

长白山珍稀药材山兰醋酸乙酯部位化学成分研究

甘 甜¹, 韩金秀², 田义新^{1*}

1. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

2. 长白山人参产业发展服务中心, 吉林 通化 134000

摘 要: **目的** 研究长白山珍稀药材山兰 *Oreorchas patens* 假鳞茎醋酸乙酯部位的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、薄层色谱、重结晶、Sephadex LH-20 凝胶柱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及多种波谱数据 (¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定化合物的结构。**结果** 从山兰假鳞茎醋酸乙酯部位分离出 11 个化合物, 分别鉴定为 β-谷甾醇 (1)、β-胡萝卜苷 (2)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯 (3)、邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯 (4)、邻苯二甲酸二戊酯 (5)、β-谷甾醇亚油酸酯 (6)、邻苯二甲酰正二丁酯 (7)、对苯二甲酸二丁酯 (8)、卷瓣兰蕙 (9)、二十五烷 (10)、三十六烷 (11)。**结论** 化合物 3~11 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 山兰; 山慈菇; 邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯; 卷瓣兰蕙; 三十六烷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)15-3051-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.006

Chemical constituents in EtOAc extract from rare medicinal herbs *Oreorchas patens* in Changbai Mountain

GAN Tian¹, HAN Jin-xiu², TIAN Yi-xin¹

1. College of Chinese Medicinal Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. Changbai County Ginseng Industry Service Center, Tonghua 134000, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the rare medicinal herb *Oreorchas patens* in Changbai Mountain for better utilization of the resource. **Methods** The drug was used as crude material, the extract was obtained with 95% ethanol firstly, and then with ethyl acetate (EtOAc). The EtOAc extract was further isolated and purified with various chromatographic methods, including silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 columns. Finally the isolated compounds were characterized with their physical chemical properties and based on their ¹H-NMR and ¹³C-NMR data. **Results** Eleven compounds were obtained from the EtOAc extract and identified as β-sitosterol (1), β-daucosterol (2), dioctyl phthalate (3), butyl-isobutyl-phthalate (4), diamyl phthalate (5), β-sitosterol acetate (6), dibutyl phthalate (7), dibutyl terephthalate (8), cirrhopetalanthin (9), pentacosane (10), and hexatriacontane (11). **Conclusion** Compounds 3—11 are isolated from *O. patens* for the first time.

Key words: *Oreorchas patens* (Lindl). Lindl.; *Pseudobulbus Cremastrae seu Pleiones*; dioctyl phthalate; cirrhopetalanthin; hexatriacontane

山兰 *Oreorchas patens* (Lindl). Lindl. 为兰科山兰属多年生草本植物^[1], 广泛分布于我国东北、西北、西南、华中等地, 以干燥假鳞茎入药, 性寒, 味辛、甘, 有小毒。其具有解毒行瘀、杀虫消痈、滋阴清肺、化痰止咳的功效, 用于痈疽疮肿、瘰癧、无名肿毒^[2]。早期文献记载山兰可作山慈菇入药^[3], 但

是《中国药典》并未将其收入其中, 原因不明。近年来, 由于山慈菇的 3 种原植物供不应求, 长白山区的山兰被大量收购, 导致长白山区的山兰野生资源储量急剧下降, 成为较珍稀的植物。

目前山兰研究尚处于初期阶段, 少量文献报道也多以引种栽培为主, 化学成分及药理活性研究很

收稿日期: 2017-02-07

基金项目: 吉林省科技厅重点攻关项目: 长白山珍稀药材山慈菇野生资源抚育与驯化研究 (20140204061YY)

作者简介: 甘甜, 女, 在读硕士, 研究方向为中药新药研究与开发。Tel: 13894850145 E-mail: tiancandy@163.com

*通信作者 田义新, 男, 硕士生导师, 教授, 研究方向为药用植物栽培育种。E-mail: y.x.tian2003@163.com

少^[4]。相比之下,收入药典的山慈菇3种基原植物的化学成分及药理活性的研究则较为深入,其中在杜鹃兰醋酸乙酯部位发现了特有化合物 *cirrhopetalanthrin*, 其具有很好的抗癌活性^[5]。为了论证山兰作为山慈菇入药的合理性,确定该药材化学成分与山慈菇的关联性,为这一长白山区珍稀药材的开发利用提供理论依据,本实验对其化学成分进行研究,从醋酸乙酯部位分离得到11个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, **2**)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(*diocetyl phthalate*, **3**)、邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯(*butyl-isobutyl-phthalate*, **4**)、邻苯二甲酸二戊酯(*diamyl phthalate*, **5**)、 β -谷甾醇亚油酸酯(β -sitosterol acetate, **6**)、邻苯二甲酰正二丁酯(*dibutyl phthalate*, **7**)、对苯二甲酸二丁酯(*dibutyl terephthalate*, **8**)、卷瓣兰蕙(*cirrhopetalanthin*, **9**)、二十五烷(*pentacosane*, **10**)、三十六烷(*hexatriacontane*, **11**),其中化合物**3**~**11**均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

KQ3200E型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;RE-2000A旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;HH-6型数显恒温水浴锅,常州中捷实验室仪器制造有限公司;AR323CN电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;WFH-201BJ紫外可见透射反射仪,上海精科实业有限公司;TH-II型薄层加热器,上海科哲生化科技有限公司。*Sephadex* LH-20,美国GE公司;GF₂₅₄分析用薄层硅胶板,GF₂₅₄制备薄层硅胶板、柱色谱硅胶(100~200、200~300、300~400目),青岛海洋化工有限公司;色谱甲醇,天津四友有限公司;石油醚(60~90℃)、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、正丁醇均为分析纯,北京化工有限公司。

山兰于2015年5月在吉林省靖宇县山区采集,由吉林农业大学田义新教授鉴定为兰科山兰属植物山兰 *Oreorchas patens* (Lindl.) Lindl.。

2 提取与分离

干燥山兰假鳞茎500g,粉碎过60目筛,所得粉末放入1000mL圆底烧瓶中,加入1000mL95%乙醇,80℃回流提取2h,提取3次,合并提取液,回收溶剂,残渣以水混悬,然后用醋酸乙酯进行萃取,浓缩减压回收后得浸膏9.58g。经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(10:1→0:1)梯度洗脱,

共得到5个不同梯度的63个洗脱流分,其中石油醚-丙酮(10:1)梯度下得到流分Fr. A-1~11;石油醚-丙酮(6.5:3.5)梯度下得到流分Fr. B-12~25;石油醚-丙酮(6:4)梯度下得到流分Fr. C-26~39;石油醚-丙酮(1:1)梯度下得到流分Fr. D-40~53;石油醚-丙酮(0:1)梯度下得到流分Fr. E-54~63。用薄层色谱检查合并相似洗脱液,流分Fr. A-4(0.559g)经反复硅胶柱色谱分离,石油醚-氯仿(8:2)洗脱得化合物**1**(18.8mg);流分Fr. C-30~34(1.086g)经过*Sephadex* LH-20柱(甲醇洗脱)分离和反复重结晶得化合物**2**(13mg);流分Fr. A-3(3.554g)经制备薄层色谱,石油醚-醋酸乙酯20:1洗脱,得化合物**3**(9mg);石油醚-醋酸乙酯8.5:1.5洗脱,得化合物**4**(12.2mg);流分Fr. A-5(0.559g)经制备薄层色谱,石油醚-醋酸乙酯(50:1)洗脱得化合物**5**(23mg)、石油醚-醋酸乙酯(80:1)洗脱得化合物**6**(15mg);流分Fr. A-6(0.399g)经制备薄层色谱,石油醚-丙酮(15:1)洗脱得化合物**7**(15mg);流分Fr. A-2(0.326g)经反复硅胶柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇(10:1)洗脱得化合物**8**(12mg)Fr. D-45经反复硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(8:2)洗脱得化合物**9**(17mg);Fr. B-17~20(0.723g)经反复硅胶柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇(50:1)洗脱得化合物**10**(9mg);三氯甲烷-甲醇(100:1)洗脱得化合物**11**(13mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色针晶(氯仿),mp 139~141℃,结合NMR光谱分析确定其分子式为C₂₉H₅₀O。TLC在254nm处无紫外吸收,在365nm处无荧光,10%硫酸乙醇溶液加热显紫色,¹H-NMR(600MHz, CDCl₃) δ : 0.62, 1.00(3H, s, 18-CH₃), 0.62, 1.00(3H, s, 19-CH₃), 0.81(3H, d, *J* = 12.0 Hz, 26-CH₃), 0.83(3H, d, *J* = 12.0 Hz, 27-CH₃), 0.86(3H, d, *J* = 4.2 Hz, 29-CH₃), 0.94(3H, d, *J* = 3.6 Hz, 21-CH₃), 3.59(1H, m, H-3), 5.47(1H, dd, *J* = 3.0, 1.2 Hz, H-6);¹³C-NMR(150MHz, CDCl₃) δ : 37.3(t, C-1), 31.7(t, C-2), 71.8(d, C-3), 42.3(t, C-4), 140.8(s, C-5), 121.7(d, C-6), 31.9(t, C-7), 31.7(d, C-8), 50.2(d, C-9), 36.2(s, C-10), 21.1(t, C-11), 39.8(t, C-12), 42.3(s, C-13), 56.8(d, C-14), 24.3(t, C-15), 28.3(t, C-16), 56.1(d, C-17), 11.9(q, C-18), 19.4(q, C-19), 36.5(d, C-20), 19.0(q, C-21), 34.0(t, C-22), 26.1(t, C-23), 45.9(d, C-24), 29.2(d, C-25), 18.8(q, C-26), 19.4(q, C-27),

23.1 (t, C-28), 12.0 (q, C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 275~277 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$ 。TLC 在 254 nm 处无紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10%硫酸乙醇溶液加热显棕色。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 5.38 (1H, m, H-6), 4.45 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-1'), 4.45 (1H, dd, $J = 4.8, 4.2$ Hz, H-6' β), 4.39 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6' α), 4.38 (2H, m, H-3', 4'), 4.37 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-2'), 3.85 (1H, m, H-5'), 3.75 (1H, m, H-3), 0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 21-Me), 0.93 (3H, s, 19-Me), 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 29-Me), 0.85 (3H, d, $J = 3.6$ Hz, 26-Me), 0.83 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 27-Me), 0.69 (3H, s, 18-Me); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 38.6 (t, C-1), 33.3 (t, C-2), 80.4 (d, C-3), 41.1 (t, C-4), 141.7 (s, C-5), 123.5 (d, C-6), 30.9 (t, C-7), 33.3 (d, C-8), 51.6 (d, C-9), 38.1 (s, C-10), 22.4 (t, C-11), 40.0 (t, C-12), 43.7 (s, C-13), 58.1 (d, C-14), 25.6 (t, C-15), 29.6 (t, C-16), 57.4 (d, C-17), 13.1 (q, C-18), 20.2 (q, C-19), 37.5 (d, C-20), 20.5 (q, C-21), 35.3 (t, C-22), 27.4 (t, C-23), 47.2 (d, C-24), 30.9 (d, C-25), 20.9 (q, C-26), 20.2 (q, C-27), 24.4 (d, C-28), 13.1 (q, C-29), 102.5 (d, C-1'), 77.3 (d, C-2'), 79.9 (d, C-3'), 72.9 (d, C-4'), 79.4 (d, C-5'), 64.2 (t, C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **3**: 无色油状物 (氯仿), mp -55~-57 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{24}H_{38}O_4$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10%硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.70 (2H, dd, $J = 3.4, 5.6$ Hz, H-3, 6), 7.52 (2H, dd, $J = 3.4, 5.6$ Hz, H-4, 5), 4.22 (4H, m, H-1, 2), 1.68 (2H, m, H-1', 1''), 1.44 (16H, m, H-3', 4', 5', 7', 3'', 4'', 5'', 7''), 0.89 (12H, m, H-6', 8', 6'', 8''); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 167.8 (-COO), 132.5 (C-1, 2), 130.9 (C-3, 6), 128.8 (C-4, 5), 68.2 (C-1', 1''), 38.7 (C-2', 2''), 30.4 (C-3', 3''), 28.9 (C-7', 7''), 23.8 (C-4', 4''), 23.0 (C-5', 5''), 14.1 (C-6', 6''), 10.9 (C-8', 8'')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯。

化合物 **4**: 无色油状物 (氯仿), mp -35~-37 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{16}H_{20}O_4$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光,

10%硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.71 (2H, m, H-2, 5), 7.52 (2H, m, H-3, 4), 4.29 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 4.08 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1''), 2.01 (1H, m, H-2''), 1.41 (2H, m, H-3'), 1.64 (2H, m, H-2'), 0.88 (6H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3'', 4''), 0.85 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 132.4 (C-1, 6), 130.9 (C-2, 5), 128.8 (C-3, 4), 71.8 (C-1''), 65.6 (C-1'), 30.6 (C-2'), 27.7 (C-2''), 19.2 (C-3''), 19.1 (C-4''), 19.0 (C-3'), 13.7 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯。

化合物 **5**: 淡黄色油状物 (氯仿), mp -55 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{18}H_{26}O_4$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10%硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.73 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-1, 4), 7.54 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-5, 6), 4.32 (4H, t, $J = 3.0$ Hz, H-2', 2''), 1.73 (4H, t, $J = 3.6$ Hz, H-3', 3''), 1.45 (4H, m, H-4', 4''), 0.98 (6H, t, $J = 3.6$ Hz, H-6', 6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 132.3 (C-1, 4), 130.9 (C-2, 3), 128.8 (C-5, 6), 167.9 (C-1, 1''), 77.2 (C-2, 2''), 65.6 (C-3', 3''), 31.9 (C-4', 4''), 30.6 (C-5', 5''), 19.2 (C-6', 6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为邻苯二甲酸二戊酯。

化合物 **6**: 淡黄色油状物 (氯仿), mp 35~37 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{47}H_{80}O_2$ 。TLC 在 254 nm 处无紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10%硫酸乙醇溶液加热显紫色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.76 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-11'), 2.25 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2'), 1.02 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 3.6$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-18'), 0.84 (3H, m, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.1 (C-1), 27.4 (C-2), 73.8 (C-3), 38.2 (C-4), 139.9 (C-5), 122.7 (C-6), 31.7 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.6 (C-10), 21.0 (C-11), 40.0 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.7 (C-18), 19.5 (C-19), 36.2 (C-20), 19.2 (C-21), 33.9 (C-22), 25.8 (C-23), 45.8 (C-24), 29.3 (C-25), 18.9 (C-26), 19.8 (C-27), 22.6 (C-28), 11.9 (C-29), 173.4 (C-1'), 34.8 (C-2'), 25.1 (C-3'), 29.3 (C-4'), 29.5 (C-5'), 31.7 (C-6'), 29.8 (C-7'), 27.4 (C-8'), 128.2 (C-9'), 130.4

(C-10'), 25.8 (C-11'), 130.2 (C-12'), 128.1 (C-13'), 22.9 (C-14'), 29.3 (C-15'), 31.7 (C-16'), 22.7 (C-17'), 14.3 (C-18')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 β -谷甾醇亚油酸酯。

化合物 **7**: 无色油状物 (氯仿), mp 35~37 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10% 硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.65 (2H, m, H-3, 6), 7.64 (2H, m, H-4, 5), 4.25 (4H, t, $J = 6.0$ Hz, H-1, 2), 1.75 (4H, tt, $J = 6.6$ Hz, H-2', 2''), 1.48 (4H, m, H-3', 3''), 0.98 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4', 4''); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.7 (s, C-1, 2), 132.3 (s, C-3, 6), 130.9 (d, C-4, 5), 128.8 (d, C-1a, 2a), 65.6 (t, C-1', 1''), 30.6 (t, C-2', 2''), 19.2 (t, C-3', 3''), 13.7 (q, C-4', 4'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为邻苯二甲酰正二丁酯。

化合物 **8**: 白色固体 (氯仿), mp 35~37 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10% 硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.73 (2H, dd, $J = 3.0, 3.6$ Hz, H-2, 5), 7.54 (2H, dd, $J = 4.2, 2.4$ Hz, H-3, 6), 4.32 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9, 9'), 1.73 (4H, m, H-10, 10'), 1.46 (4H, m, H-11, 11'), 0.99 (6H, t, $J = 6.6$ Hz, H-12, 12'); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.0 (C-7, 7'), 132.3 (C-1, 4), 130.9 (C-3, 6), 128.9 (C-2, 5), 65.6 (C-9, 9'), 30.6 (C-10, 10'), 19.2 (C-11, 11'), 13.7 (C-12, 12')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为对苯二甲酸二丁酯。

化合物 **9**: 棕色无定形粉末 (氯仿), mp > 300 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其化学式为 $C_{30}H_{42}O_6$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10% 硫酸乙醇溶液加热不显色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.86 (2H, s, H-3, 3'), 9.48 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5, 5'), 7.03 (2H, dd, $J = 4.2, 2.4$ Hz, H-6, 6'), 7.00 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8, 8'), 7.24 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-9, 9'), 6.86 (2H, d, $J = 3.0$ Hz, H-10, 10'), 4.12 (1H, s, H-11, 11'); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 112.0 (C-1, 1'), 155.1 (C-2, 2'), 100.3 (C-3, 3'), 160.6 (C-4, 4'), 117.1 (C-4a, 4a'), 126.5 (C-4b, 4b'), 130.9 (C-5, 5'), 117.1 (C-6, 6'), 155.4 (C-7, 7'), 112.0 (C-8, 8'), 134.6 (C-8a, 8a'), 128.8 (C-9, 9'), 126.5

(C-10, 10'), 135.9 (C-10a, 10a'), 56.3 (C-11, 11')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为卷瓣兰萜。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿), mp 54~56 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其化学式为 $C_{25}H_{52}$ 。TLC 在 254 nm 处有紫外吸收, 在 365 nm 处有荧光, 10% 硫酸乙醇溶液加热显紫色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.82 (6H, t, $J = 6.4$ Hz, H-1, 25), 1.18 (46H, m, H-2~24); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 30.9 (C-3, 23), 28.7 (C-5~21), 28.6 (C-4, 22), 21.7 (C-2, 24), 13.1 (C-1, 25)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为二十五烷。

化合物 **11**: 白色絮状沉淀 (氯仿), mp 74~76 °C, 结合 NMR 光谱分析确定其化学式为 $C_{36}H_{74}$ 。TLC 在 254 nm 处无紫外吸收, 在 365 nm 处无荧光, 10% 硫酸乙醇溶液加热显紫色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.82 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-36), 1.18~1.30 (64H, m, H-4~35), 1.54 (2H, m, H-3), 2.23 (2H, m, H-2), 3.97 (2H, m, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.1 (C-36), 22.7~31.9 (C-2~35), 64.5 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为三十六烷。

4 讨论

本研究对山兰假鳞茎的醋酸乙酯部位进行了成分研究, 共分离到 11 个化合物。经比对发现, 这些化合物中有 4 种是山兰和山慈菇 3 种原植物的共有成分^[17-19], β -谷甾醇、 β -胡萝卜素、卷瓣兰萜和三十六烷, 而卷瓣兰萜和三十六烷是杜鹃兰特有成分^[20]。研究发现卷瓣兰萜这一特有成分对卵巢癌 (A2780)、肺癌 (A549)、肝癌 (Bel7402)、胃癌 (BGC-823)、结肠癌 (HCT-8) 和乳腺癌 (MCF-7) 细胞表现出非选择性中等强度细胞毒性^[5]。本实验发现在山兰中也含有这一特有成分, 初步解释了长白山区的山兰被作为山慈菇药用的原因。随着对山兰药理活性的进一步研究, 推断山兰有可能作为山慈菇 1 种新的基原植物。

参考文献

- [1] 胡全德. 长白山药用植物性状遗传及医方汇集 (下册) [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 2014.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

- [4] 田新新, 田义新, 盛吉明, 等. 山兰不同部位 DNA 提取的比较研究 [J]. 人参研究, 2015(4): 40-42.
- [5] 夏文斌, 薛 镇, 李 帅, 等. 杜鹃兰化学成分及肿瘤细胞毒活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(23): 1827-1830.
- [6] 黄泽豪, 秦路平. 华中五味子藤茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3374-3378.
- [7] Esmaceli M A, Farimani M M. Inactivation of PI3K/Akt pathway and up regulation of PTEN gene are involved in daucosterol, isolated from *Salvia sahendica*, induced apoptosis in human breast adenocarcinoma cells [J]. *South Afr J Bot*, 2014, 93(7): 37-47.
- [8] 李 想, 姚燕华, 郑毅男, 等. 红树林植物海漆的化学成分 (I) [J]. 中国天然药物, 2006, 4(3): 188-190.
- [9] Liu M, Zhang W, Qiu L, *et al.* Synthesis of butyl-isobutyl-phthalate and its interaction with α -glucosidase *in vitro* [J]. *J Biochem*, 2011, 149(1): 27-33.
- [10] 孙 皓. 暴马丁香化学成分及抗氧化活性的研究 [D]. 延吉: 延边大学, 2013.
- [11] 米君令, 吴纯洁, 孙灵根, 等. 白蕊化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(18): 86-89.
- [12] 徐 捷, 邓志威, 林文翰, 等. 中国海南红树林植物海漆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1704-1707.
- [13] 魏 华, 何春年, 彭 勇, 等. 川木香化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(9): 1249-1252.
- [14] Xue Z, Li S, Wang S J, *et al.* Mono-, Bi-, and triphenanthrenes from the tubers of *Cremastra appendiculata* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(6): 907-913.
- [15] Huang X A, Yang R Z. A new hydroquinone diglucoside from *Lysimachia fordiana* [J]. *Chem Nat Compd*, 2004, 40(5): 457-459.
- [16] 林 冰, 周 英. 山慈菇化学成分研究 (II) [J]. 中国中医药咨讯, 2011, 3(14): 402-403.
- [17] 王 超. 独蒜兰醋酸乙酯部分的化学成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2014.
- [18] 薛 震, 李 帅, 王素娟, 等. 山慈菇 *Cremastra appendiculata* 化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(7): 511-513.
- [19] 李小平, 原文珂, 李建辉, 等. 杜鹃兰的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 388-391.
- [20] 林 冰, 周 英. 山慈菇化学成分研究 (I) [J]. 中国中医药咨讯, 2011, 3(5): 183.