

第三章 結果與討論

第一節 化合物之結構決定

由石斛、連珠石斛和臺灣金線連等蘭科植物分離到的化合物，依其結構主要分為 14 個類別：phenanthrene 類、phenanthraquinone 類、9,10-dihydrophenanthraquinone 類、phenanthradiquinone 類、fluorenone 類、flavonoid 類、benzene and phenol 類、carotenoid 類、chlorophyll 類、sterol 類、fatty acid or ester 類、pyrimidine 類、sugar 類和其它類。

一、Phenanthrene 類化合物

Phenanthrene 類化合物為 3 個 6 員環接連在一起的骨架，本研究在連珠石斛中分離到 6 個此類化合物：bulbophyllanthrin (3,5-dihydroxy-2,4-dimethoxyphenanthrene) (**31**)、confusarin (2,7-dihydroxy-3,4,8-trimethoxyphenanthrene) (**29**)、2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)、nakaharain (5-hydroxy-1,2,3,4-tetramethoxyphenanthrene) (**25**)、nudol (2,7-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene) (**30**)和 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (**24**)，其中 **24**、**25**、**28** 和 **31** 等四個化合物是首次由石斛屬植物中分離得到的化合物，而 **25** 更是首次由天然界分離得到的化合物。

Bulbophyllanthrin (**31**) 化學結構的決定

本化合物為黃色晶體，經由 EIMS (Chart 1)顯示分子量為 270。

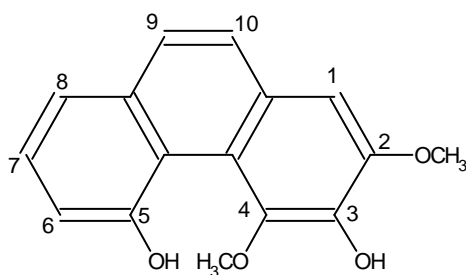
IR 光譜(Chart 2)在 3388 和 3184 cm^{-1} 為形成氫鍵的 2 個 OH (phenolic hydroxyls)的吸收，1616、1571、1507 和 1473 為 benzene ring 的 C=C 特性吸收，而 1279 和 1257 為醚類氧的吸收 UV 光譜(Chart 3)在 206、260、306、317、333、349、366 和 440 nm ($\log \epsilon$: 4.14、4.55、3.84、3.84、3.48、3.54、3.61 和 2.51)有最大吸收，為典型 phenanthrene 類化合物的吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 4)顯示有 6 個芳香環質子，其中 7.48 和 7.56 相互耦合呈 doublet，耦合常數為 8.8 Hz，為典型 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10；芳香族區域內具有 1 組 ABX system 的質子吸收訊號，7.21 (*dd*, $J=7.4, 1.8$ Hz, H-6), 7.40 (*dd*, $J=7.6, 1.8$ Hz, H-8), 7.49 (*t*, $J=7.6, 7.5$

Hz, H-7), 和 1 個單峰質子訊號 7.15 (H-1); 另外還有 4 個單峰吸收訊號: 2 個為芳香環上之甲氧基 3.83 和 4.07, 2 個 phenolic hydroxyl protons 5.95 (3-OH) 和 10.27 (5-OH)。COSY (Chart 5) 顯示 H-6、H-7 和 H-8 有相關, 為 ABX system 中芳香環上的 3 個質子之吸收, 另外 H-9 和 H-10 也有相關。由 NOESY 實驗 (Chart 6) 顯示 H-1 (7.15) 與甲氧基 (4.07) 有相互關係, 確定為 2-OCH₃, 而 5-OH (10.27) 確定 4-OCH₃ (3.83) 的位置。

碳譜與 DEPT 實驗 (Chart 8) 顯示有 2 個 methoxyls (56.3 和 62.3), 6 個 methines (106.0、115.7、120.3、126.2、126.9 和 127.4) 和 8 個四級碳 (117.1、117.7、127.3、134.5、138.9、140.7、146.9 和 154.3)。HMQC 光譜決定了 6 個 methines (106.0、115.7、120.3、126.2、126.9 和 127.4) 為 C-1、C-6、C-8、C-10、C-9 和 C-7, 2 個 methoxyls (56.3 和 62.3) 為 2-OCH₃ 和 4-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜 (Chart 9) 來看四級碳的位置, 芳香環上質子 H-1 (7.15) 與 C-2 (146.9)、C-3 (138.9)、C-4a (117.1)、C-10 (126.2) 和 C-10a (127.3) 有長距離的關係, H-6 (7.21) 與 C-4b (117.7)、C-5 (154.3) 和 C-8 (120.3) 有相關, H-7 (7.49) 與 C-5 (154.3) 和 C-8a (134.5) 有相關, H-8 (7.40) 與 C-4b (117.7)、C-6 (115.7)、C-8a (134.5) 和 C-9 (126.9) 有相關, H-9 (7.48) 與 C-4b (117.7)、C-8 (120.3)、C-8a (134.5) 和 C-10a (127.3) 有相關, H-10 (7.56) 與 C-1 (106.0)、C-4a (117.1)、C-8a (134.5) 和 C-10a (127.3) 有相關; 此外 phenolic hydroxyl 3-OH 與 C-2 (146.9)、C-3 (138.9) 和 C-4 (140.7) 有相關, 2 個 methoxyls, 2-OCH₃ (4.07) 和 4-OCH₃ (3.83) 分別與 C-2 (146.9) 和 C-4 (140.7) 相關, 因此決定所有碳的位置。

由上述資料, 整理如 Table 13, 推定此化合物為 3,5-dihydroxy-2,4-dimethoxyphenanthrene, 分子式為 C₁₆H₁₄O₄。首先在 *Bulbophyllum leopardium*⁽¹⁶⁴⁾ 發現, 命名為 bulbophyllanthrin, 此處為石斛屬首次發現。結構如下:



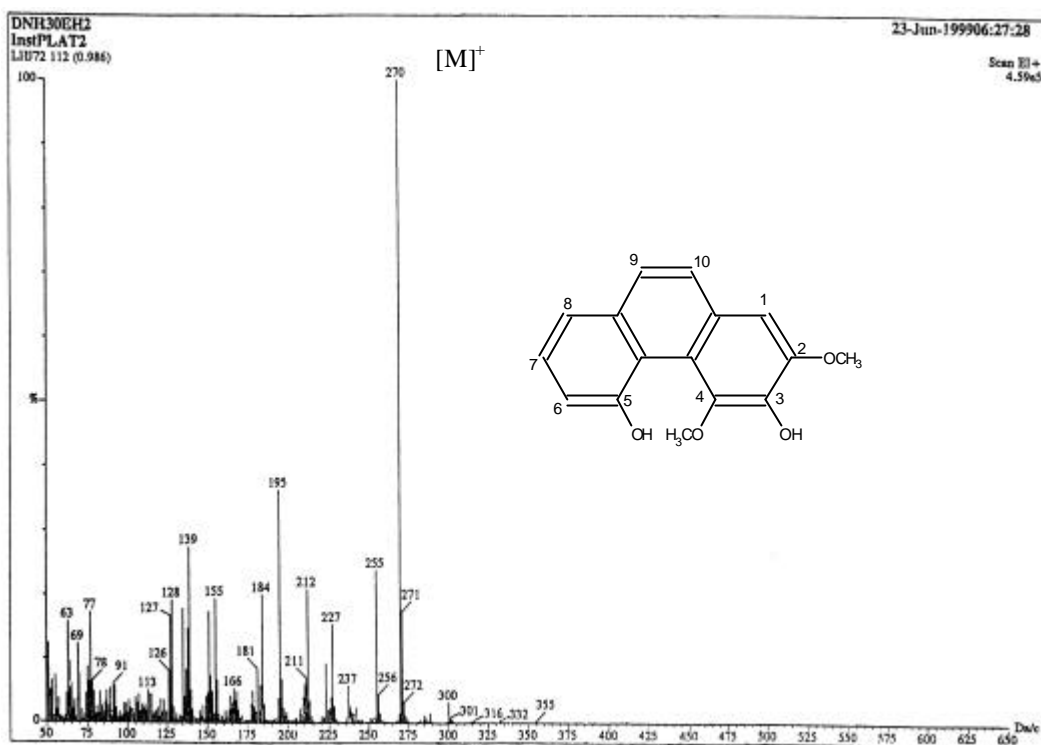


Chart 1 EIMS (70 eV) spectrum of bulbophyllanthrin (31)

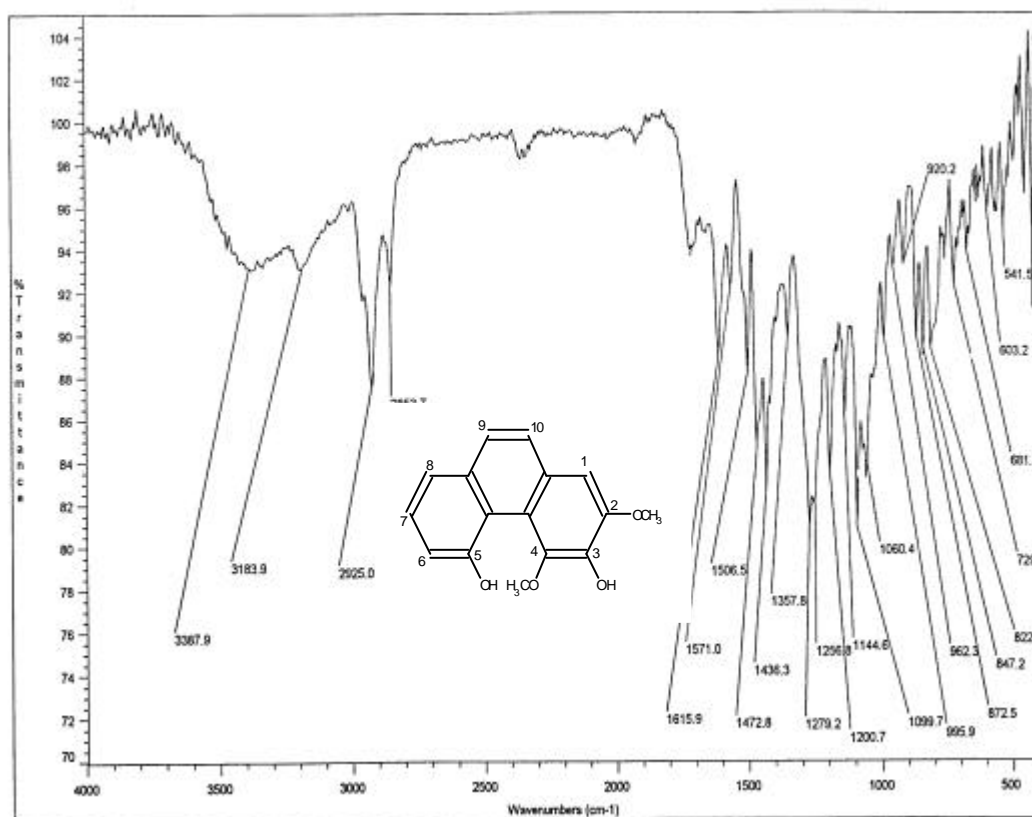


Chart 2 IR spectrum of bulbophyllanthrin (31)

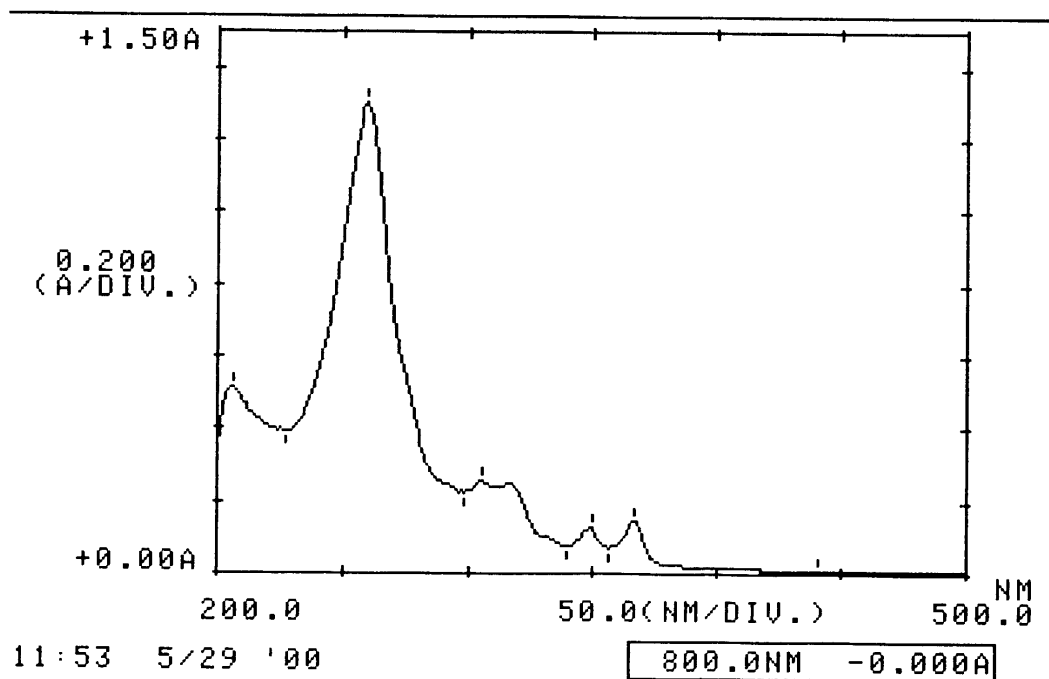


Chart 3 UV spectrum of bulbophyllanthrin (**31**)

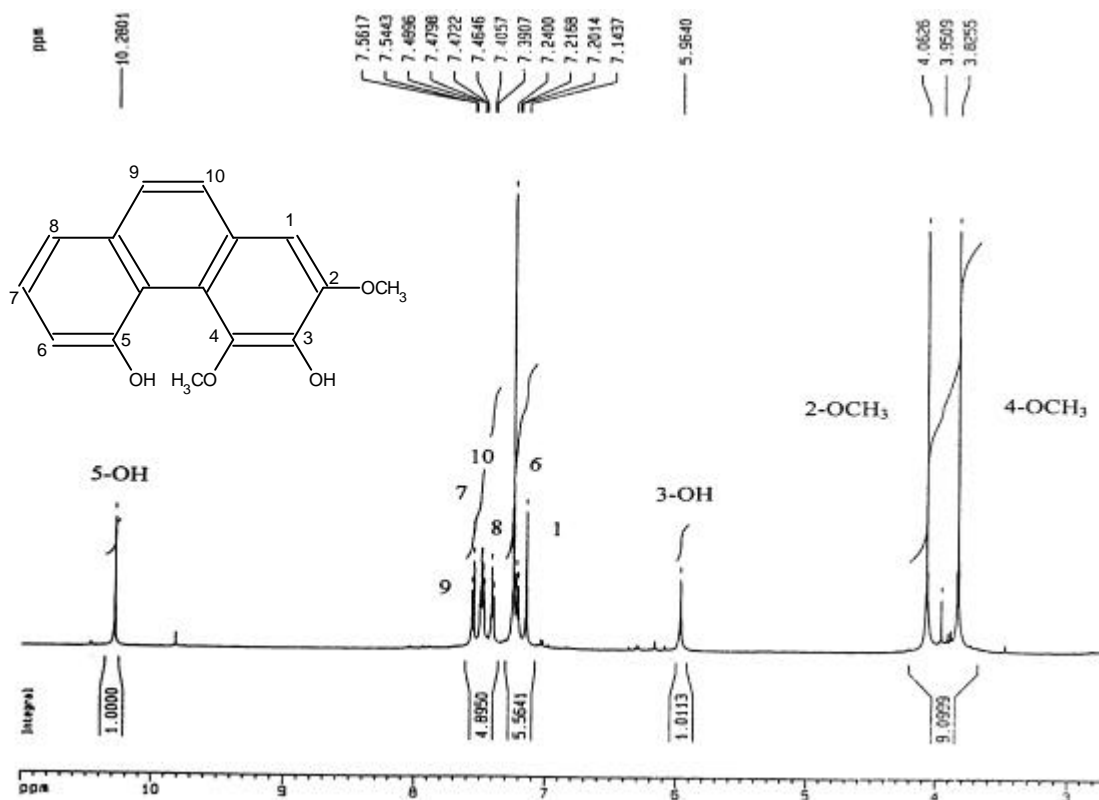


Chart 4 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) spectrum of bulbophyllanthrin (**31**)

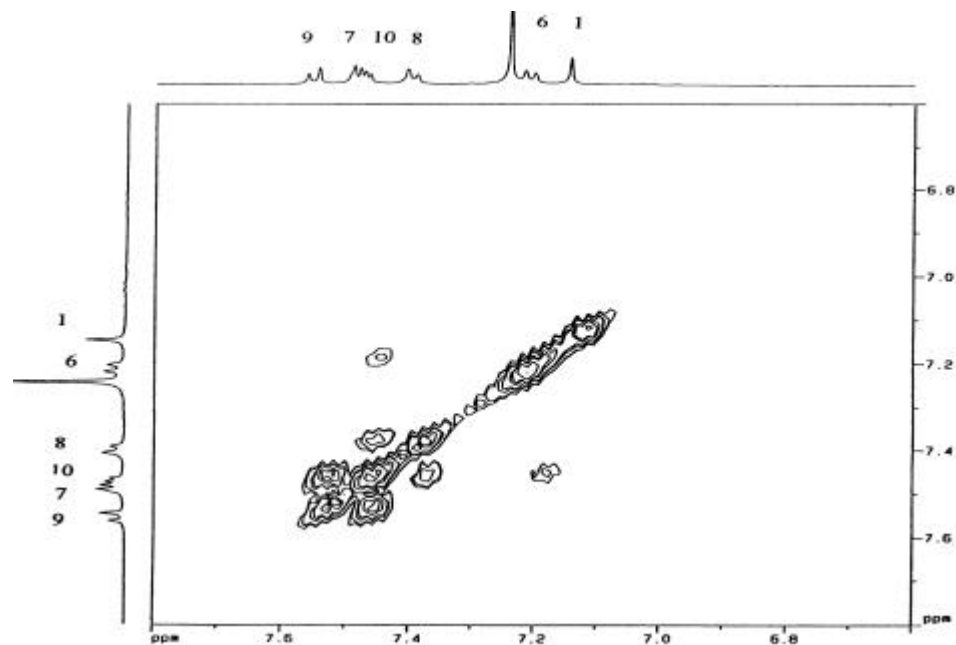
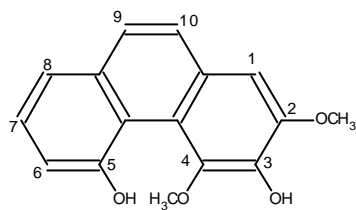


Chart 5 COSY spectrum of bulbophyllanthrin (31)

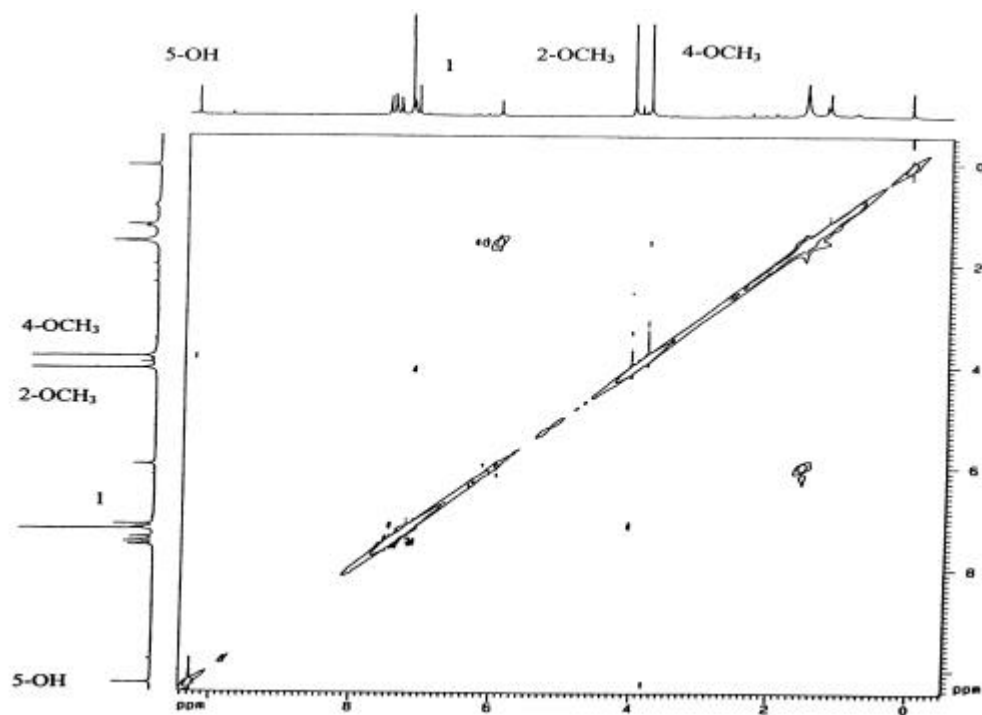


Chart 6 NOESY spectrum of bulbophyllanthrin (31)

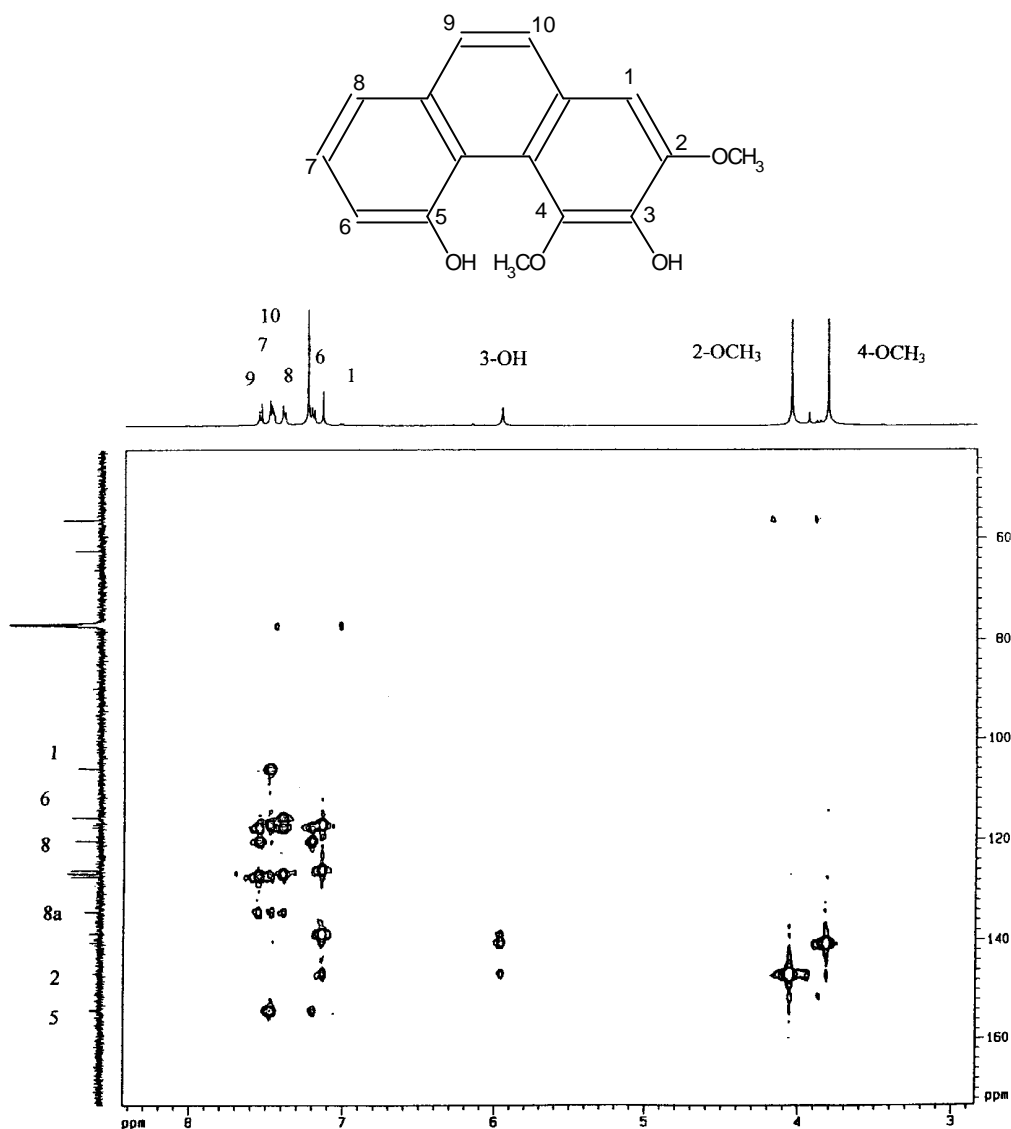


Chart 9 HMBC spectrum of bulbophyllanthrin (31)

Table 13. NMR spectral data of bulbophyllanthrin (31)

	¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC	
1	CH	7.15(<i>s</i>)	106.0		2-OCH ₃	C-2(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-10(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₂)
2	C		146.9			
3	C		138.9			
4	C		140.7			
4a	C		117.1			
4b	C		117.7			
5	C		154.3			
6	CH	7.21(<i>dd</i> , 7.4, 1.8)	115.7	H-7		C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃)
7	CH	7.49(<i>t</i> , 7.6, 7.5)	127.4	H-6, H-8		C-5(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
8	CH	7.40(<i>dd</i> , 7.6, 1.8)	120.3	H-7		C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		134.5			
9	CH	7.56(<i>d</i> , 8.8)	126.9	H-10		C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	7.48(<i>d</i> , 8.8)	126.2	H-9		C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₂)
10a	C		127.3			
2-OCH ₃	OCH ₃	4.07(<i>s</i>)	56.3	H-1		C-2(<i>J</i> ₃)
4-OCH ₃	OCH ₃	3.83(<i>s</i>)	62.3	5-OH		C-4(<i>J</i> ₃)
3-OH	OH	5.95(<i>s</i>)				C-2(<i>J</i> ₃), C-3(<i>J</i> ₂), C-4(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH	10.27(<i>s</i>)		4-OCH ₃		

Confusarin (29) 化學結構的決定

本化合物為淡黃色無晶型固體，與氯化鐵試劑反呈陽性反應，顯示具有 phenolic hydroxyl 基，經由 positive FABMS (Chart 10)顯示 $[M+H]^+$ 在 m/z 301。

UV 光譜(Chart 11)在 213、231、264、317、346 和 367 nm (log ϵ : 4.19、4.15、4.42、3.76、3.27 和 3.17)有最大吸收峰，為典型 phenanthrene 類化合物的吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 12)顯示有 5 個芳香環質子，包含 2 對 AB type 的質子吸收，其中 1 對是 9.12 和 7.25 為 H-5 和 H-6 之質子吸收訊號，另 1 對是 7.89 和 7.58 為 H-9 和 H-10 之質子吸收訊號，1 個單峰訊號 7.16 為 H-1 之質子；還有 3 個 phenolic methoxyl 質子 3.91、3.95 和 3.99，和 2 個 hydroxyl 質子 8.33 (br s)的吸收訊號。

由上述資料在與文獻^(165, 166)比對，確認此化合物結構為 2,7-di-hydroxy-3,4,8-trimethoxyphenanthrene，分子式為 $C_{17}H_{16}O_6$ 。首先在 *Eria confusa*⁽¹⁶⁵⁾發現，又名為 confusarin，石斛屬植物中，*D. chryseum*⁽⁸⁾、*D. chysotoxum*⁽¹⁰⁾和 *D. sonia*⁽⁶⁰⁾等亦有發現。結構如下：

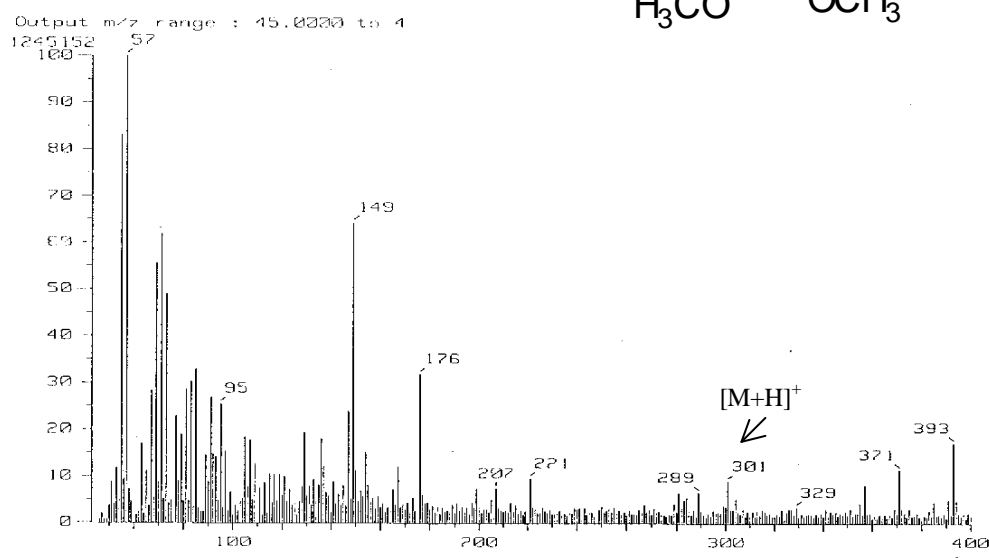
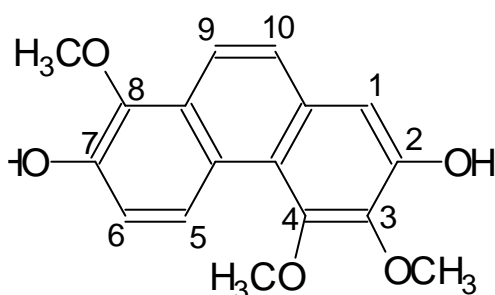


Chart 10 positive FABMS spectrum of confusarin (29)

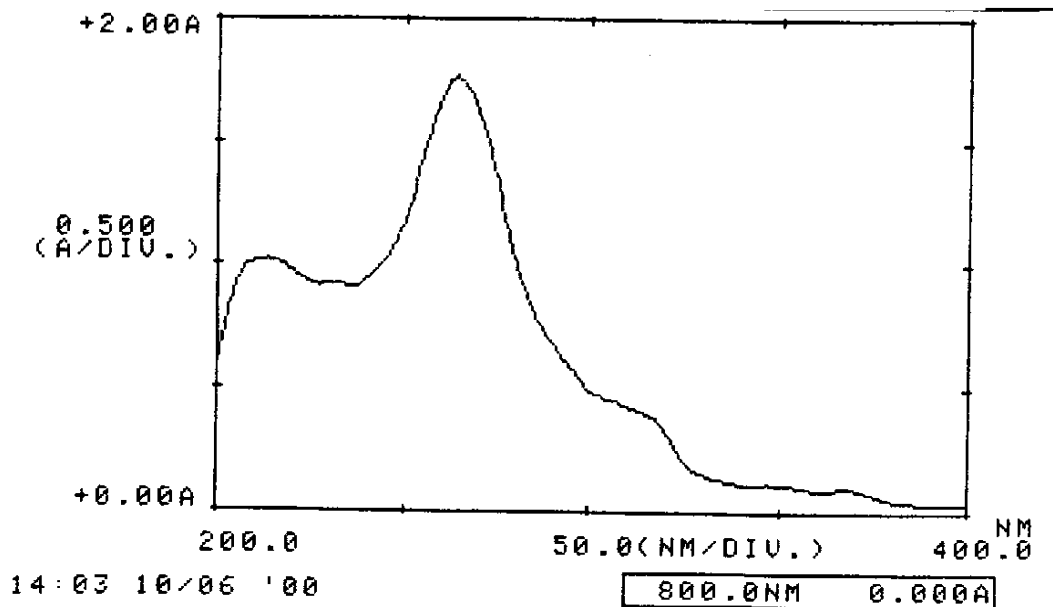


Chart 11 UV spectrum of confusarin (29)

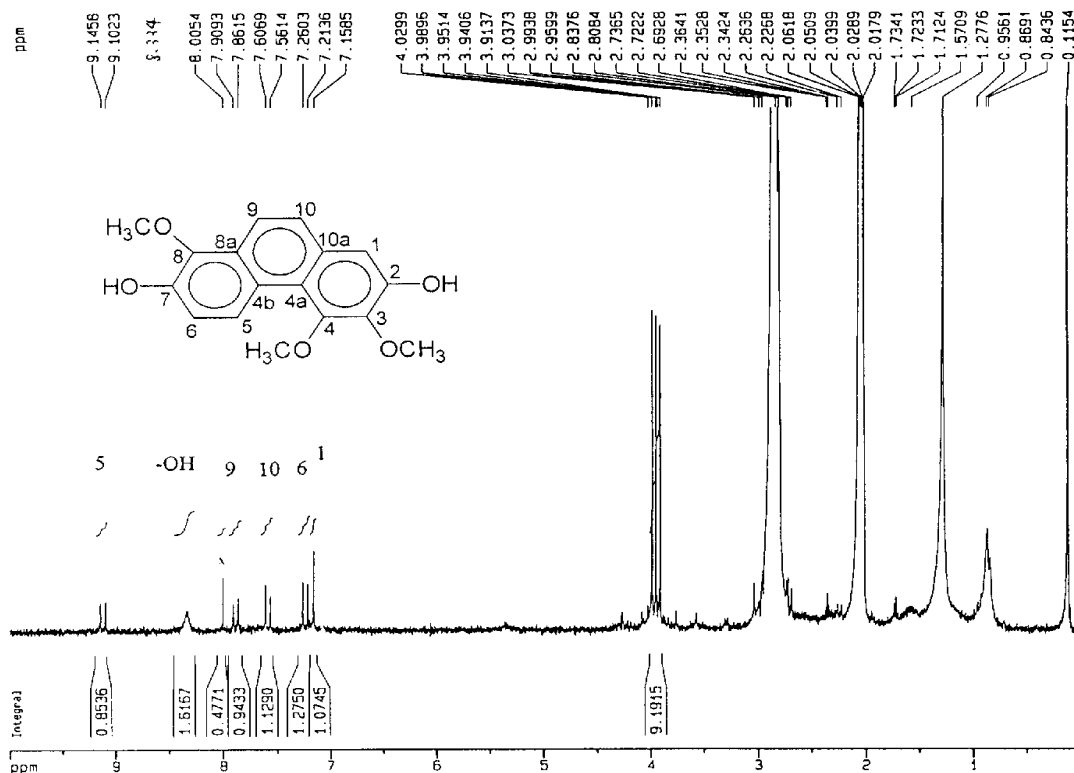


Chart 12 $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 200 MHz) spectrum of confusarin (29)

2,5-Dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (28) 化學結構的決定

本化合物為黃色晶體，經由 EIMS (Chart 13)顯示分子離子峰為 m/z 270。

IR 光譜(Chart 14)在 3368 和 3138 cm^{-1} 為 2 個 OH (phenolic hydroxyls)的吸收，1624、1565、1525 和 1466 為 benzene ring 的吸收，1276 和 1257 為醚類氧的特性吸收。UV 光譜(Chart 15)在 210、259、284sh、305、315、336、349 和 367 nm ($\log \epsilon$: 4.18、4.51、4.13、3.88、3.85、3.30、3.37 和 3.39)有最大吸收，為典型 phenanthrene 類化合物的吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 16)顯示有 6 個芳香環質子，其中有 1 對相互耦合成雙裂，7.56 和 7.44，耦合常數 8.8 Hz，為典型 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10 訊號；芳香族區域內還有 4 個質子的存在，包含 ABX system 的質子吸收訊號，7.22 (*dd*, $J=7.7, 1.5$ Hz, H-6), 7.40 (*dd*, $J=7.5, 1.5$ Hz, H-8), 7.48 (*t*, $J=7.7, 7.5$ Hz, H-7)，和 1 個單峰質子訊號 7.25 (H-1)；另外還有 4 個單峰吸收訊號：2 個為芳香環上之甲氧基 3.81 和 4.16，2 個 phenolic hydroxyl protons 6.00 (2-OH)和 10.21 (5-OH)。COSY (Chart 17)顯示 H-6、H-7 和 H-8 有相關，為 ABX system 中芳香環上的 3 個質子之吸收，另外 H-9 和 H-10 也有相關。由 NOESY 實驗(Chart 18)顯示 H-1 (7.15)和 H-6 (7.22)分別與 2-OH (6.00)和 5-OH (10.21)有相互關係，決定了 2-OH 和 5-OH 的位置；而 2-OH (6.00)和 5-OH (10.21)又分別與 3-OCH₃ (4.16)和 4-OCH₃ (3.81)有相關，決定了 3-OCH₃ 和 4-OCH₃ 的位置。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 19)顯示有 2 個 methoxyls (62.2 和 62.7)，6 個 methines (109.8、116.3、120.6、126.0、127.4 和 128.2)和 8 個四級碳(117.0、118.0、131.0、134.3、140.7、147.1、148.0 和 153.9) HMQC 光譜(Chart 20)決定了 6 個 methines (109.8、116.3、120.6、126.0、127.4 和 128.2)分別為 C-1、C-6、C-8、C-10、C-7 和 C-9，2 個 methoxyls (62.2 和 62.7)為 3-OCH₃ 和 4-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 21)來看四級碳的位置：芳香環上質子 H-1 (7.25)與 C-2 (148.0)、C-3 (140.7)、C-4a (117.0)和 C-10 (126.0)有長距離的關係，H-6 (7.22)與 C-4b (118.0)、C-5 (153.9)和 C-8 (120.6)有相關，H-7 (7.48)與 C-5 (153.9)和 C-8a (134.3)有相關，H-8 (7.40)與 C-4b (118.0)、C-6 (116.3)、C-8a (134.3)和 C-9 (128.2)有相關，H-9 (7.56)與 C-4b (118.0)、C-8 (120.6)、C-8a (134.3) 和 C-10a (131.0)有相關，H-10 (7.44)與 C-1 (109.8)、C-4a (117.0)、C-8a

(134.3) 和 C-10a (131.0)有相關；此外 phenolic hydroxyl 2-OH 與 C-1 (109.8)、C-2 (148.0)和 C-3 (140.7)有相關，2 個 methoxyls，3-OCH₃ (4.16)和 4-OCH₃ (3.81)分別與 C-3 (140.7)和 C-4 (147.1)相關，因此決定所有碳的位置。

由上述資料，整理如Table 14，推定此化合物結構為2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene，分子式為 C₁₆H₁₄O₄。此化合物在 1999 年被 Estrada, S.⁽¹⁶⁷⁾由 *Maxillaria densa* 植物首次分離發現，但是依其報導氫譜數據 H-1 (7.22, *s*)和 H-6 (7.25, *dd*, *J*=7.65, 1.5 Hz)及 3-OCH₃ (3.97)和 4-OCH₃ (4.10)可能有誤，經本實驗進一步利用 2D: HMQC, COSY 及 NOESY 等 NMR 技術印證後，應修正為 H-1 (7.25, *s*), H-6 (7.22, *dd*, *J*=7.65, 1.5 Hz), 3-OCH₃ (4.10), 4-OCH₃ (3.81)，此外 C-2 (147.1)和 C-4 (148.0)也有同樣的情況，經 HMBC 光譜 (Chart 21)印證後，修正為 C-2 (148.0)和 C-4 (147.1)。

此化合物是石斛屬植物首次發現，且為第二次被報導。結構如下：

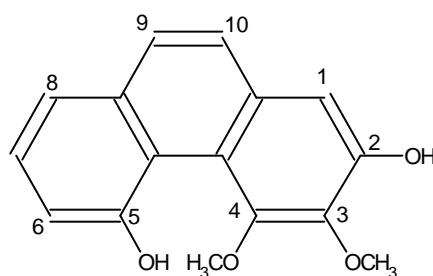


Table 14. NMR spectral data of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

		¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC
1	CH	7.25(<i>s</i>)	109.8		2-OH	C-2(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-10(<i>J</i> ₃)
2	C		148.0			
3	C		140.7			
4	C		147.1			
4a	C		117.0			
4b	C		118.0			
5	C		153.9			
6	CH	7.22(<i>dd</i> , 7.7, 1.5)	116.3	H-7	5-OH	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃)
7	CH	7.48(<i>t</i> , 7.7, 7.5)	127.4	H-6, H-8		C-5(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
8	CH	7.40(<i>dd</i> , 7.5, 1.5)	120.6	H-7		C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		134.3			
9	CH	7.56(<i>d</i> , 8.8)	128.2	H-10		C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	7.44(<i>d</i> , 8.8)	126.0	H-9		C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₂)
10a	C		131.0			
3-OCH ₃	OCH ₃	4.16(<i>s</i>)	62.2		2-OH	C-3(<i>J</i> ₃)
4-OCH ₃	OCH ₃	3.81(<i>s</i>)	62.7		5-OH	C-4(<i>J</i> ₃)
2-OH	OH	6.00(<i>s</i>)			H-1, 3-OCH ₃	C-1(<i>J</i> ₃), C-2(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH	10.21(<i>s</i>)			4-OCH ₃ , H-6	C-5(<i>J</i> ₂), C-6(<i>J</i> ₃)

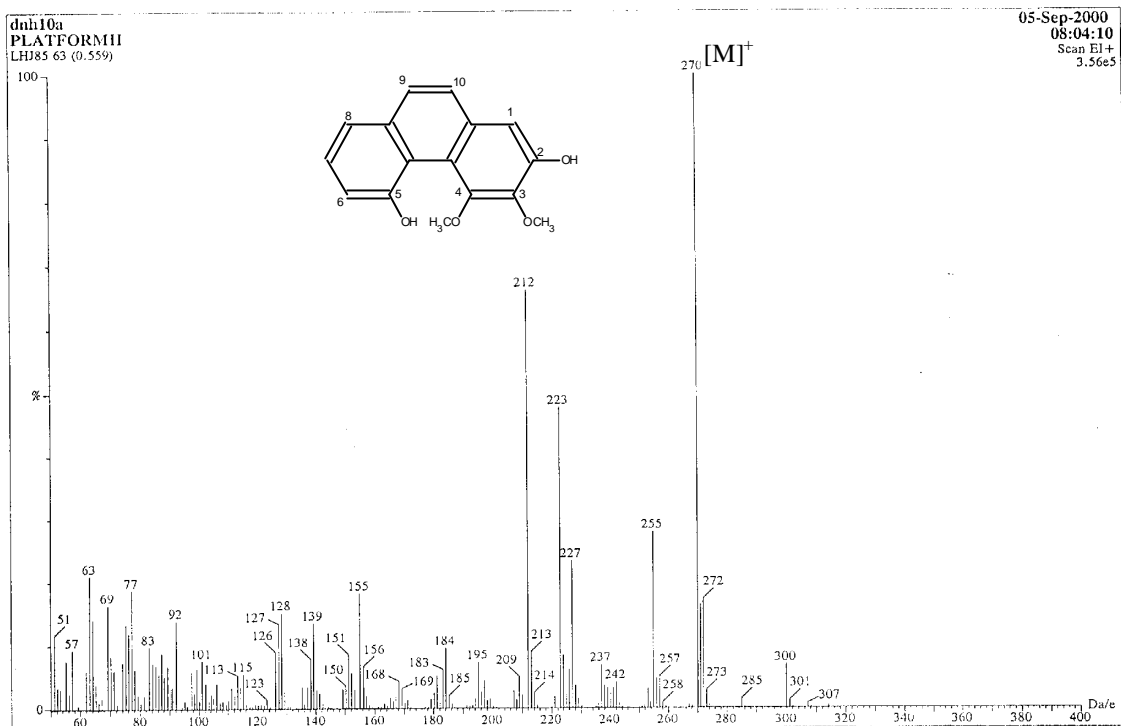


Chart 13 EIMS (70 eV) spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (28)

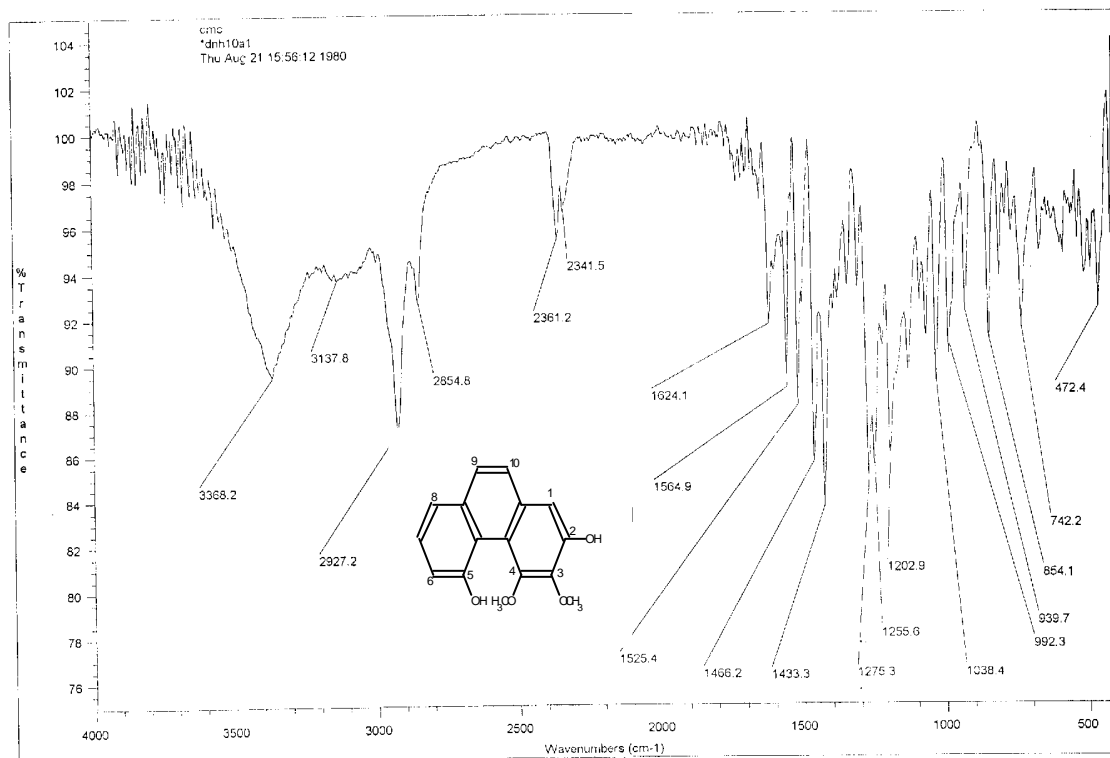


Chart 14 IR spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (28)

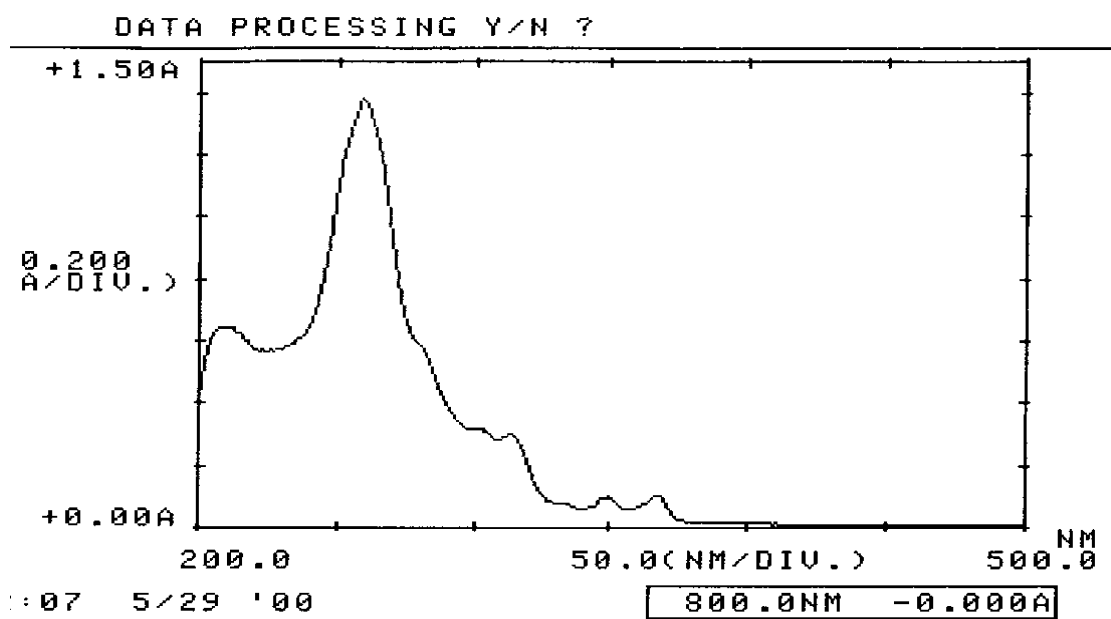


Chart 15 UV spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

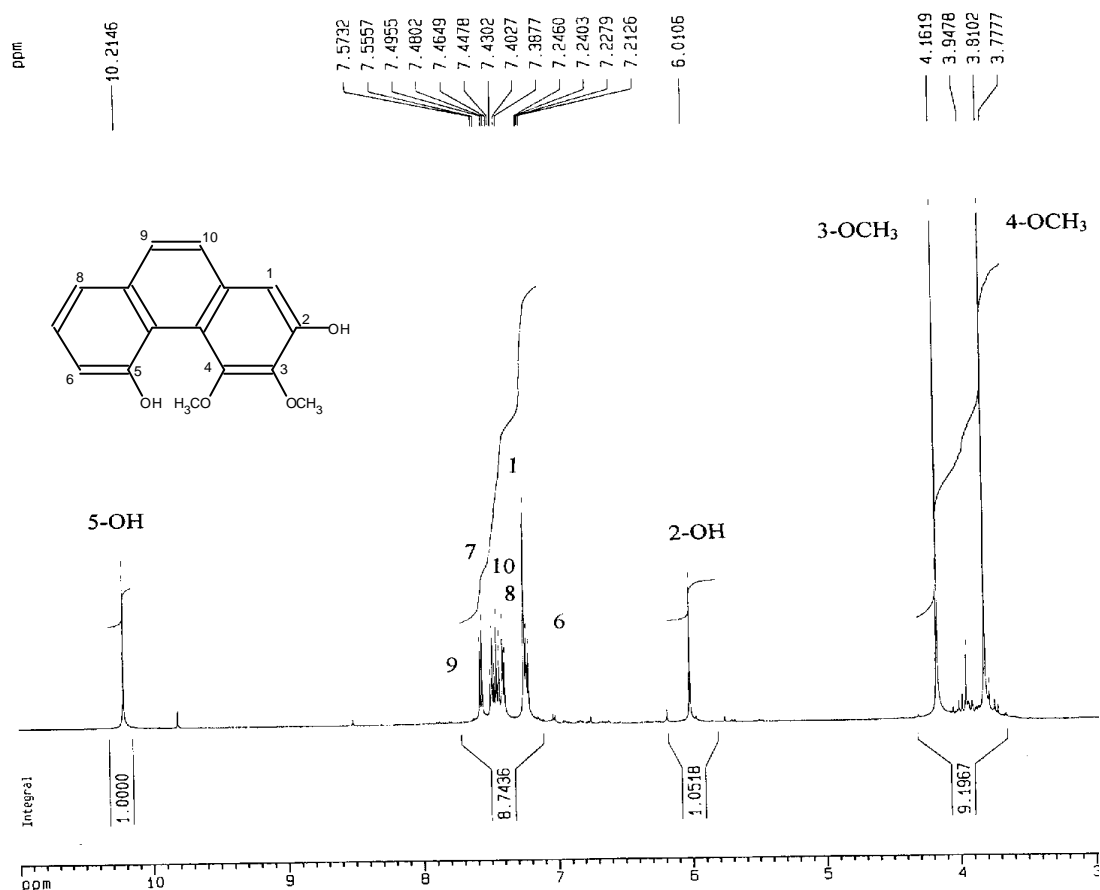


Chart 16 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

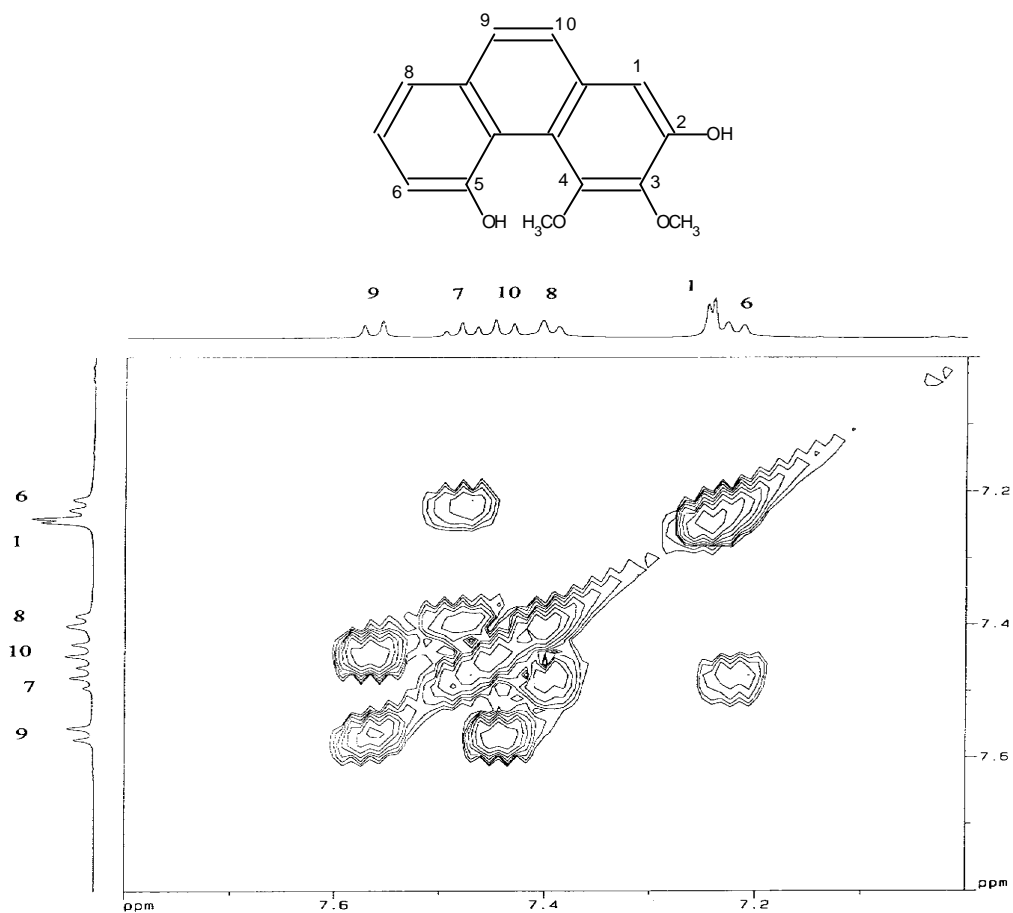


Chart 17 COSY spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (28)

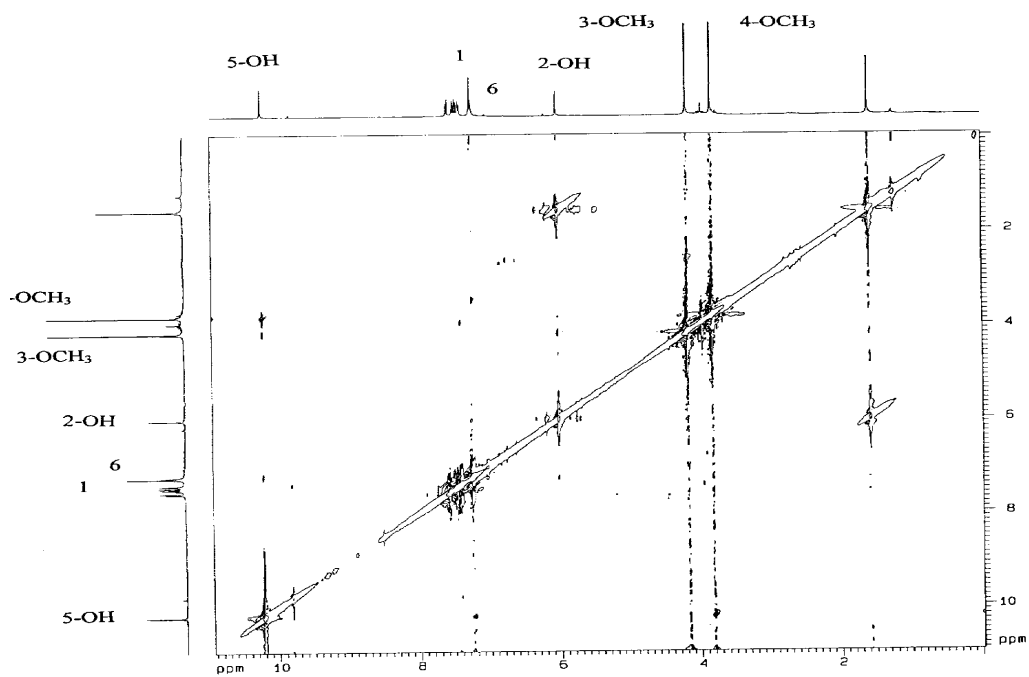


Chart 18 NOESY spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (28)

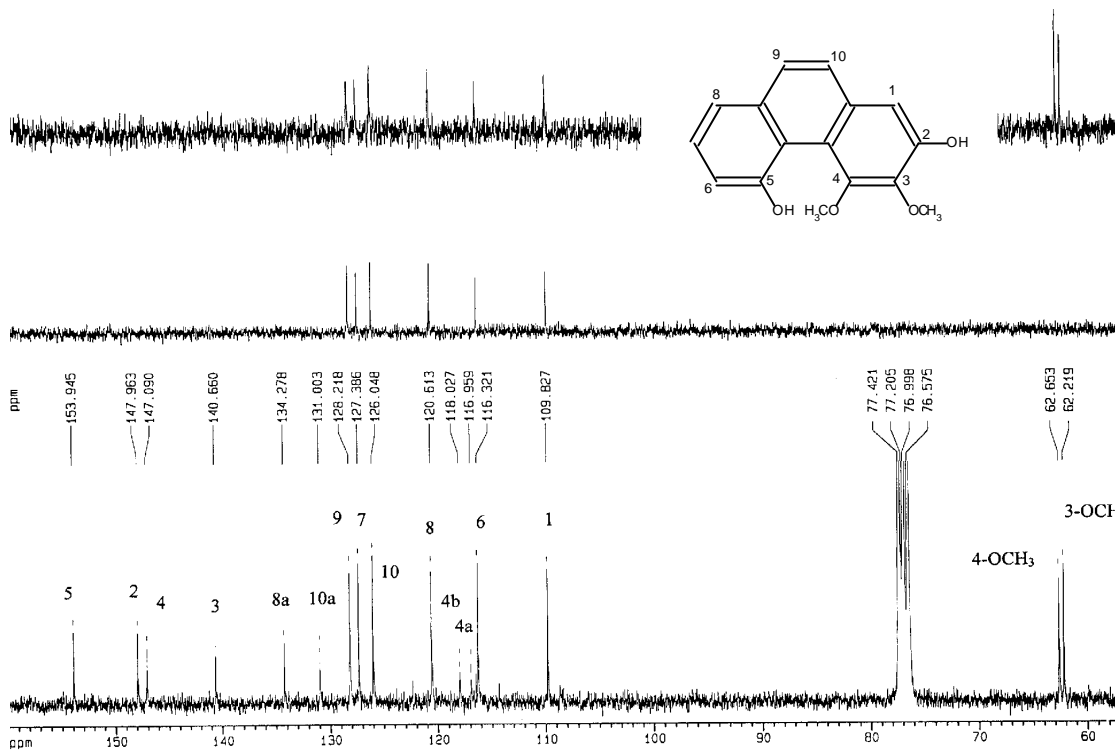


Chart 19 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

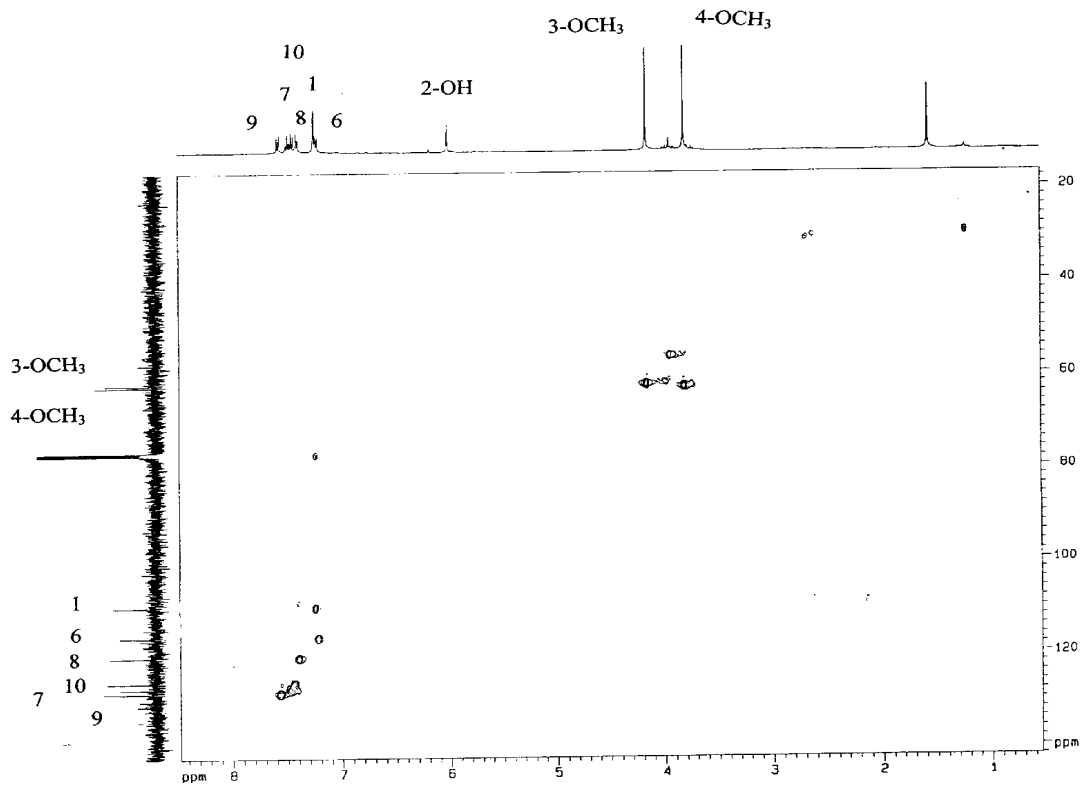


Chart 20 HMQC spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

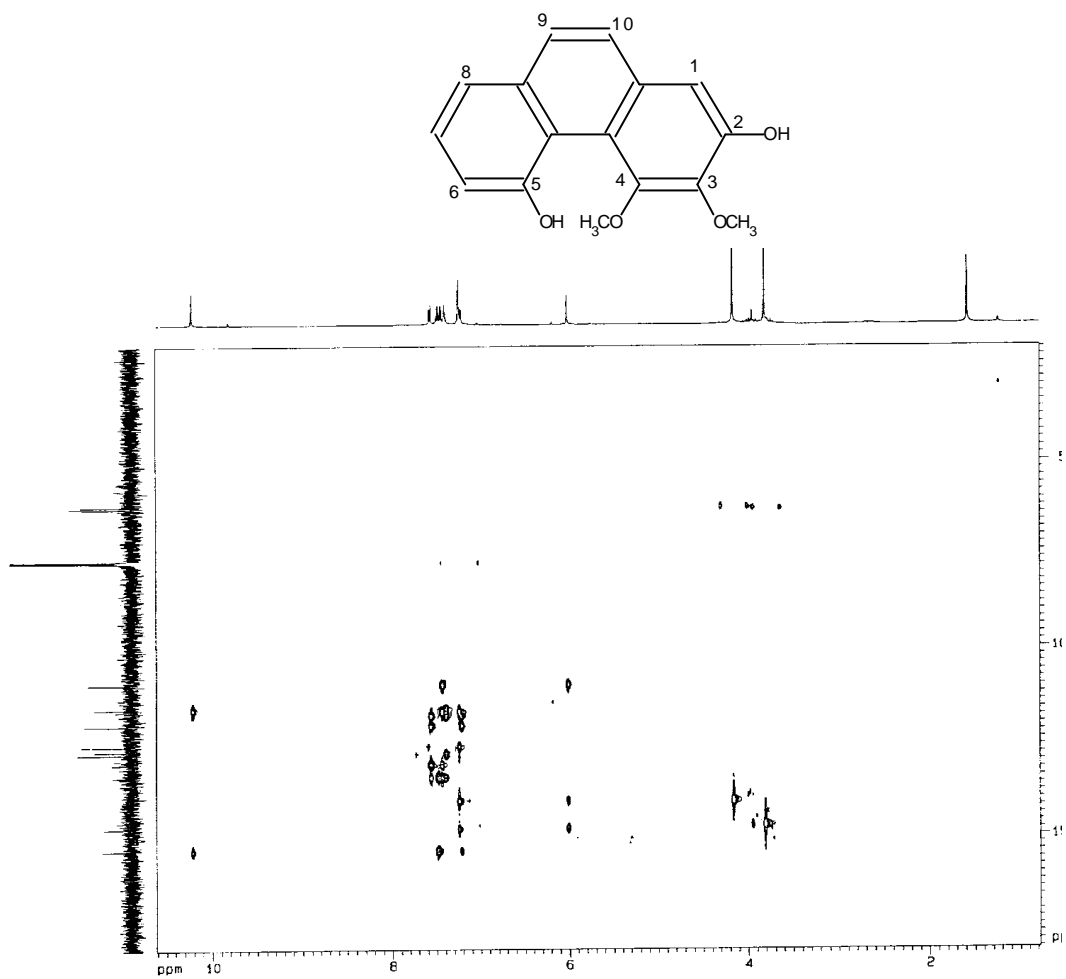


Chart 21 HMBC spectrum of 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene (**28**)

Nakaharain (25) 化學結構的決定

本化合物為淡黃色固體，經由 EIMS (Chart 22)顯示分子量為 m/z 314，HREIMS $[M]^+$ m/z 314.1146，推測其分子式為 $C_{18}H_{18}O_5$ (required 314.1154)。

IR 光譜(Chart 24)在 3131 cm^{-1} 為 OH 吸收，1591、1558 和 1460 為 benzene ring 的吸收，1302 和 1262 為醚類氧的吸收。UV 光譜在 215、256、285、308、320、350 和 368 nm ($\log \epsilon$: 4.00、4.34、3.99、3.67、3.71、3.02 和 3.01)為 phenanthrene 類化合物的典型吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 25)顯示 7.60 和 7.93 互相耦合成雙裂，耦合常數 $J=9.1\text{ Hz}$ ，分別為鄰位的芳香環質子 H-9 和 H-10；芳香族區域內具有 ABX system 典型的吸收訊號；7.22 (dd , $J=7.7, 1.3\text{ Hz}$, H-6), 7.41 (dd , $J=7.7, 1.1\text{ Hz}$, H-8), 7.51 (t , $J=7.7\text{ Hz}$, H-7)；此外 10.31 為 5-OH 吸收，還有 4 個單峰吸收 3.77、4.01、4.06 和 4.12 為 4 個甲氧基的吸收訊號。COSY(Chart 26)顯示 H-9 和 H-10 有相關，H-6、H-7 和 H-8 有相關，此為 ABX system 中芳香環的 3 個質子之吸收。由 NOESY 實驗(Chart 27)顯示 H-10 (7.93)與甲氧基(4.01)有相互關連，決定為 1-OCH₃，5-OH (10.31)決定 4-OCH₃ (3.77)，而 4-OCH₃ 與 3-OCH₃ (4.12)有相關，由此決定 4 個甲氧基質子的位置。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 28)顯示有 4 個 methoxyls (61.4、61.8、62.2 和 62.9)，5 個 methines (116.4、119.5、120.4、127.8 和 128.0) 和 9 個四級碳(117.9、119.5、124.6、135.0、144.1、144.7、145.9、146.5、和 154.5)。HMQC 光譜決定了 5 個 methines (116.4、119.5、120.4、127.8 和 128.0)為 C-6、C-10、C-8、C-9 和 C-7，4 個 methoxyls (61.4、61.8、62.2 和 62.9)為 2-OCH₃、1-OCH₃、3-OCH₃ 和 4-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 29)來看四級碳的位置，芳香環上質子 H-6 (7.22)與 C-4b (117.9)、C-5 (154.5)和 C-8 (120.4)有長距離的關係，H-7 (7.51)與 C-5 (154.5)、C-6 (116.4)和 C-8a (135.0)有相關，H-8 (7.41)與 C-4b (117.9)、C-7 (128.0)、C-8a (135.0) 和 C-9 (127.8)有相關；另外 2 個 olefinic protons，H-9 (7.60) 與 C-4b (117.9)、C-8 (120.4)、C-8a (135.0)和 C-10 (124.6)有相關，H-10 (7.93) 與 C-1 (145.9)、C-4a (119.5)、C-8a (135.0)和 C-10a (124.6)有相關；此外 4 個 methoxyls，1-OCH₃ (4.01)、2-OCH₃ (4.06)、3-OCH₃ (4.12) 和 4-OCH₃ (3.77)分別與 C-1 (145.9)、C-2 (144.7)、C-3 (146.5)和 C-4 (144.1)相關，因此推定所有碳的位置。

由上述資料，整理如 Table 15，鑑定此化合物結構為 5-hydroxy-

1,2,3,4-tetramethoxyphenanthrene，是一個新化合物，命名為 nakaharain。

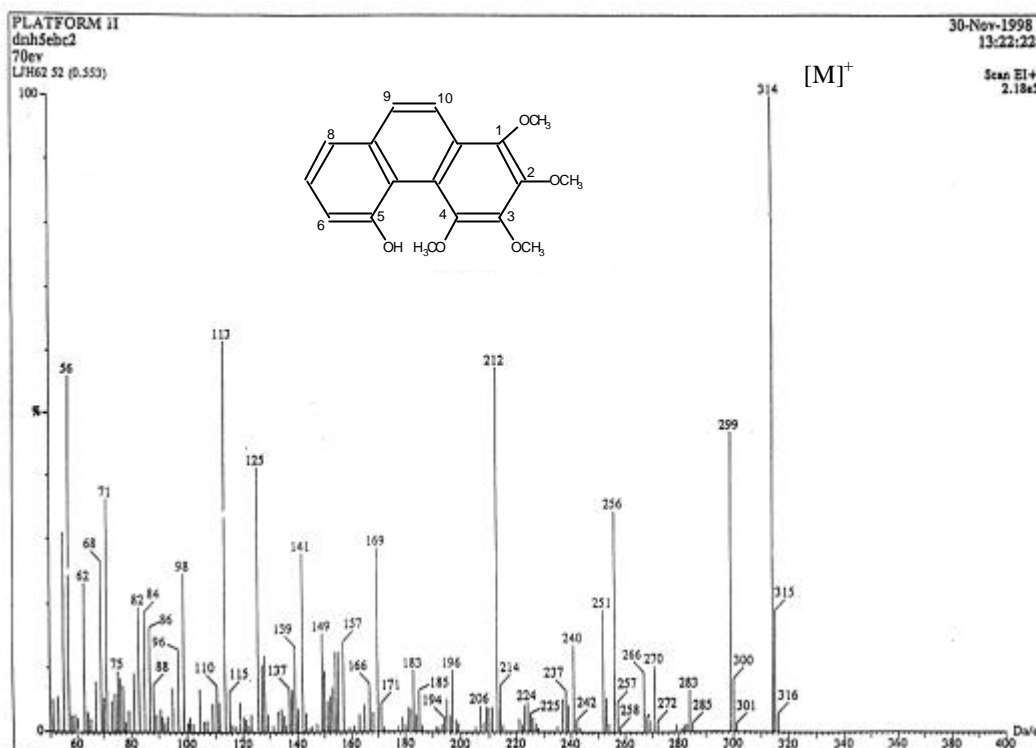


Chart 22 EIMS (70 eV) spectrum of nakaharain (25)

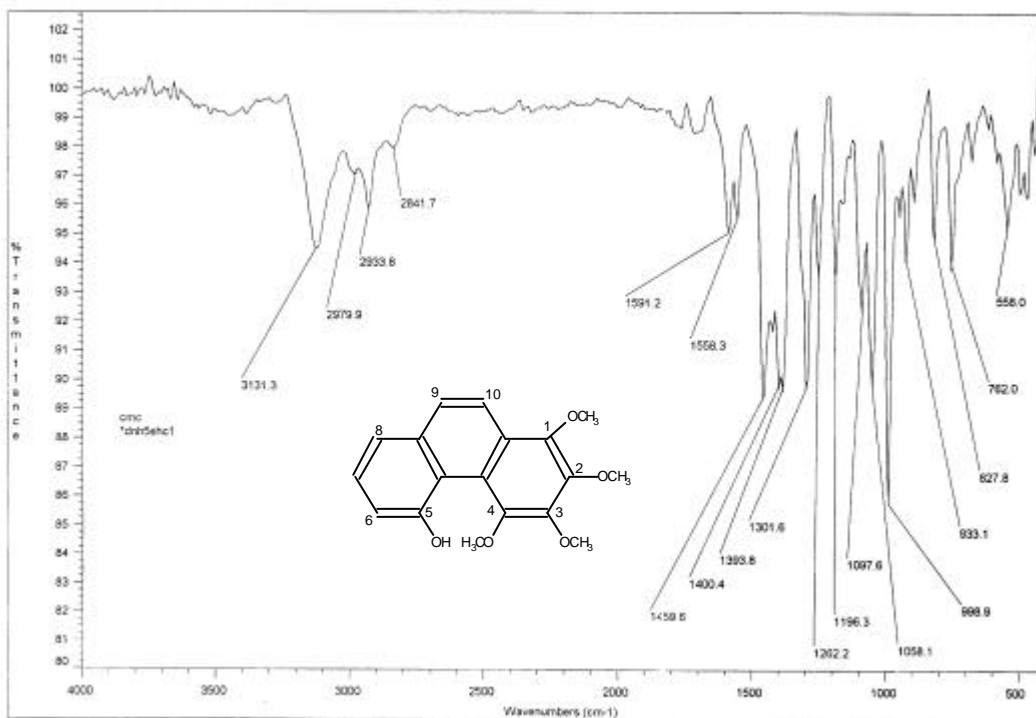


Chart 23 IR spectrum of nakaharain (25)

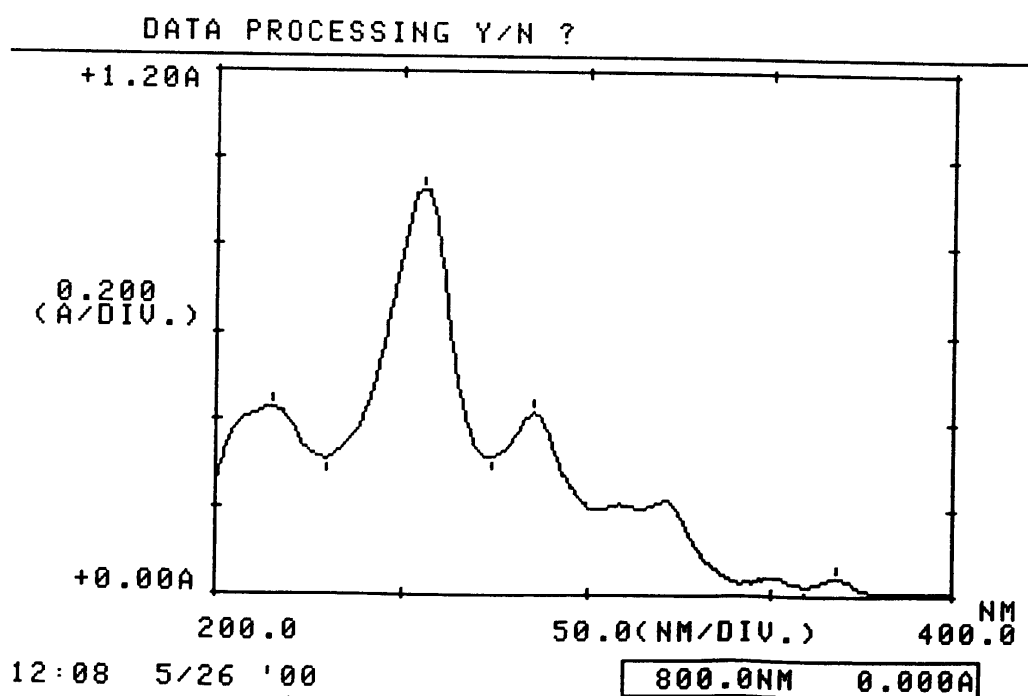


Chart 24 UV spectrum of nakaharain (25)

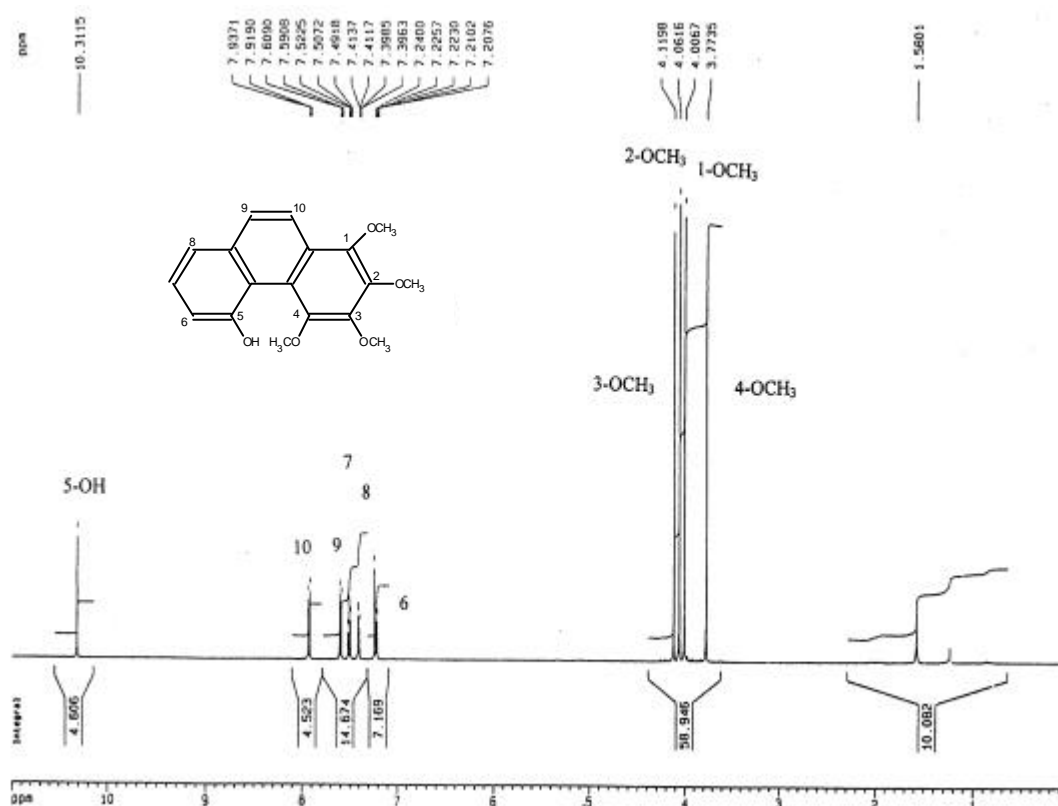


Chart 25 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) spectrum of nakaharain (25)

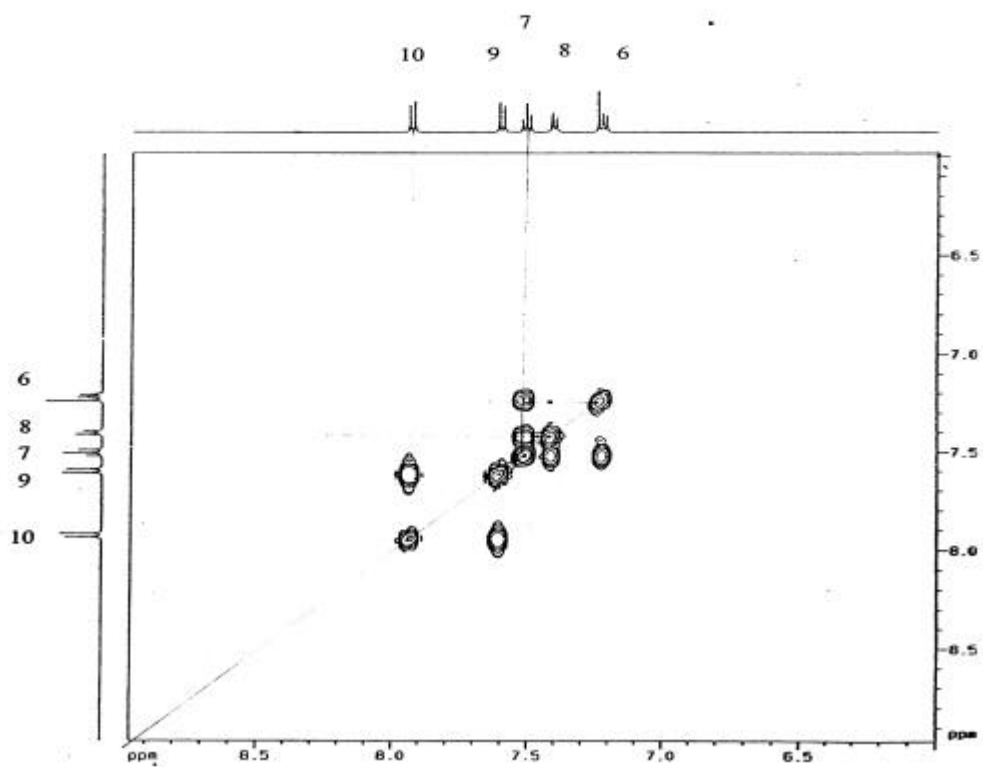
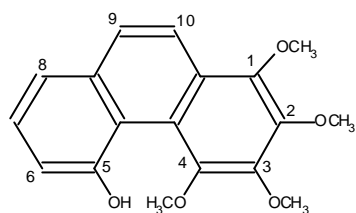


Chart 26 ^1H - ^1H COSY spectrum of nakaharain (**25**)

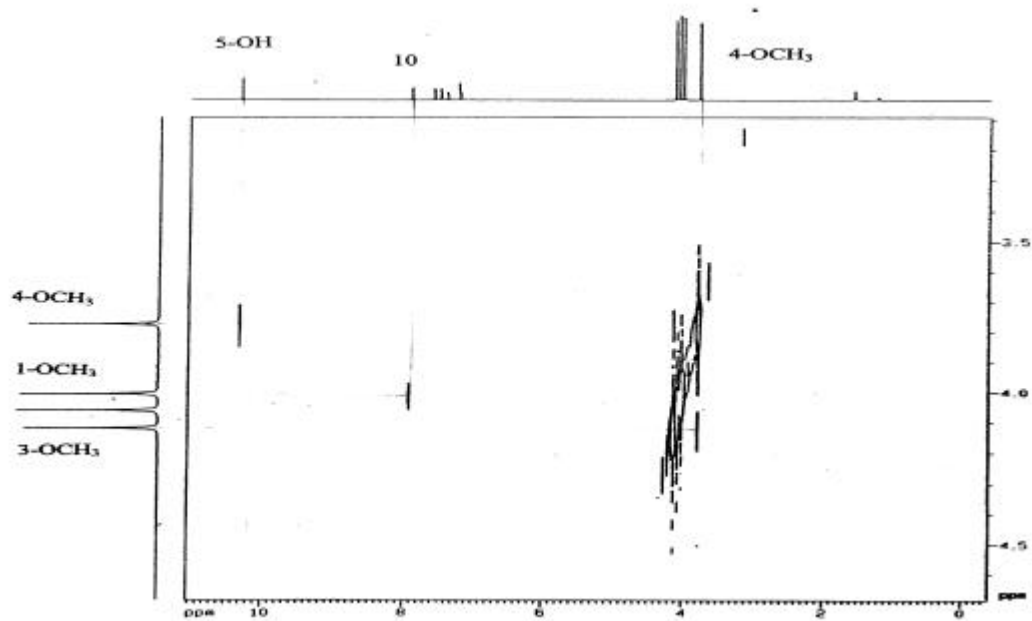


Chart 27 NOESY spectrum of nakaharain (**25**)

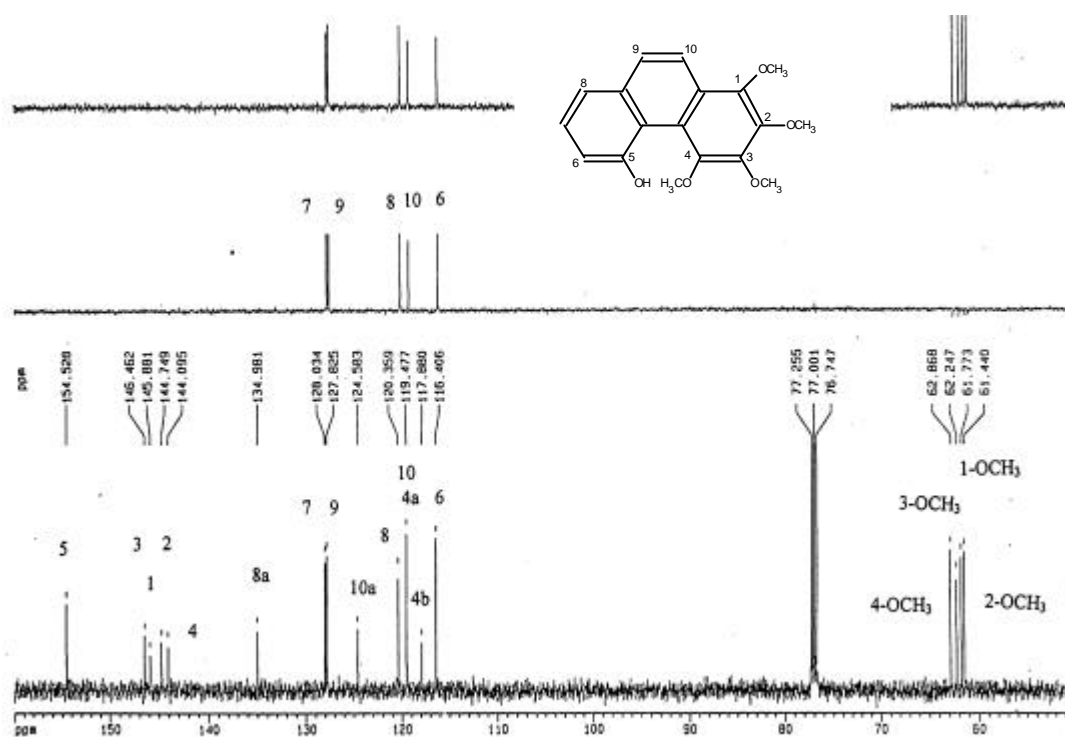


Chart 28 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) spectrum of nakaharain (25)

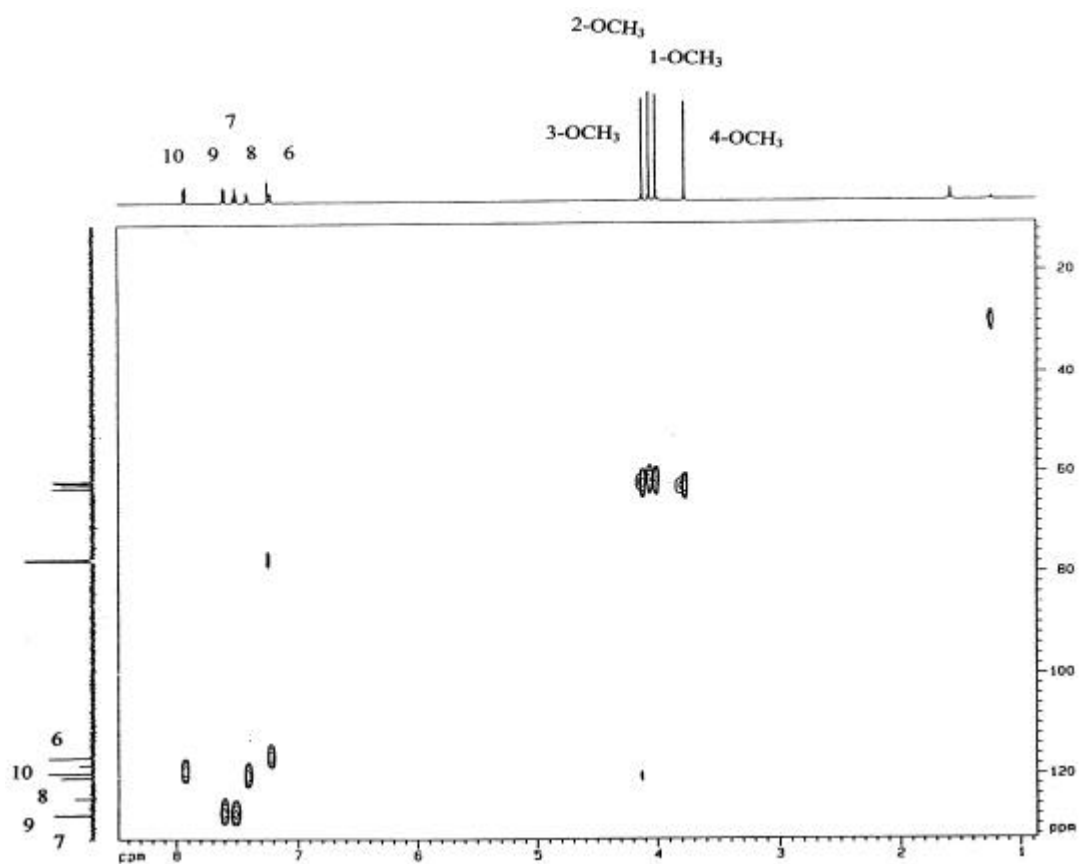


Chart 29 HMQC spectrum of nakaharain (25)

結構如下：

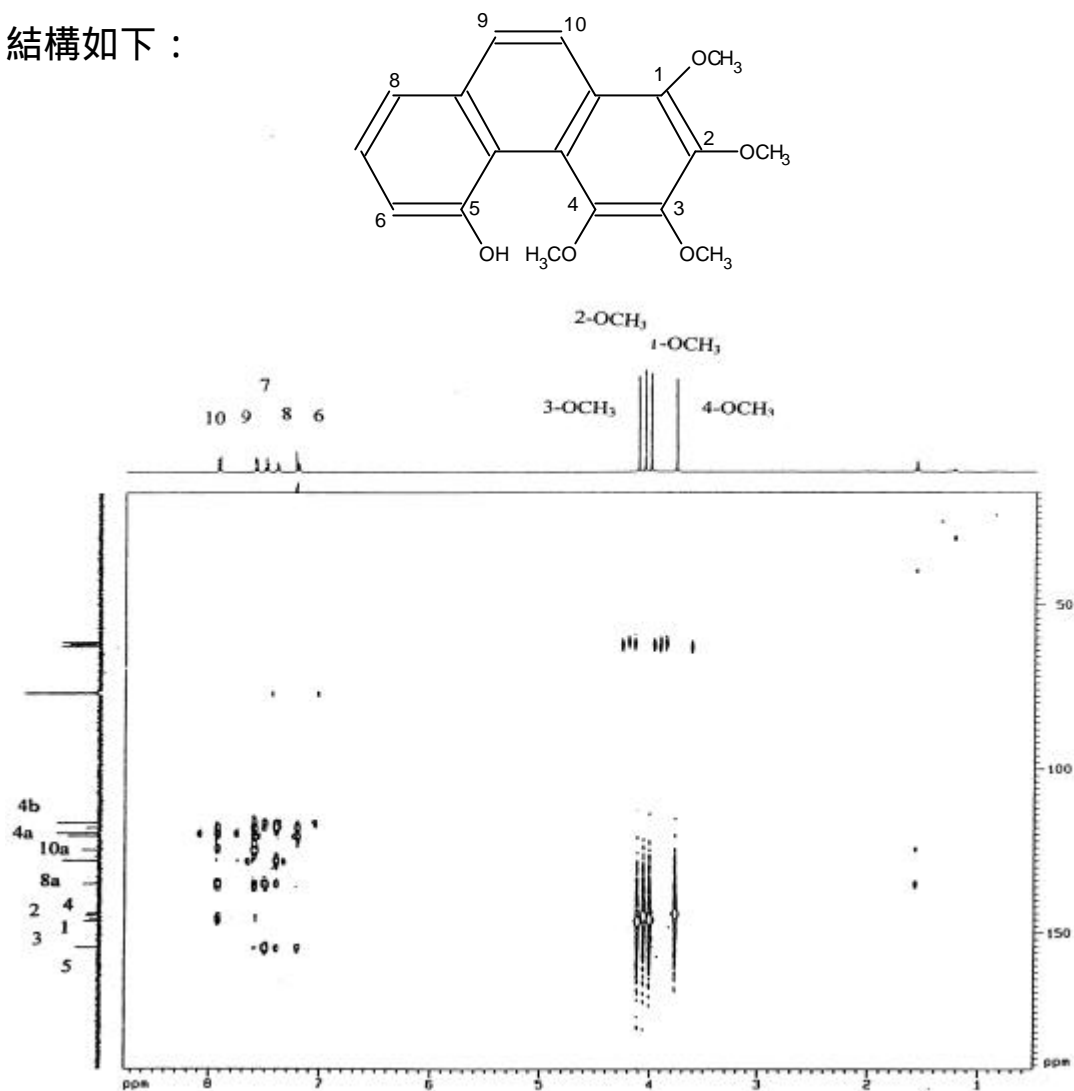


Chart 30 HMBC spectrum of nakaharain (25)

Table 15. NMR spectral data of nakaharain (25)

	¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC
1	C	145.9			
2	C	144.7			
3	C	146.5			
4	C	144.1			
4a	C	119.5			
4b	C	117.9			
5	C	154.5			
6	CH	7.22(<i>dd</i> , 7.7, 1.3)	116.4	H-7, H-8	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃)
7	CH	7.51(<i>t</i> , 7.7)	128.0	H-6, H-8	C-5(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₂), C-8a(<i>J</i> ₃)
8	CH	7.41(<i>dd</i> , 7.7, 1.1)	120.4	H-6, H-7	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₄), C-7(<i>J</i> ₂), C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C	135.0			
9	CH	7.60(<i>d</i> , 9.1)	127.8	H-10	C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	7.93(<i>d</i> , 9.1)	119.5	H-9	C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₂)
10a	C	124.6			
1-OCH ₃	OCH ₃	4.01(<i>s</i>)	61.8	H-10	C-1(<i>J</i> ₃)
2-OCH ₃	OCH ₃	4.06(<i>s</i>)	61.4		C-2(<i>J</i> ₃)
3-OCH ₃	OCH ₃	4.12(<i>s</i>)	62.2	4-OCH ₃	C-3(<i>J</i> ₃)
4-OCH ₃	OCH ₃	3.77(<i>s</i>)	62.9	3-OCH ₃ , 5-OH	C-4(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH	10.31(<i>s</i>)		4-OCH ₃	

Nudol (30) 化學結構的決定

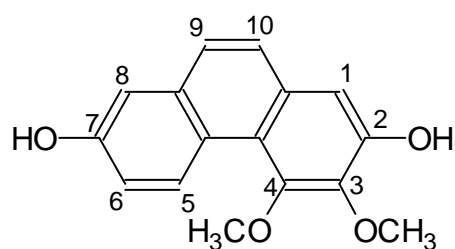
本化合物為淡黃色無晶型，與氯化鐵試劑反應為正反應，顯示具有 phenolic hydroxyl 基，經由 EIMS (Chart 31)顯示分子量為 m/z 270。

IR 光譜(Chart 32)在 3418 cm^{-1} (broad band)為 phenolic hydroxyl (OH)的吸收，1613、1572、1467 和 1447 為 benzene ring 的吸收，1263 為醚類氧的吸收。UV 光譜(Chart 33)在 213、231、259、346 和 365 nm ($\log \epsilon$: 3.91、3.84、4.20、2.90 和 2.87)有最大吸收，為典型 phenanthrene 類化合物的吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 34)顯示有 6 個芳香環質子，其中有 1 對相互耦合成雙裂，7.48 和 7.51，耦合常數 9.0 Hz，為典型 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10，1 組 ABX system 的質子吸收訊號，7.17 (*dd*, $J=9.2, 2.7$ Hz, H-6)，7.22 (*d*, $J=2.7$ Hz, H-8)，9.30 (*d*, $J=9.2$ Hz, H-5)，和 1 個單峰質子訊號 7.13 (H-1)；另外還有 4 個單峰吸收訊號：2 個為芳香環上之甲氧基 3.95 和 3.98，2 個 phenolic hydroxyl protons 8.46 和 8.80 的吸收訊號。

COSY (Chart 35)顯示 H-5、H-6 和 H-8 有相關，為 ABX system 中芳香環上的 3 個質子之吸收，另外 H-9 和 H-10 也有相關。另外由 NOESY 實驗(Chart 36)來決定 2 個為芳香環上之甲氧基和 2 個 phenolic hydroxyl protons 的位置：H-1 與 H-10 和 2-OH 有相互關係，決定為 2-OH 的位置為 8.46，H-5 與 H-6 和 4-OCH₃ 有相關，決定 4-OCH₃ 為 3.83，H-6 與 H-5 和 7-OH 有相關，決定 7-OH 為 8.80，而 3-OCH₃ 只好定為 3.98。

綜合由上述資料，整理如 Table 16，並與文獻值^(166, 168)比對，確定為 2,7-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene，分子式為 C₁₆H₁₄O₄。此化合物首先在 *Eulophia nuda*⁽¹⁶⁸⁾發現，命名為 nudol，在石斛屬中 *D. rotundatum*⁽⁵⁸⁾和 *D. sonia*⁽⁶⁰⁾也有發現。結構如下：



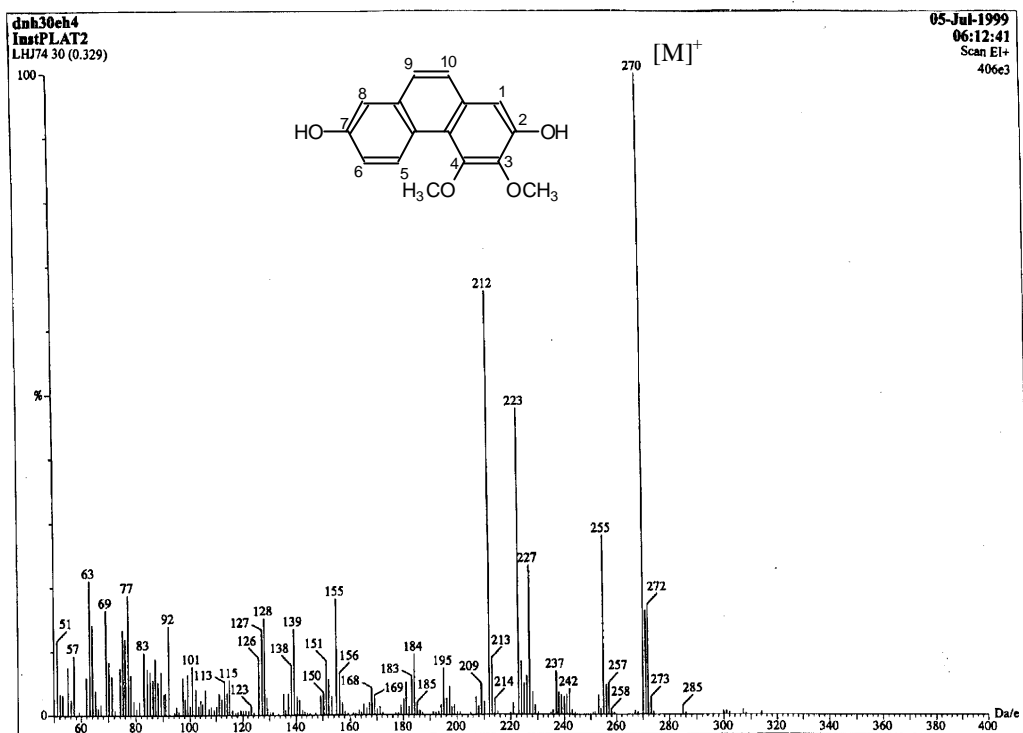


Chart 31 EIMS (70 eV) spectrum of nudol (30)

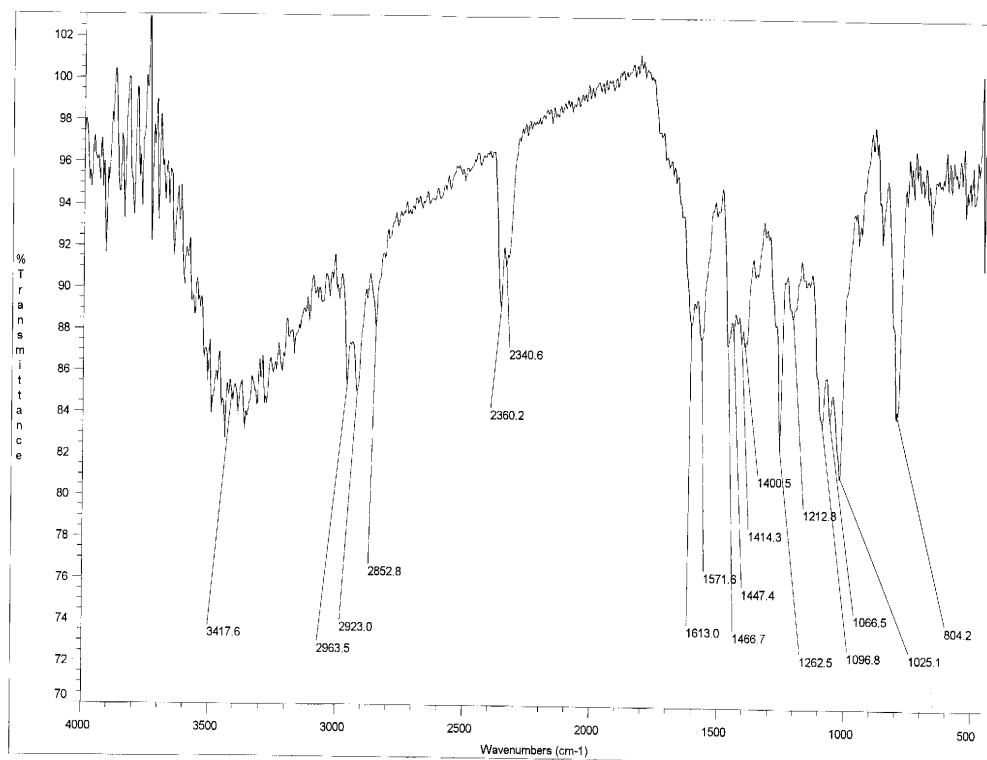


Chart 32 IR spectrum of nudol (30)

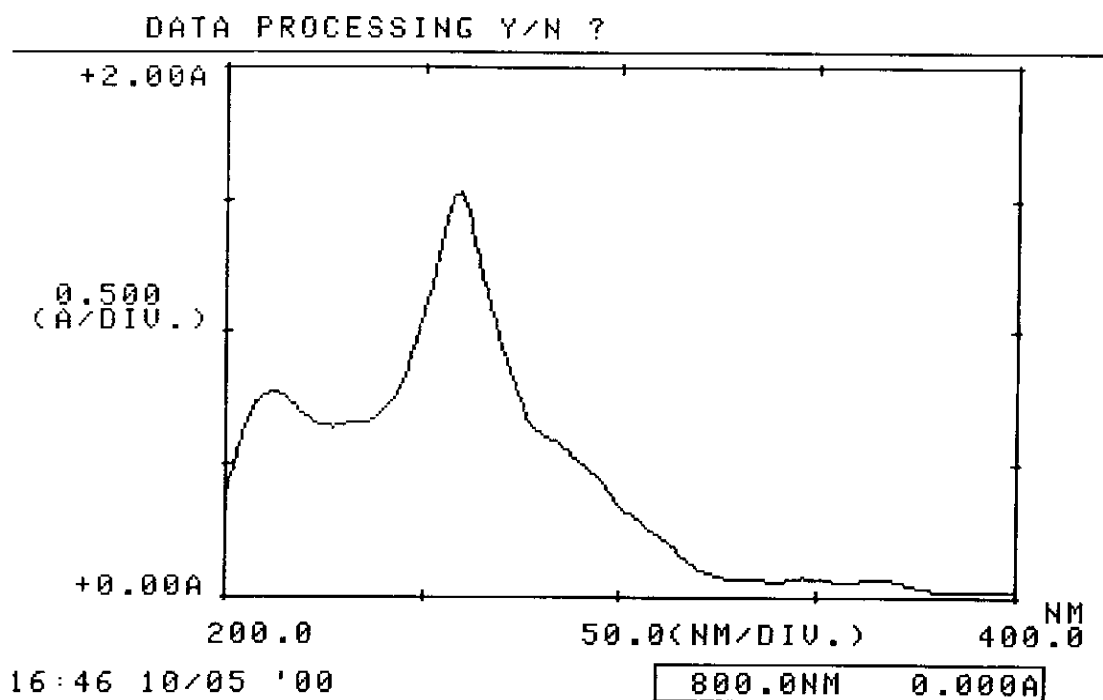


Chart 33 UV spectrum of nudol (**30**)

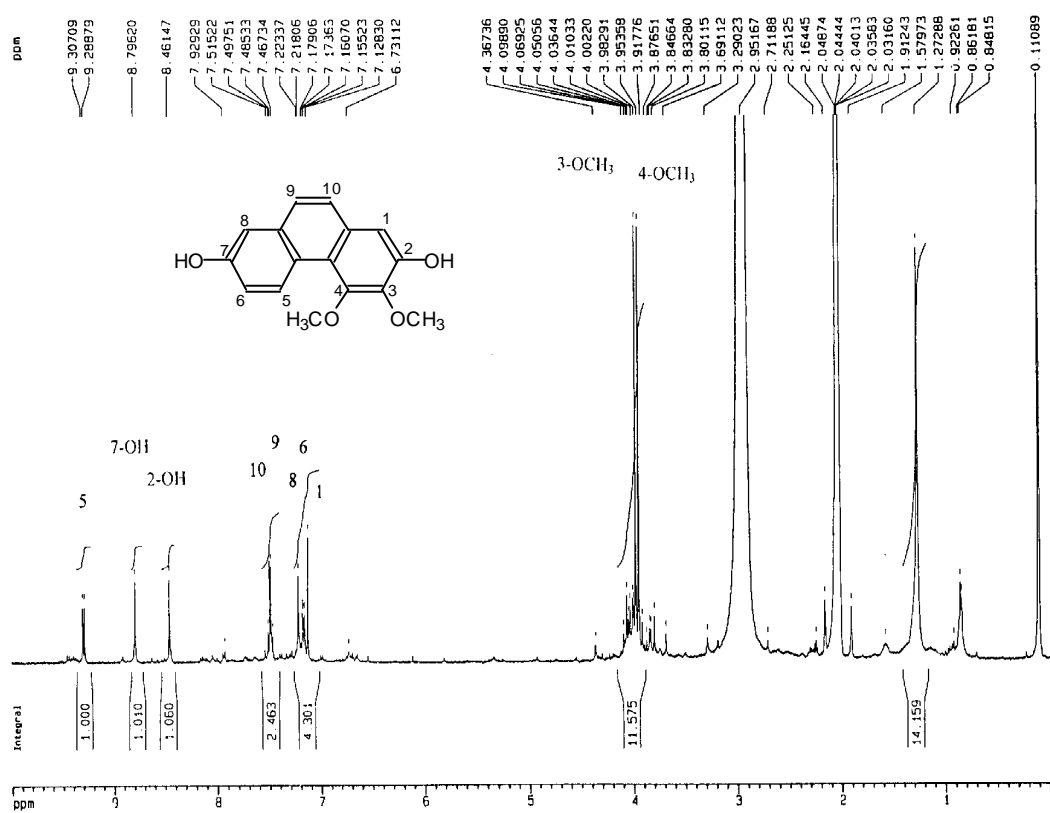


Chart 34 ¹H-NMR (acetone-*d*₆, 200 MHz) spectrum of nudol (**30**)

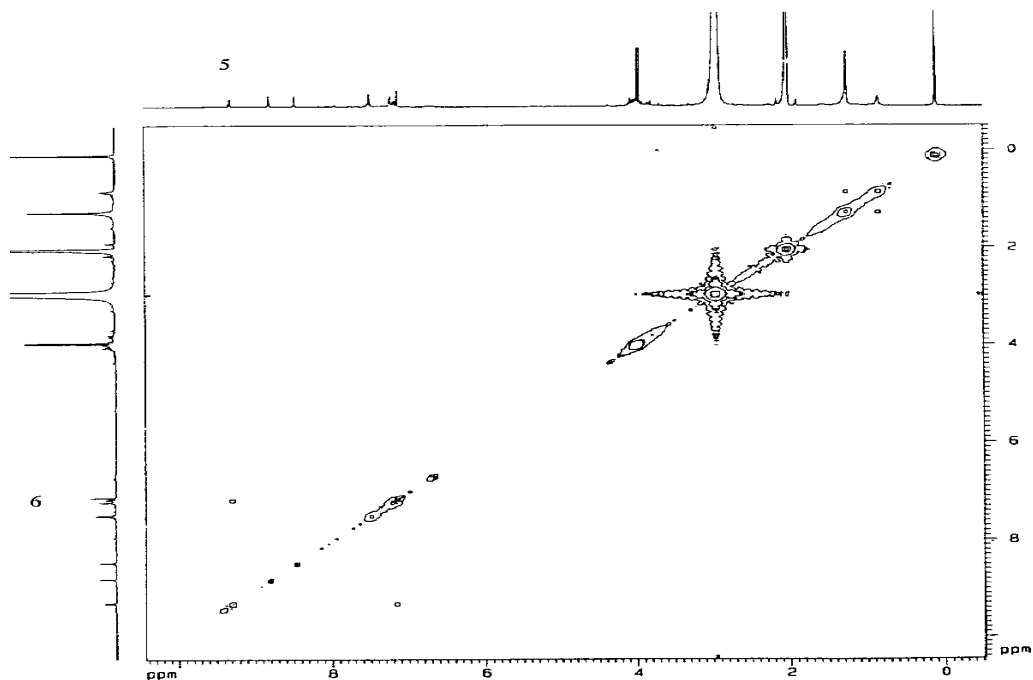
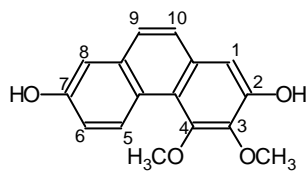


Chart 35 COSY spectrum of nudol (30)

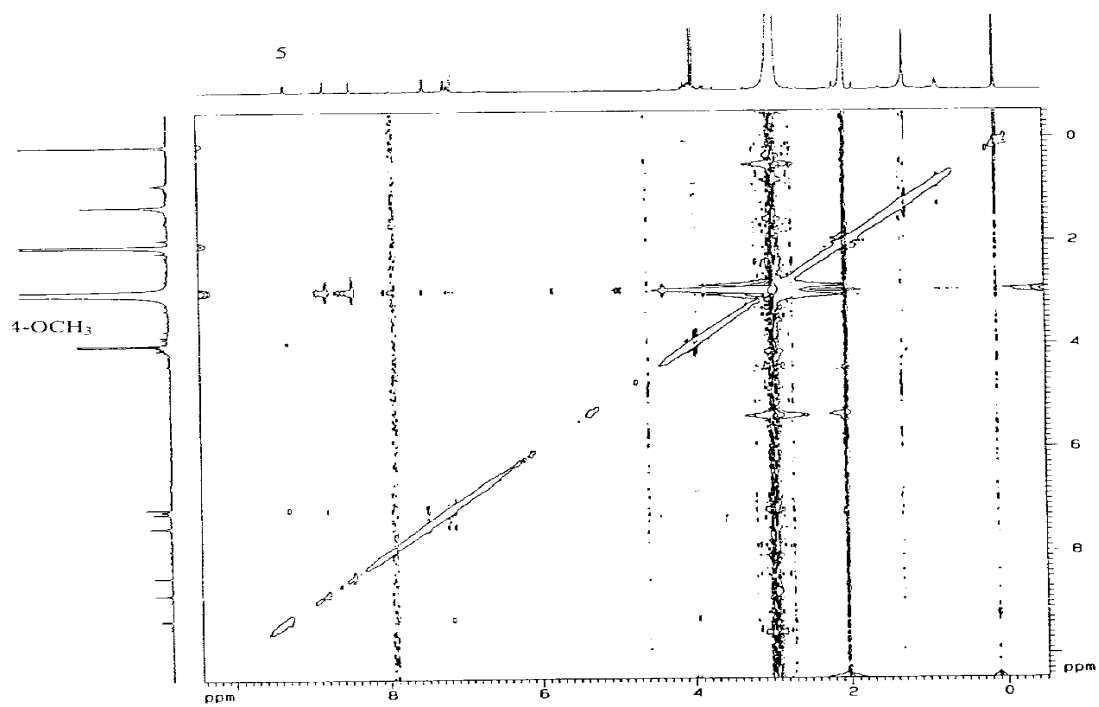


Chart 36 NOESY spectrum of nudol (30)

Table 16. NMR spectral data of nudol (**30**)

		¹ H	COSY	NOESY
1	CH	7.13(<i>s</i>)		2-OH, H-10
5	CH	9.30(<i>d</i> , 9.2)	H-6	4-OCH ₃ , H-6
6	CH	7.17(<i>dd</i> , 9.2, 2.7)	H-5, H-8	H-5, 7-OH
8	CH	7.22(<i>d</i> , 2.7)		7-OH, H-9
9	CH	7.48(<i>d</i> , 9.0)	H-10	H-8
10	CH	7.51(<i>d</i> , 8.9)	H-9	H-1
3-OCH ₃	OCH ₃	3.98(<i>s</i>)		
4-OCH ₃	OCH ₃	3.95(<i>s</i>)		
2-OH	OH	8.46(<i>s</i>)		H-1
7-OH	OH	8.80(<i>s</i>)		H-6, H-8

2,3,4,7-Tetramethoxyphenanthrene (**24**) 化學結構的決定

本化合物為淡黃色固體，經由 EIMS (Chart 37)顯示分子量為 m/z 298。

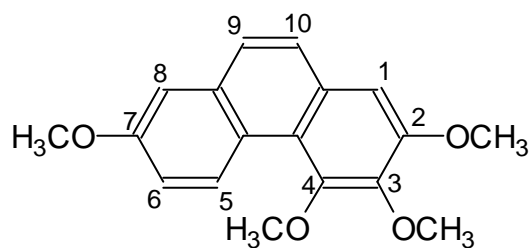
IR 光譜(Chart 38)在 2929 和 2857 cm^{-1} 為甲氧基之飽和碳氫的吸收，1614、1475、1455 和 1432 為 benzene ring 的吸收，1281 和 1223 為醚類氧的吸收。UV 光譜(Chart 39)在 212、232sh、257、281、291sh、303、342 和 359 nm ($\log \epsilon$: 3.78、3.81、4.34、3.69、3.58、3.36、2.75 和 2.76)為 phenanthrene 類化合物的典型吸收⁽¹⁶³⁾。

氫譜(Chart 40)顯示芳香環上有 4 個單峰吸收的 methoxyls，3.93、3.94、3.97 和 3.97，在 7.65 和 7.68 相耦合成雙裂，耦合常數 8.8 Hz，為典型 phenanthrene 類化合物之 H-9 和 H-10 的吸收訊號，而 7.23 (*dd*, $J=9.4, 2.8$ Hz)，7.36 (*d*, $J=2.7$ Hz)和 9.38 (*d*, $J=9.4$ Hz)則為芳香環上 ABX type 的吸收訊號，分別為 H-6、H-8 和 H-5，另外還有 1 個芳香族質子的吸收訊號 7.29 (*s*)。COSY (Chart 41)顯示芳香環上 ABX type 之 3 個質子(H-6、H-7 和 H-8)的關係，和 phenanthrene 類化合物之 H-9 和 H-10 有相關。由 NOESY 實驗(Chart 42)顯示 H-10 (7.68)與 H-1 (7.29)有相互關係，決定了 H-1 的位置，H-1 又與 2-OCH₃ (3.97)有相關，決定了 2-OCH₃ 的位置，而 H-5 (9.38)與 4-OCH₃ (3.97) 有相關，決定了 4-OCH₃ 的位置，H-6 (7.23)和 H-8 (7.36)與 7-OCH₃ (3.93)有相關，決定了 7-OCH₃ 的位置，那剩下沒對到的 methoxyl 就是 3-OCH₃ (3.94)，因此決定了 H-1 和 4 個甲氧基質子的位置。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 43)顯示有 4 個 methoxyls (55.5、56.1、60.5 和 61.2)，6 個 methines (106.5、109.6、117.4、127.3、128.0 和

128.9)和 8 個四級碳(119.7、124.8、130.1、134.5、143.9、152.5、153.0 和 158.2), HMQC 光譜(Chart 44)決定了 6 個 methines (106.5、109.6、117.4、127.3、128.0 和 128.9)為 C-1、C-8、C-6、C-9、C-10 和 C-5, 4 個 methoxyls (55.5、56.1、60.5 和 61.2)為 7-OCH₃、2-OCH₃、4-OCH₃ 和 3-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 45)來看四級碳的位置, 芳香環上質子 H-1 (7.29)與 C-2 (153.0)、C-3 (143.9)、C-4a (119.7)和 C-10 (128.0)有長距離的關係, H-5 (9.38)與 C-4a (119.7)、C-4b (134.5)和 C-7 (158.2)有相關, H-6 (7.23)與 C-7 (158.2)、C-8 (109.6)和 C-8a (124.8)有相關, H-8 (7.36)與 C-6 (117.4)、C-7 (158.2)、C-8a (124.8)和 C-9 (127.3)有相關, H-9 (7.65) 與 C-4b (134.5)、C-8 (109.6)、C-8a (124.8) 和 C-10a (130.1)有相關, H-10 (7.68)與 C-1 (106.5)、C-4a (119.7)、C-4b (134.5) 和 C-10a (130.1)有相關, 此外 4 個芳香環上的 methoxyls, 2-OCH₃ (3.97)、3-OCH₃ (3.94)、4-OCH₃ (3.97)和 7-OCH₃ (3.93), 分別與C-2 (153.0)、C-3 (143.9)、C-4 (152.5) 和 C-7 (158.2)有相關, 因此決定所有碳的位置。

綜合上述資料, 整理如 Table 17, 推定此化合物結構為 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene, 分子式為 C₁₈H₁₈O₄。此化合物為自然界中首先發現於 *Bletilla striata* ⁽¹⁶⁹⁾植物中, 在石斛屬中則是首次分離得到。結構如下:



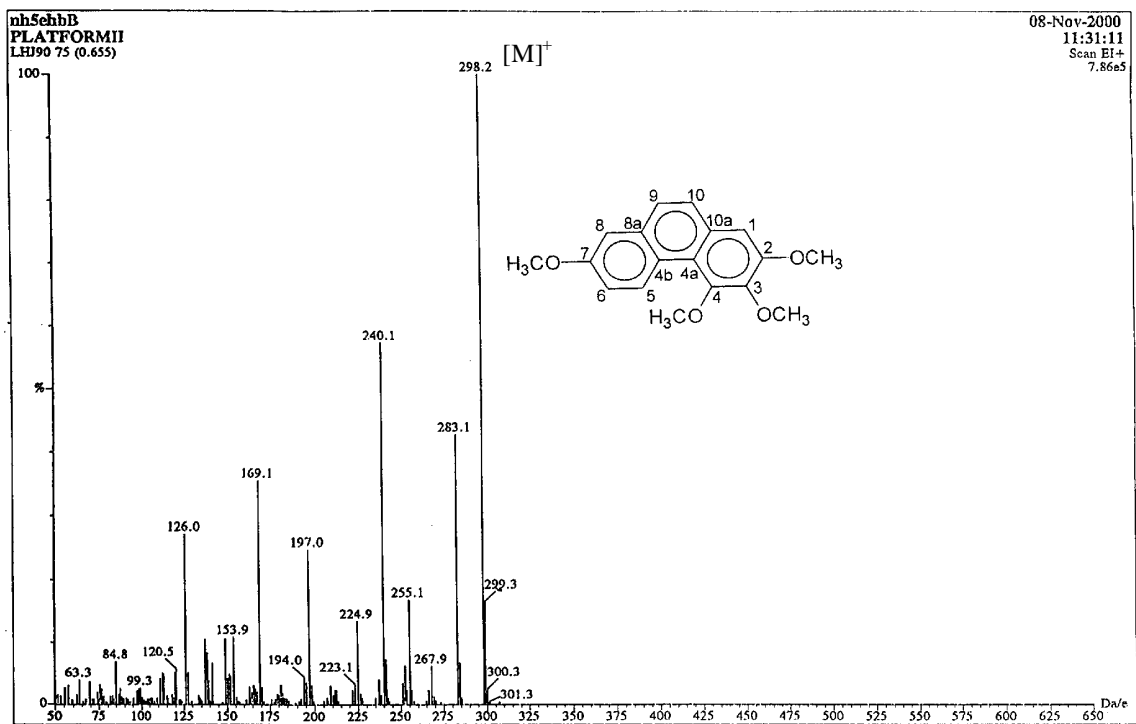


Chart 37 EIMS (70 eV) spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

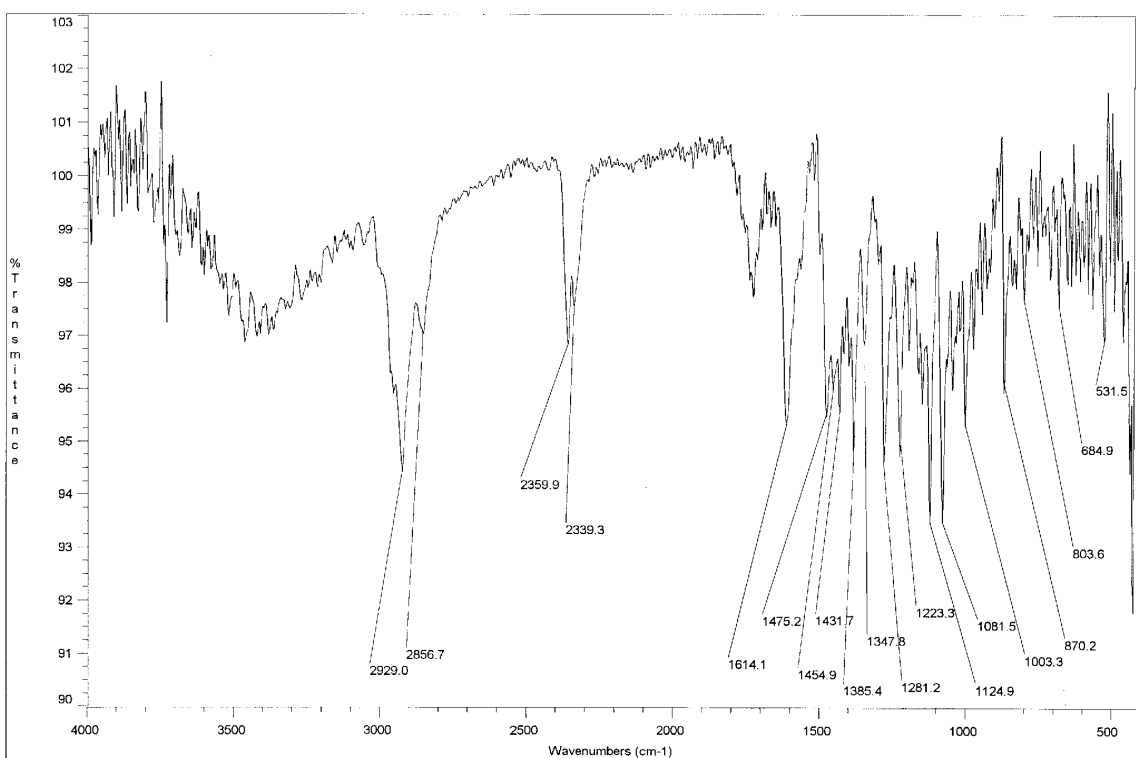


Chart 38 IR spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

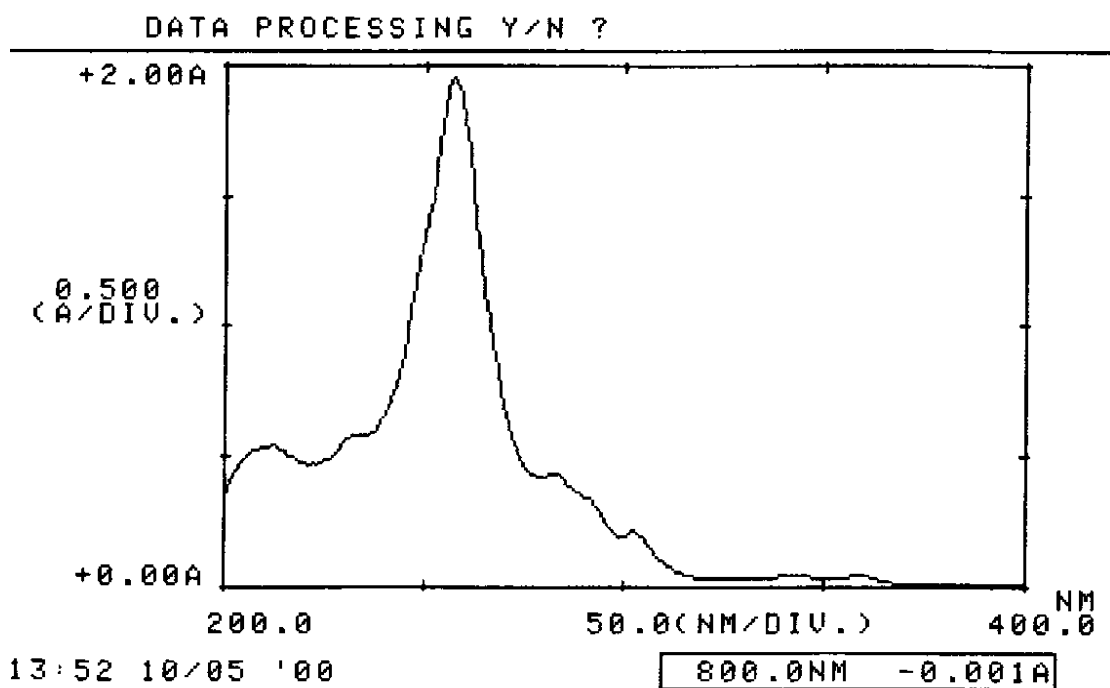


Chart 39 UV spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

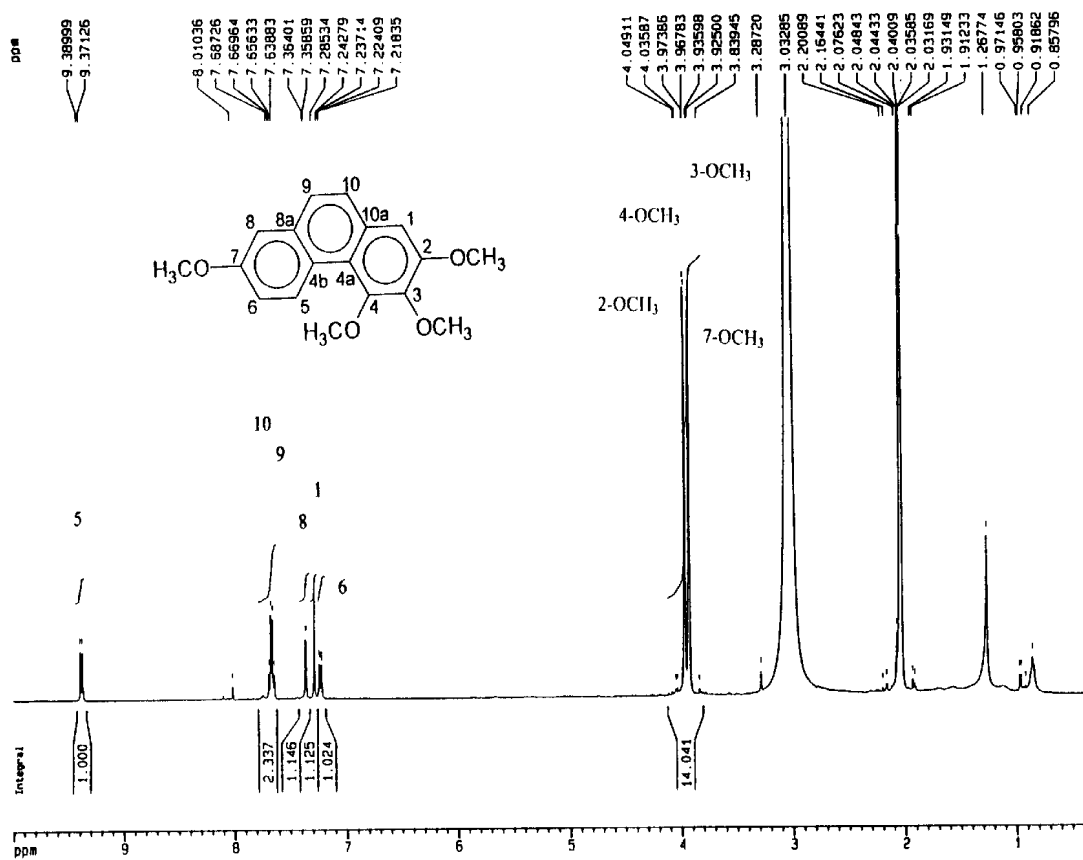


Chart 40 ¹H-NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz) spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

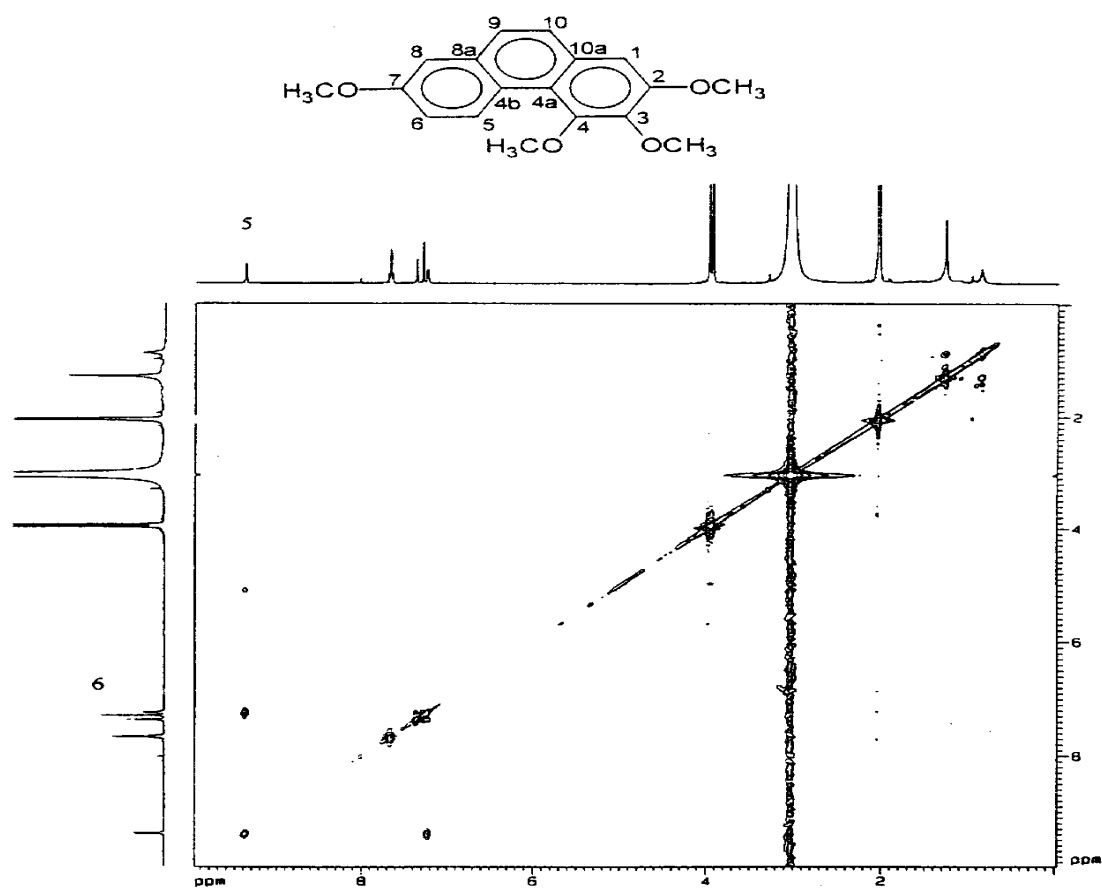


Chart 41 COSY spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

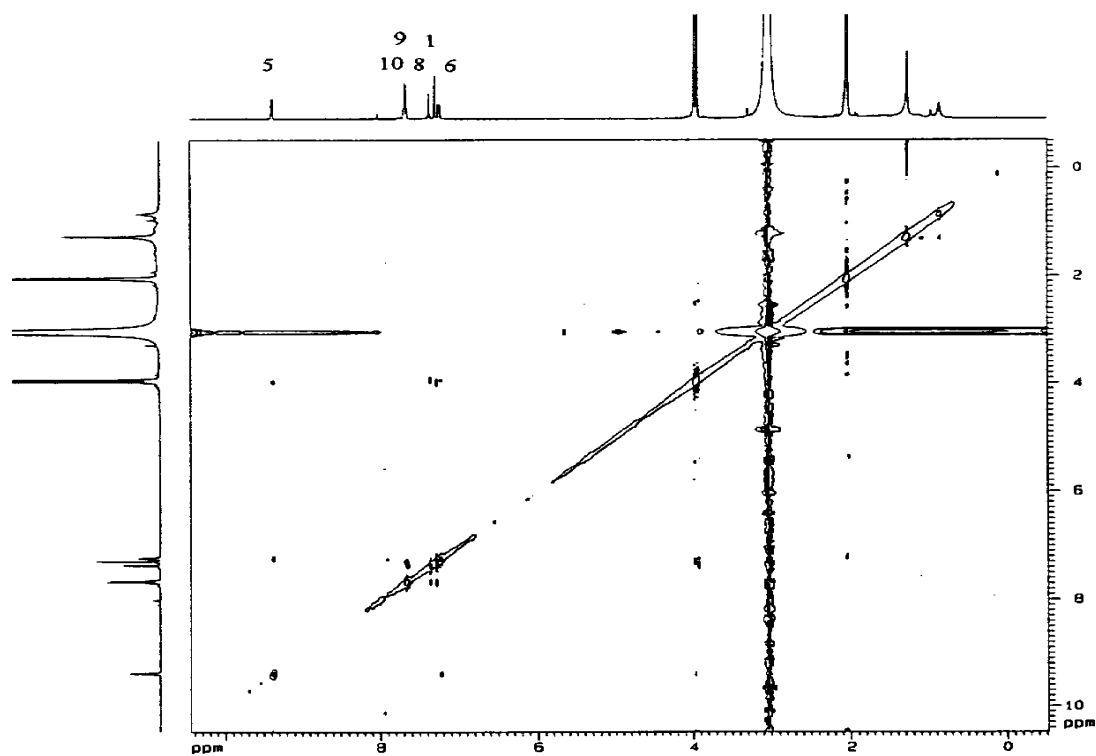


Chart 42 NOESY spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

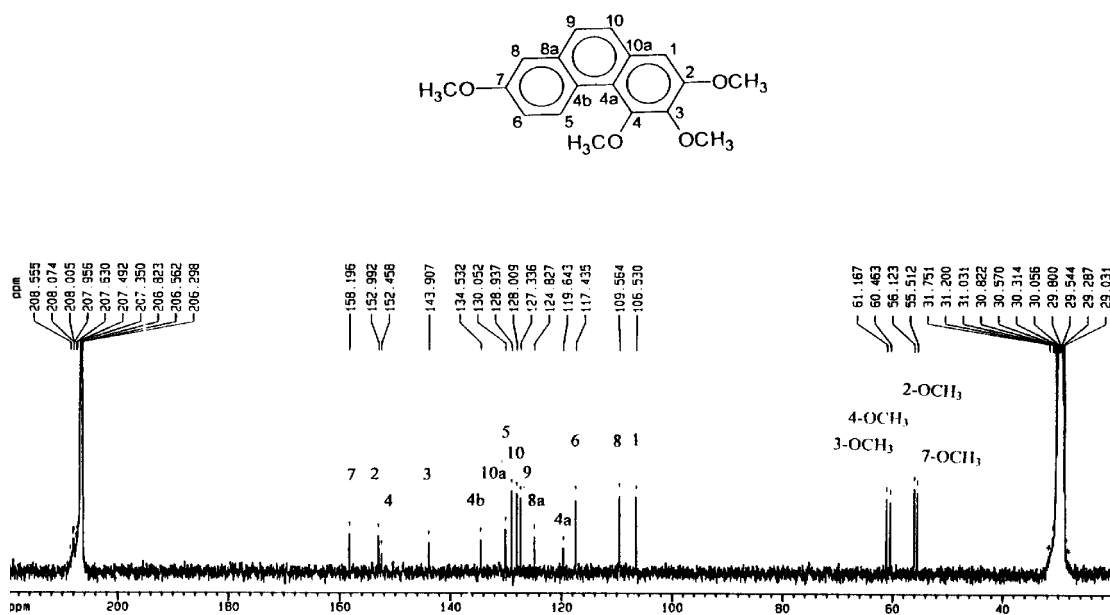


Chart 43 $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 , 125 MHz) spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

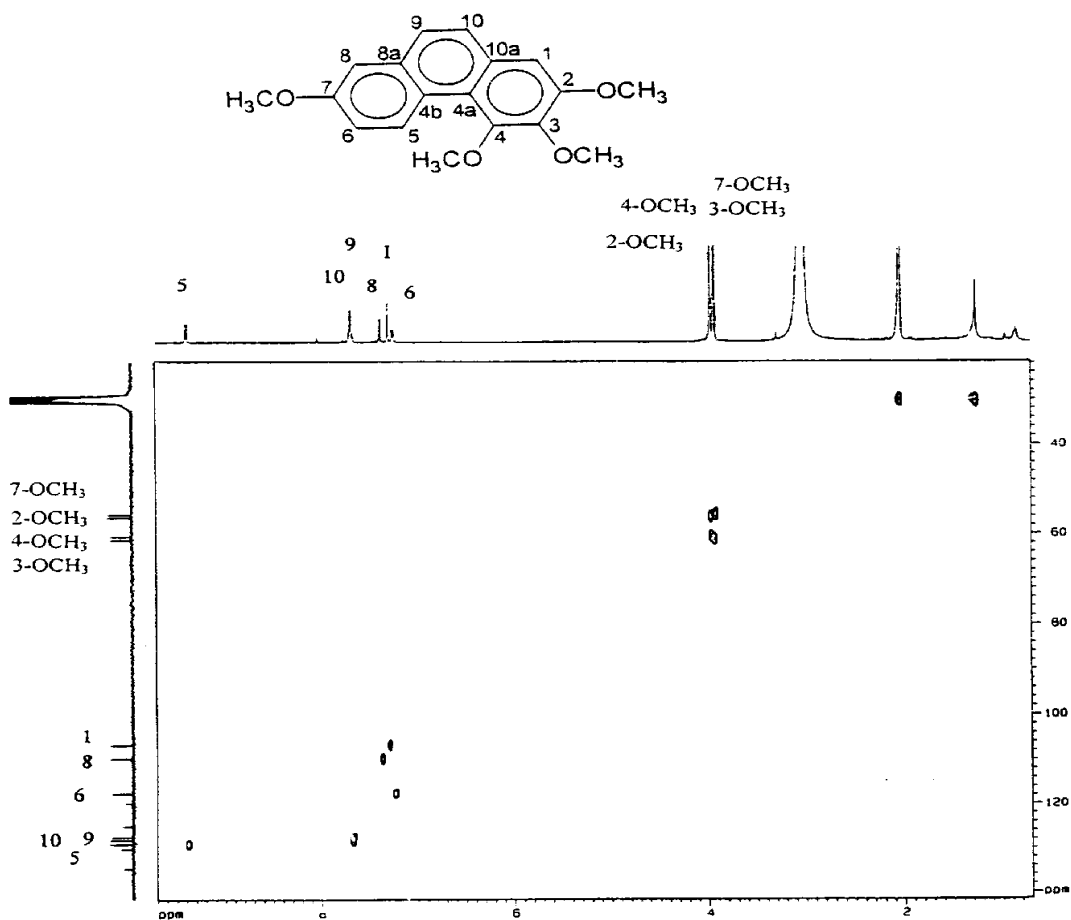


Chart 44 HMQC spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (24)

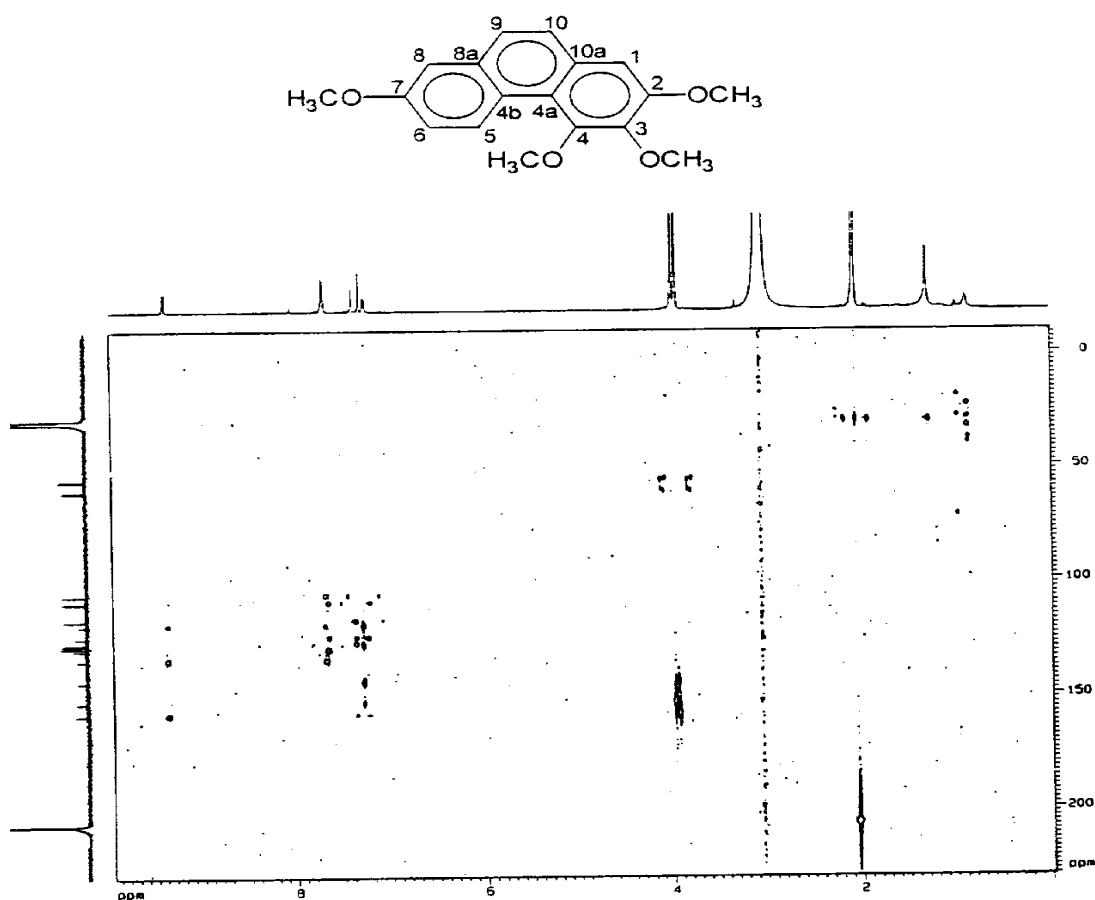


Chart 45 HMBC spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (**24**)

Table 17. NMR spectral data of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene (**24**)

		^1H	^{13}C	COSY	NOESY	HMBC
1	CH	7.29(<i>s</i>)	106.5		2-OCH ₃ , H-10	C-2(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-10(<i>J</i> ₃)
2	C		153.0			
3	C		143.9			
4	C		152.5			
4a	C		119.7			
4b	C		134.5			
5	CH	9.38(<i>d</i> , 9.4)	128.9	H-6	4-OCH ₃ , H-6	C-4a(<i>J</i> ₃), C-4b(<i>J</i> ₂), C-7(<i>J</i> ₃)
6	CH	7.23(<i>dd</i> , 9.4, 2.8)	117.4	H-5, H-8	H-5, 7-OCH ₃	C-7(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
7	C		158.2			
8	CH	7.36(<i>d</i> , 2.7)	109.6	H-6	7-OCH ₃ , H-9	C-6(<i>J</i> ₃), C-7(<i>J</i> ₂) C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		124.8			
9	CH	7.65(<i>d</i> , 8.8)	127.3	H-10	H-8	C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	7.68(<i>d</i> , 8.8)	128.0	H-9	H-1	C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-4b(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₂)
10a	C		130.1			
2-OCH ₃	OCH ₃	3.97(<i>s</i>)	56.1		H-1	C-2(<i>J</i> ₃)
3-OCH ₃	OCH ₃	3.94(<i>s</i>)	61.2			C-3(<i>J</i> ₃)
4-OCH ₃	OCH ₃	3.97(<i>s</i>)	60.5		H-5	C-4(<i>J</i> ₃)
7-OCH ₃	OCH ₃	3.93(<i>s</i>)	55.5		H-6, H-8	C-7(<i>J</i> ₃)

二、Phenanthraquinone (phenanthrene-1,4-quinone)類化合物

Phenanthraquinone 類化合物骨架為 3 個 6 員環接連在一起，但是結構中具有 2 個酮基 (1,4-quinone)，所以這類化合物具有顏色，在石斛中分離得到一個墨綠色的化合物 denbinobin (5-hydroxy-3,7-dimethoxy-1,4-phenanthraquinone) (**11**)，而連珠石斛中則分離到一個紅色的新化合物 nakaquinone (5-hydroxy-2,3-dimethoxy-1,4-phenanthraquinone) (**27**)。

Denbinobin (11) 化學結構的決定

本化合物為深綠色無晶型的固體，經由 EIMS (Chart 46)顯示分子量為 m/z 284。

IR 光譜(Chart 47)在 3419 cm^{-1} 為 OH 吸收，1642 和 1624 為 quinone CO 的吸收，1587、1506、1464 和 1436 為 benzene ring 的吸收，1298 和 1242 為醚類氧的吸收。UV-visible 光譜(Chart 48)在 237、310 和 406 (sh) nm (log ϵ : 4.25、4.05 和 3.15)有吸收。

氫譜(Chart 49)顯示芳香族區域內有 4 個質子吸收訊號，其中有 2 個質子 6.83 和 6.93，互相耦合，耦合常數 2.7 Hz，為芳香族間位的質子 H-8 和 H-6，還有 2 個質子 8.07 和 8.14 也互相耦合，耦合常數 8.6 Hz，為 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10 的訊號，在 6.16 為不飽和雙鍵上 H-2 的吸收訊號，低磁場 11.00 為具有分子內氫鍵的 hydroxy (5-OH)訊號，此外還有 2 個甲氧基質子 3.94 (7-OCH₃)和 3.96 (3-OCH₃)的吸收訊號。COSY (Chart 50)顯示 H-6 和 H-8，H-9 和 H-10 分別相關。

碳譜(Chart 51)與 DEPT 實驗(Chart 52)顯示有 2 個 methoxyls (55.5 和 56.9)，5 個 methines (101.8、107.3、108.6、122.6 和 137.4) 和 9 個四級碳(117.2、128.6、132.4、139.9、156.3、160.8、161.2、184.3 和 186.5)，其中 184.3 和 186.5 為 quinone group 的吸收訊號。HMQC 光譜(Chart 53)決定了 5 個 methines (101.8、107.3、108.6、122.6 和 137.4)為 C-8、C-2、C-6、C-10 和 C-9，2 個 methoxyls (55.5 和 56.9)為 7-OCH₃ 和 3-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 54)顯示，1 個 olefinic proton H-2 (6.16)與 C-1 (184.5)、C-3 (161.2)、C-4 (186.5)和 C-10a (132.4)有長距離的關係，而芳香環上 4 個質子：H-6 (6.94)與 C-4b (117.2)、C-5 (156.3)和 C-7 (160.8)有相關，H-8 (6.83)與 C-4b (117.2)、C-6 (108.6)、C-7 (160.8)和 C-9 (137.4)有相關，H-9 (8.07)與 C-4b (117.2)、C-8 (101.8)和 C-10a (132.4)有相關，H-10 (

8.14)與 C-1 (184.3)、 C-4a (139.9)和 C-8a (128.6)有相關；另外 2 個甲氧基，3-OCH₃ (3.98)和 7-OCH₃ (3.94)與 C-3 (161.2)和 C-7 (160.8)相關，而 phenolic hydroxyl, 5-OH (10.99)則與 C-4b (117.2)、 C-5 (156.3)和 C-6 (108.6)有相關，因此決定所有碳的位置。

綜合上述資料，整理如 Table 18，確認此化合物結構為 5-hydroxy-3,7-dimethoxy-1,4-phenanthraquinone，分子式為 C₁₆H₁₂O₅。首先在 *Dendrobium nobile* ⁽⁴⁸⁾發現，又名為 denbinobin。除石斛外，在石斛屬中一雜交之新種 *D. sonia* ⁽⁶⁰⁾也發現有 denbinobin。其結構如下：

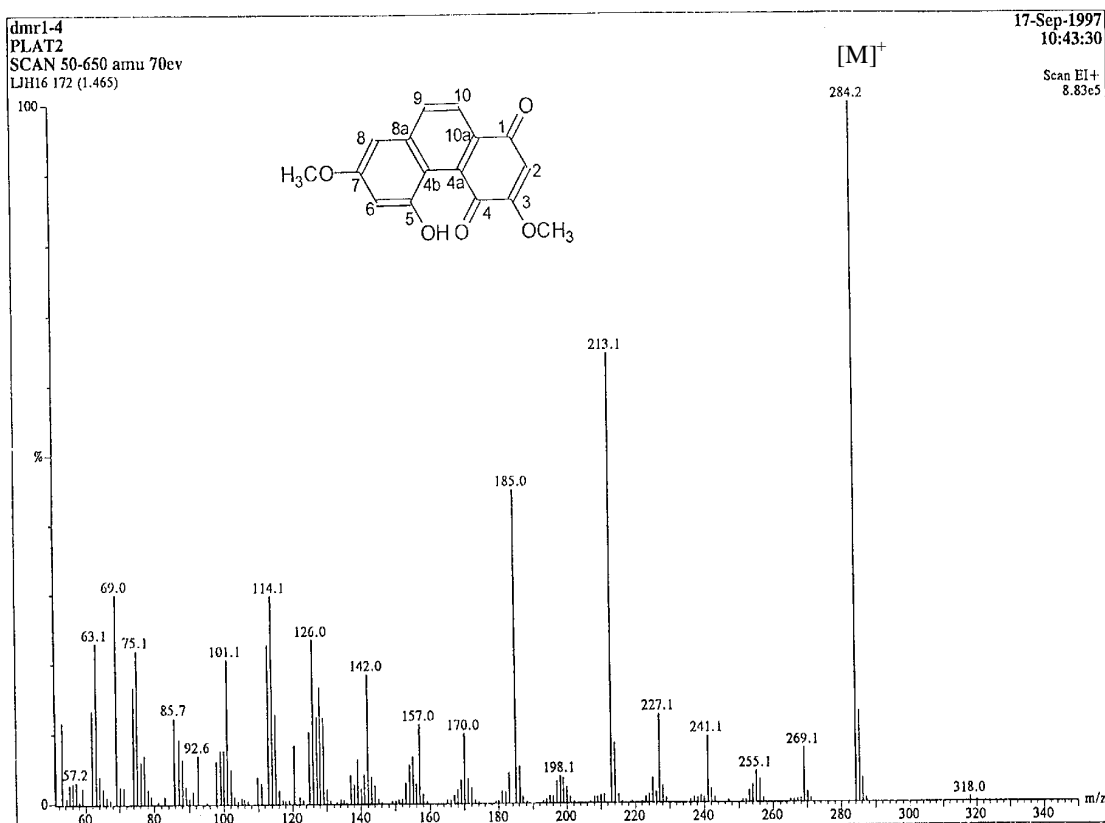
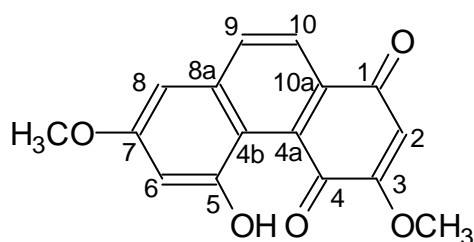


Chart 46 EIMS (70 eV) spectrum of denbinobin (11)

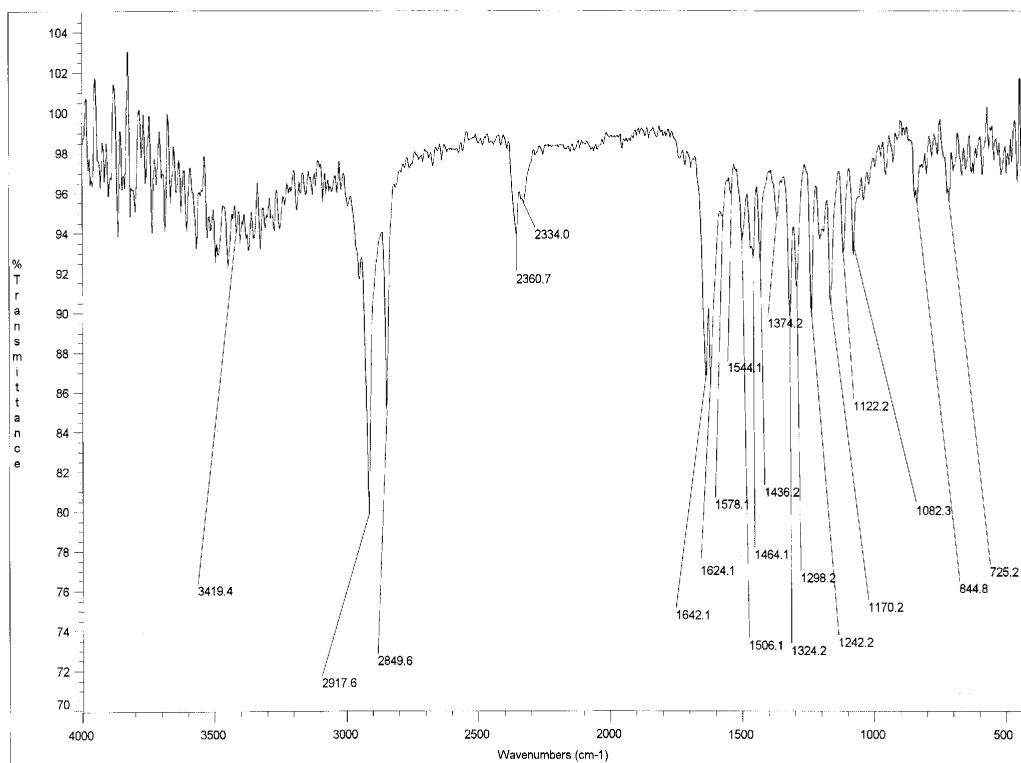


Chart 47 IR spectrum of denbinobin (**11**)

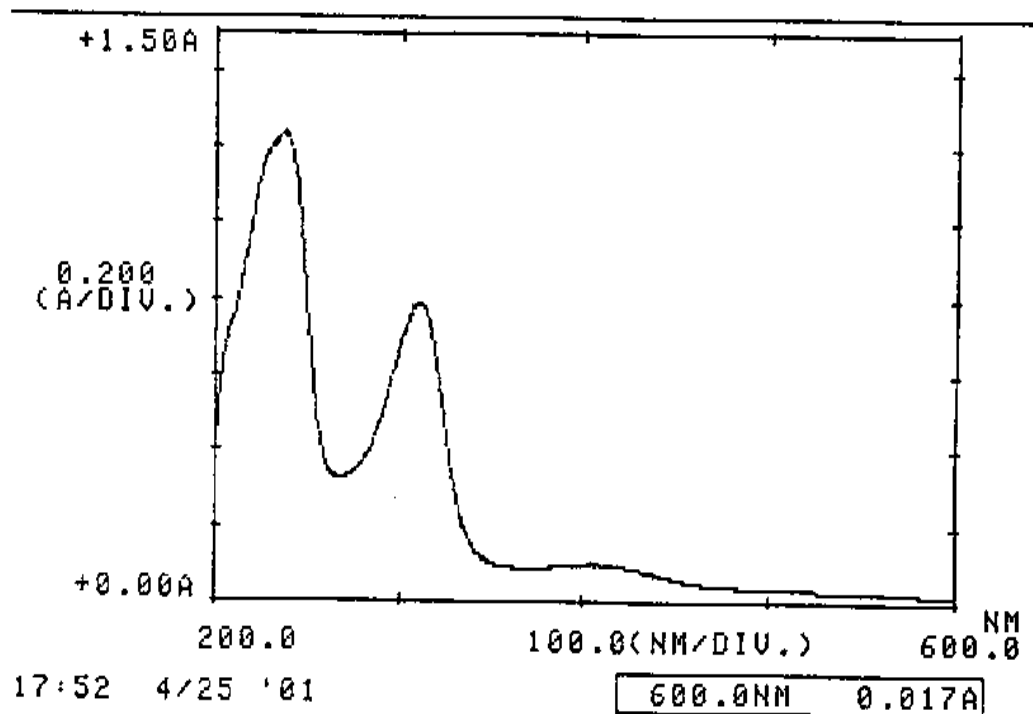


Chart 48 UV-visible spectrum of denbinobin (**11**)

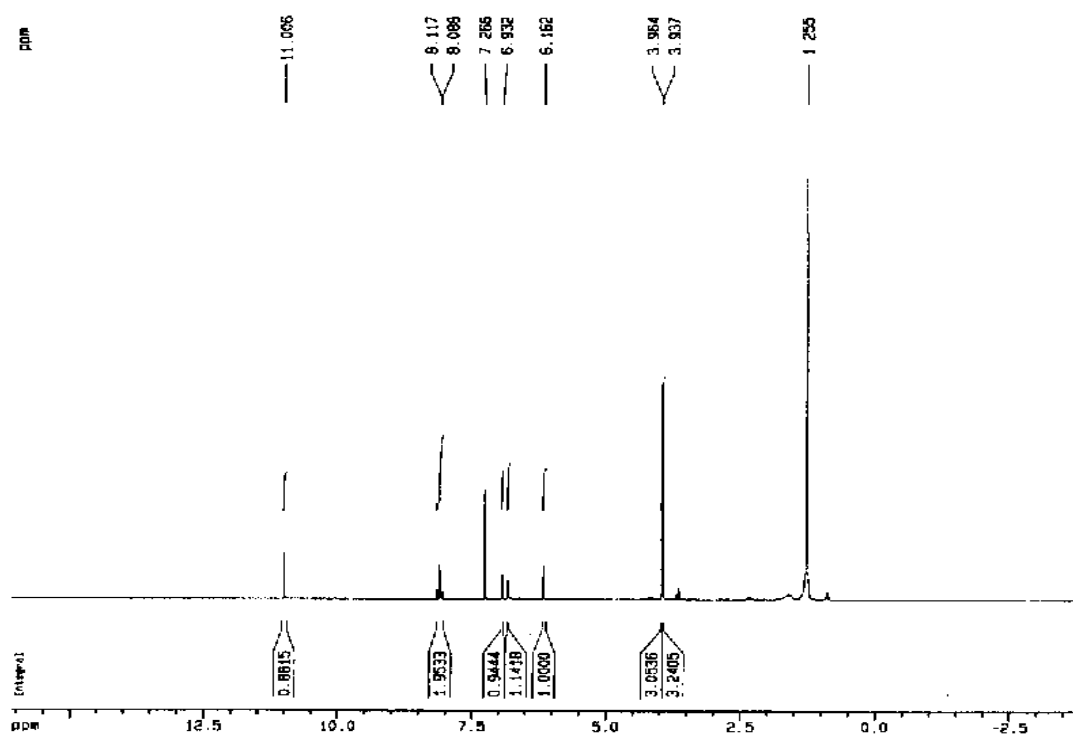


Chart 49 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) spectrum of denbinobin (**11**)

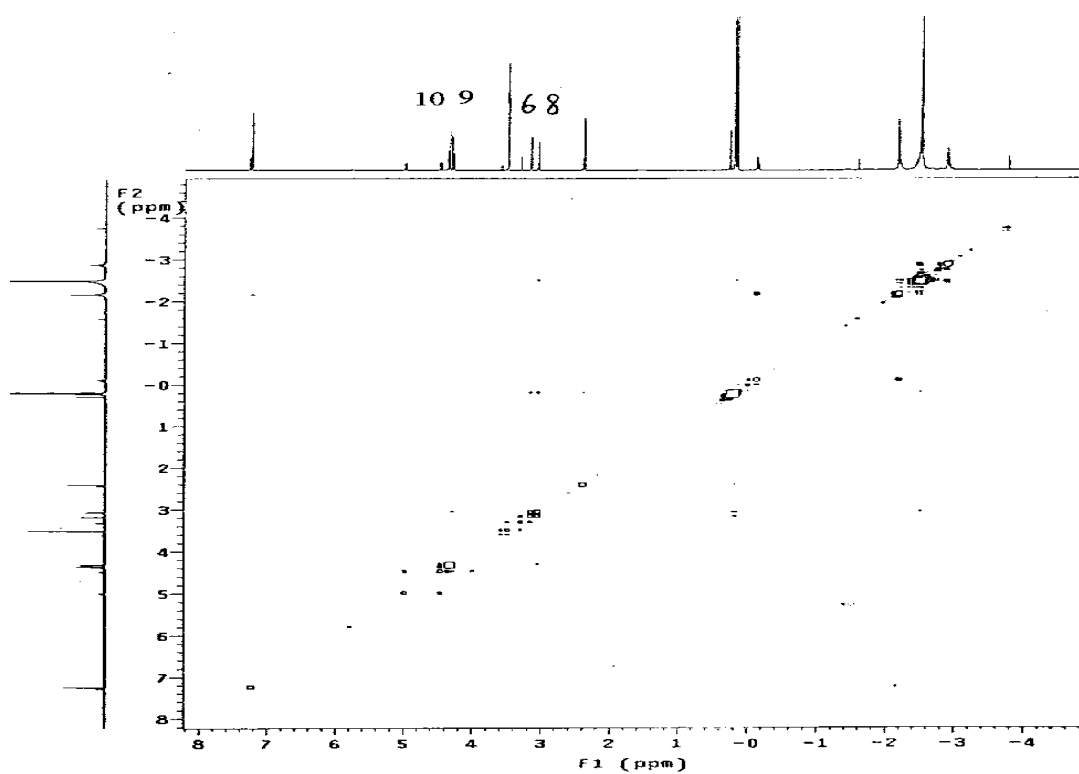


Chart 50 COSY spectrum of denbinobin (**11**)

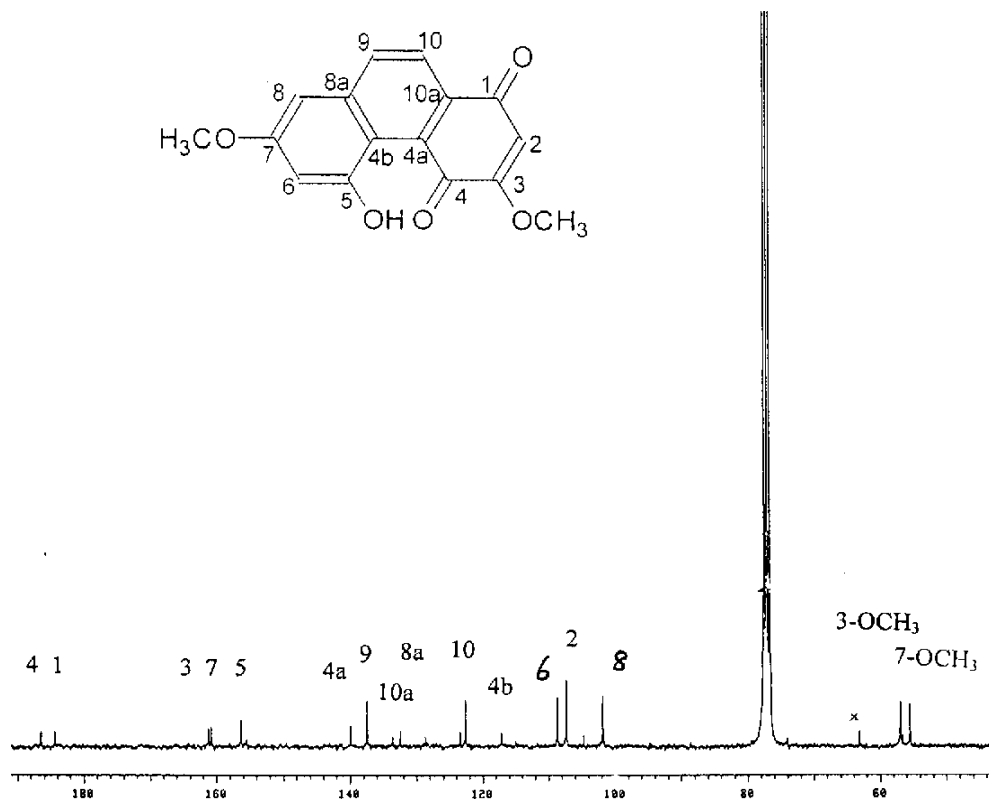


Chart 51 ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) spectrum of denbinobin (**11**)

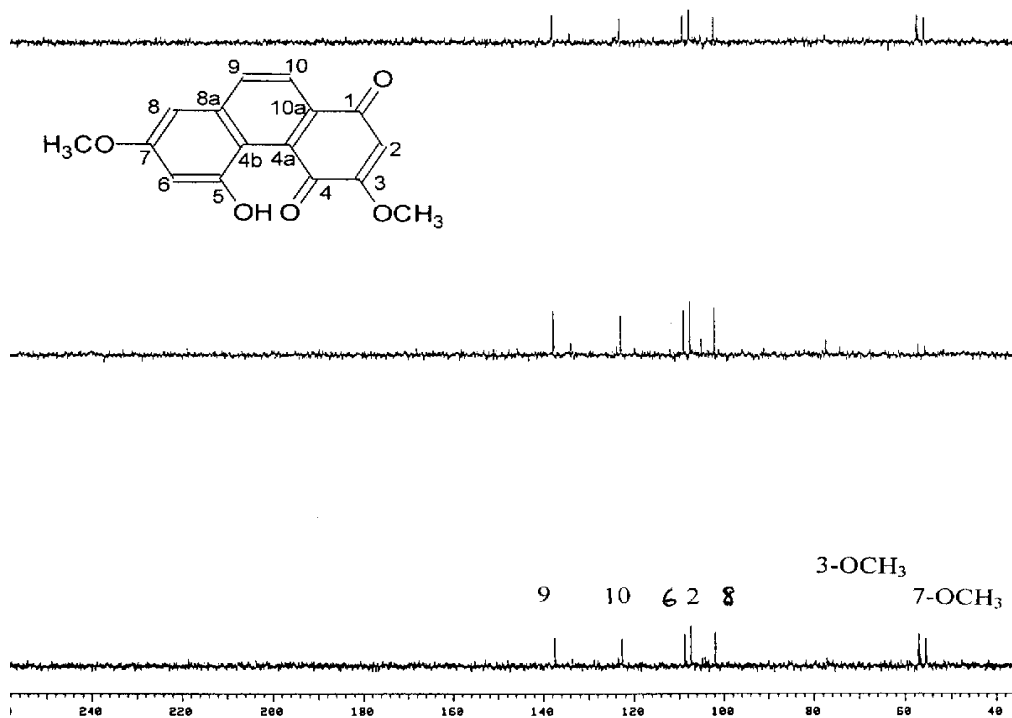


Chart 52 DEPT spectrum of denbinobin (**11**)

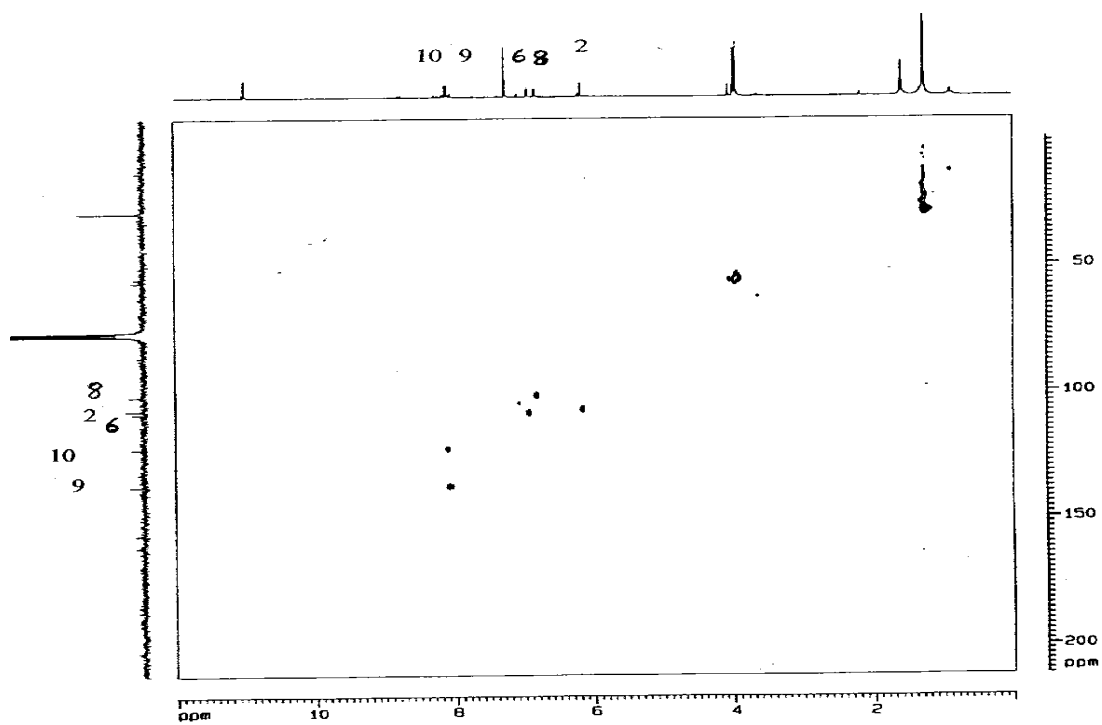


Chart 53 HMOC spectrum of denbinobin (11)

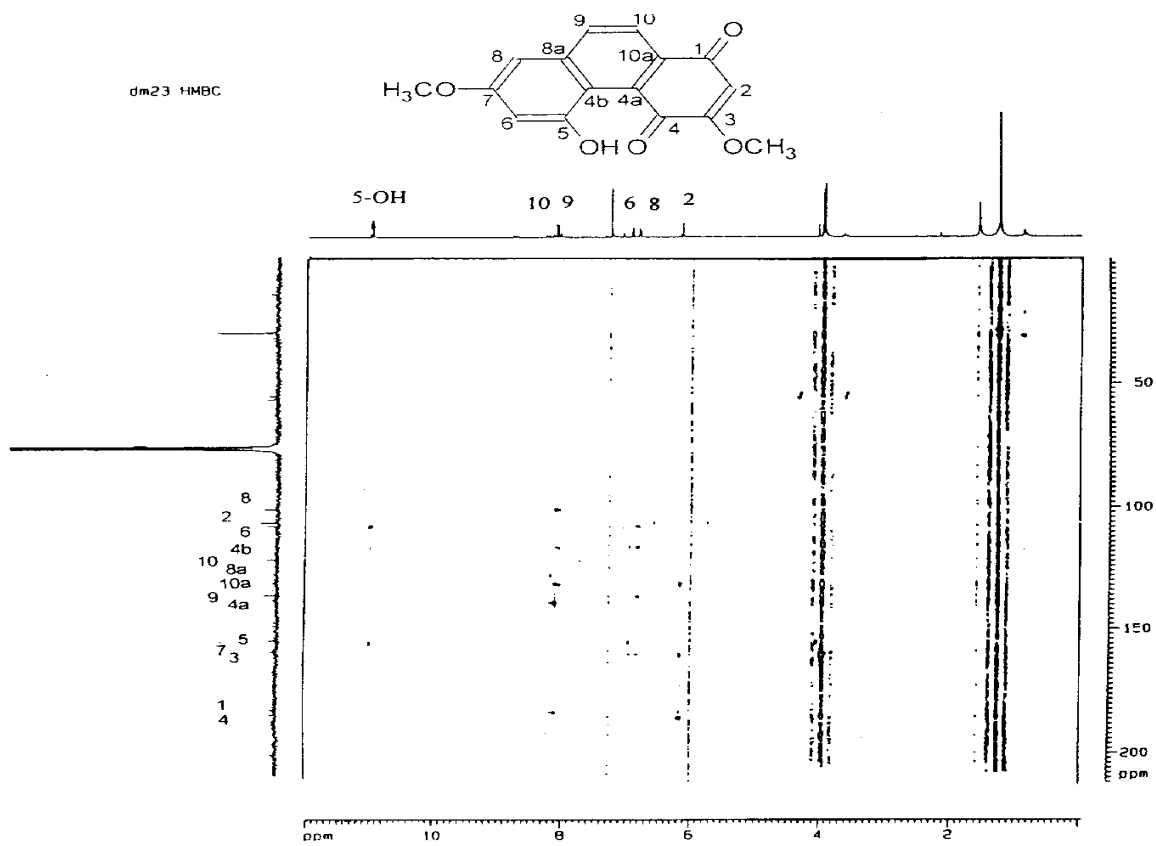


Chart 54 HMBC spectrum of denbinobin (11)

Table 18. NMR spectral data of denbinobin (**11**)

		¹ H	¹³ C	COSY	HMBC
1	C		184.3		
2	CH	6.16(<i>s</i>)	107.3		C-1(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₂), C-4(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₃)
3	C		161.2		
4	C		186.5		
4a	C		139.9		
4b	C		117.2		
5	C		156.3		
6	CH	6.93(<i>d</i> , 2.7)	108.6	H-8	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-7(<i>J</i> ₂)
7	C		160.8		
8	CH	6.83(<i>d</i> , 2.7)	101.8	H-6	C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-7(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		128.6		
9	CH	8.07(<i>d</i> , 8.6)	137.4	H-10	C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	8.14(<i>d</i> , 8.6)	122.6	H-9	C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
10a	C		132.4		
3-OCH ₃	OCH ₃	3.96(<i>s</i>)	56.9		C-3(<i>J</i> ₃)
7-OCH ₃	OCH ₃	3.94(<i>s</i>)	55.5		C-7(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH	11.00(<i>s</i>)			C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-6(<i>J</i> ₃)

Nakaquinone (**27**) 化學結構的決定

本化合物為紅色無晶型的固體，經由 FABMS (Chart 55)顯示 [M+H]⁺在 *m/z* 285。

IR 光譜(Chart 56)在 3454 cm⁻¹ (broad)為 OH 吸收, 1644 為 quinone CO 的吸收訊號, 1591、1512 和 1433 為 benzene ring 的吸收訊號, 1262 和 1223 為醚類氧的吸收。UV-visible 光譜(Chart 57)在 221 和 305 nm (log ε : 4.34 和 4.21)有吸收訊號。

氫譜(Chart 58)顯示芳香族區域內有 5 個質子吸收訊號，其中有 2 個質子 8.14 和 8.11 互相耦合，耦合常數 8.6 Hz，為 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10 的訊號，而 7.24 (1H, *dd*, *J*=7.6 和 1.1 Hz)、7.41 (1H, *dd*, *J*=7.9 和 1.1 Hz)和 7.55 (1H, *t*, *J*=7.9 和 7.8 Hz)為 ABX type 之 H-6、H-8 和 H-7 三個質子吸收訊號。在低磁場 11.32 (*s*)為具有分子內氫鍵的 hydroxyl proton 訊號，此外 4.09 (*s*)和 4.17 (*s*)為 2 個甲氧基質子的吸收訊號，定為 3-OCH₃和 2-OCH₃ (此兩個甲氧基質子位置可互換)。NOESY 實驗(Chart 60)顯示 H-9 和 H-8 有相關，而 H-6、H-7 和 H-8 也有相關，因此決定化合物 11.32 (*s*)之位置為 5-OH。

碳譜(Chart 61)顯示具有 16 個碳，包括 2 個 methoxyls (61.3 和 61.8)，5 個 methines (117.8、121.5、121.7、130.6 和 137.7)和 9 個四級碳(121.1、128.6、132.4、138.7、145.5、147.1、155.0、181.9 和 188.4)，其中 181.9 和 188.4 為 quinone group 的吸收訊號。HMQC 光譜(Chart 62)決定了 5 個 methines (117.8、121.5、121.7、130.6 和 137.7)為 C-6、C-8、C-10、C-7 和 C-9，2 個 methoxyls (61.3 和 61.8) 為 2-OCH₃和 3-OCH₃。進一步由 HMBC 光譜(Chart 63)顯示，芳香環上 5 個質子：H-6 (7.24)與 C-4b (121.1)、C-5 (155.0)和 C-8 (121.5)

有相關，H-7 (7.55)與 C-5 (155.0)、C-8 (121.5)和 C-8a (138.7)有相關，H-8 (7.41)與 C-4b (121.1)、C-6 (117.8)、C-8a (138.7)和 C-9 (137.7)有相關，H-9 (8.14)與 C-4b (121.1)、C-8a (138.7)和 C-10a (132.4)有相關，H-10 (8.11)與 C-1 (188.4)、C-4a (128.6)和 C-8a (138.7)有相關；另外 2 個甲氧基，2-OCH₃ (4.17)和 3-OCH₃ (4.09)與 C-2 (61.3)和 C-3 (61.8)相關，因此決定所有碳的位置。

綜合上述資料，整理如 Table 19，確認此化合物結構為 5-hydroxy-2,3-dimethoxy-1,4-phenanthraquinone，分子式為 C₁₆H₁₂O₅，與 denbinobin 為同分異構物，為一新化合物，命名為 nakaquinone。其結構如下：

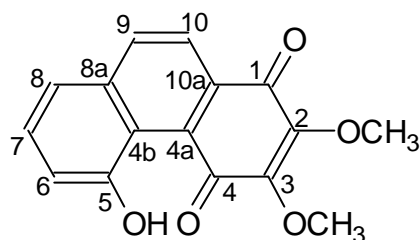


Table 19. NMR spectral data of nakaquinone (**27**)

		¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC
1	C		188.4			
2	C		145.5*			
3	C		147.1*			
4	C		181.9			
4a	C		128.6			
4b	C		121.1			
5	C		155.0			
6	CH	7.24(<i>dd</i> , 7.6, 1.1)	117.8	H-7	H-7	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃)
7	CH	7.55(<i>t</i> , 7.9, 7.8)	130.6	H-6, H-8	H-6, H-8	C-5(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₂), C-8a(<i>J</i> ₃)
8	CH	7.41(<i>dd</i> , 7.9, 1.1)	121.5	H-7	H-7, H-9	C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		138.7			
9	CH	8.14(<i>d</i> , 8.6)	137.7	H-10	H-8	C-4b(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH	8.11(<i>d</i> , 8.5)	121.7	H-9		C-1(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
10a	C		132.4			
2-OCH ₃	OCH ₃	4.17(<i>s</i>)*	61.3			C-2(<i>J</i> ₃)
3-OCH ₃	OCH ₃	4.09(<i>s</i>)*	61.8			C-3(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH	11.32(<i>s</i>)				C-5(<i>J</i> ₂), C-6(<i>J</i> ₃)

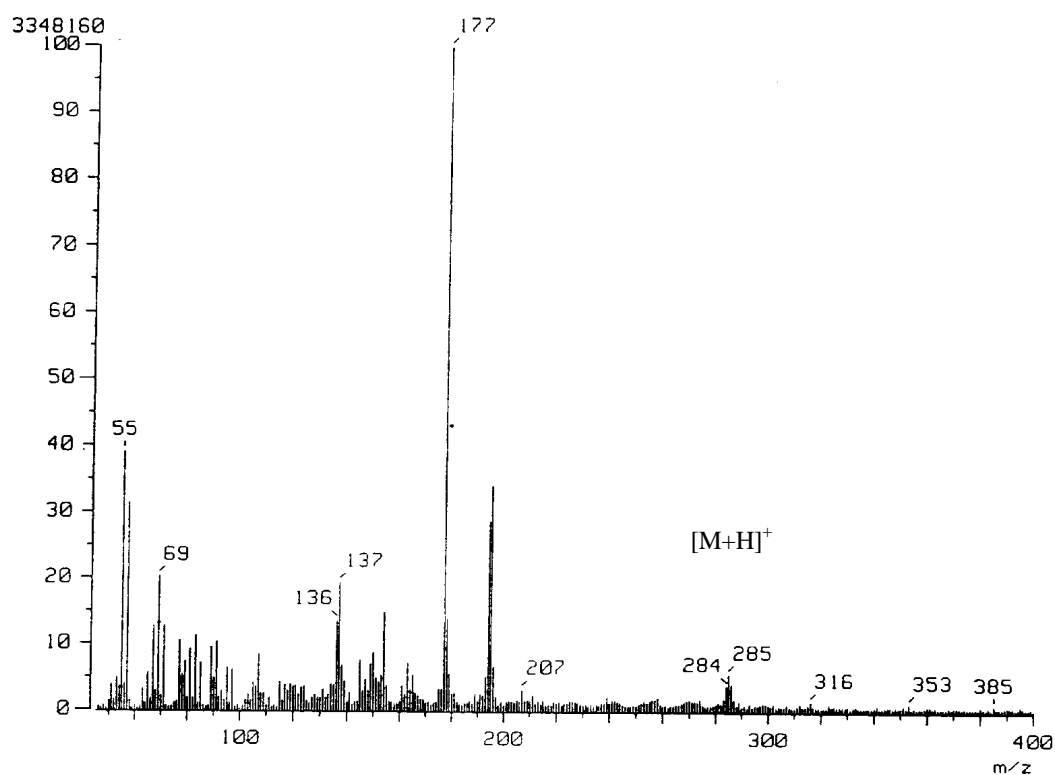


Chart 55 EIMS (70 eV) spectrum of nakaquinone (**27**)

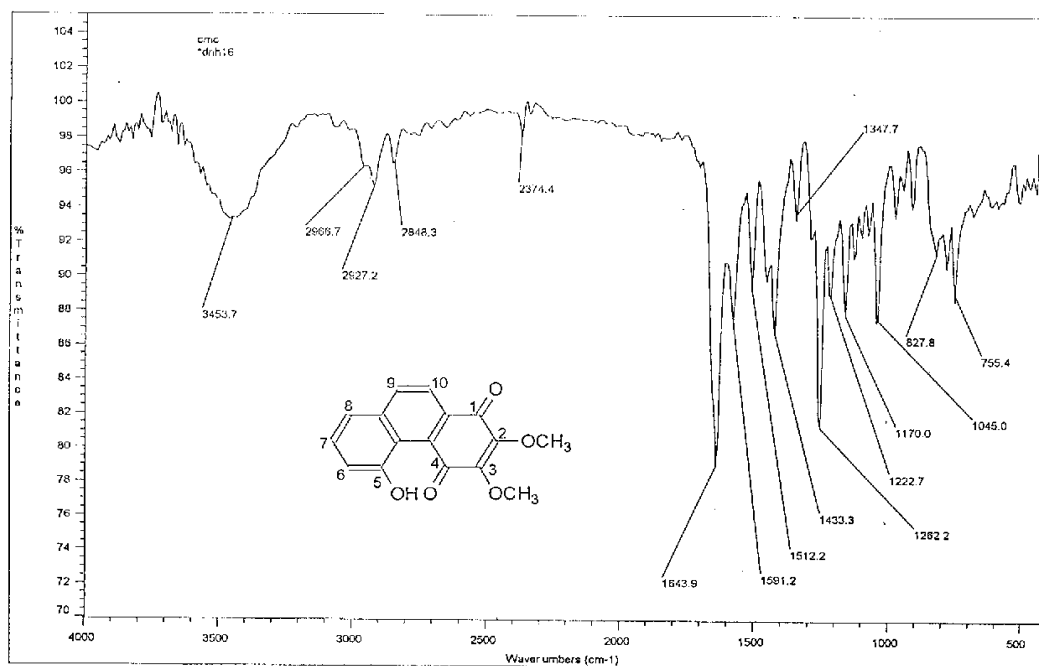


Chart 56 IR spectrum of nakaquinone (**27**)

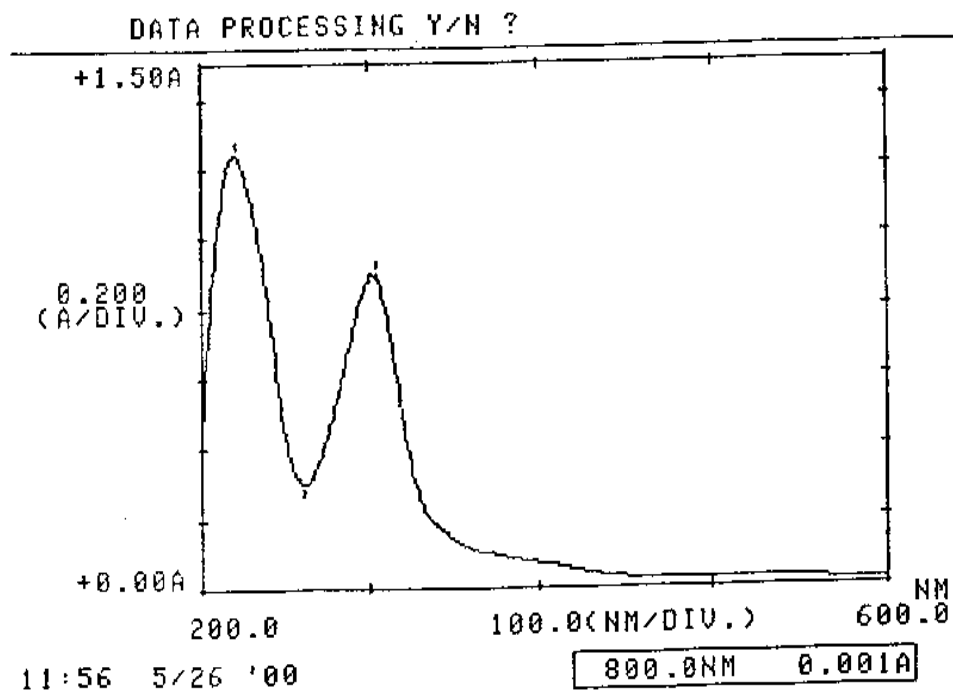


Chart 57 UV-visible spectrum of nakaquinone (27)

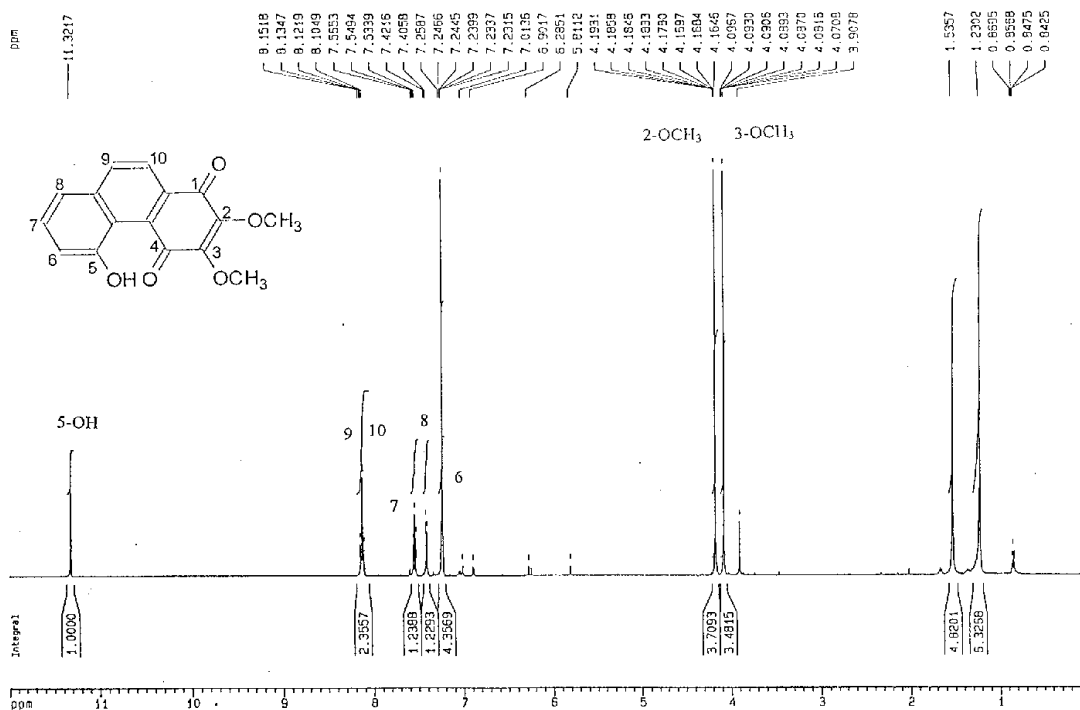


Chart 58 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) spectrum of nakaquinone (27)

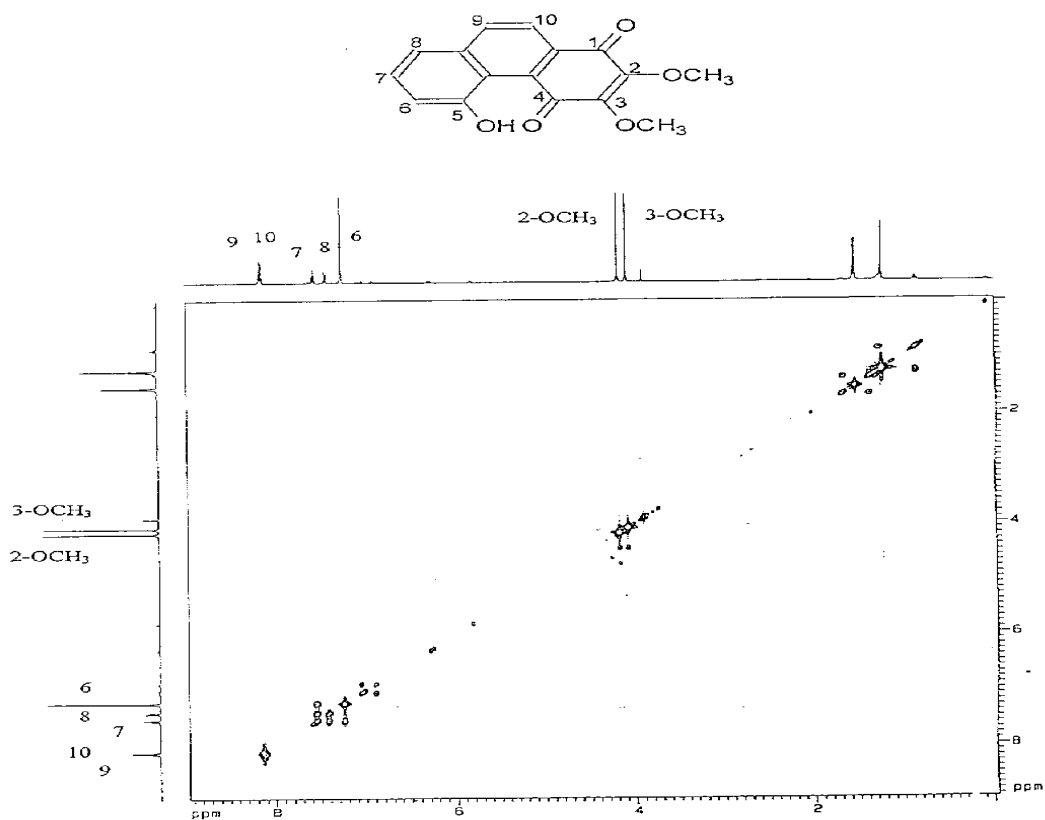


Chart 59 COSY spectrum of nakaquinone (27)

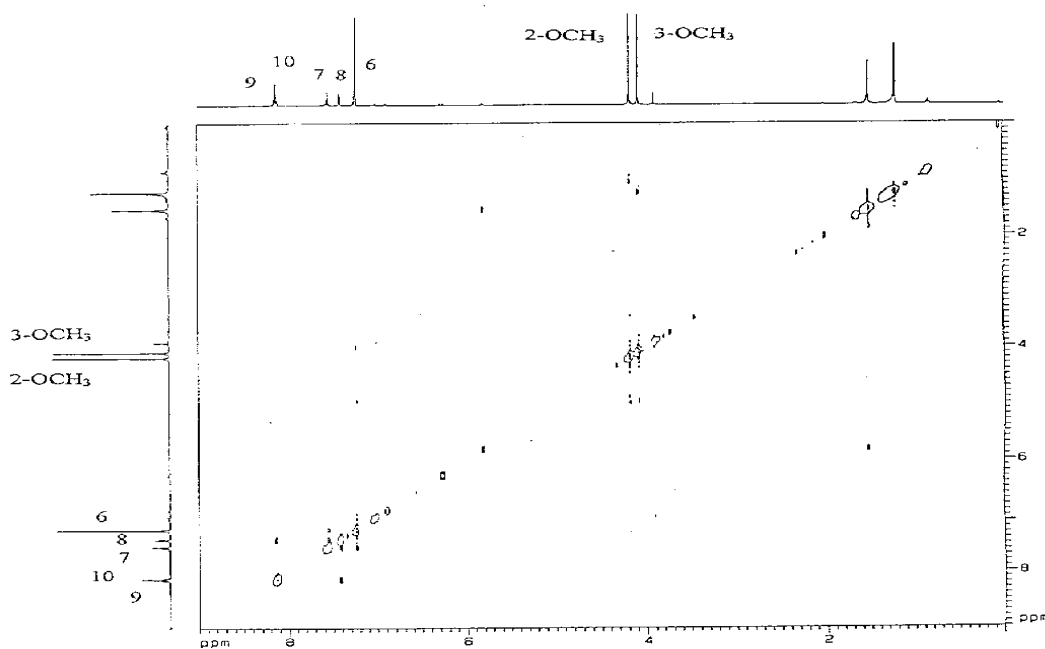


Chart 60 NOESY spectrum of nakaquinone (27)

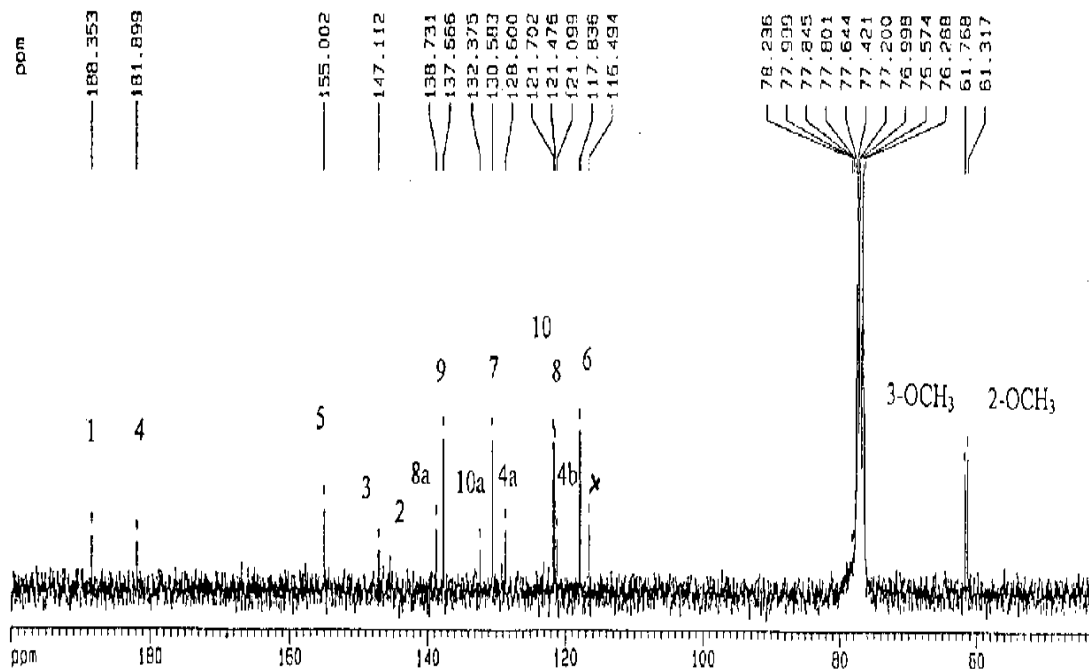


Chart 61 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) spectrum of nakaquinone (27)

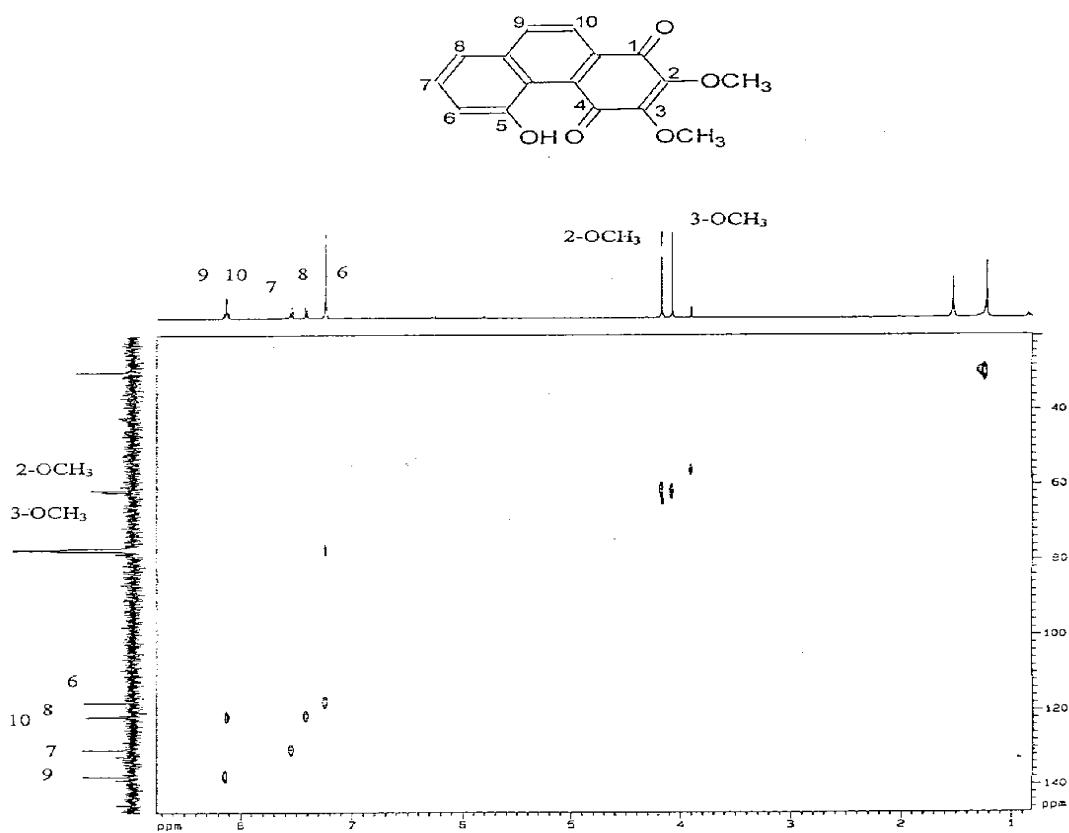


Chart 62 HMBC spectrum of nakaquinone (27)

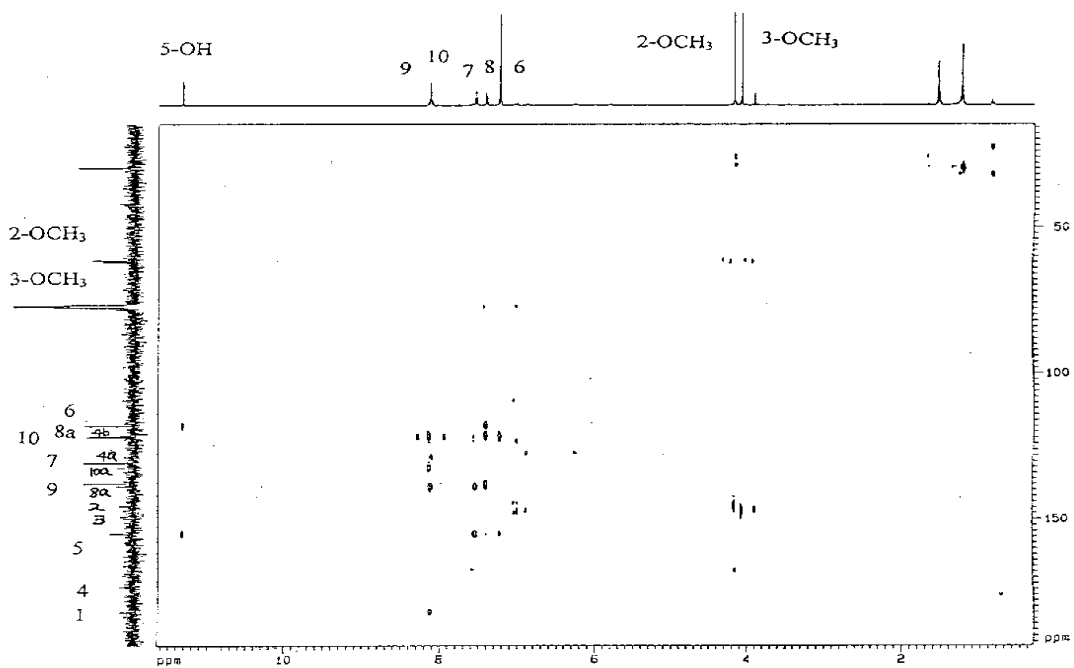


Chart 63 HMBC spectrum of nakaquinone (27)

三、9,10-Dihydrophenanthraquinone 類化合物

(9,10-dihydrophenanthrene-1,4-quinone)

9,10-Dihydrophenanthraquinone 類化合物之骨架為類似 phenanthraquinone 類化合物骨架，但在第 9 個和第 10 個位置的碳飽和了，如同 phenanthraquinone 類化合物一樣，這類化合物也具有亮麗的色彩，在連珠石斛中分離到一個紅色的新化合物 nakaharaiquinone (7-hydroxy-2,5,6-trimethoxy-9,10-dihydro-1,4-phenanthraquinone) (32)

Nakaharaiquinone (32) 化學結構的決定

本化合物為一紅色無晶型的固體，經由 EIMS (Chart 64)顯示分子量為 m/z 316，HREIMS $[M]^+$ m/z 316.0953，推測其分子式為 $C_{17}H_{16}O_6$ (required 316.0947)。

IR 光譜(Chart 65)在 3441 cm^{-1} 為 OH 吸收，1657 和 1639 為 quinone CO 的吸收，1620、1552 和 1466 為 benzene ring 的吸收，1229 為醚類氧的吸收。UV 光譜(Chart 66)在 218、261、334 和 479 nm ($\log \epsilon$: 4.46、4.12、3.81 和 3.51)有吸收。

氫譜(Chart 67)也顯示此化合物為具有 H-9 和 H-10 亞甲基質子的 dihydrophenanthrene 類的化合物，其化學位移為 2.58 和 2.56，另含 1 個 olefinic proton (δ 5.94)，和 1 個芳香環質子(δ 6.61)，分別為 H-3 和 H-8，此外還有 1 個 OH 質子(δ 6.00)和 3 個甲氧基質子(δ 3.83、3.85 和 3.86)。COSY (Chart 68)顯示此化合物並無明顯相關的氫。

NOESY 實驗(Chart 69)顯示 H-3 (δ 5.94)與甲氧基(δ 3.83)有相關，決定為 2-OCH₃，此外 H-8 (δ 6.61)與 H-9 (δ 2.58)有相關。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 70)顯示有 3 個 methoxyls (δ 56.1、60.6 和 60.7)，2 個 methylenes (δ 20.1 和 28.4)，2 個 methines (δ 107.3 和 109.8)和 10 個四級碳(δ 115.9、137.4、138.1、138.4、141.4、151.3、151.7、158.1、180.5 和 185.3)，其中 180.5 和 185.3 這兩個訊號為 1 個 quinone group。HMQC 光譜(Chart 71)決定了 2 個 methines (δ 107.3 和 109.8)為 C-3 和 C-8，2 個 methylenes (δ 28.4 和 20.1)為 C-9 和 C-10，3 個 methoxyls (δ 56.1、60.6 和 60.7)為 2-OCH₃、5-OCH₃ 和 6-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 72)顯示，1 個 olefinic proton H-3 (δ 5.94)與 C-1 (δ 180.5)、C-2 (158.1)、C-4 (185.3)和 C-4a (141.4)有長距離的關係，而芳香環上質子 H-8 (δ 6.61)與 C-4b (δ 115.9)、C-6 (151.7)、

C-8a (138.1)和 C-9 (28.4)有相關，另外 2 個 methylenes H-9 (2.58)和 H-10 (2.56)分別與 C-4b (115.9)、 C-8 (109.8)、 C-10 (20.1)、 C-10a (137.4)和 C-8a (138.1)、 C-9 (28.4)有相關，此外 3 個甲氧基，2-OCH₃ (3.83)、 5-OCH₃ (3.85)和 6-OCH₃ (3.86)分別與 C-2 (158.1)、 C-5 (138.5)和 C-6 (151.7)相關，因此決定所有碳的位置。

由上述資料，整理如 Table 20，決定此化合物結構為 7-hydroxy-2,5,6-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene-1,4-quinone，是一個新化合物，命名為 nakaharaiquinone。結構如下：

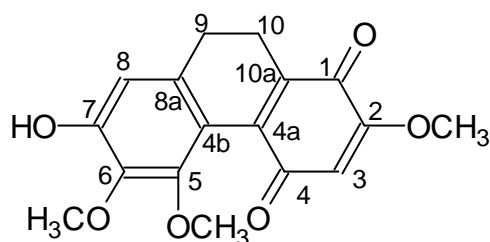


Table 20. NMR spectral data of nakaharaiquinone (**32**)

		¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC
1	C		180.5			
2	C		158.1			
3	CH	5.94(<i>s</i>)	107.3		2-OCH ₃	C-1(<i>J</i> ₃), C-2(<i>J</i> ₂), C-4(<i>J</i> ₂), C-4a(<i>J</i> ₃)
4	C		185.3			
4a	C		141.4			
4b	C		115.9			
5	C		138.5			
6	C		151.7			
7	C		151.3			
8	CH	6.61(<i>s</i>)	109.8		H-9	C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₂), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C		138.1			
9	CH ₂	2.58(<i>m</i>)	28.4		H-8	C-4b(<i>J</i> ₃), C-8(<i>J</i> ₃), C-10(<i>J</i> ₂), C-10a(<i>J</i> ₃)
10	CH ₂	2.56(<i>m</i>)	20.1			C-8a(<i>J</i> ₃), C-9(<i>J</i> ₂)
10a	C		137.4			
2-OCH ₃	OCH ₃	3.83(<i>s</i>)	56.1		H-3	C-2(<i>J</i> ₃)
5-OCH ₃	OCH ₃	3.85(<i>s</i>)	60.6			C-5(<i>J</i> ₃)
6-OCH ₃	OCH ₃	3.86(<i>s</i>)	60.7			C-6(<i>J</i> ₃)
7-OH	OH	6.00(<i>br.s</i>)				

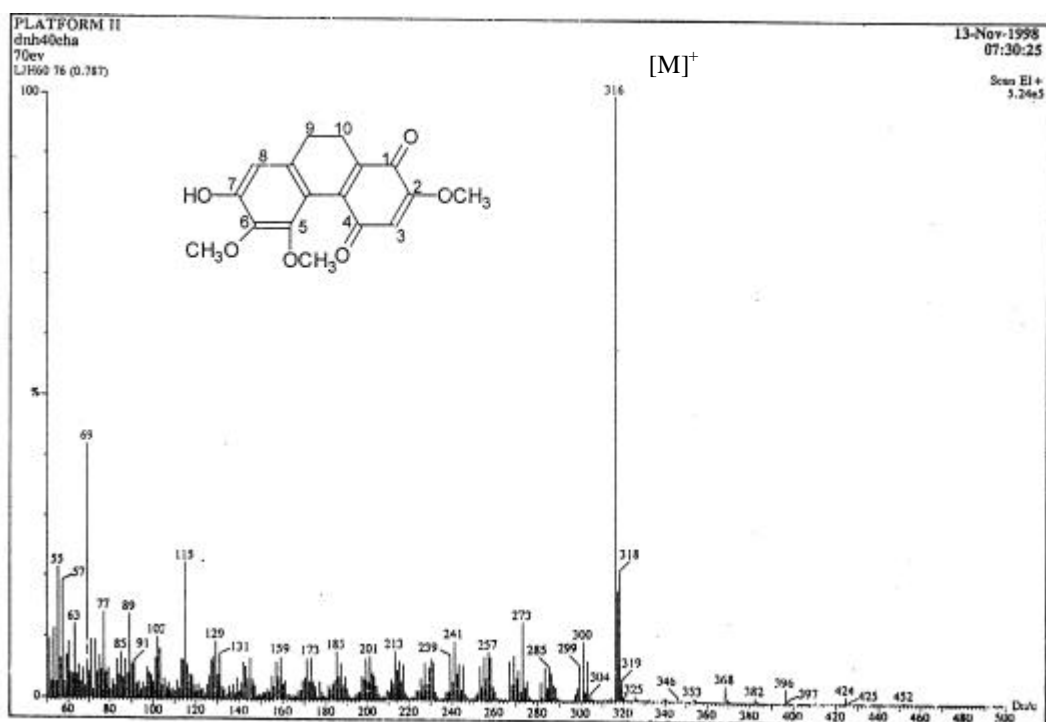


Chart 64 EIMS (70 eV) spectrum of nakaharaiquinone (32)

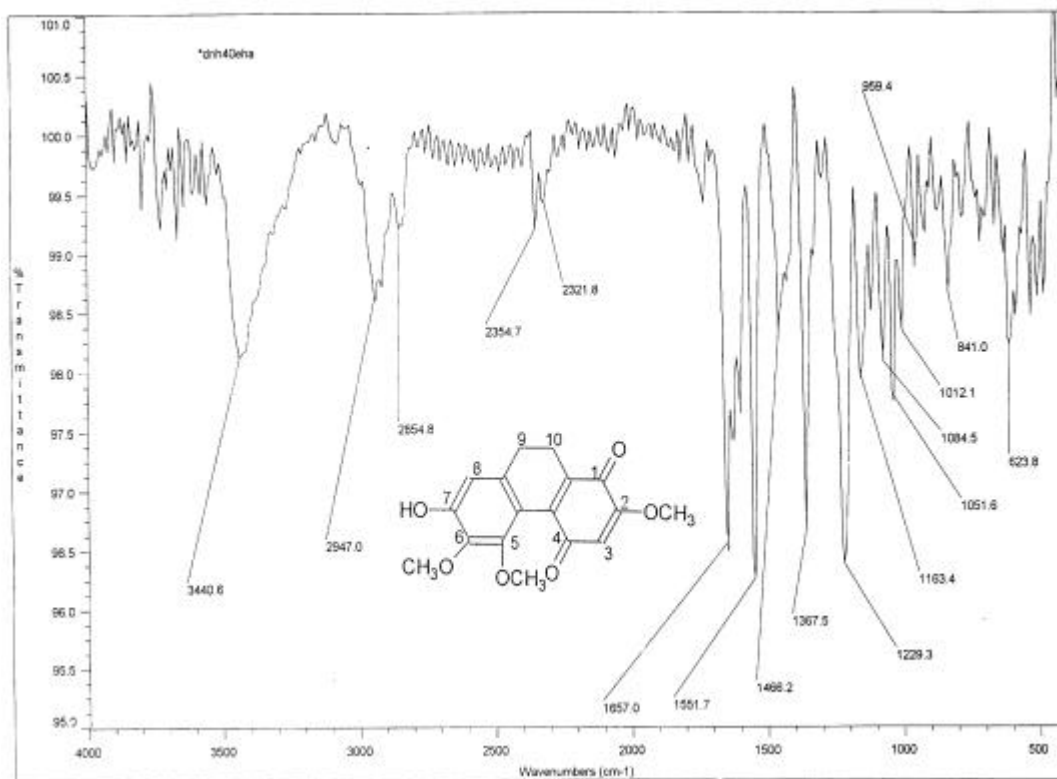


Chart 65 IR spectrum of nakaharaiquinone (32)

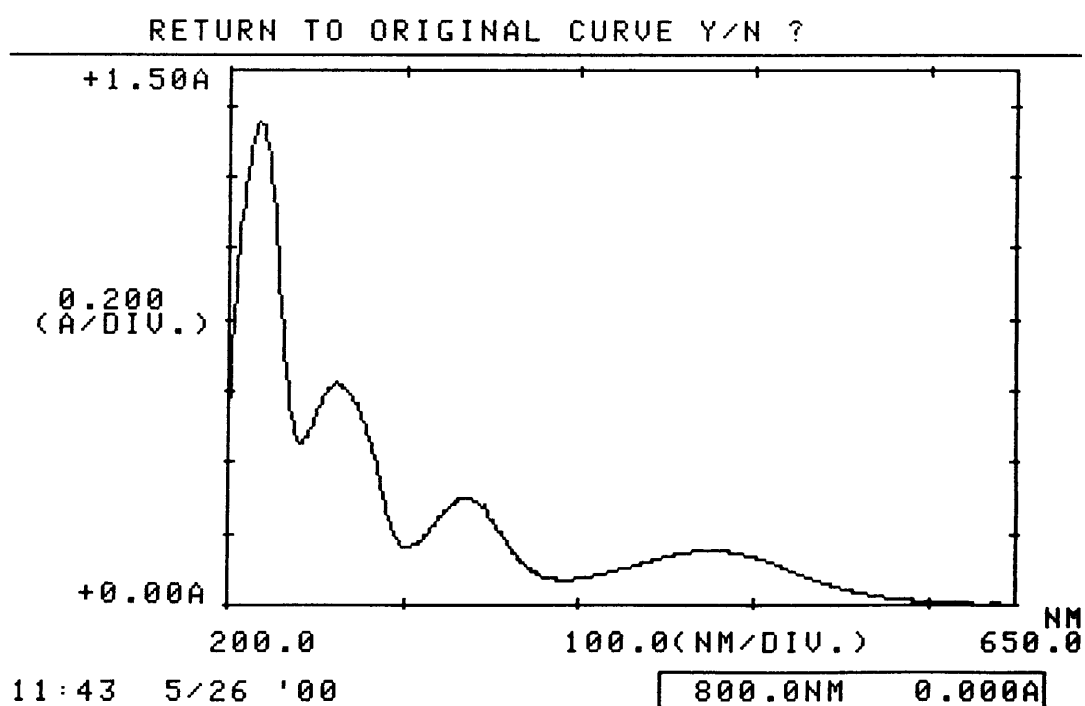


Chart 66 UV-visible spectrum of nakaharaiquinone (32)

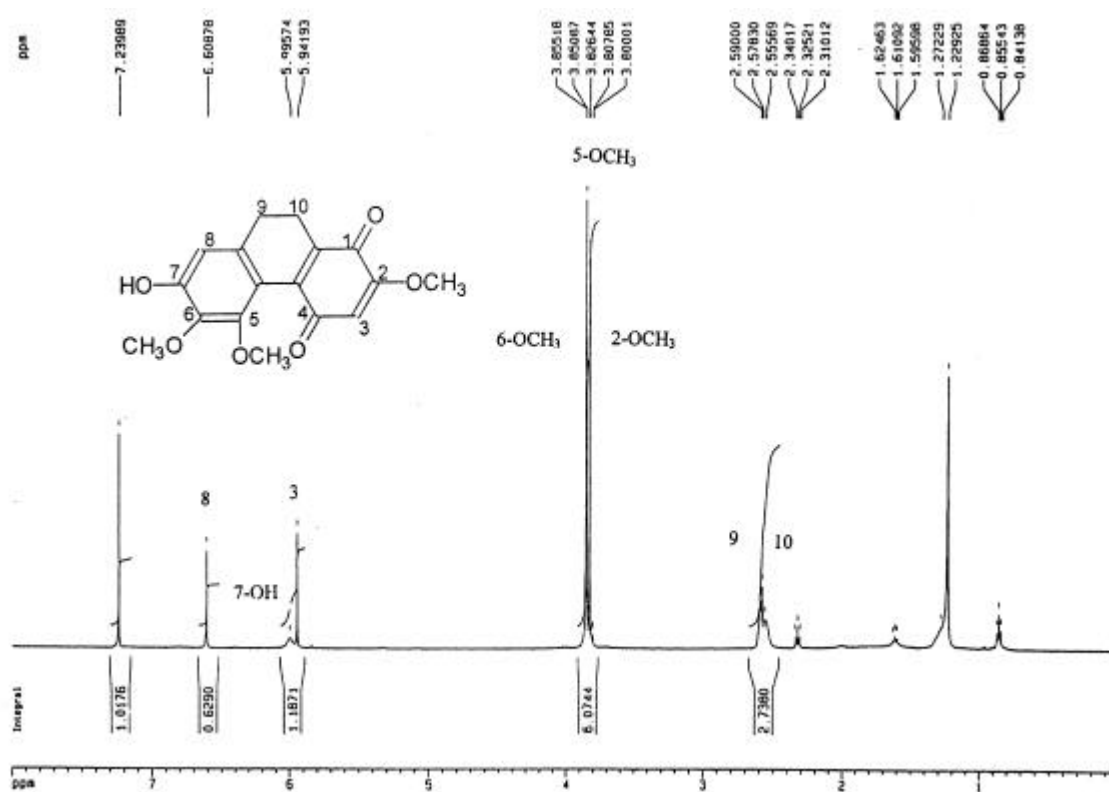


Chart 67 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) spectrum of nakaharaiquinone (32)

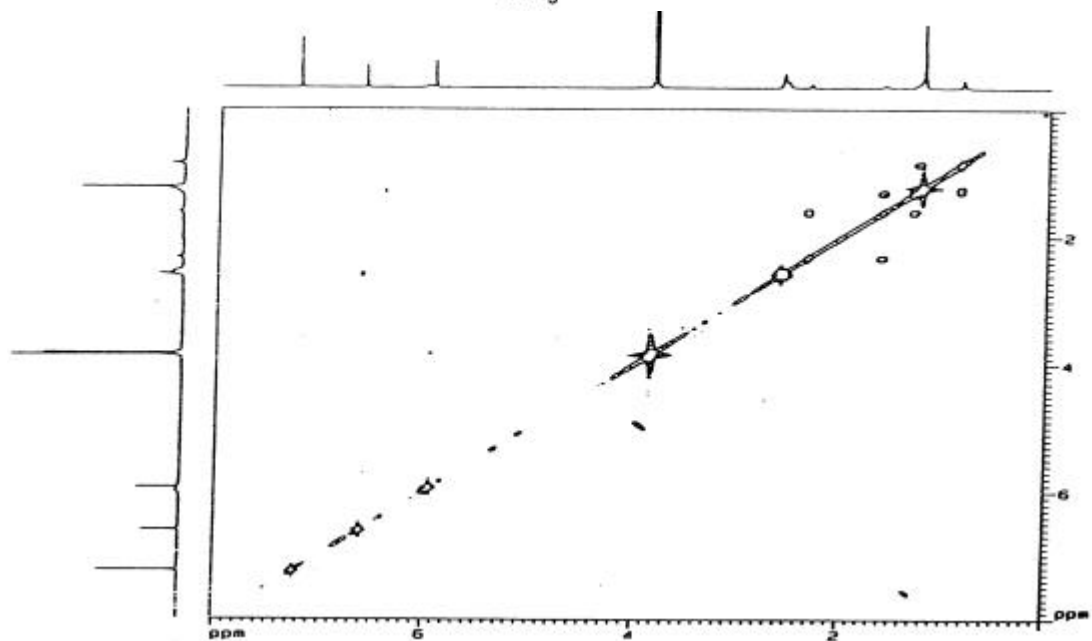
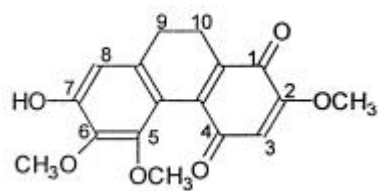


Chart 68 COSY spectrum of nakaharaiquinone (32)

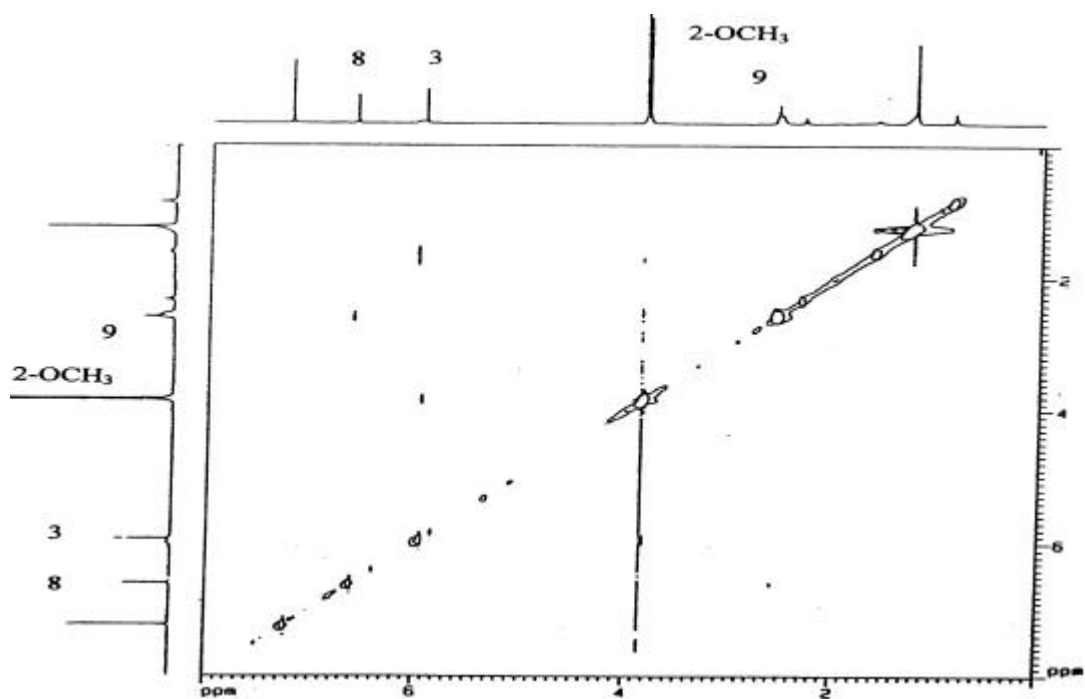


Chart 69 NOESY spectrum of nakaharaiquinone (32)

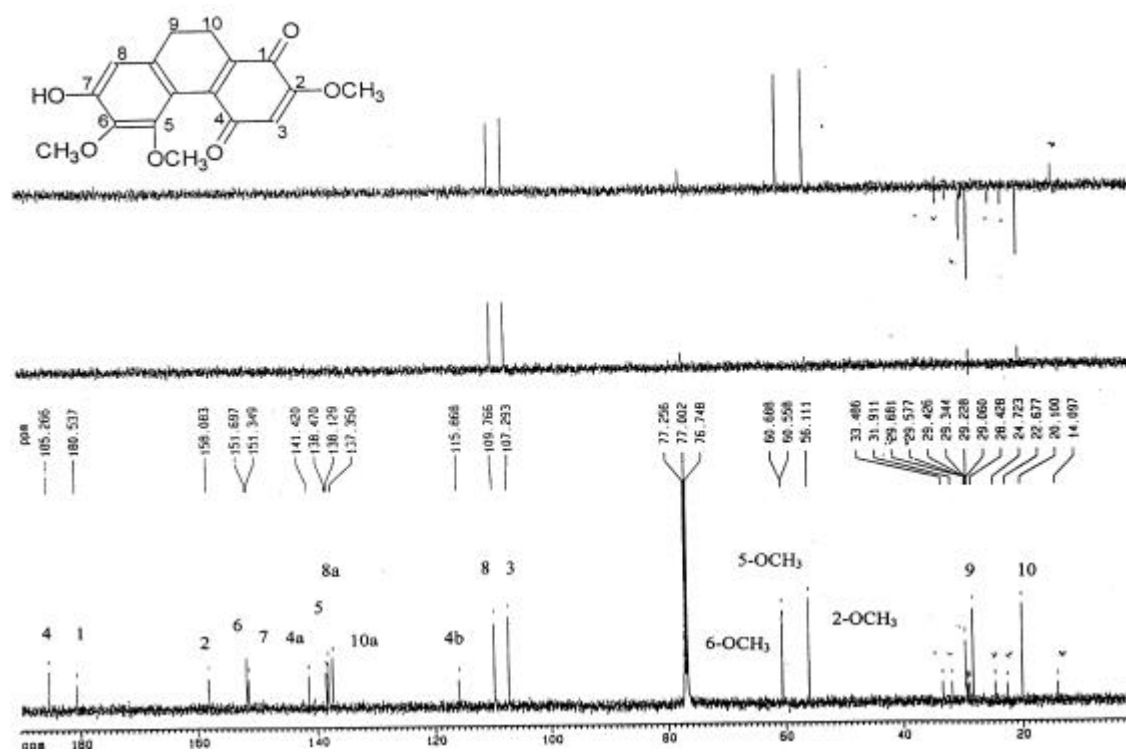


Chart 70 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) spectrum of nakaharaiquinone (**32**)

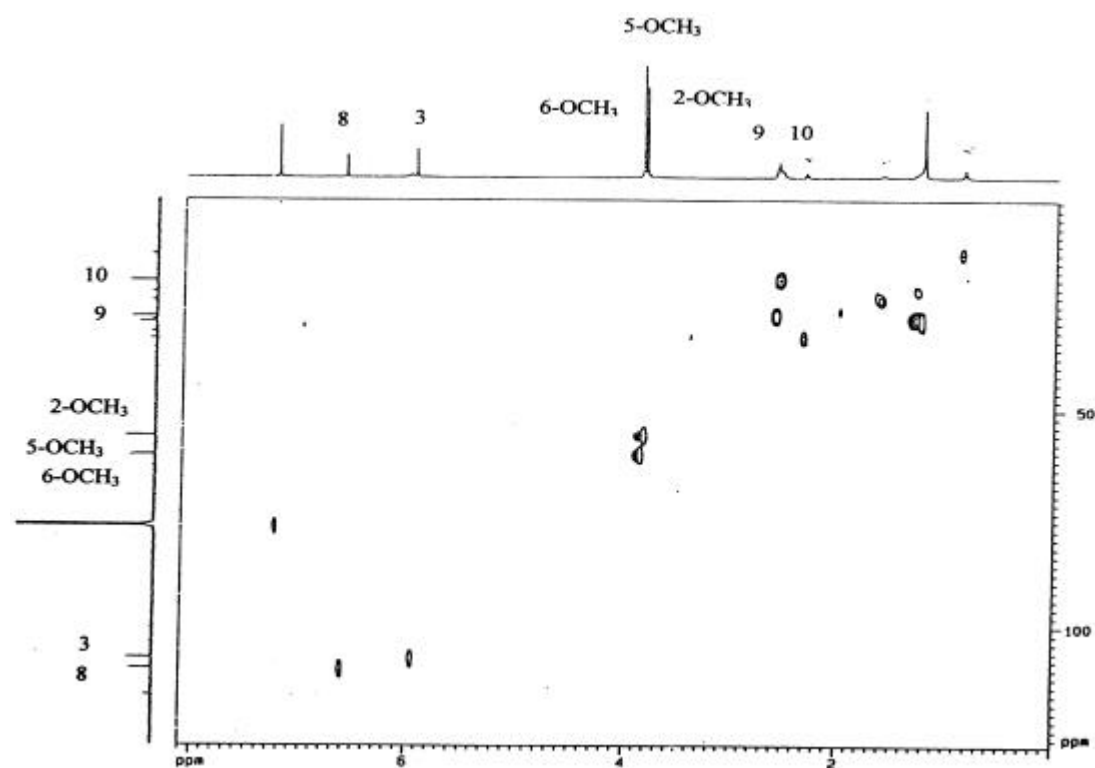


Chart 71 HMBC spectrum of nakaharaiquinone (**32**)

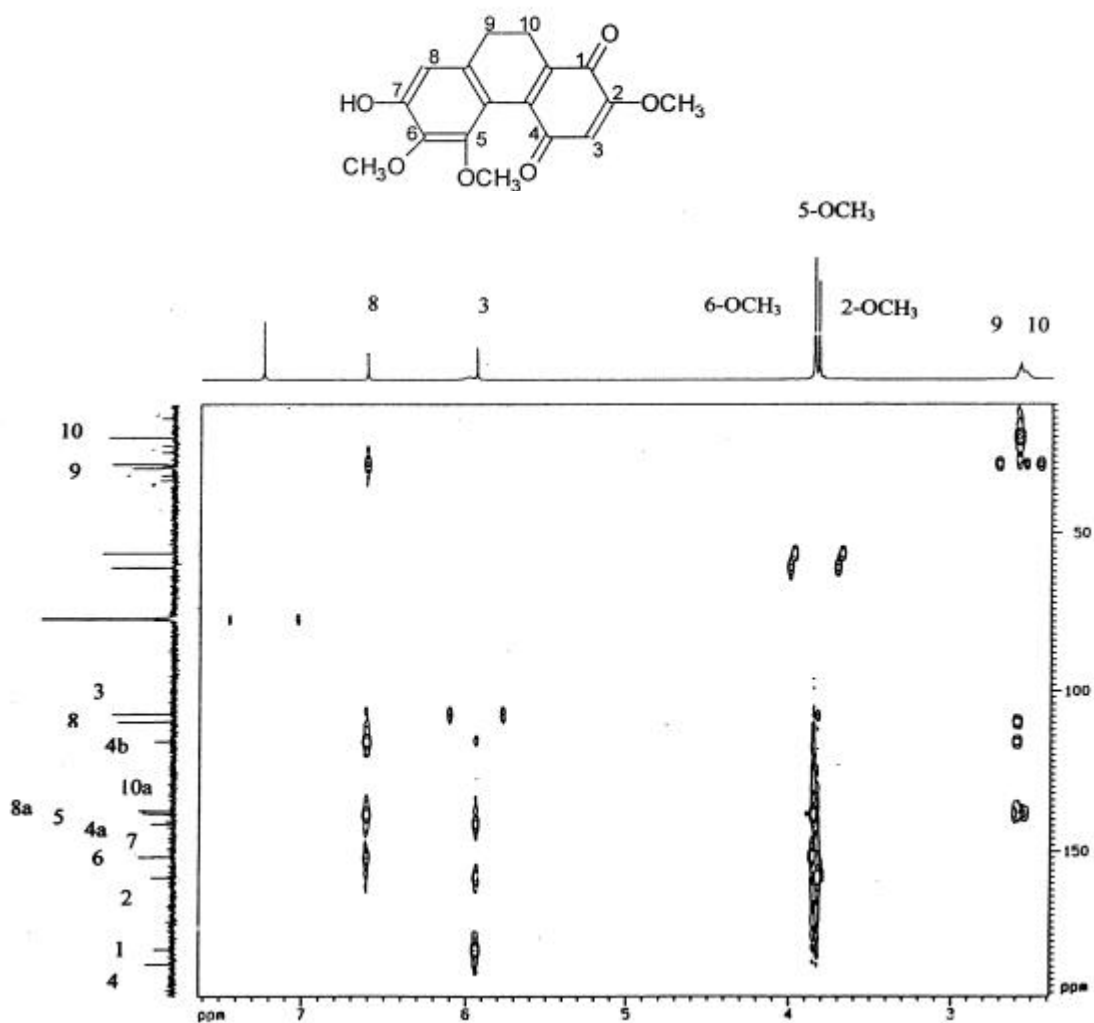


Chart 72 HMBC spectrum of nakaharaiquinone (32)

四、Phenanthradiquinone 類化合物

(phenanthrene-1,4,5,8-diquinone)

Phenanthradiquinone 類化合物之骨架亦為類似 phenanthraquinone 類化合物骨架，所不同的是此類化合物具有 4 個酮基，而形成一獨特的 1,4,5,8-diquinone，此架構是第一次發現，為自石斛中分離得到的黃色新化合物 moniliquinone (2,6-dimethoxy-1,4,5,8-phenanthradiquinone) (18)。

Moniliquinone (18) 化學結構的決定

本化合物為黃色無晶型的固體，經由 EIMS (Chart 73)顯示分子量為 m/z 298，HREIMS $[M]^+$ 在 m/z 298.0474，推測其分子式為 $C_{16}H_{10}O_6$ (required 298.0477)。

IR 光譜(Chart 74)在 1694 和 1653 cm^{-1} 為 quinone CO 的吸收，1598、1537 和 1469 為 benzene ring 的吸收，1237 為醚類氧的吸收。UV 光譜(Chart 75)在 273、329 和 445 (sh) nm ($\log \epsilon$: 3.62、3.13 和 2.36)有最大的吸收。

氫譜(Chart 76)顯示芳香族區域內有 2 個質子， δ 8.37 (*d*)和 8.41 (*d*)，互相耦合，耦合常數 8.4 Hz，為 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10 的訊號，此外還有 2 個 methoxyl 質子的吸收訊號， δ 3.91 (*s*)和 3.94 (*s*)，2 個 olefinic protons 的吸收訊號， δ 6.16 (*s*)和 6.32 (*s*)，推定為 H-7 和 H-3。NOE 實驗(Chart 77)顯示，照射 δ 6.16 (H-7)，對 δ 3.94 有影響，由此推定 δ 3.94 為 6-OCH₃，而照射 δ 6.32 (H-3)，則對 δ 3.91 有影響，因此推定 δ 3.91 為 2-OCH₃。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 78)顯示有 2 個 methoxyls (δ 56.6 和 56.8)，4 個 methines (δ 108.2 111.8 129.7 和 130.7)和 10 個四級碳(δ 133.2、134.5、135.0、137.2、158.9、163.0、178.6、179.3、182.5 和 182.5)，其中 δ 178.6、179.3、182.5 和 182.5 為 4 個 carbonyls 的吸收訊號，在 dendinobin⁽⁶⁰⁾化合物中，碳在 δ 184.3 和 186.5 為 quinone group 的吸收訊號，因此推測此化合物的 4 個 carbonyls (δ 178.6、179.3 182.5 和 182.5)為 2 組 quinone 的吸收訊號。HMQC 光譜(Chart 79)決定了 4 個 methines (δ 108.2 111.8 129.7 和 130.7)為 C-7、C-3、C-9 和 C-10，2 個 methoxyls (δ 56.6 和 56.8)為 2-OCH₃ 和 6-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 80)顯示，2 個 olefinic proton δ 6.32 (H-3) 和 δ 6.16 (H-7)分別與 C-1 (δ 178.6)、C-2 (159.9)、C-4 (182.5)、C-4a

(134.5)和 C-5 (179.3)、 C-6 (163.0)、 C-8 (182.5)、 C-8a (137.2)有長距離的關係，2 個 aromatic protons 8.37 (H-9)和 8.41 (H-10)分別與 C-4b (133.2)、 C-8 (182.5)、 C-10a (135.0)和 C-1 (134.5)、 C-4a (134.5)和 C-8a (137.2)有相關，2 個 methoxyl protons 3.91 (2-OCH₃)和 3.94 (6-OCH₃)分別與 C-2 (158.9)和 C-6 (163.0)有相關，因此決定所有碳的位置。

綜合上述資料，整理如 Table 21，推定此化合物結構為 2,6-dimethoxy-1,4,5,8-phenanthradiquinone，是一個新化合物，命名為 moniliquinone。結構如下：

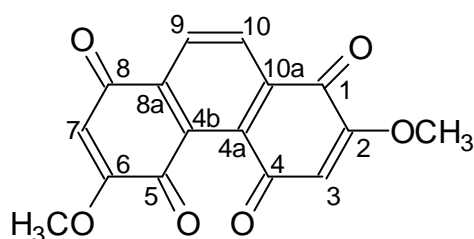


Table 21. NMR spectral data of moniliquinone (**18**) (600 MHz, in CDCl₃)^a

position	multiplicity DEPT	¹ H (<i>J</i> in Hz)	¹³ C	HMBC	
				² <i>J</i>	³ <i>J</i>
1	C		178.6		
2	C		158.9		
3	CH	6.32 (1H, <i>s</i>)	111.8	C-2, C-4	C-1, C-4a
4	C		182.5		
4a	C		134.5		
4b	C		133.2		
5	C		179.3		
6	C		163.0		
7	CH	6.16 (1H, <i>s</i>)	108.2	C-6, C-8	C-5, C-8a
8	C		182.5		
8a	C		137.2		
9	CH	8.37 (1H, <i>d</i> , 8.4)	129.7		C-4b, C-8, C-10a
10	CH	8.41 (1H, <i>d</i> , 8.4)	130.7	C-10a	C-1, C-4a, C-8a
10a	C		135.0		
2-OCH ₃	OCH ₃	3.91 (3H, <i>s</i>)	56.6		C-2
6-OCH ₃	OCH ₃	3.94 (3H, <i>s</i>)	56.8		C-6

^aAssignments confirmed by ¹H-¹H COSY, HMQC, and HMBC experiments.

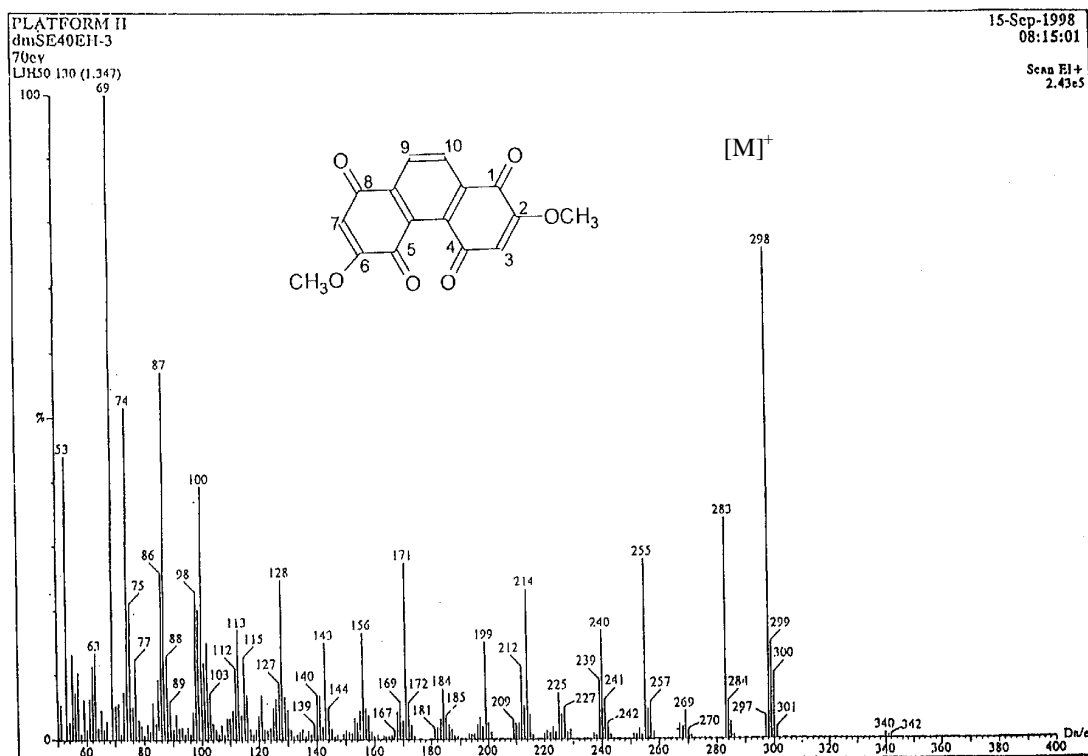


Chart 73 EIMS (70 eV) spectrum of moniliquinone (18)

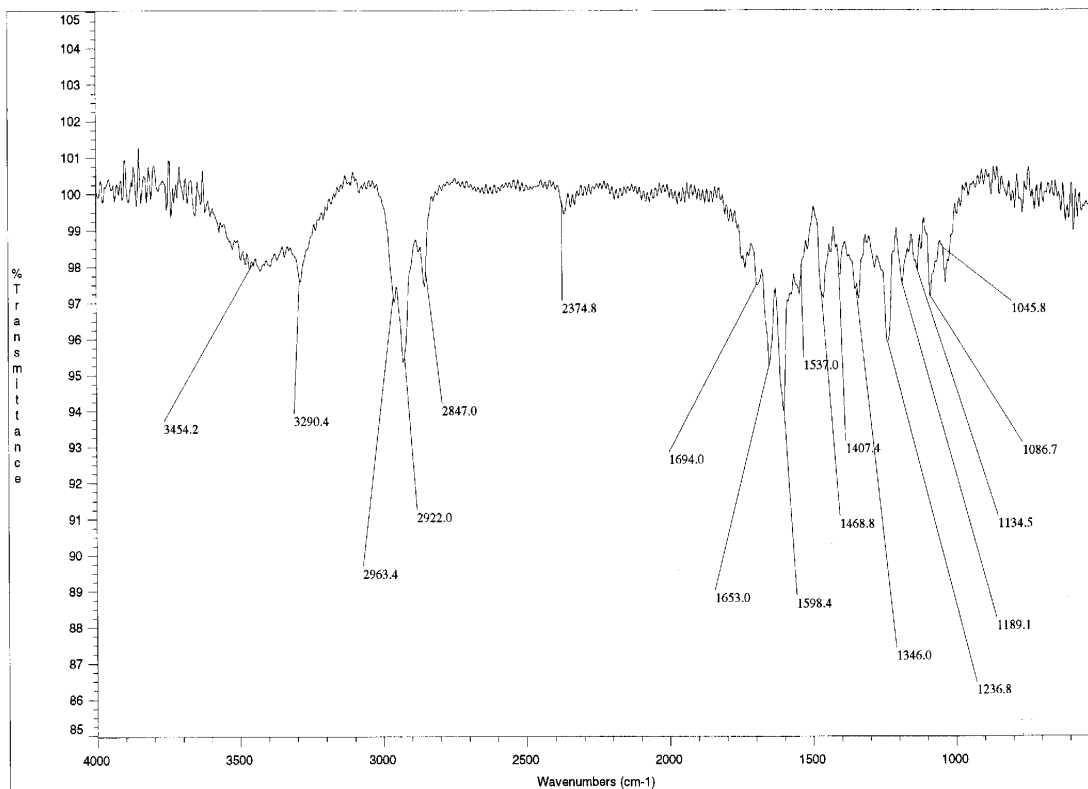


Chart 74 IR spectrum of moniliquinone (18)

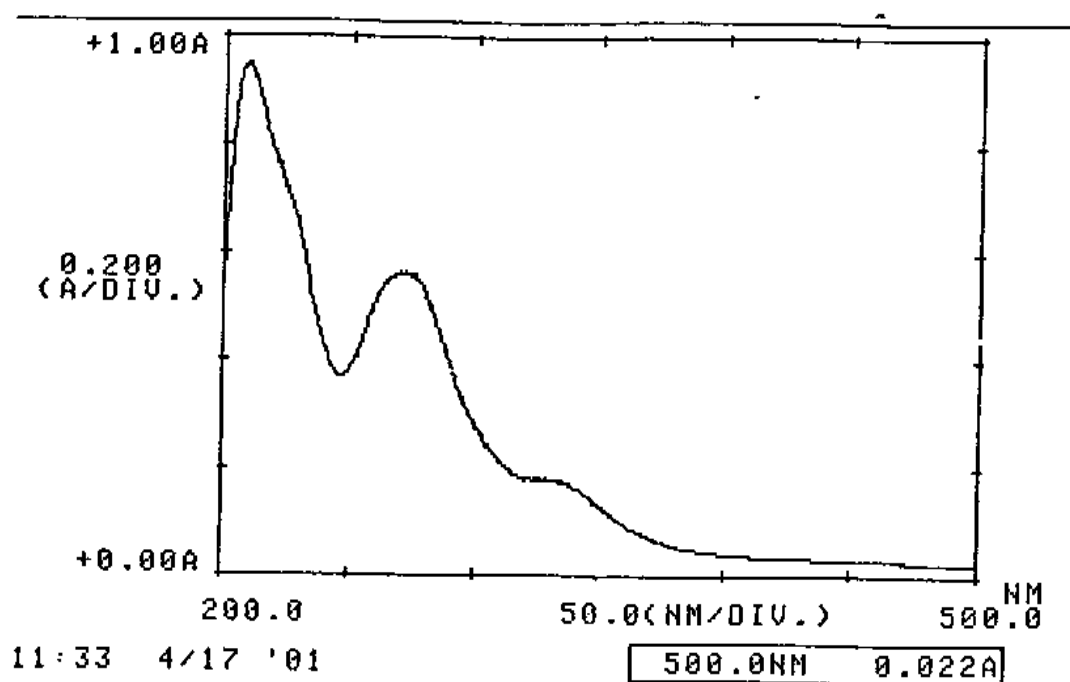


Chart 75 UV-visible spectrum of moniliquinone (18)

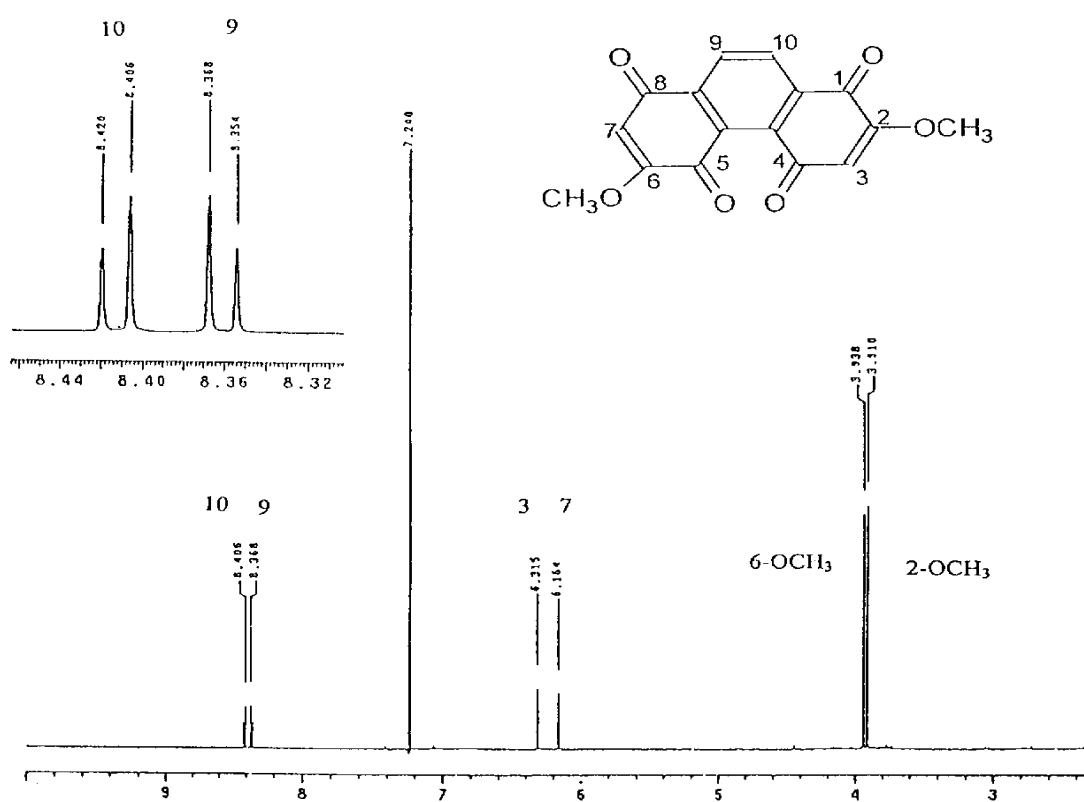


Chart 76 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) spectrum of moniliquinone (18)

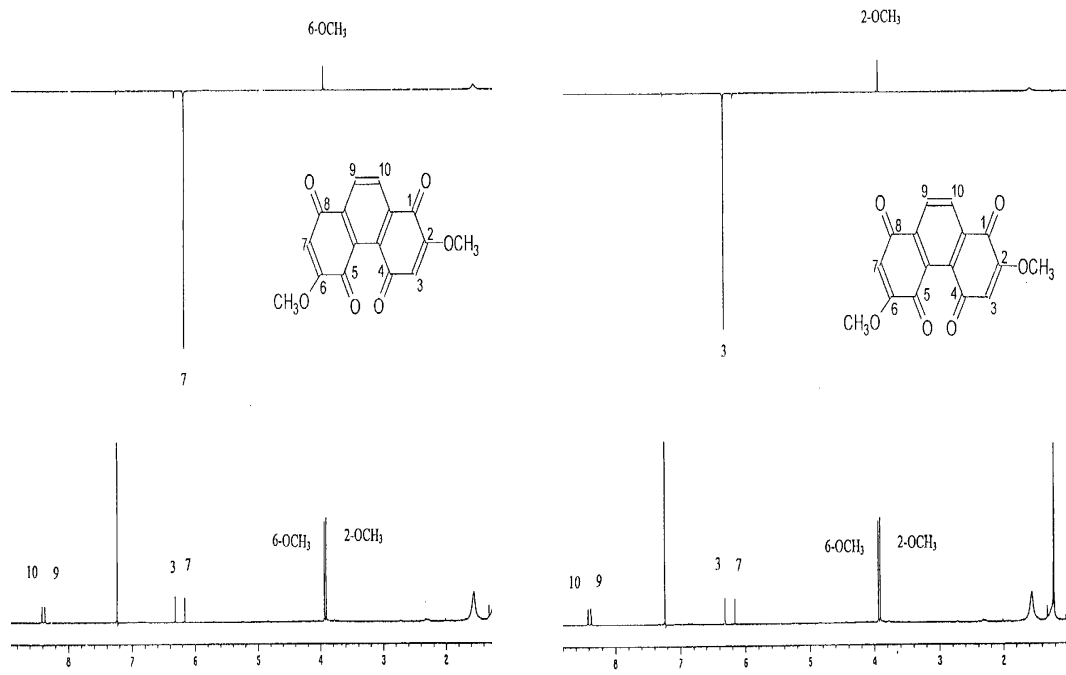


Chart 77 NOE spectra of moniliquinone (18)

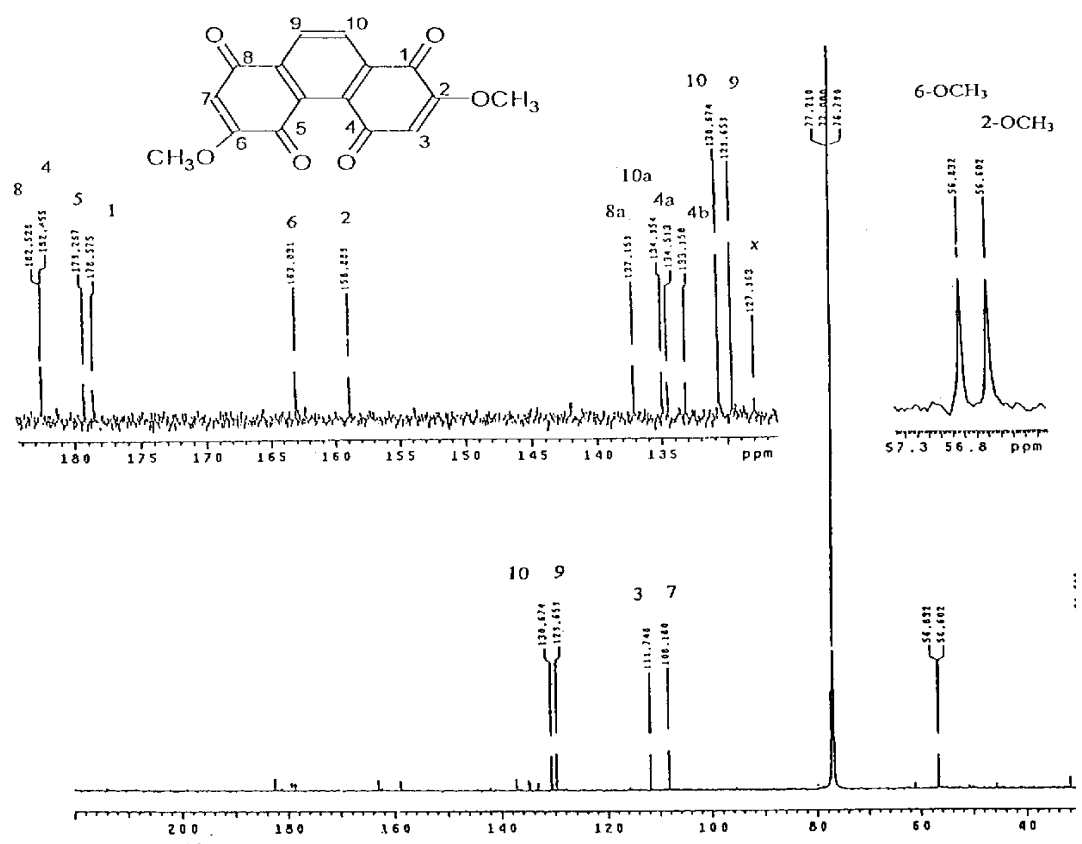


Chart 78 ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) spectrum of moniliquinone (18)

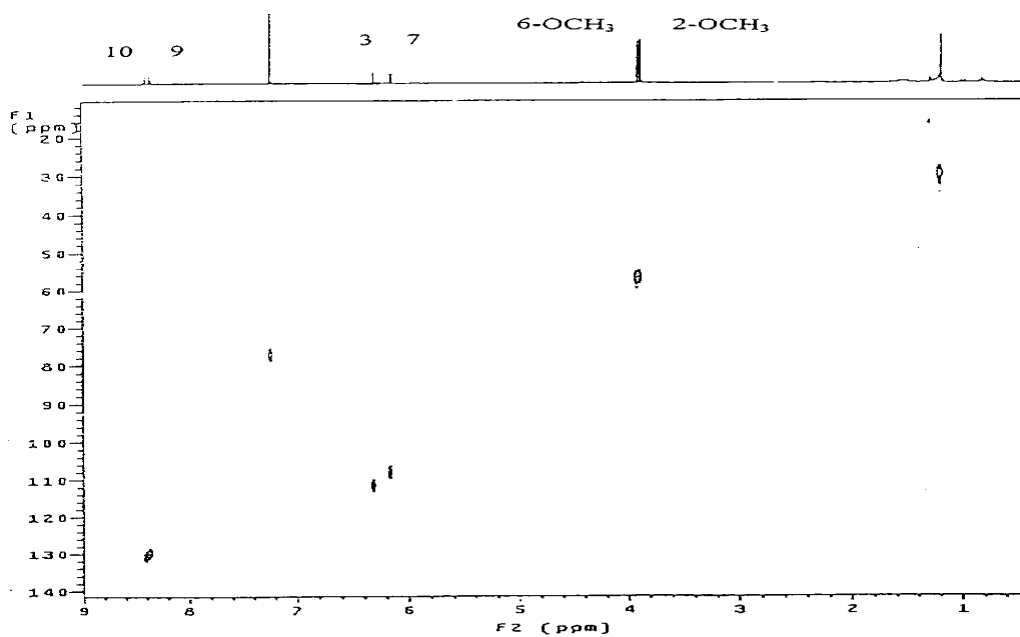
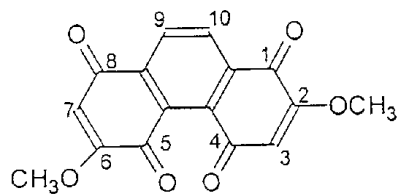


Chart 79 HMBC spectrum of moniliquinone (18)

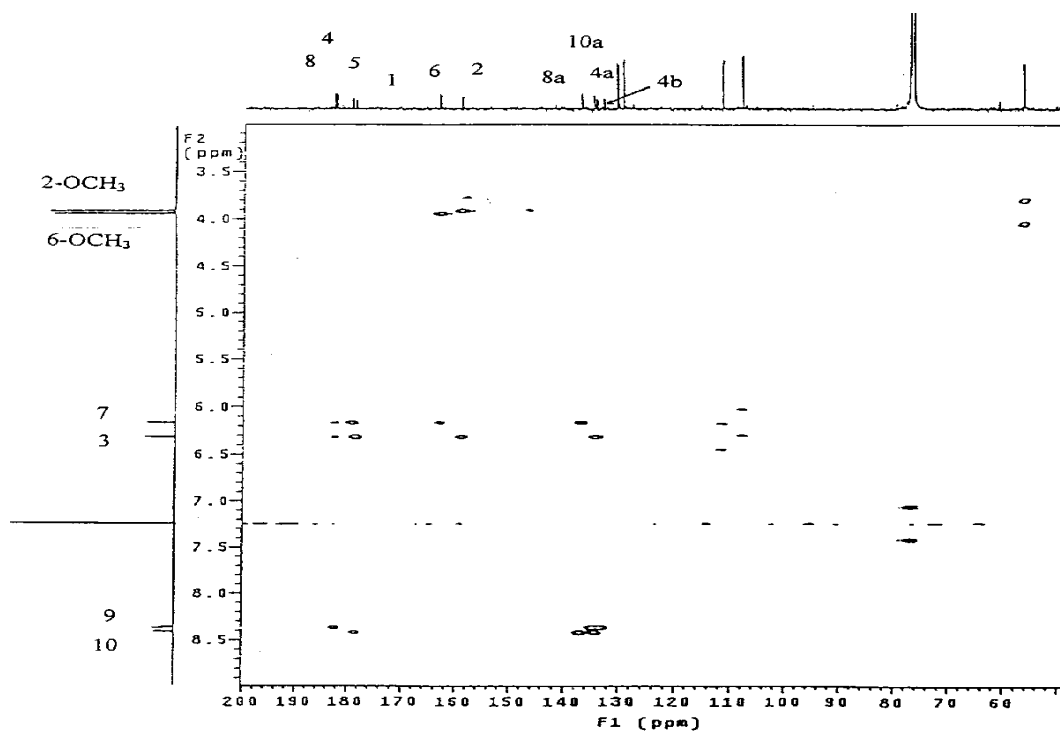


Chart 80 HMBC spectrum of moniliquinone (18)

五、Fluorenone 類化合物

Fluorenone 類化合物為 2 個 6 員環加 1 個 5 員環骨架，其中 5 員環上帶有 1 個酮基(ketone)，具有顏色，在連株石斛中分到一個紅色的此類化合物 dengibsin (17)。

Dengibsin (17) 化學結構的決定

本化合物為深紅色固體，經由 EIMS(Charter 81)顯示分子量為 m/z 242。

IR 光譜(Charter 82)在 3352 cm^{-1} 為 broad phenolic hydroxyls 的吸收，1703 為 ketone (C=O)的吸收，1600、1493 和 1451 為 benzene ring 的吸收，1266 為醚類氧的吸收。UV-visible 光譜(Charter 83)在 212、266、274、335 和 473 nm ($\log \epsilon$: 4.44、4.43、4.48、3.53 和 3.07)為 fluorenone 類化合物的吸收⁽²⁰⁾。

氫譜(Charter 84)顯示有 5 個芳香環質子，其中有 1 個 AB type 質子 [6.62 (d , $J=1.9\text{ Hz}$)和 6.42 (d , $J=1.8\text{ Hz}$)]和 1 個 ABX type 質子 [6.68 (d , $J=8.1\text{ Hz}$)、6.81 (t , $J=7.9, 7.3\text{ Hz}$)和 6.89 (d , $J=7.1\text{ Hz}$)]；另外還有 1 個 phenolic methoxyl 質子 [3.80 (s)]和 2 個 phenolic hydroxyl 質子 [8.65 (s)和 8.72 (s)]。COSY(Charter 85)顯示 6.62 和 6.42 相關，為芳香環上 AB type 質子，定為 H-1 和 H-3，6.68 和 6.89 與 6.81 有相關，為芳香環上 ABX type 質子，定為 H-6、H-8 和 H-7。NOESY 實驗(Charter 86)顯示 H-3 (6.42)與 phenolic methoxyl proton (3.80)有相互關係，決定為 4-OCH₃，而 4-OCH₃ 又與 1 個 phenolic hydroxyl proton (8.65)有相關，決定為 5-OH，另 1 個 phenolic hydroxyl (8.72)，就定為 2-OH，如此確定化合物氫的相關位置。

碳譜與 DEPT 實驗(Charter 87)顯示有 1 個 methoxyl (56.3)，5 個 methines (104.8、105.4、116.0、123.9 和 128.9)和 8 個四級碳(122.0、126.9、134.6、136.1、150.1、151.9、159.2 和 192.8)，其中 192.8 為 ketone 的吸收訊號。HMOC 光譜(Charter 88)決定了 5 個 methines (104.8、105.4、116.0、123.9 和 128.9)為 C-3、C-1、C-8、C-6 和 C-7，1 個 methoxyl (56.3)為 4-OCH₃。進一步的由 HMBC 光譜(Charter 89)來看四級碳的位置，芳香環上質子 H-1 (6.62)與 C-2 (122.0)、C-3 (104.8)、C-4a (159.2)和 C-9 (192.8)有長距離的關係，H-3 (6.42)與 C-1 (105.4)、C-2 (122.0)、C-4 (151.9)和 C-4a (159.2)有相關，H-6 (6.68)與 C-4b (126.9)、C-5 (150.1)和 C-8 (116.0)有相關，H-7 (6.81)與 C-5 (150.1)和 C-8a (134.6)有相關，H-8 (6.89)與 C-4b (126.9)、C-6 (123.9)和 C-9 (192.8)有相關；此外 phenolic hydroxyls 2-OH

(8.72) 與 C-1 (105.4)和 C-3 (104.8)有相關, 5-OH (8.65)與 C-4b (126.9) C-5 (150.1)和 C-6 (123.9)有相關, 1 個 methoxyl 4-OCH₃ (3.80)與 C-4 (151.9)有相關, 因此決定所有碳的位置。

由上述資料, 整理如 Table 22, 確定此化合物為 2,5-dihydroxy-4-methoxy-9-fluorenone, 分子式為 C₁₄H₁₀O₄, 又名為 dengibsin。石斛屬植物中, 除連珠石斛外, 在 *D. chrysotoxum*⁽¹⁴⁾、*D. densiflorum*⁽²⁰⁾、*D. farmerii*⁽²¹⁾和 *D. gibsonii*⁽²⁷⁾也曾發現 dengibsin。其結構如下:

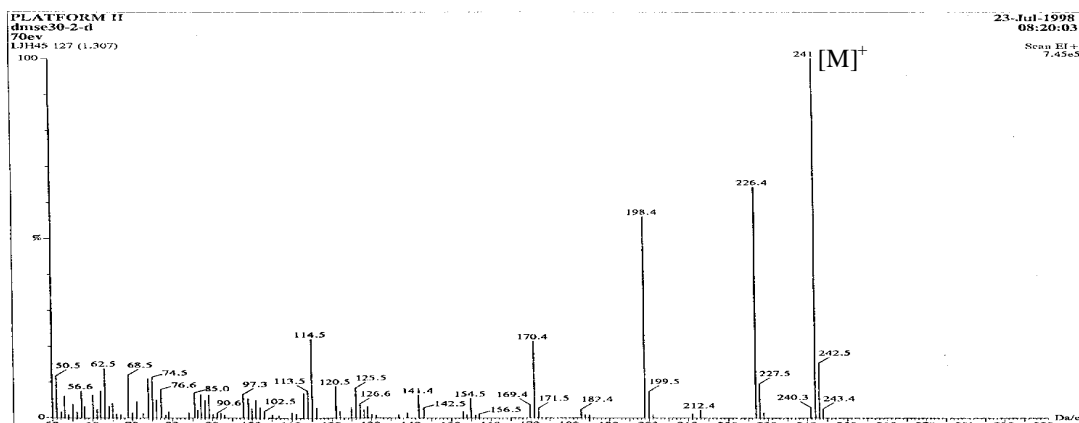
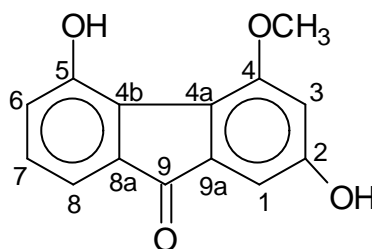


Chart 81 EIMS (70 eV) spectrum of dengibsin (17)

Table 22. NMR spectral data of dengibsin (17)

	¹ H	¹³ C	COSY	NOESY	HMBC
1	CH 6.62(<i>d</i> , 1.9)	105.4	H-3		C-2(<i>J</i> ₂), C-3(<i>J</i> ₃), C-4a(<i>J</i> ₃), C-9(<i>J</i> ₃)
2	C	122.0			
3	CH 6.42(<i>d</i> , 1.8)	104.8	H-1	4-OCH ₃	C-1(<i>J</i> ₃), C-2(<i>J</i> ₂), C-4(<i>J</i> ₂), C-4a(<i>J</i> ₃)
4	C	151.9			
4a	C	159.2			
4b	C	126.9			
5	C	150.1			
6	CH 6.68(<i>d</i> , 8.1)	123.9	H-7		C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-8(<i>J</i> ₃)
7	CH 6.81(<i>t</i> , 7.9, 7.3)	128.9	H-6, H-8		C-5(<i>J</i> ₃), C-8a(<i>J</i> ₃)
8	CH 6.89(<i>d</i> , 7.1)	116.0	H-7		C-4b(<i>J</i> ₃), C-6(<i>J</i> ₃), C-9(<i>J</i> ₃)
8a	C	134.6			
9	C	192.8			
9a	C	136.1			
4-OCH ₃	OCH ₃ 3.80(<i>s</i>)	56.3		H-3, 5-OH	C-4(<i>J</i> ₃)
2-OH	OH 8.72(<i>s</i>)				C-1(<i>J</i> ₃), C-3(<i>J</i> ₃)
5-OH	OH 8.65(<i>s</i>)			4-OCH ₃	C-4b(<i>J</i> ₃), C-5(<i>J</i> ₂), C-6(<i>J</i> ₃)

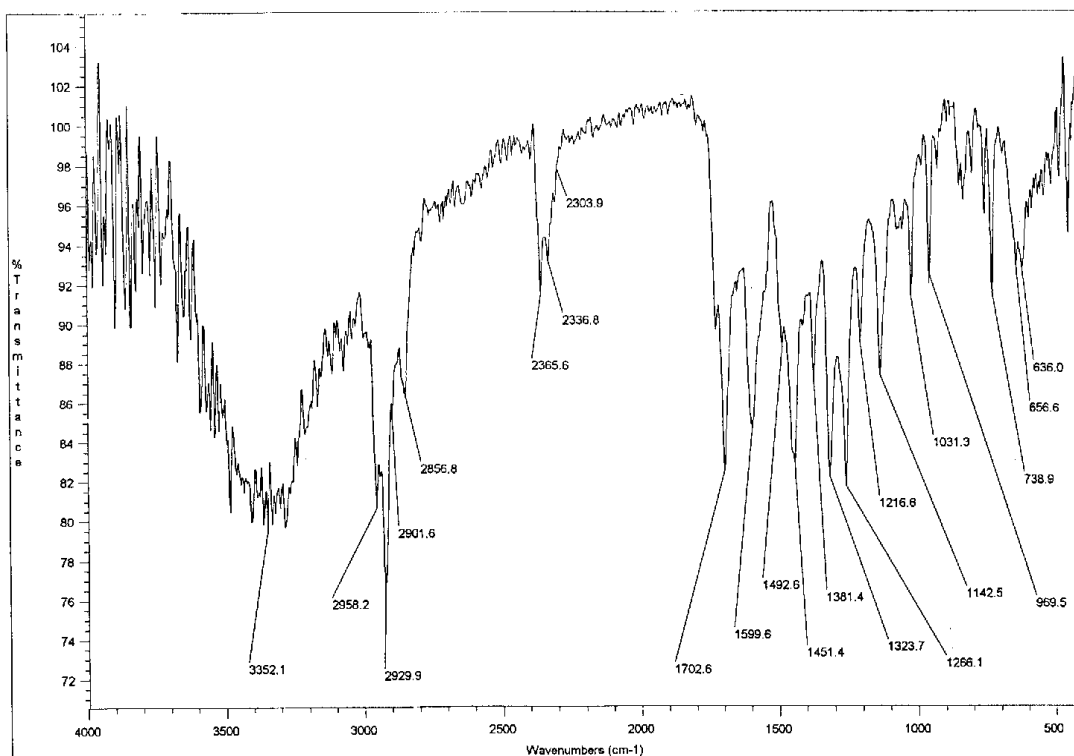


Chart 82 IR spectrum of dengibsin (17)

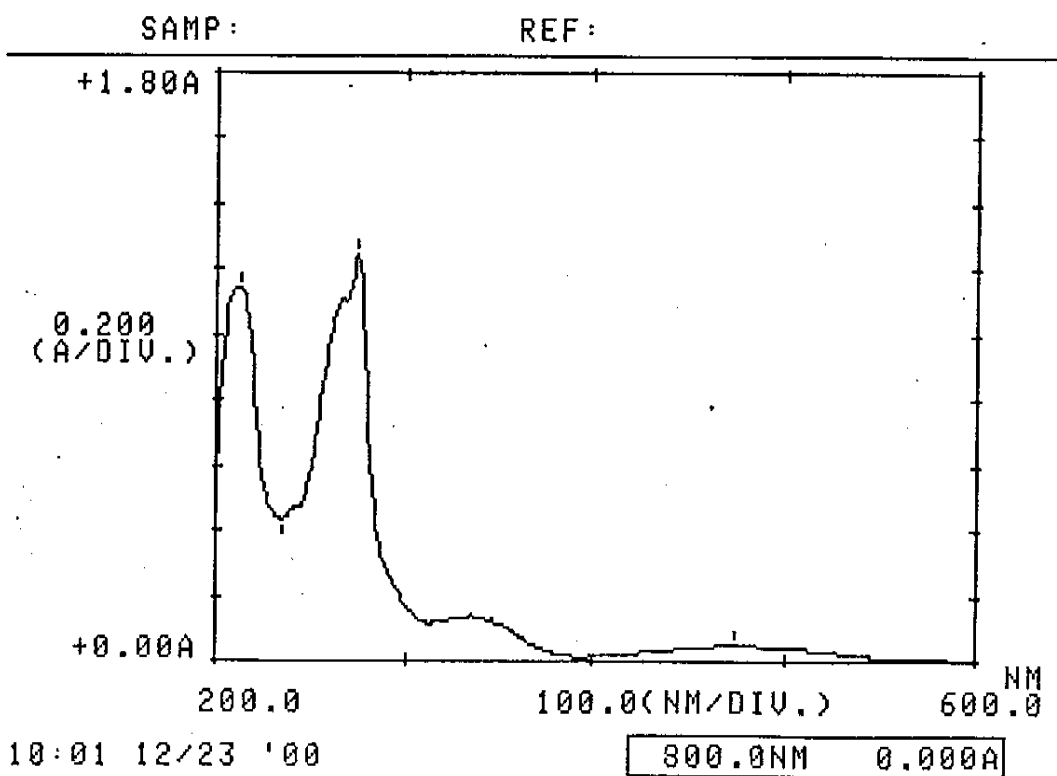


Chart 83 UV-visible spectrum of dengibsin (17)

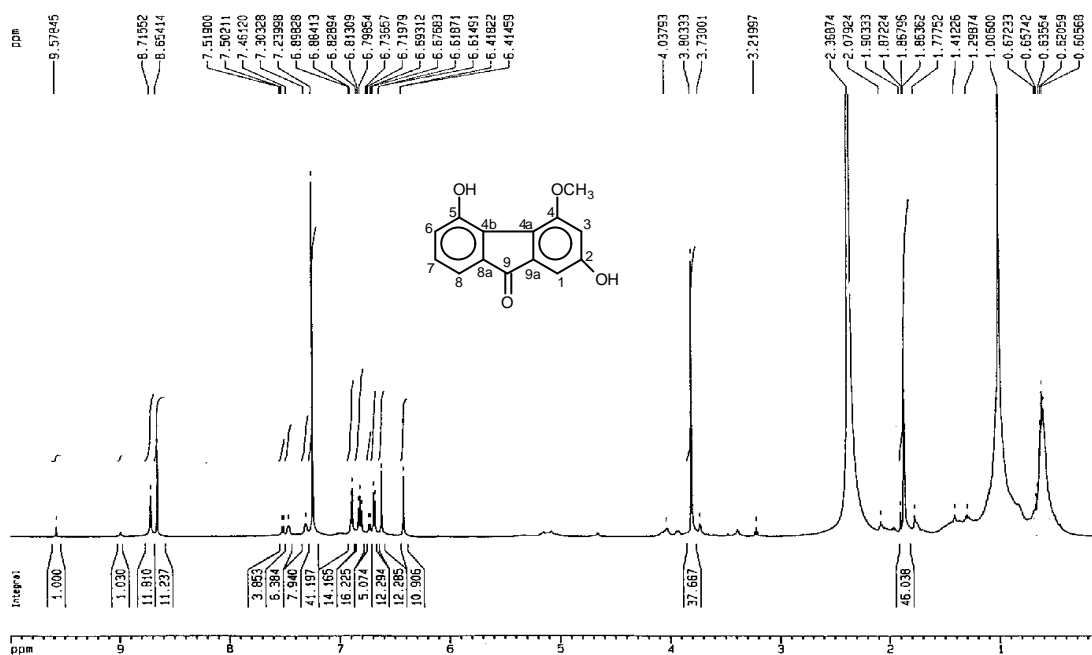


Chart 84 ¹H-NMR (CDCl₃+acetone-*d*₆, 500 MHz) spectrum of dengibsin (**17**)

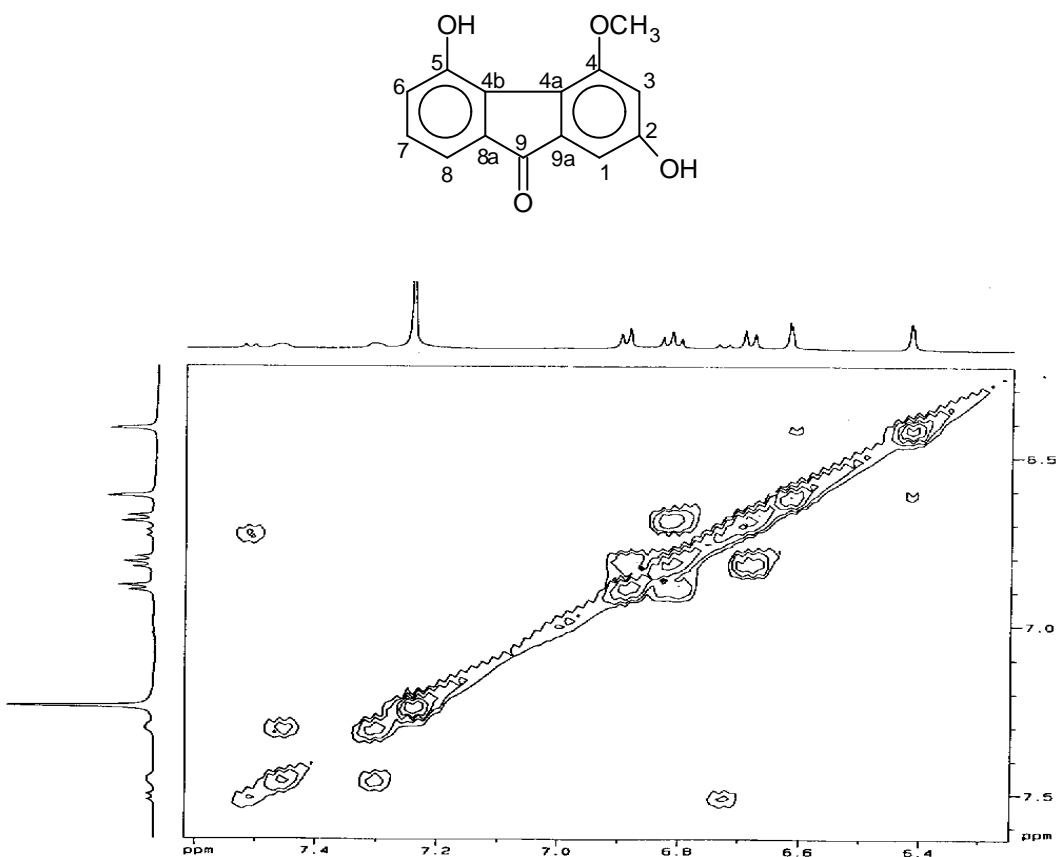


Chart 85 COSY spectrum of dengibsin (**17**)

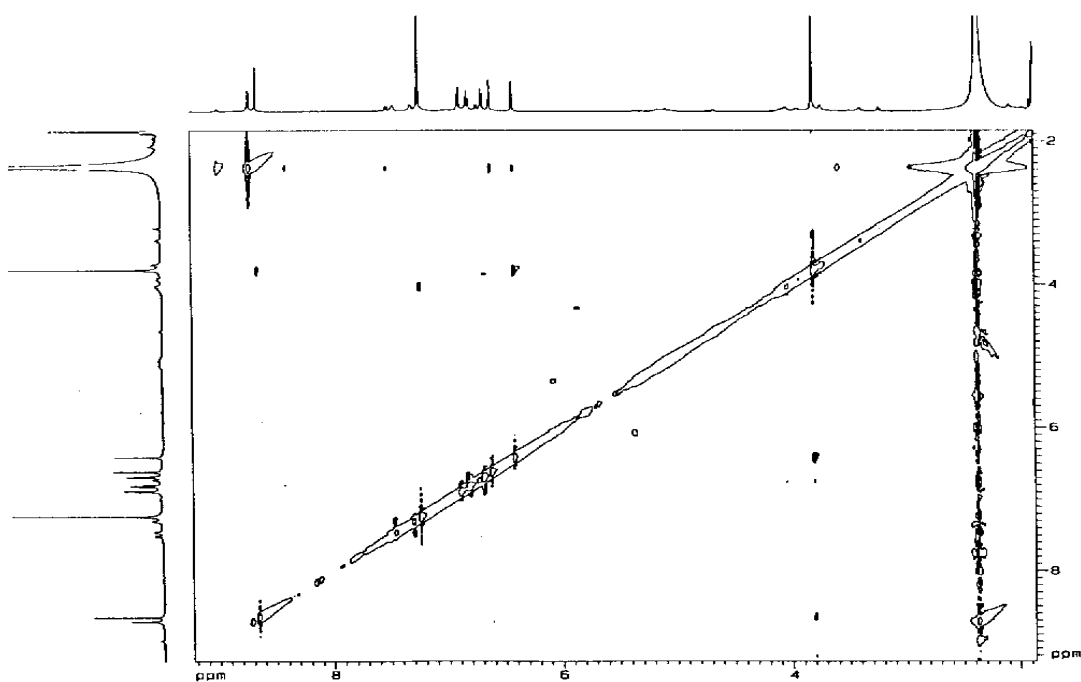


Chart 86 NOESY spectrum of dengibsin (17)

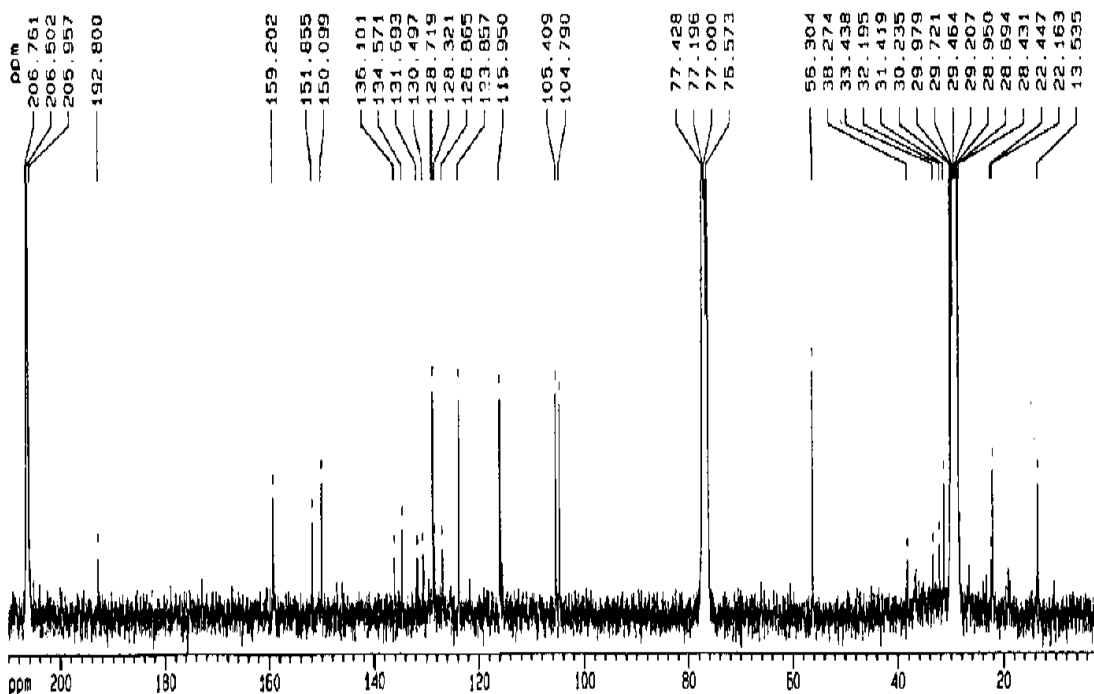


Chart 87 ^{13}C -NMR (CDCl_3 +acetone- d_6 , 125 MHz) spectrum of dengibsin (17)

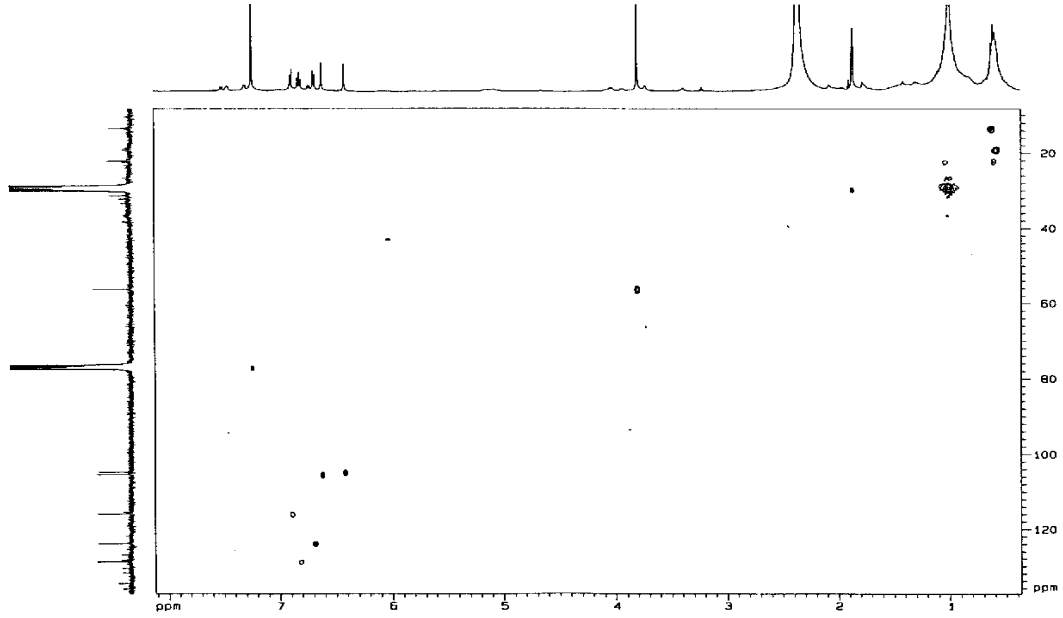
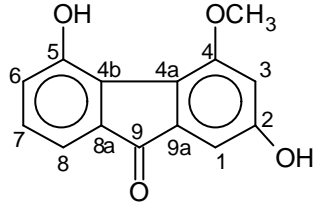


Chart 88 HMQC spectrum of dengibsin (**17**)

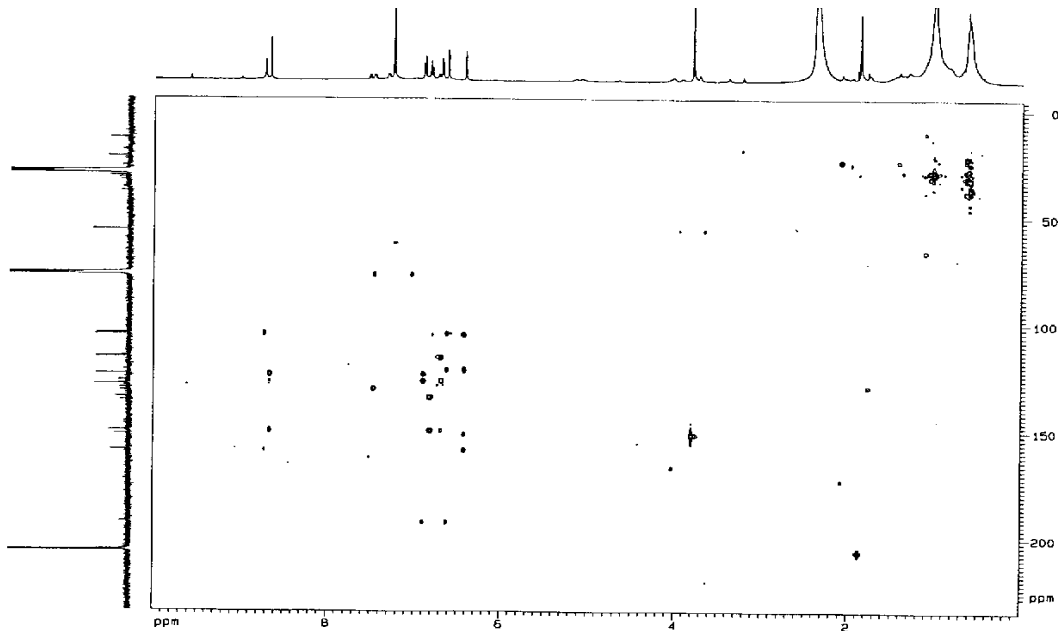


Chart 89 HMBC spectrum of dengibsin (**17**)

六、Flavonoid 類化合物

Flavonoid 類化合物是自然界中所存在的最大一類的化合物，基本母核為 2-苯基色原酮(2-phenylchromone)，具有顏色，以往石斛屬植物未曾報導此類化合物，在連株石斛中，首次分離到 3 個黃色 C-glycoside 的黃酮 nakaharoside A (35)、nakaharoside B (36)和 vitexin (37)，其中 35 和 36 是新的化合物。

Nakaharoside A (35) 化學結構的決定

本化合物為黃色固體，對氯化鐵試劑反應為正反應，顯示具有 phenolic hydroxyl group 的存在，positive FABMS(Chart 90)顯示[M+H]⁺在 *m/z* 475，而 HRFABMS 顯示[M+H]⁺為 475.1253 (for C₂₃H₂₃O₁₁ required 475.1240)，因此推測本化合物之分子式為 C₂₃H₂₂O₁₁。

IR 光譜(Chart 91)在 3381 cm⁻¹ 為 broad phenolic hydroxyls 的吸收訊號，1729 為 ester 的 carbonyl 的吸收訊號，1657 為 conjugated ketone (C=O)的吸收訊號，1611、1600 和 1555 為 benzene ring 的吸收訊號。UV-visible 光譜(Chart 92)在 270 和 332 nm (log ε : 4.19 和 4.08)有吸收峰，位於黃酮類(flavones)之 band I 304 至 350 nm，band II 220 至 280 nm 的吸收範圍內⁽¹⁷⁰⁾，故推定化合物為黃酮類。進一步的化合物加入 shift reagent，其變化如下：

- (1)加入甲氧鈉(NaOMe)：band I 由 332 (4.08)向紅位移移 59 nm 至 391 (4.11)，且強度不降，表示化合物 B 環在第 4' 位上有羥基(4'-OH)。
- (2)加入醋酸鈉(NaOAc)：醋酸鈉為弱鹼性，只能與黃酮類母核上酸性較強的羥基解離，而引起紅位移。此化合物加入醋酸鈉後，band I 由 332 (4.08) nm 向紅位移移 54 nm 至 386 (4.04) nm，且強度不降，表示化合物 B 環在第 4' 位上有羥基(4'-OH)，Band II 由 270 (4.19) 向紅位移移 9 nm 至 279 (4.41) nm，表示化合物 A 環上第 7 位上有羥基(7-OH)。
- (3)加入醋酸鈉/硼酸(NaOAc/H₃BO₃)：UV-visible 圖譜並無明顯的改變，表示化合物不具鄰二酚羥基結構。
- (4)加入三氯化鋁(AlCl₃)：三氯化鋁可與黃酮的 5-羥基-4-酮基、3-羥基-4-酮基或鄰二酚羥基結構系統螯合，並引起相應的吸收帶向紅位移移。此化合物在加入三氯化鋁後，band I 由 332 (4.08)向紅位移移 52 nm 至 384 (3.95) nm，而後在加鹽酸(HCl)時，UV-visible

圖譜並無明顯的改變，表示化合物不具有鄰二酚羥基，此化合物具有 5-羥基-4-酮基的結構。

綜合上述 UV-visible 圖譜的資料(Table 23)，推定此化合物為 5,7,4'-三羥基黃酮類(5,7,4'-trihydroxyflavones)。

Table 23. UV-visible absorption of nakaharoside A (**35**) shifted by shift reagents

Reagents	UV spectral data (λ_{\max} nm)
MeOH	270 (4.19), 332 (4.08)
MeOH+NaOMe	279 (4.23), 329 (3.95), 391 (4.11)
MeOH+AlCl ₃	277 (4.11), 305 (4.00), 347 (4.07), 384 (3.94)
MeOH+AlCl ₃ /HCl	278 (4.09), 303 (4.00), 346 (4.05), 384 (3.87)
MeOH+NaOAc	279 (4.25), 306sh (3.95), 386 (4.04)
MeOH+NaOAc/H ₃ BO ₃	272 (4.18), 335 (4.01)

NMR 光譜顯示此化合物為類似 apigenin 8-C- β -glucopyranoside (vitexin)^(171, 172)。氫譜(Char 93)顯示在 6.92 和 7.95 (each 2H, *d*, *J*=8.7 Hz)為 vitexin C 環之 A₂X₂ type 的 4 個質子吸收，推定為 H-3'、H-5' 和 H-2'、H-6'，COSY 實驗(Char 94)也證明如此；2 個單峰吸收 6.26 和 6.77，為 A 環之 H-6 和 H-3 的吸收訊號；在 3.0-5.0 為糖的吸收訊號，其中 4.71 (1H, *d*, *J*=10.0 Hz)為 H-1" 的吸收訊號，是 β -linked 糖的質子⁽¹⁷³⁾，4.05 (1H, *dd*, *J*=5.1, 11.8 Hz)和 4.31 (1H, *d*, *J*=11.3 Hz) 為 H-6" 的 2 個質子吸收訊號，此外在 1.86 (*s*)為 1 個 acetyl group 的吸收訊號，這是 vitexin 所沒有的。

碳譜與 DEPT 實驗(Char 96)顯示有 1 個 acetyl (δ 20.9)，1 個 methylene (δ 64.2)，11 個 methines (δ 70.5、70.9、73.8、78.4、78.5、98.4、102.8、116.2、116.2、128.9 和 128.9)和 10 個四級碳(δ 104.3、104.4、121.8、156.3、160.8、161.4、162.9、164.1、175.3 和 182.3)，其中 182.3 為 flavone 之 carbonyl (C-4)的吸收訊號，175.3 為 acetyl 之 carbonyl (C-7")的吸收訊號。HMBC 光譜(Char 97)決定了 1 個 methylene (δ 64.5)為 C-6"，11 個 methines (δ 70.5、70.9、73.8、78.4、78.5、98.4、102.8、116.2、116.2、128.9 和 128.9)為 C-4"、C-2"、C-1"、C-3"、C-5"、C-6、C-3、C-3'、C-5'、C-2'和 C-6'。在 HMBC 光譜(Char 98)中糖上面 H-6"質子與 acetyl (H-8")的質子和 acetyl 的碳(C-7")有長距離的關係，而決定 175.3 為 C-7"，其它 9 個四級碳(δ 104.3、104.4、121.8、156.3、160.8、161.4、162.9、164.1 和 182.3)的位置，也由 HMBC (Char 98)來決定，分別為 C-8、C-10、C-1'、C-9、C-5、C-4'、C-7、C-2 和 C-4。

綜合上述資料，整理如 Table 24，確定此化合物結構為 apigenin 8-C-(6''-O-acetyl)- β -glucopyranoside，為一新的化合物，命名為 nakaharoside A。結構如下：

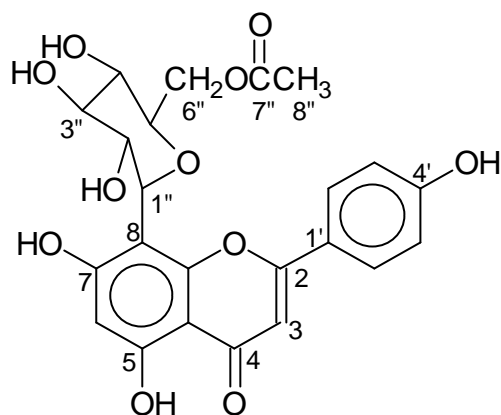


Table 24. NMR spectral data of nakaharoside A (35)

		^1H	^{13}C	COSY	NOESY	HMBC
Aglycone moiety						
2	C		164.1			
3	CH	6.77(<i>s</i>)	102.8		H-6'	C-2(J_2), C-4(J_2), C-10(J_3), C-1' (J_3)
4	C		182.3			
5	C		160.8			
6	CH	6.26(<i>s</i>)	98.4		5-OH	C-5(J_2), C-7(J_2), C-8(J_3), C-10(J_3)
7	C		162.9			
8	C		104.3			
9	C		156.3			
10	C		104.4			
5-OH	OH	13.14(<i>s</i>)			H-6	C-5(J_2), C-6(J_3), C-10(J_3)
1'	C		121.8			
2'	CH	7.95(<i>d</i> , 8.8)	128.9	H-3'	H-3'	C-2(J_3), C-3' (J_2), C-4' (J_3), C-6' (J_3)
3'	CH	6.92(<i>d</i> , 8.7)	116.2	H-2'	H-2'	C-1' (J_3), C-4' (J_2), C-5' (J_3)
4'	C		161.4			
5'	CH	6.92(<i>d</i> , 8.7)	116.2	H-6'	H-6'	C-1' (J_3), C-3' (J_3), C-4' (J_2)
6'	CH	7.95(<i>d</i> , 8.5)	128.9	H-5'	H-3, H-5'	C-2(J_3), C-2' (J_3), C-3' (J_4), C-4' (J_3)
Sugar moiety						
1''	CH	4.71 (<i>d</i> , 10.0)	73.8			C-2'' (J_2), C-3'' (J_3), C-7(J_3), C-8(J_2), C-9(J_3)
2''	CH	3.89(<i>dd</i> , 9.3, 9.5)	70.9			C-1'' (J_2), C-3'' (J_2), C-8(J_3)
3''	CH	3.46(<i>m</i>)	78.4			C-2'' (J_2), C-4'' (J_2)
4''	CH	3.40(<i>m</i>)	70.5			C-3'' (J_2), C-5'' (J_2)
5''	CH	3.28(<i>m</i>)	78.5			C-1'' (J_3), C-6'' (J_2)
6''	CH ₂	4.05(<i>dd</i> , 5.1, 11.8) 4.31(<i>d</i> , 11.3)	64.2			C-4'' (J_3), C-5'' (J_2), C-7'' (J_3)
7''	C		175.3			
8''	CH ₃	1.86(<i>s</i>)	20.9			C-7'' (J_2)
OH	OH	4.24(<i>s</i>) 4.90(<i>s</i>) 5.14(<i>s</i>) 5.36(<i>s</i>)				

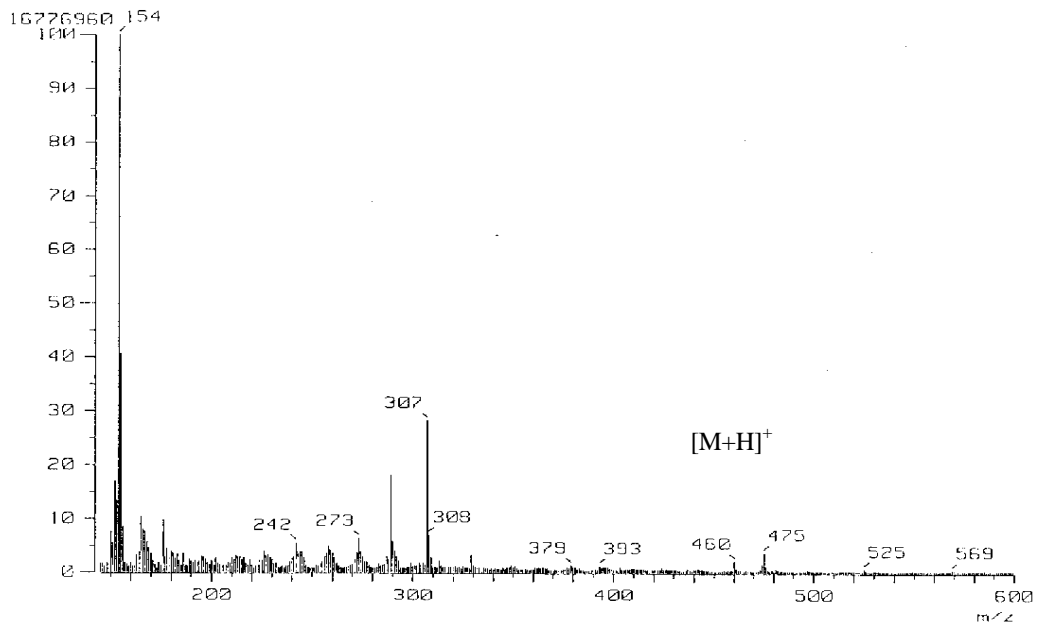


Chart 90 positive FABMS spectrum of nakaharoside A (35)

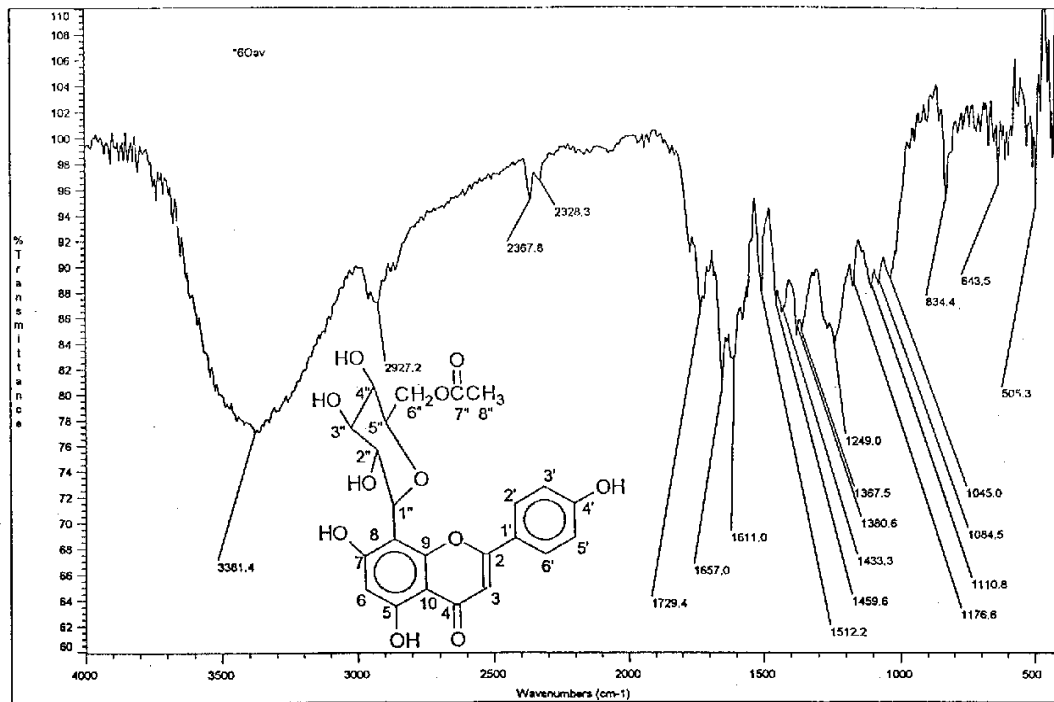


Chart 91 IR spectrum of nakaharoside A (35)

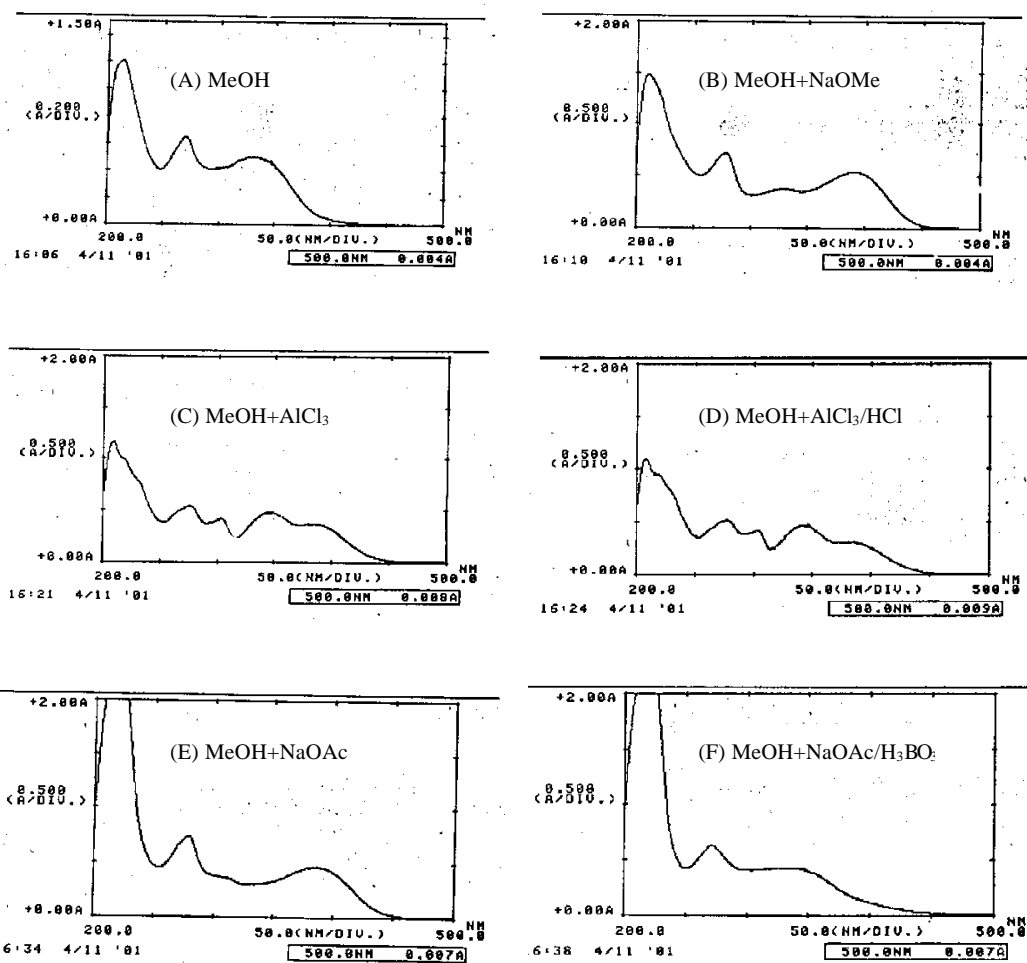


Chart 92 UV-visible spectra of nakaharoside A (35) determined with shift reagents

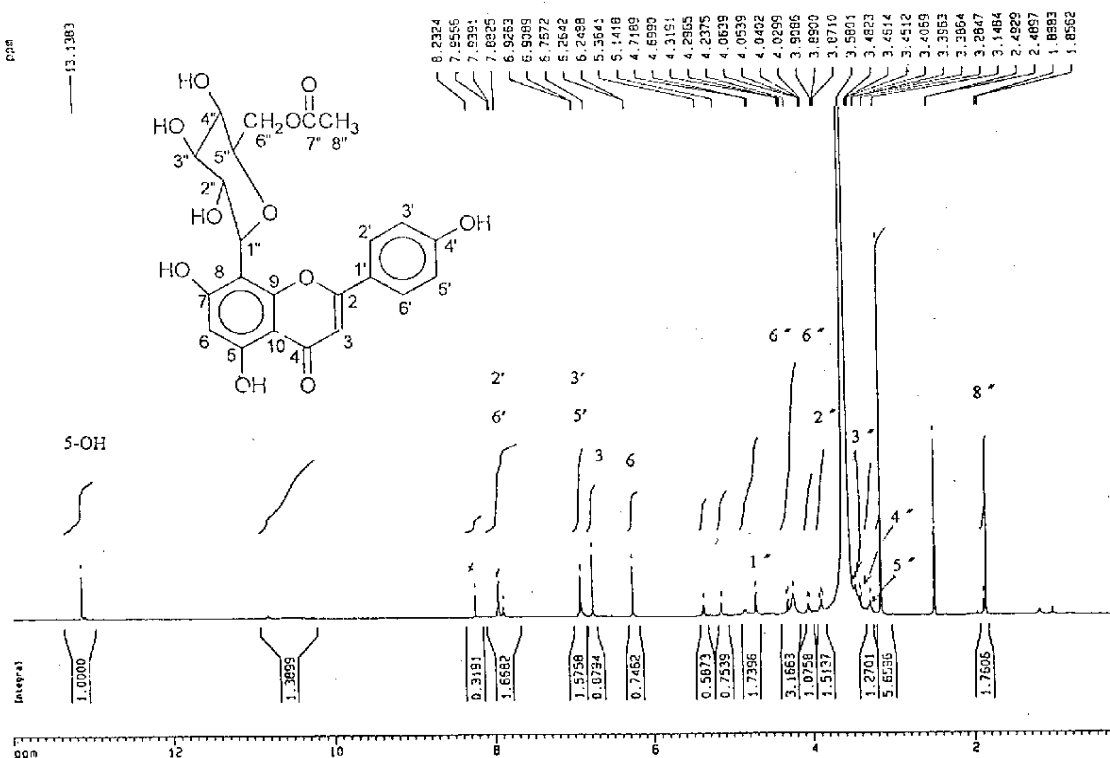


Chart 93 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) spectrum of nakaharoside A (35)

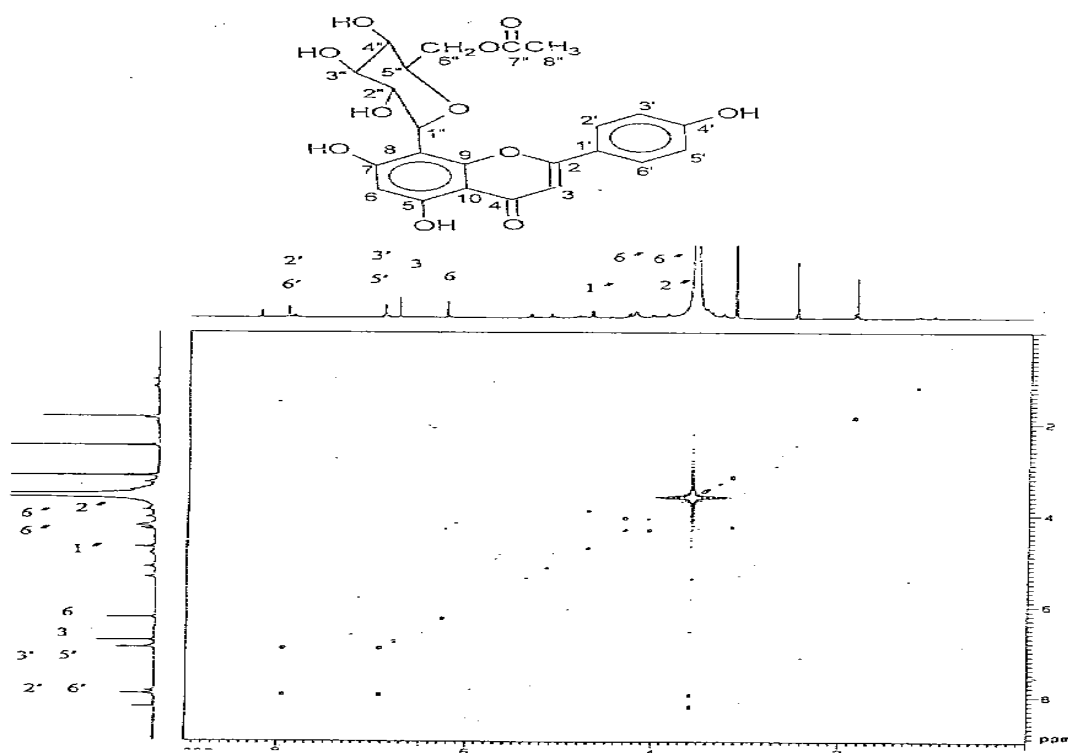


Chart 94 COSY spectrum of nakaharoside A (35)

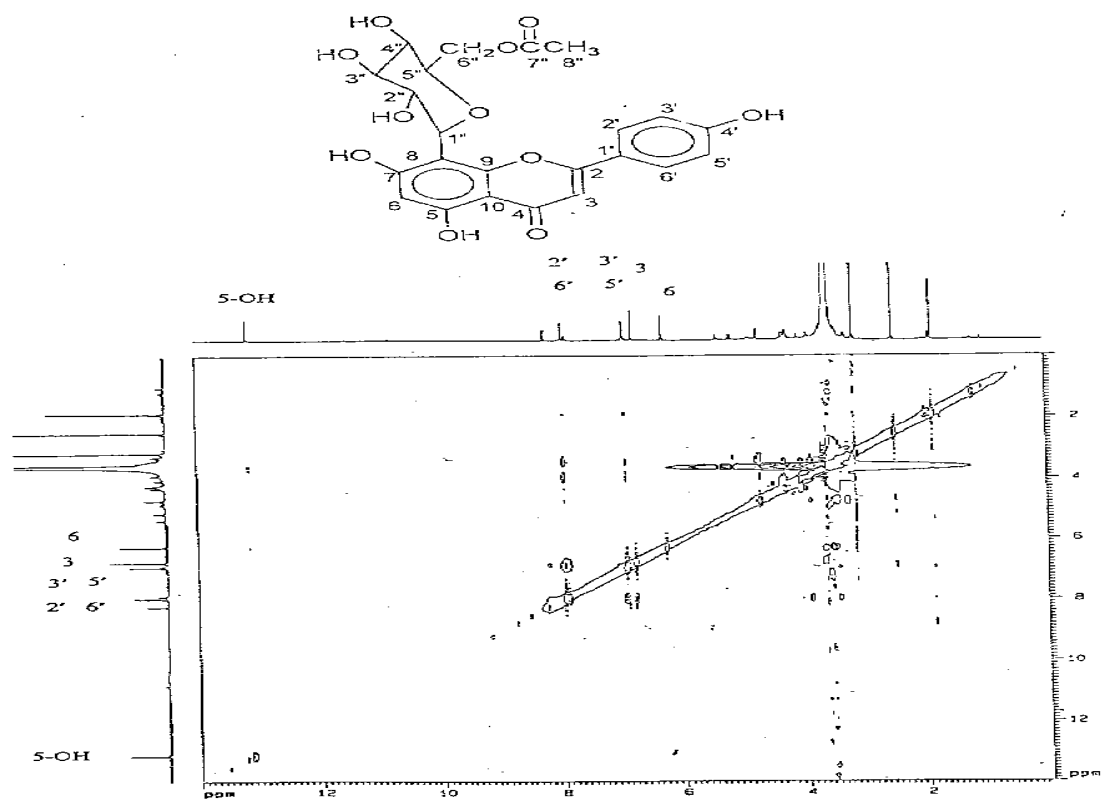


Chart 95 NOESY spectrum of nakaharoside A (35)

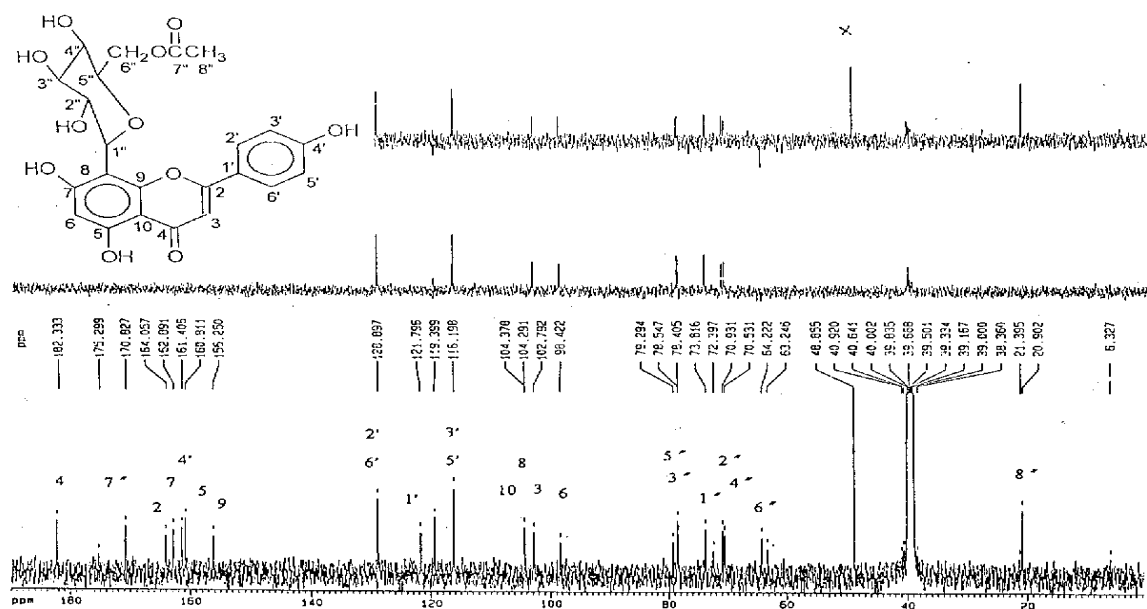


Chart 96 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) spectrum of nakaharoside A (35)

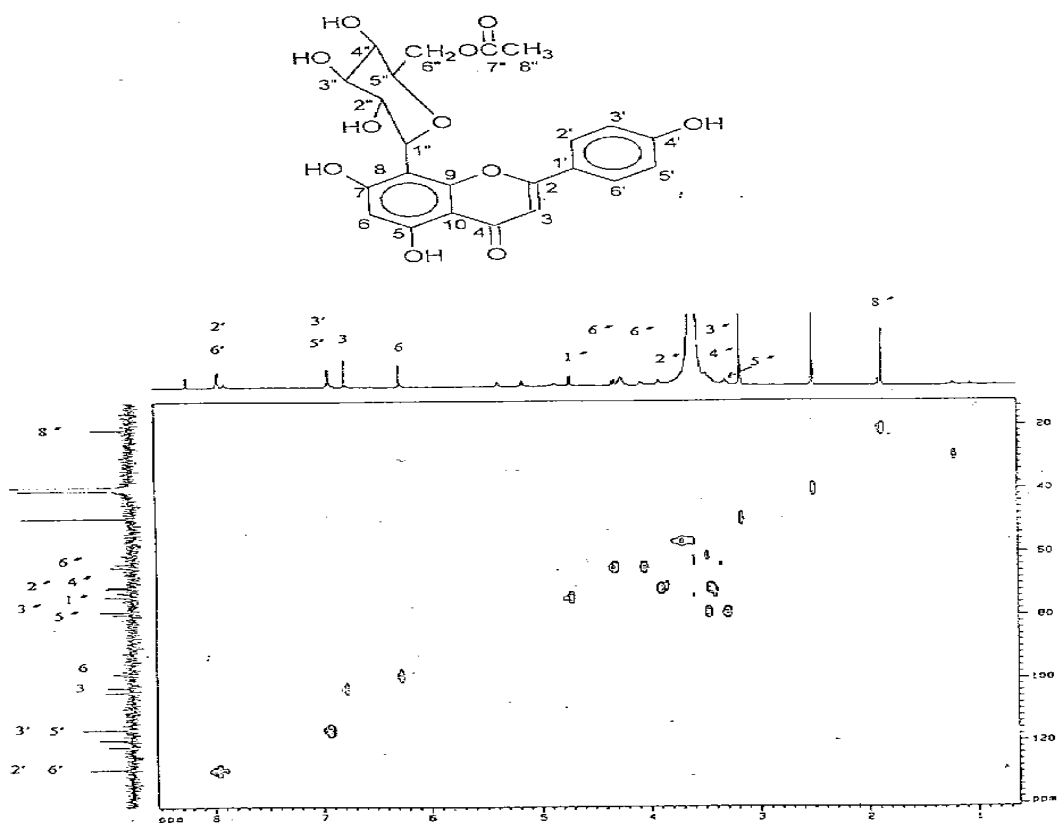


Chart 97 HMQC spectrum of nakaharoside A (35)

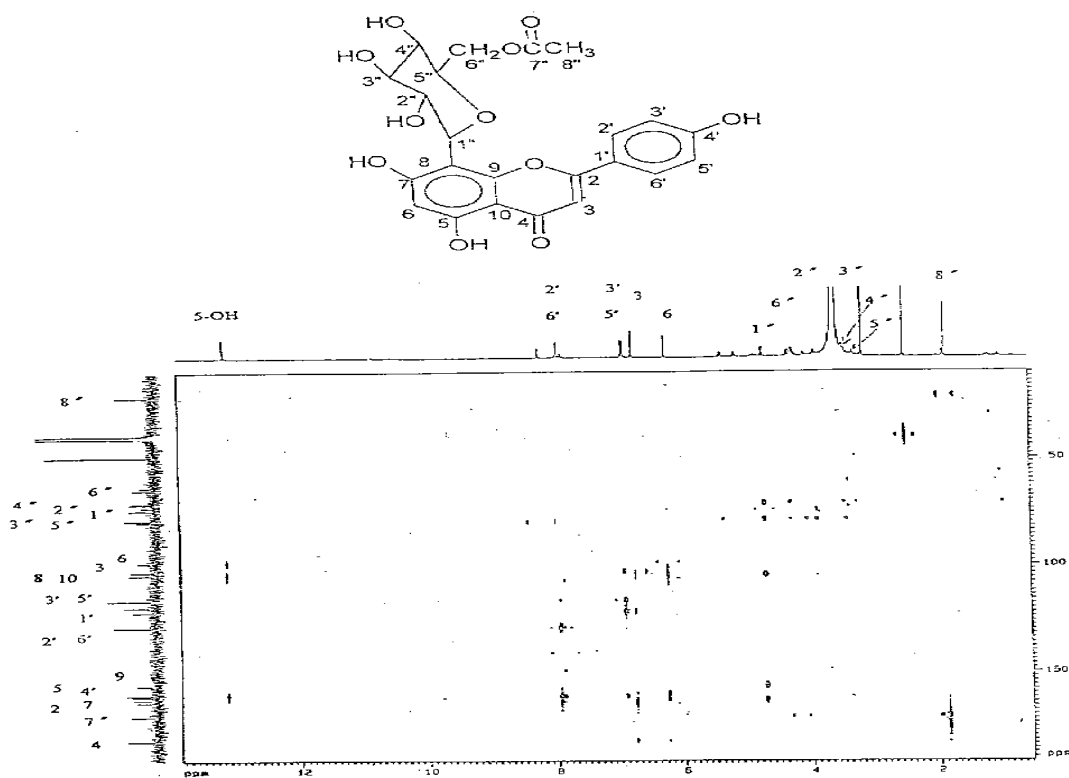


Chart 98 HMBC spectrum of nakaharoside A (35)