

## Nakaharoside B (36) 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，negative FABMS(Chart 99)顯示[M-H]<sup>-</sup>在 *m/z* 473，而 HRFABMS 顯示[M+H]<sup>+</sup>為 475.1236 (for C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub> required 475.1241).因此推測本化合物之分子式為 C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>。

IR 光譜(Chart 100)在 3381 cm<sup>-1</sup> 為 broad phenolic hydroxyls 的吸收，1719 為 ester 的 carbonyl 的吸收，1655 為 conjugated carbonyl (C=O) 的吸收，1624、1607 和 1576 為 benzene ring 的吸收。UV-visible 光譜(Chart 101)在 272 和 335 nm (log  $\epsilon$  : 4.39 和 4.19)有吸收峰，位於黃酮類之 band I 304 至 350 nm, band II 220 至 280 nm 的典型吸收範圍內<sup>(170)</sup>，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 335 (4.19)向紅位移移 60 nm 至 395 (4.30)，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 335 (4.19) nm 向紅位移移 53 nm 至 388 (4.06) 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 272 (4.39) 向紅位移移 7 nm 至 279 (4.41) nm，表示化合物 A 環上具有 7 號位置的羥基(7-OH)。
- (3)加入醋酸鈉/硼酸(NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)：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(AlCl<sub>3</sub>)：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 335 (4.19)向紅位移移 51 nm 至 386 (4.05) 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 25)，推定此化合物為 5,7,4'-三羥基黃酮類(5,7,4'-trihydroxyflavones)。

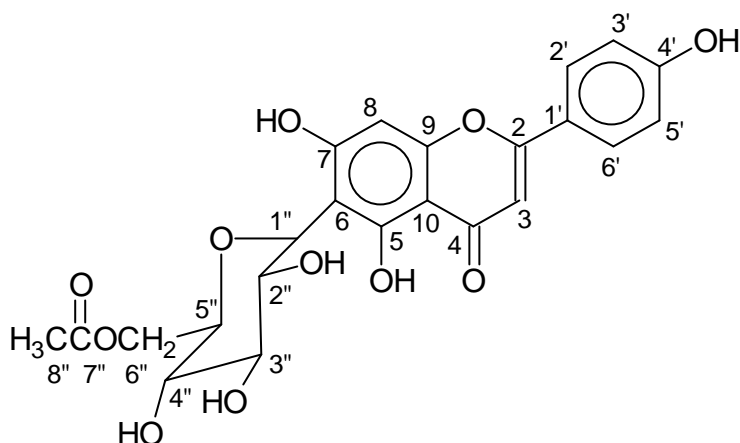
**Table 25.** UV-visible absorption of nakaharoside B (**36**) shifted by shift reagents

Reagents	UV spectral data ( $\epsilon_{\max}$ , nm)
MeOH	272 (4.39), 335 (4.19)
MeOH+NaOMe	277 (4.46), 328 (4.19), 395 (4.30)
MeOH+AlCl <sub>3</sub>	278 (4.33), 305 (4.22), 346 (4.19), 386 (4.05)
MeOH+AlCl <sub>3</sub> /HCl	279 (4.31), 303 (4.22), 346 (4.17), 384 (3.99)
MeOH+NaOAc	279 (4.41), 307 (4.17), 388 (4.17)
MeOH+NaOAc/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	272 (4.37), 323 (4.15), 343 (4.30)

NMR 光譜顯示此化合物為類似 apigenin 6-C- $\beta$ -glucopyranoside (isovitexin) <sup>(174)</sup>。氫譜(Chart 102)顯示在 6.91 和 7.82 (each 2H, *d*, *J*=8.7 Hz)為 isovitexin C 環之 A<sub>2</sub>X<sub>2</sub> type 的 4 個質子吸收, 定為 H-3'、H-5'和 H-2'、H-6', COSY 實驗(Chart 103)也證明如此; 2 個單峰吸收 6.49 和 6.58, 為 A 環之 H-8 和 H-3 的吸收訊號; 在 3.4-4.9 為糖的吸收訊號, 其中 4.68 (與溶媒的水形成 *br s*)為 H-1" 的吸收訊號, 是  $\beta$ -linked 糖的質子<sup>(173)</sup>, 4.21 (*dd*, *J*=5.9, 12.1 Hz)和 4.43 (*d*, *J*=11.9 Hz)為 H-6" 的 2 個質子吸收訊號, 此外在 2.04 (*s*)為 1 個 acetyl group 的吸收訊號, 這是 isovitexin 所沒有的。

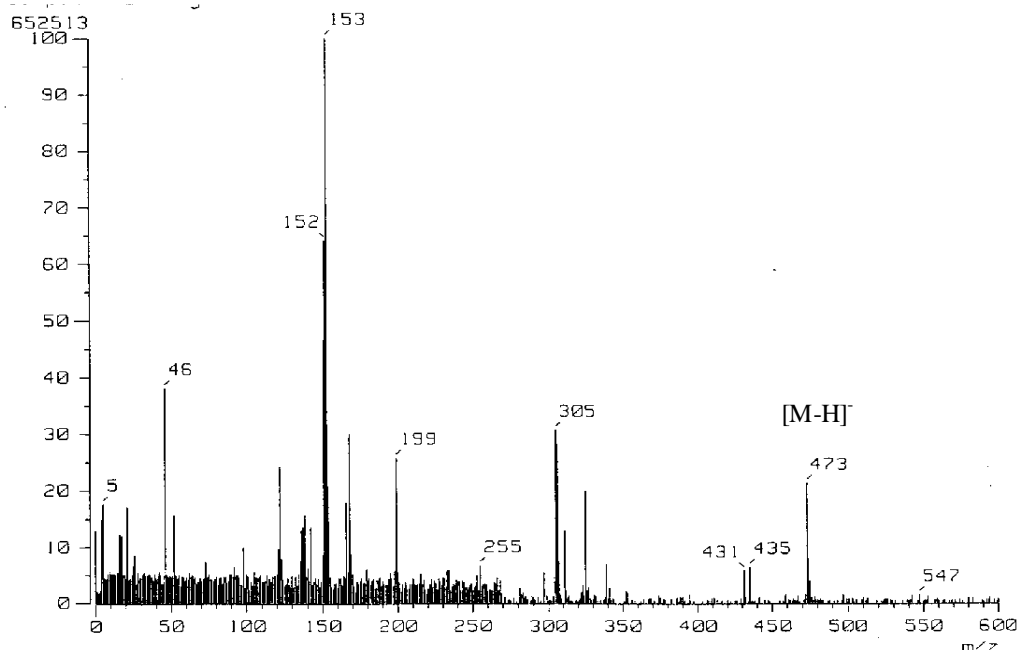
碳譜與 DEPT 實驗(Chart 105)顯示有 1 個 acetyl ( 20.7), 1 個 methylene ( 65.3), 11 個 methines ( 71.8、72.4、75.3、79.7、79.9、95.1、103.9、117.1、117.1、129.4 和 129.4)和 10 個四級碳( 105.2、108.9、123.1、158.8、162.2、162.8、165.0、166.2、173.0 和 184.0), 其中 184.0 為 flavone 之 carbonyl (C-4)的吸收訊號, 173.0 為 acetyl 之 carbonyl (C-7")的吸收訊號。HMOC 光譜(Chart 106)決定了 1 個 methylene ( 65.3)為 C-6", 11 個 methines ( 71.8、72.4、75.3、79.7、79.9、95.1、103.9、117.1、117.1、129.4 和 129.4)為 C-4"、C-2"、C-1"、C-3"、C-5"、C-8、C-3、C-3'、C-5'、C-2'和 C-6'。在 HMBC 光譜(Chart 107)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 173.0 為 C-7", 其它 9 個四級碳( 105.2、108.9、123.1、158.8、162.2、162.8、165.0、166.2 和 184.0)的位置, 也由 HMBC (Chart 107)來決定, 分別為為 C-10、C-6、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 26, 確定此化合物結構為 apigenin 6-C-(6"-*O*-acetyl)- $\beta$ -glucopyranoside, 為一新的化合物, 命名為 nakaharoside B。結構如下:

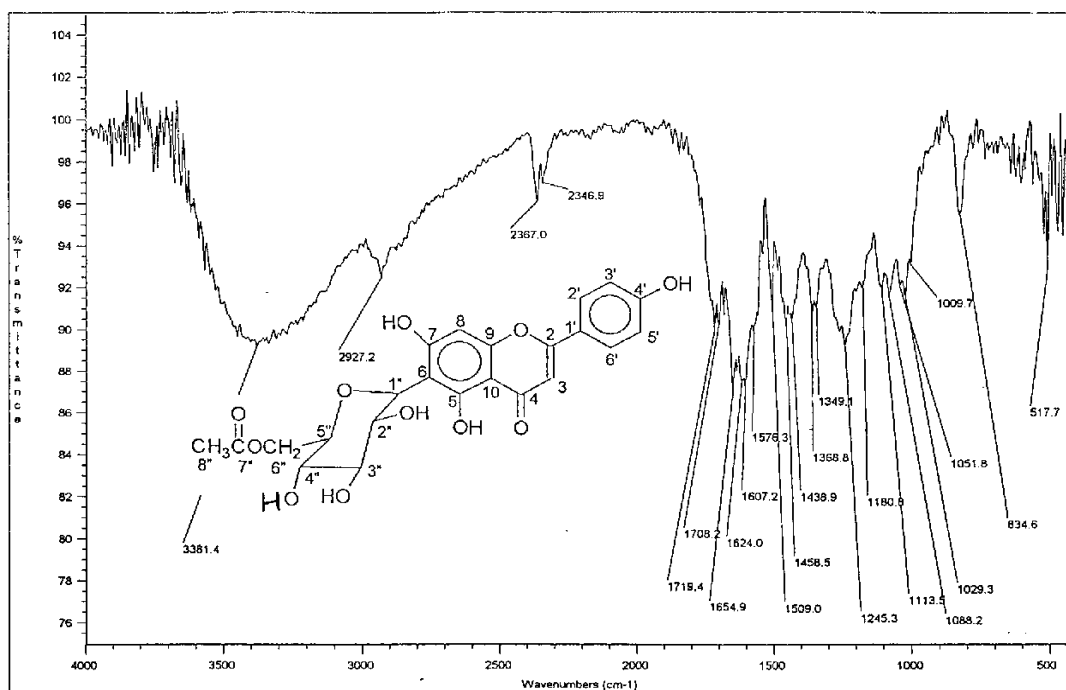


**Table 26.** NMR spectral data of nakaharoside B (**36**)

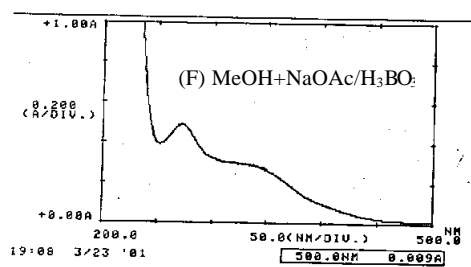
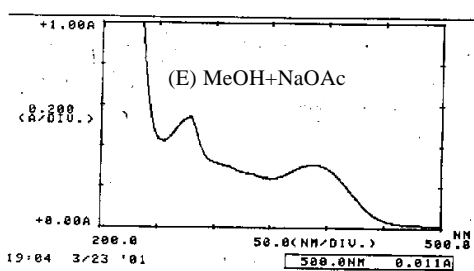
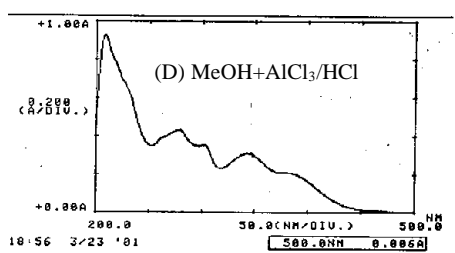
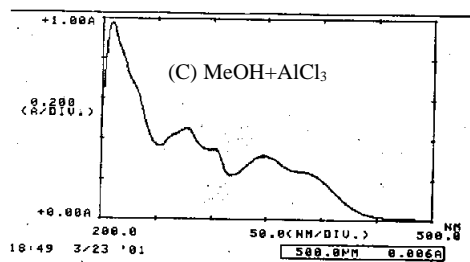
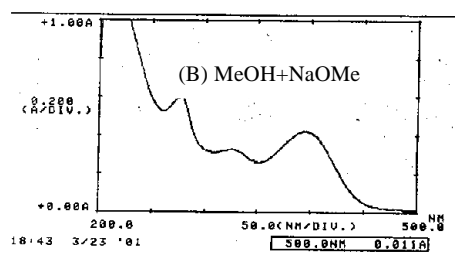
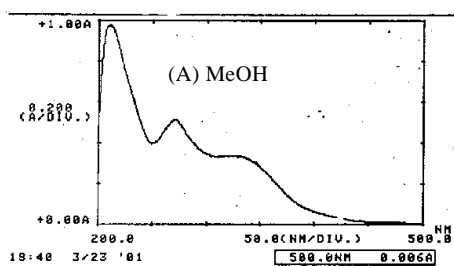
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	COSY	NOESY	HMBC
Aglycone moiety						
2	C		166.2			
3	CH	6.58( <i>s</i> )	103.9		H-6'	C-2( $J_2$ ), C-4( $J_2$ ), C-10( $J_3$ ), C-1' ( $J_3$ )
4	C		184.0			
5	C		162.2			
6	C		108.9			
7	C		165.0			
8	CH	6.49( <i>s</i> )	95.1			C-4( $J_4$ ), C-6( $J_3$ ), C-7( $J_2$ ), C-9( $J_2$ ), C-10( $J_3$ )
9	C		158.8			
10	C		105.2			
1'	C		123.1			
2'	CH	7.82( <i>d</i> , 8.7)	129.4	H-3'	H-3'	C-2( $J_3$ ), C-3' ( $J_2$ ), C-4' ( $J_3$ ), C-6' ( $J_3$ )
3'	CH	6.91( <i>d</i> , 8.7)	117.1	H-2'	H-2'	C-1' ( $J_3$ ), C-2' ( $J_2$ ), C-4' ( $J_2$ ), C-5' ( $J_3$ )
4'	C		162.8			
5'	CH	6.91( <i>d</i> , 8.7)	117.1	H-6'	H-6'	C-1' ( $J_3$ ), C-3' ( $J_3$ ), C-4' ( $J_2$ ), C-6' ( $J_2$ ),
6'	CH	7.82( <i>d</i> , 8.7)	129.4	H-5'	H-3, H-5'	C-2( $J_3$ ), C-2' ( $J_3$ ), C-4' ( $J_3$ ), C-5' ( $J_2$ )
Sugar moiety						
1''	CH	4.87( <i>br s</i> )	75.3	H-2''		C-2'' ( $J_2$ ), C-3'' ( $J_3$ ), C-5'' ( $J_3$ ), C-5( $J_3$ ), C-6( $J_2$ ), C-7( $J_3$ )
2''	CH	4.21( <i>m</i> )	72.4	H-1'', H-3''	H-4''	C-3'' ( $J_2$ ), C-4'' ( $J_3$ )
3''	CH	3.59( <i>m</i> )	79.7	H-2'', H-4''	H-6''	C-2'' ( $J_2$ ), C-4'' ( $J_2$ ), C-5'' ( $J_3$ )
4''	CH	3.46( <i>m</i> )	71.8	H-3'', H-5''	H-2''	C-2'' ( $J_2$ ), C-3'' ( $J_2$ ), C-5'' ( $J_2$ ), C-6'' ( $J_3$ )
5''	CH	3.46( <i>m</i> )	79.9	H-4'', H-6''		C-3'' ( $J_3$ ), C-4'' ( $J_2$ ), C-6'' ( $J_2$ )
6''	CH <sub>2</sub>	4.21( <i>dd</i> , 5.8, 12.1) 4.43( <i>d</i> , 11.9)	65.3	H-5''	H-3''	C-4'' ( $J_3$ ), C-5'' ( $J_2$ ), C-7'' ( $J_3$ )
7''	CO		173.0			
8''	COCH <sub>3</sub>	2.04( <i>s</i> )	20.7			C-7'' ( $J_2$ )



**Chart 99** negative FABMS spectrum of nakaharoside B (**36**)



**Chart 100** IR spectrum of nakaharoside B (**36**)



**Chart 101** UV-visible spectra of nakaharoside B (**36**) determined with shift reagents

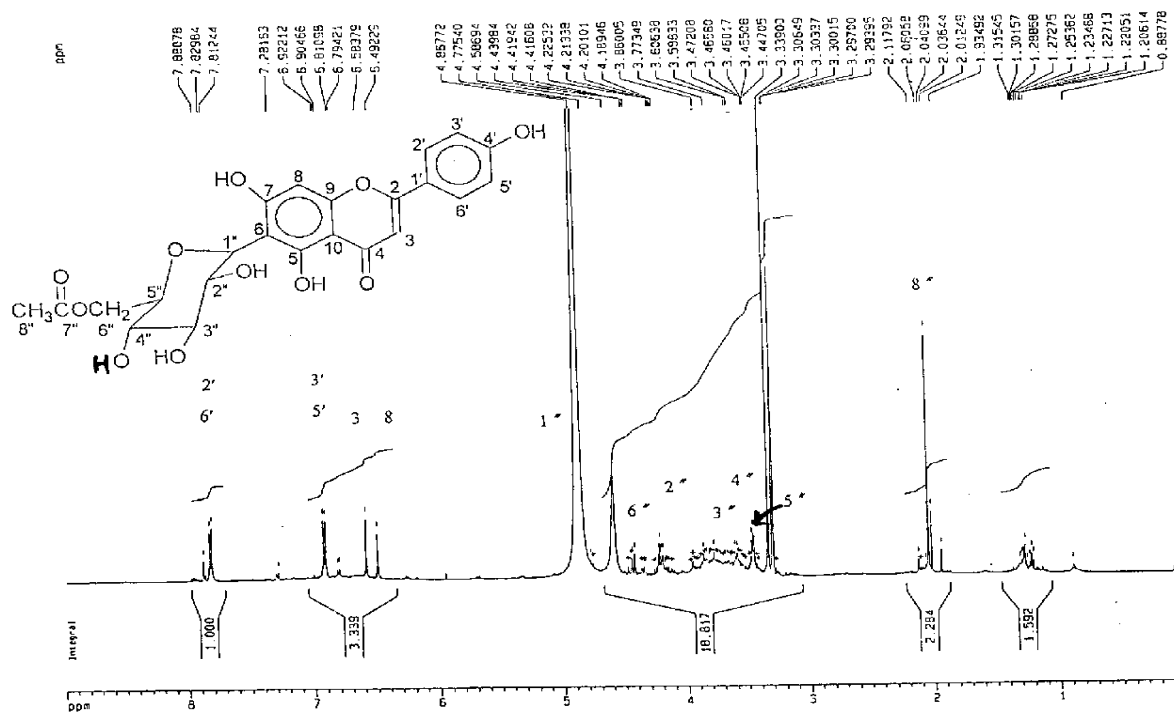


Chart 102  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) spectrum of nakaharoside B (36)

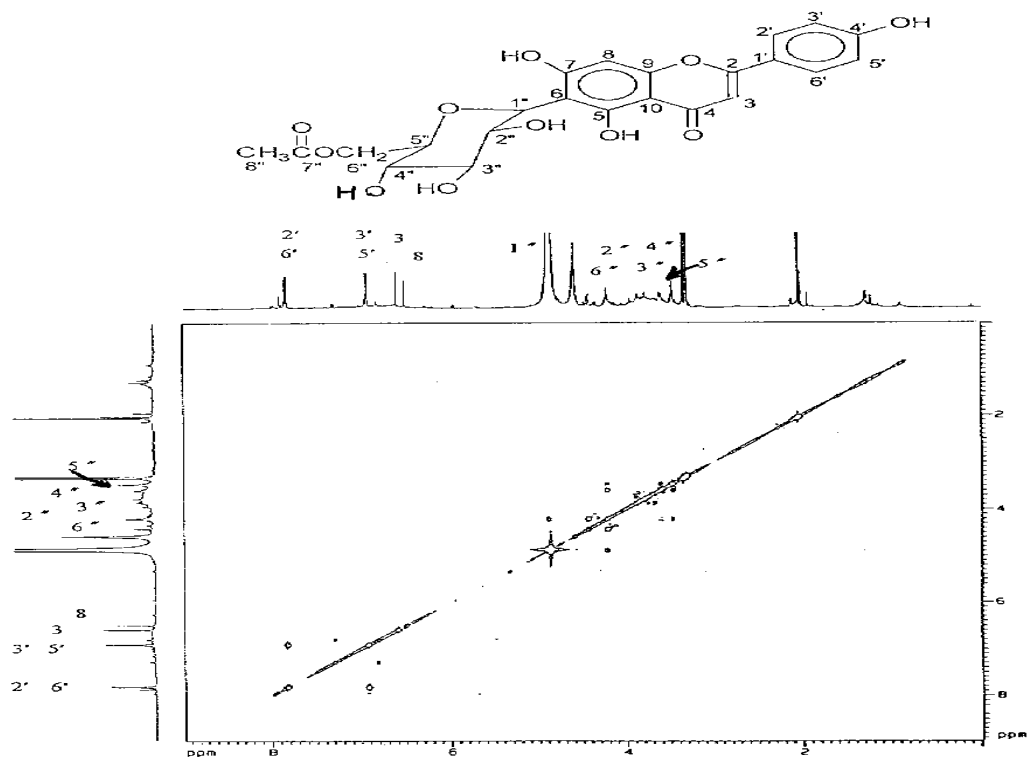


Chart 103 COSY spectrum of nakaharoside B (36)

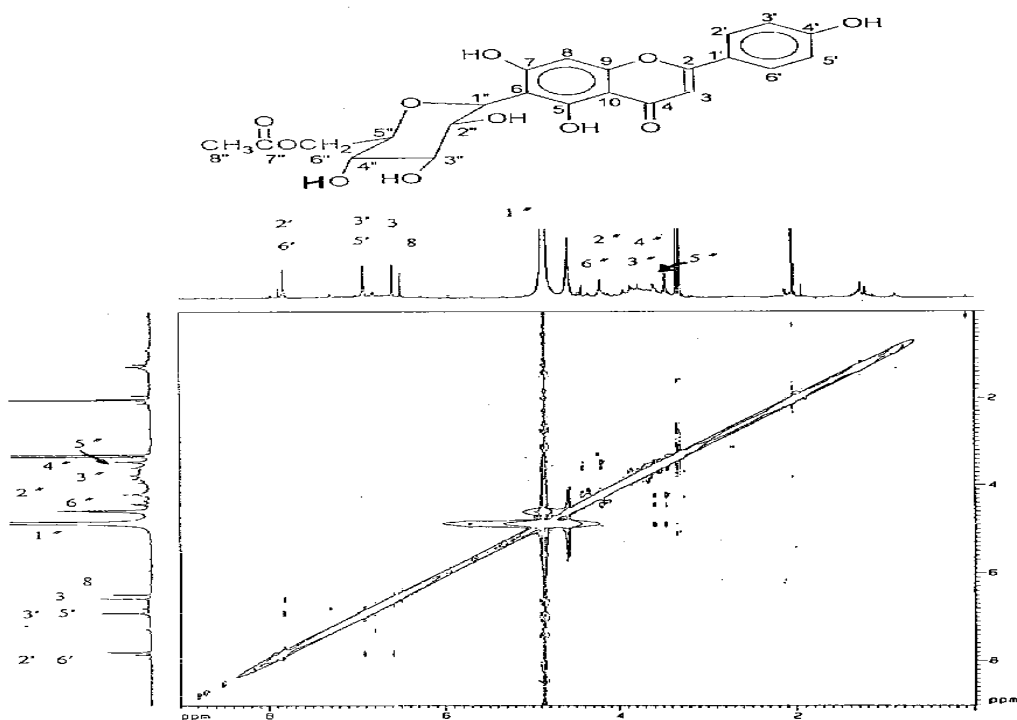


Chart 104 NOESY spectrum of nakaharoside B (36)

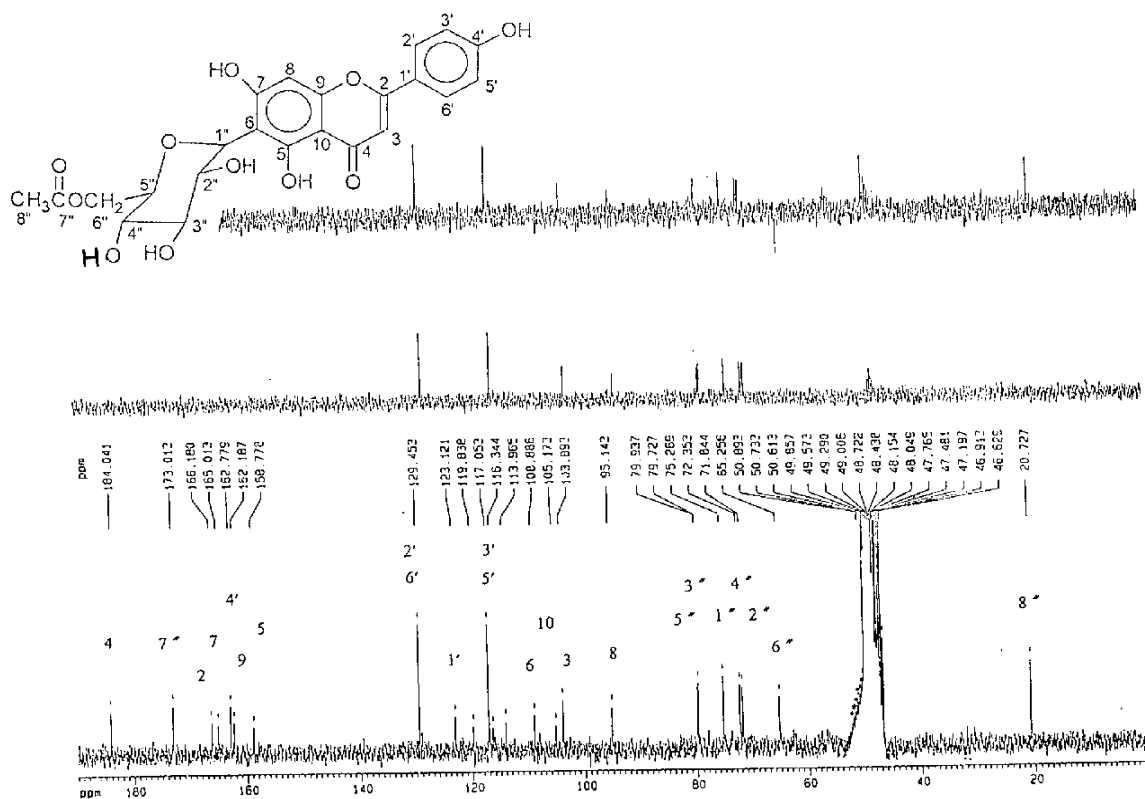
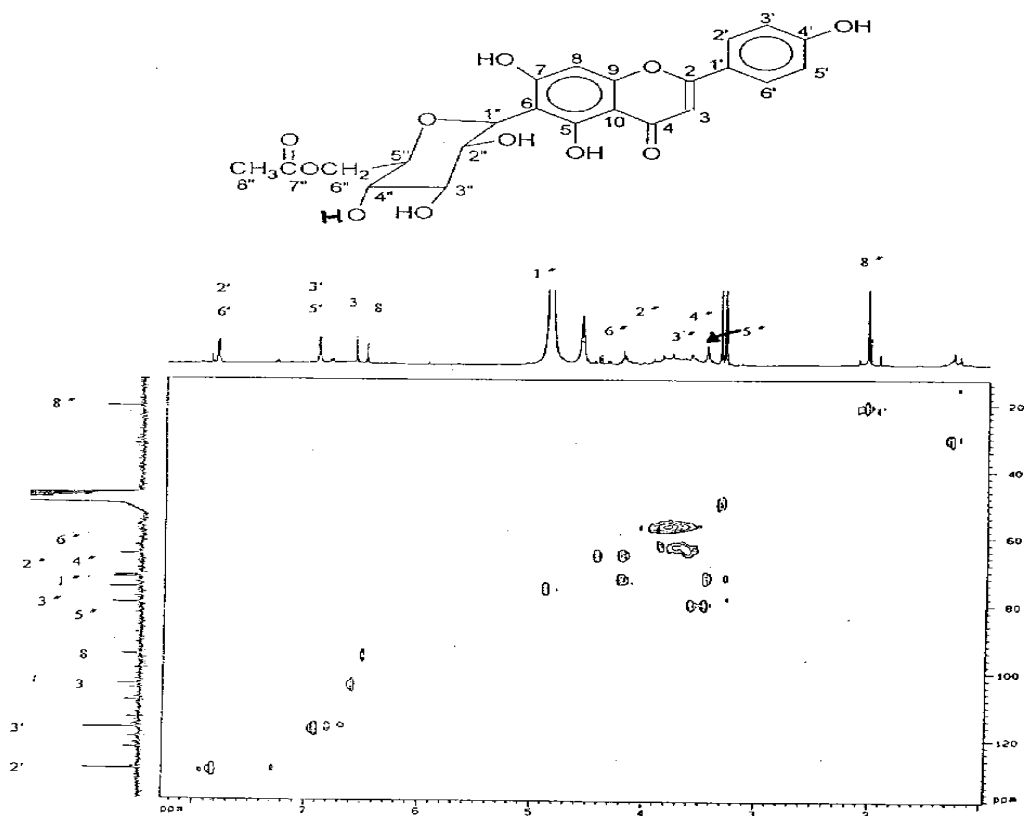
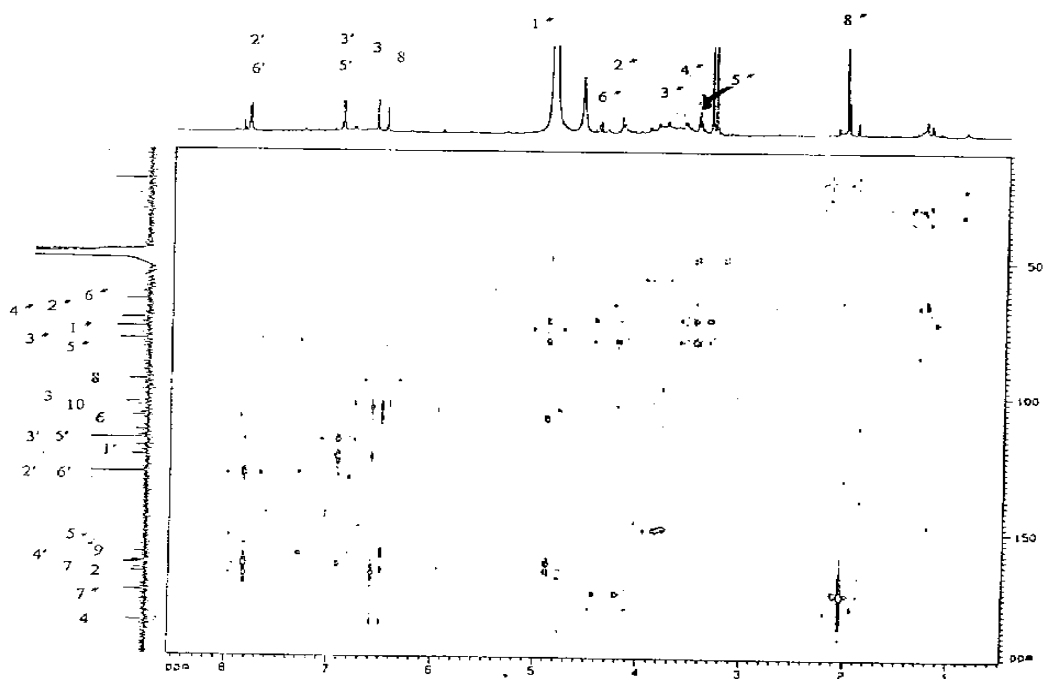


Chart 105  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) spectrum of nakaharoside B (36)



**Chart 106** HMQC spectrum of nakaharoside B (36)



**Chart 107** HMBC spectrum of nakaharoside B (36)



## Vitexin (37) 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，經由 FABMS(Chart 108)顯示[M+H]<sup>+</sup> 在 *m/z* 433。

IR 光譜(Chart 109)在 3237 cm<sup>-1</sup> 為 broad phenolic hydroxyls 的吸收，1657 為 conjugated carbonyl (C=O)的吸收，1611、1547 和 1512 為 benzene ring 的吸收。UV-visible 光譜(Chart 110)在 271、305sh 和 333 nm (log  $\epsilon$  : 4.07、3.95 和 4.03)有吸收峰，位於黃酮類之 band I 304 至 350 nm, band II 220 至 280 nm 的吸收範圍內<sup>(170)</sup>，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 333 (4.03)向紅位移移 57 nm 至 390 (4.15)，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 333 (4.03) nm 向紅位移移 55 nm 至 385 (4.06) 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 271 (4.07) 向紅位移移 9 nm 至 280 (4.18) nm，表示化合物 A 環上具有 7 號位置的羥基(7-OH)。
- (3)加入醋酸鈉/硼酸(NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)：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(AlCl<sub>3</sub>)：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 333 (4.03)向紅位移移 53 nm 至 386 (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 27)，推定此化合物為 5,7,4'-三羥基黃酮類(5,7,4'-trihydroxyflavones)。

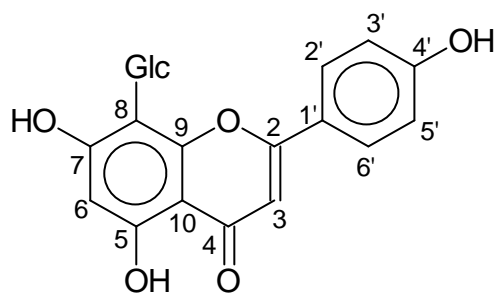
**Table 27.** UV-visible absorption of vitexin (**37**) shifted by shift reagents

reagents	UV spectral data ( $\epsilon_{\max}$ , nm)
MeOH	271 (4.07), 305sh (3.95), 333 (4.03)
MeOH+NaOMe	279 (4.15), 327 (3.91), 390 (4.15)
MeOH+AlCl <sub>3</sub>	277 (4.01), 305 (3.95), 346 (4.06), 386 (3.95)
MeOH+AlCl <sub>3</sub> /HCl	278 (3.99), 304 (3.96), 346 (4.05), 382 (3.87)
MeOH+NaOAc	280 (4.18), 300 (3.90), 385 (4.06)
MeOH+NaOAc/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	272 (4.06), 329sh (3.97), 346 (3.98)

氫譜(Chart 111)顯示具糖和 flavone 的特徵訊號。在 3.2-4.7 為糖的吸收訊號，其中 4.68 (*d*, *J*=9.4 Hz)為 H-1" 的吸收訊號，是β-linked 糖的質子<sup>(173)</sup>。而芳香環區域在 6.89 (*d*, *J*=8.2 Hz)和 7.98 (*d*, *J*=8.4 Hz)為 flavone C 環之 A<sub>2</sub>X<sub>2</sub> type 的 4 個質子吸收，定為 H-3'、H-5' 和 H-2'、H-6'，COSY 實驗(Chart 112)也證明如此，另外有 2 個單峰吸收 6.25 和 6.73，其中 6.73 (*s*)為 H-3 的吸收訊號，因為 flavone B 環之 H-3 的吸收受 conjugated carbonyl group 的影響，所以會比 A 環上質子的吸收來的較低磁場，而 6.25 (*s*)定為 H-6，此外在低磁場 13.11 (*s*)為 phenolic hydroxyl proton 的吸收。

碳譜(Chart 113)與 DEPT 實驗(Chart 114)顯示有 1 個 methylene (61.7)，11 個 methines (70.9、71.3、73.8、79.1、82.1、98.7、102.9、116.4、116.4、129.4 和 129.4)和 9 個四級碳(104.4、105.0、122.0、156.5、160.7、161.6、163.3、164.4 和 182.5)，其中 182.5 為 flavone 之 carbonyl (C-4)的吸收訊號。HMQC 光譜(Chart 115)決定了 1 個 methylene (61.7)為 C-1"，11 個 methines (70.9、71.3、73.8、79.1、82.1、98.7、102.9、116.4、116.4、129.4 和 129.4)為 C-4"、C-2"、C-1"、C-3"、C-5"、C-6、C-3、C-3'、C-5'、C-2'和 C-6'。而 HMBC 光譜(Chart 116)決定了 9 個四級碳(104.4、105.0、122.0、156.5、160.7、161.6、163.3、164.4 和 182.5)的位置，為 C-10、C-8、C-1'、C-9、C-5、C-4'、C-7、C-2 和 C-4。

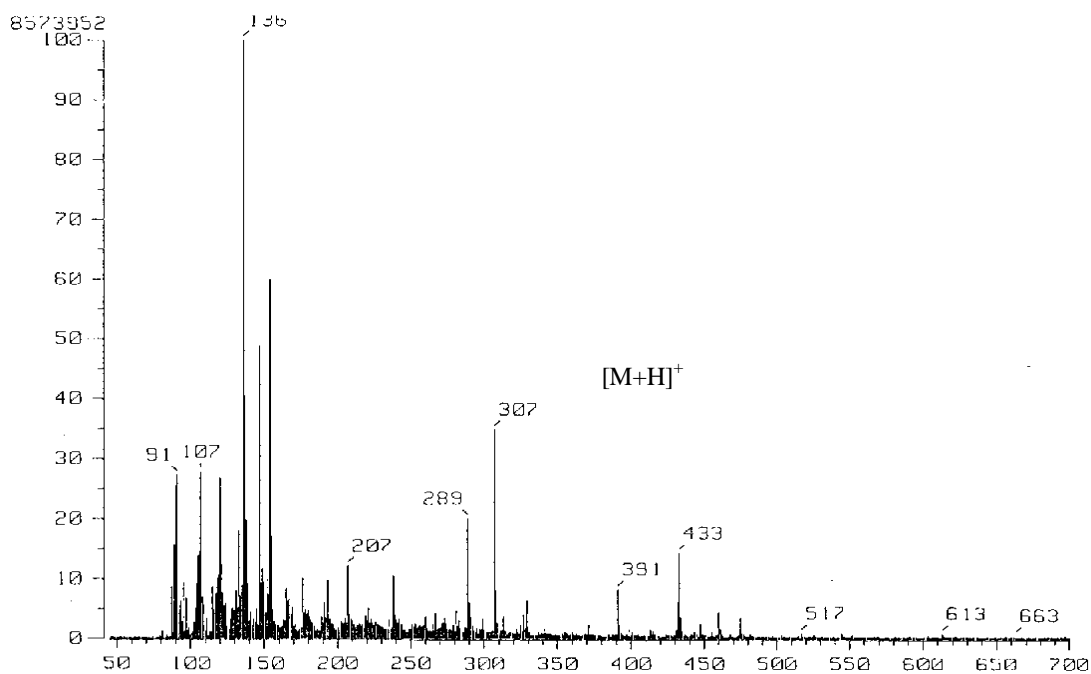
綜合上述資料，整理如 Table 28，並與文獻<sup>(171, 172)</sup>比對，確定此化合物結構為 apigenin 8-C-β-glucopyranoside，分子式為 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>，又名為 vitexin。結構如下：



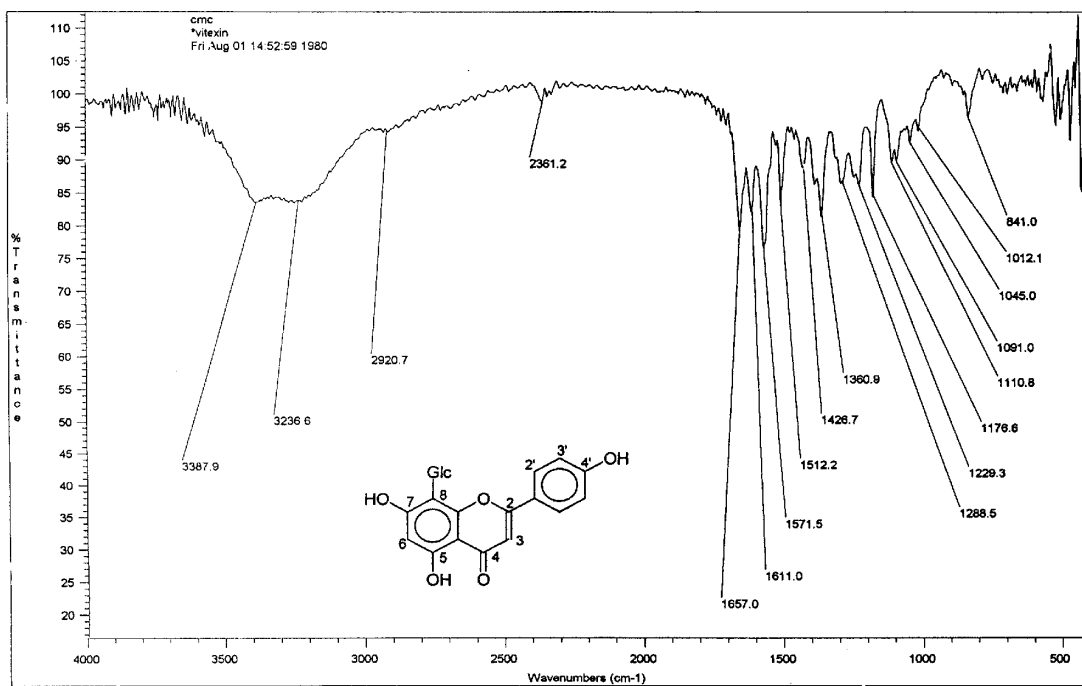
**Table 28.** NMR spectral data of vitexin (**37**)

		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY	HMBC
Aglycone moiety					
2	C		164.4		
3	CH	6.73(s)	102.9		C-2( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-10( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-1' ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
4	C		182.5		
5	C		160.7		
6	CH	6.25(s)	98.7		C-5( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-7( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-10( <i>J</i> <sub>3</sub> )
7	C		163.3		
8	C		105.0		
9	C		156.5		
10	C		104.4		
5-OH	OH	13.11(s)			C-5( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-6( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-10( <i>J</i> <sub>3</sub> )
1'	C		122.0		
2'	CH	7.98( <i>d</i> , 8.4)	129.4	H-3'	C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4' ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-6' ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
3'	CH	6.89( <i>d</i> , 8.2)	116.4	H-2'	C-1' ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4' ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-5' ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
4'	C		161.6		
5'	CH	6.89( <i>d</i> , 8.2)	116.4	H-6'	C-1' ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-3' ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4' ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
6'	CH	7.98( <i>d</i> , 8.4)	129.4	H-5'	C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-2' ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4' ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
Sugar moiety					
1"	CH	4.68( <i>d</i> , 9.4)	73.8		C-8( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-9( <i>J</i> <sub>3</sub> )
2"	CH	3.62( <i>m</i> )*	71.3		
3"	CH	3.62( <i>m</i> )*	79.1		
4"	CH	3.62( <i>m</i> )*	70.9		
5"	CH	3.62( <i>m</i> )*	82.1		
6"	CH <sub>2</sub>	3.62( <i>m</i> )*	61.7		
OH	OH	5.00( <i>s</i> )			

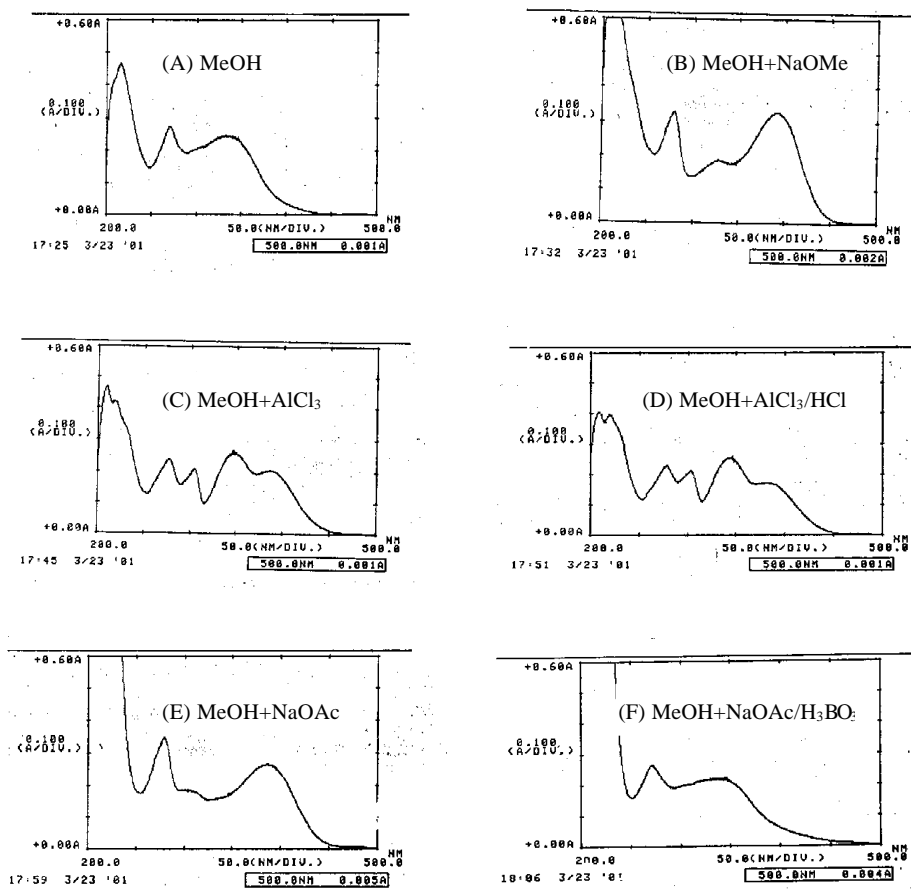
\* overlapped with other proton signals of suger moiety.



**Chart 108** positive FABMS spectrum of vitexin (37)



**Chart 109** IR spectrum of vitexin (37)



**Chart 110** UV-visible spectra of vitexin (**37**) determined with shift reagents

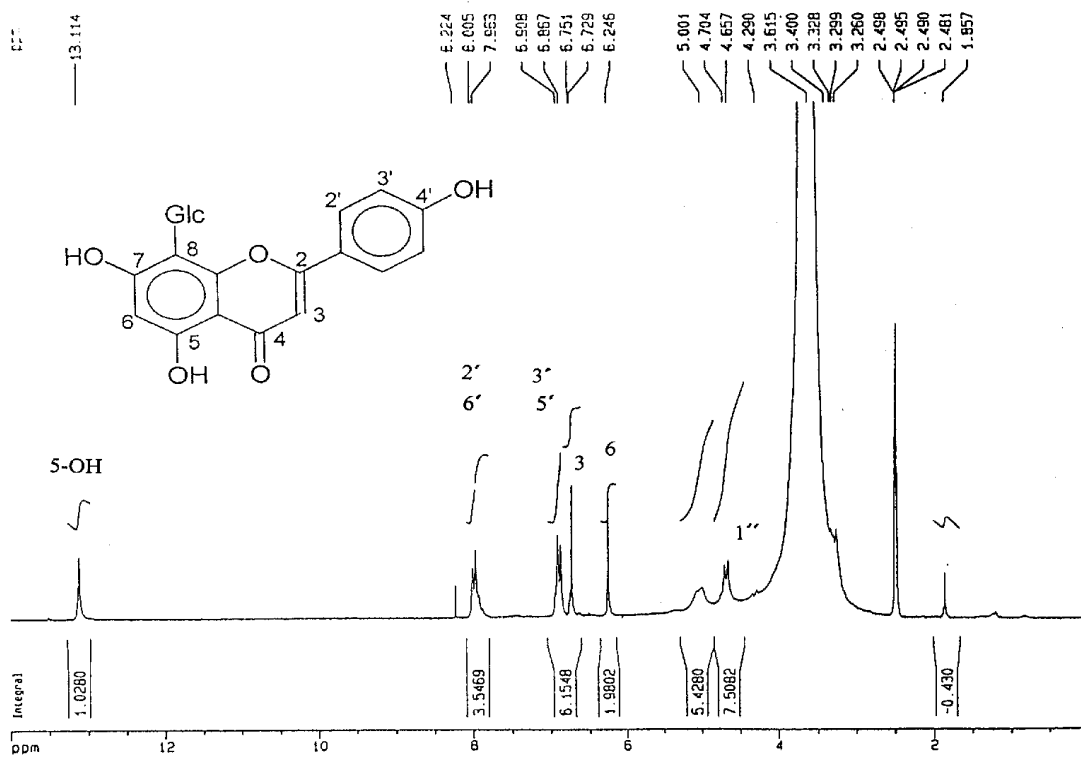


Chart 111 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 200 MHz) spectrum of vitexin (37)

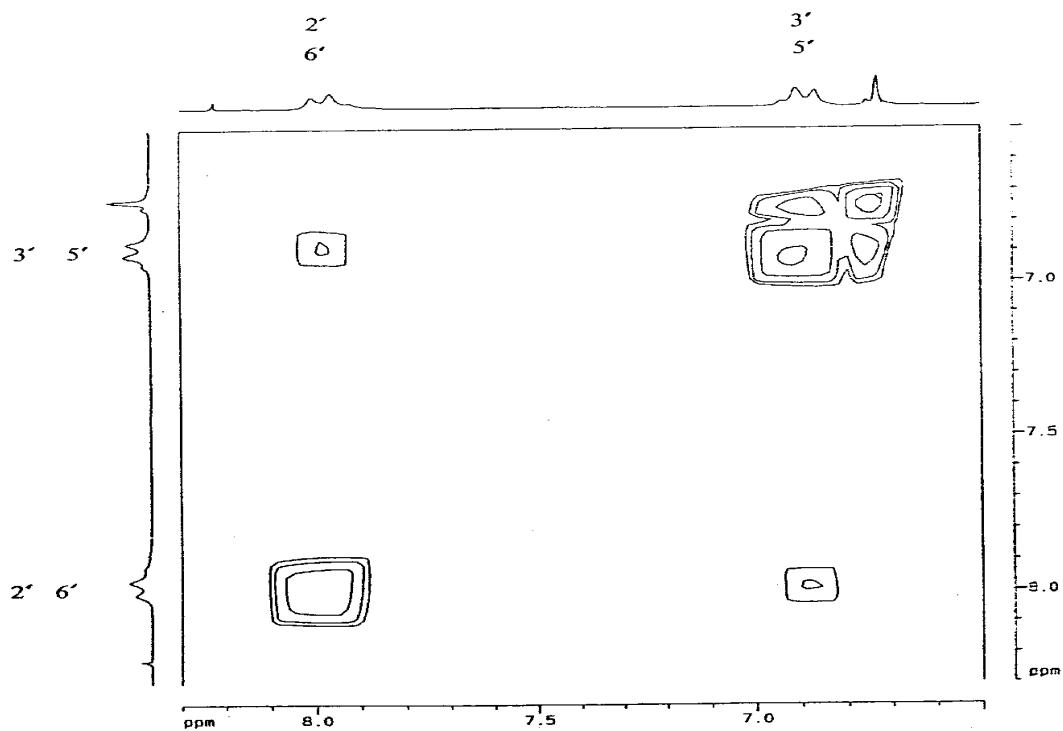


Chart 112 COSY spectrum of vitexin (37)

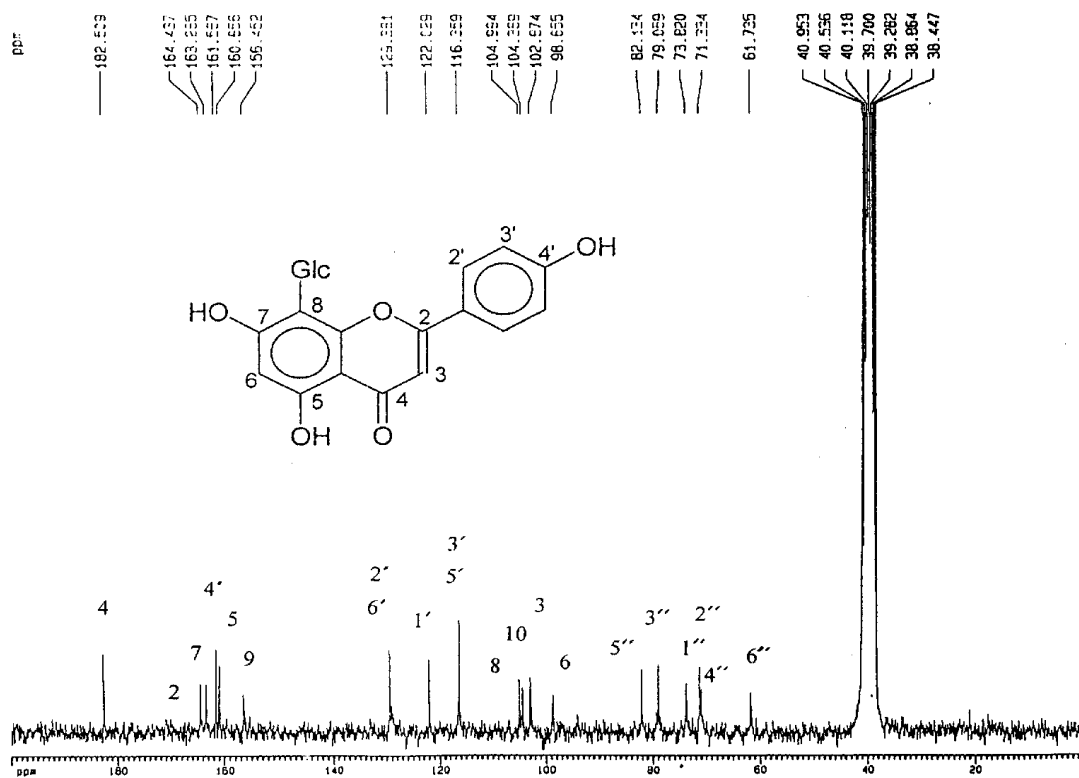


Chart 113  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) spectrum of vitexin (37)

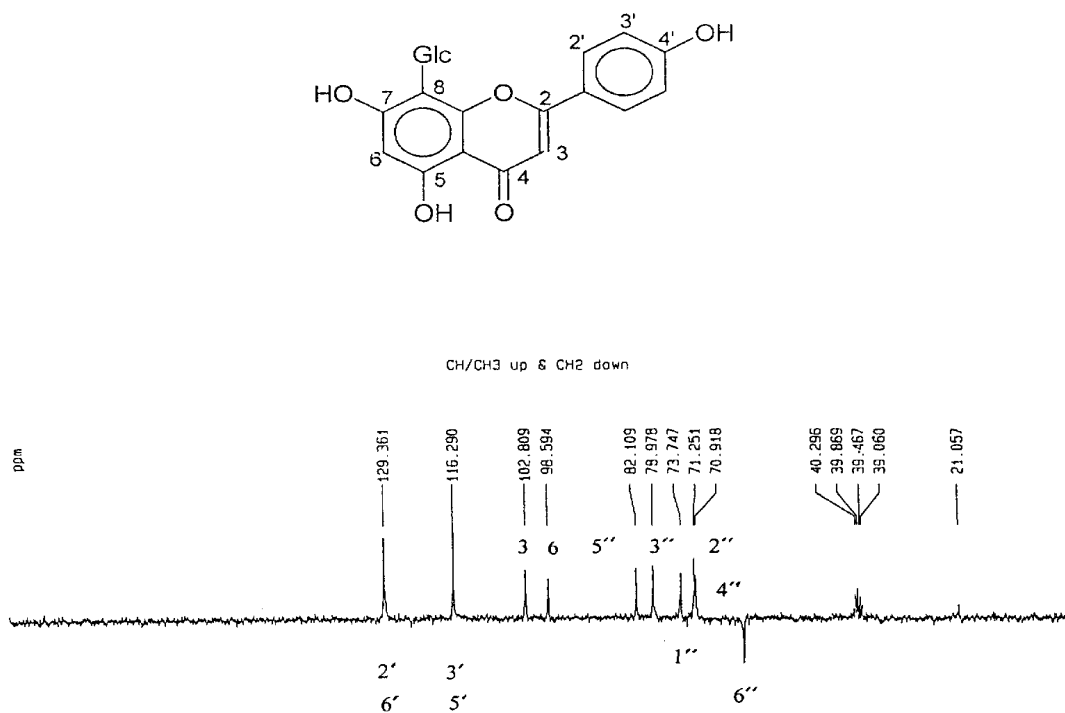


Chart 114 DEPT135 spectrum of vitexin (37)

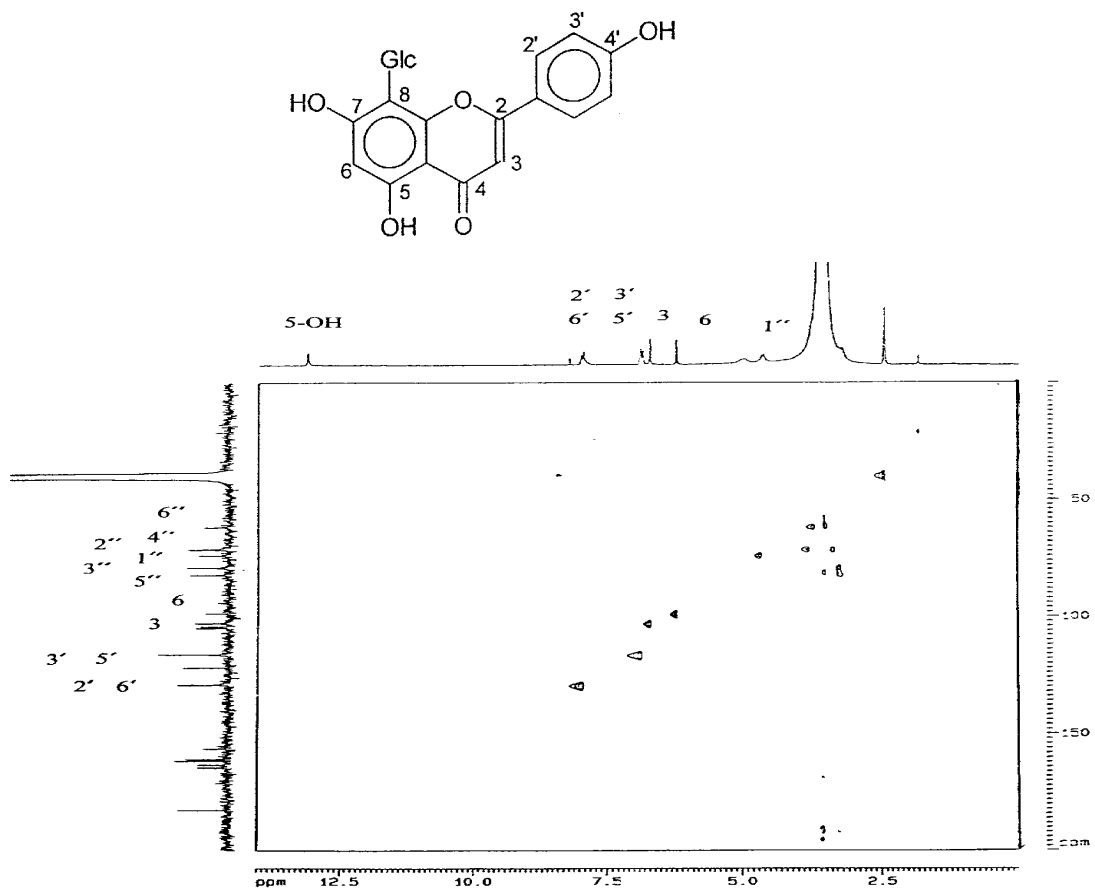


Chart 115 HMQC spectrum of vitexin (37)

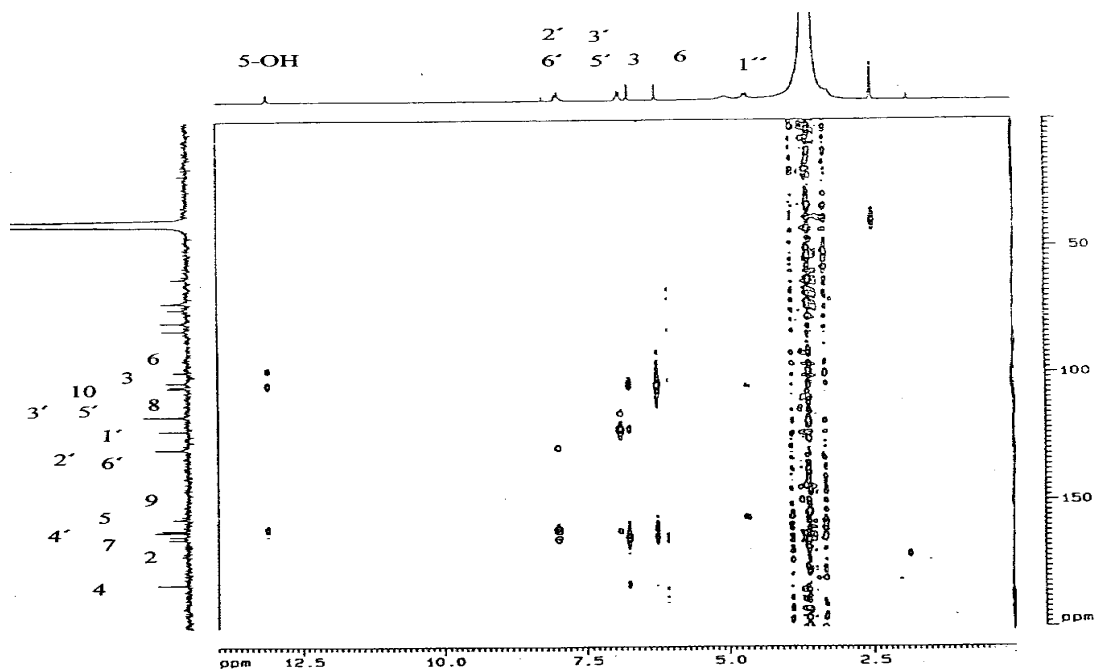


Chart 116 HMBC spectrum of vitexin (37)



## 七、Benzene 和 Phenol 類化合物

苯環芳香族的醇、醛、酮、酸、醚和酯類的衍生物，普遍存在於天然界中，而其酯類衍生物通常以混合一系列烷基的形式出現，在石斛中分離到 6 個此類化合物，alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)、alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)、alkyl *trans*-ferulates (5)、*p*-anisaldehyde (4)、moniliformol (hydroxyethyl 3-methoxy-6-hydroxybenzoate) (19) 和 vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) (38)；在連株石斛分離得到 4 個此類化合物 alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)、alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)、alkyl *trans*-ferulates (5) 和 protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid) (33)；而在金線連中分離得到 3 個此類化合物 2-methoxy-4-vinylphenol (38)、protocatechuic acid (33) 和 4-vinylphenol (39)。

### Alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7) 化學結構的決定

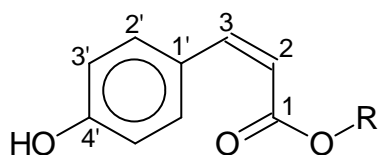
本化合物為白色固體，經由 EIMS 顯示具有 *p*-coumaric acid ( $m/z$  164) 和 *p*-coumaroyl ( $m/z$  147) 的離子裂片。

IR 光譜(Chart 117)顯示在  $3368\text{ cm}^{-1}$  為 phenolic hydroxy proton (OH) 的吸收， $2917$  和  $2851\text{ cm}^{-1}$  為飽和的碳氫(C-H)的吸收， $1713\text{ cm}^{-1}$  為 ester carbonyl C=O 的吸收訊號， $1628\text{ cm}^{-1}$  為 C=C 的吸收， $1605$ 、 $1515$  和  $1467$  為 benzene ring 的吸收。UV 光譜(Chart 118)，在  $298\text{ nm}$  為共軛系統的吸收。

氫譜(Chart 119)顯示有具有 aliphatic alcohol 的訊號特徵： $0.86$  ( $t$ ,  $J=6.5\text{ Hz}$ ) 為末端之甲基吸收訊號， $1.23$  ( $br\ s$ ) 為  $(\text{CH}_2)_n$  之質子的吸收訊號， $1.67$  ( $m$ ) 為  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  兩個質子的吸收訊號， $4.11$  ( $t$ ,  $J=6.7\text{ Hz}$ ) 為  $\text{OCH}_2$  上兩個質子的吸收訊號；*p*-coumaroyl 的訊號特徵：2 個 olefinic protons  $5.81$  和  $6.83$ ，耦合常數  $12.7\text{ Hz}$ ，為 *cis* double bond 的吸收訊號，4 個為  $\text{A}_2\text{B}_2$  type 芳香環質子  $6.77$  (2H,  $d$ ,  $J=8.7\text{ Hz}$ , H-3' 和 H-5') 和  $7.59$  ( $d$ ,  $J=8.7\text{ Hz}$ , H-2' 和 H-6')，另外在  $5.89$  ( $br\ s$ ) 為 hydroxyl 的吸收訊號。

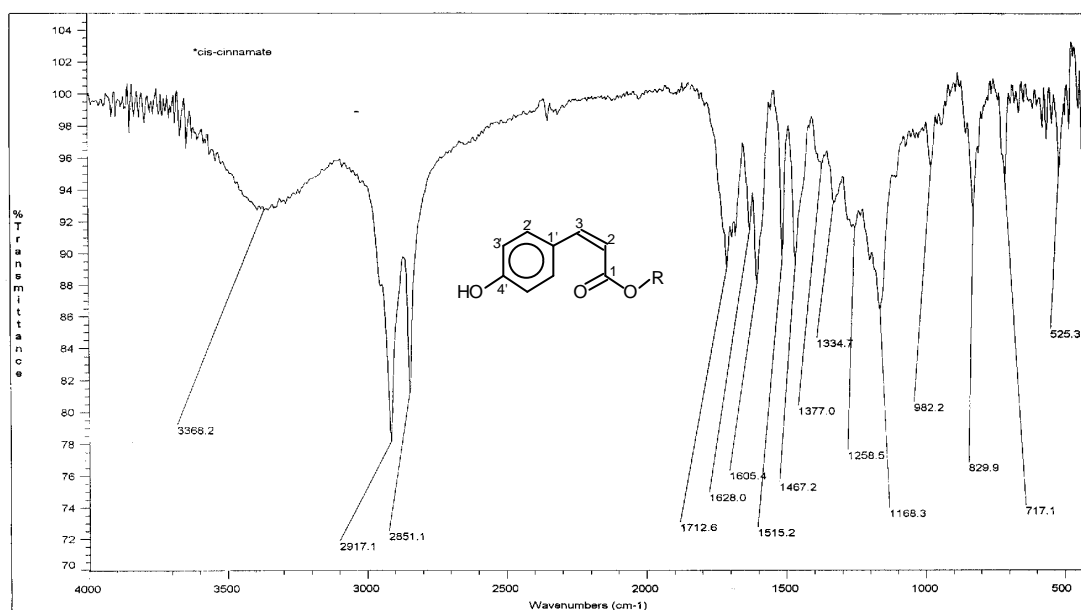
碳譜(Chart 120)及 DEPT (Chart 121)顯示，有 1 個 methyl ( $14.1$ )，6 個 methines ( $115.0$ 、 $115.0$ 、 $117.1$ 、 $132.3$ 、 $132.3$  和  $143.6$ ) 和 3 個四級碳( $127.3$ 、 $156.9$  和  $167.0$ )，其中  $167.0$  為 ester carbonyl 之碳的吸收訊號。在由 COSY (Chart 122) 和 HMQC 實驗(Chart 123)，得知碳氫的相關位置。

綜合上述資料，整理如 Table 29，與文獻<sup>(175, 176)</sup>比對，確認為 alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates，此類化合物通常以混合物的形態被分離。其結構如下：

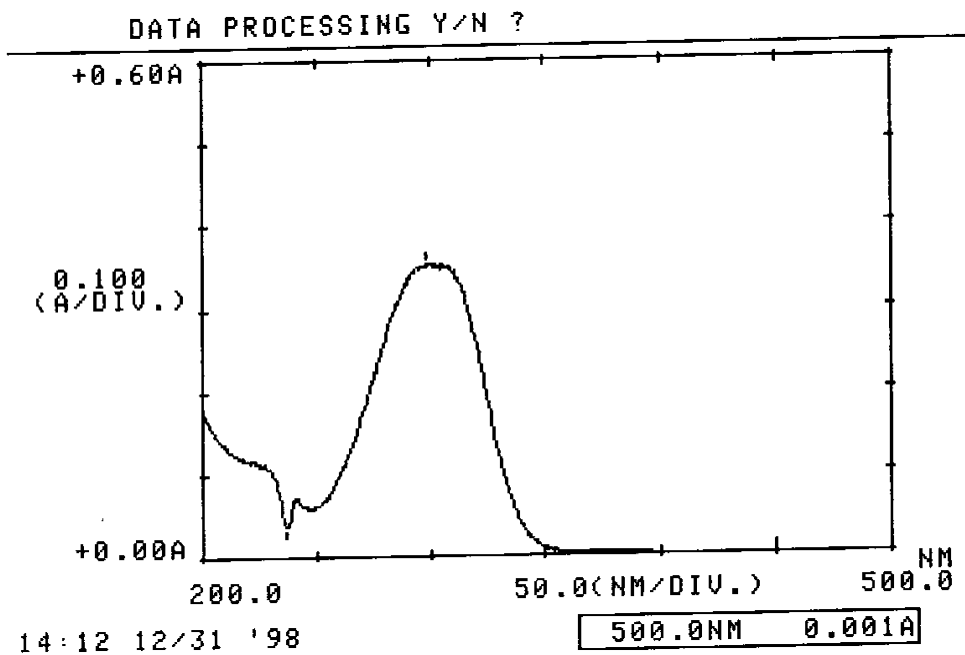


**Table 29.** NMR spectral data of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)

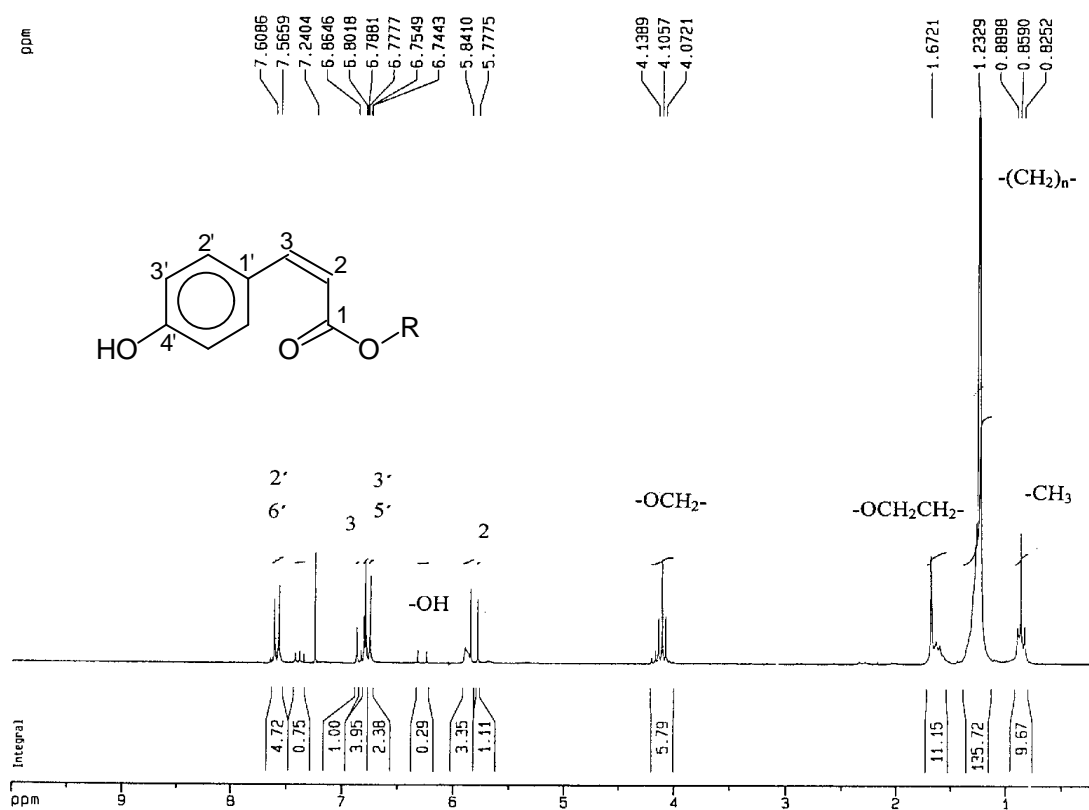
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY
1'	C		127.3	
2'	CH	7.59( <i>d</i> , 8.7)	132.3	H-3'
3'	CH	6.77( <i>d</i> , 8.7)	115.0	H-2'
4'	C		156.9	
5'	CH	6.77( <i>d</i> , 8.7)	115.0	H-6'
6'	CH	7.59( <i>d</i> , 8.7)	132.3	H-5'
1	C		167.0	
2	CH	5.81( <i>d</i> , 12.7)	117.1	H-3
3	CH	6.83( <i>d</i> , 12.7)	143.6	H-2
OR	OCH <sub>2</sub>	4.11( <i>t</i> , 6.7)	64.6	
	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.67( <i>m</i> )	28.6	
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1.23( <i>br s</i> )	22.7-31.9	
	CH <sub>3</sub>	0.86( <i>t</i> , 6.5)	14.1	
4'-OH	OH	5.89( <i>br s</i> )		



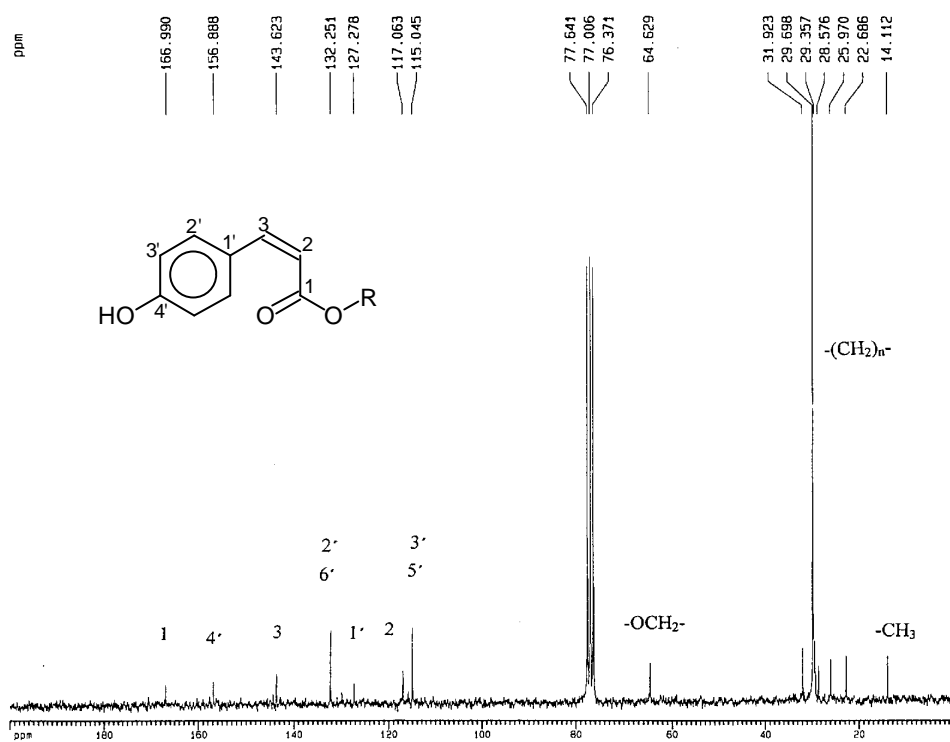
**Chart 117** IR spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)



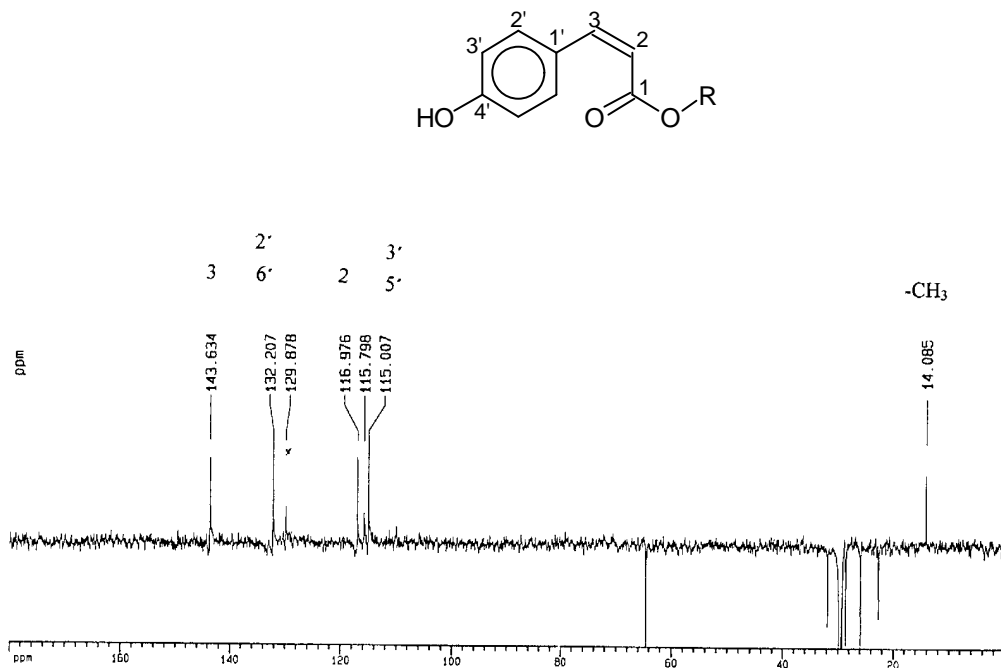
**Chart 118** UV spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (**7**)



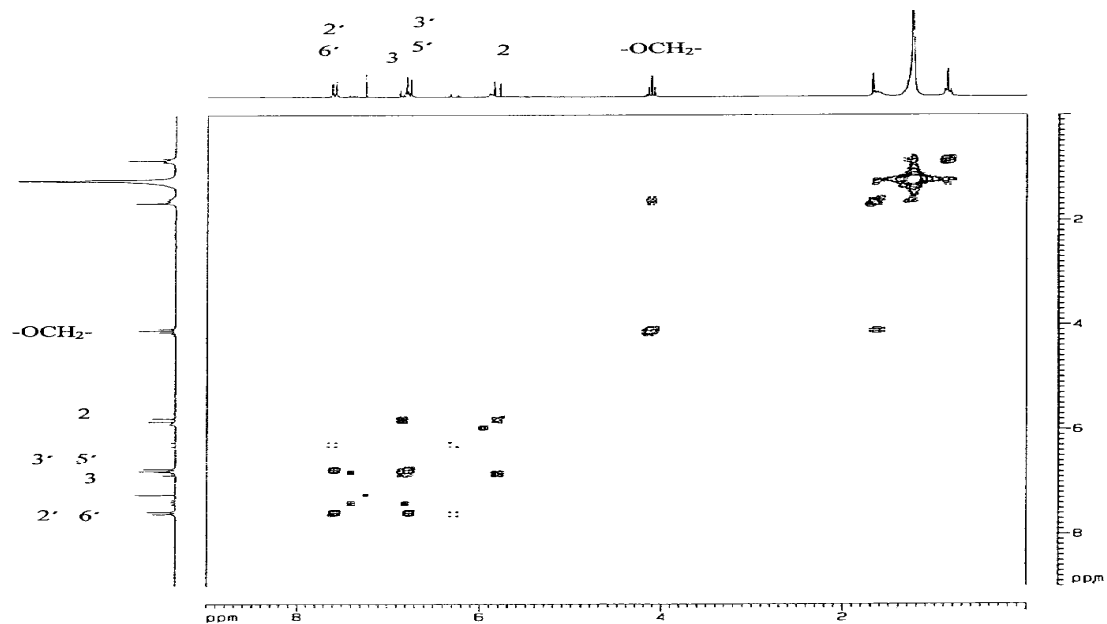
**Chart 119** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (**7**)



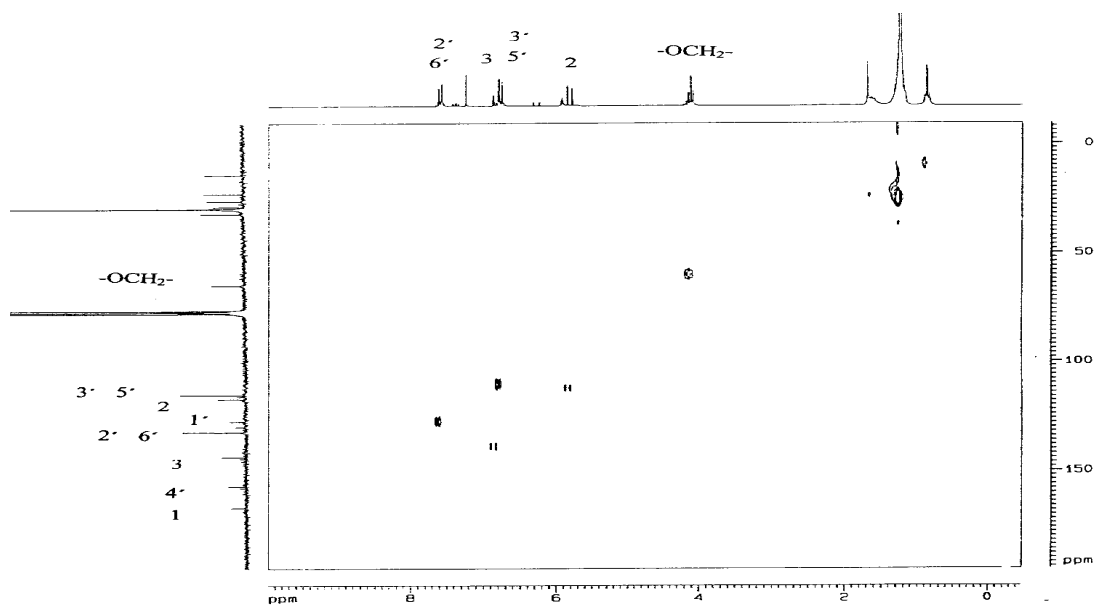
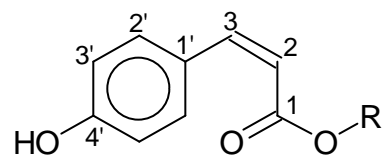
**Chart 120**  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (**7**)



**Chart 121** DEPT spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (**7**)



**Chart 122** COSY spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)



**Chart 123** HMQC spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*cis*-cinnamates (7)

## Alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8) 化學結構的決定

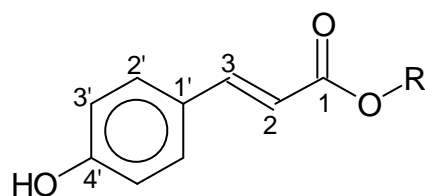
本化合物為白色固體, 經由 EIMS 顯示具有 *p*-coumaric acid ( $m/z$  164) 和 *p*-coumaroyl ( $m/z$  147) 的離子裂片。

IR 光譜(Chart 124)顯示在  $3375\text{ cm}^{-1}$  為 phenolic hydroxy proton (OH) 的吸收,  $2912$  和  $2849\text{ cm}^{-1}$  為飽和的碳氫(C-H)的吸收,  $1719\text{ cm}^{-1}$  為 ester carbonyl C=O 的吸收,  $1630\text{ cm}^{-1}$  為 C=C 的吸收,  $1607$ 、 $1516$  和  $1467$  為 benzene ring 的吸收。UV 光譜(Chart 125), 在  $299\text{ nm}$  為共軛系統的吸收。

氫譜(Chart 126)顯示有具有 aliphatic alcohol 的訊號特徵:  $0.83$  (t,  $J=6.6\text{ Hz}$ ) 為末端之甲基吸收訊號,  $1.23$  (br s) 為  $(\text{CH}_2)_n$  之質子的吸收訊號,  $1.67$  (t,  $J=6.3\text{ Hz}$ ) 為  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  兩個質子的吸收訊號,  $4.17$  (t,  $J=6.8\text{ Hz}$ ) 為  $\text{OCH}_2$  上兩個質子的吸收訊號; *p*-coumaroyl 的訊號特徵: 2 個 olefinic protons  $6.28$  和  $7.61$ , 耦合常數  $15.9\text{ Hz}$ , 為 *trans* double bond 的吸收訊號, 4 個為  $\text{A}_2\text{B}_2$  type 芳香環質子  $6.82$  (2H,  $d$ ,  $J=8.4\text{ Hz}$ , H-3' 和 H-5') 和  $7.41$  ( $d$ ,  $J=8.4\text{ Hz}$ , H-2' 和 H-6'), 另外在  $5.80$  (br s) 為 hydroxyl 的吸收訊號。

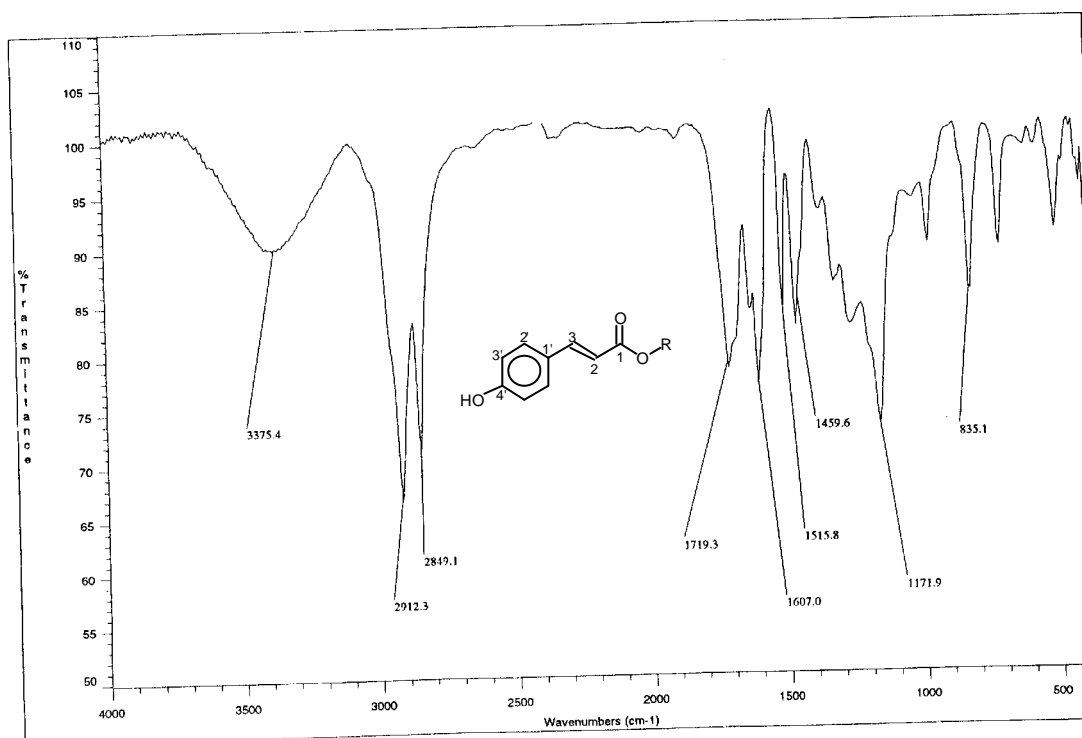
碳譜(Chart 127)及 DEPT (Chart 128)顯示, 有 1 個 methyl ( $14.1$ ), 6 個 methines ( $115.6$ 、 $115.9$ 、 $115.9$ 、 $129.9$ 、 $129.9$  和  $144.4$ ) 和 3 個四級碳( $127.2$ 、 $157.8$  和  $167.7$ ), 其中  $167.7$  為 ester carbonyl 之碳的吸收訊號。在由  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Chart 129)、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY (Chart 130) 實驗, 得知碳氫的相關位置。

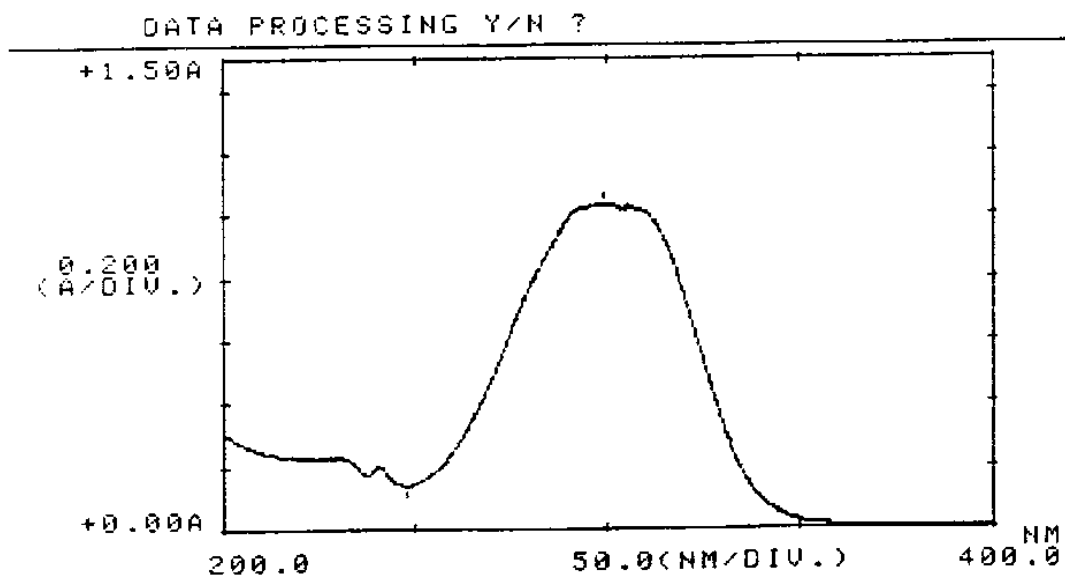
綜合上述資料, 整理如 Table 30, 與文獻<sup>(176, 177)</sup>比對, 確認為 alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates, 此類化合物通常以混合物的形態被分離。其結構如下:



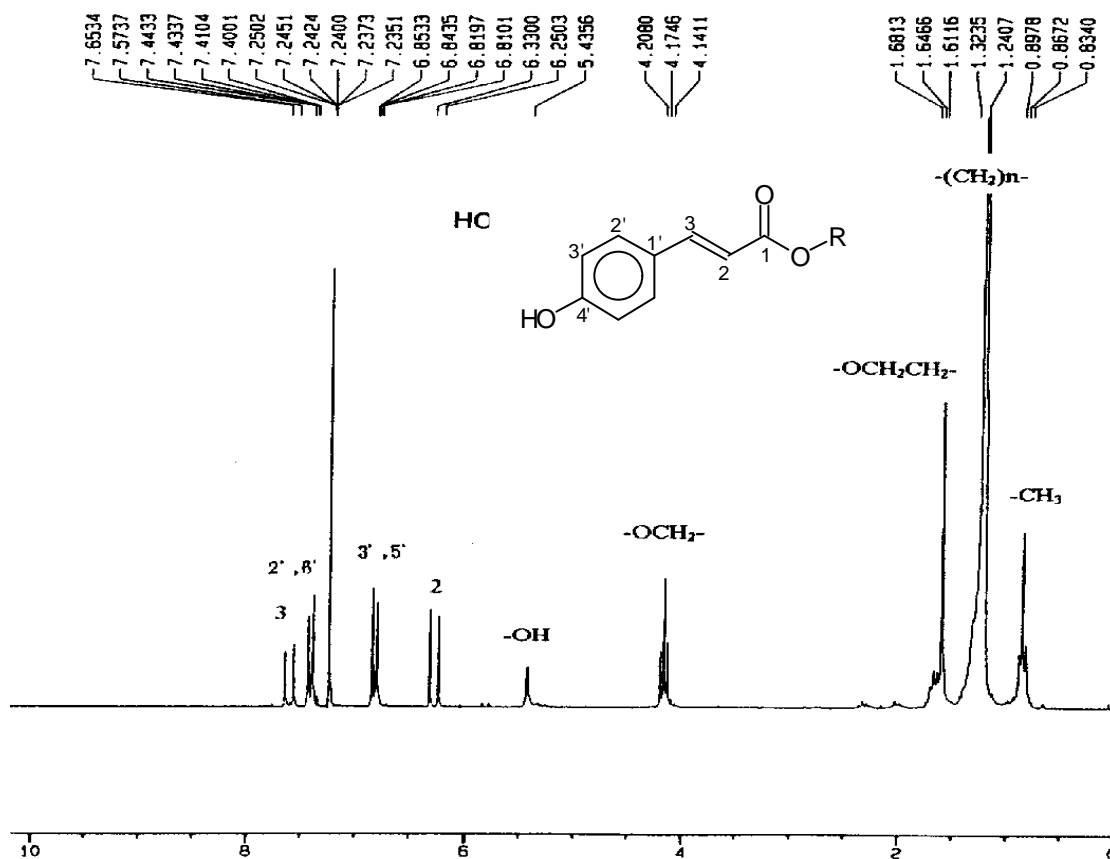
**Table 30.** NMR spectral data of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (**8**)

		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY
1'	C		127.2	
2'	CH	7.41( <i>d</i> , 8.4)	129.9	H-3'
3'	CH	6.82( <i>d</i> , 8.4)	115.9	H-2'
4'	C		157.8	
5'	CH	6.82( <i>d</i> , 8.4)	115.9	H-6'
6'	CH	7.41( <i>d</i> , 8.4)	129.9	H-5'
1	C		167.7	
2	CH	6.28( <i>d</i> , 15.9)	115.6	H-3
3	CH	7.61( <i>d</i> , 15.9)	144.4	H-2
OR	OCH <sub>2</sub>	4.17( <i>t</i> , 6.8)	64.7	
	OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>	1.67( <i>t</i> , 6.3)	28.7	
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1.23( <i>br s</i> )	22.7-31.9	
	CH <sub>3</sub>	0.83( <i>t</i> , 6.6)	14.1	
4'-OH	OH	5.80( <i>br s</i> )		

**Chart 124** IR spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (**8**)

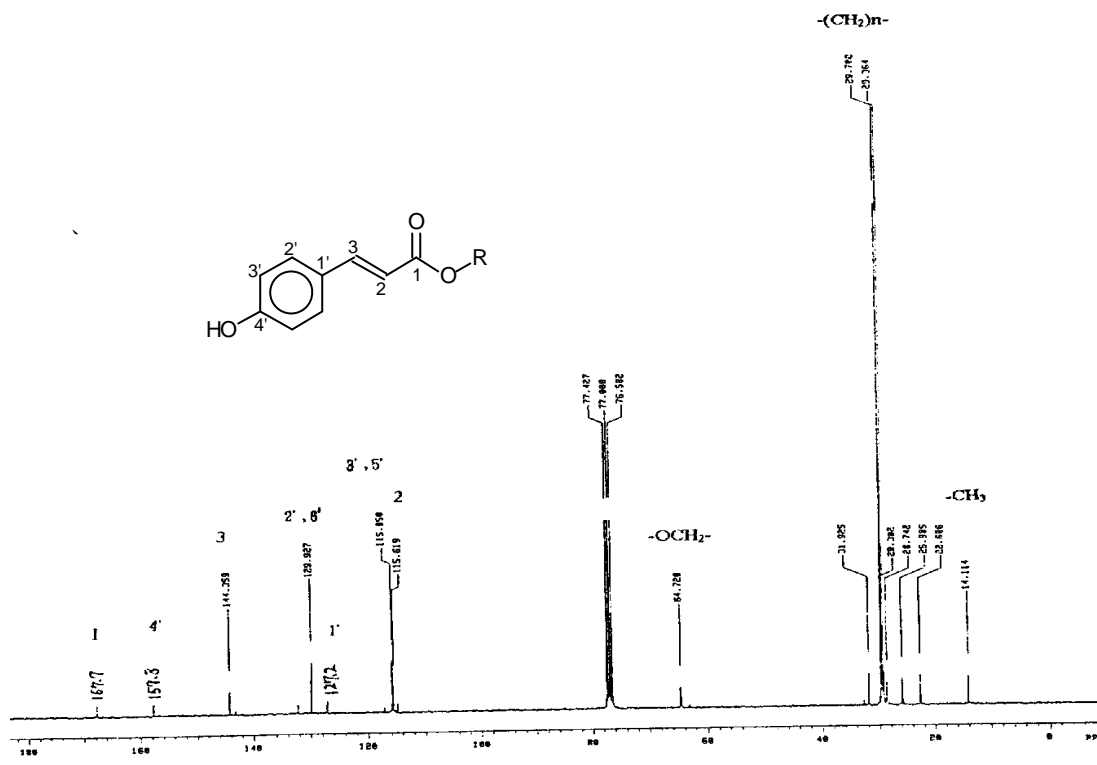


**Chart 125** UV spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates

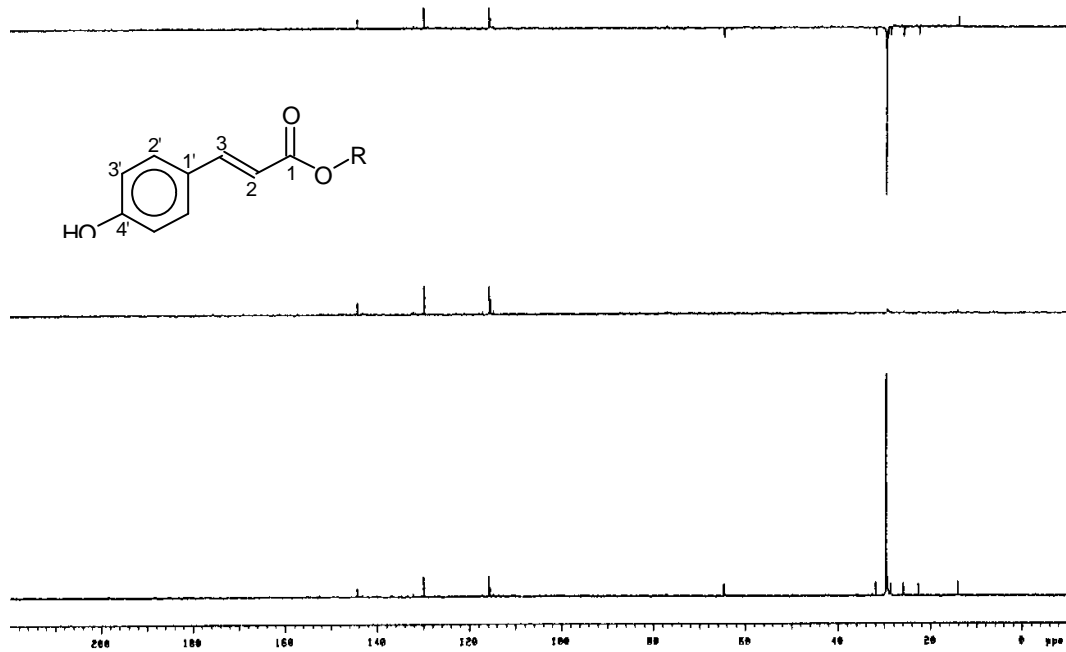


**Chart 126** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (**8**)





**Chart 127**  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)



**Chart 128** DEPT spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)

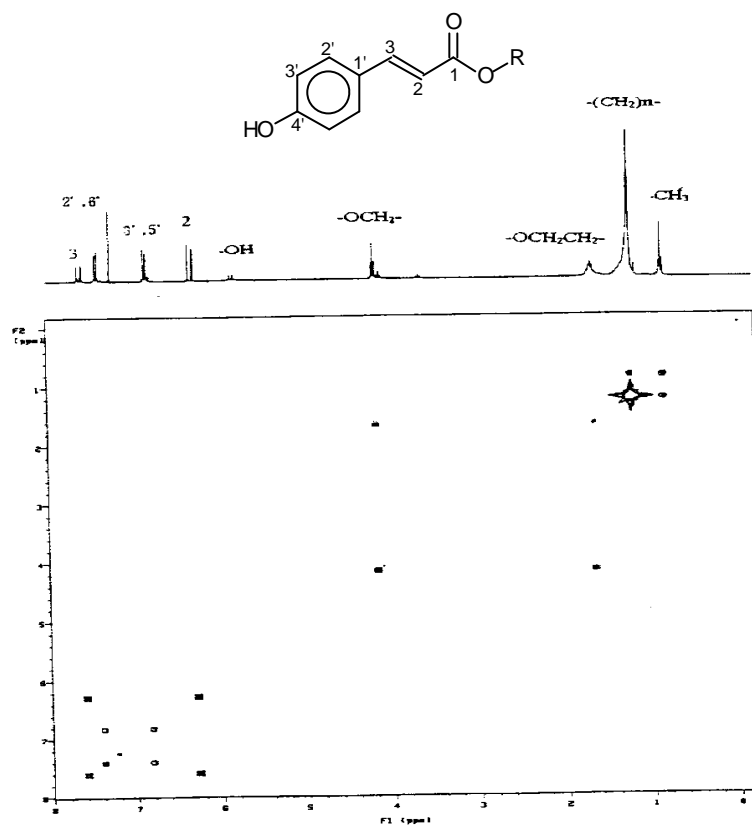


Chart 129  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)

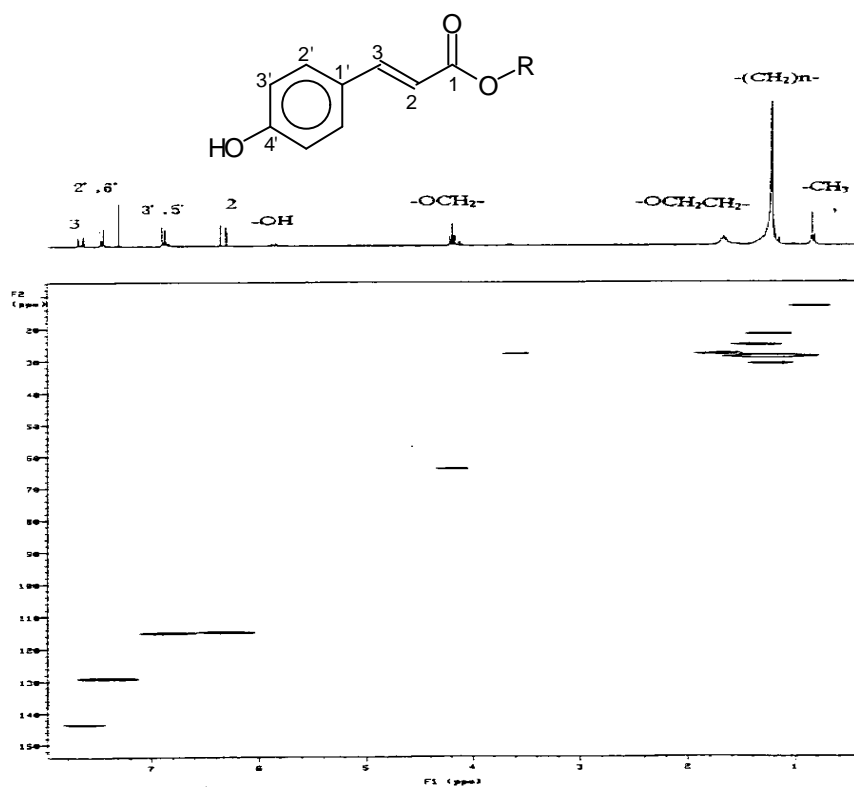


Chart 130  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of alkyl 4'-hydroxy-*trans*-cinnamates (8)

## Alkyl *trans*-ferulates (5) 化學結構的決定

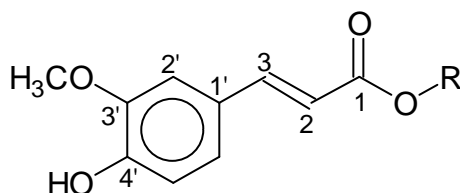
本化合物為白色固體，經由 EIMS 顯示具有 ferulic acid ( $m/z$  194) 和 feruloyl ( $m/z$  177) 的離子裂片。

IR 光譜(Chart 131)顯示在  $3454\text{ cm}^{-1}$  為 phenolic hydroxy proton (OH) 的吸收， $2921, 2852\text{ cm}^{-1}$  為飽和的碳氫(C-H)吸收， $1706\text{ cm}^{-1}$  為 ester carbonyl C=O 基的吸收， $1627\text{ cm}^{-1}$  為 C=C 的吸收， $1599, 1512$  和  $1467$  為 benzene ring 的吸收， $1276$  為醚(C-O-C)的吸收。UV 光譜(Chart 132)，在  $243, 298$  和  $320\text{ nm}$  為共軛系統的吸收。

氫譜(Chart 133)顯示有具有 aliphatic alcohol 的訊號特徵： $0.83$  ( $t, J=6.1\text{ Hz}$ ) 為末端之甲基吸收訊號， $1.23$  ( $br\ s$ ) 為  $(\text{CH}_2)_n$  之質子的吸收訊號， $1.67$  ( $t, J=6.6\text{ Hz}$ ) 為  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  兩個質子的吸收訊號， $4.17$  ( $t, J=6.6\text{ Hz}$ ) 為  $\text{OCH}_2$  上兩個質子的吸收訊號；feruloyl 的訊號特徵：1 個芳香環的甲氧基訊號  $3.91$ ，2 個 olefinic protons  $6.27$  和  $7.59$ ，耦合常數  $J=15.9\text{ Hz}$ ，為反式雙鍵(*trans* double bond)的吸收訊號，3 個為 ABX type 芳香環質子  $6.89$  ( $d, J=8.0\text{ Hz}, \text{H-}5'$ )、 $7.02$  ( $d, J=2.6\text{ Hz}, \text{H-}2'$ ) 和  $7.05$  ( $dd, J=8.0, 2.6\text{ Hz}, \text{H-}6'$ )，另外在  $5.86$  ( $br\ s$ ) 為 hydroxyl 的吸收訊號。

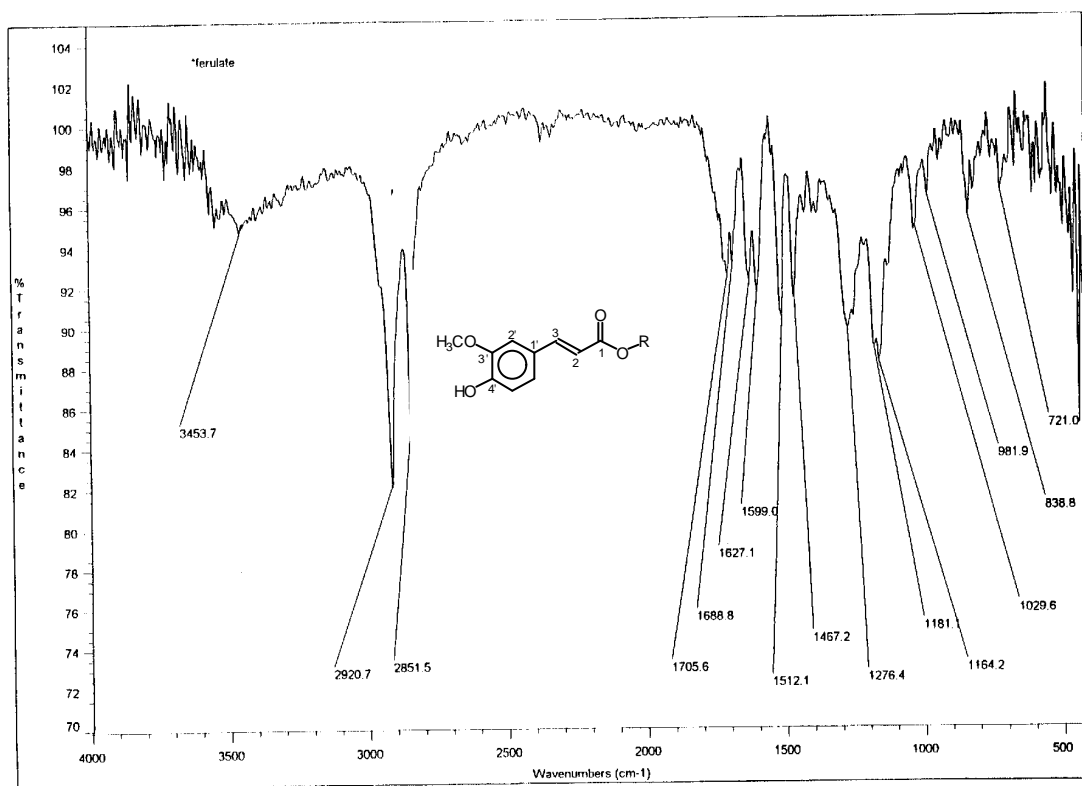
碳譜(Chart 134)及 DEPT (Chart 135)顯示，有 1 個 methoxyl ( $55.9$ )，1 個 methyl ( $14.1$ )，5 個 methines ( $109.3, 114.7, 115.7, 123.0$  和  $144.6$ ) 和 4 個四級碳( $127.1, 146.8, 147.9$  和  $167.4$ )，其中  $167.4$  為 ester carbonyl 之碳的吸收訊號。在由  $^1\text{H-}^1\text{H}$  (Chart 136)  $^{13}\text{C-}^1\text{H}$  (Chart 137) COSY 實驗，得知碳氫的相關位置。

綜合上述資料(整理如 Table 31)與文獻<sup>(178-180)</sup>，確認為 alkyl *trans*-ferulates，此類化合物通常以混合物的型態被分離。其結構如下：



**Table 31.** NMR spectral data of alkyl *trans*-ferulates (**5**)

		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY
1'	C		127.1	
2'	CH	7.02( <i>d</i> , 2.6)	109.3	H-6'
3'	C		147.9	
4'	C		146.8	
5'	CH	6.89( <i>d</i> , 8.0)	114.7	H-6'
6'	CH	7.05( <i>dd</i> , 8.0, 2.6)	123.0	H-2', H-5'
1	C		167.4	
2	CH	6.27( <i>d</i> , 15.9)	115.7	H-3
3	CH	7.59( <i>d</i> , 15.9)	144.6	H-2
OR	OCH <sub>2</sub>	4.17( <i>t</i> , 6.6)	64.6	
	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.67( <i>t</i> , 6.6)	28.8	
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1.23( <i>br s</i> )	22.7-31.9	
	CH <sub>3</sub>	0.83 ( <i>t</i> , 6.1)	14.1	
3'-OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3.91( <i>br s</i> )	55.9	
4'-OH	OH	5.86( <i>br s</i> )		

**Chart 131** IR spectrum of alkyl ferulates (**5**)

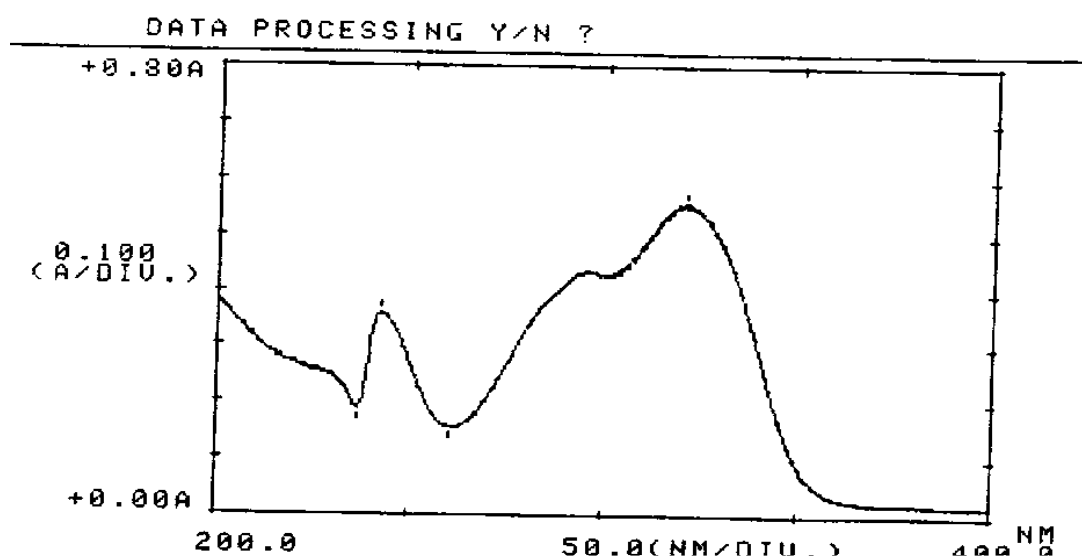


Chart 132 UV spectrum of alkyl ferulates (5)

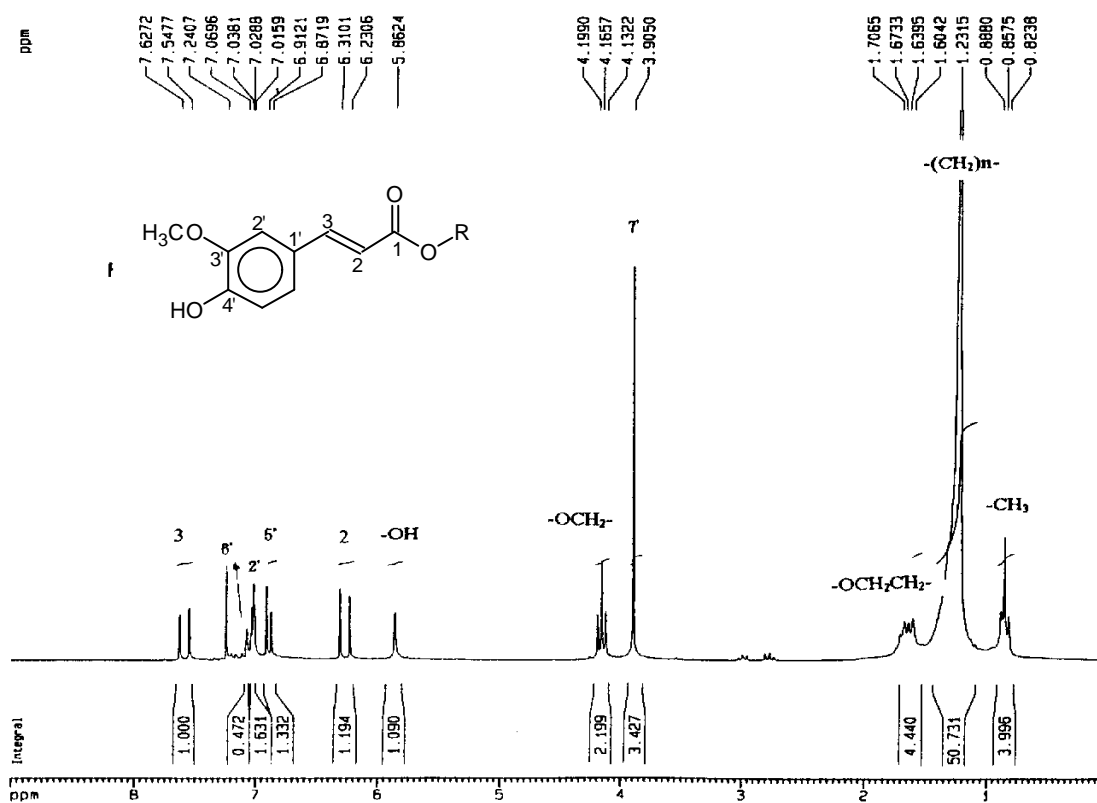


Chart 133 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of alkyl ferulates (5)

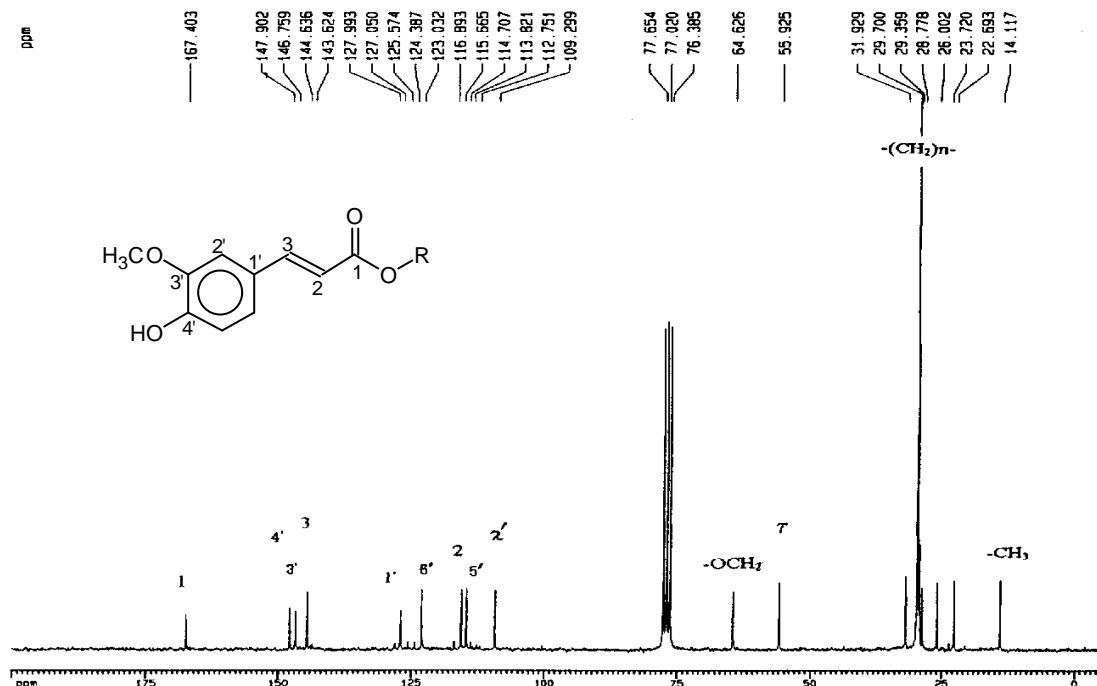


Chart 134 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) spectrum of alkyl ferulates (5)

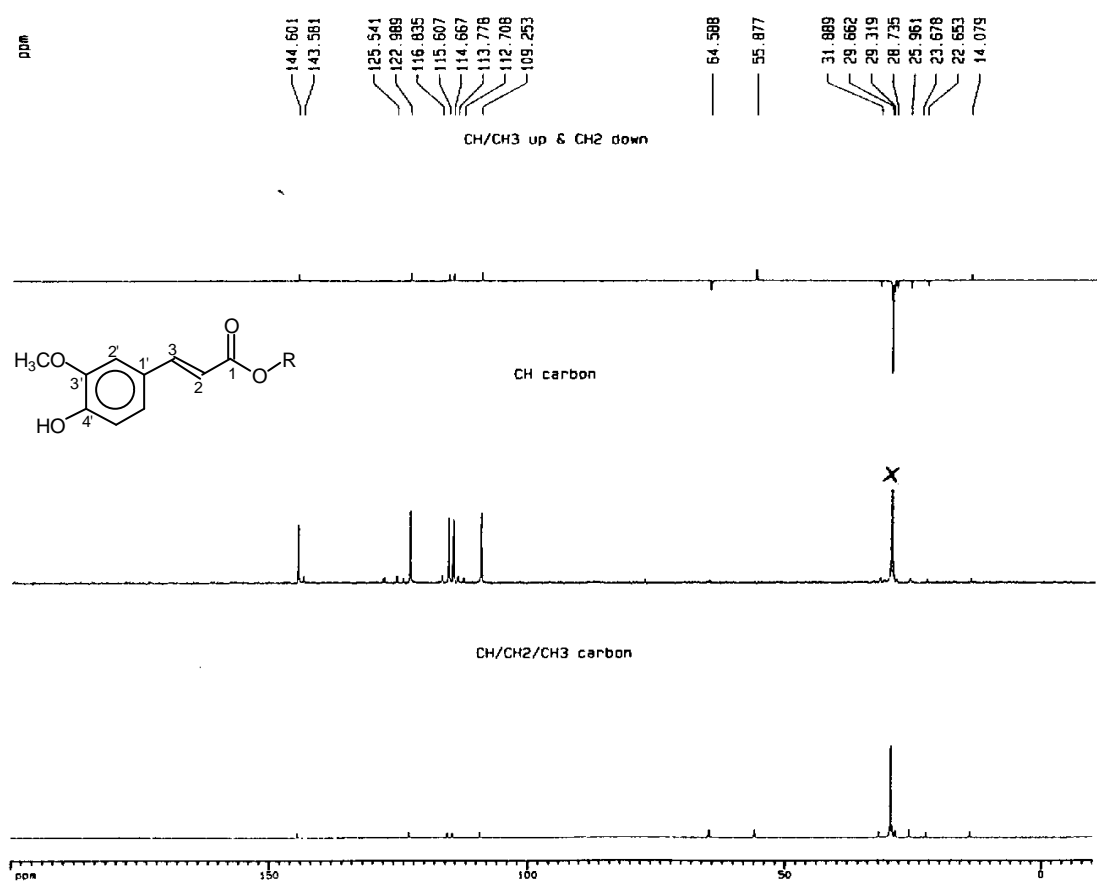


Chart 135 DEPT spectrum of alkyl ferulates (5)

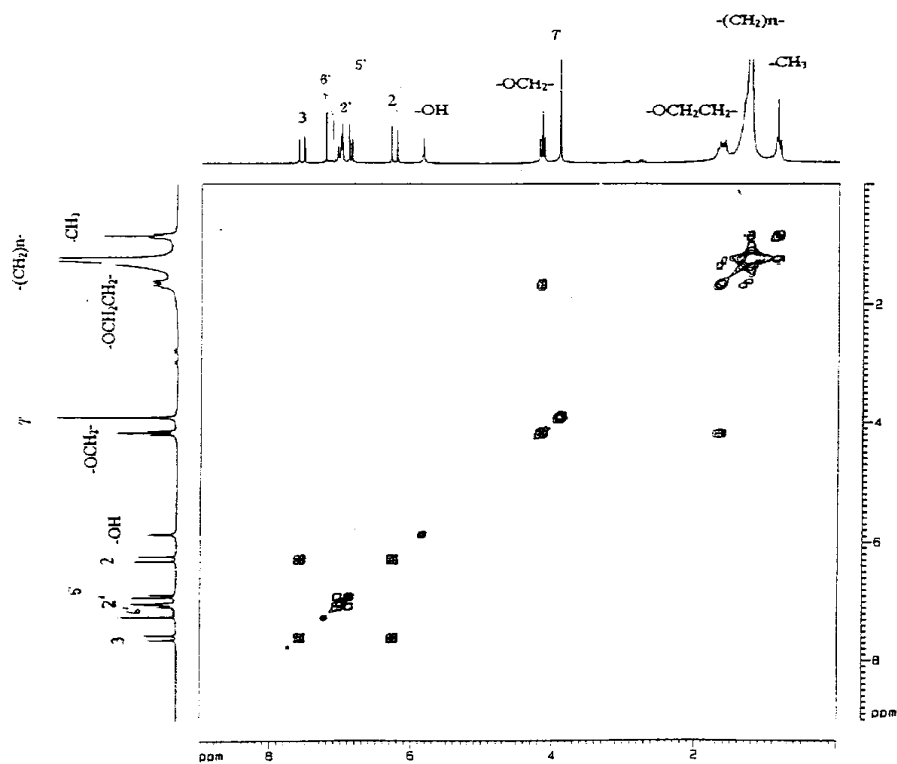
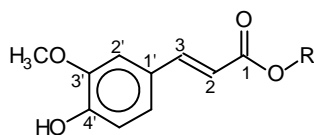


Chart 136  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of alkyl ferulates (5)

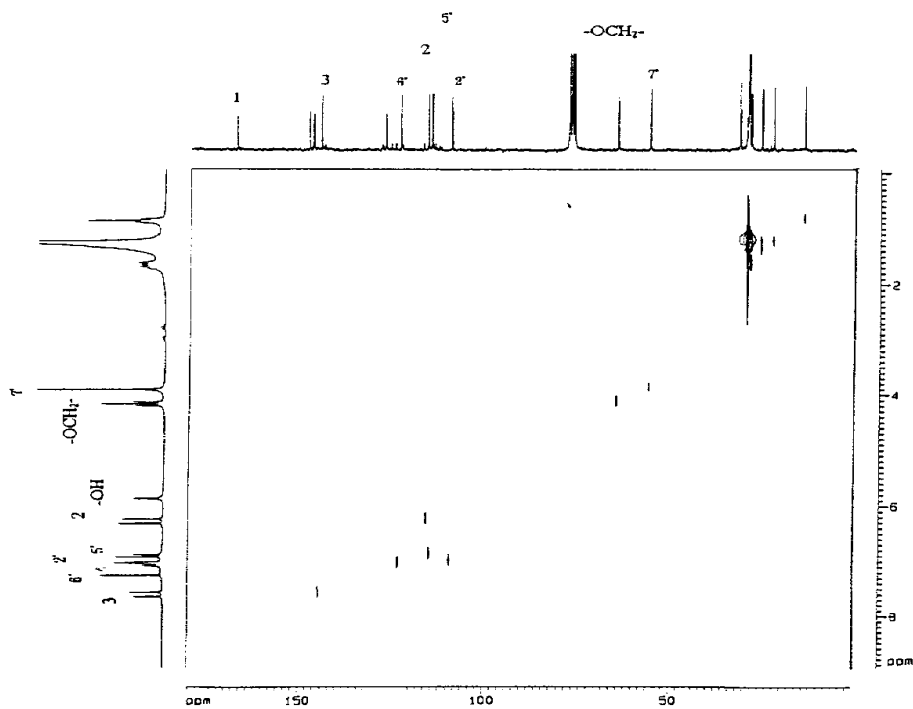


Chart 137  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of alkyl ferulates (5)

## 4-Methoxybenzaldehyde (4) 化學結構的決定

本化合物為淡黃色油狀物，具有特殊香味，經由 EIMS 光譜 (Chart 138)顯示分子量為  $m/z$  136。

IR 光譜(Chart 139)顯示在  $2842$  和  $1269\text{ cm}^{-1}$  為芳香環上甲氧基的特性吸收， $1690\text{ cm}^{-1}$  為 aldehyde 的 carbonyl C=O 的吸收， $1604$   $1578$   $1512$ 、 $1462$  和  $1430\text{ cm}^{-1}$  為 benzene ring 的吸收， $1269$  為醚(C-O-C)的吸收。UV 光譜(Chart 140)，在  $277\text{ nm}$  ( $\log \epsilon$  : 4.14)為共軛系統的吸收。

氫譜(Chart 141)顯示有具有  $A_2B_2$  type 芳香環質子的吸收訊號：  
6.99 (2H,  $d$ ,  $J=8.8\text{ Hz}$ , H-3 和 H-5)和 7.82 (2H,  $d$ ,  $J=8.8\text{ Hz}$ , H-2 和 H-6)；1 個芳香環上甲氧基的吸收訊號 3.88 ( $s$ , 4-OCH<sub>3</sub>)；另外低磁場 9.87 為醛基的吸收訊號。

綜合上述資料並與標準品(*p*-anisaldehyde)比對，確認此化合物之結構為 4-methoxybenzaldehyde，分子式為  $C_8H_8O_2$ ，又名為 *p*-anisaldehyde。其結構如下：

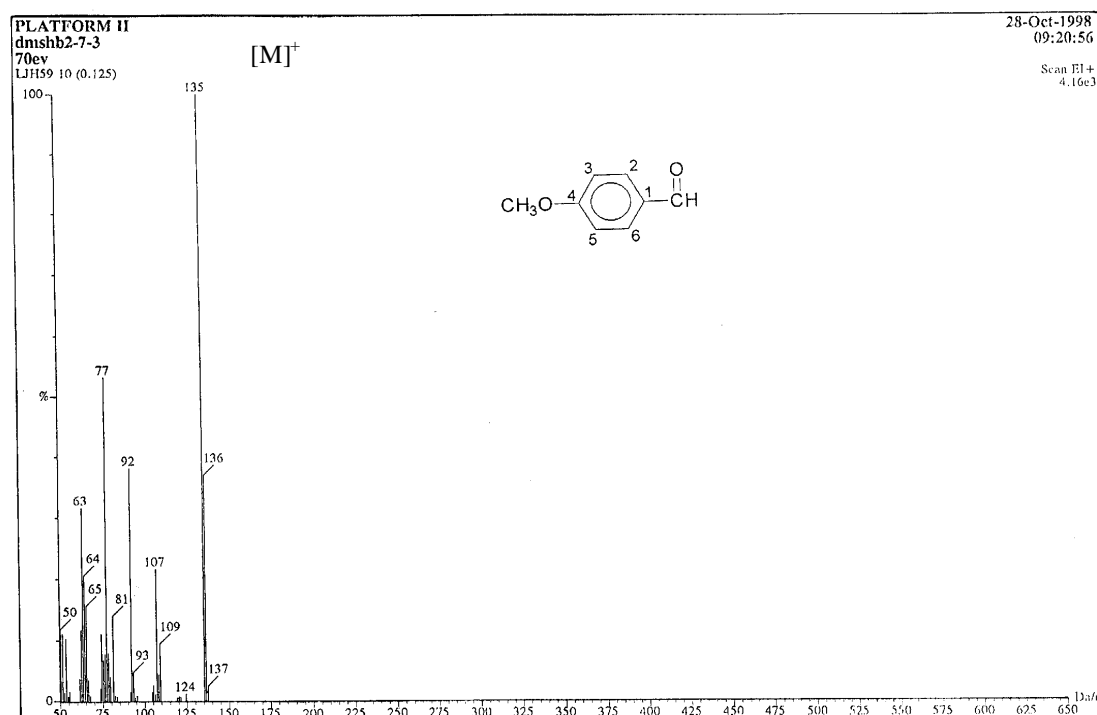
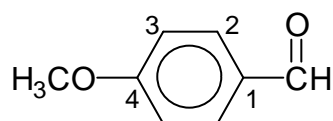


Chart 138 EIMS (70 eV) spectrum of 4-methoxybenzaldehyde (4)



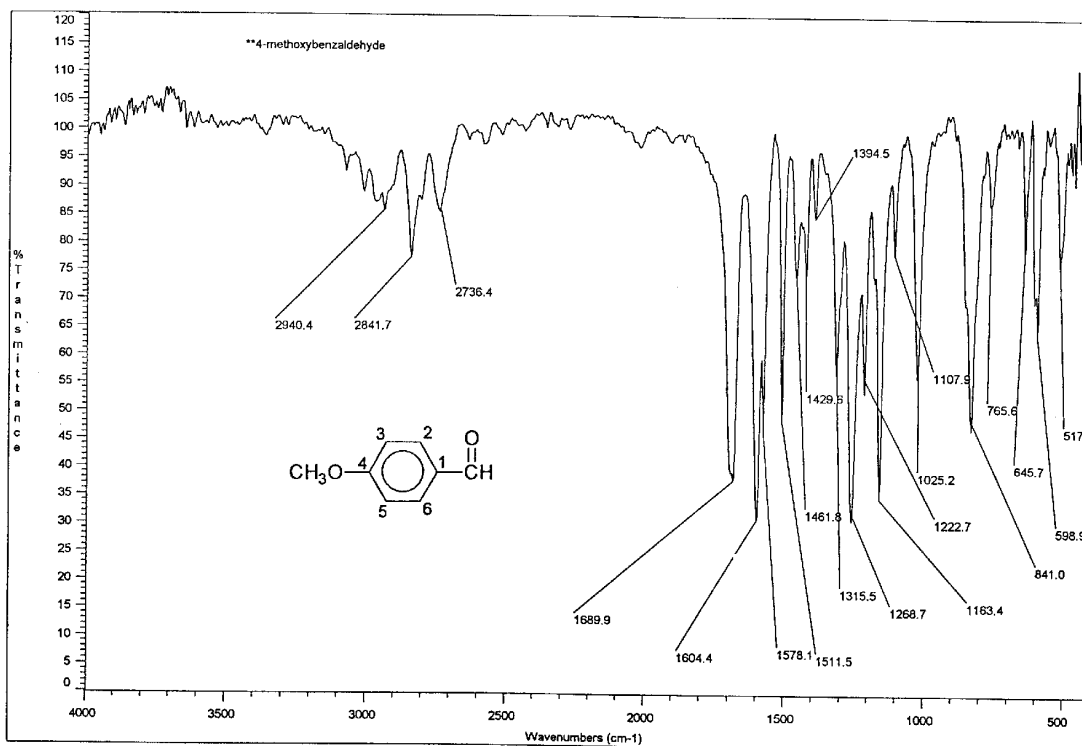


Chart 139 IR spectrum of 4-methoxybenzaldehyde(4)

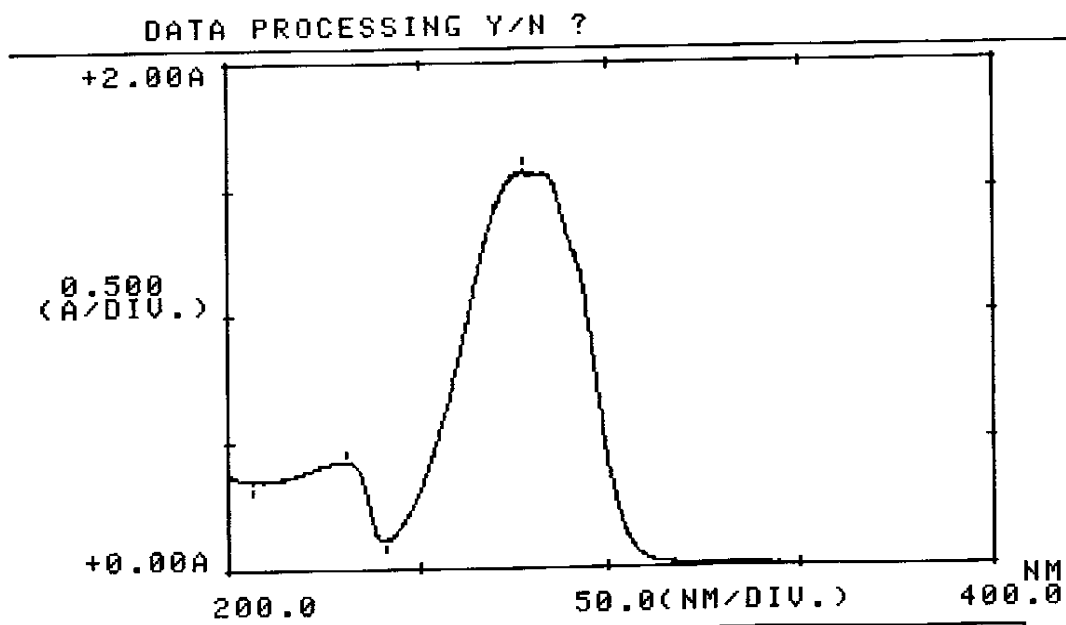
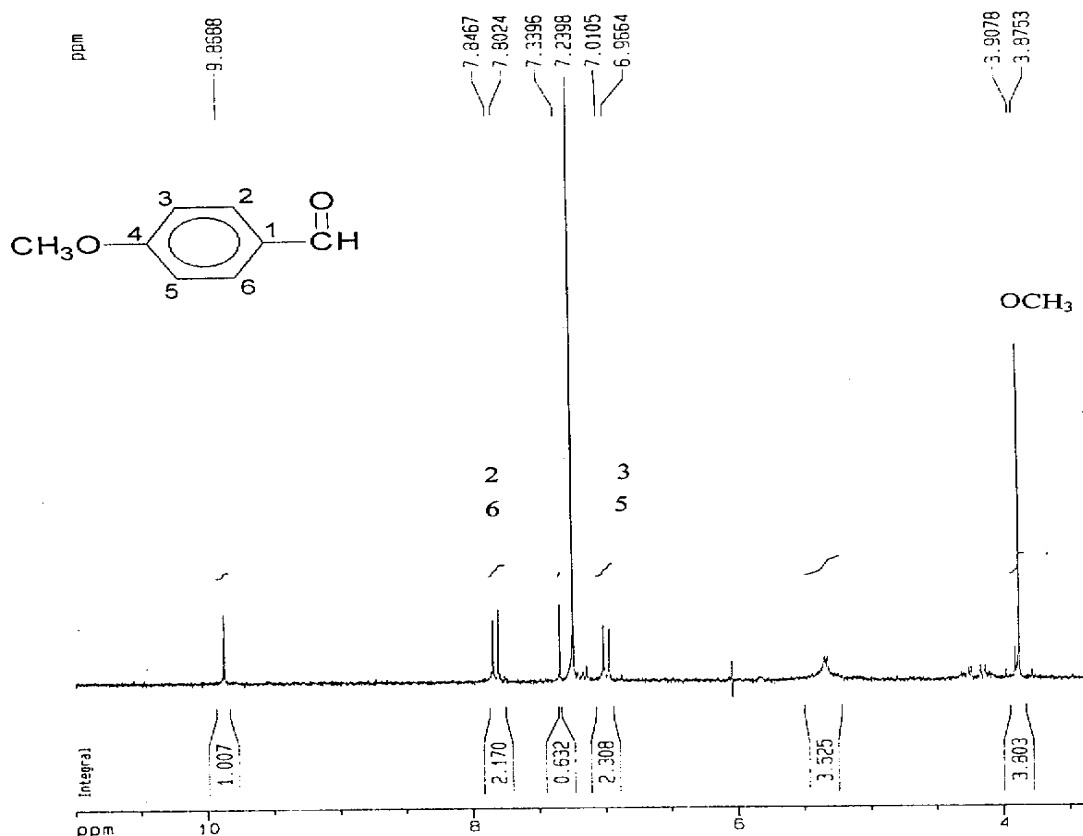


Chart 140 UV spectrum of 4-methoxybenzaldehyde (4)



**Chart 141** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of 4-methoxybenzaldehyde (4)

## 2-Methoxy-4-vinylphenol (38) 化學結構的決定

本化合物為無色油狀物，經由 EIMS(Chart 142)顯示分子量為  $m/z$  150。

IR 光譜(Chart 143)在  $3513\text{ cm}^{-1}$  為 broad phenolic hydroxyls (OH) 吸收， $2944$  和  $1271\text{ cm}^{-1}$  為芳香環上甲氧基的特性吸收， $1600$ 、 $1514$ 、 $1463$  和  $1430$  為 styrene 的吸收。UV 光譜(Chart 144)在  $213$  和  $264\text{ nm}$  ( $\log \epsilon$  :  $4.30$  和  $4.09$ )為共軛系統的吸收。

氫譜(Chart 145)顯示芳香族區域內有 3 個質子(ABX type)吸收訊號， $6.85$  ( $d$ ,  $J=7.8\text{ Hz}$ , H-6)， $6.90$  ( $dd$ ,  $J=1.8, 8.7\text{ Hz}$ , H-5)和  $6.92$  ( $d$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , H-3)；olefinic region 有 3 個質子，為 vinylic protons：包括  $5.10$  ( $dd$ ,  $J=0.9, 10.8\text{ Hz}$ )為末端 methylene 之 *cis*-H-8 的吸收訊號， $5.53$  ( $dd$ ,  $J=0.9, 17.5\text{ Hz}$ )為末端 methylene 之 *trans*-H-8 的吸收訊號， $6.62$  ( $q$ ,  $J=10.8, 17.4\text{ Hz}$ )為 H-7 的吸收訊號；此外還有 1 個 phenolic methoxyl 質子  $3.90$  ( $s$ ,  $2\text{-OCH}_3$ )的吸收訊號和 1 個 phenolic hydroxyl

質子 5.59 (s, 1-OH)的吸收訊號。

碳譜(Chart 146)與 DEPT 實驗(Chart 147)顯示有 9 個碳：1 個 phenolic methoxyl 55.9 (2-OCH<sub>3</sub>)，1 個 methylene 111.4 (C-8)為 vinylic group 末端碳的吸收，4 個 methines，108.0 (C-3)、114.3 (C-6)、120.1 (C-5)和 136.6 (C-7)，為 ABX type 芳香環上 3 個碳和 vinylic group 前端碳的吸收訊號，和 3 個四級碳 130.2 (C-4)、145.6 (C-2)和 146.6 (C-1)的吸收訊號。

綜合上述資料，並與文獻值<sup>(181)</sup>比對，確定此化合物為 2-methoxy-4-vinylphenol，分子式為 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>。結構如下：

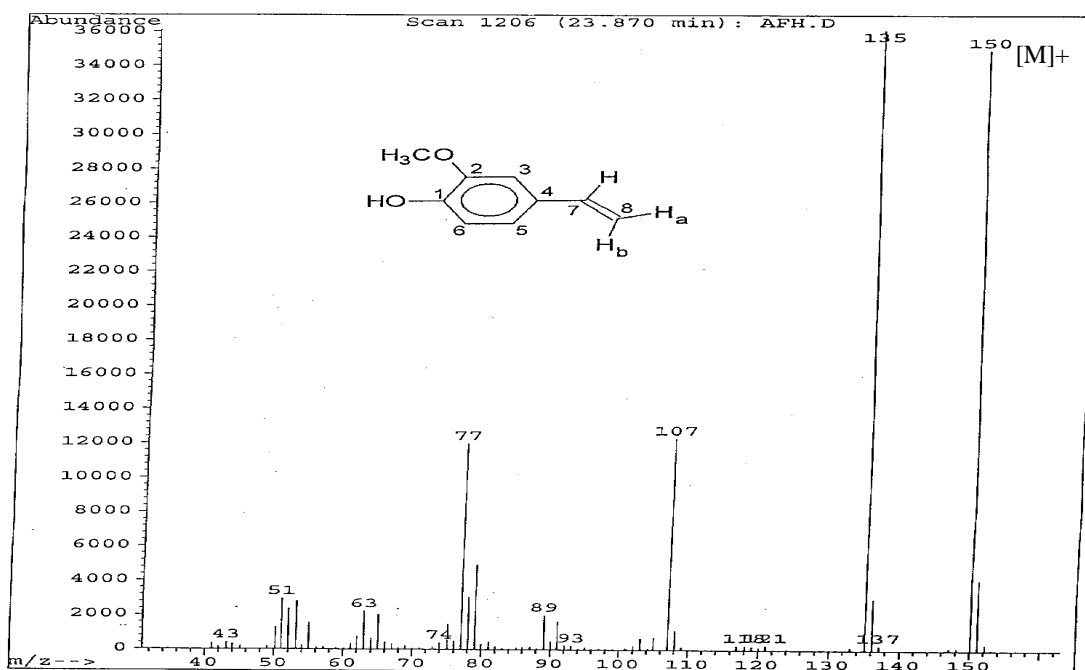
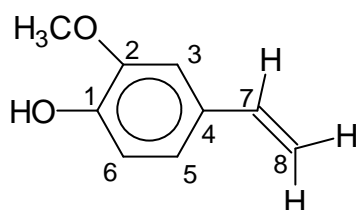


Chart 142 EIMS (70 eV) spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (38)

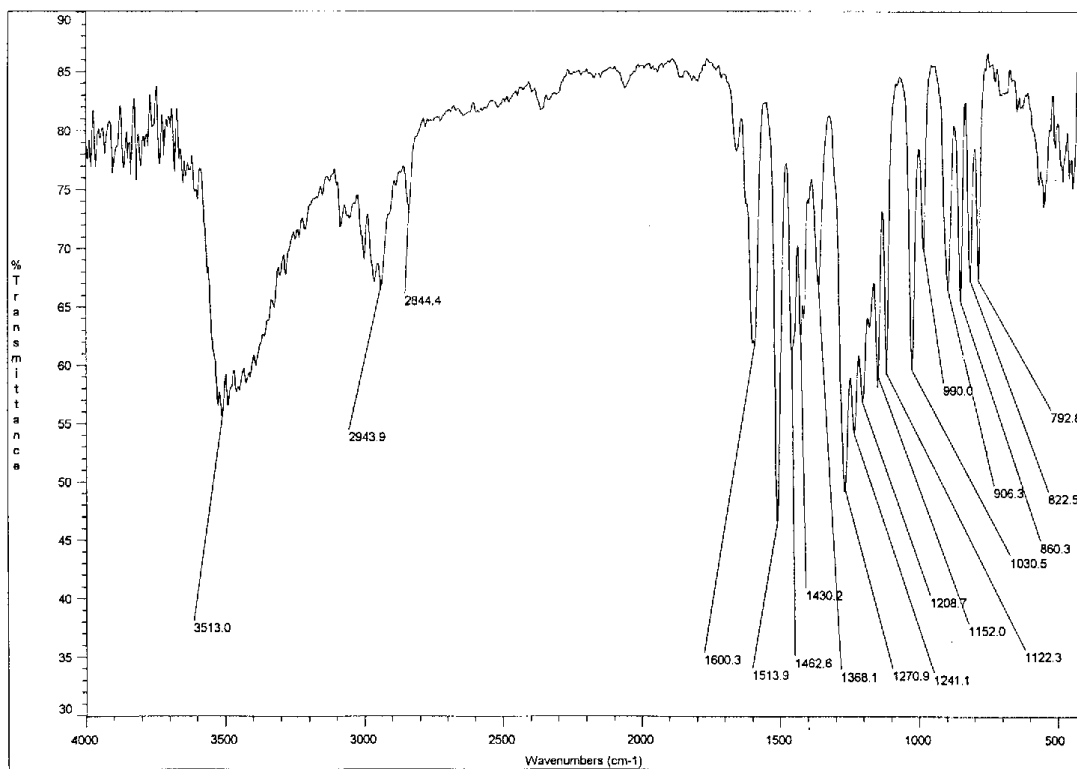


Chart 143 IR spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (38)

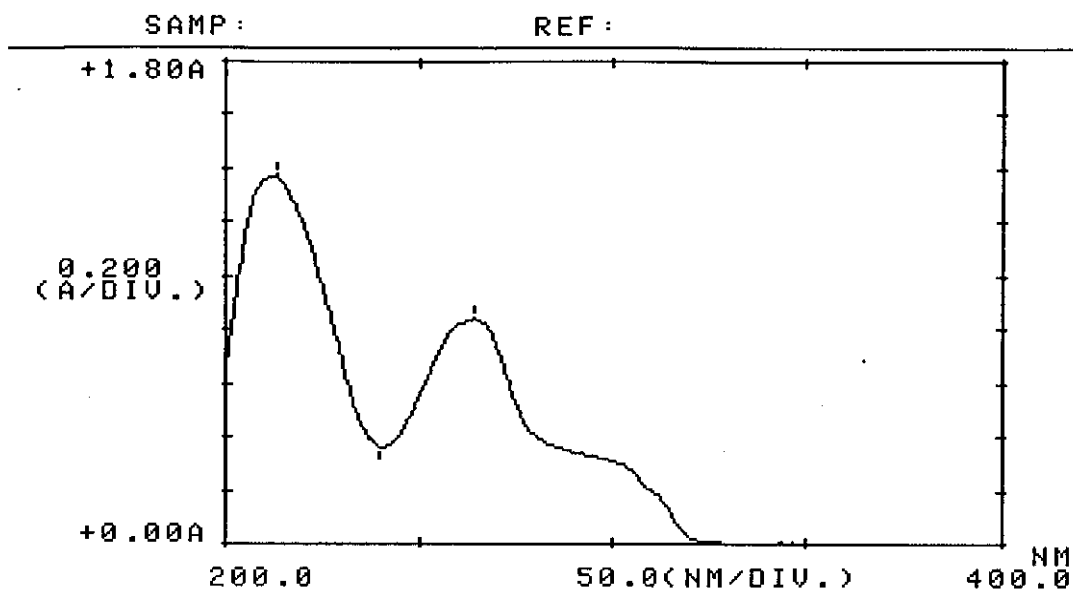
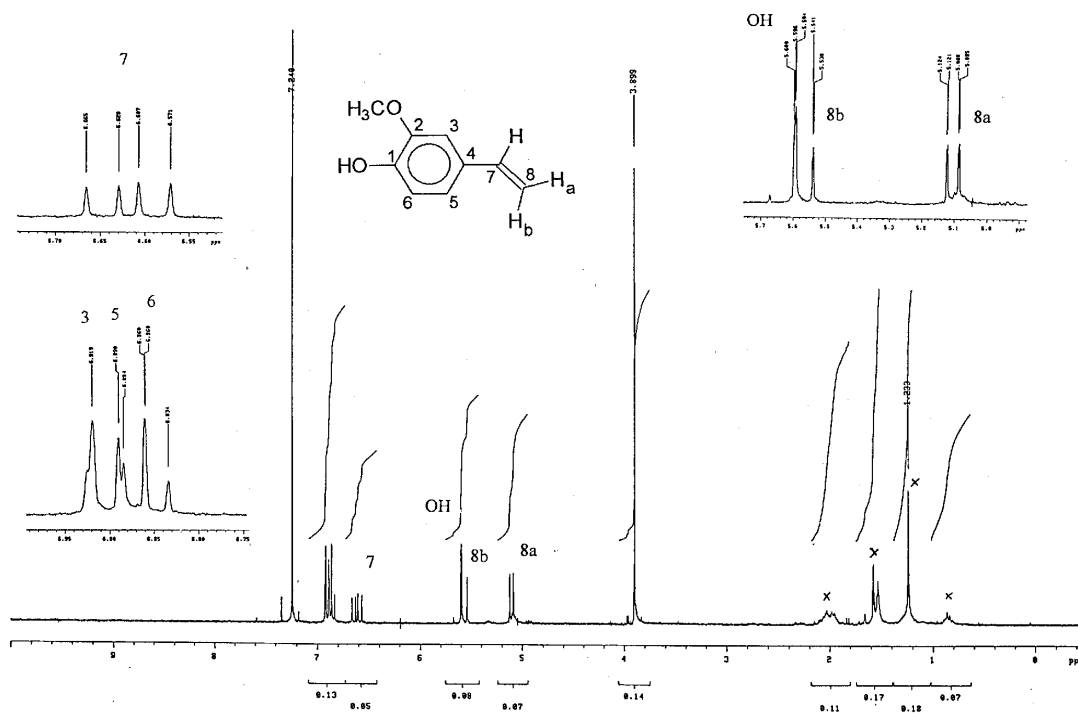
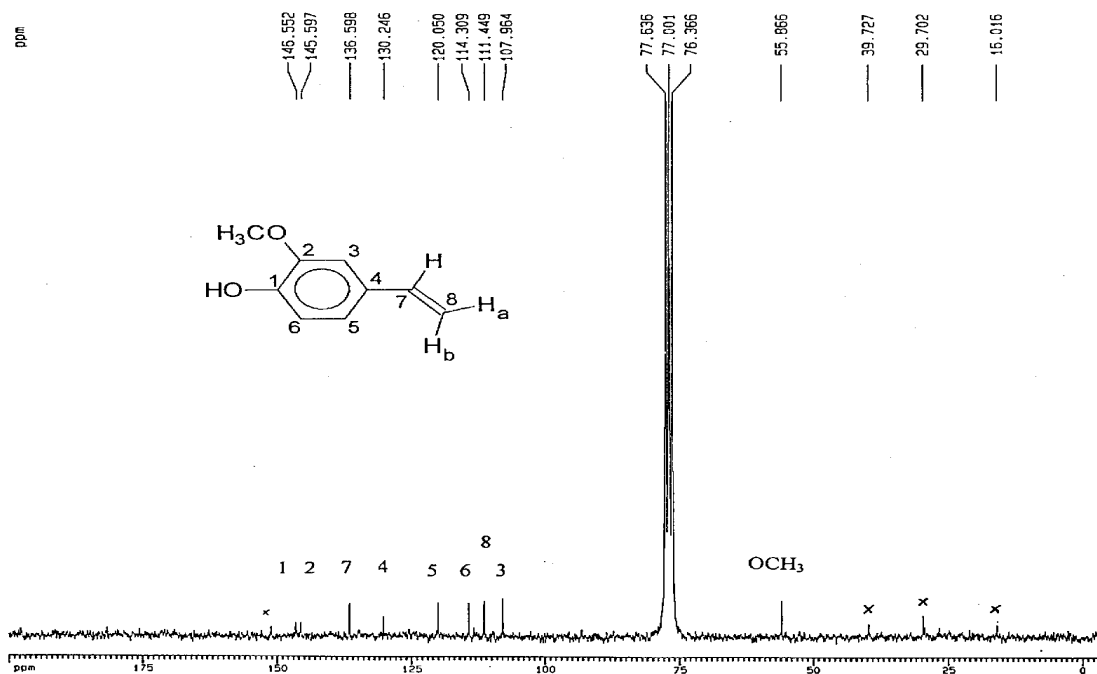


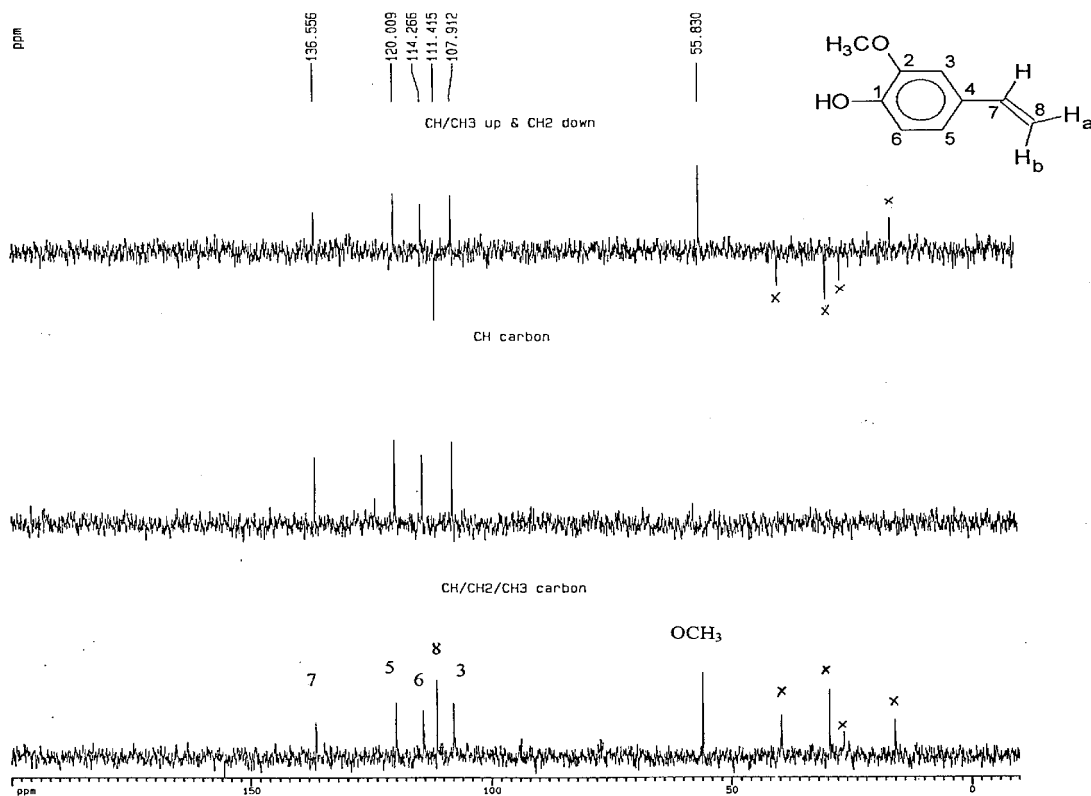
Chart 144 UV spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (38)



**Chart 145** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (**38**)



**Chart 146** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (**38**)



**Chart 147** DEPT spectrum of 2-methoxy-4-vinylphenol (**38**)

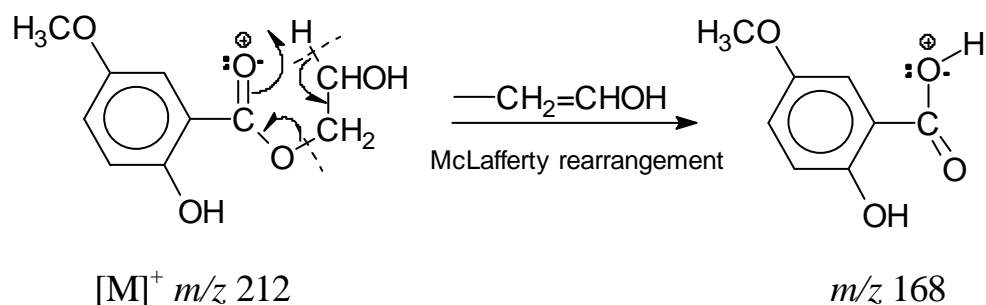
## Moniliformol (19) 化學結構的決定

本化合物為無色固體，對氯化鐵試劑反應為正反應，顯示具有 phenolic hydroxyl group 的存在，UV 光譜(Chart 149)在 212、253 和 286 nm ( $\log \epsilon$  : 4.29、4.06 和 3.76)有最大的吸收。

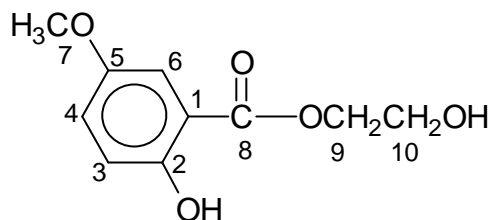
氫譜(Chart 150)顯示芳香族區域內有 3 個質子(ABX system)吸收訊號，6.83 (*d*,  $J=8.4$  Hz, H-3)、7.55 (*dd*,  $J=8.4$  Hz, H-4)和 7.56 (*d*,  $J=1.8$  Hz, H-6)；此外還有 1 個 methoxyl 質子的吸收訊號，3.89 (*s*, H-7)，2 個 methylene protons 的吸收訊號，3.56 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-9)和 3.68 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-10)。COSY (Chart 151)顯示 7.55 (*dd*,  $J=8.4$  Hz, H-4)和 6.83 (*d*,  $J=8.4$  Hz, H-3) 3.56 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-9)和 3.68 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-10)有相關，NOE 實驗(Chart 152)顯示，照射 3.56 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-9)，會使 3.68 (*t*,  $J=4.8$  Hz, H-10)增強，而照射 3.89 (*s*, H-7)，會使 7.56 (*d*,  $J=1.8$  Hz, H-6)和 7.55 (*dd*,  $J=8.4$  Hz, H-4)增強，因而確立化合物中氫原子的關係。

碳譜(Chart 153)與 DEPT 實驗(Chart 154)顯示有 1 個 methoxyl (56.4)，2 個 methylenes (62.3 和 73.5)，3 個 methines (113.8、115.8 和 125.3)和 4 個四級碳(123.3、148.7、152.6 和 170.2)，其中 170.2 為 carbonyl 的吸收訊號。HMOC 光譜(Chart 155)決定了 3 個 methines (113.8、115.8 和 125.3)為芳香環上的碳 C-4、C-3 和 C-6，1 個 methoxyl (56.4)為 5-OCH<sub>3</sub>。進一步的由 HMBC 光譜(Chart 156)顯示，3.56 (H-9)、3.68 (H-10)和 3.89 (H-7)分別與 C-10 (62.3)、C-9 (73.5)和 C-5 (148.7)有長距離的關係，而 3 個 aromatic protons 6.83 (H-3)與 C-1 (123.3)、C-5 (148.7)、C-4 (113.8)和 C-3 (115.8)，7.55 (H-4)與 C-6 (125.3)、C-5 (148.7)和 C-2 (152.6)，7.56 (H-6)與 C-1 (123.3)、C-5 (148.7)、C-4 (113.8)、C-2 (152.6)和 C-8 (170.2)有長距離的關係，因此決定所有碳的位置。

另由質譜(Chart 148)的基峰  $m/z$  168，也印證了此化合物的骨架，分子斷裂方式如下圖所示：



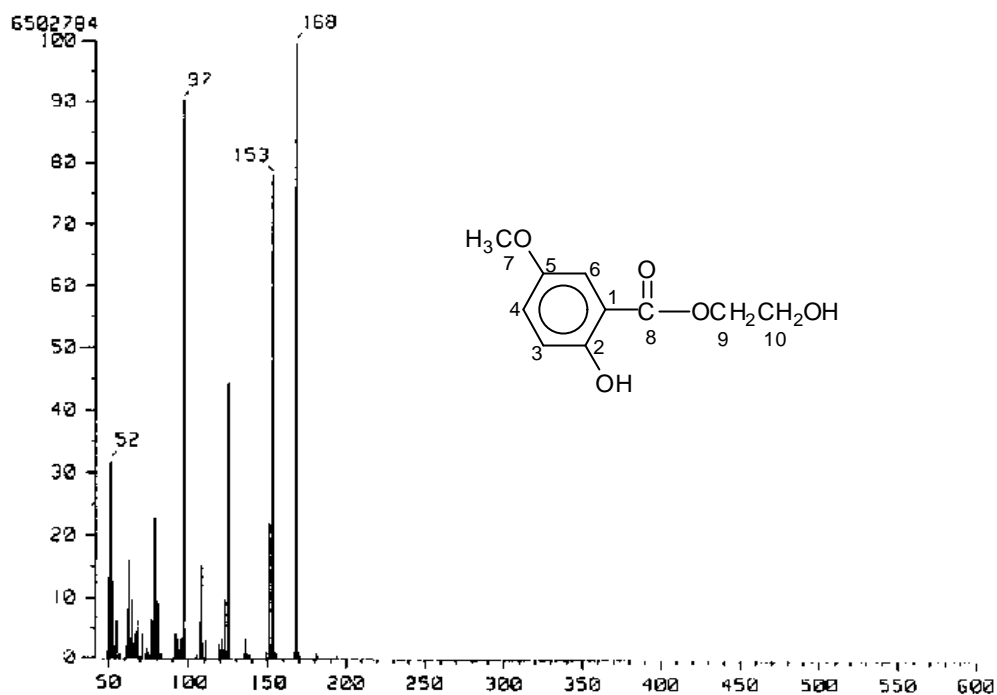
綜合上述資料，整理如 Table 32，決定此化合物結構為 hydroxyethyl 2-hydroxy-5-methoxybenzoate，分子式為  $C_{10}H_{12}O_5$  (分子量 212)，是一個新化合物，命名為 moniliformol。其結構如下：



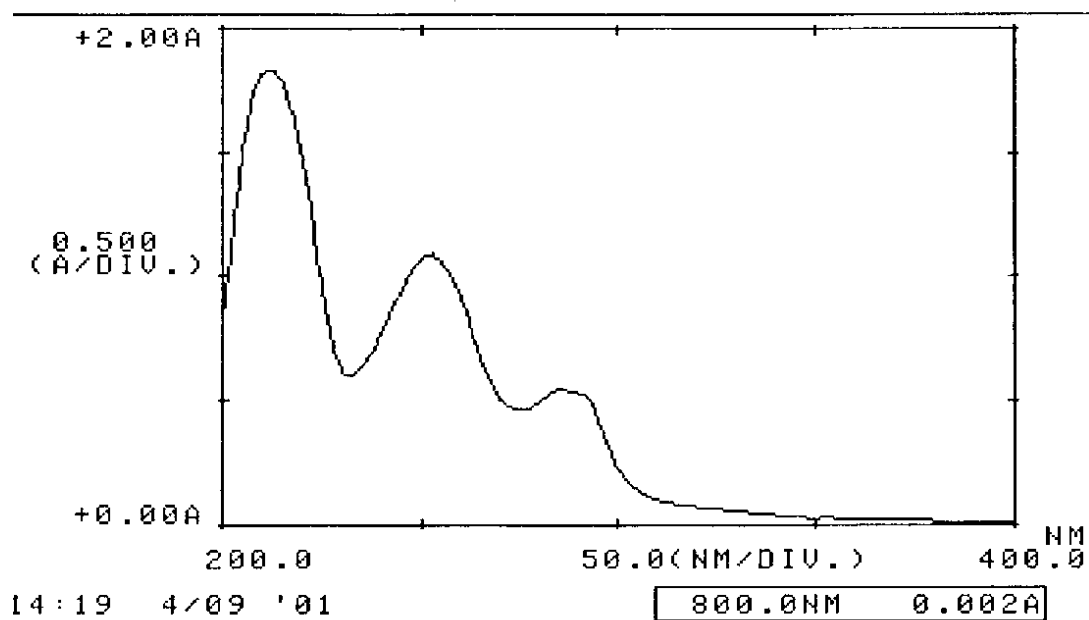
**Table 32.** NMR spectral data of moniliformol (**19**)

	$^1H$	$^{13}C$	COSY	NOE	HMBC
1	C	123.3			
2	C	152.6			
3	CH 6.83( <i>d</i> , 8.4)	115.8	H-4	H-4	C-1( $J_3$ ), C-3( $J_3$ ), C-4( $J_2$ ), C-6( $J_2$ )
4	CH 7.55( <i>dd</i> , 1.8, 8.4)	113.8	H-5	H-5, H-7	C-2( $J_3$ ), C-3( $J_2$ ), C-6( $J_3$ )
5	C	148.7			
6	CH 7.56( <i>d</i> , 1.8)	125.3		H-7	C-1( $J_2$ ), C-3( $J_2$ ), C-4( $J_3$ ), C-6( $J_3$ ), C-8( $J_5$ )
7	OCH <sub>3</sub> 3.89( <i>s</i> )	56.4		H-2, H-4	C-3( $J_3$ )
8	C=O	170.2			
9	CH <sub>2</sub> 3.56 ( <i>t</i> , 4.8)	73.5	H-10	H-10	C-10( $J_2$ )
10	CH <sub>2</sub> 3.68 ( <i>t</i> , 4.8)	62.3	H-9	H-9	C-9( $J_2$ )

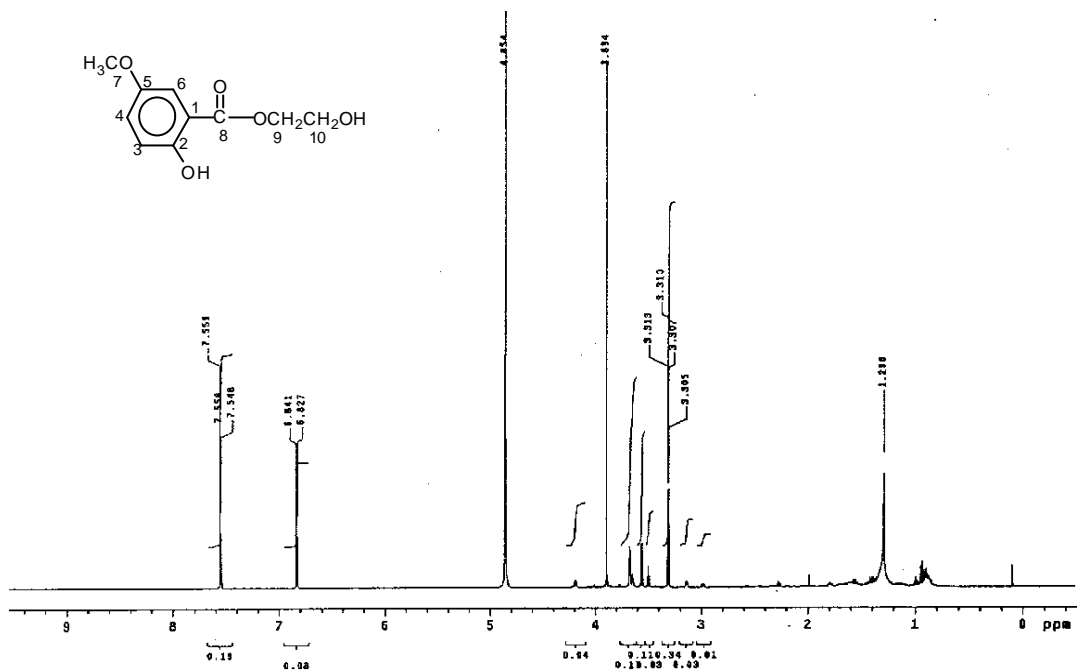




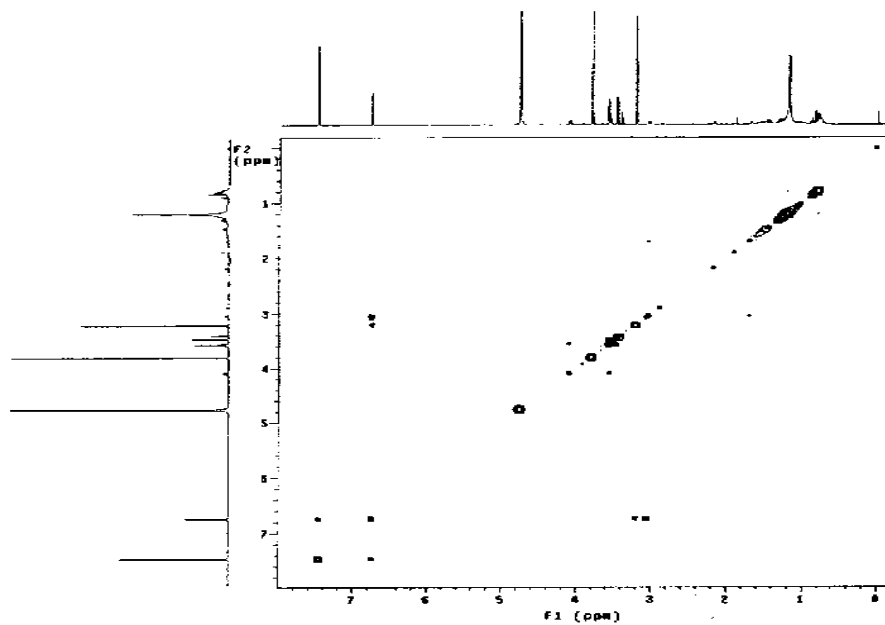
**Chart 148** EIMS (70 eV) spectrum of moniliformol (19)



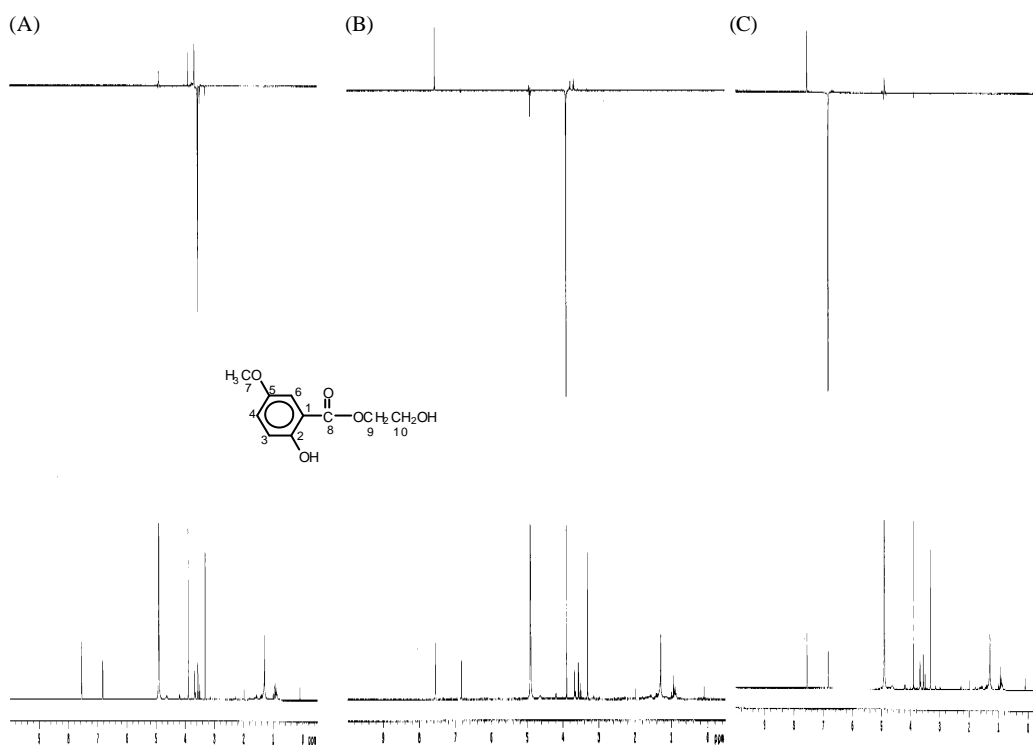
**Chart 149** UV spectrum of moniliformol (19)



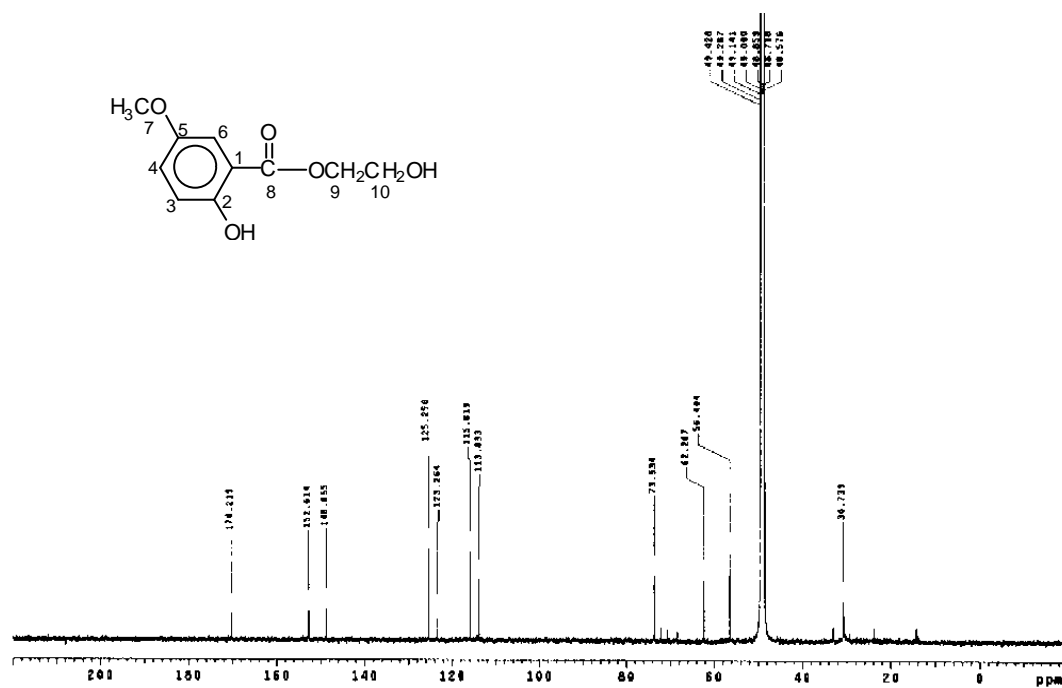
**Chart 150** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) spectrum of moniliformol (**19**)



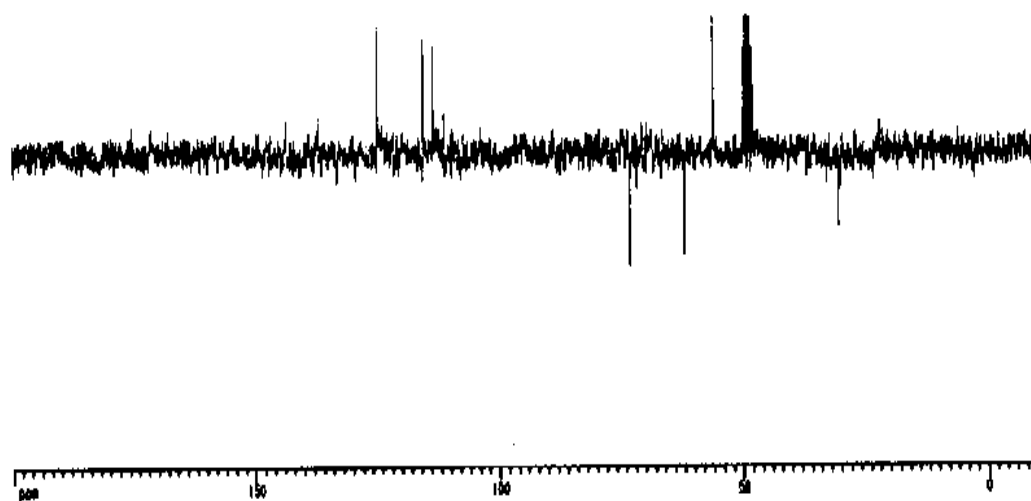
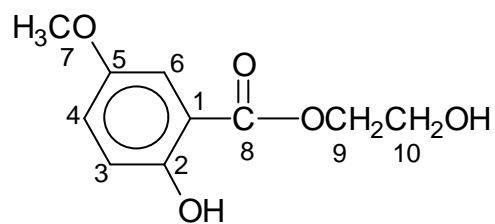
**Chart 151** COSY spectrum of moniliformol (**19**)



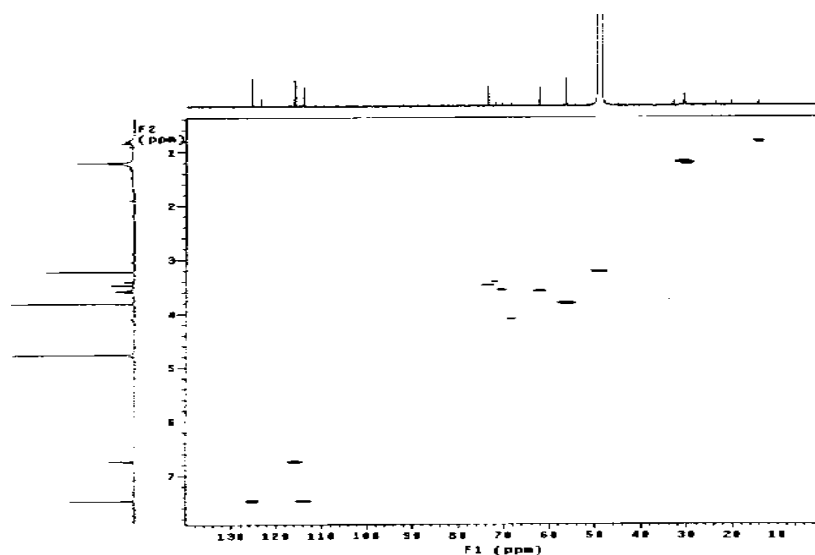
**Chart 152** NOE spectra of moniliformol (**19**)



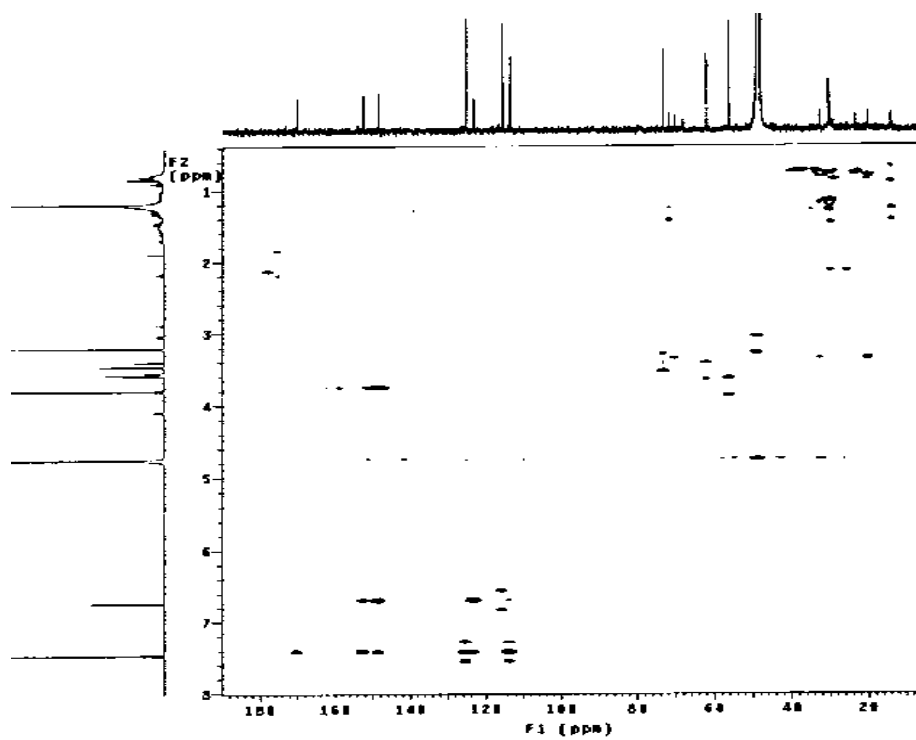
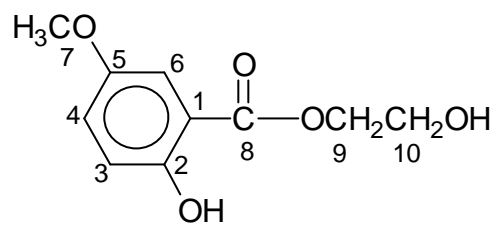
**Chart 153** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) spectrum of moniliformol (**19**)



**Chart 154** DEPT 135 spectrum of moniliformol (19)



**Chart 155** HMQC spectrum of moniliformol (19)



**Chart 156** HMBC spectrum of moniliformol (19)

## Protocatechuic acid (33) 化學結構的決定

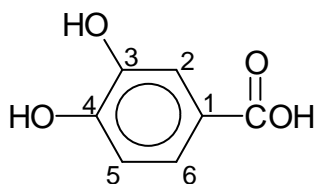
本化合物為無色針狀，經由 EIMS (Chart 157)顯示分子量為  $m/z$  154。

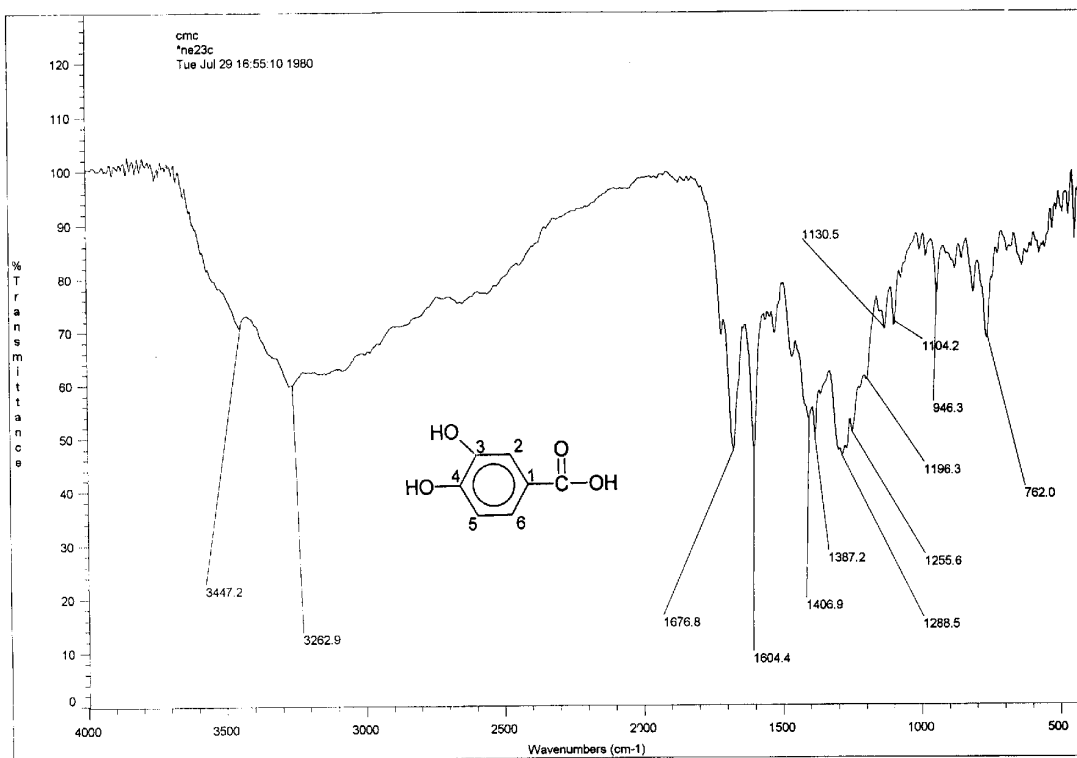
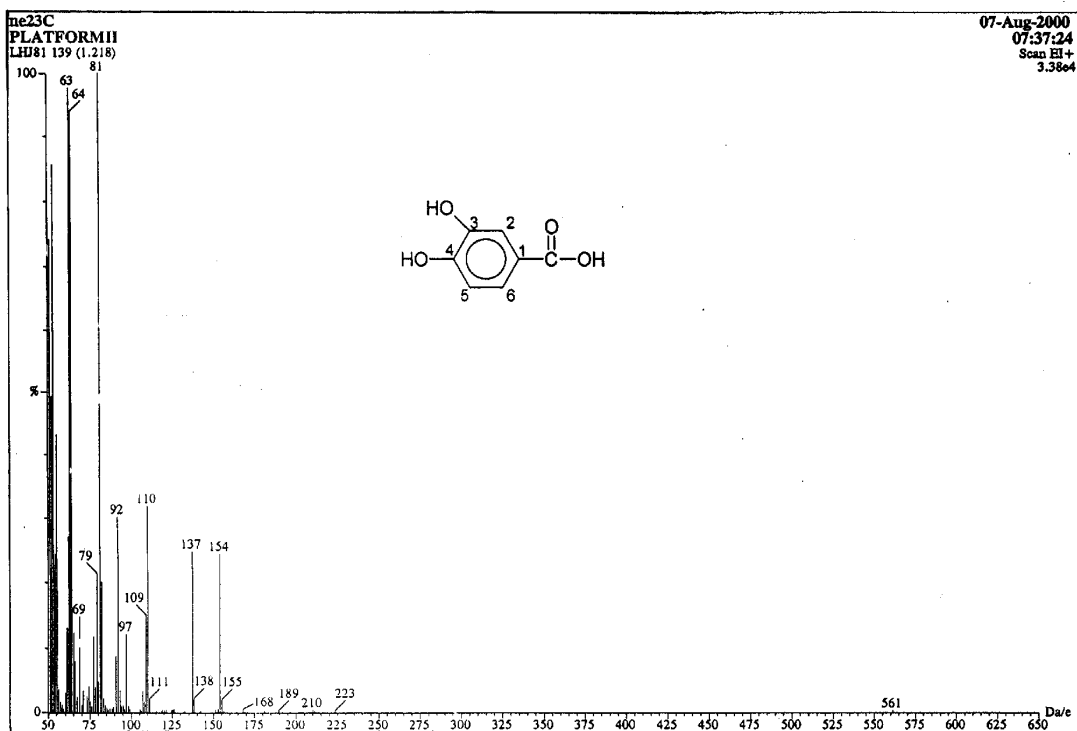
IR 光譜(Chart 158)在  $3263\text{ cm}^{-1}$  為 broad phenolic hydroxyls (OH) 吸收，1677 為 carboxyl 的 C=O 吸收，1604、1520 和 1407 為 benzene ring 的吸收。UV 光譜(Chart 159)在 208、255 和 291 nm ( $\log \epsilon$  : 4.19、3.80 和 3.54)有最大吸收波長。

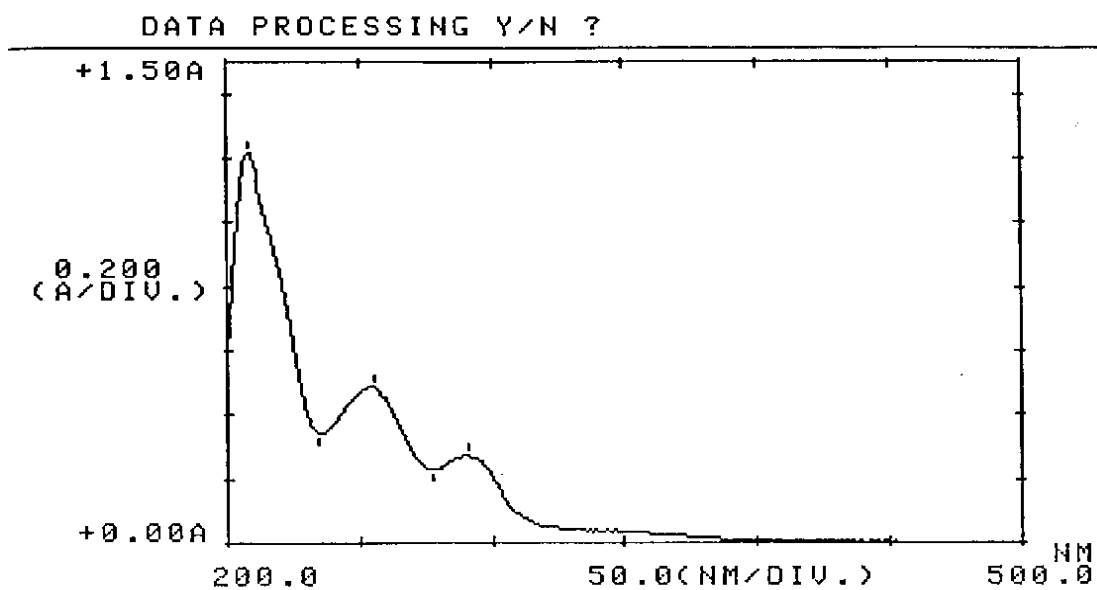
氫譜(Chart 160)顯示芳香族區域內有 3 個 ABX type 質子的吸收訊號， $\delta$  6.78 ( $d, J=8.0\text{ Hz}, H-5$ )，7.41 ( $dd, J=8.0, 1.9\text{ Hz}, H-6$ )和 7.43 ( $d, J=1.9\text{ Hz}, H-2$ )，COSY(Chart 161)也顯示 H-5 和 H-6 有鄰位耦合的關係。

碳譜(Chart 162)與 DEPT 實驗(Chart 163)顯示有 3 個 methines ( $\delta$  115.6、117.8 和 123.7)和 4 個四級碳( $\delta$  124.8、145.8、150.9 和 171.7)，其中 171.7 為 carboxyl carbone (COOH)的吸收訊號。而 HMQC 實驗(Chart 164)決定了 3 個 methines ( $\delta$  115.6、117.8 和 123.7)為 C-5、C-2 和 C-6。進一步由 HMBC 實驗(Chart 165)說明了四級碳的位置：芳香環上質子 H-2 ( $\delta$  7.43)與 C-3 ( $\delta$  145.8)、C-4 (150.9)、C-6 (123.7)和 C=O (171.7)有長距離的關係，H-5 ( $\delta$  6.78)與 C-1 ( $\delta$  124.8)、C-3 (145.8)和 C-4 (150.9)有相關，H-6 ( $\delta$  7.41)與 C-2 ( $\delta$  117.8)、C-4 (150.9)和 C=O (171.7)有相關。

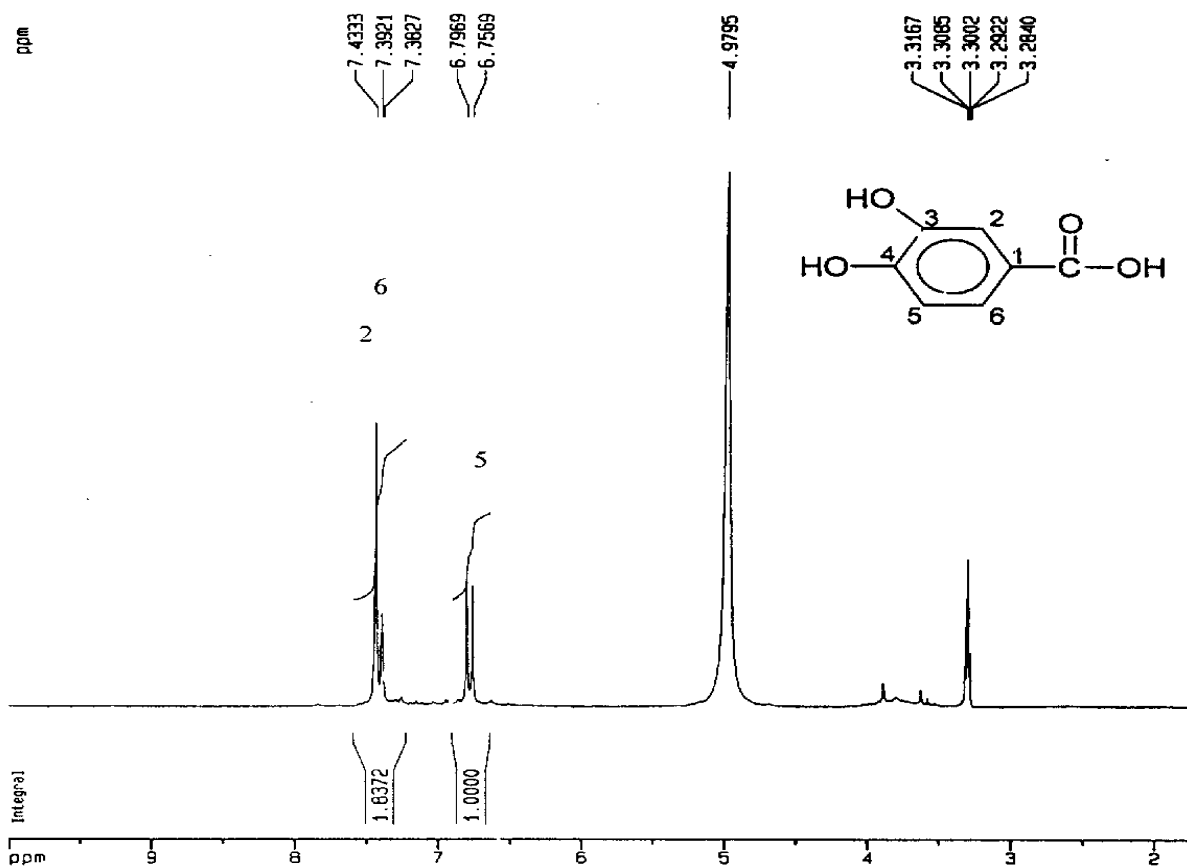
綜合上述資料，整理如 Table 33，並與文獻值<sup>(182)</sup>比對相符，確定此化合物結構為 3,4-dihydroxybenzoic acid，分子式為  $C_7H_6O_4$ ，又名為 protocatechuic acid，在石斛屬植物中為首次發現。其結構如下：







**Chart 159** UV spectrum of protocatechuic acid (**33**)



**Chart 160**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) spectrum of protocatechuic acid (**33**)



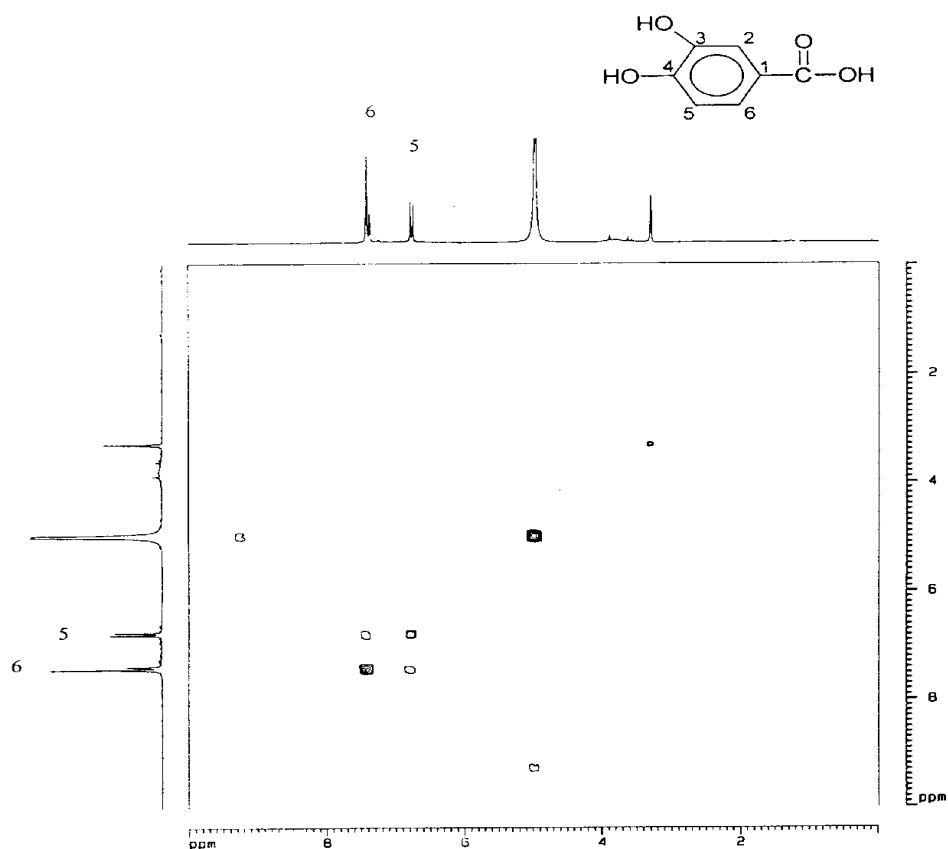


Chart 161 COSY spectrum of protocatechuic acid (33)

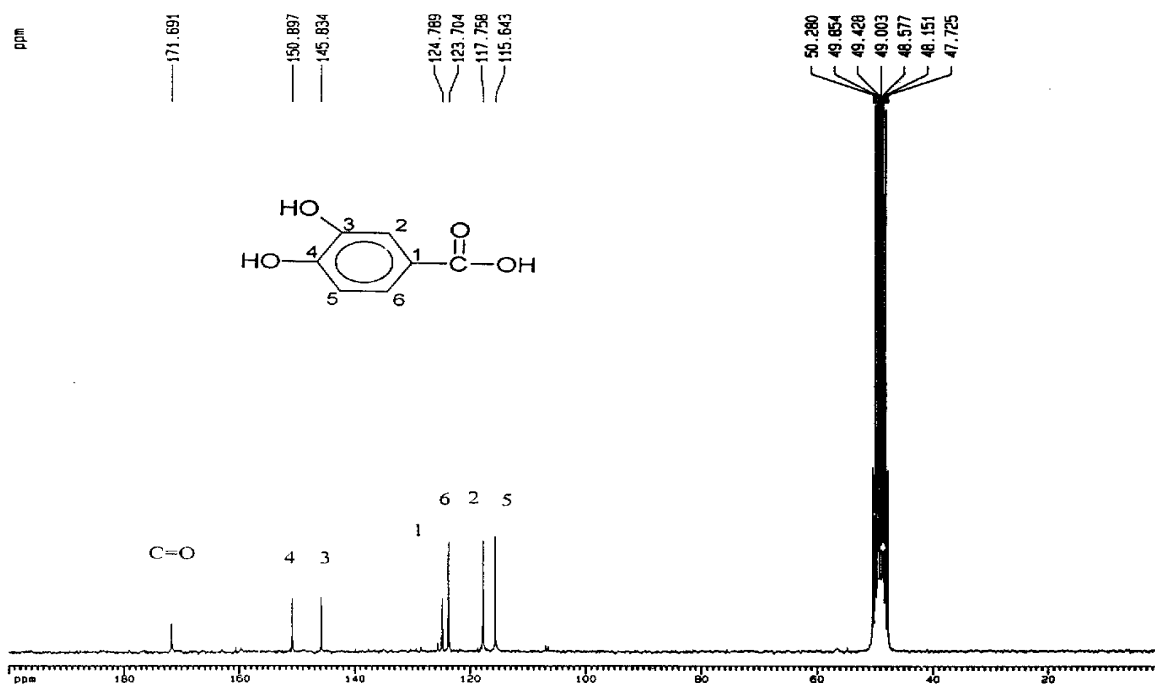
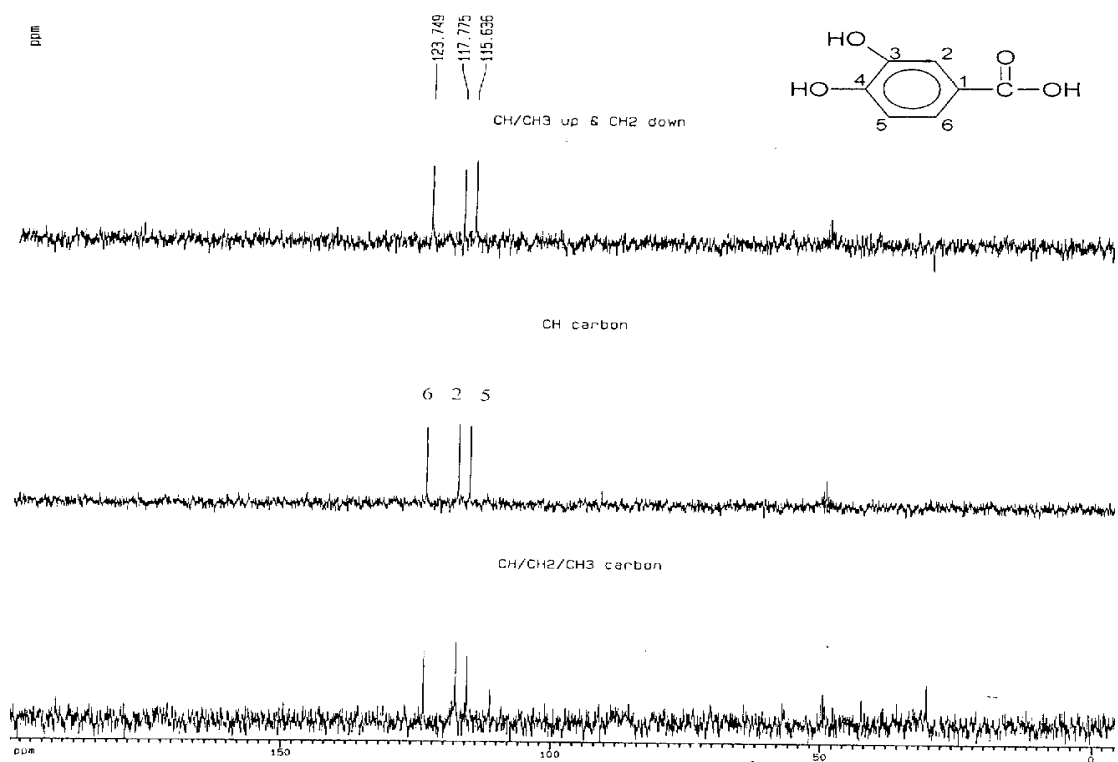
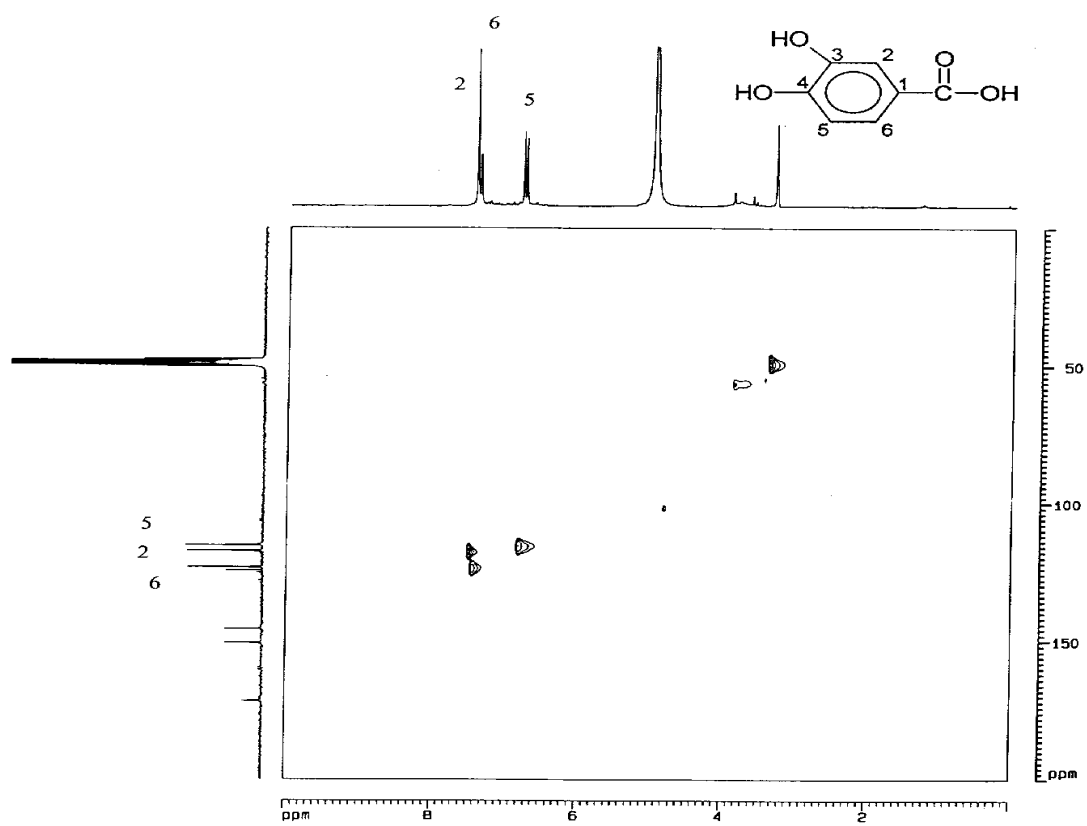


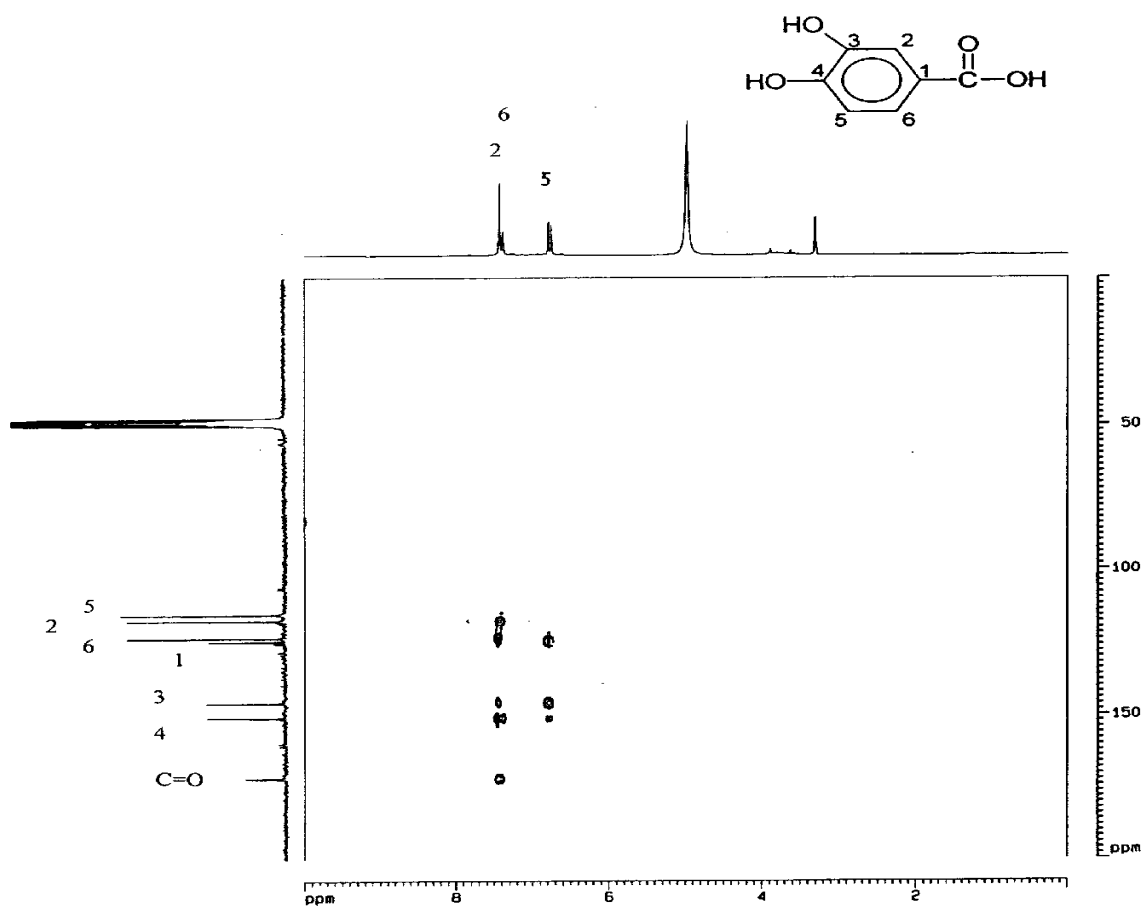
Chart 162  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) spectrum of protocatechuic acid (33)



**Chart 163** DEPT spectrum of protocatechuic acid (**33**)



**Chart 164** HMBC spectrum of protocatechuic acid (**33**)



**Chart 165** HMBC spectrum of protocatechuic acid (**33**)

**Table 33.** NMR spectral data of protocatechuic acid (**33**)

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY	HMBC
1	C	124.8		
2	CH 7.43( <i>d</i> , 1.9)	117.8	H-6	C-3( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-6( <i>J</i> <sub>3</sub> ), CO( <i>J</i> <sub>3</sub> )
3	C	145.8		
4	C	150.9		
5	CH 6.78( <i>d</i> , 8.0)	115.6	H-6	C-1( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>2</sub> )
6	CH 7.41( <i>dd</i> , 8.0, 1.9)	123.7	H-2, H-5	C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>3</sub> ), CO( <i>J</i> <sub>3</sub> )
COOH	C	171.7		

## Vanillin (38) 化學結構的決定

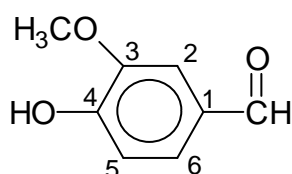
本化合物為白色固體，有特殊香味，經由 EIMS (Chart 166)顯示分子量為  $m/z$  152。

IR 光譜(Chart 167)在  $3171\text{ cm}^{-1}$  為 broad phenolic hydroxyls (OH) 吸收， $1664$  為 aldehyde 之 C=O 的吸收， $1585$ 、 $1512$ 、 $1466$  和  $1427$  為 benzene ring 的吸收， $1263$  為醚基(C-O-C)的吸收。UV 光譜(Chart 168)在  $208$ 、 $231$ 、 $278$ 、 $306$  和  $350\text{ nm}$  ( $\log \epsilon$  :  $4.08$ 、 $4.14$ 、 $3.99$ 、 $4.00$  和  $3.65$ )有最大吸收波長。

氫譜(Chart 169)顯示芳香族區域內有3個 ABX type 質子的吸收訊號， $7.02$  ( $d$ ,  $J=8.4\text{ Hz}$ , H-5),  $7.40$  ( $d$ ,  $J=1.7\text{ Hz}$ , H-2) 和  $7.41$  ( $dd$ ,  $J=8.5$ ,  $1.8\text{ Hz}$ , H-6), 1 個 methoxyl 質子  $3.95$  ( $s$ ), 1 個 hydroxyl 質子  $6.20$  ( $br\ s$ )和 1 個 aldehyde 質子  $9.81$  ( $s$ )。COSY(Chart 170)顯示 ABX type 之 3 個質子中 H-5 和 H-6 有鄰位耦合關係，另由耦合常數  $1.7$  推定 H-2 與 H-6 為苯環質子間位關係。

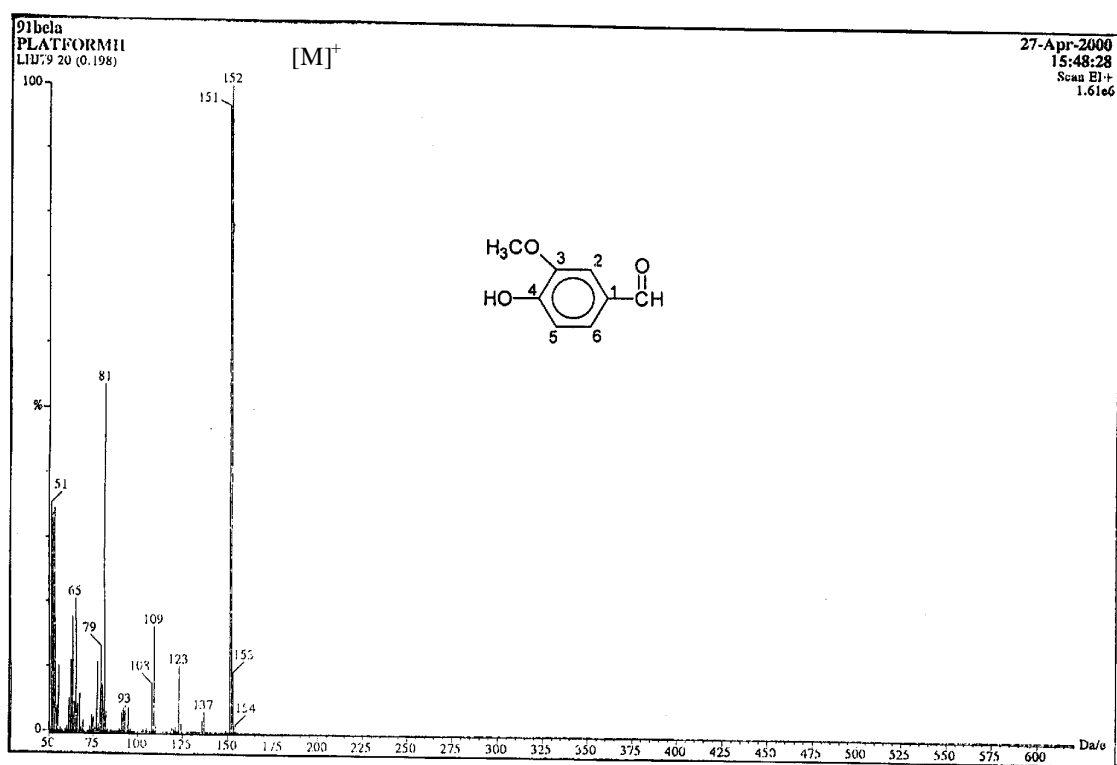
碳譜(Chart 171)與 DEPT 實驗(Chart 172)顯示有 7 個碳，包括 1 個 methoxyl ( $56.1$ )，3 個 methines ( $108.8$ 、 $114.4$  和  $127.5$ )和 4 個四級碳( $129.9$   $147.1$   $151.7$  和  $190.8$ )，其中  $190.8$  為 aldehyde (CHO) 之碳的吸收訊號。HMQC 實驗(Chart 173)決定了 3 個 methines ( $108.8$ 、 $114.4$  和  $127.5$ )為 C-2、C-5 和 C-6。而 HMBC 實驗(Chart 174)說明了四級碳的位置：芳香環上質子 H-2 ( $7.40$ )與 C-1 ( $129.9$ )、C-3 ( $147.2$ )、C-4 ( $151.8$ )、C-6 ( $127.5$ )和 CHO ( $190.8$ )有長距離的關係，H-5 ( $7.02$ )與 C-1 ( $129.9$ )、C-3 ( $147.2$ )、C-4 ( $151.8$ )和 C-6 ( $127.5$ )有相關，H-6 ( $7.41$ )與 C-1 ( $129.9$ )、C-2 ( $108.8$ )、C-4 ( $151.8$ )、C-5 ( $114.4$ )和 CHO ( $190.8$ )有相關，1 個 methoxyl 質子 3-OCH<sub>3</sub> ( $3.95$ )與 C-3 ( $147.2$ )有相關，1 個 hydroxyl 質子 4-OH ( $6.20$ )與 C-3 ( $147.2$ )、C-4 ( $151.8$ )和 C-5 ( $114.4$ )有相關，1 個 aldehyde 質子與 C-1 ( $129.9$ )、C-2 ( $108.8$ )和 C-6 ( $127.5$ )有相關。

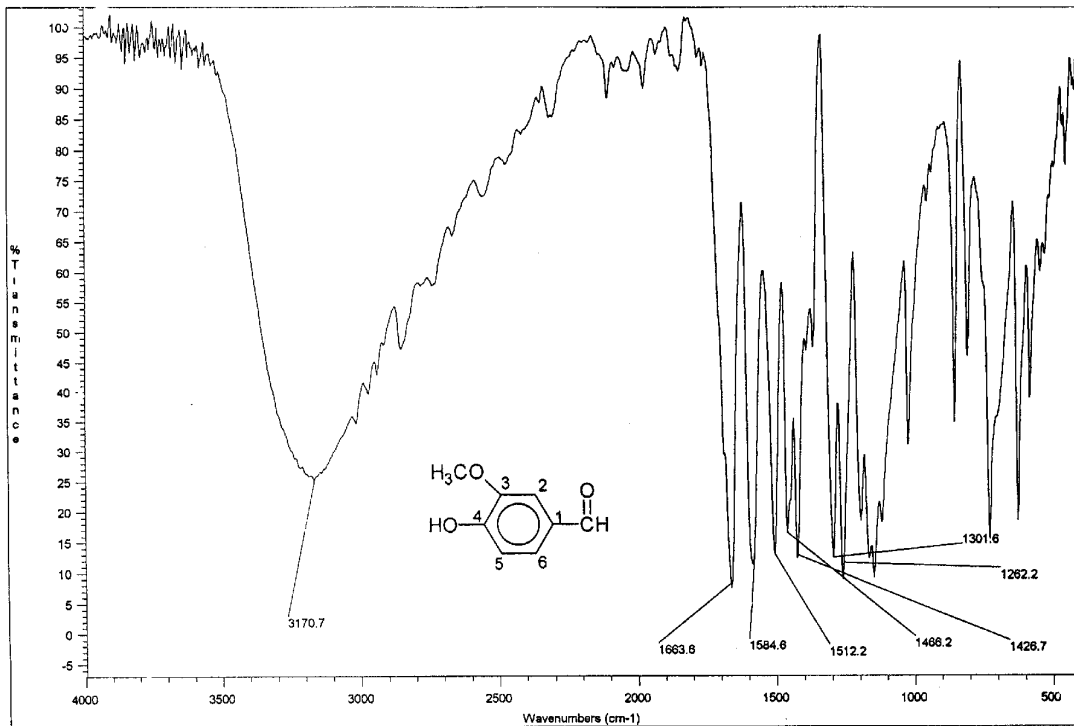
綜合上述資料，整理如 Table 34，並與文獻值<sup>(183)</sup>比對，確定此化合物結構為 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde，分子式為 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>，又名為 vanillin。結構如下：



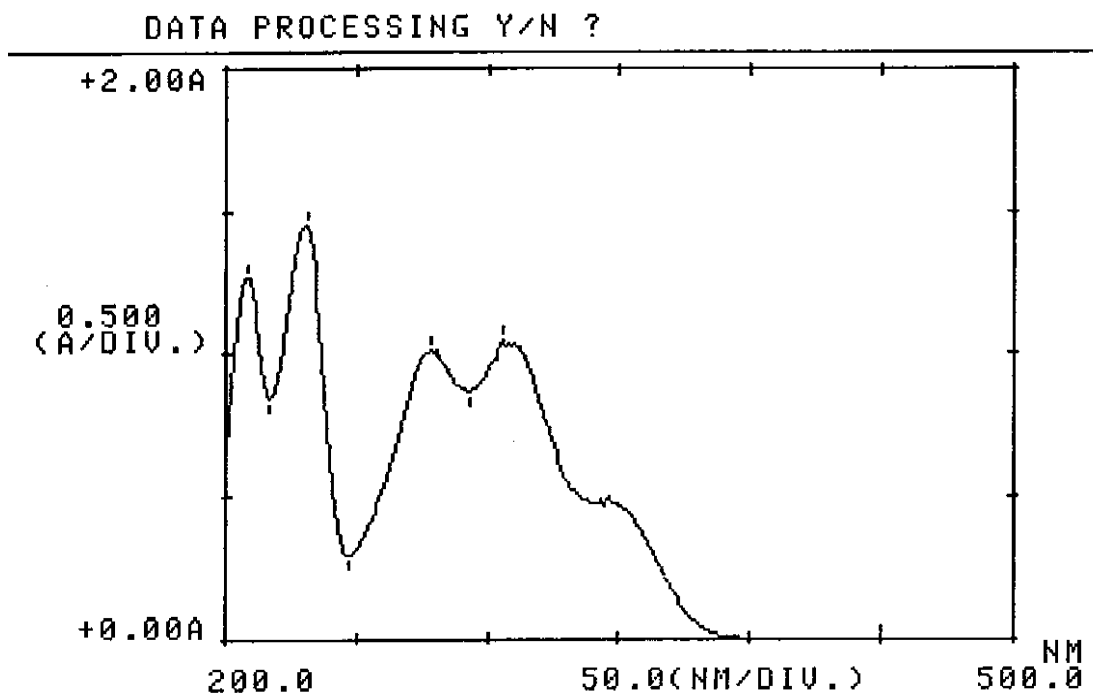
**Table 34.** NMR spectral data of vanillin (**38**)

		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	COSY	HMBC
1	C		129.9		
2	CH	7.40( <i>d</i> , 1.7)	108.8	H-6	C-1( $J_2$ ), C-3( $J_2$ ), C-4( $J_3$ ), C-6( $J_3$ ), CHO( $J_3$ )
3	C		147.2		
4	C		151.8		
5	CH	7.02( <i>d</i> , 8.4)	114.4	H-6	C-1( $J_3$ ), C-3( $J_3$ ), C-4( $J_2$ ), C-6( $J_2$ )
6	CH	7.41( <i>dd</i> , 8.5, 1.8)	127.5	H-2, H-5	C-1( $J_2$ ), C-2( $J_3$ ), C-4( $J_3$ ), C-5( $J_2$ ), CHO( $J_3$ )
3-OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3.95 ( <i>s</i> )	56.1		C-3( $J_3$ )
4-OH	OH	6.20 ( <i>br s</i> )			C-3( $J_3$ ), C-4( $J_2$ ), C-5( $J_3$ )
CHO	CHO	9.81 ( <i>s</i> )	190.8		C-1( $J_2$ ), C-2( $J_3$ ), C-6( $J_3$ )

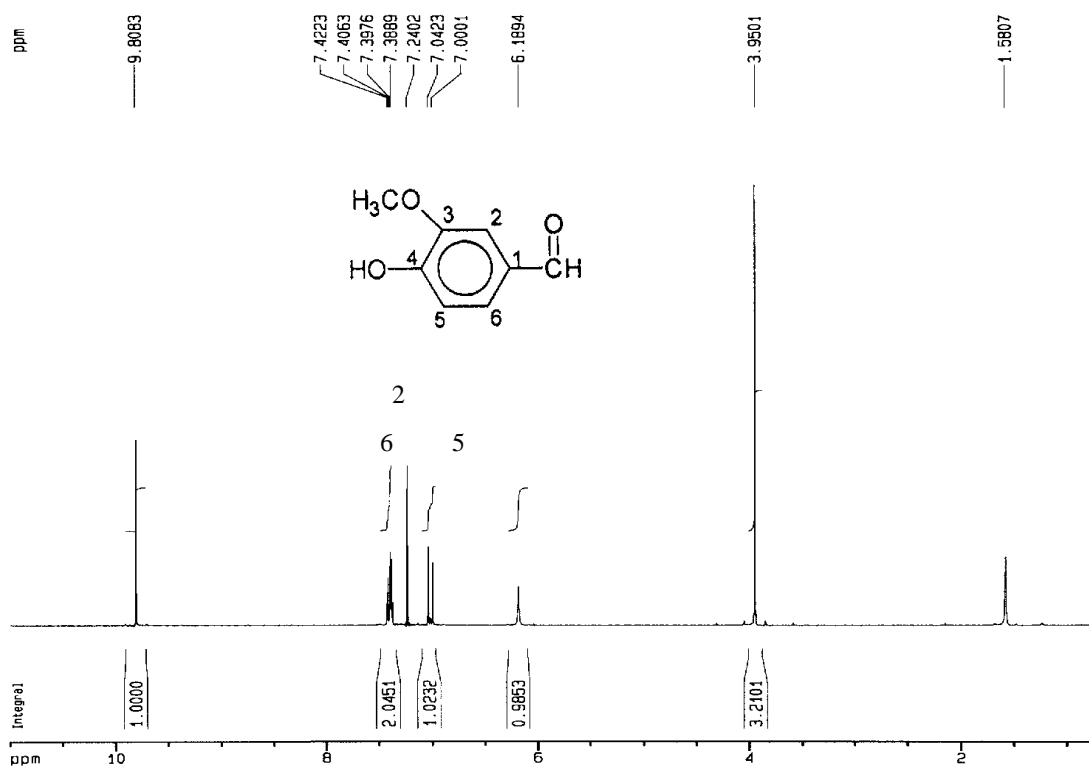
**Chart 166** EIMS (70 eV) spectrum of vanillin (**38**)



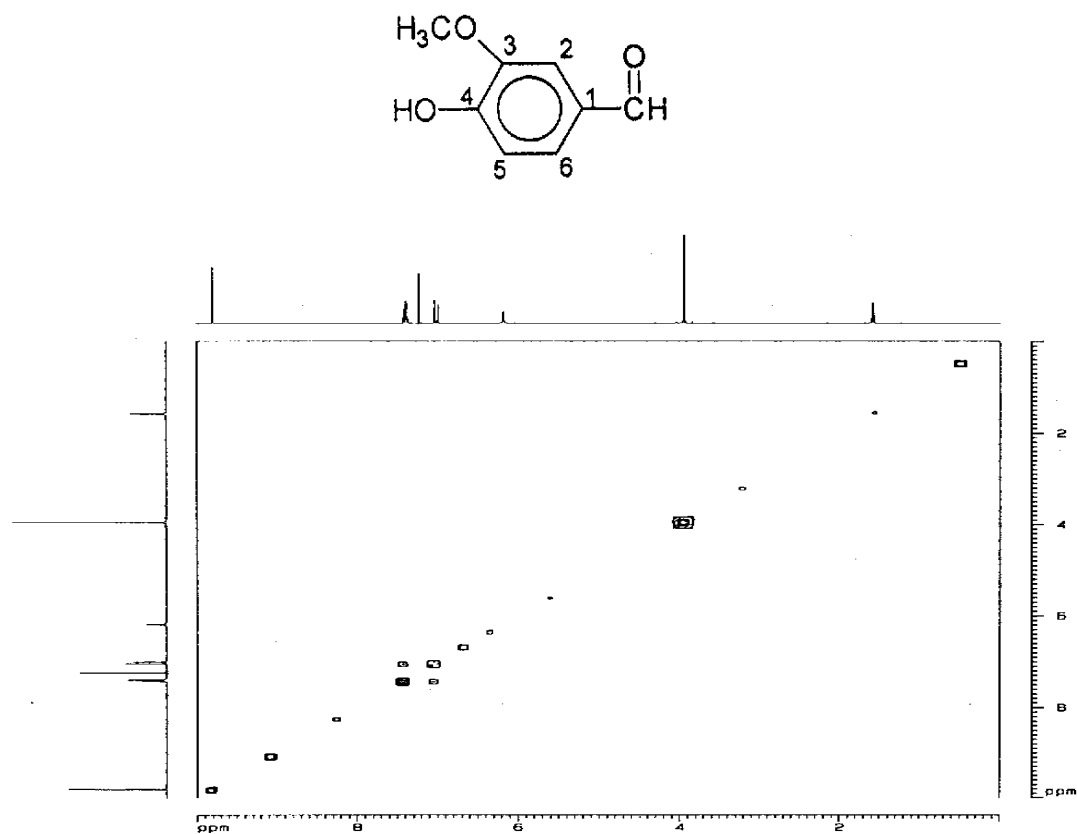
**Chart 167** IR spectrum of vanillin (38)



**Chart 168** UV spectrum of vanillin (38)



**Chart 169**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) spectrum of vanillin (**38**)



**Chart 170** COSY spectrum of vanillin (**38**)

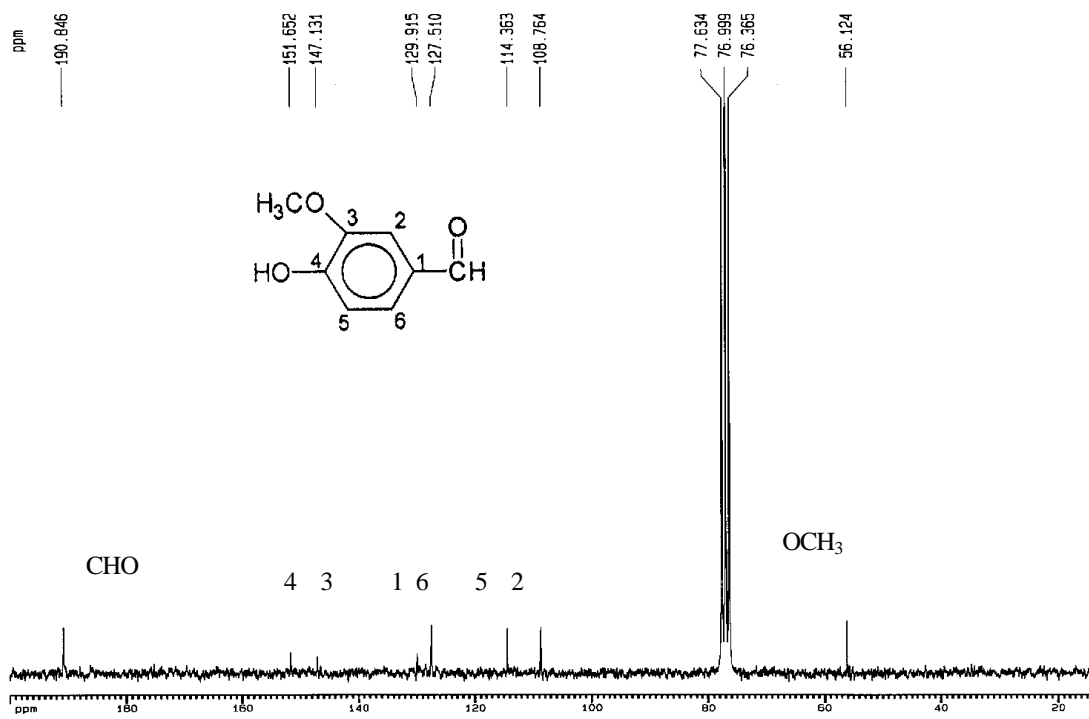


Chart 171 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) spectrum of vanillin (38)

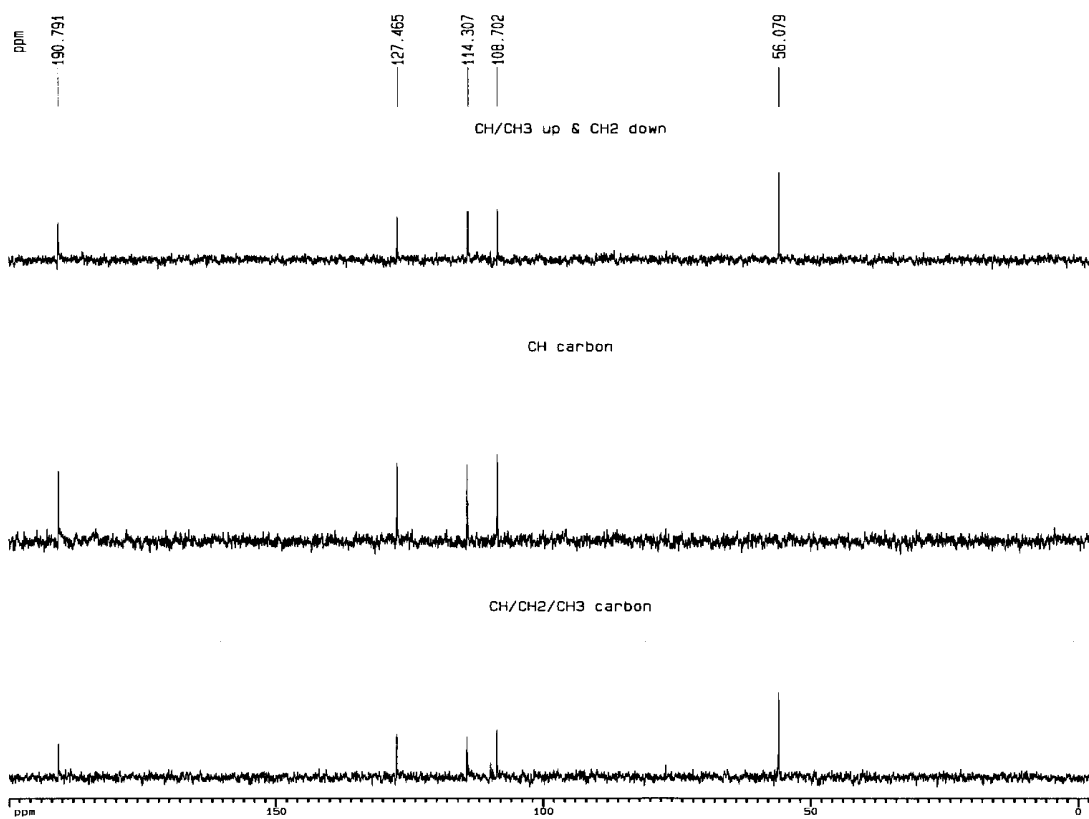


Chart 172 DEPT spectrum of vanillin (38)



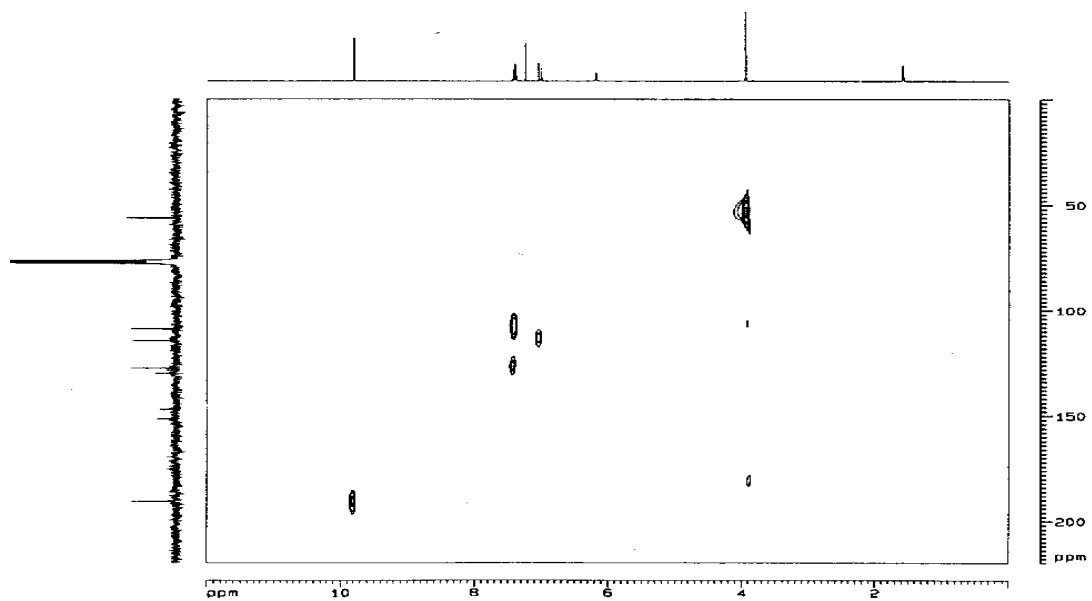


Chart 173 HMQC spectrum of vanillin (38)

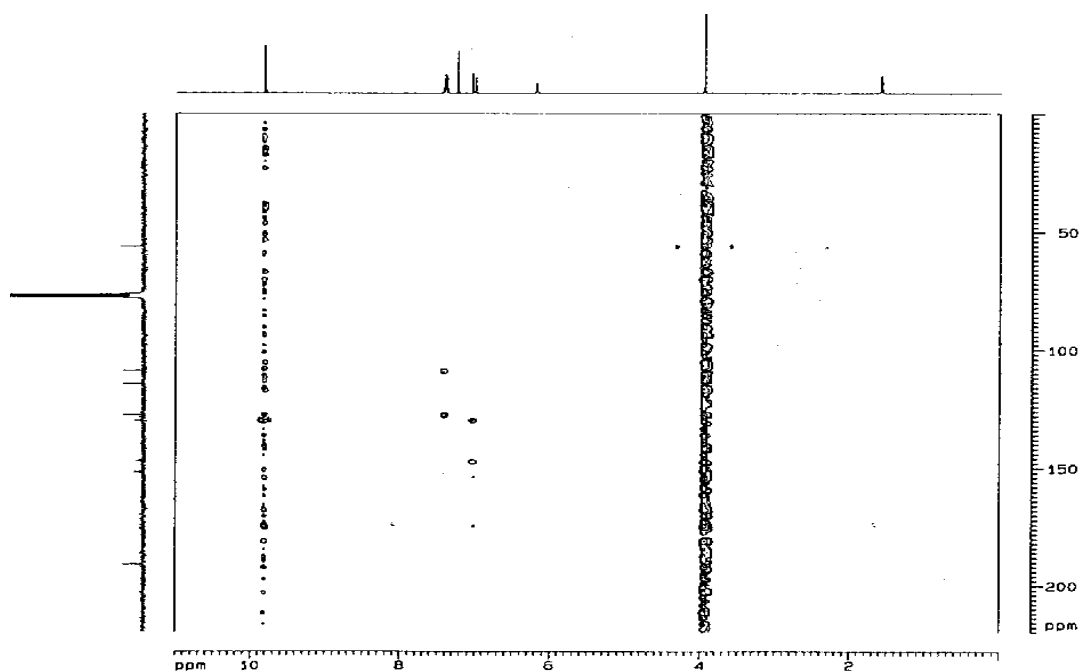
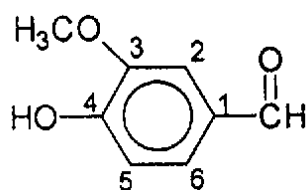


Chart 174 HMBC spectrum of vanillin (38)

## 4-Vinylphenol (39) 化學結構的決定

本化合物為無色油狀物，經由 EIMS (Chart 175)顯示分子量為  $m/z$  120。

IR 光譜(Chart 176)在  $3283\text{ cm}^{-1}$  為 broad phenolic hydroxyls (OH) 吸收，1610、1512 和 1454 為 benzene ring 的吸收。UV 光譜(Chart 177)在 208、259 和 293 nm ( $\log \epsilon$  : 4.19、3.80 和 3.54)有最大吸收波長。

氫譜(Chart 178)顯示芳香族區域內有 4 個  $A_2B_2$  type 質子的吸收訊號，6.77 ( $t$ ,  $J=2.0, 2.8$  和  $8.7$  Hz, H-2 和 H-6)，7.28 ( $t$ ,  $J=1.9, 2.8$  和  $8.7$  Hz, H-3 和 H-5)；olefinic region 有 3 個質子，為 vinylic protons：包括 5.10 ( $dd$ ,  $J=0.9, 10.9$  Hz)為末端 methylene 之 *cis*-H-8 的吸收訊號，5.58 ( $dd$ ,  $J=0.9, 17.6$  Hz)為末端 methylene 之 *trans*-H-8 的吸收訊號，6.63 ( $q$ ,  $J=10.9, 17.6$  Hz)為 H-7 的吸收訊號；此外還有 1 個 phenolic hydroxyl 質子 4.94 ( $br s$ , 1-OH)的吸收訊號。

碳譜(Chart 179)顯示有 8 個碳：115.3 (C-2 和 C-6)、111.6 (C-8) 和 127.6 (C-3 和 C-5)、129.9 (C-4)、136.1 (C-7)和 155.3 (C-1)。

綜合上述資料，並與文獻值<sup>(184)</sup>比對，確定此化合物為 4-vinylphenol，分子式為  $C_8H_8O$ 。結構如下：

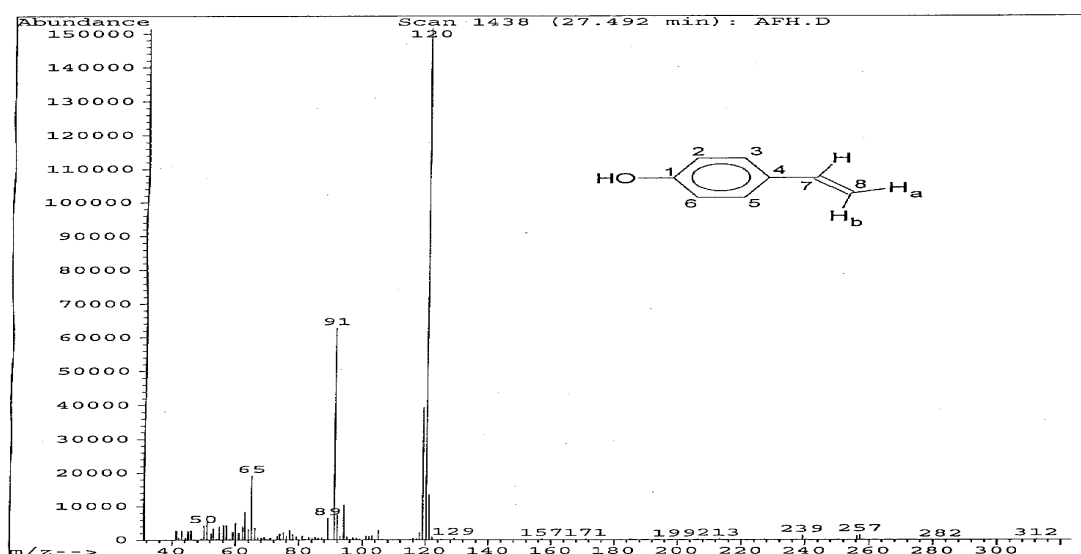
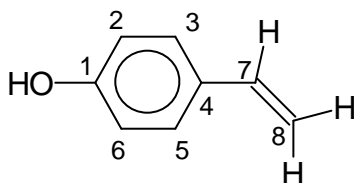


Chart 175 EIMS (70 eV) spectrum of 4-vinylphenol (39)

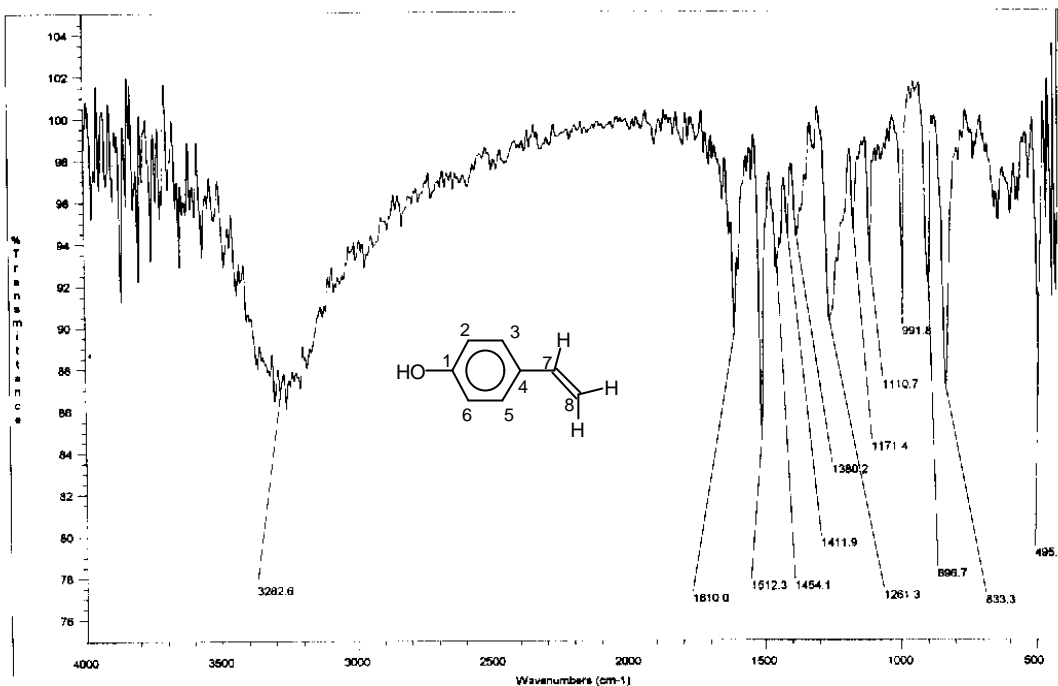


Chart 176 IR spectrum of 4-vinylphenol (39)

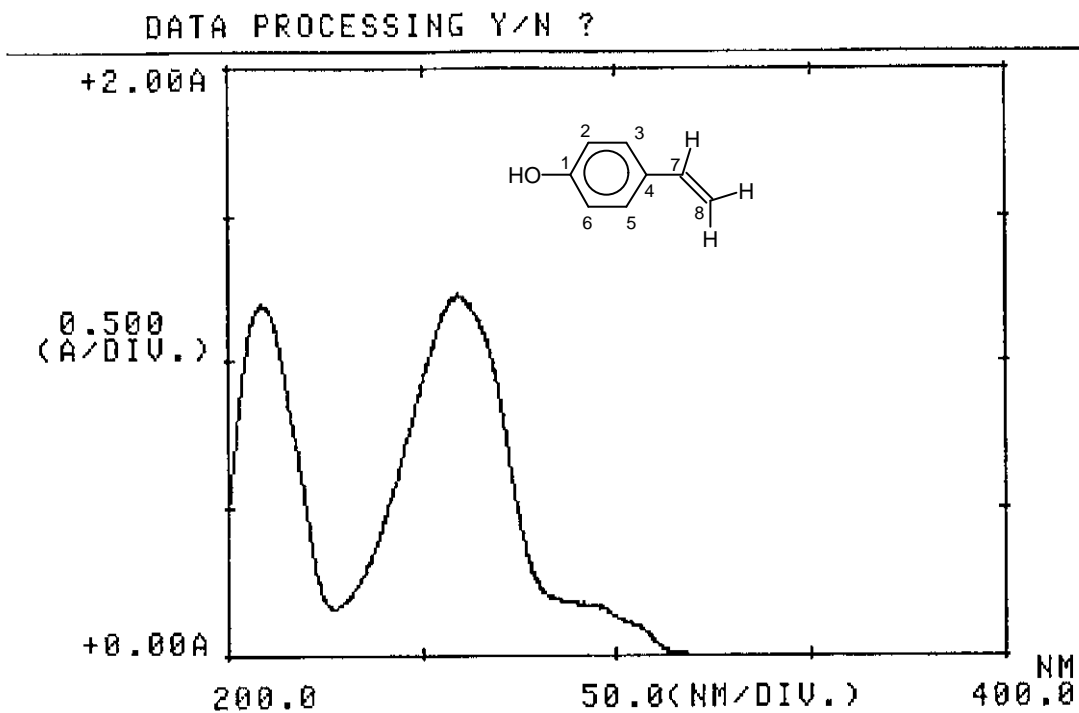


Chart 177 UV spectrum of 4-vinylphenol (39)

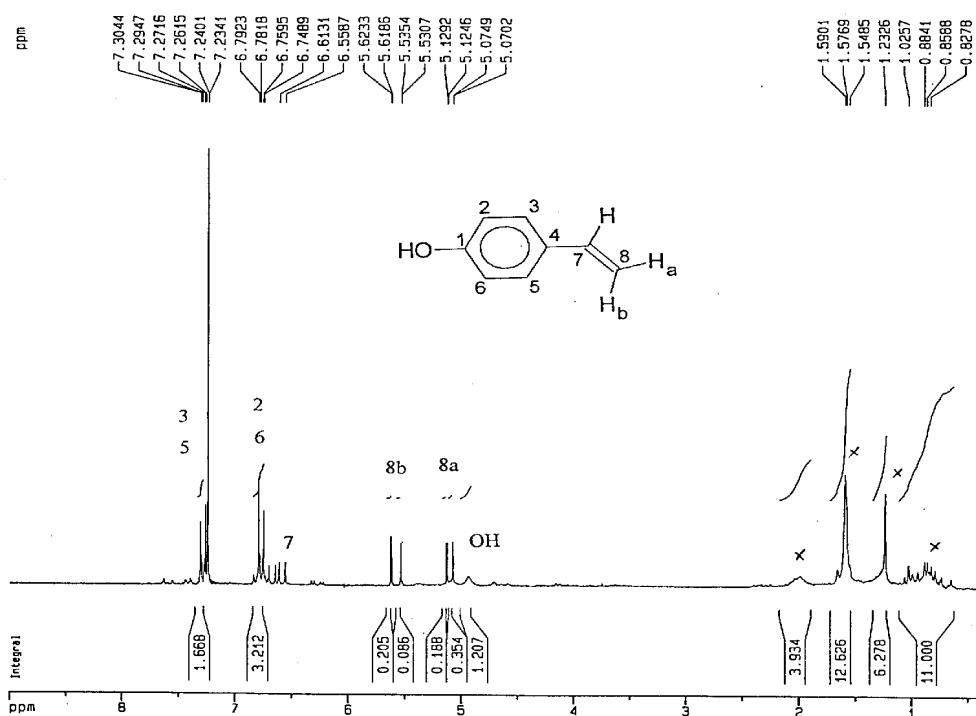


Chart 178 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) spectrum of 4-vinylphenol (39)

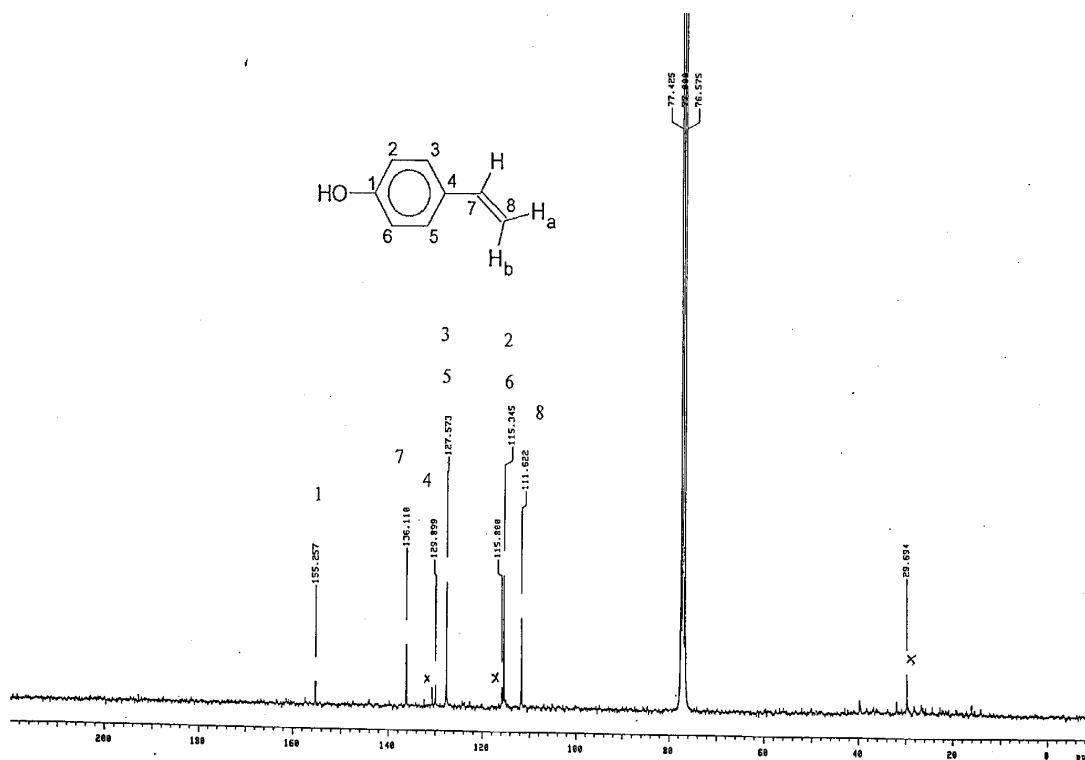


Chart 179 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) spectrum of 4-vinylphenol (39)

## 八、Carotenoid 類化合物

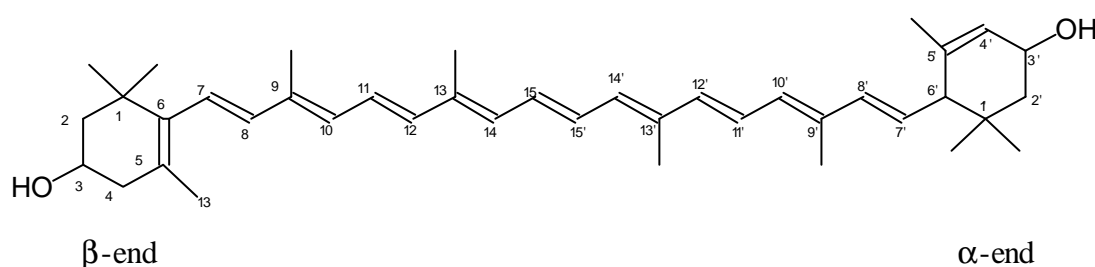
Carotenoid 類化合物通常以黃色、橘色或紅色的形態廣佈於植物和動物界，高等植物的葉子中常伴隨著 chlorophyll 類的化合物出現，在臺灣金線連中分離得到 2 個此類的化合物 lutein (40) 和 *trans*- $\beta$ -carotene (23)，在石斛中也有發現 *trans*- $\beta$ -carotene (23) 的蹤跡。

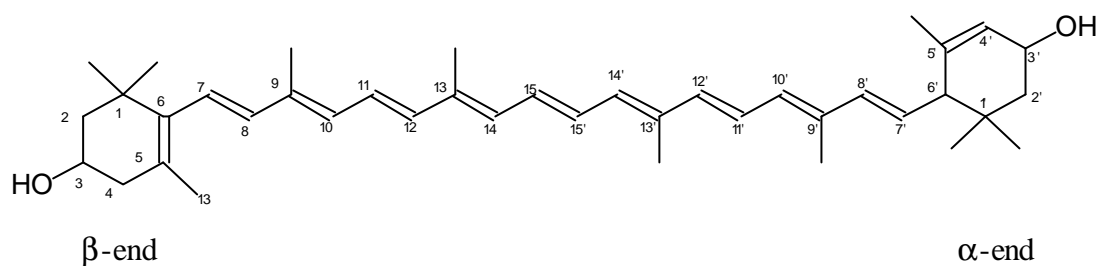
### Lutein (40) 化學結構的決定

本化合物為黃色固體，EIMS (Chart 180) 顯示分子量為  $m/z$  568。

氫譜(Chart 181)顯示主要在兩個區域 0.5-2.5 和 6.0-7.0，在高磁場區域 0.5-2.5 有許多甲基(methyl protons)的訊號存在，較低磁場 6.0-7.0 則為 olefinic 質子的訊號；碳譜也顯示較高磁場( 12-66)為環烴和甲基碳(methyl cartons)的吸收訊號，較低磁場( 124-139)為 olefinic carbons 的吸收訊號，由這些訊息可知此化合物可能為 carotenoid 類。

此化合物分子量比 *trans*- $\beta$ -carotene 大 32，可能多 2 個氧，碳譜(Chart 182)和 DEPT(Chart 183)顯示在 65.1 和 65.9 為含氧的 methines (CH) 的吸收訊息，由此認定此化合物確實帶有 2 個 hydroxyl groups，進一步與文獻值<sup>(185)</sup>比對碳譜(Table 35)，確定此化合物為 lutein，分子式為  $C_{40}H_{56}O_2$ 。結構如下：





**Table 35.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Data of lutein (40)

no. of C	$\delta^{13}\text{C}$		no. of C	$\delta^{13}\text{C}$	
	literature data	experimental data		literature data	experimental data
	$\beta$ -end			$\alpha$ -end	
1	37.1	37.1	1'	34.0	34.0
2	48.4	48.4	2'	44.7	44.6
3	65.1	65.1	3'	65.9	65.9
4	42.5	42.6	4'	125.6	125.6
5	126.2	126.2	5'	137.8	137.7
6	137.6	137.6	6'	55.0	55.0
7	125.6	125.6	7'	128.6	128.7
8	138.5	138.5	8'	137.8	137.7
9	135.6	135.7	9'	135.0	135.1
10	131.3	131.3	10'	130.8	130.8
11	124.9	124.9	11'	124.5	124.5
12	137.6	137.6	12'	137.6	137.6
13	136.5	136.5	13'	136.5	136.5
14	132.6	132.6	14'	132.6	132.6
15	130.0	130.1	15'	130.0	130.1
1-Me's	28.7	28.7	1'-Me's	24.3	24.3
	30.2	30.3		29.5	29.5
5- Me	21.6	21.6	5'- Me	22.8	22.9
9-Me	12.7	12.8	9'-Me	13.2	13.1
13-Me	12.7	12.8	13'-Me	12.7	12.8

spectrum was run in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  7.24 ), 50MHz NMR.

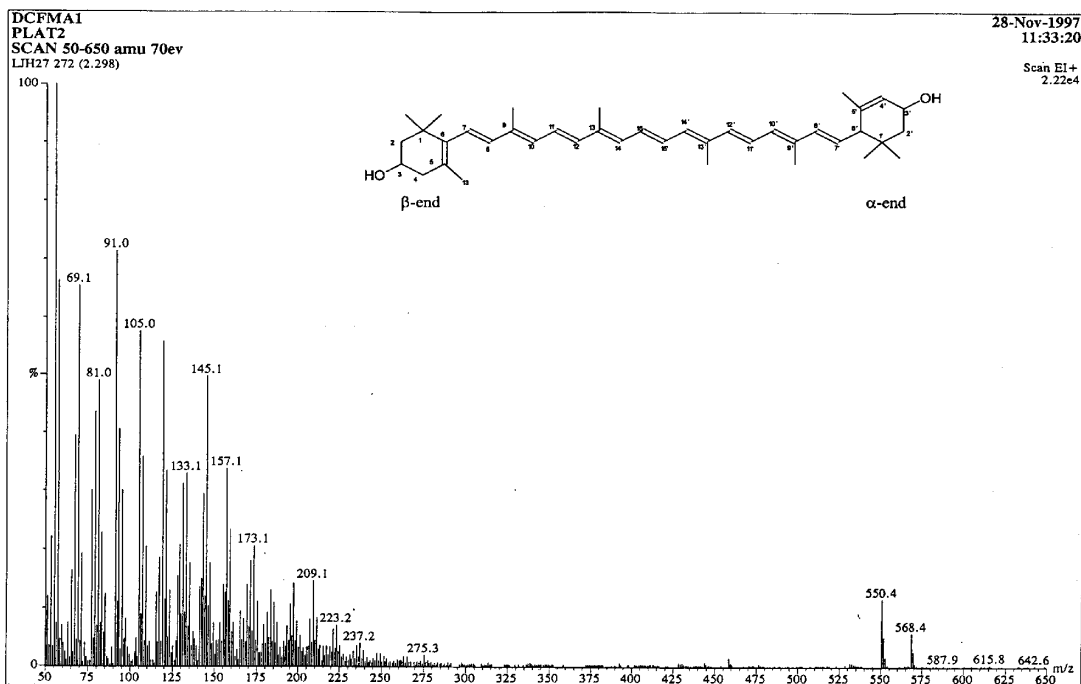


Chart 180 EIMS (70 eV) spectrum of lutein (40)

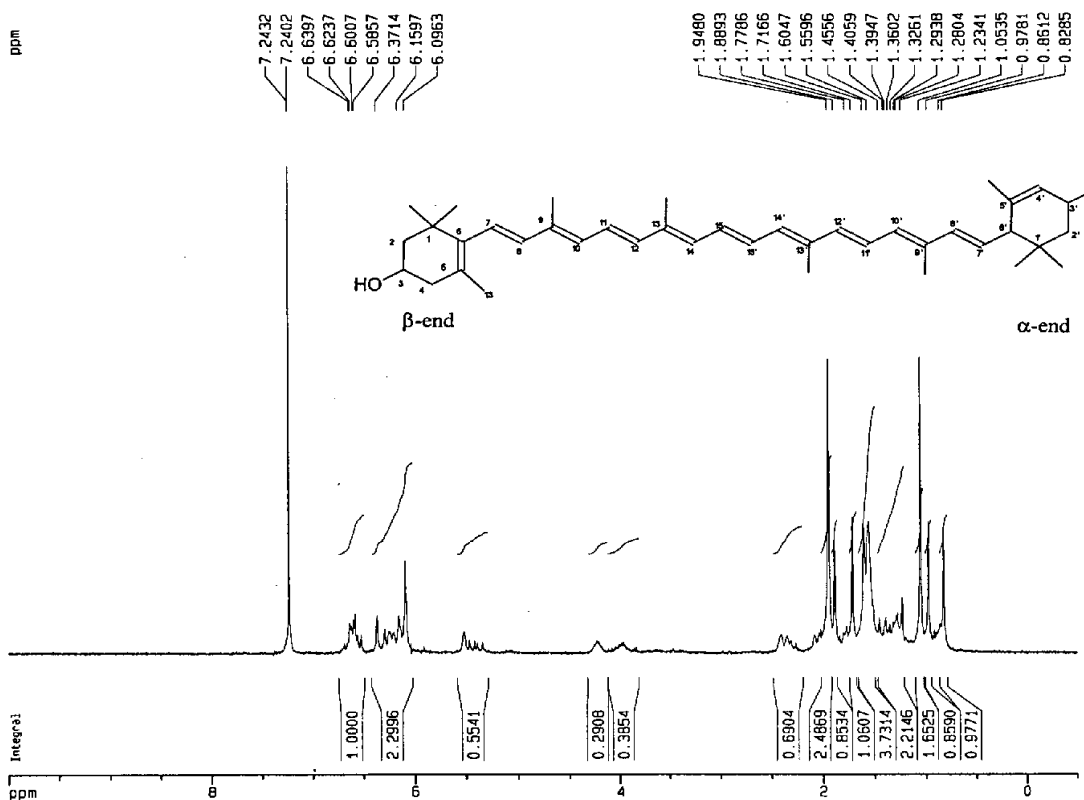


Chart 181  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) spectrum of lutein (40)

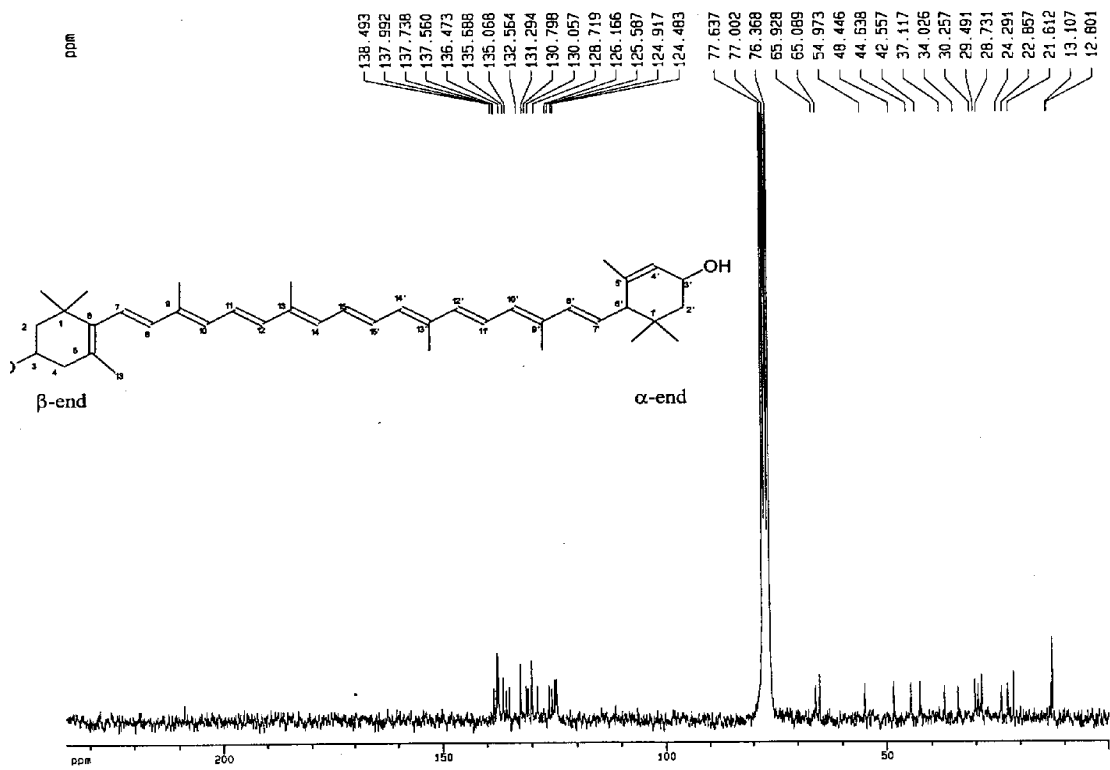


Chart 182  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) spectrum of lutein (40)

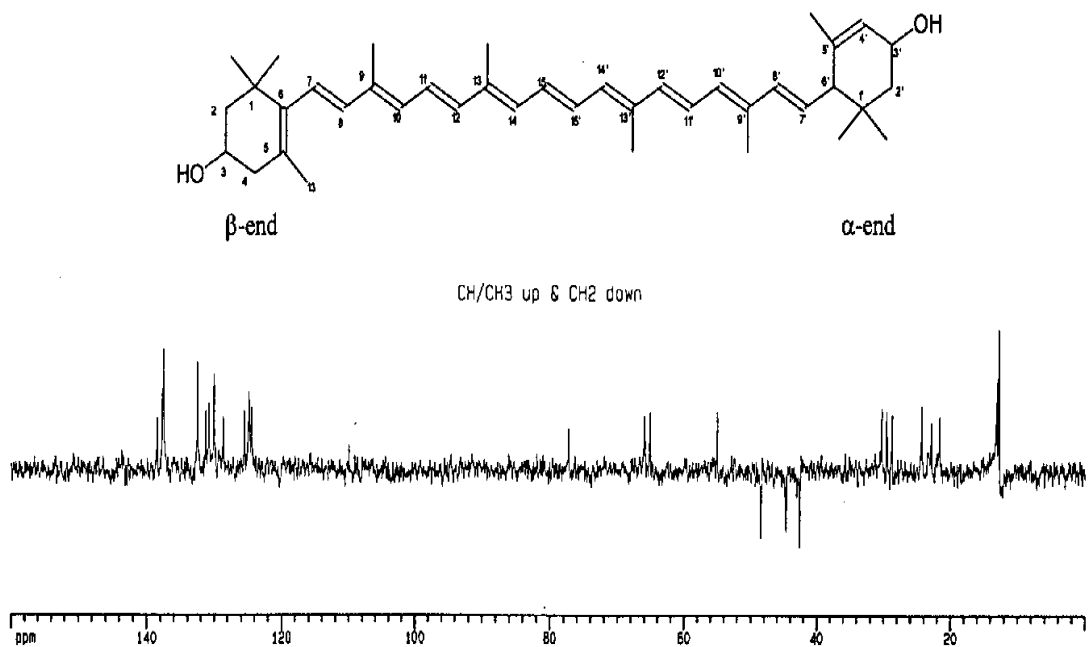


Chart 183 DEPT spectrum of lutein (40)



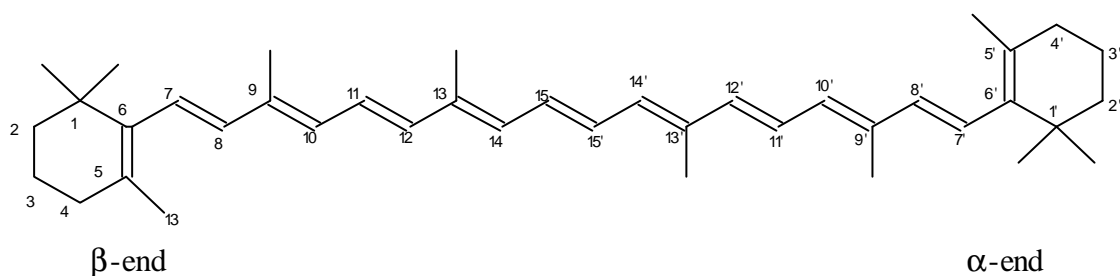
## *Trans*- $\beta$ -carotene (23) 化學結構的決定

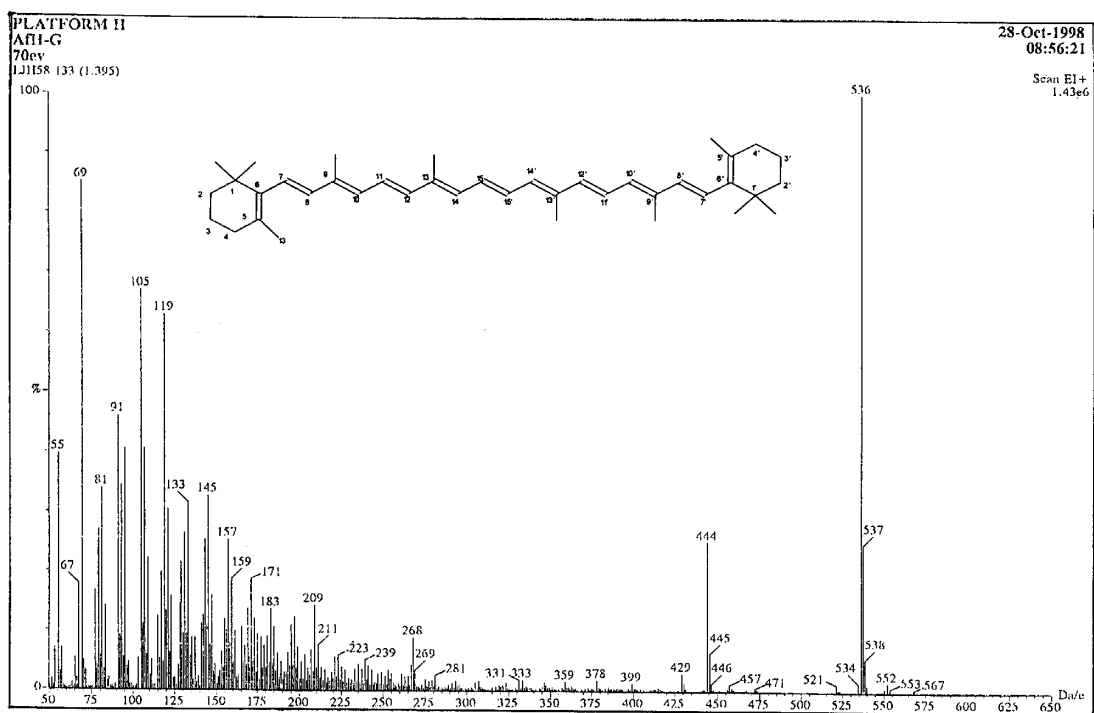
本化合物為深黃色固體，EIMS (Chart 184)顯示分子量為  $m/z$  536

IR 光譜(Chart 185)在  $2821\text{ cm}^{-1}$  為 C=C-H 的吸收，2950、2920、2859 和  $2821\text{ cm}^{-1}$  為飽和的碳氫甲基的吸收，1728-1616  $\text{cm}^{-1}$  區域為共軛雙鍵的吸收。UV-visible 光譜(Chart 186)在 281、465 和 492 nm 有最大吸收波長，為共軛雙鍵的吸收。

氫譜(Chart 187)顯示出現在兩個區域 0.8-2.0 和 6.0-7.0，在高磁場區域 0.5-2.0 有許多甲基的訊號存在，而較低磁場 6.0-7.0 則為 olefinic 質子的訊號；碳譜(Chart 188)也是顯示兩個區域，較高磁場(12-40)為環烴和甲基碳(methyl carbons)的吸收訊號，較低磁場(125-138)為 olefinic carbons 的吸收訊號，由這些訊息可知此化合物可能為 carotenoid 類。

此化合物進一步整理(如 Table 36)與文獻值<sup>(186)</sup>和標準品(*trans*- $\beta$ -carotene)比對，確定此化合物為 *trans*- $\beta$ -carotene，分子式為  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ 。結構如下：





**Chart 184** EIMS (70 eV) spectrum of *trans*-β-carotene (23)

**Table 36.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Data of *trans*-β-carotene (23)

no. of C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	no. of C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$
	literature data	experimental data		literature data	experimental data
	$\beta$ -end			$\alpha$ -end	
1	34.3	34.3	1'	34.3	34.3
2	39.7	39.6	2'	39.7	39.6
3	19.3	19.3	3'	19.3	19.3
4	33.2	33.1	4'	33.2	33.1
5	129.3	129.4	5'	129.3	129.4
6	138.0	137.9	6'	138.0	137.9
7	126.7	126.6	7'	126.7	126.6
8	137.8	137.8	8'	137.8	137.8
9	136.0	136.0	9'	136.0	136.0
10	130.8	130.8	10'	130.8	130.8
11	125.0	125.0	11'	125.0	125.0
12	137.3	137.2	12'	137.3	137.2
13	136.4	136.5	13'	136.4	136.5
14	132.4	132.4	14'	132.4	132.4
15	130.0	130.0	15'	130.0	130.0
1-Me's	29.0	29.0	1'-Me's	29.0	29.0
5-Me	21.7	21.8	5'-Me	21.7	21.8
9-Me	12.7	12.8	9'-Me	12.7	12.8
13-Me	12.7	12.8	13'-Me	12.7	12.8

spectrum was run in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta 7.24$ ), 50MHz NMR.

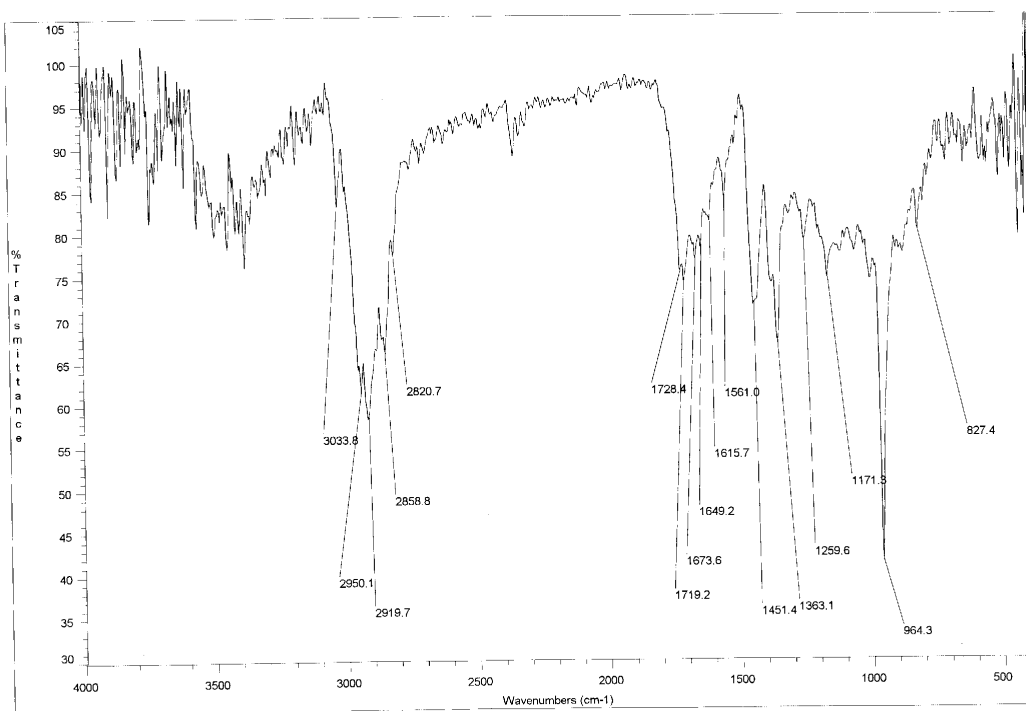


Chart 185 IR spectrum of *trans*-β-carotene (23)

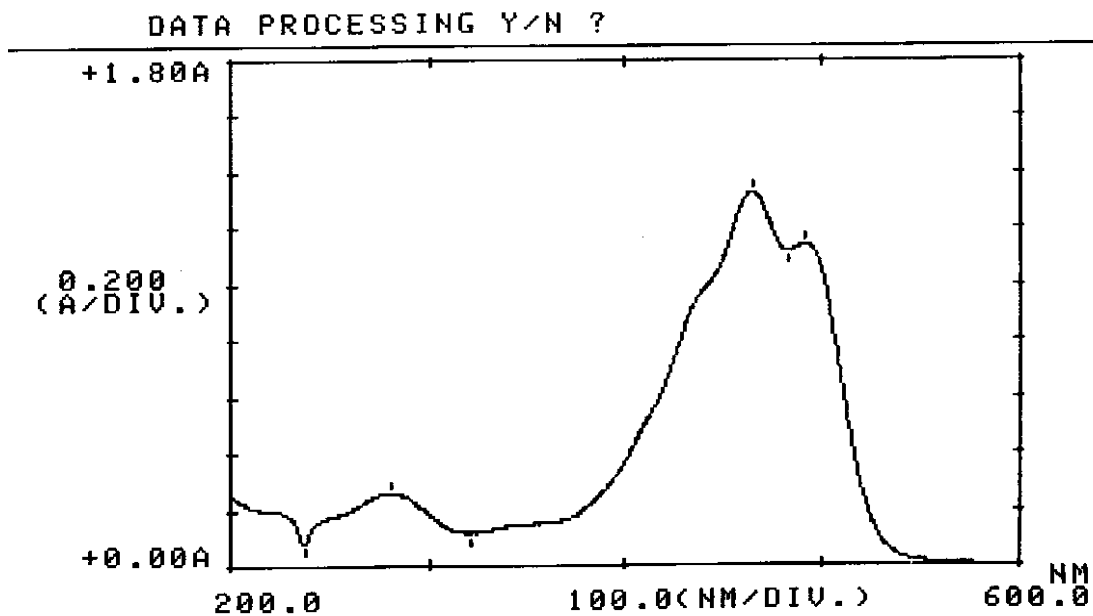


Chart 186 UV-visible spectrum of *trans*-β-carotene (23)

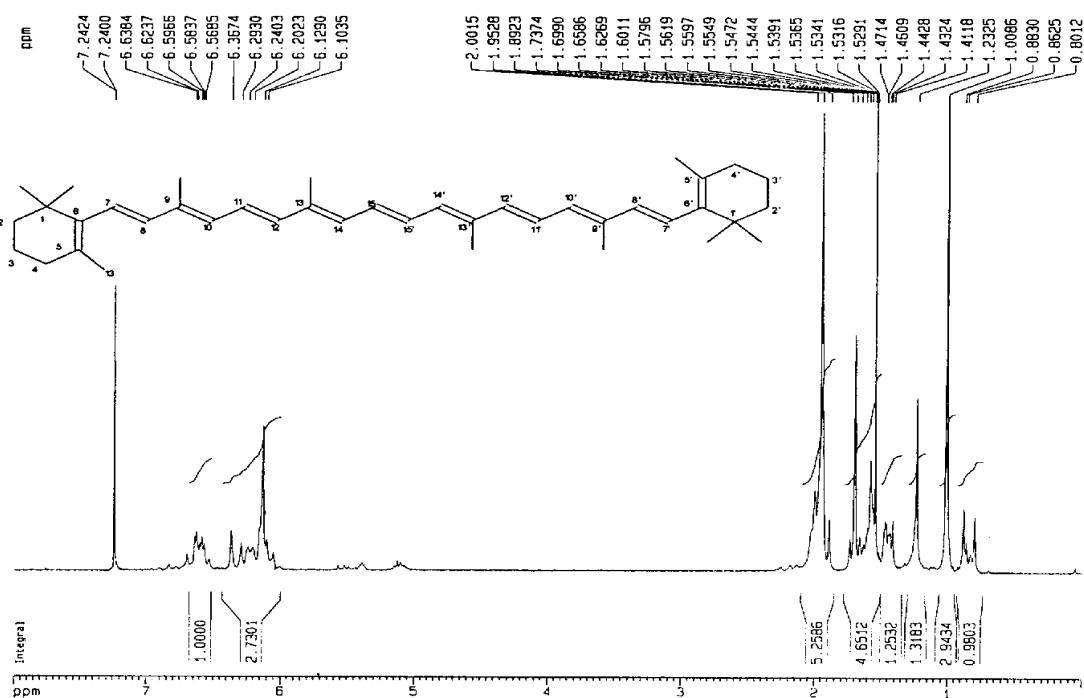


Chart 187  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of *trans*- $\beta$ -carotene (23)



Chart 188  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) spectrum of *trans*- $\beta$ -carotene (23)

## 九、Chlorophyll 類化合物

Chlorophyll 類化合物為綠色植物主要綠色之來源，尤其葉子的分布最多，在金線連中分離得到 2 個此類化合物 pheophytin a (6)和 pheophytin b (41)。

### Pheophytin a (6) 化學結構的決定

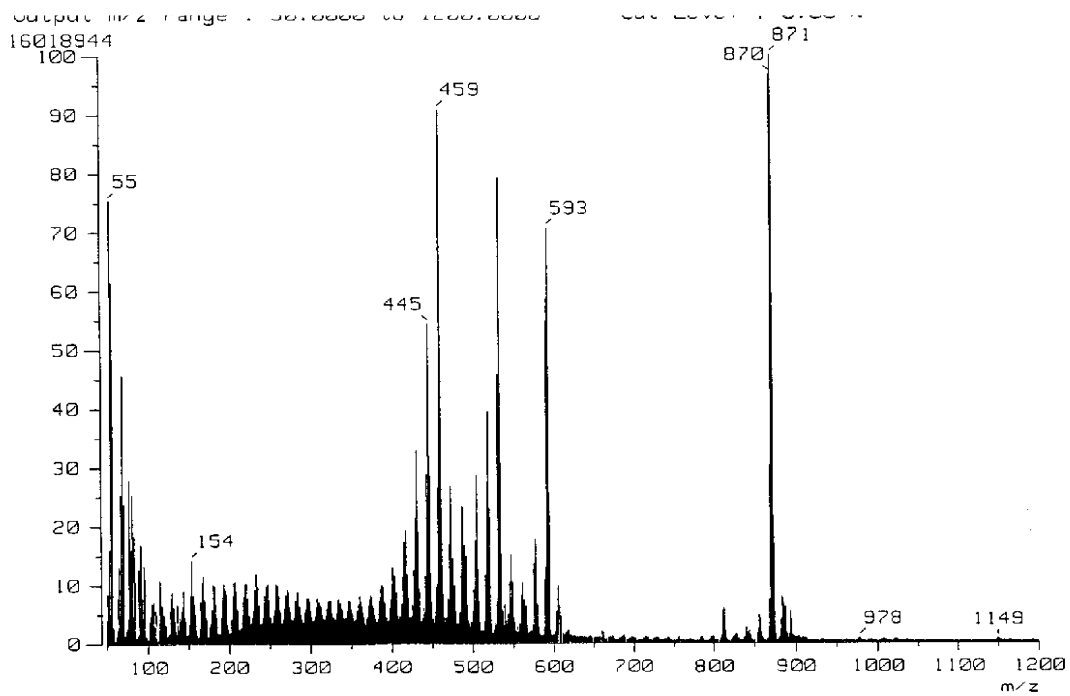
本化合物為墨綠色固體，經由 FABMS (Chart 189)顯示 $[M+H]^+$ 在  $m/z$  871。

IR 光譜(Chart 190)在  $3448\text{ cm}^{-1}$  為 NH 的吸收， $1738$ 、 $1697$  和  $1619$  為 2 個酯類及 1 個  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone 的吸收 UV-visible 光譜(Chart 191)在  $208$ 、 $229$ 、 $272$ 、 $329$ 、 $372$  (sh)、 $408$ 、 $506$ 、 $536$ 、 $608$  和  $665\text{ nm}$  ( $\log \epsilon$ :  $4.24$ 、 $4.23$ 、 $4.04$ 、 $4.28$ 、 $4.64$ 、 $4.84$ 、 $3.88$ 、 $3.85$ 、 $3.82$  和  $4.51$ ) 為 chlorophyll 類化合物的吸收。

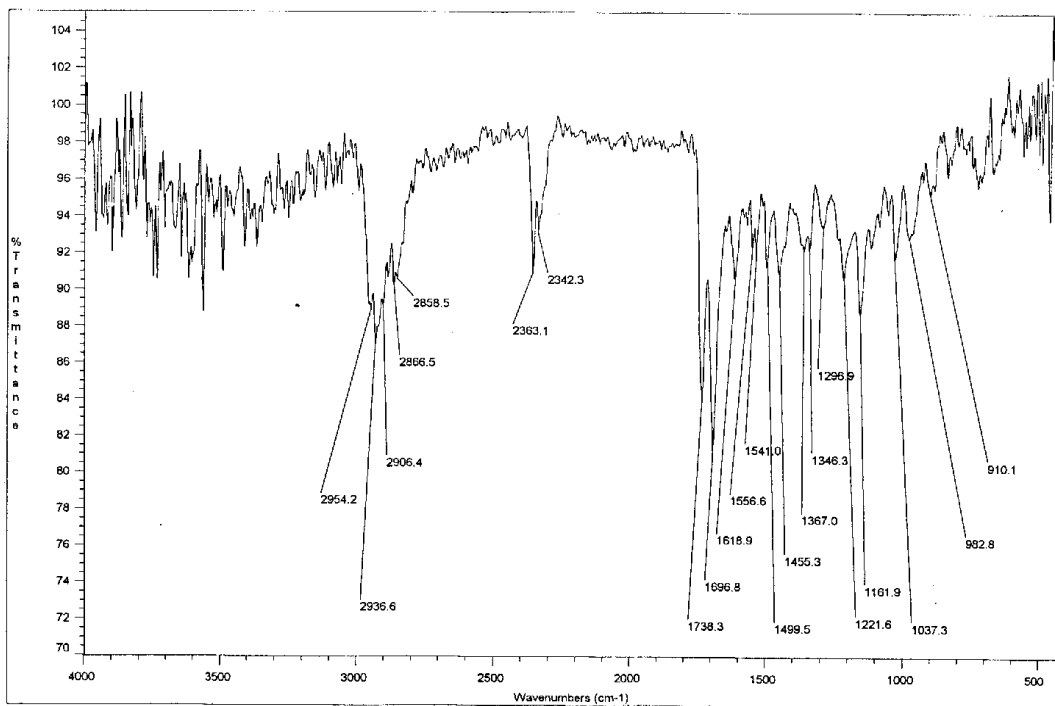
氫譜(Chart 192)顯示具有 pheophorbide a<sup>(186)</sup>和 phytol moiety<sup>(187)</sup>的吸收特徵。在 pheophorbide a moiety 方面： $0.46$  (s)和 $-1.72$  (s)為 NH 的吸收訊號， $1.83$  (3H, *t*,  $J=7.4\text{ Hz}$ )為甲基質子 H-18<sup>1</sup>的吸收訊號，由 COSY(Chart 193)顯示與 H-18 [ $4.47$  (1H, *m*)]耦合，在  $2.21$  (1H, *m*)、 $2.35$  (1H, *m*)、 $2.50$  (1H, *m*)、 $2.64$  (1H, *m*)顯示為 2 組亞甲基質子相耦合，分別為 2 組 methylenes H-17<sup>1</sup> 和 H-17<sup>2</sup> 的吸收訊號，是 COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 的支鏈， $3.07$  (3H, *s*)、 $3.35$  (3H, *s*)和  $3.65$  (3H, *s*)分別為 H-7<sup>1</sup>、H-2<sup>1</sup> 和 H-12<sup>1</sup> 三個甲基質子的吸收訊號，而 H-13<sup>2</sup>、H-20、H-5 和 H-10 四個烯基質子，由於位在環電流的去遮蔽區域內，其化學位移分別為  $6.29$  (s)、 $8.54$  (s)、 $9.19$  (s)和  $9.37$  (s)。此外  $3.91$  (3H, *s*)為甲氧基 H-13<sup>4</sup> 的吸收訊號，另外在  $7.85$  (1H, *dd*,  $J=17.8, 11.6\text{ Hz}$ )、 $6.20$  (1H, *dd*,  $J=17.9, 1.1\text{ Hz}$ )和  $6.10$  (1H, *dd*,  $J=11.5, 1.2\text{ Hz}$ )顯示含有一個乙烯基質子(vinyl group)H-3<sup>1</sup> 和 H-3<sup>2</sup> 的吸收訊號， $4.22$  (1H, *d*,  $J=8.5\text{ Hz}$ )為 H-17 的吸收訊號，以上經由 COSY(Chart 193)、NOESY(Chart 194)實驗印證無誤。在 phytol moiety 方面： $0.80$  (3H, *d*,  $J=6.6\text{ Hz}$ , H-39)、 $0.81$  (3H, *d*,  $J=6.7\text{ Hz}$ , H-38)、 $0.86$  (6H, *d*,  $J=6.7\text{ Hz}$ , H-36 和 H-37)和  $1.60$  (3H, *s*, H-40)為 5 個甲基質子的吸收訊號， $4.52$  (2H, *m*)為含氧的亞甲基 H-21 的吸收訊號，與  $5.16$  (1H, *t*,  $J=7.1\text{ Hz}$ ) 烯氫 H-22 耦合，其它質子的訊號則出現在高磁場  $1.00$ - $1.50$ 。

**Table 37.** NMR spectral data of pheophytin a (6)

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY	NOESY	HMBC
<b>Pheophorbide a moiety</b>					
1	C	142.0			
2	C	131.7			
2 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	3.35( <i>s</i> )	12.0	H-3 <sup>1</sup> , H-3 <sup>2</sup> , H-20	C-1( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-2( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> )
3	C	136.4			
3 <sup>1</sup>	CH	7.85( <i>dd</i> , 17.8, 11.6)	128.9	H-3 <sup>2</sup>	C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-3( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-3 <sup>2</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>3</sub> )
3 <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	( <i>E</i> )6.20( <i>dd</i> , 17.9, 1.1) ( <i>Z</i> )6.10( <i>dd</i> , 11.5, 1.2)	122.6	H-3 <sup>1</sup>	C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-3 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
4	C	136.1			
5	CH	9.19( <i>s</i> )	97.4	H-3 <sup>1</sup> , H-3 <sup>2</sup> , H-7 <sup>1</sup>	C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-4( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-7( <i>J</i> <sub>3</sub> )
6	C	155.5			
7	C	136.1			
7 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	3.07( <i>s</i> )	11.1	H-5, H-8 <sup>2</sup>	C-6( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-7( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> )
8	C	145.1			
8 <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub>	3.51( <i>q</i> , 7.6)	19.3	H-8 <sup>2</sup>	C-7( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-8( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-8 <sup>2</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-9( <i>J</i> <sub>3</sub> )
8 <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	1.63( <i>t</i> , 7.6)	17.3	H-8 <sup>1</sup>	C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-8 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
9	C	150.9			
10	CH	9.37( <i>s</i> )	104.3	H-8 <sup>1</sup> , H-8 <sup>2</sup> , H-12 <sup>1</sup>	C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-9( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-11( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-12( <i>J</i> <sub>3</sub> )
11	C	137.9			
12	C	128.9			
12 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	3.65( <i>s</i> )	12.0	H-10	C-11( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-12( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-13( <i>J</i> <sub>3</sub> )
13	C	128.9			
13 <sup>1</sup>	C	189.6			
13 <sup>2</sup>	CH	6.29( <i>s</i> )	64.7	H-17, H-17 <sup>1</sup>	C-13( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-13 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-13 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-14( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-15( <i>J</i> <sub>2</sub> )
13 <sup>3</sup>	CO	169.6			
13 <sup>4</sup>	OCH <sub>3</sub>	3.91( <i>s</i> )	52.8	H-13 <sup>2</sup>	C-13 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
14	C	149.6			
15	C	105.2			
16	C	161.2			
17	CH	4.22( <i>d</i> , 8.5)	51.1	H-17 <sup>1</sup>	H-13 <sup>2</sup> , H-17 <sup>1</sup> , H-17 <sup>2</sup> , H-18, C-16( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-18 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
17 <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub>	2.64( <i>m</i> ), 2.35( <i>m</i> )	29.8	H-17, H-17 <sup>2</sup>	H-13 <sup>2</sup> , H-17, H-17 <sup>2</sup> , H-18
17 <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	2.50( <i>m</i> ), 2.21( <i>m</i> )	31.2	H-17 <sup>1</sup>	C-18( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-17 <sup>2</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
17 <sup>3</sup>	CO		172.9		C-17( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-17 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
18	CH	4.47( <i>m</i> )	50.1	H-18 <sup>1</sup>	H-17, H-17 <sup>1</sup> , H-17 <sup>2</sup> , H-18 <sup>1</sup> , C-16( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-17( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-18 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
18 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	1.83( <i>d</i> , 7.4)	22.6	H-18	H-17, H-18, H-20
19	C		172.2		C-17( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-19( <i>J</i> <sub>3</sub> )
20	CH	8.54( <i>s</i> )	93.1		H-2 <sup>1</sup> , H-18, H-18 <sup>1</sup>
	NH	0.46( <i>s</i> ) -1.72( <i>s</i> )			C-1( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-18( <i>J</i> <sub>3</sub> )
<b>Phytol moiety</b>					
21	OCH <sub>2</sub>	4.52( <i>m</i> )	61.5	H-22	H-22, H-40
22	CH	5.16( <i>t</i> , 7.1)	117.7	H-21	H-21, H-24, H-25
23	C		142.8		
24	CH <sub>2</sub>	1.88( <i>m</i> )	39.8	H-25	H-22, H-25, H-26, H-40
25	CH <sub>2</sub>	1.22( <i>m</i> )	25.0	H-24	C-22( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-23( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-25( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-26( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-40( <i>J</i> <sub>3</sub> )
26	CH <sub>2</sub>	1.21( <i>m</i> )	36.6		C-23( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-24( <i>J</i> <sub>2</sub> )
27	CH	1.30( <i>m</i> )	32.7	H-39	H-39
28	CH <sub>2</sub>	1.00( <i>m</i> )	37.3		H-39
29	CH <sub>2</sub>	1.00( <i>m</i> )	24.4		
30	CH <sub>2</sub>	1.00( <i>m</i> )	37.4		H-38
31	CH	1.30( <i>m</i> )	32.6	H-38	H-38
32	CH <sub>2</sub>	1.00( <i>m</i> )	37.2	H-33	H-33, H-38
33	CH <sub>2</sub>	1.20( <i>m</i> )	24.7	H-32, H-34	H-32, H-36, H-37
34	CH <sub>2</sub>	1.11( <i>m</i> )	39.3	H-33, H-35	H-36, H-37
35	CH	1.49( <i>m</i> )	27.9	H-34, H-36, H-36, H-37 H-37	C-32( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-33( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-35( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-36( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-37( <i>J</i> <sub>3</sub> )
36	CH <sub>3</sub>	0.86( <i>d</i> , 6.7)	22.7	H-35	H-34, H-33, H-35
37	CH <sub>3</sub>	0.86( <i>d</i> , 6.7)	23.1	H-35	H-33, H-34, H-35
38	CH <sub>3</sub>	0.81( <i>d</i> , 6.7)	19.7	H-31	H-30, H-31, H-32
39	CH <sub>3</sub>	0.80( <i>d</i> , 6.6)	19.6	H-27	H-26, H-27, H-28
40	CH <sub>3</sub>	1.60( <i>s</i> )	16.3		H-24
					C-32( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-23( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-24( <i>J</i> <sub>3</sub> )



**Chart 189** positive FABMS spectrum of pheophytin a (6)



**Chart 190** IR spectrum of pheophytin a (6)

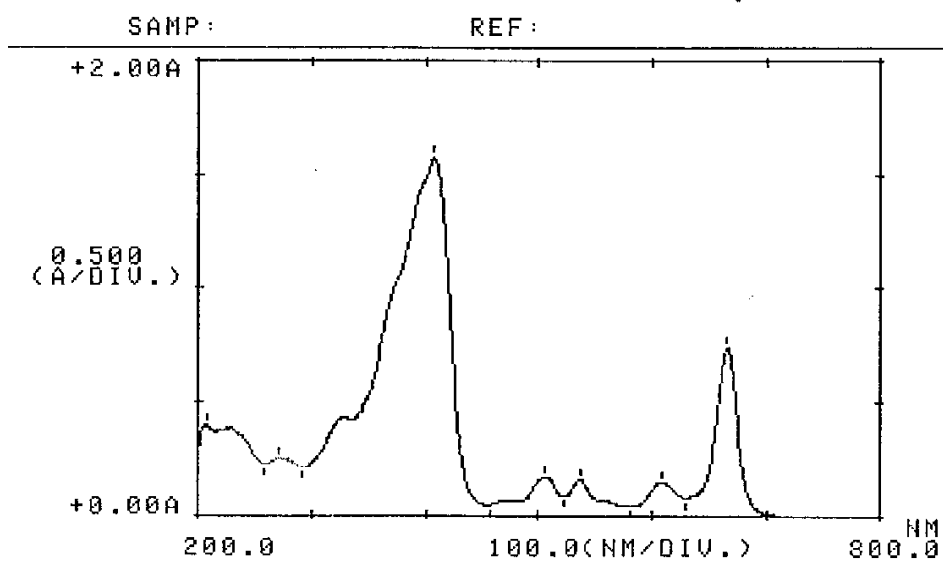


Chart 191 UV-visible spectrum of pheophytin a (6)

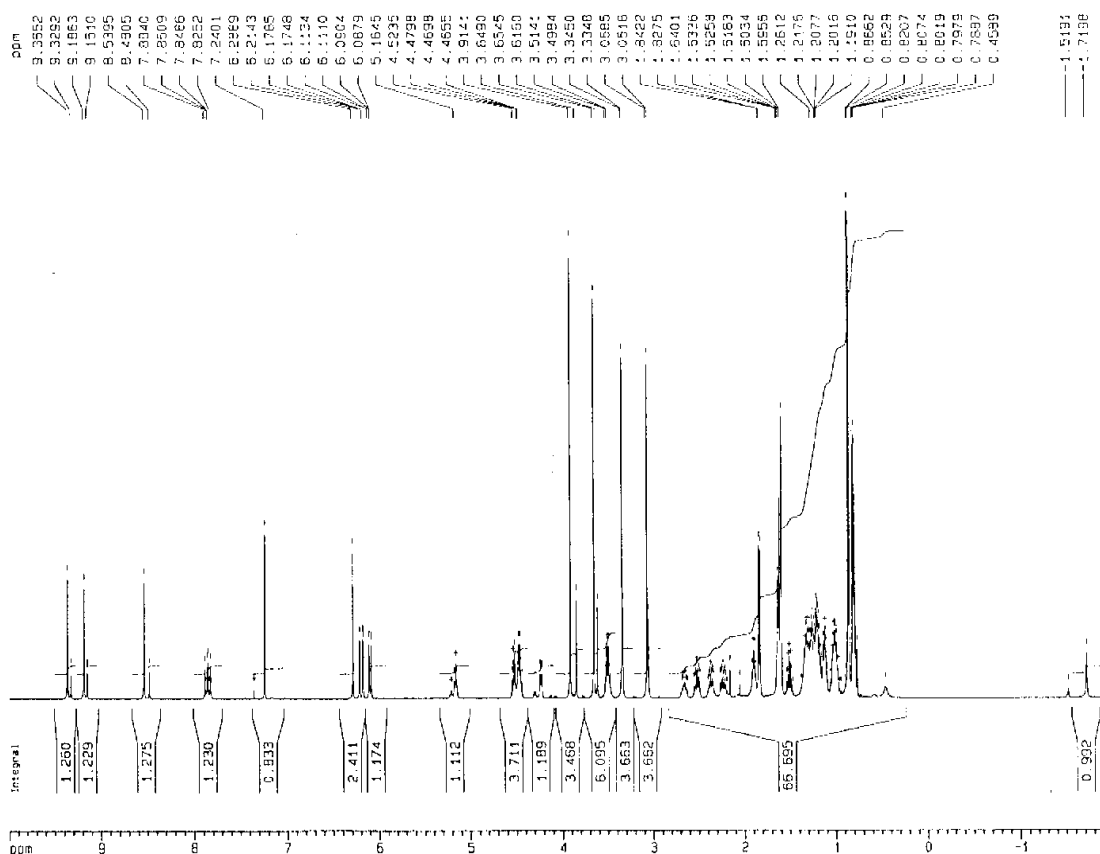
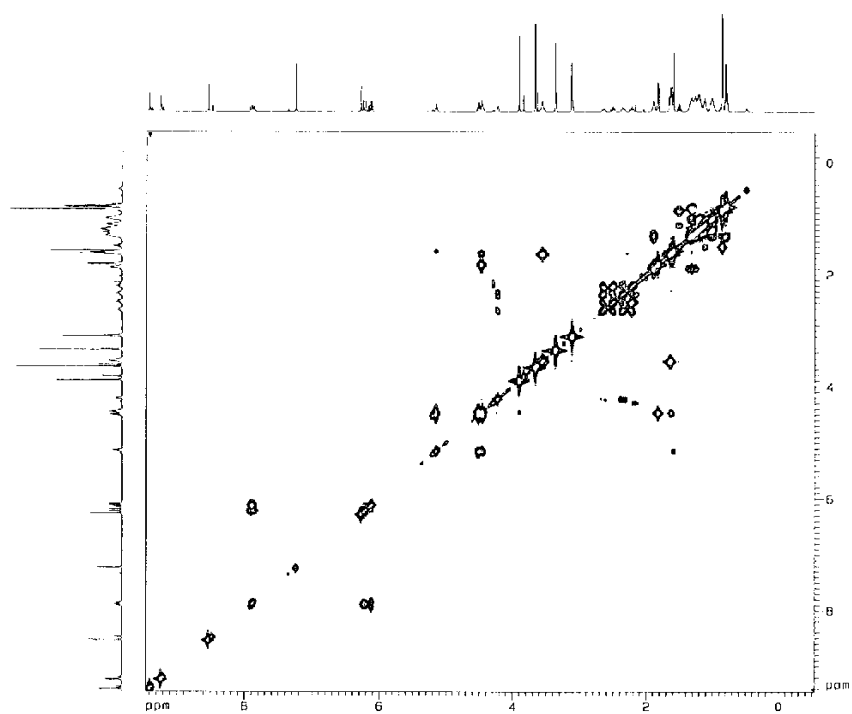
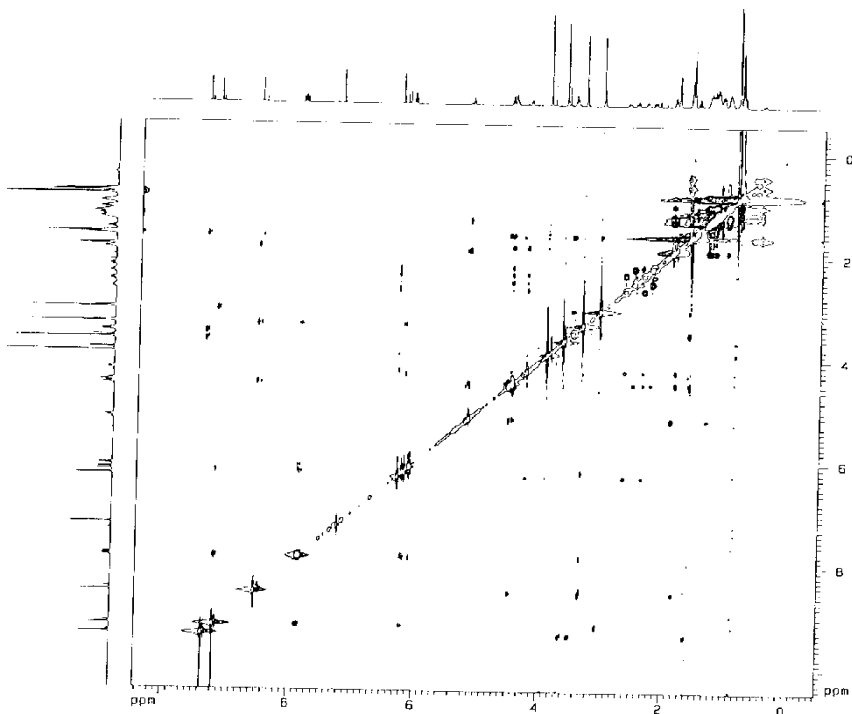


Chart 192  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) spectrum of pheophytin a (6)

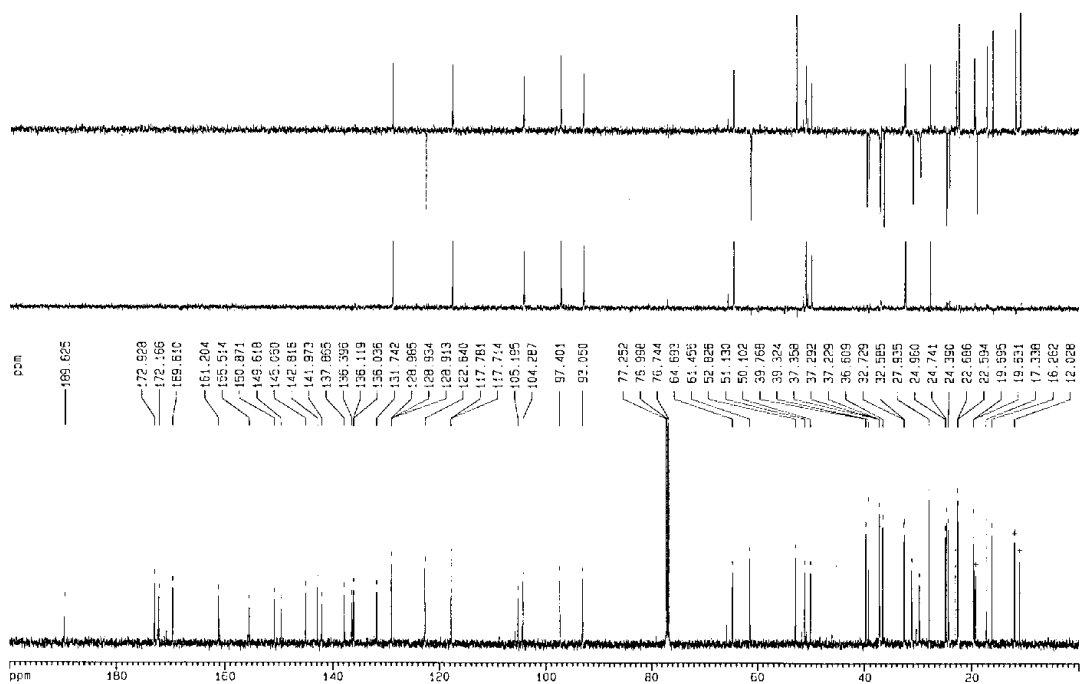




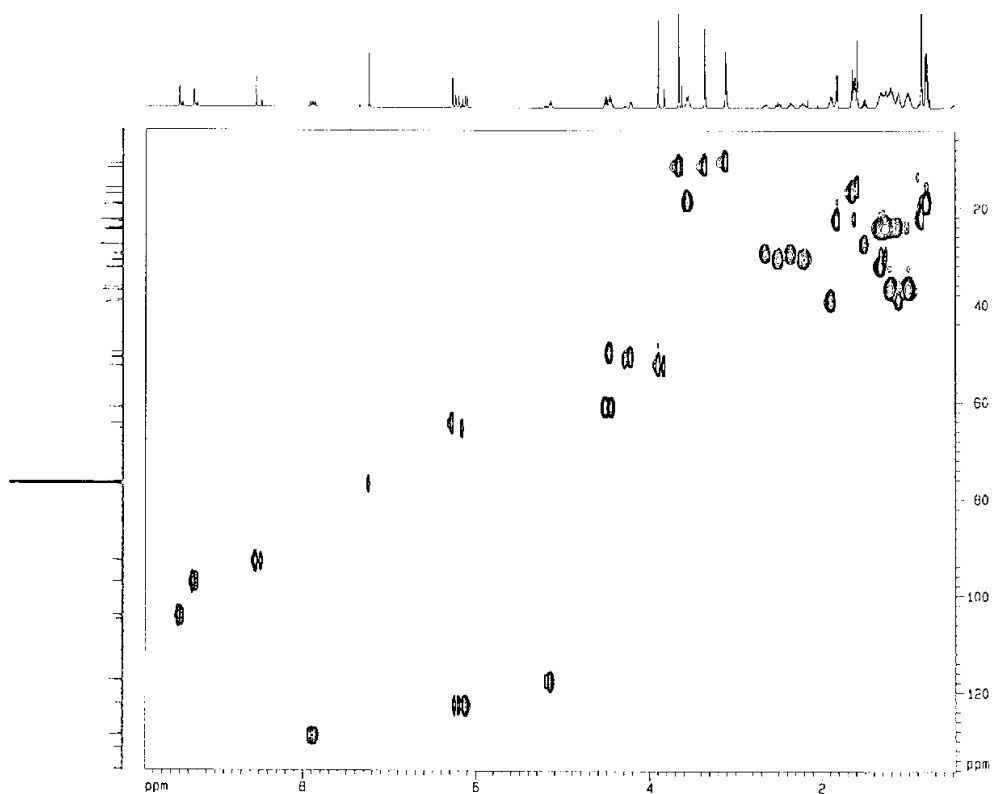
**Chart 193** COSY spectrum of pheophytin a (6)



**Chart 194** NOESY spectrum of pheophytin a (6)



**Chart 195**  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) spectrum of pheophytin a (**6**)



**Chart 196** HMQC spectrum of pheophytin a (**6**)

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 195)顯示具有 55 個碳的吸收訊號, 包括 1 個 methoxyl, 10 個 methyls, 14 個 methylenes, 11 個 methines 和 19 個四級碳。而經由 HMQC(Chart 196)和 HMBC(Chart 197)的光譜決定碳的相關位置。綜合上述資料, 整理如 Table 37, 並與文獻<sup>(188)</sup>比對, 確定此化合物為 pheophytin a, 分子式為  $C_{55}H_{74}N_4O_5$ , 本研究為第一次以 1D 和 2D NMR 技術來研判此結構。pheophytin a 結構如下:

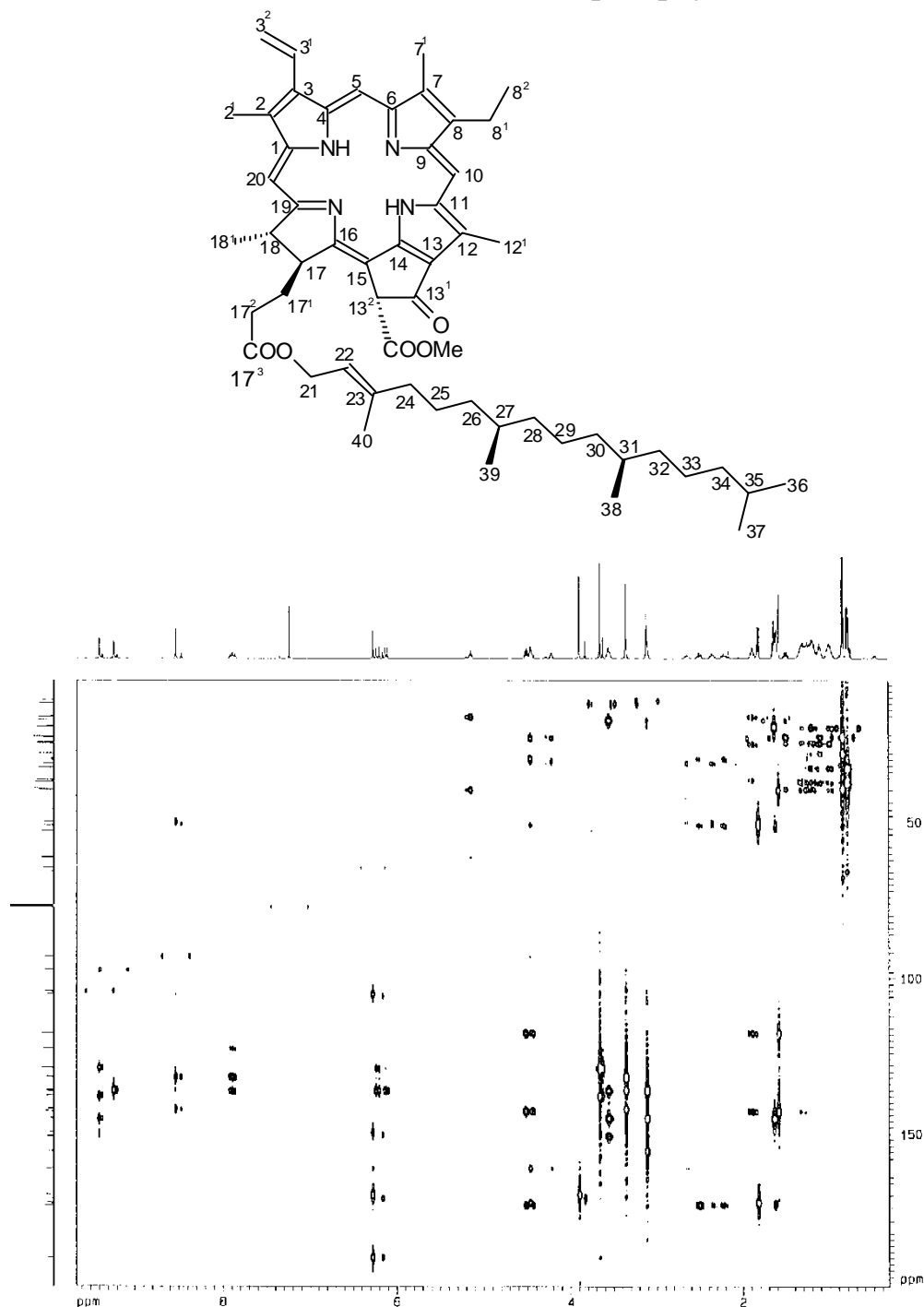


Chart 197 HMBC spectrum of pheophytin a (6)

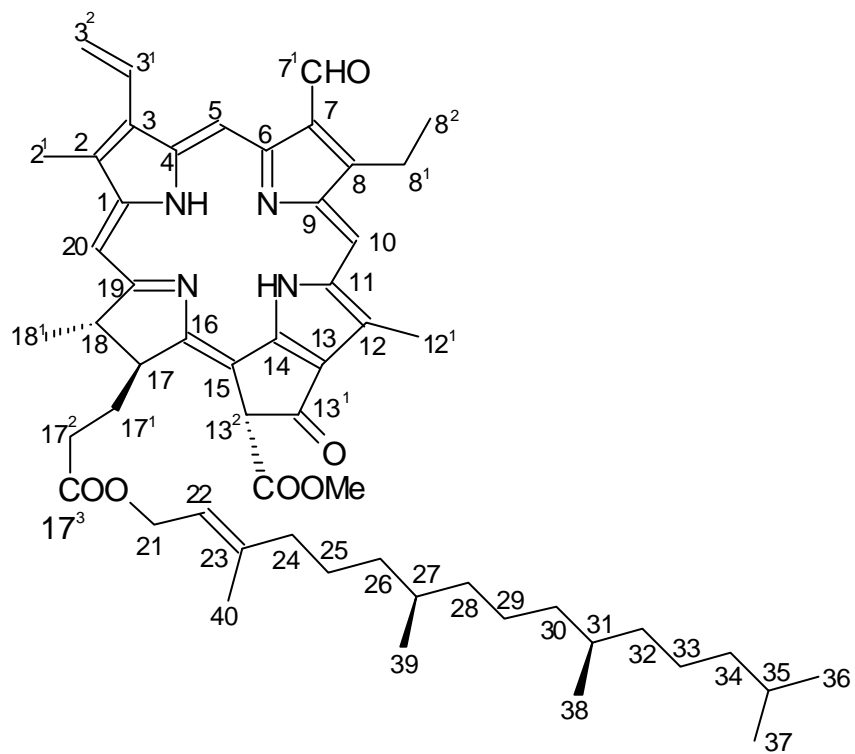
## Pheophytin b (41) 化學結構的決定

本化合物為綠色固體，經由 FABMS (Chart 198)顯示[M]<sup>+</sup>在 *m/z* 884。

IR 光譜(Chart 199)在 3448 cm<sup>-1</sup> 為 NH 的吸收，1737、1702、1663 和 1616 為 2 個酯類及 1 個醛和 1 個 $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone 的吸收。UV-visible 光譜(Chart 200)在 207、233、281、328、373 (sh)、417、435、525、600 和 655 nm (log  $\epsilon$ : 4.13、4.11、4.03、4.16、4.25、4.56、4.74、3.71、3.61 和 4.14)為 chlorophyll 類化合物的吸收。

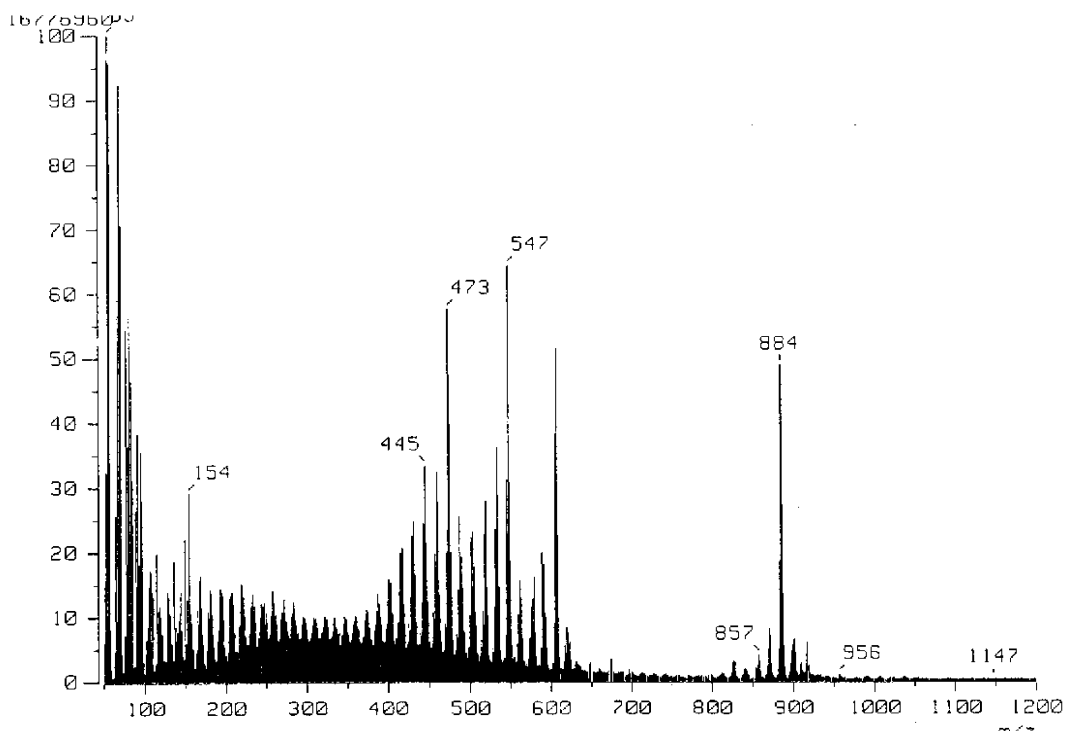
氫譜(Chart 201)顯示具有 pheophorbide b<sup>(189)</sup>和 phytol moiety<sup>(187)</sup>的吸收特徵。在 pheophorbide b moiety 方面：0.31 (s)和-1.75 (s)為 NH 的吸收訊號，1.84 (3H, *d*, *J*=7.4 Hz)為甲基質子 H-18<sup>1</sup>的吸收訊號，由 COSY(Chart 202)顯示與 H-18[4.45 (1H, *q*, *J*=7.3 Hz)]耦合，在 2.26 (1H, *m*)、2.33 (1H, *m*)、2.50 (1H, *m*)、2.65 (1H, *m*)顯示為 2 組亞甲基質子互相耦合，分別為 2 組 methylenes H-17<sup>1</sup>和 H-17<sup>2</sup>的吸收訊號，是 COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 的支鏈，3.34 (3H, *s*)和 3.59 (3H, *s*)分別為 H-2<sup>1</sup>和 H-12<sup>1</sup>兩個甲基質子的吸收訊號，10.90 (1H, *s*)為 1 醛基質子 H-7<sup>1</sup>的吸收訊號，而 H-13<sup>2</sup>、H-20、H-5 和 H-10 四個烯基質子，由於位在環電流的去遮蔽區域內，其化學位移分別為 6.23 (s)、8.51 (s)、10.09 (s)和 9.33 (s)，此外 3.92 (3H, *s*)為甲氧基的吸收訊號，另外在 7.90 (1H, *dd*, *J*=17.8, 11.6 Hz)、6.31 (1H, *d*, *J*=17.9 Hz)和 6.17 (1H, *dd*, *J*=11.6, 0.9 Hz)顯示含有一個乙烯基質子(vinyl group)H-3<sup>1</sup>和 H-3<sup>2</sup>的吸收訊號，4.20 (1H, *m*)為 H-17 的吸收訊號，以上經由 COSY(Chart 202) NOESY (Chart 203)實驗證實無誤。在 phytol moiety 方面：0.77 (3H, *d*, *J*=6.4 Hz, H-39)、0.78 (3H, *d*, *J*=6.1 Hz, H-38)、0.83 (6H, *d*, *J*=6.6 Hz, H-36 和 H-37)和 1.58 (3H, *s*, H-40)為 5 個甲基質子的吸收訊號，4.51 (2H, *d*, *J*=7.1 Hz)為含氧的亞甲基 H-21 的吸收訊號，與 5.15 (1H, *t*, *J*=7.1 Hz)烯氫 H-22 耦合，其它質子的訊號則出現在高磁場 0.70-1.50。

碳譜與 DEPT 實驗(Chart 204)顯示具有 55 個碳的吸收訊號，包括 1 個 methoxyl，9 個 methyls，14 個 methylenes，12 個 methines 和 19 個四級碳。而經由 HMBC (Chart 205)和 HMQC (Chart 206-208)的光譜決定碳氫的相關位置。綜合上述資料，整理如 Table 38，並與文獻<sup>(190)</sup>比對，確定此化合物為 pheophytin b，分子式為 C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>，本研究為第一次以 1D 和 2D NMR 技術來研判此結構。pheophytin b 結構如下：

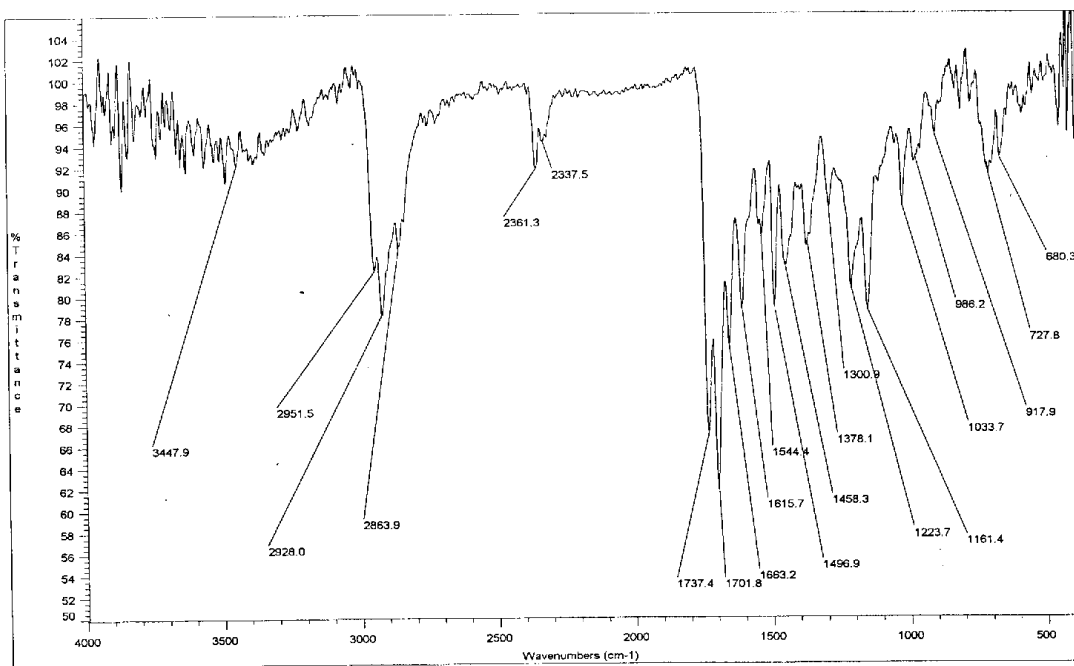


**Table 38.** NMR spectral data of pheophytin b (41)

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	COSY	NOESY	HMBC
<b>Pheophorbide-b moiety</b>					
1	C	143.4			
2	C	132.1			
2 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	3.34( <i>s</i> )		H-3 <sup>1</sup> , H-3 <sup>2</sup> , H-20	C-1( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-2( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> )
3	C	137.5			
3 <sup>1</sup>	CH	7.90( <i>dd</i> , 17.8, 11.6)	128.6	H-3 <sup>2</sup>	H-2 <sup>1</sup> , H-3 <sup>2</sup> , H-5
3 <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	( <i>E</i> )6.31( <i>d</i> , 17.9) ( <i>Z</i> )6.17( <i>dd</i> , 11.6, 0.9)	123.4	H-3 <sup>1</sup>	H-2 <sup>1</sup> , H-3 <sup>1</sup> , H-5 C-2( <i>J</i> <sub>4</sub> ), C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-3 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
4	C	137.0			
5	CH	10.09( <i>s</i> )	101.3		H-3 <sup>1</sup> , H-3 <sup>2</sup> , H-7 <sup>1</sup> C-3( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-7( <i>J</i> <sub>3</sub> )
6	C	150.9			
7	C	132.5			
7 <sup>1</sup>	CHO	10.90( <i>s</i> )	187.4		H-5, H-8 <sup>1</sup> , H-8 <sup>2</sup> C-6( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-7( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> )
8	C	159.1			
8 <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub>	3.74( <i>m</i> )	18.8	H-8 <sup>2</sup>	H-7 <sup>1</sup> , H-8 <sup>2</sup> , H-10
8 <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	1.69( <i>t</i> , 8.0)	19.3	H-8 <sup>1</sup>	H-7 <sup>1</sup> , H-8 <sup>1</sup> , H-10
9	C	146.8			
10	CH	9.33( <i>s</i> )	106.7		H-8 <sup>1</sup> , H-8 <sup>2</sup> , H-12 <sup>1</sup> C-8( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-9( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-11( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-12( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-13( <i>J</i> <sub>4</sub> )
11	C	132.3			
12	C	137.8			
12 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	3.59( <i>s</i> )	12.1	H-10	C-11( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-12( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-13( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-13 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>4</sub> ), C-14( <i>J</i> <sub>4</sub> )
13	C	150.6			
13 <sup>1</sup>	C	189.5			
13 <sup>2</sup>	CH	6.23( <i>s</i> )	64.5		H-17, H-17 <sup>1</sup> , H-13 <sup>4</sup> C-13( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-13 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-13 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-15( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-16( <i>J</i> <sub>3</sub> )
13 <sup>3</sup>	CO	169.3			
13 <sup>4</sup>	OCH <sub>3</sub>	3.92( <i>s</i> )	53.0		H-13 <sup>2</sup> C-13 <sup>3</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
14	C	129.6			
15	C	104.9			
16	C	164.0			
17	CH	4.20( <i>m</i> )	51.3	H-17 <sup>1</sup>	H-17 <sup>1</sup> , H-18 <sup>1</sup> C-16( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>2</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-18 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> )
17 <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub>	2.65( <i>m</i> ), 2.33( <i>m</i> )	29.6	H-17, H-17 <sup>2</sup>	H-17, H-17 <sup>1</sup> , H-13 <sup>2</sup> C-18( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-17 <sup>2</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> )
17 <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	2.50( <i>m</i> ), 2.26( <i>m</i> )	31.3	H-17 <sup>1</sup>	H-17 <sup>1</sup> , H-18
17 <sup>3</sup>	CO	172.8			
18	CH	4.45( <i>q</i> , 7.3)	50.1	H-18 <sup>1</sup>	H-17 <sup>2</sup> , H-18 <sup>1</sup> , H-20 C-16( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-17( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-17 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-18 <sup>1</sup> ( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-19( <i>J</i> <sub>2</sub> )
18 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	1.84( <i>d</i> , 7.4)	23.1	H-18	H-17, H-18
19	C	173.9			
20	CH	8.51( <i>s</i> )	93.3		H-2 <sup>1</sup> , H-18, H-18 <sup>1</sup> C-1( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-2( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-18( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-19( <i>J</i> <sub>2</sub> )
	NH	0.31( <i>s</i> ) -1.75( <i>s</i> )			
<b>Phytol moiety</b>					
21	OCH <sub>2</sub>	4.51( <i>d</i> , 7.1)	61.5	H-22	H-22, H-40
22	CH	5.15( <i>t</i> , 7.1)	117.7	H-21	H-21, H-24, H-25
23	C	143.0			
24	CH <sub>2</sub>	1.88( <i>m</i> )	39.8	H-25	H-22, H-25, H-26, H-40 C-22( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-23( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-25( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-26( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-40( <i>J</i> <sub>3</sub> )
25	CH <sub>2</sub>	1.30( <i>m</i> )	25.0	H-24	H-22, H-24
26	CH <sub>2</sub>	1.18( <i>m</i> )	36.6		H-24, H-39
27	CH	1.30( <i>m</i> )	32.7	H-28, H-39	H-39
28	CH <sub>2</sub>	0.99( <i>m</i> )	37.3	H-27, H-29	H-39
29	CH <sub>2</sub>	1.18( <i>m</i> )	24.4	H-28, H-30	
30	CH <sub>2</sub>	0.99( <i>m</i> )	37.4	H-29, H-31	H-38
31	CH	1.30( <i>m</i> )	32.6	H-30, H-32, H-38	H-38
32	CH <sub>2</sub>	0.99( <i>m</i> )	37.2	H-31, H-33	H-33, H-38
33	CH <sub>2</sub>	1.18( <i>m</i> )	24.7	H-32, H-34	H-32, H-36, H-37
34	CH <sub>2</sub>	1.09( <i>m</i> )	39.3	H-33, H-35	H-36, H-37
35	CH	1.48( <i>m</i> )	27.9	H-34, H-36, H-36, H-37	C-32( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-33( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-35( <i>J</i> <sub>2</sub> ), C-36( <i>J</i> <sub>3</sub> ), C-37( <i>J</i> <sub>3</sub> )
36	CH <sub>3</sub>	0.83( <i>d</i> , 6.6)	22.6	H-35	H-34, H-33, H-35
37	CH <sub>3</sub>	0.83( <i>d</i> , 6.6)	22.7	H-35	H-33, H-34, H-35
38	CH <sub>3</sub>	0.78( <i>d</i> , 6.1)	19.7	H-31	H-30, H-31, H-32
39	CH <sub>3</sub>	0.77( <i>d</i> , 6.4)	19.6	H-27	H-26, H-27, H-28
40	CH <sub>3</sub>	1.58( <i>s</i> )	16.3		H-21, H-24



**Chart 198** positive FABMS spectrum of pheophytin b (41)



**Chart 199** IR spectrum of pheophytin b (41)

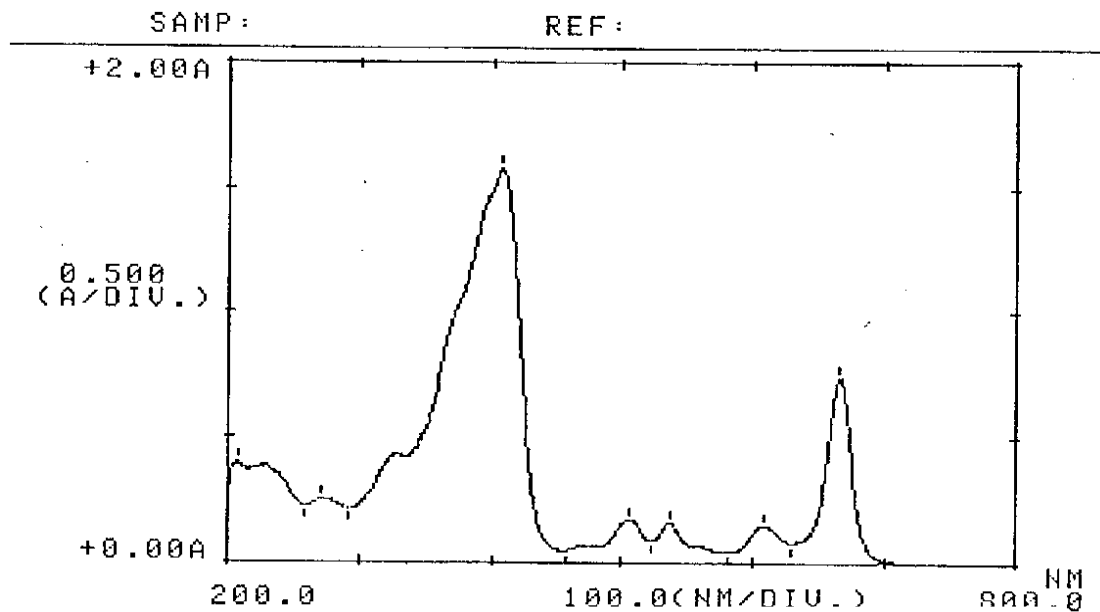


Chart 200 UV-visible spectrum of pheophytin b (41)

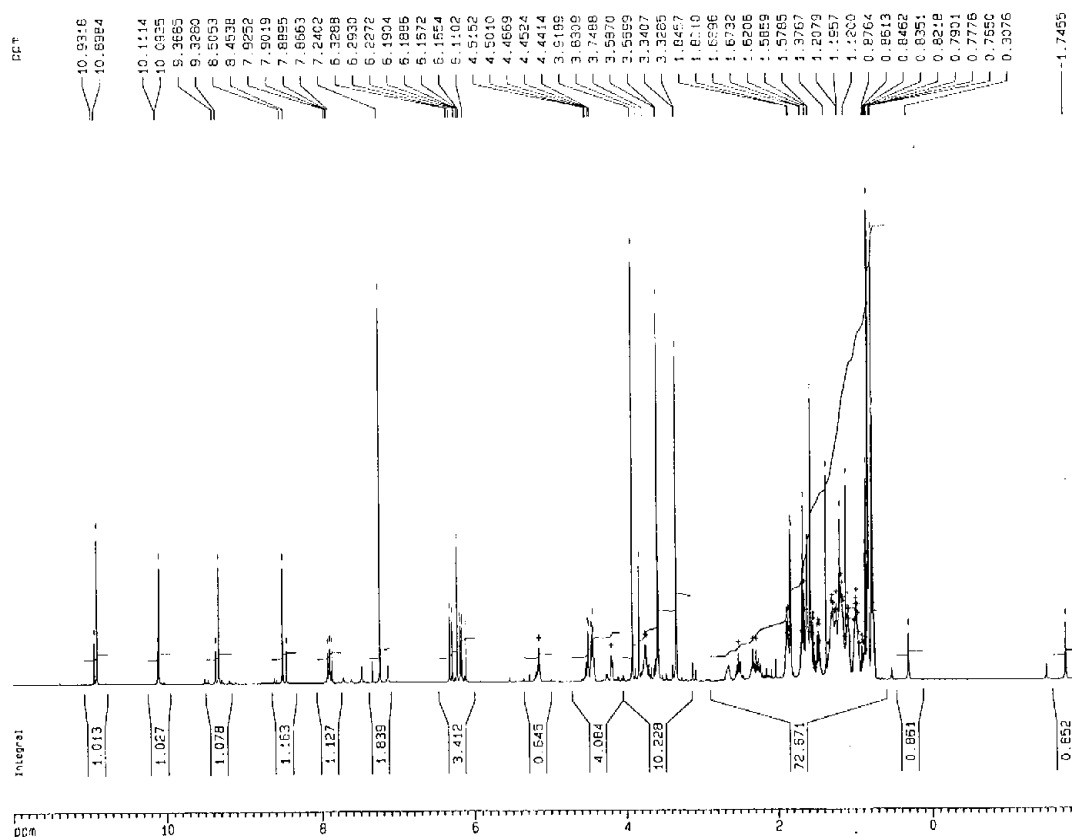
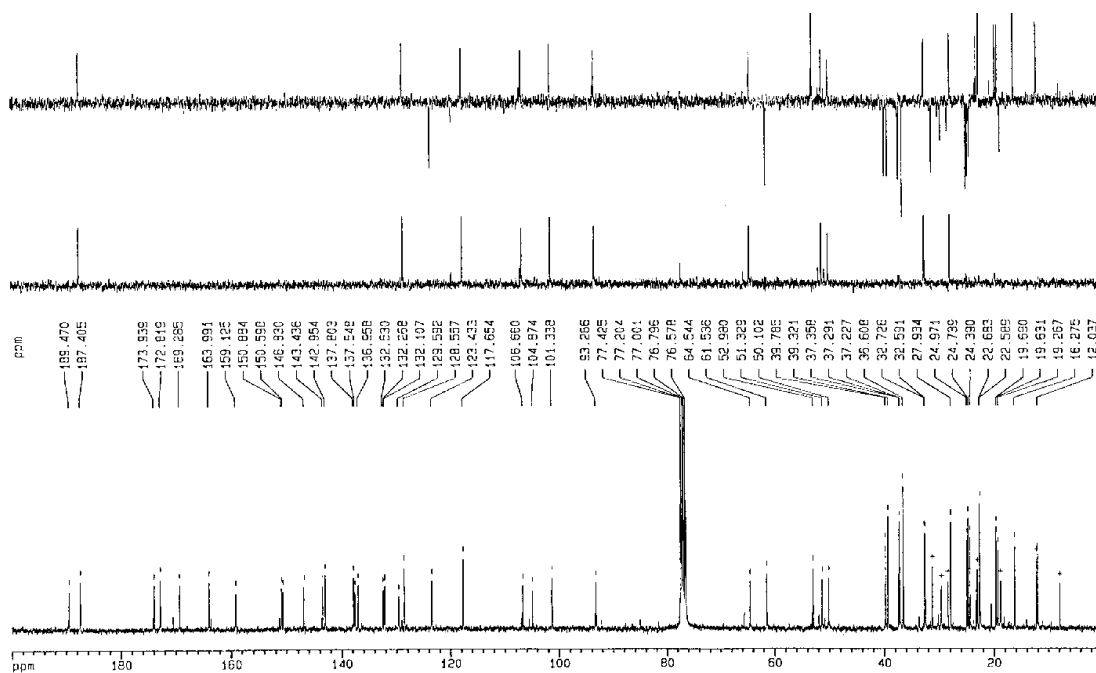
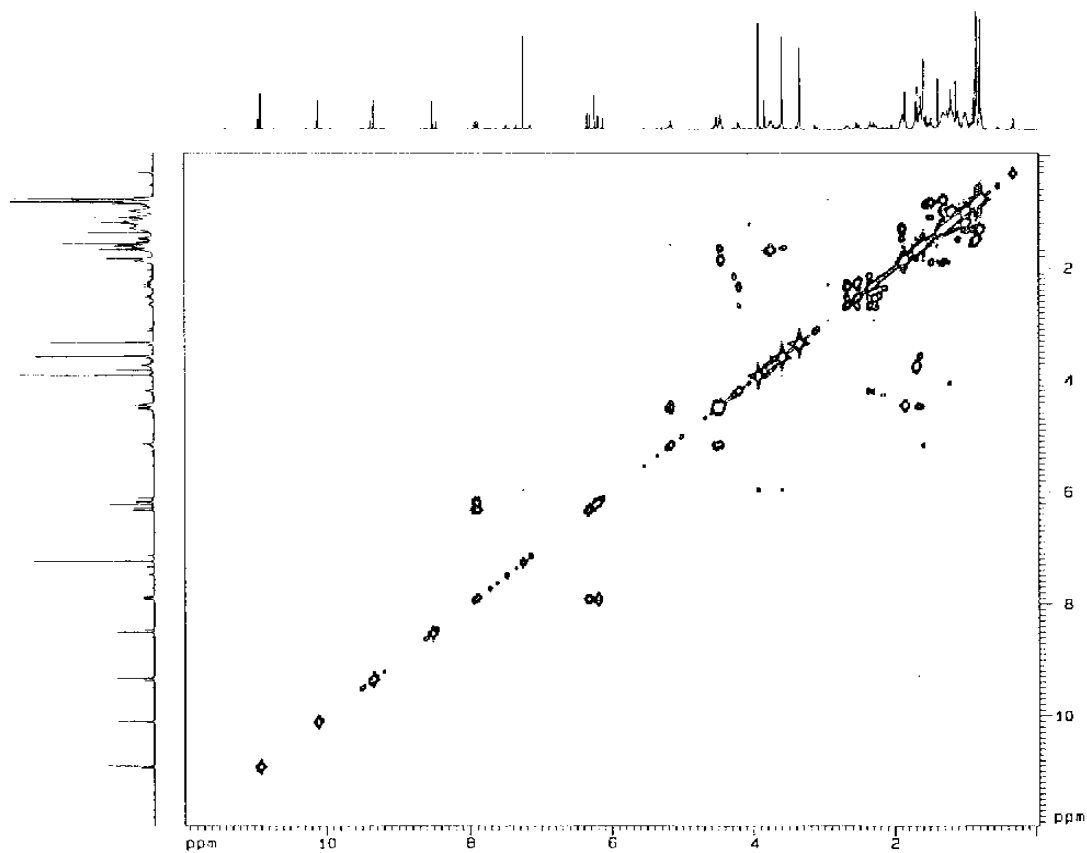


Chart 201  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) spectrum of pheophytin b (41)

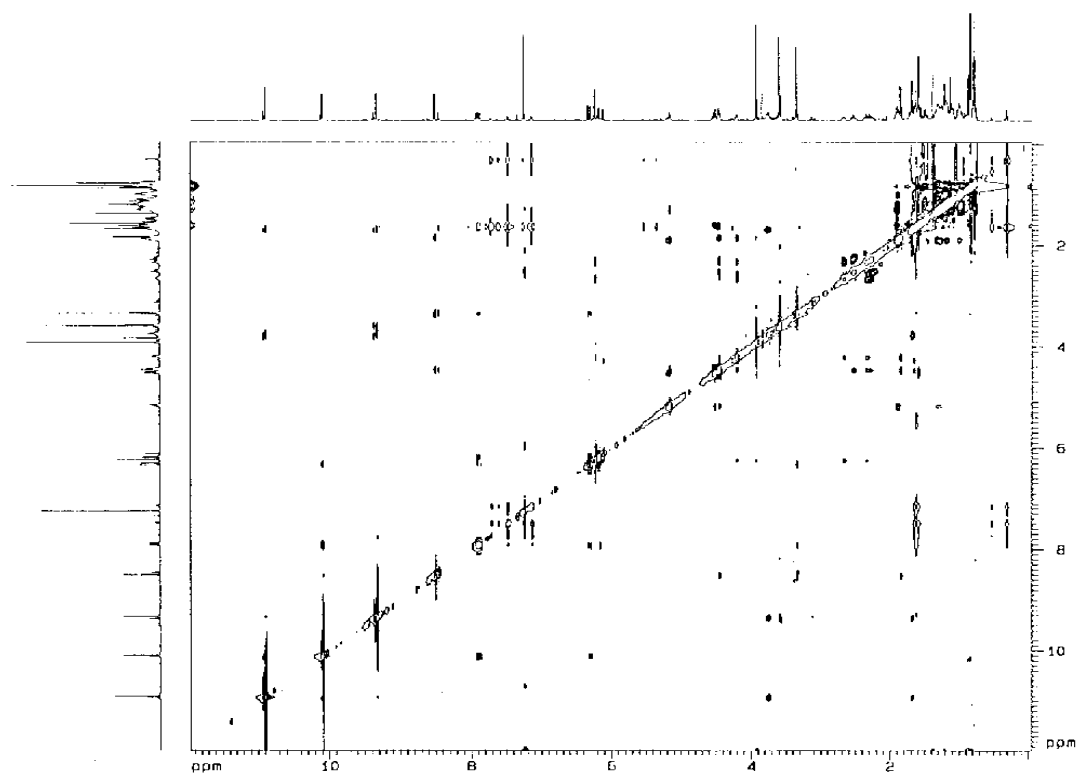




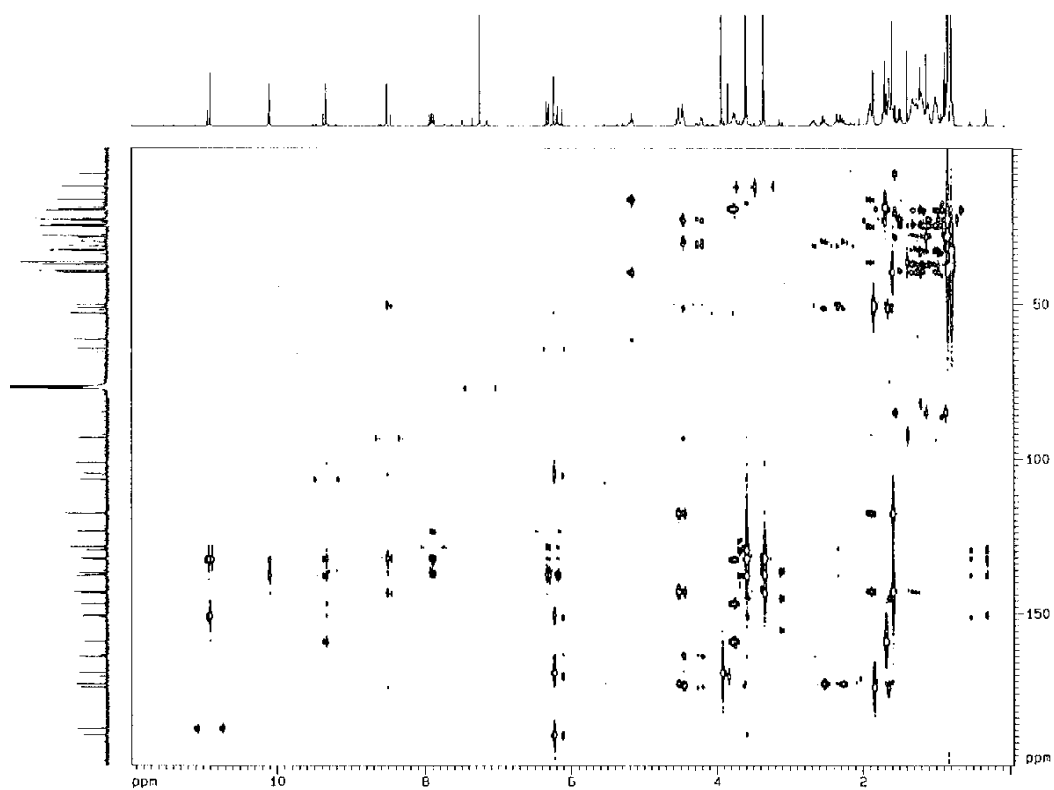
**Chart 202**  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) spectrum of pheophytin b (41)



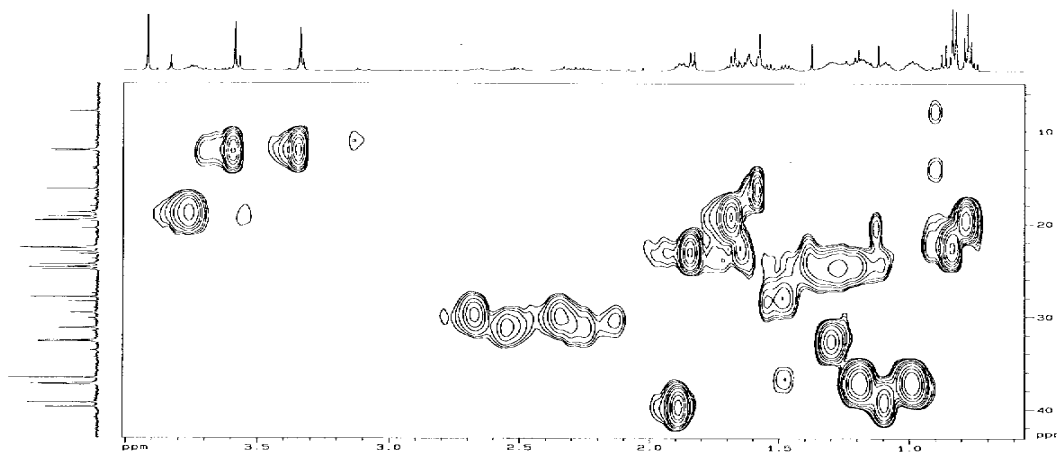
**Chart 203** COSY spectrum of pheophytin b (41)



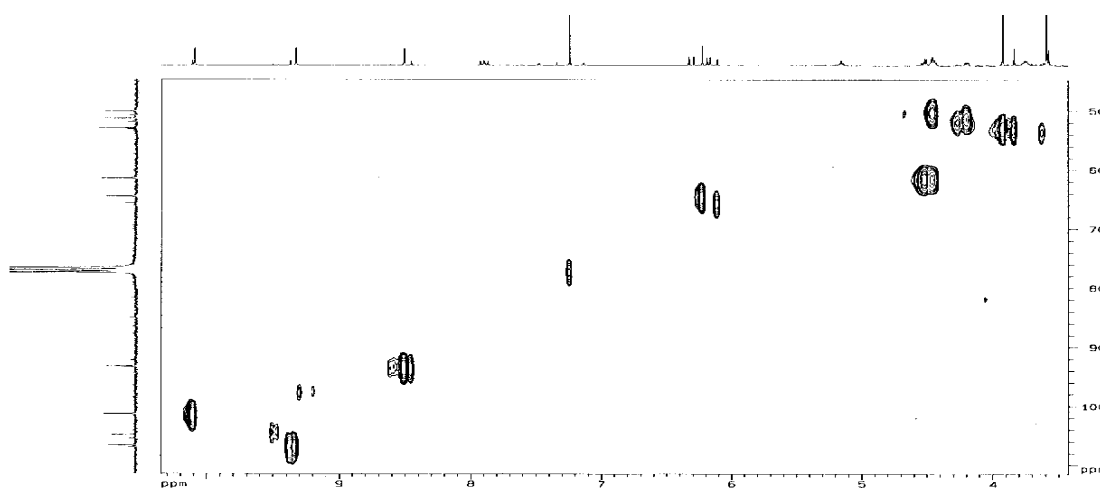
**Chart 204** NOESY spectrum of pheophytin b (41)



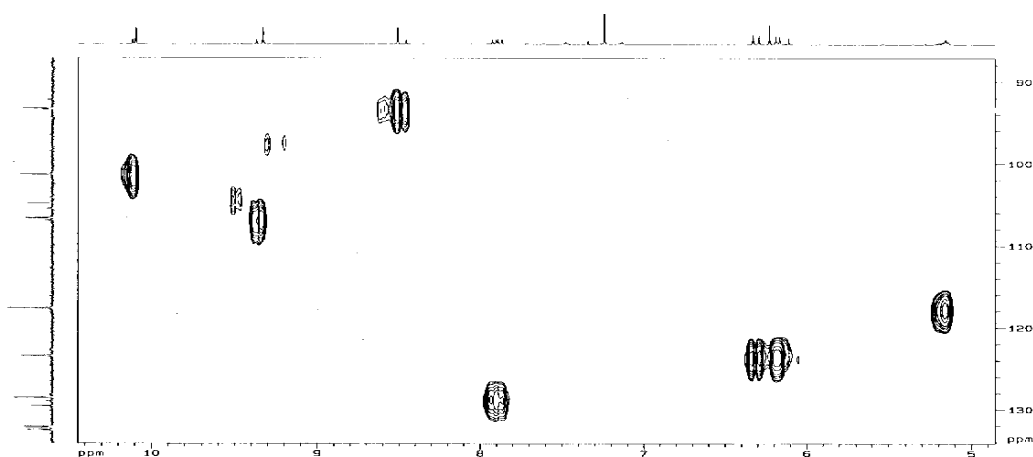
**Chart 205** HMBC spectrum of pheophytin b (41)



**Chart 206** HMQC spectrum of pheophytin b (A) (41)



**Chart 207** HMQC spectrum of pheophytin b (B) (41)



**Chart 208** HMQC spectrum of pheophytin b (C) (41)

## 十、Sterol 類化合物

Sterol 類化合物母核為 cyclopentano-perhydrophenantrene，種類繁多，其中植物固醇類廣存於植物體中，而麥角固醇類則常見於蕈類或菌類。在石斛中分離得到 ergosterol (21)、ergosterol peroxide (22)、phytosterol (campesterol, stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol) (10)和 stigmast-4-en-3-one (9)，連珠石斛和臺灣金線連均有分離到 phytosterol (campesterol, stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol) (10)。

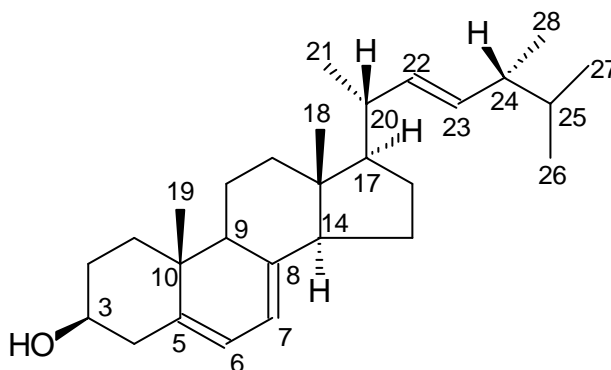
### Ergosterol (21) 化學結構的決定

本化合物為白色固體，TLC 以苯/乙酸乙酯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在  $R_f=0.41$  處呈藍色點。熔點測定為 155-157 $^{\circ}$ C。對 Liebermann-Bürchard 試劑呈陽性反應(藍紫色)，可知為固醇類化合物。

EIMS 光譜(Chart 209)顯示分子離子峰為  $m/z$  396。

氫譜(Chart 210)顯示高磁場區域具有 6 個甲基質子的吸收訊號，為固醇類化合物的特徵，分別為 0.63 (3H, *s*, H-18)、0.83 (3H, *d*,  $J=6.7$  Hz, H-26)、0.84 (3H, *d*,  $J=6.8$  Hz, H-27)、0.92 (3H, *d*,  $J=6.8$  Hz, H-28)、0.95 (3H, *s*, H-19)和 1.04 (3H, *d*,  $J=6.6$  Hz, H-21)，在 olefinic region 出現 4 個質子的吸收訊號，5.20 (2H, *m*)、5.39 (1H, *m*)和 5.58 (1H, *m*)，分別為 H-22、H-23、H-6 和 H-7 的吸收訊號，而 3.65 (1H, *m*)為 H-3 的吸收訊號。

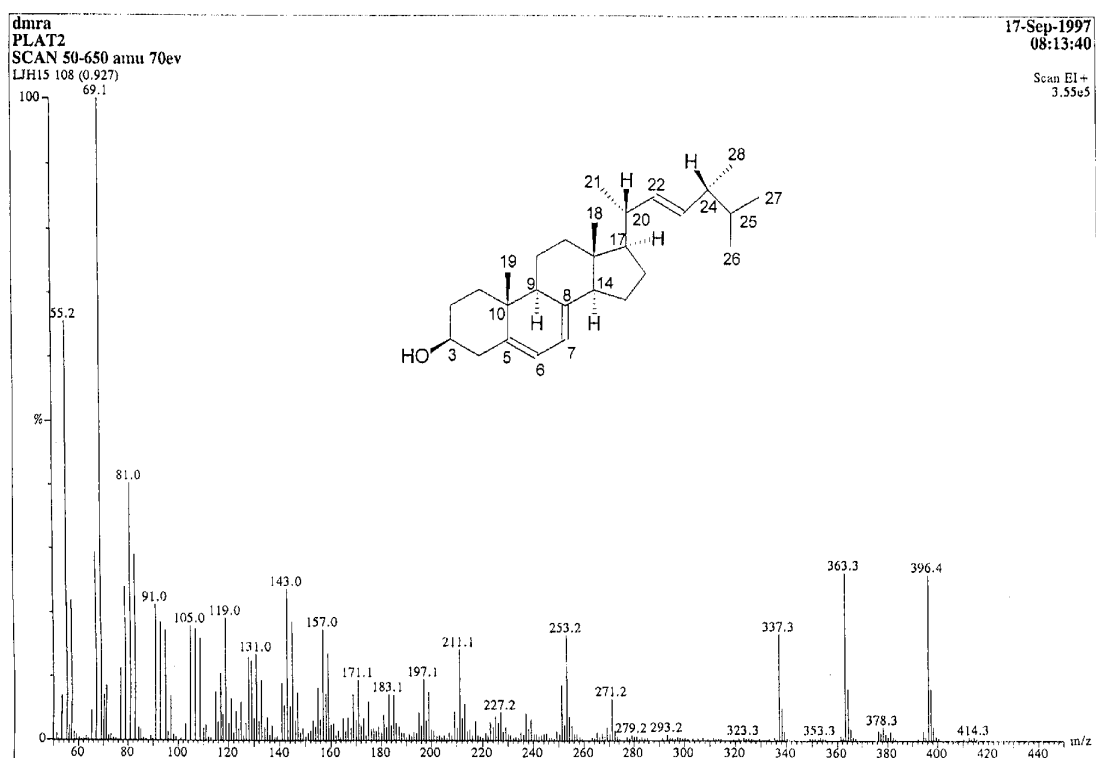
進一步與文獻值<sup>(191)</sup>比較(Table 39)，確認此化合物結構為 ergosta-5,7,22E-trien-3-ol，分子式為  $C_{28}H_{44}O$ ，又名 ergosterol，為 vitamin D<sub>2</sub> 的前驅物。其結構如下：



**Table 39.**  $^1\text{H-NMR}$  Data of ergosterol (**21**)

$^1\text{H}, J$ (Hz) <sup>a</sup>	$^1\text{H}, J$ (Hz) <sup>b</sup>
0.63 (s)	0.63 (3H, s, H-18)
0.83 (d, J=6.7)	0.82 (3H, d, J=6.4Hz, H-26)
0.84 (d, J=6.8)	0.83 (3H, d, J=6.4Hz, H-27)
0.92 (d, J=6.8)	0.92 (3H, d, J=6.0Hz, H-28)
0.95 (s)	0.95 (3H, s, H-19)
1.04 (d, J=6.6)	1.04 (3H, d, J=6.4Hz, H-21)
3.65 (m)	3.64 (1H, m, H-3 $\beta$ )
5.20 (m)	5.20 (2H, m, H-22,23)
5.39 (m)	5.39 (1H, m, H-6)
5.58 (m)	5.57 (1H, m, H-7)

a. 為本研究數據 (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); b. 為文獻值 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Chart 209** EIMS (70 eV) spectrum of ergosterol (**21**)

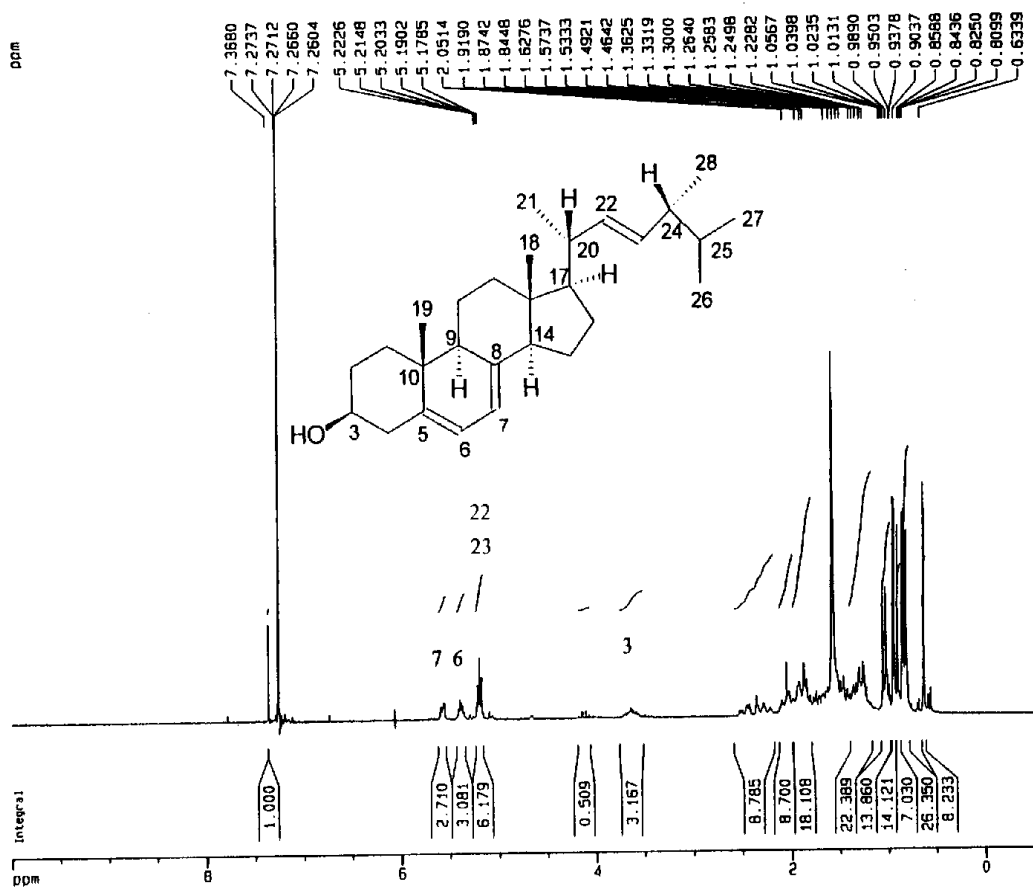


Chart 210  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) spectrum of ergosterol (**21**)

### Ergosterol peroxide (**22**) 化學結構的決定

本化合物為白色固體，TLC 以苯/乙酸乙酯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在  $R_f=0.41$  處呈藍色點。熔點測定為 177-179 $^{\circ}\text{C}$ 。對 Liebermann-Bürchard 試劑呈陽性反應(藍紫色)，可知為固醇類化合物。

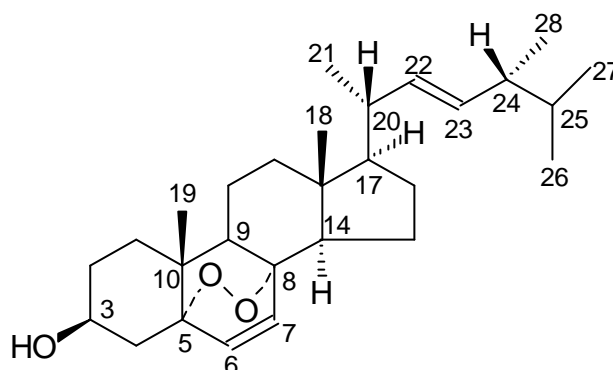
EIMS 光譜(Chart 211)顯示分子離子峰在  $m/z$  428，而其它離子斷裂類似麥角固醇(ergosterol)，分子量恰好比麥角固醇多 32，可能是結構上多了 2 個氧原子。

氫譜(Chart 212)顯示高磁場區域具有 6 個甲氧基質子的吸收訊號，為固醇類的特徵，分別為 0.78 (3H, *d*,  $J=6.7$  Hz)、0.79 (H, *s*)、0.84 (3H, *d*,  $J=6.9$  Hz)、0.86 (3H, *s*)、0.88 (3H, *d*,  $J=6.8$  Hz)和 0.97 (3H, *d*,  $J=6.6$  Hz)，而 5.16 (2H, *m*)為固醇類之 olefinic proton H-22 和 H-23 的吸收訊號，6.21 和 6.48 呈現雙裂峰型，耦合常數 8.5 Hz

為 H-6 和 H-7 互相耦合的吸收訊號，另外 3.94 (1H, *m*) 為 H-3 的吸收訊號。

碳譜(Chart 213)顯示有 28 個碳，其中 3 個 66.4、79.4 和 82.1 為帶氧之碳的吸收，定為 C-3、C-5 和 C-8，而在 olefinic region 出現 4 個 peak，130.7、132.3、135.2 和 135.4，分別為 C-7、C-23、C-22 和 C-6 的吸收訊號，剩下 21 個碳出現在較高磁場 12.8-56.2，則為此固醇的其它吸收訊號。

進一步將此化合物之光譜數據與文獻值<sup>(192)</sup>相比較(Table 40, 41)，其值相吻合，因此確認此化合物為 ergosterol peroxide，分子式為 C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>。其結構如下：



**Table 40.** <sup>13</sup>C-NMR Data of ergosterol peroxide (**22**)

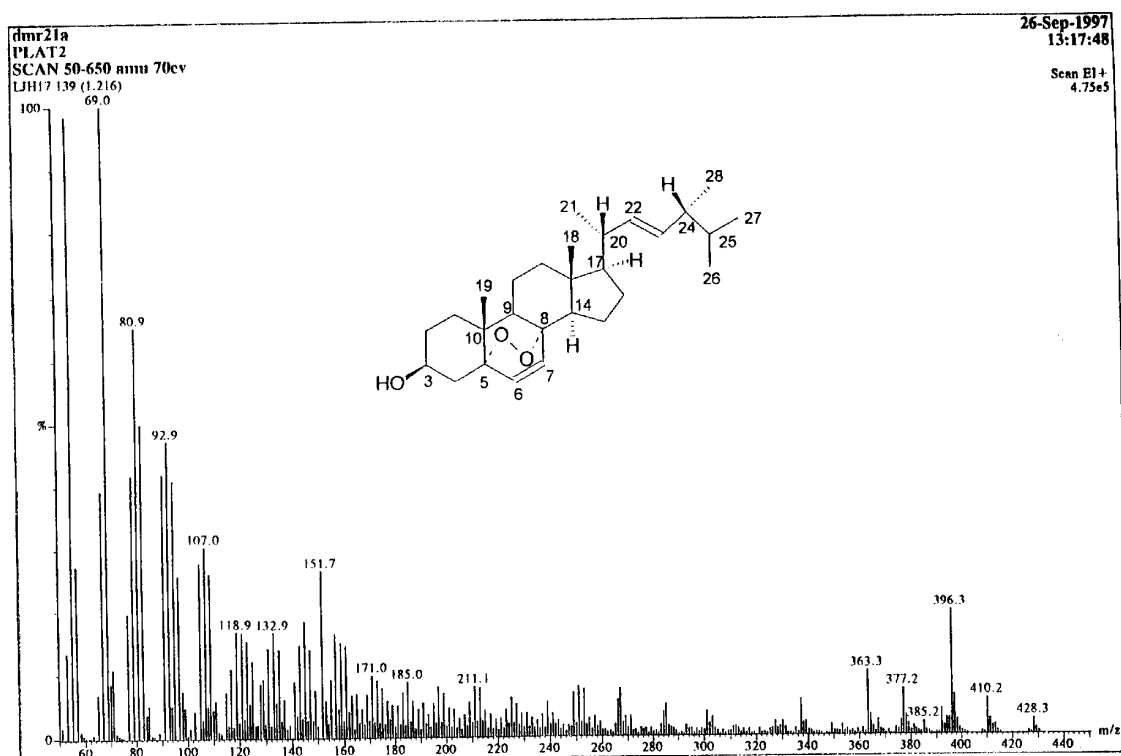
No. of C	<sup>13</sup> C <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C <sup>b</sup>	No. of C	<sup>13</sup> C <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C <sup>b</sup>
1	34.7	34.6	15	23.4	23.3
2	30.0	30.0	16	28.6	28.6
3	66.4	66.4	17	56.2	56.1
4	36.9	36.9	18	12.8	12.8
5	79.4	79.4	19	18.1	18.1
6	135.4	135.5	20	39.7	39.7
7	130.7	130.7	21	20.8	20.8
8	82.1	82.1	22	135.2	135.1
9	51.6	51.6	23	132.3	132.2
10	36.9	36.6	24	42.7	42.7
11	20.6	20.6	25	33.0	33.0
12	39.3	39.3	26	19.6	19.6
13	44.5	44.5	27	19.9	19.9
14	51.1	50.8	28	17.5	17.5

a. 為本研究數據 (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>); b. 為文獻值 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

**Table 41.**  $^1\text{H-NMR}$  Data of ergosterol peroxide (**22**)

$^1\text{H}, J$ (Hz) <sup>a</sup>	$^1\text{H}, J$ (Hz) <sup>b</sup>
0.78 ( <i>d</i> , 6.7)	0.80(3H, <i>d</i> , 7)
0.79 ( <i>s</i> )	0.81(3H, <i>s</i> )
0.84 ( <i>d</i> , 6.9)	0.82(3H, <i>d</i> , 7)
(0.86, <i>s</i> )	0.85(3H, <i>s</i> )
(0.88, <i>d</i> , 6.8)	0.88(3H, <i>d</i> , 7)
(0.97, <i>d</i> , 6.6)	0.98(3H, <i>d</i> , 7)
(2.11-1.06, <i>m</i> )	2.10-1.07(21H, <i>m</i> )
(3.94, <i>m</i> )	3.95(1H, <i>m</i> , H-3)
(5.16, <i>m</i> )	5.17(2H, <i>m</i> , H-22,23)
(6.21, <i>d</i> , 8.5)	6.23(1H, <i>d</i> , 9, H-6)
(6.48, <i>d</i> , 8.5)	6.48(1H, <i>d</i> , 9, H-7)

a. 為本研究數據 (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); b. 為文獻值 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

**Chart 211** EIMS (70 eV) spectrum of ergosterol peroxide (**22**)



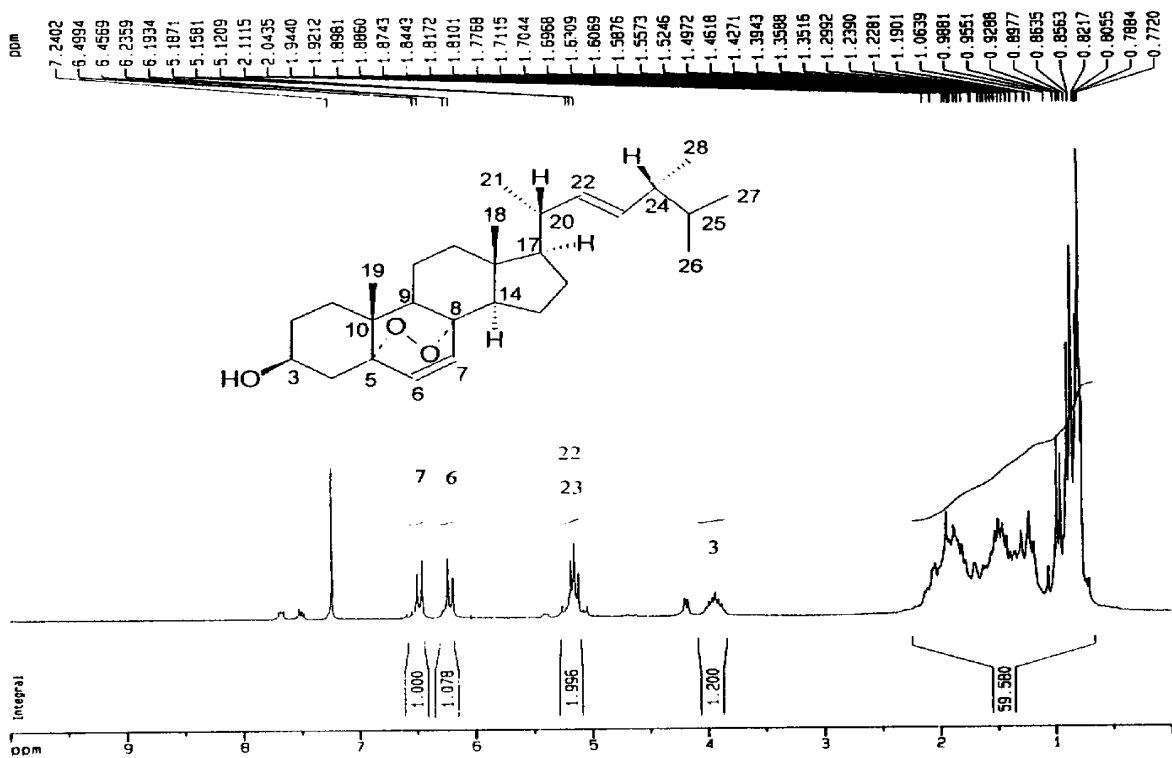


Chart 212  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) spectrum of ergosterol peroxide (22)

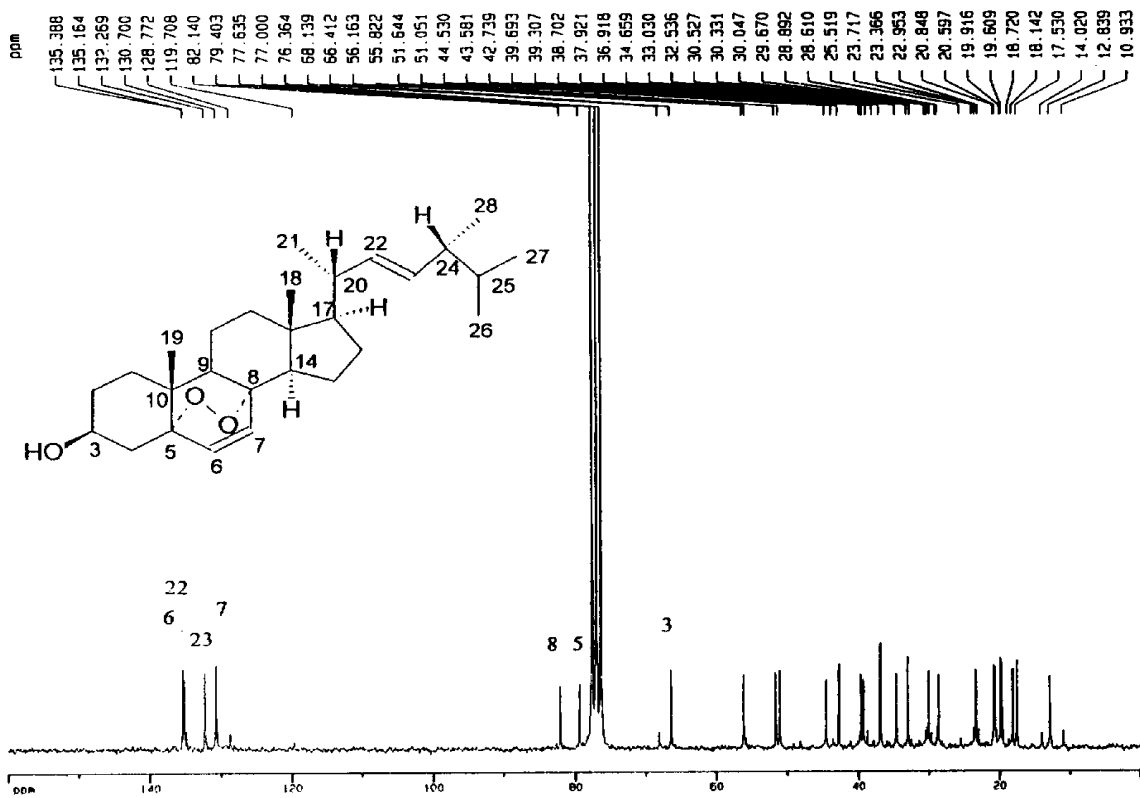


Chart 213  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) spectrum of ergosterol peroxide (22)

## Phytosterol (campesterol, stigmasterol, $\beta$ -sitosterol) (10)

### 化學結構的決定

本化合物經正己烷再結晶後，為白色針狀結晶，可溶於氯仿。TLC 以苯/乙酸乙酯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在  $R_f=0.41$  處呈紅色點。熔點測定為 138.3-140.2。對 Liebermann-Bürchard 試劑呈陽性反應(藍紫色)，可知為固醇類化合物。

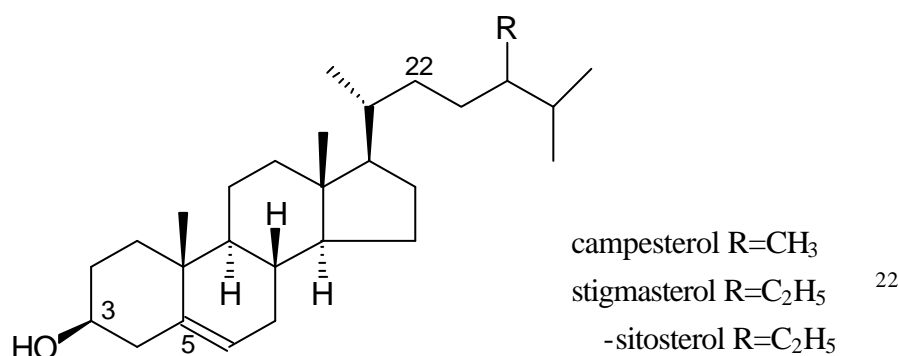
EIMS 光譜(Chart 214)顯示分子離子峰出現在  $m/z$  414 (33.5)、412 (16.5)、400 (6.7)。

IR 光譜(Chart 215)顯示在  $3417\text{ cm}^{-1}$  為氫氧基的吸收，其它吸收有 2940、2863、1460、1375 和  $1053\text{ cm}^{-1}$ 。

氫譜(Chart 216)顯示具有 6 個甲氧基質子，為固醇類的特徵，分別為 0.65 (3H, *s*, H-18)、0.80 (3H, *t*,  $J=6.7\text{ Hz}$ , H-29)、0.81 (3H, *d*,  $J=6.8\text{ Hz}$ , H-26)、0.81 (3H, *d*,  $J=6.8\text{ Hz}$ , H-27)、0.89 (3H, *d*,  $J=6.4\text{ Hz}$ , H-21)和 0.98 (3H, *s*, H-19)，而 5.32 (1H, *d*,  $J=5.1\text{ Hz}$ )為固醇類之 olefinic proton H-6 的吸收訊號，4.98 (1H, *dd*,  $J=15.2, 8.1\text{ Hz}$ ), 5.13 (1H, *dd*,  $J=15.2, 8.1\text{ Hz}$ )為固醇類中 stigmasterol<sup>22,23</sup> 的 olefinic proton 吸收訊號，另外 3.49 (1H, *m*)為 H-3 的吸收訊號。

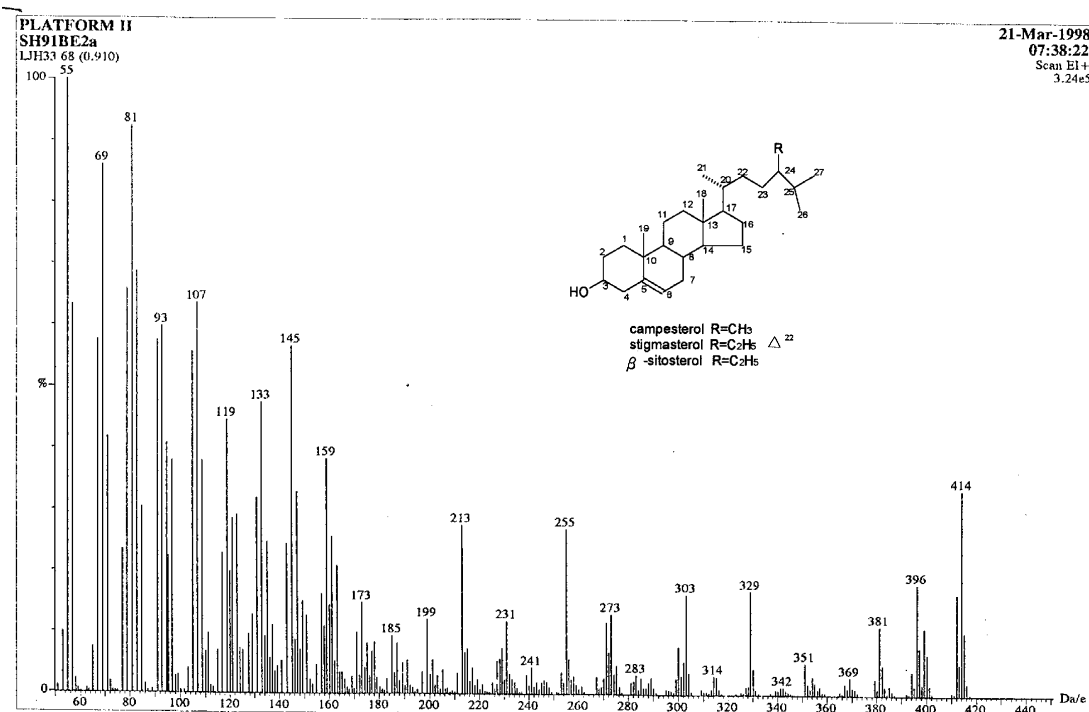
碳譜(Chart 217)顯示不只 29 個碳，可知此化合物並非單一化合物，在 140.7 和 121.7 為固醇類烯碳雙鍵之 C-5 和 C-6 的吸收訊號，而 138.3 和 129.2 則為固醇中 stigmasterol 之 C-22 和 C-23 的吸收訊號。

綜合上述資料(Table 42)並與文獻值<sup>(193)</sup>及標準品比對，得知此化合物為  $\beta$ -sitosterol stigmasterol 和 campesterol 三種植物固醇的混合物，分子式為  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$  和  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ 。其結構如下：



**Table 42.** NMR spectral data of phytosterol (**10**)

$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$
1	CH <sub>2</sub>	37.2	16	CH <sub>2</sub>	28.9
2	CH <sub>2</sub>	31.6	17	CH	56.0
3	CH 3.49 ( <i>m</i> )	71.8	18	CH <sub>3</sub> 0.65 ( <i>s</i> )	11.8
4	CH <sub>2</sub>	42.3	19	CH <sub>3</sub> 0.98 ( <i>s</i> )	19.4
5	C	140.7	20	CH	36.1
6	CH 5.32 ( <i>d</i> , 5.1)	121.7	21	CH <sub>3</sub> 0.89 ( <i>d</i> , 6.4)	18.8
7	CH <sub>2</sub>	31.9	22	CH <sub>2</sub> ; CH 4.98 ( <i>dd</i> , 15.2, 8.1)	33.9; 138.3
8	CH	31.9	23	CH <sub>2</sub> ; CH 5.13 ( <i>dd</i> , 15.2, 8.1)	26.0; 129.2
9	CH	50.1	24	CH	45.8
10	C	36.5	25	CH	29.1
11	CH <sub>2</sub>	21.1	26	CH <sub>3</sub> 0.81 ( <i>d</i> , 6.8)	19.0
12	CH <sub>2</sub>	39.7	27	CH <sub>3</sub> 0.81 ( <i>d</i> , 6.8)	19.8
13	C	40.5	28	CH <sub>2</sub>	23.0
14	CH	56.7	29	CH <sub>3</sub> 0.80 ( <i>t</i> , 6.7)	12.0
15	CH <sub>2</sub>	24.3			

**Chart 214** EIMS (70 eV) spectrum of phytosterol (**10**)

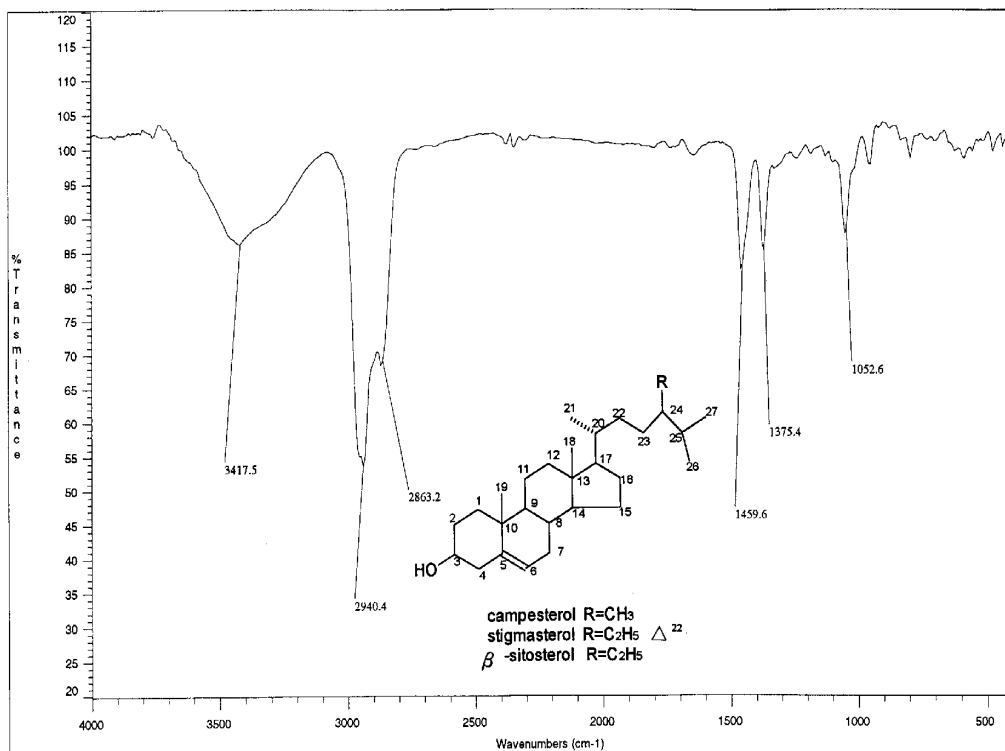


Chart 215 IR spectrum of phytosterol (10)

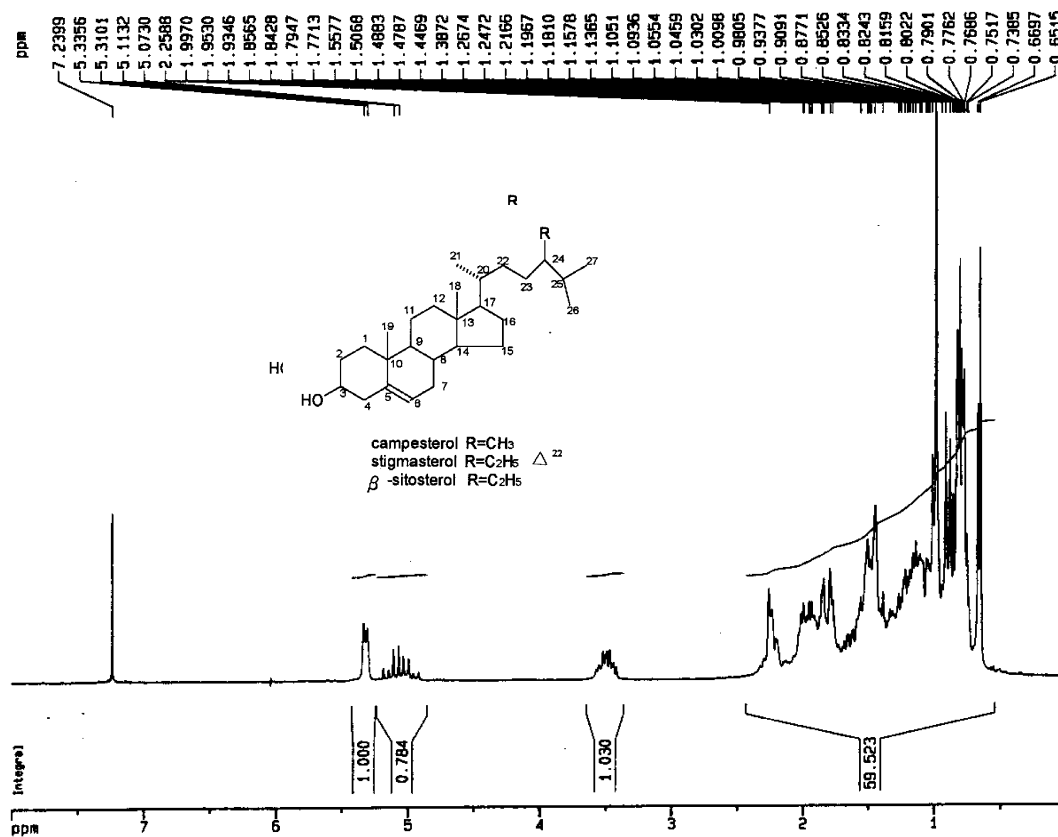


Chart 216 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) spectrum of phytosterol (10)

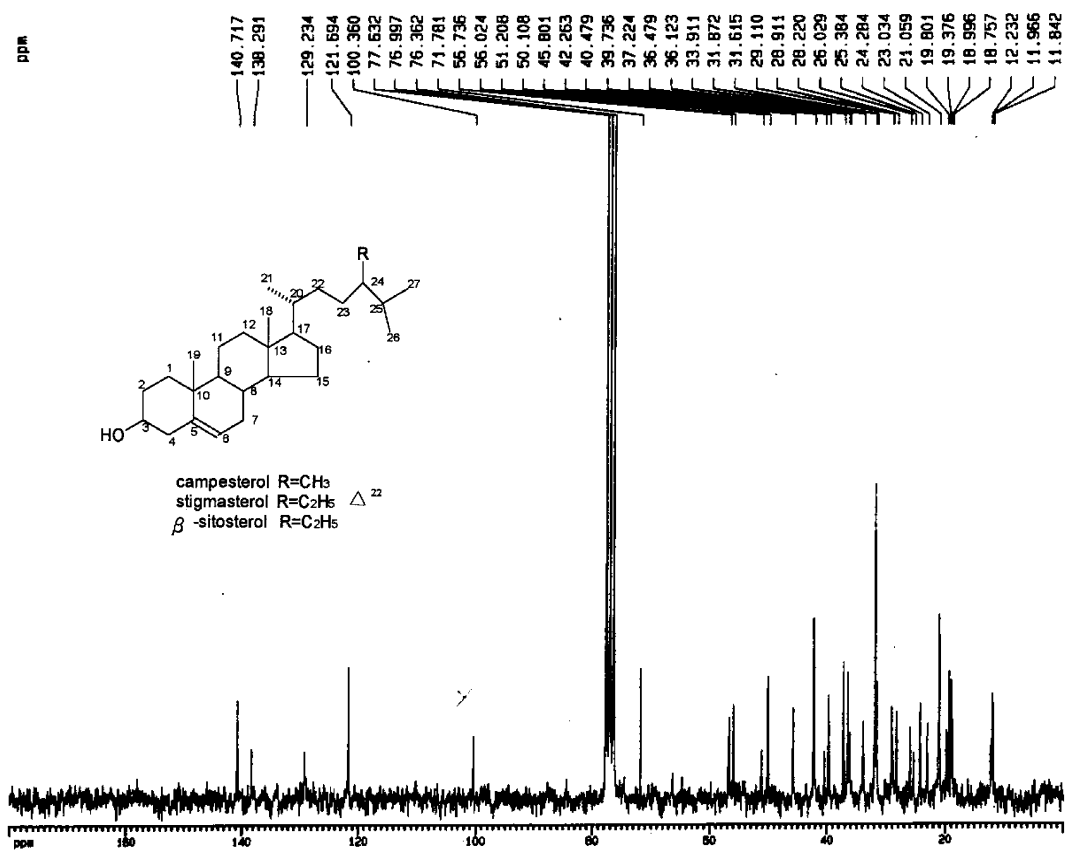


Chart 217  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) spectrum of phytosterol (10)

## Stigmast-4-en-3-one (9) 化學結構的決定

本化合物經正己烷再結晶後，為白色針狀結晶，可溶於氯仿。TLC 以苯/乙酸乙酯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在  $R_f=0.41$  處呈紅色。熔點測定為 87-89。對 Liebermann-Bürchard 試劑呈陽性反應(藍紫色)，可知為固醇類之骨架。

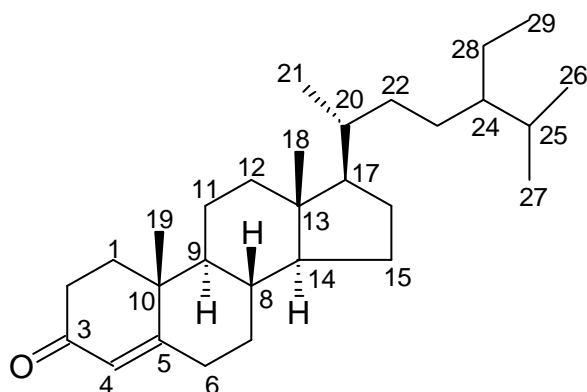
EIMS 圖譜(Chart 218)中，顯示分子量為 412，由主要斷裂片為  $m/z$  412 ( $M^+$ )、397 ( $M^+-CH_3$ )、289、229 和 124 來看，可知此化合物可能為 <sup>1</sup>-或 <sup>4</sup>-3-keto-steroids<sup>(191)</sup>。

IR 光譜(Chart 219)顯示在 2926, 2856  $cm^{-1}$  為飽和的碳氫的吸收，1677  $cm^{-1}$  為共軛酮基的吸收，1621  $cm^{-1}$  為 C=C 的吸收。UV 光譜(Chart 220)，在波長 246 nm ( $\log \epsilon$  4.20)為  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl 的吸收訊號。

氫譜(Chart 221)顯示有 6 個甲基之吸收訊號，0.68 (s, H-18)、0.78 (d,  $J=6.8$  Hz, H-27)、0.80 (d,  $J=6.8$  Hz, H-26)、0.81 (t,  $J=6.8$  Hz, H-29)、0.88 (d,  $J=6.5$  Hz, H-21)和 1.15 (s, H-19)，屬於 steroid 的 6 個甲基吸收訊號，與  $\alpha$ -sitosterol 之骨架類似；2.34 (m)為 H-2 之吸收訊號，5.70 (s)為不飽和雙鍵(unsaturated double bond)的質子(H-4)之吸收訊號，屬於 <sup>4</sup>-3-keto-steroids<sup>(194)</sup>。

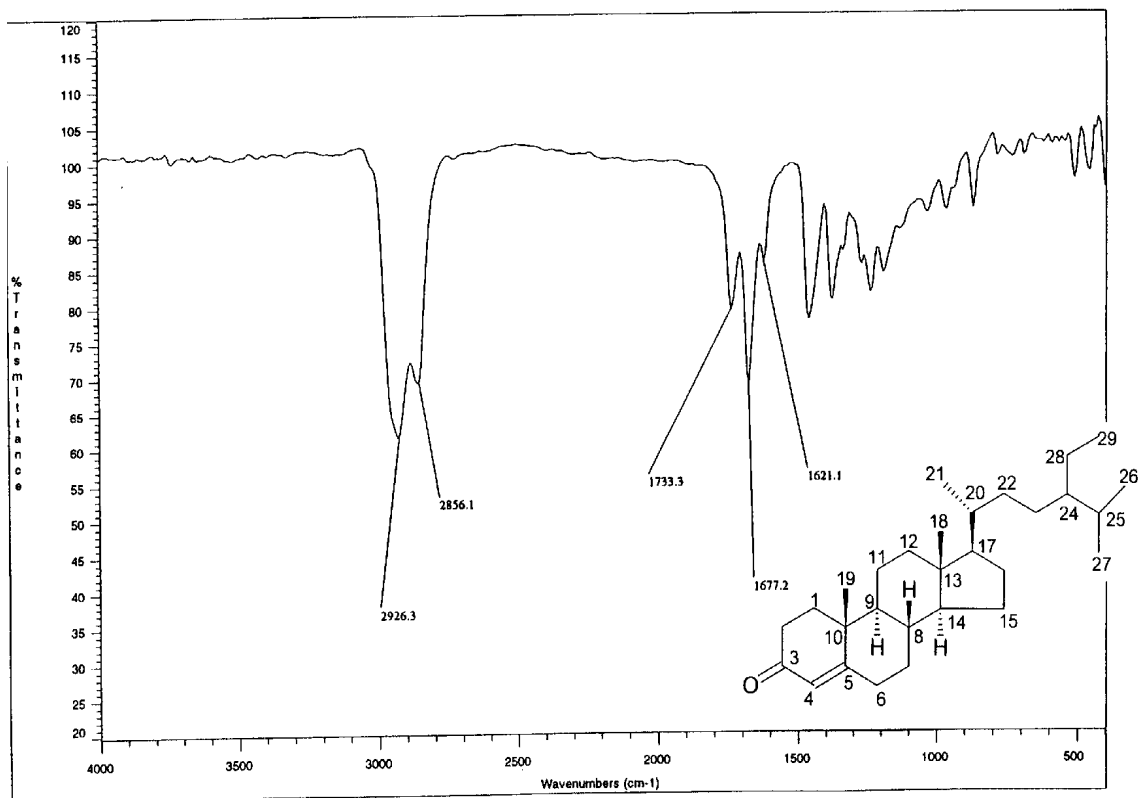
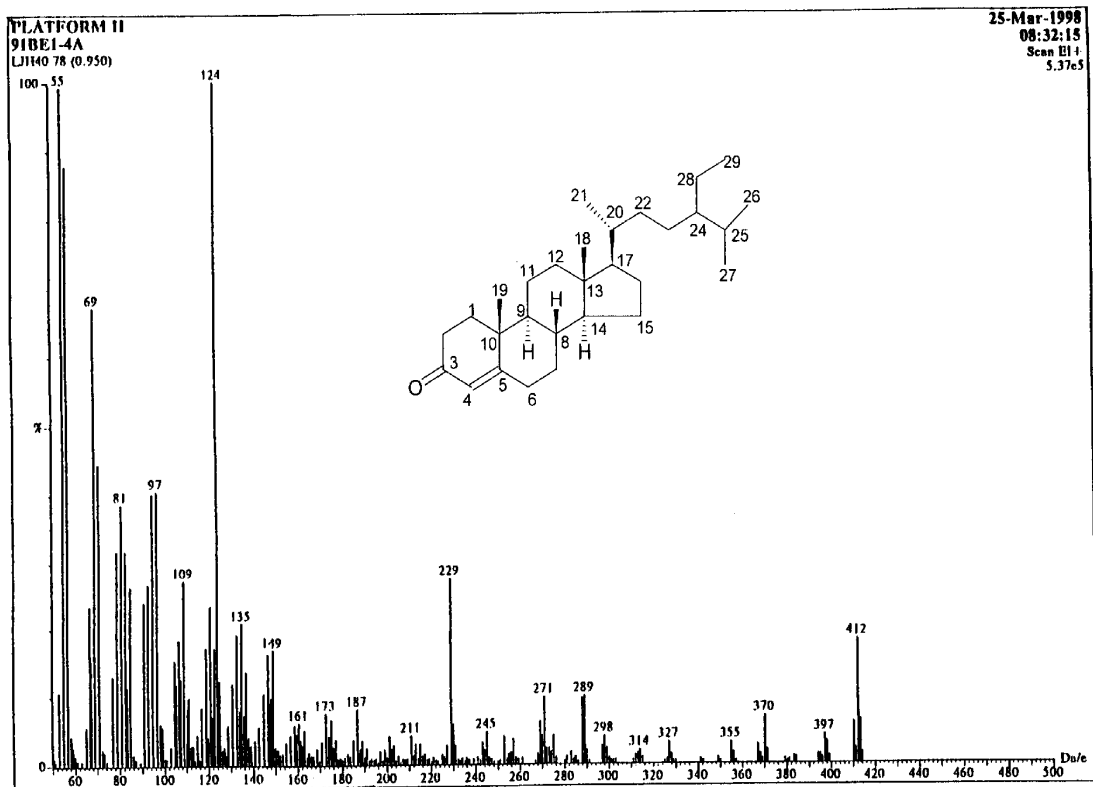
碳譜(Chart 222)及 DEPT(Chart 223)顯示，共有 29 個碳，其中包含 6 個 methyls (11.9, 12.0, 17.3, 18.6, 18.9 和 19.8), 11 個 methylenes (21.0, 23.0, 24.1, 26.0, 28.1, 32.0, 32.9, 33.8, 33.9, 35.6 和 39.5), 8 個 methines (29.0, 35.5, 36.0, 45.7, 53.7, 55.8, 55.9 和 123.6)和 4 個四級碳(38.5, 42.3, 171.7 和 199.6)。

經由上述資料(整理如 Table 43)與文獻值<sup>(195)</sup>，確定為 stigmast-4-en-3-one，分子式為  $C_{29}H_{48}O$ 。其結構如下：



**Table 43.** NMR Spectral Data of stigmast-4-en-3-one (9)

	<sup>13</sup> C-NMR(DEPT)	<sup>1</sup> H-NMR(mult, <i>J</i> )		<sup>13</sup> C-NMR(DEPT)	<sup>1</sup> H-NMR(mult, <i>J</i> )
C- 1	35.6(CH <sub>2</sub> )		C-16	28.1(CH <sub>2</sub> )	
C- 2	32.0(CH <sub>2</sub> )	2.34( <i>m</i> )	C-17	55.8(CH )	
C- 3	199.6(C )		C-18	11.9(CH <sub>3</sub> )	0.68( <i>s</i> )
C- 4	123.6(CH )	5.70( <i>s</i> )	C-19	17.3(CH <sub>3</sub> )	1.15( <i>s</i> )
C- 5	171.7(C )		C-20	36.0(CH )	
C- 6	33.8(CH <sub>2</sub> )		C-21	18.6(CH <sub>3</sub> )	0.88( <i>d</i> , 6.5 Hz)
C- 7	32.9(CH <sub>2</sub> )		C-22	33.9(CH <sub>2</sub> )	
C- 8	35.5(CH )		C-23	26.0(CH <sub>2</sub> )	
C- 9	53.7(CH )		C-24	45.7(CH )	
C-10	38.5(C )		C-25	29.0(CH )	
C-11	21.0(CH <sub>2</sub> )		C-26	19.8(CH <sub>3</sub> )	0.80( <i>d</i> , 6.8 Hz)
C-12	39.5(CH <sub>2</sub> )		C-27	18.9(CH <sub>3</sub> )	0.78( <i>d</i> , 6.8 Hz)
C-13	42.3(C )		C-28	23.0(CH <sub>2</sub> )	
C-14	55.9(CH )		C-29	12.0(CH <sub>3</sub> )	0.81( <i>t</i> , 6.8 Hz)
C-15	24.1(CH <sub>2</sub> )				





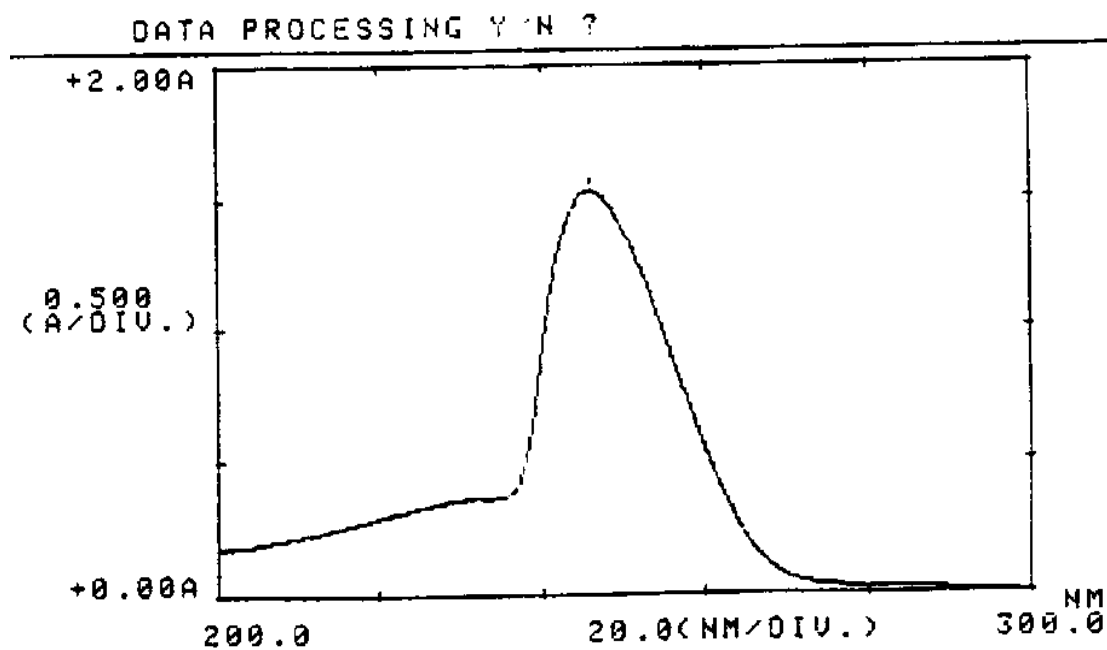


Chart 220 UV spectrum of stigmaster-4-en-3-one (9)

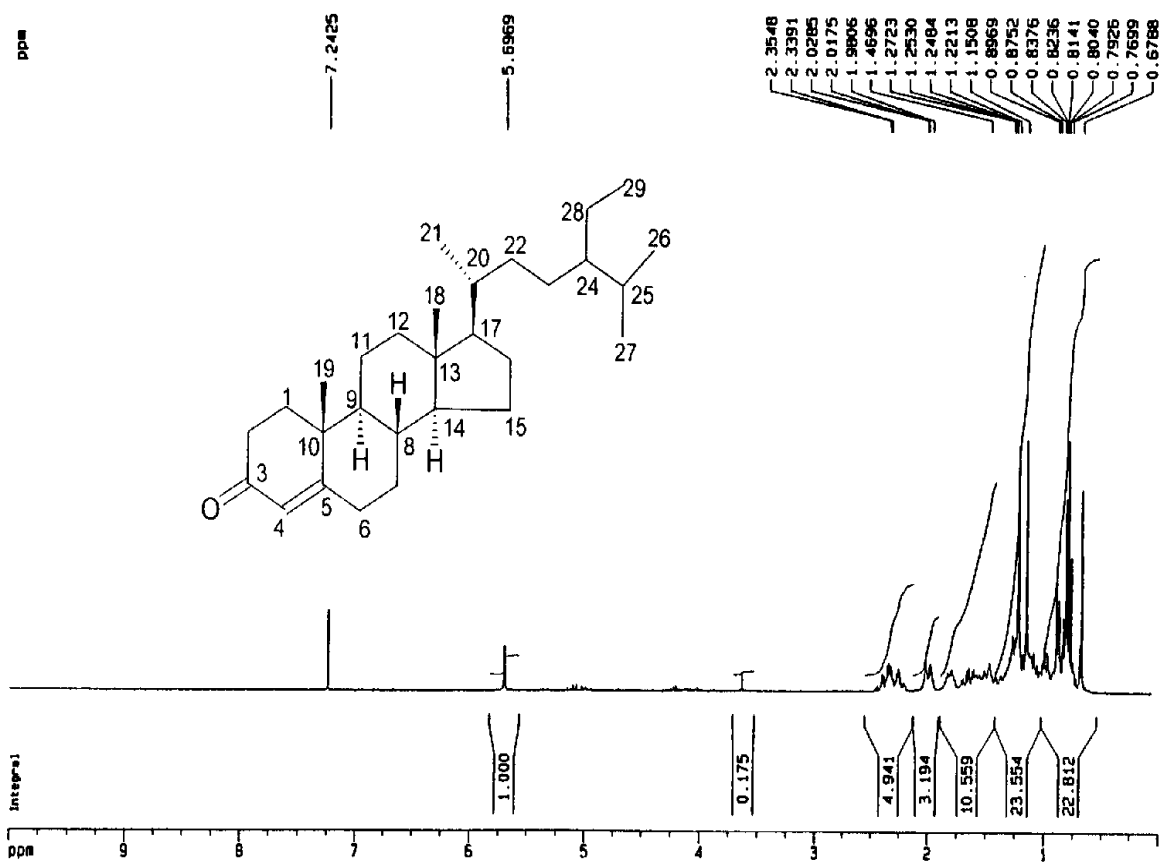


Chart 221  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) spectrum of stigmaster-4-en-3-one (9)

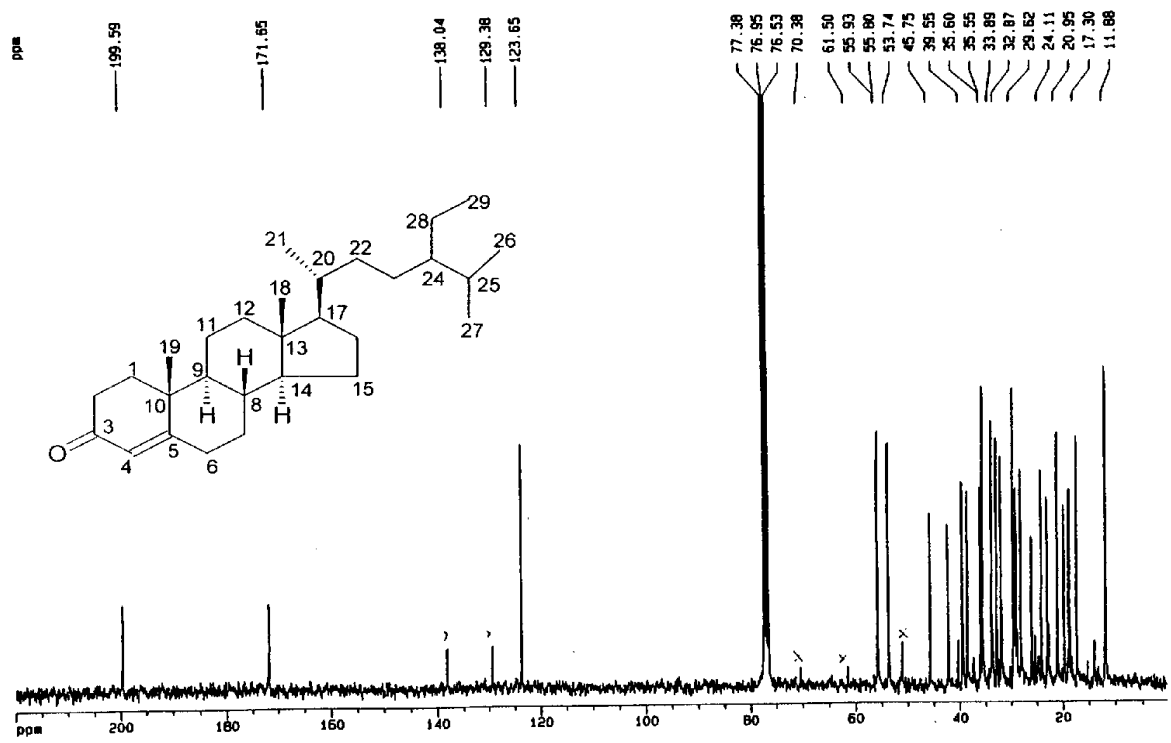


Chart 222  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) spectrum of stigmast-4-en-3-one (9)

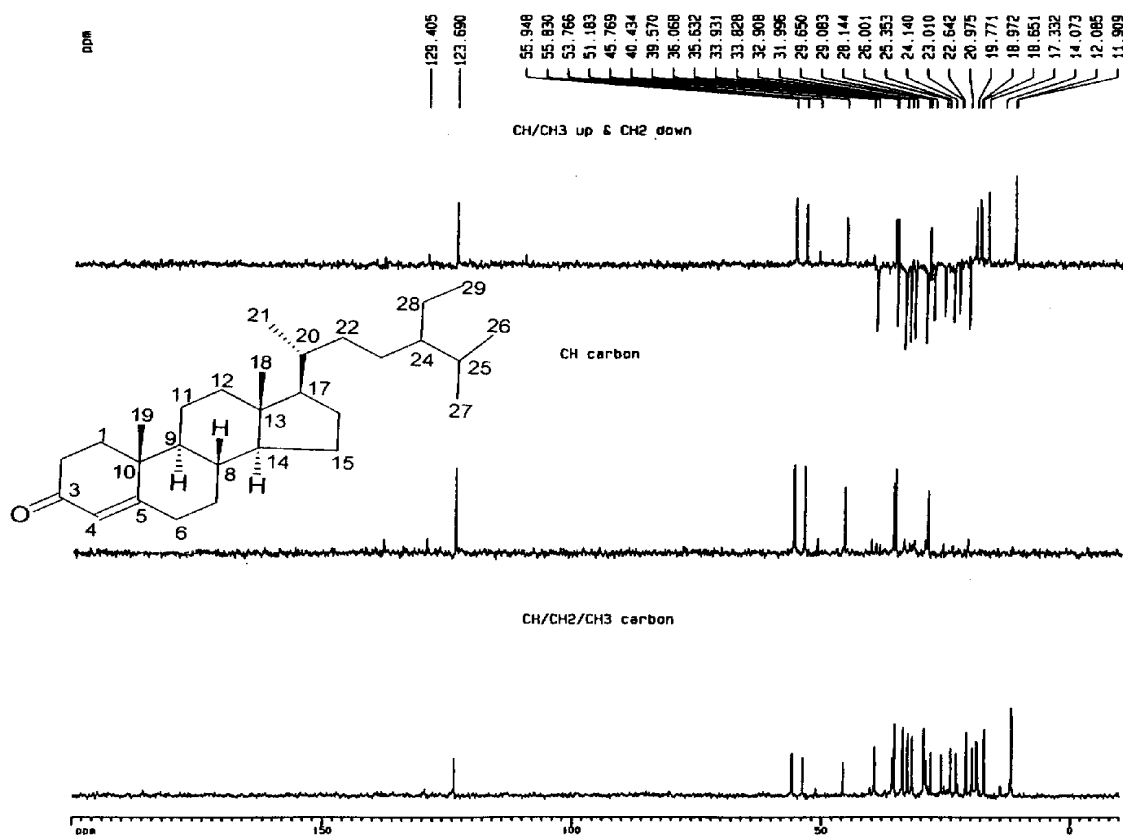


Chart 223 DEPT spectrum of stigmast-4-en-3-one (9)

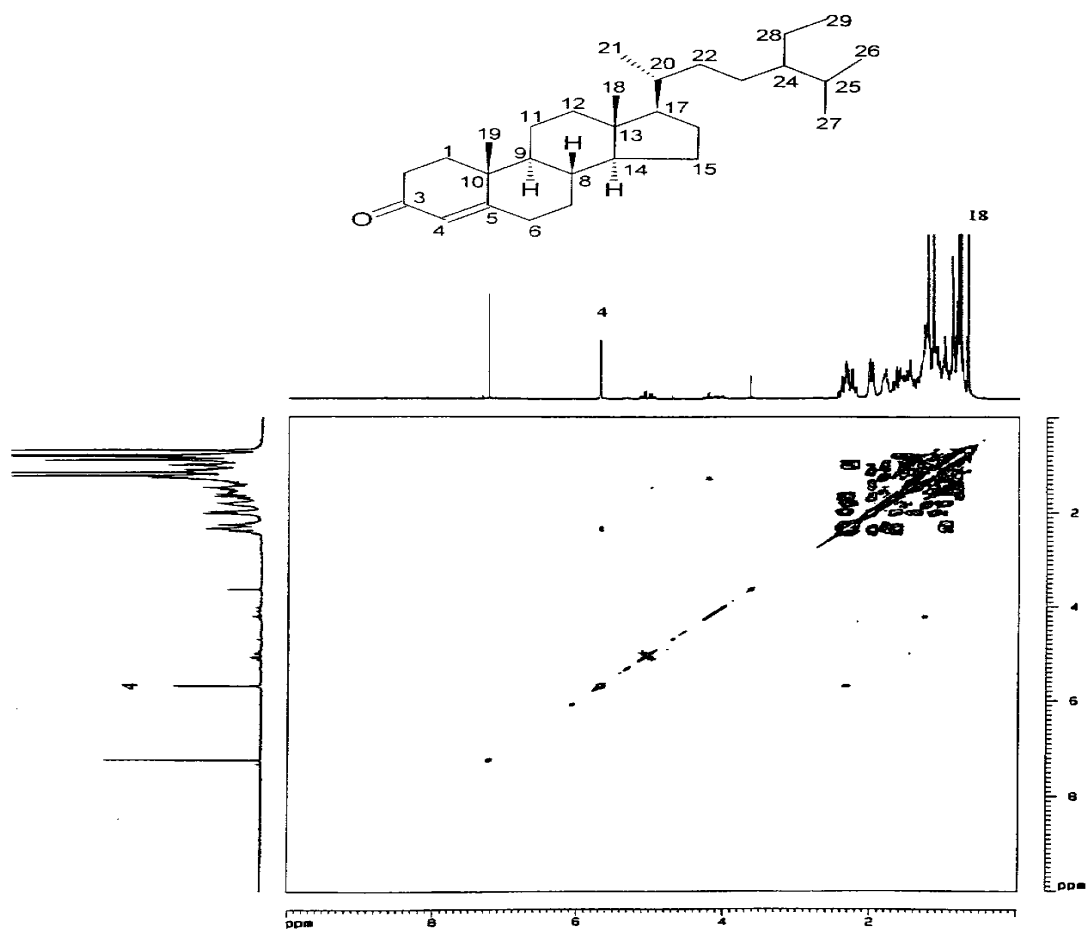


Chart 224  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of stigmast-4-en-3-one (9)

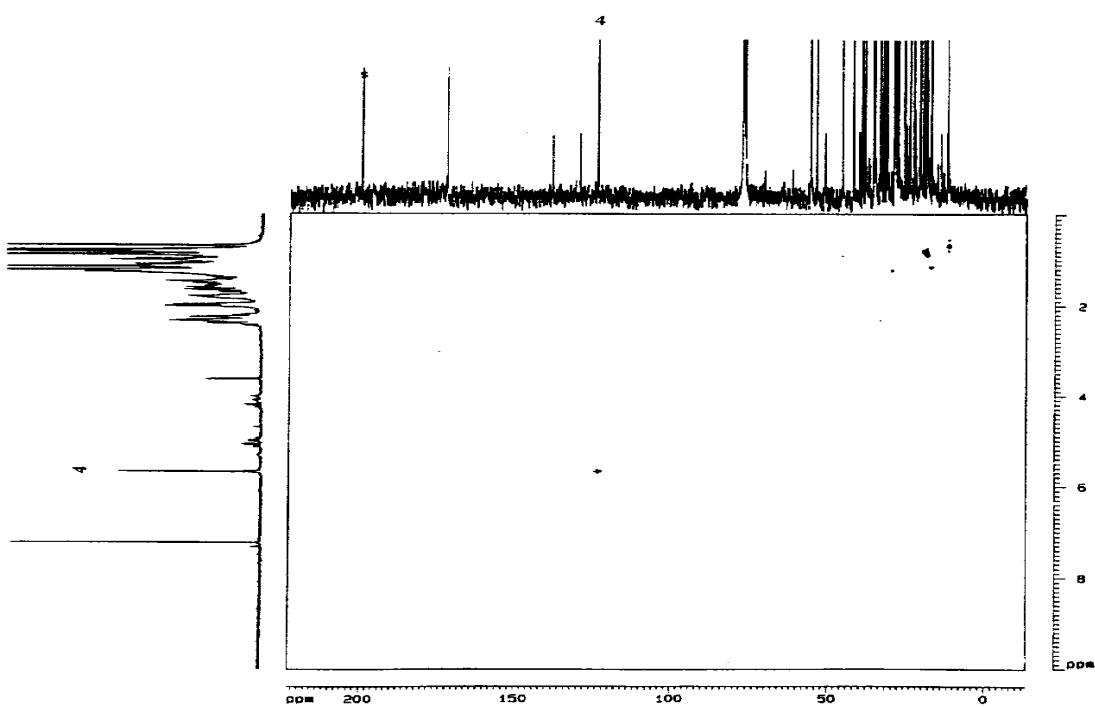


Chart 225  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of stigmast-4-en-3-one (9)