

IR (KBr) cm^{-1} : 3 407, 2 925, 1 757, 1 637 $^{13}\text{CNMR}$ (CD₃OD)数据见表 1 上述数据与 lactuside B^[9]一致。

化合物IX: 黄色固体,紫外灯 (UV₂₅₄)下显蓝色荧光。 IR (KBr) cm^{-1} : 3 200, 1 666, 1 616, 1 565 $^1\text{HNM R}$ (DMSO-d₆) δ 10. 20 (s, OH-7), 9. 40 (s, OH-6), 7. 84 (1H, d, J= 9. 5 Hz, H-4), 6. 96 (s, H-5), 6. 72 (s, H-8), 6. 15 (1H, d, J= 9. 5 Hz, H-3) $^{13}\text{CNM R}$ (DMSO-d₆)数据与 6, 7-二羟基香豆素的文献值^[10]一致。

化合物X: 白色粉末,紫外灯 (UV₂₅₄)下显桔红色荧光。 IR (KBr) cm^{-1} : 3 399, 2 924, 1 693, 1 628, 1 568 $^1\text{HNM R}$ (DMSO-d₆) δ 9. 08 (s, OH-6), 7. 93 (1H, d, J= 9. 3 Hz, H-4), 7. 13 (1H, s, H-5), 7. 09 (1H, s, H-8), 6. 31 (1H, d, J= 9. 3 Hz, H-3), 4. 95 (1H, s, J= 7 Hz, H-1') $^{13}\text{CNM R}$ (DM SO-d₆)数据见表 1 上述数据与野茛菪苷 (7-O- β -D-葡萄糖基-6羟基香豆素)^[10, 11]一致。

化合物XI: 黄色结晶, mp 255℃~ 260℃,紫外灯 (UV₂₅₄)下显黄色荧光。 $^1\text{HNM R}$ 和 $^{13}\text{CNM R}$ 数据与文献^[12]比较,将其鉴定为木犀草素-7-葡萄糖苷 (3', 4', 5, 7-四羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷)。

化合物XII: 白色粉末, 5% 硫酸-乙醇液显紫红色。与胡萝卜苷标准品对照, TLC的 R_f值相同, $^{13}\text{CNM R}$ 数据也吻合^[13]。

4 活性测试

参照文献方法^[14],以大肠杆菌 (*Escherichia coli* AIA 2. 16)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureu* No. 209)、蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus* AS. 1. 1688)、白色假丝酵母 (*Candida albicans*

No. 01)和黑曲霉 (*Aspergillus niger* No. 3. 324)作指示菌进行抗菌活性测试,结果表明I 和II 对革兰氏阳性细菌的代表之一蜡状芽孢杆菌 (*B. cereus* AS. 1. 1688)的生长具有抑制作用,其最低抑菌浓度有待进一步测定。

参考文献:

- [1] 应俊生,张玉龙. 中国种子植物特有属 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] Xu F L, Tian J, Li M L, *et al.* Sesquiterpene lactones from *Notoseris porphyrolepis* [J]. Chinese Chemical Letters, 2000, 11(10): 905-908.
- [3] Ye X X, Chen J S, Wang M K, *et al.* A new sesquiterpene lactone glucoside from *Notoseris psilolepis* [J]. Chinese Chemical Letters, 2000, 11(11): 1007-1008.
- [4] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [5] Kanayama T, Tada M. Sesquiterpene lactones from flowers of *Picris hieracioides* L. [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61(8): 2971-2972.
- [6] Bryanski O V, Tolstikhina V V, Zinchenko S V, *et al.* A sesquiterpene glucoside from cultivated cells of *Scorzonera hispanica* [J]. Khim Prii Soedin, 1992, 28(6): 640-645.
- [7] Warashina T, Ishino M, Miyase T, *et al.* Sesquiterpene glycosides from *Ixeris debilis* and *Ixeris repens* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(10): 3217-3224.
- [8] Adegawa S, Miyase T, Ueno A, *et al.* Sesquiterpene glycosides from *Crepidiastrum keiskeanum* Nakai [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(11): 4906-4911.
- [9] Nishimura K, Miyase T, Ueno A, *et al.* Sesquiterpene lactones from *Lactuca laciniata* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(10): 2375-2379.
- [10] 龚云淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移 [J]. 昆明: 云南科技出版社, 1986.
- [11] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, *et al.* Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1277-1280.
- [12] Mizuno M, Kato M, Inuma M, *et al.* Acylated luteolin glucosides from *Salix gilgiana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(8): 2418-2420.
- [13] 王俊儒,彭树林,王明奎,等. 大火草根部大化学成分 [J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107-110.
- [14] 周德庆. 微生物学实验手册 [M]. 上海: 上海科学出版社, 1986.

鼓槌石斛化学成分的研究

杨虹^{1,2}, 龚燕晴¹, 王峥涛^{1,2}, 徐珞珊¹, 胡之璧², 徐国钧¹

(1. 中国药科大学生药研究中心, 江苏 南京 210038; 2. 上海中医药大学中药研究所, 上海 200032)

摘要: 目的 研究鼓槌石斛的化学成分, 为阐明其活性成分, 开发其资源提供科学依据。方法 采用胶柱层析法进行分离, 根据光谱数据鉴定结构。结果 从中分得 10 个化合物, 分别为: erianin (I), chrysotobibenzoyl (II), chrysotoxene (III), confusarin (IV), erianthridin (V), dendroflorin (VI), chrysotoxone (VII), dengibsin (VIII) 和 β -sitosterol (IX), daucosterol (X)。结论 化合物V 为首次从石斛属植物中分得, 化合物VI 为首次从该植物中分

收稿日期: 2000-12-07

作者简介: 杨虹 (1971-), 女, 甘肃兰州人, 中国药科大学生药专业 1999 级博士研究生。
王峥涛 (1956-), 男, 辽宁朝阳人, 中国药科大学生药教授。

得。

关键词: 鼓槌石斛; 联苳; 菲; 茛酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)11-0972-03

Studies on chemical constituents of *Dendrobium chrysotoxum*YANG Hong^{1,2}, GONG Yan-qing¹, WANG Zheng-tao^{1,2}, XU Luo-shan¹HU Zhi-bi², XU Guo-jun¹

(1. Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210038, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of TCM, Shanghai 200032, China)

Key words *Dendrobium chrysotoxum* Lindl.; bibenzyl; phenanthrene; fluorenone

石斛为名贵中药,具有滋阴清热、生津益胃、润肺止咳等功效,中国药典收载的 5 种石斛为铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimkura et Mig. 金钗石斛 *D. nobile* Lindl.、马鞭石斛 *D. fimbriatum* Hook. var. *oculatum* Hook.、黄草石斛 *D. chrysanthum* Wall. 和环草石斛 *D. loddigesii* Rolfe。石斛资源极其紧缺,某些种被国家列为保护品种,尤其是铁皮石斛,已濒临灭绝。鼓槌石斛 *Dendrobium chrysotoxum* Lindl. 主要分布于我国云南、广西、四川等地,资源极其丰富。马国祥等从鼓槌石斛中曾分得 erianin 等 7 个酚类化合物,我们继续对该植物进行系统的化学成分研究,从中分得了 8 个酚类化合物,其中联苳类 2 个,菲类 3 个,茛酮类 3 个,分别为:毛兰素(erianin, I)、鼓槌联苳(chrysoto-bibenzyl, II)、鼓槌菲(chrysotoxene, III)、毛兰菲(confusarin, IV)、2,7-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲(erianthridin, V)、1,2,5-三羟基-7-甲氧基茛酮(dendroflorin, VI)、鼓槌酮(chrysotoxone, VII)、2,5-二羟基-4-甲氧基茛酮(dengibsin, VIII)以及 β -谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。其中化合物V为首次从石斛属植物中得到,化合物VI为首次从鼓槌石斛中分得。

化合物V为无色结晶性固体(CHCl₃-EtOAc), M^+ 272.10386, C₁₆H₁₆O₄; ¹H NMR 中 δ 2.69(4H, m 峰)和 ¹³C NMR 中 δ 30.1, δ 30.0 证明此化合物为典型的 9,10-二氢菲类化合物。¹H NMR 中 δ 3.97, δ 3.74 处分别为 3H, s 峰,与 ¹³C NMR 中 61.2, 60.1 对应,说明此二氢菲上有 2 个 OCH₃ 取代。 δ 8.31(1H, d, J = 8.5)与 δ 6.73(1H, dd, J = 8.5, 2.8)为邻位偶合,同时 δ 6.72(1H, d, J = 2.8)与 δ 6.73 的 H 为间位偶合,证明 5,6,8 位无取代,7 位 C 上有取代基。此外 δ 6.62 处为 1 个芳氢, s 峰,说明另一个苯环上有 3 个取代基; HMBC 数据见表 1。

结合 HMBC 可以推断化合物V的结构可能为 2,7-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲-phenanthrene (见图 1-1) 或 1,7-二羟基-2,4-二甲氧基-9,10-二氢菲-phenanthrene, 见图 1-2 根据 NOESY 谱, δ 6.62(1H, s)与 δ 2.69(4H, m, 9,10-H)相关,说明其为 1 位碳上的 H, 进一步判断化合物V的结构为 2,7-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲-phenanthrene, 即 erianthridin, 为首次从石斛属植物中得到。

表 1 化合物V 的 HMBC 数据

H	Correlated carbons
1	2, 3, 4, 4a
5	7, 8, 4a, 8a
6	7, 8
8	6, 4a
9	8a, 10a, 4a, 4b, 8
10	8a, 10a, 4a, 4b, 1, 8

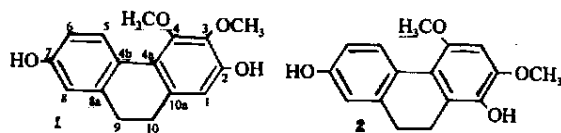


图 1 化合物V 的 2 种可能性结构式

1 仪器和材料

核磁共振谱用 DPX-300 Bruker 核磁共振仪测定,内标为 TMS, EI-MS 用 HP5989A 质谱仪测定。

鼓槌石斛采自云南西双版纳,品种经鉴定无误,凭证标本存放于中国药科大学标本馆。柱层析及薄层层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

鼓槌石斛 (*D. chrysotoxum*) 鲜茎 100 kg,切成薄片,烘干,以工业氯仿回流提取,减压回收氯仿,得浸膏,浸膏用硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯以及氯仿-甲醇梯度洗脱,多次分离得化合物 I ~ X。

3 鉴定

化合物 I: 无色柱晶, (petrol-EtOAc), UV $\lambda_{\max}$

nmr 280 (2.36); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.81 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, J = 2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 3.87 (3H, s, OCH_3 -4'), 3.83 (9H, s, OCH_3 -3, 4, 5), 2.82 (4H, s, α, α'), 5.56 (1H, s, -OH), 以上数据均与化合物 erianin 一致^[1]。

化合物II: 无色结晶性固体 (petrol-EtOAc), $\text{UV } \lambda_{\text{max}} \text{ nmr}$ 279.8 (1.618); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.72 (1H, dd, J = 1.87, 8.2 Hz, H-6), 6.66 (1H, d, J = 1.85 Hz, H-2), 3.82~ 3.86 (15H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.85 (4H, s, α, α'), 以上数据均与化合物 chrysotobenzyl 一致^[1]。

化合物III: 无色结晶性固体 (petrol-EtOAc), $\text{UV } \lambda_{\text{max}} \text{ nmr}$ 309.2 (0.329), 286.4 (0.454), 265 (2.11), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 9.24 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.88 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-10), 7.64 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-9), 7.30 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-3), 7.09 (1H, s, H-8), 5.83 (1H, s, -OH), 4.03 (3H, s, OCH_3 -5), 4.01 (3H, s, OCH_3 -7), 4.00 (3H, s, OCH_3 -4), 3.97 (3H, s, OCH_3 -1), $^{13}\text{C NMR}$ 151.6 (C-5), 145.2 (C-2), 142.8 (C-6), 140.6 (C-1), 128.5 (C-8a), 127.1 (C-9), 126.1 (C-10a), 124.5 (C-4a), 123.9 (C-4), 119.1 (C-4b), 119.1 (C-10), 116.0 (C-3), 105.1 (C-8), 61.8, 61.2, 60.1, 55.8 ($\text{OCH}_3 \times 4$), 以上数据均与化合物 chrysotoxene 一致^[1]。

化合物IV: 无色结晶性固体 (petrol-EtOAc), $\text{UV } \lambda_{\text{max}} \text{ nmr}$ 365.4 (0.119), 348.2 (0.106), 332.4 (0.057), 308.60 (0.631), 286.2 (0.859), 264.6 (3.798), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 9.20 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-4), 7.85 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-9), 7.60 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-10), 7.29 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-3), 7.19 (1H, s, H-8), 5.97 (1H, s, OH-2 or OH-7), 5.76 (3H, s, OH-2, OH-7), 4.01 (3H, s, OCH_3 -5), 3.97 (6H, s, OCH_3 -1, 6), 以上数据均与化合物 con-fusarin 一致^[1]。

化合物V: 无色结晶性固体 (CHCl_3 -EtOAc), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$, M^+ 272.10386, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 8.31 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.73 (1H, dd, J = 8.5, 2.8 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, H-8), 6.62 (1H, s, H-1), 3.97 (3H, s, OCH_3 -4), 3.74 (3H, s, OCH_3 -2), 2.69

(4H, m, H-9, 10); $^{13}\text{C NMR}$ δ 154.0 (C-7), 150.6 (C-4), 147.6 (C-2), 139.9 (C-8a), 139.1 (C-3), 135.0 (C-10a), 128.6 (C-5), 125.6 (C-4b), 120.4 (C-4a), 114.5 (C-8), 113.3 (C-6), 110.1 (C-1), 61.2 (OCH_3 -3), 60.1 (OCH_3 -4), 30.1 (C-9), 30.0 (C-10); HMB C 数据见表 1, 以上数据均与化合物 erianthridin 一致^[2]。

化合物VI: 桔红色粉末, M^+ 258, $^1\text{H NMR}$ (丙酮) δ 6.88 (1H, d, J = 8.96 Hz), 6.81 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.76 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.62 (1H, d, J = 8.97), 4.10 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), $^{13}\text{C NMR}$ 195.1, 161.5, 154.0, 152.6, 144.8, 137.4, 128.8, 124.6, 121.9, 119.8, 117.5, 105.9, 105.7, 57.5, 以上数据均与化合物 dendroflorin 一致^[3]。

化合物VII: 红色针晶 (petrol-EtOAc), $^1\text{H NMR}$ (丙酮) δ 6.87 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-6), 6.86 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 4.09 (3H, s, OCH_3 -1), 3.96 (3H, s, OCH_3 -4), 以上数据均与化合物 chrysotoxene 一致^[4]。

化合物VIII: 红色粉末 (petrol-EtOAc), $^1\text{H NMR}$ (丙酮) δ 7.12 (2H, m, H-2, 3), 6.95 (1H, dd, J = 1.9 Hz, H-1), 6.82 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.78 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 4.13 (3H, s, OMe -5), 以上数据均与化合物 dengibsin 一致。

化合物IX: 白色针晶, TLC 与 β -谷甾醇对照品的 R_f 值一致。

化合物X: 白色粉末, TLC 与胡萝卜苷对照品的 R_f 值一致。

参考文献:

- [1] 马国祥, 徐国均, 徐珞珊, 等. 鼓槌石斛化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1994, 29(10): 763-766.
- [2] Yasuhito Tezuka, Hiroyuki Hirano, Tohru Kikuchi, *et al.* Constituents of *Ephemerantha lonchophylla*: isolation and structure elucidation of new phenolic compounds, ephemeranthol-A, ephemeranthol-B, and ephemeranthoquinone, and of a new diterpene glucoside, ephemeranthoside [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(3): 593-598.
- [3] Sunil K T, Srabbari B, Asok K, *et al.* On the chemistry of Indian Orchidaceae Plants. Part-III. dendroflorin, a new fluorenone derivative from *Dendrobium densiflorum* Wall. [J]. J Indian Chem Soc, 1984, 61(11, 12): 1010-1012.
- [4] Ma G Z, Wang Z T, Xu L S, *et al.* A new fluorenone derivative from *Dendrobium chrysotoxum* [J]. J Chin Pharm Sci, 1998, 7(2): 59-61.