

# 中国藤黄属植物中吡酮类化合物研究进展

王丽萍<sup>1,2</sup> 付文卫<sup>1,2</sup> 谭红胜<sup>1,2</sup> 张洪<sup>1,2</sup> 徐宏喜<sup>1,2</sup>

(1 上海中医药大学中药学院, 上海, 201203; 2 中药创新药物研发上海高校工程研究中心, 上海, 201203)

**摘要** 吡酮类化合物是藤黄属植物中的主要特征成分, 具有多样的生物活性, 在中国藤黄属植物中广泛分布。由于氧化程度、取代基种类、数量和取代基位置的不同, 吡酮类化合物具有多样的结构类型。文章综述了中国藤黄属植物中吡酮类化合物的研究概况, 总结了该类化合物的分布、提取分离、结构分类、波谱学特征和生物合成途径。

**关键词** 藤黄属; 吡酮; 结构分类; 波谱特征; 生物合成途径

## Chemistry of Xanthenes Isolated from *Garcinia* Species in China

Wang Liping<sup>1,2</sup>, Fu Wenwei<sup>1,2</sup>, Tan Hongsheng<sup>1,2</sup>, Zhang Hong<sup>1,2</sup>, Xu Hongxi<sup>1,2</sup>

(1 School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2 Engineering Research Center of Shanghai Colleges for TCM New Drug Discovery, Shanghai 201203, China)

**Abstract** Xanthenes are one of the biggest classes of natural compounds in *Garcinia* species with various biological activities and are subdivided according to the degree of oxygenation and different substituted positions. This review focuses on the distribution, isolation, structural classification, spectral characteristics and biosynthesis pathway of xanthenes isolated from *Garcinia* species in China.

**Key Words** *Garcinia* species; Xanthone; Structural classification; Spectral characteristics; Biosynthesis pathway

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1673-7202.2016.07.004

吡酮(xanthone)又称氧杂蒽酮、咕吨酮、苯骈色原酮或者二苯骈- $\gamma$ -吡喃酮等。对吡酮类化合物(xanthenes)的研究源于20世纪初期对色素的研究, 天然的吡酮类化合物在低等生物如真菌、地衣或细菌, 以及高等植物中均有广泛分布。目前已从超过44属122种的高等植物中分离得到过吡酮类化合物<sup>[1-2]</sup>, 但主要来源于藤黄科(Guttiferae)和龙胆科(Gentianaceae)植物<sup>[1]</sup>。吡酮类化合物具有广泛的生物活性, 如抗肿瘤、心血管保护、降血糖、抗氧化、抗菌、抗炎等<sup>[3-4]</sup>。近10年来, 我们对中国藤黄属植物的化学成分进行了较为系统的研究, 在此基础上, 对中国藤黄属植物中吡酮类化合物的分布、结构与分类、波谱特征、生物合成途径进行了较为系统的回顾。

## 1 中国藤黄属植物中吡酮类化合物的分布

迄今为止, 我们已对18种中国藤黄属植物开展了研究, 其中关于藤黄(*Garcinia hanburyi* Hook. f.)的研究内容另有综述文章论述, 我们从另外17种植物中共分离得到吡酮类化合物363个, 如表1所示。这17种植物包括大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus* Hook. f. ex T. Anders.)<sup>[5-18]</sup>, 菲岛福木(*Garcinia sub-*

*elliptica* Merr.)<sup>[19-31]</sup>, 木竹子(*Garcinia multiflora* Champ. ex Benth.)<sup>[32-34]</sup>, 云南藤黄(*Garcinia yunnanensis* H. H. Hu.)<sup>[35]</sup>, 大果藤黄(*Garcinia pedunculata* Roxb.)<sup>[36-38]</sup>, 版纳藤黄(*Garcinia xipshuanbanensis* Y. H. Li.)<sup>[12, 39-41]</sup>, 莽吉柿(*Garcinia mangostana* Linn.)<sup>[42-56]</sup>, 大苞藤黄(*Garcinia bracteata* C. Y. Wu ex Y. H. L.)<sup>[57-64]</sup>, 金丝李(*Garcinia paucineris* Chun et F. C. How.)<sup>[65-67]</sup>, 怒江藤黄(*Garcinia nujiangensis* C. Y. Wu et Y. H. Li.)<sup>[71-89]</sup>, 岭南山竹子(*Garcinia oblongifolia* Champ. ex Benth.)<sup>[90-92]</sup>, 单花山竹子(*Garcinia oligantha* Merr.)<sup>[93-96]</sup>, 山木瓜(*Garcinia esculenta* Y. H. Li.)<sup>[95-98]</sup>, 双籽藤黄(*Garcinia tetralata* C. Y. Wu ex Y. H. Li.)<sup>[99-101]</sup>, 长裂藤黄(*Garcinia lancilimba* C. Y. Wu ex Y. H. Li.)<sup>[102-104]</sup>, 兰屿福木(*Garcinia linii* C. E. Chang.)<sup>[105-106]</sup>。具体分布情况见表1。

## 2 藤黄属植物中吡酮类化合物的结构与分类

吡酮类化合物具有苯骈- $\gamma$ -吡喃酮环的基本骨架, 依据A环上饱和程度的不同, 可将母核分为1-6型<sup>[107]</sup>, 其母核上具有多样的取代基结构及不同的取代模式。从中国藤黄属植物中分离得到吡酮类化

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(编号: 81130069); 国家自然科学基金面上项目(编号: 81173485)

作者简介: 王丽萍(1991.04—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药活性成分研究, E-mail: maxine\_wlp0411@163.com

通信作者: 徐宏喜(1961.07—), 男, 博士, 教授, 院长, 研究方向: 中药活性成分及药理作用机制研究, E-mail: xuhongxi88@gmail.com

表1 中国藤黄属植物中的吡酮类化合物的分布

分类	化学成分	物种
二取代的吡酮类化合物	Euxanthone(1)	大叶藤黄,菲岛福木,木竹子,兰屿福木,长裂藤黄,莽吉柿,大苞藤黄,云树,岭南山竹子,双籽藤黄
	1,5-Dihydroxyxanthone(2)	大叶藤黄,兰屿福木
	5-Hydroxy-1-methoxyxanthone(3)	兰屿福木
	1,4-Dihydroxyxanthone(4)	大苞藤黄
	1,6-Dihydroxyxanthone(5)	云树
三取代的吡酮类化合物	Mesuxanthone A(6)	大叶藤黄,兰屿福木,大苞藤黄
	2,5-Dihydroxy-1-methoxyxanthone(7)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄
	1,2,5-Trihydroxyxanthone(8)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄,双籽藤黄
	Subelliptenone G(9)	大叶藤黄,菲岛福木,双籽藤黄
	Buchanaxanthone(10)	莽吉柿,双籽藤黄,兰屿福木
	Gentisein(11)	版纳藤黄,莽吉柿,大苞藤黄
	3-Hydroxy-1,5-dimethoxyxanthone(12)	大苞藤黄
	1,3,5-Trihydroxyxanthone(13)	大苞藤黄
	Leiaxanthone(14)	岭南山竹子
	1,6,7-Trihydroxyxanthone(15)	长裂藤黄
	Mesuxanthone B(16)	长裂藤黄
	1,5-Dihydroxy-6-methoxyxanthone(17)	兰屿福木
	Gentisine(18)	兰屿福木
	1,6-Dihydroxy-7-methoxyxanthone(19)	兰屿福木
四取代的吡酮类化合物	1,3,5,7-Tetrahydroxyxanthone(20)	大叶藤黄,大果藤黄
	Garcinenone H(21)	大叶藤黄,大苞藤黄
	Garcinenone J(22)	大叶藤黄
	1,2-Dihydroxy-6,8-dimethoxyxanthone(23)	大叶藤黄
	2,6-Dihydroxy-1,5-dimethoxyxanthone(24)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄
	6-Hydroxy-1,2,5-trimethoxyxanthone(25)	大叶藤黄
	Alloathyriol(26)	大叶藤黄,长裂藤黄
	1,4,6-Trihydroxy-5-methoxyxanthone(27)	大叶藤黄
	1,2-Dihydroxy-5,6-dimethoxyxanthone(28)	大叶藤黄,菲岛福木
	1,6-Dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone(29)	木竹子
	Norathyriol(30)	木竹子,大果藤黄,莽吉柿,大苞藤黄,岭南山竹子,山木瓜,云树
	BR-xanthone B(31)	莽吉柿
	Xanthorin(32)	莽吉柿
	1,3,7-Trihydroxy-2-methoxyxanthone(33)	莽吉柿
	1,4,5,6-Tetrahydroxyxanthone(34)	大苞藤黄
	1,3,5,6-Tetrahydroxyxanthone(35)	大苞藤黄
	1,3,5-Trihydroxy-6-methoxyxanthone(36)	云树
	1,6-Dihydroxy-3,5-dimethoxyxanthone(37)	长裂藤黄
	1,6-Dihydroxy-5,7-dimethoxyxanthone(38)	兰屿福木
	Chiratal(39)	大苞藤黄
1,4-Dihydroxy-5,6-dimethoxyxanthone(40)	大苞藤黄,双籽藤黄	
五取代的吡酮类化合物	3,8-Dihydroxy-2,4,6-trimethoxyxanthone(41)	木竹子,兰屿福木,多花山竹子
	Garcihombronone C(42)	岭南山竹子
	1,5,6-Trihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone(43)	云树
二取代的异戊烯基吡酮类化合物	2,8-Di-(3-methylbut-2-enyl)-7-carboxy-1,3-dihydroxyxanthone(44)	莽吉柿
	Paucinervin E(45)	金丝李
	Paucinervin F(46)	金丝李
	Paucinervin G(47)	金丝李
	Methyl 6-(2-acetoxyethyl)-4,8-dihydroxy-9-oxo-9H-xanthen-1-carboxylate(48)	单花山竹子
	Oliganthin G(49)	单花山竹子

表 1 中国藤黄属植物中的吡喃类化合物的分布(续)

分类	化学成分	物种
单异戊烯基取代的 三氧化吡喃类化合 物	12b-Hydroxy-des-D-garcigerrin A(50)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄,木竹子
	Garcinenone K(51)	大叶藤黄
	1-O-Methylglobuxanthone(52)	大叶藤黄
	Globuxanthone(53)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄
	6-Deoxyjacareubin(54)	大叶藤黄,大苞藤黄,双籽藤黄,怒江藤黄,长裂藤黄
	6-Deoxyisojacareubin(55)	大叶藤黄,大苞藤黄,双籽藤黄
	1,4-Dihydroxy-6',6'-dimethylpyrano(2',3':5,6)xanthone(56)	大叶藤黄
	Garciniaxanthone C(57)	菲岛福木
	Garciniaxanthone G(58)	菲岛福木
	Rheediachromenoxanthone(59)	木竹子,兰屿福木,岭南山竹子
	1,5-Dihydroxy-3-methoxy-4-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(60)	大果藤黄
	Osajaxanthone(61)	版纳藤黄,山木瓜,金丝李,版纳藤黄
	Gudraxanthone(62)	莽吉柿
	1,7-Dihydroxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-3-methoxyxanthone(63)	莽吉柿
	1,6-Dihydroxy-3-methoxy-2-(3-methyl-2-butenyl)xanthone(64)	莽吉柿
	Mangosharin(65)	莽吉柿
	2,8-Dihydroxy-6-methoxy-5-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(66)	莽吉柿
	1,3,7-Trihydroxy-2-prenylxanthone(67)	莽吉柿,金丝李,山木瓜,大苞藤黄,岭南山竹子
	Oliganthin E(68)	单花山竹子
	Oiganthin F(69)	单花山竹子
(S)-1,8-Dihydroxy-4-(1-hydroxy-3-oxobutyl)-3-methoxy-9H-xanthen-9-one(70)	单花山竹子	
3,5,8-Trihydroxy-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2H,6H-pyrano <sup>[3,2-b]</sup> -xanthen-6-one(71)	山木瓜	
6,11-Dihydroxy-2,2-dimethyl-pyrano <sup>[3,2-c]</sup> xanthen-7(2H)-one(72)	双籽藤黄	
Linixanthone B(73)	兰屿福木	
Linixanthone C(74)	兰屿福木	
Globulixanthone D(75)	兰屿福木	
二异戊烯基取代的 三氧化吡喃类化合 物	Garcinexanthone E(76)	大叶藤黄
	Xanthochymone B(77)	大叶藤黄
	Ananixanthone(78)	大叶藤黄,金丝李,单花山竹子
	Garciniaxanthone A(79)	菲岛福木,木竹子
	Garciniaxanthone B(80)	菲岛福木,木竹子
	Garciniaxanthone D(81)	菲岛福木
	Garciniaxanthone F(82)	菲岛福木
	1,3,8-Trihydroxy-2-(3-methyl-2-butenyl)-4-(3-hydroxy-3-methylbutanoyl)-xanthone(83)	莽吉柿
	1,3,7-Trihydroxy-2-(3-methyl-2-butenyl)-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-xanthone(84)	莽吉柿
	1,3,7-Trihydroxy-2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)xanthone(85)	莽吉柿
	2,7-Di-(3-methylbut-2-enyl)-1,3,8-Trihydroxy-4-methylxanthone(86)	莽吉柿
	8-Deoxygartanin(87)	莽吉柿
	Allanxanthone A(88)	莽吉柿
	Cudraxanthone G(89)	莽吉柿,金丝李
	6-Deoxy- $\gamma$ -mangostin(90)	莽吉柿
	Garcinone A(91)	莽吉柿
	6-Deoxy-7-demethylmangostanin(92)	莽吉柿
	Mangoxanthone(93)	莽吉柿
	Mangaxanthone A(94)	莽吉柿
	Calabaxanthone(95)	莽吉柿
Demethylcalabaxanthone(96)	莽吉柿	
Trapezifolixanthone(97)	莽吉柿	
Thwaitesixanthone(98)	莽吉柿	
Cudraxanthone Q(99)	大苞藤黄	
Merguenone(100)	金丝李,单花山竹子	
Nigrolineaxanthone K(101)	金丝李	
1,3-Dihydroxy-6-methoxy-2,4-bis(3-methyl-2-buten-1-yl)-9H-xanthen-9-one(102)	单花山竹子	
Toxyloxanthone A(103)	双籽藤黄	
含有 C10 取代的 三氧化吡喃类化合 物	Mangostinone(104)	版纳藤黄,莽吉柿,云树
	Fuscaxanthone F(105)	云树
	Cowanol(106)	云树

表1 中国藤黄属植物中的吡喃类化合物的分布(续)

分类	化学成分	物种
单异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物	Symphoxanthone(107)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄
	1-O-Methylsymphoxanthone(108)	大叶藤黄,菲岛福木,大苞藤黄
	1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone(109)	大叶藤黄
	1,4,5,6-Tetrahydroxy-7-prenylxanthone(110)	大叶藤黄,大苞藤黄
	1,2,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-(3-methylbut-2-enyl)xanthone(111)	大叶藤黄
	Xanthochymone A(112)	大叶藤黄
	Xanthochymone C(113)	大叶藤黄
	1,2,5,6-Tetrahydroxy-7-geranylxanthone(114)	大叶藤黄
	1,3,5,6-Tetrahydroxy-7-geranylxanthone(115)	大叶藤黄
	Atroviridin(116)	大叶藤黄
	Garcinexanthone A(117)	大叶藤黄
	Garcinexanthone B(118)	大叶藤黄,大苞藤黄,双籽藤黄
	Garcinexanthone C(119)	大叶藤黄
	Garcinexanthone F(120)	大叶藤黄
	Garciniaxanthone H(121)	大叶藤黄,大苞藤黄,双籽藤黄,菲岛福木
	Garcinenone A(122)	大叶藤黄,金丝李,云树,岭南山竹子
	Garcinenone X(123)	大叶藤黄
	Jacareubin(124)	大叶藤黄
	Toxyloxanthone B(125)	大叶藤黄,山木瓜
	1,6-O-dimethylsymphoxanthone(126)	菲岛福木
	Subelliptenone C(127)	菲岛福木
	Subelliptenone D(128)	菲岛福木
	Subelliptenone F(129)	菲岛福木
	Pedunxanthone A(130)	大果藤黄
	Dulxanthone A(131)	大果藤黄,云树,双籽藤黄,长裂藤黄
	Garbogiol(132)	大果藤黄,莽吉柿
	1,3,5,6-Tetrahydroxy-2-prenylxanthone(133)	版纳藤黄
	1,3,6,7-Tetrahydroxy-8-prenylxanthone(134)	版纳藤黄
	Isojacareubin(135)	版纳藤黄,长裂藤黄,怒江藤黄
	Cowagarcinone B(136)	莽吉柿,云树
	Xanthone 1(137)	莽吉柿
	Xanthone 2(138)	莽吉柿
	Xanthone 3(139)	莽吉柿
	Dulxanthone D(140)	莽吉柿
	1,5,8-Trihydroxy-3-methoxy-2-(3-methyl-2-butenyl)xanthone(141)	莽吉柿
	Cowaxanthone A(142)	莽吉柿,云树
	Garcimangostanol(143)	莽吉柿
	Isocudranixanthone A(144)	莽吉柿
	Oxoethylmangostine(145)	莽吉柿
	Garcimangosxanthone A(146)	莽吉柿
	Garciniafuran(147)	莽吉柿
	1,6-Dihydroxy-3,7-dimethoxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(148)	莽吉柿
	1,3,5-trihydroxy-13,13-dimethyl-2H-pyran <sup>[7,6-b]</sup> xanthone(149)	莽吉柿,岭南山竹子
	Forbexanthone(150)	莽吉柿
	1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone(151)	大苞藤黄
	1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone(152)	大苞藤黄
	Assiguxanthone A(153)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone III(154)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone IV(155)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone V(156)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone VI(157)	大苞藤黄
	Ugaxanthone(158)	金丝李
	Garcicowanone A(159)	云树
	Cowaxanthone H(160)	云树
	Nigrolineaxanthone T(161)	云树,岭南山竹子,双籽藤黄
	1,3,5-Trihydroxy-6',6'-dimethyl-2H-pyrano(2',3':6,7)xanthone(162)	云树,双籽藤黄
	Oblongixanthone A(163)	岭南山竹子
	1,3,5,7-Tetrahydroxy-8-isoprenylxanthone(164)	山木瓜
	Garcinaxanthone J(165)	山木瓜
	Hyperxanthone E(166)	山木瓜
	1,3-Dihydroxy-5,6-dimethoxy-7-(3-methylbut-2-enyl)xanthone(167)	长裂藤黄
	7,9,12-Trihydroxy-2,2-dimethyl-2H,6H-pyrano <sup>[3,2-b]</sup> xanthen-6-one(168)	长裂藤黄,金丝李,岭南山竹子,双籽藤黄,云树,莽吉柿
	Laterixanthone(169)	长裂藤黄

表 1 中国藤黄属植物中的吡喃类化合物的分布(续)

分类	化学成分	物种
二异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物	Garcinexanthone D(170)	大叶藤黄
	Garcinenone D(171)	大叶藤黄
	1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone(172)	大叶藤黄
	1,2,5,4'-Tetrahydroxy-4-(1,1-dimethylallyl)-5'-(2-hydroxypropan-2-yl)-4',5'-dihydro furano-(2',3':6,7) xanthone(173)	大叶藤黄
	Subelliptenone B(174)	大叶藤黄,菲岛福木,木竹子
	Subelliptenone H(175)	大叶藤黄,菲岛福木,木竹子,双籽藤黄
	Garcinenone B(176)	大叶藤黄
	1,5,6-Trihydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-furan(2',3':3,4) xanthone(177)	大叶藤黄
	Pyranojacareubin(178)	大叶藤黄
	Rheediexanthone A(179)	大叶藤黄,岭南山竹子
	4-Hydroxybrasilixanthone B(180)	菲岛福木,木竹子
	Subelliptenone I(181)	菲岛福木
	9-Hydroxycalabaxanthone(182)	木竹子,云树,岭南山竹子,莽吉柿
	Pedunxanthone B(183)	大果藤黄
	Pedunxanthone C(184)	大果藤黄,岭南山竹子
	Nigrolineaxanthone V(185)	大果藤黄,云树,双籽藤黄,岭南山竹子
	Bannaxanthone A(186)	版纳藤黄
	Bannaxanthone B(187)	版纳藤黄
	Garcinone C(188)	版纳藤黄,莽吉柿
	$\gamma$ -Mangostin(189)	版纳藤黄,莽吉柿,山木瓜
	Bannaxanthone I(190)	版纳藤黄
	(16E)-1,6-Dihydroxy-8-(3-hydroxy-3-methylbut-1-enyl)-3,7-dimethoxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(191)	莽吉柿
	(16E)-1-Hydroxy-8-(3-hydroxy-3-methylbut-1-enyl)-3,6,7-trimethoxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(192)	莽吉柿
	1,3-Dihydroxy-2-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-6,7-dimethoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(193)	莽吉柿
	1,6-Dihydroxy-2-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-3,7-dimethoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(194)	莽吉柿
	1-Hydroxy-2-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-3,6,7-trimethoxy-8-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(195)	莽吉柿
	Methoxy- $\beta$ -mangostin(196)	莽吉柿
	2,4-Di-(3-methylbut-2-enyl)-1,3,8-trihydroxy-5-methoxyxanthone(197)	莽吉柿
	6-O-Methylmangostanin(198)	莽吉柿,云树
	Garcinone D(199)	莽吉柿,云树
	Gartanine(200)	莽吉柿
	8-Hydroxycrudaxanthone(201)	莽吉柿
	8-Hydroxycudraxanthone G(202)	莽吉柿
	Mangostanol(203)	莽吉柿,云树
	Mangostanin(204)	莽吉柿
	Mangaxanthone B(205)	莽吉柿
	Mangostenone C(206)	莽吉柿
	Mangostenone D(207)	莽吉柿
	Mangostenone E(208)	莽吉柿
	Mangostenone F(209)	莽吉柿
	Mangostenone G(210)	莽吉柿
	$\alpha$ -Mangostin-3,6-diyl diacetate(211)	莽吉柿
	$\alpha$ -Mangostin(212)	莽吉柿,云树
	$\beta$ -Mangostin(213)	莽吉柿,云树
	Allanaxanthone E(214)	莽吉柿
	BR-xanthone A(215)	莽吉柿
	Brasilixanthone B(216)	莽吉柿
Cowaxanthone B(217)	莽吉柿,云树	
Dulcisxanthone F(218)	莽吉柿	
1,6-Dihydroxy-8-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-3,7-dimethoxy-2-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(219)	莽吉柿	
1,6-Dihydroxy-7-methoxy-8-(3-methylbut-3-enyl)-6',6'-dimethyl-4',5'-dihydropyrano <sup>[2'3':3,2]</sup> xanthone(220)	莽吉柿	
1,2-Dihydro-1,8,10-trihydroxy-2-(2-hydroxypropan-2-yl)-9-(3-methylbut-2-enyl) furo <sup>[3,2-a]</sup> xanthen-11-one(221)	莽吉柿	
11-Hydroxy-1-isomangostin(222)	莽吉柿	

表1 中国藤黄属植物中的吡喃类化合物的分布(续)

分类	化学成分	物种
	11-Hydroxy-3-O-methyl-1-isomangostin(223)	莽吉柿
	3-Hydroxy-6-methoxy-5'-isopropyl-4',5'-dihydrofuro <sup>[2',3':7,8]</sup> -6'',6''-dimethyl-4'',5''-dihydropyrano <sup>[2'',3'':1,2]</sup> xanthone(224)	莽吉柿
	Isonormangostin(225)	莽吉柿
	3-Isomangostin(226)	莽吉柿
	3-Isomangostin hydrate(227)	莽吉柿
	Garcimangosxanthone B(228)	莽吉柿
	Garcimangosxanthone D(229)	莽吉柿
	Garcimangosxanthone E(230)	莽吉柿
	Garcinone B(231)	莽吉柿
	Garcimangosone B(232)	莽吉柿
	Morusignin F(233)	大苞藤黄
	1,3,5,6-Tetrahydroxy-4-(1,1-dimethylprop-2-enyl)-7-(3-methylbut-2-enyl)-xanthone(234)	大苞藤黄
	Gerontoxanthone I(235)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone I(236)	大苞藤黄
	Bracteaxanthone II(237)	大苞藤黄,长裂藤黄,岭南山竹子
	Dulxanthone B(238)	大苞藤黄
	Cudraxanthone R(239)	大苞藤黄
	Morusignin I(240)	大苞藤黄
	5-O-methylxanthone VI(241)	大苞藤黄,长裂藤黄
	Xanthone VI(242)	大苞藤黄,兰屿福木
	10-O-methylmacluraxanthone(243)	大苞藤黄
	Macluraxanthone(244)	金丝李,云树
	Nigrolineaxanthone E(245)	金丝李,单花山竹子
	5-O-Methylxanthone VI(246)	金丝李
	7-Prenyljacareubin(247)	金丝李
	Formoxanthone A(248)	金丝李
	Termicalcicolanone A(249)	云树
	Cowaxanthone D(250)	云树
	Cowaxanthone E(251)	云树
	Cowaxanthone G(252)	云树
	Garciniacowone E(253)	云树
	3,6-Di-O-methyl- $\gamma$ -mangostin(254)	云树
	Fuscaxanthone C(255)	云树
	Fuscaxanthone D(256)	云树
	1,3,6-Trihydroxy-7-methoxy-2,5-bis(3-methyl-2-butenyl)xanthone(257)	云树
	7-O-Methylgarcinone E(258)	云树
	Pruniflorone C(259)	云树,莽吉柿
	1-Isomangostin(260)	云树,莽吉柿
	1-Isomangostin hydrate(261)	云树
	5-Hydroxy-8,9-dimethoxy-2,2-dimethyl-7-(3-methyl-2-butenyl)-2H,6H-pyrano <sup>[3,2-b]</sup> xanthen-6-one(262)	云树
	3-O-Methylmangostenone D(263)	岭南山竹子,长裂藤黄
	Parvifolixanthone B(264)	山木瓜
	Garciesculenxanthone A(265)	长裂藤黄
	Xanthone VIa(266)	长裂藤黄
	Cudraticusxanthone E(267)	长裂藤黄
	Nigrolinexanthone V(268)	长裂藤黄
	1,6,7-Trihydroxy-6',6'-dimethyl-2H-pyrano(2',3':3,2)-4-(3-methylbut-2-enyl)xanthone(269)	长裂藤黄
	1,5,6-Trihydroxy-6',6'-dimethyl-2H-pyrano(2'3':3,4)-2-(3-methylbut-2-enyl)xanthone(270)	莽吉柿
三异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物	1,3,5,6-Tetrahydroxy-4-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-7,8-di-(3-methyl-2-butenyl)xanthone(271)	大叶藤黄
	Garcinenone C(272)	大叶藤黄
	Garcinenone E(273)	大叶藤黄
	Garcinenone G(274)	大叶藤黄
	Garcinenone Y(275)	大叶藤黄
	1,5,6-Trihydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-5'-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4',5'-dihydrofurano(2',3':3,4)xanthone(276)	大叶藤黄

表 1 中国藤黄属植物中的吡酮类化合物的分布 (续)

分类	化学成分	物种
	3,4-Dihydroxy-3,6,7,11-tetrahydroxy-8,9-di-(3-methyl-2-butenyl)-2,2-dimethyl-pyrano <sup>[2,3-c]</sup> xanthone (277)	大叶藤黄
	1,5,6-Trihydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-6',6'-dimethylpyrano(2',3';3,4)xanthone (278)	大叶藤黄
	Isogarciniaxanthone E(279)	菲岛福木,木竹子,大叶藤黄
	Subelliptenone A(280)	菲岛福木,木竹子
	Subelliptenone E(281)	菲岛福木
	Garcinone E(282)	版纳藤黄,莽吉柿,岭南山竹子
	Bannaxanthone D(283)	版纳藤黄
	Bannaxanthone E(284)	版纳藤黄
	Bannaxanthone F(285)	版纳藤黄
	Bannaxanthone G(286)	版纳藤黄
	Tovophyllin A(287)	版纳藤黄
	Tovophyllin B(288)	版纳藤黄,莽吉柿
	7-O-Methyl-garcinone E(289)	莽吉柿
	Mangostanaxanthone II(290)	莽吉柿
	Tovophyllin A(291)	莽吉柿
	1,3,6-Trihydroxy-2,5-bis(3-methylbut-2-enyl)-6',6'-dimethyl-4',5'-dihydropyrano <sup>[2',3':7,8]</sup> xanthone(292)	莽吉柿
	Garcimangosone A(293)	莽吉柿
	Mangostenone A(294)	莽吉柿
	Mangostenone B(295)	莽吉柿
	Parvifolixanthone A(296)	金丝李
	Cowaxanthone C(297)	云树
	Cowagarcinone D(298)	云树
	Kaennacowanol B(299)	云树
含有 C10 取代的四氧化吡酮类化合物	Garciniaxanthone E(300)	大叶藤黄,木竹子,大苞藤黄,菲岛福木
	Bannaxanthone C(301)	版纳藤黄
	Mangostingone(302)	莽吉柿
	Mangostanaxanthone I(303)	莽吉柿
	Parvifolixanthone C(304)	莽吉柿
	Smeathxanthone A(305)	莽吉柿
	Rubraxanthone(306)	莽吉柿,云树
	Methylcowaxanthone(307)	云树
	Norcowanin(308)	云树
	Cowanin(309)	云树
	Cowaxanthone(310)	云树
	Cowagarcinone A(311)	云树
	Cowagarcinone E(312)	云树
	Cowaxanthone F(312)	云树
	Fuscaxanthone A(313)	云树
	Fuscaxanthone I(314)	云树
	Garcicowanone B(315)	云树
	Garciniacowone C(316)	云树
	Garciniacowone D(317)	云树
	Kaennacowanol A(318)	云树
	Kaennacowanol C(319)	云树
	Oblongixanthone A(320)	岭南山竹子
	Oblongixanthone C(321)	岭南山竹子
五氧化取代异戊烯基吡酮类化合物	Garcimangosone C(322)	莽吉柿
	Xanthone V2a(323)	怒江藤黄,岭南山竹子
	Nujiangexanthone A(324)	怒江藤黄
	Nujiangexanthone B(325)	怒江藤黄
	Nujiangexanthone C(326)	怒江藤黄
	Nujiangexanthone D(327)	怒江藤黄
	Nujiangexanthone E(328)	怒江藤黄
	Nujiangexanthone F(329)	怒江藤黄
	Linixanthone A(330)	兰屿福木

表 1 中国藤黄属植物中的吡酮类化合物的分布(续)

分类	化学成分	物种
二氢吡酮类化合物	Garcinianone B(331)	木竹子,云树
	Garcinianone A(332)	木竹子,云树
	Bannaxanthone H(333)	版纳藤黄
	Allanxanthone C(334)	版纳藤黄,单花山竹子
	Garciniacowone A(335)	云树
	Garciniacowone B(336)	云树
	Oliganthin A(337)	单花山竹子
四氢吡酮类化合物	Garcimangosxanthone C(338)	莽吉柿
	Garciniacowone(339)	云树
	Oblongifolixanthone A(340)	岭南山竹子
	Oliganthone A(341)	单花山竹子
	Oliganthin B(342)	单花山竹子
	Oliganthin C(343)	单花山竹子
	Oliganthin D(344)	单花山竹子
四氢取代的笼状吡酮类化合物	Neobractatin(345)	大苞藤黄
	3-O-methylneobractatin(346)	大苞藤黄
	3-O-methylbractatin(347)	大苞藤黄
	Bractatin(348)	大苞藤黄
	Isobractatin(349)	大苞藤黄
	1-O-methylisobractatin(350)	大苞藤黄
	Neoisobractatin A(351)	大苞藤黄
	Neoisobractatin B(352)	大苞藤黄
	1-O-methylbractatin(353)	大苞藤黄
	1-O-methylneobractatin(354)	大苞藤黄
Gaudichaudione H(355)	单花山竹子	
六氢吡酮类化合物	1-O-methyl-8-methoxy-8,8a-dihydrobractatin(356)	大苞藤黄
吡酮二聚体类化合物	Bigarcinenone A(357)	大叶藤黄
	Bigarcinenone B(358)	大叶藤黄
	Cratoxyxanthone(359)	莽吉柿
	Garciobioxanthone(360)	岭南山竹子
	Griffipavixanthone(361)	岭南山竹子,山木瓜
	Garciduol A(362)	大苞藤黄
	(±)Esculentin A(363)	山木瓜

合物,其母核主要以 1 型为主,2~6 型的化合物也有一定数量存在;此外,以笼状吡酮类化合物为代表的 4 型化合物,主要分布于藤黄属植物中(图 1)。按不同骨架类型、不同取代基以及取代基的不同取代模式可以将藤黄属植物中吡酮类化合物进一步分类<sup>[107-108]</sup>。见表 1。

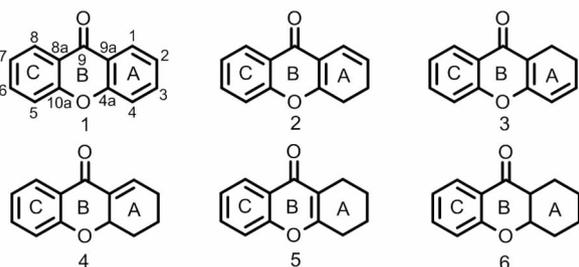


图 1 吡酮类化合物的基本母核

2.1 简单氧化取代的吡酮类化合物 中国藤黄属植物中所含有的吡酮类化合物的取代基主要为羟基

或甲氧基,依据吡酮基本母核上氧化取代的个数,可以将简单氧化取代的吡酮类化合物分成 6 类,其中以三氧化取代或四氧化取代的简单吡酮类化合物最为常见。

2.1.1 单氧化取代的吡酮类化合物 单氧化取代的简单吡酮类成分并不常见,目前仅从藤黄科(*Guttiferae*)植物中分离得到 3 个,如从金丝桃(*Hypericum chinense* L.)茎中分离得到的 2-hydroxyxanthone<sup>[109]</sup>,中国藤黄属植物中尚未有该类化合物的分离报道。

2.1.2 二氧化取代的吡酮类化合物 二氧化取代的简单吡酮类成分也并不多,上文 17 种中国藤黄属植物中已分离得到了 5 个二氧化取代的简单吡酮类成分,主要为 1,4,1,5,1,6,1,7 羟基或甲氧基取代。如大叶藤黄中分离得到的 euxanthone(1)和兰屿福木中分离得到的 5-hydroxy-1-methoxyxanthone(3)

等。

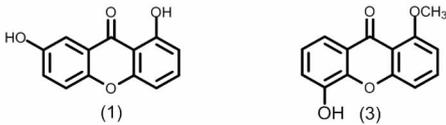


图2 典型的二氧取代的呋喃类化合物

2.1.3 三氧化取代的呋喃类化合物 三氧化取代的简单呋喃类成分比较常见,上文17种中国藤黄属植物中已报道分离鉴定了14个三氧化取代呋喃类化合物,如莽吉柿中的 gentisein (11) 和岭南山竹子中的 leixanthone (14)。

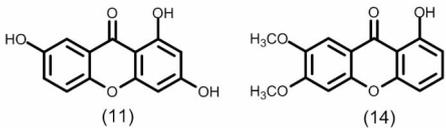


图3 典型的三氧化取代的呋喃类化合物

2.1.4 四氧化取代的呋喃类化合物 四氧化取代的简单呋喃类成分在藤黄属植物中也较为常见,如从大叶藤黄、大苞藤黄中分离得到 garcinenone H (21) 和 garcinenone J (22)。

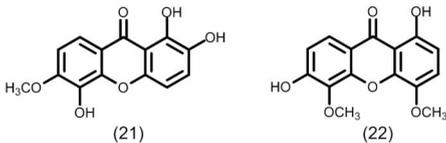


图4 典型的四氧化取代的呋喃类化合物

2.1.5 五氧化取代的呋喃类化合物 目前仅从17种中国藤黄属植物中分离得到了3个五氧化取代的简单呋喃类成分:木竹子中分离得到的 3,8-dihydroxy-2,4,6-trimethoxyxanthone (41),岭南山竹子中分离得到的 garchombronone C (42) 和云树中分离得到的 1,5,6-trihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (43)。

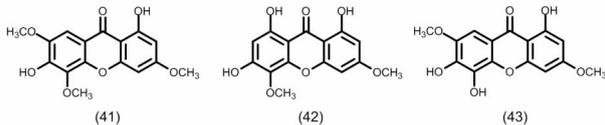


图5 典型的五氧化取代的呋喃类化合物

2.1.6 六氧化取代的呋喃类化合物 该类化合物是目前为止氧化程度最高的呋喃类化合物取代形式,迄今为止,从中国藤黄属植物中尚未分离得到类似取代模式的呋喃类化合物。

2.2 异戊烯基取代的呋喃类化合物 藤黄属植物中存在大量的异戊烯基取代的呋喃类化合物。本类化合物主要是在简单呋喃骨架的基础上,增加了C5, C10 或 C15 的取代基。C5 取代基通常是 3-methylbut-2-enyl (isoprenyl group) 或者 1,1-dimethyl-

prop-2-enyl, 取代基还可以通过羟基化 (hydroxylation)、氢化 (hydrogenation)、环氧化 (epoxidation) 以及内酯化 (lactonization) 等形成多样的结构;另外,这些取代基还可以与邻位酚羟基形成 2,2-dimethylpyrano-、2,2,3-trimethylfuran 以及 2-isopropenyldihydrofuran 等结构,是呋喃类化合物结构多样性的主要来源;C10 取代基通常是 geranyl;C15 的取代基比较少见。

依据呋喃骨架上连氧化取代基的数目以及异戊烯基取代基的种类和数量,可以对该类化合物进一步进行分类。

2.2.1 二氧取代的异戊烯基呋喃类化合物 目前从自然界中分离得到的二氧取代异戊烯基呋喃类化合物数量较少。从中国藤黄属植物中已经分离得到少量的二氧取代异戊烯基呋喃类化合物,如从莽吉柿的果壳中分离得到的 2,8-di-(3-methylbut-2-enyl)-7-carboxy-1,3-dihydroxyxanthone (44) 和从单花山竹子中分离得到的 methyl 6-(2-acetoxyethyl)-4,8-dihydroxy-9-oxo-9H-xanthene-1-carboxylate (48) 等。

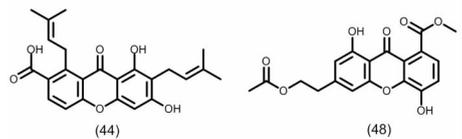


图6 典型的二氧取代的异戊烯基呋喃类化合物

2.2.2 三氧化取代的异戊烯基呋喃类化合物 三氧化取代的异戊烯基呋喃是藤黄属植物中主要呋喃类化合物之一,其氧化取代官能团主要是羟基或甲氧基,另外,异戊烯基侧链上可能存在的不同程度氧化、氢化、环合,以及与邻位羟基环合成呋喃或吡喃环,使得结构呈现出多样化。依据呋喃骨架上异戊烯基取代基的种类和个数可以进一步进行分类。

1) 单异戊烯基取代的三氧化呋喃类化合物:如大叶藤黄和大苞藤黄茎皮中分离得到的 globuxanthone (53);从双籽藤黄和大苞藤黄中分离得到的与邻位羟基成环的 6-deoxyisojacareubin (55),以及从莽吉柿中分离得到的 gudraxanthone (62)。

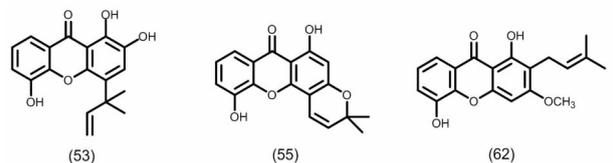


图7 典型的单异戊烯基取代的三氧化呋喃类化合物

2) 二异戊烯基取代的三氧化呋喃类化合物:如从大叶藤黄中分离得到的 xanthochymone B (77),其

异戊烯基侧链与邻位酚羟基环成六元吡喃环。而从菲岛福木和多花山竹子茎皮中分离得到 *garcinia-xanthone A* (79); 从菲岛福木中分离得到的 *garcinia-xanthone D* (81), 其异戊烯基侧链与邻位酚羟基成五元呋喃环, 以及从莽吉柿果皮中分离得到的 1,3,8-trihydroxy-2-(3-methyl-2-butenyl)-4-(3-hydroxy-3-methylbutanoyl)-xanthone (83)。

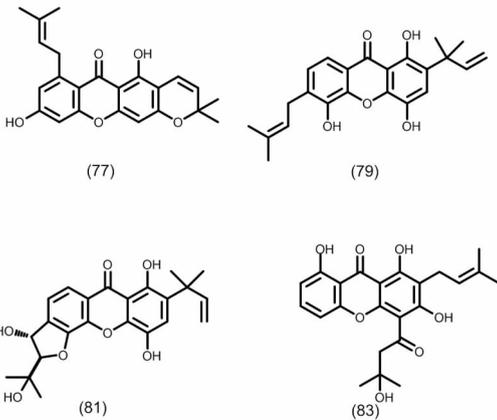


图8 典型的二异戊烯基取代的三氧化吡喃类化合物

3) 含有 C10 取代的三氧化吡喃类化合物: 如从云树中分离得到的 *cowanol* (106)。

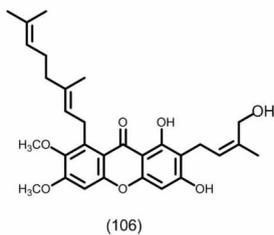


图9 典型的含有 C10 取代三氧化吡喃类化合物

2.2.3 四氧化取代的异戊烯基吡喃类化合物 四氧化取代的异戊烯基吡喃也是藤黄属植物中的主要吡喃类化合物之一, 该类化合物中连氧取代的官能团主要是羟基或甲氧基。另外, 异戊烯基侧链上可能存在的不同程度氧化、氢化、环合, 以及与邻位羟基环合的可能, 使得结构呈现出多样化。依据吡喃骨架上异戊烯基取代基的种类和个数可以进一步进行分类。

1) 单异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物: 如从大叶藤黄树皮、大苞藤黄以及双籽藤黄茎皮中分离得到的 *garcinia-xanthone H* (121); 从大苞藤黄茎皮中分离得到的在藤黄属植物中分布较广的与邻位酚羟基形成吡喃环的 *jacareubin* (124); 从大果藤黄树皮、云树茎以及双籽藤黄枝叶中分离得到的 *dulxanthone A* (131), 以及与邻位酚羟基形成呋喃环的 *bractexanthone V* (156)。

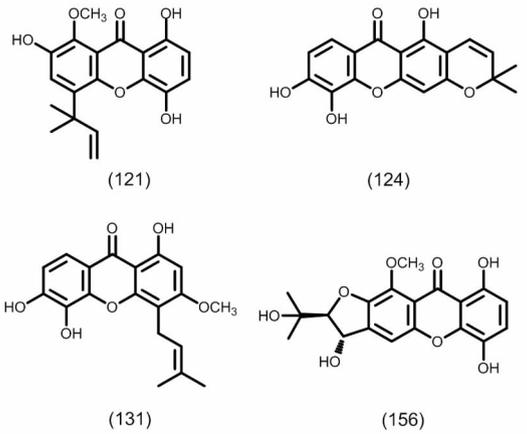


图10 典型的单异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物

2) 二异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物: 如从版纳藤黄树皮中分离得到的 *bannaxanthone A* (186) 以及云树的果实和茎皮中分离得到的 *cowaxanthone D* (250) 等。

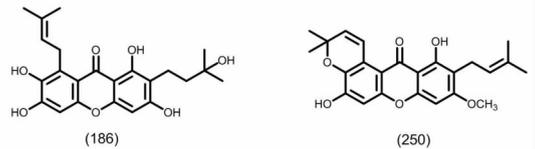


图11 典型的二异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物

3) 三异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物: 如从大叶藤黄树皮中分离得到的 *garcinenone C* (272) 和 *garcinenone Y* (275); 从莽吉柿果皮中分离得到的 *mangostanaxanthone II* (290)。

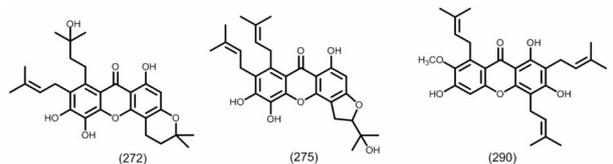


图12 典型的三异戊烯基取代的四氧化吡喃类化合物

4) 含有 C10 取代的四氧化吡喃类化合物: 如从云树中分离得到的 *cowanin* (309) 和 *garcicowanone B* (315)。

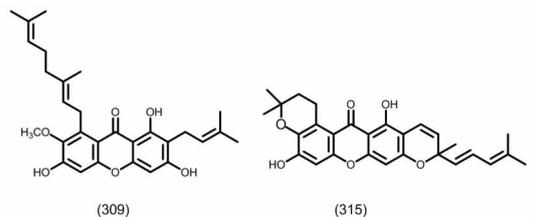


图13 典型的含有 C10 取代的四氧化吡喃

2.2.4 五氧化取代的异戊烯基吡喃 五氧化取代的异戊烯基吡喃在藤黄属植物中的数量较少, 其骨架上连氧取代的官能团主要是羟基或甲氧基。另外, 异戊烯基侧链上也可能存在的不同程度氧化、氢化、环合, 以及与邻位羟基环合的可能, 使得结构呈

现出多样化。如从怒江藤黄中分离得到的 nujiangexanthone A (324), nujiangexanthone C (326) 和 nujiangexanthone F (329), 以及从兰屿福木中分离得到的 linixanthone A (330)。

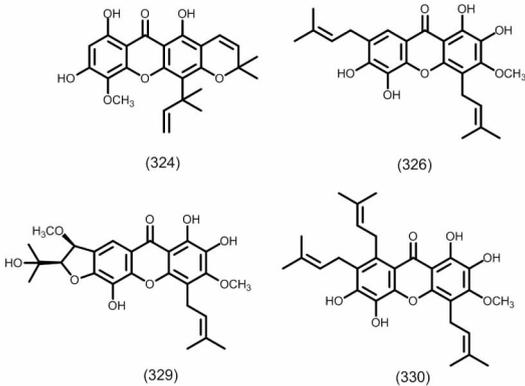


图 14 典型的五氧取代异戊烯基吡酮类化合物

2.3 二氢吡酮类化合物 二氢吡酮类化合物数量相对较少,从中国藤黄属植物中已分离得到部分的二氢吡酮类化合物。如从版纳藤黄及单花山竹子枝条中分离得到的 allanxanthone C (334)。

2.4 四氢吡酮类化合物 1) 四氢吡酮类化合物:从中国藤黄属植物中已分离得到多个四氢吡酮的衍生物:如从莽吉柿果皮中分离得到的 garcimangosxanthone C (338) 以及岭南山竹子树皮中分离得到的 oblongifolixanthone A (340)。

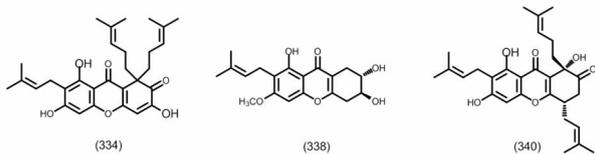
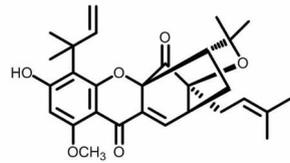


图 15 典型的二氢及四氢吡酮类化合物

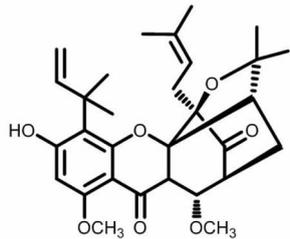
2) 四氢取代的笼状吡酮类化合物:笼状吡酮类化合物具有 bicyclo[2.2.2]octane (双环正辛烷) 特征性片段,是藤黄属植物中的特征化合物类型之一。因前期已有文献对藤黄属植物中笼状吡酮类化合物有详细报道<sup>[110]</sup>,因此本文只对这类化合物做简单描述。迄今为止,超过一半天然来源的笼状吡酮类成分来自藤黄树脂或其来源植物的不同部位。从大苞藤黄和单花山竹子中也分离得到部分笼状吡酮类化合物,如从大苞藤黄中分离得到的 1-O-methylneobractatin (354)。

2.5 六氢吡酮类化合物 (Hexahydroxanthones) 六氢吡酮类化合物比较少,一般认为是四氢吡酮类化合物进一步氢化而来。如从大苞藤黄叶中分离得到的 1-O-methyl-8-methoxy-8, 8a-dihydrobractatin (356)。



(354)

图 16 典型的四氢笼状吡酮类化合物



(356)

图 17 典型的六氢吡酮类化合物

2.6 吡酮二聚体类化合物 吡酮二聚体类化合物依据其构成单体的不同,可分为二聚体和杂二聚体。二聚体通常指双吡酮,其构成单元均为吡酮类化合物;而杂二聚体则由一个吡酮单元和一个非吡酮构成,如吡酮木脂素以及吡酮苯甲酮等。中国藤黄属植物的大叶藤黄、岭南山竹子以及山木瓜等植物中分离得到多个双吡酮类化合物,如从岭南山竹子枝条中分离得到的 garsiobioxanthone (360) 以及岭南山竹子和山木瓜枝条中分离得到 griffipavixanthone (361)。吡酮杂二聚体如木脂素等主要分布在藤黄科植物的金丝桃属植物和藤黄属植物中,在中国藤黄属植物中也有分布,如从大苞藤黄茎皮中分离得到的吡酮苯甲酮类化合物 garcidul A (362), 以及从山木瓜枝条中分离出的 (±)esculentin A (363)。

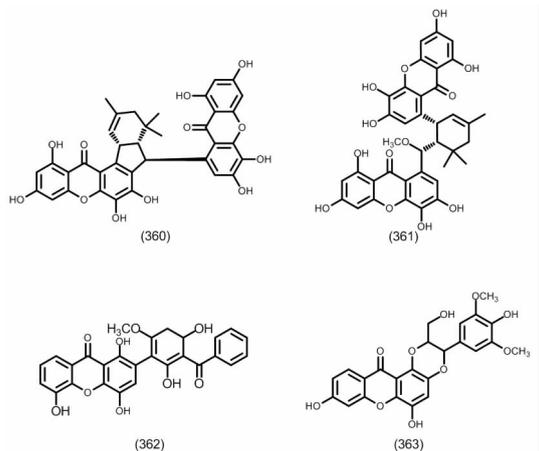


图 18 典型的吡酮二聚体类化合物

### 3 酮类化合物波谱学特征<sup>[111]</sup>

3.1 紫外光谱 (UV) 吡酮类化合物的紫外光谱中大多有强度依次降低的 4 个吸收带:225 ~ 245 nm

(band I), 245 ~ 270 nm (band II), 300 ~ 345 nm (band III) 和 335 ~ 410 nm (band IV)。大多数吡酮类化合物呈黄色, 因而会在 400 nm 左右处的可见光区有吸收峰。此外, 吡酮类化合物的紫外光谱与其不同类型的氧化取代模式有一定的关系, 如 1, 3, 7, 8-位氧化取代的吡酮类化合物与 1, 3, 5, 8-位氧化取代的吡酮类化合物相比, 275 nm (band II) 左右的吸收峰相对较强。另外, 紫外位移试剂如 NaOAc、AlCl<sub>3</sub> 等也可用于吡酮类化合物母核上酚羟基位置的判定。

对于笼状吡酮类化合物, 多数在 360 ~ 366 nm 附近会出现较强的吸收峰。

**3.2 红外光谱 (IR)** 红外光谱在确定官能团的方面有着比较重要的作用。吡酮类化合物中多有双键、羟基和羰基等基团的存在, 如羟基在 3 400 ~ 3 500 cm<sup>-1</sup> 左右有吸收峰, 非共轭的酮羰基在 1 738 ~ 1 745 cm<sup>-1</sup> 左右有吸收峰,  $\alpha, \beta$ -不饱和酮羰基则在 1 685 ~ 1 700 cm<sup>-1</sup> 左右存在吸收峰, 与邻羟基缩合羰基在 1 635 ~ 1 640 cm<sup>-1</sup> 左右存在吸收峰, 苯环骨架在 1 600 cm<sup>-1</sup> 左右有吸收峰。

### 3.3 核磁共振氢谱<sup>[112]</sup>

**3.3.1 简单吡酮类化合物** 简单吡酮类化合物, 其母核上的取代基主要是羟基和甲氧基。吡酮母核上的质子、母核上的羟基以及甲氧基在核磁共振氢谱上特征如下。

1) 苯环上氢: 吡酮母核中苯环上的质子信号大多在  $\delta_H$  6 ~ 9 ppm 之间。当有含氧取代基时, 苯环上质子的偶合常数有助于确定含氧取代基的取代模式, 如间位质子的偶合常数为 1 ~ 3 Hz, 邻位质子的偶合常数为 7 ~ 9 Hz, 对位质子的偶合常数小于 1 Hz。

2) 羟基: 具有酚羟基的简单吡酮类化合物, 当测试溶剂为 DMSO-*d*<sub>6</sub> 和 CDCl<sub>3</sub> 时, 在 <sup>1</sup>H NMR 上常可看到羟基上质子, 其化学位移大多在  $\delta_H$  9.2 ~ 13.4 ppm。1 位或 8 位的羟基由于与羰基存在分子内氢键作用, 处于较低场。其次是 3 位或 6 位的羟基由于羰基的共轭效应, 质子去屏蔽效应而位于较低场。

3) 甲氧基: 甲氧基上的质子通常为 3 个质子的单峰, 其化学位移多在  $\delta_H$  3.7 ~ 3.8 ppm 左右。

**3.3.2 异戊烯基取代的吡酮类化合物** 1) 甲基: <sup>1</sup>H NMR 谱中甲基的化学位移值一般位于  $\delta_H$  1.1 ~ 1.9 ppm 之间, 均为单峰, 随着附近化学环境的不同, 而处于不同的位置。异戊烯基上的甲基质

子通常位于较低场, 多在  $\delta_H$  1.6 ~ 1.9 ppm 之间。

2) 双键: 异戊烯基取代的吡酮类化合物通常有多个双键存在, 这些双键的化学位移也是判断该类化合物结构的一个重要特征。<sup>1</sup>H NMR 谱中异戊烯基上的烯氢质子信号一般出现在  $\delta_H$  5.0 ~ 5.3 ppm 之间, 多为三重峰, 偶合常数在 6 ~ 7 Hz 左右, 可以通过该特征来判断化合物中所连接的异戊烯基的个数。若化合物中存在有吡喃环, 则在  $\delta_H$  6.8 ~ 6.9 ppm 和  $\delta_H$  5.6 ~ 5.8 ppm 附近出现两个双峰的烯氢信号, 偶合常数在 10 ~ 11 Hz 左右。

3) 亚甲基: 当异戊烯基与吡酮骨架上的苯环相连时, 与苯环相连的亚甲基信号通常在  $\delta_H$  3.2 ~ 4.2 Hz 之间, 二个质子的偶合常数在 6 ~ 7 Hz 之间, 如图 19。

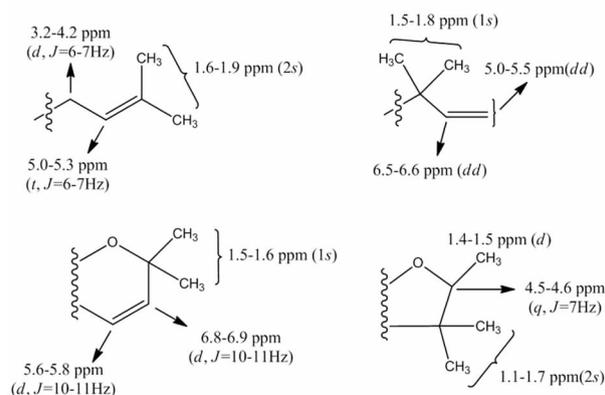


图 19 常见异戊烯基上氢的化学位移值

**3.3.3 笼状吡酮类化合物<sup>[110,113]</sup>** 笼状吡酮类化合物是藤黄属植物最特征的化学成分之一, 是中药藤黄中的主要化学成分类型, 另外在单花山竹子和大苞藤黄中也有分布。

1) 笼状吡酮类化合物具有 bicyclo[2.2.2]octane (双环正辛烷) 的特征结构片段。其特征结构片段中的 -CH-CH<sub>2</sub>-CH- 在 <sup>1</sup>H NMR 谱中常会呈现  $\delta_H$  3.5 (1H, dd, *J* = 4.5 Hz, 6.9 Hz, H-11)、2.4 (1H, dd, *J* = 4.5 Hz, 9.2 Hz, Ha-21) 和 2.6 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-22) 的特征氢信号。

2) 甲基: 笼状吡酮类化合物中连接在 C-13 位异戊烯基上的甲基与其他位置异戊烯基上的甲基不同。当该异戊烯基上的一个甲基被羧基或醛基取代时, 另一个甲基的化学位移值多在  $\delta_H$  1.7 ~ 1.9 ppm 之间; 当该异戊烯基上的甲基未被取代时, 其中一个甲基的化学位移值会向高场发生较大的位移, 达到  $\delta_H$  1.0 ppm 左右。因而可以根据 <sup>1</sup>H NMR 谱中是否出现  $\delta_H$  1.0 ppm 左右的甲基单峰信号来判断 13 位异戊烯基上的甲基是否发生了取代。

笼状呔酮类化合物其他位置异戊烯基上的甲基化学位移与其他呔酮类化合物类似。

3) 双键: 笼状呔酮类化合物中连接在 C-13 位异戊烯基上的烯氢与其他部分上的不同: 当该异戊烯基上的一个甲基被羧基或醛基取代时, 烯氢质子在  $\delta_H$  6.0 ~ 6.7 ppm 之间; 而当该异戊烯基上的甲基没有被取代时, 烯氢质子在  $\delta_H$  4.4 ppm 附近。笼状呔酮其他位置双键上质子的化学位移与其他呔酮类化合物类似。

3.4 核磁共振碳谱<sup>[112]</sup>

3.4.1 简单呔酮类化合物 简单呔酮类化合物骨架上的碳信号, 常受含氧取代基的影响, 这些影响可通过取代基加合效应的半经验规律进行推算。除此外, 甲氧基也是简单呔酮类化合物常见官能团, 其碳的信号范围多在  $\delta_C$  55 ~ 60 ppm 之间。

3.4.2 异戊烯基取代的呔酮类化合物 1) 甲基: 异戊烯基呔酮类化合物通常有多个异戊烯基取代, 因此结构中甲基的数目较多。碳谱中, 异戊烯基上的甲基一般出现在  $\delta_C$  14 ~ 30 ppm 之间。

2) 双键: 异戊烯基呔酮类化合物通常有多个双键存在, 这些双键的化学位移也是判断该类化合物结构的一个重要特征。碳谱中, 异戊烯基上一对烯碳信号一般出现在  $\delta_C$  130 ~ 132 ppm 和  $\delta_C$  122 ~ 126 ppm 附近, 而吡喃环上的双键碳信号则相对出现在较高场, 位于  $\delta_C$  115 ~ 121 ppm 和  $\delta_C$  128 ~ 131 ppm 附近。

3) 亚甲基: 呔酮骨架上异戊烯基中的亚甲基, 其化学位移多在  $\delta_C$  22 ~ 30 ppm 之间, 如图 20。

2) 甲基: 笼状呔酮类化合物通常有多个异戊烯基取代, 因此结构中甲基的数目较多, 一般为 6 ~ 9 个。碳谱中, 异戊烯基上的甲基一般出现在  $\delta_C$  15 ~ 30 ppm 之间。

3) 双键: 笼状多异戊烯基呔酮类化合物通常有多个双键存在, 尤其是 C13 位的异戊烯基上的双键常存在顺式和反式两种情况, 碳谱也可以用来判断其双键的几何异构体: 当双键为顺式时 (Z-式), 甲基的碳信号出现在  $\delta_C$  20 ~ 30 ppm 之间; 当双键为反式时 (E-式), 甲基的碳信号会向高场发生较大的位移, 出现在  $\delta_C$  8 ~ 9 ppm 之间。

4 提取与分离方法<sup>[1]</sup>

藤黄属中的呔酮类化合物大多为黄色至棕黄色粉末, 笼状呔酮多为鲜黄色, 主要存在于植物的非极性 or 中等极性提取物部位。纯化后的呔酮类化合物大多数在有机溶剂 (如甲醇、乙醇、丙酮、氯仿等) 有较好的溶解性。根据呔酮类化合物的理化性质和化学特性, 常用甲醇、乙醇或 95% 乙醇、丙酮等有机溶剂提取; 呔酮类化合物的单体分离常用柱色谱方法如硅胶以及 Sephadex LH-20 柱色谱并结合 HPLC 方法。常见的提取分离方法介绍如下。

1) 乙醇提取、溶剂分配法<sup>[62]</sup>: 取大苞藤黄树皮 1.5 kg, 95% 乙醇回流提取 (3 L x 3), 提取物减压浓缩得到 420 g 残留物, 然后用 2 L 水混悬, 依次用氯仿 (2 L x 3)、正丁醇 (2 L x 3) 萃取。氯仿可溶部分对 HL-60 (human leukaemic cell line) 显示了明显的抑制活性 (GI50 < 6.25 1 g/mL)。氯仿可溶部分 85 g 在硅胶柱色谱上分离, 以石油醚 (P. E., 60 ~ 90 沸程) - 丙酮混合溶剂 (100:0-0:100, v/v) 梯度洗脱, 各洗脱部分用薄层色谱 (TLC) 检查其所含化合物的情况, 结合反复硅胶柱色谱、制备性 TLC、Sephadex LH-20 柱色谱以及 HPLC 方法, 从中分离鉴定了 31 个呔酮类化合物, 包括 1,4,5,6-tetrahydroxanthone 和 bracteaxanthones III-VI 等 5 个新化合物。

2) 丙酮提取、溶剂分配法<sup>[12]</sup>: 取版纳藤黄枝条粗粉 3 kg, 丙酮室温提取 6 d (3 L x 3) 提取, 浸提液减压浓缩得 168 g 残留物。将残留物用 1 L 水混悬, 以氯仿萃取 (1 L x 3), 得氯仿可溶物 43 g。氯仿可溶部分在硅胶柱色谱上分离, 以氯仿-甲醇混合溶剂 (100:0-0:100, v/v) 梯度洗脱, 各洗脱部分用薄层色谱 (TLC) 检查其所含化合物的情况, 结合反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱以及制备性 HPLC 方法, 从中分离得到 15 个呔酮类成分, 其中包括 8 个新的异戊烯基代的呔酮 bannaxanthones A-H。

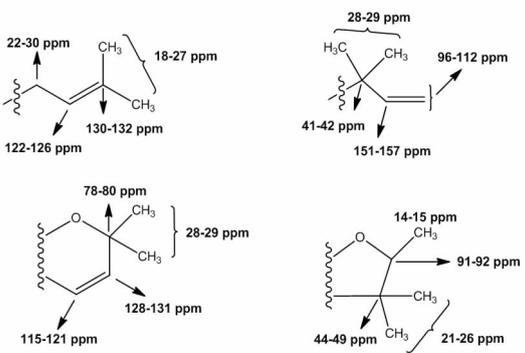


图 20 不同类型异戊烯基上碳的化学位移值

3.4.3 笼状呔酮类化合物<sup>[110,113]</sup> 1) 笼状多异戊烯基呔酮类化合物中最具代表性的结构即 bicyclo [2.2.2]octane (双环正辛烷)。<sup>13</sup>C NMR 谱中出现的三个典型的连氧碳信号  $\delta_C$  90.8 ppm (C-14), 83.9 ppm (C-23), 83.4 ppm (C-13) 和酮羰基碳信号  $\delta_C$  203.0 ppm (C-12)。

3) 丙酮等有机溶剂提取法<sup>[114]</sup>:取干燥藤黄树脂 800 g,丙酮室温浸提 6 d(4 L×3),浸提液减压浓缩得浸膏。丙酮提取物 550 g 用硅胶柱色谱进行分离,以石油醚(P. E., 60~90 沸程)-丙酮混合溶剂(100:0-0:100, v/v)梯度洗脱,各洗脱部分用薄层色谱(TLC)检查其所含化合物的情况,结合反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱以及制备性 HPLC 方法,从中分离得到 32 个笼状呔酮类成分,其中包括 12 个新化合物。

4) 乙醇等有机溶剂提取法、HSCCC 法分离纯化<sup>[115]</sup>:取干燥藤黄树脂 2 kg,95%乙醇室温浸提 5 d(4 L×5),浸提液减压浓缩得浸膏 1 428 g。在 TBE-1000A 高速逆流色谱仪上采用 n-hexane-ethyl acetate-methanol-water(7:3:8:2, v/v/v/v)溶剂系统,溶剂系统的有机相中加入 0.1% trifluoroacetic acid,水相中加入 0.03% triethylamine,取 3.157 g 浸膏以 30 mL 的上相和 10 mL 下相的混合溶剂溶解上样,经一次分离,可得到 1.134 g 的 gambogic acid 和 180.5 mg 的 gambogenic acid,将其中的混合物进一步在 TBE-300B 的高速逆流色谱仪上分离,分别以 n-hexane-ethyl acetate-methanol-water(5:5:10:5, v/v/v/v)和 n-hexane-methyl tert-butyl ether-acetonitrile-water(8:2:6:4, v/v/v/v)为溶剂系统可以进一步分离得到 11.6 mg 的 isogambogenic acid 和 10.4 mg 的  $\beta$ -morellic acid。

从藤黄属植物中分离得到的呔酮类化合物,大多数在有机溶剂(如甲醇、乙醇、丙酮、氯仿等)有良好的溶解性。因而通常采用甲醇、乙醇或 95%乙醇、丙酮等有机溶剂提取;单体化合物的分离和纯化常用经典的柱色谱方法,如硅胶以及 Sephadex LH-20 柱色谱并结合 HPLC 方法。对于二氢呔酮、四氢呔酮或六氢呔酮等呔酮衍生物,如笼状呔酮类化合物,由于结构中存在较多的手性中心,常常会有消旋体存在。对于消旋体的拆分,常常会结合一些其他方法,如 HSCCC 以及手性 HPLC 方法进行的分离。另外,对于部分高纯化合物的制备性分离,我们课题组还建立了区带的 HSCCC 分离纯化方法,可以在实验室中进行克级化合物的快速制备性分离。

### 5 呔酮类化合物的生源合成途径

藤黄属植物中的呔酮类化合物,其生源途径一般认为是莽草酸-乙酸途径(A环来源于乙酸,C环来源于莽草酸途径)<sup>[3]</sup>;而笼状呔酮类化合物的生物合成途径是在上述途径的基础上进行分子内的克莱森重排反应(Claisen Rearrangement)<sup>[116]</sup>,如图

21、图 22 所示。

### 6 结语

呔酮类化合物是藤黄属植物的主要特征成分,广泛地分布于中国藤黄属植物中;同时,藤黄属植物也是天然呔酮类化合物的主要来源之一。不同结构类型的呔酮类化合物在中国藤黄属植物中均为分布,除了以二苯并- $\gamma$ -吡喃酮环为基本骨架的常见呔酮类化合物外,还包括二氢、四氢以及六氢等不同还原程度的呔酮类化合物。这些氢化的呔酮类化合物具有多个手性中心,容易形成了一些结构新颖的化合物,如大苞藤黄(*Garcinia bracteata*)以及单花山竹子(*Garcinia oligantha*)中分离得到的一些氢化呔酮类化合物<sup>[59-64,93-96]</sup>,以及我们课题组从单花山竹子中分离得到的一些 8-位同碳的二异戊烯基取代的呔酮类化合物<sup>[93-96]</sup>和部分异丙基取代的呔酮类化合物。呔酮类化合物具有多样的生物活性,特别是以笼状呔酮类化合物为代表的四氢呔酮类化合物类,具有显著的抗肿瘤活性,值得进一步的深入研究。

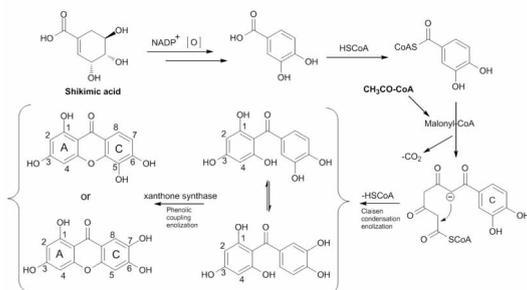


图 21 藤黄属植物中呔酮类化合物可能的生物合成途径

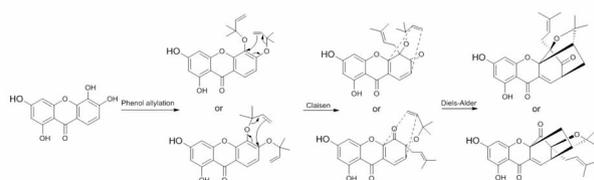


图 22 藤黄属植物中笼状呔酮类化合物可能的生物合成途径

随着现代分析方法的发展和应用,我们课题组基于 LC-MS 的高效、快速分离分析方法也以用于中国藤黄属植物的化学成分研究,尤其是针对广西藤黄 *Garcinia kwangsiensis* 及红萼藤黄 *Garcinia rubripala* 等前期研究较少的中国藤黄属植物,以期发现更多结构新颖、活性强、不良反应小的先导化合物。同时,进一步进行结构修饰和优化等方面的研究工作,针对性地开展这些化合物的构-效关系及作用靶点研究,为新药开发奠定基础。

### 参考文献

[1] El-Seedi HR, El-Ghorab DM, El-Barbary MA, et al. Naturally occur-

- ring xanthenes; latest investigations: isolation, structure elucidation and chemosystematic significance [J]. *Curr Med Chem*, 2009, 16 (20):2581-2626.
- [2] Vieira LM, Kijjoo A. Naturally-occurring xanthenes; recent developments[J]. *Curr Med Chem*, 2005, 12 (21):2413-2446.
- [3] El-Seedi HR, El-Barbary MA, El-Ghorab DM, et al. Recent insights into the biosynthesis and biological activities of natural xanthenes[J]. *Curr Med Chem*, 2010, 17 (9):854-901.
- [4] 刘思好, 石端正, 范若皓, 等. 吡啶的心血管药理作用研究进展 [J]. *中国临床药理学与治疗学*, 2008, 13 (11):1304-1308.
- [5] Baslas RK, Kumar P. Isolation and characterization of biflavanone and xanthenes in the fruits of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Acta Cienc Indica*, [Ser] Chem, 1981, 7 (1-4):31-34.
- [6] Chanmahasathien W, Li Y, Satake M, et al. Prenylated xanthenes from *Garcinia xanthochymus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51 (11):1332-1334.
- [7] Chanmahasathien W, Li Y, Satake M, et al. Prenylated xanthenes with NGF-potentiating activity from *Garcinia xanthochymus* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64 (5):981-986.
- [8] Chen Y, Fan H, Yang GZ, et al. Prenylated xanthenes from the bark of *Garcinia xanthochymus* and their 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DP-PH) radical scavenging activities [J]. *Molecules*, 2010, 15:7438-7449.
- [9] Chen Y, Fan H, Yang GZ, et al. Two Unusual Xanthenes from the Bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 94 (4):662-668.
- [10] Chen Y, Yang GZ, Zhong FF, et al. Two new prenylated xanthenes from the bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31 (11):3418-3420.
- [11] Chen Y, Zhong F, He H, et al. Structure elucidation and NMR spectral assignment of five new xanthenes from the bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Magn Reson Chem*, 2008, 46 (12):1180-1184.
- [12] Han QB, Yang NY, Tian HL, et al. Xanthenes with growth inhibition against HeLa cells from *Garcinia xipshuanbannaensis* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69 (11):2187-2192.
- [13] Ji F, Li Z, Liu G, et al. Xanthenes with antiproliferative effects on prostate cancer cells from the stem bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Nat Prod Commun*, 2012, 7 (1):53-56.
- [14] Trisuwan K, Boonyaketguson S, Rukachaisirikul V, et al. Oxygenated xanthenes and biflavanoids from the twigs of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55 (26):3600-3602.
- [15] Zhong F, Chen Y, Song F, et al. Three new xanthenes from *Garcinia xanthochymus* [J]. *Yaoxue Xuebao*, 2008, 43 (9):938-941.
- [16] Zhong F, Chen Y, Wang P, et al. Xanthenes from the bark of *Garcinia xanthochymus* and their 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical-scavenging activity [J]. *Chin J Chem*, 2009, 27 (1):74-80.
- [17] Zhong FF, Chen Y, Mei ZN, et al. Xanthenes from the bark of *Garcinia Xanthochymus* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18 (7):849-851.
- [18] Zhong FF, Chen Y, Yang GZ. Chemical constituents from the bark of *Garcinia xanthochymus* and their 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DP-PH) radical-scavenging activities [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91 (9):1695-1703.
- [19] Abe F, Nagafuji S, Okabe H, et al. Trypanocidal constituents in plants 2. Xanthenes from the stem bark of *Garcinia subelliptica* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26 (12):1730-1733.
- [20] Fukuyama Y, Kamiyama A, Mima Y, et al. Prenylated xanthenes from *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30 (10):3433-3436.
- [21] Fukuyama Y, Minami H, Kinoshita M, et al. Chemical constituents of *Garcinia subelliptica* and their biological activities [J]. *Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu*, 1997 (39):577-582.
- [22] Fukuyama Y, Mitsunami H, Yoshizawa T, et al. Xanthone derivatives from *Garcinia subelliptica* and active oxygen scavengers containing them. JP08193029A [P/OL]. 1996-07-30.
- [23] Iinuma M, Tosa H, Tanaka T, et al. Two xanthenes with a 1,1-dimethylallyl group in root bark of *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39 (4):945-947.
- [24] Iinuma M, Tosa H, Tanaka T, et al. three xanthenes from root bark of *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38 (1):247-249.
- [25] Iinuma M, Tosa H, Tanaka T, et al. Two new xanthenes from the root bark of *Garcinia subelliptica* [J]. *Heterocycles*, 1995, 40 (1):279-284.
- [26] Iinuma M, Tosa H, Tanaka T, et al. Two xanthenes from root bark of *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35 (5):1355-1360.
- [27] Minami H, Hamaguchi K, Kubo M, et al. A benzophenone and a xanthone from *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49 (6):1783-1785.
- [28] Minami H, Kinoshita M, Fukuyama Y, et al. Antioxidant xanthenes from *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36 (2):501-506.
- [29] Minami H, Kuwayama A, Yoshizawa T, et al. Novel prenylated xanthenes with antioxidant property from the wood of *Garcinia subelliptica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44 (11):2103-2106.
- [30] Minami H, Takahashi E, Fukuyama Y, et al. Novel xanthenes with superoxide scavenging activity from *Garcinia subelliptica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (2):347-349.
- [31] Minami H, Takahashi E, Kodama M, et al. Three xanthenes from *Garcinia subelliptica* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41 (2):629-633.
- [32] Jing WY, Jiang C, Ji F, et al. Chemical constituents from the stem barks of *Garcinia multiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15 (11):1152-1157.
- [33] Chiang YM, Kuo YH, Oota S, et al. Xanthenes and benzophenones from the stems of *Garcinia multiflora* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66 (8):1070-1073.
- [34] Chen FC, Lin YM, Hung JC. Phenolic compounds from the heartwood of *Garcinia multiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14 (1):300-303.
- [35] Xu G, Feng C, Zhou Y, et al. Bioassay and Ultraperformance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Guided Isolation of Apoptosis-Inducing Benzophenones and Xanthone from the Pericarp of *Garcinia yunnanensis* Hu [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56 (23):11144-11150.
- [36] Vo HT, Nguyen N-TT, Maas G, et al. Xanthenes from the bark of *Garcinia pedunculata* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5 (4):766-769.
- [37] Vo HT, Ngo NT, Bui TQ, et al. Geranylated tetraoxygenated xanthenes from the pericarp of *Garcinia pedunculata* [J]. *Phytochem*

- Lett,2015,13:119-122.
- [38] Rao AVR, Sarma MR, Venkataraman K, et al. Benzophenone and xanthone with unusual hydroxylation patterns from the heartwood of *Garcinia pedunculata* [J]. *Phytochemistry*, 1974, 13 (7): 1241-1244.
- [39] Na Z, Xu Y. Chemical constituents from twigs of *Garcinia xipshuanbannaensis* [J]. *Zhongguo Zhongyao Zazhi*, 2009, 34 (18): 2338-2342.
- [40] Na Z, Xu YK. A new prenylated xanthone from *Garcinia xipshuanbannaensis* Y. H. Li [J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24 (17): 1648-1653.
- [41] Zhou Y, Han QB, Song JZ, et al. Characterization of polyprenylated xanthones in *Garcinia xipshuanbannaensis* using liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1206 (2): 131-139.
- [42] Balasubramanian K, Rajagopalan K. Studies of indigenous medicinal plants. Part 1. Novel xanthones from *Garcinia mangostana*, structures of BR-xanthone-A and BR-xanthone-B [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27 (5): 1552-1554.
- [43] Balunas MJ, Su B, Brueggemeier RW, et al. Xanthones from the Botanical Dietary Supplement Mangosteen (*Garcinia mangostana*) with Aromatase Inhibitory Activity [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71 (7): 1161-1166.
- [44] Bumrungpert A, Kalpravidh RW, Chitchumroonchokchai C, et al. Xanthones from mangosteen prevent lipopolysaccharide-mediated inflammation and insulin resistance in primary cultures of human adipocytes [J]. *J Nutr*, 2009, 139 (6): 1185-1191.
- [45] Bumrungpert A, Kalpravidh RW, Chuang CC, et al. Xanthones from mangosteen inhibit inflammation in human macrophages and in human adipocytes exposed to macrophage-conditioned media [J]. *J Nutr*, 2010, 140 (4): 842-847.
- [46] Chae HS, Kim EY, Han L, et al. Xanthones with pancreatic lipase inhibitory activity from the pericarps of *Garcinia mangostana* L. (Guttiferae) [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, : Ahead of Print.
- [47] Chin YW, Jung HA, Chai H, et al. Xanthones with quinone reductase-inducing activity from the fruits of *Garcinia mangostana* (Mangosteen) [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69 (3): 754-758.
- [48] Ee GCL, Daud S, Taufiq-Yap YH, et al. Xanthones from *Garcinia mangostana* (Guttiferae) [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20 (12): 1067-1073.
- [49] Govindachari TR, Kalyanaaman PS, Muthukumaraswamy N, et al. Isolation of three new xanthones from *Garcinia mangostana* [J]. *Indian J Chem*, 1971, 9 (5): 505-506.
- [50] Mahabusarakam W, Wiriyachitra P, Phongpaichit S. Antimicrobial activities of chemical constituents from *Garcinia mangostana* Linn [J]. *J Sci Soc Thailand*, 1986, 12 (4): 239-243.
- [51] Nilar, Harrison LJ. Xanthones from the heartwood of *Garcinia mangostana* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60 (5): 541-548.
- [52] Nilar, Nguyen L-HD, Venkatraman G, et al. Xanthones and benzophenones from *Garcinia griffithii* and *Garcinia mangostana* [J]. *Phytochemistry (Elsevier)*, 2005, 66 (14): 1718-1723.
- [53] Parveen M, Ud-din Khan N. Two xanthones from *Garcinia mangostana* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27 (11): 3694-3696.
- [54] Sen AK, Sarkar KK, Majumder PC, et al. Isolation of three new minor xanthones from *Garcinia mangostana* Linn [J]. *Indian J Chem, Sect B*, 1980, 19B (11): 1008.
- [55] Suksamram S, Suwannapoch N, Ratananukul P, et al. Xanthones from the green fruit hulls of *Garcinia mangostana* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65 (5): 761-763.
- [56] Wang JJ, Sanderson BJ, Zhang W. Cytotoxic effect of xanthones from pericarp of the tropical fruit mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn.) on human melanoma cells [J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49 (9): 2385-2391.
- [57] Fan QF, Na Z, Hu HB, et al. Chemical constituents from *Garcinia bracteata* and ultra performance liquid chromatography/mass spectrometry guided isolation of tautomers [J]. *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa*, 2012, 24 (8): 1055-1059, 1074.
- [58] Hu Q, Niu D, Li X, et al. New xanthones from *Garcinia bracteata* and their cytotoxicities [J]. *Heterocycles*, 2013, 87 (5): 1127-1132.
- [59] Na Z, Hu HB, Fan QF. A novel caged-prenylxanthone from *Garcinia bracteata* [J]. *Chin Chem Lett*, 2010, 21 (4): 443-445.
- [60] Na Z, Hu HB, Fan QF. Three New Caged Prenylxanthones from *Garcinia bracteata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93 (5): 958-963.
- [61] Na Z, Hu HB, Xu YK. Cytotoxic caged xanthones from the fruits of *Garcinia bracteata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49 (3): 505-506.
- [62] Niu SL, Li ZL, Ji F, et al. Xanthones from the stem bark of *Garcinia bracteata* with growth inhibitory effects against HL-60 cells [J]. *Phytochemistry*, 2012, 77: 280-286.
- [63] Thoison O, Cuong DD, Gramain A, et al. Further rearranged prenylxanthones and benzophenones from *Garcinia bracteata* [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61 (35): 8529-8535.
- [64] Thoison O, Fahy J, Dumontet V, et al. Cytotoxic Prenylxanthones from *Garcinia bracteata* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63 (4): 441-446.
- [65] Fan Q, Na Z, Hu H, et al. Chemical constituents from stem barks of *Garcinia paucinervis* [J]. *Zhongcaoyao*, 2012, 43 (3): 436-439.
- [66] Li DH, Li CX, Jia CC, et al. Xanthones from *Garcinia paucinervis* with in vitro anti-proliferative activity against HL-60 cells [J]. *Arch Pharm Res*, 2016, 39 (2): 172-177.
- [67] Wu YP, Zhao W, Xia ZY, et al. Three novel xanthones from *Garcinia paucinervis* and their anti-TMV activity. *Molecules*, 2013, 18: 9663-9669.
- [68] Lu Y, Cai S, Nie J, et al. The natural compound nujiangexanthone A suppresses mast cell activation and allergic asthma. *Biochem Pharmacol*, 2016, 100: 61-72.
- [69] Tang ZY, Xia ZX, Qiao SP, et al. Four new cytotoxic xanthones from *Garcinia nujiangensis* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 102: 109-114.
- [70] Xia ZX, Zhang DD, Liang S, et al. Bioassay-Guided Isolation of Prenylated Xanthones and Polycyclic Acylphloroglucinols from the Leaves of *Garcinia nujiangensis* [J]. *J Nat Prod*, 2012, 75 (8): 1459-1464.
- [71] Auranwiwat C, Trisuwan K, Saiai A, et al. Antibacterial tetraoxygenated xanthones from the immature fruits of *Garcinia cowa* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 98: 179-183.
- [72] Kaennakam S, Siripong P, Tip-pyang S. Kaennacowanols A-C, three new xanthones and their cytotoxicity from the roots of *Garcinia cowa* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 102: 171-176.

- [73] Lee HH, Chan HK. 1,3,6-Trihydroxy-7-methoxy-8-(3,7-dimethyl-2,6-octadienyl) xanthone from *Garcinia cowa* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(12):2038-2040.
- [74] Lihitwitayawuid K, Phadungcharoen T, Mahidol C, et al. 7-O-Methylgarcinone E from *Garcinia cowa* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(6):1299-1301.
- [75] Likhitwitayawuid K, Phadungcharoen T, Krungkrai J. Antimalarial xanthones from *Garcinia cowa* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(1):70-72.
- [76] Mahabusarakam W, Chairerk P, Taylor WC. Xanthones from *Garcinia cowa* Roxb. latex [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(10):1148-1153.
- [77] Na PP, Thongtheeraparp W, Wiriyaichitra P, et al. Xanthones of *Garcinia cowa* [J]. *Planta Med*, 1994, 60(4):365-368.
- [78] Na Z, Song Q, Hu H. A new prenylated xanthone from latex of *Garcinia cowa* Roxb [J]. *Rec Nat Prod*, 2013, 7(3):220-224.
- [79] Panthong K, Hutadilok-Towatana N, Panthong A. Cowaxanthone F, a new tetraoxygenated xanthone, and other anti-inflammatory and antioxidant compounds from *Garcinia cowa* [J]. *Can J Chem*, 2009, 87(11):1636-1640.
- [80] Panthong K, Pongcharoen W, Phongpaichit S, et al. Tetraoxygenated xanthones from the fruits of *Garcinia cowa* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(10):999-1004.
- [81] Ritthiwigrom T, Laphookhieo S, Pyne SG. Chemical constituents and biological activities of *Garcinia cowa* Roxb [J]. *Maejo Int J Sci Technol*, 2013, 7(2):212-231.
- [82] Shen J, Yang JS. Two new xanthones from the stems of *Garcinia cowa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1):126-128.
- [83] Siridechakorn I, Phakhodee W, Ritthiwigrom T, et al. Antibacterial dihydrobenzopyran and xanthone derivatives from *Garcinia cowa* stem barks [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(8):1430-1434.
- [84] Sriyatep T, Siridechakorn I, Maneerat W, et al. Bioactive Prenylated Xanthones from the Young Fruits and Flowers of *Garcinia cowa* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(2):265-271.
- [85] Trisuwan K, Ritthiwigrom T. Benzophenone and xanthone derivatives from the inflorescences of *Garcinia cowa* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2012, 35(10):1733-1738.
- [86] Wahyuni FS, Byrne LT, Dachriyanus, et al. A new ring-reduced tetraprenyltoluquinone and a prenylated xanthone from *Garcinia cowa* [J]. *Aust J Chem*, 2004, 57(3):223-226.
- [87] Wahyuni FS, Shaari K, Lajis NH, et al. Cytotoxic Properties and Complete Nuclear Magnetic Resonance Assignment of Isolated Xanthones from the Root of *Garcinia cowa* Roxb [J]. *Pharmacogn Mag*, 2016, 12(Suppl 1):S52-56.
- [88] Wahyuni F S, Shaari K, Stanslas J, et al, Dachriyanus. Cytotoxic xanthones from the stem bark of *Garcinia cowa* Roxb [J]. *J Chem Pharm Res*, 2015, 7(1):227-236.
- [89] Xia Z, Zhang H, Xu D, Lao Y, et al. Xanthones from the leaves of *Garcinia cowa* induce cell cycle arrest, apoptosis, and autophagy in cancer cells [J]. *Molecules*, 2015, 20(6):11387-11399.
- [90] Fu WM, Zhang JF, Wang H, et al. Heat shock protein 27 mediates the effect of 1,3,5-trihydroxy-13,13-dimethyl-2H-pyran [7,6-b] xanthone on mitochondrial apoptosis in hepatocellular carcinoma [J]. *J Proteomics*, 2012, 75(15):4833-4843.
- [91] Shan WG, Lin TS, Yu HN, et al. Polyprenylated xanthones and benzophenones from the bark of *Garcinia oblongifolia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95(8):1442-1448.
- [92] Shi JM, Huang HJ, Qiu SX, et al. Griffipavixanthone from *Garcinia oblongifolia* champ induces cell apoptosis in human non-small-cell lung cancer H520 cells in vitro [J]. *Molecules*, 2014, 19(2):1422-1431.
- [93] Xu H, Zhang H, Lao Y, et al. Anti-cervical cancer compound griffipavixanthone and method of use thereof. US20150038569A1 [P/OL]. 2015-05-02.
- [94] Xu H, Zhang H, Xi Z, et al. Polyisoprenylated tetracyclic xanthone with anticancer activity. US20140194498A1 [P/OL]. 2014-10-07.
- [95] Zhang DD, Xu JW, Zhang H, et al. Anti-Inflammatory Effect of 1,3,5,7-Tetrahydroxy-8-isoprenylxanthone Isolated from Twigs of *Garcinia esculenta* on Stimulated Macrophage [J]. *Mediators Inflamm*, 2015, 2015:350564.
- [96] Zhang H, Zhang DD, Lao YZ, et al. Cytotoxic and anti-inflammatory prenylated benzoylphloroglucinols and xanthones from the twigs of *Garcinia esculenta* [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(7):1700-1707.
- [97] Ding Z, Lao Y, Zhang H, et al. Griffipavixanthone, a dimeric xanthone extracted from edible plants, inhibits tumor metastasis and proliferation via downregulation of the RAF pathway in esophageal cancer [J]. *Oncotarget*, 2016, 7(2):1826-1837.
- [98] Zhu LL, Fu WW, Shao YN, et al. Xanthine oxidase inhibitors from *Garcinia esculenta* twigs [J]. *Planta Med*, 2014, 80(18):1721-1726.
- [99] Guo YE, Wang LL, Li ZL, et al. Triterpenes and xanthones from the stem bark of *Garcinia tetralata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(5):440-443.
- [100] Na Z, Xu Y. Chemical constituents of *Garcinia tetralata* [J]. *Zhongcaoyao*, 2010, 41(3):367-370.
- [101] Wang L, Li Z, Hua H, et al. Chemical constituents from barks of *Garcinia tetralata* [J]. *Zhongguo Zhongyao Zazhi*, 2008, 33(20):2350-2352.
- [102] Han QB, Tian HL, Yang NY, et al. Polyprenylated xanthones from *Garcinia lancilimba* showing apoptotic effects against HeLa-C3 cells [J]. *Chem Biodiversity*, 2008, 5(12):2710-2717.
- [103] Sun Y, Li D, Jia C, et al. Three new xanthones from the leaves of *Garcinia lancilimba* [J]. *J Nat Med*, 2016, 70(2):173-178.
- [104] Yang NY, Han QB, Cao XW, et al. Two new xanthones isolated from the stem bark of *Garcinia lancilimba* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(6):950-952.
- [105] Chen JJ, Chen IS, Duh CY. Cytotoxic xanthones and biphenyls from the root of *Garcinia linii* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(12):1195-1200.
- [106] Chen JJ, Peng CF, Huang HY, et al. Benzopyrans, biphenyls and xanthones from the root of *Garcinia linii* and their activity against *Mycobacterium tuberculosis* [J]. *Planta Med*, 2006, 72(5):473-477.
- [107] Masters K S, Brase S. Xanthones from fungi, lichens, and bacteria: the natural products and their synthesis [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(7):3717-3776.

平,从而抑制静止期 LNCaP 细胞激活。但是,GUTK 是如何调控这一通路的作用机制,还需要进一步的研究。

### 参考文献

- [1] R. L. Siegel, K. D. Miller, A. Jemal. Cancer statistics, 2015 [J]. CA Cancer J Clin, 2015, 65(1): 5-29.
- [2] 韩苏军, 张思维, 陈万青, 等. 中国前列腺癌发病现状和流行趋势分析[J]. 临床肿瘤学杂志, 2013, 18(4): 330-334.
- [3] M. R. Cooperberg, J. E. Cowan, J. F. Hilton, et al. Outcomes of active surveillance for men with intermediate-risk prostate cancer[J]. J Clin Oncol, 2011, 29(2): 228-234.
- [4] M. Malumbres, M. Barbacid. To cycle or not to cycle; a critical decision in cancer[J]. Nat Rev Cancer, 2001, 1(3): 222-231.
- [5] R. C. Jackson. The problem of the quiescent cancer cell[J]. Adv Enzyme Regul, 1989, 29: 27-46.
- [6] L. Sang, J. M. Roberts, H. A. Collier. Hijacking HES1: how tumors co-opt the anti-differentiation strategies of quiescent cells[J]. Trends Mol Med, 2010, 16(1): 17-26.
- [7] R. R. Berges, J. Vukanovic, J. I. Epstein, et al. Implication of Cell Kinetic Changes During the Progression of Human Prostatic Cancer[J]. Clin Cancer Res, 1995, 1(5): 473-480.
- [8] X. Wang, Y. Lao, N. Xu, et al. Oblongifolin C inhibits metastasis by up-regulating keratin 18 and tubulins[J]. Sci Rep, 2015, 5: 10293.
- [9] W. Xu, M. Cheng, Y. Lao, et al. DNA damage and ER stress contribute to oblongifolin C-induced cell killing in Bax/Bak-deficient cells [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2015, 457(3): 300-306.
- [10] Y. Lao, G. Wan, Z. Liu, et al. The natural compound oblongifolin C inhibits autophagic flux and enhances antitumor efficacy of nutrient deprivation[J]. Autophagy, 2014, 10(5): 736-749.
- [11] L. Xu, Y. Lao, Y. Zhao, et al. Screening Active Compounds from *Garcinia* Species Native to China Reveals Novel Compounds Targeting the STAT/JAK Signaling Pathway [J]. Biomed Res Int, 2015: 910453.
- [12] M. Wu, Y. Lao, N. Xu, et al. Guttiferone K induces autophagy and sensitizes cancer cells to nutrient stress-induced cell death[J]. Phytomedicine, 2015, 22(10): 902-910.
- [13] X. Li, Y. Lao, H. Zhang, et al. The natural compound Guttiferone F sensitizes prostate cancer to starvation induced apoptosis via calcium and JNK elevation[J]. BMC Cancer, 2015, 15: 254.
- [14] K. Shen, J. Xie, H. Wang, et al. Cambogin Induces Caspase-Independent Apoptosis through the ROS/JNK Pathway and Epigenetic Regulation in Breast Cancer Cells [J]. Mol Cancer Ther, 2015, 14(7): 1738-1749.
- [15] J. H. Meserve, R. J. Duronio. Scalloped and Yorkie are required for cell cycle re-entry of quiescent cells after tissue damage[J]. Development, 2015, 142(16): 2740-2751.
- [16] L. Zhan, Y. Zhang, W. Wang, et al. E2F1: a promising regulator in ovarian carcinoma[J]. Tumour Biol, 2016, 37(3): 2823-31.
- [17] L. Magri, V. A. Swiss, B. Jablonska, et al. E2F1 coregulates cell cycle genes and chromatin components during the transition of oligodendrocyte progenitors from proliferation to differentiation [J]. J Neurosci, 2014, 34(4): 1481-1493.

(2016-07-05 收稿 责任编辑:洪志强)

(上接第 1170 页)

- [108] Negi JS, Bisht VK, Singh P, et al. Naturally Occurring Xanthenes: Chemistry and Biology [J]. Journal of Applied Chemistry, 2013, 2013: 9.
- [109] Tanaka N, Takaishi Y. Xanthenes from *Hypericum chinense* [J]. Phytochemistry, 2006, 67(19): 2146-2151.
- [110] 王丽莉, 李占林, 牛生吏, 等. 藤黄属植物中笼状多异戊烯基吡啶类化合物的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4): 789-795, 733.
- [111] Wolfender JL, Urbain A, Hostettmann K. Profiling, isolation, chemical characterisation and distribution of gentianaceae constituents [M]. : Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [112] Silva A, Pinto D. Structure Elucidation of Xanthone Derivatives; Studies of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [J]. Curr Med Chem, 2005, 12(21): 2481-2497.
- [113] Han QB, Xu HX. Caged *Garcinia* xanthenes: development since 1937 [J]. Curr Med Chem 2009, 16, 3775-3796.
- [114] Tao SJ, Guan SH, Wang W, et al. Cytotoxic polyprenylated xanthenes from the resin of *Garcinia hanburyi* [J]. J Nat Prod 2009, 72, 117-124.
- [115] Xu M, Fu W, Zhang B, et al. Combinative application of pH-zone-refining and conventional high-speed counter-current chromatography for preparative separation of caged polyprenylated xanthenes from gamboge [J]. J Sep Sci 2016, 39, 559-565.
- [116] Anantachoke N, Tuchinda P, Kuhakarn C, et al. Prenylated caged xanthenes: chemistry and biology [J]. Pharm Biol, 2012, 50(1): 78-91.

(2016-07-05 收稿 责任编辑:洪志强)