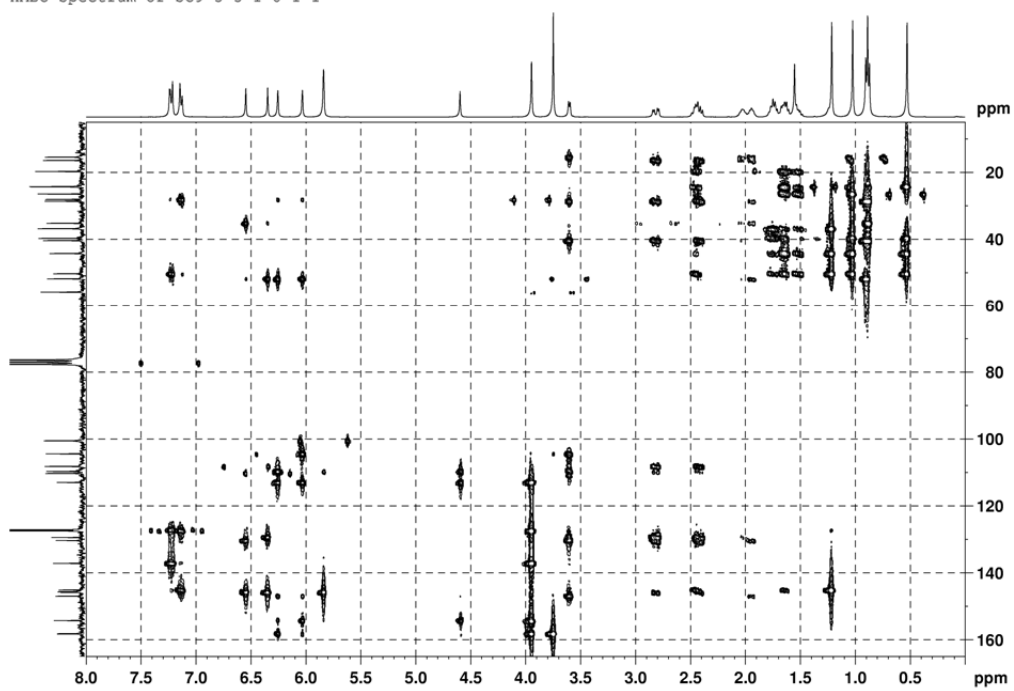


圖 A1-7 化合物 **A1** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of SC9-3-3-1-8-1-1

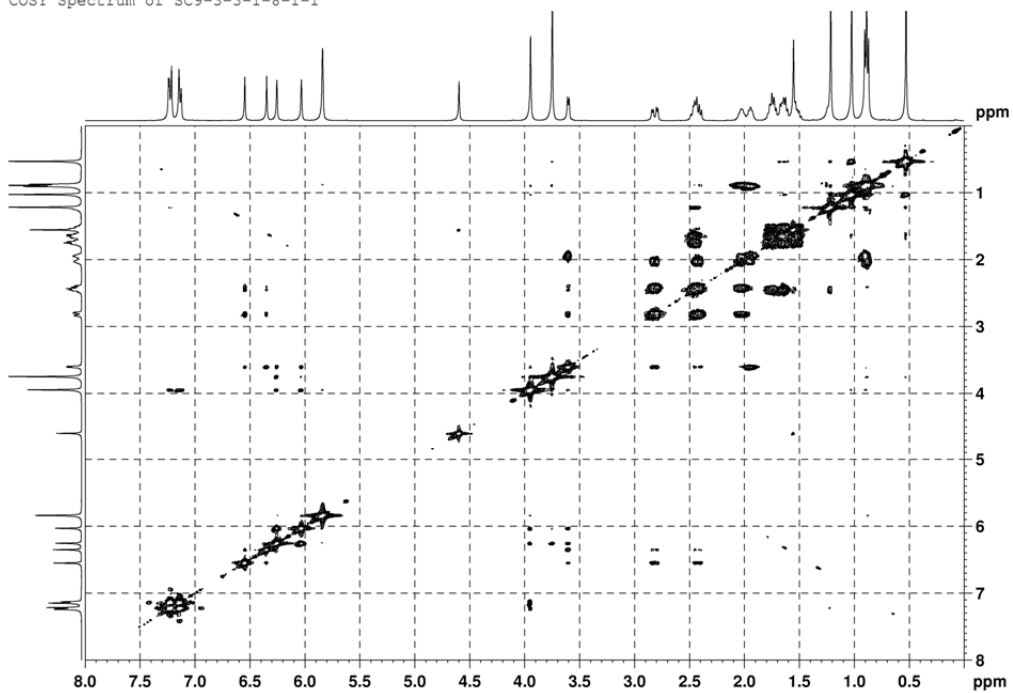


圖 A1-8 化合物 **A1** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-3-3-1-8-1-1

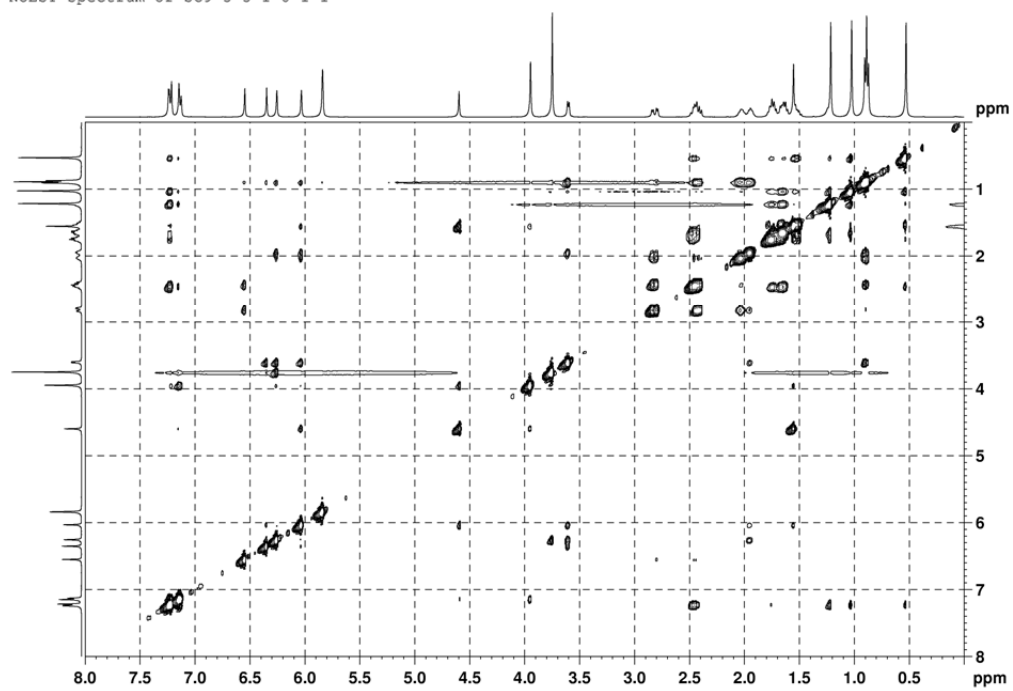


圖 A1-9 化合物 **A1** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

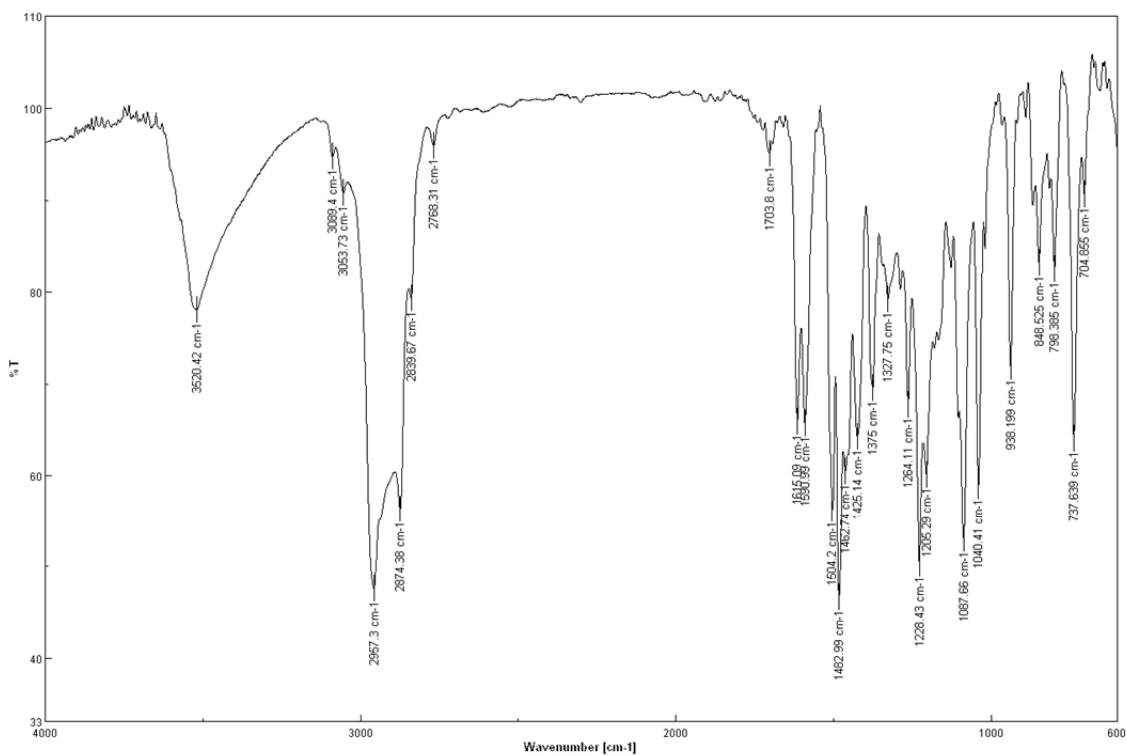


圖 A1-10 化合物 A1 之 IR 光譜

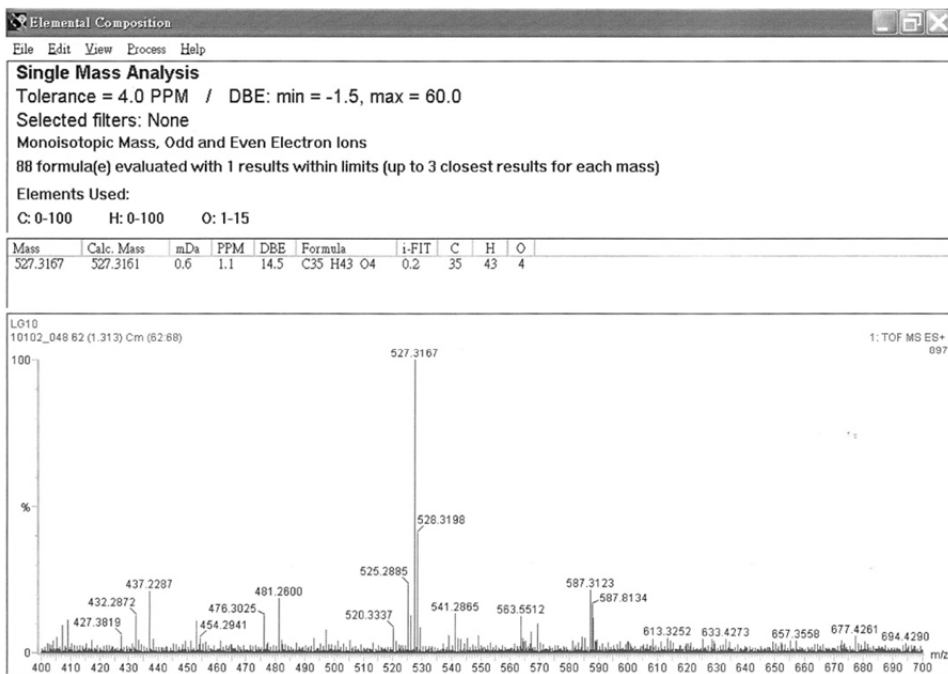
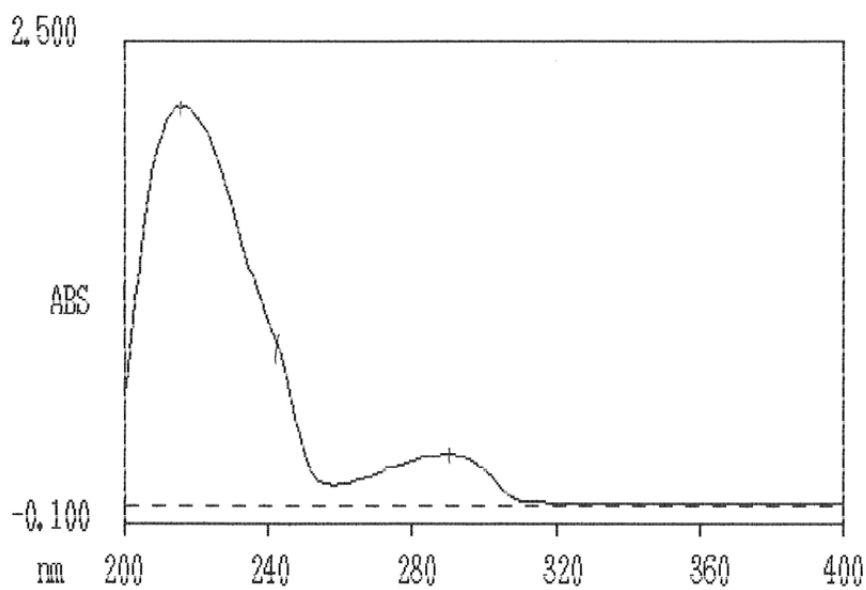


圖 A1-11 化合物 A1 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/11/12 14:14



WAVELENGTH SCAN/1

04/11/12 14:15

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	290.0	0.274	258.0	0.111
2	216.5	2.148		
	249	0.949		

圖 A1-12 化合物 A1 之 UV 光譜

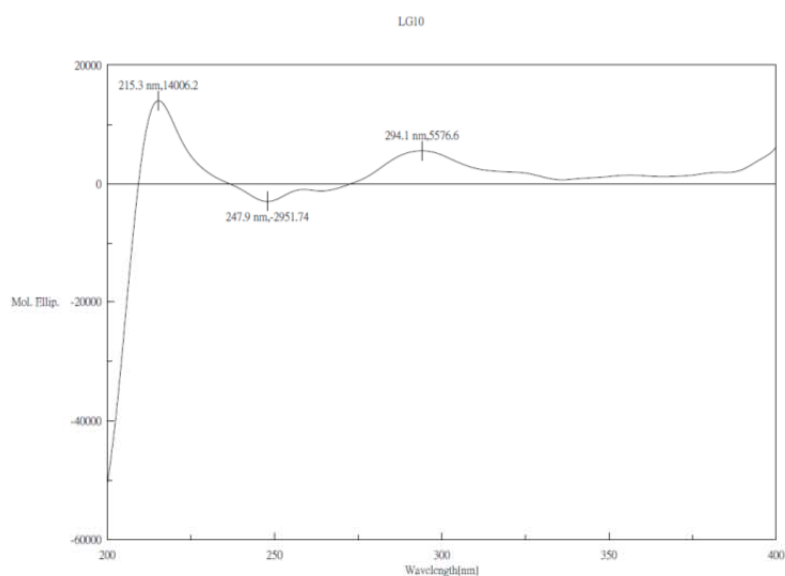
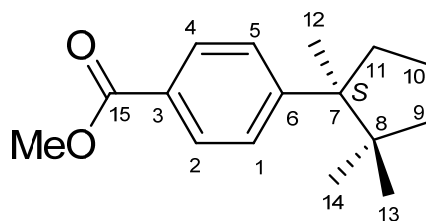


圖 A1-13 化合物 A1 之 CD 光譜

第2項 化合物 A2 ((-)-Cuparenic methyl ester)之結構解析



化合物 A2 為黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -8.0$ (c 0.10, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 269.1521 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A2-4)得知分子式為 $C_{16}H_{22}O_2$ ，不飽和度為 6。由紅外線光譜得知在 3094 (芳香環 C-H 鍵, w)、1723 (羰基, s)、1609 (芳香環雙鍵, m) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 242 nm 有吸收，推測化合物 A2 含有芳香環結構。

從氫圖譜(圖 A2-3)可初步得知有三個單峰甲基(δ_H 0.52, s; 1.06, s; 1.26, s)、一個甲氧基(δ_H 3.88, s)與一組雙峰雙鍵訊號(δ_H 7.39, d, $J=8.3$ Hz; 7.91, d, $J=8.3$ Hz)。由碳圖譜(圖 A2-4)可得知尚有一個羰基(δ_C 167.2)與芳香環(δ_C 127.0, 127.3, 128.8, 153.3)，從芳香環訊號可了解其為 1,4 取代之對稱結構。配合 DEPT 圖譜比對可知三個甲基(δ_C 24.2, 24.2, 26.3)與一個甲氧基(δ_C 51.9)，另外還有三個亞甲基(δ_C 19.7, 36.7, 39.7)與兩個四級碳(δ_C 44.5, 51.0)。最後再以 HMQC 圖譜(圖 A2-5)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 A2-7)可得知 H-9/H-10、H10/H-11、H-1(5)/H-2(4)之關聯性，而由 HMBC 圖譜(圖 A2-6)中可得知 H-14/C-7, C-9, C-13、H-12/C-8、H-9/C-13、H-11/C-7 等關聯性，其中三個甲基的氫耦合分裂皆為單峰則推測鄰近碳皆應屬四級碳。綜合以上資訊與剩下的 1 個不飽和度則推測為五員環結構，而關鍵訊號 H-12/C-6 與 H-1/C-7 則指出五員環與芳香環在 C-6 與 C-7 之位置相連接，且芳香環上 C-6 (δ_C 153.3)之化學位移則主要受五員環烷基影響往低磁場移動。另外 OMe-15 (δ_H 3.88)/C-15、H-2/C-15 之關聯指出甲氧基接在羰基上，且 C-15 (δ_C 167.2)之化學

位移受甲氧基與芳香環影響而往高磁場移動，因此芳香環對位之取代基則為此基團而形成苯甲酸甲酯之結構，至此完整確定平面結構如圖 A2-1 所示。與文獻比對發現相似之骨架為 cuparenic acid (A22)¹¹⁵，此類結構為 cuparane 類型之倍半萜類，化合物 A2 由 cuparenic acid 之羧基部分甲基化而成。

化合物 A2 之 C-7 為一個不對稱中心，其比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -8.0$ ，當比對 cuparenic acid (A22) 之比旋光度 $[\alpha] +7.0$ 為 R 組態時，推測本化合物為 S 組態。

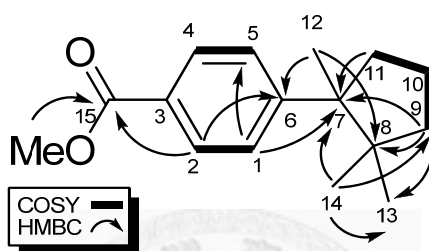


圖 A2-1 化合物 A2 之 COSY 及 selected HMBC correlations

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A2-8)中可得知 H-1/H-10, H-11 β , H-12, H-13, H-14、H-11 α /H-12, H-14 之關聯，可推測五員環與芳香環之相對位置，並經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(36.4291 kcal/mol)之立體結構如圖 A2-2 所示，另與文獻¹¹⁴比對相關氫圖譜訊號可得知與芳香環同位向之甲基化學位移屬較高磁場，乃因受到芳香環之 anisotropic effect 影響，因此可指定 H-13 ($\delta_H 0.52$)為 β 位向，而 H-14 ($\delta_H 1.06$)為 α 位向。

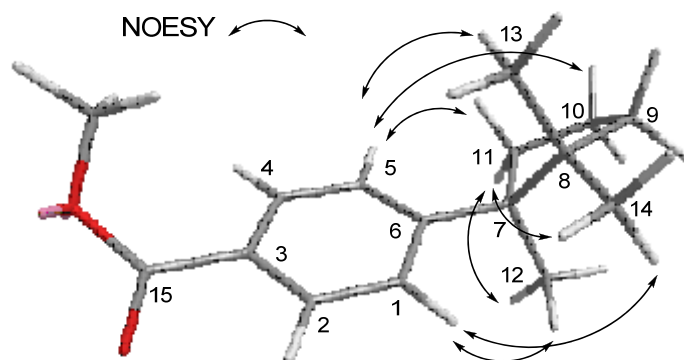
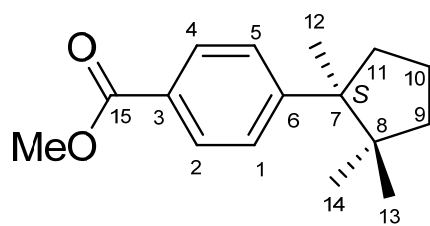


圖 A2- 2 化合物 **A2** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **A2** 為新化合物，命名為(-)-Cuparenic methyl ester。



表九、(-)-Cuparenic methyl ester (**A2**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
	1, 5	7.39 d (8.3)	127.0 (CH)
	2, 4	7.91 d (8.3)	128.8 (CH)
	3		127.3 (C)
	6		153.3 (C)
	7		51.0 (C)
	8		44.5 (C)
	9	1.53 m	39.7 (CH_2)
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$		1.68 m	
	10	1.79 m	19.7 (CH_2)
$[\alpha]_{\text{D}}^{24} -8.0$ (c 0.10, MeOH)	11 α	1.73 m	36.7 (CH_2)
	11 β	2.49 m	
IR (neat) ν_{max} 3094、1723、1609 cm^{-1}	12	1.26 s	24.2 (CH_3)
	13	0.52 s	26.3 (CH_3)
UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 242 (4.0)	14	1.06 s	24.2 (CH_3)
nm	15		167.2 (C)
	OMe-15	3.88 s	51.9 (CH_3)
HRESIMS m/z 269.1521 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$, 269.1517)		^a Measured at 400 MHz, J value in Hz ^b Measured at 100 MHz	

^1H spectrum of SC9-1-2-1-5-4-1

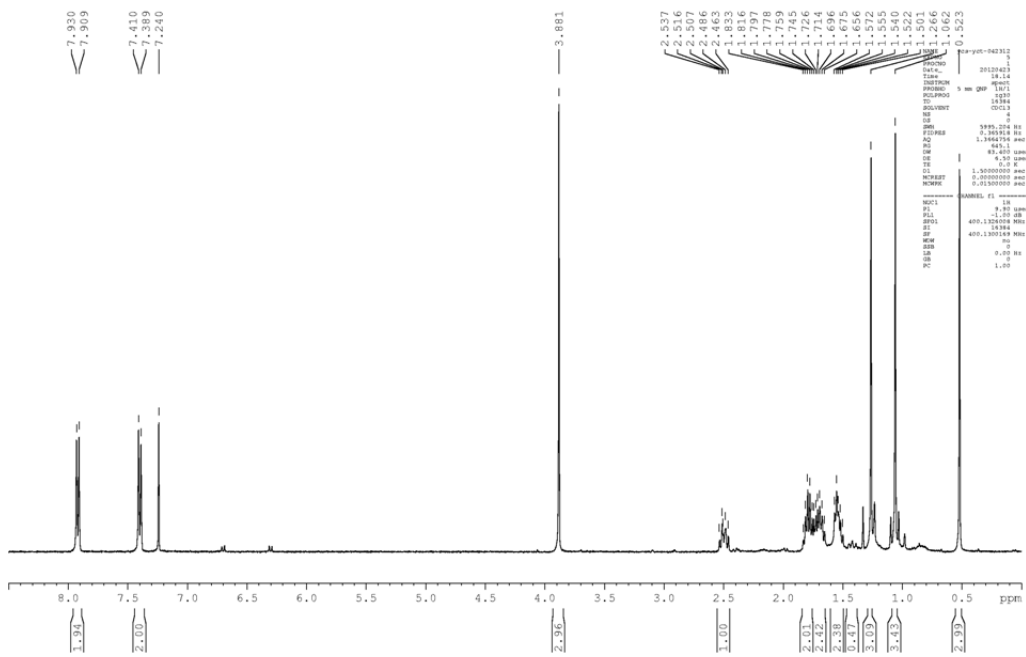


圖 A2- 3 化合物 **A2** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

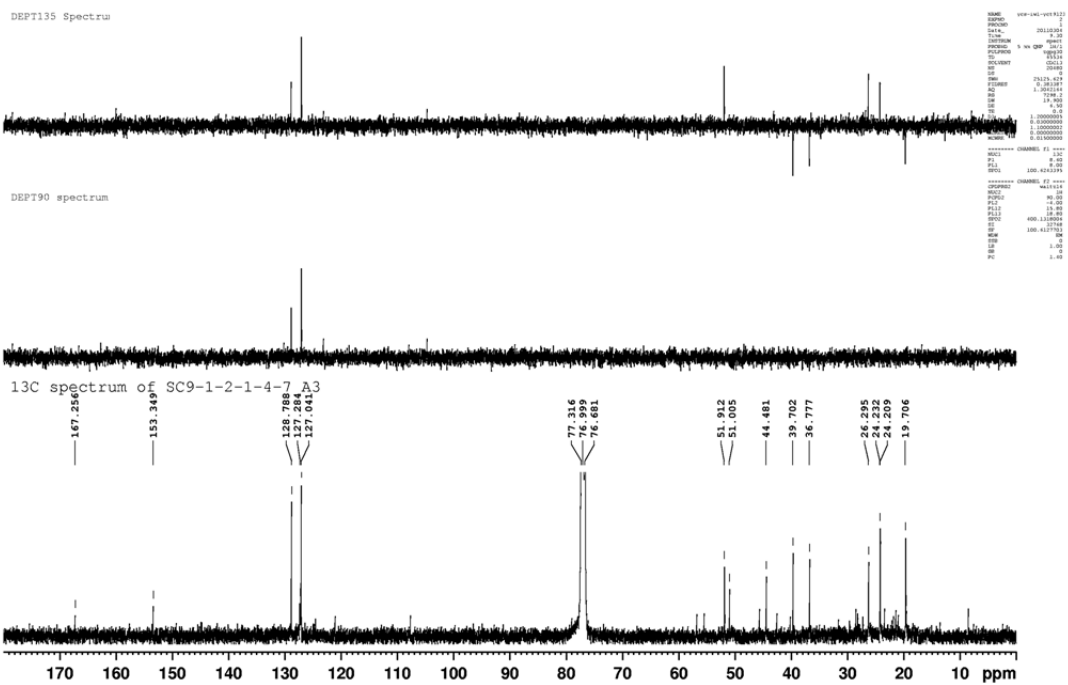


圖 A2- 4 化合物 **A2** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC Spectrum of SC9-1-2-1-4-7

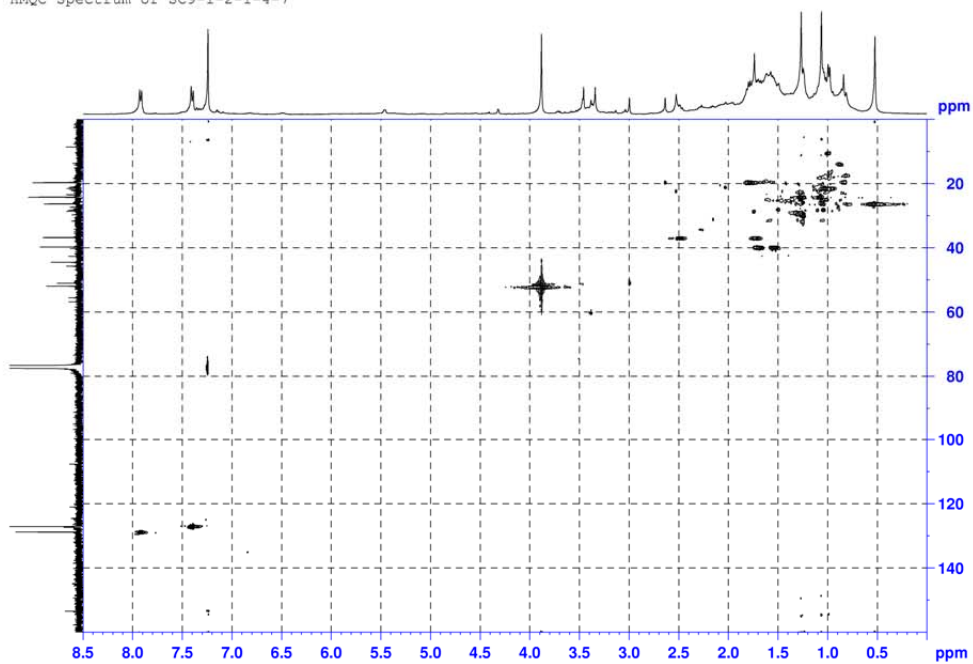


圖 A2- 5 化合物 **A2** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of SC9-1-2-1-4-7

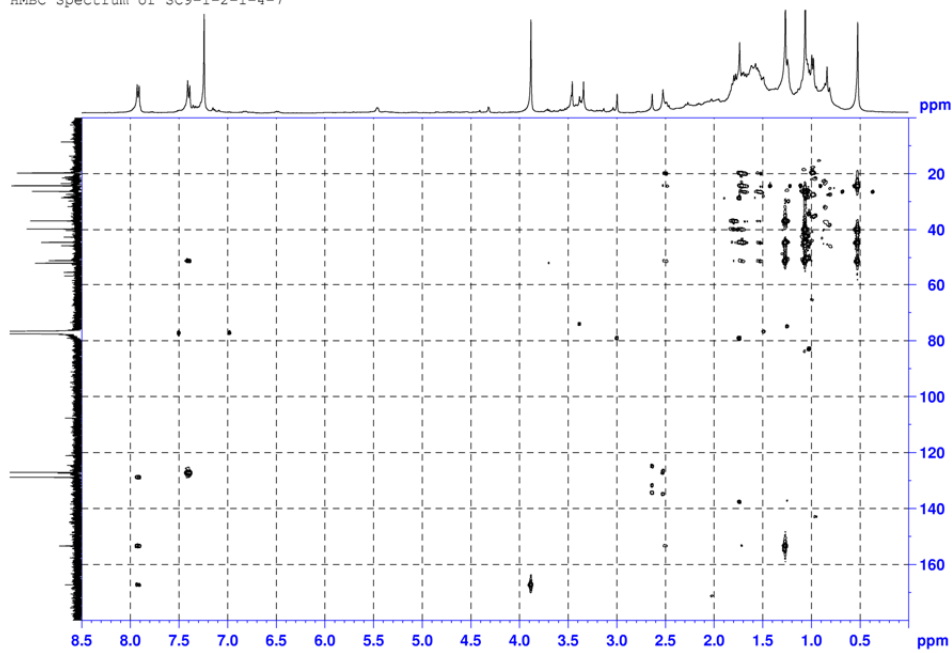


圖 A2- 6 化合物 **A2** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of SC9-1-2-1-4-7

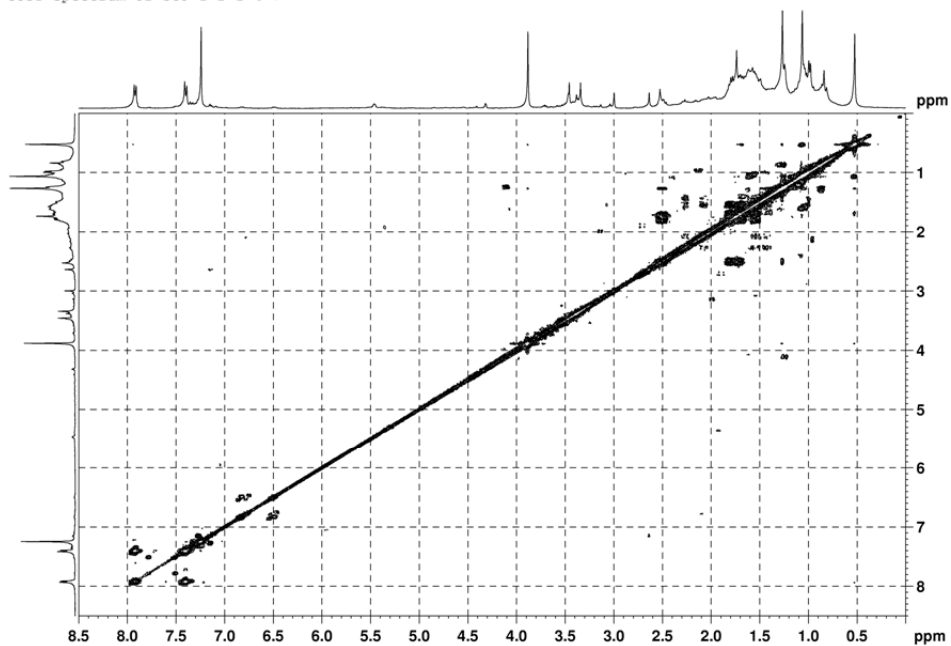


圖 A2-7 化合物 A2 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-1-2-1-4-7

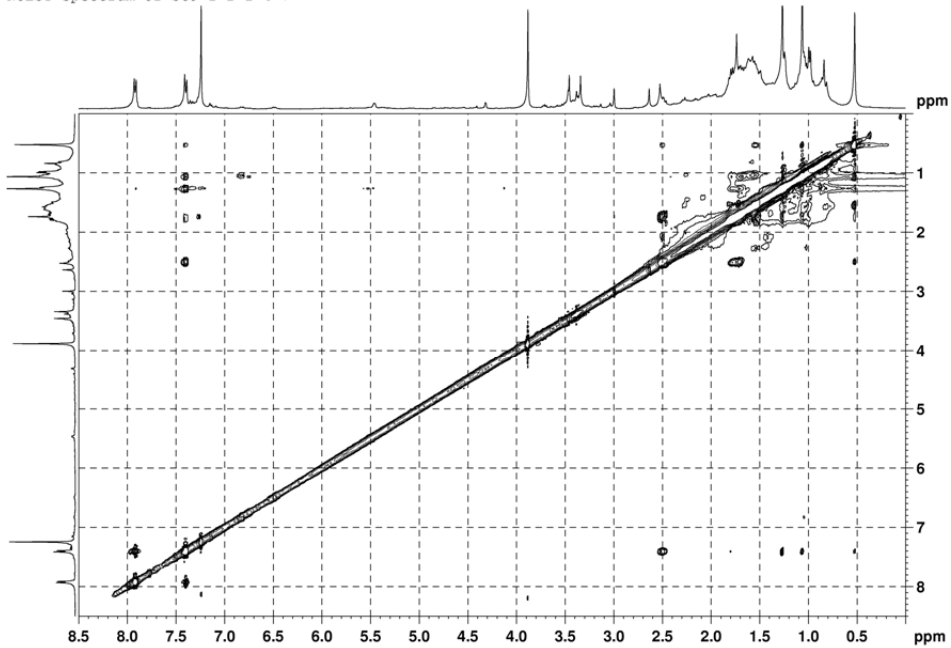


圖 A2-8 化合物 A2 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

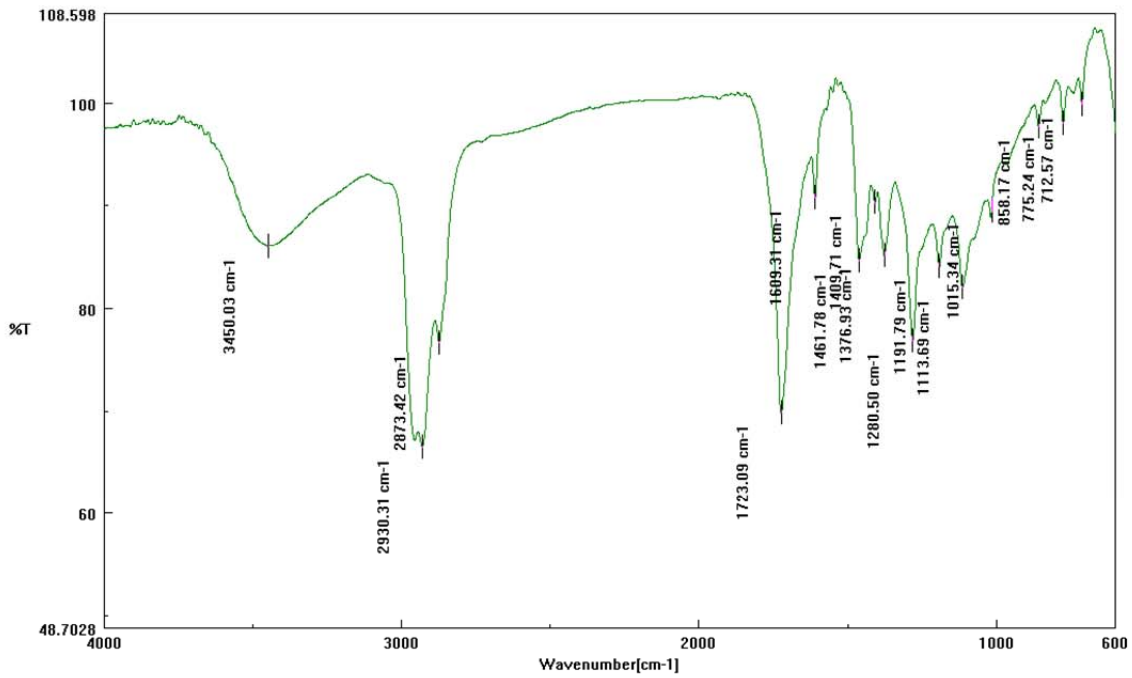


圖 A2-9 化合物 A2 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 1:07:46
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\SQ5+1.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	microTOF 10247
Sample Name	SQ5+1		
Comment			

Acquisition Parameter		Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Source Type	ESI	Set Capillary	3900 V	Set Dry Heater	180 度
Focus	Not active	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan Begin	50 m/z			Set Divert Valve	Source
Scan End	1000 m/z				

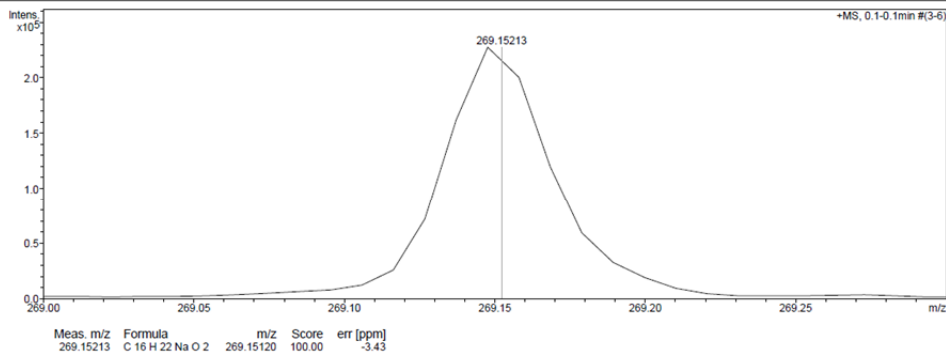
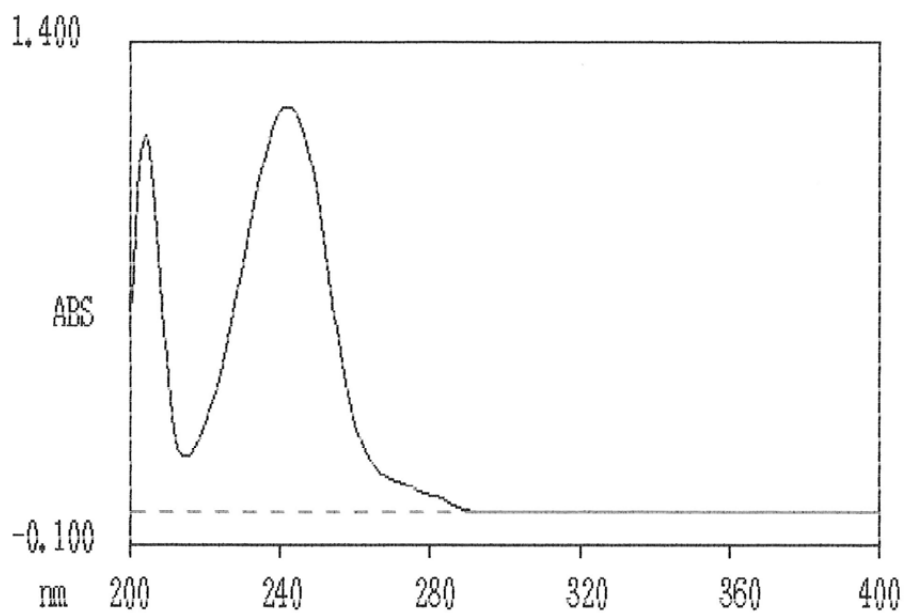


圖 A2-10 化合物 A2 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/10/12 17:44



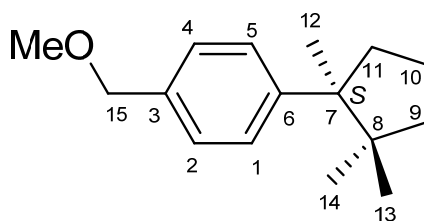
WAVELENGTH SCAN/1

04/10/12 17:44

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	312.0	0.000	296.0	-0.001
2	242.0	1.208	214.5	0.163
3	204.0	1.124		

圖 A2-11 化合物 A2 之 UV 光譜

第3項 化合物 **A3** ((-)-Cuparenol methyl ether)之結構解析



化合物 **A3** 為透明油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -7.2$ (c 0.34, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 255.1719 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A3-4)得知分子式為 $C_{16}H_{24}O$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3094 (芳香環 C-H 鍵, w)、1609 (芳香環雙鍵, m) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 241 nm 有吸收，推測化合物 **A3** 含有芳香環結構。

從氫圖譜(圖 A3-3)與碳圖譜(圖 A3-4)之訊號可推測結構與化合物 **A2** 相似，同樣為 cuparane 類型之倍半萜類，僅在 C-3 取代基不同，其中 C-1, 2, 4, 5 (δ_C 127.0) 為芳香環中重疊在一起之訊號。透過 COSY 圖譜(圖 A3-7)可得知 H-9/H-10、H10/H-11、H-1(5)/H-2(4)之關聯性，與 HMBC 圖譜(圖 A3-6)中重要之關聯訊號，發現僅在 C-15 位置改為接氧亞甲基(δ_C 74.5)，其平面結構如圖 A3-1 所示，與文獻比對發現相似之骨架為(-)- γ -cuparenol (**A362**)¹⁰⁵，化合物 **A3** 由(-)- γ -cuparenol 之羥基部分甲基化形成醚鍵。

化合物 **A3** 之 C-7 為一個不對稱中心，其比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -7.2$ ，當比對(-)- γ -cuparenol 之比旋光度 $[\alpha] -89.2$ 為 *S* 組態時，因此本化合物也應為 *S* 組態。

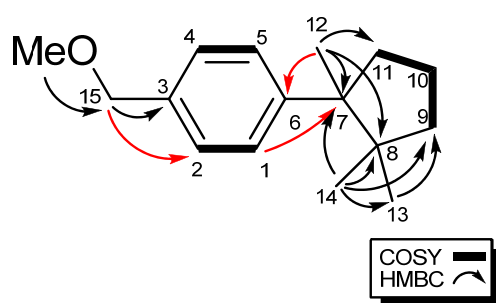


圖 A3- 1 化合物 **A3** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A3-8)中可得知 H-1/H-10, H-11 β , H-12, H-13, H-14、H-13/H-11 β , H-12, H-14、H-9 α /H-12, H-14 之關聯性，可推測五員環與芳香環之相對位置，並經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(23.0252 kcal/mol)之立體結構如圖 A3-2 所示，另與化合物 **A2** 比對甲基位向即可確定 H-13(δ_H 0.57)為 β 位向，而 H-14(δ_H 1.08)為 α 位向。

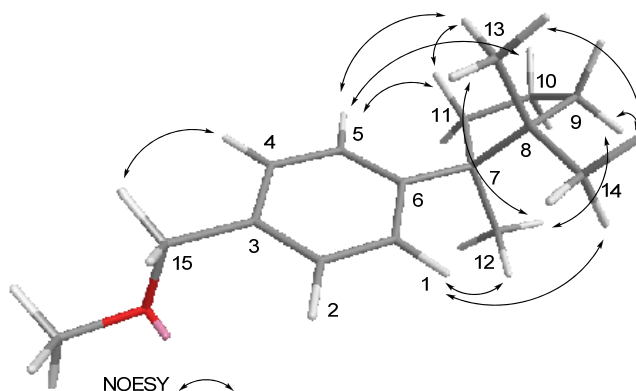
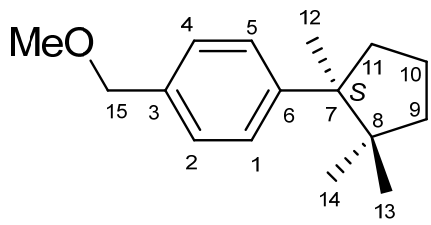


圖 A3- 2 化合物 **A3** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **A3** 為新化合物，命名為(-)-Cuparenol methyl ether。

表十、(-)-Cuparenol methyl ether (A3)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
	1, 5	7.35 d (8.1)	127.0 (C)
	2, 4	7.26 d (8.1)	127.0 (C)
	3		135.0 (C)
	6		147.1 (C)
	7		50.4 (C)
	8		44.2 (C)
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$	9 β	1.57 m	39.7 (CH_2)
	9 α	1.70 m	
$[\alpha]_{\text{D}}^{24} -7.2$ (c 0.34, MeOH)	10	1.80 m	19.7 (CH_2)
	11 α	1.71 m	36.8 (CH_2)
IR (neat) ν_{max} 3094、1609 cm^{-1}	11 β	2.52 m	
	12	1.28 s	24.3 (CH_3)
UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 241 (3.95)	13	0.57 s	26.3 (CH_3)
nm	14	1.08 s	24.2 (CH_3)
	15	4.44 s	74.5 (CH_2)
HRESIMS m/z 255.1719 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ONa}$, 255.1725)	OMe-15	3.41 s	58.0 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz
^b Measured at 100 MHz

¹H spectrum of SC9-1-2-1-4-8

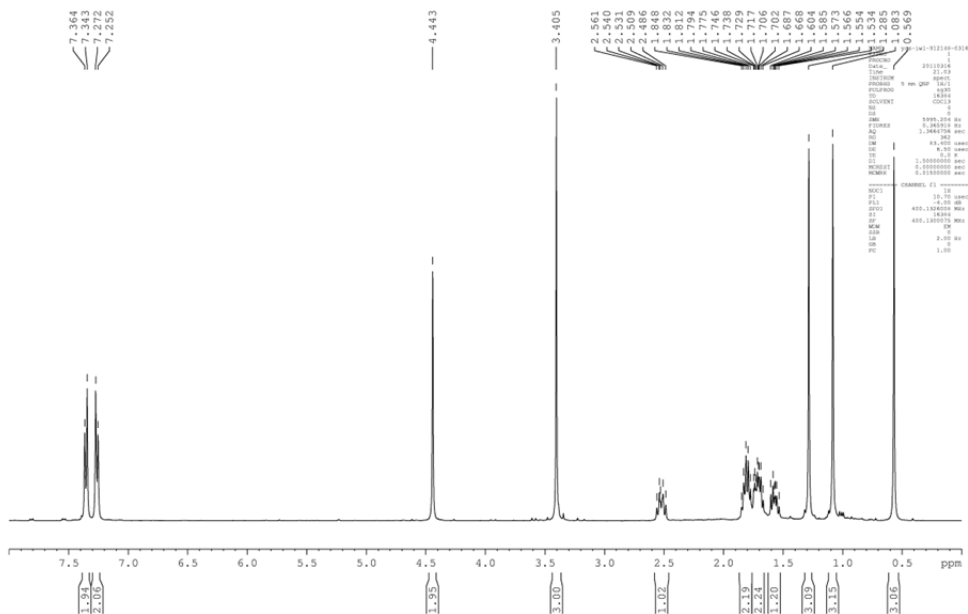


圖 A3-3 化合物 **A3** 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

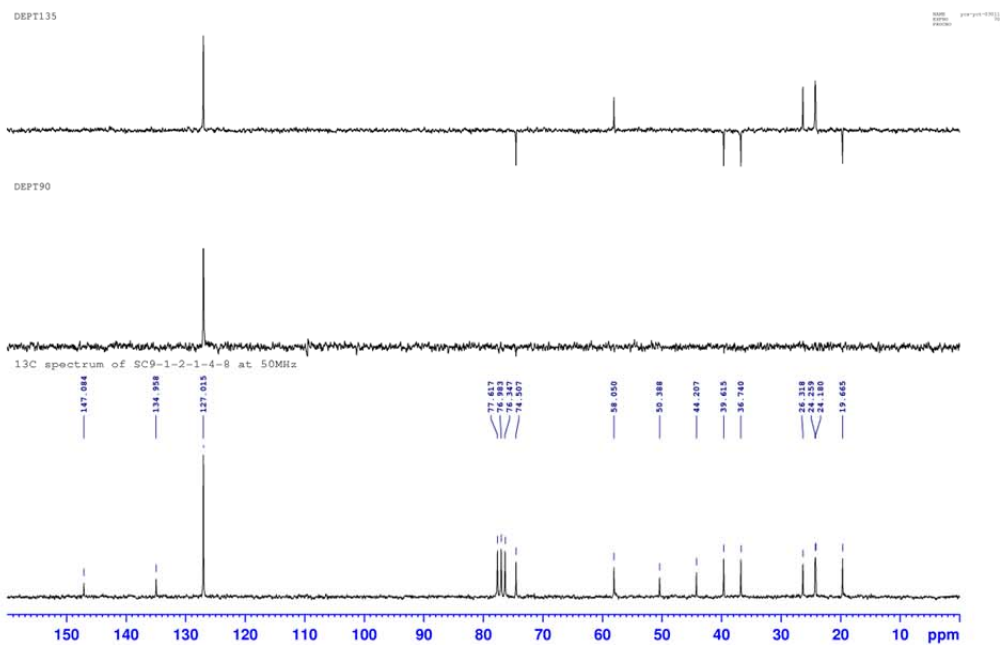


圖 A3-4 化合物 **A3** 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

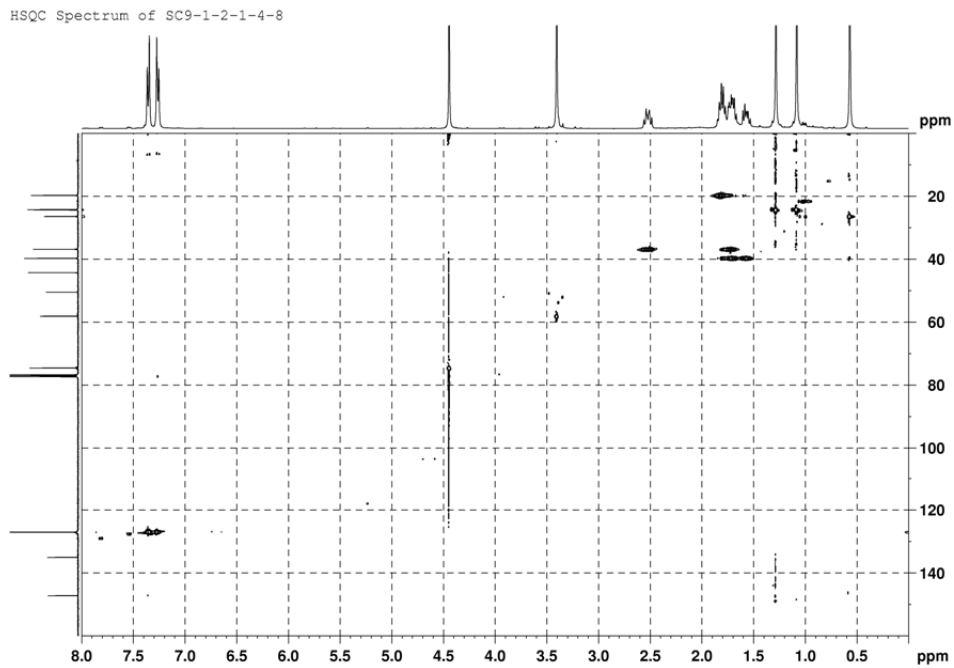


圖 A3- 5 化合物 **A3** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

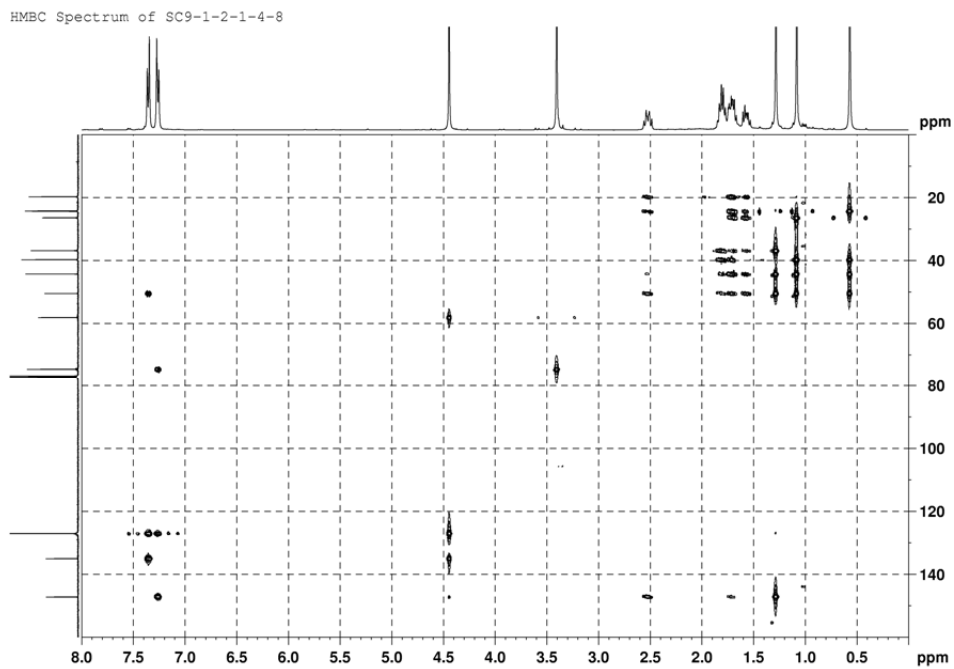


圖 A3- 6 化合物 **A3** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of SC9-1-2-1-4-8

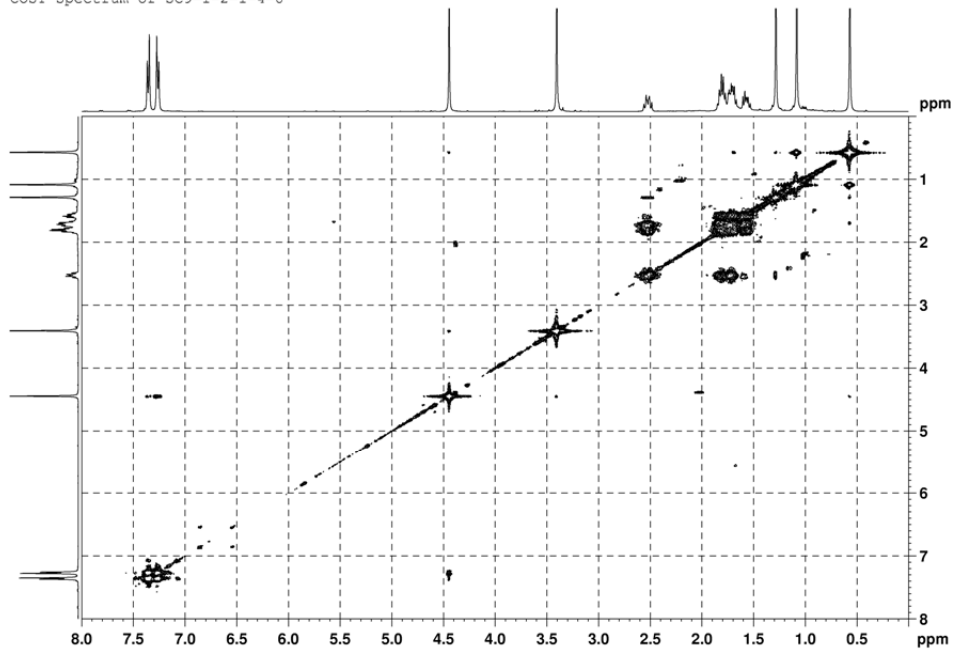


圖 A3-7 化合物 **A3** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-1-2-1-4-8

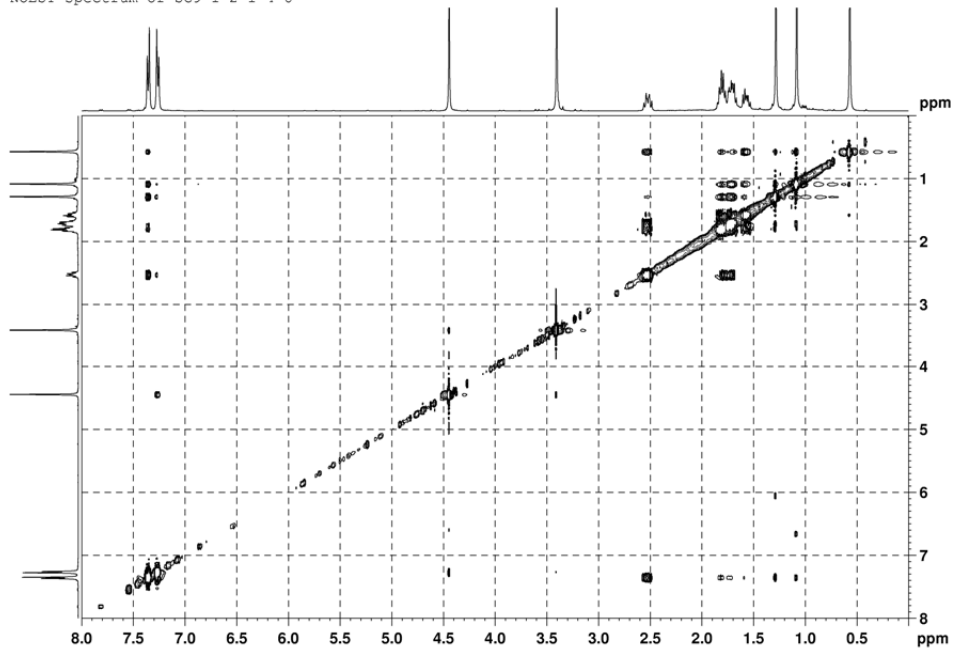


圖 A3-8 化合物 **A3** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

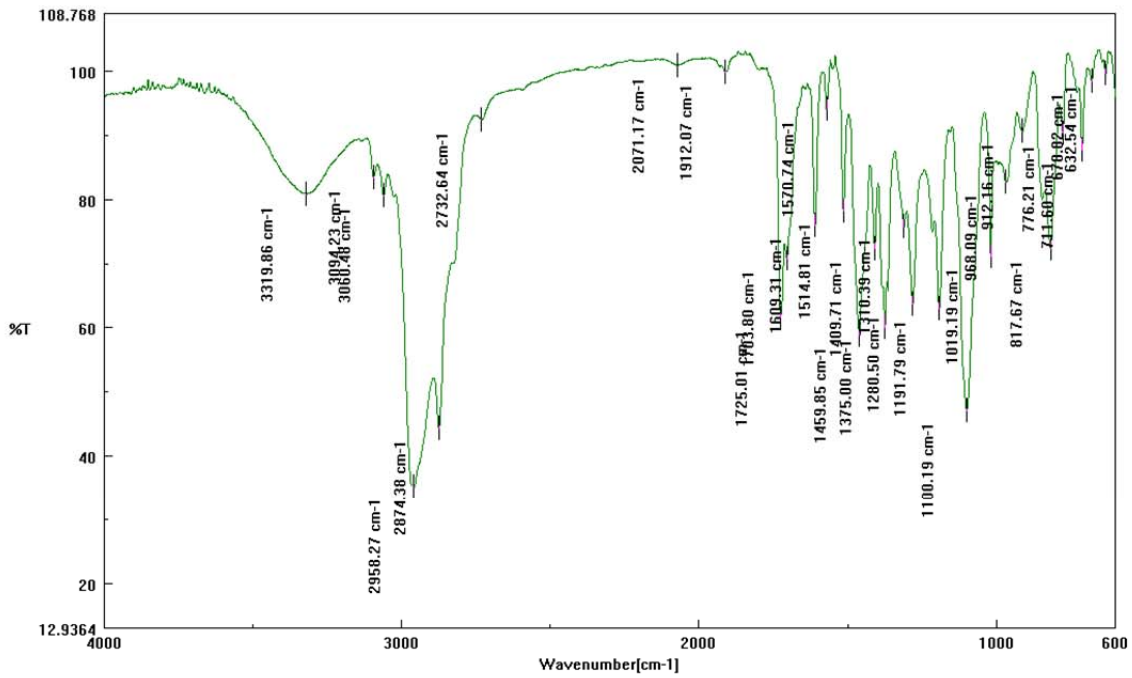
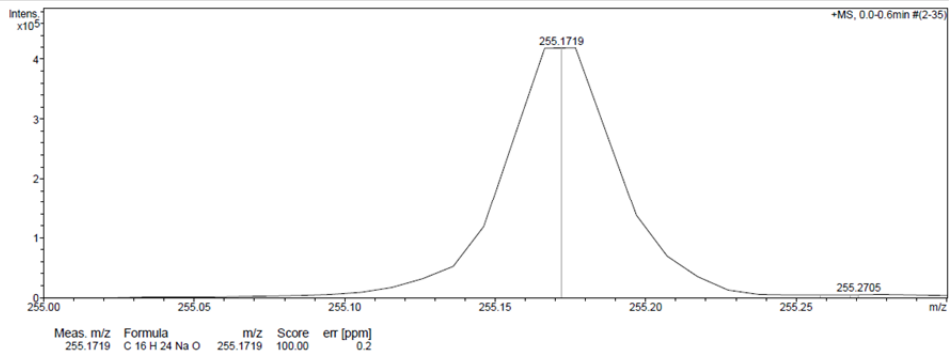


圖 A3-9 化合物 A3 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\0508\SQ4.d	8/5/2012 PM 2:00:57	
Method	tune_low.m	Operator	default
Sample Name	SQ4	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Comment			

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	100 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	750 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

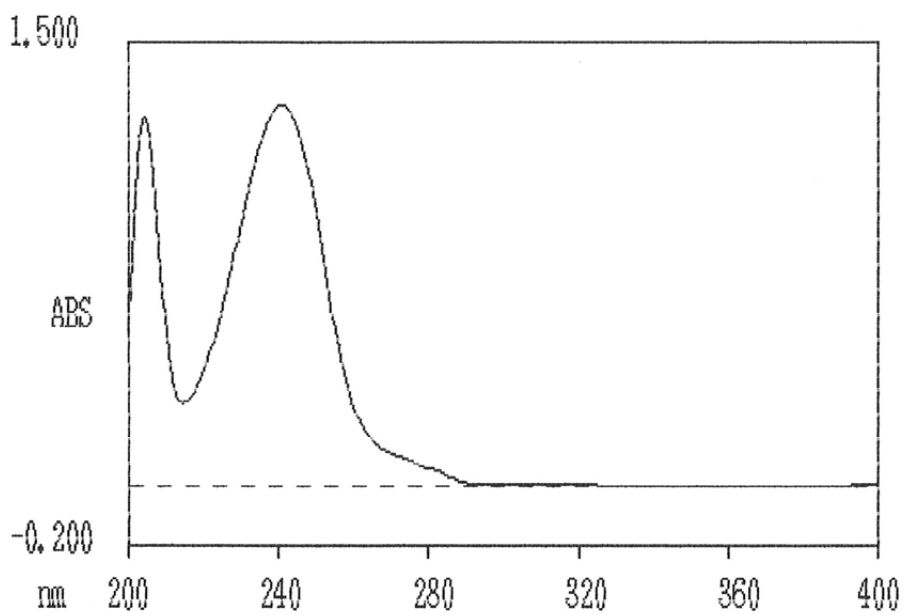


Meas. m/z	Formula	m/z	Score	err [ppm]
255.1719	C 16 H 24 Na O	255.1719	100.00	0.2

圖 A3-10 化合物 A3 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/10/12 17:21



WAVELENGTH SCAN/1

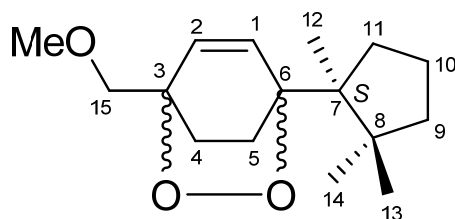
04/10/12 17:22

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	240.5	1.285	214.5	0.286
2	204.0	1.245		

圖 A3-11 化合物 **A3** 之 UV 光譜

第4項 化合物 **A4**, **A5** ((-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene)

之結構解析



化合物 **A4** 為無色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -10.8$ (c 0.72, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 289.1778 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A4-3)得知分子式為 $C_{16}H_{26}O_3$ ，不飽和度為 4。由紅外線光譜得知在 3084 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1116 (過氧鍵, m) cm^{-1} 有吸收。推測化合物 **A4** 含有雙鍵與過氧鍵系統。

從氫圖譜(圖 A4-2)可初步得知有三個單峰甲基(δ_H 1.01, s; 1.03, s; 1.04, s)、一個甲氧基(δ_H 3.38, s)、一個接氧亞甲基(δ_H 3.49, d, $J=10.8$ Hz, H-15a; 3.54, d, $J=10.8$ Hz, H-15b)與一組雙鍵訊號(δ_H 6.48, d, $J=8.8$ Hz; 6.82, d, $J=8.8$ Hz)。由碳與 DEPT 圖譜(圖 A4-3)比對可知一組雙鍵(δ_C 131.5, 134.9)、三個甲基(δ_C 21.4, 25.9, 28.0)與一個甲氧基(δ_C 59.9)，另外還有六個亞甲基(δ_C 19.3, 25.1, 25.2, 34.1, 42.0, 73.9)與四個四級碳(δ_C 44.9, 49.9, 76.3, 82.6)，其中 δ_C 73.9, 76.3, 82.6 屬較低磁場，推測接有羥基。最後再以 HMQC 圖譜(圖 A4-4)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 A4-6)得知 H-9/H-10、H10/H-11 之關聯性，與 HMBC 圖譜(圖 A4-5)中重要之關聯訊號，發現含有與化合物 **A2** 相似之五員環結構訊號，其中 C-7 尚有一個取代基部分未決定。另外 COSY 圖譜得知 H-4/H-5 之關聯性與 HMBC 圖譜中得知 H-1/C-3, C-5, C-6、H-2/C-3, C-4, C-6 之關聯性，其中 C-3 (δ_C 76.3), C-6 (δ_C 82.6) 為接有羥基屬較低磁場之四級碳訊號，綜合以上資訊推測為六員環結構，其中 C-3、C-6 皆有一個取代基未決定。關鍵訊號 H-12/C-6、H-1/C-7 則

指出五員環與六員環在 C-6 與 C-7 之位置相連接。另外 OMe-15/C-15、H-2/C-15、H-15/C-3 之關聯性則確定 C-3 取代基是與甲氧基形成醚鍵的亞甲氧基 C-15 (δ_C 73.9)。由於從高解析質譜所獲得之分子式為 $C_{16}H_{26}O_3$ ，尚有 1 個不飽和度未確定，配合 IR 光譜中具有過氧鍵之吸收，則表示 C-3 與 C-6 之間形成過氧環，使得 C-6 (δ_C 82.6) 之化學位移往較低磁場移動，至此完整確定平面結構如圖 A4-1 所示。與文獻比對發現相似之骨架為 3,6-Peroxo-cupar-1-ene¹⁶，此類結構為 cuparane 類型之倍半萜類。立體結構與不對稱中心則將與化合物 **A5** 一起討論。

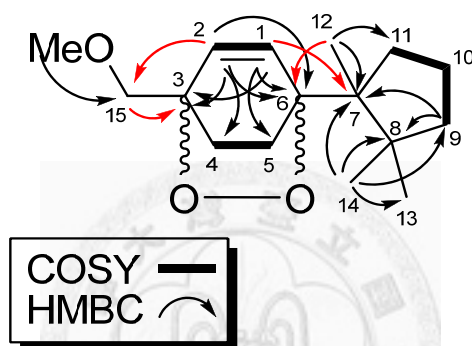


圖 A4-1 化合物 **A4** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 **A5** 為無色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -1.7$ (c 0.31, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 289.1782 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A5-5)得知分子式為 $C_{16}H_{26}O_3$ ，不飽和度為 4。由紅外線光譜得知在 3066 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1116 (過氧鍵, m) cm^{-1} 有吸收。推測化合物 **A5** 含有雙鍵與過氧鍵系統。

檢視其氫圖譜(圖 A5-4)與碳圖譜(圖 A5-5)發現與化合物 **A4** 相似，且具有相同之分子量，其同樣具有五員環與 3-methoxymethyl-3,6-dioxabicyclo[2.2.2]octane 基團之訊號，特徵訊號包括三個單峰甲基(δ_H 1.03, s, H-13; 1.06, s, H-12; 1.09, s, H-14)、一個甲氧基(δ_H 3.38, s)、一個次甲氧基(δ_H 3.50, d, $J=10.9$ Hz, H-15a; 3.57, d, $J=10.9$ Hz, H-15b)與一組雙鍵訊號(δ_H 6.48, d, $J=8.8$ Hz; 6.77, d, $J=8.8$ Hz)。檢視 COSY 圖譜(圖 A5-8)與 HMBC 圖譜(圖 A5-7)中重要之關聯訊號，發現與化合物 **A4** 含有一

樣之平面結構如圖 A5-1 所示，同為 cuparane 類型之倍半萜類，則互為非鏡相異構物(diastereomer)。而文獻從天然物所獲得之化合物 3,6-Peroxo-cupar-1-ene¹¹⁶ 同樣也含有非鏡相異構物，因此 C-3 與 C-6 所形成之過氧環橋系統尚無法正確訂出為 α - α 或 β - β 位向，其氫與碳圖譜訊號之差異性推測受過氧環孤對電子位向影響造成。

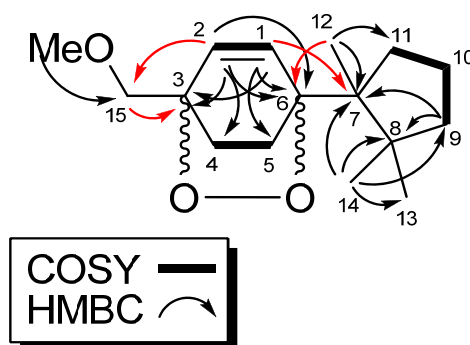


圖 A5-1 化合物 A5 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 A4 與 A5 在 C-7 皆有一個不對稱中心，其比旋光度分別為 $[\alpha]_D^{24}$ -10.8 與 -1.7，而當比對 3,6-Peroxo-cupar-1-ene 與 *ent*-3,6-Peroxo-cupar-1-ene¹¹⁷ 之比旋光度如圖 A5-2 所示，則可確定化合物 A4, A5 皆為 *S* 組態。

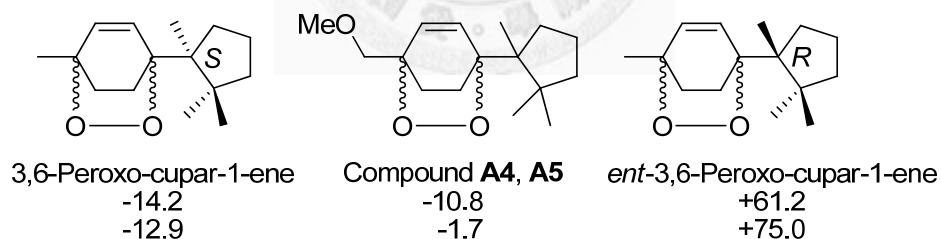


圖 A5-2 化合物 A4, A5 之比旋光度比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A4-7、圖 A5-9)中皆可得知 H-1/H-11 α , H-11 β , H-12, H-13、H-15/H-2, H-4 α , H-4 β 之關聯性，可推測五員環與 3-methoxymethyl-3,6-dioxabicyclo[2.2.2]octane 之相對位置，兩者經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(58.4169 kcal/mol)之立體結構如圖 A5-3 所示，另與文獻¹¹⁶ 比對相關碳圖譜訊號可得知與甲基 C-12 屬同位向之甲基化學位移屬較低磁場，因此可確定 C-14 為 α 位向，C-13 為 β 位向。

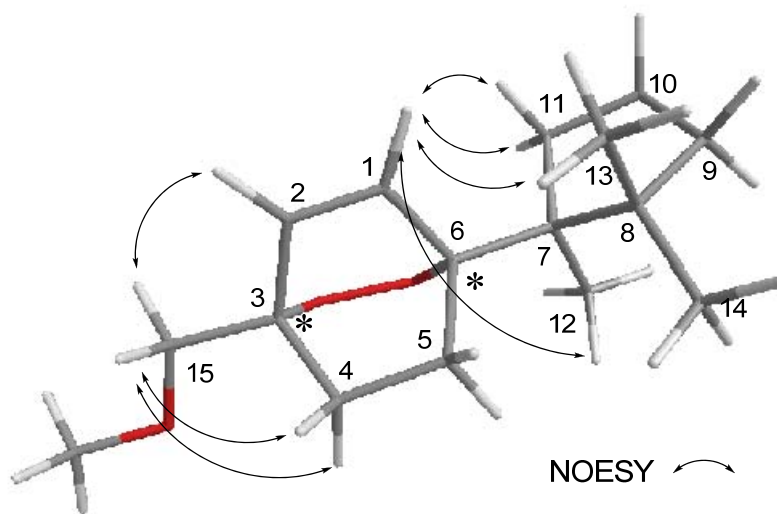


圖 A5-3 化合物 **A4**, **A5** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **A4** 與 **A5** 為新化合物，命名同為(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene。

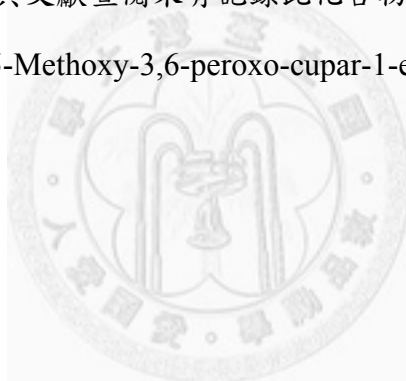
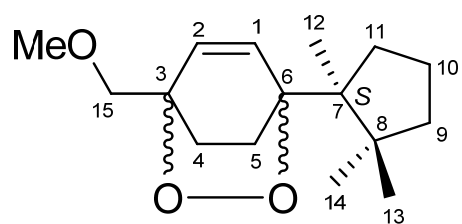


表 十一、(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (**A4**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)

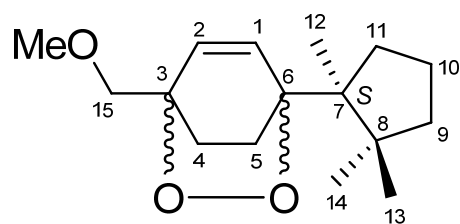


	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
	1	6.82 d (8.8)	134.9 (CH)
	2	6.48 d (8.8)	131.5 (CH)
	3		76.3 (C)
	4	1.41 m	25.1 (CH_2)
		2.06 m	
	5	1.53 m	25.2 (CH_2)
		2.26 m	
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$	6		82.6 (C)
	7		49.9 (C)
$[\alpha]_D^{24} -10.8$ (c 0.72, MeOH)	8		44.9 (C)
	9	1.41 m	42.0 (CH_2)
IR (neat) ν_{max} 3066、1116 cm^{-1}		1.68 m	
	10	1.56 m	19.3 (CH_2)
HRESIMS m/z 289.1778 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	11	1.44 m	34.1 (CH_2)
(calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Na}$, 289.1780)		2.24 m	
	12	1.01 s	21.4 (CH_3)
	13	1.03 s	25.9 (CH_3)
	14	1.04 s	28.0 (CH_3)
	15a	3.49 d (10.8)	73.9 (CH_2)
	15b	3.54 d (10.8)	
	OMe-15	3.38 s	59.9 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

表 十二、(-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (A5)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
	1	6.77 d (8.8)	135.9 (CH)
	2	6.48 d (8.8)	130.5 (CH)
	3		76.3 (C)
	4	1.36 m	25.7 (CH_2)
		2.06 m	
	5	1.46 m	23.9 (CH_2)
		2.40 m	
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$	6		83.7 (C)
	7		50.4 (C)
$[\alpha]_D^{24} -1.7$ (c 0.31, MeOH)	8		45.4 (C)
	9	1.39 m	42.1 (CH_2)
IR (neat) ν_{max} 3084、1116 cm^{-1}	10	1.67 m	
	10	1.65 m	19.8 (CH_2)
HRESIMS m/z 289.1782 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Na}$, 289.1780)	11	1.39 m	34.8 (CH_2)
		2.17 m	
	12	1.06 s	21.7 (CH_3)
	13	1.03 s	26.2 (CH_3)
	14	1.09 s	28.2 (CH_3)
	15a	3.50 d (10.9)	73.9 (CH_2)
	15b	3.57 d (10.9)	
	OMe-15	3.38 s	59.9 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

1H SPECTRUM OF SC9-1-2-3-3-6-6

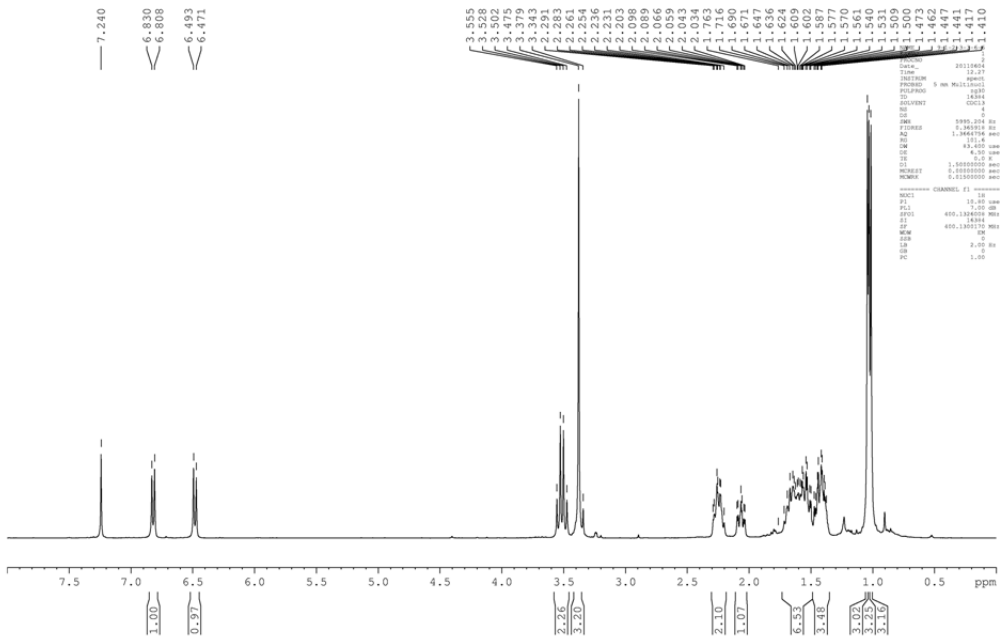


圖 A4- 2 化合物 **A4** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

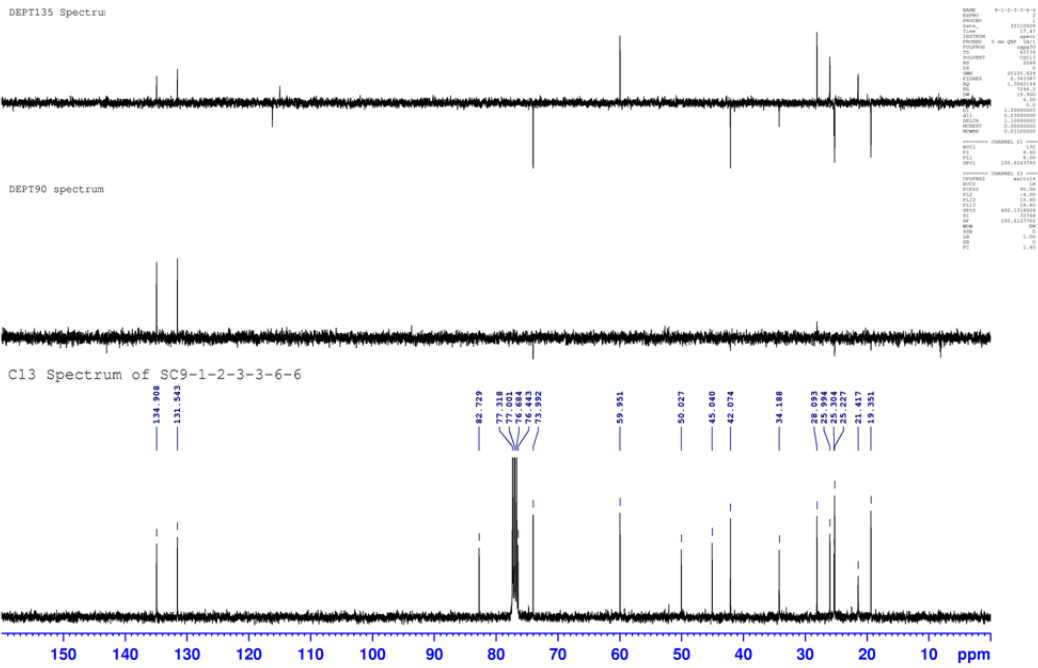


圖 A4- 3 化合物 **A4** 之 ^{13}C NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HSQC Spectrum of SC9-1-2-3-3-6-6

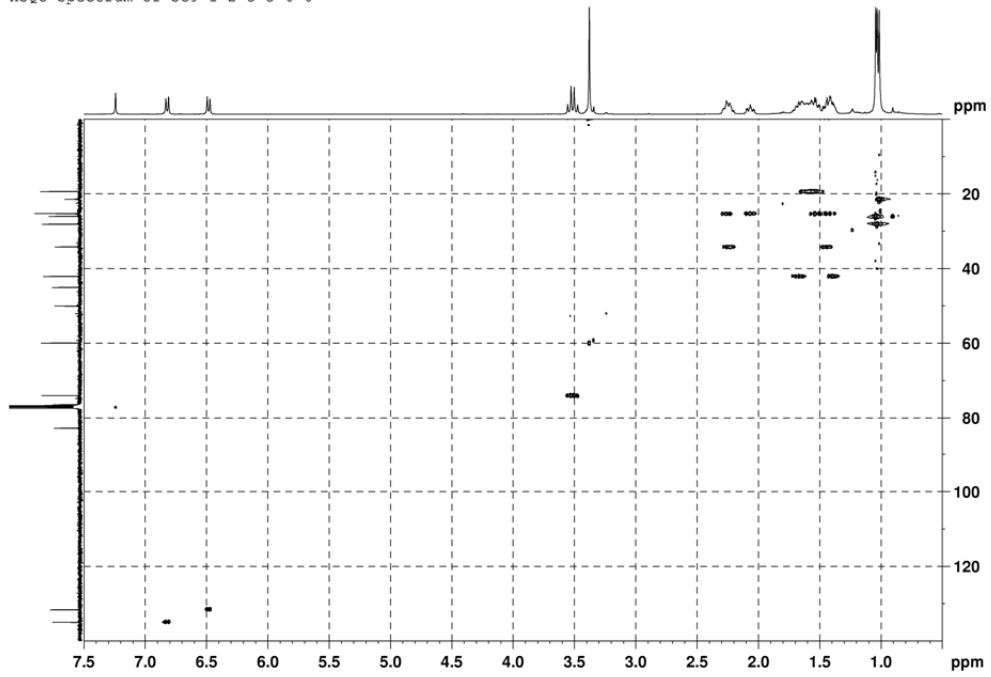


圖 A4- 4 化合物 **A4** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of SC9-1-2-3-3-6-6

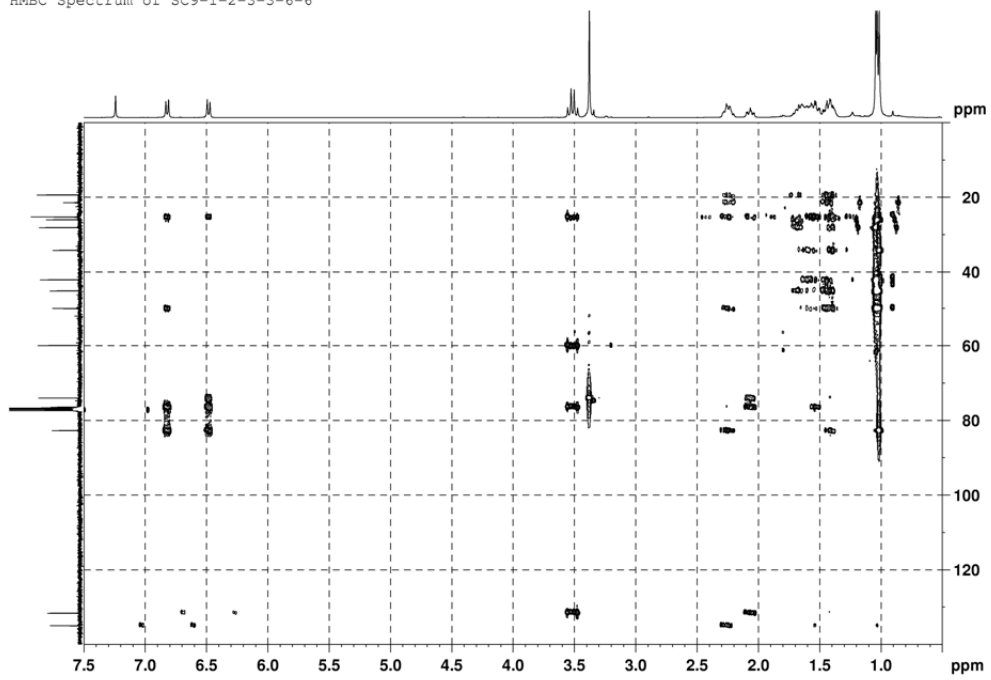


圖 A4- 5 化合物 **A4** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of at Bruker AV400 BBI

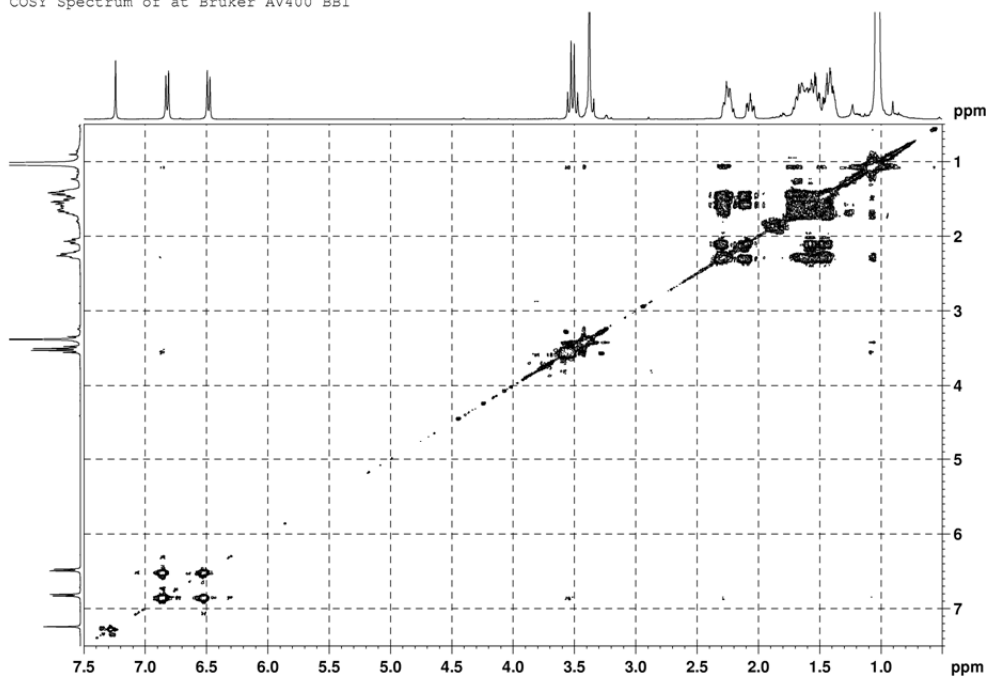


圖 A4-6 化合物 **A4** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-1-2-3-3-6-6

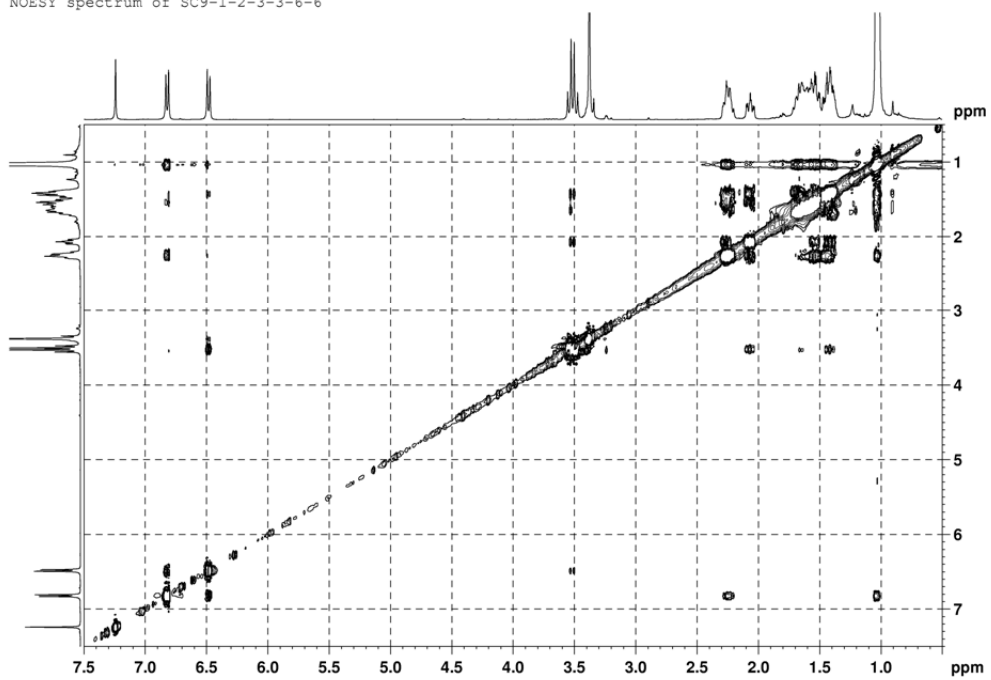


圖 A4-7 化合物 **A4** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

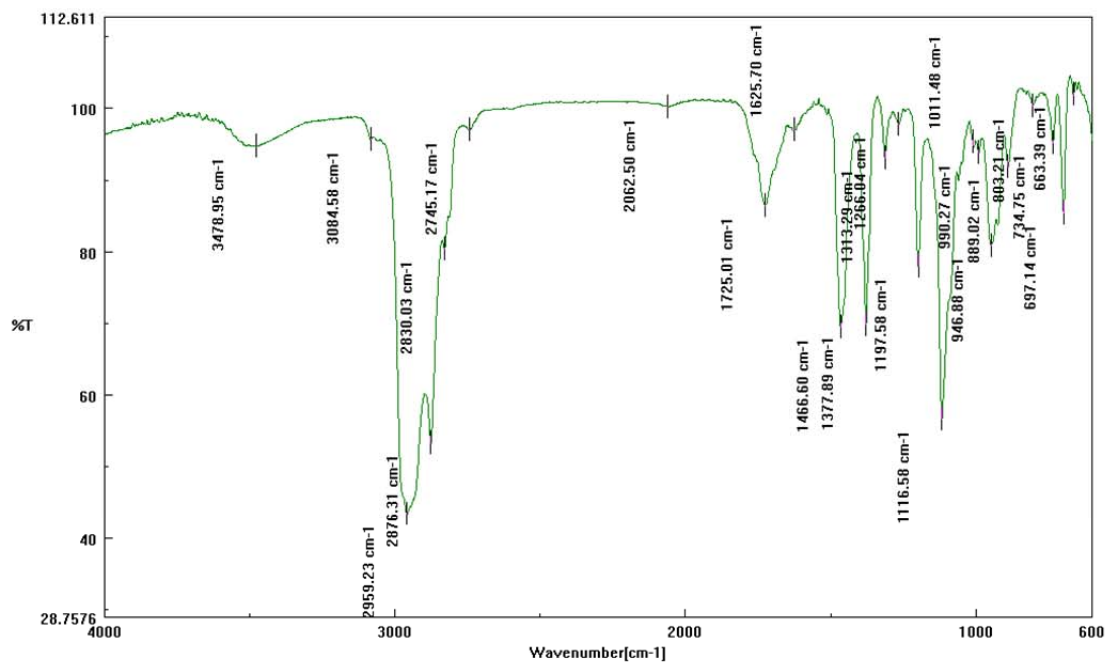


圖 A4- 8 化合物 **A4** 之 IR 光譜

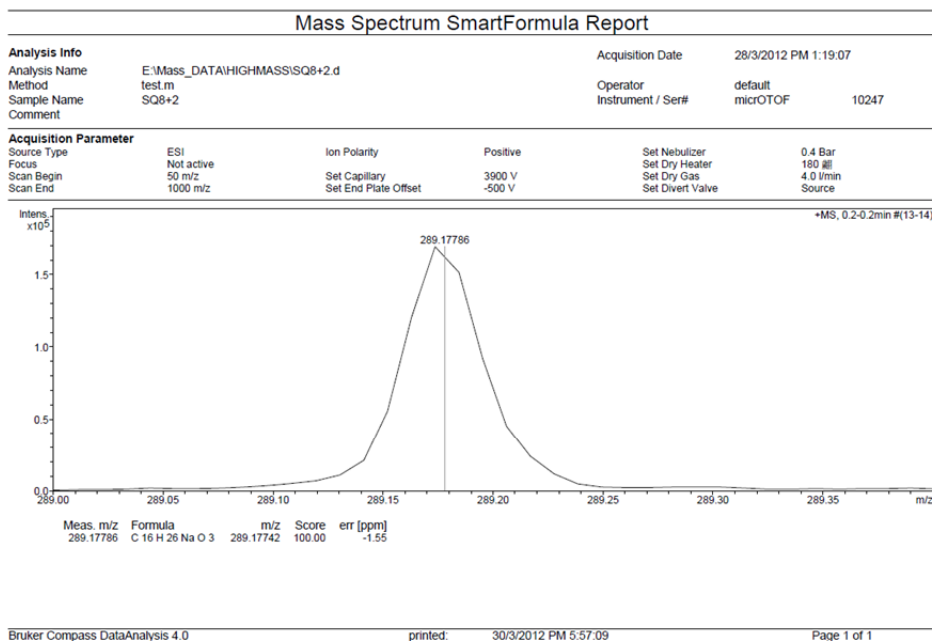


圖 A4- 9 化合物 **A4** 之 HRESIMS 光譜

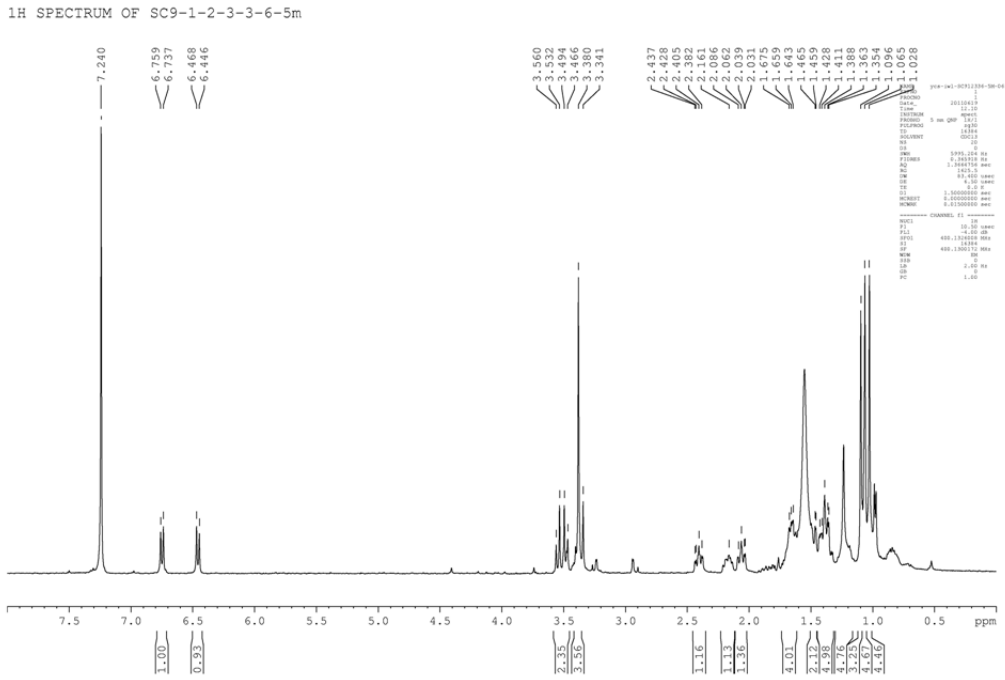


圖 A5- 4 化合物 **A5** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

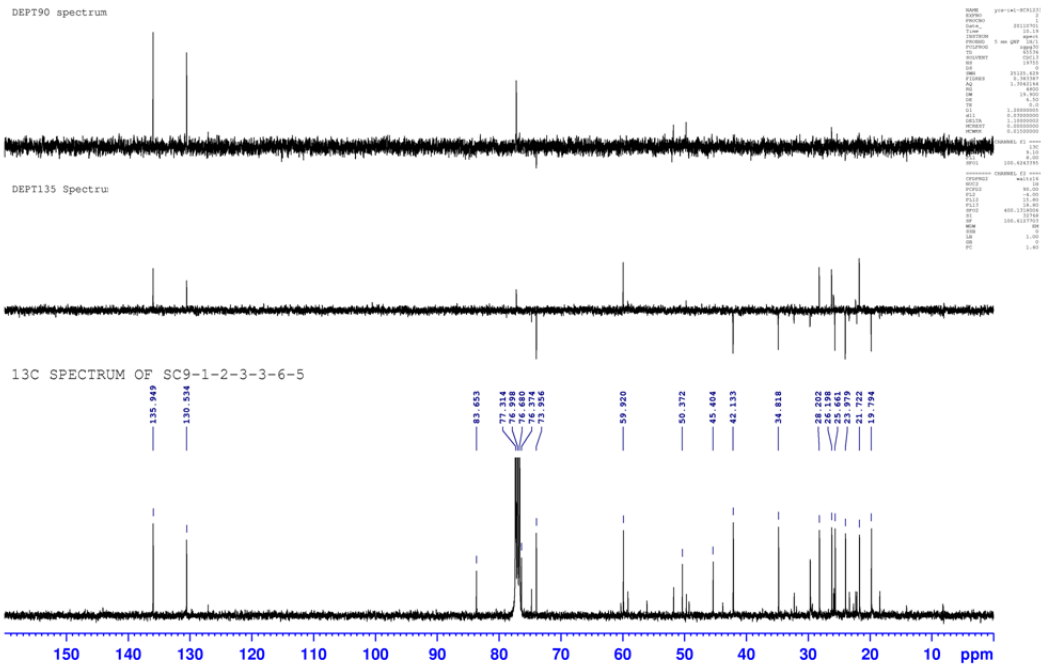


圖 A5- 5 化合物 **A5** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

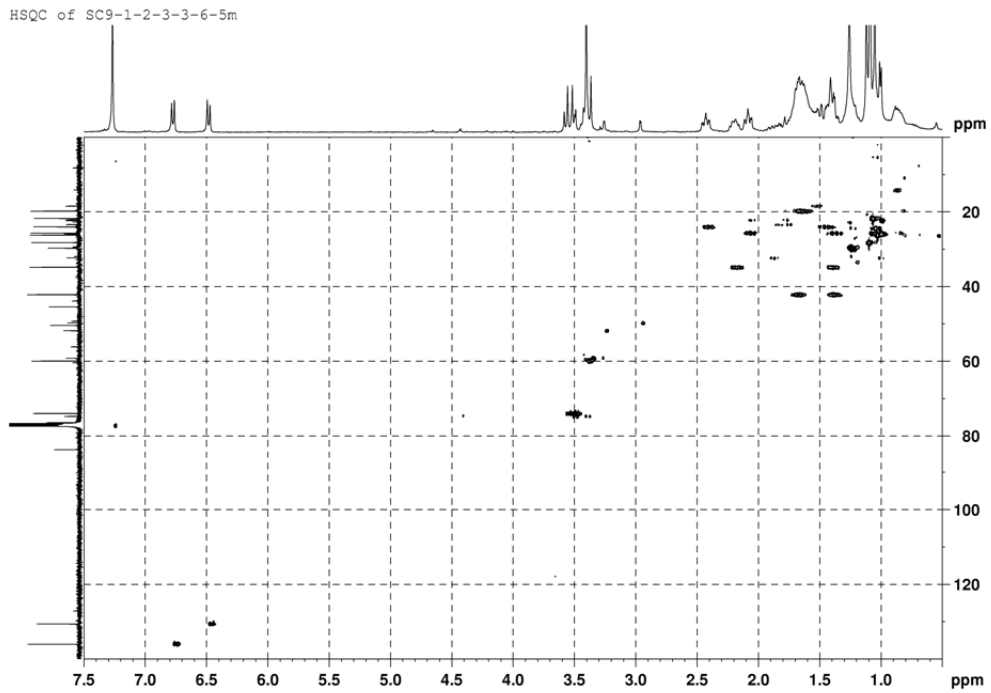


圖 A5- 6 化合物 A5 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

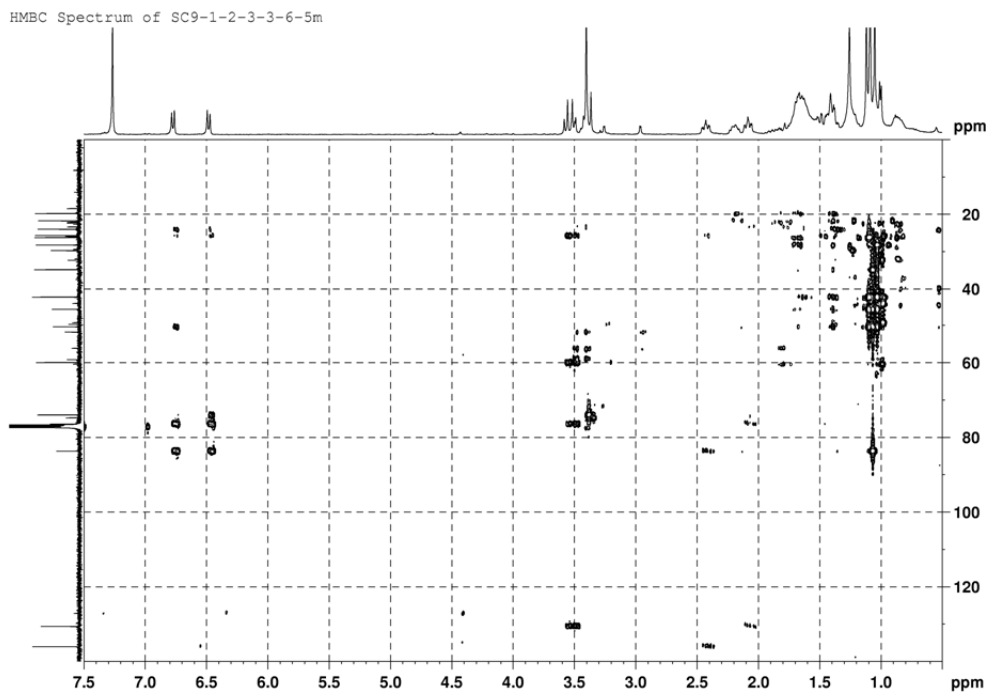


圖 A5- 7 化合物 A5 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

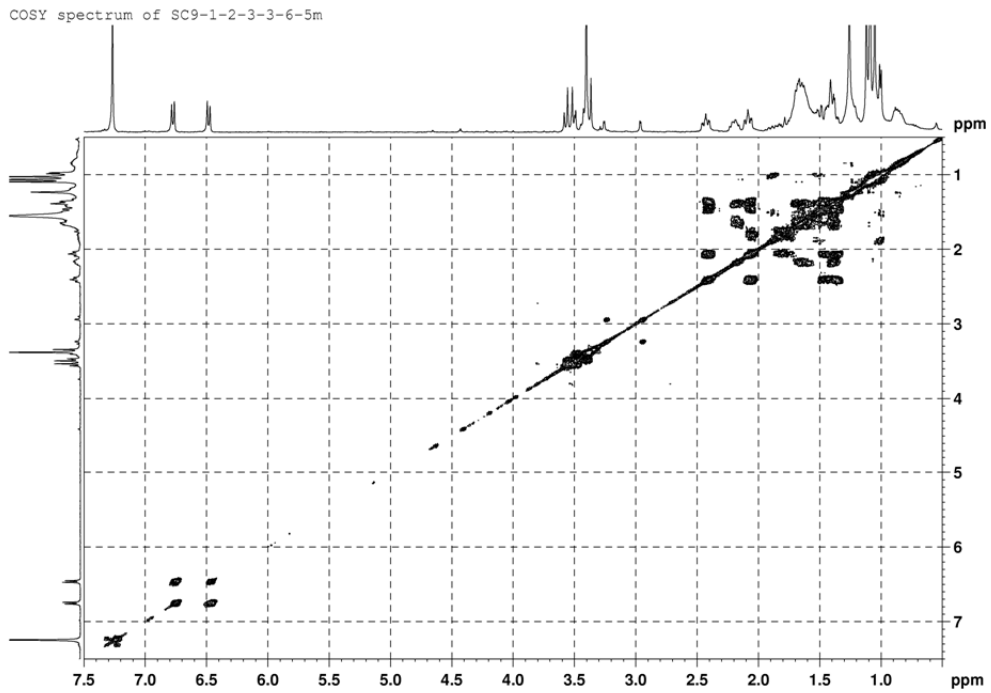


圖 A5-8 化合物 **A5** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

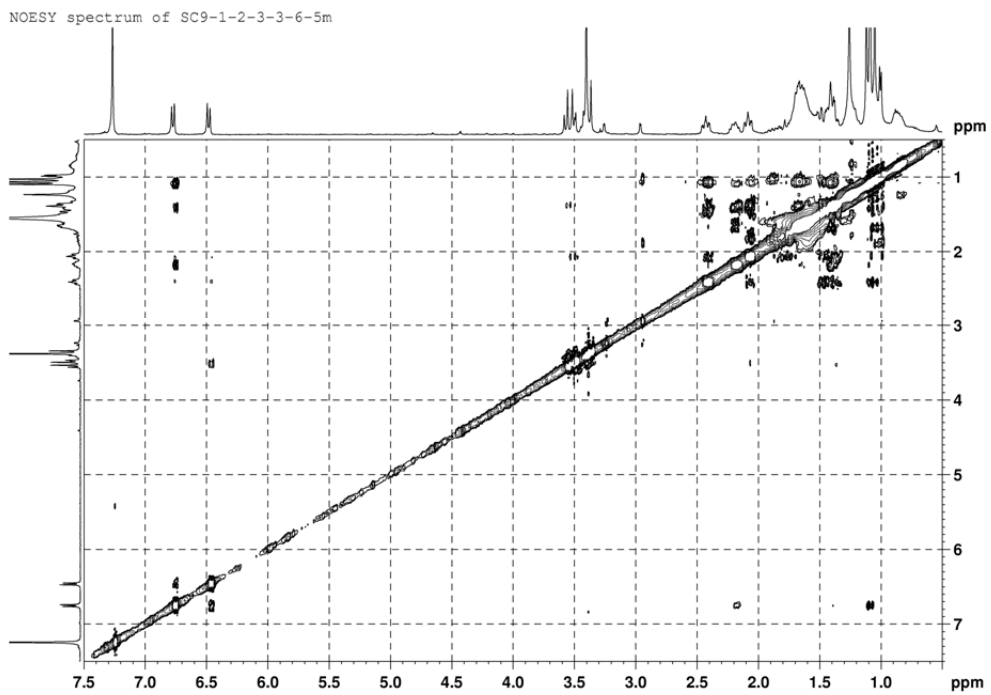


圖 A5-9 化合物 **A5** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

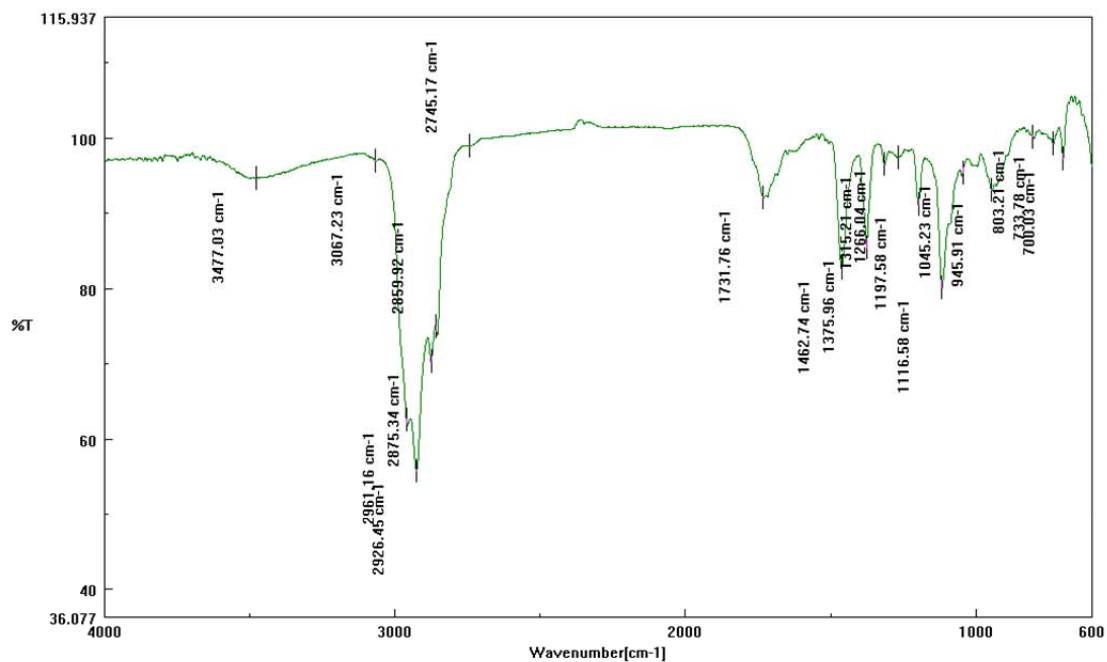


圖 A5- 10 化合物 A5 之 IR 光譜

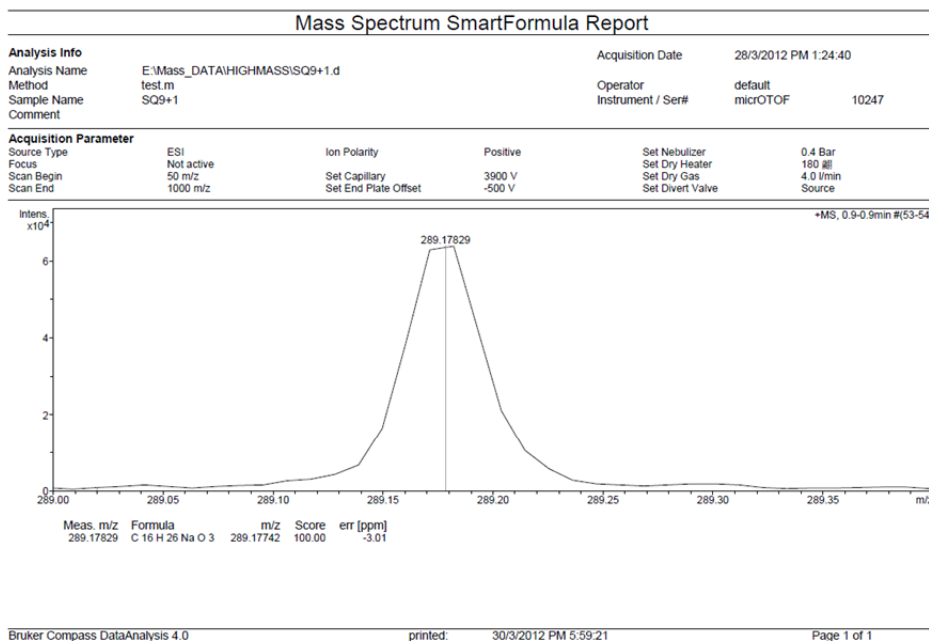
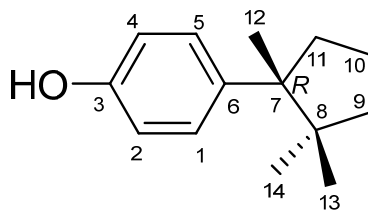


圖 A5- 11 化合物 A5 之 HRESIMS 光譜

第5項 化合物 **A6** ((+)- γ -Norcuparenol)之結構解析



化合物 **A6** 為黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +2.2$ (c 0.34, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 203.1444 $[M-H]^-$ ，配合碳圖譜(圖 A6-4)得知分子式為 $C_{14}H_{20}O$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3415 (羥基, s)、3067 (芳香環 C-H 鍵, w)、1614 (芳香環雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 206、221 與 278 nm 有吸收，推測化合物 **A6** 含有芳香環結構。

從氫圖譜(圖 A6-3)與碳圖譜(圖 A6-4)之訊號可推測結構與化合物 **A2** 相似，同樣為 cuparane 類型之倍半萜類，僅在 C-3 取代基不同。從 COSY 圖譜(圖 A6-7)可得知 H-9/H-10、H10/H-11、H-1(5)/H-2(4)之關聯性，與 HMBC 圖譜(圖 A6-6)中重要之關聯訊號，發現 C-3 位置之取代基為羥基，其 C-3 (δ_C 153.1)之化學位移受羥基拉電子影響而往低磁場移動，而對位 C-6 (δ_C 139.9)之化學位移則受氧原子上之孤對電子與芳香環共振和五員環烷基影響而往低磁場移動。其較化合物 **A2** 少一個碳成為 norcuparane 類型之十四碳異倍半萜類，其平面結構如圖 A6-1 所示，與文獻比對發現相似之骨架為 4-(1,2,2-Trimethylcyclopentyl)anisole¹¹⁸，其碳值比較如表十三所示，在文獻中做為(±)-Infuscol 與(±)-Cuprenenol 全合成之重要的中間產物，化合物 **A6** 由其甲氧苯(anisole)基團去甲基化成為酚(phenol)基團，推測原本 C-15 位置於生合成途徑過程(p.303)產生去甲酸反應而少一個碳。

化合物 **A6** 之 C-7 為一個不對稱中心，其比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +2.2$ ，當比對 cuparane 類化合物 **A2**, **A3** 之比旋光度負值為 *S* 組態時，因此本化合物應為 *R* 組態。

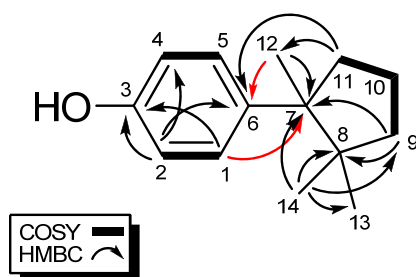


圖 A6-1 化合物 **A6** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A6-8)中可得知 H-1/H-10, H-11 α , H-11 β , H-12, H-13, H-14、H-13/H-12, H-14、H-14/H-11 α , H-9 α 之關聯，可推測五員環與芳香環之相對位置，並經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(17.0504 kcal/mol)之立體結構如圖 A6-2 所示，另與化合物 **A2** 比對甲基位向即可確定 H-14 (δ_{H} 0.55) 為 α 位向，H-13 (δ_{H} 1.04) 為 β 位向。

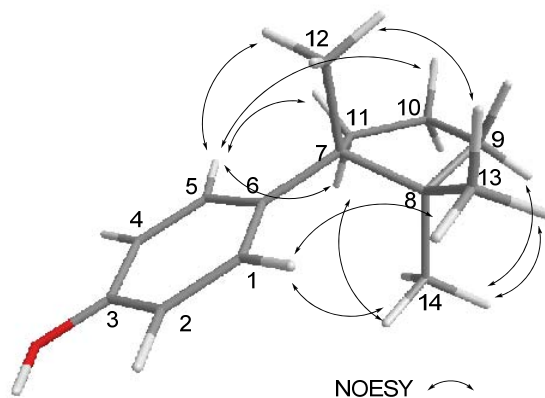
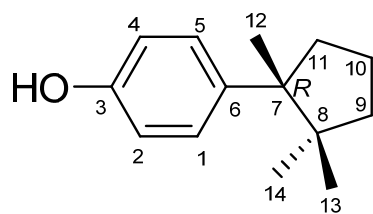


圖 A6-2 化合物 **A6** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **A6** 為新化合物，命名為(+)- γ -Norcuparenol。

表 十三、(+)- γ -Norcuparenol (**A6**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$

$[\alpha]_D^{24} +2.2$ (c 0.34, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3415、3067、
1614 cm^{-1}

UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 206
(3.74)、221 (3.66)、278 (2.93)
nm

HRESIMS m/z 203.1444

$[\text{M}-\text{H}]^-$ (calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}$,
203.1430)

Compound A6			4-(1,2,2-Trimethyl- cyclopentyl)anisole
No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$	$^{13}\text{C}^{\text{c}}$
1, 5	7.22 d (8.5)	128.1 (CH)	127.7 (C)
2, 4	6.75 d (8.5)	114.2 (CH)	112.7 (C)
3		153.1 (C)	157.3 (C)
6		139.9 (C)	139.3 (C)
7		49.9 (C)	49.9 (C)
8		44.2 (C)	44.2 (C)
9	1.55 m	39.6 (CH_2)	39.7 (CH_2)
	1.67 m		
10	1.77 m	19.7 (CH_2)	19.8 (CH_2)
11	1.68 m	36.9 (CH_2)	36.9 (CH_2)
	2.45 m		
12	1.24 s	24.4 (CH_3)	24.4 (CH_3)
13	1.04 s	24.2 (CH_3)	24.3 (CH_3)
14	0.55 s	26.4 (CH_3)	26.5 (CH_3)
3-OMe			54.8 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^c Measured at 75 MHz

¹H SPECTRUM OF SC9-3-3-1-10 AT 400MHz

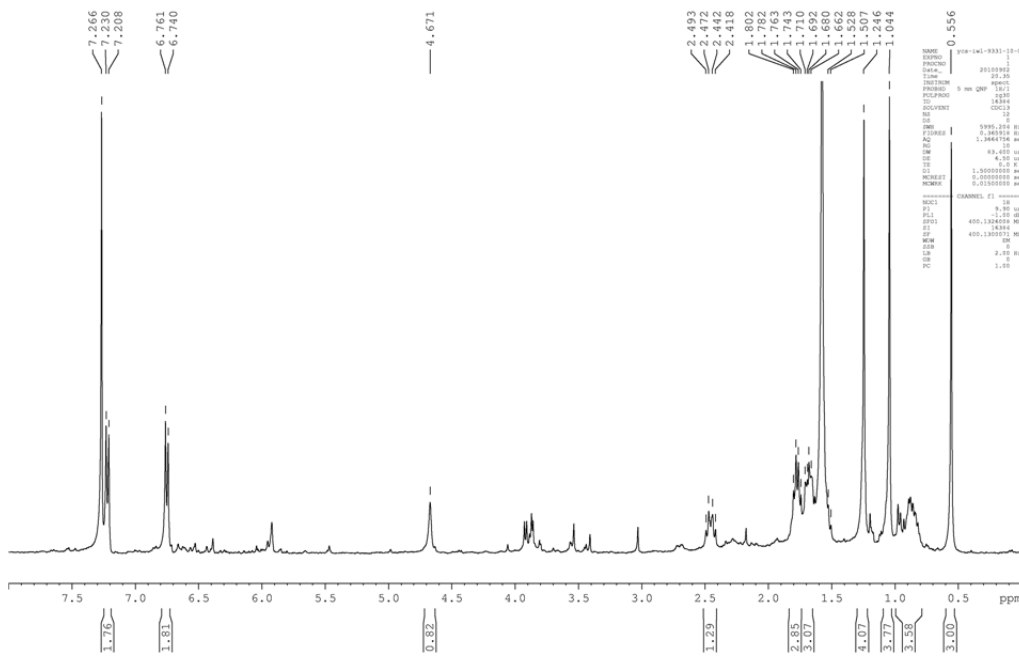


圖 A6- 3 化合物 A6 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

DEPT135 Spectrum



DEPT90 spectrum



¹³C SPECTRUM OF SC9-3-3-1-10 AT 400MHz

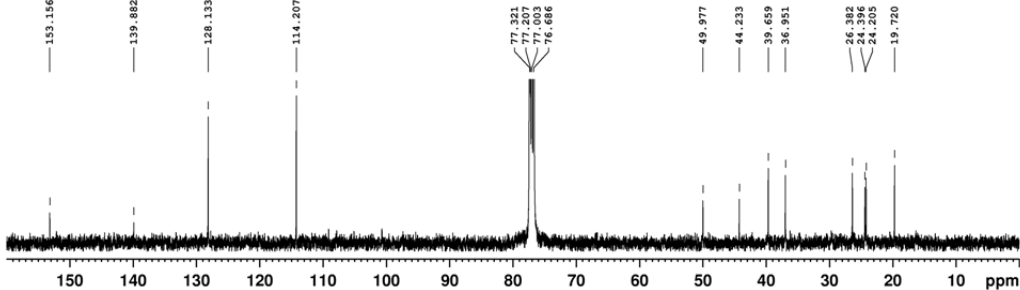


圖 A6- 4 化合物 A6 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

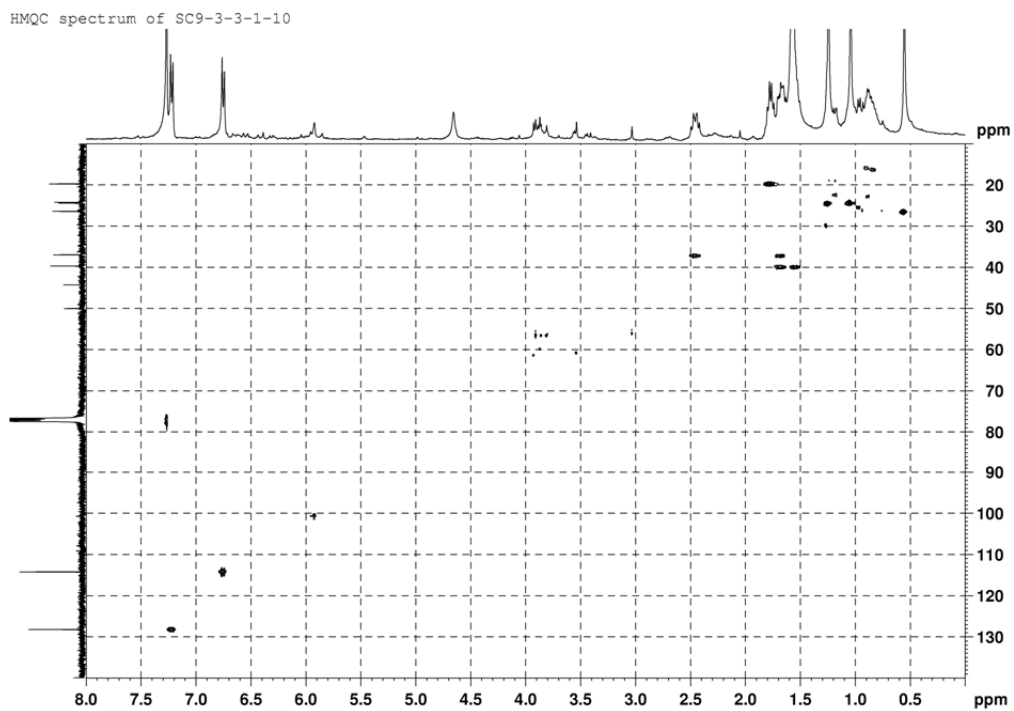


圖 A6- 5 化合物 **A6** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

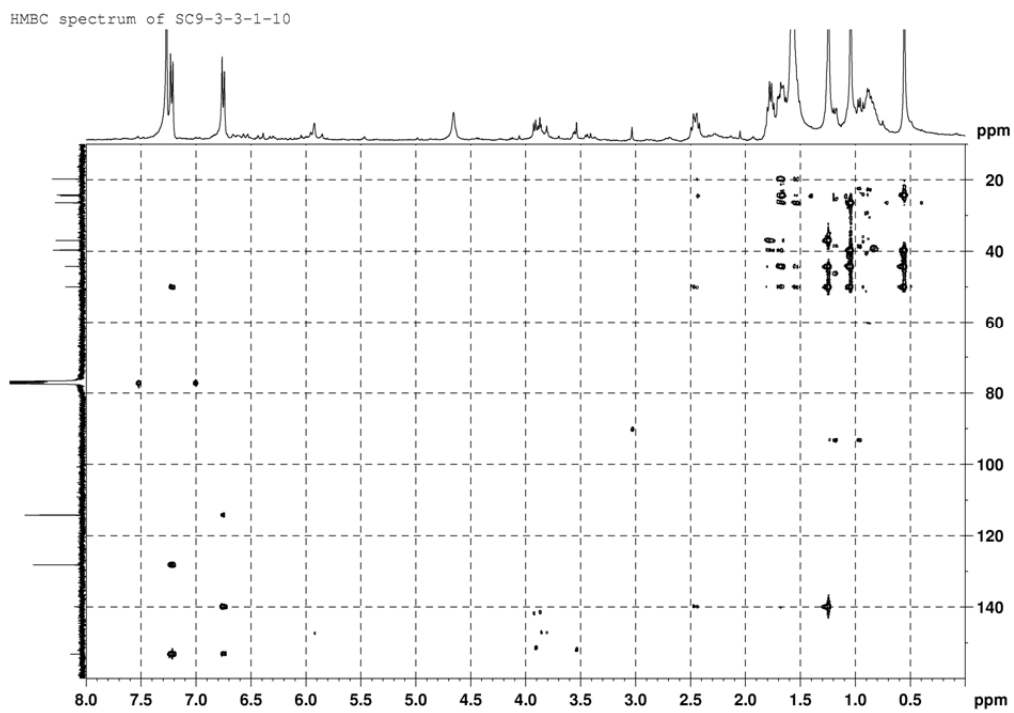


圖 A6- 6 化合物 **A6** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY spectrum of SC9-3-3-1-10

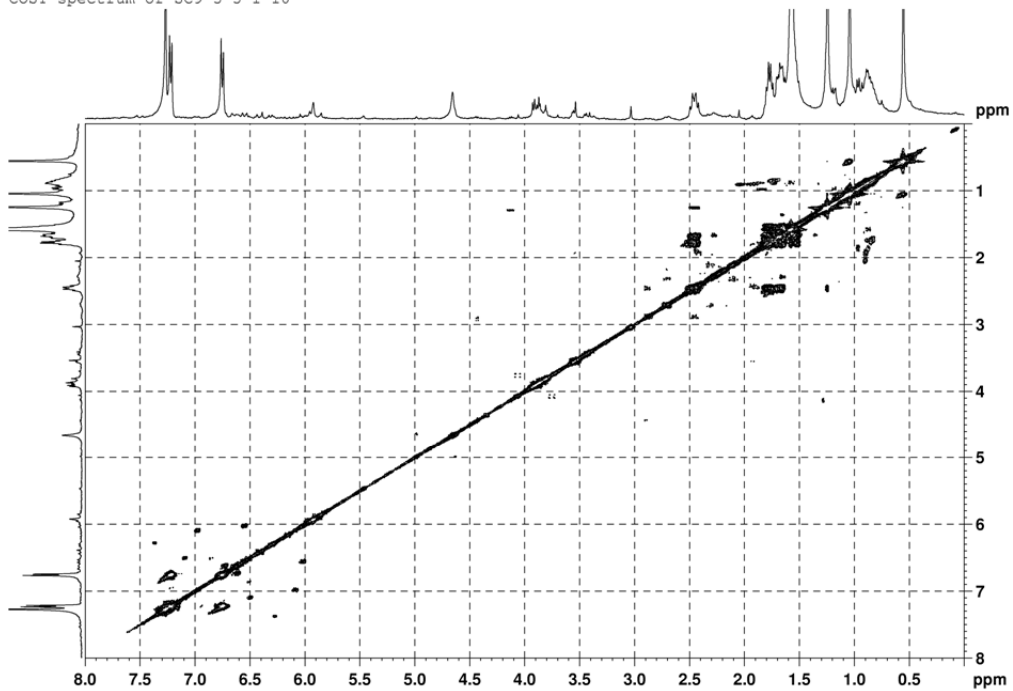


圖 A6-7 化合物 A6 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-3-3-10

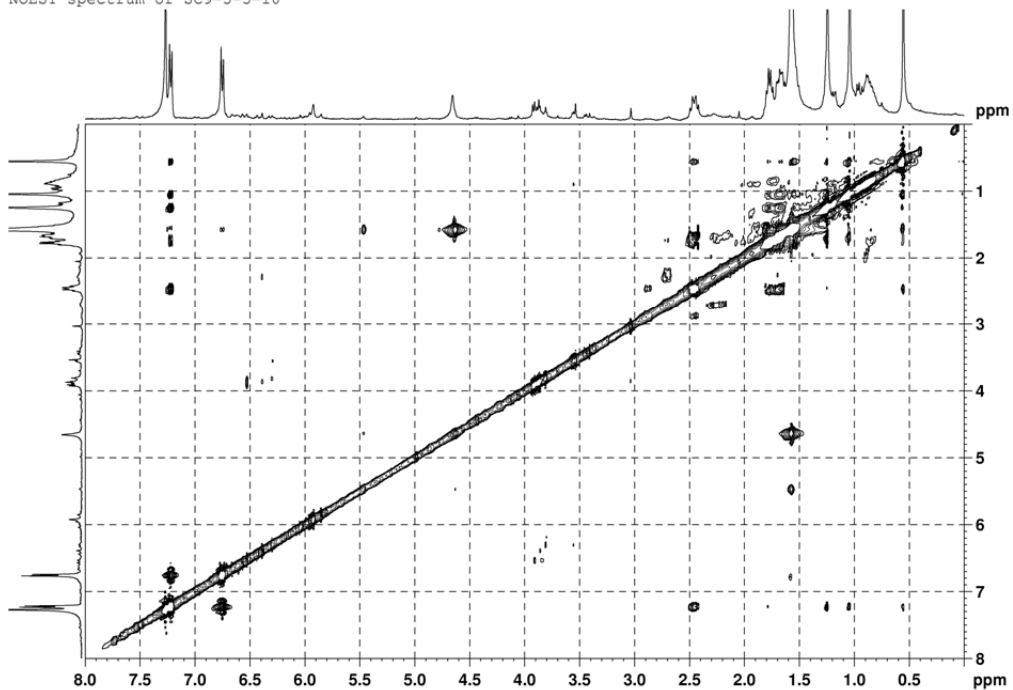


圖 A6-8 化合物 A6 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

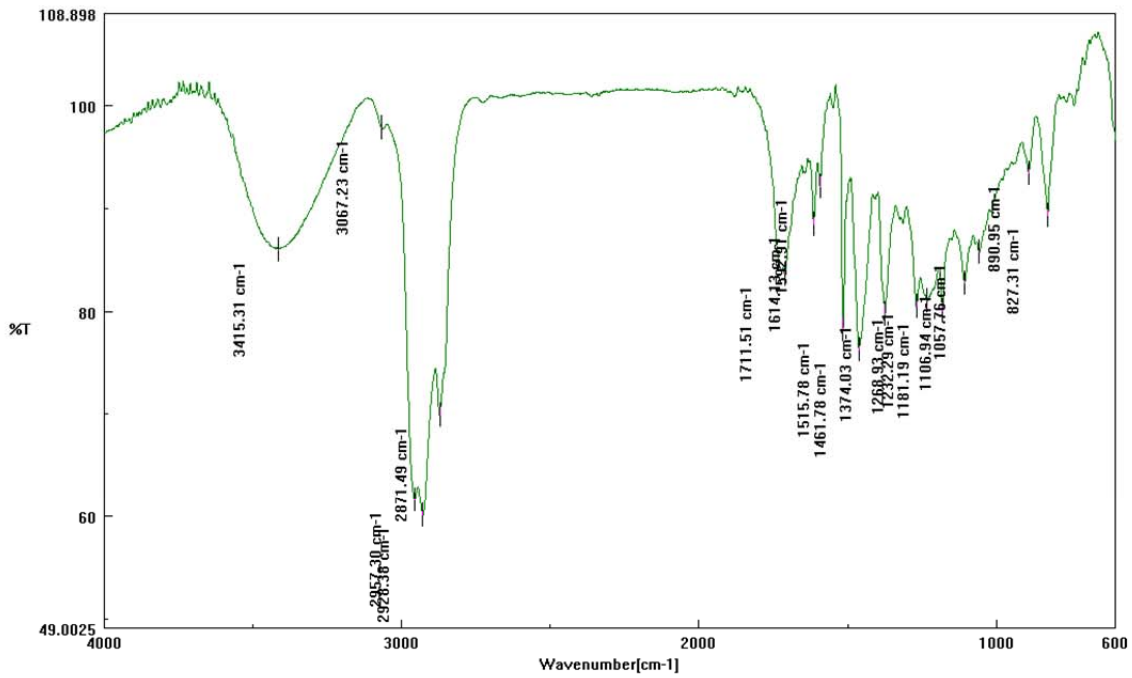


圖 A6-9 化合物 A6 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date		28/3/2012 PM 3:38:16	
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\NS1-1.d	Operator	default		
Method	tune_low.m	Instrument / Ser#	micrOTOF	10247	
Sample Name	NS1-1				
Comment					

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4100 V	Set Dry Heater	180 all
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	800 m/z			Set Divert Valve	Source

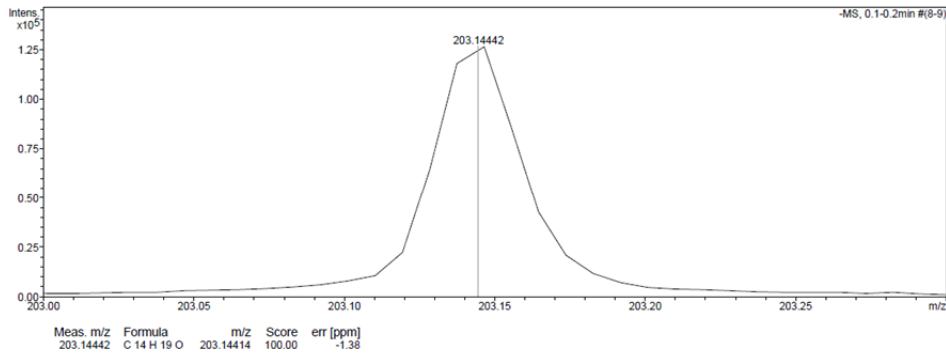
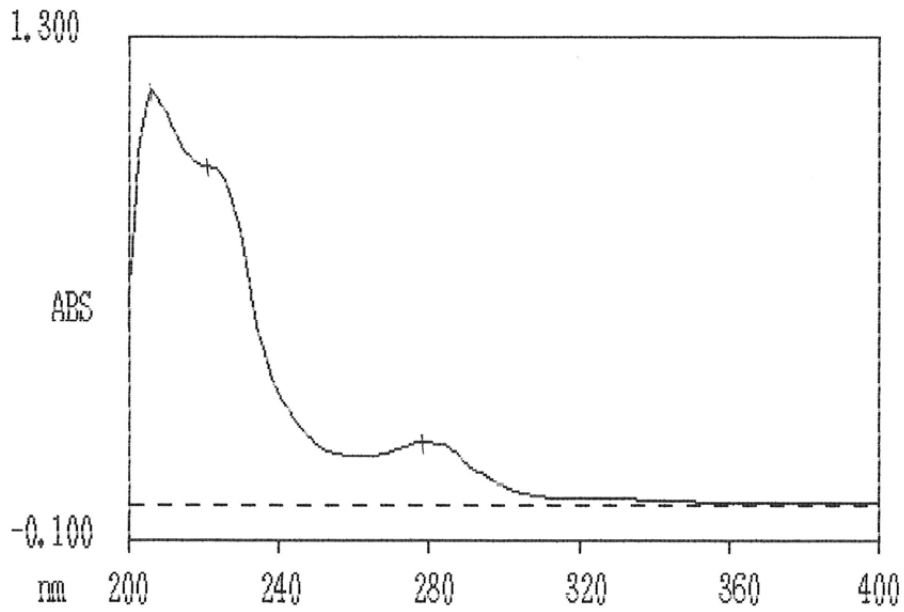


圖 A6-10 化合物 A6 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/11/12 14:56



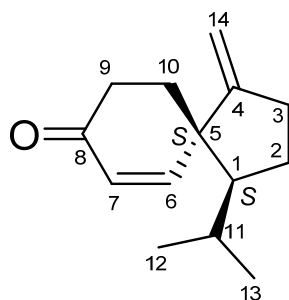
WAVELENGTH SCAN/1

04/11/12 14:57

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	278.0	0.174	262.0	0.133
2	206.0	1.149		
	221	0.940		

圖 A6- 11 化合物 A6 之 UV 光譜

第6項 化合物 A7 (Schisansphenin C)之結構解析



化合物 A7 為黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -24.0$ (c 0.30, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 227.1405 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A7-5)得知分子式為 $C_{14}H_{20}O$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3075 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1677 (α,β -不飽和烯酮基, s) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 224 nm 有吸收，推測化合物 A7 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

從氫圖譜(圖 A7-4)可初步得知有兩個雙峰甲基(δ_H 0.88, d, $J=6.3$ Hz; 0.92, d, $J=6.3$ Hz)、一對雙峰雙鍵(δ_H 5.99, d, $J=10.1$ Hz; 6.55, d, $J=10.1$ Hz)與一個末端雙鍵(δ_H 4.71, s, H-14a; 4.96, s, H-14b)。由碳圖譜可得知兩組雙鍵訊號(δ_C 108.8, 127.9, 152.2, 158.8)與一個酮基(δ_C 200.6)，輔以 IR 與 UV 光譜數值比對可獲得其包含 α,β -不飽和烯酮基與末端雙鍵基團，C-6 (δ_C 158.8)受酮基與雙鍵之電子共振影響而往低磁場移動。以上官能基訊號為 3 個不飽和度，那麼剩下的 2 個不飽和度推測為環狀結構。配合 DEPT 圖譜比對可知兩個甲基(δ_C 22.3, 22.4)，另外還有還有四個亞甲基(δ_C 24.9, 27.5, 29.4, 33.3)、兩個次甲基(δ_C 29.4, 58.8)與一個四級碳(δ_C 51.0)。最後再以 HMQC 圖譜(圖 A7-6)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 A7-8)可得知 H-11/H-12, H-13、H-1/H-2, H-11、H-3/H-2 之關聯性，而由 HMBC 圖譜(圖 A7-7)中可得知 H-12/C-1, C-11, C-13、H-14/C-3, C-5、H-2/C-5 之關聯性，綜合以上資訊可推測含有五員環結構、末端雙鍵與異丙基，其

中末端雙鍵為 C-4 與 C-14 位置，而異丙基基團則接在五員環 C-1 位置上，但 C-5 尚有兩個取代基未確定。同時由 COSY 圖譜得知 H-6/H-7 與 H-9/H-10 之關聯性，輔以 HMBC 圖譜得知 H-6/C-1, C-5, C-8, C-10、H-7/C-5, C-9、H-9/C-5, C-8、H-10/C-5, C-8 之關聯性，加上尚有一個環狀不飽和度，綜合以上資訊可推測含有共軛烯酮六員環結構，其中 C-5 位置則與五員環共用形成旋環狀[4.5]癸烷。而透過雙鍵之氫耦合分裂為雙峰則表示雙鍵鄰近碳皆應屬四級碳，即可確定 α,β -不飽和烯酮基之位置，至此完整確定平面結構如圖 A7-1 所示。與文獻比對發現相似之骨架為 Schisansphenin B (A372)¹⁰⁵，其碳值之比較如表十四所示，五員環與其取代基之碳值皆相似，此類結構為為 noracorane 類型之十四碳異倍半萜類，推測原本 C-15 置於生合成途徑過程(p.303)產生去甲酸反應而少一個碳。

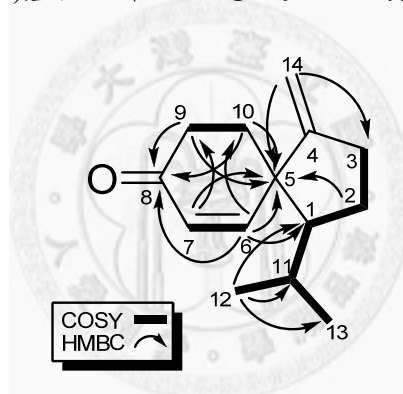


圖 A7-1 化合物 A7 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 A7 之 C-1 與 C-5 具有不對稱中心，其比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -24.0$ ，尚無類似結構可比對組態，僅能分辨正或負值。而在 CD 光譜(圖 A7-13)中，可以看到 α,β -不飽和烯酮基產生之訊號 $[\theta]_{237} -4583$ ，根據 helicity rule¹¹⁹，在 237 nm 附近有不飽和酮基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (K-band)，其具有 negative Cotton effect，則可定出共軛烯酮六員環之位向如圖 A7-2 所示。

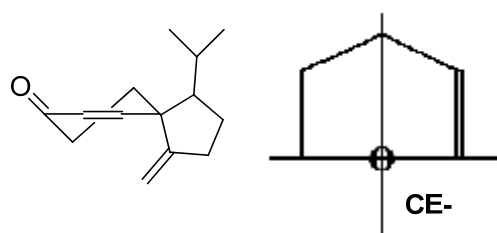


圖 A7-2 共軛烯酮六員環之位向

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A7-9)中可得知 H-6/H-1, H-12, H-14a、H-14a/H-9 β 之關聯性,可推測在此旋環狀[4.5]癸烷中雙鍵與異丙基呈現反式位置,並推測 C-1 與 C-5 為 *S* 組態。而經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量 (20.9852 kcal/mol)之立體結構如圖 A7-3 所示。

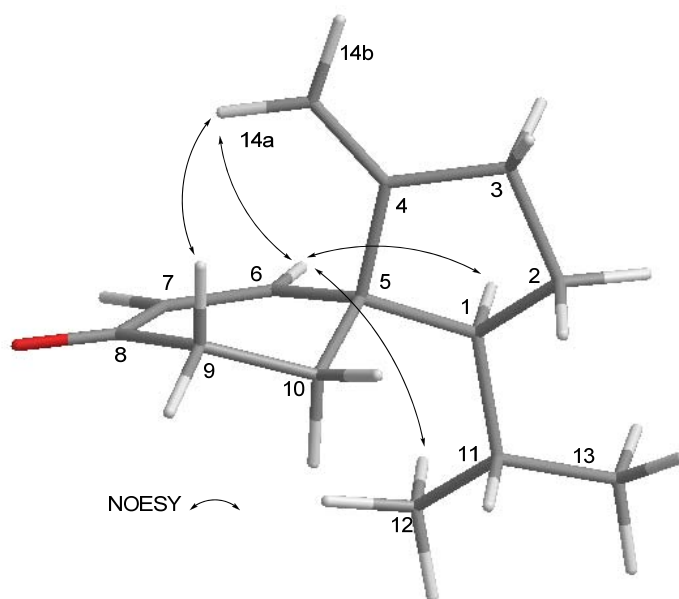
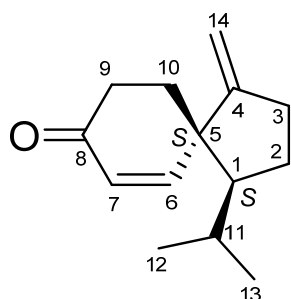


圖 A7-3 化合物 A7 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物,因此化合物 A7 為新化合物,命名為 Schisansphenin C。

表 十四、Schisansphenin C (A7)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$

$[\alpha]_D^{24} -24.0$ (c 0.30, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3075、1710、
1677 cm^{-1}

UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$)
224 (3.42) nm

HRESIMS m/z 227.1405

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for
 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ONa}$, 227.1412)

CD (c 0.18, MeOH) $[\theta]_{201}$
+4748, $[\theta]_{237} -4583$

Compound A7			Schisansphenin B (A372)
No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$	$^{13}\text{C}^b$
1	1.59 m	58.8 (CH)	54.0 (CH)
2	1.47 m	27.5 (CH_2)	24.4 (CH_2)
3	1.99 m	29.4 (CH_2)	29.8 (CH_2)
	2.57 m		
4		152.2 (C)	159.3 (C)
5		51.0 (C)	46.2 (C)
6	6.55 d (10.1)	158.8 (CH)	36.9 (CH_2)
7	5.99 d (10.4)	127.9 (CH)	142.2 (CH)
8		200.6 (C)	129.5 (C)
9 α	2.30 m	33.3 (CH_2)	21.0 (CH_2)
9 β	2.56 m		
10	1.65 m	24.9 (CH_2)	24.0 (CH_2)
	2.06 m		
11	1.65 m	29.4 (CH)	28.0 (CH)
12	0.88 d (6.3)	22.3 (CH_3)	21.2 (CH_3)
13	0.92 d (6.3)	22.4 (CH_3)	23.6 (CH_3)
14a	4.71 s	108.8 (CH_2)	104.4 (CH_2)
14b	4.96 s		
15			171.9 (C)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

¹H spectrum of SC9-1-2-3-3-5

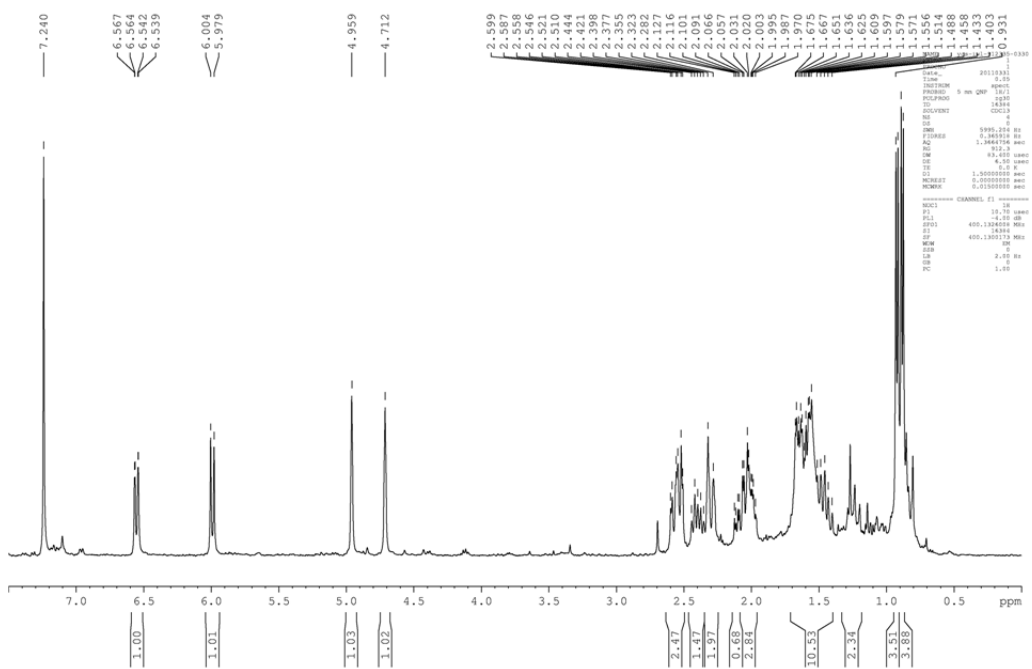


圖 A7-4 化合物 A7 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

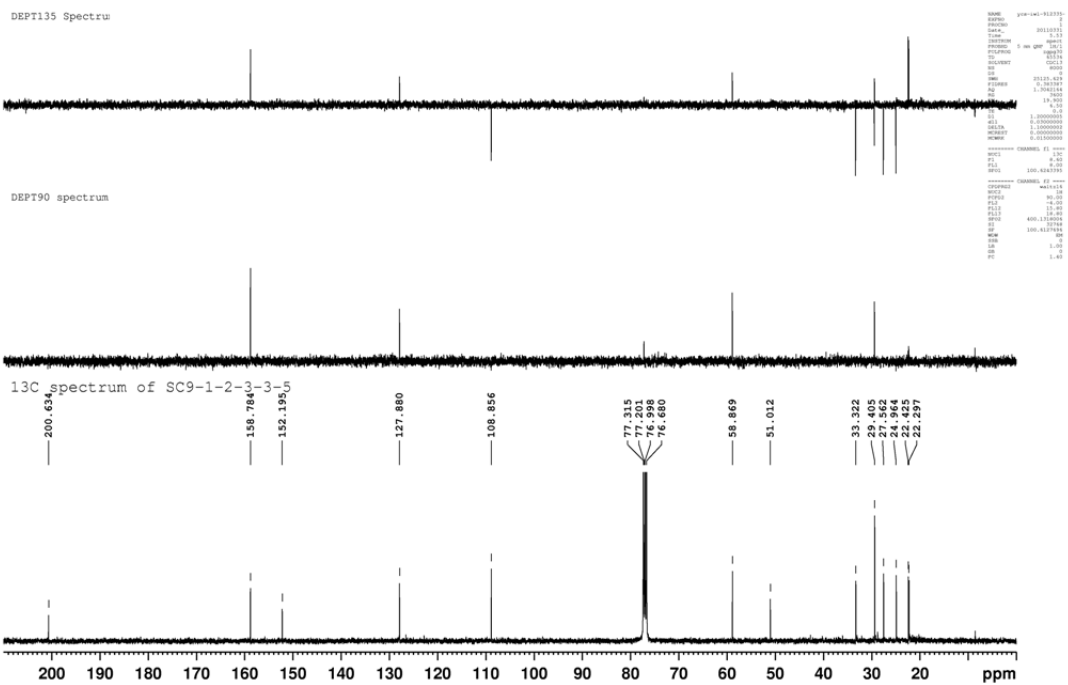


圖 A7-5 化合物 A7 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

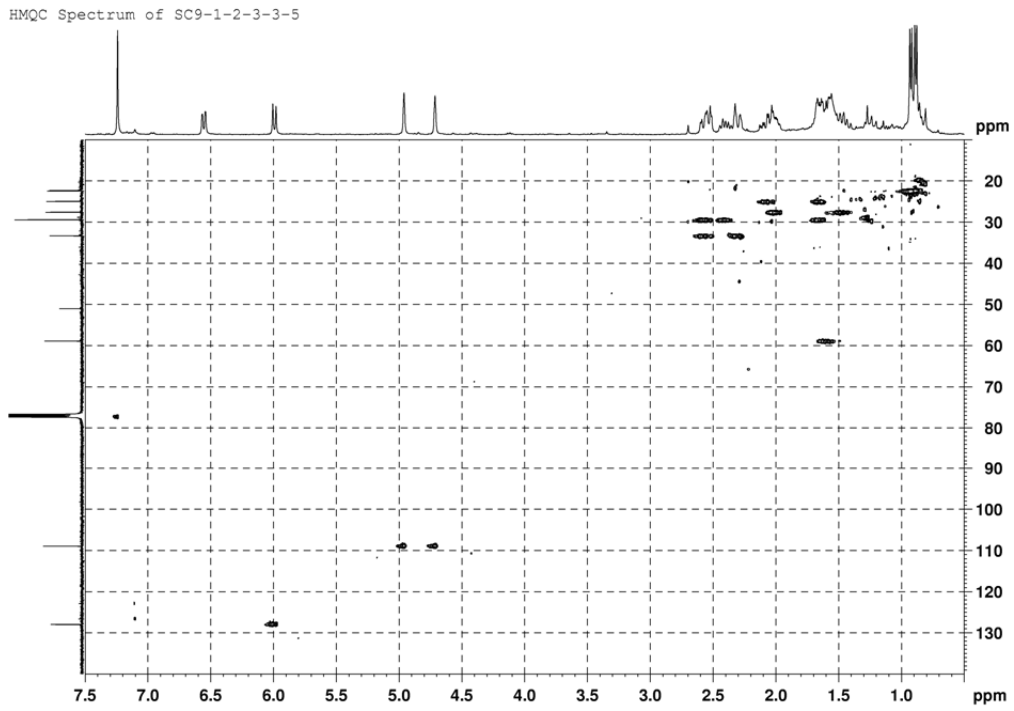


圖 A7-6 化合物 A7 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

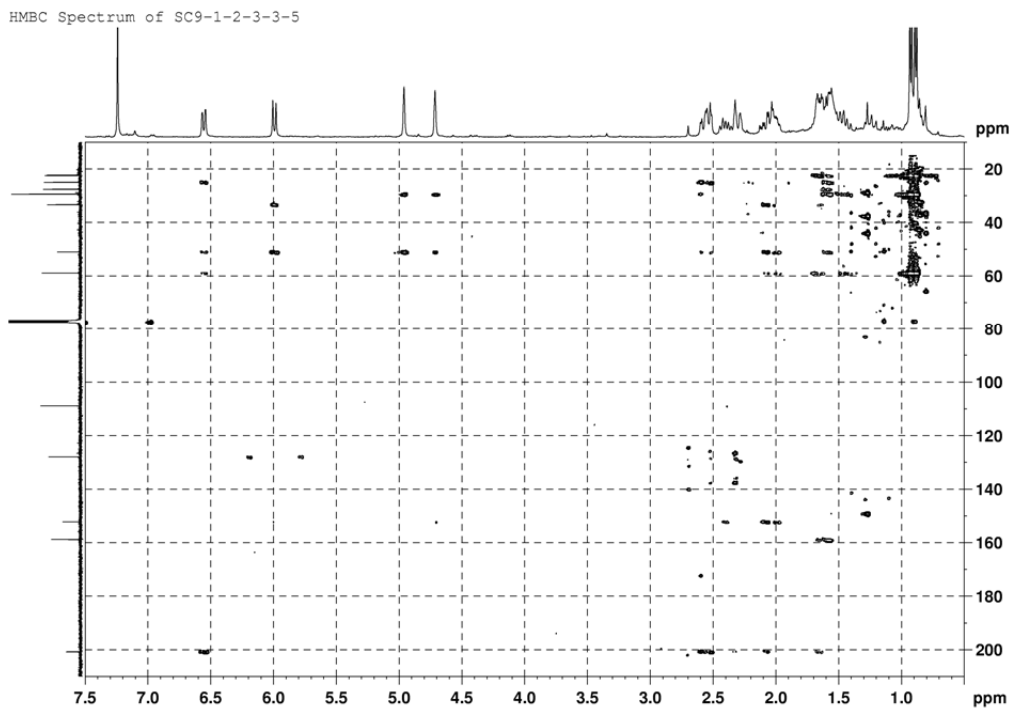


圖 A7-7 化合物 A7 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of SC9-1-2-3-3-5

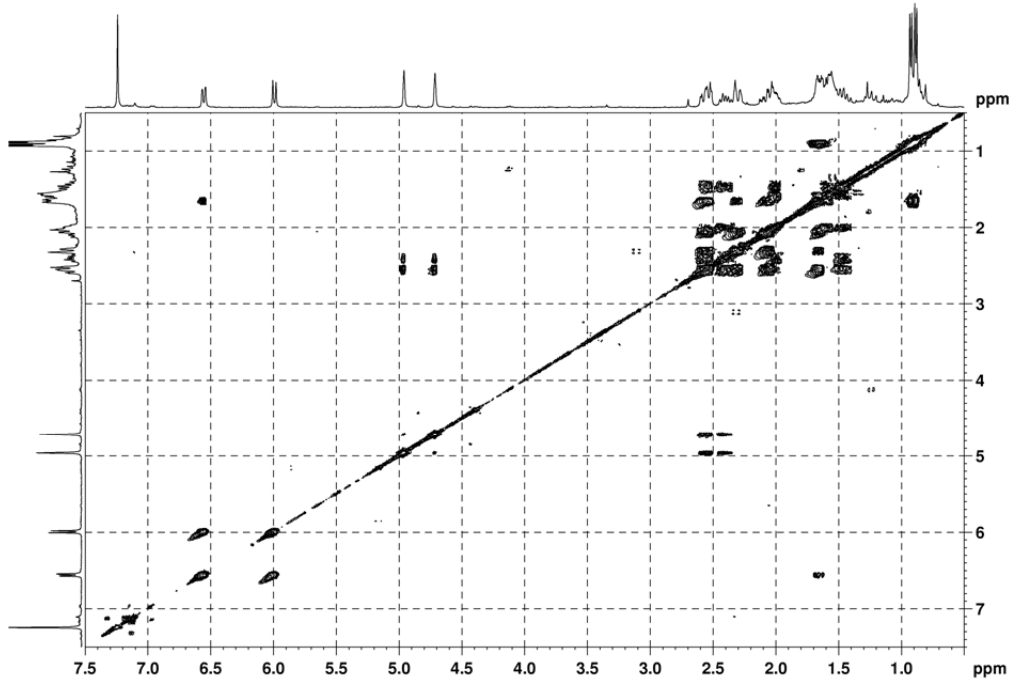


圖 A7-8 化合物 A7 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of SC9-1-2-3-3-5

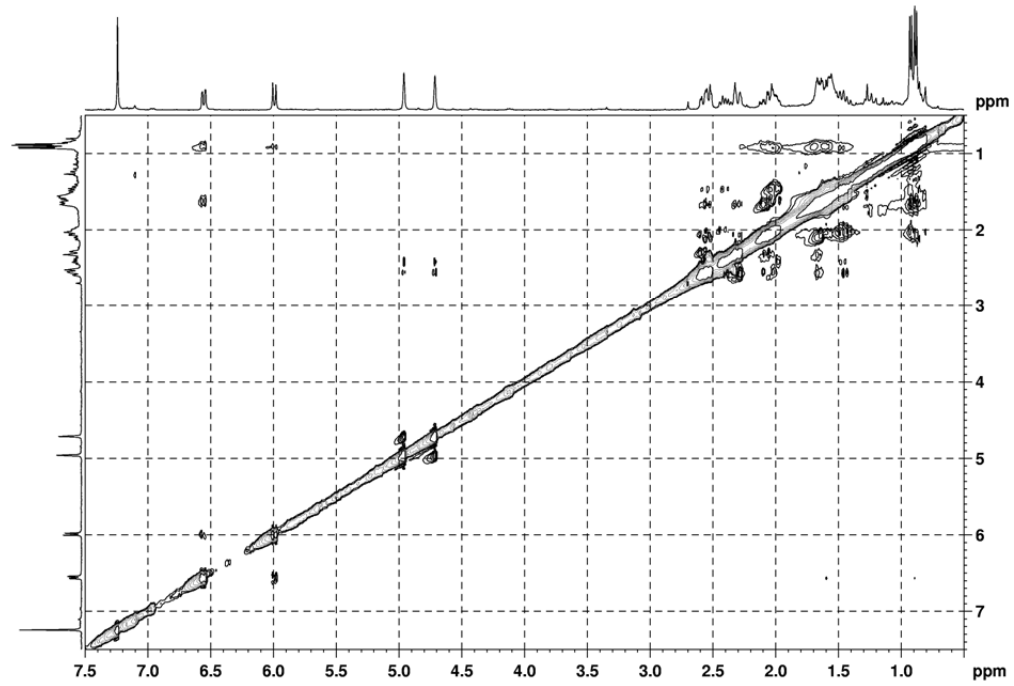


圖 A7-9 化合物 A7 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

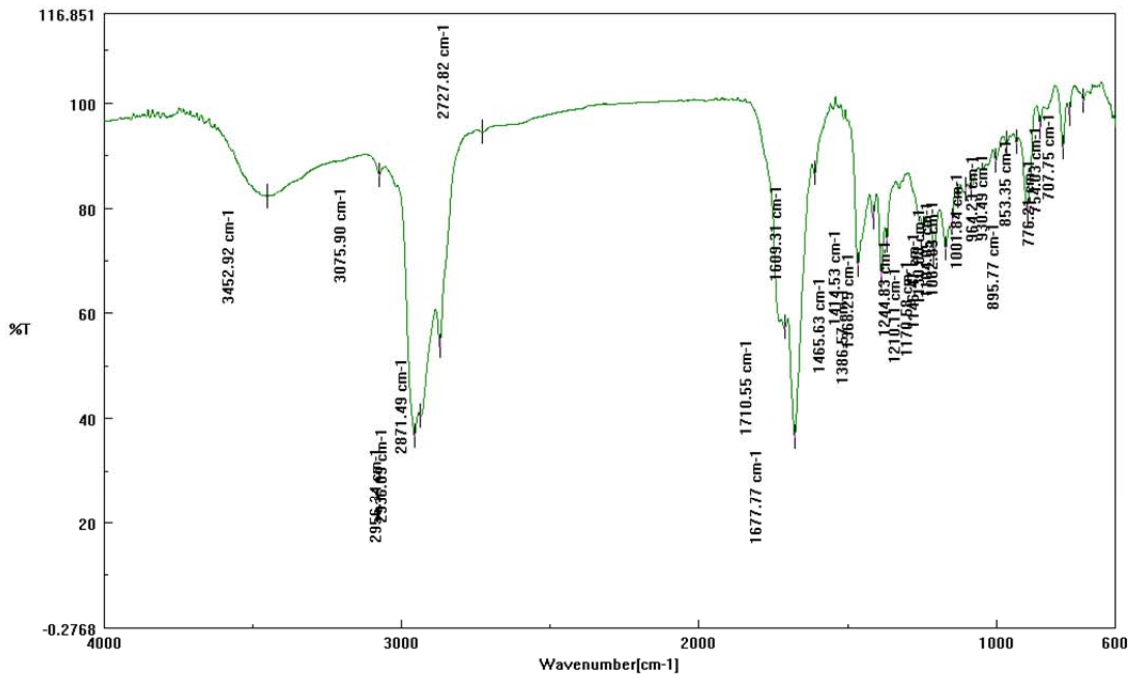


圖 A7- 10 化合物 A7 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date		30/3/2012 PM 1:58:41	
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\0330\NS3++1.d	Operator	default		
Method	test.m	Instrument / Ser#	microTOF	10247	
Sample Name	NS3++1				
Comment					

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	3900 V	Set Dry Heater	180 all
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	880 m/z			Set Divert Valve	Source

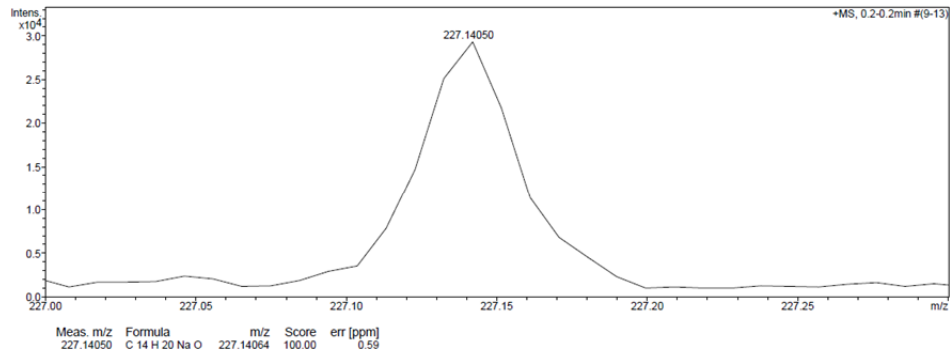
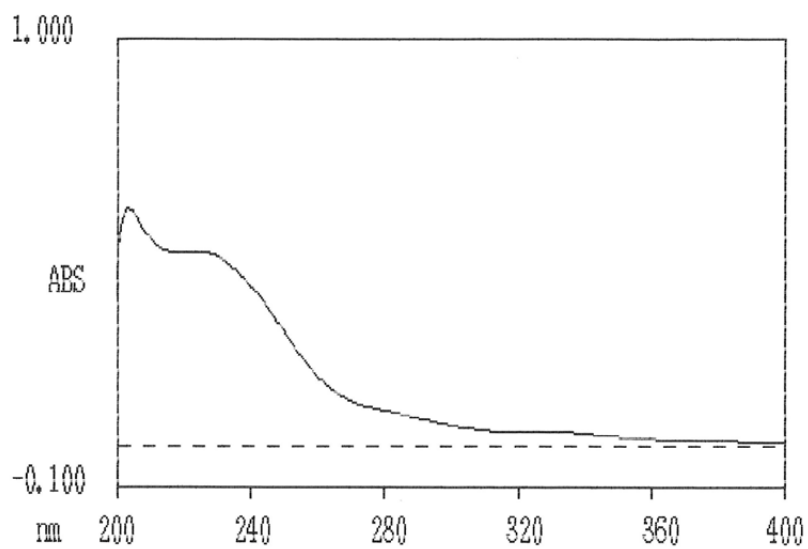


圖 A7- 11 化合物 A7 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 15:33



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 15:33

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	Abs	nm	Abs
1	328.0	0.039	322.5	0.038
2	224.0	0.479	219.5	0.477
3	203.0	0.584		

圖 A7-12 化合物 A7 之 UV 光譜

NS3

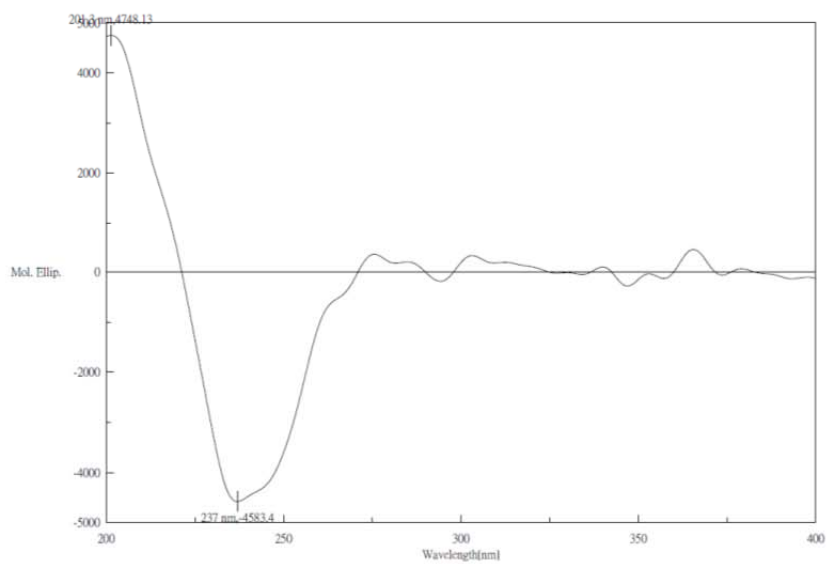
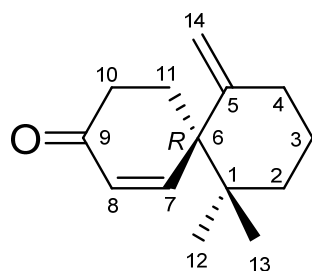


圖 A7-13 化合物 A7 之 CD 光譜

第7項 化合物 **A8** (Schisansphenin D)之結構解析



化合物 **A8** 為黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +5.6$ (c 0.50, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 227.1406 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 A8-5)得知分子式為 $C_{14}H_{20}O$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3079 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1682 (α,β -不飽和烯酮基, s) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 227 nm 有吸收，推測化合物 **A8** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

從氫圖譜(圖 A8-4)可初步得知有兩個單峰甲基(δ_H 0.90, s; 1.02, s)、一對雙峰雙鍵(δ_H 6.05, d, $J=10.5$ Hz; 6.94, d, $J=10.5$ Hz)與一個末端雙鍵(δ_H 4.60, s, H-12a; 4.95, s, H-12b)。由碳圖譜可得知兩組雙鍵訊號(δ_C 112.9, 130.5, 147.9, 154.8)與一個酮基(δ_C 200.2)，輔以 IR 與 UV 光譜數值比對可獲得其包含 α,β -不飽和烯酮基與末端雙鍵基團，C-6 (δ_C 158.8)受酮基與雙鍵之電子共振影響而往低磁場移動。以上官能基訊號為 3 個不飽和度，那麼剩下的 2 個不飽和度推測為環狀結構。配合 DEPT 圖譜比對可知兩個甲基(δ_C 24.0, 26.1)，另外還有五個亞甲基(δ_C 22.7, 26.2, 32.0, 34.5, 35.8)與兩個四級碳(δ_C 37.4, 50.0)。最後再以 HMQC 圖譜(圖 A8-6)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 A8-8)可得知 H-3/H-4 之關聯性，而由 HMBC 圖譜(圖 A8-7)中可得知 H-12/C-1, C-2, C-6, C-13、H-14/C-4, C-5, C-6、H-4/C-2, C-5、H-2/C-6 等關聯性，綜合以上資訊可推測含有六員環結構、末端雙鍵與兩個單峰甲基，其中末端雙鍵為 C-5 與 C-14 位置，兩個單峰甲基接在 C-1 位置上，但 C-6 尚有兩個取

代基未確定。同時由 COSY 圖譜得知 H-7/H-8、H-10/H-11 之關聯性，輔以 HMBC 圖譜得知 H-7/C-1, C-9, C-11、H-8/C-6, C-10, C-11、H-10/C-9、H-11/C-5, C-9 等關聯性，加上尚有一個環狀不飽和度，綜合以上資訊可推測含有共軛烯酮六員環結構，其中 C-6 位置則與六員環共用形成旋環狀[5.5]十一烷。而透過雙鍵之氫耦合分裂為雙峰則表示雙鍵鄰近碳皆應屬四級碳，即可確定 α,β -不飽和烯酮基之位置，至此完整確定平面結構如圖 A8-1 所示。與文獻比對發現相似之骨架為 Chamigrenal (A19)¹⁰³，其碳值之比較如表十五與表二十六(p.126)所示，六員環與其取代基之碳值皆相似，此類結構為 norchamigrane 類型之十四碳異倍半萜類，原本 C-15 位置於生合成途徑過程(p.303)產生去甲酸反應而少一個碳。

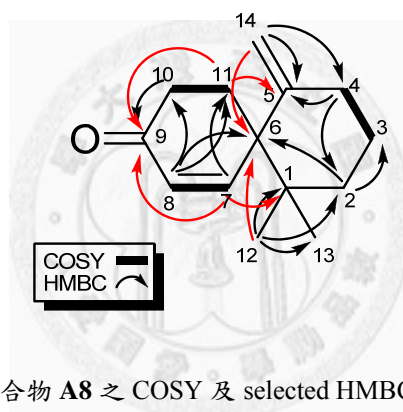


圖 A8-1 化合物 A8 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 A8 之比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +5.6$ ，因 C-6 位置之 *R/S* 組態互為鏡像異構物，所以於此僅能分辨正或負值。而在 CD 光譜(圖 A8-13)中，可以看到 α,β -不飽和烯酮基產生之訊號 $[\theta]_{215} +3822$ ，在 215 nm 附近有不飽和酮基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition，其具有 positive Cotton effect，則可定出共軛烯酮六員環之位向如圖 A8-2 所示。

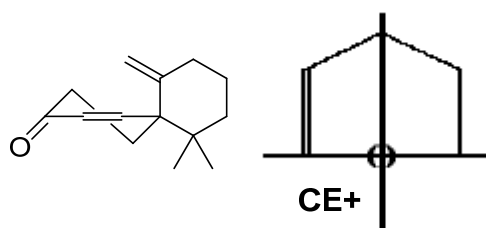


圖 A8-2 共軛烯酮六員環之位向

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 A8-9)中可得知 H-7/H-12, H-13, H-14a、H-12/H-2 α , H-2 β , H-11 α 之關聯性,可推測在此旋環狀[5.5]十一烷中雙鍵 C-7 與甲基 C-13 屬同側位置,並假設 C-6 為 *R* 組態,並經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(21.0679 kcal/mol)之立體結構如圖 A8-3 所示。

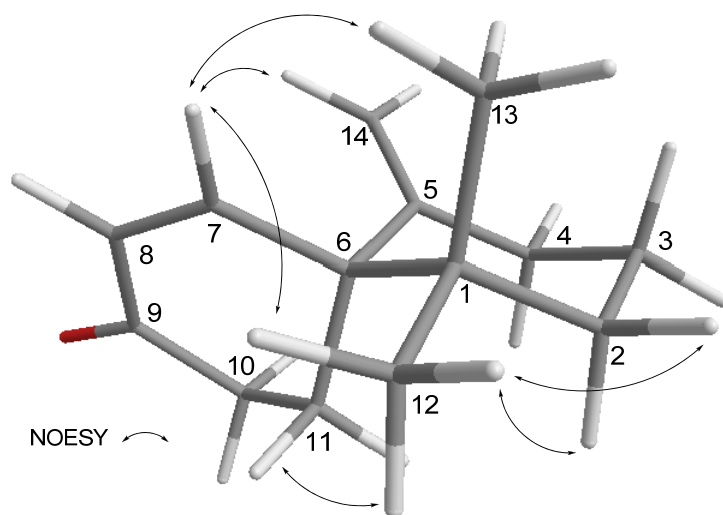
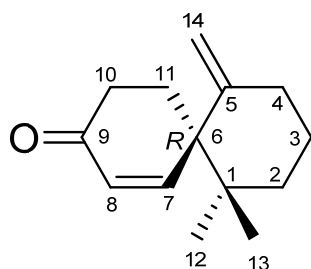


圖 A8-3 化合物 **A8** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物,因此化合物 **A8** 為新化合物,命名為 Schisansphenin D。

表 十五、Schisansphenin D (**A8**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
	1		37.4 (C)
	2	1.33 m	35.8 (CH_2)
		1.63 m	
	3	0.85 m	22.7 (CH_2)
		1.63 m	
	4	2.25 m	32.0 (CH_2)
	5		147.9 (C)
	6		50.0 (C)
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$	7	6.94 d (10.5)	154.8 (CH)
$[\alpha]_{\text{D}}^{24} +5.6$ (c 0.50, MeOH)	8	6.05 d (10.5)	130.5 (CH)
	9		200.2 (C)
IR (neat) ν_{max} 3079、1715、1682 cm^{-1}	10	2.28 m	34.5 (CH_2)
		2.35 m	
UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 227 (3.43)	11 α	2.07 m	26.2 (CH_2)
nm	11 β	2.21 m	
	12	0.90 s	26.1 (CH_3)
HRESIMS m/z 227.1406 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	13	1.02 s	24.0 (CH_3)
(calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ONa}$, 227.1412)	14a	4.60 s	112.9 (CH_2)
	14b	4.95 s	

CD (c 0.3, MeOH) $[\theta]_{215} +3822$

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

¹H spectrum of SC9-1-2-3-3-7

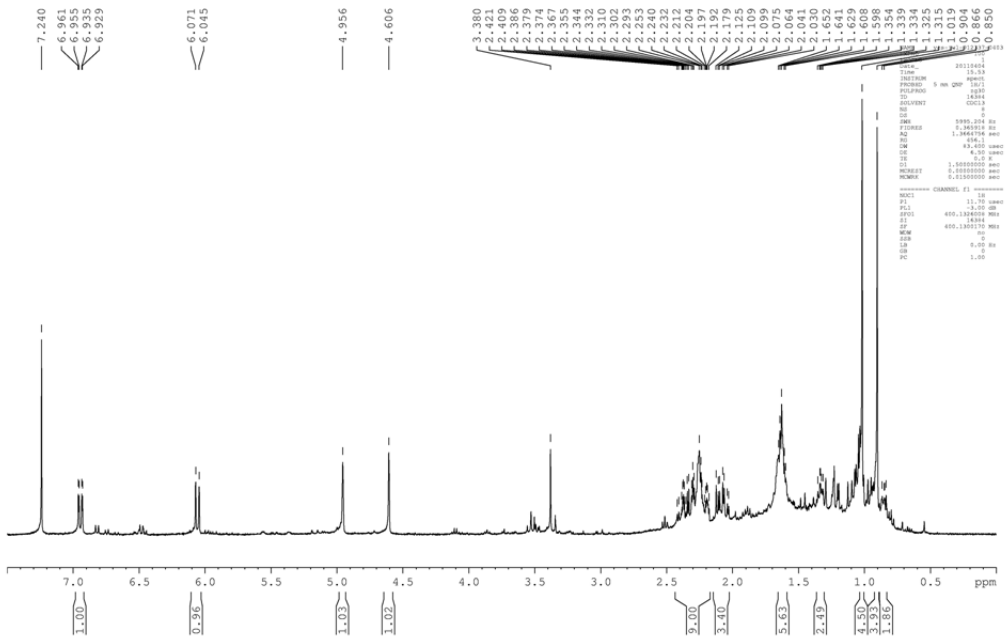


圖 A8-4 化合物 **A8** 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

DEPT135 Spectrum



DEPT90 spectrum



¹³C spectrum of SC9-1-2-3-3-7

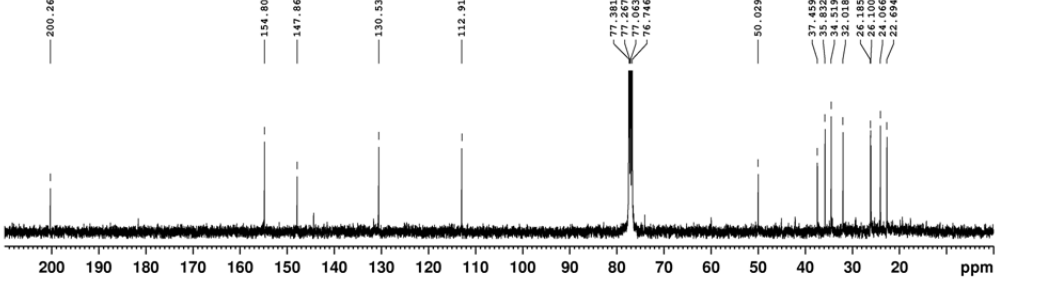


圖 A8-5 化合物 **A8** 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

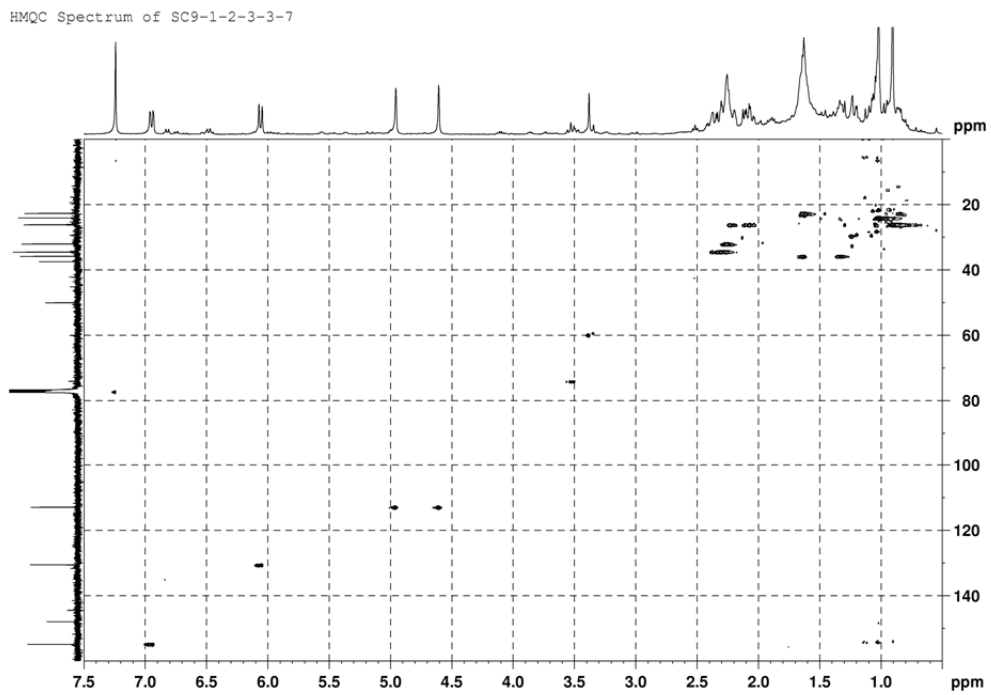


圖 A8- 6 化合物 **A8** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

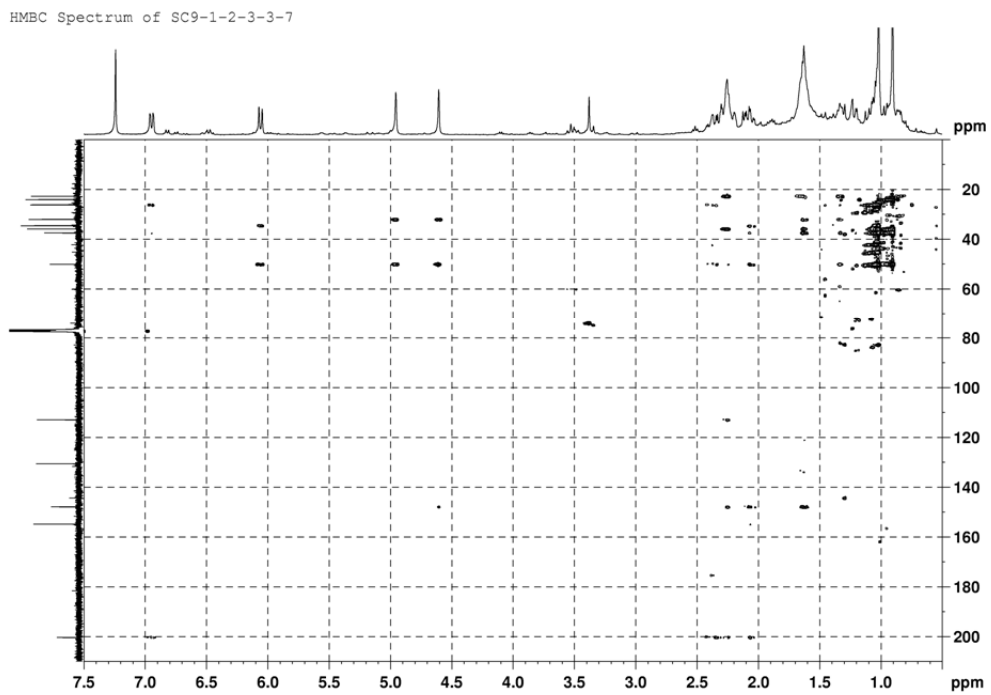


圖 A8- 7 化合物 **A8** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

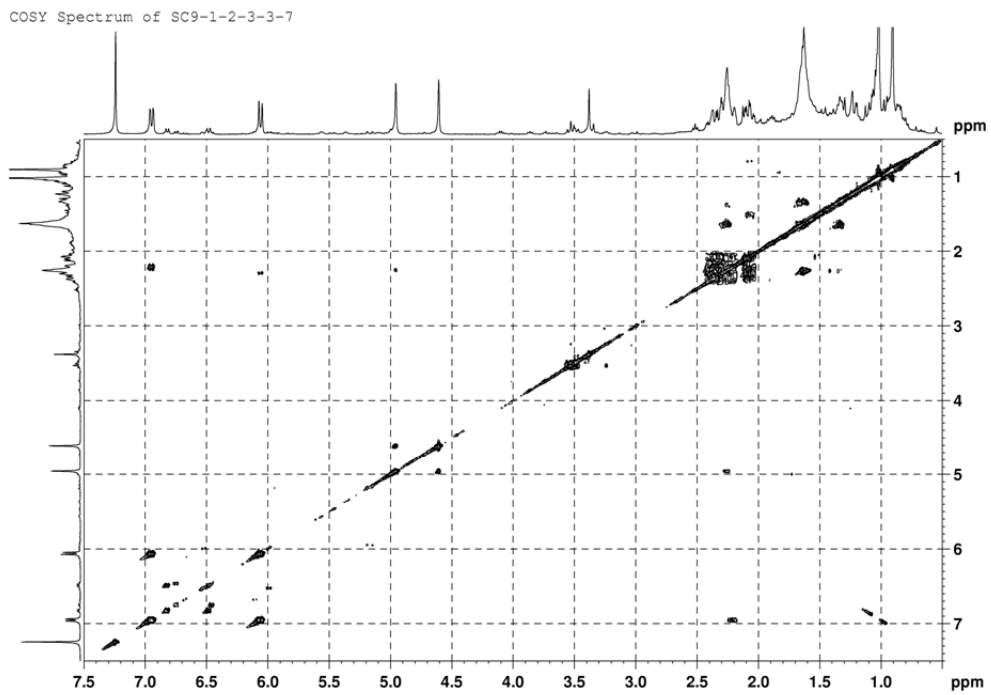


圖 A8-8 化合物 **A8** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

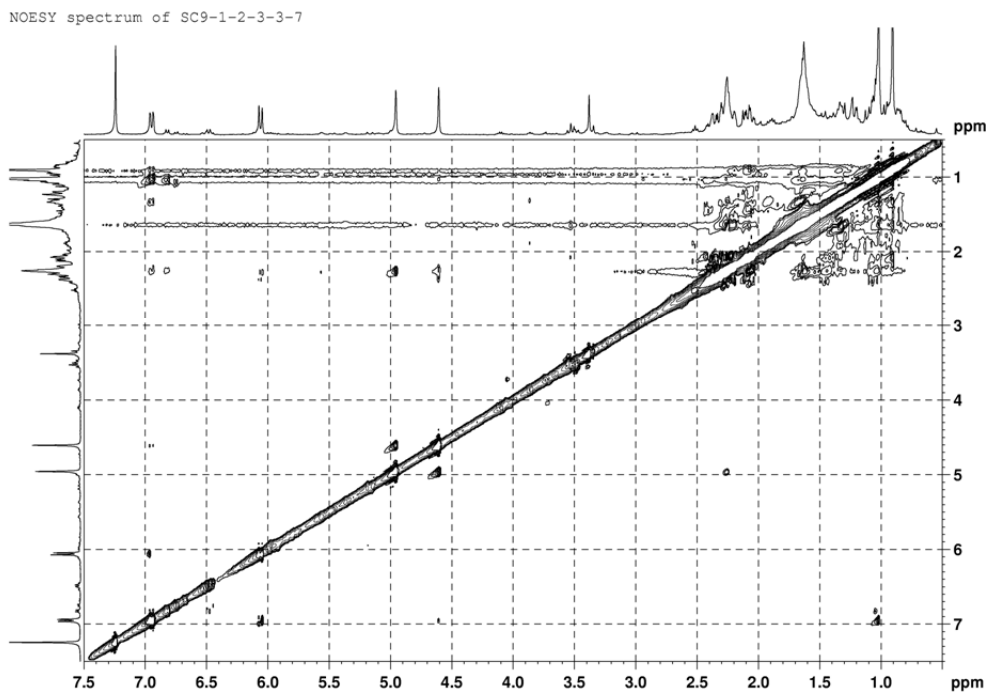


圖 A8-9 化合物 **A8** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

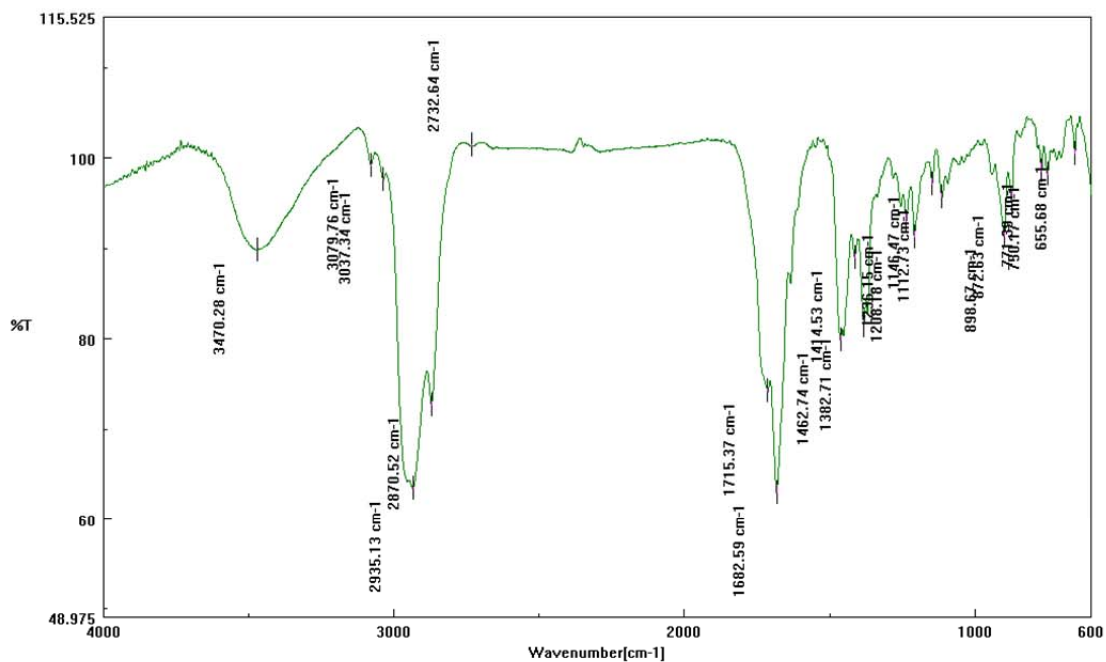


圖 A8- 10 化合物 A8 之 IR 光譜

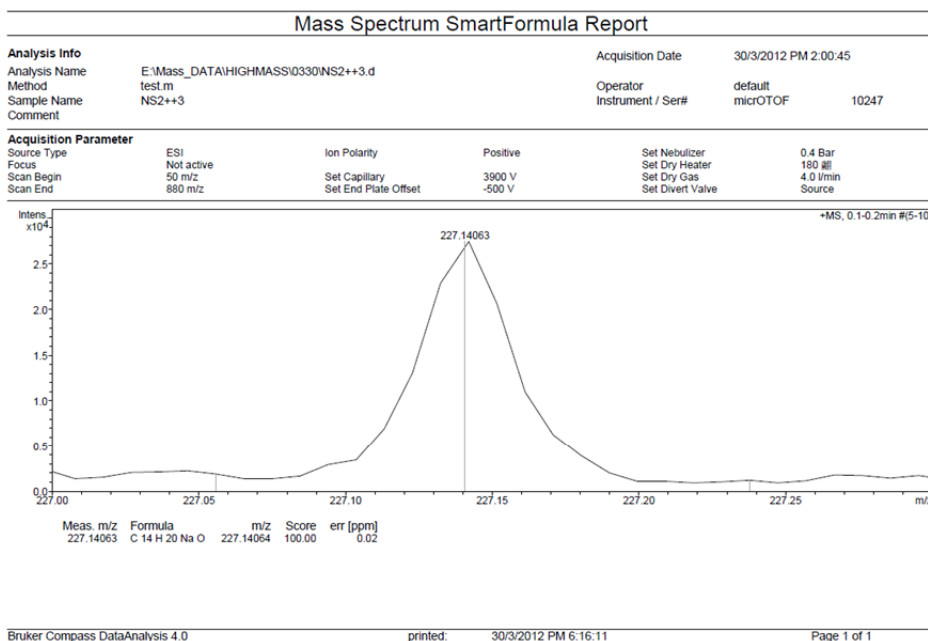
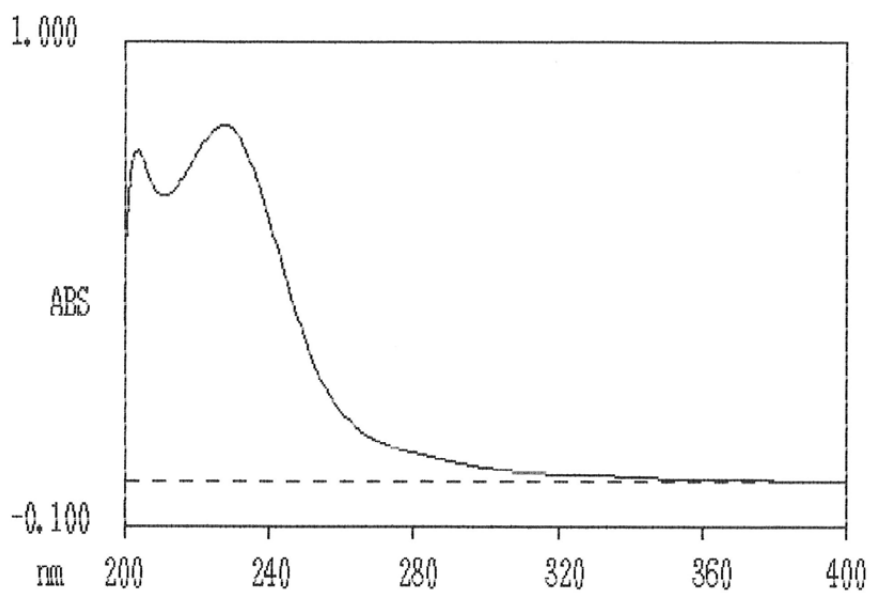


圖 A8- 11 化合物 A8 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 14:55



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 14:57

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	227.5	0.810	210.5	0.651
2	203.5	0.755		

圖 A8-12 化合物 **A8** 之 UV 光譜

NS2

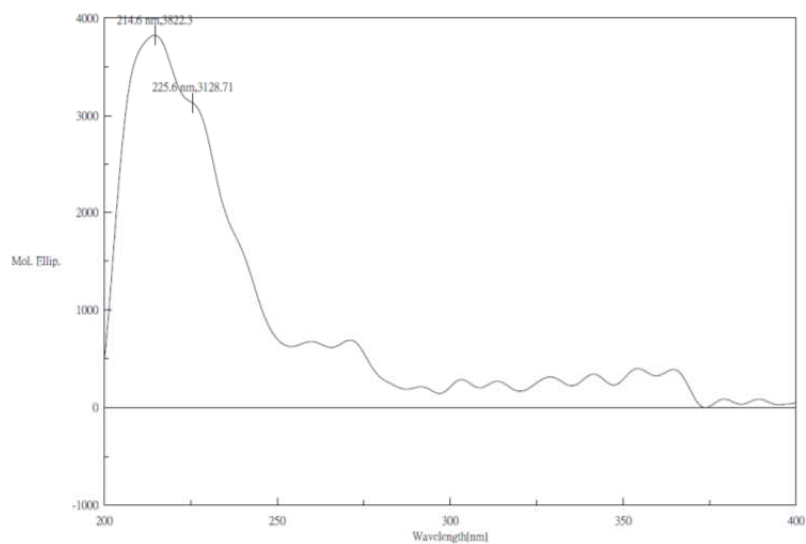


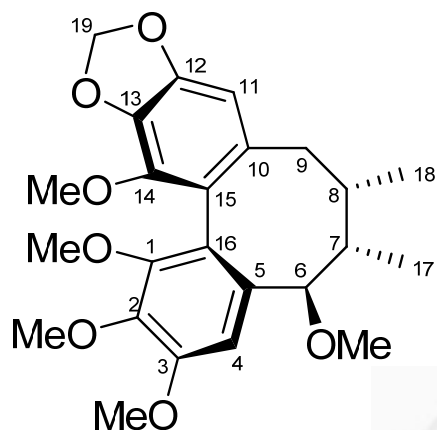
圖 A8-13 化合物 **A8** 之 CD 光譜

第8項 化合物 A9 之結構

化合物 A9 呈現黃色油狀物，與文獻²⁷之光譜比對，確定為一已知化合物

Methylgomisin O。

表 十六、Methylgomisin O (A9)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₂₄H₃₀O₇

[α]_D²⁴ +13.3 (c 0.57, MeOH)

IR (neat) ν_{\max} 3053、1616 cm⁻¹

UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 211 (4.37)、
259 (3.71)、279 (3.38) nm

HRESIMS m/z 453.1888 [M+Na]⁺
(calcd for C₂₄H₃₀O₇Na, 453.1889)

CD (c 0.04, MeOH) [θ]₂₂₄ +32351,
[θ]₂₅₄ -20454

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		151.9 (C)
2		141.7 (C)
3		151.4 (C)
4	6.52 s	111.3 (CH)
5		133.9 (C)
6	3.84 m	90.2 (CH)
7	1.72 m	38.6 (CH)
8	1.86 m	36.5 (CH)
9	1.97 m	38.1 (CH ₂)
	2.28 m	
10		135.1 (C)
11	6.46 s	102.4 (CH)
12		148.6 (C)
13		134.7 (C)
14		141.4 (C)
15		121.8 (C)
16		123.9 (C)
17	0.89 d (6.1)	16.7 (CH ₃)
18	0.87 d (6.7)	17.8 (CH ₃)
19		100.7 (CH ₂)
OMe-1	3.53 s	60.3 (CH ₃)
OMe-2	3.92 s	60.9 (CH ₃)
OMe-3	3.90 s	56.1 (CH ₃)
OMe-6	3.03 s	55.7 (CH ₃)
OMe-14	3.86 s	59.5 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第9項 化合物 A10 之結構

化合物 A10 呈現褐色固體，與文獻¹⁴之光譜比對，確定為一已知化合物

Arisantetralone A。

表 十七、Arisantetralone A (A10)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		126.1 (C)
2		138.0 (C)
3	6.42 s	111.3 (CH)
4		151.5 (C)
5		144.7 (C)
6	7.61 s	111.9 (CH)
7		200.3 (C)
8	2.77 m	42.5 (CH)
9	1.10 d (6.9)	11.8 (CH ₃)
1'		135.7 (C)
2'	6.55 s	111.0 (CH)
3'		146.6 (C)
4'		144.2 (C)
5'	6.83 d (7.6)	114.1 (CH)
6'	6.53 d (7.6)	121.7 (CH)
7'	3.95 d (5.7)	50.4 (CH)
8'	2.38 m	42.5 (CH)
9'	0.97 d (6.9)	15.8 (CH ₃)
OMe-4	3.79 s	55.9 (CH ₃)
OMe-3'	3.78 s	55.9 (CH ₃)

C₂₀H₂₂O₅

IR (neat) ν_{\max} 3430, 3063, 1665 cm⁻¹

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 50 MHz

第10項 化合物 A11 之結構

化合物 A11 呈現褐色固體，與文獻¹⁴之光譜比對，確定為一已知化合物

Arisantetralone C。

表 十八、Arisantetralone C (A11)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		126.1 (C)
2		136.3 (C)
3	6.42 s	111.3 (CH)
4		151.4 (C)
5		144.7 (C)
6	7.61 s	111.9 (C)
7		200.1 (C)
8	2.73 m	42.5 (CH)
9	1.11 d (6.9)	11.8 (CH ₃)
1'		137.9 (C)
2'	6.61 s	111.7 (CH)
3'		148.9 (C)
4'		147.6 (C)
5'	6.77 d (8.1)	110.8 (CH)
6'	6.54 d (8.1)	120.9 (CH)
7'	3.96 d (5.0)	50.3 (CH)
8'	2.41 m	42.4 (CH)
9'	0.98 d (6.9)	15.9 (CH ₃)
OMe-4	3.78 s	55.8 (CH ₃)
OMe-3'	3.80 s	55.8 (CH ₃)
OMe-4'	3.85 s	55.8 (CH ₃)

C₂₁H₂₄O₅

IR (neat) ν_{\max} 3437, 3058, 2058,
1666 cm⁻¹

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第11項 化合物 A12 之結構

化合物 A12 呈現黃色固體，與文獻¹⁸之光譜比對，確定為一已知化合物

Gomisin C。

表 十九、Gomisin C (A12)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		152.2 (C)
2		141.8 (C)
3		151.9 (C)
4	6.81 s	110.0 (CH)
5		130.4 (C)
6	5.81 s	84.8 (CH)
7		72.3 (C)
8	2.12 m	42.7 (CH)
9	2.22 dd (13.9)	36.4 (CH ₂)
	2.36 dd (13.9, 9.5)	
10		135.2 (C)
11	6.56 s	102.4 (CH)
12		148.8 (C)
13		134.1 (C)
14		140.2 (C)
15		122.2 (C)
16		121.1 (C)
17	1.38 s	18.9 (CH ₃)
18	1.18 d (7.0)	28.2 (CH ₃)
19	5.65 d (1.5)	100.4 (CH ₂)
	5.78 d (1.5)	
1'		164.8 (C)
2'		129.3 (C)
3', 7'	7.50 d (7.2)	129.5 (CH)
4', 6'	7.31 t (7.2)	127.9 (CH)
5'	7.46 t (7.2)	132.9 (CH)
OMe-1	3.57 s	60.7 (CH ₃)
OMe-2	3.89 s	60.8 (CH ₃)
OMe-3	3.94 s	55.9 (CH ₃)
OMe-14	3.30 s	59.2 (CH ₃)

C₃₀H₃₂O₉

IR (neat) ν_{\max} 3452, 2073, 1716,
1621, 936 cm⁻¹

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

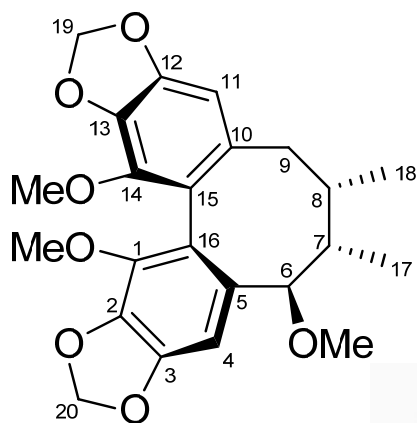
^b Measured at 50 MHz

第12項 化合物 A13 之結構

化合物 A13 呈現黃色固體，與文獻²³之光譜比對，確定為一已知化合物

Methylgomisin R。

表 二十、Methylgomisin R (A13)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₂₃H₂₆O₇

IR (neat) ν_{\max} 3453, 2066, 1619, 936
cm⁻¹

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		141.6 (C)
2		136.6 (C)
3		147.5 (C)
4	6.46 s	106.7 (CH)
5		132.8 (C)
6	3.77 d (4.6)	90.1 (CH)
7	1.64 m	38.8 (CH)
8	1.81 m	36.6 (CH)
9	2.00 m	38.1 (CH ₂)
	2.31 m	
10		135.2 (C)
11	6.37 s	102.4 (CH)
12		148.6 (C)
13		134.4 (C)
14		141.5 (C)
15		121.4 (C)
16		123.1 (C)
17	0.88 d (6.5)	17.2 (CH ₃)
18	0.85 d (6.4)	17.2 (CH ₃)
19	5.99 s	100.6 (CH ₂)
20	5.95 d (1.4)	101.1 (CH ₂)
	5.91 d (1.4)	
OMe-1	3.88 s	59.6 (CH ₃)
OMe-6	3.02 s	55.8 (CH ₃)
OMe-14	3.79 s	59.4 (CH ₃)

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

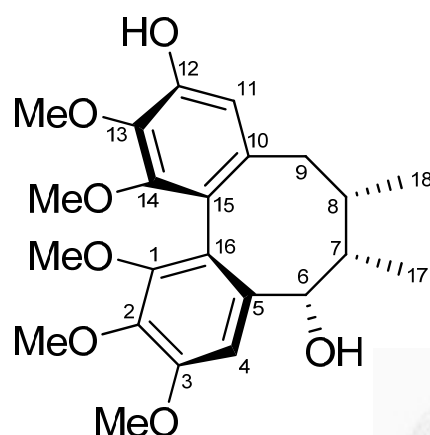
^b Measured at 50 MHz

第13項 化合物 A14 之結構

化合物 A14 呈現黃色固體，與文獻³³之光譜比對，確定為一已知化合物

Gomisin S。

表 二十一、Gomisin S (A14)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		151.0 (C)
2		139.9 (C)
3		152.2 (C)
4	7.01 s	106.1 (CH)
5		136.3 (C)
6	4.59 bs	73.5 (CH)
7	2.00 m	42.9 (CH)
8	1.97 m	39.3 (CH)
9	1.98 m	34.4 (CH ₂)
	2.13 m	
10		139.9 (C)
11	6.60 s	109.9 (CH)
12		149.2 (C)
13		137.4 (C)
14		149.9 (C)
15		119.7 (C)
16		121.2 (C)
17	0.70 d (6.6)	7.7 (CH ₃)
18	1.01 d (6.6)	22.1 (CH ₃)
OMe-1	3.54 ^c s	55.9 ^d (CH ₃)
OMe-2	3.63 ^c s	60.2 ^d (CH ₃)
OMe-3	3.90 ^c s	60.5 ^d (CH ₃)
OMe-13	3.91 ^c s	60.8 ^d (CH ₃)
OMe-14	3.92 ^c s	61.0 ^d (CH ₃)

C₂₃H₃₀O₇

IR (neat) ν_{\max} 3432, 3059, 2091 cm⁻¹

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 50 MHz

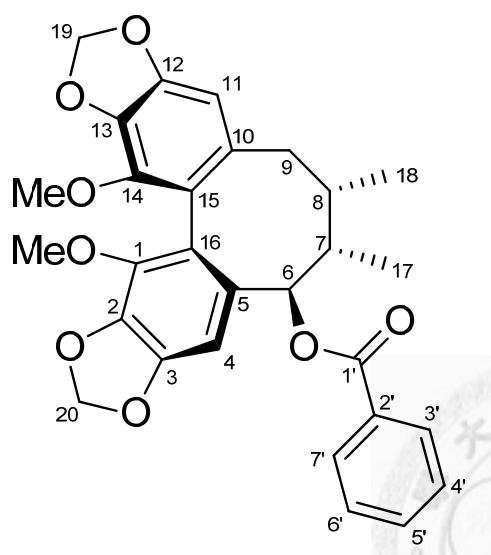
^{c,d} Assignments within any column may be exchangeable

第14項 化合物 A15 之結構

化合物 A15 呈現黃色固體，與文獻³⁹之光譜比對，確定為一已知化合物

Interiotherin A。

表 二十二、Interiotherin A (A15)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		141.5 (C)
2		136.7 (C)
3		147.8 (C)
4	6.69 s	106.2 (CH)
5		122.3 (C)
6	3.85 d (6.8)	81.4 (CH)
7	2.04 m	36.5 (CH)
8	2.07 m	36.5 (CH)
9	2.25 d (6.2)	37.6 (CH ₂)
10		121.1 (C)
11	6.49 s	102.4 (CH)
12		148.7 (C)
13		134.1 (C)
14		141.1 (C)
15		135.7 (C)
16		131.0 (C)
17	1.01 d (6.7)	19.3 (CH ₃)
18	0.85 d (6.8)	14.0 (CH ₃)
19	5.87 s	100.5 ^c (CH ₂)
20	5.95 d (1.3)	101.2 ^c (CH ₂)
	6.00 d (1.3)	
OMe-1	3.57 s	58.9 ^d (CH ₃)
OMe-14	3.79 s	59.6 ^d (CH ₃)
1'		165.3 (C)
2'		132.6 (C)
3', 7'	7.62 m	129.6 (CH)
4', 6'	7.32 m	127.8 (CH)
5'	7.48 m	130.2 (CH)

C₂₉H₂₈O₈

IR (neat) ν_{\max} 3435, 3060, 2054,
1713, 1619, 936 cm⁻¹

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 50 MHz

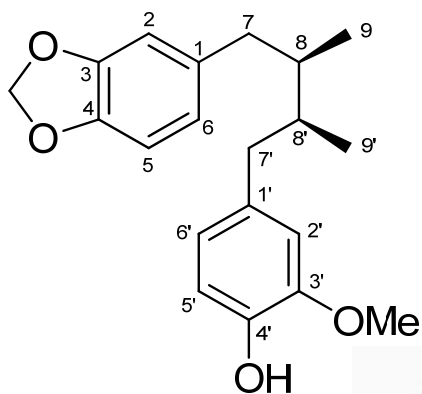
^{c,d} Assignments within any column may be reversed

第15項 化合物 A16 之結構

化合物 A16 呈現黃色固體，與文獻¹²⁰之光譜比對，確定為一已知化合物

Macelignan。

表二十三、Macelignan (A16)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₂₀H₂₄O₄

IR (neat) ν_{\max} 3521, 3050, 2061,
1608, 931 cm⁻¹

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		135.6 (C)
2	6.66 d (1.8)	107.9 (CH)
3		147.4 (C)
4		145.4 (C)
5	6.84 d (7.6)	109.3 (CH)
6	6.65 dd (7.6, 1.8)	121.6 ^c (CH)
7	2.73 dd (13.4, 4.9)	39.0 (CH ₂)
8	1.67~1.77 m	39.3 (CH)
9	0.85 d (6.6)	16.2 (CH ₃)
1'		133.7 (C)
2'	6.63 d (1.6)	111.4 (CH)
3'		146.2 (C)
4'		143.5 (C)
OH-4'	5.51 s	
5'	6.74 d (7.8)	114.0 (CH)
6'	6.62 dd (7.8, 1.6)	121.7 ^c (CH)
7'	2.25 dd (13.4, 8.1) 2.30 dd (13.4, 8.7)	38.8 (CH ₂)
8'	1.67~1.77 m	39.2 (CH)
9'	0.84 d (6.6)	16.0 (CH ₃)
OMe-3'	3.87 s	55.8 (CH ₃)
OCH ₂ O	5.92 s	100.7 (CH ₂)

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 50 MHz

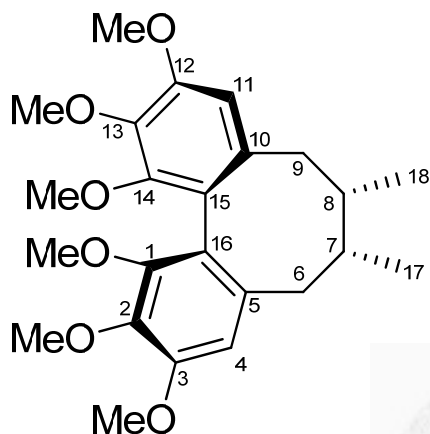
^c Assignments within any column may be reversed

第16項 化合物 A17 之結構

化合物 A17 呈現黃色固體，與文獻¹²¹之光譜比對，確定為一已知化合物

Deoxyschizandrin。

表 二十四、Deoxyschizandrin (A17)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₂₄H₃₂O₆

IR (neat) ν_{\max} 3473, 3054, 2096,
1710, 1595, 931

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		151.2 (C)
2		139.4 (C)
3		151.0 (C)
4	6.53 s	110.1(CH)
5		133.6 (C)
6	2.01 dd (13.2, 1.2) 2.26 dd (13.2, 9.2)	38.8 (CH ₂)
7	1.90 m	33.4 (CH)
8	1.90 m	40.4 (CH)
9	2.55 m	35.2 (CH ₂)
10		138.8 (C)
11	6.53 s	106.9 (CH)
12		152.5 (C)
13		139.7 (C)
14		151.3 (C)
15		121.9 (C)
16		123.0 (C)
17	0.99 d (6.9)	12.3 (CH ₃)
18	0.73 d (6.9)	21.5 (CH ₃)
OMe-1	3.58 ^c s	60.2 (CH ₃)
OMe-2	3.88 ^c s	60.5 (CH ₃)
OMe-3	3.89 ^c s	55.5 (CH ₃)
OMe-12	3.89 ^c s	55.5 (CH ₃)
OMe-13	3.88 ^c s	60.5 (CH ₃)
OMe-14	3.58 ^c s	60.2 (CH ₃)

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

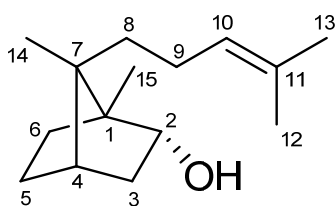
^b Measured at 50 MHz

^c Assignments within any column may be exchangeable

第17項 化合物 A18 之結構

化合物 A18 呈現黃色揮發油，與文獻¹²²之光譜比對，確定為一已知化合物 Campherenol。

表 二十五、Campherenol (A18)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₁₅H₂₆O

IR (neat) ν_{\max} 3412, 1715, 1000 cm⁻¹

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		49.4 (C)
2	3.61 dd (7.6, 3.9)	79.8 (CH)
3	1.66 m 1.72 m	39.9 (CH ₂)
4	1.86 m	41.7 (CH)
5	1.00 m 1.59 m	27.1 (CH ₂)
6	0.91 m 1.47 m	34.4 (CH ₂)
7		49.9 (C)
8	1.01 m 1.92 m	32.8 (CH ₂)
9	1.88 m 1.98 m	23.7 (CH ₂)
10	5.11 t (5.5)	125.6 (CH)
11		130.6 (C)
12	1.59 s	17.5 (CH ₃)
13	1.65 s	25.7 (CH ₃)
14	0.82 s	16.7 (CH ₃)
15	0.88 s	11.2 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第18項 化合物 A19 之結構

化合物 A19 呈現黃色揮發油，與文獻¹⁰³之光譜比對，確定為一已知化合物 Chamigrenal。

表 二十六、Chamigrenal (A19)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		37.3 (C)
2	1.19 m	36.8 (CH ₂)
3	1.79 dt (4.4, 6.9)	23.5 (CH ₂)
4	1.50 m	
5	1.58 m	
6	2.10 m	31.9 (CH ₂)
7	2.20 dt (4.9, 13.2)	
8		148.4 (C)
9		45.9 (C)
10	2.38 m	30.6 (CH ₂)
11	6.77 bs	151.0 (CH)
12		140.8 (C)
13		19.1 (CH ₂)
14	2.32 m	
15	1.35 dt (4.3, 6.5)	24.9 (CH ₂)
	2.10 m	
	0.85 s	23.0 (CH ₃)
	0.89 s	24.9 (CH ₃)
	4.32 s	110.7 (CH ₂)
	4.83 s	
	9.34 s	193.7 (CH)

C₁₅H₂₂O

IR (neat) ν_{\max} 3084, 1684 cm⁻¹

$[\alpha]_D^{24}$ -18.6 (c 0.49, MeOH)

ESIMS m/z 241.1 [M+Na]⁺

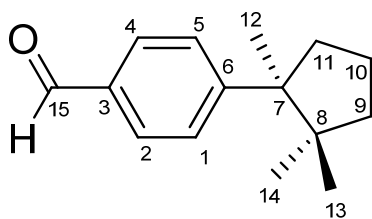
^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第19項 化合物 A20 之結構

化合物 A20 呈現黃色揮發油，與文獻¹¹⁴之光譜比對，確定為一已知化合物 γ -Cuparenal。

表 二十七、 γ -Cuparenal (A20)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$

IR (neat) ν_{max} 3088, 2083, 1691 cm^{-1}

$[\alpha]_D^{24}$ -7.0 (c 0.48, MeOH)

No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1, 5	7.50 d (8.1)	127.7 (CH)
2, 4	7.77 d (8.1)	129.0 (CH)
3		133.9 (C)
6		155.4 (C)
7		51.3 (C)
8		44.6 (C)
9	1.56 m	39.7 (CH_2)
10	1.72 m	
11	1.81 m	19.7 (CH_2)
12	1.77 m	36.8 (CH_2)
13	2.51 m	
14	1.28 s	24.2 (CH_3)
15	0.54 s	26.3 (CH_3)
	1.08 s	24.2 (CH_3)
	9.96 s	192.2 (CH)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

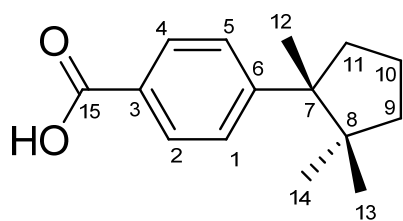
^b Measured at 100 MHz

第20項 化合物 A21 之結構

化合物 A21 呈現黃色揮發油，與文獻¹¹⁵之光譜比對，確定為一已知化合物

Cuparenic acid。

表 二十八、Cuparenic acid (A21)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₁₅H₂₀O₂

IR (neat) ν_{\max} 3440, 2087, 1687 cm⁻¹

$[\alpha]_D^{24}$ +7.0 (c 0.47, MeOH)

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1, 5	7.46 d (8.3)	127.2 (CH)
2, 4	8.01 d (8.3)	129.4 (CH)
3		126.3 (C)
6		154.3 (C)
7		51.1 (C)
8		44.5 (C)
9	1.57 m	39.7 (CH ₂)
10	1.73 m	
10	1.83 m	19.7 (CH ₂)
11	1.75 m	36.8 (CH ₂)
11	2.53 m	
12	1.30 s	24.2 (CH ₃)
13	0.56 s	26.3 (CH ₃)
14	1.10 s	24.2 (CH ₃)
15		171.2 (C)

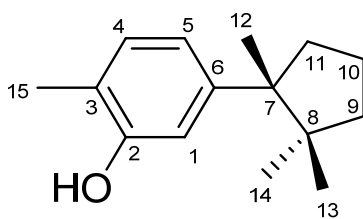
^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第21項 化合物 A22 之結構

化合物 A22 呈現黃色揮發油，與文獻¹²³之光譜比對，確定為一已知化合物 δ -Cuparenol。

表 二十九、 δ -Cuparenol (A22) 之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$

IR (neat) ν_{max} 3405, 3072 cm^{-1}

$[\alpha]_D^{24} +1.6$ (c 0.25, MeOH)

No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
1	6.76 s	113.9 (CH)
2		153.1 (C)
OH-2	4.51 s	
3		120.2 (C)
4	6.99 d (7.8)	129.9 (CH)
5	6.82 d (7.8)	119.6 (CH)
6		147.2 (C)
7		50.3 (C)
8		44.1 (C)
9	1.68~1.70 m	39.7 (CH_2)
10	1.71~1.77 m	19.6 (CH_2)
11	2.38~2.46 m	36.8 (CH_2)
12	1.21 s	24.2 ^c (CH_3)
13	0.55 s	26.4 (CH_3)
14	1.04 s	24.4 ^c (CH_3)
15	2.19 s	15.1 (CH_3)

^a Measured at 200 MHz, J value in Hz

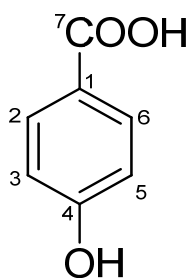
^b Measured at 50 MHz

^c Assignments within any column may be reversed

第22項 化合物 A23 之結構

化合物 A23 呈現褐色固體，與文獻¹²⁴之光譜比對，確定為一已知化合物 *p*-Hydroxybenzoic acid。

表 三十、*p*-hydroxybenzoic acid (A23)之 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(Methanol-d₄)



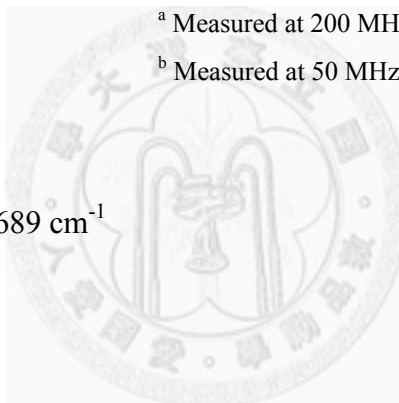
No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1		122.8 (C)
2, 6	7.87 d (8.8)	133.2 (CH)
3, 5	6.81 d (8.8)	116.2 (CH)
4		163.5 (C)
7		170.2 (C)

^a Measured at 200 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 50 MHz

C₇H₆O₃

IR (neat) ν_{\max} 3337, 3070, 1689 cm⁻¹



第24項 抗病毒活性測試

本實驗委託輔仁大學生命科學系郭育綺老師實驗室代為測量生物活性，以 herpes simplex virus 1 (HSV-1) 為測試目標，利用病毒斑減少測試法 (Plaque reduction assay) 進行新化合物 **A1-A8** 的抑制活性測試，其結果如表三十二所示，皆無顯著的抑制作用。

Compounds	Concentration	Inhibitory activity (%)
A1*	100 µg/mL	6.94 ± 6.66
A2*	100 µg/mL	21.97 ± 12.17
A3*	100 µg/mL	8.96 ± 6.56
A4*	100 µg/mL	43.93 ± 5.13
A5*	100 µg/mL	10.40 ± 9.45
A6*	100 µg/mL	12.14 ± 6.81
A7*	100 µg/mL	17.92 ± 1.15
A8*	100 µg/mL	9.54 ± 4.51

表 三十二、Inhibitory activity of compounds **A1-A8** on HSV-1

第25項 抗發炎活性測試

本實驗委託長庚大學天然藥物所黃聰龍老師實驗室代為測量生物活性，以 FMLP/CB(formyl-Met-Leu-Phe/cytochalasin B) 引起人類嗜中性白血球 (human neutrophils)發炎反應後之 superoxide anion 與 elastase release 變化為測試目標，利用測量 cytochrome c 之 UV 吸收量變化進行新化合物 **A1-A8** 的抗發炎活性測試，其結果如表三十三所示，皆無顯著的抑制作用。

Compounds	Superoxide anion		Elastase release	
	IC ₅₀ (μM) ^a	Inh %	IC ₅₀ (μM) ^a	Inh %
A1*	>10	15.11 ± 3.91 *	>10	4.30 ± 2.01
A2*	>10	21.99 ± 6.51 *	>10	-0.70 ± 3.27
A3*	>10	14.44 ± 5.40	>10	-4.90 ± 2.42
A4*	>10	23.56 ± 6.43 *	>10	13.64 ± 3.35 *
A5*	>10	34.17 ± 3.62 ***	>10	30.25 ± 5.74 **
A6*	>10	17.84 ± 1.48 ***	>10	10.01 ± 3.83
A7*	>10	31.67 ± 5.74 **	>10	41.33 ± 2.95 ***
A8*	>10	10.62 ± 2.98 *	>10	3.18 ± 4.84

Percentage of inhibition (Inh %) at 10 μM concentration. Results are presented as mean±S.E.M. (n=3 or 4). * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$ compared with the control value.

^a Concentration necessary for 50 % inhibition (IC₅₀).

表 三十三、Effects of compounds **A1-A8** on superoxide anion generation and elastase release in FMLP/CB-induced human neutrophils.

第2章 紅果控木之天然物研究

第1節 緒論

第1項 前言

遠古時期神農氏嘗百草的精神，在現代化的社會演變，工業、科技的進步下，如今已轉變成為科學化之天然物成分分析相關研究。由於近代實驗技術與儀器開發日新月異，我們已可以利用科學技術於短時間內鑑定出天然物中所含的各類化合物，透過藥理篩選研究，開發出具有潛力成為候選藥物之化合物，並進一步研發各種天然化合物半合成之人工修飾產物，以期許能夠創造出更有效、無副作用之藥物，進而發展更多元的醫藥療效。

目前世界上楝科控木屬約有七十種，該屬早期有許多種類被斐濟、巴布亞新幾內亞與紐西蘭的原住民土著用來當作傳統藥物以緩解發燒、抽搐、疼痛、出血、四肢僵硬、幼童顏面畸形等症狀¹²⁶。其控木屬樹皮具有催吐、抗癩、驅蟲與調經等作用¹²⁷。而經研究其中眾多種類後發現其化學結構富含多元性且含有各式活性，諸如從 *D. hainanense* 分離之檸檬類素(limonoids)可使昆蟲產生拒食效應¹²⁸，應用於天然無毒農藥發展可避免啃食農作物；另還具有生長調控、抗菌、抗癩、抗癌與抗病毒等諸多活性；具有細胞毒殺性與強心作用的生物鹼類(alkaloids)^{129, 130} (例如從 *D. binectariferum* 分離之 Rohitukine (**B250**)則具有抗發炎¹³¹、抗癌與免疫調節特性)與雙萜類(diterpenoids)¹³²；抗腫瘤之三萜苷類(triterpenoid glucosides)¹³³；同時具有抗菌與細胞毒殺性之三萜類(triterpenoids)¹³⁴，例如從 *D. hainanense* 中分離之 Koetjapic acid (**B147**)則對革蘭氏陽性菌具有抗菌潛力，從 *D. gaudichaudianum* 分離獲得之 Dysoxylin D (**B117**)則有抗呼吸道融合瘤病毒(Anti-RSV)¹³⁵，而近期研究則發現從 *D. cumingianum* 中分離獲得之三萜類具有潛在多重抗藥性抑制劑的作

用¹³⁶。另外倍半萜類¹³⁷、新木質酚素類(neolignans)¹³⁸與含硫化合物¹³⁹也具有相同之作用; *D. cauliflorum* 之萃取物則具有抗氧化、保護細胞與抑制生長等作用¹⁴⁰。如此多樣化的活性，可能尚有許多新穎化合物與活性未被發掘探索出來，使得天然物研究學者們仍然持續研究棟科控木屬的植物。

生物多樣性(biodiversity)使得萬物皆有它存在之意義，那麼由於先前研究發現此屬植物仍具有潛力開發出許多藥用化合物，所以本次研究重點在於台灣產的紅果控木枝葉之活性成分研究，透過科學儀器分析鑑定分離之化合物，並開發出有潛力之新穎化合物。

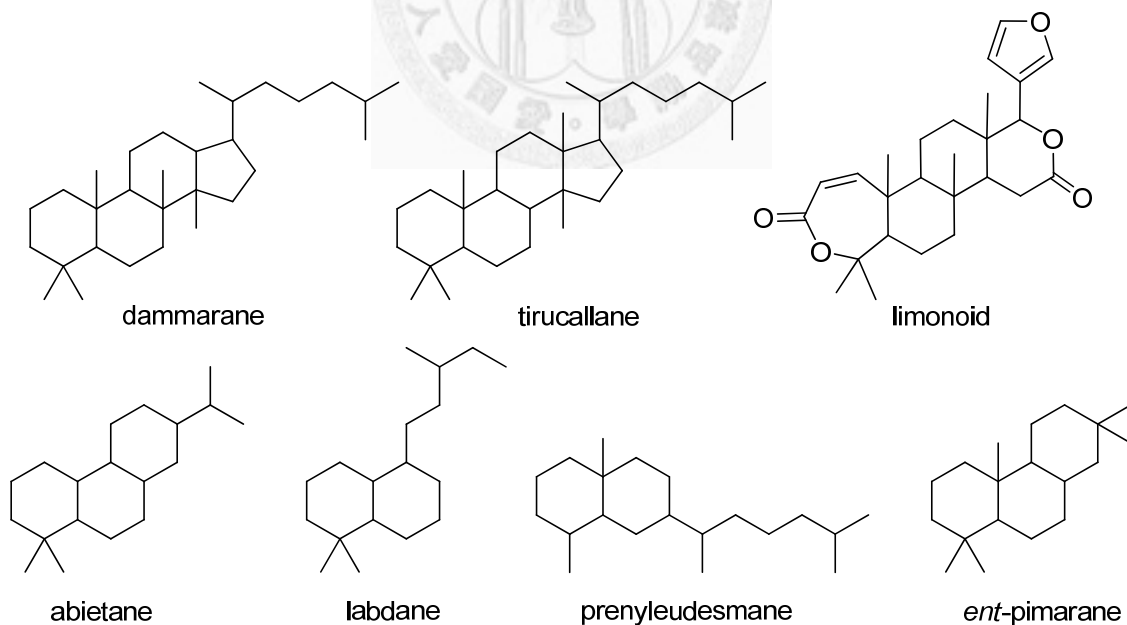
本論文之研究目的有下列幾項：

1. 探討紅果控木枝葉潛在之新穎化合物。
2. 建立紅果控木枝葉分離所獲得新化合物之分離程序與方法。
3. 建立雙萜類(diterpenoids)之各式光譜、質譜與核磁共振圖譜數據。
4. 評估新化合物潛在之生物活性。
5. 研究新穎化合物之生合成路徑。

第2項 紅果控木相關化合物之文獻回顧

自 1959 年起開始有了關於控木屬的化學成分分析文獻，由紐西蘭學者 R. C. Cambie 從 *D. spectabile* 中分離出(+)-Catechin (**B261**)¹⁴¹，屬於一種天然抗氧化物。1976 年由印度學者 N. M. Khanna 從 *D. binectariferum* 中分離出 tetranortriterpenoid 類化合物¹⁴²。而 1983 年由日本學者 Yuji Hayashi 從 *D. acutangulum* 與 *D. alliaceum* 中分離獲得(+)-8-Hydroxycalamenene (**B218**)¹⁴³，屬於一種 sesquiterpene phenol，具有毒魚之作用；同年，美國學者 John D. Leary 於 *D. lenticellare* 中分離獲得生物鹼¹⁴⁴。其後相關控木屬研究陸續也發現了萜類(包含三萜、雙萜與倍半萜類)、固醇類、木質酚素類與精油¹⁴⁵等化學成分，而生物鹼與萜類如前言所示具有許多生物活性。

萜類之化學結構包含三萜類的 dammarane、tirucallane 與 limonoid 等骨架；雙萜類的 abietane、labdane、prenyleudesmane 與 *ent*-pimarane 等骨架。



有關過去文獻報導關於檜木屬萜類(triterpenoids、diterpenoids、sesquiterpenoids)與生物鹼(alkaloid)類與其他結構之研究整理如接續之表格所示，其中化合物 **B19-B180** 為三萜類，化合物 **B181-B200** 為三萜苷類，化合物 **B201-B217** 為雙萜類，化合物 **B218-B230** 為倍半萜類，化合物 **B231-B241** 為固醇類，化合物 **B242-B260** 為生物鹼類，化合物 **B261-B266** 為黃酮類(flavonoids)，化合物 **B267-B270** 為其他結構。



表 三十四、Triterpenoid type (依年代排列)

Compounds	Sources	Published year
Dysobinin (B19) ¹⁴²	<i>Dysoxylum binectariferum</i>	1976
Dysoxylin (B20) ¹⁴⁶	<i>D. richii</i>	1987
Dysoxylone (B21) ¹⁴⁷	<i>D. richii</i>	1989
Tigloyldysoxylin (B22) ¹⁴⁷	<i>D. richii</i>	1989
6 α -Acetoxybacunol acetate (B23) ¹⁴⁷	<i>D. richii</i>	1989
Dysorone A (B24) ¹⁴⁸	<i>D. roseum</i>	1991
Dysorone B (B25) ¹⁴⁸	<i>D. roseum</i>	1991
Dysorone C (B26) ¹⁴⁸	<i>D. roseum</i>	1991
Dysorone D (B27) ¹⁴⁸	<i>D. roseum</i>	1991
Dysorone E (B28) ¹⁴⁸	<i>D. roseum</i>	1991
Ocotillone (B29) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Cabraleone (B30) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Shoreic acid (B31) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Eichlerianic acid (B32) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Methylrichenoate (B33) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Richenone (B34) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Richenol (B35) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
Richenoic acid (B36) ¹²⁶	<i>D. richii</i>	1991
(20 <i>S</i> ,24 <i>S</i>)-Epoxy-4-hydroxy-3,4-seco-dammar-25(26)-en-3-oic acid (B37) ¹⁴⁹	<i>D. richii</i>	1992
Eichlerialactone (B38) ¹⁴⁹	<i>D. richii</i>	1992
Dymalol (B39) ¹⁵⁰	<i>D. malabaricum</i>	1994
<i>E</i> -Masticadienonic acid (B40) ¹⁵¹	<i>D. pettigrewianum</i>	1994
<i>Z</i> -Masticadienonic acid (B41) ¹⁵¹	<i>D. pettigrewianum</i>	1994
3 α -Hydroxy- <i>Z</i> -masticadienonic acid (B42) ¹⁵¹	<i>D. pettigrewianum</i>	1994
Dysoxylic acid A (B43) ¹⁵¹	<i>D. pettigrewianum</i>	1994
Dysoxylic acid B (B44) ¹⁵¹	<i>D. pettigrewianum</i>	1994
Cabraleadiol (B45) ¹⁵²	<i>D. malabaricum</i>	1996
Dysoxin 1a (B46) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996
Dysoxin 1b (B47) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996
Dysoxin 2a (B48) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996
Dysoxin 2b (B49) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996
Dysoxin 3a (B50) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996

表 三十四、Triterpenoid type(續)

Compounds	Sources	Published year
Dysoxin 3b (B51) ¹⁵³	<i>D. muelleri</i>	1996
16 β -Hydroxy-dammara-20(22),25-dien-3- one (B52) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
26-Hydroxy-dammara-20,24-dien-3-one (B53) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
Dipterocarpol (B54) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
(23 <i>E</i>)-Cycloart-23-ene-3 β ,25-diol (B55) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
5 α ,8 α -Epidioxerygosta-6,22-dien-3 β -ol (B56) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
Dammaradienol (B57) ¹⁵⁴	<i>D. hongkongense</i>	1998
Ocotillol-II (B58) ¹⁵⁵	<i>D. cauliflorum</i>	1999
Cabralealactone (B59) ¹⁵⁵	<i>D. cauliflorum</i>	1999
23(24 \rightarrow 25)Abeo-20 <i>R</i> ,24-dihydroxy- dammaran-3-one (B60) ¹⁵⁵	<i>D. cauliflorum</i>	1999
Methylivorensate (B61) ¹⁵⁶	<i>D. spectabile</i>	1999
Nymanina-3 (B62) ¹⁵⁷	<i>D. malabaricum</i>	1999
Dymacrin A (B63) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin B (B64) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin C (B65) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin D (B66) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin E (B67) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin F (B68) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin G (B69) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin H (B70) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin I (B71) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin J (B72) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dymacrin K (B73) ¹⁵⁸	<i>D. macranthum</i>	1999
Dysoxylumin A (B74) ¹⁵⁹	<i>D. hainanense</i>	2000
Dysoxylumin B (B75) ¹⁵⁹	<i>D. hainanense</i>	2000
Dysoxylumin C (B76) ¹⁵⁹	<i>D. hainanense</i>	2000
3 β ,22 <i>S</i> -Dihydroxy-tirucalla-7,24-dien-23- one (B77) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000
22,23-Epoxy-tirucalla-7-ene-3 β ,24,25-triol (B78) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000

表 三十四、Triterpenoid type(續)

Compounds	Sources	Published year
3 β ,25-Dihydroxy-tirucalla-7,23-diene (B79) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000
23,26-Dihydroxy-tirucalla-7,24-dien-3-one (B80) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000
24,25-Epoxy-3 β ,23-dihydroxy-7-tirucallene (B81) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000
Tirucalla-7,24-diene-3 β ,23-diol (B82) ¹⁶⁰	<i>D. hainanense</i>	2000
Aglinin A (B83) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
Dyvariabilin A (B84) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin B (B85) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin C (B86) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin D (B87) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin E (B88) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin F (B89) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin G (B90) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dyvariabilin H (B91) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Niloticin (B92) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dihydroniloticin (B93) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
21 <i>R</i> ,23 <i>R</i> -Epoxy-21 α -ethoxy-24 <i>S</i> ,25-dihydroxyapotiruca ll-7-en-3-one (B94) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
24 <i>R</i> -Acetoxy-3 β ,25-dihydroxycycloartane (B95) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
Lupeone (B96) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
Lupeol (B97) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
Cycloart-25-ene-3 β ,24-diol (B98) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
24 <i>R</i> ,25-Dihydroxycycloartan-3-one (B99) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
3 β ,24 <i>R</i> ,25-Trihydroxycycloartane (B100) ¹⁶³	<i>D. malabaricum</i>	2001
Dysoxylumic acid A (B101) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumic acid B (B102) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumic acid C (B103) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumic acid D (B104) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumolide A (B105) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumolide B (B106) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002
Dysoxylumolide C (B107) ¹²⁸	<i>D. hainanense</i>	2002

表 三十四、Triterpenoid type(續)

Compounds	Sources	Published year
Lenticellatumin (B108) ¹⁶⁴	<i>D. lenticellatum</i>	2003
Beddomeilactone (B109) ¹⁶⁵	<i>D. beddomei</i>	2004
3-Oxotirucalla-7,24-dien-23-ol (B110) ¹⁶⁵	<i>D. beddomei</i>	2004
Melianone (B111) ¹⁶⁵	<i>D. beddomei</i>	2004
Melianodiol (B112) ¹⁶⁵	<i>D. beddomei</i>	2004
24- <i>epi</i> -Melianodio (B113) ¹⁶⁵	<i>D. beddomei</i>	2004
Dysoxylin A (B114) ¹³⁵	<i>D. gaudichaudianum</i>	2007
Dysoxylin B (B115) ¹³⁵	<i>D. gaudichaudianum</i>	2007
Dysoxylin C (B116) ¹³⁵	<i>D. gaudichaudianum</i>	2007
Dysoxylin D (B117) ¹³⁵	<i>D. gaudichaudianum</i>	2007
Dysoxyhainanin A (B118) ¹⁶⁶	<i>D. hainanense</i>	2008
Dysoxyhainanin B (B119) ¹⁶⁶	<i>D. hainanense</i>	2008
Acutaxyline A (B120) ¹⁶⁷	<i>D. acutangulum</i>	2009
Acutaxyline B (B121) ¹⁶⁷	<i>D. acutangulum</i>	2009
Dysoxyhainic acid A (B122) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Dysoxyhainic acid B (B123) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Dysoxyhainic acid C (B124) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Dysoxyhainic acid D (B125) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Dysoxyhainic acid E (B126) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Dysoxyhainol (B127) ¹⁶⁸	<i>D. hainanense</i>	2009
Gaudichaudysolin A (B128) ¹⁶⁹	<i>D. gaudichaudianum</i>	2010
Laxiracemosin A (B129) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin B (B130) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin C (B131) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin D (B132) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin E (B133) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin F (B134) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin G (B135) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
Laxiracemosin H (B136) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
3-Oxo-24,25,26,27-tetranortirucall-7-ene-23(21)-lactone (B137) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010
3-Hydroxy-24,25,26,27-tetranortirucall-7-ene-23(21)-lactone (B138) ¹²⁹	<i>D. laxiracemosum</i>	2010

表 三十四、Triterpenoid type(續)

Compounds	Sources	Published year
<i>Ent</i> -8(9)-pimarene-20-hydroxy-16-nor- 15-oic acid (B139) ¹⁷⁰	<i>D. hainanense</i>	2010
20 <i>S</i> ,24-Epoxy-25,26,27-trisnor-24-oxo-3,4-seco-dammar-4(28),22-dien-3-oic acid (B140) ¹⁷⁰	<i>D. hainanense</i>	2010
<i>Ent</i> -8(9)-pimarene-15,16-diol (B141) ¹⁷⁰	<i>D. hainanense</i>	2010
Dysoxyhainic acid F (B142) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Dysoxyhainic acid G (B143) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Dysoxyhainic acid H (B144) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Dysoxyhainic acid I (B145) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Dysoxyhainic acid J (B146) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Koetjapic acid (B147) ¹³⁴	<i>D. hainanense</i>	2011
Dysolenticin A (B148) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin B (B149) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin C (B150) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin D (B151) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin E (B152) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin F (B153) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin G (B154) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin H (B155) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin I (B156) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Dysolenticin J (B157) ¹⁷¹	<i>D. lenticellatum</i>	2011
Cumingianol A (B158) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
Cumingianol B (B159) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
Cumingianol C (B160) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
Cumingianol D (B161) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
Cumingianol E (B162) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
Cumingianol F (B163) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011
3 β -Hydroxytirucalla-7,24-diene-6,23- dione (B164) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
3 β -Hydroxytirucalla-7,24-dien-23-one (B165) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
3 β ,26-Dihydroxytirucalla-7,24-diene- 6,23-dione (B166) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011

表 三十四、Triterpenoid type(續)

Compounds	Sources	Published year
(23Z)-3 β ,26-Dihydroxytirucalla-7,23- diene (B167) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Methyl 6-oxomasticadienolate (B168) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
3 β ,16 β ,21 α ,25-Tetrahydroxy-20,24- cyclotirucalla-7(8)-ene (B169) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Dysoxylumstatin A (B170) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Dysoxylumstatin B (B171) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Dysoxylumstatin C (B172) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
16 β ,21 α ,25-Trihydroxy-20,24-cyclo- tirucalla-7(8)-en-3-one (B173) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Dubione B (B174) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Meliatoosenin B (B175) ¹⁷²	<i>D. lukii</i>	2011
Dysoxylentin A (B176) ¹⁷³	<i>D. lenticellatum</i>	2012
12 β -O-Acetyl-15 α ,28-dihydroxy-17 β - methoxy-3-oxo-20,21,22-23,24,25,26,27-octanor dammanran (B177) ¹⁷⁴	<i>D. hainanense</i>	2012
12 β -O-Acetyl-15 α ,17 β ,28-trihydroxy-3- oxo-20,21,22-23,24,25,26,27-octa- nordammanran (B178) ¹⁷⁴	<i>D. hainanense</i>	2012
12 β -O-Acetyl-15 α ,28-dihydroxy-3-oxo- 17-en-20,21,22-23,24,25,26,27-octa- nordammanran (B179) ¹⁷⁴	<i>D. hainanense</i>	2012
12 β ,15 α ,17 β ,28-Tetrahydroxy-3-oxo-20, 21,22-23,24,25,26,27-octanordammanran (B180) ¹⁷⁴	<i>D. hainanense</i>	2012

表 三十五、Triterpene glycoside type

Compounds	Sources	Published year
Cumindysoside A (B181) ¹⁷⁵	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumindysoside B (B182) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside A (B183) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside B (B184) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside C (B185) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside D (B186) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside E (B187) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside F (B188) ¹³³	<i>D. cumingianum</i>	1992
Cumingianoside G (B189) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside H (B190) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside I (B191) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside J (B192) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside K (B193) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside L (B194) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside M (B195) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside N (B196) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside O (B197) ¹⁷⁶	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside P (B198) ¹⁷⁷	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside Q (B199) ¹⁷⁷	<i>D. cumingianum</i>	1997
Cumingianoside R (B200) ¹³⁶	<i>D. cumingianum</i>	2011

表 三十六、Diterpenoid type

Compounds	Sources	Published year
Phyllocladene (B201) ¹⁷⁸	<i>D. lenticellare</i>	1986
8 β -Hydroxysandaracopimarene (B202) ¹⁷⁸	<i>D. lenticellare</i>	1986
Ferruginol (B203) ¹⁷⁹	<i>D. lenticellare</i>	1985
Ferrubietolide (B204) ¹⁷⁹	<i>D. lenticellare</i>	1985
8 β -Methoxysandaracopimarene (B205) ¹⁸⁰	<i>D. lenticellare</i>	1988
Dysokusone A (B206) ¹⁸¹	<i>D. kuskusense</i>	1998
Dysokusone B (B207) ¹⁸¹	<i>D. kuskusense</i>	1998
Dysokusone C (B208) ¹⁸¹	<i>D. kuskusense</i>	1998
Isopimara-8(14),15-diene (B209) ¹⁵⁶	<i>D. spectabile</i>	1999
7 α -Hydroxyisopimara-8(14),15-diene (B210) ¹⁵⁶	<i>D. spectabile</i>	1999
Dysokusone D (B211) ¹³²	<i>D. kuskusense</i>	2000
Dysokusone E (B212) ¹³²	<i>D. kuskusense</i>	2000
<i>ent</i> -18-Acetoxy-8(14)-pimarene-15S, 16-diol (B213) ¹⁸²	<i>D. hainanense</i>	2001
<i>ent</i> -18-Acetoxy-16-hydroxy-8(14)- pimarene-15-one (B214) ¹⁸²	<i>D. hainanense</i>	2001
<i>ent</i> -16,18-Dihydroxy-8(14)-pimarene-15-one (B215) ¹⁸²	<i>D. hainanense</i>	2001
<i>ent</i> -19-Nor-4,16,18-tihydroxy-8(14)- pimarene-15-one (B216) ¹⁸²	<i>D. hainanense</i>	2001
Dysoxylum F (B217) ¹⁶⁴	<i>D. lenticellatum</i>	2003

表 三十七、Sesquiterpenoid type

Compounds	Sources	Published year
(+)-8-Hydroxycalamenene (B218) ¹⁴³	<i>D. acutangulum</i>	1983
(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Dimethyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norbornanol (B219) ¹⁸³	<i>D. spectabile</i>	1994
Schiffnerone A (B220) ¹³⁷	<i>D. schiffneri</i>	1998
Schiffnerone B (B221) ¹³⁷	<i>D. schiffneri</i>	1998
Pterocarpol (B222) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
1-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)-3 α -methyl-7-methyleneoctahydroinden-4-ol (B223) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
(+)-Aphanamol I (B224) ¹⁶²	<i>D. variabile</i>	2001
Dysodensiol A (B225) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008
Dysodensiol B (B226) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008
Dysodensiol C (B227) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008
Dysodensiol D (B228) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008
Dysodensiol E (B229) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008
Dysodensiol F (B230) ¹³⁸	<i>D. densiflorum</i>	2008

表 三十八、Sterol type

Compounds	Sources	Published year
β -Sitosterol (B231) ¹⁴¹	<i>D. Spectabile</i>	1959
Ergosta-5,24(24')-diene-3 β ,7 α -diol (B232) ¹⁸⁴	<i>D. malabaricum</i>	1997
Ergosta-5,24(24')-diene-3 β , 4 β , 20 <i>S</i> -triol (B233) ¹⁸⁴	<i>D. malabaricum</i>	1997
(24 <i>R</i>)-Cycloartane-3 β -24,25-triol (B234) ¹⁸⁴	<i>D. malabaricum</i>	1997
Stigmast-5-ene-3 β ,7 α -diol (B235) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
Sitoindoside I (B236) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
Dyscusin A (B237) ¹⁸⁵	<i>D. cumingianum</i>	2011
Dyscusin B (B238) ¹⁸⁵	<i>D. cumingianum</i>	2011
Dyscusin C (B239) ¹⁸⁵	<i>D. cumingianum</i>	2011
24-Ethylcholest-5-en-3 β ,4 β ,22-triol (B240) ¹⁸⁵	<i>D. cumingianum</i>	2011
Meliavosin (B241) ¹⁸⁵	<i>D. cumingianum</i>	2011

表 三十九、Alkaloid type

Compounds	Sources	Published year
Dysoxyline (B242) ¹⁴⁴	<i>D. lenticellare</i>	1983
S-(+)-Homolaudanosine (B243) ¹⁴⁴	<i>D. lenticellare</i>	1983
3- <i>epi</i> -Schelhammericine (B244) ¹⁴⁴	<i>D. lenticellare</i>	1983
2,7-Dihydrohomoerysotrine (B245) ¹⁴⁴	<i>D. lenticellare</i>	1983
Dyszazecine (B246) ¹⁴⁴	<i>D. lenticellare</i>	1983
18-Methoxy-2,7-dihydrohomoeryso- trine (B247) ¹⁷⁸	<i>D. lenticellare</i>	1986
3- <i>epi</i> -18-Methoxyschelhammericine (B248) ¹³⁰	<i>D. lenticellare</i>	1987
3- <i>epi</i> -12-Hydroxyschelhammericine (B249) ¹³⁰	<i>D. lenticellare</i>	1987
Rohitukine (B250) ¹⁸⁶	<i>D. binectariferum</i>	1988
Lenticellarine (B251) ¹⁸⁷	<i>D. lenticellare</i>	1988
3- <i>epi</i> -2,18-Dimethoxyschel- hammericine (B252) ¹⁸⁰	<i>D. lenticellare</i>	1988
2- α -Methoxycomosivine (B253) ¹⁸⁸	<i>D. lenticellare</i>	1994
2- α -Methoxylenticellarine (B254) ¹⁸⁸	<i>D. lenticellare</i>	1994
2- α -Hydroxylenticellarine (B255) ¹⁸⁸	<i>D. lenticellare</i>	1994
Rohitukine N-oxide (B256) ¹⁸⁹	<i>D. binectariferum</i>	2004
Chrotacumine A (B257) ¹⁹⁰	<i>D. acutangulum</i>	2009
Chrotacumine B (B258) ¹⁹⁰	<i>D. acutangulum</i>	2009
Chrotacumine C (B259) ¹⁹⁰	<i>D. acutangulum</i>	2009
Chrotacumine D (B260) ¹⁹⁰	<i>D. acutangulum</i>	2009

表 四十、Flavone type

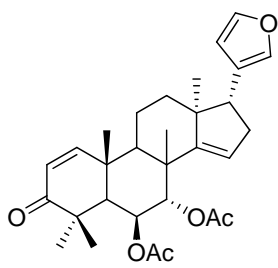
Compounds	Sources	Published year
(+)-Catechin (B261) ¹⁴¹	<i>D. Spectabile</i>	1959
Robustaflavone 4',7"-dimethyl ether (B262) ¹⁹¹	<i>D. lenticellare</i>	1996
Isoginkgetin (B263) ¹⁹¹	<i>D. lenticellare</i>	1996
Bilobetin (B264) ¹⁹¹	<i>D. lenticellare</i>	1996
(+)-Evofofin B (B265) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
Eugenin (B266) ¹⁹²	<i>D. macrocarpum</i>	2010

表 四十一、Other type

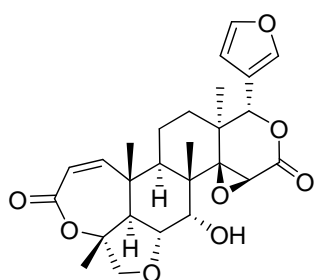
Compounds	Sources	Published year
<i>p</i> -Hydroxyacetophenone (B267) ¹³⁰	<i>D. lenticellare</i>	1987
Dysoxysulfone (B268) ¹³⁹	<i>D. richii</i>	1989
Methyl 3,4-dihydroxybenzoate (B269) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001
Scopoletin (B270) ¹⁶¹	<i>D. hainanense</i>	2001



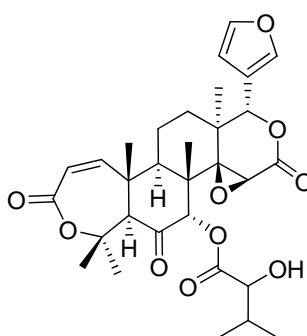
Compound Index



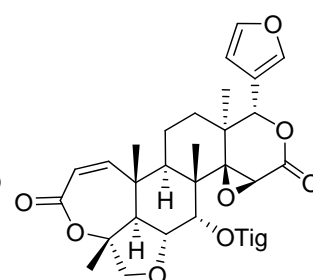
Dysobinin (**B19**)



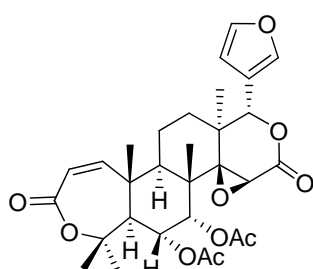
Dysoxylin (**B20**)



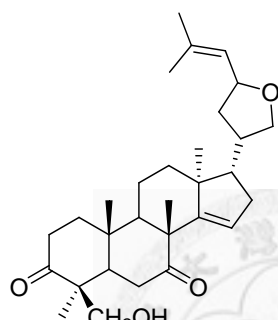
Dysoxylone (**B21**)



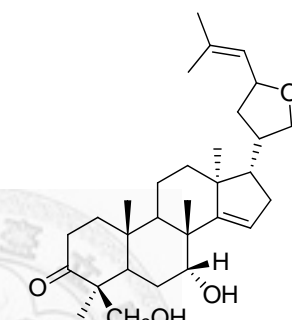
Tigloyldysoxylin (**B22**)



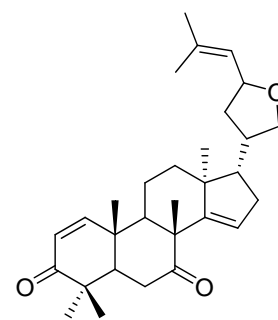
6 α -Acetoxybacunol
acetate (**B23**)



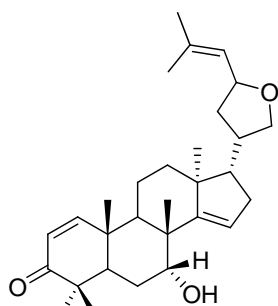
Dysorone A (**B24**)



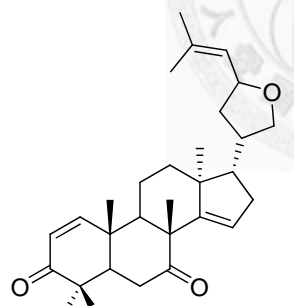
Dysorone B (**B25**)



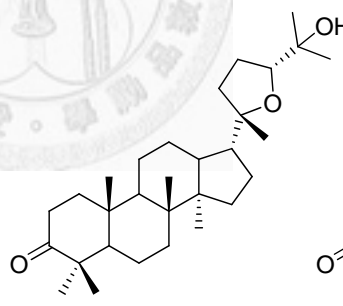
Dysorone C (**B26**)



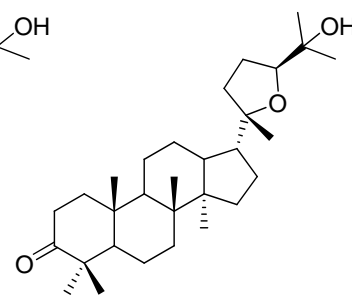
Dysorone D (**B27**)



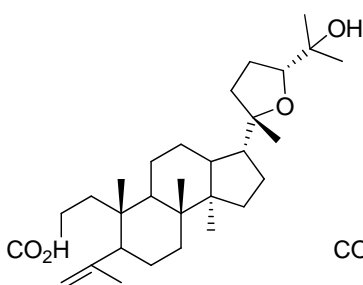
Dysorone E (**B28**)



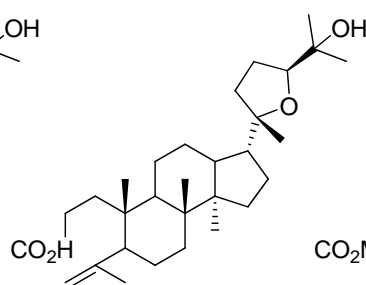
Ocotillone (**B29**)



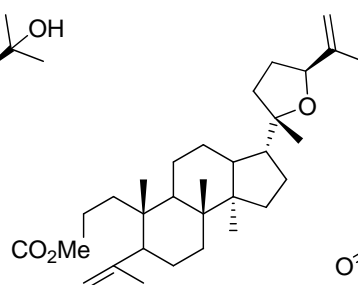
Cabraleone (**B30**)



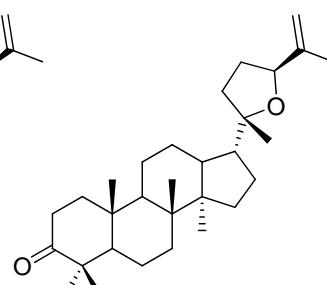
Shoreic acid (**B31**)



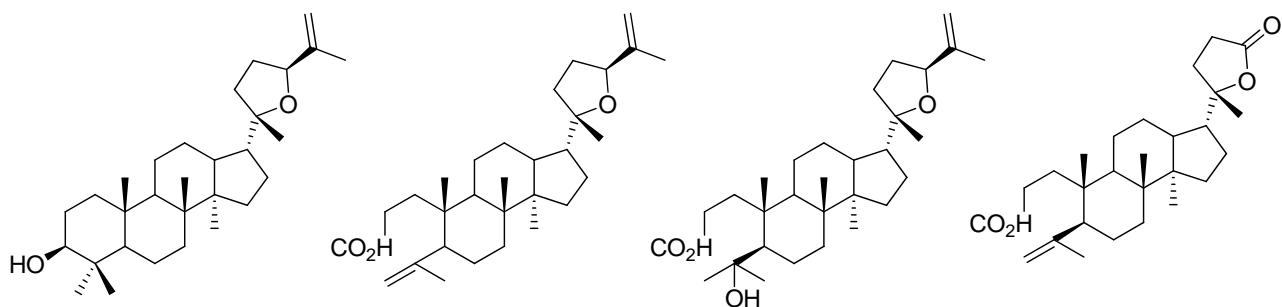
Eichlerianic acid (**B32**)



Methylrichenoate (**B33**)



Richenone (**B34**)

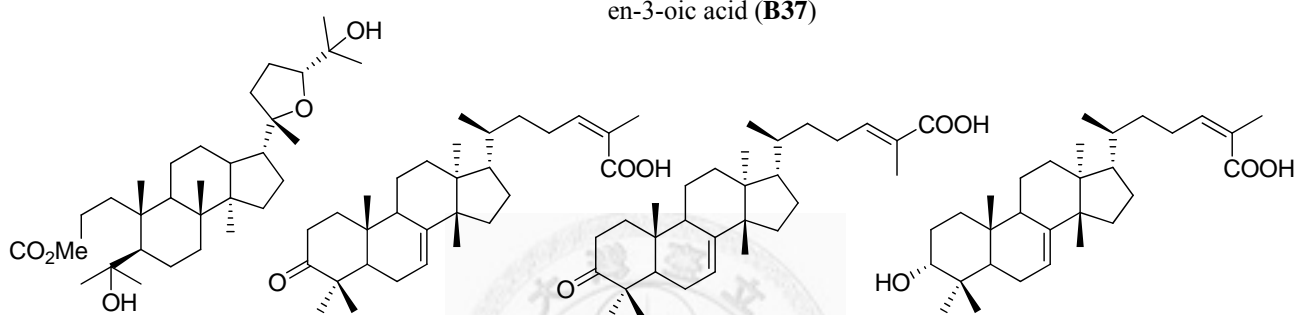


Richenol (**B35**)

Richenoic acid (**B36**)

(20*S*,24*S*)-Epoxy-4-hydroxy-3,4-seco-dammar-25(26)-en-3-oic acid (**B37**)

Eichlerialactone (**B38**)

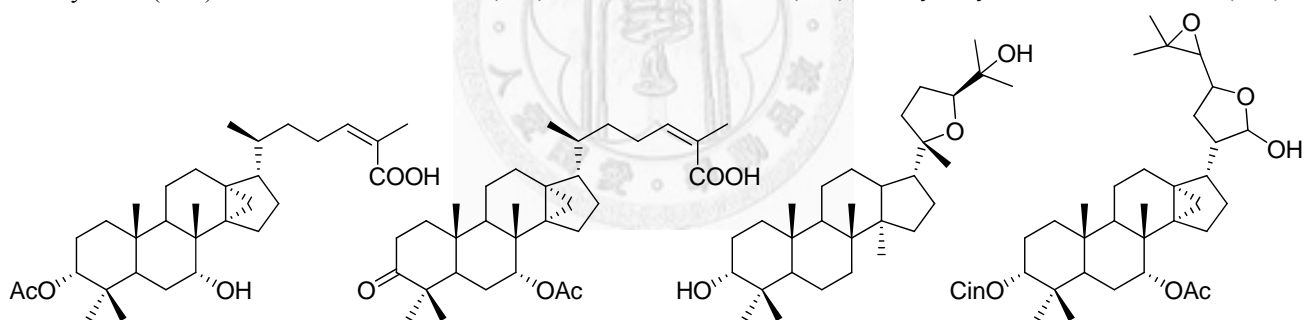


Dymalol (**B39**)

E-Masticadienonic acid (**B40**)

Z-Masticadienonic acid (**B41**)

3 α -Hydroxy-*Z*-masticadienonic acid (**B42**)

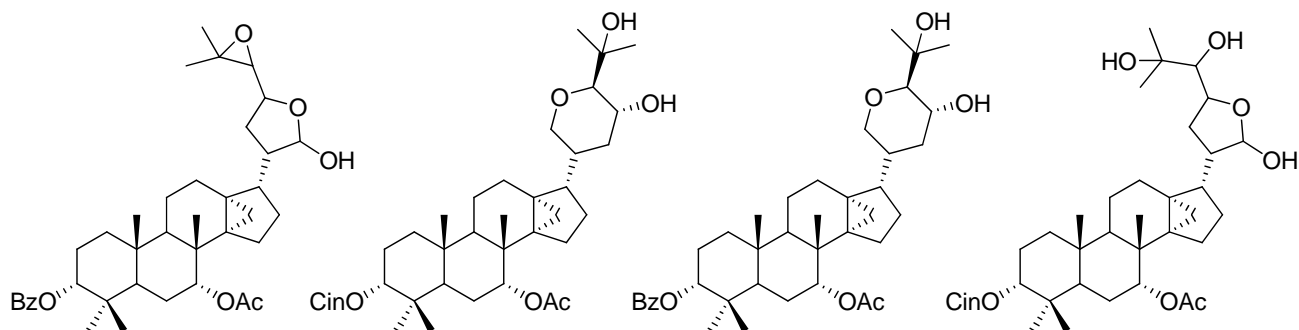


Dysoxylic acid A (**B43**)

Dysoxylic acid B (**B44**)

Cabraleadiol (**B45**)

Dysoxin 1a (**B46**)

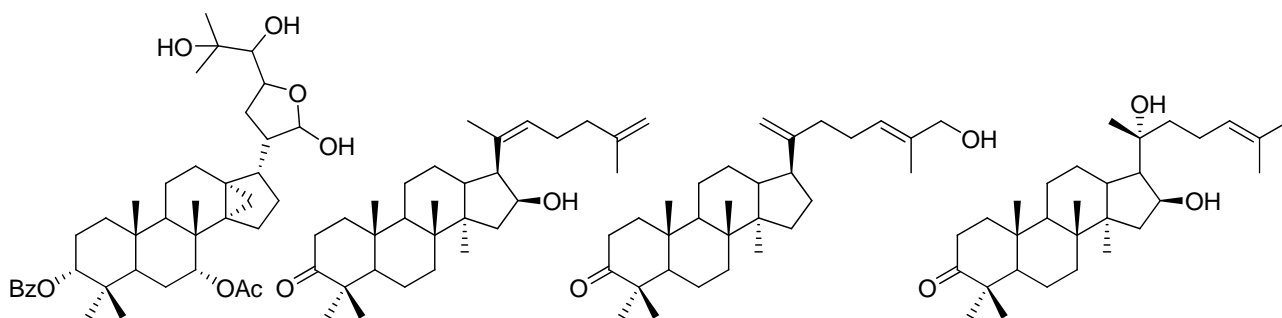


Dysoxin 1b (**B47**)

Dysoxin 2a (**B48**)

Dysoxin 2b (**B49**)

Dysoxin 3a (**B50**)

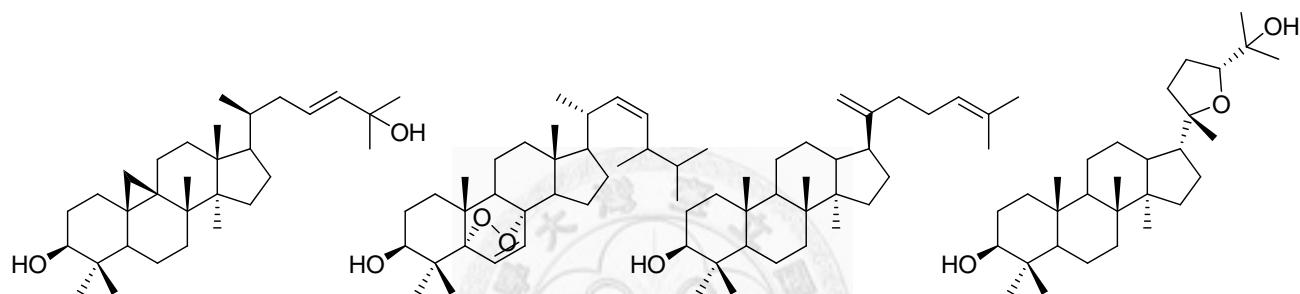


Dysoxin 3b (B51)

16β-Hydroxy-dammara-
20(22),25-dien-3-one (B52)

26-Hydroxy-dammara-
20,24-dien-3-one (B53)

Dipterocarpol (B54)

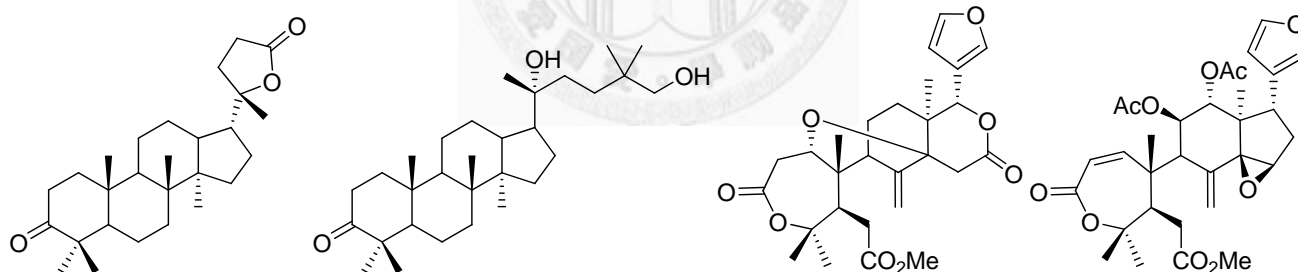


(23E)-Cycloart-23-ene-
3β,25-diol (B55)

5α,8α-Epidioxysterosta-6,22-
dien-3β-ol (B56)

Dammaradienol (B57)

Ocotillol-II (B58)

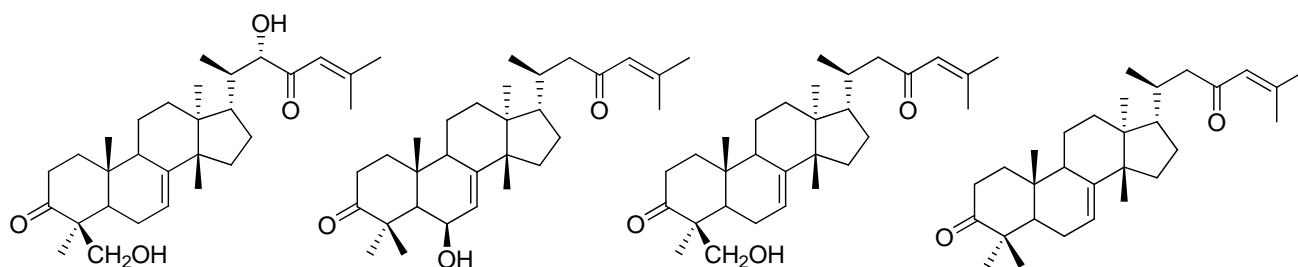


Cabralealactone (B59)

23(24→25)Abeo-20R,24-
dihydroxydammaran-3-one (B60)

Methylivorensate (B61)

Nymania-3 (B62)

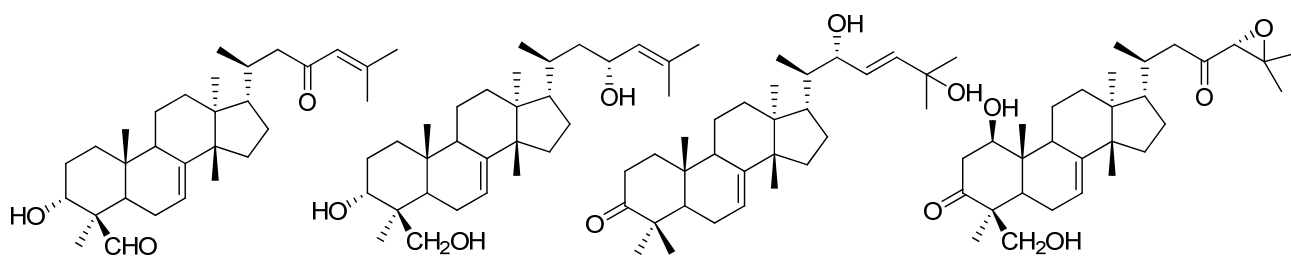


Dymacrin A (B63)

Dymacrin B (B64)

Dymacrin C (B65)

Dymacrin D (B66)

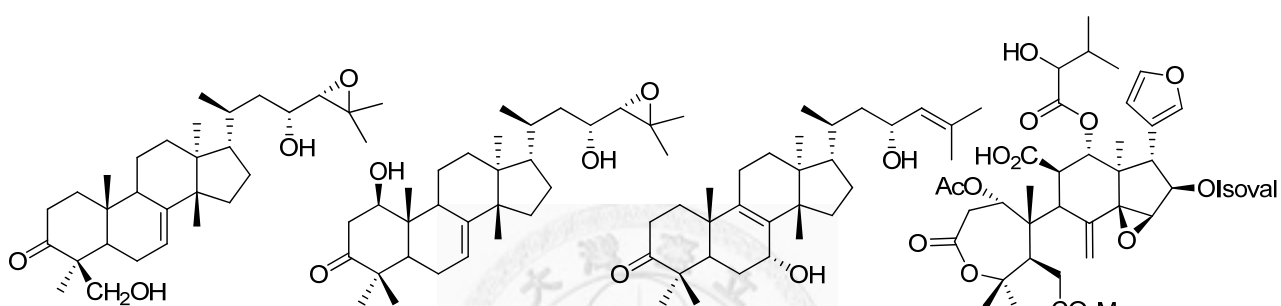


Dymacrin E (B67)

Dymacrin F (B68)

Dymacrin G (B69)

Dymacrin H (B70)

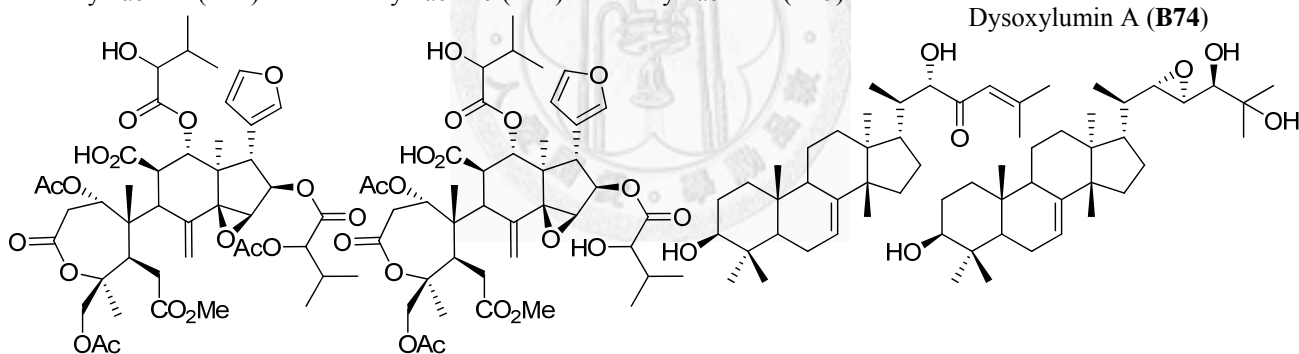


Dymacrin I (B71)

Dymacrin J (B72)

Dymacrin K (B73)

Dysoxylumin A (B74)

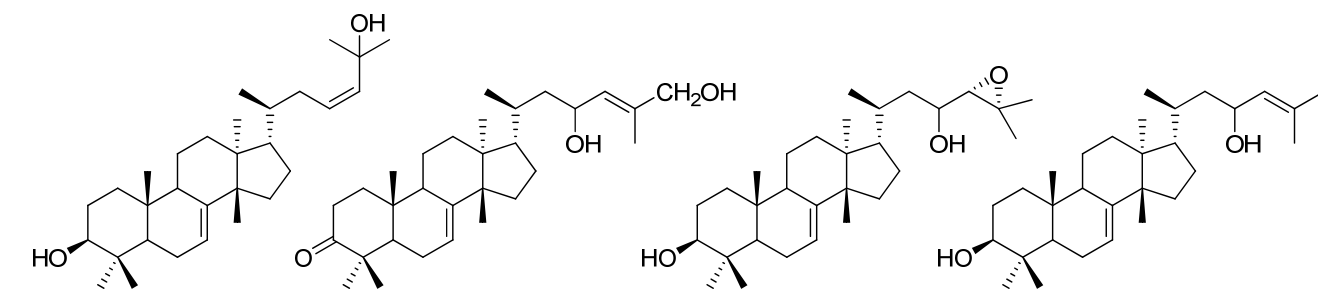


Dysoxylumin B (B75)

Dysoxylumin C (B76)

3β,22S-Dihydroxy-tirucalla-7,24-dien-23-one (B77)

22,23-Epoxy-tirucalla-7-ene-3β,24,25-triol (B78)

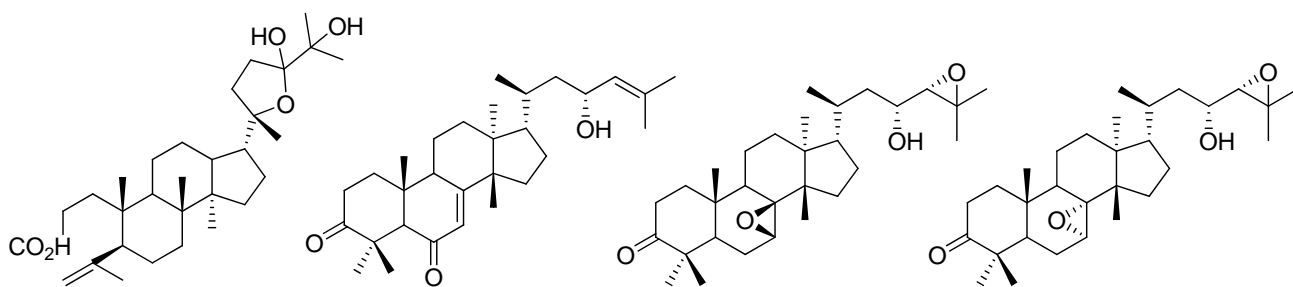


3β,25-Dihydroxy-tirucalla-7,23-diene (B79)

23,26-Dihydroxy-tirucalla-7,24-dien-3-one (B80)

24,25-Epoxy-3β,23-dihydroxy-7-tirucallene (B81)

Tirucalla-7,24-diene-3β,23-diol (B82)

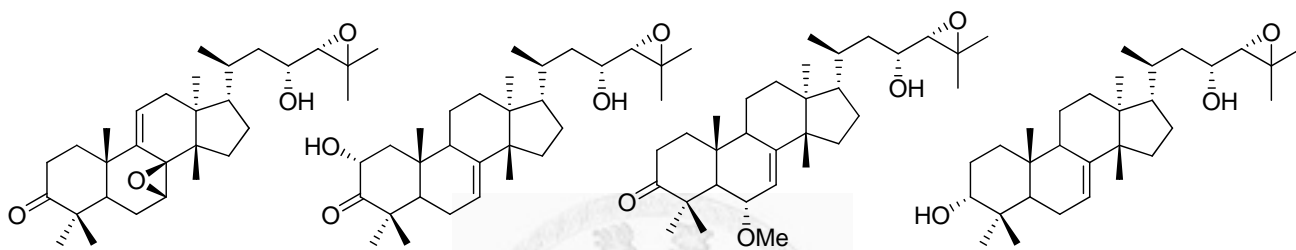


Aglinin A (B83)

Dyvariabilin A (B84)

Dyvariabilin B (B85)

Dyvariabilin C (B86)

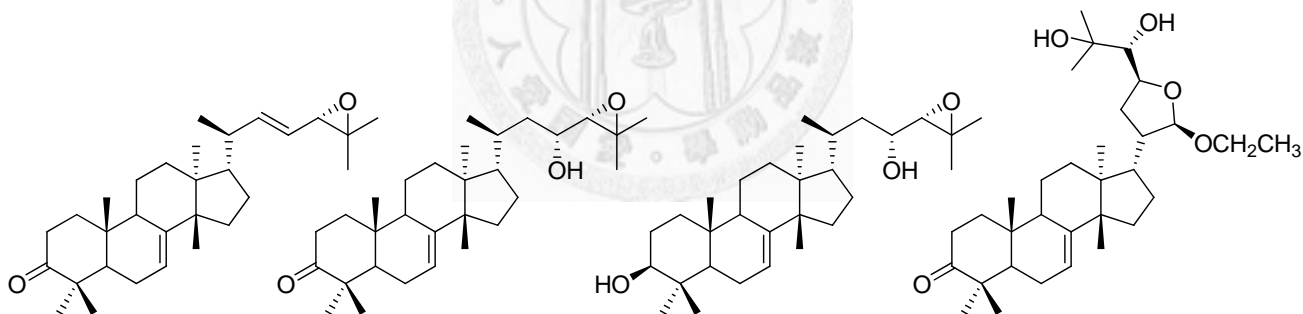


Dyvariabilin D (B87)

Dyvariabilin E (B88)

Dyvariabilin F (B89)

Dyvariabilin G (B90)

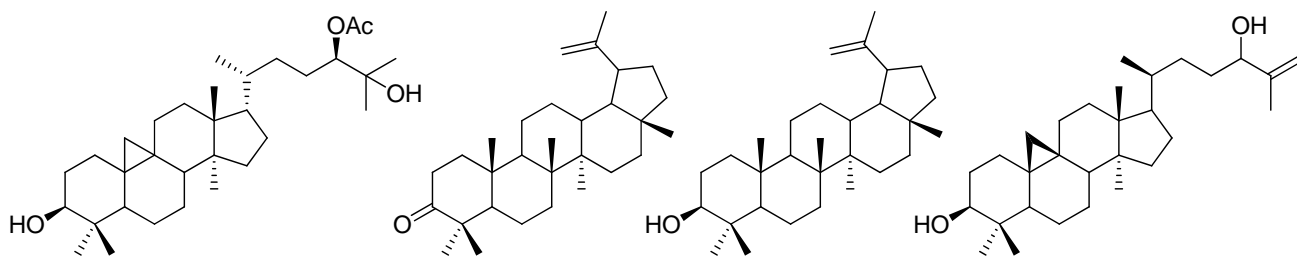


Dyvariabilin H (B91)

Niloticin (B92)

Dihydroniloticin (B93)

21R,23R-Epoxy-21α-ethoxy-24S,25-dihydroxyapotirucall-7-en-3-one (B94)

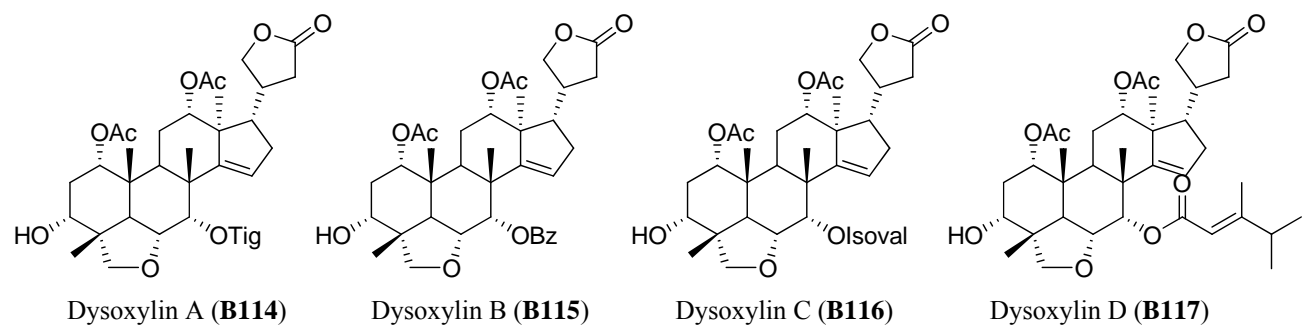
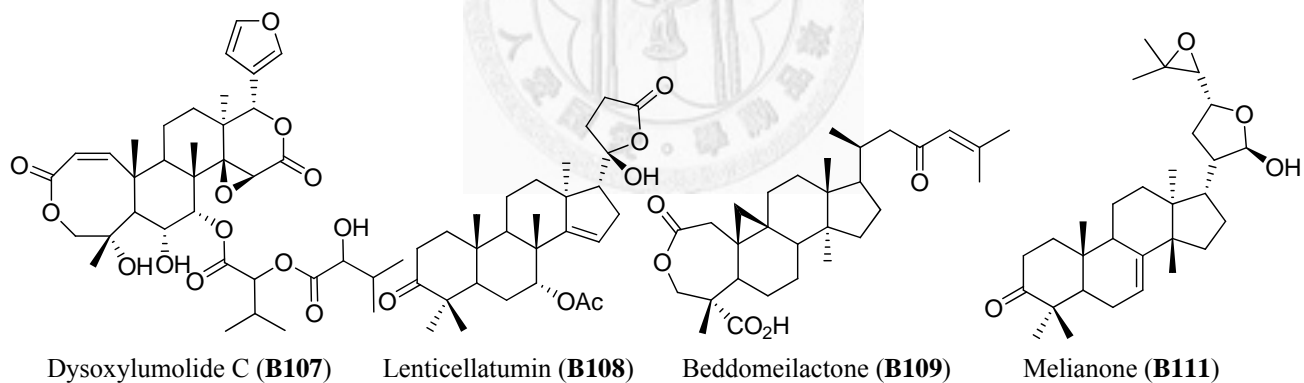
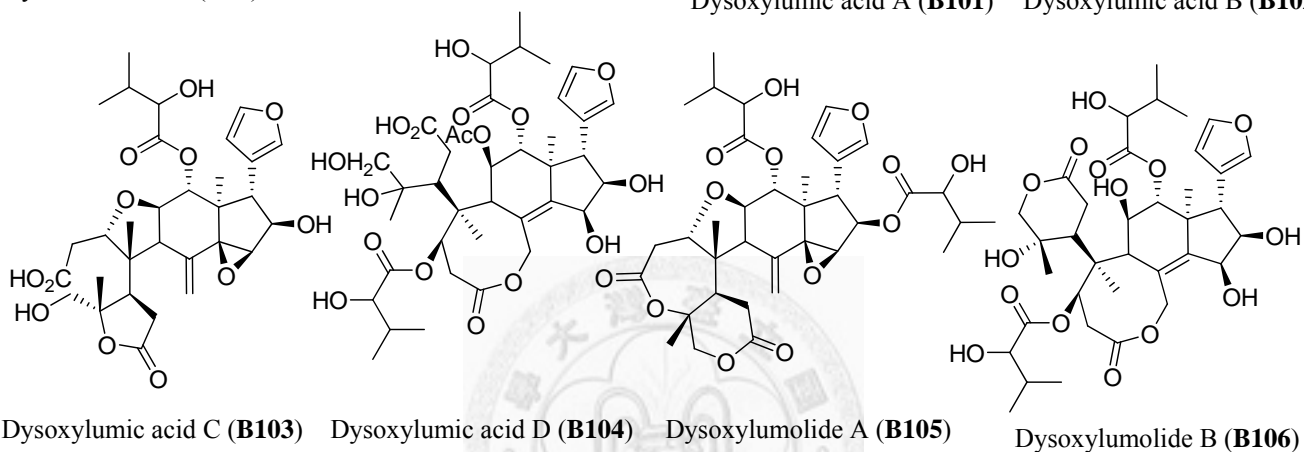
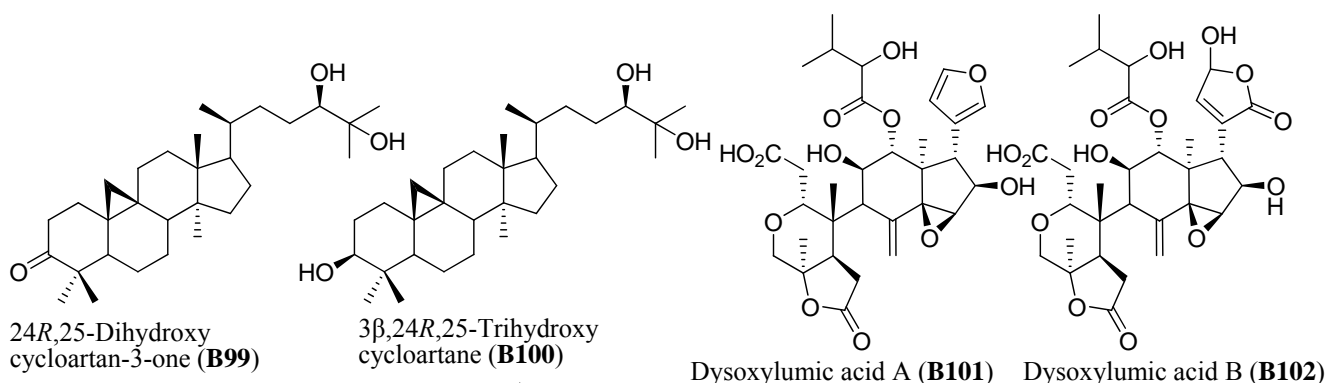


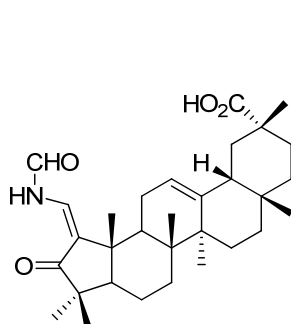
24R-Acetoxy-3β,25-dihydroxycycloartane (B95)

Lupeone (B96)

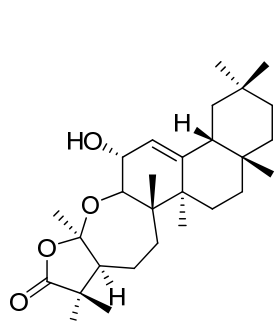
Lupeol (B97)

Cycloart-25-ene-3β,24-diol (B98)

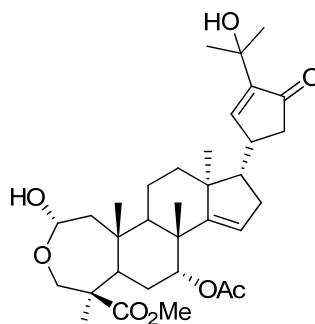




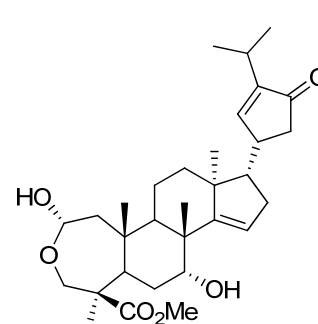
Dysoxyhainanin A (B118)



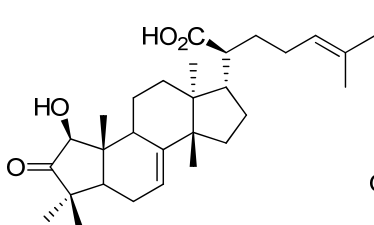
Dysoxyhainanin B (B119)



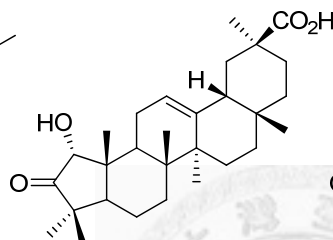
Acutaxyline A (B120)



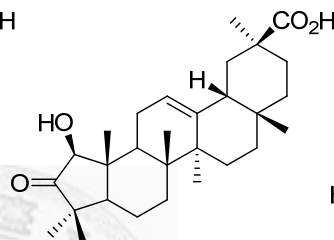
Acutaxyline B (B121)



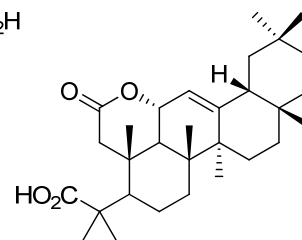
Dysoxyhainic acid A (B122)



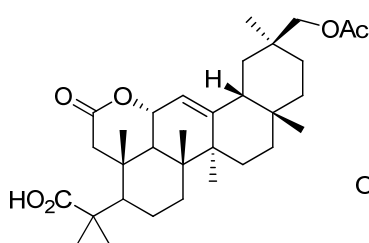
Dysoxyhainic acid B (B123)



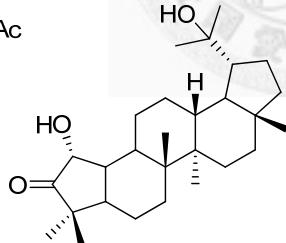
Dysoxyhainic acid C (B124)



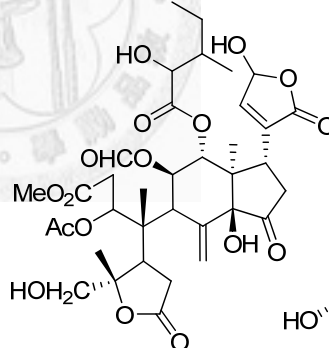
Dysoxyhainic acid D (B125)



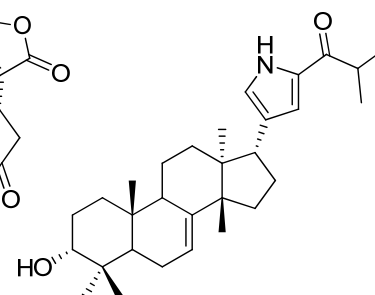
Dysoxyhainic acid E (B126)



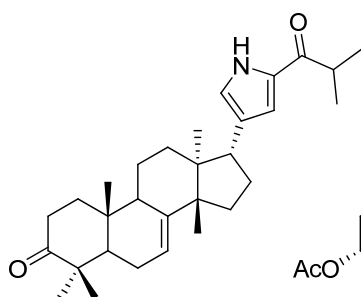
Dysoxyhainol (B127)



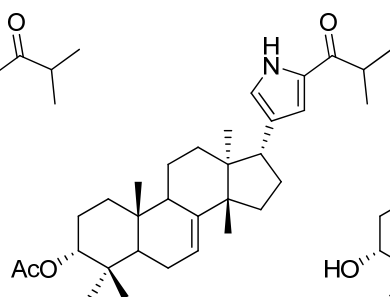
Gaudichaudysolin A (B128)



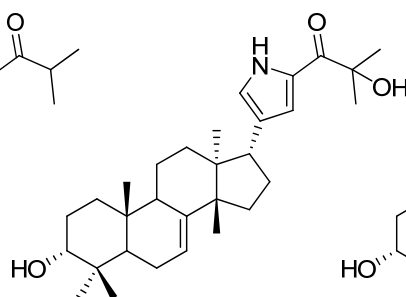
Laxiracemosin A (B129)



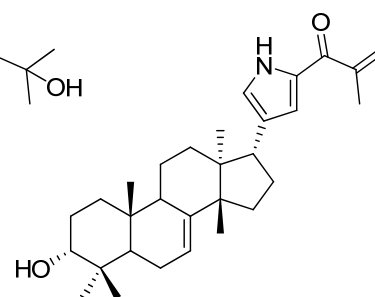
Laxiracemosin B (B130)



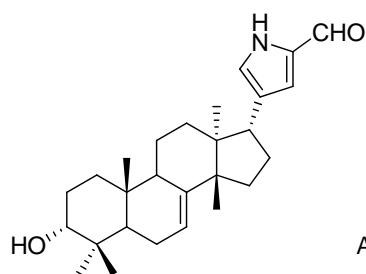
Laxiracemosin C (B131)



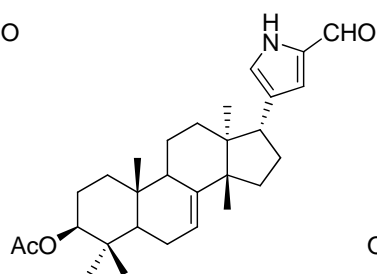
Laxiracemosin D (B132)



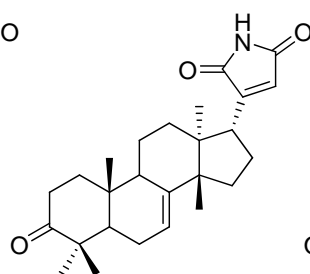
Laxiracemosin E (B133)



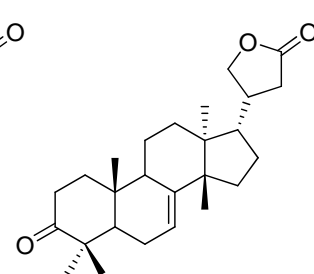
Laxiracemosin F (**B134**)



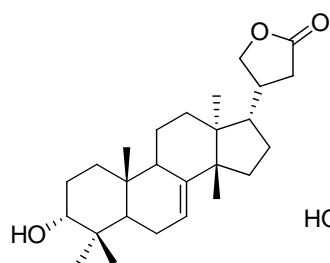
Laxiracemosin G (**B135**)



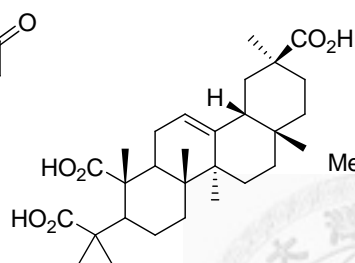
Laxiracemosin H (**B136**)



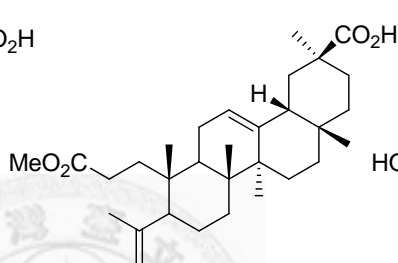
3-Oxo-24,25,26,27-tetranortirucall-7-ene-23(21)-lactone (**B137**)



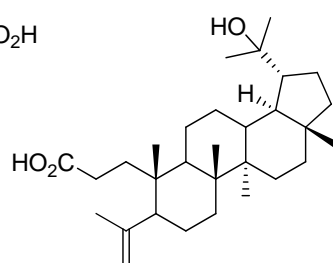
3-Hydroxy-24,25,26,27-tetranortirucall-7-ene-23(21)-lactone (**B138**)



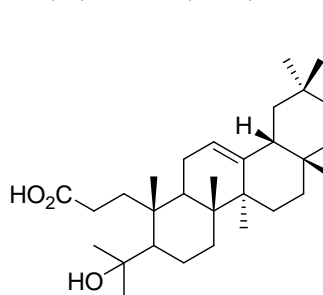
Dysoxyhainic acid F (**B142**)



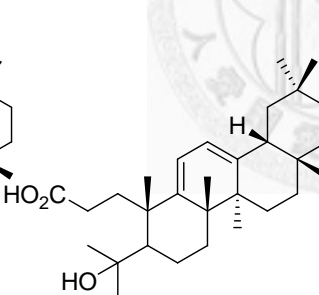
Dysoxyhainic acid G (**B143**)



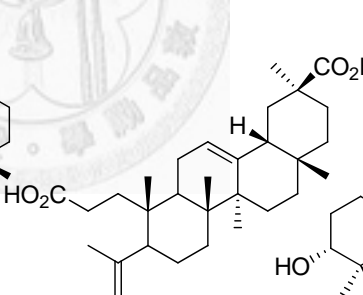
Dysoxyhainic acid H (**B144**)



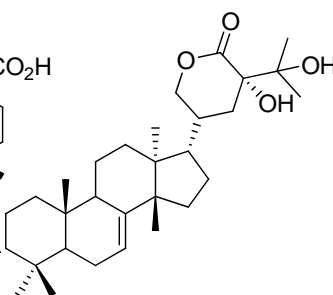
Dysoxyhainic acid I (**B145**)



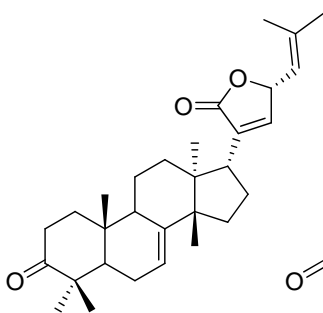
Dysoxyhainic acid J (**B146**)



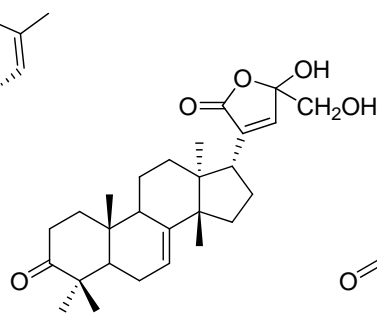
Koetjapic acid (**B147**)



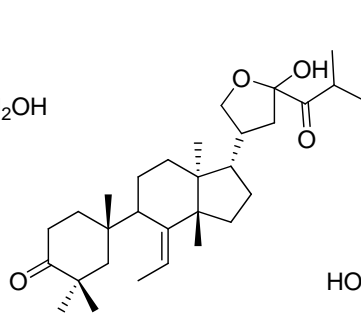
Dysolenticin A (**B148**)



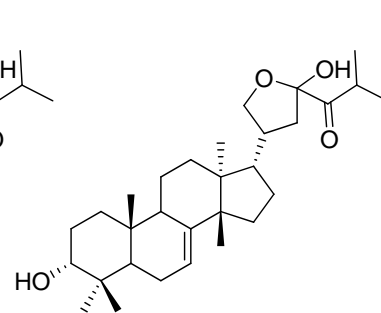
Dysolenticin B (**B149**)



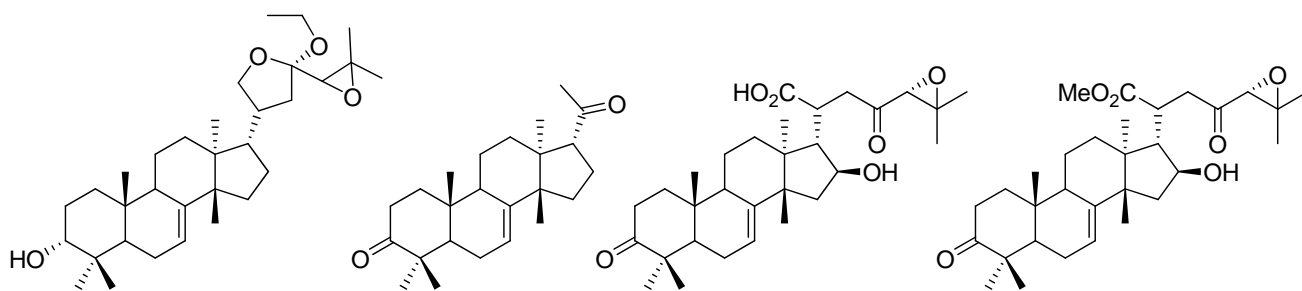
Dysolenticin C (**B150**)



Dysolenticin D (**B151**)



Dysolenticin E (**B152**)

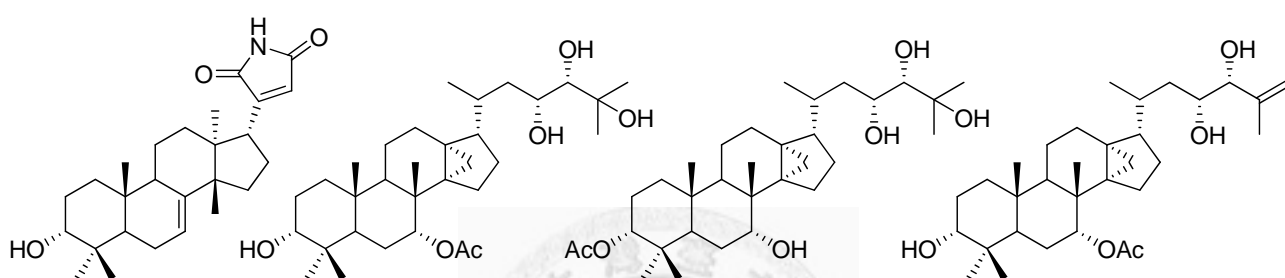


Dysolenticin F (B153)

Dysolenticin G (B154)

Dysolenticin H (B155)

Dysolenticin I (B156)

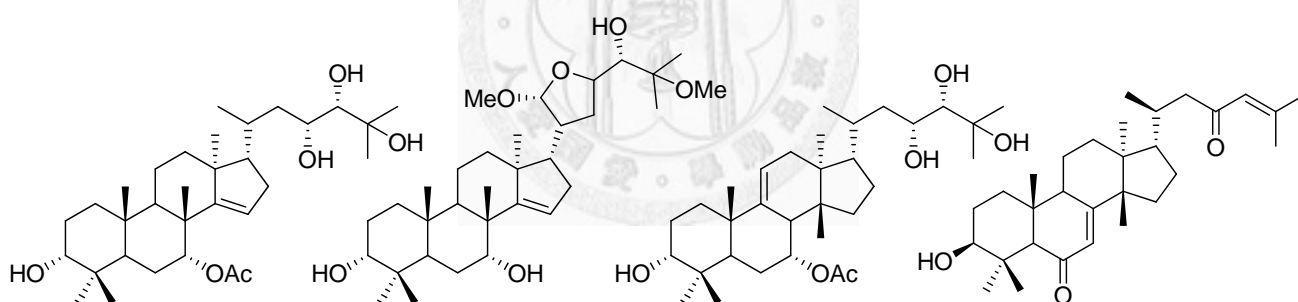


Dysolenticin J (B157)

Cumingianol A (B158)

Cumingianol B (B159)

Cumingianol C (B160)

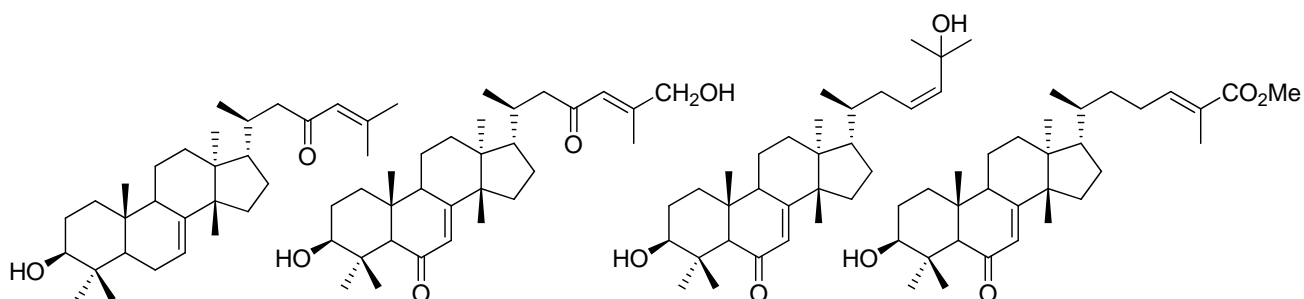


Cumingianol D (B161)

Cumingianol E (B162)

Cumingianol F (B163)

3β-Hydroxytirucalla-7,24-diene-6,23-dione (B164)

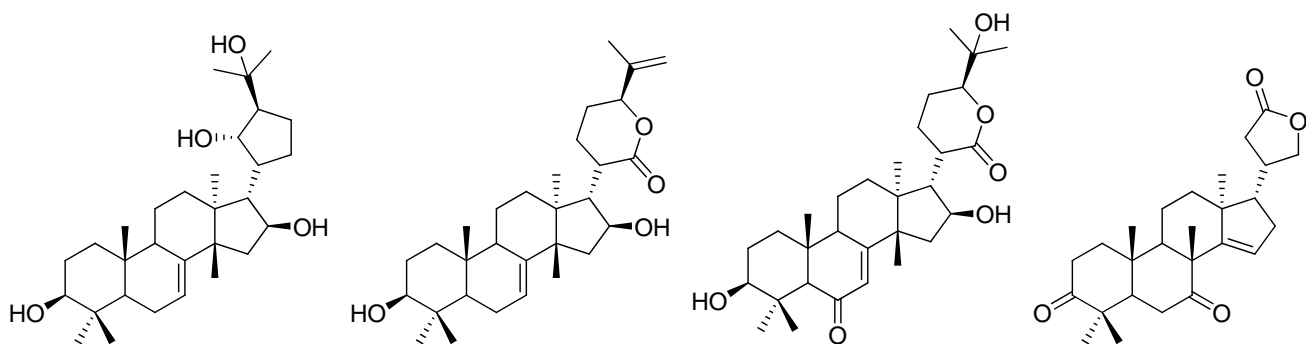


3β-Hydroxytirucalla-7,24-dien-23-one (B165)

3β,26-dihydroxytirucalla-7,24-diene-6,23-dione (B166)

(23Z)-3β,26-Dihydroxytirucalla-7,23-diene (B167)

Methyl 6-oxomastica-dienolate (B168)

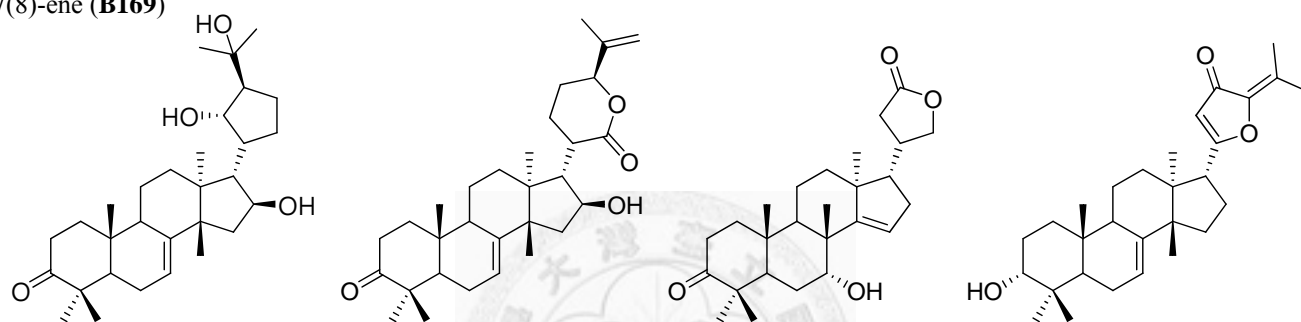


3 β ,16 β ,21 α ,25-Tetrahydroxy-20,24-cyclotirucalla-7(8)-ene (**B169**)

Dysoxylumstatin A (**B170**)

Dysoxylumstatin B (**B171**)

Dysoxylumstatin C (**B172**)

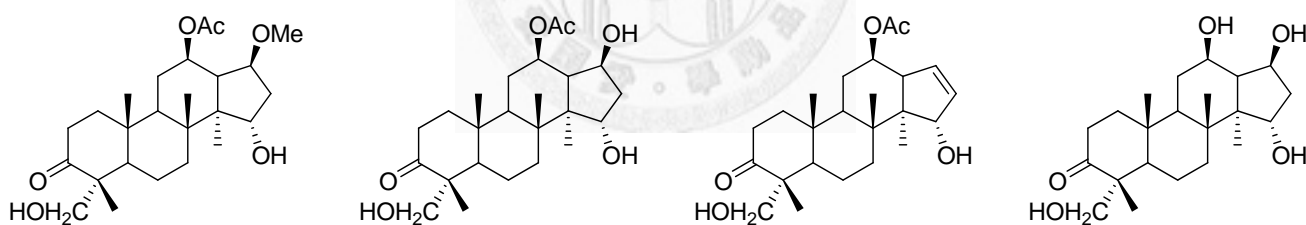


16 β ,21 α ,25-Trihydroxy-20,24-cyclotirucalla-7(8)-en-3-one (**B173**)

Dubione B (**B174**)

Meliatoosenin B (**B175**)

Dysoxylentin A (**B176**)

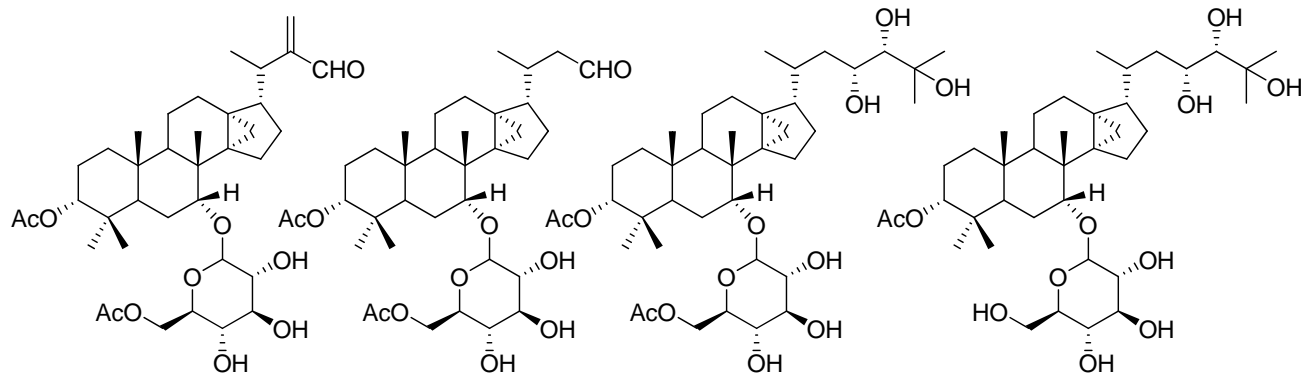


12 β -O-Acetyl-15 α ,28-dihydroxy-17 β -methoxy-3-oxo-20,21,22-23,24,25,26,27-octanordammanran (**B177**)

12 β -O-Acetyl-15 α ,17 β ,28-trihydroxy-3-oxo-20,21,22-23,24,25,26,27-octanordammanran (**B178**)

12 β -O-Acetyl-15 α ,28-dihydroxy-3-oxo-17-en-20,21,22-23,24,25,26,27-octanordammanran (**B179**)

12 β ,15 α ,17 β ,28-Tetrahydroxy-3-oxo-20,21,22-23,24,25,26,27-octanordammanran (**B180**)

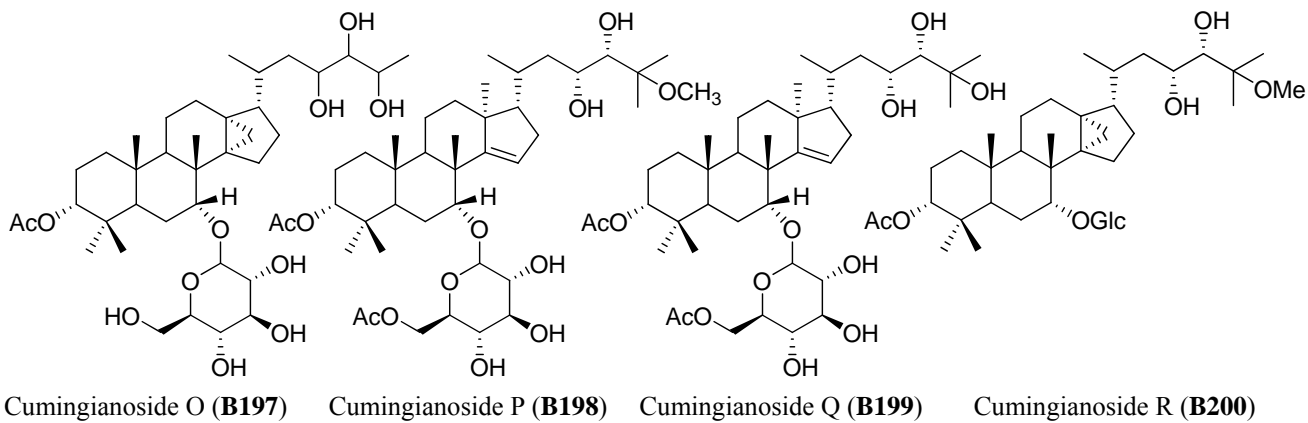
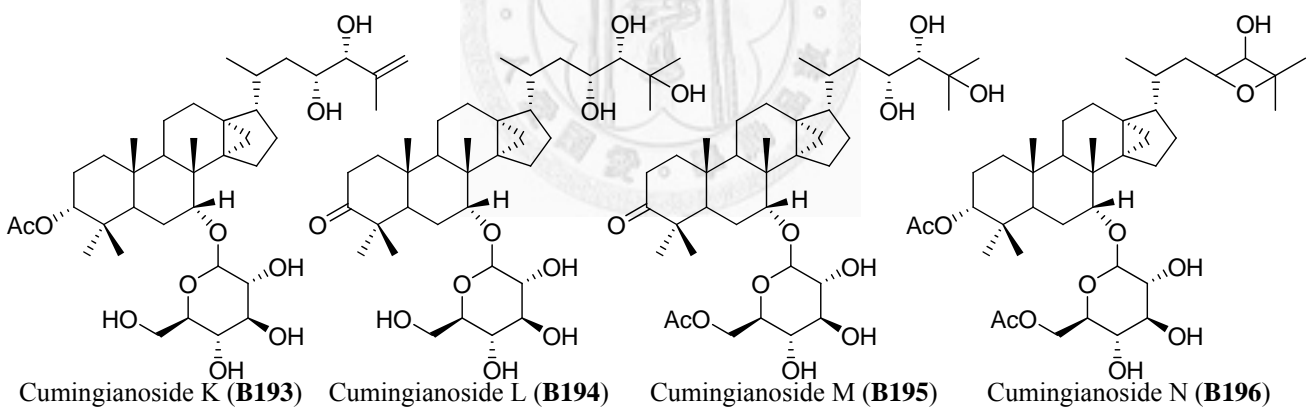
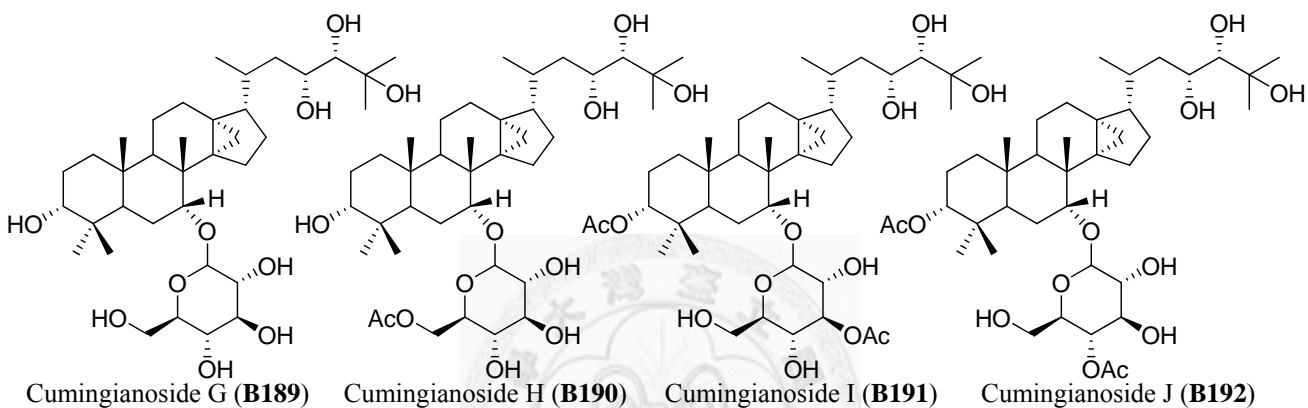
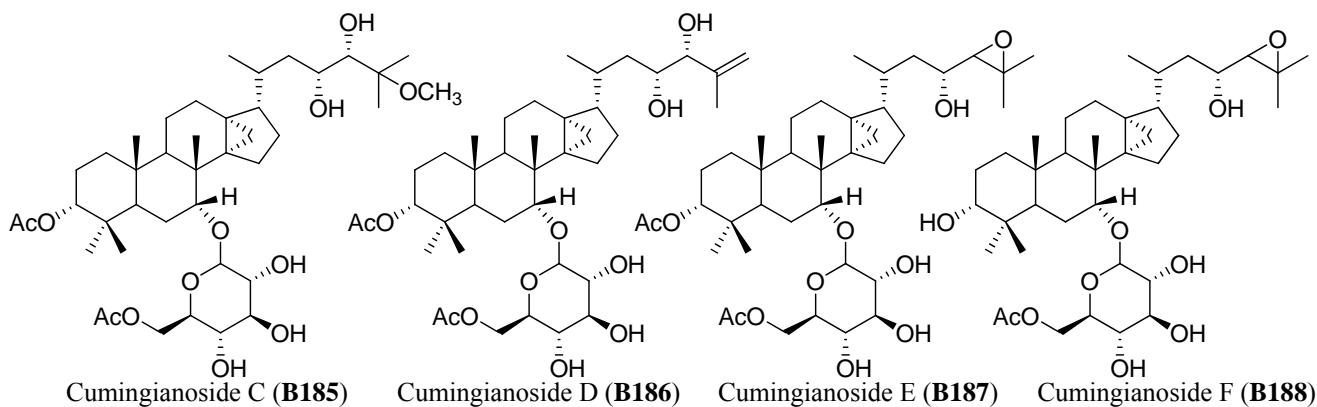


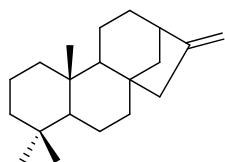
Cumindysoside A (**B181**)

Cumindysoside B (**B182**)

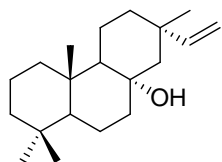
Cumingianoside A (**B183**)

Cumingianoside B (**B184**)

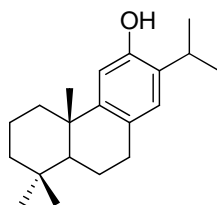




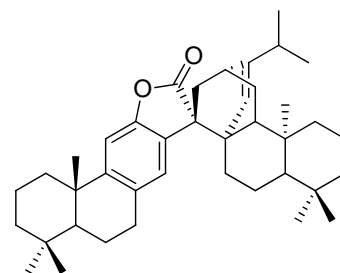
Phyllocladene (B201)



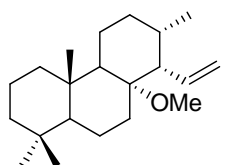
8β-Hydroxysandara-copimarene (B202)



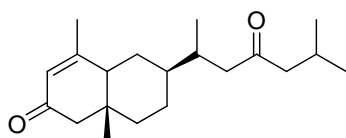
Ferruginol (B203)



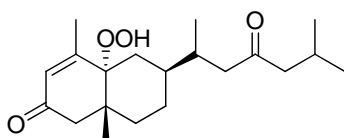
Ferrubietolide (B204)



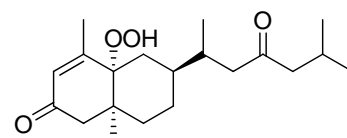
8β-Methoxysandara-copimarene (B205)



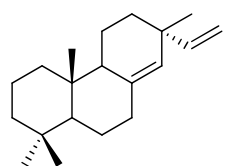
Dysokusone A (B206)



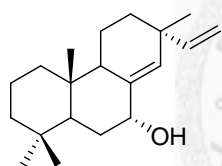
Dysokusone B (B207)



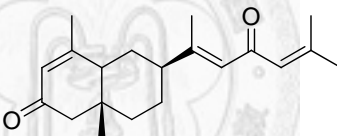
Dysokusone C (B208)



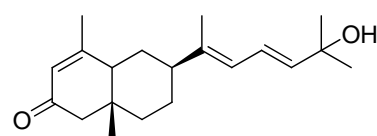
Isopimara-8(14),
15-diene (B209)



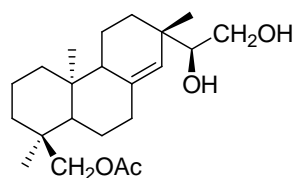
7α-Hydroxyisopimara-
8(14),15-diene (B210)



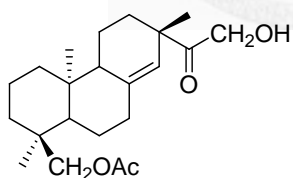
Dysokusone D (B211)



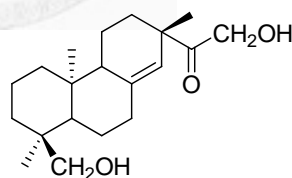
Dysokusone E (B212)



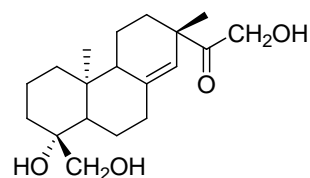
ent-18-Acetoxy-8(14)-
pimarene-15S,16-diol (B213)



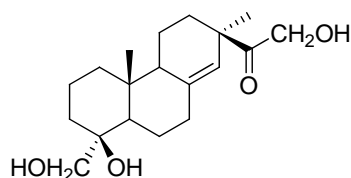
ent-18-Acetoxy-16-hydroxy-
8(14)-pimarene-15-one (B214)



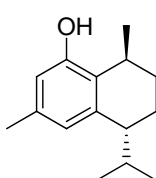
ent-16,18-Dihydroxy-8(14)-
pimarene-15-one (B215)



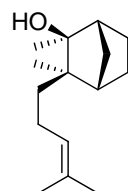
ent-19-Nor-4,16,18-trihydroxy-
8(14)-pimarene-15-one (B216)



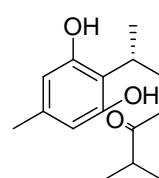
Dysoxylumin F (B217)



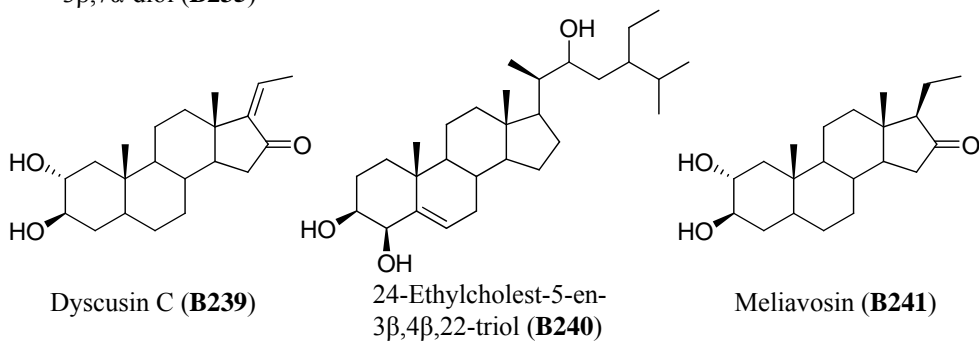
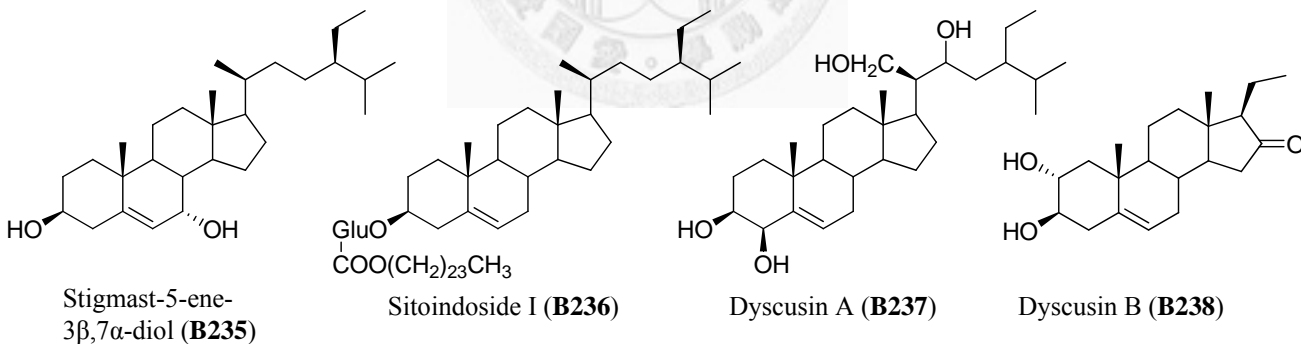
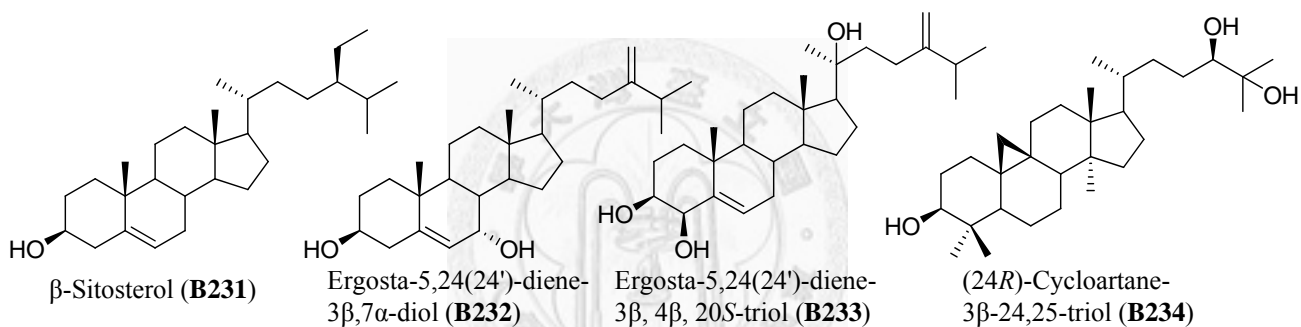
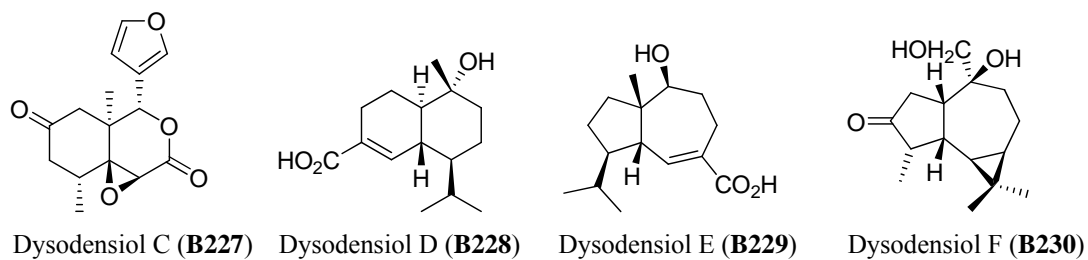
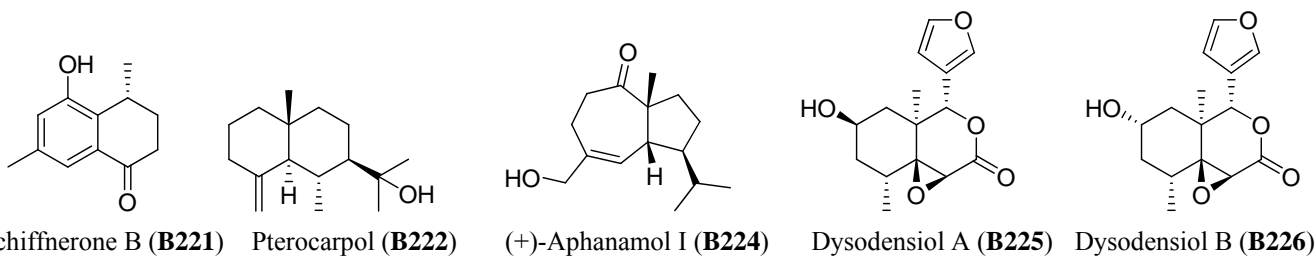
(+)-8-Hydroxycalamenene (B218)

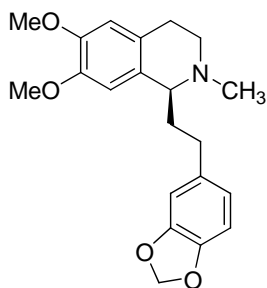


(2*S*,3*R*)-2,3-dimethyl-3-
(4-methyl-3-pentenyl)-2-
norbornanol (B219)

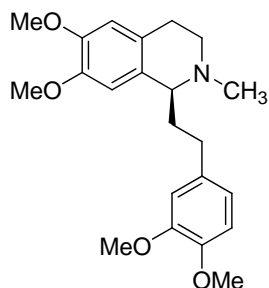


Schiffnerone A (B220)

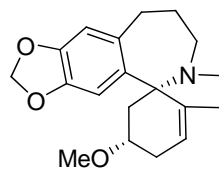




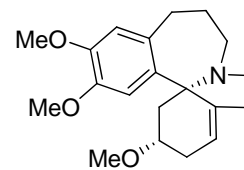
Dysoxylene (**B242**)



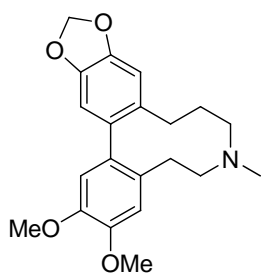
S-(+)-Homolaudanosine (**B243**)



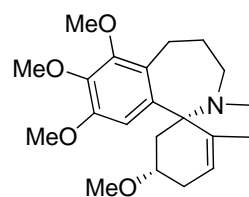
3-*epi*-Schelhammericine (**B244**)



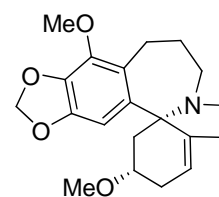
2,7-Dihydrohomorysotrine (**B245**)



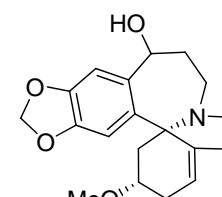
Dysazecine (**B246**)



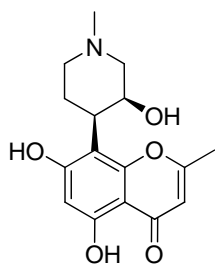
18-Methoxy-2,7-dihydrohomorysotrine (**B247**)



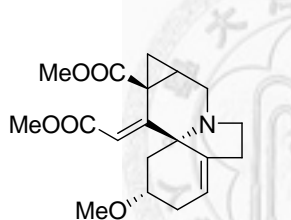
3-*epi*-18-Methoxy-schelhammericine (**B248**)



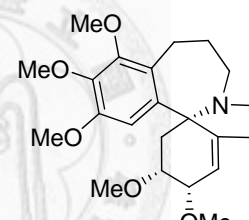
3-*epi*-12-Hydroxy-schelhammericine (**B249**)



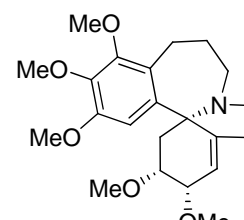
Rohitukine (**B250**)



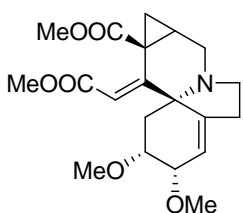
Lenticellarine (**B251**)



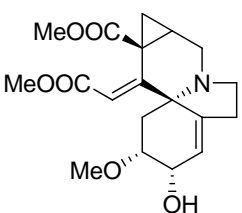
3-*epi*-2,18-Dimethoxy-schelhammericine (**B252**)



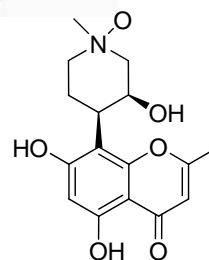
2- α -Methoxycomosivine (**B253**)



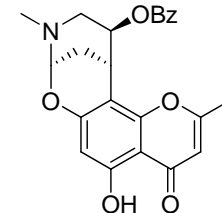
2- α -Methoxylenticellarine (**B254**)



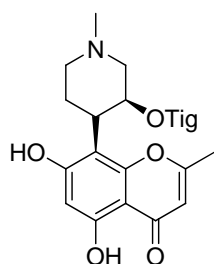
2- α -Hydroxylenticellarine (**B255**)



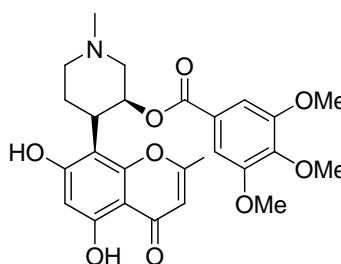
Rohitukine N-oxide (**B256**)



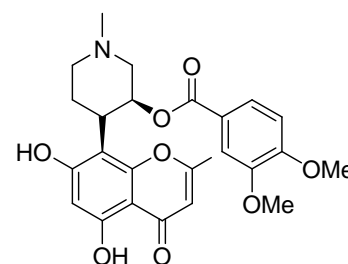
Chrotacumine A (**B257**)



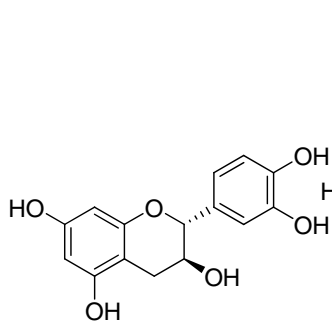
Chrotacumine B (**B258**)



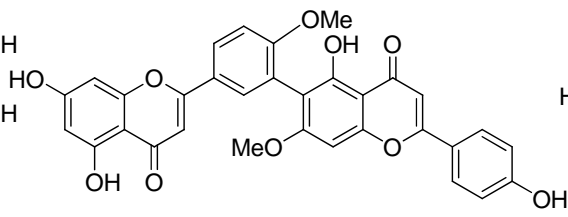
Chrotacumine C (**B259**)



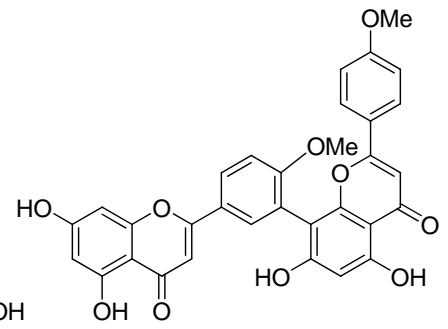
Chrotacumine D (**B260**)



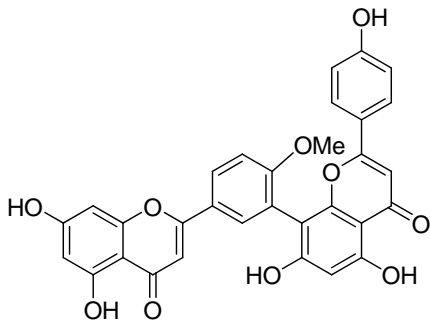
(+)-Catechin (B261)



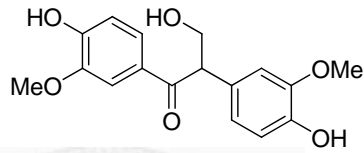
Robustaflavone 4',7''-dimethyl ether (B262)



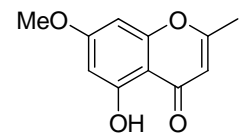
Isoginkgetin (B263)



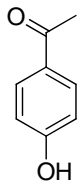
Bilobetin (B264)



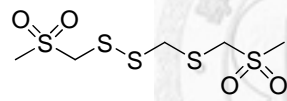
(+)-Evofofin B (B265)



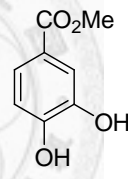
Eugenin (B266)



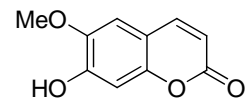
p-Hydroxyacetophenone (B267)



Dysoxysulfone (B268)



Methyl 3,4-dihydroxybenzoate (B269)



Scopoletin (B270)

第2節 材料與方法

第1項 材料介紹

控木屬(*Dysoxylum*)，喬木或小喬木，基數或偶數羽狀複葉，葉面無透明之線或腺點；花成錐狀，雙生或單生，花萼具四至五瓣，呈齒狀或近全緣、覆瓦狀；花瓣具三至六瓣，與雄蕊管上半部或下半部閉合或為分離狀態，呈鑷合狀或覆瓦狀。而雄蕊管口部呈圓柱、全緣、鋸齒狀或頓齒狀；花藥短，與附屬物相間插入雄蕊管喉部，隱沒或半外露；花盤口部呈分離狀，或長或短管狀、頓齒狀或全緣；子房通常呈二至五室；每室含一至二個胚珠，蒴果呈球形或梨形，革質，具二至五個瓣裂，室背開裂；種子呈假種皮狀或無、無胚乳；子葉疊生或併生，胚根朝上，近軸，藏於子葉內。目前約有 70 種，分布於馬來西亞、澳洲、紐西蘭與臺灣。而位於臺灣之控木屬共有四種，分別為蘭嶼檉木(*D. arborescens*)、蘭嶼控木(*D. cumingianum*)、紅果控木(*D. hongkongense*)、大花控木(*D. parasiticum*)¹⁹³。

本次研究之紅果控木(*Dysoxylum hongkongense*)，俗稱大葉棟樹、高士佛堅木、紅果堅木，生長習性為喬木，其葉形態呈小葉三至四對，倒卵狀長橢圓形或卵狀長橢圓形，先端銳尖至鈍，葉背無毛，小葉柄長約 10 mm；花呈圓錐花序，果實之稜不明顯，生長環境於臺灣南部與恆春半島低海拔森林中¹⁹⁴。

紅果控木分類地位如下：

Kingdom	Plantae 植物界
Phylum	Magnoliophyta 木蘭植物門
Class	Magnoliopsida 木蘭綱
Order	Sapindales 無患子目
Family	Meliaceae 楝科
Genus	<i>Dysoxylum</i> 控木屬
Species	<i>hongkongense</i> 紅果控木

第2項 分離流程

2010年七月期間採集獲得之紅果控木(*D. hongkongense*)，其枝葉乾重2.7公斤，經由酒精浸泡萃取三次並減壓濃縮後，得到粗萃物210公克，再將粗萃物以乙酸乙酯與水以1:1的比例進行液液分配萃取三次，獲得乙酸乙酯層與水層，乙酸乙酯層經減壓濃縮後獲得約146公克。其中乙酸乙酯層再以正己烷與75%甲醇進行第二次液液分配萃取，獲得甲醇層86公克與正己烷層60公克。而甲醇層接著利用快速管柱層析法，以粒徑小於0.063公釐之矽膠填充管柱，並以正己烷、乙酸乙酯與甲醇進行梯度沖提，先從100%正己烷逐漸提高極性至100%乙酸乙酯，再以100%甲醇沖提管柱，並以薄層色層分析法(TLC)檢測合併相同的極性片段，共獲得DA1-DA14共十四個分離片段。初步利用核磁共振光譜分析後，針對片段DA4(26.5 g)、DA5(6.2 g)、DA6(7.4 g)、DA9(2.4 g)、DA11(6.7 g)做進一步的分離純化。

D4片段取300 mg利用HPLC以正己烷與乙酸乙酯85:15進行沖提，得到新化合物**B1**(98.4 mg)，獲得之不純物再利用HPLC以二氯甲烷與乙酸乙酯80:20進行沖提，得到新化合物**B6**(6.5 mg)與化合物**B17** 3-Keto sclareolide(30.9 mg)。

D6 (7.4 g) 片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 95:5 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA6-3。DA6-3 (61 mg) 再利用矽膠管柱層析法，以正己烷與丙酮 97:3 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA6-3-3。DA6-3-3 (33 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 80:20 進行沖提，得到新化合物 **B3** (14.7 mg)。

D9 (2.4 g) 片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 60:40 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA9-8。DA9-8 (311 mg) 再利用矽膠管柱層析法，以正己烷與丙酮 80:20 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA9-8-4。DA9-8-4 (38 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 80:20 進行沖提，得到化合物 **B18** Isoscopoletin (2.4 mg)。

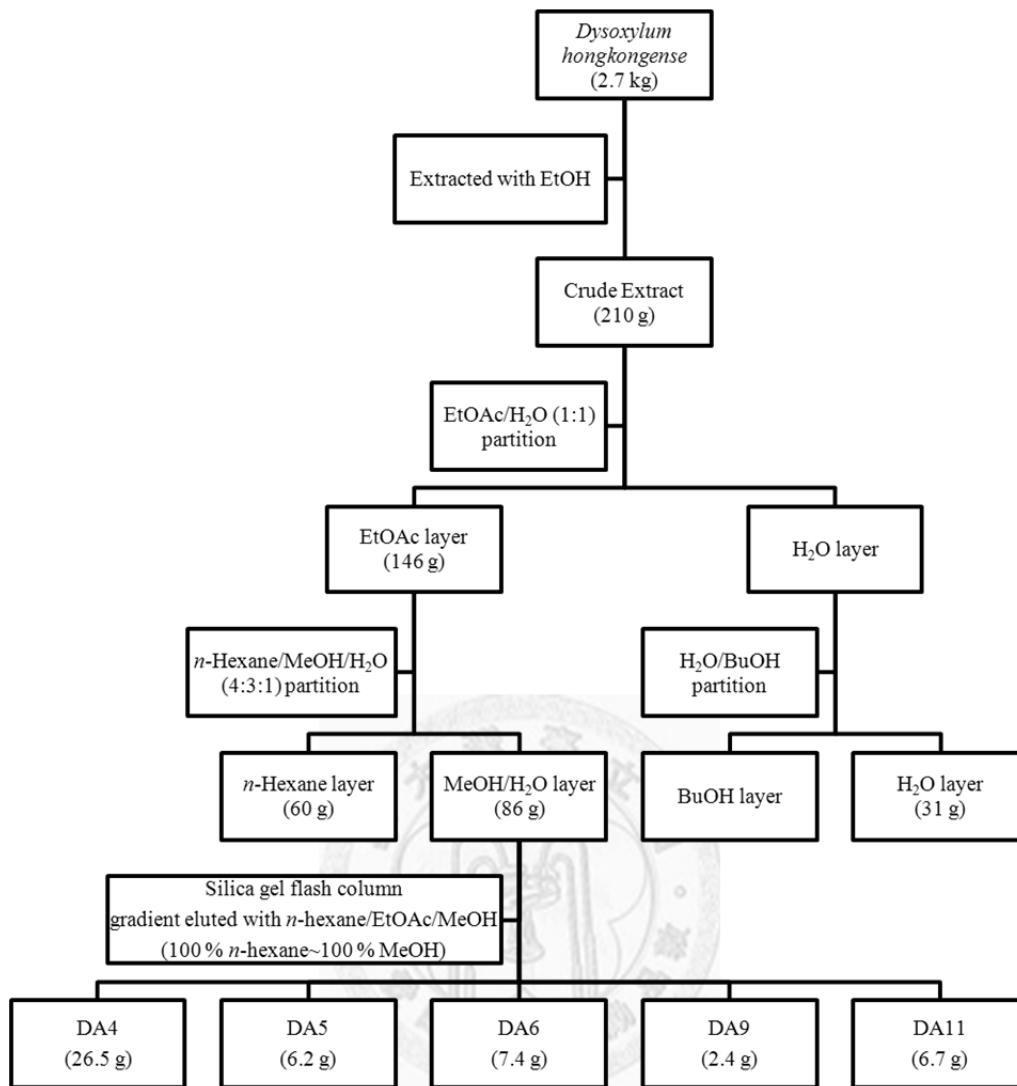
D11 (6.7 g) 片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 60:40 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，其中含有析出之結晶為化合物 **B16** 2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one (32.6 mg)，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA11-10。DA11-10 (201 mg) 再利用矽膠管柱層析法，以正己烷與丙酮 80:20 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA11-10-3。DA11-10-3 (69 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 30:70 進行沖提，得到新化合物 **B2** (13.6 mg)。

D5 (6.2 g) 片段利用矽膠管柱層析法，以正己烷與乙酸乙酯 85:15 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA5-8。DA5-8 (1.58 g) 再利用矽膠管柱層析法，以正己烷與丙酮 80:20 進行等度沖提，最後再以 100 % 甲醇沖提，經 TLC 檢測後得到分離片段 DA5-8-2 與 DA5-8-3。DA5-8-2 (1066 mg) 利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 65:35 進行沖提，獲得片段 DA5-8-2-3~8 仍皆為不純物。DA5-8-2-3 再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 85:15 進行沖提，得到新化合物 **B12** (4.4 mg) 與新化合物 **B13** (5.1 mg)。DA5-8-2-4 再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 85:15 進行沖提，獲得之不純物再以正己烷與丙酮 75:25 進行沖提，得到新化

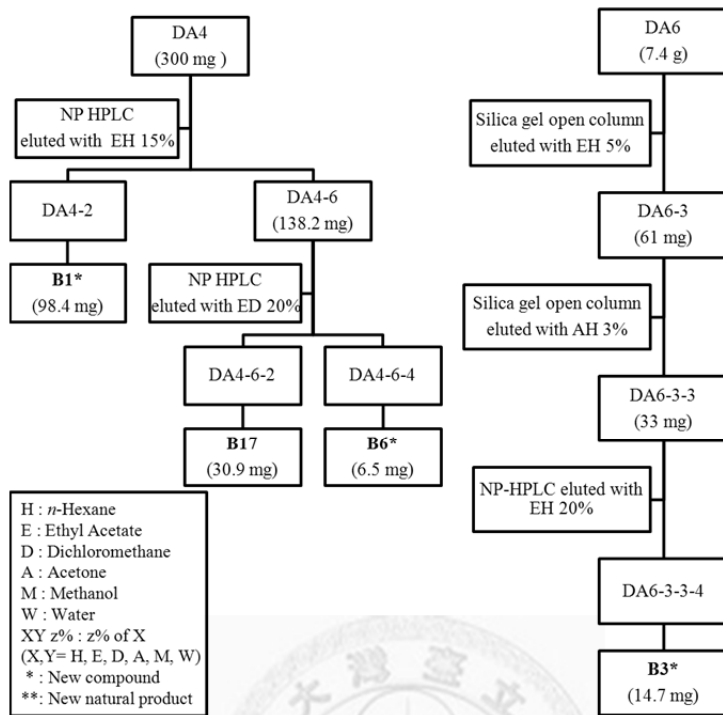
合物 **B11** (16.6 mg)。DA5-8-2-5 再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 87:13 進行沖提，得到首次從天然物分離之化合物 **B15** *cis*-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16-dion (7.6 mg)，剩下之不純物再以甲醇與水 80:20 進行沖提，得到新化合物 **B14** (77.1 mg)。DA5-8-2-6 再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 85:15 進行沖提，得到新化合物 **B9** (110.1 mg)。DA5-8-2-8 再利用 HPLC 以二氯甲烷與乙酸乙酯 80:20 進行沖提，獲得片段 DA5-8-2-8-4 與 DA5-8-2-8-8 仍皆為不純物。DA5-8-2-8-4 再以正己烷與丙酮 85:15 進行沖提，得到新化合物 **B7** (5.1 mg)與新化合物 **B8** (33.1 mg)。DA5-8-2-8-8 再以正己烷與丙酮 85:15 進行沖提，得到新化合物 **B4** (7.0 mg)與新化合物 **B5** (9.7 mg)。DA5-8-3 (312 mg)利用 HPLC 以正己烷與乙酸乙酯 55:45 進行沖提，得到新化合物 **B10** (14.2 mg)。

以下為紅果控木(*D. hongkongense*)枝葉之分離流程圖 I~IV

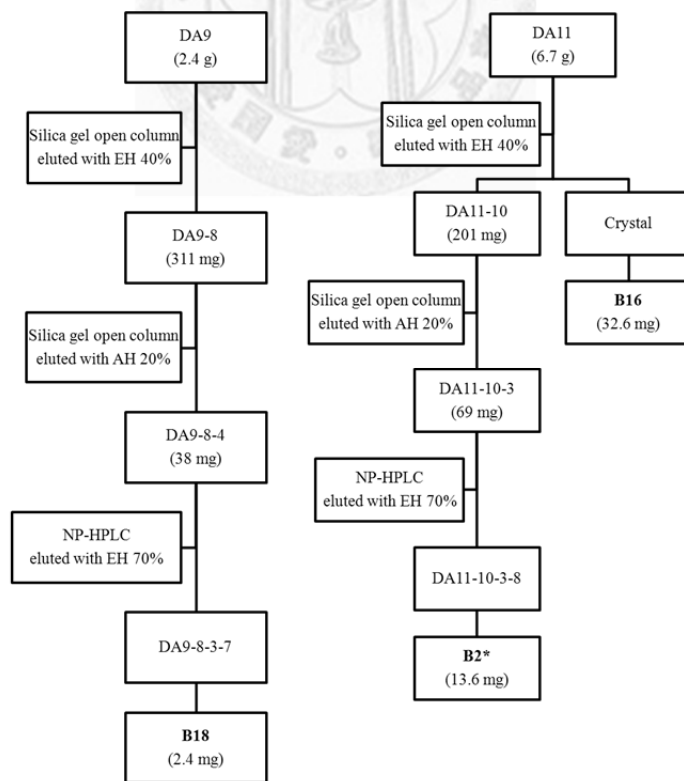




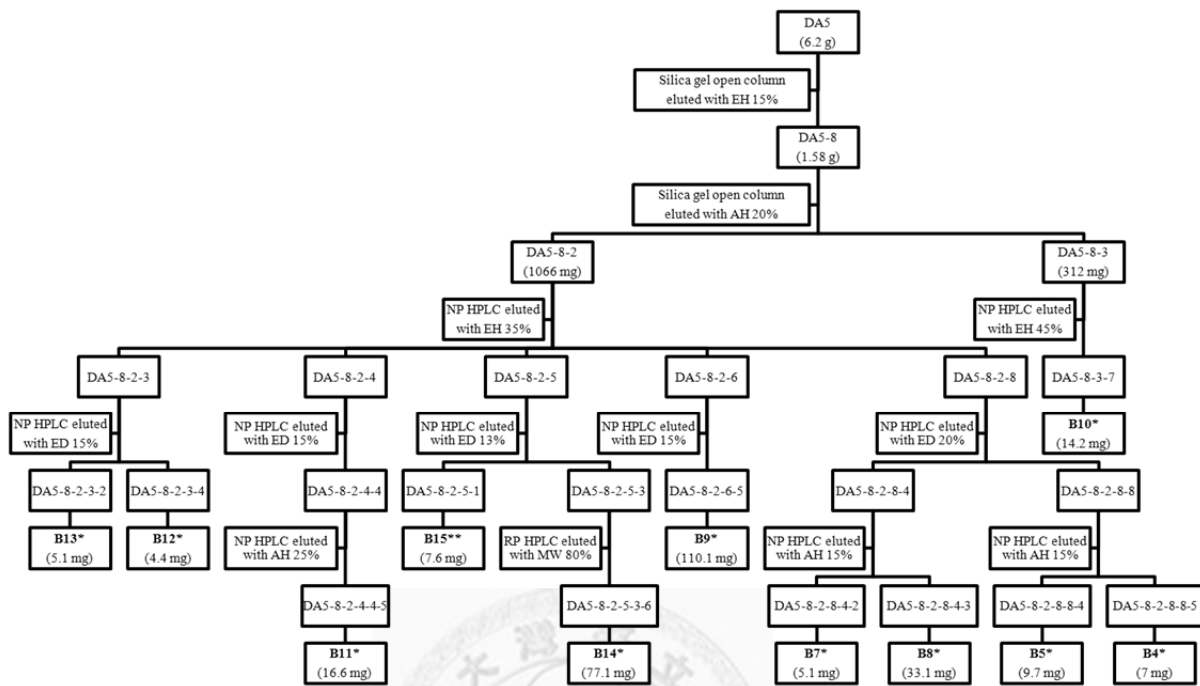
Scheme 6 紅果控木(*D. hongkongense*)枝葉分離流程 (I)



Scheme 7 紅果柃木(*D. hongkongense*)枝葉分離流程 (II)



Scheme 8 紅果柃木(*D. hongkongense*)枝葉分離流程 (III)



Scheme 9 紅果柃木(*D. hongkongense*)枝葉分離流程 (IV)

第3項 實驗儀器

同第1章第2節第3項(p.44)

第4項 實驗溶劑及矽膠

同第1章第2節第4項(p.46)

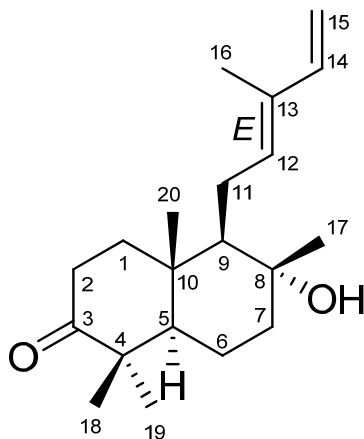
第5項 化合物之結構鑑定解析方法

同第1章第2節第5項(p.47)



第3節 實驗結果

第1項 化合物 **B1** (Dysongensin A)之結構解析



化合物 **B1** 為白色針狀，熔點為 68-69°C，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +29.2$ (c 0.26, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 327.2307 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B1-6)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_2$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3455 (羥基, m)、3086 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1702 (羰基, s)、1638 (雙鍵, m) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 232 nm 有吸收，推測化合物 **B1** 含有共軛雙鍵系統。

從氫圖譜(圖 B1-5)可初步得知有五個單峰甲基(δ_H 0.92, s; 0.98, s; 1.04, s; 1.17, s; 1.73, s)與四個雙鍵上的氫(δ_H 4.86, d, $J = 10.7$ Hz, H-15a; 5.01, d, $J = 17.4$ Hz, H-15b; 5.50, dd, $J = 7.1, 7.1$ Hz; 6.27, dd, $J = 17.4, 10.7$ Hz)。由碳圖譜可得知四個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 110.4, 132.4, 135.1, 141.1)與一個酮基(δ_C 216.7)，則含有兩組雙鍵，其中一個雙鍵(δ_C 110.4)經 DEPT 圖譜比對為末端雙鍵訊號，以上有 3 個不飽和度，因此推測具有雙環結構。配合 DEPT 圖譜比對可知五個甲基(δ_C 11.6, 14.8, 20.9, 23.6, 26.4)，另外還有五個亞甲基(δ_C 20.9, 24.0, 33.6, 38.4, 42.9)、兩個次甲基(δ_C 54.6, 60.6)與三個四級碳(δ_C 38.1, 47.0, 73.1)，其中 δ_C 73.1 屬較低磁場，推測接有羥基。最後再以 HMQC 圖譜(圖 B1-7)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 B1-9)可得知 H-1/H-2 之關聯性，而由 HMBC 圖譜(圖 B1-8)中可得知 H-18/C-3, C-4, C-19、H-19/C-3, C-5、H-20/C-1, C-5, C-10、H-1/C-5、H-2/C-3 等關聯性，其中三個甲基(C-18, C-19, C-20)的氫耦合分裂皆為單峰則推測鄰近碳皆應屬四級碳。綜合以上資訊推測為六員環結構，酮基在 C-3 位置，三個甲基在 C-18, C-19, C-20 之位置，其中 C-5 與 C-10 尚有一個取代基未確定。再由 HMBC 圖譜得知 H-20/C-9、H-17/C-7, C-8, C-9、H-7/C-5, C-6 等關聯性，綜合以上資訊推測為第二個六員環結構，其中 C-8 位置接有羥基與甲基(C-17)，並與第一個六員環共用 C-5 與 C-10 位置，其中 C-9 尚有一個取代基未確定。再透過 COSY 圖譜得知 H-11/H-9, H-12、H-14/H-15 之關聯性，與 HMBC 圖譜中得知 H-11/C-8、H-12/C-9, C-14、H-16/C-12, C-13, C-14、H-15/C-13 等關聯性，得知此側鏈接在第二個六員環 C-9 位置，其中甲基(C-16)的氫為單峰訊號可推測接在屬四級碳之雙鍵(C-13)位置，且含有一組末端雙鍵(C-14, C-15)，而 C-12 與 C-13 之雙鍵經 NOESY 圖譜(B1-10)中 H-12/H-14 之關聯性即可確定為 *E* 式，至此完整確定平面結構如圖 B1-1 所示。與文獻比對發現化合物 **B1** 與 *trans*-abienol 具有相同之骨架^{195, 196}，其碳值之比較如表四十二所示，B 環及其側鏈取代基之碳值皆相似，此類結構為 labdane 類型之雙萜類，其具有 A, B 雙環結構。

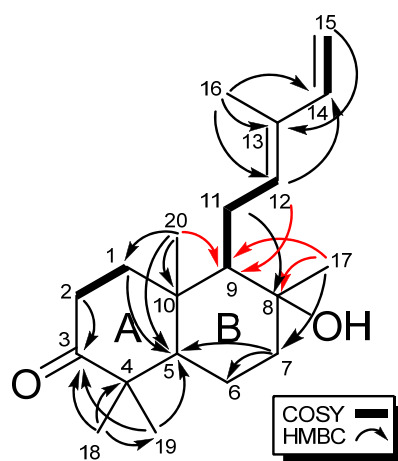


圖 B1-1 化合物 **B1** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 **B1** 之比旋光度為 $[\alpha]_D^{23} +19.9$ (CHCl_3)，當與 *trans*-abienol 比旋光度 $[\alpha]_D^{24} +29$ 同為正值時，因而可推測具有相同之位向如圖 B1-2 所示。

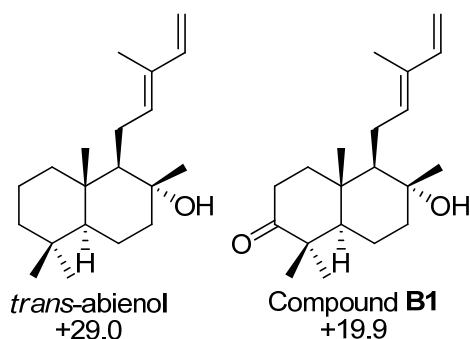


圖 B1-2 化合物 **B1** 之比旋光度比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B1-10)中可得知 H-19/H-5, H-6 α /H-18/H-6 β 、H-20/H-2 β , H-6 β , H-11, H-17、H-17/H-6 β , H-7 β , H-11、H-5/H-7 α 、H-16/H-15b 之關聯性，可推測 A, B 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，側鏈為 β -赤道向，一個甲基(C-19)與羥基(OH-8)為 α -赤道向。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(37.9247 kcal/mol)之立體結構如圖 B1-3 所示，其構形符合由旋光度所推測之位向。

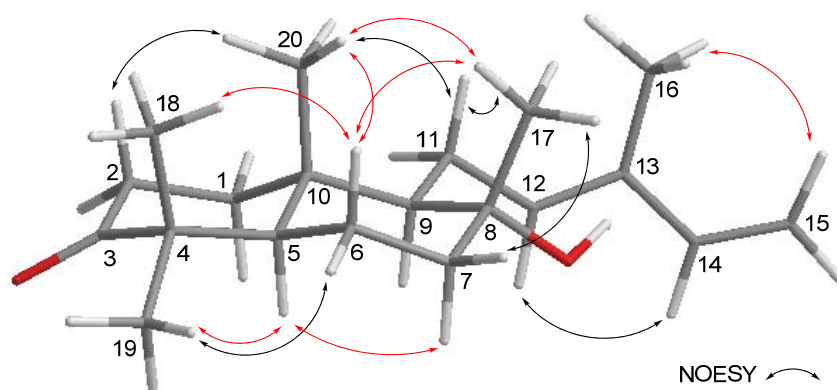
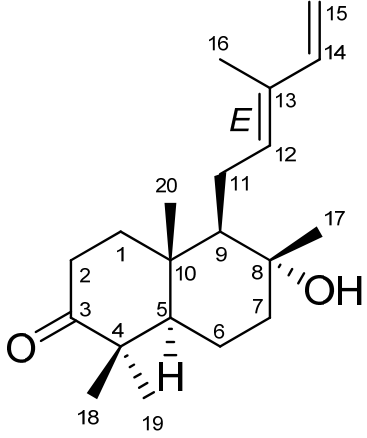


圖 B1-3 化合物 **B1** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

而絕對立體結構則由 CD 光譜中 λ 279 nm 有 positive Cotton effect，根據 octant rule¹⁹⁷，在 300 nm 附近有飽和酮基的 $n \rightarrow \pi^*$ transition，則可推測其投影如圖 B1-4

表 四十二、Dysongensin A (**B1**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)

	Compound B1		<i>trans</i> -Abienol	
	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$	
 <p> $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ mp 68-69°C $[\alpha]_D^{24} +29.2$ (<i>c</i> 0.26, MeOH) IR (neat) ν_{max} 3455、3086、 1702、1638 cm^{-1} UV (MeOH) λ_{max} (logϵ) 232 (4.60) nm HRESIMS <i>m/z</i> 327.2307 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Na}$, 327.2294) CD (<i>c</i> 0.06, MeOH) $[\theta]_{228}$ +24038, $[\theta]_{255} +1537$, $[\theta]_{279}$ +4741 </p>	1 α	1.49 m	38.4 (CH ₂)	40.1 (CH ₂)
	1 β	1.85 m		
	2 α	2.36 m	33.6 (CH ₂)	18.6 (CH ₂)
	2 β	2.47 ddd (16.0, 10.4, 7.3)		
	3		216.7 (C)	41.9 (CH ₂)
	4		47.0 (C)	33.2 (C)
	5	1.47 m	54.6 (CH)	56.1 (CH)
	6 β	1.38 m	20.9 (CH ₂)	20.4 (CH ₂)
	6 α	1.55 m		
	7 α	1.42 m	42.9 (CH ₂)	44.1 (CH ₂)
	7 β	1.85 m		
	8		73.1 (C)	73.7 (C)
	9	1.37 m	60.6 (CH)	62.2 (CH)
	10		38.1 (C)	38.9 (C)
	11	2.16 m 2.39 m	24.0 (CH ₂)	24.0 (CH ₂)
	12	5.50 t (7.1)	135.1 (CH)	136.4 (CH)
	13		132.4 (C)	132.1 (C)
	14	6.27 dd (17.4, 10.7)	141.1 (CH)	141.7 (CH)
	15a	4.86 d (10.7)	110.4 (CH ₂)	110.0 (CH ₂)
	15b	5.01 d (17.4)		
16	1.73 s	11.6 (CH ₃)	11.8 (CH ₃)	
17	1.17 s	23.6 (CH ₃)	24.1 (CH ₃)	
18	0.98 s	20.9 (CH ₃)	21.6 (CH ₃)	
19	1.04 s	26.4 (CH ₃)	33.5 (CH ₃)	
20	0.92 s	14.8 (CH ₃)	15.4 (CH ₃)	

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^c Measured at 25 MHz in CDCl_3

^1H spectrum of Dy4-2 Major (DA1*)

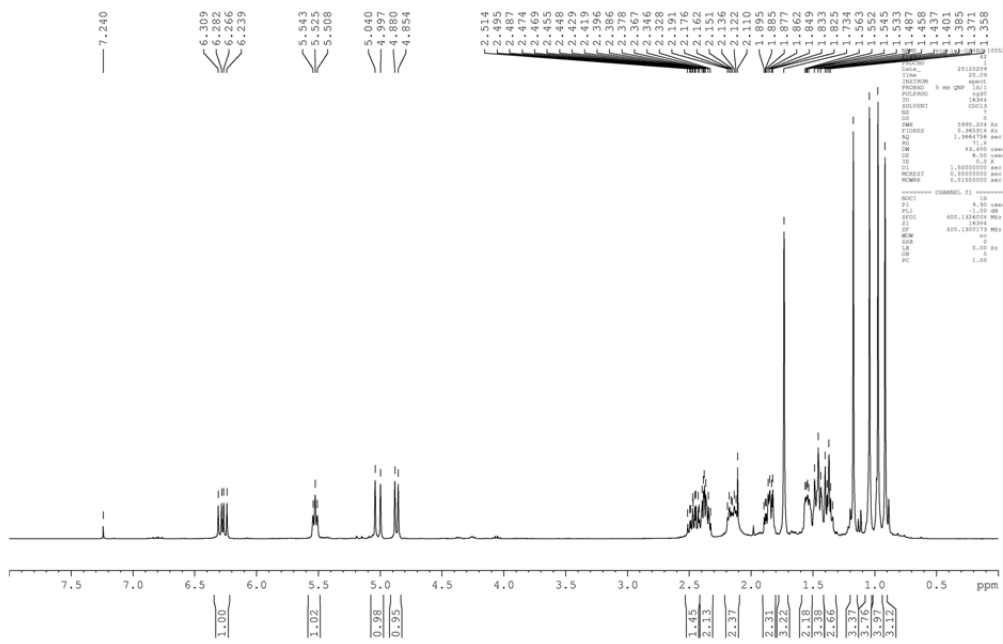


圖 B1-5 化合物 **B1** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

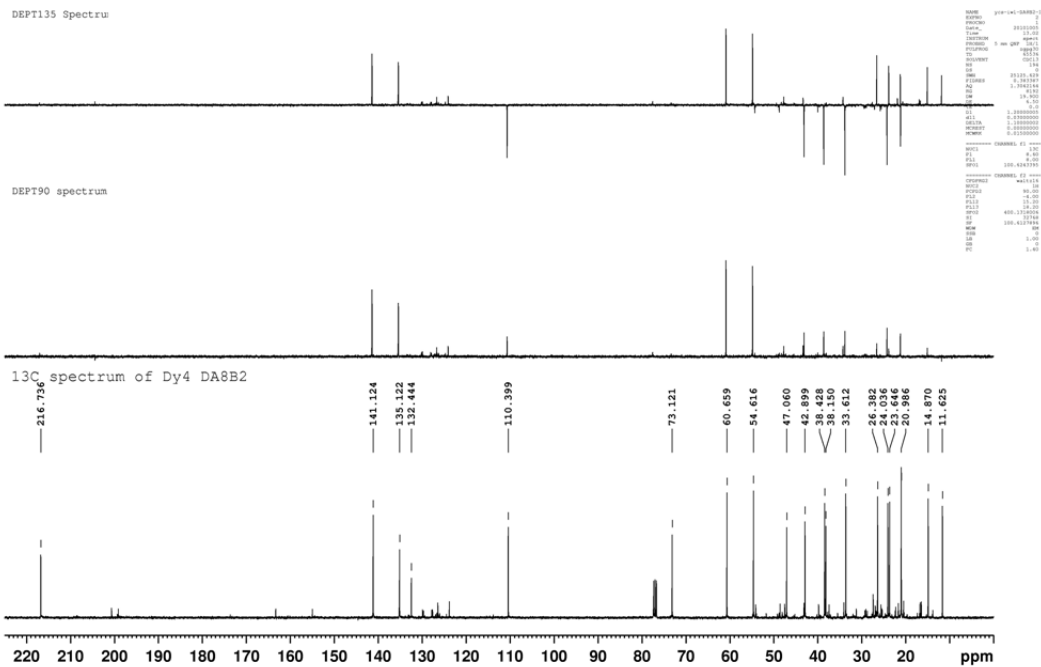


圖 B1-6 化合物 **B1** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC spectrum of Dy4 DA8B2

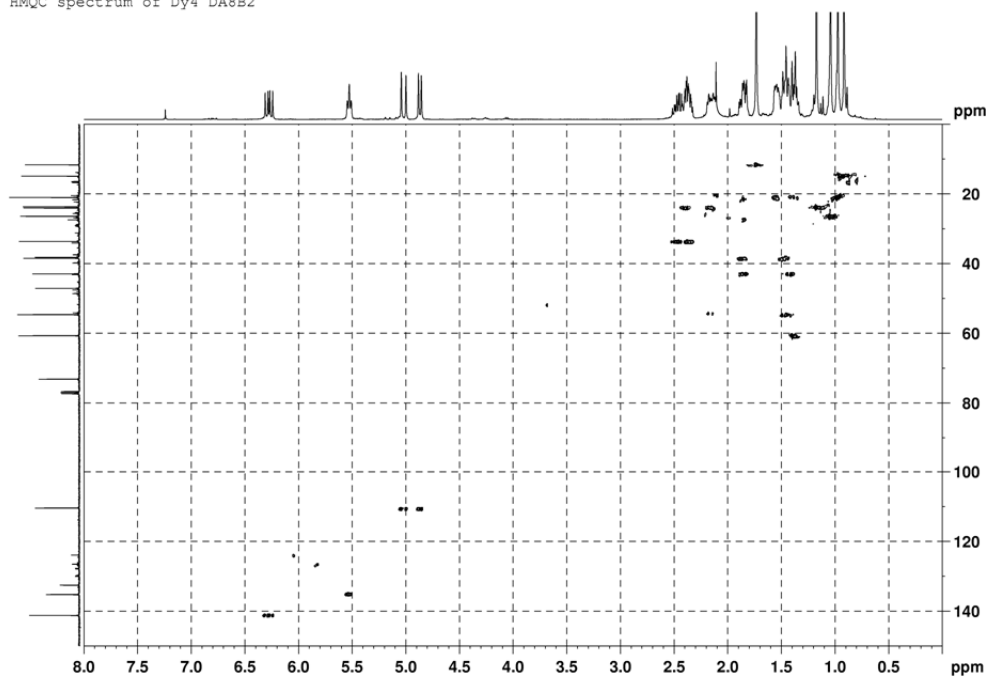


圖 B1- 7 化合物 **B1** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

HMBC spectrum of Dy4 DA8B2

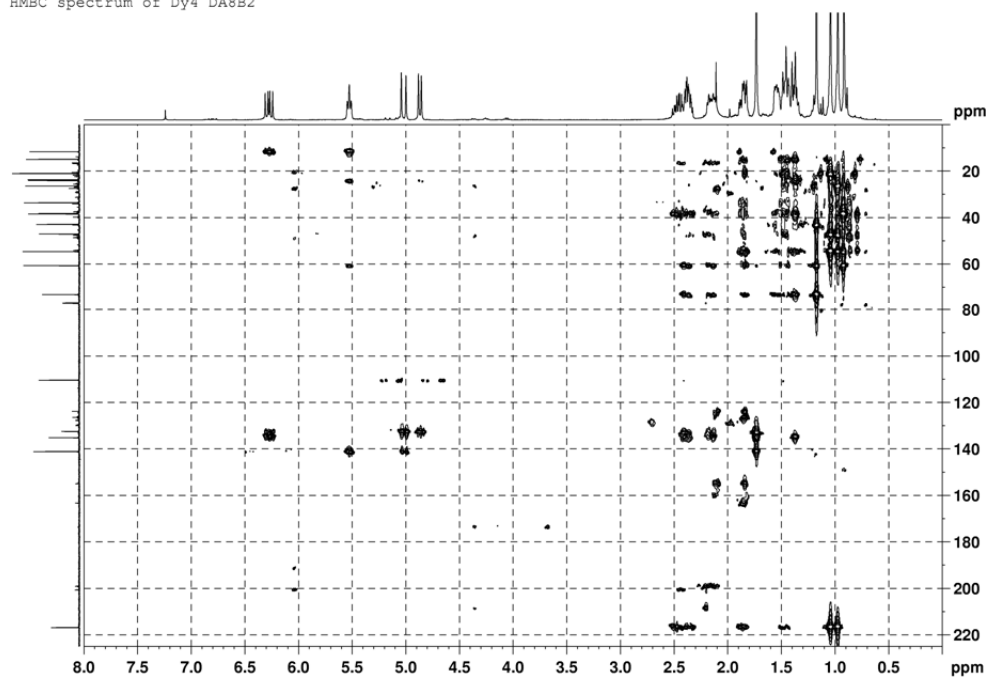


圖 B1- 8 化合物 **B1** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

COSY spectrum of Dy4 DB8B2

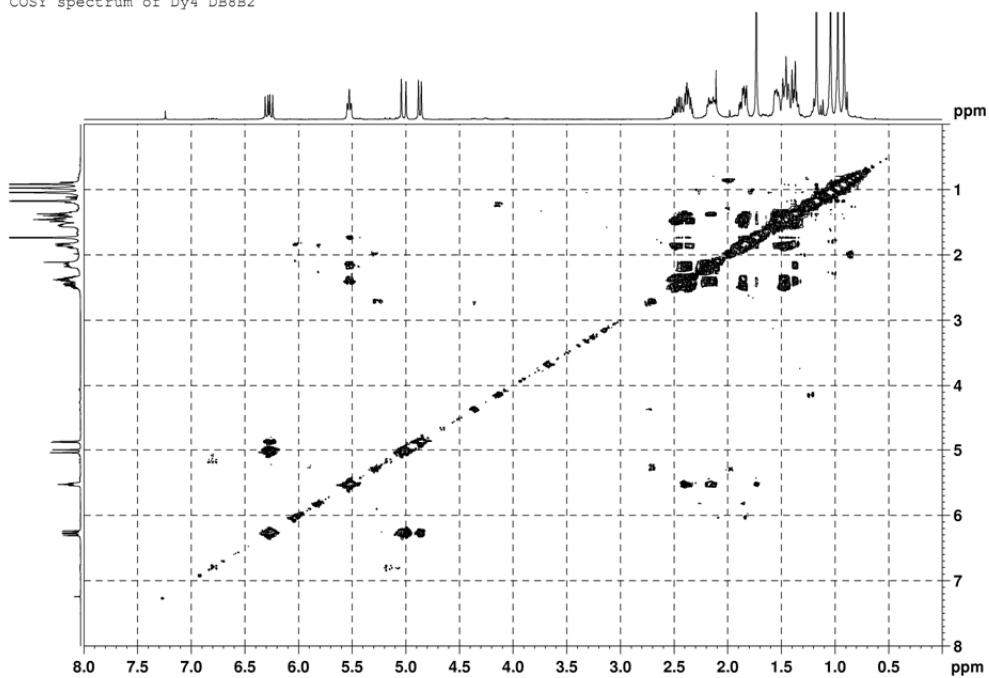


圖 B1-9 化合物 **B1** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of Dy4 DB8B2

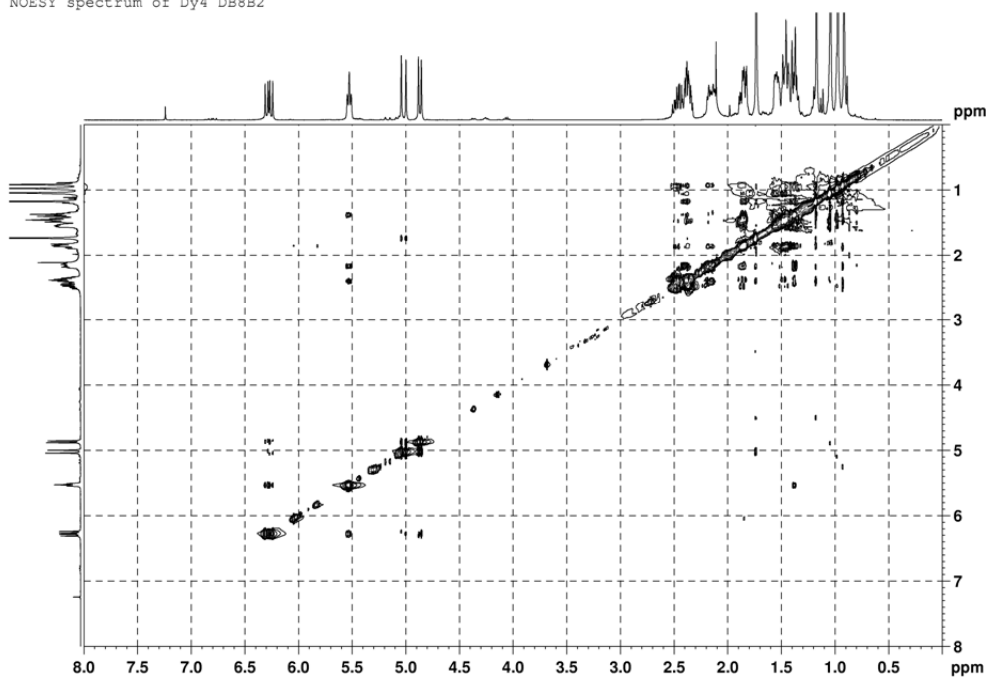


圖 B1-10 化合物 **B1** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

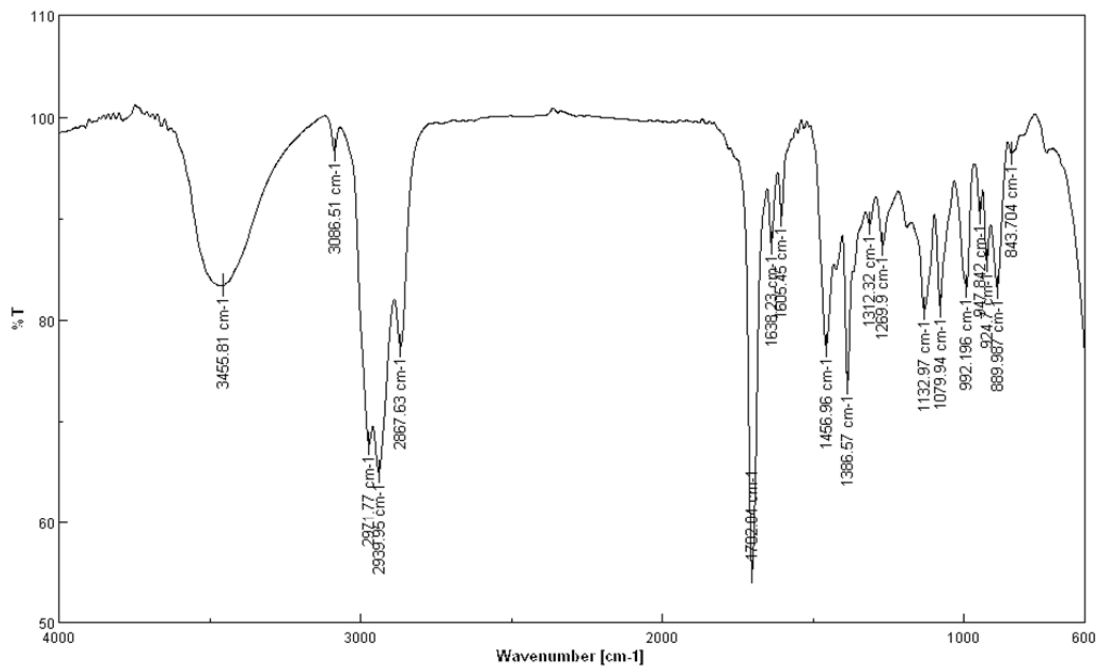


圖 B1- 11 化合物 **B1** 之 IR 光譜

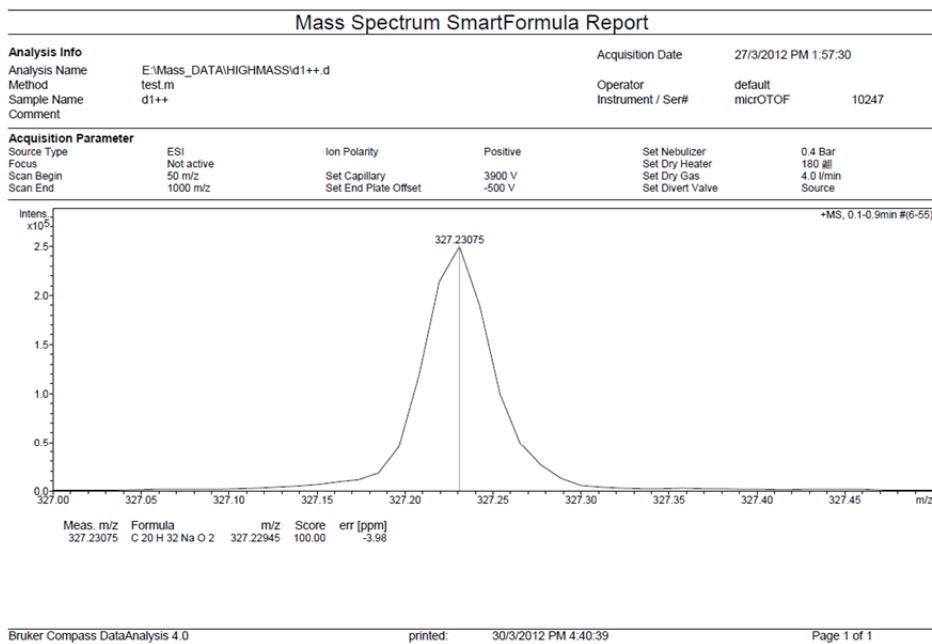
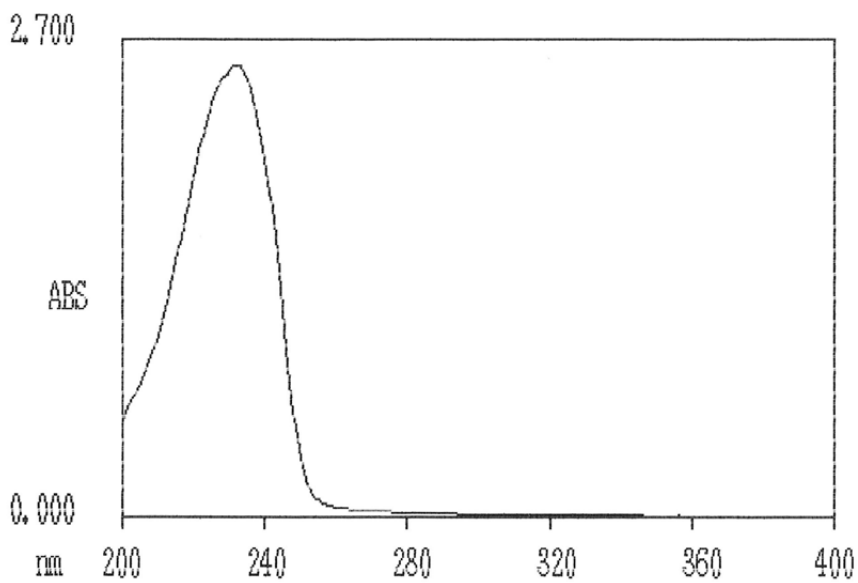


圖 B1- 12 化合物 **B1** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 16:07



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 16:08

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	232.5	2.555		

圖 B1-13 化合物 **B1** 之 UV 光譜

D1

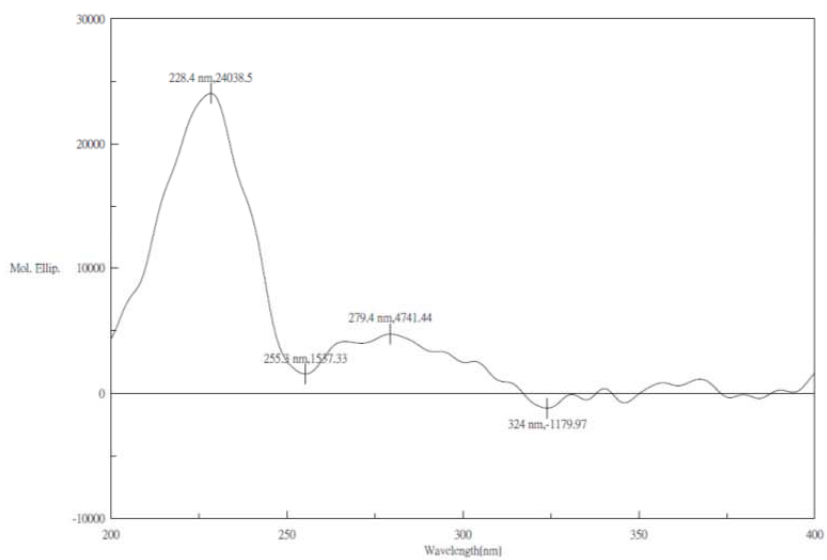
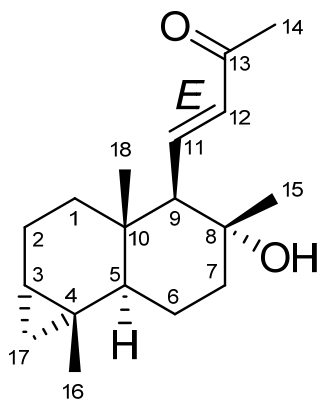


圖 B1-14 化合物 **B1** 之 CD 光譜

第2項 化合物 B2 (Dysongensin B)之結構解析



化合物 **B2** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +19.7$ (c 1.36, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 299.1969 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B2-5)得知分子式為 $C_{18}H_{28}O_2$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3445 (羥基)、3047 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1668 (α,β -不飽和烯酮基, s)、1620 (雙鍵, m) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 232 nm 有吸收，推測化合物 **B2** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

從氫圖譜(圖 B2-4)可初步得知有四個單峰甲基(δ_H 0.94, s; 0.95, s; 1.27, s; 2.24, s)、兩個雙鍵上的氫(δ_H 6.11, d, $J=15.6$ Hz; 6.76, dd, $J=15.6, 10.7$ Hz)，其中 δ_H 2.24 屬較低磁場甲基，推測為鄰近羰基之氫。由碳圖譜(圖 B2-5)可得知兩個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 135.3, 145.0)與一個酮基(δ_C 197.6)，綜合 IR 與 UV 光譜推測為 α,β -不飽和烯酮基，C-11 (δ_C 145.0)受酮基與雙鍵之電子共振影響而往低磁場移動，以上有 2 個不飽和度，因此推測具有三個環。配合 DEPT 圖譜比對可知四個甲基(δ_C 12.7, 23.4, 25.1, 27.7)，另外還有五個亞甲基(δ_C 18.9, 22.3, 23.4, 35.8, 42.3)、三個次甲基(δ_C 22.3, 51.1, 62.5)與三個四級碳(δ_C 15.9, 36.5, 72.1)，其中 δ_C 72.1 屬較低磁場，推測接有羥基，而 δ_C 15.9 屬較高磁場為不常見之四級碳訊號。最後再以 HMQC 圖譜(圖 B2-6)確認各碳上之氫訊號。

觀察 COSY 圖譜(圖 B2-8)可得知 H-1/H-2、H-2/H-3、H-3/H-17 之關聯性，由

HMBC 圖譜(圖 B2-7)中可得知 H-16/C-3, C-4, C-5, C-17、H-18/C-1, C-5, C-10 等關聯性，其中兩個甲基(C-16, C-18)的氫耦合分裂皆為單峰則推測鄰近碳皆應屬四級碳。綜合以上資訊推測為六員環結構，且 C-3 (δ_C 15.6), C-4 (δ_C 15.9), C-17 (δ_C 22.3) 形成一個三員環結構，其化學位移都屬較高磁場乃因三員環之鍵角只有約 60 度，使得碳原子間電子密度因混成軌域重疊而加強了電子遮蔽效應。另外可確定兩個甲基(C-16, C-18)之位置，其中 C-5 與 C-10 各有一個取代基未確定。COSY 圖譜中 H-5/H-6 之關聯性，與 HMBC 圖譜中 H-1/C-9、H-5/C-7、H-6/C-7、H-9/C-7、H-15/C-7, C-8, C-9、H-18/C-9 等關聯性，可推測第二個六員環結構的存在，其中 C-8 位置接有羥基與甲基(C-15)，並與第一個六員環共用 C-5 與 C-10 位置，其中 C-9 尚有一個取代基未確定。另外 COSY 圖譜中 H-11/H-9, H-12 之關聯性，與 HMBC 圖譜中 H-11/C-8, C-10, C-13、H-14/C-12, C-13 等關聯性，得知此側鏈接在第二個六員環 C-9 位置，其中甲基(C-14, δ_C 27.7)的氫為單峰訊號可推測接在屬四級碳之酮基(C-13)位置，其碳值之化學位移屬較低磁場乃鄰近酮基之拉電子基團影響。C-11 與 C-12 之雙鍵經氫圖譜之耦合常數 15.6 Hz 即可確定為 *E* 式，至此完整確定平面結構如圖 B2-1 所示。與文獻比對發現化合物 **B2** 與 13-*epi*-cyclosclareol 具有相似之結構¹⁹⁸，僅在側鏈取代基不為相同，其氫與碳值之比較如表四十三所示，A 與 B 環及甲基等之值皆相似，此類結構為 labdane 類型之雙萜類，而化合物 **B2** 之側鏈位置在生合成路徑過程(p.304)中損失兩個碳。

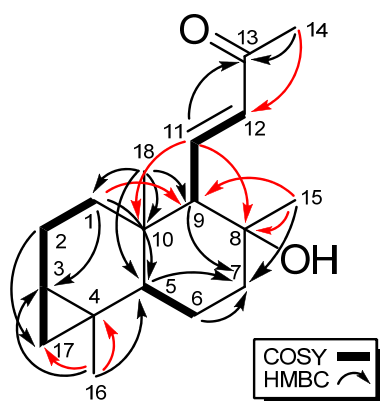


圖 B2-1 化合物 **B2** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 **B2** 之比旋光度為 $[\alpha]_D^{23} +19.7$ ，當與 13-*epi*-cyclosclareol 比旋光度 $[\alpha]_D^{21} +46$ 同為正值時，因而可推測具有相同之(+)組態位向如圖 B2-2 所示。

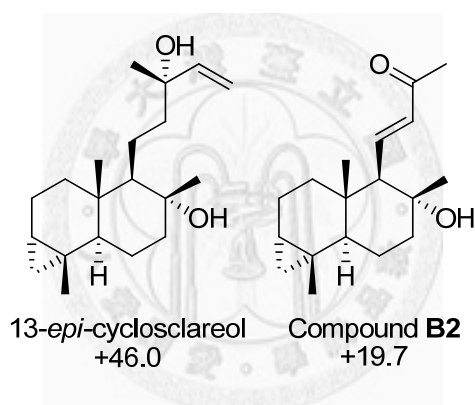


圖 B2-2 化合物 **B2** 之比旋光度比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B2-9)中可得知 H-15/H-6 β , H-7 β , H-11, H-18、H-16/H-2 β , H-6 α , H-6 β , H-3, H-17 β 、H-2 β /H-3、H-18/H-2 β , H-6 β , H-11、H-5/H-1 α , H-9, H-17 α 、H-9/H-1 α , H-7 α 之關聯性，可推測 A, B 環屬反式，其中三個甲基(C-15, C-16, C-18)為 β -軸向，側鏈為 β -赤道向。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(36.2744 kcal/mol)之立體結構如圖 B2-3 所示。

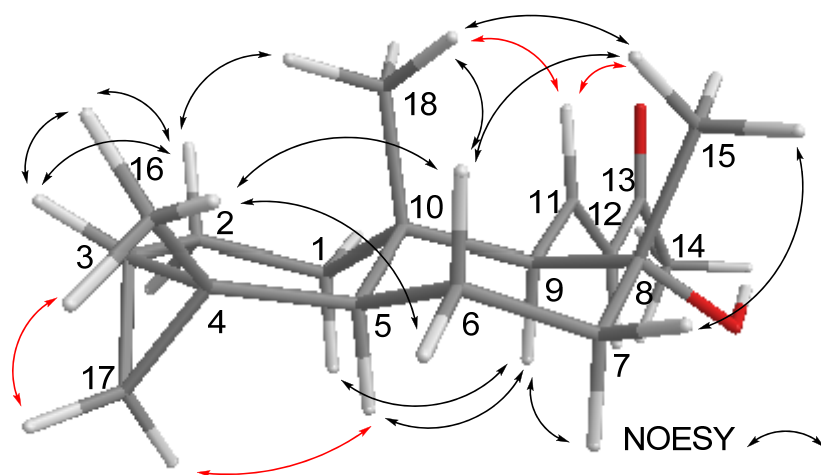
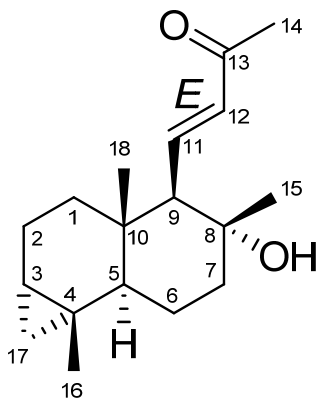


圖 B2- 3 化合物 **B2** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B2** 為新化合物，命名為 Dysongensin B。



表 四十三、Dysongensin B (**B2**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)

	Compound B2		13- <i>epi</i> -Cyclosclareol		
	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
 <p>$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$</p> <p>$[\alpha]_D^{24} +19.7$ (c 1.36, MeOH)</p> <p>IR (neat) ν_{max} 3445、3047、1668、1620 cm^{-1}</p> <p>UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 232 (4.04) nm</p> <p>HRESIMS m/z 299.1969 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$, 299.1987)</p>	1 α	0.65 m	35.8 (CH_2)	0.68 m	34.9 (CH_2)
	1 β	1.24 m		1.45 m	
	2 α	1.64 m	18.9 (CH_2)	1.68 m	19.2 (CH_2)
	2 β	1.84 m		1.90 m	
	3	0.56 m	18.6 (CH)	0.54 m	18.8 (CH)
	4		15.9 (C)		16.3 (C)
	5	1.05 m	51.1 (CH)	1.05 m	51.8 (CH)
	6 β	1.44 m	23.4 (CH_2)	1.40 m	24.1 (CH_2)
	6 α	1.85 m		1.70 m	
	7 α	1.44 m	42.3 (CH_2)	1.35 m	43.9 (CH_2)
	7 β	1.88 m		1.70 m	
	8		72.1 (C)		74.6 (C)
	9	1.78 d (10.7)	62.5 (CH)	*	*
	10		36.5 (C)		38.2 (C)
	11	6.76 dd (15.6, 10.7)	145.0 (CH)	*	*
	12	6.11 d (15.6)	135.3 (CH)	*	*
	13		197.6 (C)	*	*
	14	2.24 s	27.7 (CH_3)	*	*
15	1.27 s	25.1 (CH_3)	1.20 s	24.5 (CH_3)	
16	0.95 s	23.4 (CH_3)	0.93 s	23.6 (CH_3)	
17 β	0.47 dd (9.2, 4.1)	22.3 (CH_2)	0.40 dd (9.0, 4.0)	22.5 (CH_2)	
17 α	-0.01 dd (5.6, 4.1)		-0.02 dd (6.0, 4.0)		
18	0.94 s	12.7 (CH_3)	0.75 s	11.8 (CH_3)	

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

* No need to compare

^1H Spectrum of DA11-10-3-8

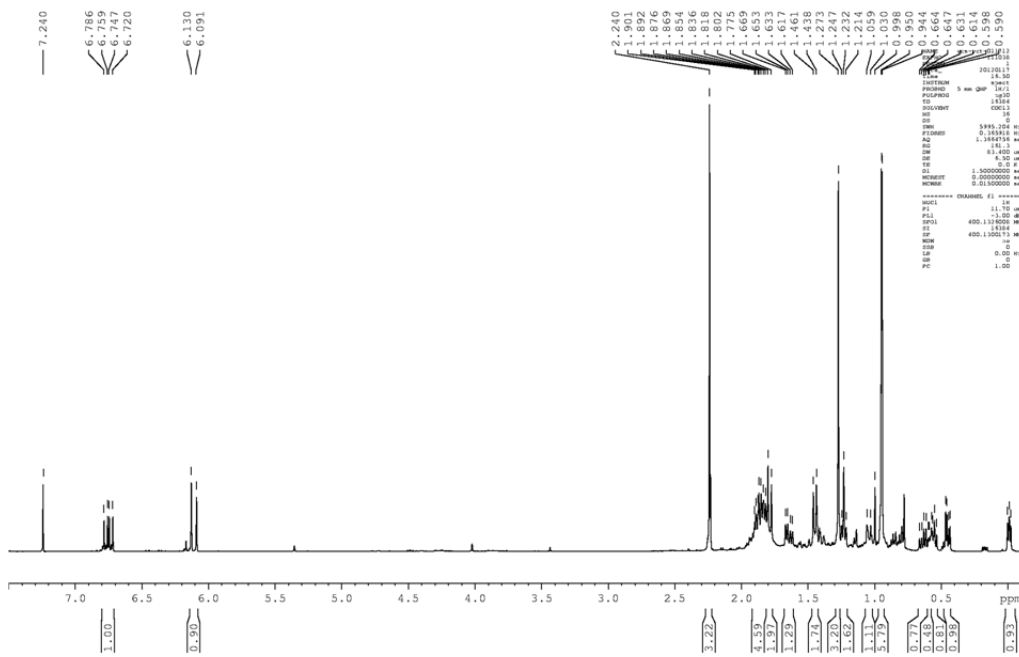


圖 B2- 4 化合物 **B2** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

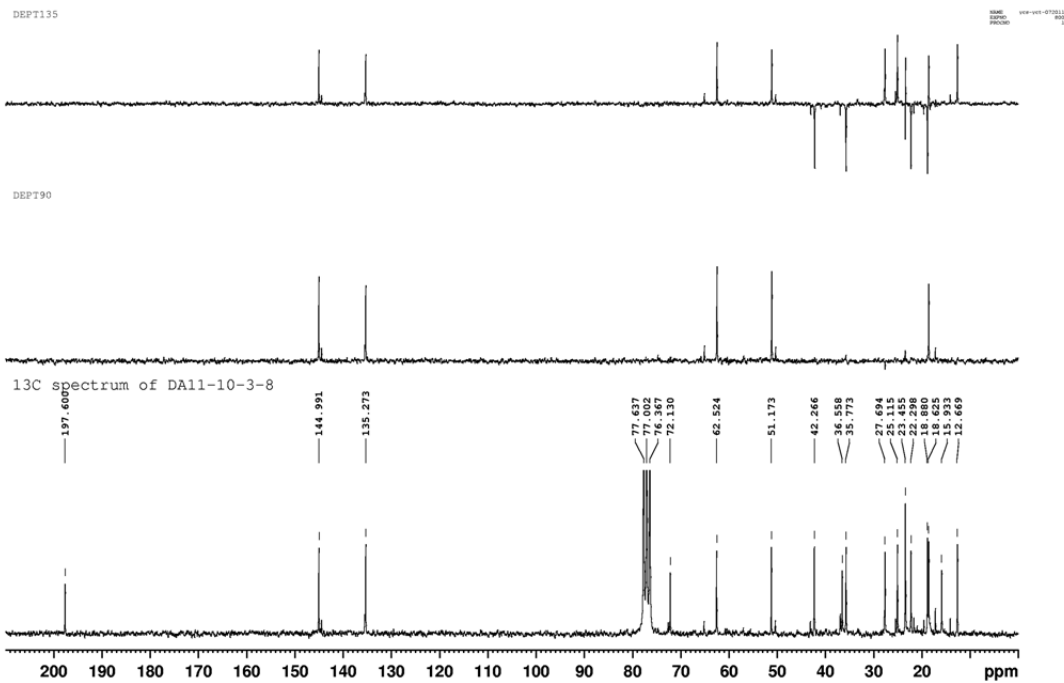


圖 B2- 5 化合物 **B2** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC Spectrum of DA11-10-3-8

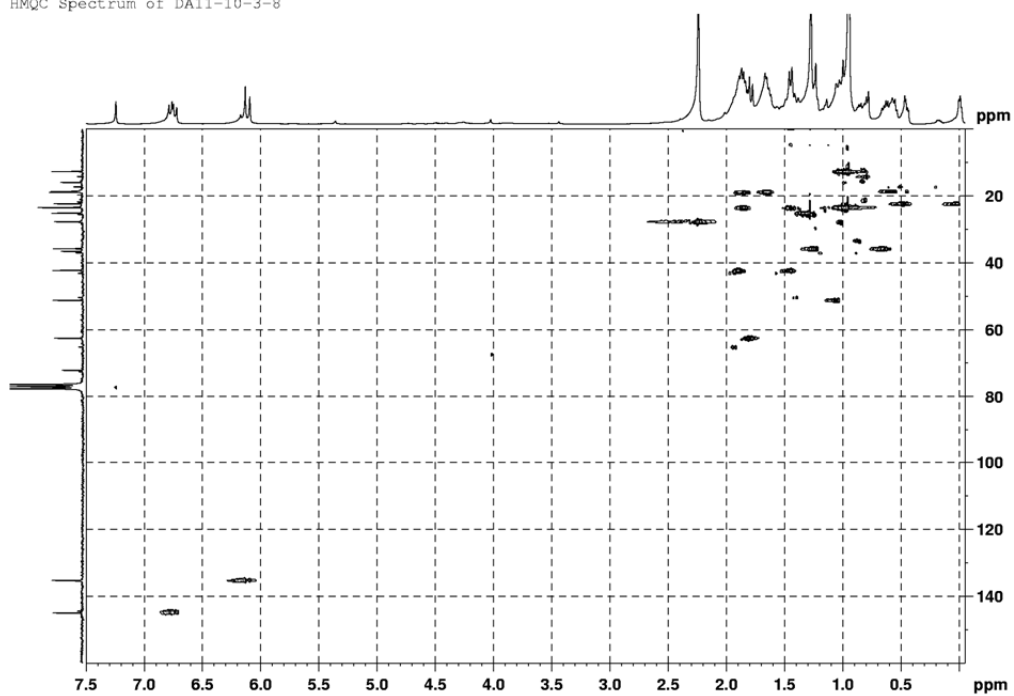


圖 B2- 6 化合物 **B2** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA11-10-3-8

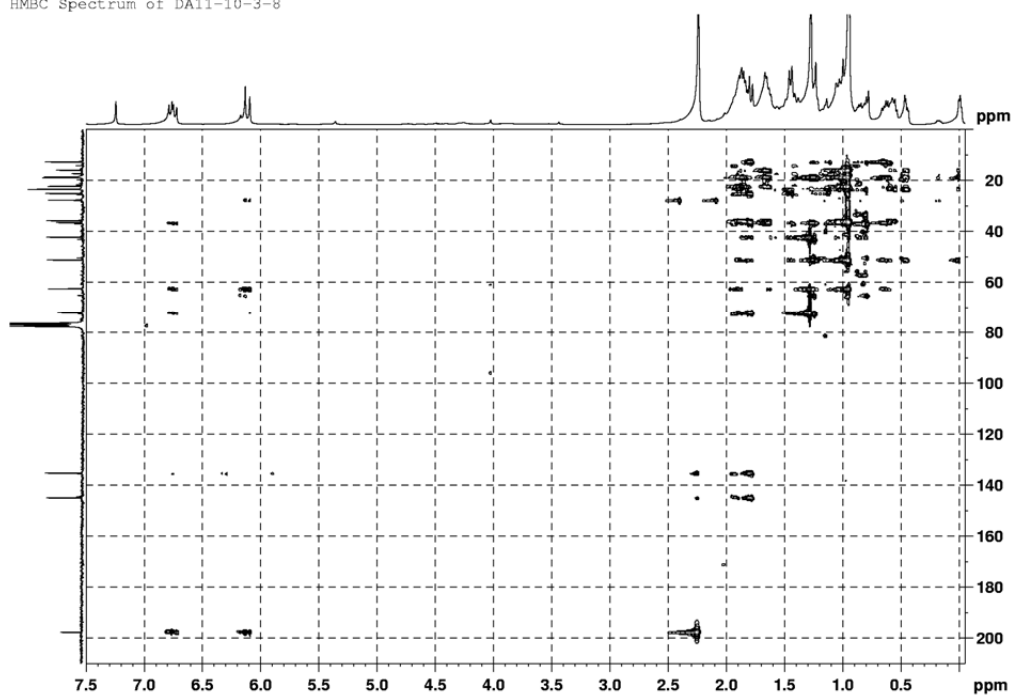


圖 B2- 7 化合物 **B2** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA11-10-3-8

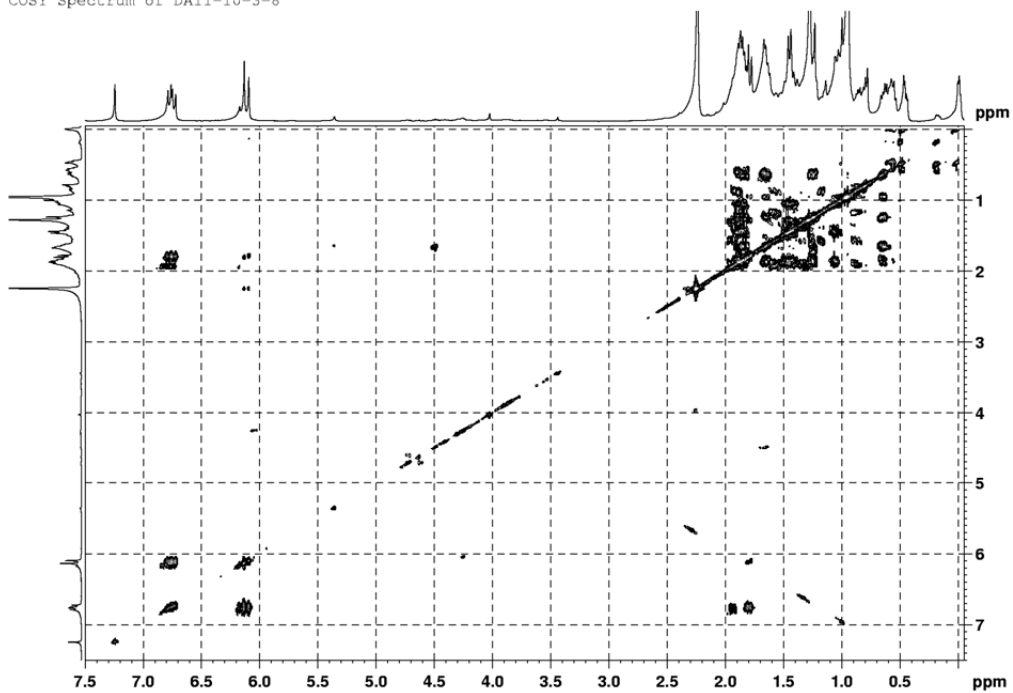


圖 B2- 8 化合物 **B2** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA11-10-3-8 at Av400 BBI NTUH

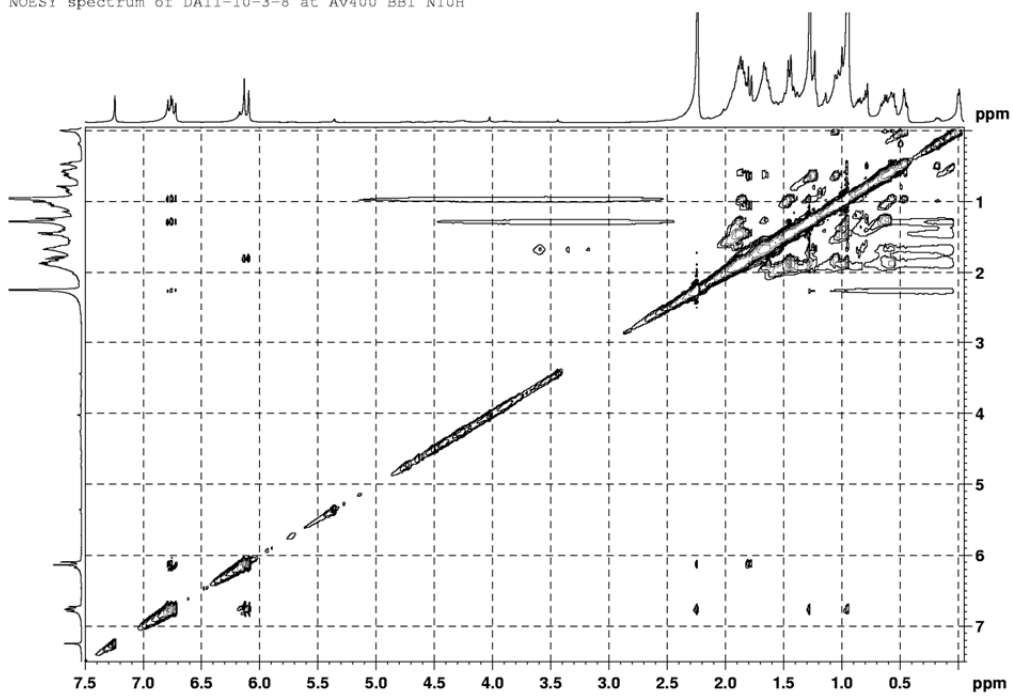


圖 B2- 9 化合物 **B2** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

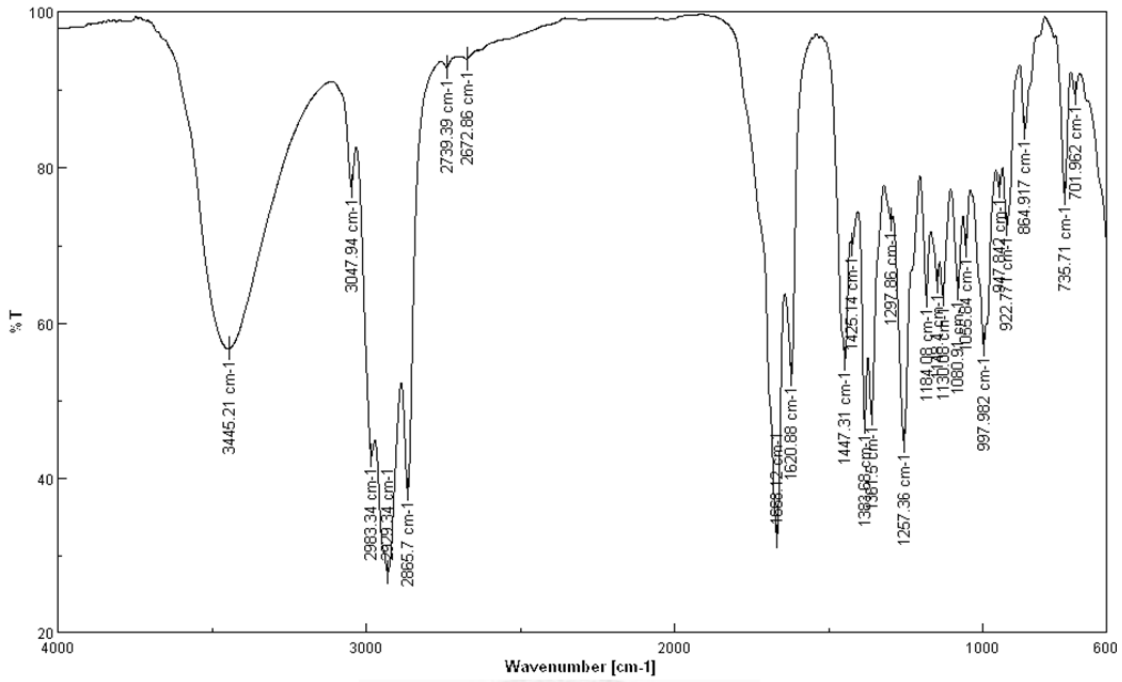


圖 B2- 10 化合物 **B2** 之 IR 光譜

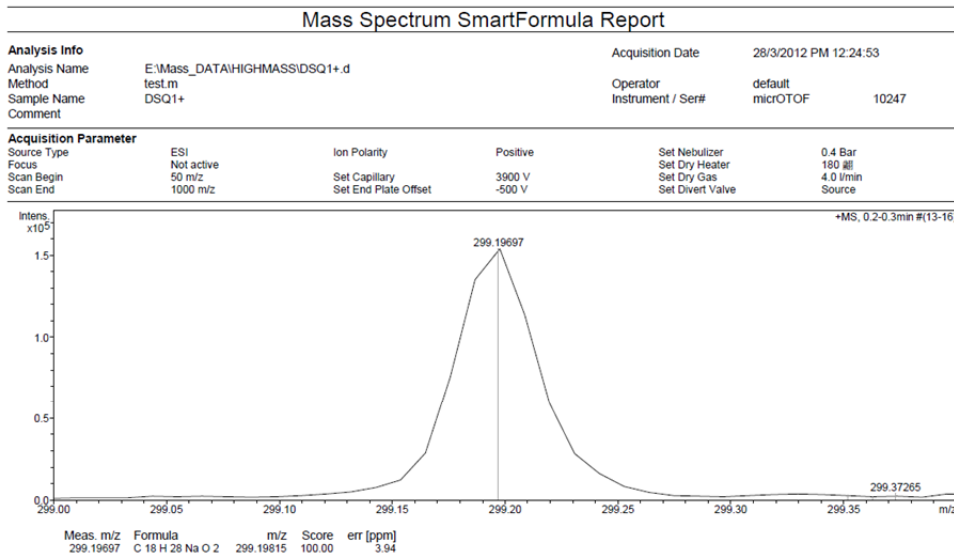
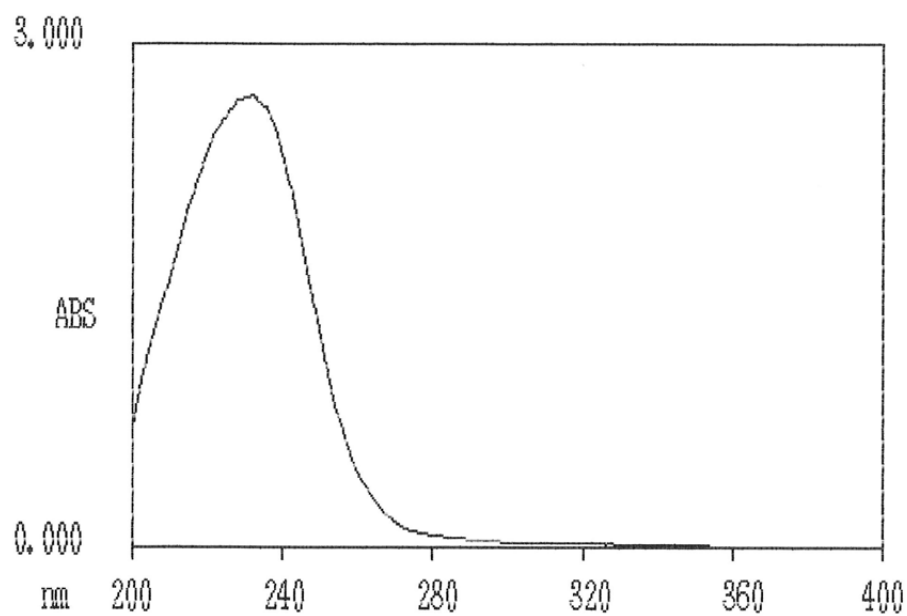


圖 B2- 11 化合物 **B2** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 20:09



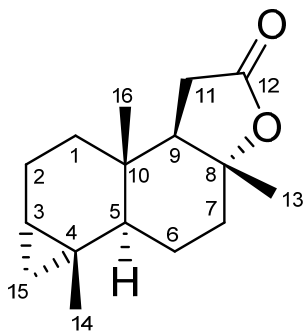
WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 20:12

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	232.0	2.688		

圖 B2-12 化合物 **B2** 之 UV 光譜

第3項 化合物 **B3** (Dysongensin C)之結構解析



化合物 **B3** 為白色粉末，熔點為 103-105°C，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +101.8$ (c 1.47, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 271.1672 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B3-4)得知分子式為 $C_{16}H_{24}O_2$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 1778 (γ -內酯基, s) cm^{-1} 有吸收。

從氫圖譜(圖 B3-3)可初步得知有三個單峰甲基(δ_H 0.87, s; 0.94, s; 1.35, s)。由碳圖譜(圖 B3-4)可得知一個酯基(δ_C 176.8)。配合 DEPT 圖譜比對可知三個甲基(δ_C 11.4, 21.3, 22.7)，另外還有五個亞甲基(δ_C 18.1, 23.0, 24.1, 35.3, 38.0)、三個次甲基(δ_C 17.5, 52.1, 56.4)與三個四級碳(δ_C 15.7, 34.7, 86.1)，其中 δ_C 86.1 屬較低磁場，推測接有氧原子，而 δ_C 15.7 屬較高磁場為不常見之四級碳訊號。最後再以 HMQC 圖譜(圖 B3-5)確認各碳上之氫訊號。

分析發現其部份氫和碳值與化合物 **B2** 相似，由 COSY 圖譜(圖 B3-7)中 H-1/H-2、H-6/H-5, H-7 之關聯性，與 HMBC 圖譜(圖 B3-6)中重要之關聯訊號，可以確定其 A, B 環為相同之骨架，且 C-3 (δ_C 17.5), C-4 (δ_C 15.7), C-15 (δ_C 23.0)形成三員環，其中 C-9 尚有一個取代基未確定。側鏈部分由 COSY 圖譜中 H-9/H-11 之關聯性，與 HMBC 圖譜中 H-11/C-8, C-12 等關聯性，可推測此側鏈為乙醯基。但比對分子量和紅外線光譜之結果，推測其與 C-8 之羥基脫水形成 γ -內酯，C-8 (δ_C 86.1)之化學位移因接有酯基則往低磁場移動，至此完整確定平面結構如圖 B3-1 所示。化合物

B3 與化合物 **B2** 同為 C-3 與 C-4 位置形成三員環，此類結構則為 labdane 類型之雙萜類，而化合物 **B3** 之側鏈在生合成路徑過程(p.304)中氧化斷裂損失四個碳。

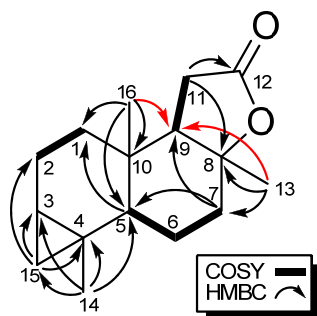


圖 B3-1 化合物 **B3** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

化合物 **B3** 之比旋光度為 $[\alpha]_D^{23} +101.8$ ，當與化合物 **B2** 比較同為正值時，則推測具有相同之(+)組態位向。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B3-8)中可得知 H-13/H-16、H-14/H-6 α 、H-6 β 、H-15 β 、H-16/H-2 β 、H-8 α 、H-1 α /H-5、H-9、H-5/H-9、H-15 α 、H-3/H-2 β 之關聯性，可推測 A, B 環屬反式，其中三個甲基(C-13, C-14, C-16)為 β -軸向，側鏈為 β -赤道向。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(42.99 kcal/mol)之立體結構如圖 B3-2 所示。

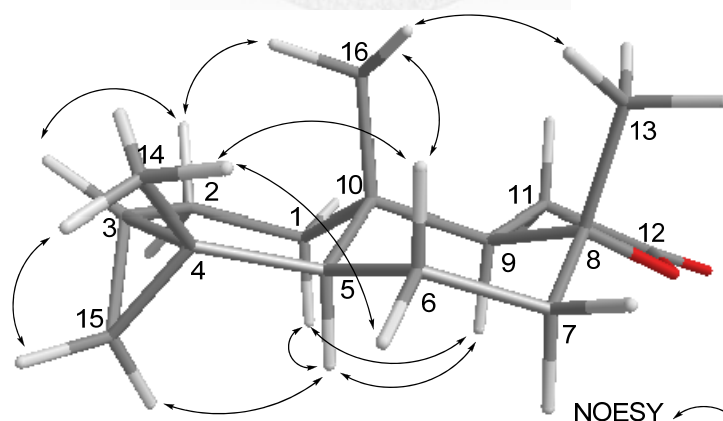
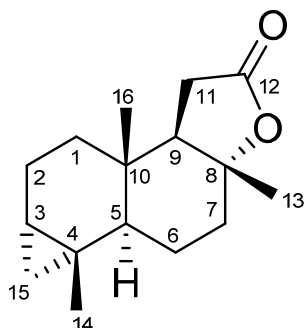


圖 B3-2 化合物 **B3** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B3** 為新化合物，命名為 Dysongensin C。

表 四十四、Dysongensin C (**B3**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1 α	0.73 ddd (12.7, 12.7, 7.1)	35.3 (CH ₂)
1 β	1.30 m	
2 α	1.67 m	18.1 (CH ₂)
2 β	1.95 m	
3	0.56 m	17.5 (CH)
4		15.7 (C)
5	0.99 dd (12.7, 4.0)	52.1 (CH)
6 β	1.54 m	24.1 (CH ₂)
6 α	1.96 m	
7 α	1.63 m	38.0 (CH ₂)
7 β	2.06 ddd (11.5, 3.2, 3.2)	
8		86.1 (C)
9	1.74 dd (14.7, 6.5)	56.4 (CH)
10		34.7 (C)
11 α	2.20 dd (16.2, 6.5)	29.0 (CH ₂)
11 β	2.35 dd (16.2, 14.7)	
12		176.8 (C)
13	1.35 s	21.3 (CH ₃)
14	0.94 s	22.7 (CH ₃)
15 β	0.48 dd (9.4, 4.1)	23.0 (CH ₂)
15 α	-0.01 dd (5.5, 4.1)	
16	0.87 s	11.4 (CH ₃)

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$

mp 103-105°C

$[\alpha]_D^{24} +101.8$ (c 1.47, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 1778 cm^{-1}

HRESIMS m/z 271.1672 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$, 271.1671)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

HMQC Spectrum of DA6-3-3-4

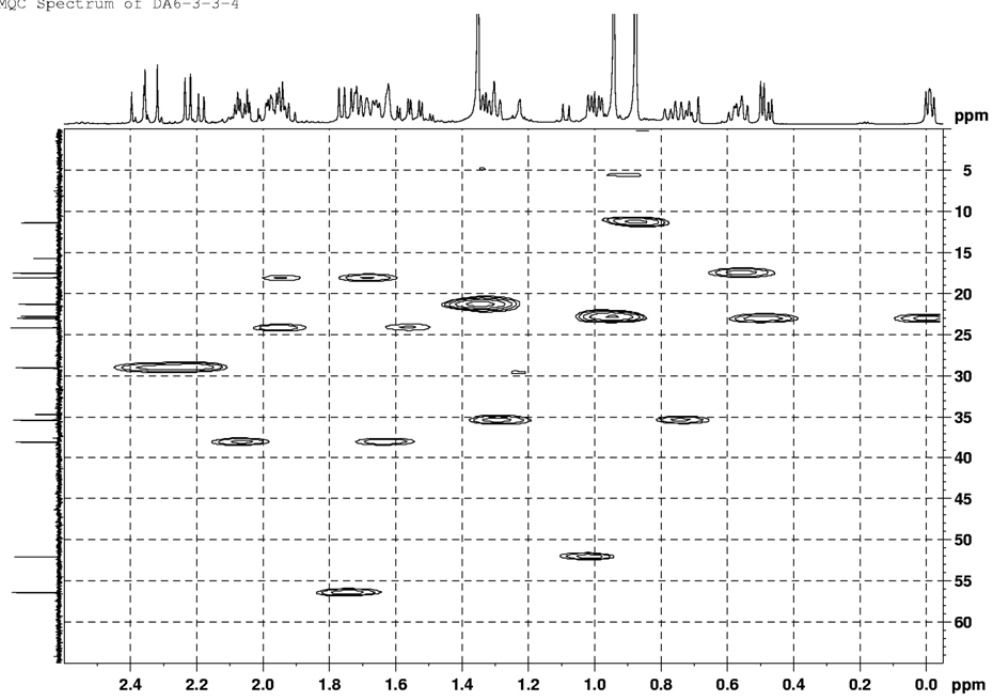


圖 B3- 5 化合物 **B3** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA6-3-3-4

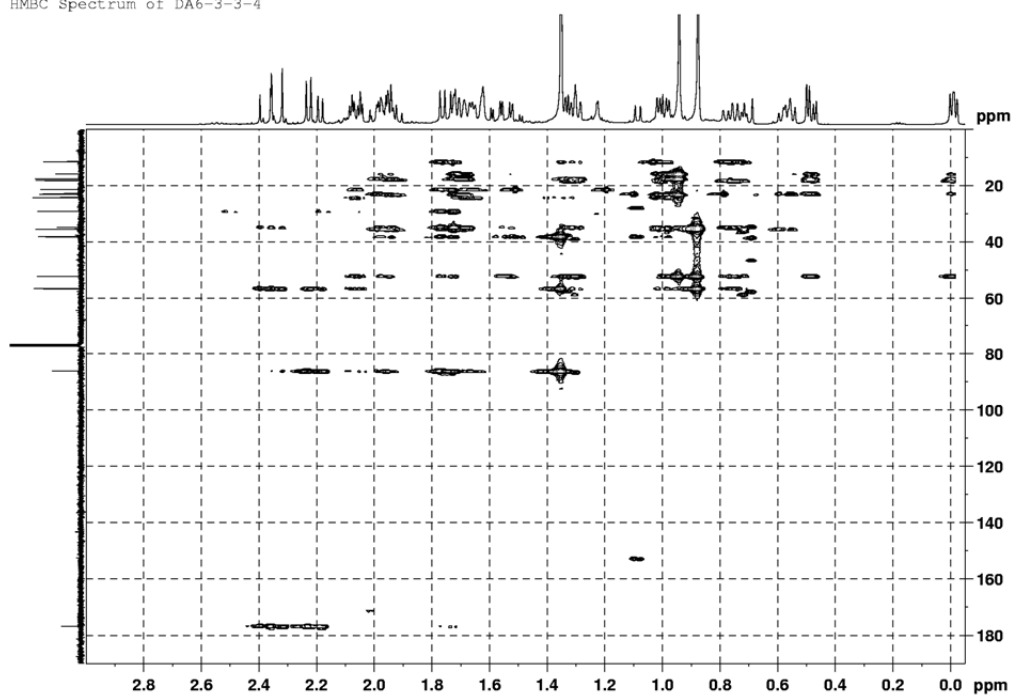


圖 B3- 6 化合物 **B3** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA6-3-3-4

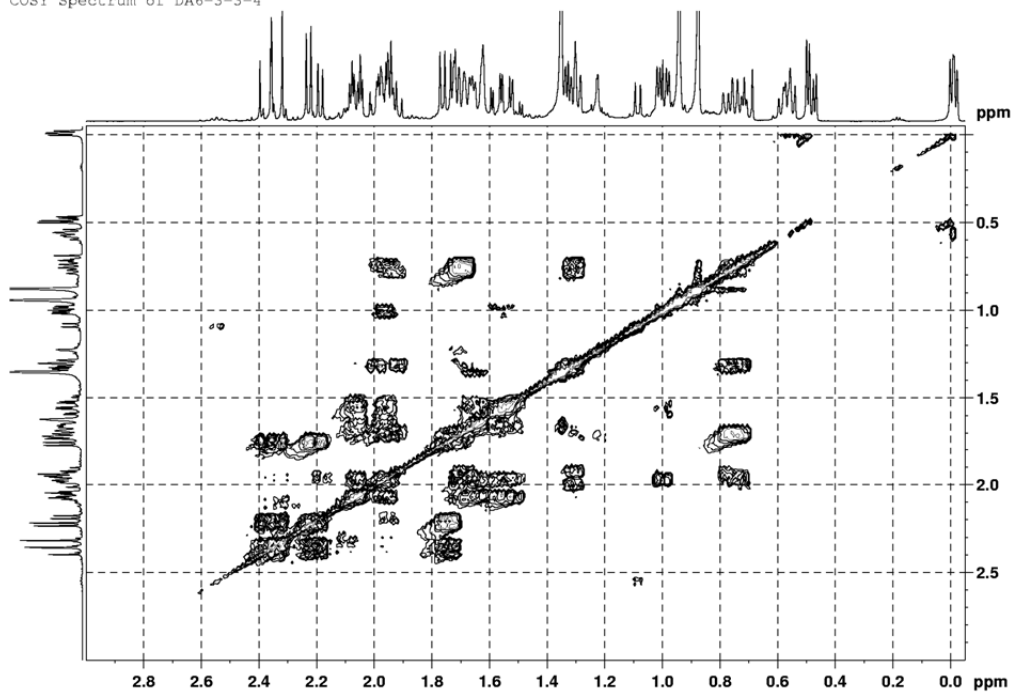


圖 B3- 7 化合物 **B3** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of D6-3-3-4

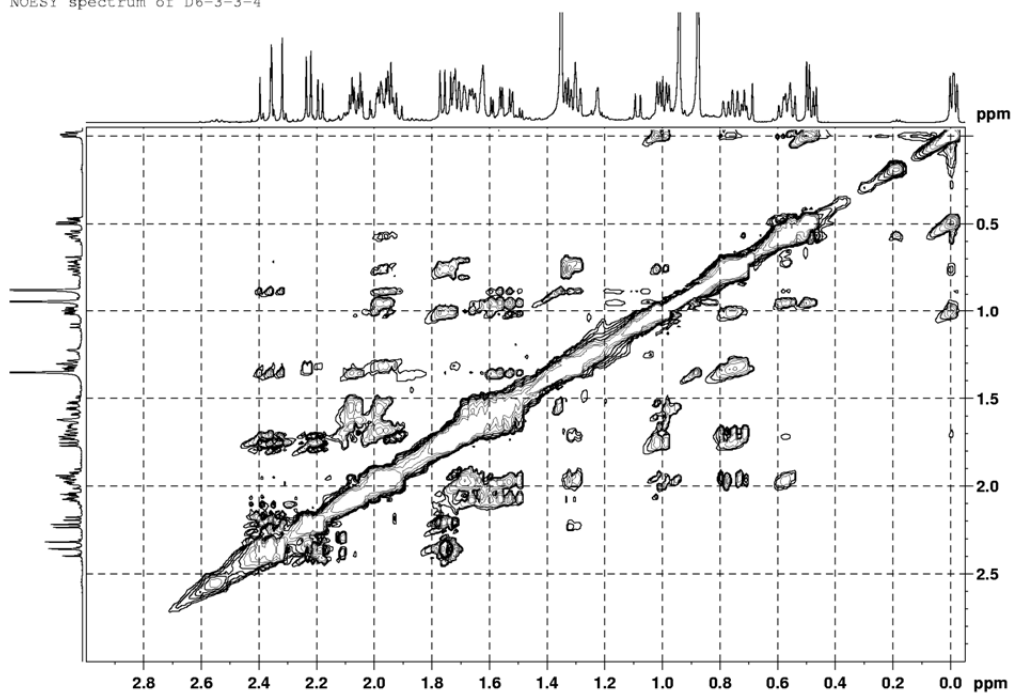


圖 B3- 8 化合物 **B3** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

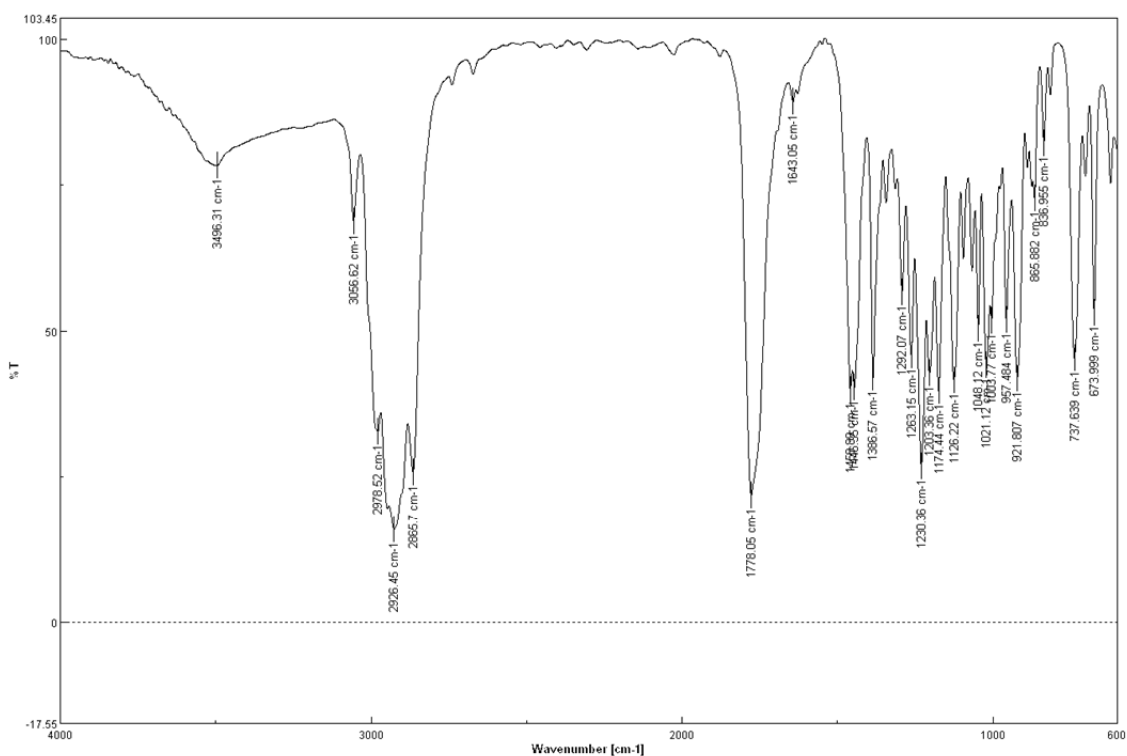


圖 B3-9 化合物 **B3** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 2:55:12
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\DSQ2+4.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Sample Name	DSQ2+4	Comment	

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

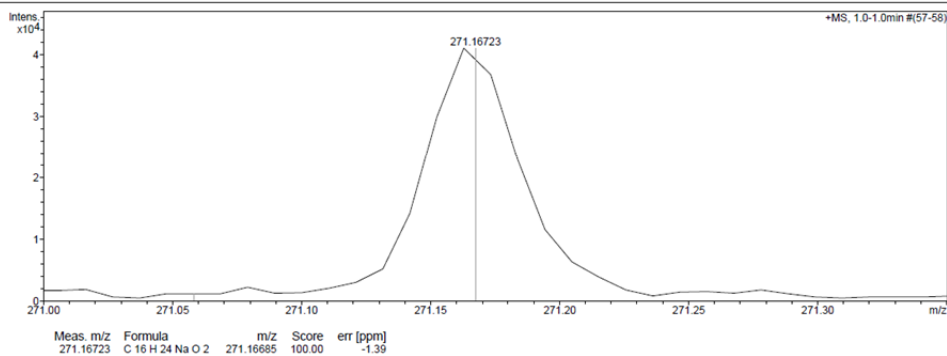
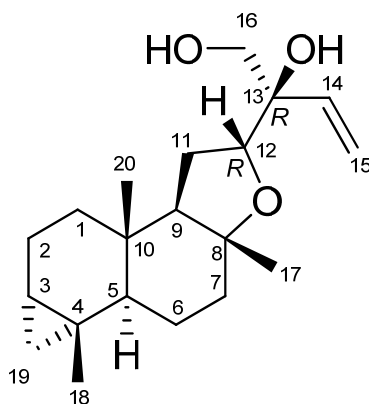


圖 B3-10 化合物 **B3** 之 HRESIMS 光譜

第4項 化合物 **B4** (Dysongensin D)之結構解析



化合物 **B4** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +24.0$ (c 0.70, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 343.2243 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B4-7)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_3$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3458 (羥基, m)、3049 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1643 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。

從氫圖譜(圖 B4-6)可初步得知有三個單峰甲基(δ_H 0.77, s; 0.93, s; 1.16, s)、一組雙鍵(δ_H 5.66, dd, $J=17.4, 10.9$ Hz; 5.19, dd, $J=10.9, 1.4$ Hz, H-15a; 5.37, dd, $J=17.4, 1.4$ Hz, H-15b)、一個接氧亞甲基(δ_H 3.37, d, $J=11.2$ Hz, H-16a; 3.78, d, $J=11.2$ Hz, H-16b)與一個接氧次甲基(δ_H 4.14, dd, $J=9.3, 3.4$ Hz)。由碳圖譜配合 DEPT 圖譜比對可得知一組末端雙鍵(δ_C 115.9, 137.4)與三個甲基(δ_C 11.2, 21.2, 23.1)，另外還有七個亞甲基(δ_C 18.4, 22.9, 24.3, 24.7, 35.5, 38.9, 69.4)、四個次甲基(δ_C 17.8, 52.5, 57.2, 81.5)與四個四級碳(δ_C 15.7, 34.9, 75.4, 81.9)，其中 δ_C 69.4, 75.4, 81.5, 81.9 屬較低磁場，推測接有羥基，而 δ_C 15.7 屬較高磁場為不常見之四級碳訊號。最後再以 HMQC 圖譜(圖 B4-8)確認各碳上之氫訊號。

分析發現其氫和碳值與化合物 **B2** 相似，由 COSY 圖譜(圖 B4-10)得知 H-2/H-1, H-3、H-6/H-5, H-7 之關聯性，配合 HMBC 圖譜(圖 B4-9)中重要之關聯訊號，可以確定其 A, B 環為相同之骨架，且 C-3 (δ_C 17.8), C-4 (δ_C 15.7), C-19 (δ_C 22.9)形成三員

環，其中 C-9 尚有一個取代基未確定。側鏈部分由 COSY 圖譜中 H-11/H-9, H-12 之關聯性，與 HMBC 圖譜中 H-12/C-13, C-14, C-16、H-15/C-13 等關聯性，確定一組末端雙鍵(C-14, C-15)與三個接有羥基之碳(C-12, δ_C 81.5; C-13, δ_C 75.4; C-16, δ_C 69.4)，而此側鏈接在第二個六員環 C-9 位置。但與高解析質譜儀獲得之分子式 $C_{20}H_{32}O_3$ 比對發現，若化合物 **B4** 中存在自由形式之羥基時，其分子式為 $C_{20}H_{34}O_4$ ，顯示分子量減少 18 則應為脫水反應，配合剩下的 1 個不飽和度推測形成環醚類，此類結構為 labdane 類型之雙萜類。而與 labdane 類之文獻¹⁹⁹ 比對可能形成之五員醚環或六員醚環之碳值化學位移如圖 B4-1 所示，可以了解五員醚環 C-8, C-12 之碳值屬較低磁場，而六員醚環 C-8, C-13 屬較高磁場，推測受氧原子空間上之位向與醚環產生之額外的取代基影響，則透過化學位移之趨勢可推測合環位置，那麼由化合物 **B4** C-8 (δ_C 81.9)、C-12 (δ_C 81.5)與 C-13 (δ_C 75.4)之碳值可推測為五員醚環結構，至此完整確定平面結構如圖 B4-2 所示。與文獻比對發現化合物 **B4** 與 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 具有相似之骨架²⁰⁰，其因 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，所以共有四種非鏡像異構物。

由於化合物 **B4** 之 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，而與文獻^{200, 201} 化合物 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之 labdane 類型化合物比對如圖 B4-3 所示，其不對稱中心組態會影響醚環鄰近之碳值，而化學位移差異性具有可分辨立體組態之能力。因此可由化合物 **B4** C-12 (δ_C 81.5)、C-13 (δ_C 75.4)與 C-17 (δ_C 21.2)之碳值來推測 C-12 為 *R* 組態。而 C-16 額外接一個羥基，其 C-13 與 C-16 間最低能量之紐曼投影 (Newman projection) 如圖 B4-4 所示，當 C-13 為 *R* 或 *S* 組態中 C-16 之羥基皆對雙鍵 C-14 產生 γ -gauche effect，根據文獻²⁰² 表示其化學位移大約會減少 4 ppm，分別計算 *R, R* 式(C-14, δ_C 143.1)、*R, S* 式(C-14, δ_C 141.3)與化合物 **B4** C-14 (δ_C 137.4)之差異值分別為-5.7 與-3.9 ppm，因此推測 C-13 為 *R* 式(因 C-16 為接氧亞甲基而使組態顛倒)。

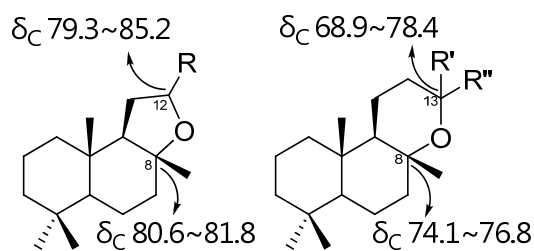


圖 B4- 1 五員醚環與六員醚環之化學位移比較

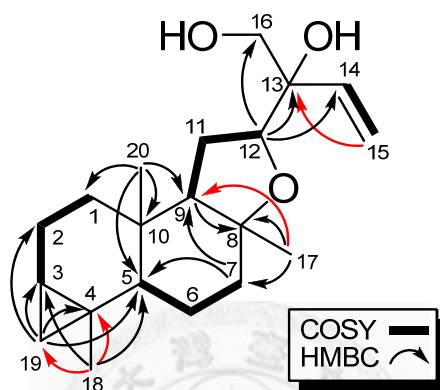


圖 B4- 2 化合物 **B4** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

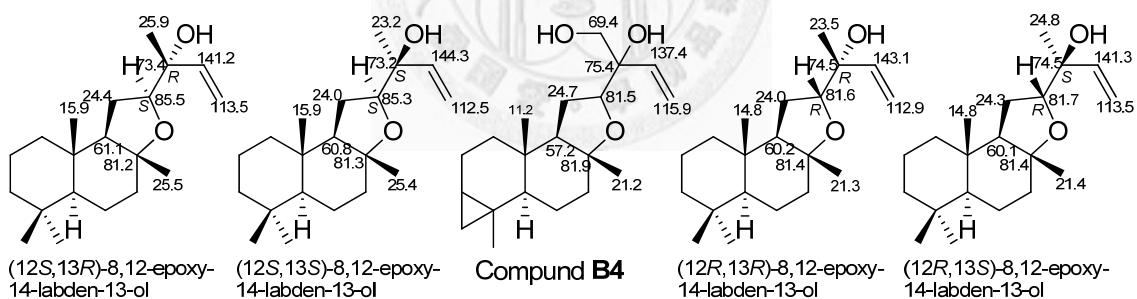


圖 B4- 3 化合物 **B4** 與 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之化學位移比較

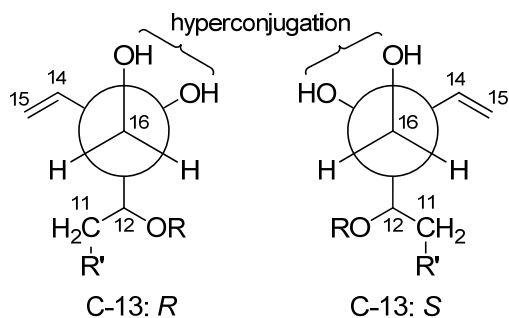


圖 B4- 4 化合物 **B4** C-13 與 C-16 間之紐曼投影圖

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B4-11)中可得知 H-20/H-2 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-17/H-11 β , H-12、H-5/H-7 α , H-9, H-19 α 、H-2 β /H-3、H-19 β /H-18 等關聯性,可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式,其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向,而 C-12 之不對稱中心為 *R* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(47.1355 kcal/mol)之立體結構如圖 B4-5 所示。

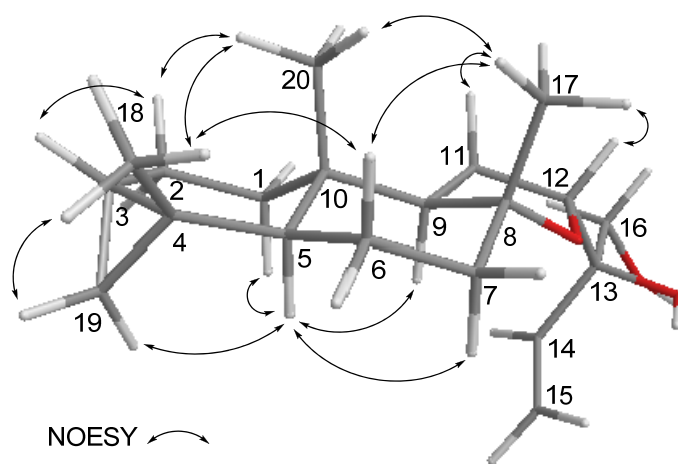
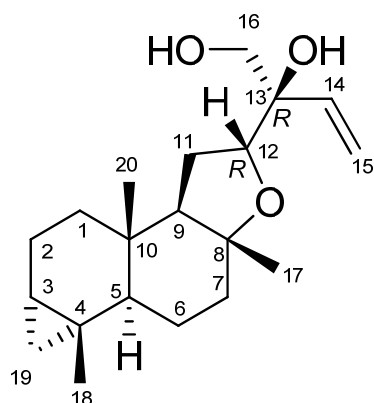


圖 B4-5 化合物 **B4** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物,因此化合物 **B4** 為新化合物,命名為 Dysongensin D。

表 四十五、Dysongensin D (**B4**)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1 α	0.76 m	35.5 (CH ₂)
1 β	1.35 m	
2 α	1.66 m	18.4 (CH ₂)
2 β	1.92 m	
3	0.53 m	17.8 (CH)
4		15.7 (C)
5	0.90 m	52.5 (CH)
6 β	1.46 m	24.3 (CH ₂)
6 α	1.86 m	
7 α	1.39 m	38.9 (CH ₂)
7 β	1.90 m	
$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$		
$[\alpha]_D^{24} +24.0$ (<i>c</i> 0.70, MeOH)	8	81.9 (C)
IR (neat) ν_{max} 3458、3049、1643 cm^{-1}	9	57.2 (CH)
	10	34.9 (C)
	11 β	24.7 (CH ₂)
HRESIMS m/z 343.2243 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Na}$, 343.2243)	11 α	
	12	81.5 (CH)
	13	75.4 (C)
	14	137.4 (CH)
	15	115.9 (CH ₂)
		5.37 dd (17.4, 1.4)
	16	69.4 (CH ₂)
		3.78 d (11.2)
	17	21.2 (CH ₃)
	18	23.1 (CH ₃)
	19 β	22.9 (CH ₃)
	19 α	
	20	11.2 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

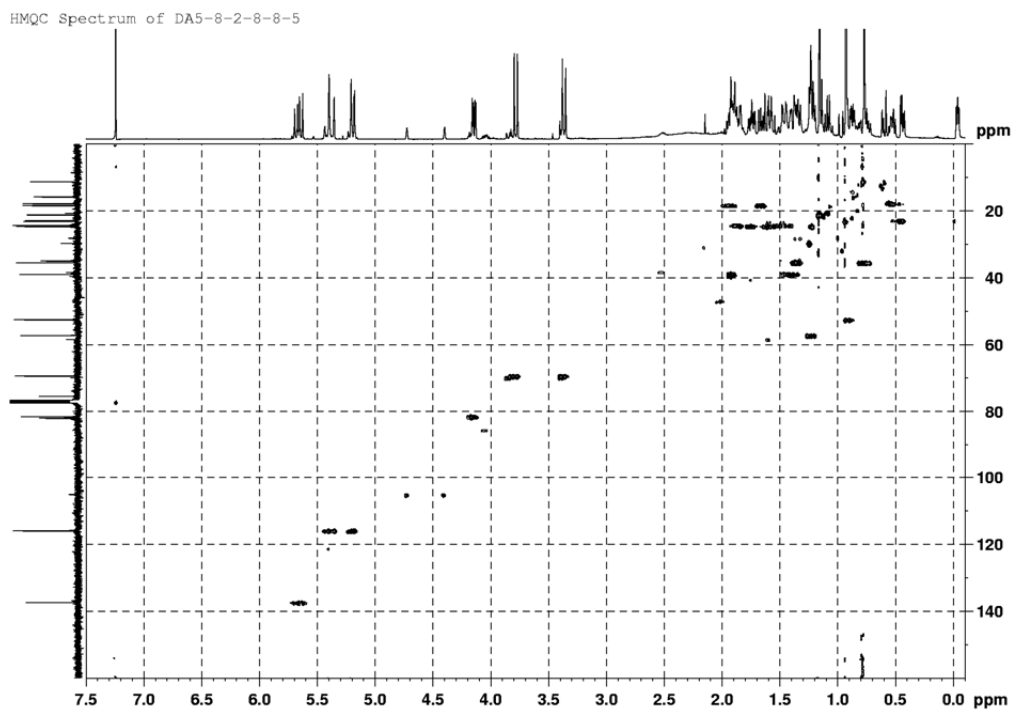


圖 B4- 8 化合物 **B4** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

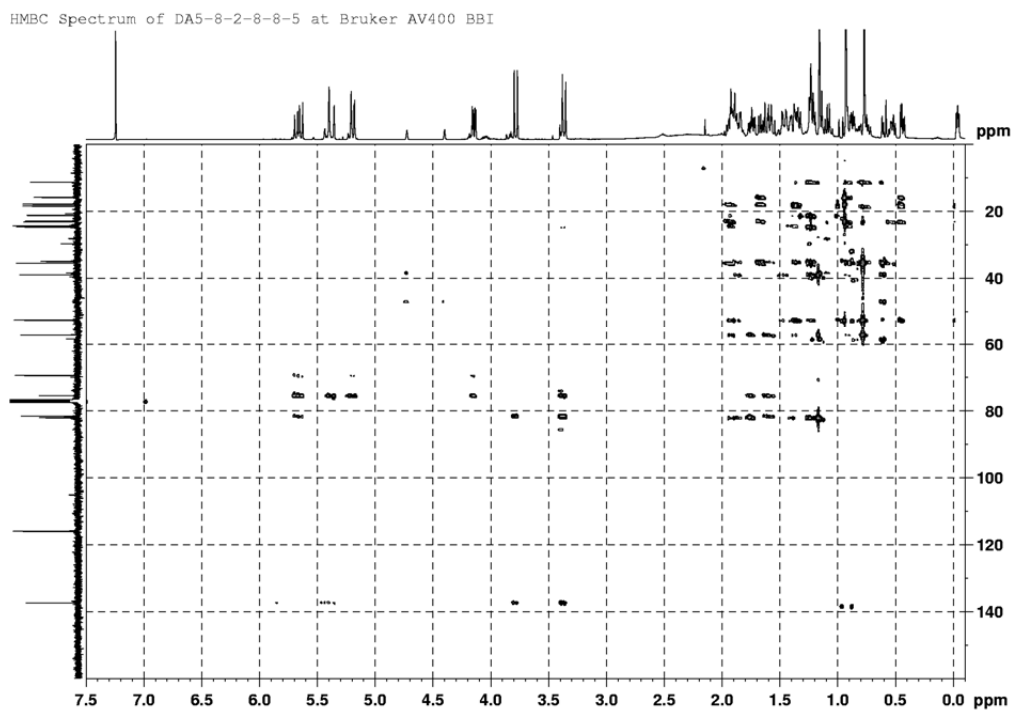


圖 B4- 9 化合物 **B4** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

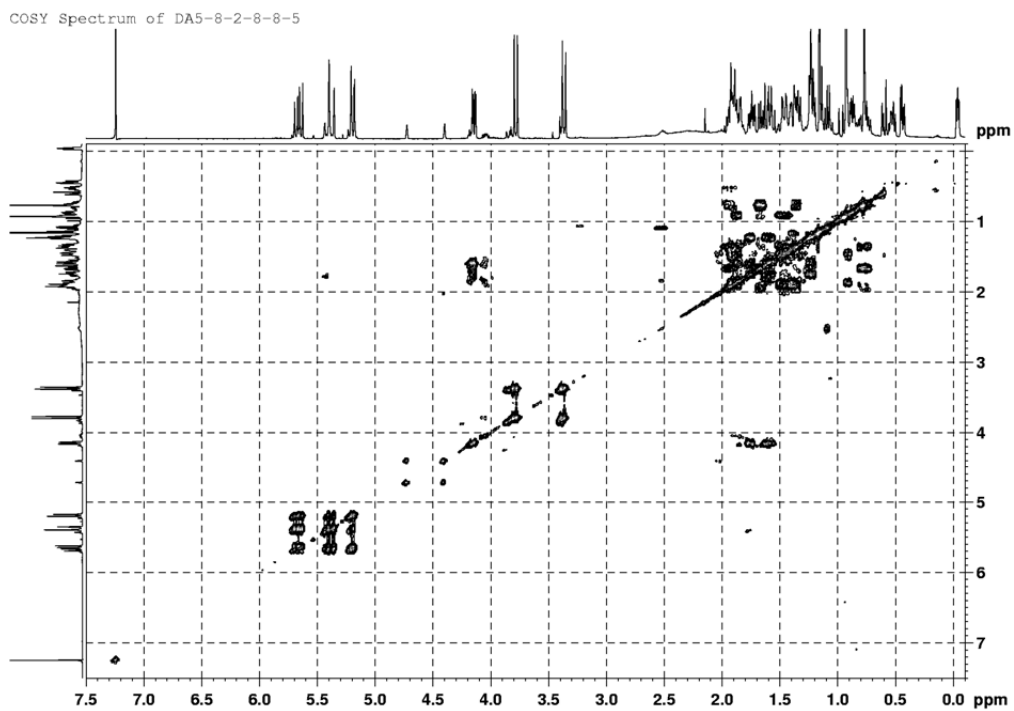


圖 B4-10 化合物 **B4** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

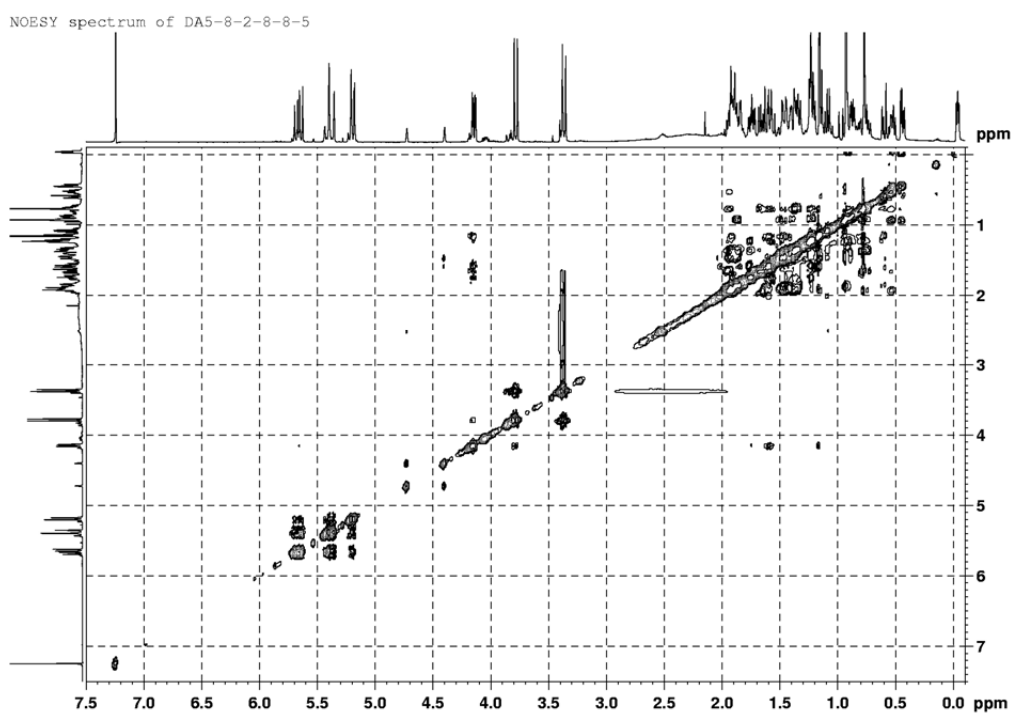


圖 B4-11 化合物 **B4** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

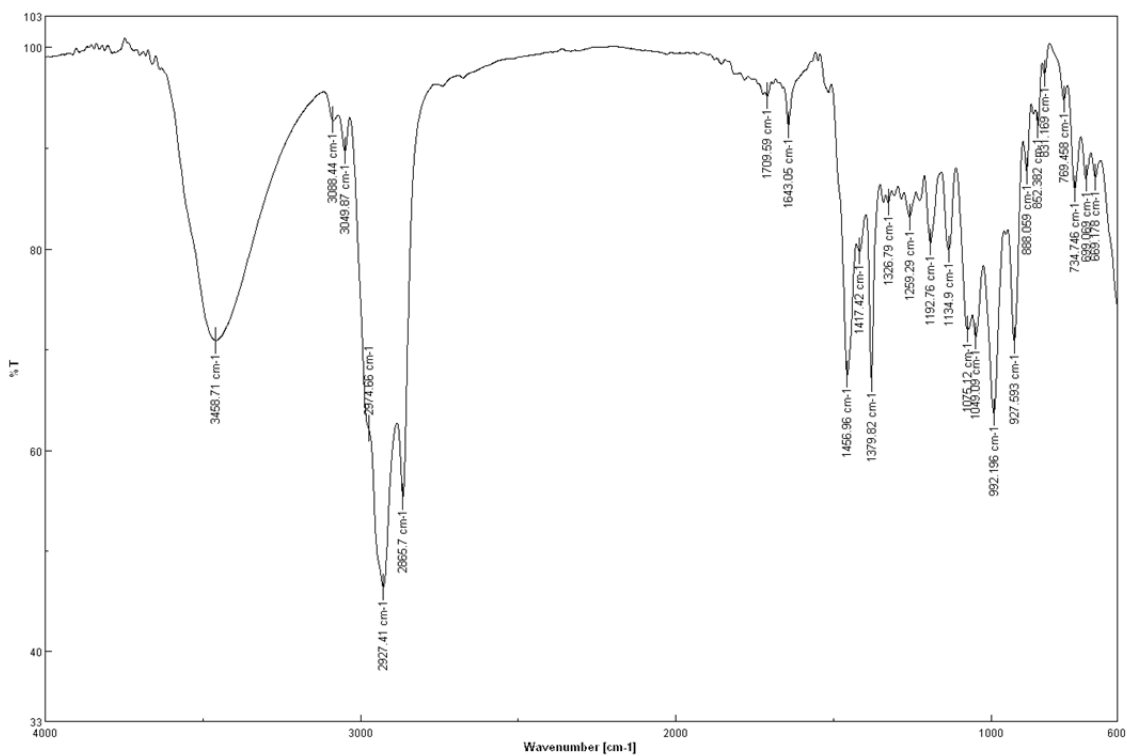


圖 B4- 12 化合物 **B4** 之 IR 光譜

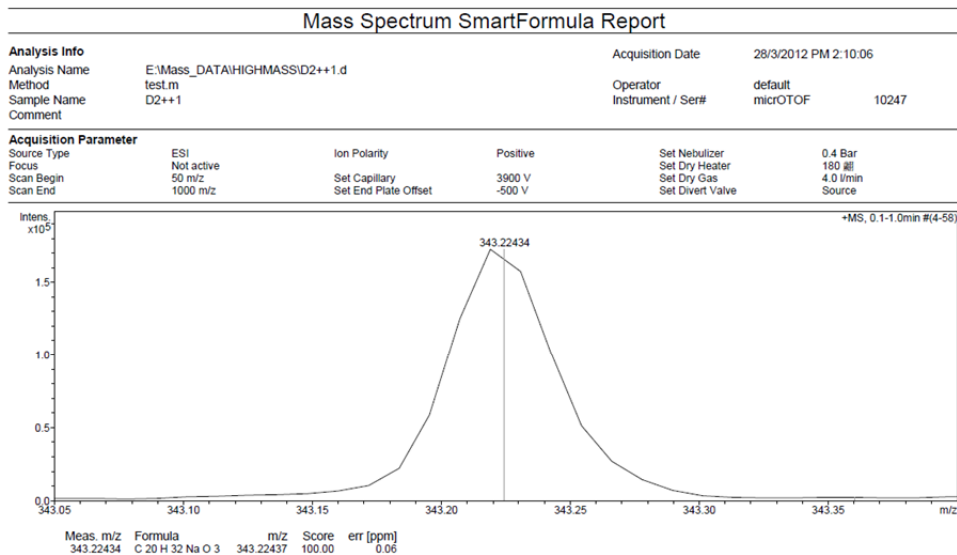
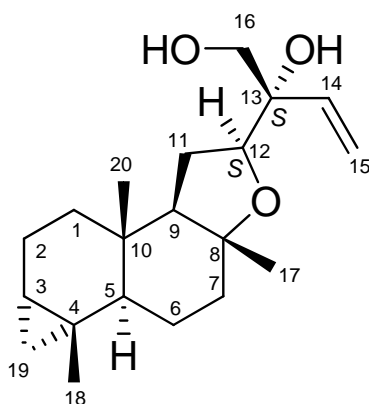


圖 B4- 13 化合物 **B4** 之 HRESIMS 光譜

第5項 化合物 **B5** (Dysongensin E)之結構解析



化合物 **B5** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +35.9$ (c 0.97, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 343.2254 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B5-3)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_3$ ，不飽和度為 5，為化合物 **B4** 之同分異構物。由紅外線光譜得知在 3449 (羥基, m)、3048 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1644 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。

檢視其氫圖譜(圖 B5-2)與碳圖譜(圖 B5-3)之訊號發現與化合物 **B4** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括三個單峰甲基(δ_H 0.81, s; 0.93, s; 1.23, s)、一組雙鍵(δ_H 5.65, dd, $J=17.4, 10.9$ Hz; 5.17, dd, $J=10.9, 1.6$ Hz, H-15a; 5.40, dd, $J=17.4, 1.6$ Hz, H-15b)、一個接氧亞甲基(δ_H 3.37, d, $J=11.1$ Hz, H-16a; 3.83, d, $J=11.1$ Hz, H-16b)與一個接氧次甲基(δ_H 3.98, dd, $J=10.0, 5.8$ Hz)。檢視 COSY 圖譜(圖 B5-6)與 HMBC 圖譜(圖 B5-5)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 labdane 類型骨架，在 C-3 (δ_C 17.7), C-4 (δ_C 15.8), C-19 (δ_C 22.9)形成三員環，同樣為四環系統，且與化合物 **B4** 含有一樣之平面結構如圖 B4-2 所示，且其 C-8 (δ_C 81.8)、C-12 (δ_C 85.4)之碳值與文獻¹⁹⁹比較發現屬較低磁場，推測同為五員醚環，而與化合物 **B4** 不同處在於 C-12 (δ_C 85.4)、C-13 (δ_C 73.9)、與 C-17 (δ_C 24.7)之碳值，其差異推測因側鏈於空間上位向不同而產生不等的電子遮蔽效應。

由於化合物 **B5** 之 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，同化合物 **B4** 之立體組態解析(p.200)，由化合物 **B5** 的 C-12 (δ_C 85.4)、C-13 (δ_C 73.9)與 C-17 (δ_C 24.7)之碳值可推測 C-12 為 *S* 組態。同化合物 **B4**，其 C-16 接一個羥基，而 C-13 與 C-16 間最低能量之紐曼投影(Newman projection)如圖 B4-4(p.201)所示，當 C-13 為 *R* 或 *S* 組態中 C-16 之羥基皆對雙鍵 C-14 產生 γ -gauche effect，根據文獻²⁰²表示其化學位移大約會減少 4 ppm，分別計算 *S, R* 式(δ_C 141.2)、*S, S* 式(δ_C 144.3)與化合物 **B5**(δ_C 136.9)之差異值分別為-4.3 與-7.4 ppm，因此推測 C-13 為 *S* 式(因 C-16 為接氧亞甲基而使組態顛倒)。此組態使 C-17 (δ_C 24.7)之化學位移受到 C-13 之 δ -synaxial effect 之影響而往低磁場移動。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B5-7)中可獲得 H20/H-2 β , H-6 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-5/H-1 α , H-9, H-19 α 、H-9/H-1 α , H-12、H-2 β /H-3、H-19 β /H-18、H-17/H-11 β , H-15 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，而 C-12 之不對稱中心確定為 *S* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(51.4002 kcal/mol)之立體結構如圖 B5-1 所示。

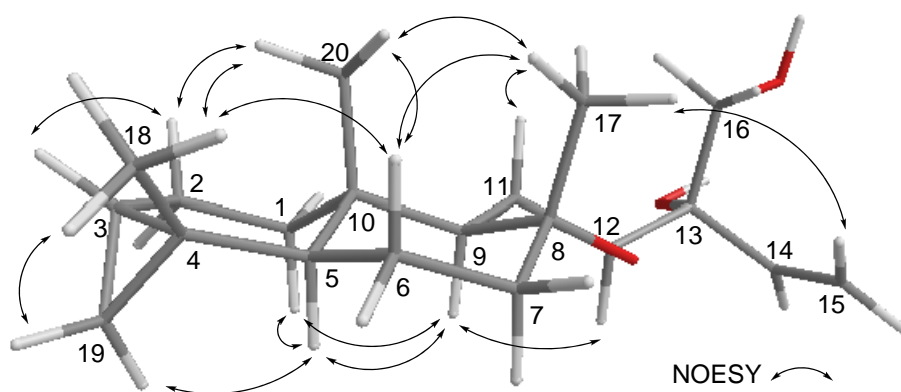
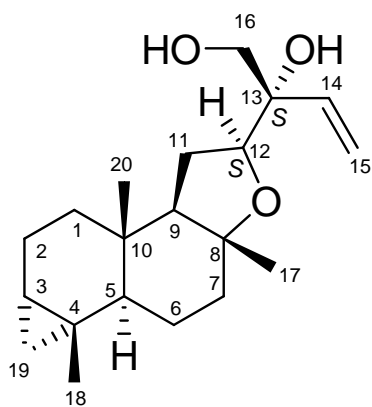


圖 B5-1 化合物 **B5** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B5** 為新化合物，命名為 Dysongensin E。

表 四十六、Dysongensin E (B5)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$

$[\alpha]_D^{24} +35.9$ (c 0.97, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3449、3048、1644 cm^{-1}

HRESIMS m/z 343.2254 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Na}$, 343.2243)

No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1 α	0.70 m	35.9 (CH ₂)
1 β	1.39 m	
2 α	1.67 m	18.5 (CH ₂)
2 β	1.94 m	
3	0.54 m	17.7 (CH)
4		15.8 (C)
5	0.87 dd (12.5, 3.6)	52.5 (CH)
6 β	1.46 m	25.0 (CH ₂)
6 α	1.87m	
7 α	1.40 m	39.9 (CH ₂)
7 β	1.90 m	
8		81.8 (C)
9	1.23 dd (13.8, 5.1)	57.2 (CH)
10		35.0 (C)
11 α	1.52 m	24.3 (CH ₂)
11 β	1.79 m	
12	3.98 dd (10.0, 5.8)	85.4 (CH)
13		73.9 (C)
14	5.65 dd (17.4, 10.9)	136.9 (CH)
15	5.17 dd (10.9, 1.6)	115.7 (CH ₂)
	5.40 dd (17.4, 1.6)	
16	3.37 d (11.1)	69.9 (CH ₂)
	3.83 d (11.1)	
17	1.23 s	24.7 (CH ₃)
18	0.93 s	23.0 (CH ₃)
19 β	0.45 dd (9.4, 4.0)	22.9 (CH ₃)
19 α	-0.04 dd (5.6, 4.0)	
20	0.81 s	12.0 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

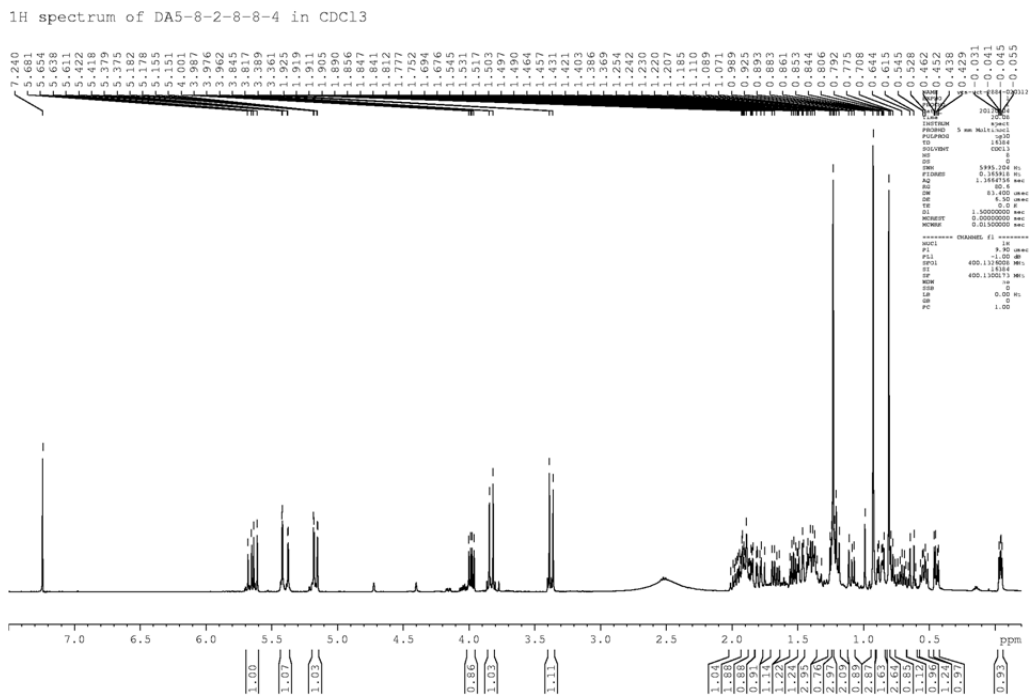


圖 B5-2 化合物 **B5** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

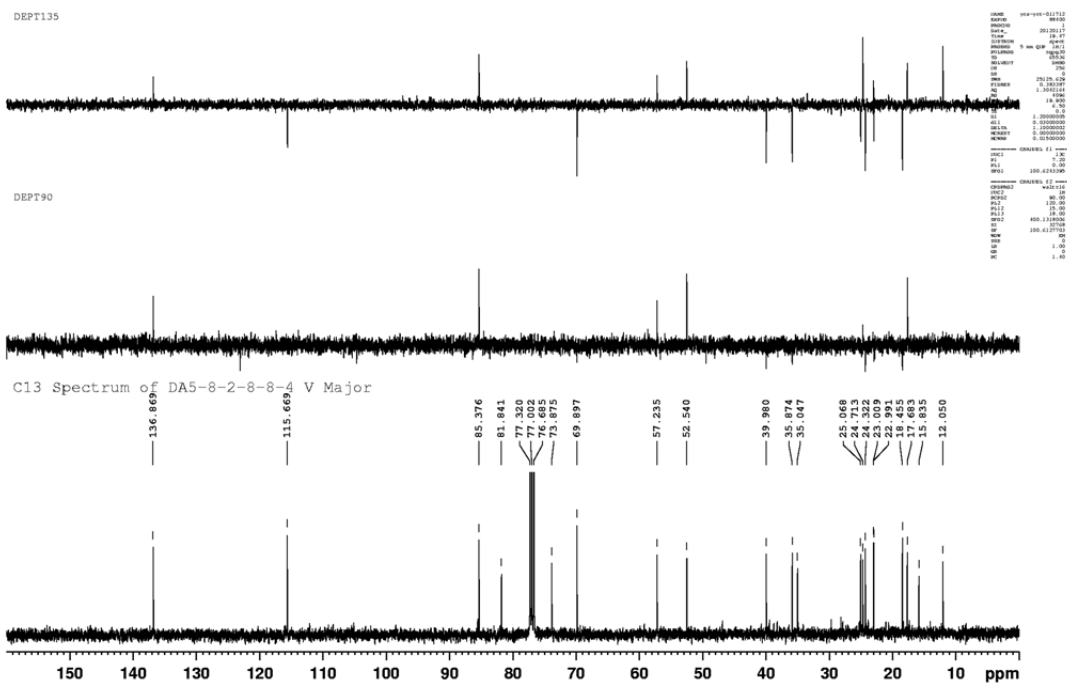


圖 B5-3 化合物 **B5** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

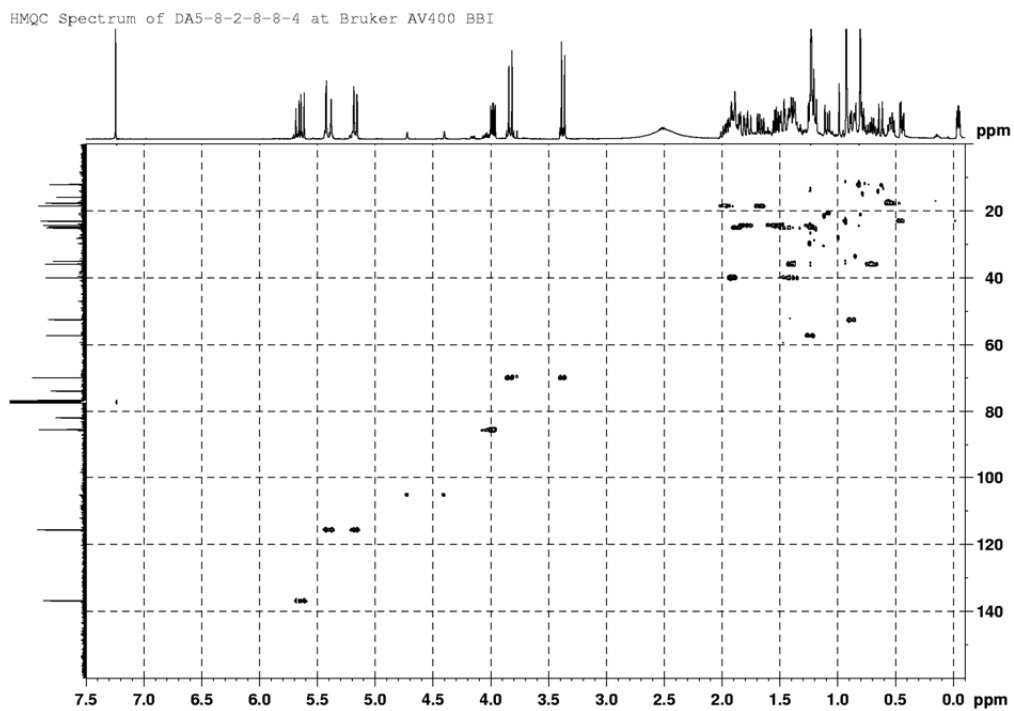


圖 B5- 4 化合物 **B5** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

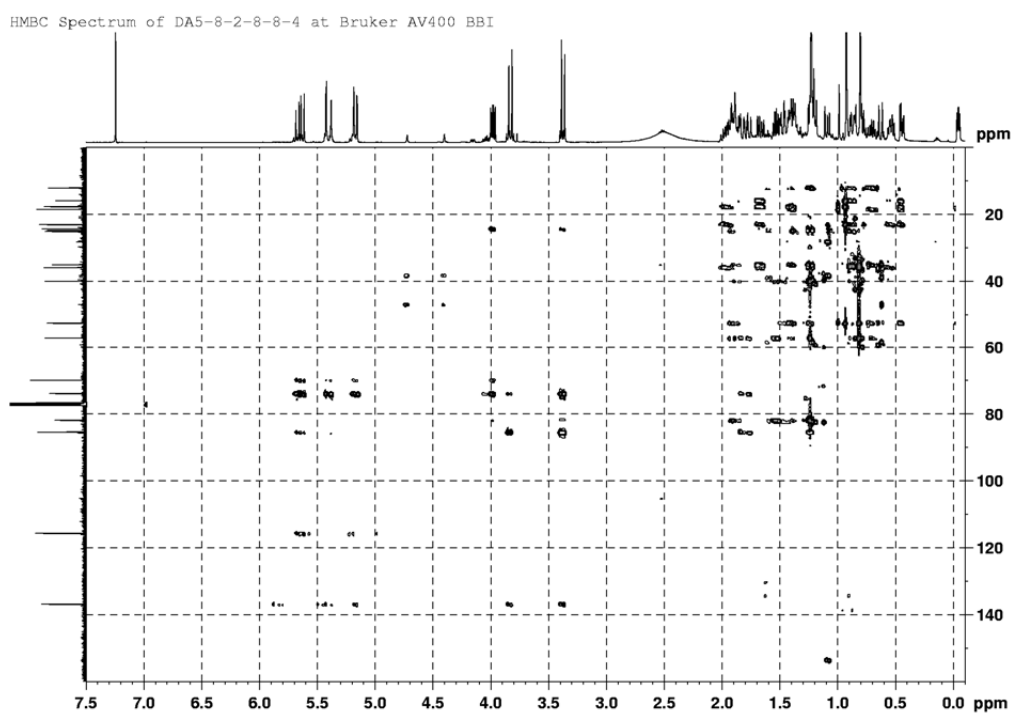


圖 B5- 5 化合物 **B5** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA5-8-2-8-8-4 at Bruker AV400 BBI

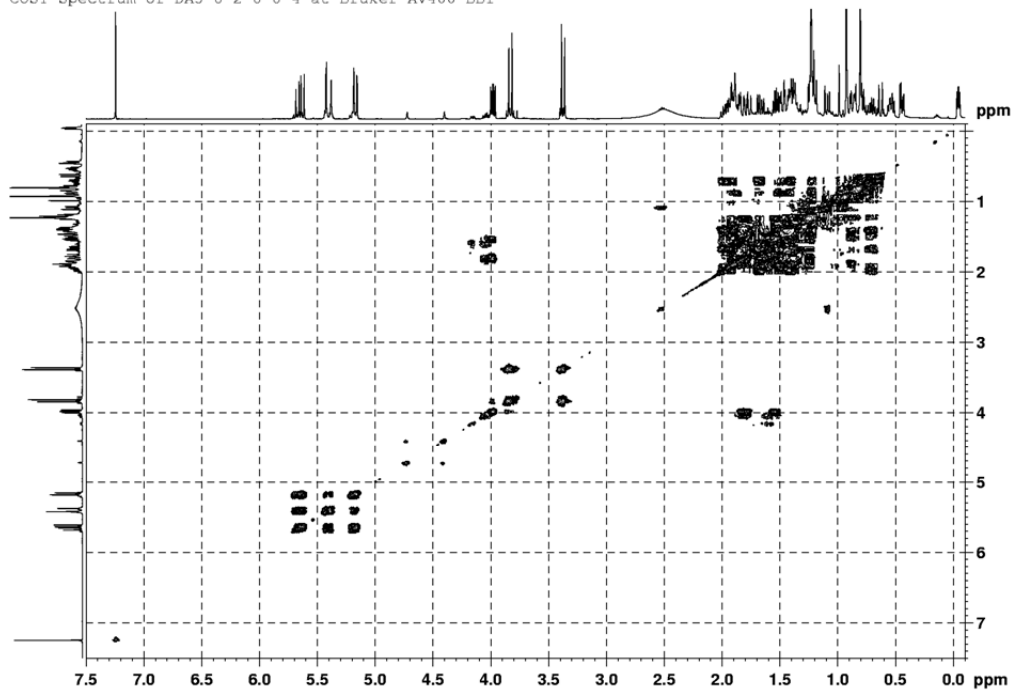


圖 B5- 6 化合物 **B5** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA5-8-2-8-8-4 at Av400 BBI NTUH

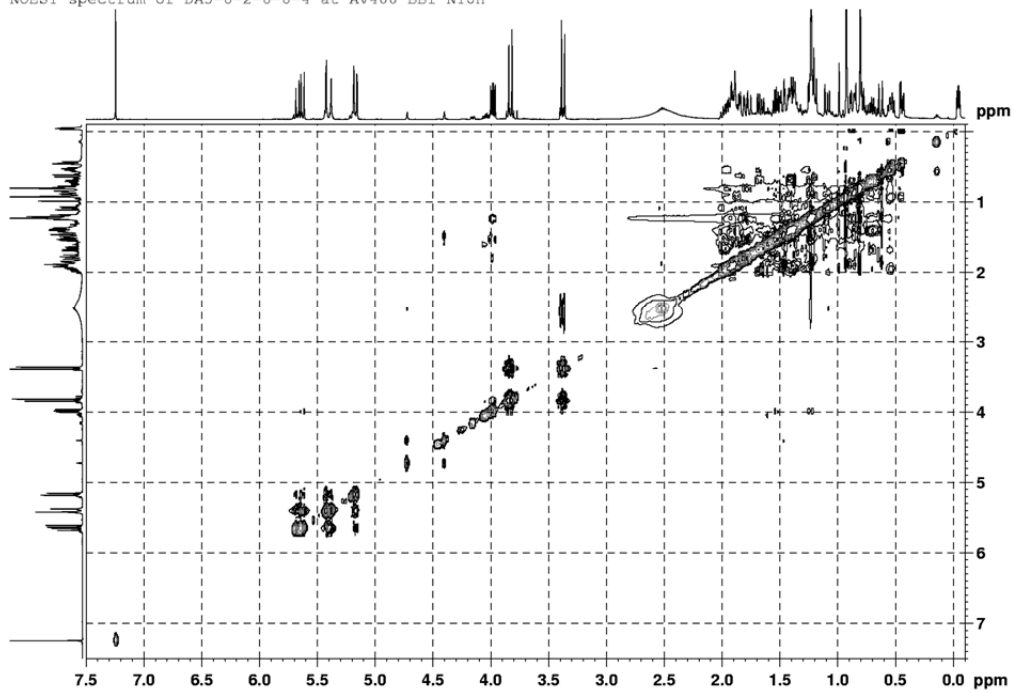


圖 B5- 7 化合物 **B5** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

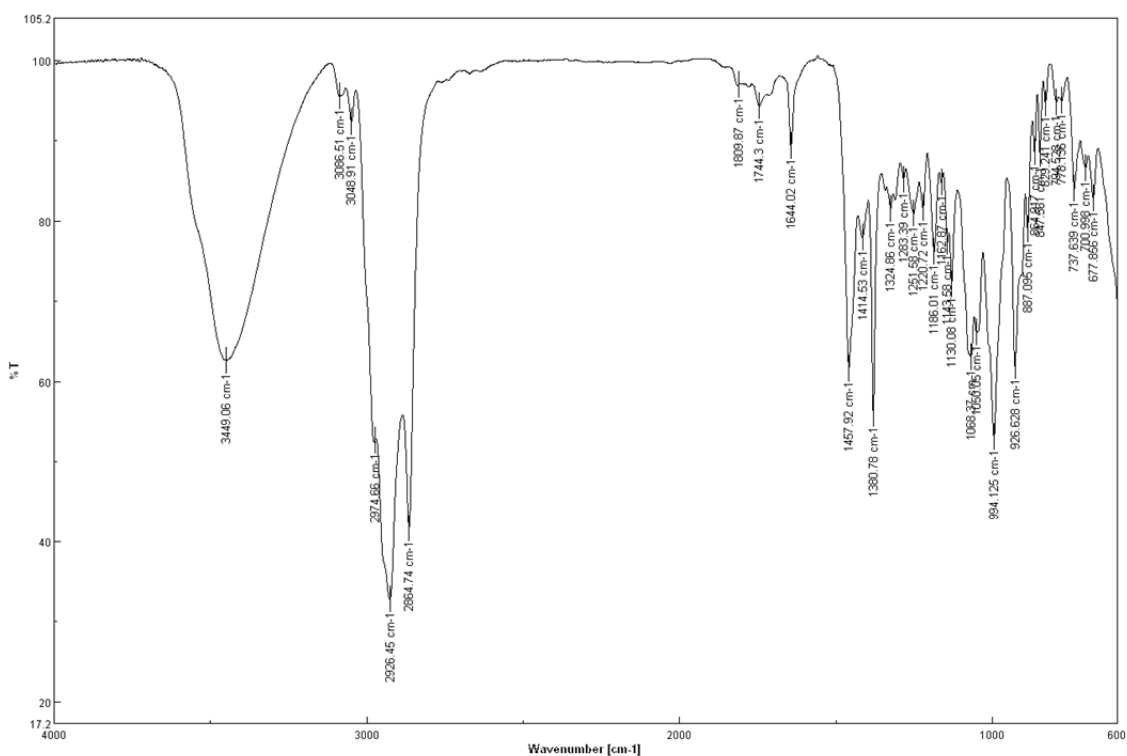


圖 B5-8 化合物 B5 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 2:13:11
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\ID3++1.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	microTOF 10247
Sample Name	D3++1	Comment	

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

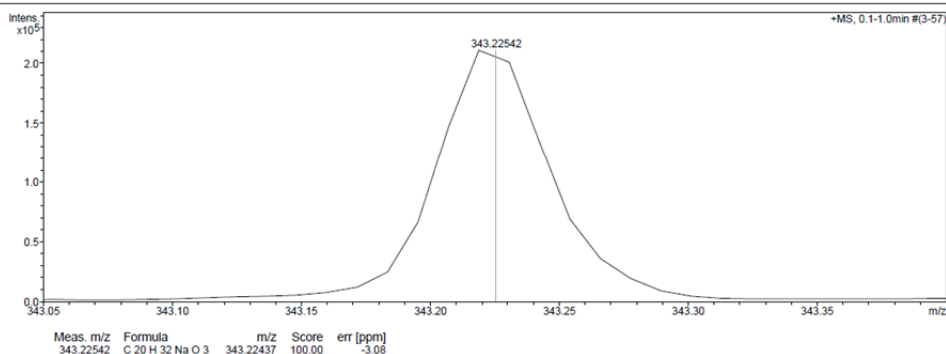
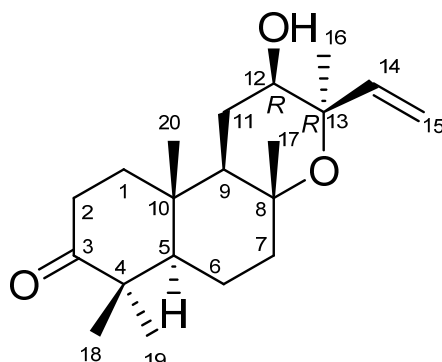


圖 B5-9 化合物 B5 之 HRESIMS 光譜

第6項 化合物 **B6** (Dysongensin F)之結構解析



化合物 **B6** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +44.3$ (c 0.65, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 343.2252 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B6-5)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_3$ ，不飽和度為 5。由紅外線光譜得知在 3455 (羥基, m)、3082 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1702 (羰基, s) cm^{-1} 有吸收。

從氫圖譜(圖 B6-4)可初步得知有五個單峰甲基(δ_H 0.86, s; 0.99, s; 1.07, s; 1.27, s; 1.35, s)、一組雙鍵(δ_H 6.29, dd, $J=$ 17.8, 11.3 Hz; 5.24, dd, $J=$ 11.3, 1.1 Hz, H-15a; 5.43, dd, $J=$ 17.8, 1.1 Hz, H-15b)與一個接氧次甲基(δ_H 3.51, dd, $J=$ 11.7, 4.7 Hz)。由碳圖譜配合 DEPT 圖譜比對可得知一個酮基(δ_C 217.1)、一組末端雙鍵(δ_C 117.4, 140.1)與五個甲基(δ_C 15.6, 20.8, 24.9, 26.6, 27.9)，另外還有五個亞甲基(δ_C 20.8, 25.4, 33.7, 38.0, 41.4)、三個次甲基(δ_C 54.3, 56.9, 77.5)與四個四級碳(δ_C 36.4, 47.2, 75.4, 76.6)，其中 δ_C 75.4, 76.6, 77.5 屬較低磁場，推測接有羥基。最後再以 HMQC 圖譜(圖 B6-6)確認各碳上之氫訊號。

分析發現其部份氫和碳值與化合物 **B1** 相似，由 COSY 圖譜(圖 B6-8)中 H-1/H-2、H-6/H-7 之關聯性，與 HMBC 圖譜(圖 B6-7)中重要之關聯訊號，可以確定其 A, B 環為相同之骨架，側鏈部分由 COSY 圖譜獲得 H-11/H-9, H-12、H-14/H-15 之關聯性，與 HMBC 圖譜中獲得 H-16/C-12, C-13, C-14 之關聯性，確定一組末端雙鍵(C-14, C-15)與兩個接有羥基之碳(C-12, δ_C 77.5; C-13, δ_C 76.6)，而此側鏈接在第二個六員

環 C-9 位置。但與高解析質譜儀獲得之分子式 $C_{20}H_{32}O_3$ 比對發現，若化合物 **B6** 中存在自由形式之羥基時，其分子式為 $C_{20}H_{34}O_4$ ，發現分子量減少 18 則應為脫水反應，配合剩下的 1 個不飽和度推測形成環醚類，此類結構為 labdane 類型之雙萜類。且其 C-8 ($\delta_C 75.4$)與 C-13 ($\delta_C 76.6$)之碳值與文獻¹⁹⁹比較發現屬較高磁場，推測為六員醚環，至此完整確定平面結構如圖 B6-1 所示。與文獻比對發現化合物 **B6** 與 8,13-Epoxy-14-labden-12-ol 具有相似之骨架²⁰⁰。

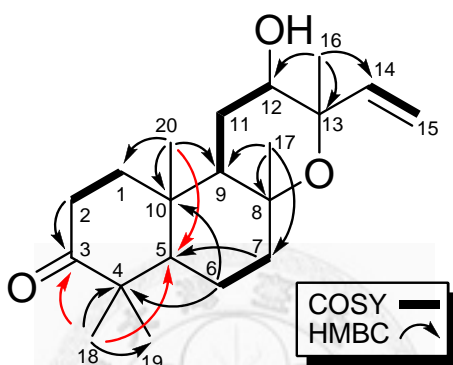


圖 B6-1 化合物 **B6** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

由於 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，而與文獻^{200, 201} 化合物 8,13-Epoxy-14-labden-12-ol 之 labdane 類型化合物比對如圖 B6-2 所示，其不對稱中心組態會影響醚環鄰近之碳值，而化學位移差異性具有可分辨組態之能力，因此可由化合物 **B6** C-12 ($\delta_C 77.5$)、C-13 ($\delta_C 76.6$)、C-14 ($\delta_C 140.1$)與 C-15 ($\delta_C 117.4$)之碳值來推測 C-12 為 *R* 組態，而 C-13 為 *R* 組態。此組態使 C-17 ($\delta_C 24.9$)之化學位移受到 C-14 之 δ -synaxial effect 之影響而往低磁場移動。

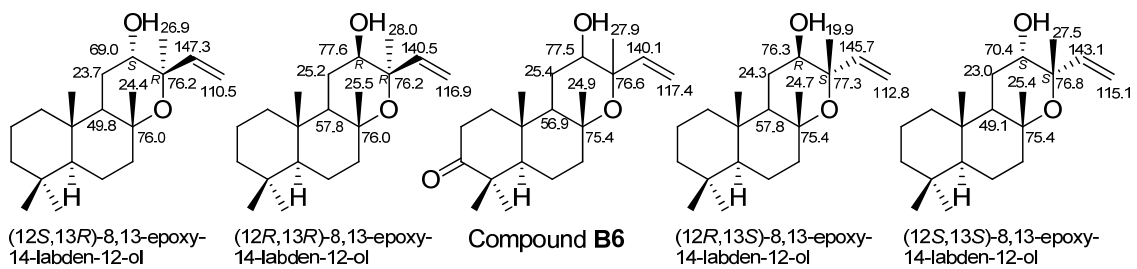


圖 B6-2 化合物 **B6** 與 8,13-Epoxy-14-labden-12-ol 之化學位移比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B6-9)中可獲得 H-20/H-2 β , H-11 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-14/H-11 β , H-17、H-1 α /H-9、H-12/H-9, H-11 α , H-16 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，兩個甲基(C-16, C-19)為 α -赤道向，羥基(OH-12)為 β -赤道向，則可證明 C-12 與 C-13 之不對稱中心確定分別為 *R, R* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(56.5248 kcal/mol)之立體結構如圖 B6-3 所示。

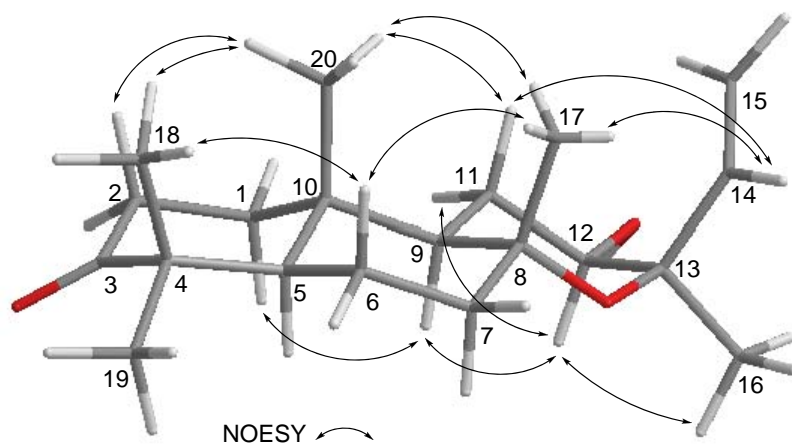
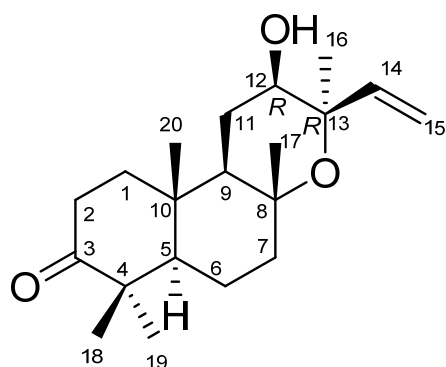


圖 B6-3 化合物 **B6** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

而絕對立體結構則由 CD 光譜中得知 λ 284nm 有 positive Cotton effect，則與化合物 **B1** 具有相同位向之構形如圖 B1-3(p.174)所示。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B6** 為新化合物，命名為 Dysongensin F。

表 四十七、Dysongensin F (B6)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)


No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
1 α	1.47 m	38.0 (CH_2)
1 β	1.89 ddd (13.0, 7.6, 4.4)	
2 α	2.45 ddd (16.1, 7.8, 4.4)	33.7 (CH_2)
2 β	2.52 ddd (16.1, 7.8, 9.9)	
3		217.1 (C)
4		47.2 (C)
5	1.50 m	54.3 (CH)
6 β	1.43 m	20.8 (CH_2)
6 α	1.61 m	
7 α	1.39 m	41.4 (CH_2)
7 β	1.83 m	
8		75.4 (C)
9	1.33 dd (12.5, 1.7)	56.9 (CH)
10		36.4 (C)
11 β	1.57 m	25.4 (CH_2)
11 α	1.77 ddd (12.5, 4.7, 1.7)	
12	3.51 dd (11.4, 4.7)	77.5 (CH)
13		76.6 (C)
14	6.29 dd (17.8, 11.3)	140.1 (CH)
15	5.24 dd (11.3, 1.1)	117.4 (CH_2)
	5.43 dd (17.8, 1.1)	
16	1.35 s	27.9 (CH_3)
17	1.27 s	24.9 (CH_3)
18	0.99 s	20.8 (CH_3)
19	1.07 s	26.6 (CH_3)
20	0.86 s	15.6 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H spectrum of DA4-6-4 in CDCl_3

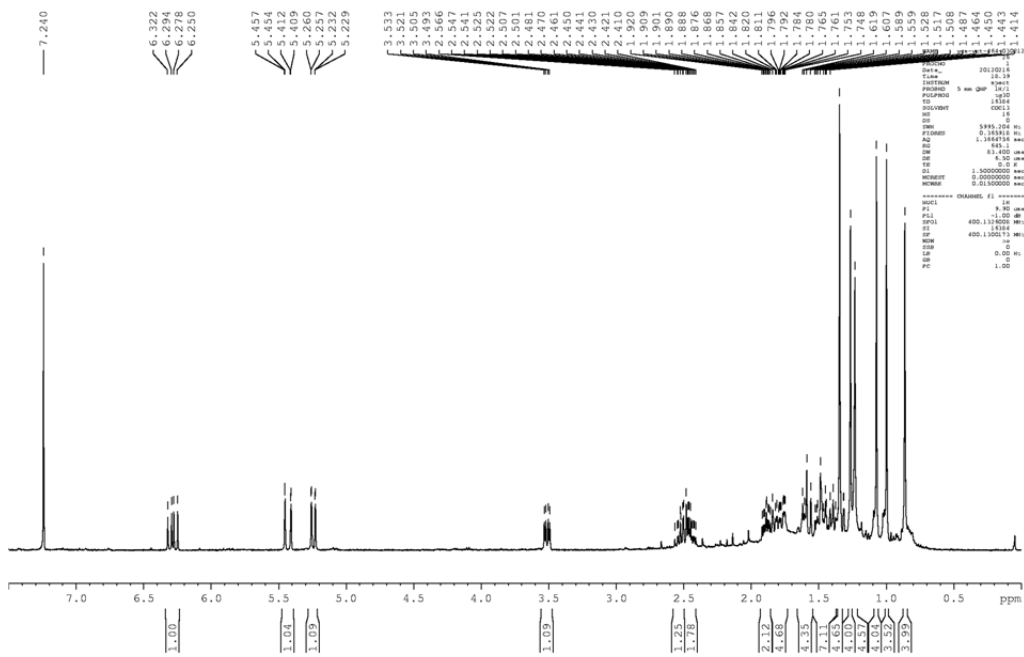


圖 B6-4 化合物 **B6** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

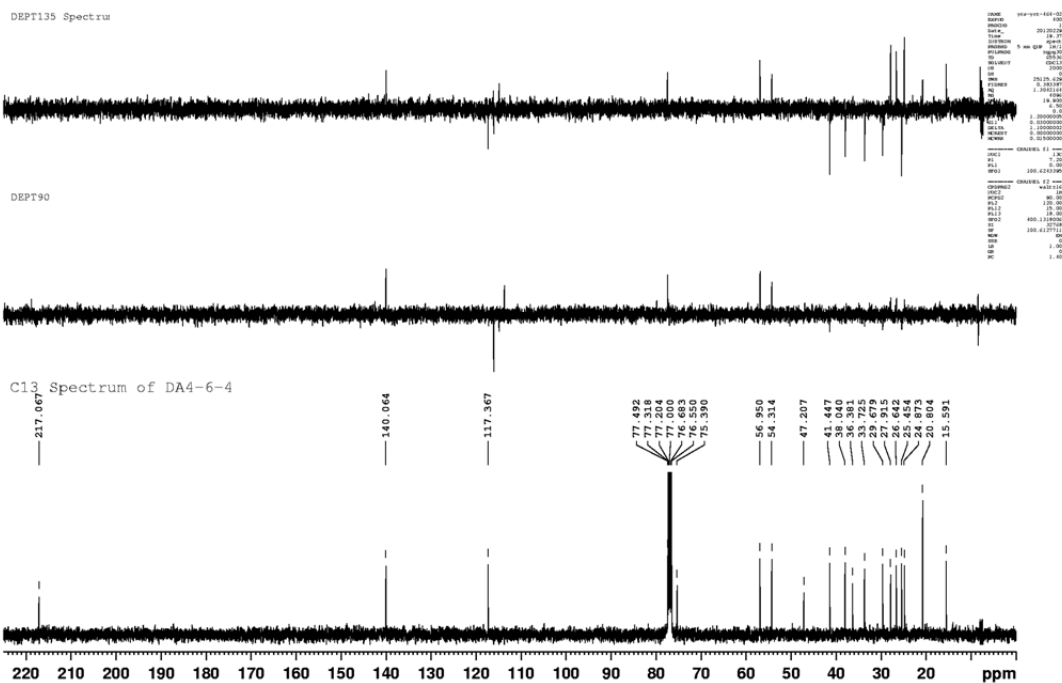


圖 B6-5 化合物 **B6** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

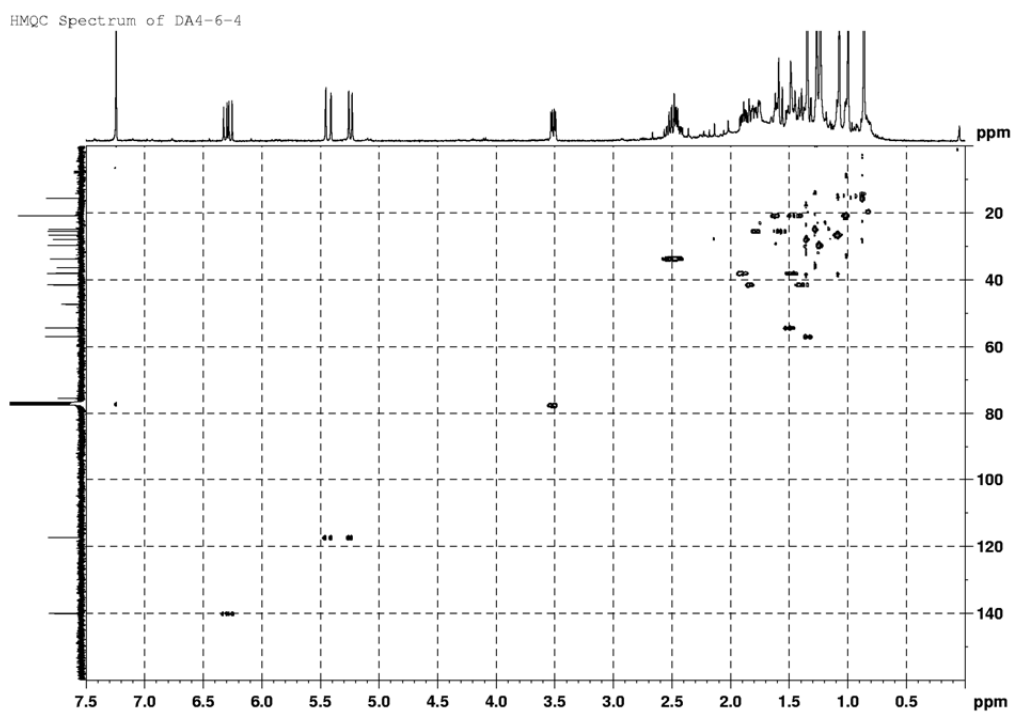


圖 B6- 6 化合物 **B6** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

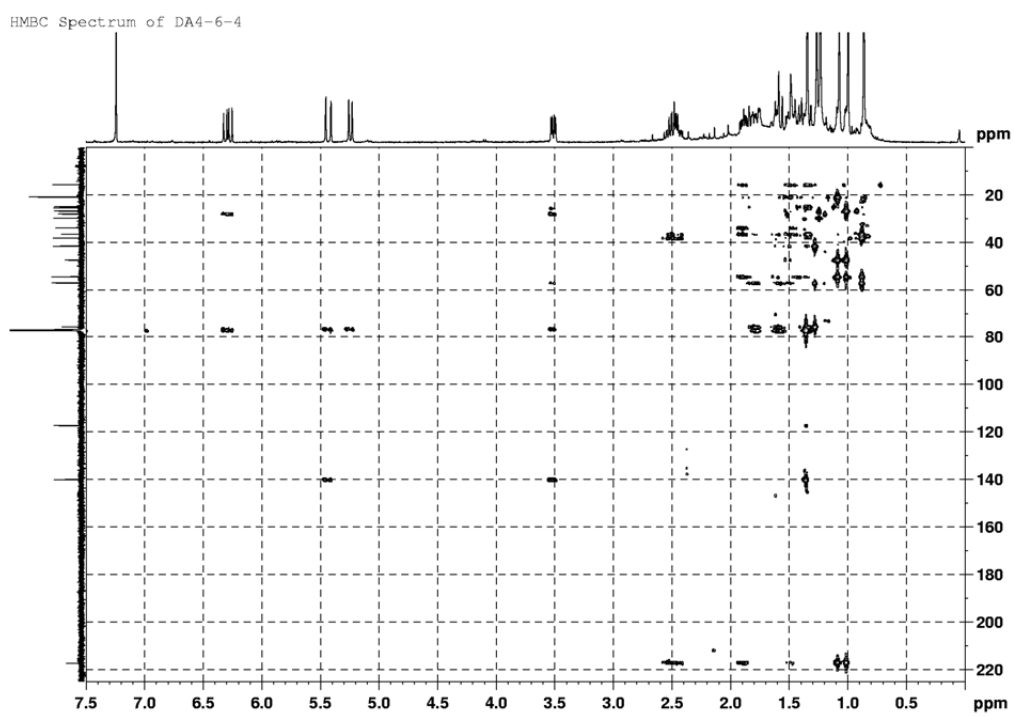


圖 B6- 7 化合物 **B6** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

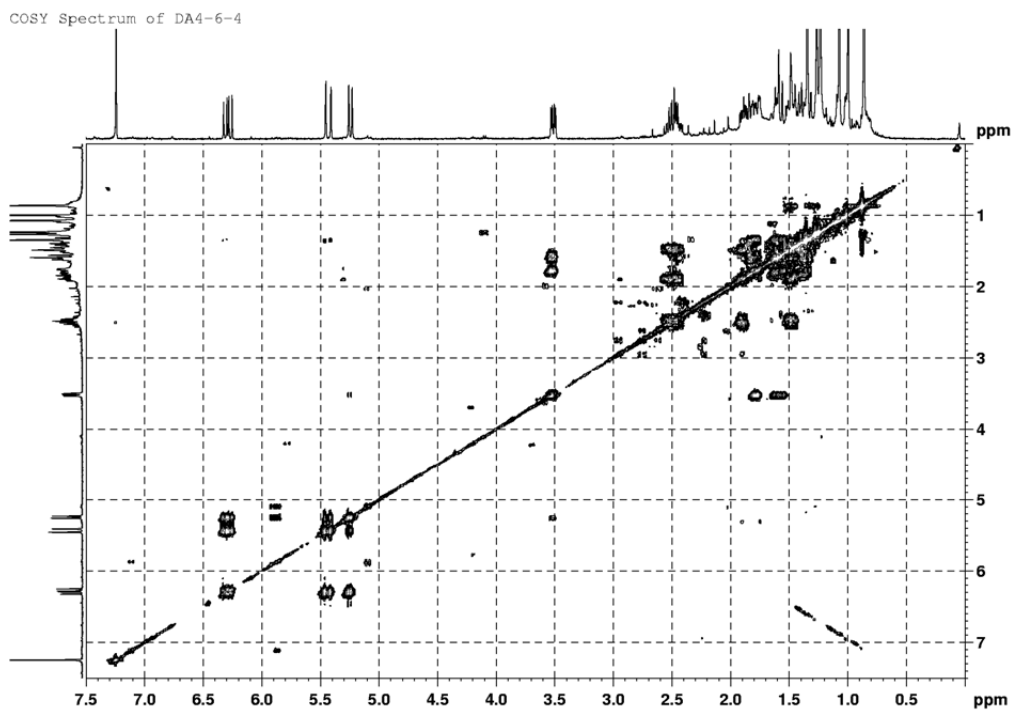


圖 B6- 8 化合物 **B6** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

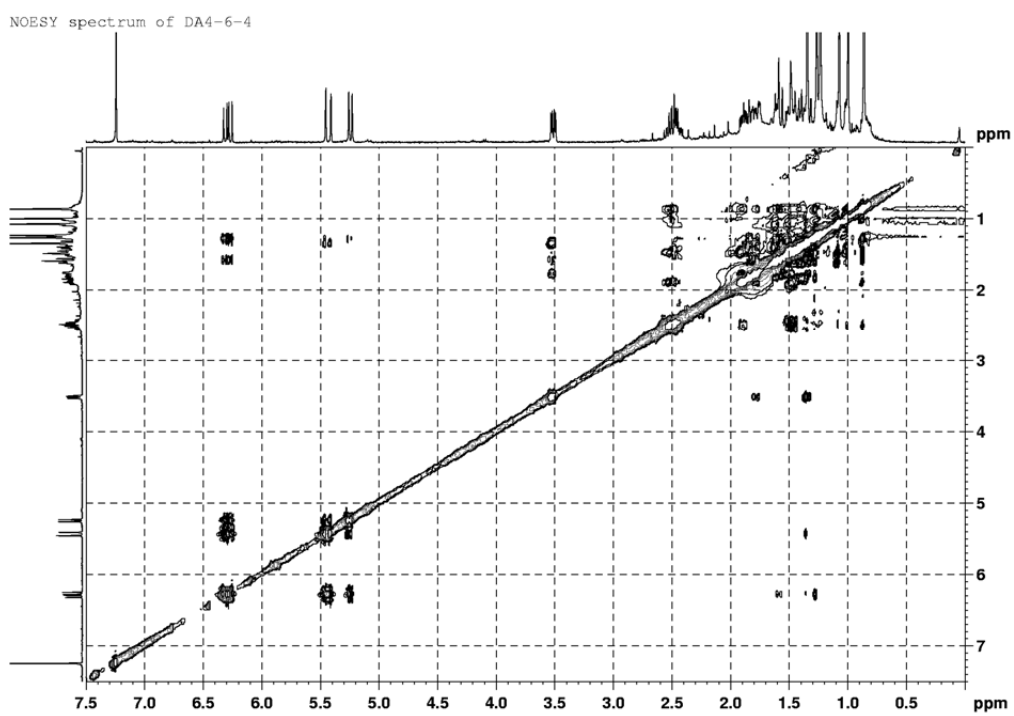


圖 B6- 9 化合物 **B6** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

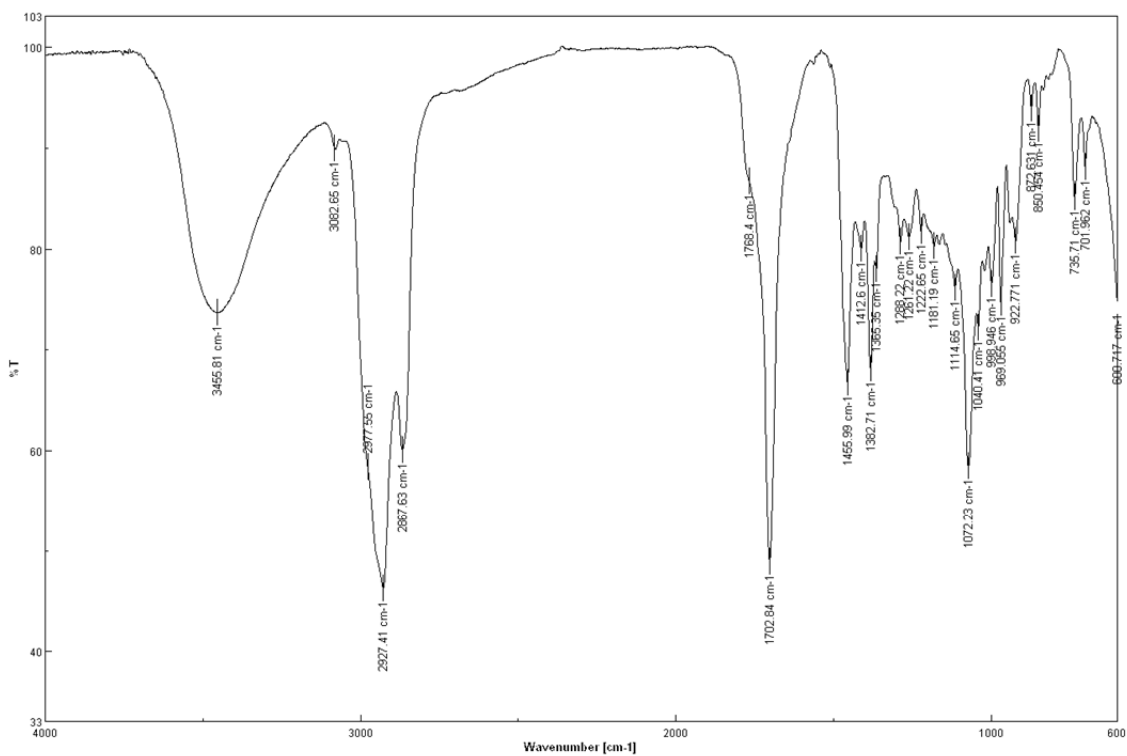


圖 B6- 10 化合物 B6 之 IR 光譜

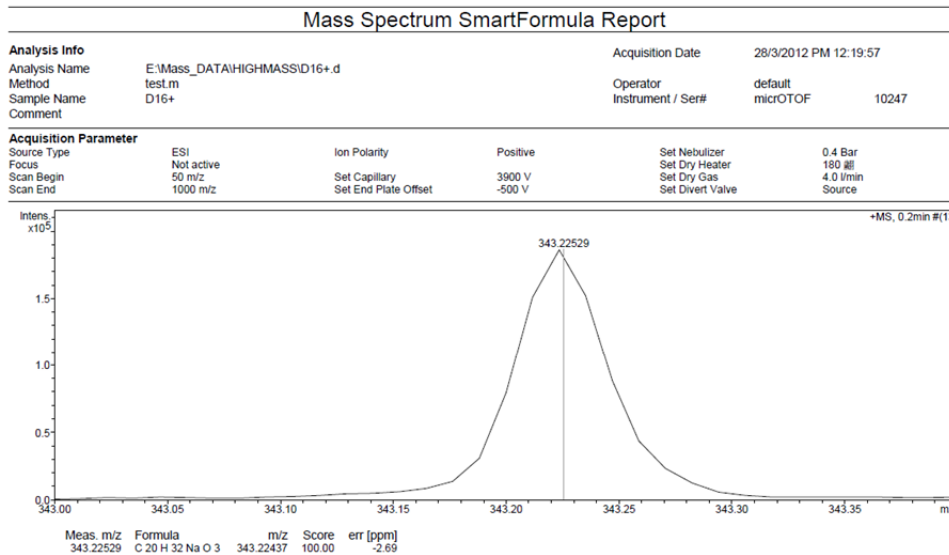


圖 B6- 11 化合物 B6 之 HRESIMS 光譜

D16

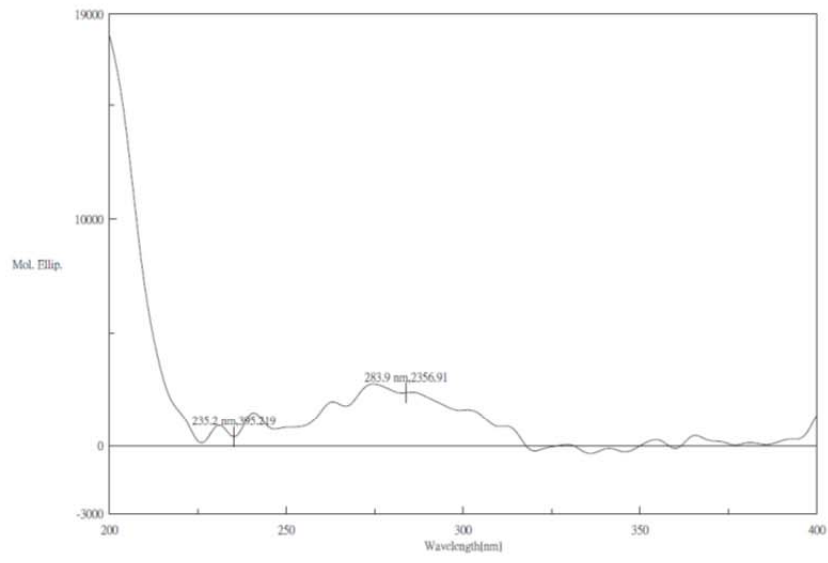
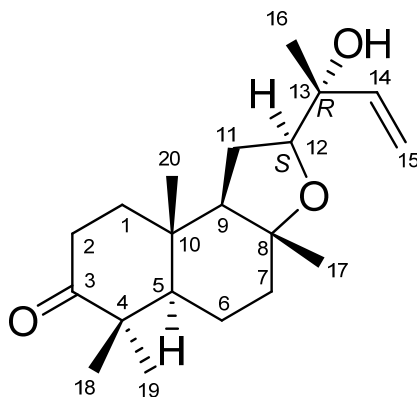


圖 B6-12 化合物 **B6** 之 CD 光譜



第7項 化合物 **B7** (Dysongensin G)之結構解析



化合物 **B7** 為白色結晶，熔點為 85-86°C，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +18.8$ (c 0.51, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 343.2243 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B7-6)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_3$ ，不飽和度為 5，為化合物 **B6** 之同分異構物。由紅外線光譜得知在 3480 (羥基, m)、3088 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1702 (羰基, s)、1641 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。

檢視其氫圖譜(圖 B7-5)與碳圖譜之訊號發現與化合物 **B6** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括五個單峰甲基(δ_H 0.92, s; 1.02, s; 1.09, s; 1.19, s; 1.30, s)、一組雙鍵(δ_H 5.84, dd, $J=17.4, 10.9$ Hz; 5.10, dd, $J=10.9, 1.7$ Hz, H-15a; 5.28, dd, $J=10.9, 1.7$ Hz, H-15b)與一個接氧次甲基(δ_H 3.79, dd, $J=10.0, 5.4$ Hz)。檢視 COSY 圖譜(圖 B7-9)與 HMBC 圖譜(圖 B7-8)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 labdane 類型骨架，同樣具有三環系統，與化合物 **B6** 不同處在於 C-8 (δ_C 80.7)與 C-12 (δ_C 85.1)之碳值，與文獻¹⁹⁹比較發現屬較低磁場，則推測為五員醚環，則確認其平面結構如圖 B7-1 所示。

由於 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，而與文獻^{200, 201}化合物 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之 labdane 類型化合物比對如圖 B7-2 所示，其不對稱中心組態會影響醚環鄰近之碳值，而化學位移差異性具有可分辨組態之能力，因此可由化合物 **B7**

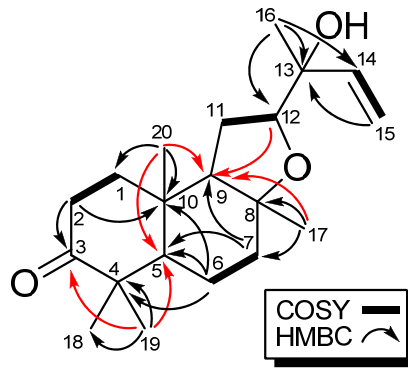


圖 B7-1 化合物 **B7** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

C-12 (δ_C 85.1)、C-13 (δ_C 73.3)、C-14 (δ_C 140.9)、C-15 (δ_C 113.6)與 C-17 (δ_C 24.9)之碳值來推測 C-12 為 *S* 組態，而 C-13 為 *R* 組態。此組態使 C-17 (δ_C 24.9)之化學位移受到 C-13 之 δ -synaxial effect 之影響而往低磁場移動。

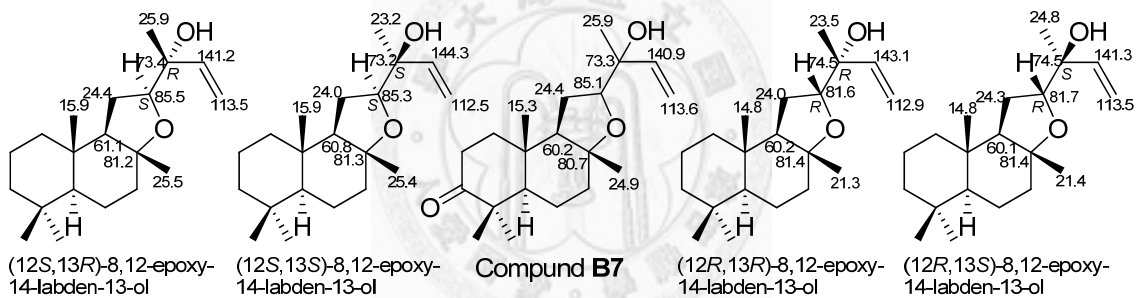


圖 B7-2 化合物 **B7** 與 8,12-Epoxy-14-labden-13-ol 之化學位移比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B7-10)中可獲得 H20/H-2 β , H-6 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-17/H-7 β , H-11 β , H-14、H-12/H-9, H-11 β 、H-19/H-5 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，一個甲基(C-19)為 α -赤道向，可推測 C-12 之不對稱中心為 *S* 組態。經由分子模型排列之立體結構如圖 B7-3 所示。

而絕對立體結構則由 CD 光譜中得知 λ 290 nm 有 positive Cotton effect，則與化合物 **B1** 具有相同位向之構形如圖 B1-3(p.174)所示。

化合物 **B7** 在丙酮溶液中析出單晶晶體，經由 X-ray 單晶繞射儀分析其立體結構如圖 B7-4 所示，其不對稱中心與立體組態位向皆證明前面所推論之結果。

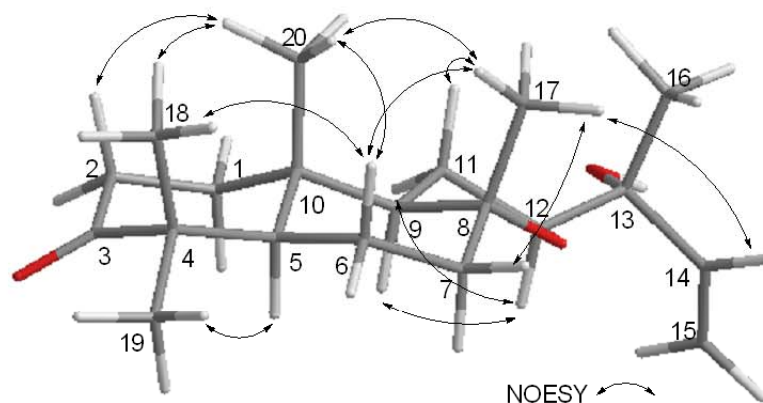


圖 B7-3 化合物 **B7** 之 selected NOESY correlations

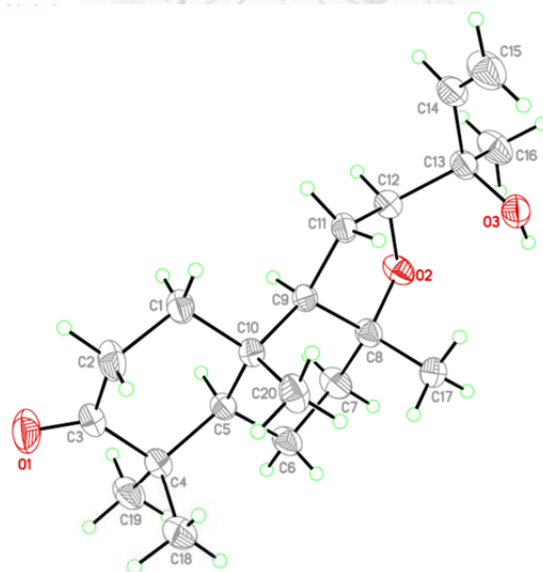
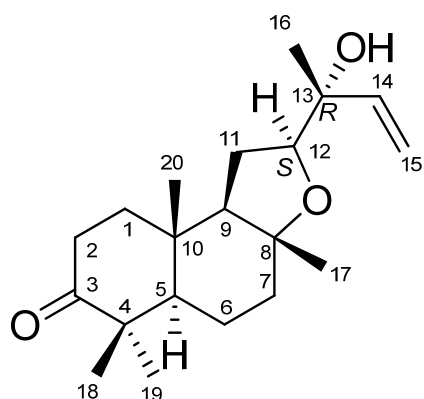


圖 B7-4 化合物 **B7** 之 ORTEP stereo-drawing of the X-ray structure

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B7** 為新化合物，命名為 Dysongensin G。

表 四十八、Dysongensin G (B7)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
	1 α	1.55 m	38.1 (CH_2)
	1 β	1.75 m	
	2 α	2.44 ddd (16.4, 7.7, 3.6)	33.7 (CH_2)
	2 β	2.55 ddd (16.4, 7.7, 10.1)	
	3		216.7 (C)
	4		47.3 (C)
	5	1.47 m	54.9 (CH)
	6 β	1.46 m	22.4 (CH_2)
	6 α	1.72 m	
$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$	7 α	1.46 m	39.9 (CH_2)
	7 β	1.97 m	
mp 85-86 $^\circ\text{C}$	8		80.7 (C)
	9	1.54 m	60.2 (CH)
	10		35.9 (C)
$[\alpha]_{\text{D}}^{24} +18.8$ (c 0.51, MeOH)	11 α	1.56 m	24.4 (CH_2)
	11 β	1.69 m	
IR (neat) ν_{max} 3480、3088、1702、 1641 cm^{-1}	12	3.79 dd (10.0, 5.4)	85.1 (CH)
	13		73.3 (C)
HRESIMS m/z 343.2243 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Na}$, 343.2243)	14	5.84 dd (17.4, 10.9)	140.9 (CH)
	15	5.10 dd (10.9, 1.7)	113.6 (CH_2)
		5.28 dd (17.4, 1.7)	
CD (c 0.4, MeOH) $[\theta]_{290} +2096$	16	1.30 s	25.9 (CH_3)
	17	1.19 s	24.9 (CH_3)
	18	1.02 s	20.7 (CH_3)
	19	1.09 s	26.8 (CH_3)
	20	0.92 s	15.3 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

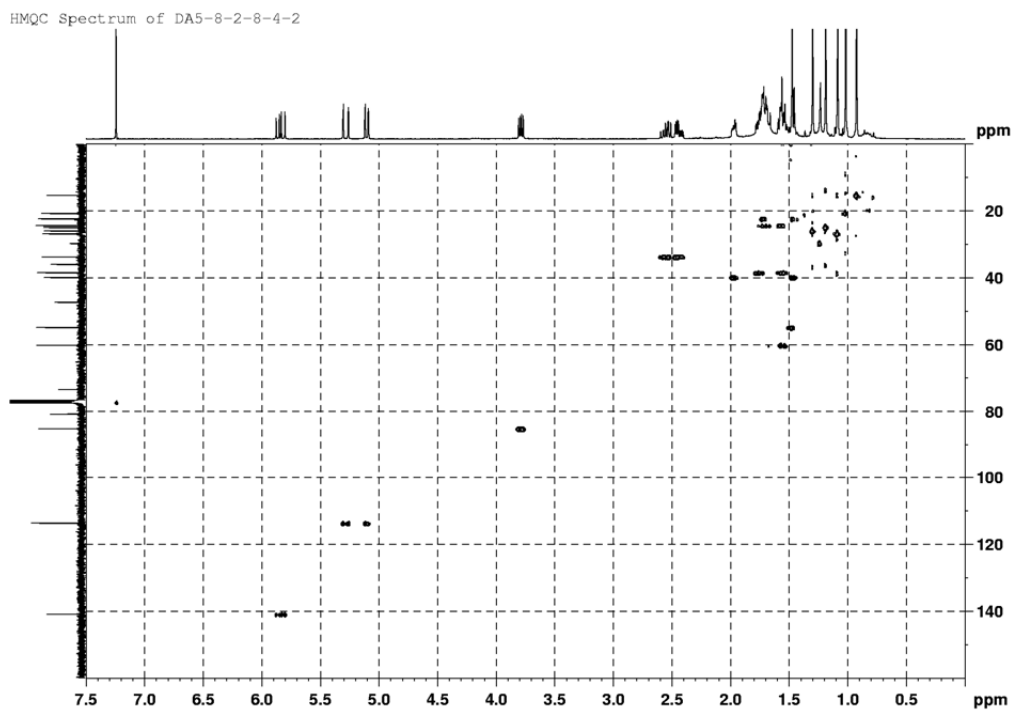


圖 B7- 7 化合物 **B7** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

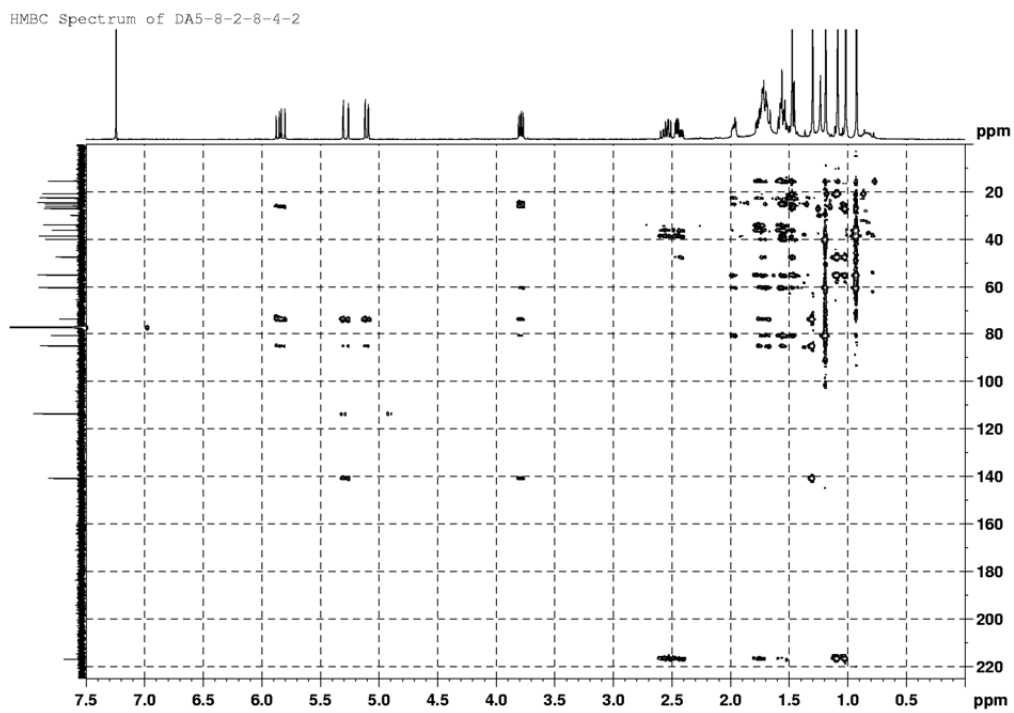


圖 B7- 8 化合物 **B7** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

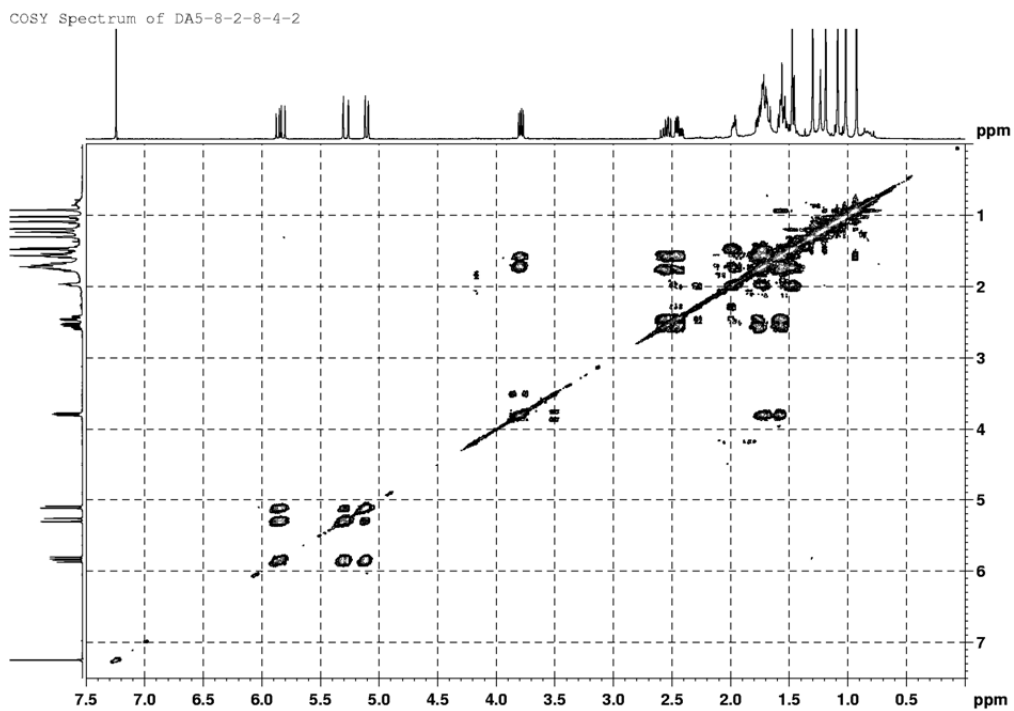


圖 B7-9 化合物 **B7** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

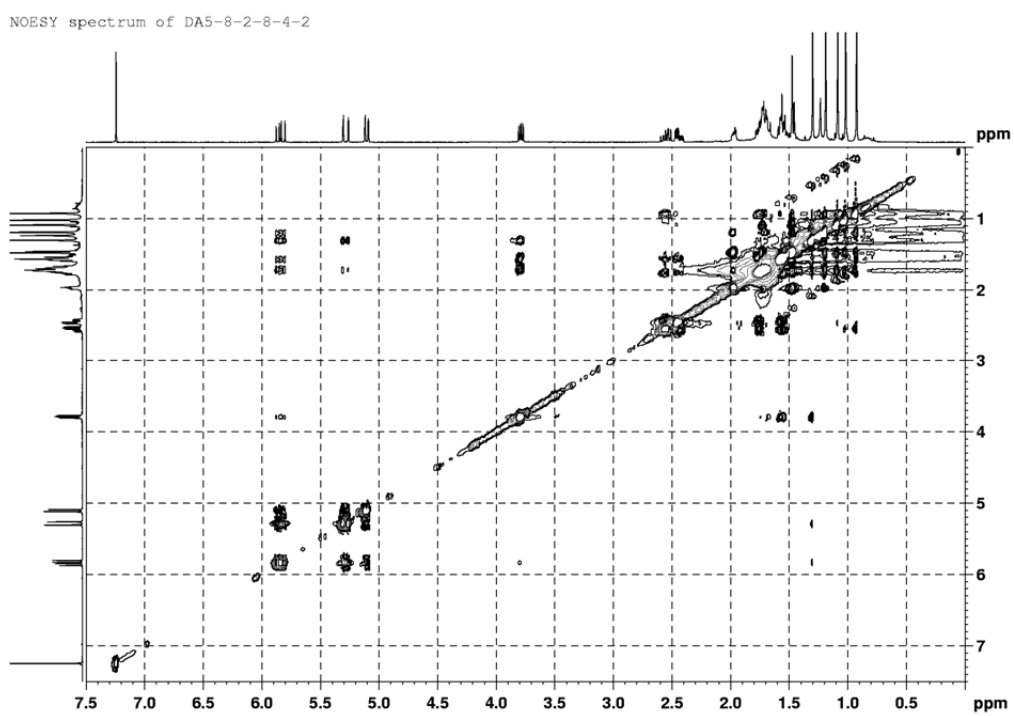


圖 B7-10 化合物 **B7** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

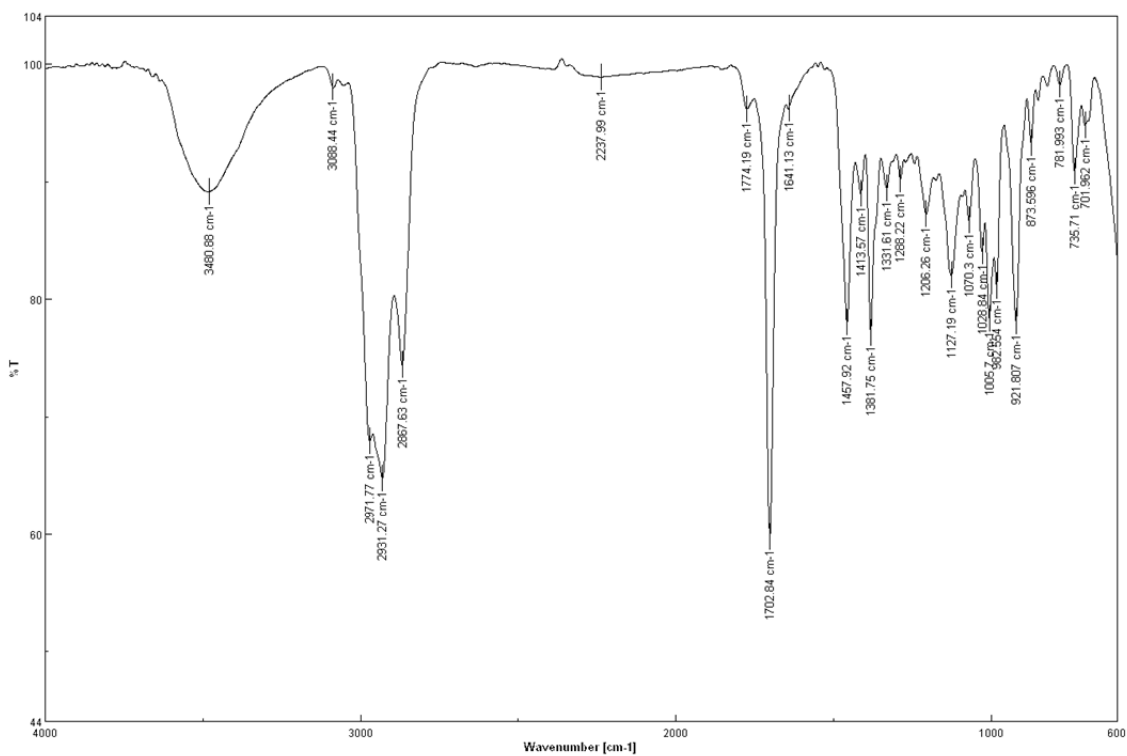


圖 B7- 11 化合物 **B7** 之 IR 光譜

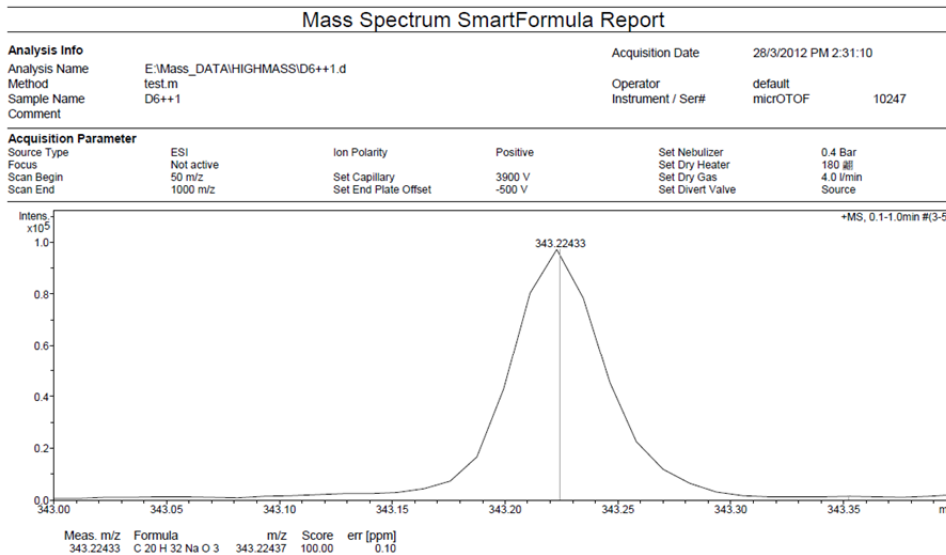


圖 B7- 12 化合物 **B7** 之 HRESIMS 光譜

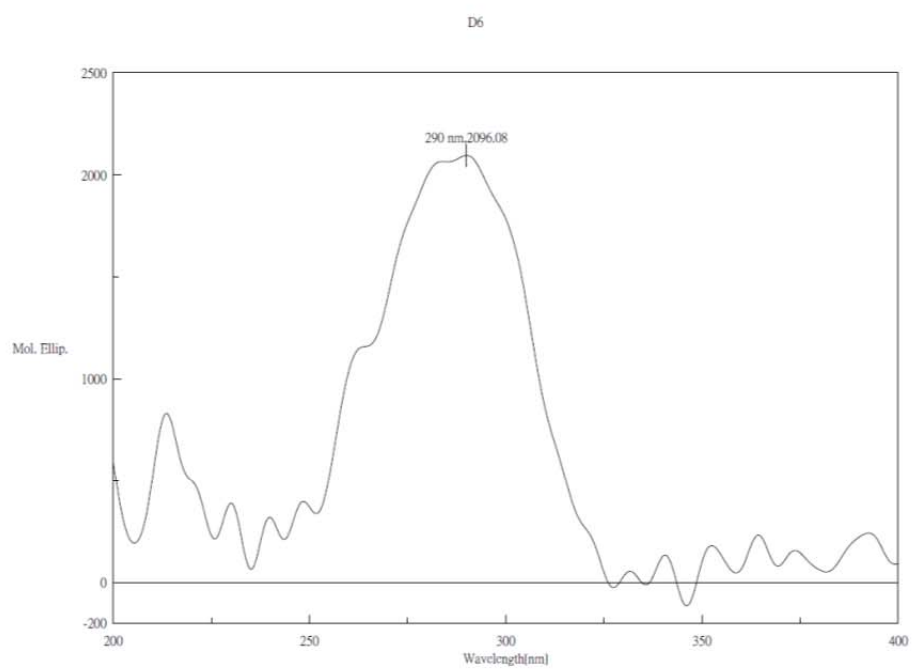
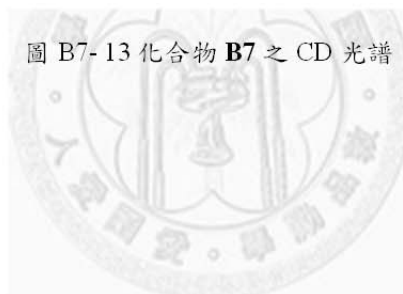


圖 B7-13 化合物 **B7** 之 CD 光譜



由於化合物 **B8** 之 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，同化合物 **B7** 之立體組態解析(p.224)，化合物 **B8** 的 C-12 (δ_C 81.4)、C-13 (δ_C 74.4)、C-14 (δ_C 142.8)、C-15 (δ_C 113.0)、C-16 (δ_C 23.6)與 C-17 (δ_C 20.7)之碳值可推測 C-12 為 *R* 組態，而 C-13 為 *R* 組態。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B8-7)中可獲得 H20/H-1 β , H-2 β , H-6 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-17/H-12、H-14/H-9、H-19/H-5, H-6 α 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，一個甲基(C-19)為 α -赤道向，則可證明 C-12 之不對稱中心確定為 *R* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(50.259 kcal/mol)之立體結構如圖 B8-1 所示。

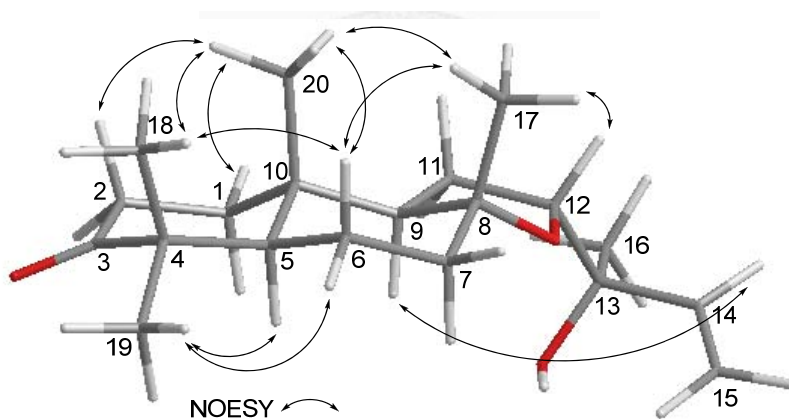
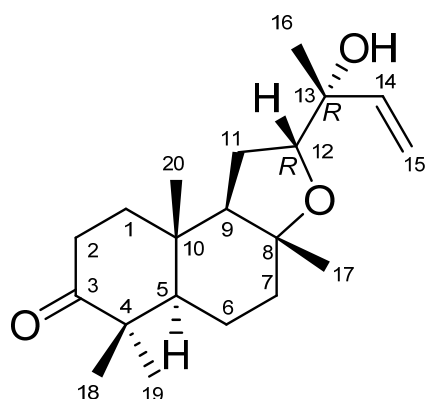


圖 B8-1 化合物 **B8** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

而絕對立體結構則由 CD 光譜中得知 λ 292 nm 有 positive Cotton effect，則與化合物 **B1** 具有相同位向之構形如圖 B1-3(p.174)所示。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B8** 為新化合物，命名為 Dysongensin H。

表 四十九、Dysongensin H (B8)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
1 α	1.55 m	38.0 (CH_2)
1 β	1.71 m	
2 α	2.43 ddd (16.4, 7.7, 3.7)	33.7 (CH_2)
2 β	2.53 ddd (16.4, 7.7, 10.0)	
3		216.8 (C)
4		47.3 (C)
5	1.46 m	55.1 (CH)
6 β	1.45 m	21.6 (CH_2)
6 α	1.69 m	
7 α	1.42 m	38.7 (CH_2)
7 β	1.98 m	
8		80.9 (C)
9	1.36 dd (12.0, 8.8)	59.4 (CH)
10		35.9 (C)
11	1.70 m	23.9 (CH_2)
	1.76 m	
12	3.94 dd (7.9, 4.7)	81.4 (CH)
13		74.4 (C)
14	5.93 dd (17.3, 10.7)	142.8 (CH)
15	5.11 dd (10.7, 0.8)	113.0 (CH_2)
	5.28 dd (17.3, 0.8)	
16	1.21 s	23.6 (CH_3)
17	1.16 s	20.7 (CH_3)
18	1.02 s	20.8 (CH_3)
19	1.09 s	26.9 (CH_3)
20	0.91 s	14.3 (CH_3)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H spectrum of DA5-8-2-8-4-3 in CDCl_3 bbi

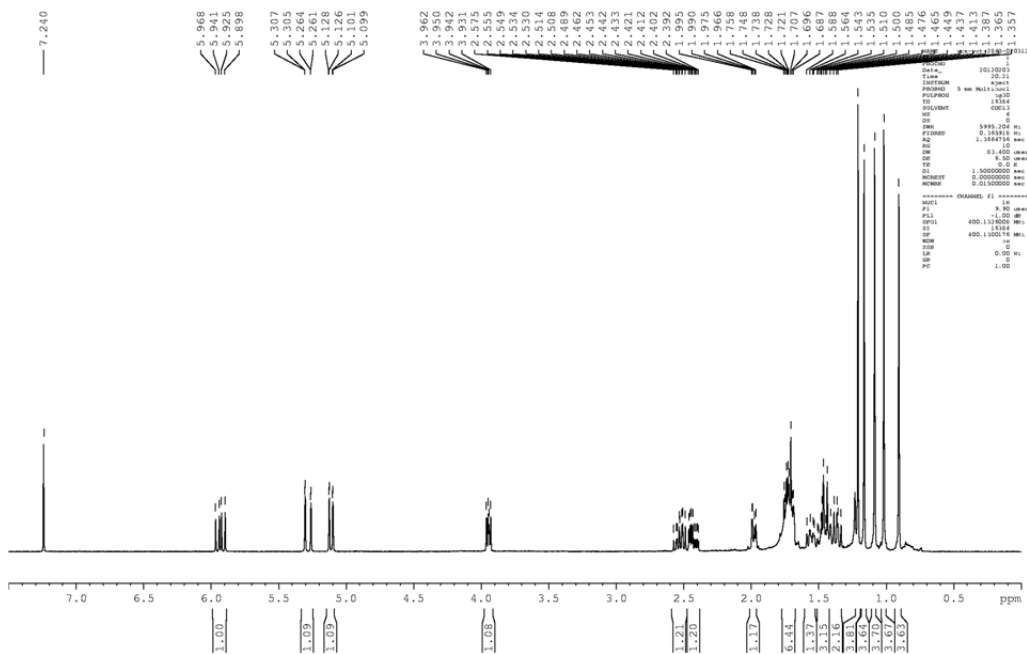


圖 B8-2 化合物 **B8** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

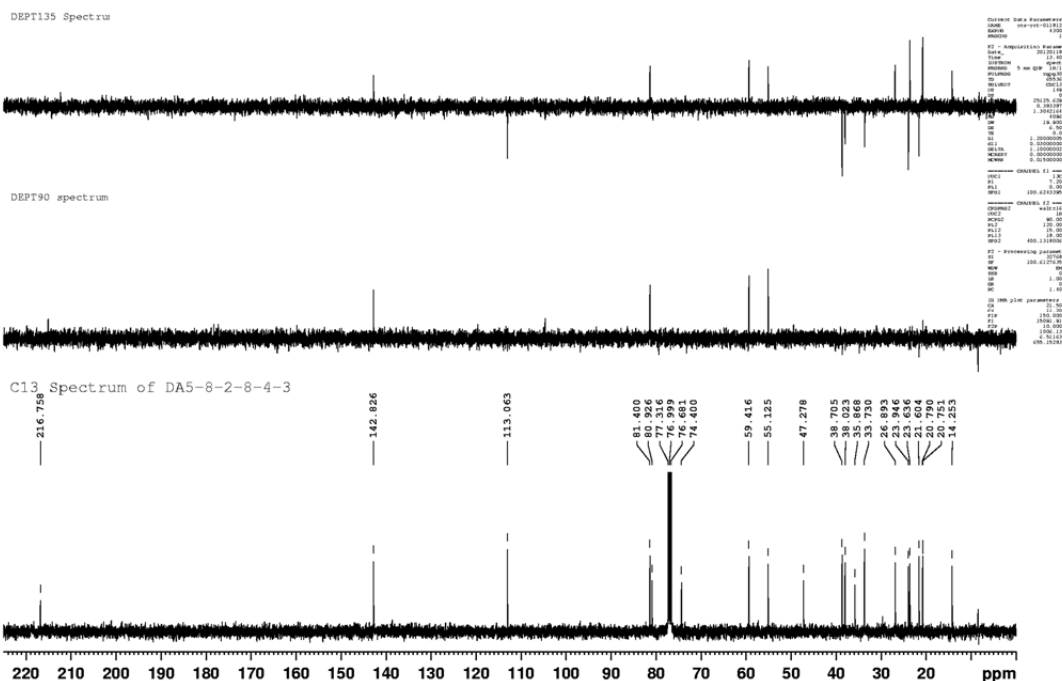


圖 B8-3 化合物 **B8** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC Spectrum of DA5-8-2-8-4-3

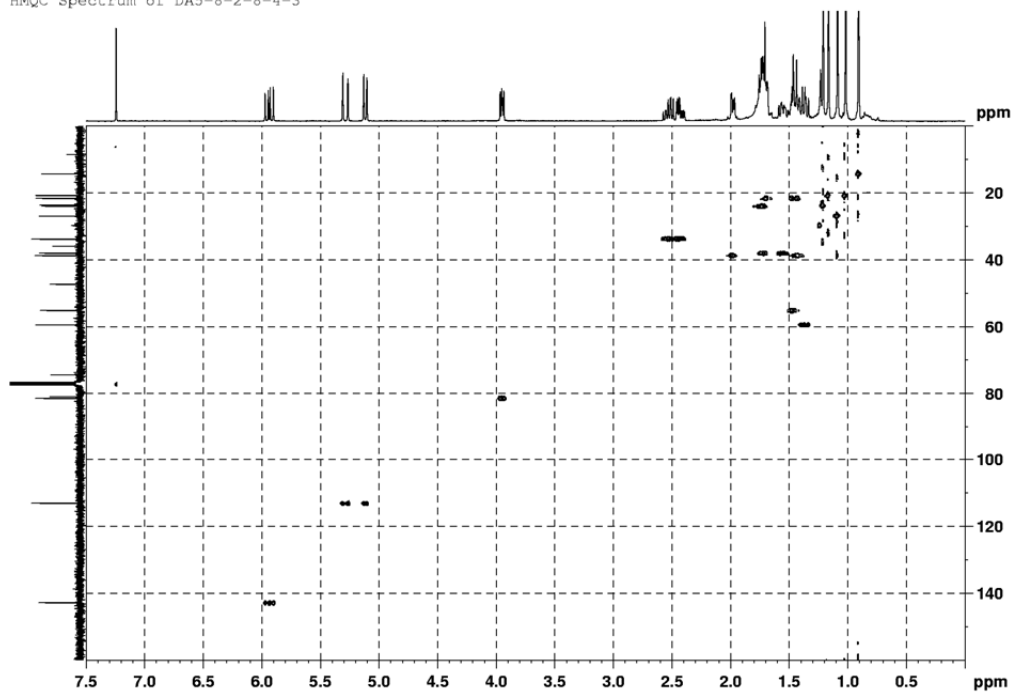


圖 B8- 4 化合物 **B8** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA5-8-2-8-4-3

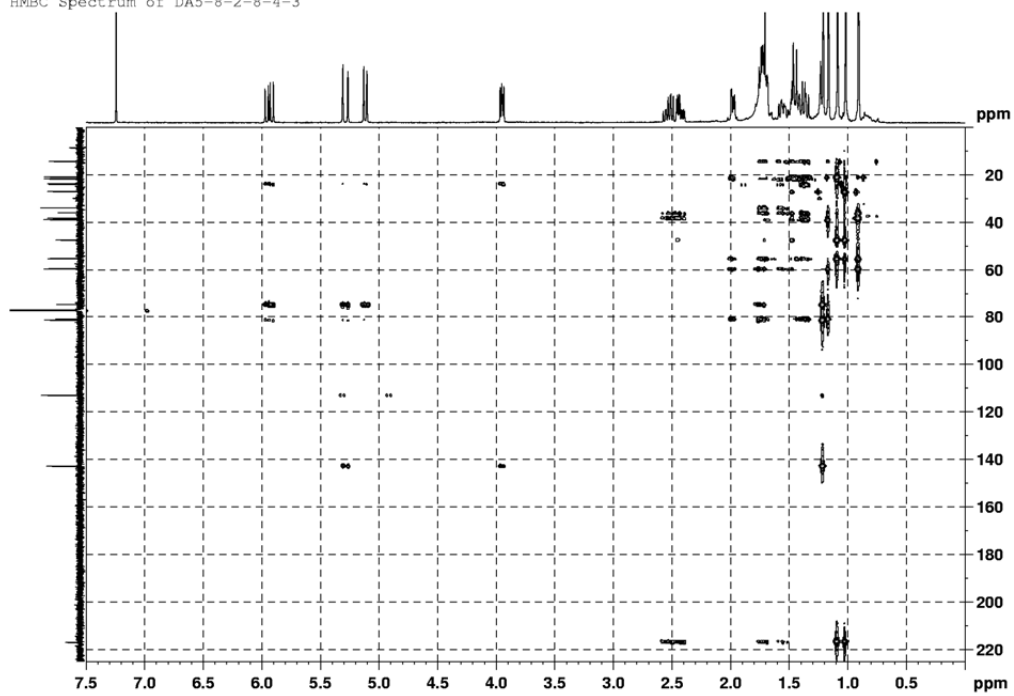


圖 B8- 5 化合物 **B8** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA5-8-2-8-4-3

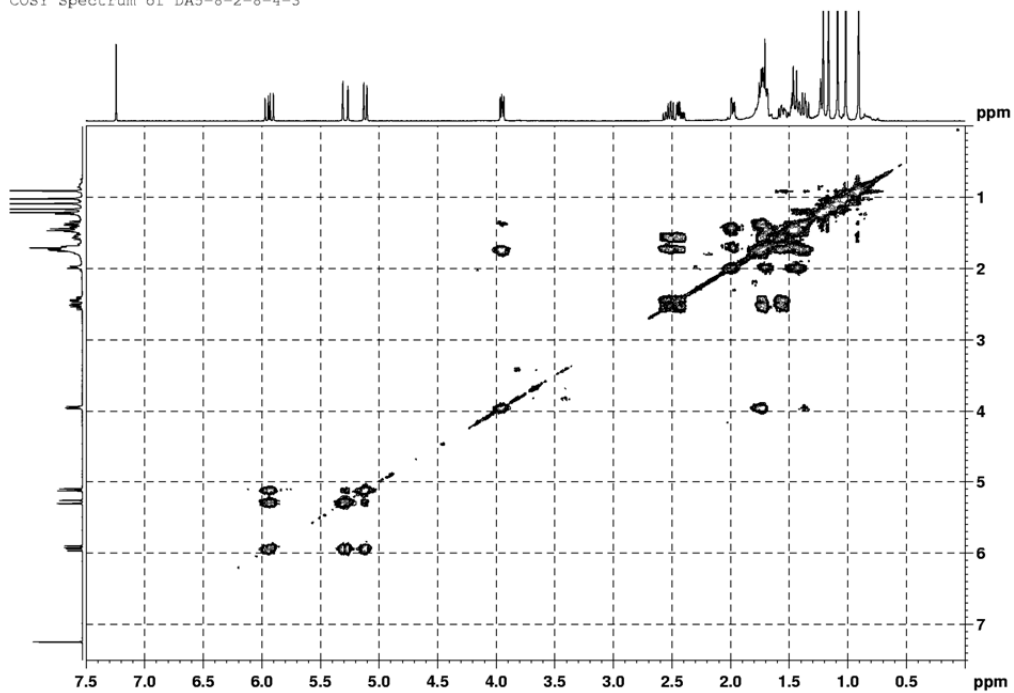


圖 B8- 6 化合物 **B8** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA5-8-2-8-4-3

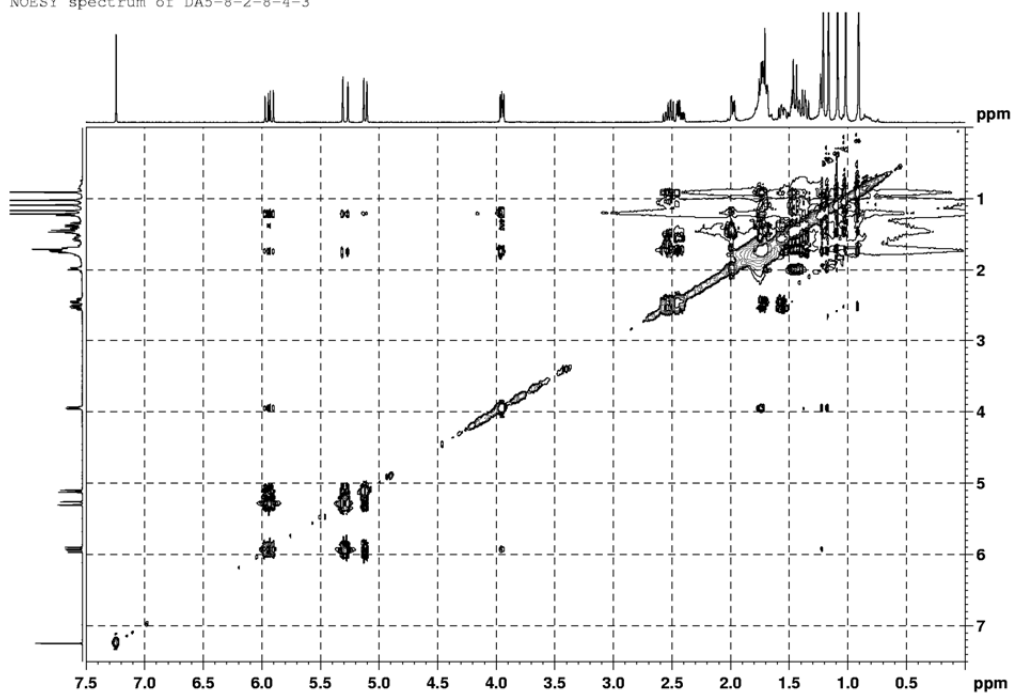


圖 B8- 7 化合物 **B8** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

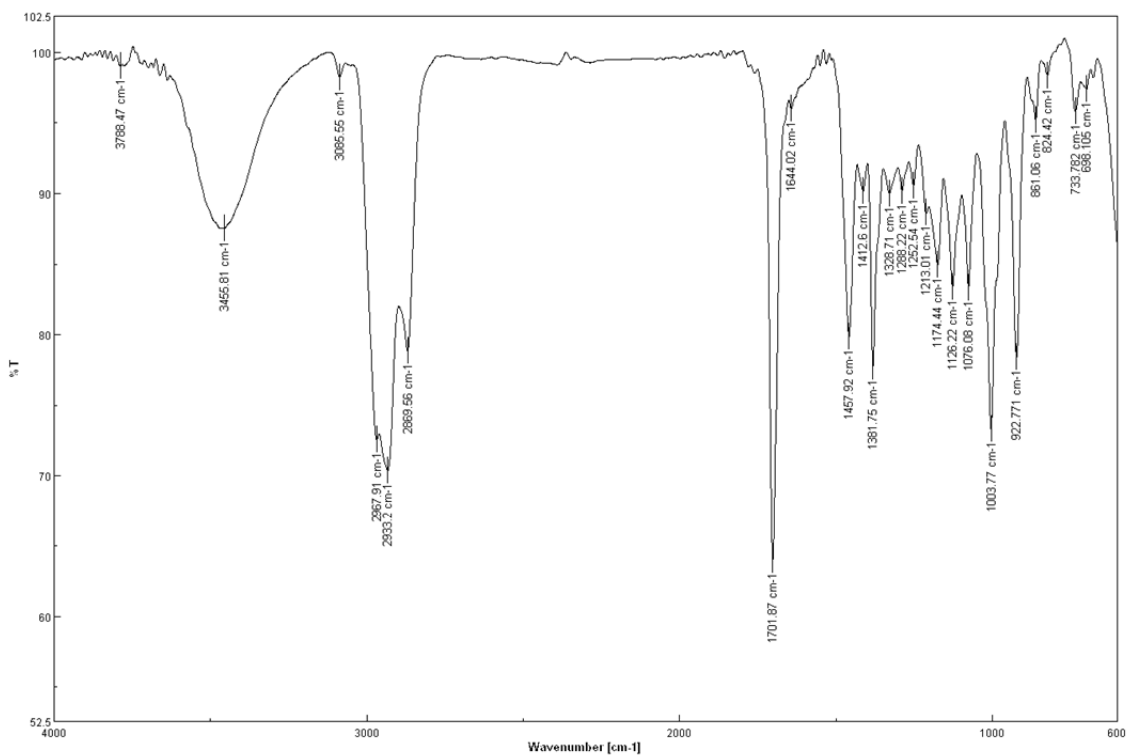


圖 B8-8 化合物 **B8** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 2:33:50
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\ID7++1.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	microTOF 10247
Sample Name	D7++1		
Comment			

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

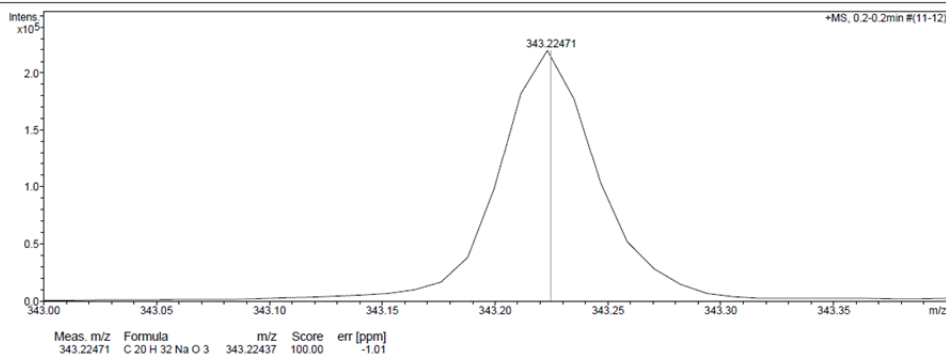


圖 B8-9 化合物 **B8** 之 HRESIMS 光譜

D7

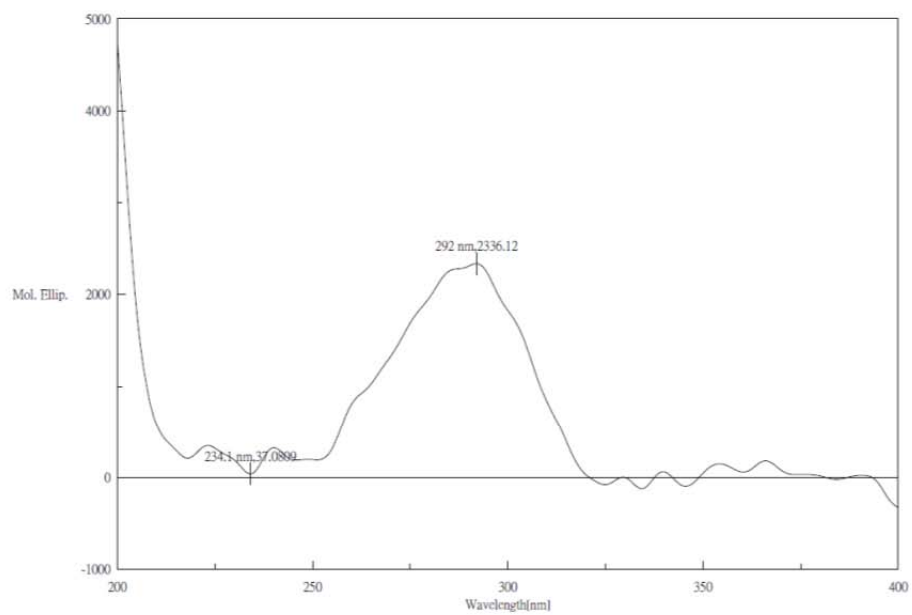
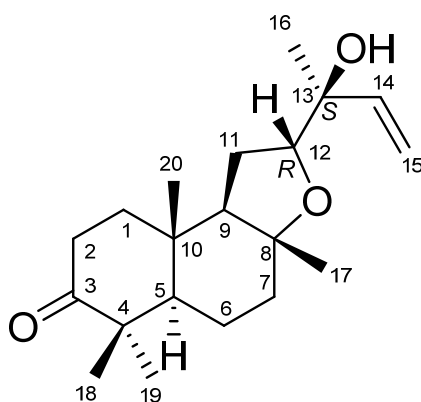


圖 B8-10 化合物 **B8** 之 CD 光譜



第9項 化合物 **B9** (Dysongensin I)之結構解析



化合物 **B9** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} +5.4$ (c 0.85, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 343.2218 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B9-3)得知分子式為 $C_{20}H_{32}O_3$ ，不飽和度為 5，為化合物 **B7** 之同分異構物。由紅外線光譜得知在 3473 (羥基, m)、3085 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1701 (羰基, s)、1644 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。

檢視其氫圖譜(圖 B9-2)與碳圖譜之訊號發現與化合物 **B7** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括五個單峰甲基(δ_H 0.86, s; 0.97, s; 1.05, s; 1.12, s; 1.21, s)、一組雙鍵(δ_H 5.81, dd, $J=17.4, 10.9$ Hz; 5.07, dd, $J=10.9, 1.5$ Hz, H-15a; 5.22, dd, $J=17.4, 1.5$ Hz, H-15b)與一個接氧次甲基(δ_H 3.88, dd, $J=9.0, 3.6$ Hz)。檢視 COSY 圖譜(圖 B9-6)與 HMBC 圖譜(圖 B9-5)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 labdane 類型骨架，同樣具有三環系統，其 C-8 (δ_C 80.8)與 C-12 (δ_C 81.3)之碳值同屬較低磁場，推測與化合物 **B7** 同為五員醚環，則與化合物 **B7** 含有一樣之平面結構如圖 B7-1 所示，而不同處在於 C-12 (δ_C 81.3)、C-13 (δ_C 74.3)、C-14 (δ_C 140.9)、C-15 (δ_C 113.6)、C-16 (δ_C 24.6)與 C-17 (δ_C 20.8)之碳值，其差異推測因側鏈於空間上位向不同而產生不等的電子遮蔽效應。

由於化合物 **B9** 之 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，同化合物 **B7** 之立體組態解析(p.224)，化合物 **B9** 的 C-12 (δ_C 81.3)、C-13 (δ_C 74.3)、C-14 (δ_C 140.9)、C-15 (δ_C 113.6)、C-16 (δ_C 24.6)與 C-17 (δ_C 20.8)之碳值可推測 C-12 為 *R* 組態，而 C-13 為 *S* 組態。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B9-7)中可獲得 H20/H-2 β , H-6 β , H-17, H-18、H-6 β /H-17, H-18、H-17/H-7 β , H-11 β , H-12、H-14/H-9、H-19/H-5 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，一個甲基(C-19)為 α -赤道向，則可證明 C-12 之不對稱中心確定為 *R* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(50.074 kcal/mol)之立體結構如圖 B9-1 所示。

而絕對立體結構則由 CD 光譜中得知 λ 290 nm 有 positive Cotton effect，則與化合物 **B1** 具有相同位向之構形如圖 B1-3(p.174)所示。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B9** 為新化合物，命名為 Dysongensin I。

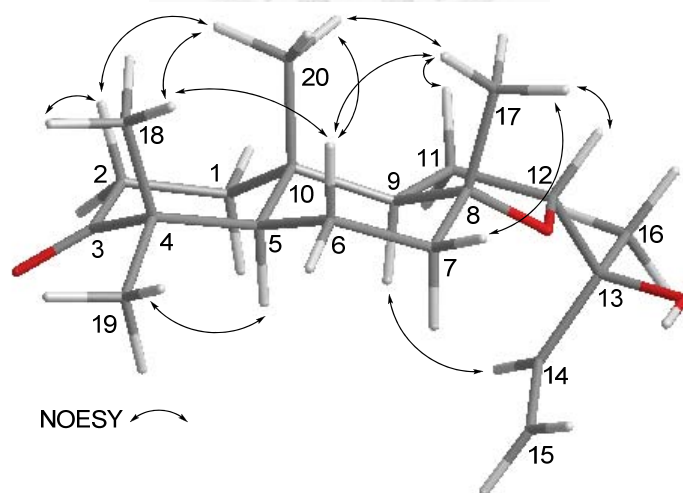
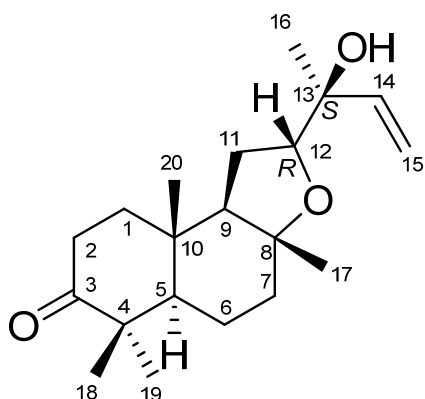


圖 B9- 1 化合物 **B9** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

表 五十、Dysongensin I (B9)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
1 α	1.51 m	37.8 (CH ₂)
1 β	1.65 m	
2 α	2.38 ddd (16.3, 7.7, 3.7)	33.6 (CH ₂)
2 β	2.48 ddd (16.3, 7.7, 10.1)	
3		216.7 (C)
4		47.1 (C)
5	1.43 m	54.9 (CH)
6 β	1.41 m	21.5 (CH ₂)
6 α	1.65 m	
7 α	1.40 m	38.5 (CH ₂)
7 β	1.92 m	
8		80.8 (C)
9	1.33 m	59.1 (CH)
10		35.7 (C)
11 α	1.60 m	24.1 (CH ₂)
11 β	1.68 m	
12	3.88 dd (9.0, 3.6)	81.3 (CH)
13		74.3 (C)
14	5.81 dd (17.4, 10.9)	140.9 (CH)
15	5.07 dd (10.9, 1.5)	113.6 (CH ₂)
	5.22 dd (17.4, 1.5)	
16	1.21 s	24.6 (CH ₃)
17	1.12 s	20.8 (CH ₃)
18	0.97 s	20.6 (CH ₃)
19	1.05 s	26.8 (CH ₃)
20	0.86 s	14.1 (CH ₃)

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$

$[\alpha]_D^{24} +5.4$ (c 0.85, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3473、3085、1701、
1644 cm^{-1}

HRESIMS m/z 343.2218 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Na}$, 343.2243)

CD (c 0.6, MeOH) $[\theta]_{235} +45$, $[\theta]_{290}$
 $+2144$

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

¹H spectrum of DA5-8-2-6-5

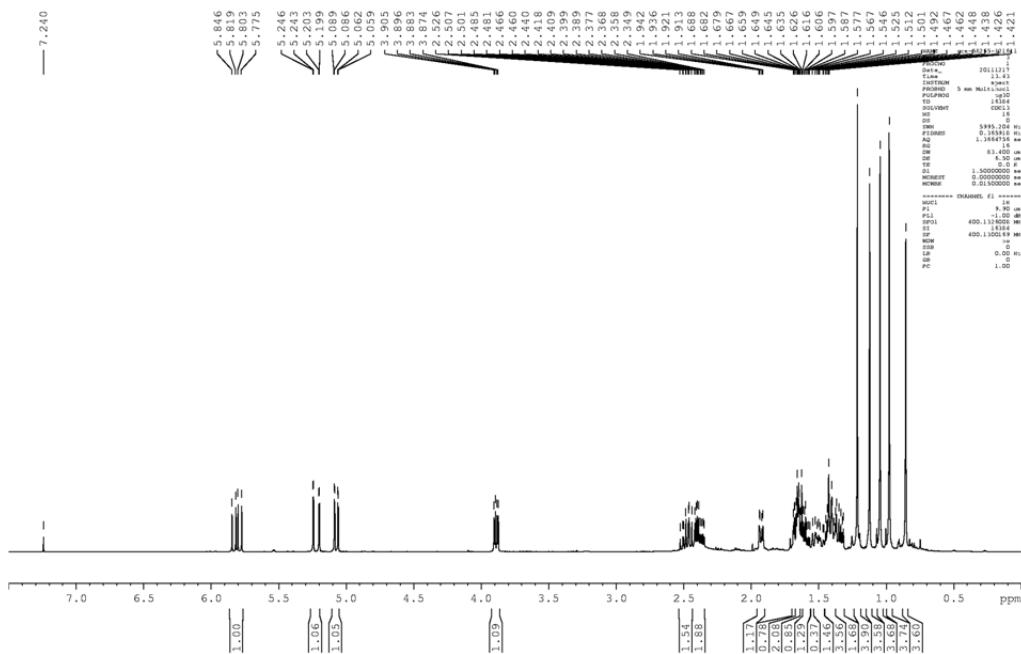


圖 B9- 2 化合物 **B9** 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

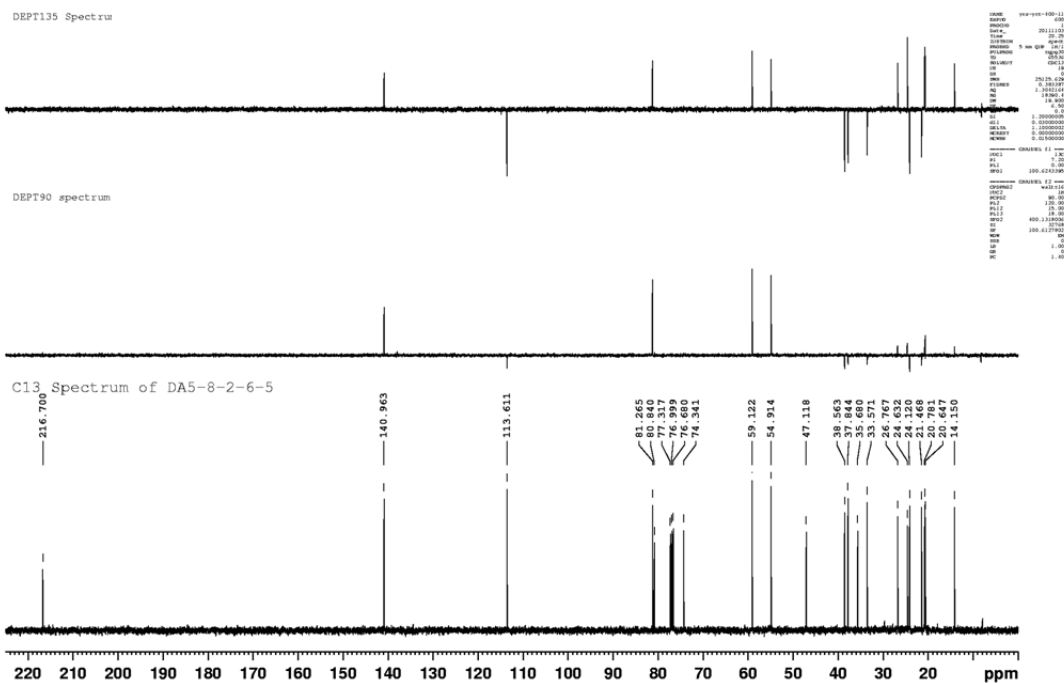


圖 B9- 3 化合物 **B9** 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

HMQC Spectrum of DA5-8-2-6-5

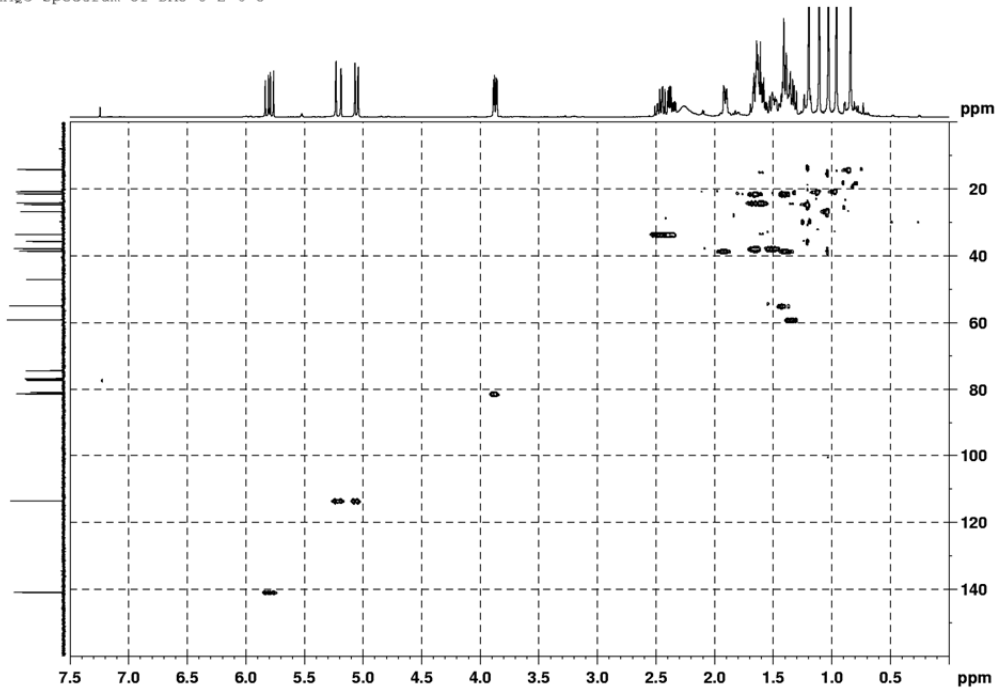


圖 B9- 4 化合物 **B9** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA5-8-2-6-5

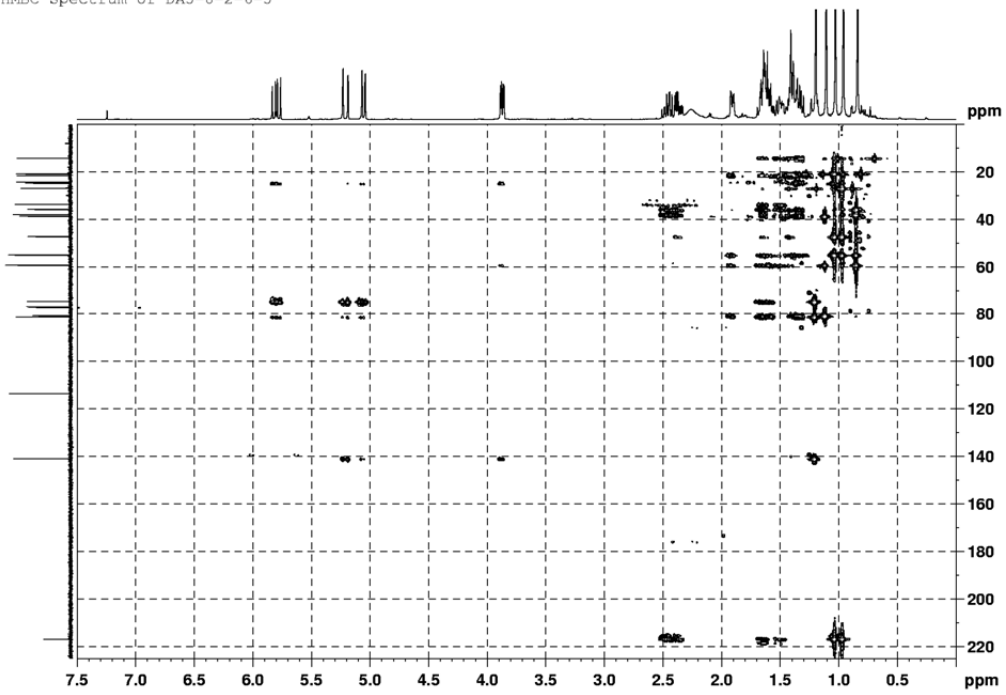


圖 B9- 5 化合物 **B9** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA5-8-2-6-5

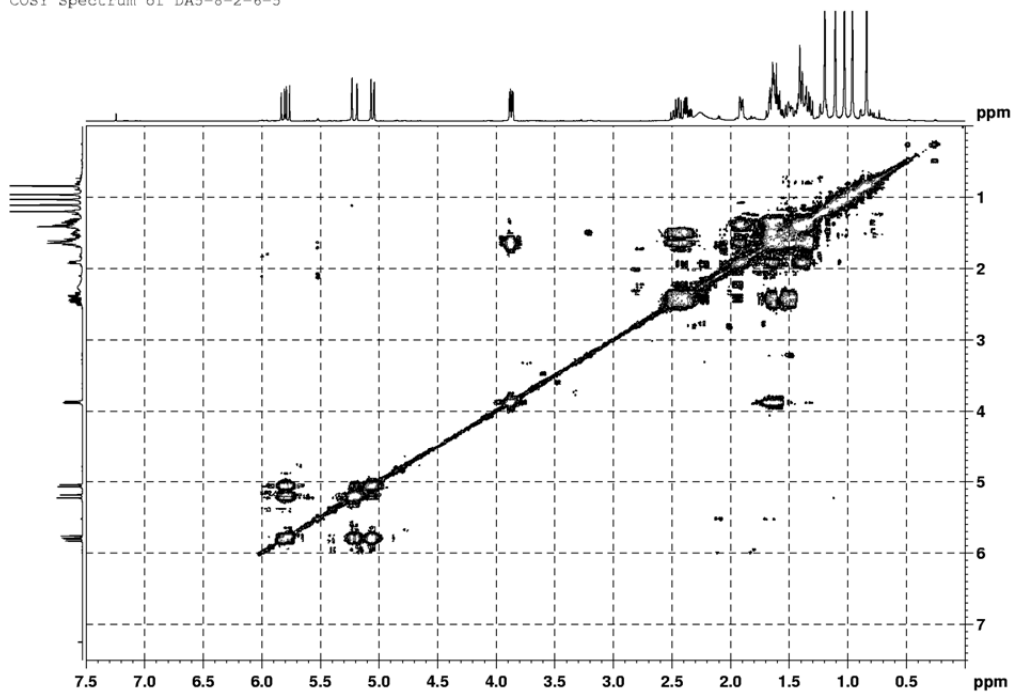


圖 B9- 6 化合物 **B9** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA5-8-2-6-5

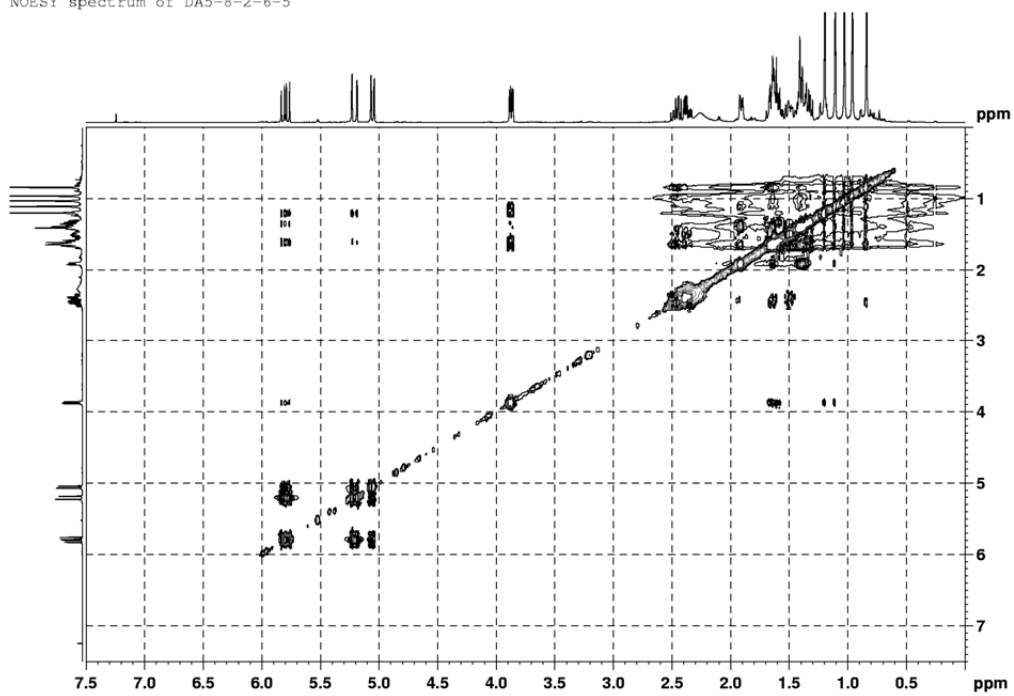


圖 B9- 7 化合物 **B9** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

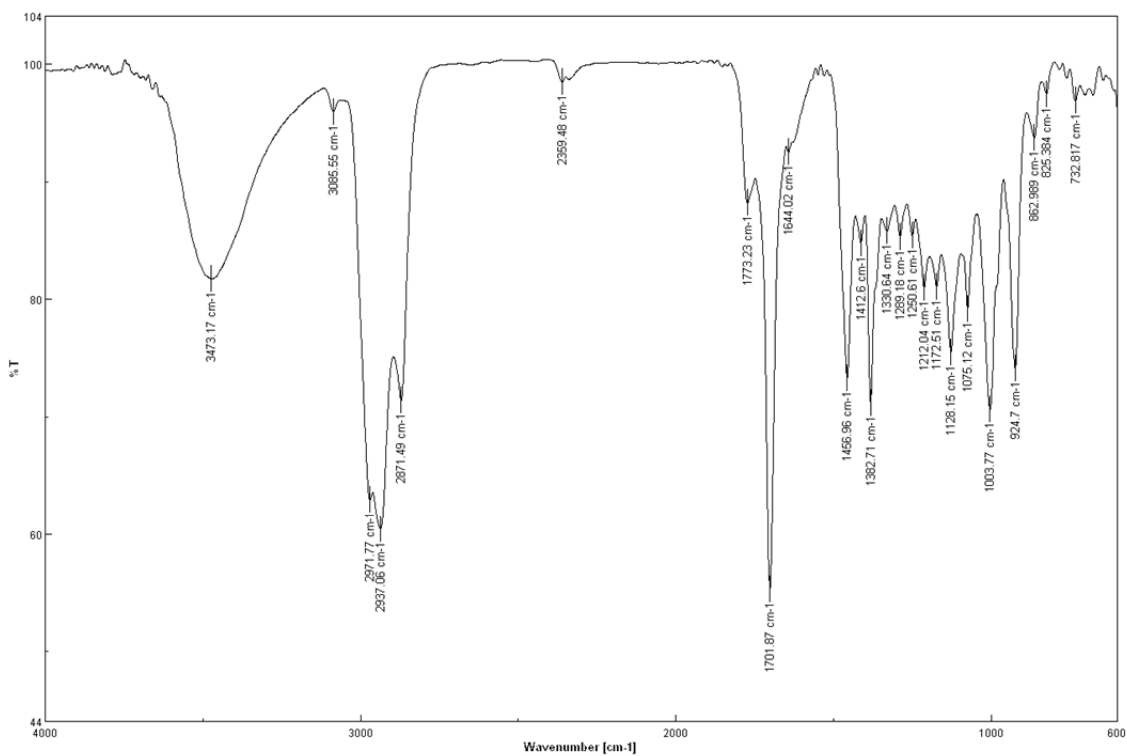


圖 B9- 8 化合物 **B9** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 2:16:06
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\ID5++1.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Sample Name	D5++1	Comment	

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

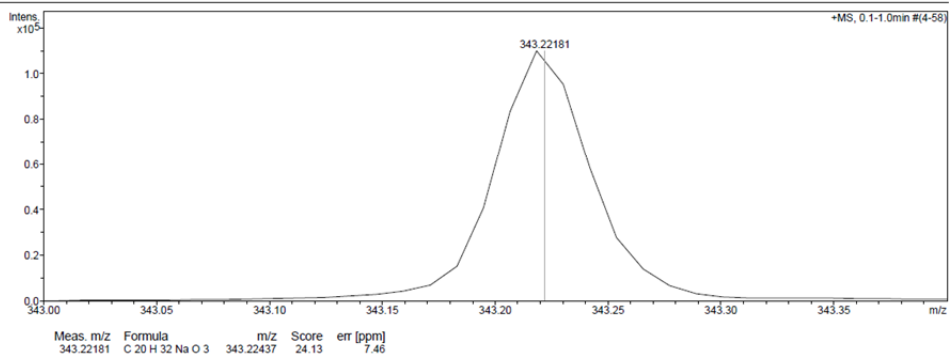


圖 B9- 9 化合物 **B9** 之 HRESIMS 光譜

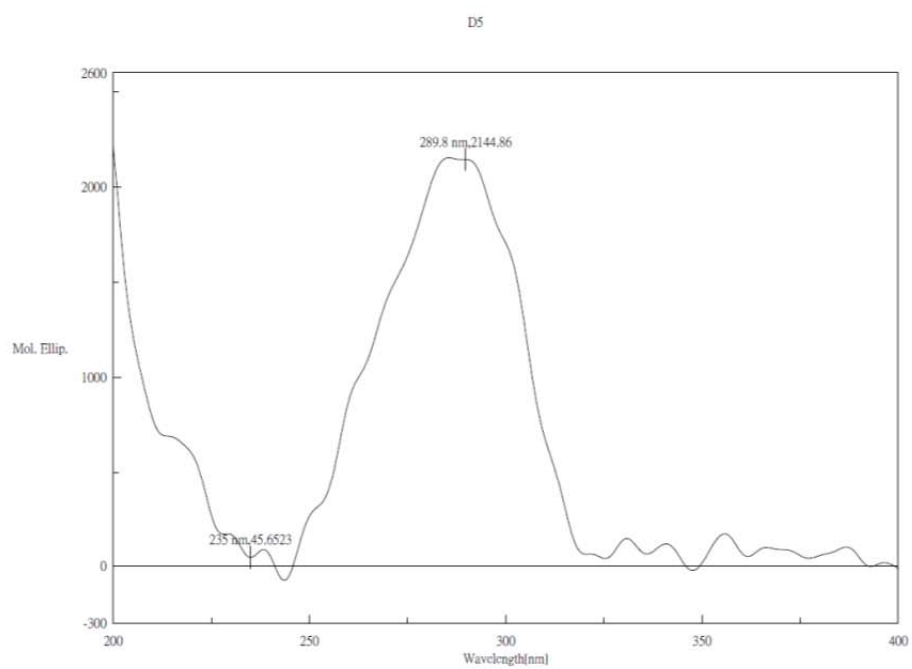
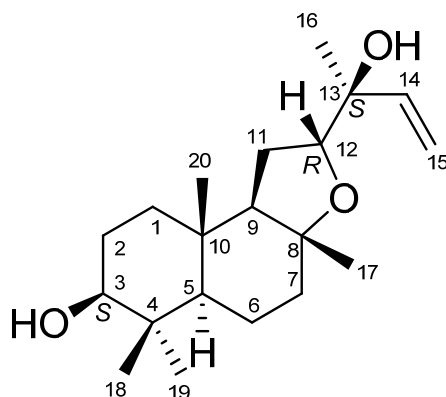


圖 B9-10 化合物 **B9** 之 CD 光譜



第10項 化合物 **B10** (Dysongensin J)之結構解析



化合物 **B10** 為白色粉末，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -2.3$ (c 1.42, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 345.2413 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B10-4)得知分子式為 $C_{20}H_{34}O_3$ ，不飽和度為 4。由紅外線光譜得知在 3438 (羥基, m)、3050 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1641 (雙鍵, m) cm^{-1} 有吸收。

檢視其氫圖譜(圖 B10-3)與碳圖譜(圖 B10-4)之訊號發現與化合物 **B9** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括五個單峰甲基(δ_H 0.76, s; 0.78, s; 0.96, s; 1.11, s; 1.23, s)、一組雙鍵(δ_H 5.84, dd, $J=17.4, 10.9$ Hz; 5.10, dd, $J=10.9, 1.3$ Hz, H-15a; 5.25, dd, $J=17.4, 1.3$ Hz, H-15b)與兩個接氧次甲基(δ_H 3.20, dd, $J=10.8, 5.5$ Hz; 3.89, dd, $J=9.1, 3.7$ Hz)。檢視 COSY 圖譜(圖 B10-7)與 HMBC 圖譜(圖 B10-6)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 labdane 類型骨架，同樣具有三環系統，其 C-8 (δ_C 81.3)與 C-12 (δ_C 81.5)之碳值同屬較低磁場，推測與化合物 **B9** 同為五員醚環，其不同處在於 C-3 (δ_C 78.9)接有羥基而非酮基，使得鄰近 C-2 (δ_C 27.0)、C-4 (δ_C 38.7)與 C-18 (δ_C 15.1)之碳值受不同環境影響而改變，而五員醚環 C-12 (δ_C 81.5)及其側鏈 C-13 (δ_C 74.5)、C-14 (δ_C 141.1)、C-15 (δ_C 113.6)、C-16 (δ_C 24.9)與甲基 C-17 (δ_C 21.3)之碳值皆相似，則確認其平面結構如圖 B10-1 所示。

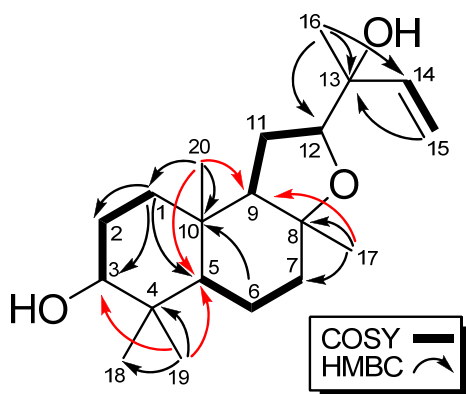


圖 B10-1 化合物 **B10** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

由於化合物 **B10** 之 C-12 與 C-13 具有不對稱中心，同化合物 **B7** 之立體組態解析(p.224)，化合物 **B10** 的 C-12 (δ_C 81.5)、C-13 (δ_C 74.5)、C-14 (δ_C 141.1)、C-15 (δ_C 113.6)、C-16 (δ_C 24.9)與 C-17 (δ_C 21.3)之碳值可推測 C-12 為 *R* 組態，而 C-13 為 *S* 組態，推測與化合物 **B9** 有相同之組態。而 C-3 之不對稱中心，經 H-3 (δ_H 3.20(dd, $J=10.8, 5.5$ Hz))之耦合常數判斷具有 axial-axial coupling，那麼則為 *S* 組態，羥基 (OH-3) 為 β -赤道向。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B10-8)中可獲得 H-20/H-2 β , H-6 β , H-17、H-6 β /H-17, H-18、H-17/H-7 β , H-11 β , H-12、H-9/H-5, H-14、H-19/H-3, H-5、H-5/H-1 α , H-3、H-1 β /H-3, H-5 等關聯性，可推測 A, B 環與 B, C 環屬反式，其中三個甲基(C-17, C-18, C-20)為 β -軸向，一個甲基(C-19)為 α -赤道向，則可證明 C-3 與 C-12 之不對稱中心為 *S, R* 組態。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(48.768 kcal/mol)之立體結構如圖 B10-2 所示。

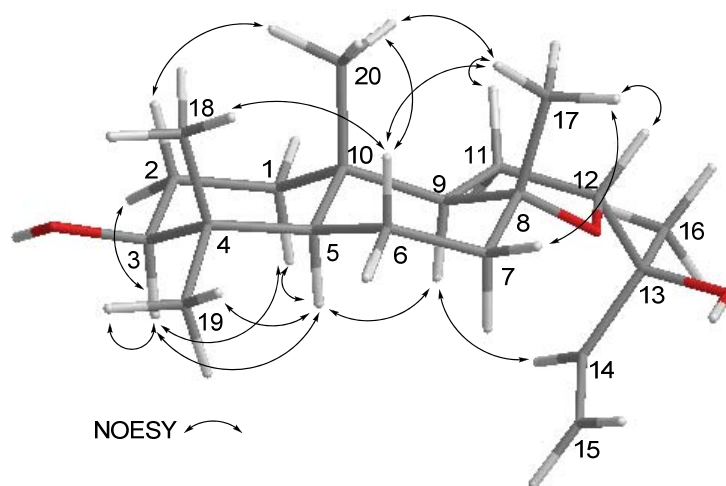
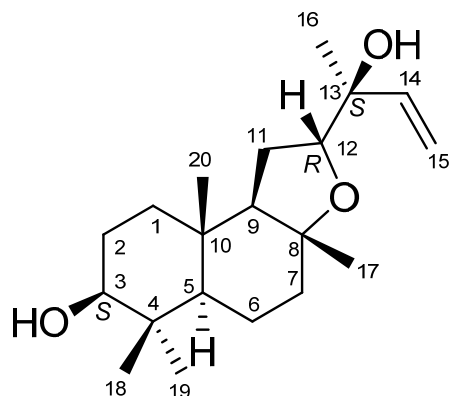


圖 B10- 2 化合物 **B10** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B10** 為新化合物，命名為 Dysongensin J。



表 五十一、Dysongensin J (B10)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1 α	1.11 m	37.8 (CH_2)
1 β	1.42 ddd (13.1, 3.5, 3.5)	
2 α	1.55 m	27.0 (CH_2)
2 β	1.61 m	
3	3.20 dd (10.8, 5.5)	78.9 (CH)
4		38.7 (C)
5	0.87 m	55.9 (CH)
6 β	1.33 m	20.2 (CH_2)
6 α	1.74 m	
7 α	1.35 m	39.3 (CH_2)
7 β	1.92 m	
8		81.3 (C)
9	1.28 dd (12.9, 7.6)	59.9 (CH)
10		35.9 (C)
11 α	1.58 m	24.2 (CH_2)
11 β	1.64 m	
12	3.89 dd (12.9, 7.6)	81.5 (CH)
13		74.5 (C)
14	5.84 dd (17.4, 10.9)	141.1 (CH)
15	5.10 dd (10.9, 1.3)	113.6 (CH_2)
	5.25 dd (17.4, 1.3)	
16	1.23 s	24.9 (CH_3)
17	1.11 s	21.3 (CH_3)
18	0.76 s	15.1 (CH_3)
19	0.96 s	28.1 (CH_3)
20	0.78 s	14.8 (CH_3)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$

$[\alpha]_D^{24} -2.3$ (c 1.42, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3438、3050、1704、
1641 cm^{-1}

HRESIMS m/z 345.2413 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Na}$, 345.2400)

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H Spectrum of DA5-8-3-7

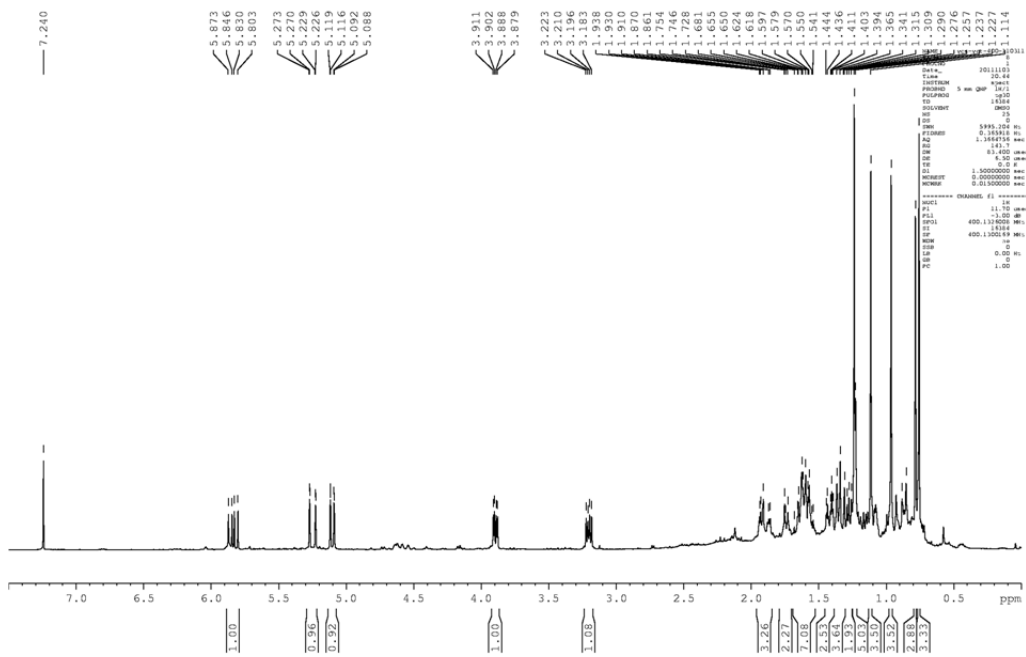


圖 B10-3 化合物 **B10** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl_3)

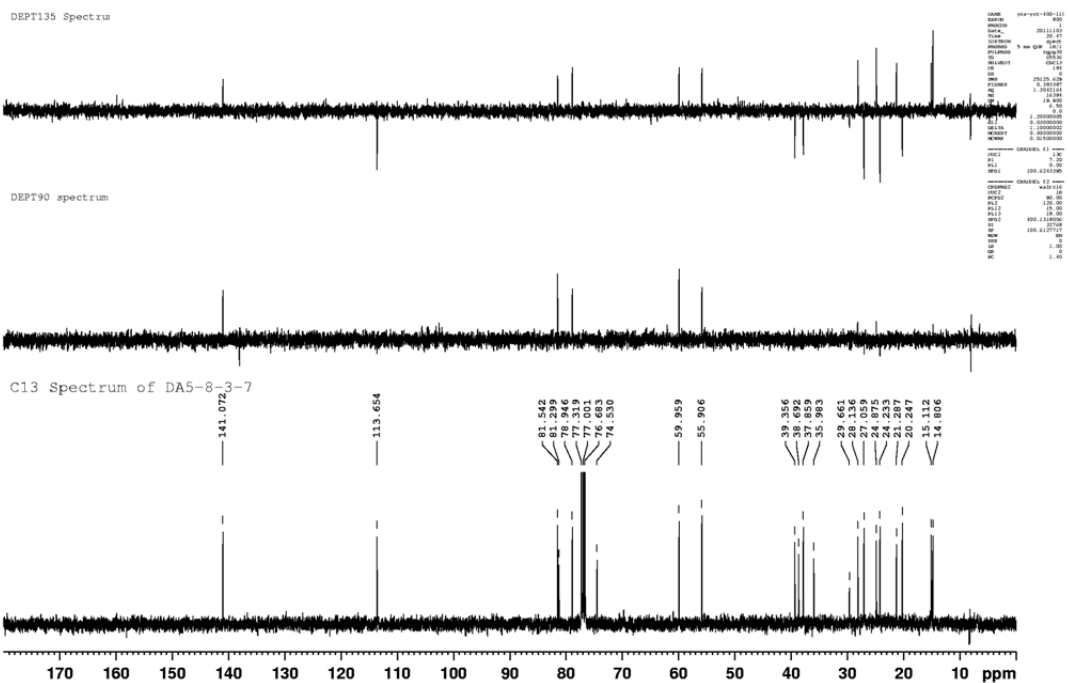


圖 B10-4 化合物 **B10** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

HMQC Spectrum of DA5-8-3-7

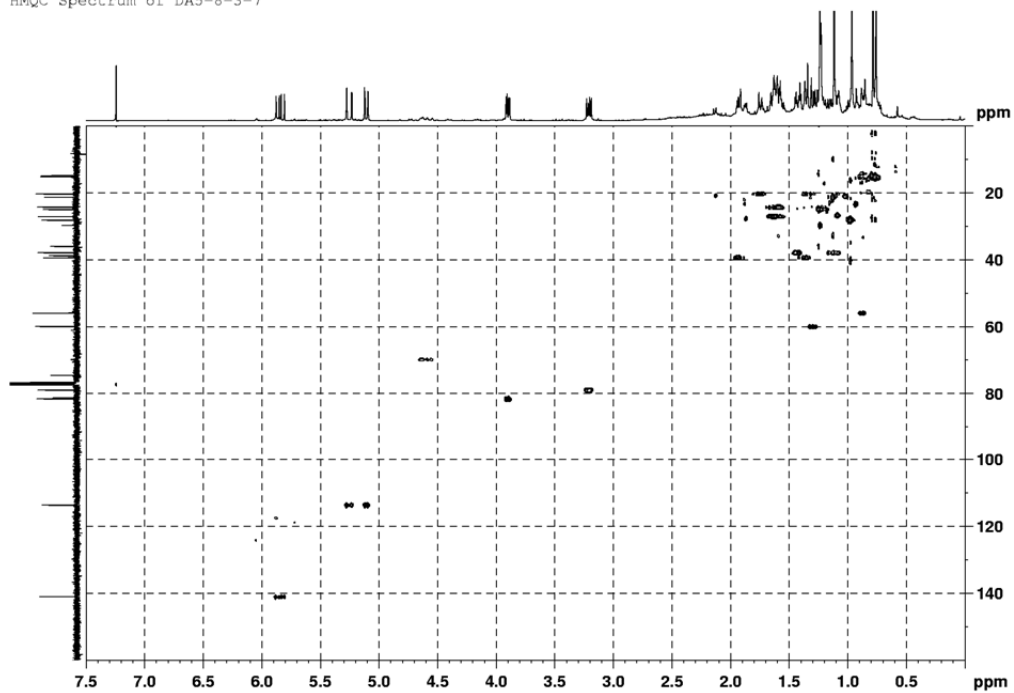


圖 B10- 5 化合物 **B10** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA5-8-3-7

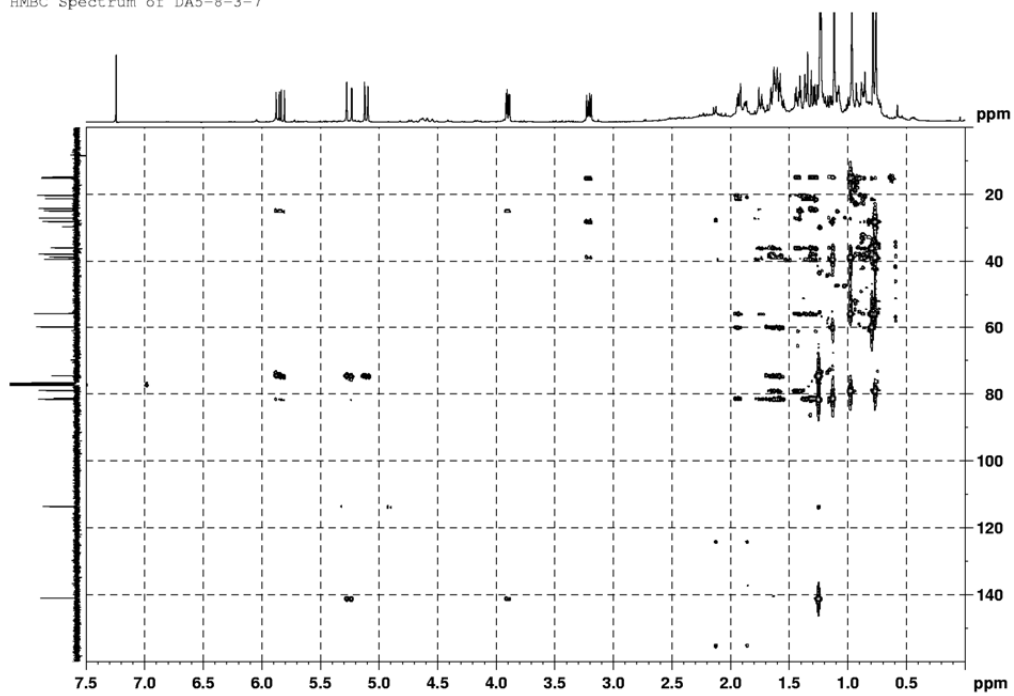


圖 B10- 6 化合物 **B10** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA5-8-3-7

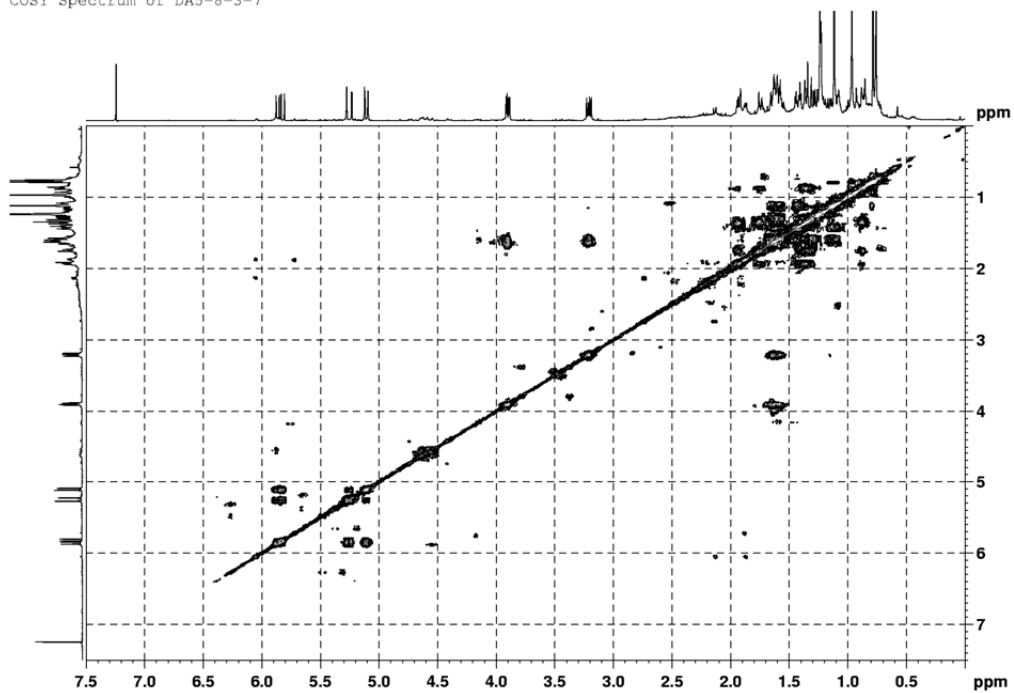


圖 B10-7 化合物 **B10** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA5-8-3-7

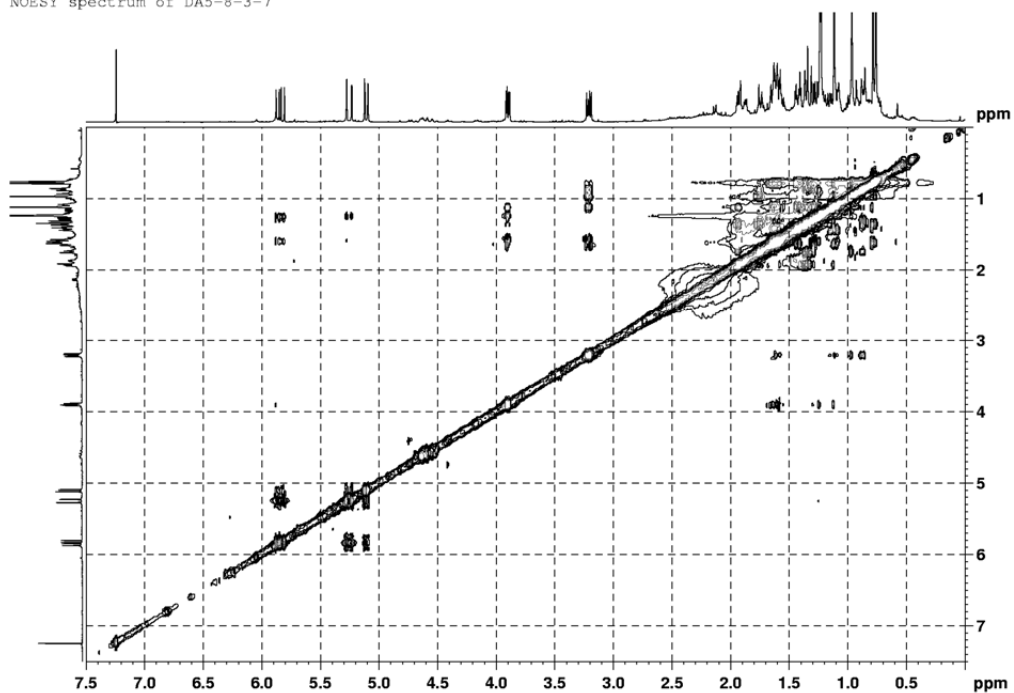


圖 B10-8 化合物 **B10** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

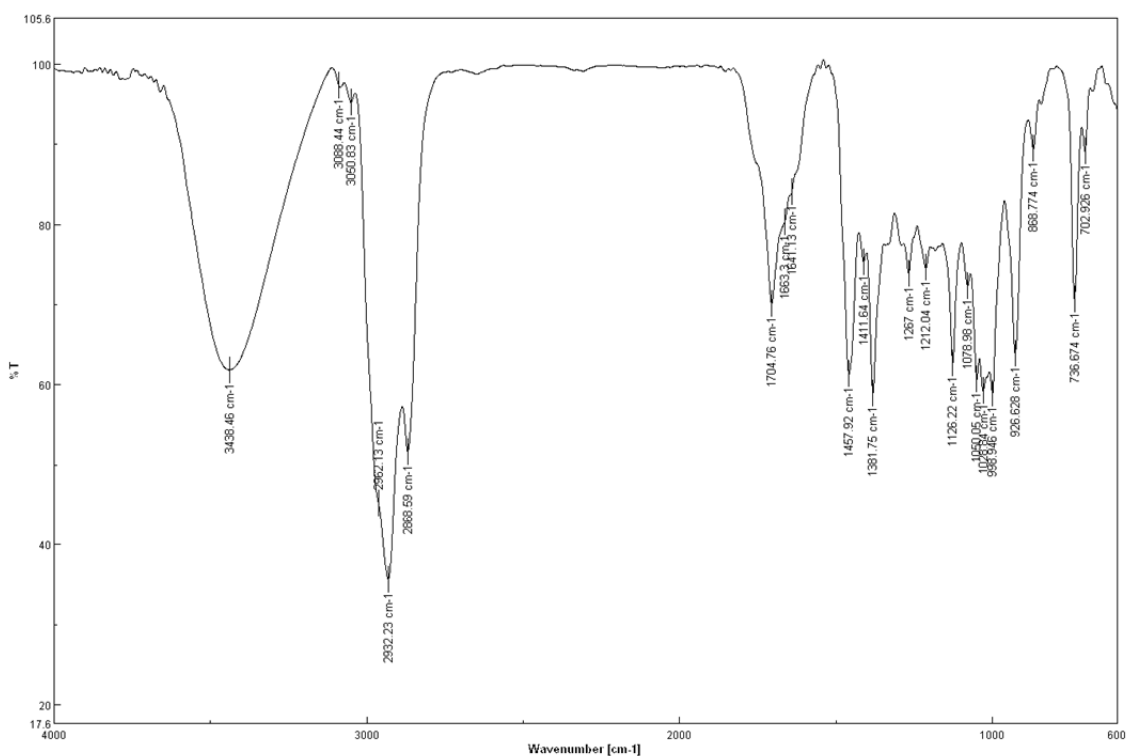


圖 B10-9 化合物 **B10** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 2:51:14
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\ID8++3.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Sample Name	D8++3	Comment	

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

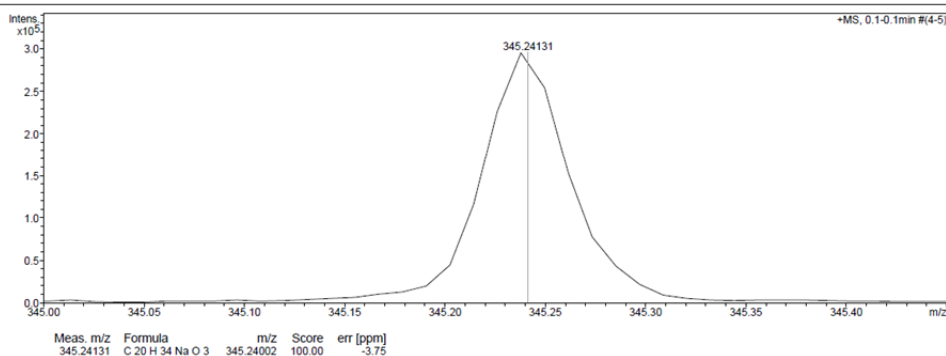
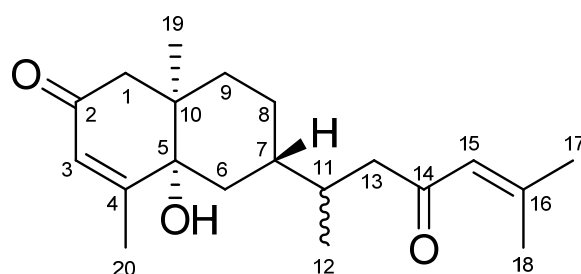


圖 B10-10 化合物 **B10** 之 HRESIMS 光譜

第11項 化合物 **B11** (Dysongensin K)之結構解析



化合物 **B11** 為淡黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -45.5$ (c 0.69, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 341.2099 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B11-7)得知分子式為 $C_{20}H_{30}O_3$ ，不飽和度為 6。由紅外線光譜得知在 3431 (羥基, m)、3057 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵, w)、1713 (α,β -不飽和烯酮基, s)、1619 (雙鍵, s) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 233 nm 有吸收，推測化合物 **B11** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

從氫圖譜(圖 B11-6)可初步得知有四個單峰甲基(δ_H 1.10, s; 1.86, s; 1.95, s; 2.11, s)、一個雙峰甲基(δ_H 0.88, d, $J=6.7$ Hz)與兩個單峰雙鍵(δ_H 5.85, bs; 6.03, bs)。由碳圖譜可得知四個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 123.9, 128.4, 155.6, 159.6)、兩個酮基(δ_C 198.9, 200.5)，比較其雙鍵之化學位移差異並綜合 IR 與 UV 光譜推測皆為 α,β -不飽和烯酮基。配合 DEPT 圖譜比對可知五個甲基(δ_C 16.7, 19.3, 20.7, 21.0, 27.7)，另外還有五個亞甲基(δ_C 24.9, 33.6, 35.7, 47.9, 48.7)、兩個次甲基(δ_C 33.7, 39.9)與兩個四級碳(δ_C 39.7, 74.2)，其中 δ_C 74.2 屬較低磁場，推測接有羥基。再由 HMQC 圖譜(圖 B11-8)確定各碳上之氫訊號。

觀察 HMBC 圖譜(圖 B11-9)中可得知 H-19/C-1, C-5, C-10、H-1/C-2, C-3, C-5、H-20/C-3, C-4, C-5、H-3/C-5 等關聯性，其中兩個甲基(C-19, C-20)與雙鍵(C-3)的氫耦合分裂皆為單峰則推測鄰近碳皆應屬四級碳，且含有一組 α,β -不飽和烯酮基(C-2, C-3, C-4)。綜合以上資訊推測為共軛烯酮六員環結構，且 C-5 (δ_C 74.2)位置接有羥基，其中 C-5, C-10 各有一個取代基未確定。再由 COSY 圖譜(圖 B11-10)得知

H-7/H-6, H-8 之關聯性，與 HMBC 圖譜得知 H-6/C-5、H-8/C-9, C-10、H-19/C-9 等關聯性，綜合以上資訊推測為第二個六員環結構，並與第一個六員環共用 C-5 與 C-10 位置，其中 C-7 尚有一個取代基未確定。其側鏈部分亦由 COSY 圖譜得知 H-11/H-7, H-12 之關聯性，與 HMBC 圖譜中 H-11/C-6, C-8, C-13、H-12/C-7, C-13、H-13/C-7, C-14、H-15/C-14, C-17, C-18、H-18/C-15, C-16, C-17 等關聯性，確定一組 α,β -不飽和烯酮基(C-14, C-15, C-16)，而兩個單峰甲基(C-17, C-18)接在雙鍵 C-16 位置，由 NOESY 圖譜(圖 B11-11)中 H-15/H-17 (δ_{H} 1.86)之關聯性即可確甲基 H-17 與 H-15 同側。而此側鏈接在第二個六員環 C-7 位置，至此完整確定平面結構如圖 B11-1 所示。與文獻比對發現化合物 **B11** 與 Dysokusone C (**B208**)具有相似之骨架¹⁸¹，此類結構為 prenyleudesmane 類型之雙萜類，以倍半萜類之 eudesmane 為骨架並在 C-13 位置再接上五個碳之異戊二烯(prenyl)基團。

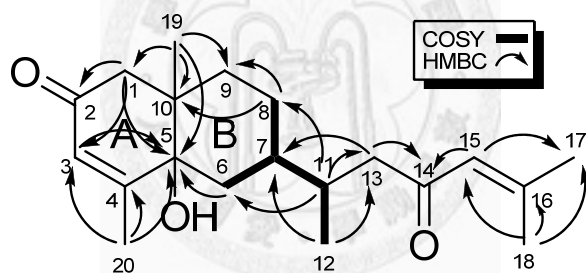


圖 B11-1 化合物 **B11** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

在探討立體結構前，根據文獻²⁰³中指出 eudesmane 類型化合物其 A, B 環之順反式判斷乃依據其甲基 H-19 之化學位移如圖 B11-2 所示，推測甲基與雙環之相對位置造成影響，當為反式且甲基相對於 A 環在擬軸向(pseudo-axial)時則其氫值在 δ_{H} 0.9 左右，當為順式且甲基相對於 A 環在擬赤道向(pseudo-equatorial)時則氫值在 δ_{H} 1.2 左右。需注意順式時 B 環之 chair form 在生合成路徑過程中可能產生 flip flop 現象使甲基轉至相對於 A 環之擬軸向位置，而使得化學位移往高磁場移動。分辨方法係利用 CD 光譜判斷 A 環之構形。那麼化合物 **B11** 之甲基 H-19 (δ_{H} 1.10)屬較低磁場則推測為順式且相對於 A 環在擬赤道位向。

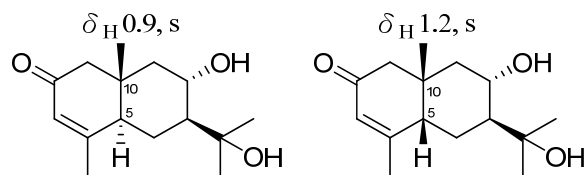


圖 B11-2 A,B 環順反式之化學位移比較

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B11-11)中可得知 H-1 β /H-9 α 、H-12/H-6 α , H-6 β 、H-19/H-1 α , H-1 β , H-9 α 、H-7/H-6 β , H-8 β , H-9 β , H-20、H-17/H-15 之關聯性。推測甲基 C-19 為相對於 A 環之 α -擬赤道向, OH-5 為相對於 A 環之 α -擬軸向, 側鏈在 B 環為 α -赤道向, 其中 C-11 之組態尚無法判定。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(28.0606 kcal/mol)之立體結構如圖 B11-3 所示。

而絕對立體結構則由文獻之化合物 α -rotunol 與 β -rotunol²⁰⁴, 依其 CD 光譜如圖 B11-4 所示, α -rotunol 之反式組態(H-5 α , H-19 β -擬軸向)在 320 nm 為 positive Cotton effect, 而 β -rotunol 之順式組態(H-5 β , H-19 β -擬赤道向)在 330 nm 為 negative Cotton effect, 則可判斷其正確組態。所以綜合以上資訊則推測總共有 (1) *trans*(H-5 α -擬軸向, H-19 β -擬軸向)/(+)、(2) *trans*(H-5 β -擬軸向, H-19 α -擬軸向)/(-)、(3) *cis*(H-5 β -擬赤道向, H-19 β -擬軸向)/(+)、(4) *cis*(H-5 β -擬軸向, H-19 β -擬赤道向)/(-)、(5) *cis*(H-5 α -擬軸向, H-19 α -擬赤道向)/(+)、(6) *cis*(H-5 α -擬赤道向, H-19 α -擬軸向)/(-) 六種組態如圖 B11-5 所示, 其中(1)與(2)、(3)與(6)、(4)與(5)分別為鏡像異構物(在此暫不討論側鏈取代基)。那麼化合物 **B11** 之 CD 光譜(圖 11-15)中 λ 329 nm 有 positive Cotton effect, 綜合以上資料推測為(5) *cis*(H-5 α -擬軸向, H-19 α -擬赤道向)/(+) 之組態, 其物理數據、構形與 Dysokusone C 相同。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物, 因此化合物 **B11** 為新化合物, 命名為 Dysongensin K。

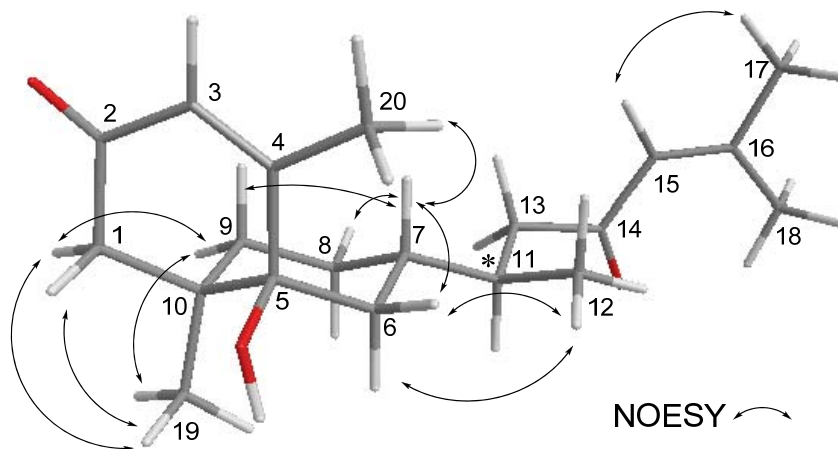


圖 B11- 3 化合物 **B11** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

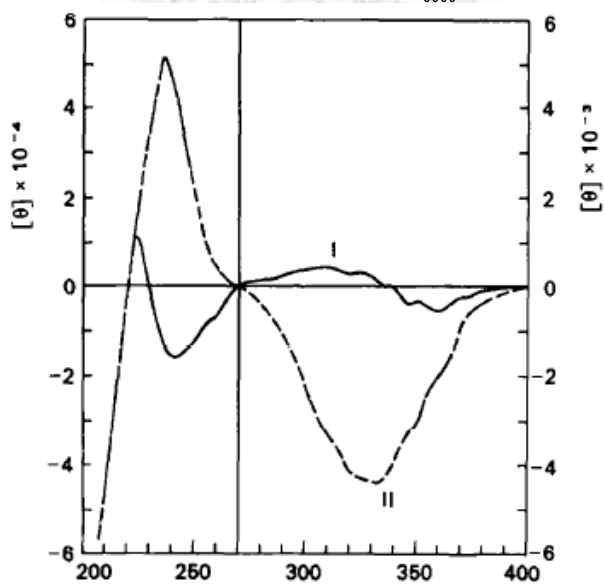
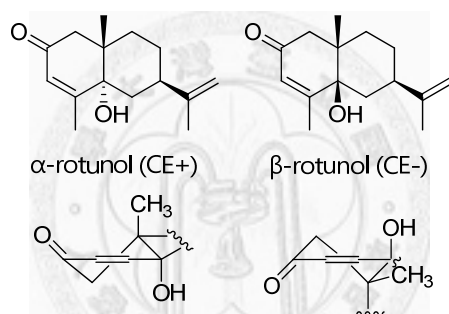


FIG. 3. CD curves λ (nm) of α -rotunol (I) and β -rotunol (II)

圖 B11- 4 α -rotunol 與 β -rotunol 之 CD 光譜比較²⁰⁴

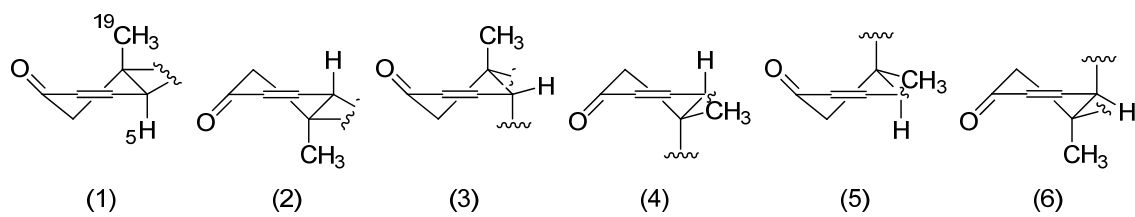
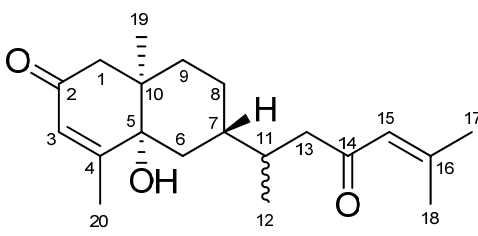


圖 B11-5 共軛烯酮六員環之構形比較



表 五十二、Dysongensin K (B11)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
1 β	2.01 d (16.5)	47.9 (CH ₂)
1 α	2.69 d (16.5)	
2		198.9 (C)
3	5.85 bs	128.4 (CH)
4		159.6 (C)
5		74.2 (C)
6 α	1.45 dd (12.9, 12.9)	33.6 (CH ₂)
6 β	1.86 m	
7	1.07 m	33.7 (CH)
8 α	1.30 ddd (12.8, 12.8, 4.2)	24.9 (CH ₂)
8 β	1.40 m	
9 α	1.43 m	35.7 (CH ₂)
9 β	1.47 m	
10		39.7 (C)
11	1.99 m	33.7 (CH)
12	0.88 d (6.7)	16.7 (CH ₃)
13	2.19 dd (15.4, 8.6)	48.7 (CH ₂)
	2.43 dd (15.4, 5.2)	
14		200.5 (C)
15	6.03 bs	123.9 (CH)
16		155.6 (C)
17	1.86 s	27.7 (CH ₃)
18	2.11 s	20.7 (CH ₃)
19	1.10 s	21.0 (CH ₃)
20	1.95 s	19.3 (CH ₃)

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$

$[\alpha]_D^{24} -45.5$ (c 0.69, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3431、3057、1713、
1619 cm^{-1}

UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 233 (4.29)
nm

HRESIMS m/z 341.2099 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$, 341.2087)

CD (c 0.14, MeOH) $[\theta]_{237} -44661$,
 $[\theta]_{329} +6732$

^a Measured at 600 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H spectrum of DA5-8-2-5-3-4-12 at 600MHz

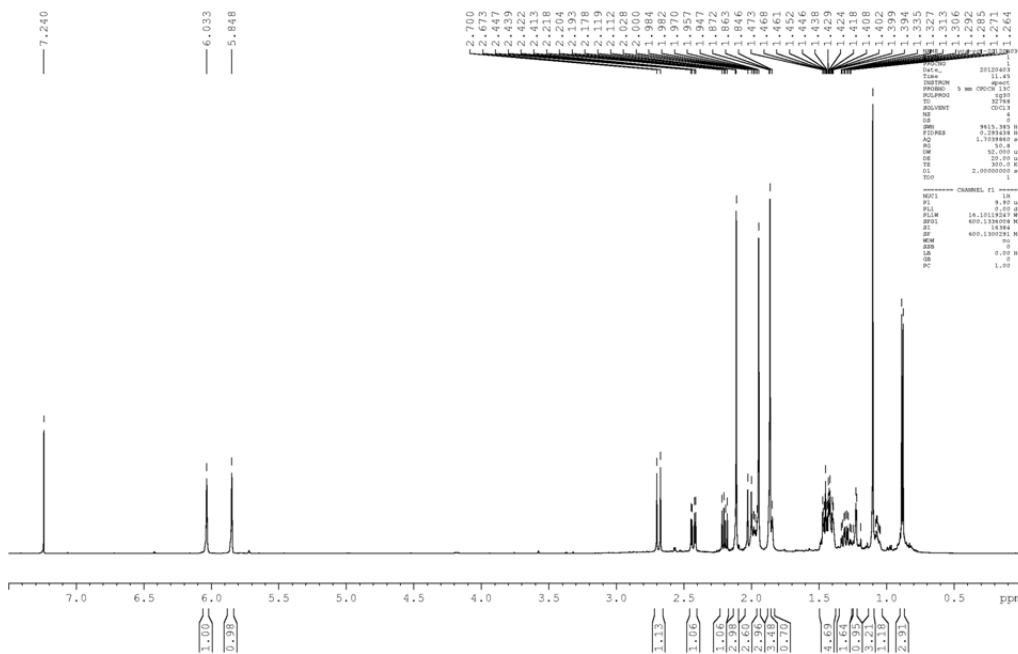


圖 B11-6 化合物 **B11** 之 ^1H NMR 圖譜 (600MHz, CDCl_3)

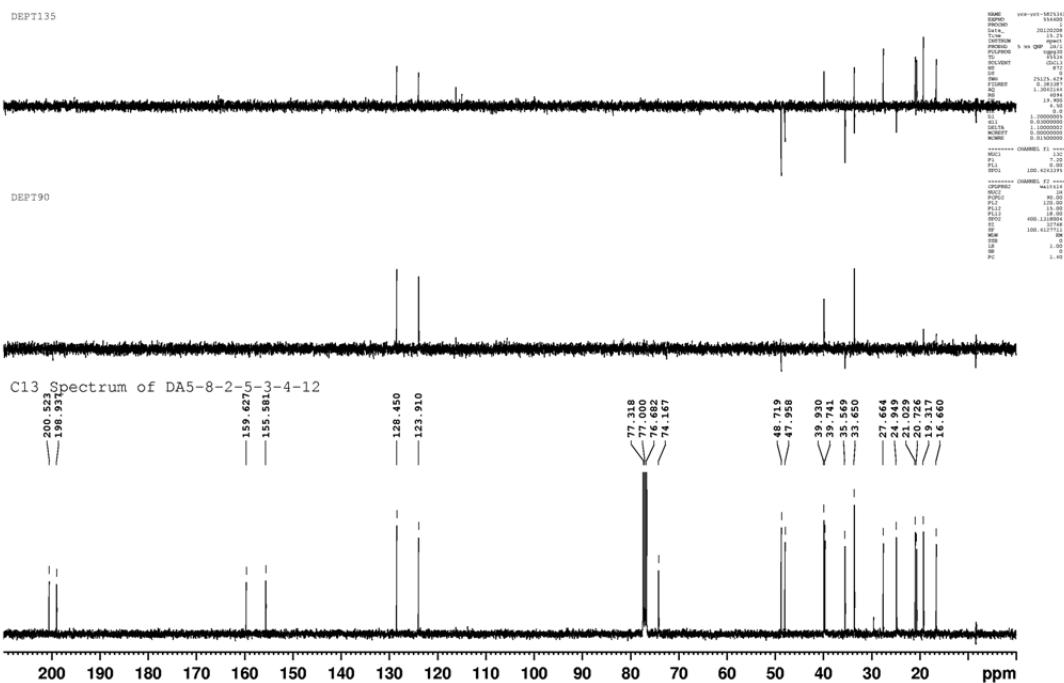


圖 B11-7 化合物 **B11** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl_3)

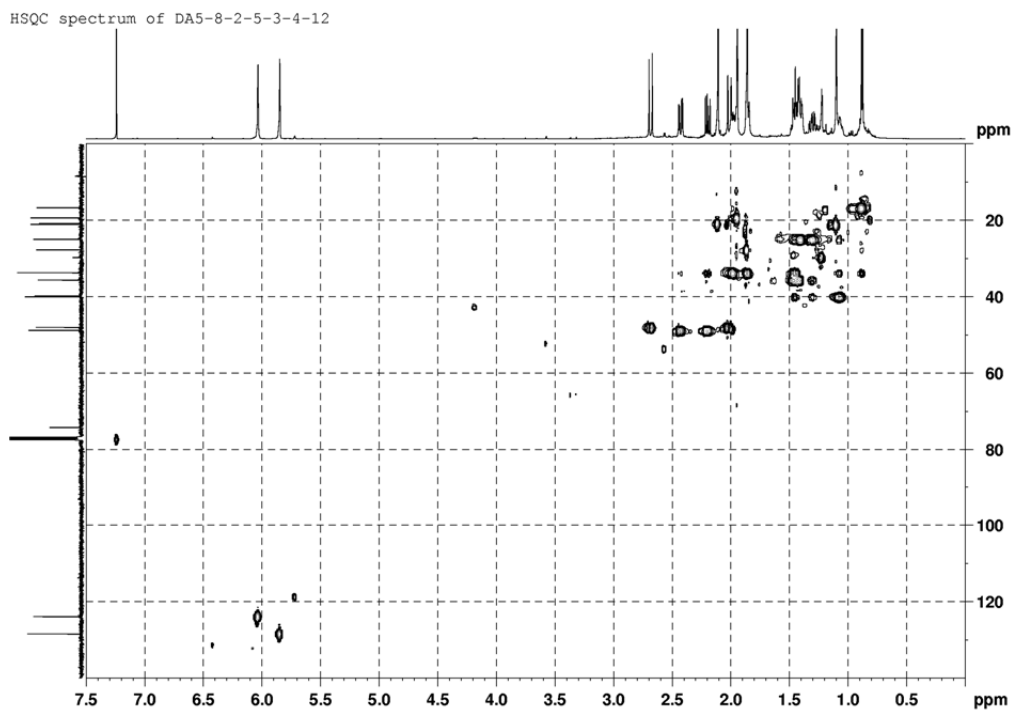


圖 B11- 8 化合物 **B11** 之 HMQC 圖譜 (600MHz, CDCl₃)

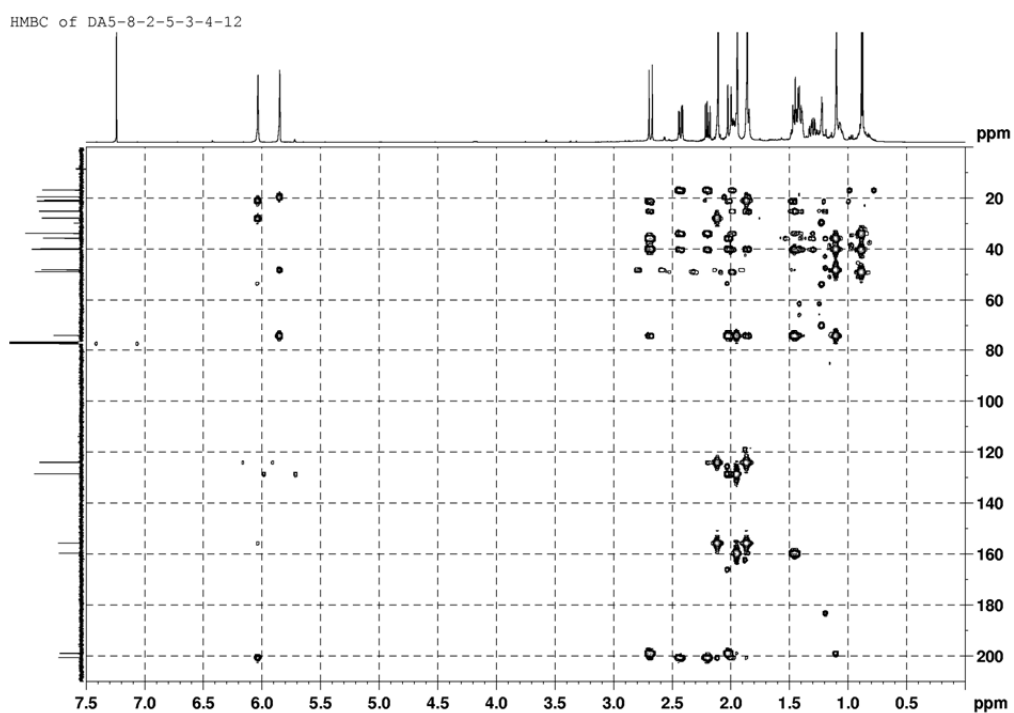


圖 B11- 9 化合物 **B11** 之 HMBC 圖譜 (600MHz, CDCl₃)

COSY of DA5-8-2-5-3-4-12

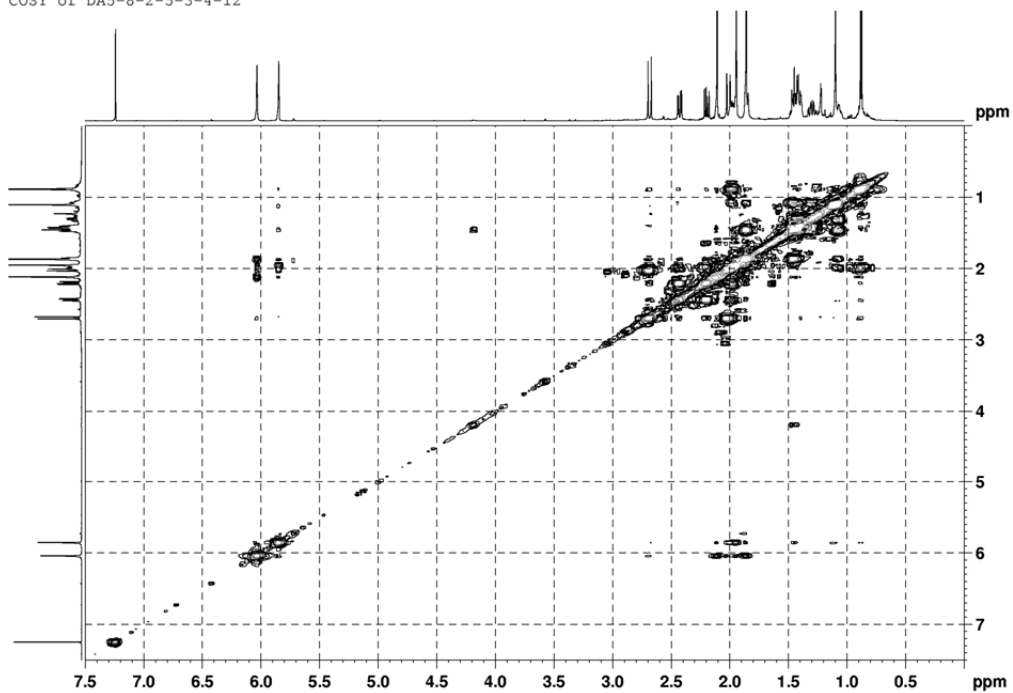


圖 B11-10 化合物 **B11** 之 COSY 圖譜 (600MHz, CDCl₃)

NOESY of DA5-8-2-5-3-4-12

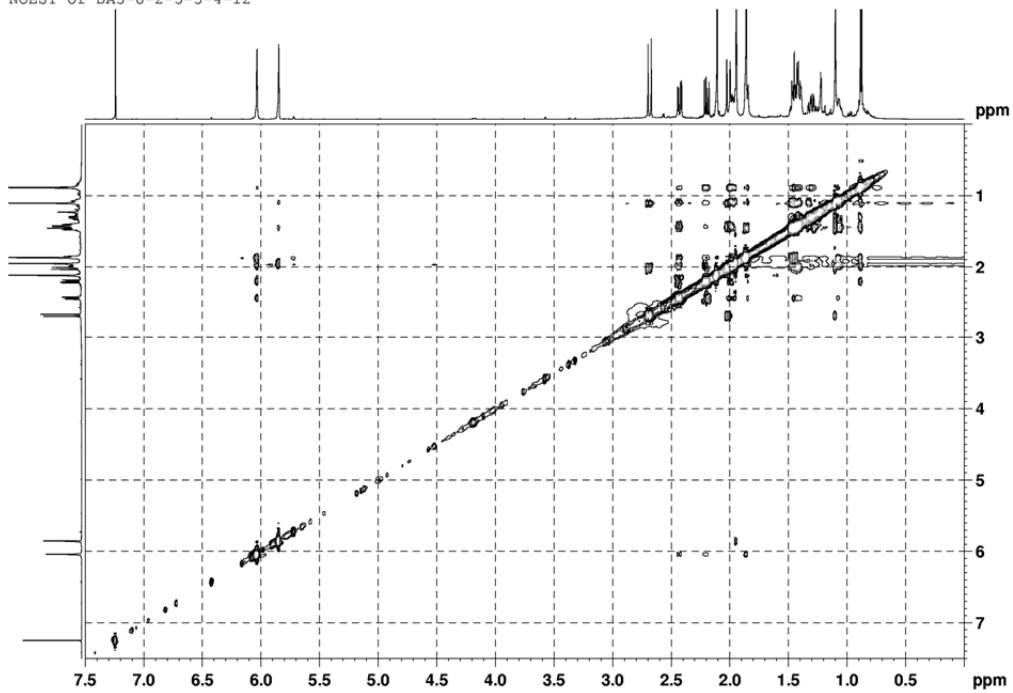


圖 B11-11 化合物 **B11** 之 NOESY 圖譜 (600MHz, CDCl₃)

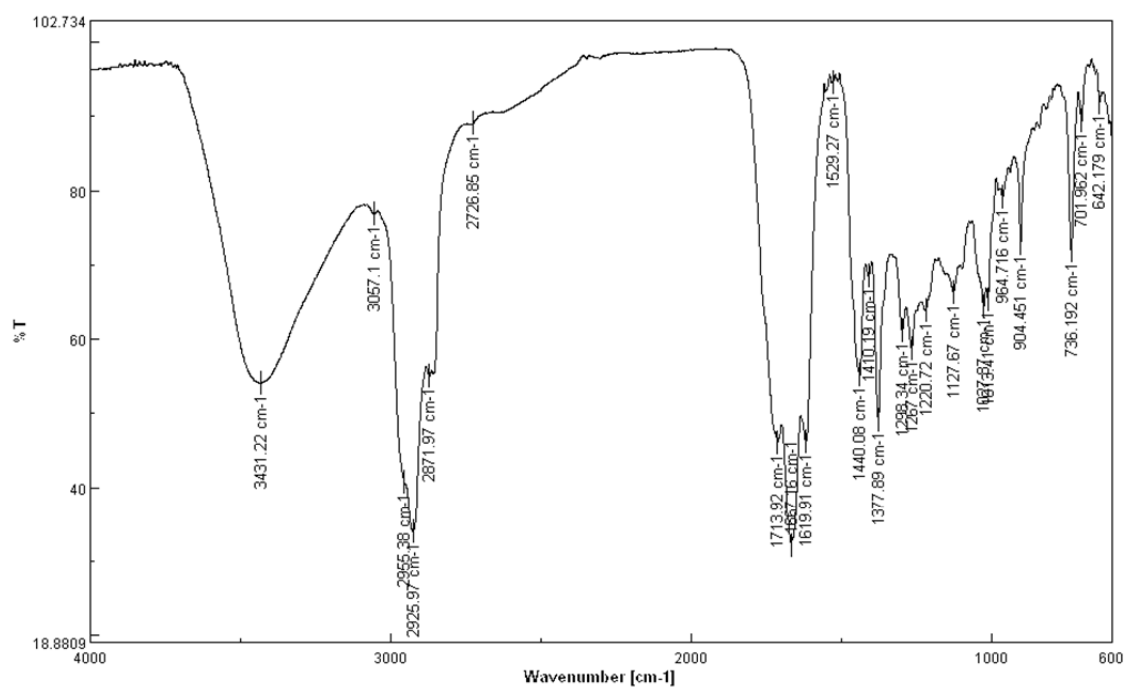


圖 B11- 12 化合物 **B11** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	28/3/2012 PM 12:54:51
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\O3+2.d	Operator	default
Method	test.m	Instrument / Ser#	microTOF 10247
Sample Name	O3+2		
Comment			

Acquisition Parameter		Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Source Type	ESI	Set Capillary	3800 V	Set Dry Heater	180 at
Focus	Not active	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan Begin	50 m/z			Set Divert Valve	Source
Scan End	1000 m/z				

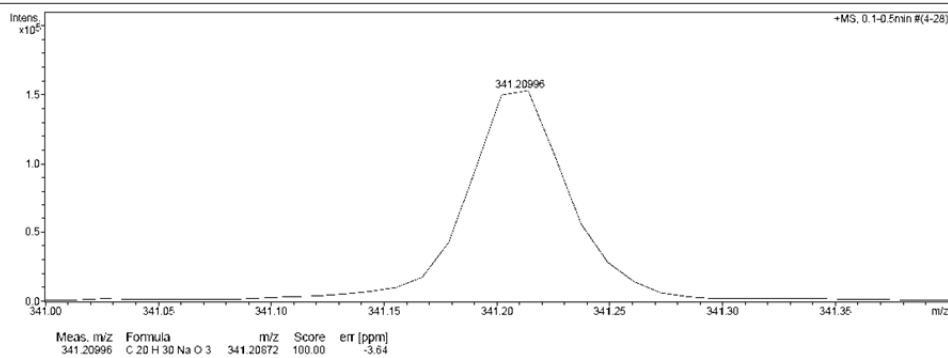
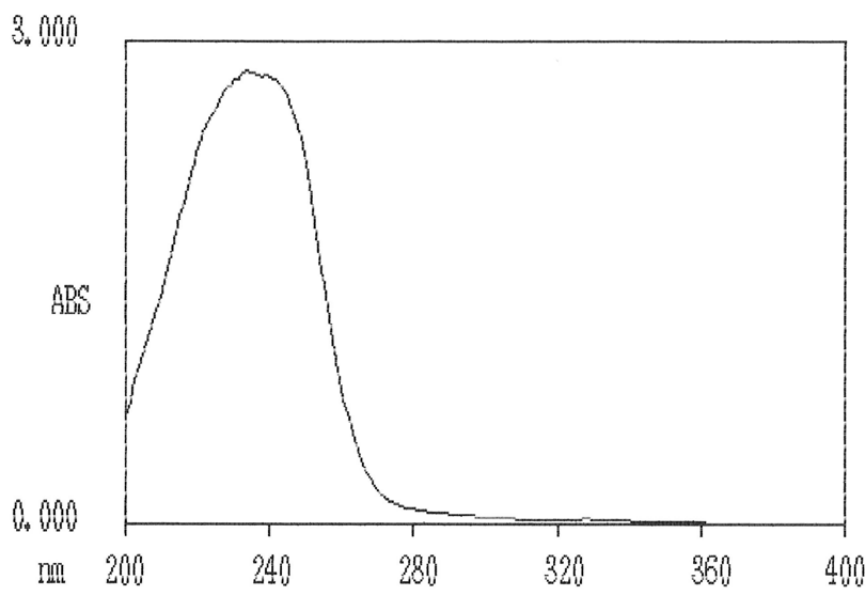


圖 B11- 13 化合物 **B11** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 19:51



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 19:52

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	327.5	0.035	315.0	0.031
2	233.5	2.823		

圖 B11- 14 化合物 **B11** 之 UV 光譜

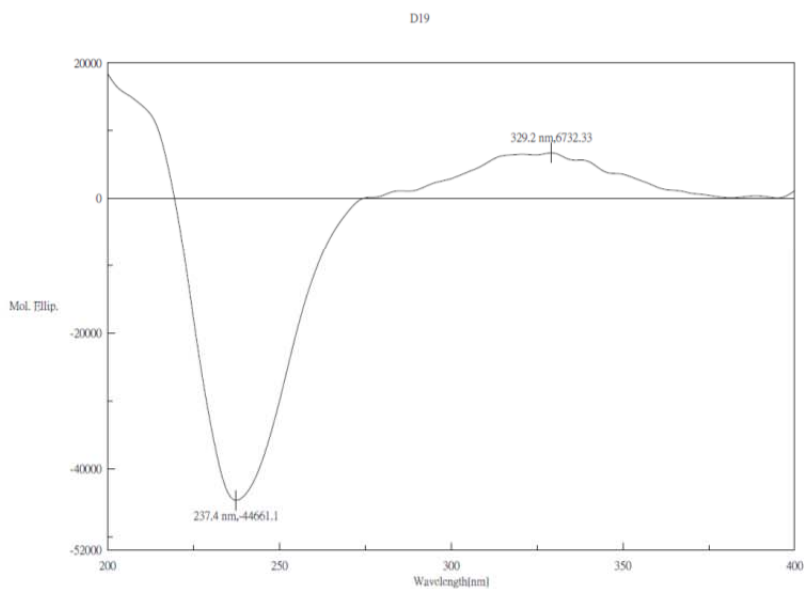
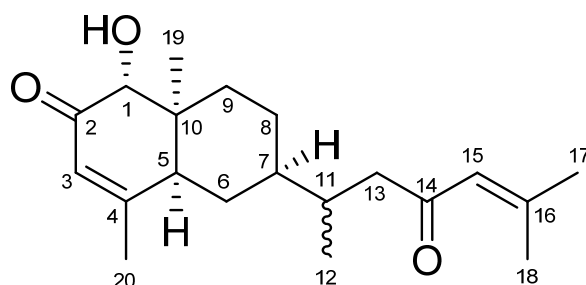


圖 B11- 15 化合物 **B11** 之 CD 光譜

第12項 化合物 **B12** (Dysongensin L)之結構解析



化合物 **B12** 為淡黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -3.0$ (c 0.44, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 341.2087 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B12-4)得知分子式為 $C_{20}H_{30}O_3$ ，不飽和度為 6，為化合物 **B11** 之同分異構物。由紅外線光譜得知在 3470 (羥基, m)、1707 (α,β -不飽和烯酮基, s)、1619 (雙鍵, s) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 238 nm 有吸收，推測化合物 **B12** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

檢視其氫圖譜(圖 B12-3)與碳圖譜(圖 B12-4)之訊號發現與化合物 **B11** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括四個單峰甲基(δ_H 0.81, s; 1.87, s; 1.93, s; 2.13, s)、一個雙峰甲基(δ_H 0.93, d, $J=6.5$ Hz)、兩個單峰雙鍵(δ_H 5.87, bs; 6.05, bs)與一個羥基(δ_H 4.44, bs)。碳圖譜可得知一個接氧次甲基(δ_C 71.9)、四個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 122.6, 124.2, 155.3, 166.4)、兩個酮基(δ_C 200.1, 200.9)，綜合 IR 與 UV 光譜推測皆為 α,β -不飽和酮基。檢視 COSY 圖譜(圖 B12-7)與 HMBC 圖譜(圖 B12-6)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 prenyludesmane 類型骨架，同樣具有雙環系統，其不同處在於羥基改接在 C-1 (δ_C 78.9)位置，因此多了 H-5/C-6 之關聯性，而雙環之碳值差異推測受雙環構形不同與羥基之位置影響，則確認其平面結構如圖 B12-1 所示。

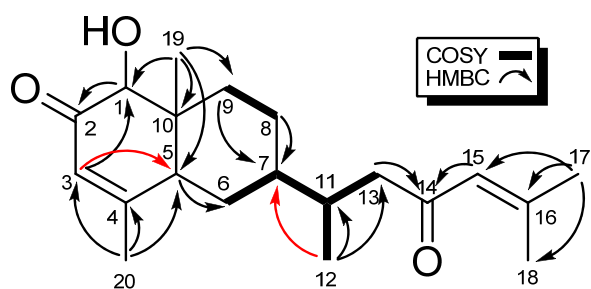


圖 B12-1 化合物 **B12** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B12-8)中可得知 H-1/H-6 β , H-8 β 、H-5/H-7, H-9 α 、H-12/H-6 α , H-6 β 、H-19/ H-5, H-9 α , H-9 β 之關聯性。推測 A, B 環為順式, 甲基 C-19 為相對於 A 環之 α -擬軸向, OH-1 為相對於 A 環之 α -擬赤道向, 側鏈在 B 環為 β -赤道向, H-7 為 α -軸向, 其中 C-11 之組態尚無法判定。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(22.7432 kcal/mol)之立體結構如圖 B12-2 所示。

而絕對立體結構則根據前面(p.258-259)所提及判斷 A,B 環順反式與 CD 光譜之探討結果, 化合物 **B12** 之甲基 H-19 (δ_{H} 0.81)屬較高磁場則推測為相對於 A 環在擬軸位向, 與分子模型相符合。另外 CD 光譜(圖 B12-12)中 λ 319 nm 有 negative Cotton effect, 綜合以上資料推測為(6) *cis*(H-5 α -擬赤道向, H-19 α -擬軸向)/(-)之組態。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物, 因此化合物 **B12** 為新化合物, 命名為 Dysongensin L。

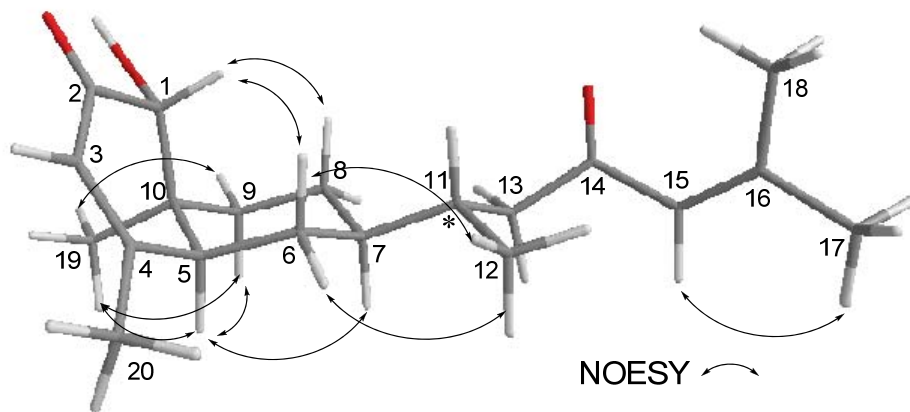
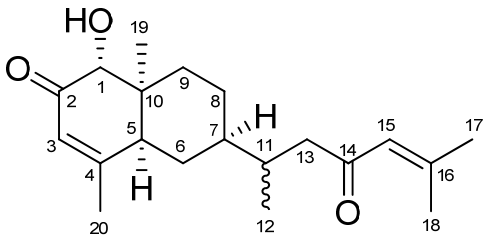


圖 B12- 2 化合物 **B12** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations



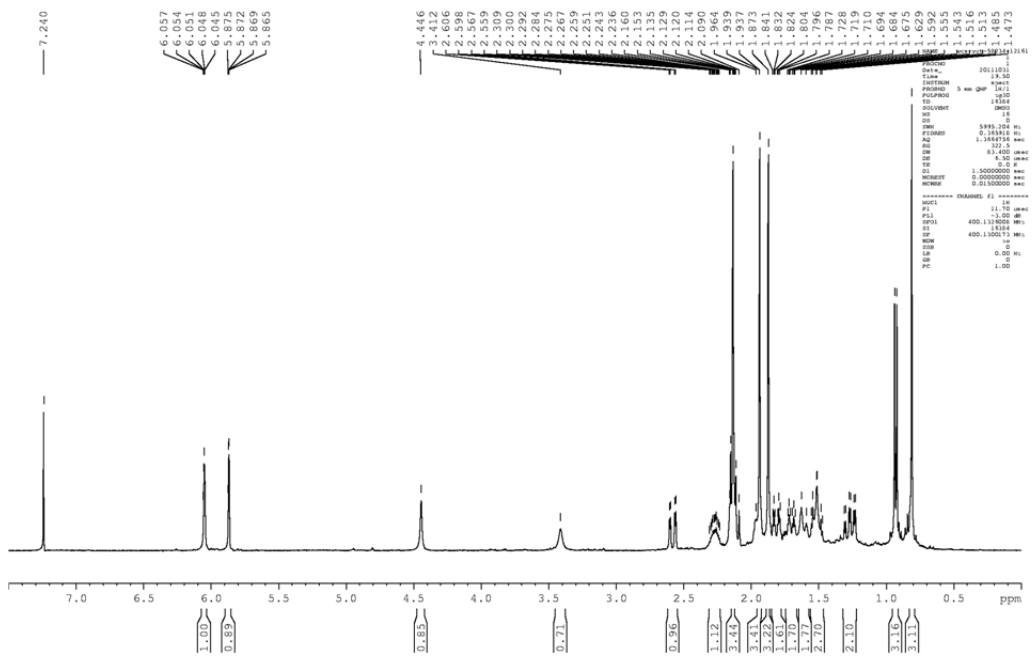
表 五十三、Dysongensin L (B12)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)

	No.	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$
 <p>$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$</p> <p>$[\alpha]_{\text{D}}^{24} -3.0$ (c 0.44, MeOH)</p> <p>IR (neat) ν_{max} 3431、3057、1707、 1619 cm^{-1}</p> <p>UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 238 (4.09) nm</p> <p>HRESIMS m/z 341.2099 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$, 341.2087)</p> <p>CD ($c$ 0.14, MeOH) $[\theta]_{221} -1750$, $[\theta]_{259} +3195$, $[\theta]_{319} -691$</p>	1	4.44 bs	71.9 (CH)
	2		200.1 (C)
	3	5.87 bs	122.6 (CH)
	4		166.4 (C)
	5	2.14 m	45.7 (CH)
	6 β	1.51 dd (12.9, 12.9)	28.9 (CH_2)
	6 α	1.94 m	
	7	1.52 m	38.1 (CH)
	8 β	1.64 m	23.4 (CH_2)
	8 α	1.70 ddd (14.4, 3.6 3.6)	
	9 α	1.25 ddd (14.4, 14.4, 3.6)	28.9 (CH_2)
	9 β	1.81 ddd (14.4, 3.6, 3.6)	
	10		41.3 (C)
	11	2.25 m	27.2 (CH)
	12	0.93 d (6.5)	18.2 (CH_3)
	13	2.12 dd (15.7, 9.4)	49.6 (CH_2)
		2.58 dd (15.7, 3.2)	
	14		200.9 (C)
	15	6.05 bs	124.2 (CH)
	16		155.3 (C)
17	1.87 s	27.7 (CH_3)	
18	2.13 s	20.7 (CH_3)	
19	0.81 s	21.3 (CH_3)	
20	1.93 s	23.2 (CH_3)	

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H Spectrum of DA5-8-2-3-4



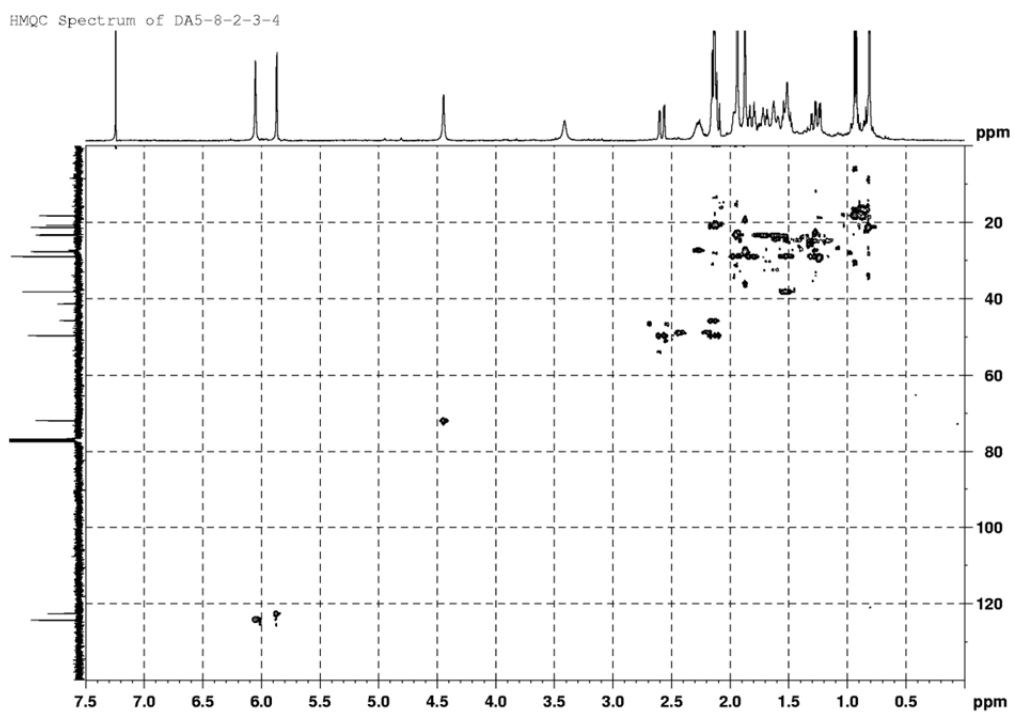


圖 B12- 5 化合物 **B12** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

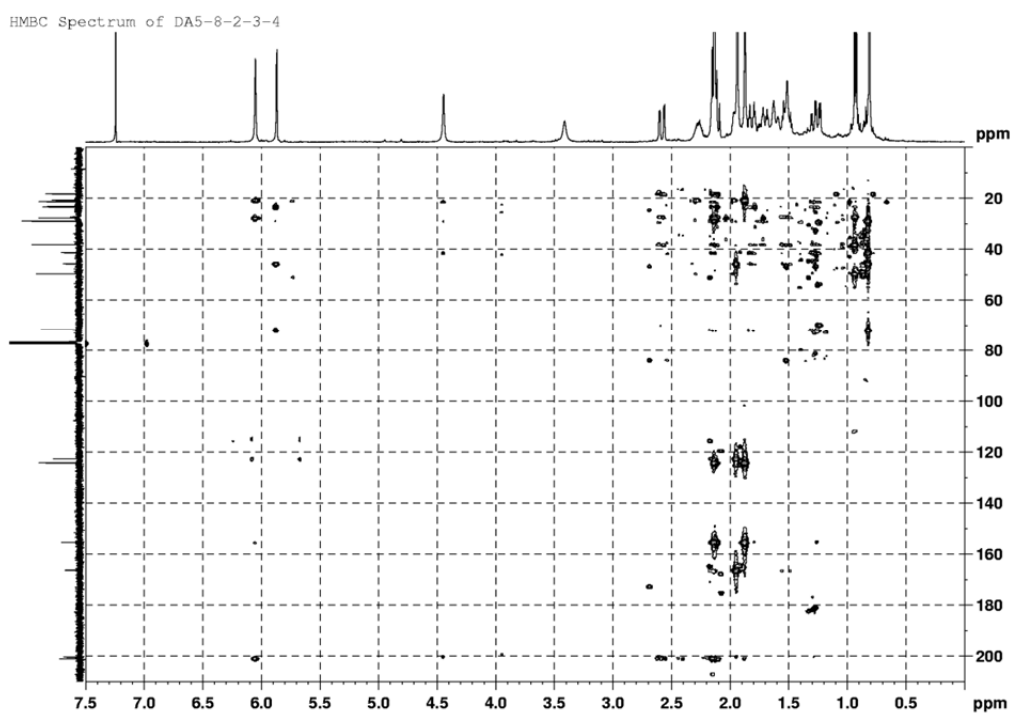


圖 B12- 6 化合物 **B12** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

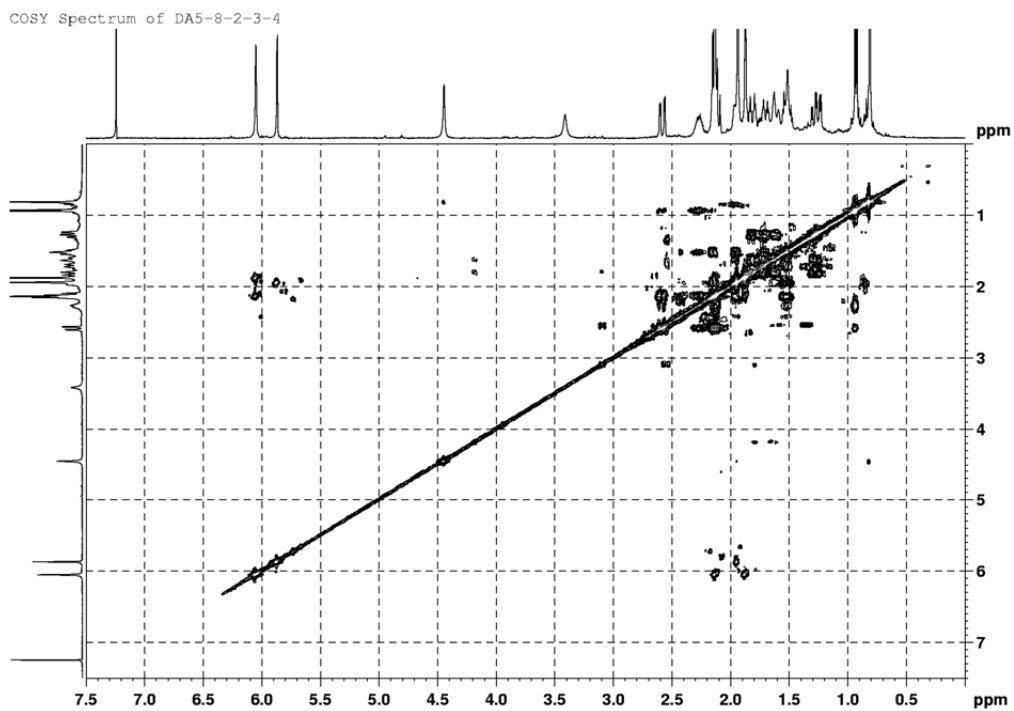


圖 B12-7 化合物 **B12** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

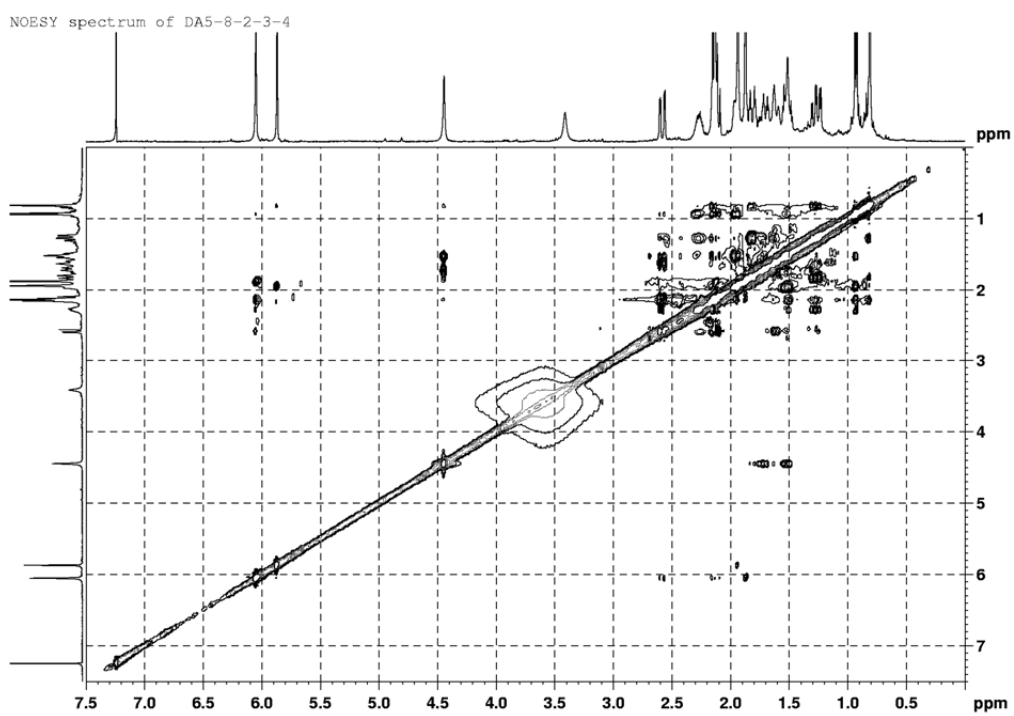


圖 B12-8 化合物 **B12** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

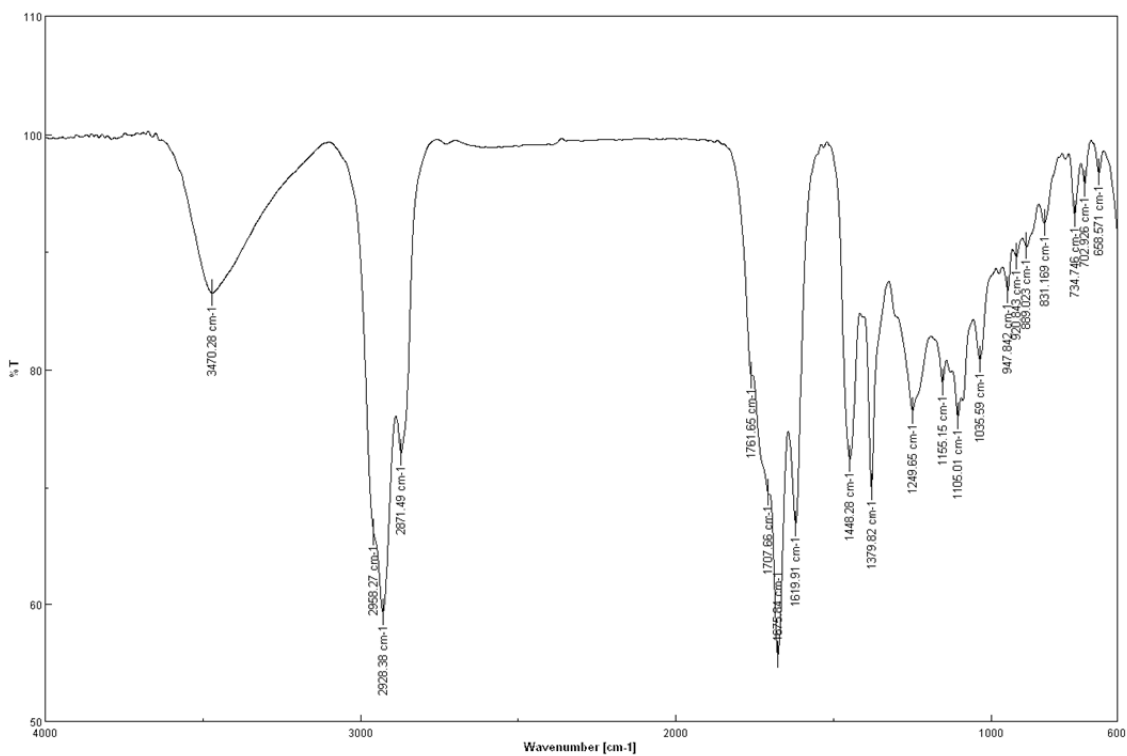


圖 B12-9 化合物 **B12** 之 IR 光譜

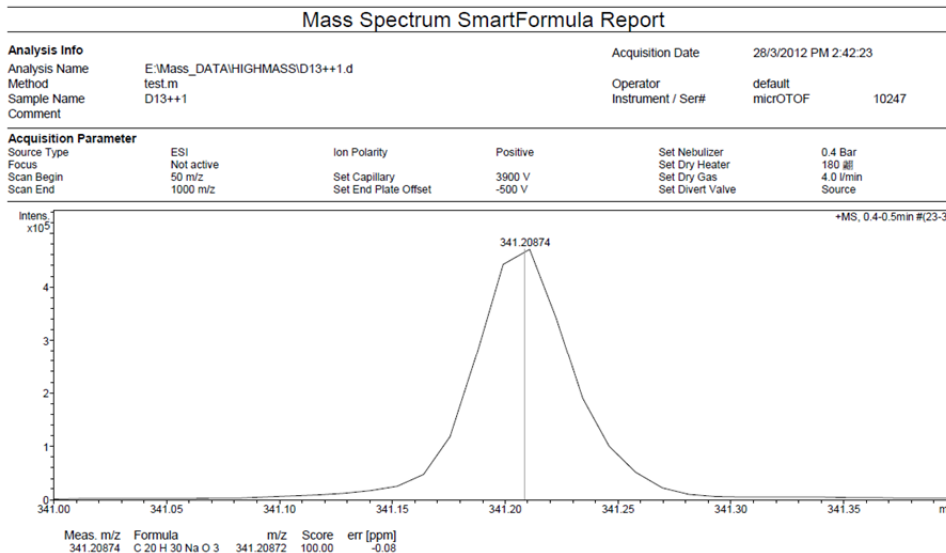
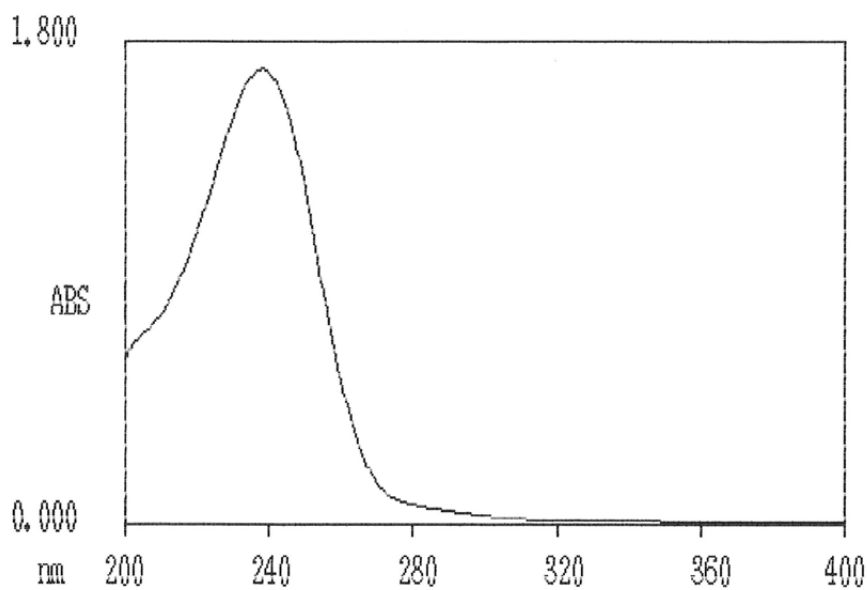


圖 B12-10 化合物 **B12** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 17:58



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 18:01

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	238.0	1.696		

圖 B12- 11 化合物 **B12** 之 UV 光譜

D13

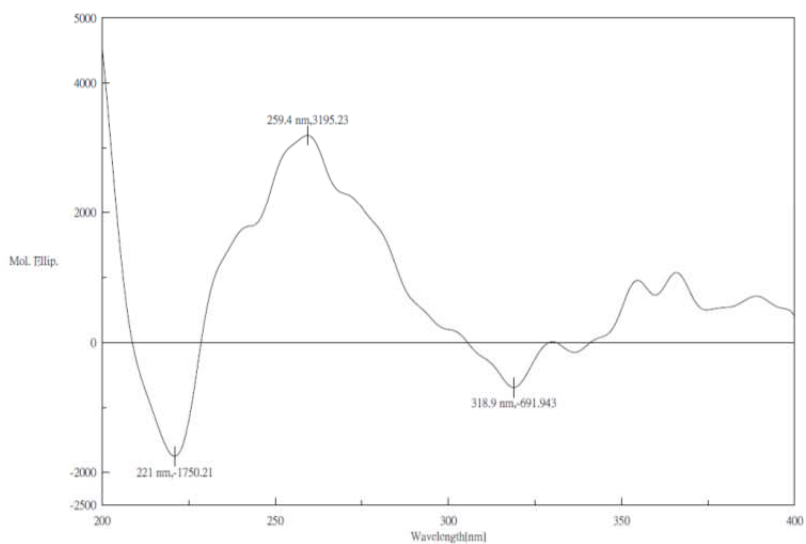
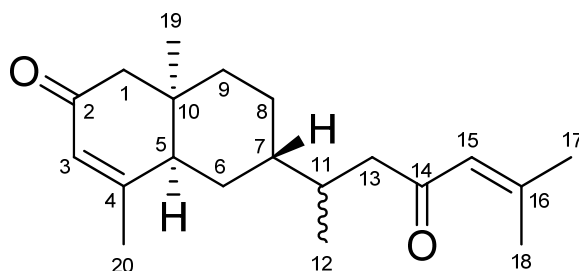


圖 B12- 12 化合物 **B12** 之 CD 光譜

第13項 化合物 **B13** (Dysongensin M)之結構解析



化合物 **B13** 為淡黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -9.4$ (c 0.11, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 325.2143 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B13-4)得知分子式為 $C_{20}H_{30}O_2$ ，較 **B11** 少一個氧原子，不飽和度仍為 6。由紅外線光譜得知在 3057 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵)、1710 (α,β -不飽和烯酮基)、1663 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 234 nm 有吸收，推測化合物 **B13** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

檢視其氫圖譜(圖 B13-3)與碳圖譜(圖 B13-4)之訊號發現與化合物 **B11** 相似，應具有相似結構，推測無羥基存在，特徵訊號包括四個單峰甲基(δ_H 1.04, s; 1.84, s; 1.88, s; 2.09, s)、一個雙峰甲基(δ_H 0.86, d, $J= 6.6$ Hz)與兩個單峰雙鍵(δ_H 5.84, bs; 6.02, bs)。由碳圖譜可得知四個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 124.0, 127.2, 155.2, 163.2)、兩個酮基(δ_C 199.4, 200.7)，綜合 IR 與 UV 光譜推測皆為 α,β -不飽和酮基。檢視 COSY 圖譜(圖 B13-7)與 HMBC 圖譜(圖 B13-6)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 prenyludesmane 類型骨架，同樣具有雙環系統，其不同處在於 C-5 (δ_C 49.0)位置改接為氫原子，而雙環之碳值差異推測受雙環構形不同而影響，則確認其平面結構如圖 B13-1 所示。

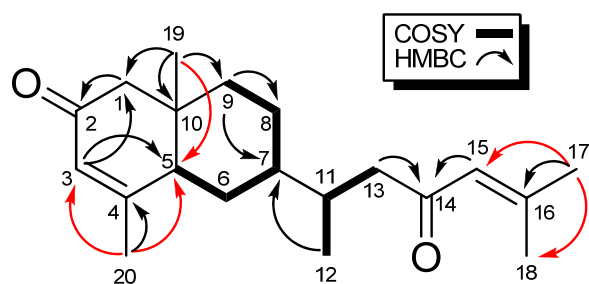


圖 B13- 1 化合物 **B13** 之 COSY 及 selected HMBC correlations

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B13-8)中可獲得 H-1 β /H-9 α 、H-12/H-6 α , H-6 β 、H-19/H-1 α , H-1 β , H-5, H-6 α , H-8 α , H-9 α 、H-20/H-5, H-6 β , H-7 之關聯性。推測 A, B 環為順式，且甲基 C-19 為相對於 A 環之 α -擬赤道向。側鏈在 B 環為 α -赤道向，其中 C-11 之組態尚無法判定。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量 (27.4133 kcal/mol) 之立體結構如圖 B13-2 所示。

而絕對立體結構則根據前面(p.258-259)所提及判斷 A,B 環順反式與 CD 光譜之探討結果，化合物 **B13** 之甲基 H-19 (δ_{H} 1.04) 因剛好介於 0.9 與 1.2 ppm 中間尚無法判定順反式，但由 NOESY 圖譜中 H-19/H-5 之關聯性推測為順式。另外 CD 光譜(圖 B13-12)中 λ 317 nm 有 positive Cotton effect，綜合以上資料推測為(5) *cis*(H-5 α -擬軸向, H-19 α -擬赤道向)/(+)之組態，其構形與化合物 **B11** 相同。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B13** 為新化合物，命名為 Dysongensin M。

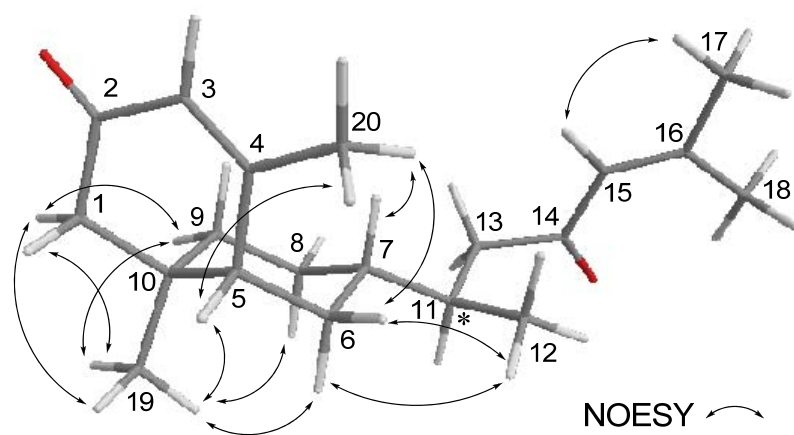
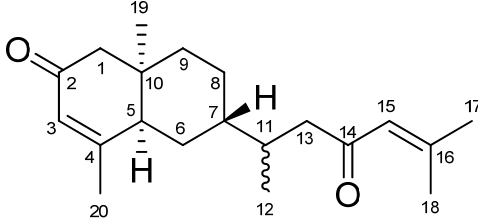


圖 B13- 2 化合物 **B13** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations



表 五十四、Dysongensin N (B13)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(CDCl_3)



	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
	1 α	2.14 d (16.2)	49.8 (CH ₂)
	1 β	2.27 d (16.2)	
	2		199.4 (C)
	3	5.84 bs	127.2 (CH)
	4		163.2 (C)
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	5	2.22 m	45.4 (CH)
	6 α	1.60 m	26.9 (CH ₂)
$[\alpha]_D^{24} -9.4$ (<i>c</i> 0.11, MeOH)	6 β	1.70 m	
	7	1.09 m	38.1 (CH)
IR (neat) ν_{max} 3056、1710、1663 cm^{-1}	8 α	1.32 m	24.9 (CH ₂)
	8 β	1.45 m	
UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 234 (4.27)	9 α	1.22 m	24.9 (CH ₂)
nm	9 β	1.45 m	
	10		35.7 (C)
HRESIMS m/z 325.2143 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	11	2.00 m	31.9 (CH)
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$, 325.2143)	12	0.86 d (6.6)	17.1 (CH ₃)
	13	2.13 dd (15.4, 8.9)	49.0 (CH ₂)
CD (<i>c</i> 0.16, MeOH) $[\theta]_{238} -10564$,		2.44 dd (15.4, 4.5)	
$[\theta]_{317} +1226$	14		200.7 (C)
	15	6.02 bs	124.0 (CH)
	16		155.2 (C)
	17	1.84 s	27.6 (CH ₃)
	18	2.09 s	20.6 (CH ₃)
	19	1.04 s	26.9 (CH ₃)
	20	1.88 s	22.6 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

¹H spectrum of DA5-8-2-3-2

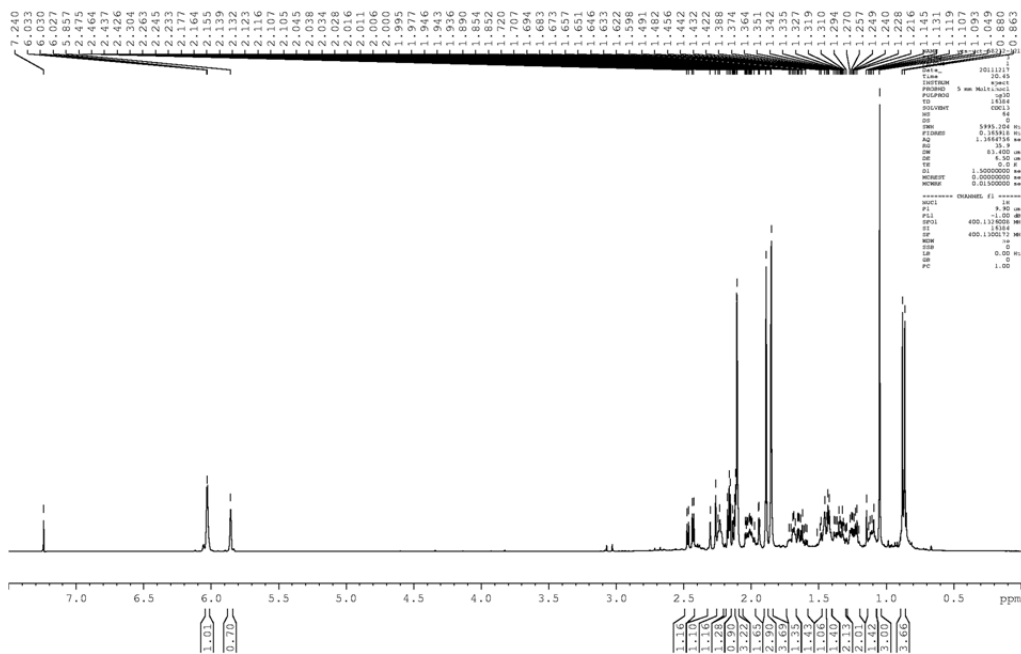


圖 B13-3 化合物 **B13** 之 ¹H NMR 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

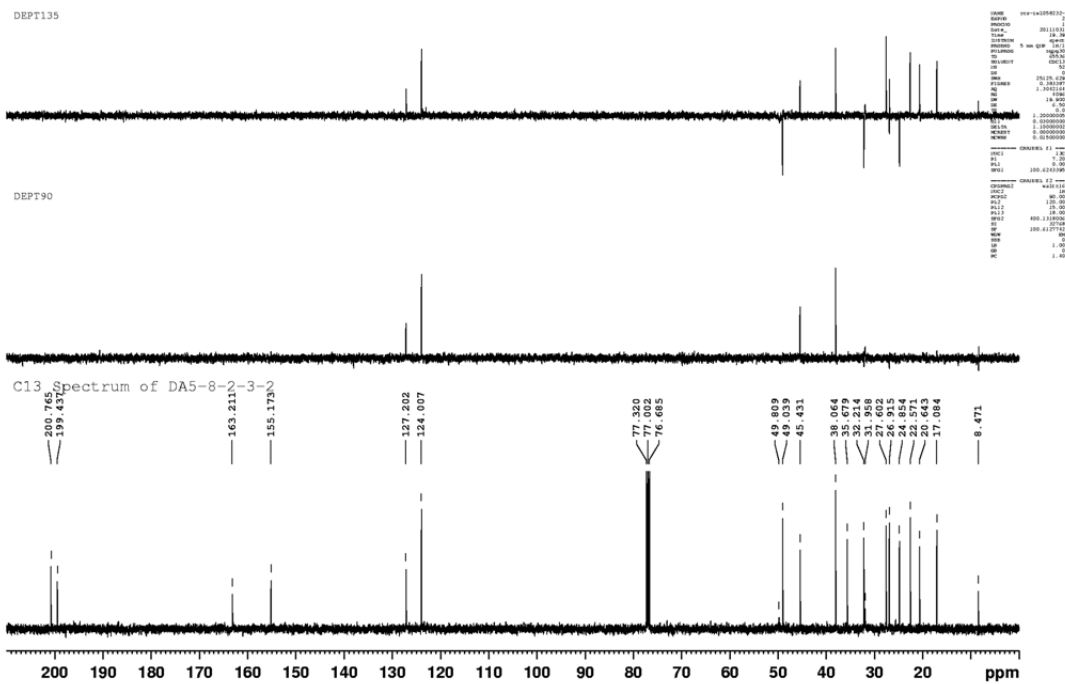


圖 B13-4 化合物 **B13** 之 ¹³C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, CDCl₃)

HMQC Spectrum of DA5-8-2-3-2

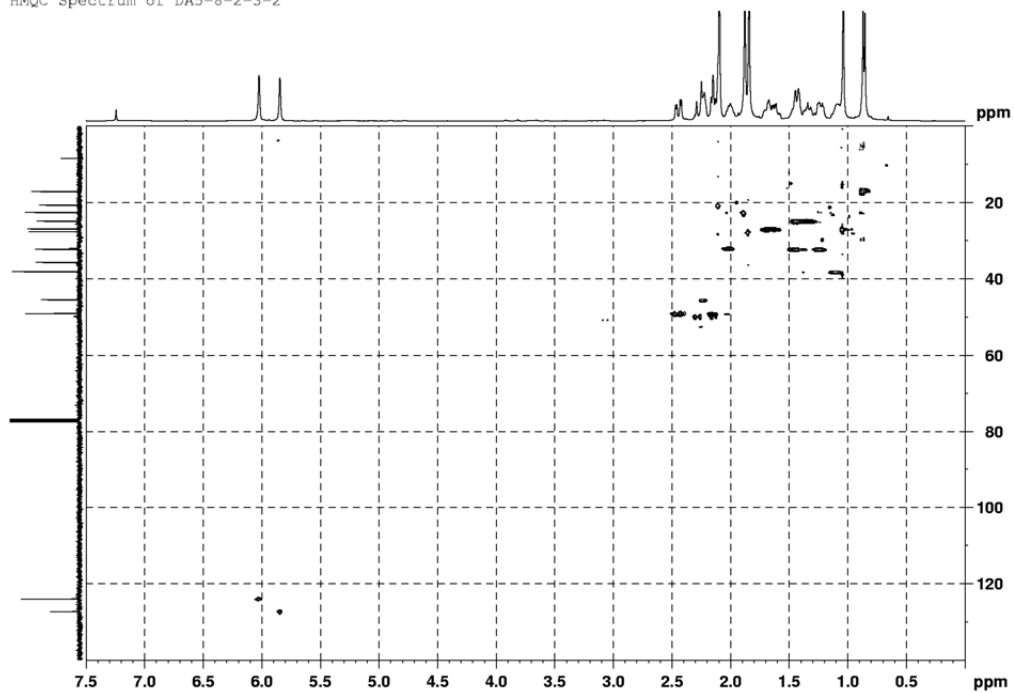


圖 B13- 5 化合物 **B13** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

HMBC Spectrum of DA5-8-2-3-2

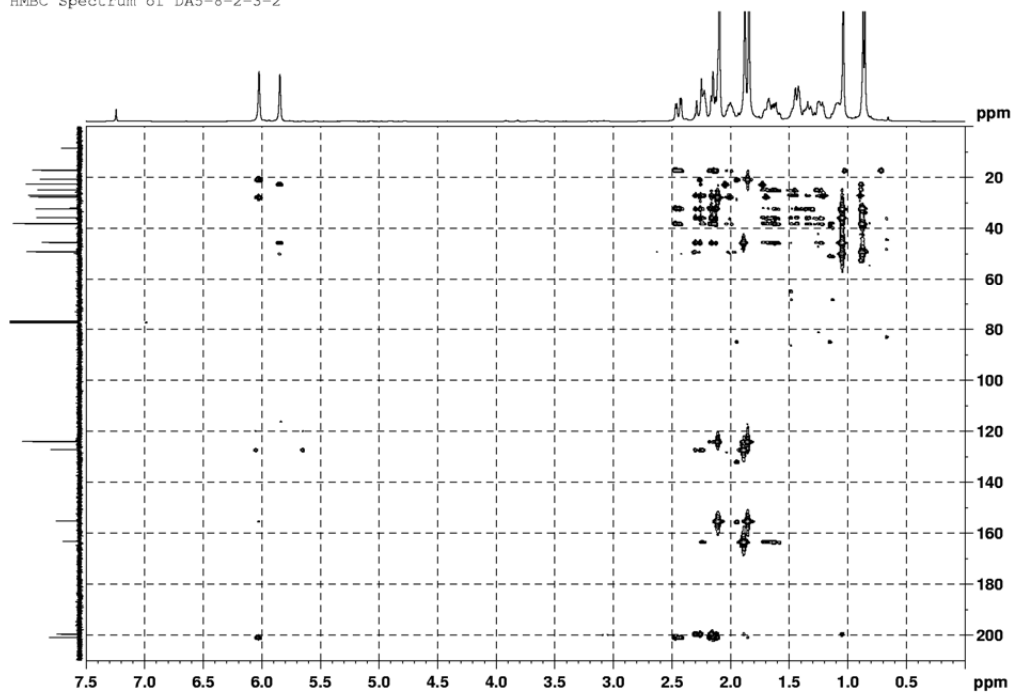


圖 B13- 6 化合物 **B13** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

COSY Spectrum of DA5-8-2-3-2

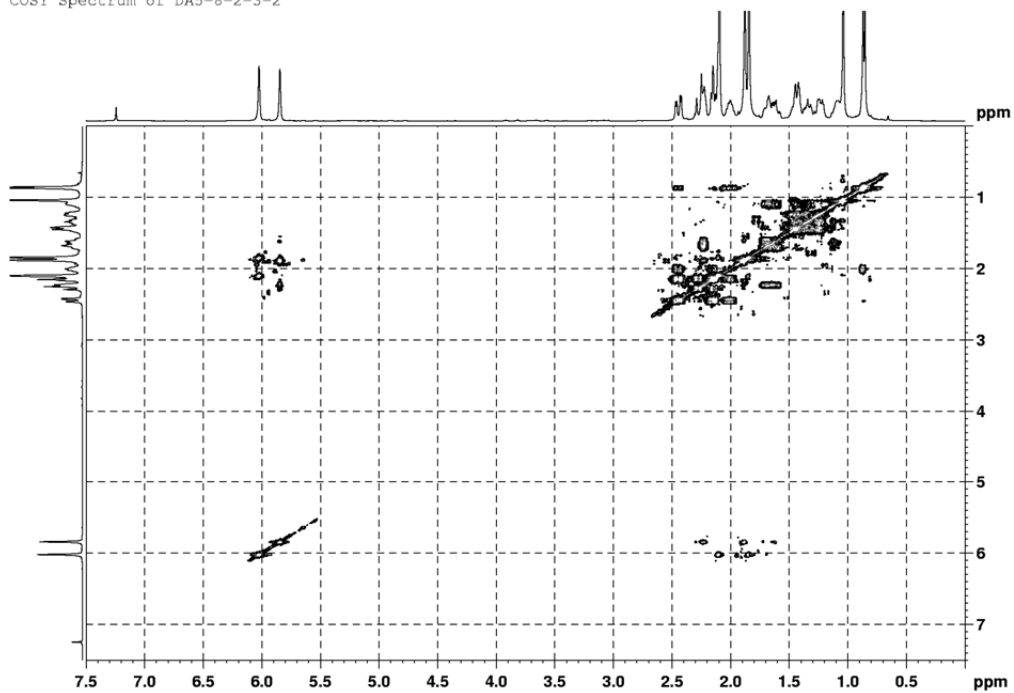


圖 B13-7 化合物 **B13** 之 COSY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

NOESY spectrum of DA5-8-2-3-2

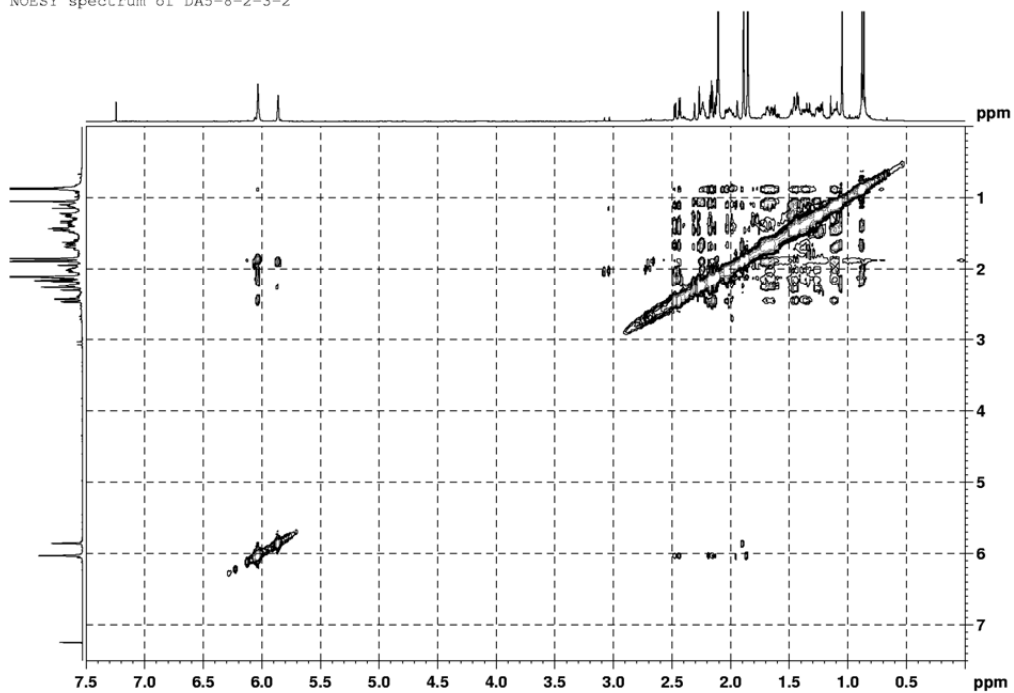


圖 B13-8 化合物 **B13** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, CDCl₃)

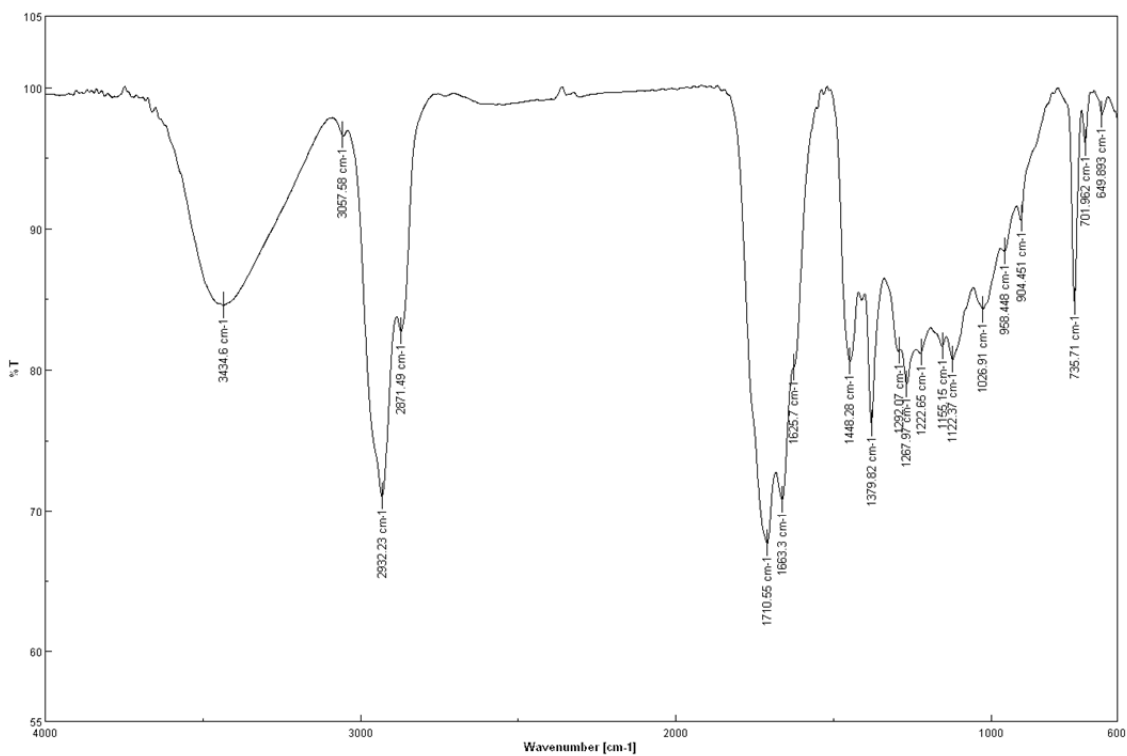


圖 B13-9 化合物 **B13** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\0508\D11c.d	8/5/2012 PM 2:24:48	
Method	tune_low.m	Operator	default
Sample Name	D11	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Comment			
Acquisition Parameter			
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive
Focus	Not active	Set Nebulizer	0.4 Bar
Scan Begin	100 m/z	Set Dry Heater	150 度
Scan End	750 m/z	Set Capillary	3900 V
		Set End Plate Offset	-500 V
		Set Dry Gas	4.0 l/min
		Set Divert Valve	Source

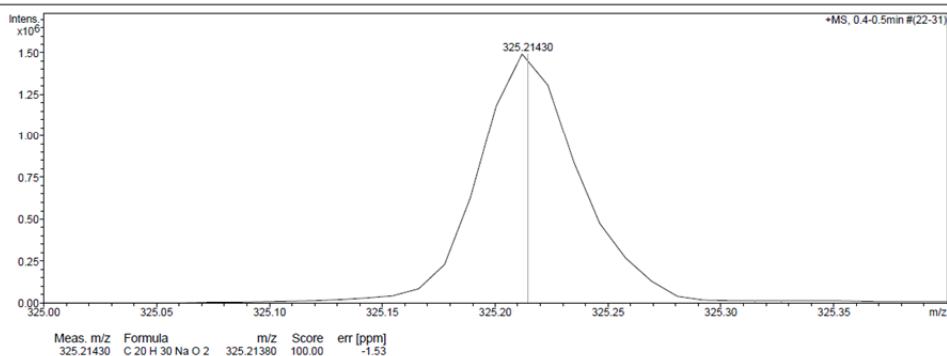
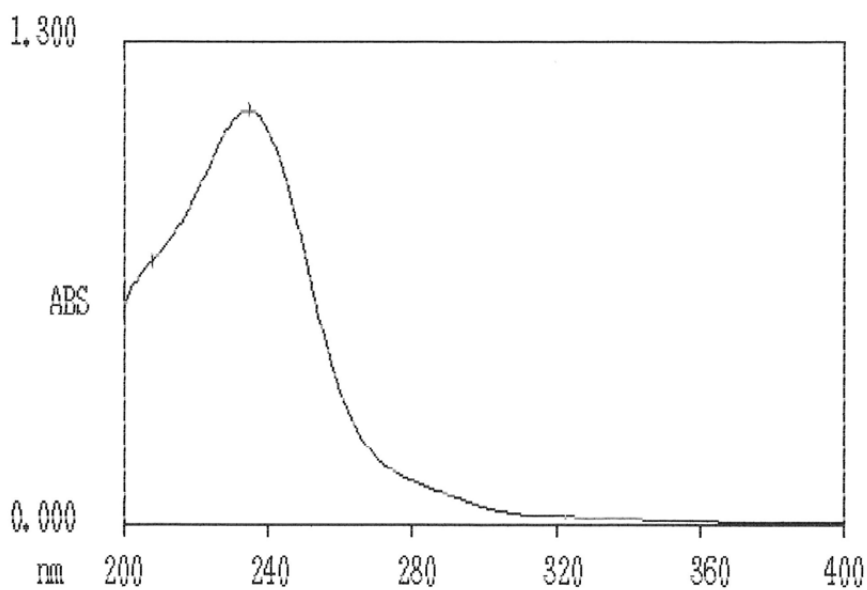


圖 B13-10 化合物 **B13** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 17:23



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 17:24

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	234.0	1.115		
	239	0.725		

圖 B13-11 化合物 B13 之 UV 光譜

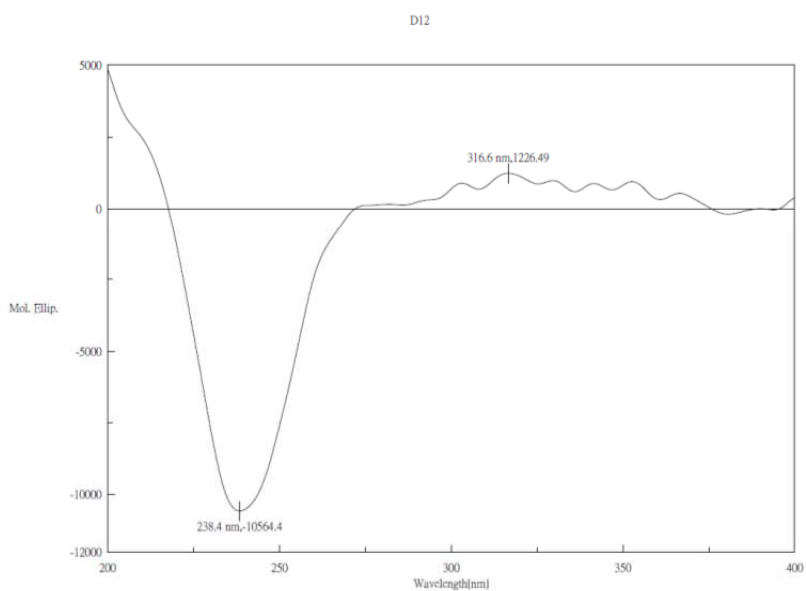
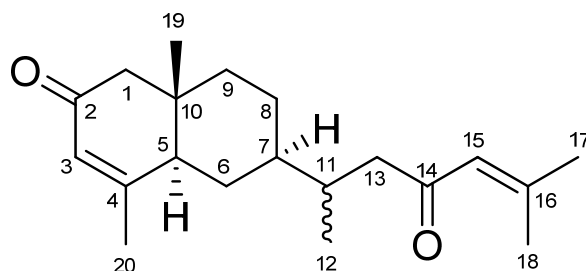


圖 B13-12 化合物 B13 之 CD 光譜

第14項 化合物 **B14** (Dysongensin N)之結構解析



化合物 **B14** 為淡黃色油狀物，比旋光度為 $[\alpha]_D^{24} -17.5$ (c 0.48, MeOH)，經高解析電灑式質譜儀顯示其擬分子峰為 m/z 325.2139 $[M+Na]^+$ ，配合碳圖譜(圖 B14-3)得知分子式為 $C_{20}H_{30}O_2$ ，不飽和度為 6，為化合物 **B13** 之同分異構物。由紅外線光譜得知在 3056 (sp^2 混成軌域 C-H 鍵)、1710 (α,β -不飽和烯酮基)、1663 (雙鍵, w) cm^{-1} 有吸收。而紫外線光譜在 λ_{max} 234 nm 有吸收，推測化合物 **B14** 含有 α,β -不飽和烯酮基系統。

檢視其氫圖譜(圖 B14-2)與碳圖譜(圖 B14-3)之訊號發現與化合物 **B13** 相似，推測具有相似結構，特徵訊號包括四個單峰甲基(δ_H 0.85, s; 1.91, s; 1.95, s; 2.13, s)、一個雙峰甲基(δ_H 0.93, d, $J=6.9$ Hz)與兩個單峰雙鍵(δ_H 5.85, bs; 6.21, bs)。由碳圖譜可得知四個 sp^2 混成軌域之碳訊號(δ_C 125.1, 127.0, 156.9, 167.3)、兩個酮基(δ_C 201.9, 203.4)，綜合 IR 與 UV 光譜推測皆為 α,β -不飽和酮基。檢視 COSY 圖譜(圖 B14-6)與 HMBC 圖譜(圖 B14-5)中重要之關聯訊號，可以確定為相同之 prenyleudesmane 類型骨架，同樣具有雙環系統，則與化合物 **B13** 含有一樣之平面結構如圖 B13-1 所示，為相同結構之非鏡像異構物，而雙環之碳值差異推測受雙環構形不同而影響。

相對立體結構由 NOESY 圖譜(圖 B14-7)中可得知 H-19/H-6 β , H-8 β , H-9 β 、H-5/H-1 α , H-7, H-9 α 、H-20、H-13/H-6 α , H-6 β , H-8 α , H-8 β 之關聯性。推測 A, B 環為反式，甲基 C-19 為相對於 A 環之 β -擬軸向，側鏈在 B 環為 β -赤道向，其中 C-11

之組態尚無法判定。經由分子模型排列與 MM2 計算獲得分子最低能量(28.7059 kcal/mol)之立體結構如圖 B14-1 所示。

而絕對立體結構則根據前面(p.258-259)所提及判斷 A,B 環順反式與 CD 光譜之探討結果，化合物 **B14** 之甲基 H-19 (δ_{H} 0.85) 屬較高磁場則推測為相對於 A 環在擬軸位向，與分子模型相符合。另外 CD 光譜(圖 B14-11)中 λ 329 nm 有 positive Cotton effect，綜合以上資料推測為(1) *trans*(H-5 α -擬軸向, H-19 β -擬軸向)/(+)之組態。

經過化學資料庫比對與文獻查閱未有記錄此化合物，因此化合物 **B14** 為新化合物，命名為 Dysongensin N。

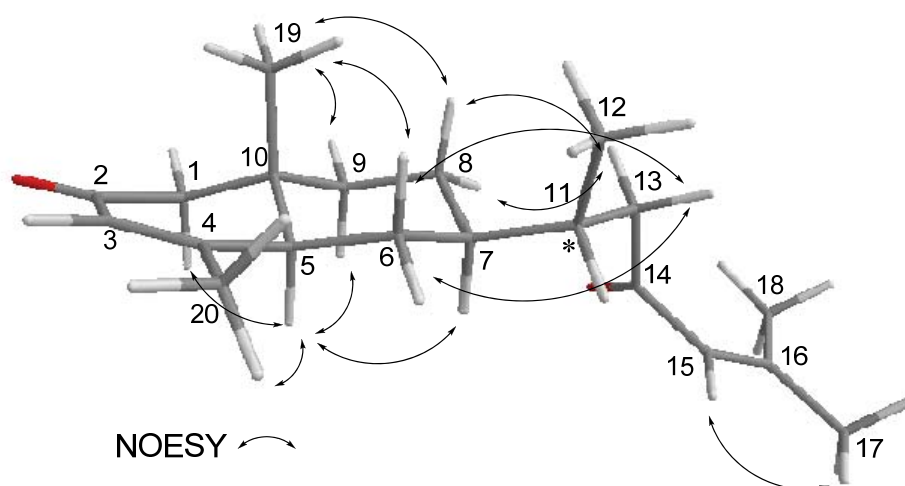
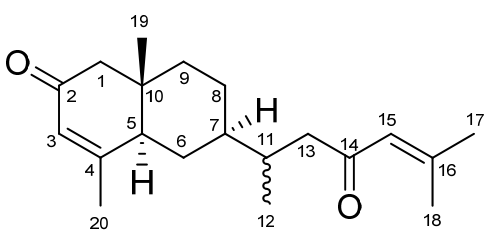


圖 B14- 1 化合物 **B14** 之 MM2 立體構形與 selected NOESY correlations

表 五十五、Dysongensin M (B14)之 ^1H 、 ^{13}C -NMR 光譜資料(MeOH- d_4)

	No.	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}^b$
	1 β	2.17 d (15.7)	55.2 (CH ₂)
	1 α	2.26 d (15.7)	
	2		201.9 (C)
	3	5.85 bs	127.0 (CH)
	4		167.3 (C)
	5	2.43 m	49.0 (CH)
	6 β	1.12 ddd (12.3, 12.3, 12.3)	27.0 (CH ₂)
	6 α	1.93 m	
	7	1.42 m	44.7 (CH)
	8 β	1.41 m	25.4 (CH ₂)
	8 α	1.54 m	
	9 α	1.45 m	41.0 (CH ₂)
	9 β	1.55 m	
	10		38.8 (C)
	11	2.03 m	35.8 (CH)
	12	0.93 d (6.9)	17.3 (CH ₃)
	13	2.28 dd (15.2, 8.9)	49.8 (CH ₂)
	14	2.56 dd (15.2, 5.2)	
	14		203.4 (C)
	15	6.21 bs	125.1 (CH)
16		156.9 (C)	
17	1.91 s	27.7 (CH ₃)	
18	2.13 s	20.9 (CH ₃)	
19	0.85 s	16.9 (CH ₃)	
20	1.95 s	22.1 (CH ₃)	

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$

$[\alpha]_D^{24} -17.5$ (c 0.48, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 3056、1710、1663 cm^{-1}

UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 234 (3.84)
nm

HRESIMS m/z 325.2139 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
(calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$, 325.2143)

CD (c 0.06, MeOH) $[\theta]_{238} -17308$,
 $[\theta]_{329} +3585$

^a Measured at 400 MHz, J value in Hz

^b Measured at 100 MHz

^1H spectrum of DA5-8-2-5-3-6 in MeOH- d_4

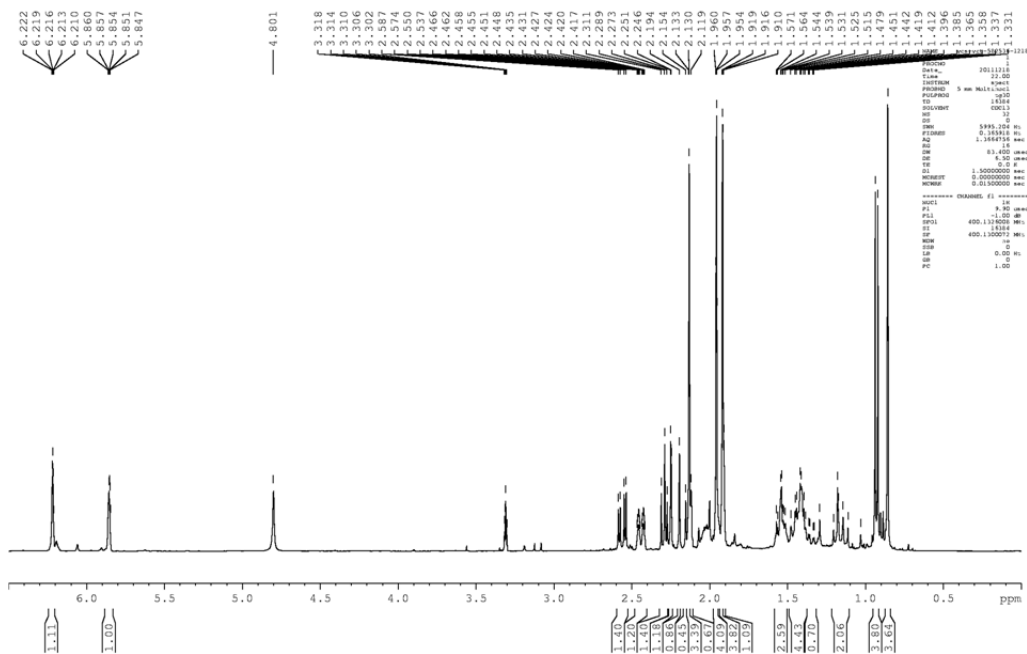


圖 B14-2 化合物 **B14** 之 ^1H NMR 圖譜 (400MHz, MeOH- d_4)

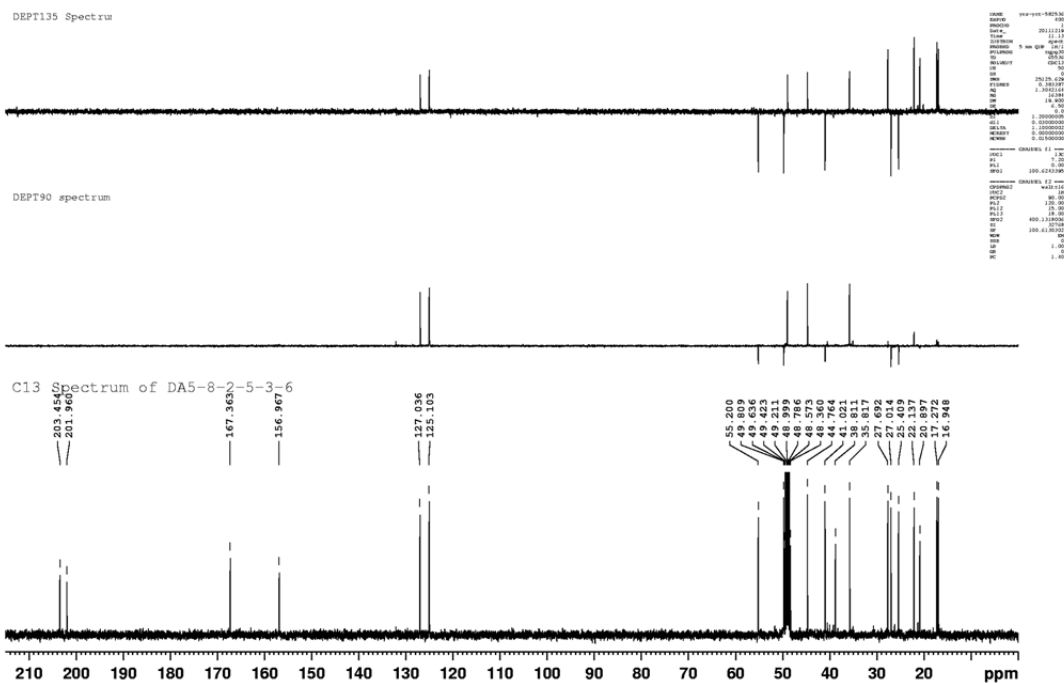


圖 B14-3 化合物 **B14** 之 ^{13}C 及 DEPT NMR 圖譜 (100MHz, MeOH- d_4)

HMQC Spectrum of DA5-8-2-5-3-6

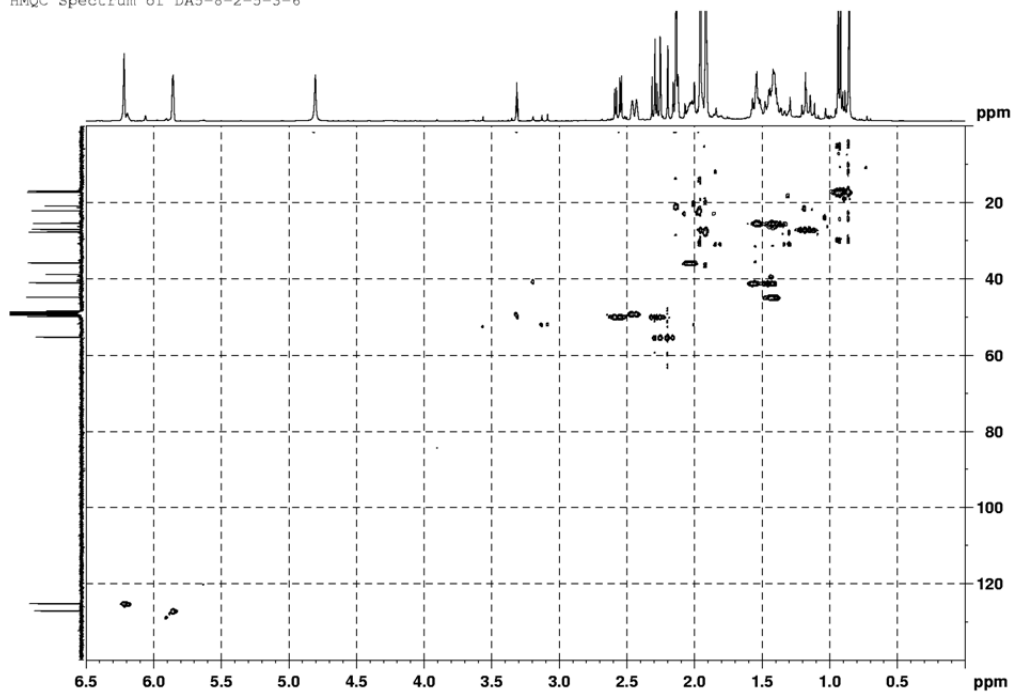


圖 B14- 4 化合物 **B14** 之 HMQC 圖譜 (400MHz, MeOH-d₄)

HMBC Spectrum of DA5-8-2-5-3-6

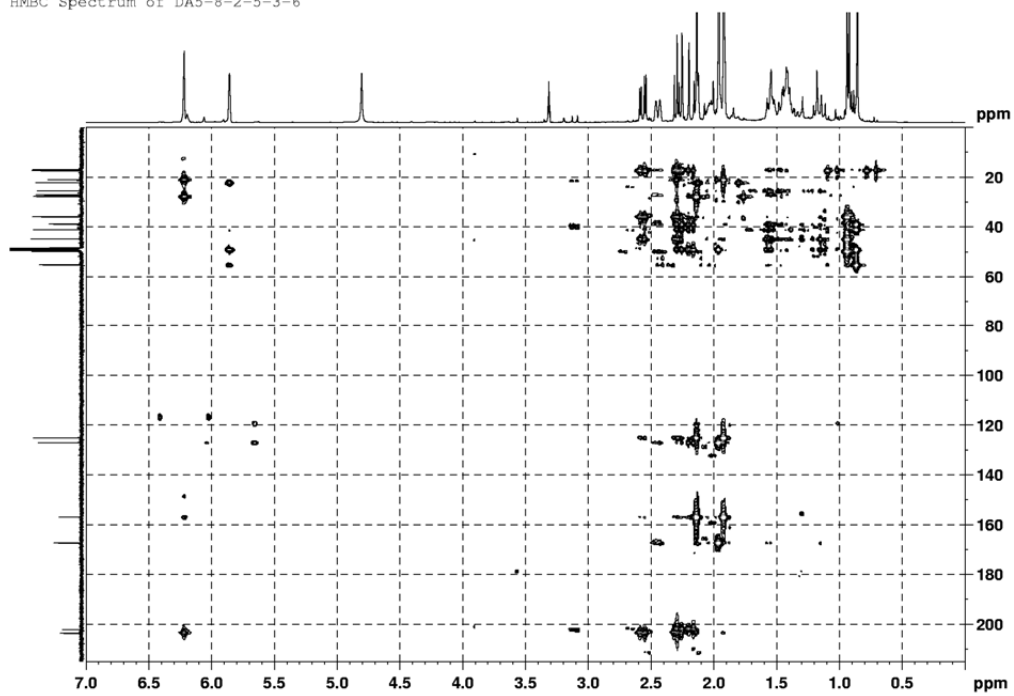


圖 B14- 5 化合物 **B14** 之 HMBC 圖譜 (400MHz, MeOH-d₄)

COSY Spectrum of DA5-8-2-5-3-6

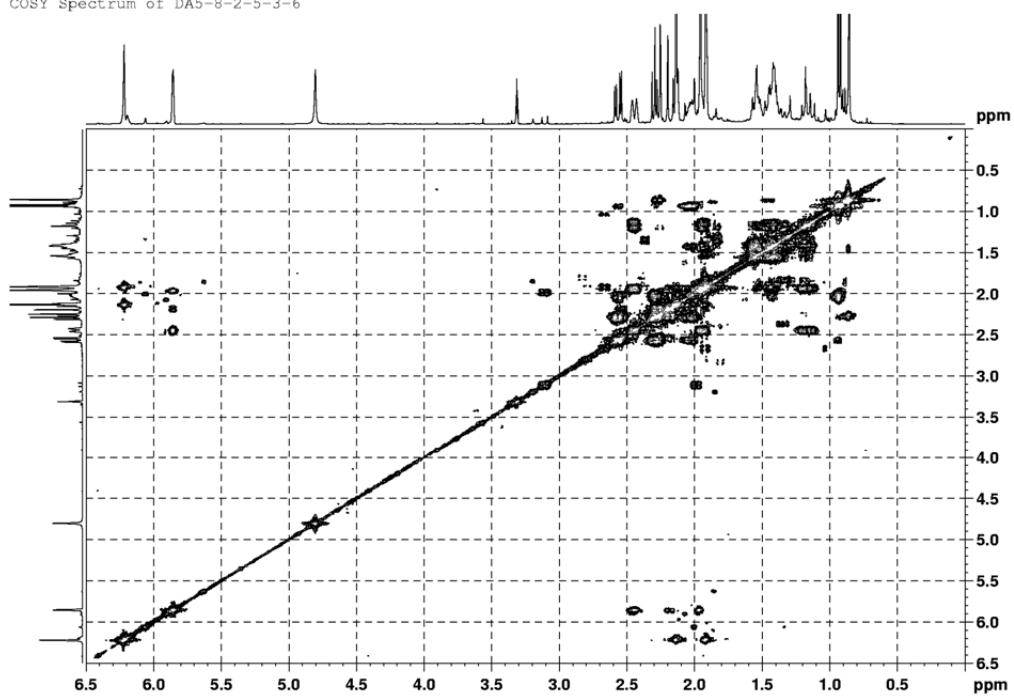


圖 B14- 6 化合物 **B14** 之 COSY 圖譜 (400MHz, MeOH-d₄)

NOESY spectrum of DA5-8-2-5-3-6

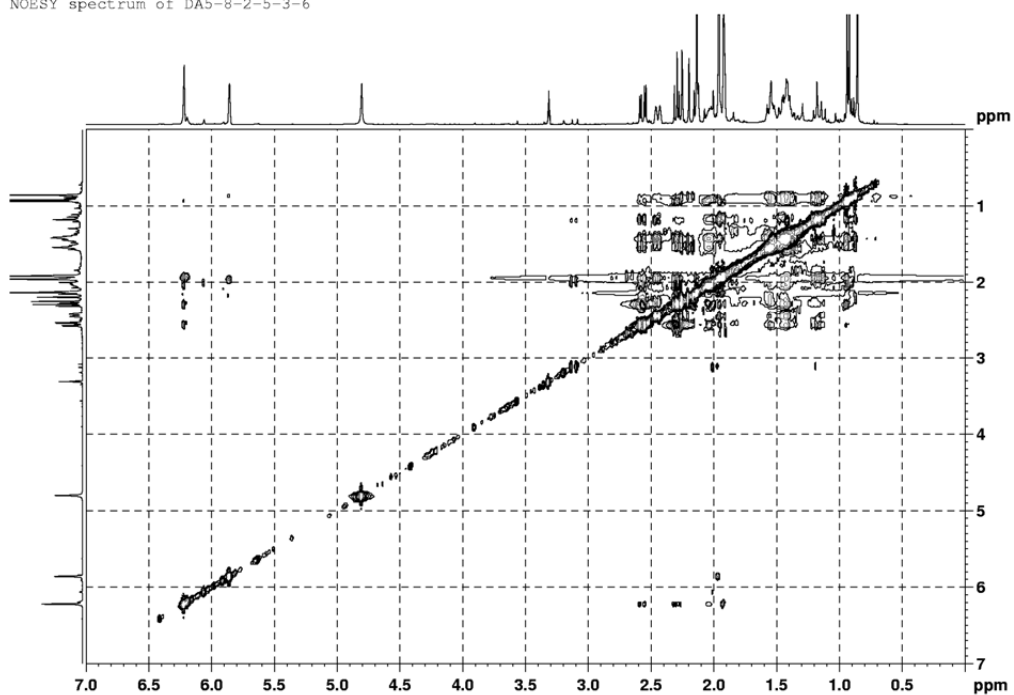


圖 B14- 7 化合物 **B14** 之 NOESY 圖譜 (400MHz, MeOH-d₄)

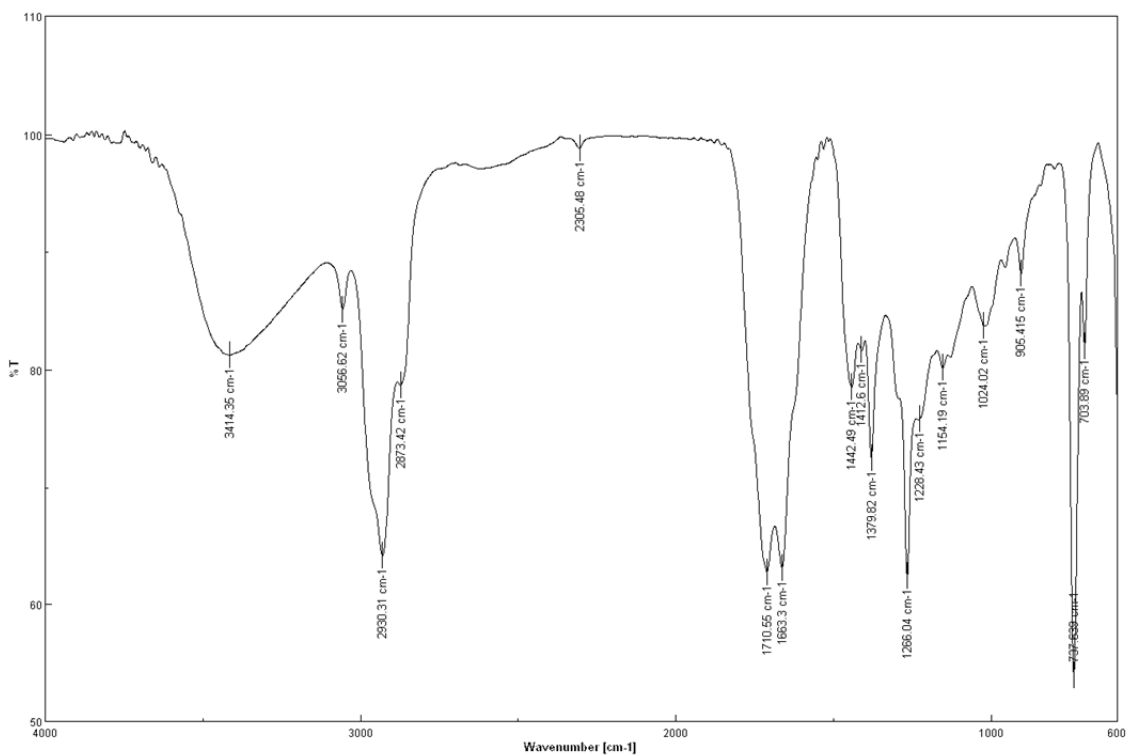


圖 B14-8 化合物 **B14** 之 IR 光譜

Mass Spectrum SmartFormula Report

Analysis Info		Acquisition Date	8/5/2012 PM 2:22:57
Analysis Name	E:\Mass_DATA\HIGHMASS\0508\D12b.d	Operator	default
Method	tune_low.m	Instrument / Ser#	micrOTOF 10247
Sample Name	D12		
Comment			

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 度
Scan Begin	100 m/z	Set Capillary	3900 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	750 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Source

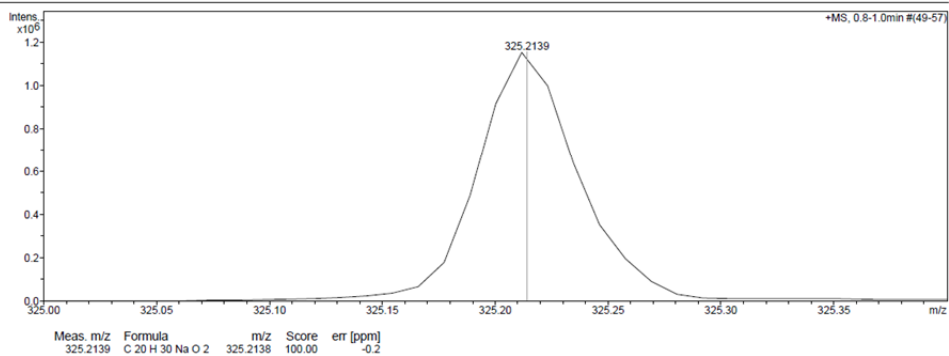
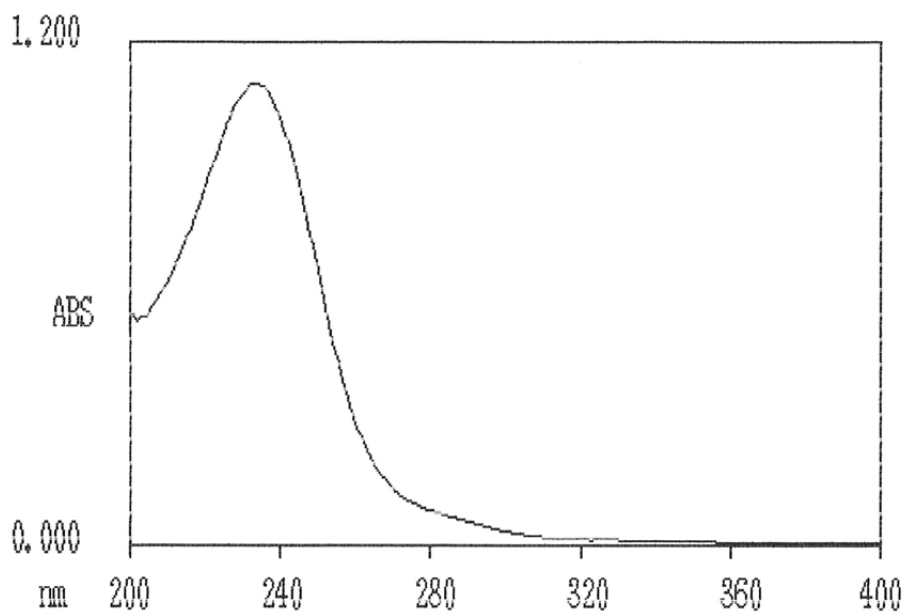


圖 B14-9 化合物 **B14** 之 HRESIMS 光譜

WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 17:38



WAVELENGTH SCAN/1

04/12/12 17:39

NO.	PEAK		VALLEY	
	nm	ABS	nm	ABS
1	233.5	1.101	202.0	0.539

圖 B14- 10 化合物 **B14** 之 UV 光譜

D11

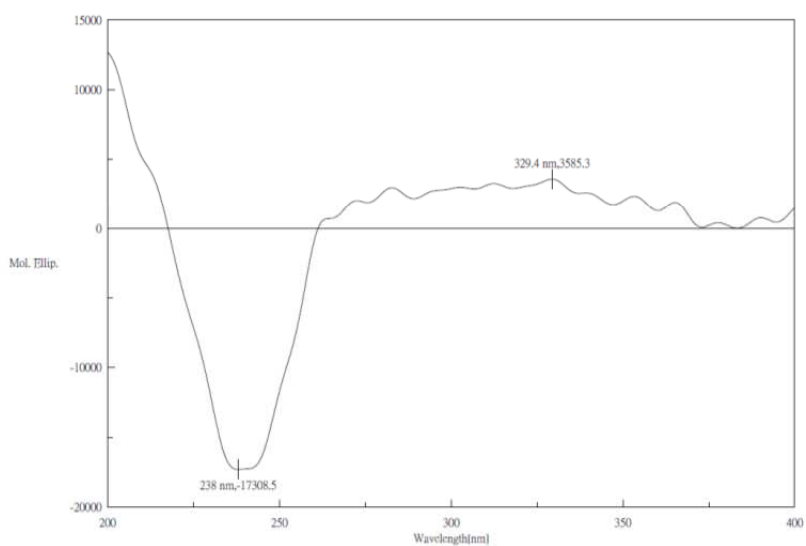
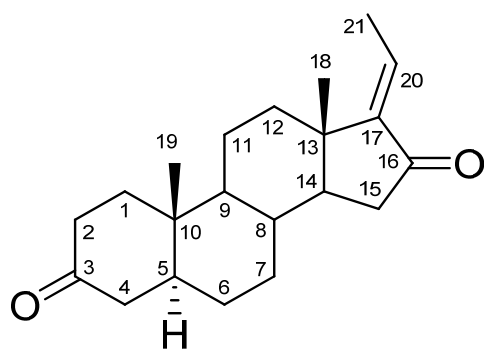


圖 B14- 11 化合物 **B14** 之 CD 光譜

第15項 化合物 **B15** 之結構

化合物 **B15** 呈現白色粉末，與文獻²⁰⁵ 比對結構，確定為首次從天然物分離之化合物 *cis*-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16-dion。

表 五十六、*cis*-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16-dion (**B15**)與 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1	1.35 m 2.32 m	38.1 (CH ₂)
2	1.99 m 2.35 m	38.0 (CH ₂)
3		211.6 (C)
4	2.08 m 2.25 m	44.5 (CH ₂)
5	1.53 m	46.5 (CH)
6	1.29 m	28.6 (CH ₂)
7	1.36 m	31.6 (CH ₂)
8	0.96 m	34.0 (CH)
9	1.68 m	53.5 (CH)
10	0.88 m	35.8 (C)
11	1.54 m	21.1 (CH ₂)
12	1.71 m 1.67 m 2.29 m	36.2 (CH ₂)
13		43.3 (C)
14	1.44 m	49.8 (CH)
15	1.95 m	37.9 (CH ₂)
16	2.18 dd (17.2, 6.9)	206.2 (C)
17		147.7 (C)
18	1.02 s	17.6 (CH ₃)
19	1.03 s	11.4 (CH ₃)
20	6.47 q (7.5)	129.2 (CH)
21	1.82 d (7.5)	13.1 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

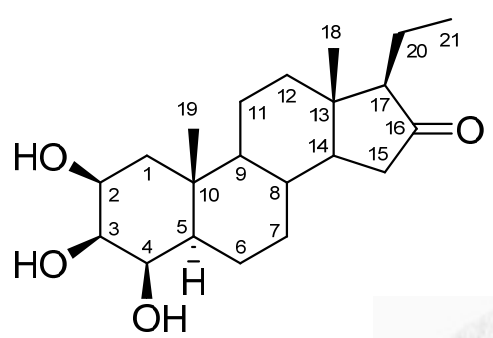
^b Measured at 100 MHz

第16項 化合物 **B16** 之結構

化合物 **B16** 呈現白色結晶，與文獻²⁰⁶之光譜比對，確定為一已知化合物

2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one。

表 五十七、2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one (**B16**)與 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1	1.25 m	43.1 (CH ₂)
2	2.26 m	
3	4.15 bs	72.2 (CH)
4	3.53 bs	71.8 (CH)
5	3.84 bs	77.2 (CH)
6	1.19 m	49.1 (CH)
7	1.45 m	25.6 (CH ₂)
8	1.91 m	
9	1.03 m	32.4 (CH ₂)
10	1.77 m	
11	1.62 m	33.9 (CH)
12	0.80 m	56.7 (CH)
13		34.9 (C)
14	1.44 m	20.1 (CH ₂)
15	1.61 m	
16	1.33 dd (14.1, 11.1)	38.0 (CH ₂)
17	1.92 m	
18		42.2 (C)
19	1.39 m	50.5 (CH)
20	2.20 m	38.4 (CH ₂)
21	2.25 dd (18.2, 7.5)	
		219.4 (C)
	1.66 m	62.3 (CH)
	0.71 s	13.5 (CH ₃)
	1.26 s	17.2 (CH ₃)
	1.66 m	17.6 (CH ₂)
	1.02 t (7.2)	13.4 (CH ₃)

C₂₁H₃₄O₄

[α]_D²⁴ -78.8 (*c* 0.65, MeOH)

IR (neat) ν_{\max} 3317, 1734 cm⁻¹

HRESIMS *m/z* 373.2357 [M+Na]⁺
(calcd for C₂₁H₃₄O₄Na, 373.2349)

CD (*c* 0.45, MeOH) [θ]₂₉₇ -20438

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

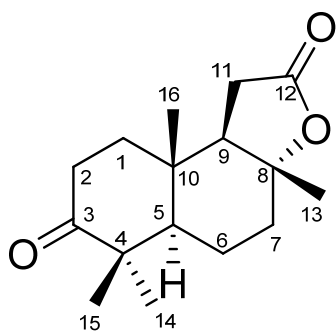
^b Measured at 100 MHz

第17項 化合物 **B17** 之結構

化合物 **B17** 呈現透明油狀物，與文獻²⁰⁷之光譜比對，確定為一已知化合物

3-Keto sclareolide。

表 五十八、3-Keto sclareolide (**B17**)與 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₁₆H₂₄O₃

[α]_D²⁴ +10.7 (c 0.22, MeOH)

IR (neat) ν_{max} 1773, 1702 cm⁻¹

HRESIMS *m/z* 287.1631 [M+Na]⁺
(calcd for C₁₆H₂₄O₃Na, 287.1623)

CD (c 0.3, MeOH) [θ]₂₁₄ +2072,
[θ]₂₄₃ +5, [θ]₂₇₇ +1056

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
1	1.59 m 1.70 m	37.6 (CH ₂)
2	2.46 ddd (16.5, 7.8, 3.3) 2.55 ddd (16.5, 7.8, 10.1)	33.3 (CH ₂)
3		215.4 (C)
4		47.3 (C)
5	1.59 m	54.3 (CH)
6	1.52 m 1.81 m	21.4 (CH ₂)
7	1.69 m 2.10 ddd (12.0, 3.3, 3.3)	37.7(CH ₂)
8		85.6 (C)
9	1.97 dd (14.8, 6.5)	58.1 (CH)
10		35.5 (C)
11	2.26 dd (16.2, 6.5) 2.44 dd (16.2, 14.8)	28.6 (CH ₂)
12		175.9 (C)
13	1.35 s	21.1 (CH ₃)
14	1.09 s	14.5 (CH ₃)
15	1.03 s	26.6 (CH ₃)
16	0.99 s	20.6 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

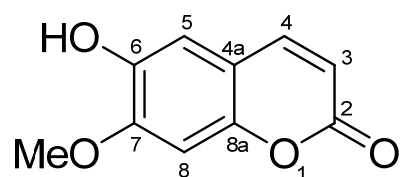
^b Measured at 100 MHz

第18項 化合物 **B18** 之結構

化合物 **B18** 呈現褐色固體，與文獻²⁰⁸之光譜比對，確定為一已知化合物

Isoscopoletin。

表 五十九、Isoscopoletin (**B18**)與 ¹H、¹³C-NMR 光譜資料(CDCl₃)



C₁₀H₈O₄

IR (neat) ν_{\max} 3420, 3058, 1712 cm⁻¹

No.	¹ H ^a	¹³ C ^b
2		161.5 (C)
3	6.24 d (9.4)	113.3 (CH)
4	7.57 d (9.4)	143.3 (CH)
4a		111.5 (C)
5	6.82 s	107.5 (CH)
6		149.7 (C)
7		144.0 (C)
8	6.89 s	103.2 (CH)
8a		150.2 (C)
OMe-7	3.93 s	56.4 (CH ₃)

^a Measured at 400 MHz, *J* value in Hz

^b Measured at 100 MHz

第19項 抗癌細胞活性測試

本實驗委託中國醫藥研究所郭曜豪老師實驗室代為測量生物活性，以人類癌細胞株 human hepatocellular carcinoma (Hep-G2)、human colon carcinoma (WiDr)、human laryngeal carcinoma (Hep-2)、human breast adenocarcinoma (MCF-7)為測試目標，利用 MTT 方法進行化合物 **B1-B18** 的細胞毒殺測試，並以抗腫瘤藥物 Mitomycin C (絲裂黴素 C) 為對照組，其結果如表六十所示，皆無顯著的癌細胞毒殺作用。

Compounds	ED ₅₀ (µg/mL)			
	Hep-G2	WiDr	HEp-2	MCF-7
B1*	20.34 ± 0.58	18.67 ± 0.56	(-)	(-)
B2*	18.05 ± 0.58	19.13 ± 0.56	16.07 ± 0.17	(-)
B3*	(-)	(-)	(-)	(-)
B4*	37.78 ± 0.81	(-)	(-)	(-)
B5*	16.86 ± 0.85	15.45 ± 0.73	(-)	(-)
B6*	(-)	(-)	(-)	(-)
B7*	(-)	(-)	(-)	(-)
B8*	(-)	(-)	(-)	(-)
B9*	(-)	(-)	(-)	(-)
B10*	(-)	(-)	17.92 ± 0.25	(-)
B11*	(-)	(-)	(-)	(-)
B12*	(-)	(-)	(-)	(-)
B13*	(-)	(-)	(-)	(-)
B14*	17.38 ± 0.23	18.61 ± 0.34	13.92 ± 0.56	14.10 ± 0.75
B15**	(-)	(-)	(-)	(-)
B16	(-)	(-)	(-)	(-)
B17	(-)	(-)	(-)	(-)
B18	19.20 ± 0.73	(-)	17.30 ± 0.29	(-)
Mitomycin C	0.16 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.19 ± 0.01

(-) : ED₅₀ > 40 µg/mL

表 六十、Cytotoxic activities of compounds **B1-B18** on human cancer cell lines

第3章 結論

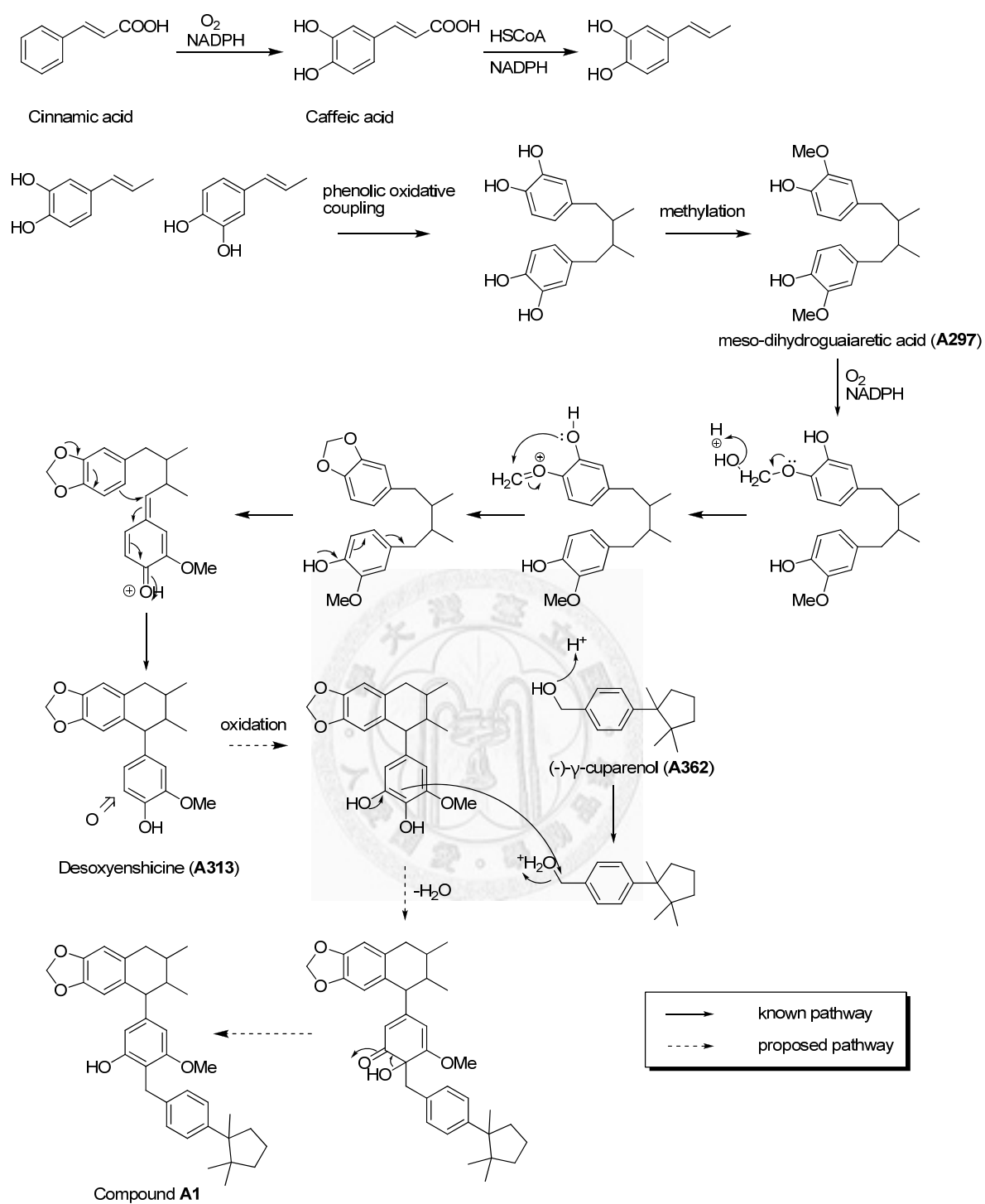
1. 從華中五味子(*Schisandra sphenanthera*)果實總共獲得 24 個化合物，其中 8 個為新化合物。化合物 **A1** 為新發現的 aryltetralin 與 cuparane 類型之聚合體，命名為 Schiscupatetralin A。化合物 **A2-A6** 為新發現的 cuparane 類型之倍半萜類，分別命名為(-)-Cuparenic methyl ester (**A2**)、(-)-Cuparenol methyl ether (**A3**)、((-)-15-Methoxy-3,6-peroxo-cupar-1-ene (**A4, A5**)、(+)- γ -Norcuparenol (**A6**)。化合物 **A7** 為新發現的 acrone 類型之倍半萜類，命名 Schisansphenin C (**A7**)。化合物 **A8** 為新發現的 chamigrane 類型之倍半萜類，命名 Schisansphenin D (**A8**)。化合物 **A9-A17** 為木質酚素類之已知化合物，分別為 Methylgomisin O (**A9**)、Arisantetralone A (**A10**)、Arisantetralone C (**A11**)、Gomisin C (**A12**)、Methylgomisin R (**A13**)、Gomisin S (**A14**)、Interiotherin A (**A15**)、Macelignan (**A16**)、Deoxyschizandrin (**A17**)。化合物 **A18-A22** 為倍半萜類之已知化合物，分別為 Campherenol (**A18**)、Chamigrenal (**A19**)、 γ -Cuparenal (**A20**)、Cuparenic acid (**A21**)、 δ -Cuparenol (**A22**)。化合物 **A23** 為芳香環類之 *p*-Hydroxybenzoic acid (**A23**)。化合物 **A24** 為三萜類之 Kadsuric acid (**A24**)。
2. 從紅果柃木(*Dysoxylum hongkongense*)枝葉總共獲得 18 個化合物，其中 14 個為 labdane 與 prenyleudesmane 類型之雙萜類新化合物，分別命名為 Dysongensins A-N (**B1-B14**)。化合物 **B15** 為固醇類首次於天然物中分離獲得，為 *cis*-5 α -Pregn-17(20)-en-3,16- dion (**B15**)。化合物 **B16** 為固醇類之 3-Ketosclareolide (**B16**)。化合物 **B17** 為倍半萜類之 2 β ,3 β ,4 β -Trihydroxypregnan-16-one (**B17**)。化合物 **B18** 為香豆素(coumarin)類之 Isoscopoletin (**B18**)。
3. Aryltetralin 骨架之立體結構方面，透過 CD 與 NOESY 圖譜可判斷出 C-7'、

C-8'與 C-8 之組態。新化合物 **A1** 比對文獻後得知皆為 *R* 組態。

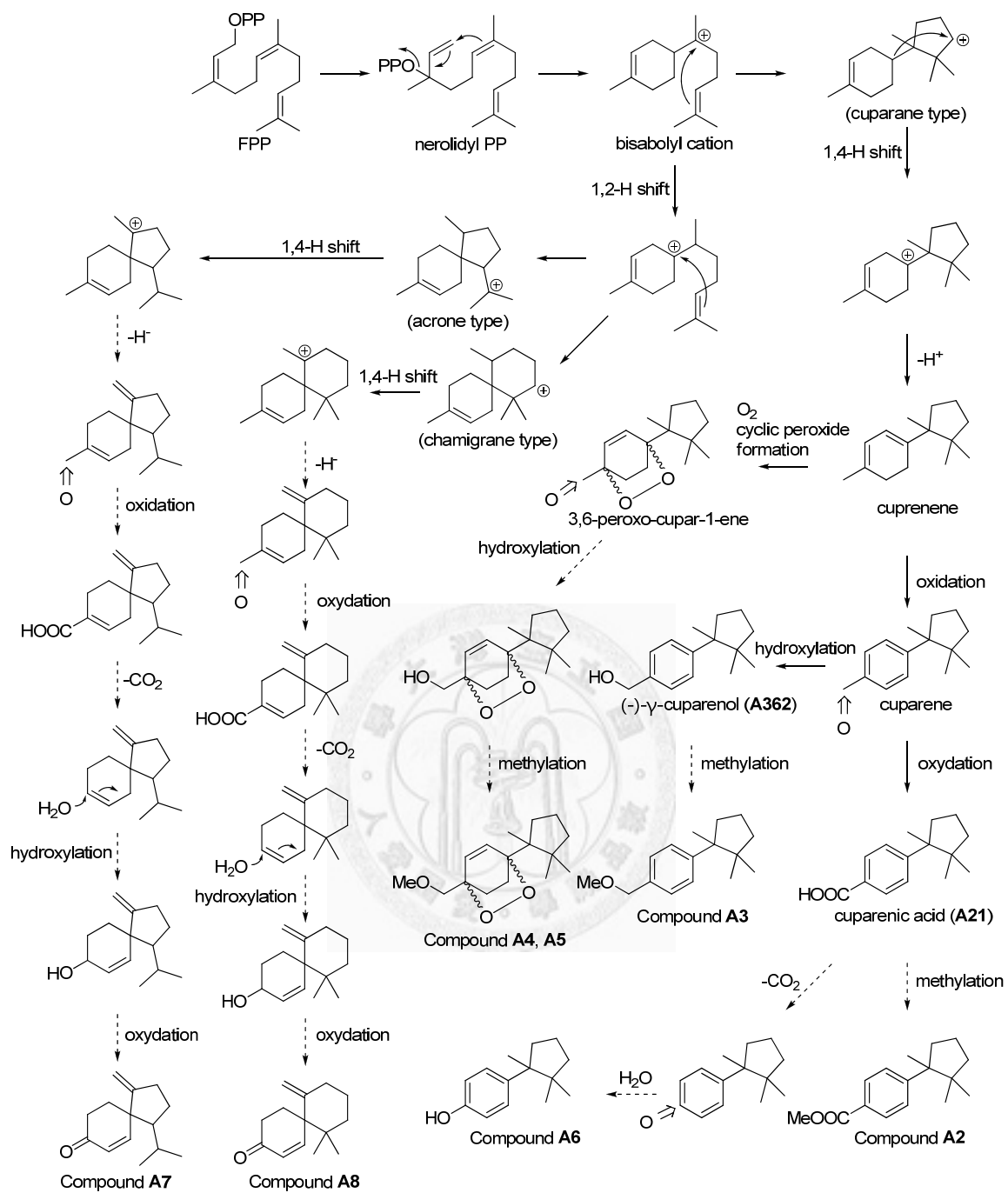
4. Cuparane 骨架之立體結構方面，其五員環可透過旋光度之正負值可判斷出 C-7 之組態。新化合物 **A2-A5** 比對文獻後得知皆為 *S* 組態，而新化合物 **A6** 則為 *R* 組態。
5. Acorane 骨架之立體結構方面，透過 CD 圖譜可判斷出共軛烯酮六員環之構形，NOESY 圖譜可判斷 C-1 與 C-5 之組態。新化合物 **A7** 比對文獻後得知 C-1 為 *S* 組態，C-5 為 *S* 組態。
6. Chamigrane 骨架之立體結構方面，透過 CD 圖譜可判斷出共軛烯酮六員環之構形，NOESY 圖譜可判斷 C-6 之組態。新化合物 **A8** 比對文獻後得知 C-6 為 *R* 組態。
7. Labdane 骨架之立體結構方面，C-3 為酮基之化合物可透過 CD 圖譜判斷出 A, B 環正確位向之構形，NOESY 圖譜可判斷甲基 C-17 與 C-20 之位向，而形成醚環化合物的 C-8、C-12~C-16 之碳值則可判斷形成五或六員醚環跟 C-12 與 C-13 之組態。例如當形成六員醚環時，C-8 之碳值因多一個 γ 效應致使往高磁場移動，又因其空間上產生不同之電子遮蔽效應使得碳值具有差異性。新化合物 **B1-B10** 比對文獻後得知其 A, B 環為 trans-fused ring，而甲基 C-17 與 C-20 皆為 β -軸向。新化合物 **B4-B10** 之 C-12 與 C-13 組態分別為 *R/R*, *S/S*, *R/R*, *S/R*, *R/R*, *R/S* 與 *R/S* 組態。
8. Prenyleudesmane 骨架之立體結構方面，透過 CD 圖譜可判斷共軛烯酮六員環正確位向之構形，NOESY 圖譜與 H-19 之氫值可判斷 A, B 環為 cis/trans fused ring。新化合物 **B11-B13** 為 cis fused ring，新化合物 **B14** 為 trans fused ring。
9. 整合過去對木質酚素之研究²⁰⁹，得知木質酚素之生合成推導系由 L-Phe 為起始物，合成出 C₆-C₃ 骨架之 caffeic acid，經過 phenolic oxidative coupling 進行

雙聚化(dimerization)形成 diarylbutane 骨架，再進行甲基化與氧化反應形成 methylenedioxy 之取代基。而後由氧原子孤對電子與苯環間產生電子 push-pull 作用合環形成 desoxyenshicine (**A313**)，再進行一次電子 push-pull 作用與(-)- γ -cuparenol (**A362**)結合形成新化合物 **A1**，其生合成推導如 Scheme 10 所示。

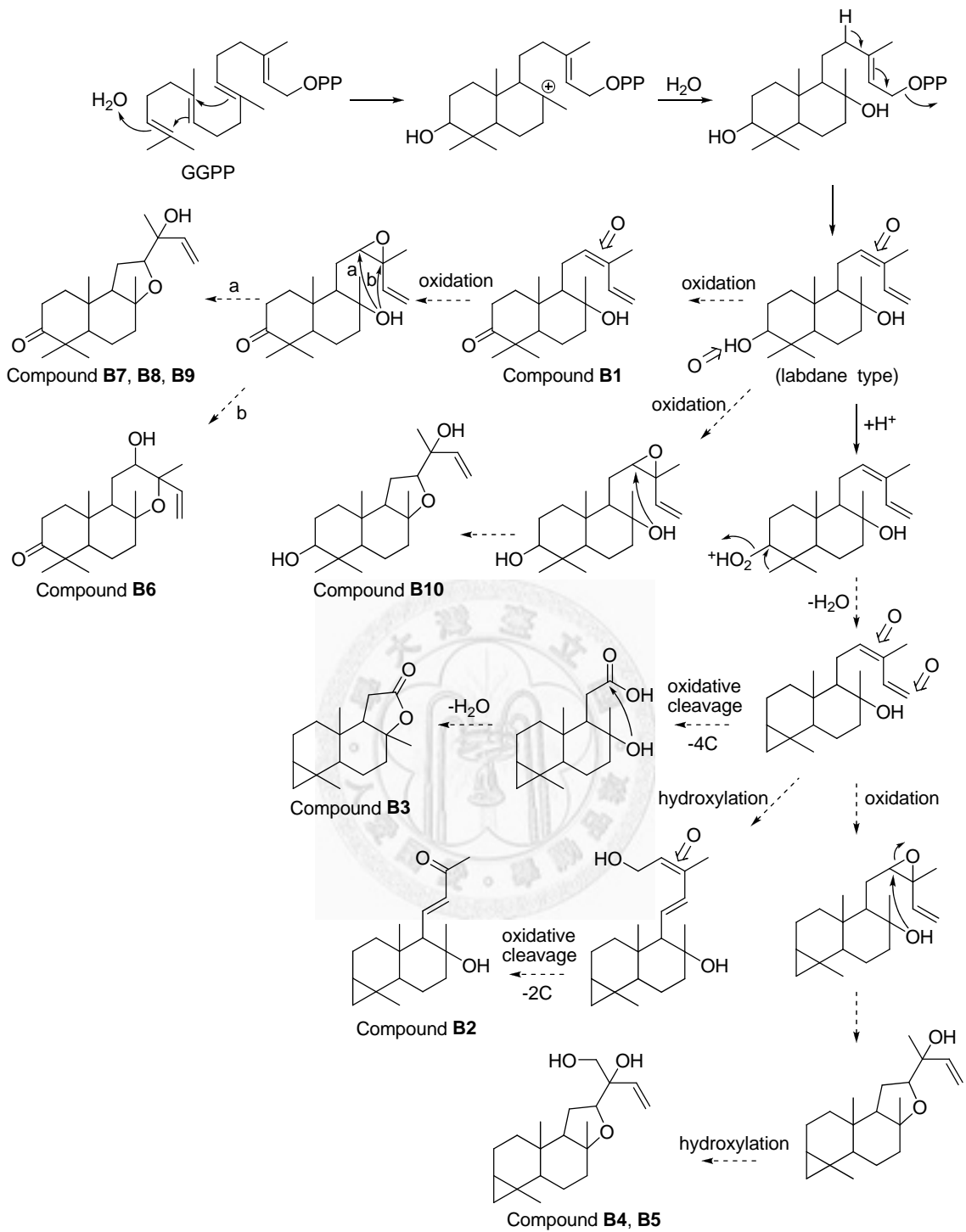
10. 倍半萜類之生合成推導系由 farnesyl pyrophosphate (FPP)環化形成 cuparane、acorane 與 chamigrane 類型之骨架，再經過氧化、羥化、甲基化與去甲酸化等反應分別形成新化合物 **A2-A8**，其生合成推導如 Scheme 11 所示。
11. 雙萜類之生合成推導系由 geranylgeranyl pyrophosphate (GGPP)依環化位置不同形成 labdane 與 prenyleudesmane 之骨架，labdane 骨架之新化合物 **B1-B10** 的生合成推導如 Scheme 12 所示，其中化合物 **B1** 為主要成分，依生合成路徑推測為多數化合物之前驅物，利用側鏈之共軛雙鍵可衍生出各式化合物，則合理推測仍有數個與 **B4**、**B6**、**B7** 與 **B10** 具有相同分子量之異構物未被解析發現，諸如當 C-3 為酮基、羥基與三員環結構時，同時側鏈形成五或六員醚環，則推測總共可發現 24 個新化合物，本次研究中共發現 7 個。而 prenyleudesmane 骨架之新化合物 **B11-B14** 的生合成推導如 Scheme 13 所示，其骨架也從檜木屬植物之文獻¹⁸¹比對獲得。
12. 生物活性部分，化合物 **A1-A8** 進行抗病毒與抗發炎活性，皆無顯著抑制作用。而化合物 **B1-B18** 進行抗癌細胞活性，無顯著癌細胞毒殺作用。



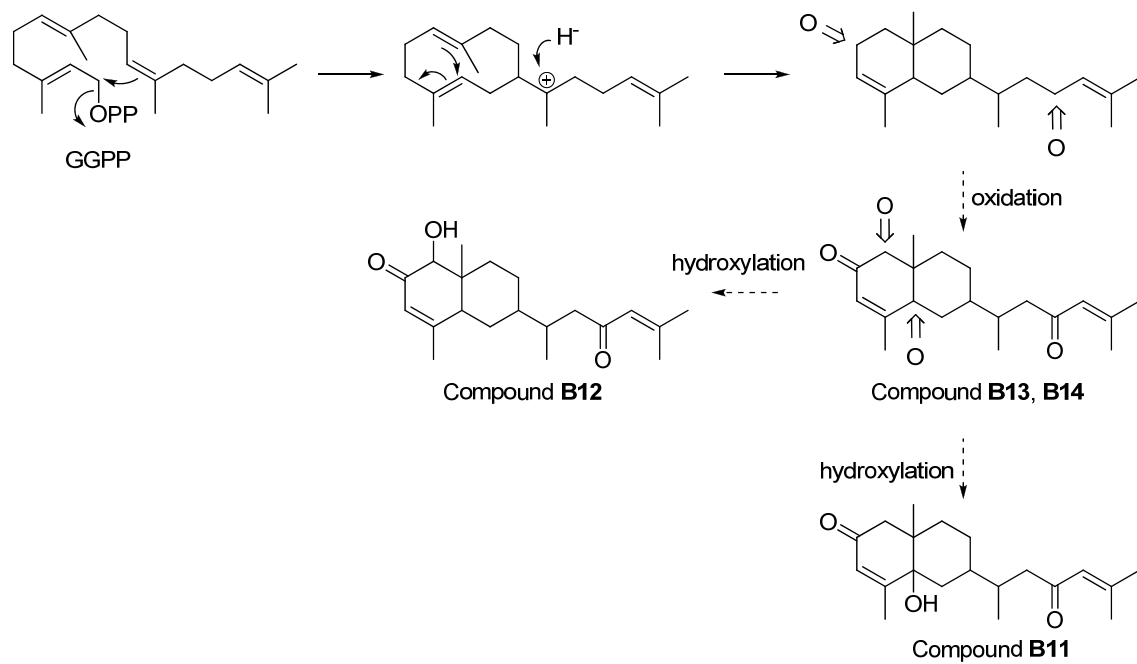
Scheme 10 化合物 A1 生合成路徑推導



Scheme 11 化合物 A2-A8 合成路徑推導



Scheme 12 化合物 **B1-B10** 生合成路徑推導



Scheme 13 化合物 **B11-B14** 生合成路徑推導



附錄:X-ray 數據

Table 1. Crystal data and structure refinement for Compound **B7**.

Identification code	ic15565	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₂ O ₃	
Formula weight	320.46	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 6.0534(6) Å	a = 91.196(8)°.
	b = 7.5036(8) Å	b = 93.491(8)°.
	c = 10.6527(10) Å	g = 105.730(9)°.
Volume	464.53(8) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.146 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.588 mm ⁻¹	
F(000)	176	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	4.16 to 67.99°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 7	
Reflections collected	2685	
Independent reflections	1840 [R(int) = 0.0391]	
Completeness to theta = 67.99°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83710	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1840 / 3 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1175	
R indices (all data)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1240	
Absolute structure parameter	0.0(4)	
Largest diff. peak and hole	0.165 and -0.186 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic15565. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	9926(7)	-465(4)	2497(3)	87(1)
O(2)	12877(4)	250(3)	9427(2)	52(1)
O(3)	11578(4)	2837(4)	11071(2)	55(1)
C(1)	11098(6)	2201(4)	5349(3)	50(1)
C(2)	9827(8)	1813(5)	4042(3)	59(1)
C(3)	9506(6)	-151(5)	3554(3)	53(1)
C(4)	8599(6)	-1722(5)	4437(3)	48(1)
C(5)	9865(5)	-1166(4)	5765(3)	40(1)
C(6)	9186(7)	-2675(5)	6741(3)	56(1)
C(7)	10861(8)	-2266(5)	7933(3)	58(1)
C(8)	10952(6)	-383(4)	8511(3)	45(1)
C(9)	11594(5)	1060(4)	7500(3)	37(1)
C(10)	9971(5)	811(4)	6307(3)	38(1)
C(11)	12375(5)	2853(4)	8303(3)	42(1)
C(12)	13805(5)	2236(4)	9368(3)	44(1)
C(13)	13840(6)	3167(5)	10676(3)	48(1)
C(14)	14818(7)	5223(5)	10578(3)	59(1)
C(15)	13769(10)	6467(6)	10841(4)	77(1)
C(16)	15331(8)	2428(6)	11624(4)	69(1)
C(17)	8760(7)	-478(6)	9187(3)	58(1)
C(19)	9130(8)	-3485(5)	3912(4)	65(1)
C(18)	5967(7)	-2088(8)	4389(4)	73(1)
C(20)	7634(6)	1131(6)	6599(3)	55(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for ic15565.

O(1)-C(3)	1.202(5)	C(3)-C(4)-C(5)	108.5(2)
O(2)-C(8)	1.441(4)	C(18)-C(4)-C(5)	115.2(3)
O(2)-C(12)	1.447(4)	C(19)-C(4)-C(5)	109.8(3)
O(3)-C(13)	1.415(4)	C(6)-C(5)-C(4)	113.9(2)
C(1)-C(10)	1.529(4)	C(6)-C(5)-C(10)	112.6(2)
C(1)-C(2)	1.532(5)	C(4)-C(5)-C(10)	116.5(2)
C(2)-C(3)	1.510(5)	C(5)-C(6)-C(7)	111.9(3)
C(3)-C(4)	1.528(5)	C(8)-C(7)-C(6)	109.8(3)
C(4)-C(18)	1.539(5)	O(2)-C(8)-C(7)	111.5(3)
C(4)-C(19)	1.545(5)	O(2)-C(8)-C(17)	107.5(3)
C(4)-C(5)	1.560(4)	C(7)-C(8)-C(17)	110.3(3)
C(5)-C(6)	1.543(4)	O(2)-C(8)-C(9)	101.3(2)
C(5)-C(10)	1.564(4)	C(7)-C(8)-C(9)	108.3(3)
C(6)-C(7)	1.547(5)	C(17)-C(8)-C(9)	117.7(3)
C(7)-C(8)	1.515(5)	C(11)-C(9)-C(10)	123.6(3)
C(8)-C(17)	1.533(5)	C(11)-C(9)-C(8)	101.4(2)
C(8)-C(9)	1.535(4)	C(10)-C(9)-C(8)	117.4(2)
C(9)-C(11)	1.524(4)	C(1)-C(10)-C(9)	108.9(2)
C(9)-C(10)	1.534(4)	C(1)-C(10)-C(20)	109.2(3)
C(10)-C(20)	1.546(4)	C(9)-C(10)-C(20)	111.3(2)
C(11)-C(12)	1.540(4)	C(1)-C(10)-C(5)	107.2(2)
C(12)-C(13)	1.542(4)	C(9)-C(10)-C(5)	104.3(2)
C(13)-C(14)	1.504(5)	C(20)-C(10)-C(5)	115.6(3)
C(13)-C(16)	1.525(5)	C(9)-C(11)-C(12)	99.8(2)
C(14)-C(15)	1.298(7)	O(2)-C(12)-C(11)	106.3(2)
C(8)-O(2)-C(12)	109.6(2)	O(2)-C(12)-C(13)	110.0(2)
C(10)-C(1)-C(2)	112.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	115.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)	112.7(3)	O(3)-C(13)-C(14)	108.1(3)
O(1)-C(3)-C(2)	120.8(3)	O(3)-C(13)-C(16)	110.3(3)
O(1)-C(3)-C(4)	121.1(3)	C(14)-C(13)-C(16)	109.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.1(3)	O(3)-C(13)-C(12)	110.4(3)
C(3)-C(4)-C(18)	107.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	108.3(3)
C(3)-C(4)-C(19)	108.2(3)	C(16)-C(13)-C(12)	109.7(3)
C(18)-C(4)-C(19)	107.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	125.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic15565. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	142(3)	68(2)	44(2)	-3(1)	26(2)	14(2)
O(2)	68(1)	41(1)	45(1)	-2(1)	-13(1)	19(1)
O(3)	67(2)	51(1)	44(1)	2(1)	11(1)	13(1)
C(1)	70(2)	42(2)	38(2)	1(1)	6(1)	17(1)
C(2)	96(3)	52(2)	35(2)	7(1)	3(2)	29(2)
C(3)	62(2)	61(2)	34(2)	-3(1)	-1(1)	14(2)
C(4)	54(2)	52(2)	37(2)	-4(1)	-1(1)	11(1)
C(5)	43(2)	40(2)	37(1)	-1(1)	0(1)	11(1)
C(6)	79(2)	36(2)	43(2)	0(1)	-7(2)	4(2)
C(7)	87(3)	37(2)	49(2)	7(1)	-12(2)	16(2)
C(8)	55(2)	42(2)	36(1)	4(1)	-2(1)	11(1)
C(9)	39(1)	37(2)	35(1)	-1(1)	4(1)	13(1)
C(10)	40(1)	41(2)	35(1)	1(1)	3(1)	14(1)
C(11)	52(2)	39(2)	34(1)	1(1)	5(1)	13(1)
C(12)	45(2)	45(2)	43(2)	-1(1)	0(1)	15(1)
C(13)	55(2)	46(2)	39(2)	-2(1)	0(1)	12(1)
C(14)	77(2)	49(2)	43(2)	-4(1)	-1(2)	4(2)
C(15)	122(4)	48(2)	60(2)	-1(2)	-3(2)	24(2)
C(16)	87(3)	65(2)	55(2)	-7(2)	-19(2)	27(2)
C(17)	63(2)	63(2)	38(2)	5(1)	7(1)	-3(2)
C(19)	87(3)	53(2)	51(2)	-11(2)	-6(2)	17(2)
C(18)	56(2)	101(3)	52(2)	-5(2)	-9(2)	7(2)
C(20)	54(2)	79(2)	42(2)	-4(2)	1(1)	35(2)

參考文獻

1. Xu, L. J.; Liu, H. T.; Peng, Y.; Xiao, P. G. A preliminary pharmacophylogenetic investigation in Schisandraceae. *J. Syst. Evol.* **2008**, 46, 692-723.
2. Ip, S. P.; Yiu, H. Y.; Ko, K. M. Differential effect of schisandrin B and dimethyl diphenyl bicarboxylate (DDB) on hepatic mitochondrial glutathione redox status in carbon tetrachloride intoxicated mice. *Mol. Cell. Biochem.* **2000**, 205, 111-114.
3. Chiu, P. Y.; Leung, H. Y.; Ko, K. M. Schisandrin B enhances renal mitochondrial antioxidant status, functional and structural integrity, and protects against gentamicin-induced nephrotoxicity in rats. *Biol. Pharm. Bull.* **2008**, 31, 602-605.
4. Giridharan, V. V.; Thandavarayan, R. A.; Sato, S.; Ko, K. M.; Konishi, T. Prevention of scopolamine-induced memory deficits by schisandrin B, an antioxidant lignan from *Schisandra chinensis* in mice. *Free Radical Res.* **2011**, 45, 950-958.
5. Chen, D. F.; Zhang, S. X.; Xie, L.; Xie, J. X.; Chen, K.; Kashiwada, Y.; Zhou, B. N.; Wang, P.; Cosentino, L. M.; Lee, K. H. Anti-AIDS agents .26. Structure-activity correlations of gomisin-G-related anti-HIV lignans from *Kadsura interior* and of related synthetic analogues. *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, 5, 1715-1723.
6. Yan, B. Q.; Wang, T.; Hu, L. L. Population genetic diversity and structure of *Schisandra sphenanthera*, a medicinal plant in China. *Chin. J. Ecol.* **2009**, 811-819.
7. Panossian, A.; Wikman, G. Pharmacology of *Schisandra chinensis* Bail.: An overview of Russian research and uses in medicine. *J Ethnopharmacol* **2008**, 118, 183-212.
8. Kochetkov, N. K.; Khorlin, A.; Chizhov, O. S.; Sheichenko, V. I. Schizandrin - Lignan of unusual structure. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 730-734.
9. Yang, J. H.; Zhang, H. Y.; Wen, J.; Du, X.; Chen, J. H.; Zhang, H. B.; Xiao, W. L.; Pu, J. X.; Tang, X. C.; Sun, H. D. Dibenzocyclooctadiene Lignans with antineurodegenerative potential from *Kadsura ananosma*. *J. Nat. Prod.* **2011**, 74, 1028-1035.
10. Yang, J. H.; Zhang, H. Y.; Du, X.; Wang, W.; Xiao, W. L.; Wen, J.; Pu, J. X.; Tang, X. C.; Sun, H. D. New dibenzocyclooctadiene lignans from the *Kadsura ananosma*. *Tetrahedron* **2011**, 67, 4498-4504.
11. Chen, Y. G.; Xie, Y. Y.; Cheng, K. F.; Cheung, K. K.; Qin, G. W. Compounds from *Kadsura ananosma*. *Phytochemistry* **2001**, 58, 1277-1280.
12. Chen, Y. G.; Wang, P.; Lin, Z. W.; Sun, H. D.; Qin, G. W.; Xie, Y. Y.

- Dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura angustifolia*. *Phytochemistry* **1998**, 48, 1059-1062.
13. Liu, C. C.; El-Razek, M. H. A.; Liaw, C. C.; Cheng, Y. B.; Chen, C. K.; Chien, C. T.; Kuo, Y. H.; Liou, S. S.; Shen, Y. C. Arisanschinins A-E, lignans from *Schisandra arisanensis* Hay. *Planta Med.* **2010**, 76, 1605-1610.
 14. Cheng, Y. B.; Chang, M. T.; Lo, Y. W.; Ho, C. J.; Kuo, Y. C.; Chien, C. T.; Chen, S. Y.; Liou, S. S.; Kuo, Y. H.; Shen, Y. C. Oxygenated lignans from the fruits of *Schisandra arisanensis*. *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 1663-1668.
 15. Ookawa, N.; Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I. The Constituents of *Kadsura japonica* Dunal .1. The structures of 3 new lignans, acetyl-binankadsurin-A, angeloyl-binankadsurin-A and caproyl-binankadsurin-A. *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, 29, 123-127.
 16. Ookawa, N.; Ikeya, Y.; Sugama, K.; Taguchi, H.; Maruno, M. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura japonica*. *Phytochemistry* **1995**, 39, 1187-1191.
 17. Taguchi, H.; Ikeya, Y. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill .1. Structures of gomisins-A, gomisins-B and gomisins-C. *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, 23, 3296-3298.
 18. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Iitaka, Y. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill - Structure of a new lignan, gomisins-D. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1359-1362.
 19. Taguchi, H.; Ikeya, Y. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill - Structures of 2 new lignans, gomisins-F and gomisins-G, and absolute structures of gomisins-A, gomisins-B, and gomisins-C. *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, 25, 364-366.
 20. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I.; Kobayashi, H. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill .3. Structures of 4 new lignans, gomisins-H and its derivatives, angeloyl-gomisins-H tigloyl-gomisins-H and benzoyl-gomisins-H. *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, 27, 1576-1582.
 21. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .7. The structures of 3 new lignans, (-)-gomisins-K1 and (+)-gomisins-K2 and (+)-gomisins-K3. *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 2422-2427.
 22. Lei, C.; Huang, S. X.; Chen, J. J.; Pu, J. X.; Yang, L. B.; Zhao, Y.; Liu, J. P.; Gao, X. M.; Xiao, W. L.; Sun, H. D. Lignans from *Schisandra propinqua* var. *propinqua*. *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, 55, 1281-1283.
 23. Li, H. M.; Luo, Y. M.; Pu, J. X.; Li, X. N.; Lei, C.; Wang, R. R.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D.; Li, R. T. Four new dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra rubriflora*. *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 1053-1062.
 24. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .10. The structures of gamma-schizandrin and 4 new lignans, (-)-gomisins L1

- and L2, (\pm)-gomisin M1 and (+)-gomisin M2. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 132-139.
25. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I.; Kobayashi, H. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill - Structures of 2 new lignans, gomisin-N and tigloylgomisin-P. *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, 26, 3257-3260.
 26. Ikeya, Y.; Ookawa, N.; Taguchi, H.; Yosioka, I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .11. The structures of 3 new lignans, angeloylgomisin-O, and angeloylisogomisin-O and benzoylisogomisin-O. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 3202-3206.
 27. Ren, R.; Ci, X. X.; Li, H. Z.; Li, H. M.; Luo, G. J.; Li, R. T.; Deng, X. M. New dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra sphenanthera* and their pro-inflammatory cytokine inhibitory activities. *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 211-218.
 28. Ikeya, Y.; Sugama, K.; Okada, M.; Mitsuhashi, H. Two lignans from *Schisandra sphenanthera*. *Phytochemistry* **1991**, 30, 975-980.
 29. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I.; Kobayashi, H. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .8. The structures of 2 new lignans, tigloylgomisin-P and angeloylgomisin-P. *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 3357-3361.
 30. Ikeya, Y.; Miki, E.; Okada, M.; Mitsuhashi, H.; Chai, J. G. Benzoylgomisin-Q and benzoylgomisin-P, 2 new lignans from *Schisandra sphenanthera* Rehd and Wils. *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 1408-1411.
 31. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I. Constituents of *Schizandra chinensis* Baill - Cleavage of the methylenedioxy moiety with lead-tetraacetate in benzene, and the structure of angeloylgomisin-Q. *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, 27, 2536-2538.
 32. Ikeya, Y.; Taguchi, H.; Yosioka, I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .12. Isolation and structure of a new lignan, gomisin-R, the absolute structure of wuweizisu-C and isolation of schisantherin-D. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 3207-3211.
 33. Ikeya, Y.; Kanatani, H.; Hakozaiki, M.; Taguchi, H.; Mitsuhashi, H. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill .15. Isolation and structure determination of 2 new lignans, gomisin-S and gomisin-T. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 3974-3979.
 34. Shen, Y. C.; Liaw, C. C.; Cheng, Y. B.; Ahmed, A. F.; Lai, M. C.; Liou, S. S.; Wu, T. S.; Kuo, Y. H.; Lin, Y. C. C-18 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura philippinensis*. *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 963-966.
 35. Wang, W.; Liu, J. Z.; Liu, R. X.; Xu, Z. R.; Yang, M.; Wang, W. X.; Liu, P.; Sabia, G.; Wang, X. M.; Guo, D. Four new lignans from the stems of *Kadsura heteroclita*.

Planta Med. **2006**, *72*, 284-288.

36. Chen, D. F.; Xu, G. J.; Yang, X. W.; Hattori, M.; Tezuka, Y.; Kikuchi, T.; Namba, T. Dibenzocyclo-octadiene lignans from *Kadsura heteroclita*. *Phytochemistry* **1992**, *31*, 629-632.
37. Yang, X. W.; Miyashiro, H.; Hattori, M.; Namba, T.; Tezuka, Y.; Kikuchi, T.; Chen, D. F.; Xu, G. J.; Hori, T.; Extine, M.; Mizuno, H. Isolation of novel lignans, heteroclitin-F and heteroclitin-G, from the stems of *Kadsura heteroclita*, and antilipid peroxidative actions of heteroclitin-a heteroclitin-G and related-compounds in the *invitro* rat-liver homogenate system. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 1510-1516.
38. Xu, L. J.; Liu, H. T.; Peng, Y.; Chen, S. B.; Chen, S. L.; Xiao, P. G. Heteroclitins N-Q, new compounds from stems of *Kadsura heteroclita* (Roxb.) Craib. *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 220-226.
39. Chen, D. F.; Zhang, S. X.; Chen, K.; Zhou, B. N.; Wang, P.; Cosentino, L. M.; Lee, K. H. Two new lignans, interiotherins A and B, as anti-HIV principles from *Kadsura interior*. *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 1066-1068.
40. Chen, D. F.; Zhang, S. X.; Kozuka, M.; Sun, Q. Z.; Feng, J.; Wang, Q.; Mukainaka, T.; Nobukuni, Y.; Tokuda, H.; Nishino, H.; Wang, H. K.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H. Interiotherins C and D, two new lignans from *Kadsura interior* and antitumor-promoting effects of related neolignans on Epstein-Barr virus activation. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1242-1245.
41. Li, H. M.; Lei, C.; Luo, Y. M.; Li, X. N.; Lil, X. L.; Pu, J. X.; Zhou, S. Y.; Li, R. T.; Sun, H. D. Intermedins A and B; New metabolites from *Schisandra propinqua* var. *intermedia*. *Arch. Pharmacol Res.* **2008**, *31*, 684-687.
42. Gao, X. M.; Pu, J. X.; Huang, S. X.; Yang, L. M.; Huang, H.; Xiao, W. L.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Lignans from *Kadsura angustifolia*. *J. Nat. Prod.* **2008**, *71*, 558-563.
43. Liu, H. T.; Xu, L. J.; Peng, Y.; Yang, J. S.; Yang, X. W.; Xiao, P. G. Complete assignments of (1)H and (13)C NMR data for new dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura oblongifolia*. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 609-612.
44. Huang, Z. H.; Lu, Y.; Liu, Y. N.; Bastow, K. F.; Lee, K.; Chen, D. F. Kadsufolins A-D and Related Cytotoxic Lignans from *Kadsura oblongifolia*. *Helv. Chim. Acta* **2011**, *94*, 519-527.
45. Liu, J. S.; Li, L. Kadsulignans-L-N, 3 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura coccinea*. *Phytochemistry* **1995**, *38*, 241-245.
46. Kuo, Y. H.; Li, S. Y.; Wu, M. D.; Huang, R. L.; Kuo, L. M. Y.; Chen, C. F. A new anti-HBeAg lignan, kadsumarin A, from *Kadsura matsudai* and *Schizandra*

- arisanensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, 47, 1047-1048.
47. Shen, Y. C.; Lin, Y. C.; Ahmed, A. E.; Cheng, Y. B.; Liaw, C. C.; Kuo, Y. H. Four new nonoxygenated C-18 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura philippinensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, 55, 280-283.
 48. Shen, Y. C.; Lin, Y. C.; Cheng, Y. B.; Chang, C. J.; Lan, T. W.; Liou, S. S.; Chien, C. T.; Liaw, C. C.; Khalil, A. T. New oxygenated lignans from *Kadsura philippinensis*. *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 483-494.
 49. Shen, Y. C.; Cheng, Y. B.; Lan, T. W.; Liaw, C. C.; Liou, S. S.; Kuo, Y. H.; Khalil, A. T. Kadsuphilols A-H, oxygenated lignans from *Kadsura philippinensis*. *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 1139-1145.
 50. Shen, Y. C.; Lin, Y. C.; Cheng, Y. B.; Chiang, M. Y.; Liou, S. S.; Khalil, A. T. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura philippinensis*. *Phytochemistry* **2009**, 70, 114-120.
 51. Cheng, Y. B.; Lin, Y. C.; Khalil, A. T.; Liou, S. S.; Lee, G. C.; Kuo, Y. H.; Shen, Y. C. Seven new lignan esters from *Kadsura philippinensis*. *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 148-158.
 52. Li, H. R.; Feng, Y. L.; Yang, Z. G.; Wang, J.; Daikonya, A.; Kitanaka, S.; Xu, L. Z.; Yang, S. L. New lignans from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide inhibitory activities. *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, 54, 1022-1025.
 53. Li, H. R.; Wang, L. Y.; Yang, Z. G.; Kitanaka, S. Kadsuralignans H-K from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide production inhibitory effects. *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 1999-2002.
 54. Ma, W. H.; Ma, X. L.; Huang, H.; Zhou, P.; Chen, D. F. Dibenzocyclooctane lignans from the stems of *Kadsura induta* and their antiviral effect on hepatitis B virus. *Chem. Biodivers.* **2007**, 4, 966-972.
 55. Sun, Q. Z.; Chen, D. F.; Ding, P. L.; Ma, C. M.; Kakuda, H.; Nakamura, N.; Hattori, M. Three new lignans, longipedunins A-C, from *Kadsura longipedunculata* and their inhibitory activity against HIV-1 protease. *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, 54, 129-132.
 56. Yang, G. Y.; Li, Y. K.; Wang, R. R.; Li, X. N.; Xiao, W. L.; Yang, L. M.; Pu, J. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra wilsoniana* and their anti-HIV-1 activities. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 915-919.
 57. Chen, M.; Xu, X. M.; Liao, Z. H.; Dong, L.; Li, L.; Huang, C. Z. Neglschisandrins A-B: Two new dibenzocyclooctene lignans from *Schisandra neglecta*. *Molecules* **2008**, 13, 548-555.
 58. Chen, M.; Liao, Z. H.; Xu, X. M.; Wen, Y.; Sun, M.; Zhang, H. X.; Ma, W. H. Neglschisandrins C-D: Two new dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra*

- neglecta*. *Molecules* **2008**, *13*, 1148-1155.
59. Li, H. R.; Feng, Y. L.; Yang, Z. G.; Zhou, Z. M.; Xu, L. Z.; Daikonya, A.; Wang, J.; Kitanaka, S.; Yang, S. L. New lignans from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide inhibitory activities. *Heterocycles* **2006**, *68*, 1259-1265.
60. Xu, L. J.; Huang, F.; Chen, S. B.; Zhang, Q. X.; Li, L. N.; Chen, S. L.; Xiao, P. G. New lignans and cytotoxic constituents from *Schisandra propinqua*. *Planta Med.* **2006**, *72*, 169-174.
61. Xu, L. J.; Huang, F.; Chen, S. B.; Chen, S. L.; Xiao, P. G. A new triterpene and dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra propinqua* (wall.) Baill. *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 542-545.
62. Chen, M.; Liao, Z. X.; Chen, D. F. Four new dibenzocyclooctene lignans from *Kadsura renchangiana*. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1368-1376.
63. Li, L.; Ren, H. Y.; Yang, X. D.; Zhao, J. F.; Li, G. P.; Zhang, H. B. Rubriflorin A and B, two novel partially saturated dibenzocyclooctene Lignans from *Schisandra rubriflora*. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2943-2947.
64. Mu, H. X.; Li, X. S.; Fan, P.; Yang, G. Y.; Pu, J. X.; Sun, H. D.; Hu, Q. F.; Xiao, W. L. Dibenzocyclooctadiene lignans from the fruits of *Schisandra rubriflora* and their anti-HIV-1 activities. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2011**, *13*, 393-399.
65. Chen, M.; Kilgore, N.; Lee, K. H.; Chen, D. F. Rubrisandrins A and B, lignans and related anti-HIV compounds from *Schisandra rubriflora*. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1697-1701.
66. Xiao, W. L.; Wang, R. R.; Zhao, W.; Tian, R. R.; Shang, S. Z.; Yang, L. M.; Yang, J. H.; Pu, J. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Anti-HIV-1 activity of lignans from the fruits of *Schisandra rubriflora*. *Arch. Pharmacol Res.* **2010**, *33*, 697-701.
67. Yang, G. Y.; Fan, P.; Wang, R. R.; Cao, J. L.; Xiao, W. L.; Yang, L. M.; Pu, J. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra lancifolia* and their anti-human immunodeficiency virus-1 activities. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 734-737.
68. Duan, Y. X.; Cao, J. L.; Wen, R. R.; Yang, G. Y.; Pu, J. X.; Sun, H. D.; Xiao, W. L.; Li, G. P. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Schisandra neglecta* and their anti-HIV-1 activities. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2011**, *13*, 592-598.
69. Ma, W. H.; He, J. C.; Duan, P. S.; Han, T.; Zheng, C. J.; Qin, L. P. Dibenzocyclooctane lignans from the stems of *Schisandra bicolor*. *Biochem. Syst. Ecol.* **2010**, *38*, 1156-1159.
70. Choi, Y. W.; Takamatsu, S.; Khan, S. I.; Srinivas, P. V.; Ferreira, D.; Zhao, J. P.; Khan, I. A. Schisandrene, a dibenzocyclooctadiene lignan from *Schisandra chinensis*: Structure-antioxidant activity relationships of dibenzocyclooctadiene

- lignans. *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 356-359.
71. Liu, J. S.; Li, L. Schisantherins L-O and acetylschisantherin-L from *Kadsura coccinea*. *Phytochemistry* **1993**, 32, 1293-1296.
 72. Liu, J. S.; Li, L. Schisantherin-P and schisantherin-Q, 2 lignans from *Kadsura coccinea*. *Phytochemistry* **1995**, 38, 1009-1011.
 73. Ma, W. H.; Lu, Y.; Huang, H.; Zhou, P.; Chen, D. F. Schisanwilsonins A-G and related anti-HBV lignans from the fruits of *Schisandra wilsoniana*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 4958-4962.
 74. Huang, H. C.; Lin, Y. C.; Fazary, A. E.; Lo, I. W.; Liaw, C. C.; Huang, Y. Z.; Liou, S. S.; Shen, Y. C. New and bioactive lignans from the fruits of *Schisandra sphenanthera*. *Food Chem.* **2011**, 128, 348-357.
 75. Kochetkov, N. K.; Khorlin, A.; Chizhov, O. S. Deoxyschizandrin - Structure and total synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 361-363.
 76. Kochetkov, N. K.; Khorlin, A. Y.; Chizhov, O. S. Chemical investigation of *Schizandra chinensis*. *Russ. Chem. Bull.* **1962**, 11, 792-796.
 77. Kuo, Y. H.; Huang, H. C.; Kuo, L. M. Y.; Chen, C. F. Novel C-19 homolignans, taiwanschirin A, B, and cytotoxic taiwanschirin C, and a new C-18 lignan, schizarin A, from *Schizandra arisanensis*. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7023-7027.
 78. Kuo, Y. H.; Li, S. Y.; Huang, R. L.; Wu, M. D.; Huang, H. C.; Lee, K. H. Schizarin B, C, D, and E, four new lignans from *Kadsura matsudai* and their antihepatitis activities. *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 487-490.
 79. Wu, M. D.; Huang, R. L.; Kuo, L. M. Y.; Hung, C. C.; Ong, C. W.; Kuo, Y. H. The anti-HBsAg (human type B hepatitis, surface antigen) and anti-HBeAg (human type B hepatitis, e antigen) C-18 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura matsudai* and *Schizandra arisanensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, 51, 1233-1236.
 80. Kuo, Y. H.; Wu, M. D.; Huang, R. L.; Kuo, L. M. Y.; Hsu, Y. W.; Liaw, C. C.; Hung, C. C.; Shen, Y. C.; Ong, C. W. Antihepatitis activity (anti-HBsAg and anti-HBeAg) of C-19 homolignans and six novel C-18 dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura japonica*. *Planta Med.* **2005**, 71, 646-653.
 81. Li, X. N.; Pu, J. X.; Du, X.; Yang, L. M.; An, H. M.; Lei, C.; He, F.; Luo, X.; Zheng, Y. T.; Lu, Y.; Xiao, W. L.; Sun, H. D. Lignans with anti-HIV activity from *Schisandra propinqua* var. *sinensis*. *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 1133-1141.
 82. Yang, G. Y.; Li, Y. K.; Wang, R. R.; Xiao, W. L.; Yang, L. M.; Pu, J. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Dibenzocyclooctadiene lignans from the fruits of *Schisandra wilsoniana* and their anti-HIV-1 activities. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2010**, 12, 470-476.
 83. Jia, Z. W.; Liao, Z. X.; Chen, D. F. Two new dibenzocyclooctene lignans from the

- water extract of *Kadsura* spp. *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 2288-2293.
84. Pu, J. X.; Yang, L. M.; Xiao, W. L.; Li, R. T.; Lei, C.; Gao, X. M.; Huang, S. X.; Li, S. H.; Zheng, Y. T.; Huang, H.; Sun, H. D. Compounds from *Kadsura heteroclita* and related anti-HIV activity. *Phytochemistry* **2008**, 69, 1266-1272.
 85. Lu, Y.; Chen, D. F. Kadsutherin D, a new dibenzocyclooctadiene lignan from *Kadsura* species. *Nat. Prod. Res.* **2008**, 22, 1344-1349.
 86. Liu, H. T.; Zhang, B. G.; Peng, Y.; Qi, Y. D.; Xu, L. J.; Yang, X. W.; Xiao, P. G. New spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura oblongifolia*. *Fitoterapia* **2011**, 82, 731-734.
 87. Kuo, Y. H.; Kuo, L. M. Y.; Chen, C. F. Four new C19 homolignans, schiarisanrins A, B, and D and cytotoxic schiarisanrin C, from *Schizandra arisanensis*. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3242-3245.
 88. Sakurai, H.; Nikaido, T.; Ohmoto, T.; Ikeya, Y.; Mitsuhashi, H. Inhibitors of camp phosphodiesterase in medicinal-plants .18. Inhibitors of adenosine 3',5'-cyclic-monophosphate phosphodiesterase from *Schisandra chinensis* and the structure activity relationship of lignans. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 1191-1195.
 89. Liu, H. T.; Xu, L. J.; Peng, Y.; Yang, X. W.; Xiao, P. G. Two new lignans from *Schisandra henryi*. *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, 57, 405-407.
 90. Xue, Y. B.; Zhang, Y. L.; Yang, J. H.; Du, X.; Pu, J. X.; Zhao, W.; Li, X. N.; Xiao, W. L.; Sun, H. D. Nortriterpenoids and lignans from the fruit of *Schisandra chinensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, 58, 1606-1611.
 91. Liu, J. S.; Huang, M. F.; Ayer, W. A.; Nakashima, T. T. Constituents of *Schisandra henryi* .3. Structure of enshicine from *Schisandra henryi*. *Phytochemistry* **1984**, 23, 1143-1145.
 92. Zhang, X. J.; Yang, G. Y.; Wang, R. R.; Pu, J. X.; Sun, H. D.; Xiao, W. L.; Zheng, Y. T. 7,8-Secolignans from *Schisandra wilsoniana* and their anti-HIV-1 activities. *Chem. Biodivers.* **2010**, 7, 2692-2701.
 93. Wang, C. R.; Sun, R.; Yang, C. R. O.; Chen, Y. G.; Song, H. C. Two new lignans from the fruits of *Schisandra sphenanthera*. *Nat. Prod. Commun.* **2009**, 4, 1571-1574.
 94. Xue, J. J.; Cao, J. L.; Yang, G. Y.; Pu, J. X.; Sun, H. D.; Hu, Q. F.; Xiao, W. L. Lignans from *Schisandra lancifolia*. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2011**, 13, 492-497.
 95. Liu, J. S.; Huang, M. F.; Gao, Y. L. The structure of chicanine, a new lignan from *Schisandra* sp. *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1680-1684.
 96. Pu, J. X.; Gao, X. M.; Lei, C.; Xiao, W. L.; Wang, R. R.; Yang, L. B.; Zhao, Y.; Li, L. M.; Huang, S. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Three new compounds from *Kadsura longipedunculata*. *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, 56, 1143-1146.

97. Yue, J. M.; Chen, Y. Z.; Hua, S. M.; Cheng, J. L.; Cui, Y. X. Ganschisandrine, a lignan from *Schisandra sphenanthera*. *Phytochemistry* **1989**, 28, 1774-1776.
98. Xiao, W. L.; Yang, L. M.; Zhang, H. B.; Xue, Y. B.; Yang, G. Y.; Pu, J. X.; Wang, R. R.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Chemical constituents from the leaves and stems of *Schisandra lancifolia*. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, 58, 852-855.
99. Yang, G. Y.; Wang, R. R.; Mu, H. X.; Li, Y. K.; Xiao, W. L.; Yang, L. M.; Pu, J. X.; Zheng, Y. T.; Sun, H. D. Neolignans from *Schisandra wilsoniana* and their anti-human immunodeficiency virus-1 activities. *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, 59, 1344-1347.
100. Fan, P.; Zhang, X.; Li, T.; Dai, Y.; Li, G. P.; Hu, Q. F. A new lignan from the fruits of *Schisandra propinqua* var. *propinqua* and its anti-HIV activity. *Asian J. Chem.* **2010**, 22, 1705-1708.
101. Shen, Y. C.; Lin, Y. C.; Cheng, Y. B.; Kuo, Y. H.; Liaw, C. C. Taiwankadsurins A, B, and C, three new C19 homolignans from *Kadsura philippinensis*. *Org. Lett.* **2005**, 7, 5297-5300.
102. Li, R. T.; Zhao, A. H.; Sheng, Y. H.; Na, Z.; Sun, H. D. Chemical constituents from *Schisandra plena*. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2005**, 7, 847-852.
103. Ohta, Y.; Hirose, Y. New Sesquiterpenoids from *Schisandra chinensis*. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2483-2485.
104. Lee, Y. J.; Park, S. Y.; Kim, S. G.; Park, D. J.; Kang, J. S.; Lee, S. J.; Yoon, S.; Kim, Y. H.; Bae, Y. S.; Choi, Y. W. Identification of a novel compound that inhibits iNOS and COX-2 expression in LPS-stimulated macrophages from *Schisandra chinensis*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2010**, 391, 1687-1692.
105. Mendbayar, K.; Lo, I. W.; Liaw, C. C.; Lin, Y. C.; Fazary, A. E.; Kuo, Y. C.; Wang, H. J.; Chiang, B. H.; Liou, S. S.; Shen, Y. C. New and bioactive sesquiterpenes from *Schisandra sphenanthera*. *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 2295-2302.
106. Huang, S. X.; Yang, J.; Xiao, W. L.; Zhu, Y. L.; Li, R. T.; Li, L. M.; Pu, J. X.; Li, X.; Li, S. H.; Sun, H. D. Three novel terpenoids from *Schisandra pubescens* var. *pubinervis*. *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 1169-1175.
107. Ma, W. H.; Tan, C. M.; He, J. C.; Duan, P. S.; Qin, L. P. A novel eudesmene sesquiterpenoid from *Schisandra sphenanthera* stems. *Chem. Nat. Compd.* **2011**, 47, 713-715.
108. Ma, W. H.; Huang, H.; Zhou, P.; Chen, D. F. Schisanwilsonenes A-C, anti-HBV carotane sesquiterpenoids from the fruits of *Schisandra wilsoniana*. *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 676-678.
109. Ohta, Y.; Hirose, Y. New sesquiterpenoids from *Schisandra chinensis*. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1251-1254.

110. http://www.e2121.com/herb_db/viewherb.php3?setlang=2&viewid=595.
111. Jia, Y. H. *常用中藥八百味精要*, 2nd ed. 學苑出版社: China, **2001**, 337.
112. Klyne, W.; Stevenso, R.; Swan, R. J. Optical rotatory dispersion .28. Absolute configuration of otobain and derivatives. *J. Chem. Soc. C* **1966**, 893-896.
113. Kasatkin, A. N.; Checksfield, G.; Whitby, R. J. Short total synthesis of (+/-)-galbulin and (+/-)-isogalbulin using zirconium chemistry. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3236-3238.
114. Tomita, B.; Hirose, Y.; Nakatsuk, T. Terpenoids .16. New constituents of *Biota orientalis*. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 843-848.
115. Enzell, C.; Erdtman, H. The chemistry of the natural order cupressales .21. Cuparene and cuparenic acid, 2 sesquiterpenic compounds with a new carbon skeleton. *Tetrahedron* **1958**, 4, 361-368.
116. Langenbahn, U.; Burkhardt, G.; Becker, H. Diterpene malonates and other terpenes from *Nardia succulenta* and *Nardia scalaris*. *Phytochemistry* **1993**, 33, 1173-1179.
117. Nagashima, F.; Suzuki, M.; Takaoka, S.; Asakawa, Y. New acorane- and cuparane-type sesqui- and new labdane- and seco-labdane-type diterpenoids from the Japanese liverwort *Jungermannia infusca* (Mitt.) Steph. *Tetrahedron* **1999**, 55, 9117-9132.
118. Srikrishna, A.; Satyanarayana, G. Total synthesis of (+/-)-infuscol A and (+/-)-cuprenenol. *Synth. Commun.* **2004**, 34, 3847-3864.
119. Zifzer, H. On the optical activity of α,β -unsaturated ketones. *Tetrahedron* **1968**, 24, 5803-5816.
120. Woo, W. S.; Shin, K. H.; Wagner, H.; Lotter, H. Studies on crude drugs acting on drug-metabolizing-enzymes .9. The structure of macelignan from *Myristica fragrans*. *Phytochemistry* **1987**, 26, 1542-1543.
121. Takeya, T.; Okubo, T.; Nishida, S.; Tobinaga, S. A practical synthesis of D,L-dibenzocyclooctadiene lignans, D,L-deoxyschizandrin, D,L-wuweizisu C, and their stereoisomers. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 3599-3607.
122. Eck, C. R.; Hodgson, G. L.; Macsween, D. F.; Mills, R. W.; Money, T. Stereospecific synthetic route to campherone, campherenol, epicampherone, beta-santalene, epi-beta-santalene, ylangocamphor, copa-camphor, sativene, and copacamphene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 1938-1943.
123. Gagnepain, J.; Castet, F.; Quideau, S. Total synthesis of (+)-aquaticol by biomimetic phenol dearomatization: Double diastereofacial differentiation in the Diels-Alder dimerization of orthoquinols with a C-2-symmetric transition state. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 1533-1535.
124. Lee, S. S.; Wang, J. S.; Chen, K. C. S. Chemical-constituents from the roots of

- Zizyphus jujuba* Mill var *spinosa* .1. *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, 42, 77-82.
- 125.Li, R. T.; Han, Q. B.; Zhao, A. H.; Sun, H. D. Micranic acids A and B: Two new octanortriterpenoids from *Schisandra micrantha*. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, 51, 1174-1176.
- 126.Aalbersberg, W.; Singh, Y. Dammarane triterpenoids from *Dysoxylum richii*. *Phytochemistry* **1991**, 30, 921-926.
- 127.Dube, A.; Lakshmi, V.; Pandey, K.; Kapil, A.; Singh, N.; Samant, M. *In vitro* and *in vivo* leishmanicidal activity of *Dysoxylum binectariferum* and its fractions against *Leishmania donovani*. *Phytomedicine* **2007**, 14, 36-42.
- 128.Luo, X. D.; Wu, S. H.; Wu, D. G.; Ma, Y. B.; Qi, S. H. Novel antifeeding limonoids from *Dysoxylum hainanense*. *Tetrahedron* **2002**, 58, 7797-7804.
- 129.Luo, X. D.; Zhang, X. Y.; Li, Y.; Wang, Y. Y.; Cai, X. H.; Feng, T. Tirucallane-type alkaloids from the bark of *Dysoxylum laxiracemosum*. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 1385-1388.
- 130.Aladesanmi, A. J.; Ilesanmi, O. R. Phytochemical and pharmacological investigation of the cardioactive constituents of the leaf of *Dysoxylum lenticellare*. *J. Nat. Prod.* **1987**, 50, 1041-1044.
- 131.Lakdawala, A. D.; Shirole, M. V.; Mandrekar, S. S.; Dohadwalla, A. N. Immunopharmacological potential of rohitukine - a novel compound isolated from the plant *Dysoxylum binectariferum*. *Asia Pac. J. Pharmacol.* **1988**, 3, 91-98.
- 132.Duh, C. Y.; Wang, S. K.; Cheng, I. S. Cytotoxic prenyleudesmane diterpenes from the fruits of *Dysoxylum kuskusense*. *J. Nat. Prod.* **2000**, 63, 1546-1547.
- 133.Kashiwada, Y.; Fujioka, T.; Chang, J. J.; Chen, I. S.; Mihashi, K.; Lee, K. H. Antitumor agents .136. Cumingianosides A-F, potent antileukemic new triterpene glucosides, and cumindysoside-A and cumindysoside-B, trisnortriterpene and tetranortriterpene glucosides with a 14,18-cycloapoeuphane-type skeleton from *Dysoxylum cumingianum*. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6946-6953.
- 134.Yue, J. M.; He, X. F.; Wang, X. N.; Yin, S.; Dong, L. Ring A-seco triterpenoids with antibacterial activity from *Dysoxylum hainanense*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 125-129.
- 135.Cooper, R.; Chen, J. L.; Kernan, M. R.; Jolad, S. D.; Stoddart, C. A.; Bogan, M. Dysoxylins A-D, tetranortriterpenoids with potent anti-RSV activity from *Dysoxylum gaudichaudianum*. *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 312-315.
- 136.Kurimoto, S. I.; Kashiwada, Y.; Lee, K. H.; Takaishi, Y. Triterpenes and a triterpene glucoside from *Dysoxylum cumingianum*. *Phytochemistry* **2011**, 72, 2205-2211.
- 137.Mulholland, D. A.; Iourine, S.; Taylor, D. A. H. Sesquiterpenoids from *Dysoxylum*

- schiffneri*. *Phytochemistry* **1998**, 47, 1421-1422.
138. Yue, J. M.; Xie, B. J.; Yang, S. P. Terpenoids from *Dysoxylum densiflorum*. *Phytochemistry* **2008**, 69, 2993-2997.
139. Jogia, M. K.; Andersen, R. J.; Mantus, E. K.; Clardy, J. Dysoxysulfone, a sulfur rich metabolite from the Fijian medicinal plant *Dysoxylum richii*. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4919-4920.
140. Ting, K. N.; Othman, M.; Telford, G.; Clarke, G.; Bradshaw, T. D.; Khoo, T. J.; Loh, H. S.; Wiart, C.; Pritchard, D.; Fry, J. R. Antioxidant, cytoprotective, growth inhibitory and immunomodulatory activities of extracts of *Dysoxylum cauliflorum* Hiern., a Malaysian Meliaceae. *J. Med. Plants Res.* **2011**, 5, 5867-5872.
141. Cambie, R. C. The extractives of *Dysoxylum spectabile*, Hook. *J. Chem. Soc.* **1959**, 468-469.
142. Singh, S.; Garg, H. S.; Khanna, N. M. Dysobinin, a new tetranortriterpene from *Dysoxylum binectariferum*. *Phytochemistry* **1976**, 15, 2001-2002.
143. Nishizawa, M.; Inoue, A.; Sastrapradja, S.; Hayashi, Y. (+)-8-Hydroxycalamenene - a fish-poison principle of *Dysoxylum acutangulum* and *Dysoxylum alliaceum*. *Phytochemistry* **1983**, 22, 2083-2085.
144. Aladesanmi, A. J.; Kelley, C. J.; Leary, J. D. The constituents of *Dysoxylum lenticellare* .1. Phenylethylisoquinoline, homoerythrina, and dibenzazecine alkaloids. *J. Nat. Prod.* **1983**, 46, 127-131.
145. Aalbersberg, W. G. L.; Singh, Y. Essential oils from two medicinal plants of Fiji: *Dysoxylum richii* (A. Gray) C.D.C. fruit and *Synedrella nodiflora* (L.) Gaertn. leaves. *Flavour Fragr. J.* **1991**, 6, 125-128.
146. Jogia, M. K.; Andersen, R. J. Dysoxylin, a limonoid from *Dysoxylum richii*. *Phytochemistry* **1987**, 26, 3309-3311.
147. Jogia, M. K.; Andersen, R. J. Limonoids from the Fijian medicinal plant *Dysoxylum richii*. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 257-260.
148. Adesanya, S. A.; Pais, M.; Sevenet, T.; Cosson, J. P. Plants of new-caledonia .138. Apotirucallane triterpenes from *Dysoxylum roseum*. *J. Nat. Prod.* **1991**, 54, 1588-1594.
149. Singh, Y.; Aalbersberg, W. Dammarane triterpenoids from a Fijian medicinal plant, *Dysoxylum richii* .2. Dammarane triterpenoids from *Dysoxylum richii*. *Phytochemistry* **1992**, 31, 4033-4035.
150. Govindachari, T. R.; Suresh, G.; Kumari, G. N. K. Triterpenoids from *Dysoxylum malabaricum*. *Phytochemistry* **1994**, 37, 1127-1129.
151. Mulholland, D. A.; Nair, J. J. Triterpenoids from *Dysoxylum pettigrewianum*. *Phytochemistry* **1994**, 37, 1409-1411.

152. Hisham, A.; Bai, M. D. A.; Fujimoto, Y.; Hara, N.; Shimada, H. Complete H-1 and C-13 NMR spectral assignment of cabraleadiol, a dammarane triterpene from *Dysoxylum malabaricum* Bedd. *Magn. Reson. Chem.* **1996**, 34, 146-150.
153. Mulholland, D. A.; Nair, J. J.; Taylor, D. A. H. Glabretal triterpenoids from *Dysoxylum muelleri*. *Phytochemistry* **1996**, 42, 1667-1671.
154. Zhang, Q.-F.; Luo, S.-D.; Wang, H.-Y. Dammarane triterpenoids from *Dysoxylum hongkongense*. *Acta Bot. Yunnanica* **1998**, 20, 362-368.
155. Huang, R.; Harrison, L. J.; Sim, K. Y. A triterpenoid with a novel abeo-dammarane skeleton from *Dysoxylum cauliflorum*. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1607-1610.
156. Mulholland, D. A.; Monkhe, T. V.; Pegel, K. H.; Taylor, D. A. H. Limonoids and diterpenoids from *Dysoxylum spectabile* (Meliaceae). *Biochem. Syst. Ecol.* **1999**, 27, 313-315.
157. Govindachari, T. R.; Suresh, G.; Kumari, G. N. K.; Rajamannar, T.; Partho, P. D. Nymania-3: a bioactive triterpenoid from *Dysoxylum malabaricum*. *Fitoterapia* **1999**, 70, 83-86.
158. Mohamad, K.; Martin, M. T.; Litaudon, M.; Gaspard, C.; Sevenet, T.; Pais, M. Tirucallane triterpenes from *Dysoxylum macranthum*. *Phytochemistry* **1999**, 52, 1461-1468.
159. Luo, X. D.; Wu, S. H.; Yang, X. S.; Teng, R. W.; Ma, Y. B.; Wu, D. G.; Hao, X. J.; Lu, Y.; Liu, X. Y.; Zheng, Q. T. Prieurianin-type tetranortriterpenoids from the bark of *Dysoxylum hainanense*. *Heterocycles* **2000**, 53, 2225-2232.
160. Luo, X. D.; Wu, S. H.; Ma, Y. B.; Wu, D. G. Tirucallane triterpenoids from *Dysoxylum hainanense*. *Phytochemistry* **2000**, 54, 801-805.
161. Luo, X.-D.; Wu, S.-H.; Ma, Y.-B.; Wu, D.-G. Chemical constituents from *Dysoxylum hainanense*. *Acta Bot. Yunnanica* **2001**, 23, 368-372.
162. Liu, H. M.; Heilmann, J.; Rali, T.; Sticher, O. New tirucallane-type triterpenes from *Dysoxylum variabile*. *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 159-163.
163. Hisham, A.; Bai, M. D. A.; JayaKumar, G.; Nair, M. S.; Fujimoto, Y. Triterpenoids from *Dysoxylum malabaricum*. *Phytochemistry* **2001**, 56, 331-334.
164. Qi, S. H.; Wu, D. G.; Zhang, S.; Luo, X. D. A new tetranortriterpenoid from *Dysoxylum lenticellatum*. *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 1128-1132.
165. Hisham, A.; Jayakumar, G.; Bai, M. D. A.; Fujimoto, Y. Beddomeilactone: A new triterpene from *Dysoxylum beddomei*. *Nat. Prod. Res.* **2004**, 18, 329-334.
166. Yue, J. M.; He, X. F.; Wang, X. N.; Gan, L. S.; Yin, S.; Dong, L. Two novel triterpenoids from *Dysoxylum hainanense*. *Org. Lett.* **2008**, 10, 4327-4330.
167. Morita, H.; Ismail, I. S.; Nagakura, Y.; Hirasawa, Y.; Hosoya, T.; Lazim, M. I. M.; Lajis, N. H. Acutaxylines A and B, two novel triterpenes from *Dysoxylum*

- acutangulum*. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4830-4832.
168. Yue, M. M.; He, X. F.; Wang, X. N.; Yin, S.; Dong, L. Ring a modified novel triterpenoids from *Dysoxylum hainanense*. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4818-4824.
169. Morita, H.; Nagakura, Y.; Yamanaka, R.; Hirasawa, Y.; Hosoya, T.; Rahman, A.; Kusumawati, I.; Zaini, N. C. Gaudichaudysolin a, a new limonoid from the bark of *Dysoxylum gaudichaudianum*. *Heterocycles* **2010**, 80, 1471-1477.
170. Luo, X. D.; Zhang, X. Y.; Zhang, R. T.; Cai, X. H.; Liu, Y. P. Two new compounds from the bark of *Dysoxylum hainanense*. *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 1161-1163.
171. Huang, H. L.; Wang, C. M.; Wang, Z. H.; Yao, M. J.; Han, G. T.; Yuan, J. C.; Gao, K.; Yuan, C. S. Tirucallane-type triterpenoids from *Dysoxylum lenticellatum*. *J. Nat. Prod.* **2011**, 74, 2235-2242.
172. Hu, J.; Wang, X.; Shi, X. D. Triterpenoids and limonoids from *Dysoxylum lukii* with cytotoxic and antimicrobial activities. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7215-7223.
173. Tang, T.; Liao, S.-G.; Na, Z.; Li, Y.; Xu, Y.-K. Dysoxylentin A, the first 21-nortriterpenoid bearing a 2-(propan-2-ylidenyl)furan-3(2H)-one, from *Dysoxylum lenticellatum*. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1183-1185.
174. Wang, F.; Guan, Y. J. Cytotoxic nor-dammarane triterpenoids from *Dysoxylum hainanense*. *Fitoterapia* **2012**, 13-17.
175. Kashiwada, Y.; Fujioka, T.; Chang, J. J.; Chen, I. S.; Mihashi, K.; Lee, K. H. Antitumor agents .133. Cumindysoside-A, a novel cytotoxic trisnortriterpene glucoside with a 14, 18-cycloapoeuphane-type skeleton from *Dysoxylum cumingianum*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, 2, 395-398.
176. Fujioka, T.; Sakurai, A.; Mihashi, K.; Kashiwada, Y.; Chen, I. S.; Lee, K. H. Antitumor agents .168. *Dysoxylum cumingianum* .4. The structures of cumingianosides G-O, new triterpene glucosides with a 14,18-cycloapotirucallane-type skeleton from *Dysoxylum cumingianum*, and their cytotoxicity against human cancer cell lines. *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, 45, 68-74.
177. Fujioka, T.; Sakurai, A.; Mihashi, K.; Kashiwada, Y.; Chen, I. S.; Lee, K. H. Antitumor agents .169. *Dysoxylum cumingianum* .5. Cumingianosides P and Q, new cytotoxic triterpene glucosides with an apotirucallane-type skeleton from *Dysoxylum cumingianum*. *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, 45, 202-206.
178. Aladesanmi, A. J.; Kelley, C. J.; Leary, J. D. Isolation and characterization of lenticellarine, a novel alkaloid from *Dysoxylum lenticellare*. *Planta Med.* **1986**, 522-523.
179. Onan, K. D.; Kelley, C. J.; Patarapanich, C.; Leary, J. D.; Aladesanmi, A. J. Ferrubietolide - X-ray crystal-structure of a novel bis-diterpene from *Dysoxylum lenticellare*. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 121-122.

180. Aladesanmi, A. J. The stem constituents of *Dysoxylum lenticellare*. *Tetrahedron* **1988**, 44, 3749-3756.
181. Fujioka, T.; Yamamoto, M.; Kashiwada, Y.; Fujii, H.; Mihashi, K.; Ikeshiro, Y.; Chen, I. S.; Lee, K. H. Novel cytotoxic diterpenes from the stem of *Dysoxylum kuskusense*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 3479-3482.
182. Luo, X. D.; Wu, S. H.; Ma, Y. B.; Wu, D. G. *ent*-Pimarane derivatives from *Dysoxylum hainanense*. *Phytochemistry* **2001**, 57, 131-134.
183. Russell, G. B.; Hunt, M. B.; Bowers, W. S.; Blunt, J. W. A sesquiterpenoid ant repellent from *Dysoxylum spectabile*. *Phytochemistry* **1994**, 35, 1455-1456.
184. Govindachari, T. R.; Kumari, G. N. K.; Suresh, G. Ergosta-5,24(24')-diene-3 beta,4 beta,20S-triol, an ergostane steroid from *Dysoxylum malabaricum*. *Phytochemistry* **1997**, 44, 153-155.
185. Kurimoto, S.; Kashiwada, Y.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H.; Takaishi, Y. Dyscusins A-C, three new steroids from the leaves of *Dysoxylum cumingianum*. *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, 59, 1303-1306.
186. Naik, R. G.; Kattige, S. L.; Bhat, S. V.; Alreja, B.; Desouza, N. J.; Rupp, R. H. An antiinflammatory cum immunomodulatory piperidinylbenzopyranone from *Dysoxylum binectariferum* - Isolation, structure and total synthesis. *Tetrahedron* **1988**, 44, 2081-2086.
187. Aladesanmi, A. J.; Adewunmi, C. O.; Kelley, C. J.; Leary, J. D.; Bischoff, T. A.; Zhang, X. O.; Snyder, J. K. Lenticellarine, a molluscicidal alkaloid from *Dysoxylum lenticellare*. *Phytochemistry* **1988**, 27, 3789-3792.
188. Aladesanmi, A. J.; Hoffmann, J. J. Additional alkaloids from the stem of *Dysoxylum lenticellare*. *Phytochemistry* **1994**, 35, 1361-1362.
189. Yang, D. H.; Cai, S. Q.; Zhao, Y. Y.; Liang, H. A new alkaloid from *Dysoxylum binectariferum*. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2004**, 6, 233-236.
190. Morita, H.; Ismail, I. S.; Nagakura, Y.; Hirasawa, Y.; Hosoya, T.; Lazim, M. I. M.; Lajis, N. H.; Shiro, M. Chrotacumines A-D, chromone alkaloids from *Dysoxylum acutangulum*. *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 1879-1883.
191. He, K.; Timmermann, B. N.; Aladesanmi, A. J.; Zeng, L. A biflavonoid from *Dysoxylum lenticellare* Gillespie. *Phytochemistry* **1996**, 42, 1199-1201.
192. Ng, S. W.; Najmuldeen, I. A.; Hadi, A. H. A.; Awang, K.; Mohamad, K. 5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-4H-chromen-4-one from *Dysoxylum macrocarpum* (Meliaceae). *Acta Crystallogr., Sect. E* **2010**, 66, O1883-U1698.
193. Chang, C. E. *Flora of Taiwan*, 2nd ed. **1993**, 3, 556-561.
194. http://tpbg.tfri.gov.tw/plants/plants_info.php?rid=238.
195. Zinkel, D. F.; Evans, B. B. Terpenoids of *Pinus strobus* cortex tissue.

- Phytochemistry* **1972**, 11, 3387-3389.
196. Noma, M.; Suzuki, F.; Gamou, K.; Kawashima, N. 2 labdane diterpenoids from *Nicotiana raimondii*. *Phytochemistry* **1982**, 21, 395-397.
197. Snatzke, G. Circular dichroism and optical rotatory dispersion - Principles and application to investigation of stereochemistry of natural products. *Angew Chem Int Edit* **1968**, 7, 14-25.
198. Torrenegra, R.; Pedrozo, J.; Robles, J.; Waibel, R.; Achenbach, H. Diterpenes from *Gnaphalium pellitum* and *Gnaphalium graveolens*. *Phytochemistry* **1992**, 31, 2415-2418.
199. Barrero, A. F.; Altarejos, J. C-13 NMR data for labdane diterpenoids. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 299-308.
200. Wahlberg, I.; Karlsson, K.; Nishida, T.; Cheng, K. P.; Enzell, C. R.; Berg, J. E.; Pilotti, A. M. Tobacco chemistry .40. Syntheses of (12*R*,13*R*)-8,12-epoxy-14-labden-13-ol and (12*S*,13*S*)-8,12-epoxy-14-labden-13-ol and (13*R*)-8,13-epoxy-14-labden-12-one and (13*S*)-8,13-epoxy-14-labden-12-one, 4 tobacco diterpenoids. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, 31, 453-459.
201. Wahlberg, I.; Curvall, M.; Enzell, C. R. Tobacco chemistry .46. Syntheses of (12*R*,13*S*) and (12*S*,13*R*)-8,12-epoxy-14-labden-13-ol and (12*S*,13*R*)-8,13-epoxy-14-labden-12-ol, 3 tobacco diterpenoids. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1978**, 32, 310-312.
202. Clemans, G. B.; Alemayehu, M. The gamma-gauche substituent effect in C-13 NMR. *Tetrahedron Lett* **1993**, 34, 1563-1566.
203. Babidge, P. J.; Massywestropp, R. A. New eudesmane sesquiterpenoids from *Eremophila scoparia*. *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 629-633.
204. Hikino, H.; Aota, K.; Kuwano, D.; Takemoto, T. Sesquiterpenoids .41. Structure and absolute configuration of alpha-rotunol and beta-rotunol, sesquiterpenoids of *Cyperus rotundus*. *Tetrahedron* **1971**, 27, 4831-4836.
205. Adam, v. G.; Schreiber, K. Konfiguration und umsetzungen von 20-stereoisomeren 20-chlor-16β-hydroxy-pregnane. Heterolytische fragmentierung zu 16.17-secosteroidaldehyden. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 709, 191-202.
206. Pupo, M. T.; Vieira, P. C.; Fernandes, J. B.; daSilva, M. F. D. F.; Fo, E. F. Androstane and pregnane 2 beta,19-hemiketal steroids from *Trichilia clausenii*. *Phytochemistry* **1997**, 45, 1495-1500.
207. Aranda, G.; Elkortbi, M. S.; Lallemand, J. Y.; Neuman, A.; Hammoumi, A.; Facon, I.; Azerad, R. Microbial transformation of diterpenes - Hydroxylation of sclareol, manool and derivatives by *Mucor plumbeus*. *Tetrahedron* **1991**, 47, 8339-8350.
208. Jerezano, A.; Jimenez, F.; Cruz, M. D.; Montiel, L. E.; Delgado, F.; Tamariz, J.

New approach for the construction of the coumarin frame and application in the total synthesis of natural products. *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 185-198.

209. Dewick, P. M. *Medicinal natural products: a biosynthetic approach*, 2nd ed. Wiley: USA, **2002**, 130-135.

