

## 铁皮石斛化学成分研究

周佳<sup>1</sup>, 周先丽<sup>2</sup>, 梁成钦<sup>2</sup>, 苏小建<sup>1</sup>, 李伯林<sup>1\*</sup>, 卿亚艳<sup>2</sup>, 吴园娥<sup>2</sup>

1. 广西师范大学, 广西 桂林 541004

2. 桂林医学院, 广西 桂林 541004

**摘要:** 目的 研究铁皮石斛 *Dendrobium officinale* 的化学成分。方法 使用硅胶色谱法、反相硅胶色谱法及半制备 HPLC 等技术进行分离纯化, 采用现代波谱技术鉴定化合物结构。结果 从铁皮石斛 70%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为苯甲醇-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (1)、异鼠李素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2)、conicaoside (3)、3,4,5-三甲氧基苯-1-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (4)、2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*- $\beta$ -葡萄糖苷 (5)、4-(3'-羟丙基)-2,6-二甲氧基苯酚-3'-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (6)、胸腺嘧啶脱氧核苷 (7)、紫丁香苷 (8)、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷 (9)、(+)-丁香脂素 (10)、丁香脂素-4'-*O*- $\beta$ -*D*-单葡萄糖苷 (11)、柚皮素 (12)、对羟基苯甲酸 (13)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苯 (14)。结论 化合物 1~6 为首次从石斛属植物中发现, 7~8 为首次从本植物中发现。

**关键词:** 铁皮石斛; 苯甲醇-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷; 异鼠李素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷; 3,4,5-三甲氧基苯-1-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷; 紫丁香苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)09-1292-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.09.007

## Chemical constituents of *Dendrobium officinale*

ZHOU Jia<sup>1</sup>, ZHOU Xian-li<sup>2</sup>, LIANG Cheng-qin<sup>2</sup>, SU Xiao-jian<sup>1</sup>, LI Bo-lin<sup>1</sup>, QING Ya-yan<sup>2</sup>, WU Yuan-e<sup>2</sup>

1. Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

2. Guilin Medical University, Guilin 541004, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Dendrobium officinale* in order to provide more scientific basis for its development and utilization of medicinal resources. **Methods** The compounds were isolated and purified by repeated column chromatography with silica gel and ODS column, and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were isolated from the 70% ethanol extract of *D. officinale* and identified as: benzyl-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (1), isorhamnetin-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (2), conicaoside (3), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (4), 2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside (5), 4-(3'-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxy-phenol-3'-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside (6), thymidine (7), syringin (8), 4-allyl-2,6-dimethoxyphenyl glucoside (9), (+)-syringaresinol (10), syringaresinol-4'-*O*- $\beta$ -*D*-monoglucoside (11), naringenin (12), *p*-hydroxybenzoic acid (13), and 4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl (14). **Conclusion** The compounds 1—6 are isolated from the species of *Dendrobium* Sw. for the first time, and 7—8 are isolated from *D. officinale* for the first time.

**Key words:** *Dendrobium officinale* Kimura et Migo; benzyl-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside; isorhamnetin-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside; 3,4,5-trimethoxyphenyl-1- $\beta$ -*D*-glucopyranoside; syringin

铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo 为兰科石斛属植物, 是药用石斛中的上品, 始载于《神农本草经》, 具有益胃生津、滋阴清热的功效, 并可用于治疗热病津伤、目暗不明、胃阴不足、骨蒸劳热、阴虚火旺<sup>[1]</sup>。铁皮石斛自然繁殖效率极低,

野生资源日趋稀少, 加之无节制的采挖, 自然资源濒临灭绝。鉴于铁皮石斛化学成分多样性, 为了进一步阐明铁皮石斛的药用物质基础和制定石斛质量标准, 本研究对其化学成分进行了系统研究, 分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为苯甲醇-*O*- $\beta$ -*D*-

收稿日期: 2015-02-05

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目 (桂科转 12239002-6); 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室 (CMEMR2013-A02)

作者简介: 周佳 (1989—), 男, 硕士在读, 从事天然有机化学研究。E-mail: zhoujia0426@163.com

\*通信作者 李伯林 (1964—), 男, 副教授, 从事生物工程和植物生理研究。E-mail: 325810288@qq.com

吡喃葡萄糖苷 (benzyl-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, **1**)、异鼠李素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 [isorhamnetin-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glycopyranoside, **2**]、conicaoside (**3**)、3,4,5-三甲氧基苯-1-*O*- $\beta$ -*D*-葡吡喃糖苷 (3,4,5-trimethoxyphenyl-1- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, **4**)、2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (2,6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside, **5**)、4-(3'-羟丙基)-2,6-二甲氧基苯酚-3'-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 [4-(3'-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenol-3'-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside, **6**]、胸腺嘧啶脱氧核苷 (thymidine, **7**)、紫丁香苷 (syringin, **8**)、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷 (4-allyl-2,6-dimethoxyphenyl glucoside, **9**)、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **10**]、丁香脂素-4'-*O*- $\beta$ -*D*-单葡萄糖苷 (syringaresinol-4'-*O*- $\beta$ -*D*-monoglucoside, **11**)、柚皮素 (naringenin, **12**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **13**)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳 (4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl, **14**)。其中化合物**1**~**6**均为首次从石斛属植物中分离得到, **7**~**8**为首次从本植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

DRX-400 M、DRX-500M、DRX-600M 核磁共振仪 (Bruker 公司), Agilent 1260 高效液相色谱仪, RE-52A 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂), BS 400S 型电子天平 (北京赛多利斯有限公司), 硅胶 (青岛海洋化工厂), 反相硅胶 ODS 填料 (YMC 公司), 化学试剂均为分析纯。

铁皮石斛于 2013 年采自云南勐连, 经广西师范大学生命与科学学院刘灵教授鉴定为铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo。

### 2 提取与分离

新鲜铁皮石斛 5 kg, 用 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液并减压回收乙醇得浸膏 380 g, 加适量水溶解, 然后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到石油醚萃取部分 6 g、醋酸乙酯萃取部分 24 g、正丁醇萃取部分 32 g。

取醋酸乙酯萃取部分用 MCI 色谱分段 (90%、100% 甲醇), 90% 甲醇分离部分经硅胶柱 (100~200 目) 色谱, 氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 通过薄层色谱分析得 4 个组分, 分别为 e-Fr. I (6.8 g)、e-Fr. II (5.4 g)、e-Fr. III (5.8 g)、e-Fr. IV (3.8 g)。然后利用 RP-HPLC 半制备色谱进行分析与分离, 从 e-Fr. I 组分 (甲醇-水 56:44) 得到化合物

**13** (7.2 mg)、**14** (6.5 mg); 从 e-Fr. II 组分 (甲醇-水 1:1) 得到化合物 **12** (10.3 mg); 从 e-Fr. III 组分 (甲醇-水 46:54) 得到化合物 **1** (6.2 mg)、**6** (4.5 mg)、**9** (8.3 mg); 从 e-Fr. IV 组分 (甲醇-水 38:62) 得到化合物 **10** (5.8 mg)。取正丁醇部分用 MCI 色谱及硅胶柱色谱进行粗分, 通过薄层色谱分析得 5 个组分。然后利用 RP-HPLC 半制备色谱进行分析与分离, 从 Fr. I (4.3 g) 组分 (甲醇-水 58:42) 得到化合物 **7** (7.5 mg); 从 Fr. II (5.3 g) 组分 (甲醇-水 55:45) 得到化合物 **8** (6.9 mg)、**11** (10.6 mg); 从 Fr. III (5.9 g) 组分 (甲醇-水 52:48) 得到化合物 **2** (4.4 mg); 从 Fr. IV (4.2 g) 组分 (甲醇-水 48:52) 得到化合物 **4** (5.8 mg)、**5** (5.1 mg); 从 Fr. V (4.8 g) 组分 (甲醇-水 44:56) 得到化合物 **3** (7.8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (甲醇), mp 123~124 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.39 (2H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-2, 6), 7.29 (2H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-3, 5), 7.28 (H, t,  $J$  = 7.1 Hz, H-4), 4.60~4.65 (2H, m, H-7), 4.36 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1'), 3.22~3.89 (6H, m, H-2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 139.1 (C-1), 129.2 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 103.3 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.8 (C-4'), 71.7 (C-7), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[2]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为苯甲醇-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色结晶粉末, 甲醇易溶, mp 178.4~180.4 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 8.06 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.95 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, H-8), 6.20 (1H, H-6), 5.94 (1H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-1'), 0.92 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-6'''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 179.3 (C-4), 165.7 (C-7), 163.2 (C-5), 158.4 (C-2), 158.2 (C-9), 150.6 (C-3'), 148.3 (C-4'), 134.3 (C-3), 123.6 (C-1'), 123.5 (C-6'), 115.9 (C-2'), 114.4 (C-5'), 105.9 (C-10), 102.8 (C-1'''), 100.1 (C-6), 99.7 (C-1''), 94.5 (C-8), 80.3 (C-2''), 78.8 (C-3''), 78.5 (C-5''), 73.9 (C-4''), 72.4 (C-2'''), 72.3 (C-4''), 71.8 (C-3'''), 69.9 (C-5'''), 62.4 (C-6''), 56.9 (-OCH<sub>3</sub>), 17.4 (C-6''')。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为异鼠李素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$ : 575 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱可以推断

其分子式为  $C_{27}H_{36}O_{12}$ , 不饱和度为 10。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.80 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2'), 6.72 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-5'), 6.66 (2H, s, H-2, 6), 6.64 (1H, dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, H-6'), 4.88 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, Glc-H-1), 4.82 (1H, overlap, H-7), 4.04 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-9'a), 3.88 (1H, dd,  $J = 10.5, 7.5$  Hz, H-9a), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.69~3.79 (2H, m, H-9b, 9'b), 2.91 (1H, dd,  $J = 14.0, 5.0$  Hz, H-7'a), 2.66~2.75 (1H, m, H-8'), 2.51 (1H, dd,  $J = 14.0, 11.5$  Hz, H-7'b), 2.34~2.38 (1H, m, H-8);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 154.4 (C-3, 5), 149.1 (C-3'), 146.0 (C-4'), 141.8 (C-1), 135.3 (C-4), 133.6 (C-1'), 122.2 (C-6'), 116.3 (C-5'), 113.4 (C-2'), 105.5 (C-10), 104.6 (C-2, 6), 84.1 (C-7), 78.5 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.8 (C-2''), 73.9 (C-9'), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6''), 60.7 (C-9), 57.1 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 54.3 (C-8), 43.9 (C-8'), 33.7 (C-7')。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 conicaoside。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 201~202 °C。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 6.77 (2H, s, H-2, 6), 5.60 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1'), 4.61 (1H, m, H-6b), 4.35 (1H, m, H-6a), 4.10~4.30 (4H, m, H-2'~5'), 3.80 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 155.6 (C-4), 154.6 (C-3, 5), 134.1 (C-1), 103.3 (C-1'), 95.6 (C-2, 6), 79.6 (C-5'), 79.1 (C-3'), 75.4 (C-2'), 72.0 (C-4'), 62.9 (C-6'), 61.0 (4-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 3,4,5-三甲氧基苯-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色无定形粉末。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.57 (2H, s, H-3, 5), 5.61 (1H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-1'), 3.90~4.45 (6H, m, H-2'~6'), 3.68 (6H, s, 2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 156.2 (C-4), 154.9 (C-2, 6), 129.6 (C-1), 106.1 (C-1'), 95.4 (C-3, 5), 78.9 (C-5'), 78.7 (C-3'), 76.3 (C-2'), 72.0 (C-4'), 63.0 (C-6'), 56.7 (2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 无色油状物。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 6.55 (2H, s, H-3, 5), 4.80 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 3.85 (1H, s, H-4), 3.78 (1H, dd,  $J = 7.7, 11.9$  Hz, H-4'), 3.68 (1H, dd,  $J = 5.1, 6.4$  Hz, H-6), 3.58 (2H, t,  $J = 12.8$  Hz, H-1b, 1'b), 2.62 (2H, t,  $J = 15.4$  Hz,

H-1a, 1'a), 1.81 (3H, m, CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 154.0 (C-2, 6), 139.4 (C-4), 134.5 (C-1), 107.4 (C-1'), 105.5 (C-3, 5), 79.0 (C-5'), 78.7 (C-3'), 76.4 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.8 (C-6'), 61.7 (C-1''), 56.8 (2, 5-OCH<sub>3</sub>), 35.9 (C-3''), 33.4 (C-2'')。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 4-(3'-羟丙基)-2,6-二甲氧基苯酚-3'-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色针晶(甲醇), mp 184~186 °C。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 8.14 (1H, s, H-6), 7.0 (1H, m, H-1'), 5.04 (1H, m, H-3'), 4.47 (1H, dd,  $J = 6.6, 3.2$  Hz, H-4'), 4.22 (1H, dd,  $J = 11.8, 3.4$  Hz, H-5'a), 4.12 (1H, dd,  $J = 11.8, 3.2$  Hz, H-5'b), 2.65 (2H, m, H-2'), 1.86 (3H, s, -CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 165.3 (C-4), 152.3 (C-2), 137.0 (C-6), 110.8 (C-5), 89.2 (C-4'), 85.6 (C-1'), 71.8 (C-3'), 62.6 (C-5'), 41.7 (C-2'), 13.4 (-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为胸腺嘧啶脱氧核苷。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 195~197 °C。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 6.73 (2H, s, H-3, 5), 6.46 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 6.34 (1H, dd,  $J = 16.0, 5.0$  Hz, H-8), 4.10 (2H, t,  $J = 5.0$  Hz, H-9), 3.77 (6H, s, 2, 6-OCH<sub>3</sub>), 4.90 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 154.2 (C-2), 152.7 (C-6), 134.2 (C-7), 131.5 (C-4), 129.6 (C-8), 124.2 (C-1), 105.4 (C-3, 5), 105.1 (C-1'), 79.2 (C-5'), 78.8 (C-3'), 76.4 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.0 (C-6'), 62.8 (C-9), 56.8 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为紫丁香苷。

化合物 **9**: 无色粉末(甲醇)。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.50 (2H, s, H-3, 5), 5.95 (1H, m, H-8), 5.07 (2H, m, H-9), 4.81 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 3.82 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.0$  Hz, H-6'a), 3.81 (6H, s, -OMe), 3.66 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.0$  Hz, H-6'b), 3.43 (1H, m, H-3'), 3.40 (2H, m, H-2', 4'), 3.35 (2H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-7), 3.20 (1H, m, H-5');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 154.1 (C-2, 6), 138.6 (C-8), 138.4 (C-1), 134.6 (C-4), 116.2 (C-9), 107.5 (C-3, 5), 105.6 (C-1'), 78.3 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.6 (C-6'), 57.0 (-OCH<sub>3</sub>), 41.3 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷。

化合物 **10**: 无色针晶(甲醇), mp 173~174 °C; ESI-MS  $m/z$  417 [M-H]<sup>-</sup>。 $^1H$ -NMR (500 MHz,

CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.05 (2H, s, 4', 4''-OH), 6.70 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.68 (2H, d,  $J$  = 4.0 Hz, H-2, 6), 4.22 (2H, dd,  $J$  = 9.0, 7.0 Hz, H-4a, 8a), 3.86 (2H, dd,  $J$  = 9.0, 4.0 Hz, H-4e, 8e), 3.84 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH<sub>3</sub>), 3.05~3.14 (2H, m, H-1, 5); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.2 (C-4', 4''), 133.1 (C-1', 1''), 104.6 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (C-2, 6), 72.8 (C-4, 8), 56.8 (3', 5', 3'', 5''-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (C-1, 5)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 603 [M+Na]<sup>+</sup>, 418 [M+Na-162]<sup>+</sup>, 其中含 1 个葡萄糖。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.62 (2H, s, H-2, 6), 6.56 (2H, s, H-2', 6'), 4.82 (1H, d,  $J$  = 5.6 Hz, H-1''), 4.65 (1H, d,  $J$  = 3.6 Hz, H-7), 4.62 (1H, d,  $J$  = 4.4 Hz, H-7'), 4.18 (2H, m, H-9'), 3.82 (2H, m, H-9), 3.75 (6H, s, 2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 3.66 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 2.4 Hz, H-6''), 3.57 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.2 Hz, H-6''), 3.44 (1H, m, H-2''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.30 (1H, m, H-4''), 3.11 (2H, m, H-8, 8'), 3.10 (1H, m, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 154.4 (C-3', 5), 149.3 (C-3, 5'), 139.5 (C-4), 136.2 (C-1), 135.6 (C-1'), 133.1 (C-4'), 105.3 (C-1''), 104.8 (C-2', 6'), 104.5 (C-2, 6), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 72.9 (C-9'), 72.8 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6''), 57.1 (2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 56.8 (2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 55.7 (C-8), 55.5 (C-8')。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为丁香脂素-4'-O- $\beta$ -D-单葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.38 (2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-3', 5'), 5.96 (2H, s, H-6, 8), 5.43 (1H, dd,  $J$  = 12.8, 2.6 Hz, H-2), 3.15 (1H, dd,  $J$  = 17.1, 12.8 Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd,  $J$  = 17.1, 2.7 Hz, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 197.8 (C-4), 168.3 (C-7), 165.4 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.0 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 97.1 (C-6), 96.2 (C-8), 80.4 (C-2), 44.0 (C-3)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为柚皮素。

化合物 **13**: 淡黄色晶体 (甲醇), 分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, mp 214~216 °C。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.94 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.94 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 169.7 (COOH), 163.1 (C-4), 132.8 (C-2, 6), 122.6

(C-1), 115.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇), mp 153~155 °C。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.98 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-6), 6.35 (1H, s, H-2), 3.76 (6H, s, 2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 2.75 (2H, s, H-1a, 1'a); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 156.4 (C-4'), 149.0 (C-3, 5), 134.1 (C-1), 130.6 (C-4, 1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 106.9 (C-2, 6), 56.7 (2 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 39.5 (C-1a), 38.4 (C-1'a)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苯。

#### 参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 倪付勇, 陈重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [3] 冯绪强, 曾光尧, 谭健兵, 等. 水烛香蒲花粉镇痛活性部位化学成分研究 [J]. 中南药学, 2012, 10(3): 201-204.
- [4] Fan C Q, Zhu X Z, Yue J M, et al. Lignans from *Saussurea conica* and their NO production suppressing activity [J]. *Planta Med*, 2006, 72(7): 590.
- [5] 胡正波, 廖时萱, 毛士龙, 等. 大花哥纳香碱 I 的结构鉴定 [J]. 药学学报, 2000, 35(4): 277-278.
- [6] 郭红丽, 周金云. 青蛇藤正丁醇部分苷类成分的分离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(1): 44-46.
- [7] Huang S Z, Jiang S P, Zhu H J. A new phenylpropanoid glycoside from Tibetan folk drug *Pulicaria insignis* [J]. *Nat Prod Res Develop*, 2009, 21(1): 549-552.
- [8] 余东辉, 梁敬钰, 潘勤. 独行菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(增刊): 98-100.
- [9] 邹忠杰, 杨峻山. 泥胡菜化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2007, 23(5): 492-493.
- [10] Sang U C, Min C Y, Kyu H L, et al. Lignan and terpene constituents from the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(3): 1067-1074.
- [11] 张婷, 张朝凤, 王峥涛, 等. 翅梗石斛化学成分研究 [J]. 天然药物化学, 2005, 3(1): 28-30.
- [12] 吴剑峰, 陈四保, 陈士林, 等. 香港远志化学成分研究 [J]. 药学学报, 2007, 42(7): 757-761.
- [13] Li Y P, Zhang Y M, Liu Y, et al. Chemical constituents of *Dendrobium crystallium* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(6): 698-699.
- [14] 牛雪梅, 黎胜红, 纳智, 等. 疏花毛萼香茶菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(4): 300-303.
- [15] David R K, Alexander I G, Robert J N, et al. Phytochemical and antimicrobial investigations of stilbenoids and flavonoids isolated from three species of *Combretaceae* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(4): 932-940.