

岩生石仙桃醋酸乙酯部位化学成分研究

胡 军, 郭 洁, 晏和贵, 秦泽敏, 付 欢, 朱秀英, 杨明惠*

大理大学药学与化学学院 云南省昆虫生物医药研发重点实验室, 云南 大理 671000

摘 要: 目的 首次对岩生石仙桃 *Pholidota rupestris* 全草的化学成分进行研究。方法 采用柱色谱方法对岩生石仙桃 80% 乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行分离纯化, 利用波谱技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从岩生石仙桃醋酸乙酯部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 confusarin (1)、7-羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲-1,4-二酮 (2)、2,7-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (3)、4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲 (4)、山药素 III (5)、石斛酚 (6)、3,3'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯 (7)、环石仙桃萜酮 (8)、环石仙桃萜醇 (9)、丁香脂素 (10)、 β -谷甾醇 (11)、豆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇 (12)、5 α ,8 α -epidioxy-(22E,24R)-ergosta-6,22-dien-3 β -ol (13)。结论 化合物 1~13 均首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 1、2 和 12 为首次从石仙桃属植物中分离得到。

关键词: 兰科; 岩生石仙桃; 7-羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲-1,4-二酮; 石斛酚; 环石仙桃萜酮; 豆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)18-4226-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.18.005

Chemical constituents of EtOAc extracts from *Pholidota rupestris*

HU Jun, GUO Jie, YAN He-gui, QIN Ze-min, FU Huan, ZHU Xiu-ying, YANG Ming-hui

Yunnan Provincial Key Laboratory of Entomological Biopharmaceutical R&D, School of Pharmaceutical Sciences and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from *Pholidota rupestris*. **Methods** The chemical constituents from the EtOAc soluble fraction of *P. rupestris* were studied and 13 compounds were isolated by the method of silica gel column chromatography. The structures of these compounds were elucidated by spectral analyses and chemical properties. **Results** Thirteen compounds were isolated and identified as confusarin (1), ochrone A (2), coelonin (3), lusianthridin (4), batatanin III (5), gigantol (6), thunalbene (7), cyclopholidone (8), cyclopholidonol (9), syringaresinol (10), β -sitosterol (11), stigamast-5-ene-3 β ,7 α -diol (12), and 5 α ,8 α -epidioxy-(22E,24R)-ergosta-6,22-dien-3 β -ol (13). **Conclusion** All compounds are isolated from this plant for the first time. Compounds 1, 2, and 12 have not been recorded in the genus *Pholidota*.

Key words: Orchidaceae; *Pholidota rupestris* Hand. -Mazz.; ochrone A; gigantol; cyclopholidone; stigamast-5-ene-3 β ,7 α -diol

岩生石仙桃 *Pholidota rupestris* Hand. -Mazz. 是兰科 (Orchidaceae) 石仙桃属 *Pholidota* Lindl. ex Hook. 植物, 为多年生附生草本, 生于海拔 100~2 700 m 的林间树上或林下及沟边岩石, 石仙桃属植物全球约 30 种, 我国有 14 种, 产于西南、华南至台湾, 其中 12 种(细叶石仙桃和单叶石仙桃除外) 在云南都有分布^[1-2]。在民间, 石仙桃属植物作为药用植物历史悠久, 具有清热润燥、化痰止咳、滋阴解毒、凉血止痛等功效, 已见记载在中医上作药用的有 5 种, 如石仙桃全草用于治疗眩晕、咳嗽和头

痛; 细叶石仙桃用于治疗肺结核、眩晕头痛、咳嗽吐血、痢疾等; 云南石仙桃具有养阴、清肺、利湿和消痰等功效^[3]。迄今为止, 尚未见到有关岩生石仙桃化学成分及其生物活性的研究报道, 本课题组为寻找石仙桃属药用植物替代品, 扩大药用植物资源, 从岩生石仙桃全草的 80%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 13 个化合物, 通过理化性质及光谱学方法确定了这些化合物的化学结构, 分别鉴定为 confusarin (1)、7-羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲-1,4-二酮 (ochrone A, 2)、2,7-二羟基-4-甲氧基-

收稿日期: 2018-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81160393); 大理学院博士启动资金项目 (2011)

作者简介: 胡 军 (1994—), 硕士研究生在读, 研究方向为药物化学。E-mail: hujun735456@126.com

*通信作者 杨明惠 (1964—), 教授, 研究方向为天然有机化学。Tel: (0872)2257409 E-mail: yangmh567@126.com

9,10-二氢菲 (coelonin, **3**)、4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲 (lusianthridin, **4**)、山药素 III (batatanin III, **5**)、石斛酚 (gigantol, **6**)、3,3'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯 (thunalbene, **7**)、环石仙桃萜酮 (cyclopholidone, **8**)、环石仙桃萜醇 (cyclopholidonol, **9**)、丁香脂素 (syringaresinol,

10)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **11**)、豆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇 (stigmaster-5-ene-3 β ,7 α -diol, **12**)、5 α ,8 α -epidioxy-(22*E*,24*R*)-ergosta-6,22-dien-3 β -ol (**13**)。化合物的结构见图 1。本研究首次对岩生石仙桃的化学成分进行了系统研究,分离得到的 13 个化合物均为首次从岩生石仙桃植物中分离得到,其中化合物

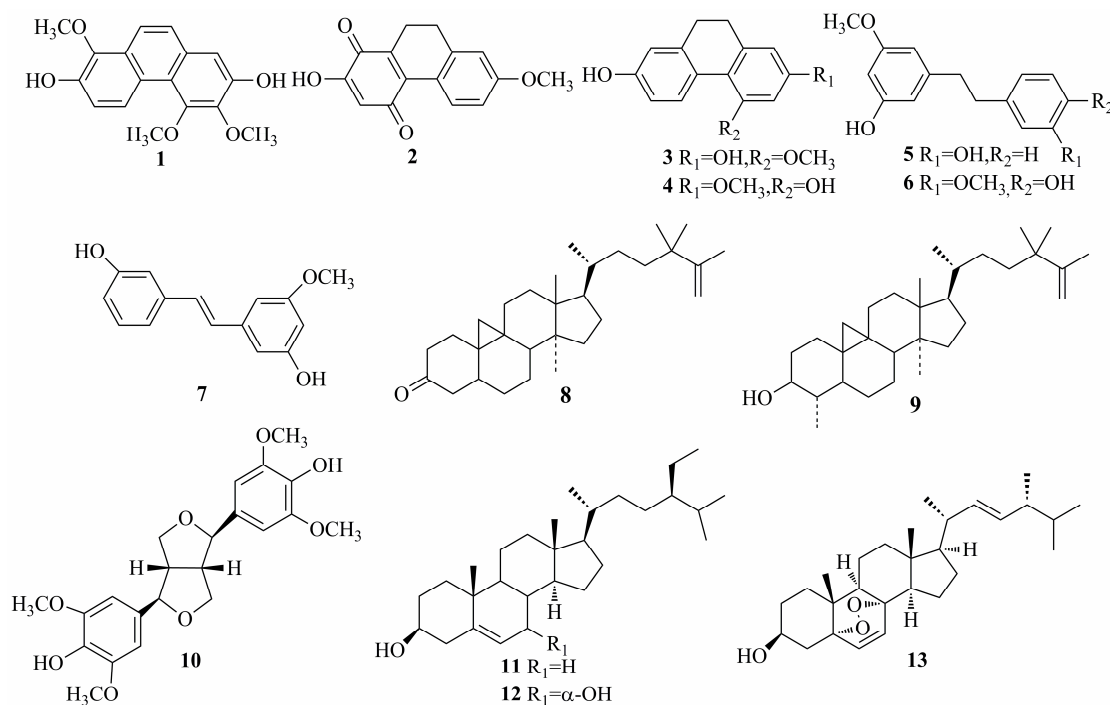


图 1 化合物 1~13 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—13

1、**2** 和 **12** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

柱色谱用硅胶 (200~300 目) 和 GF₂₅₄ 硅胶色谱板 (青岛海洋化工厂); NMR BrukerAM-400 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); 石油醚、醋酸乙酯、丙酮、三氯甲烷、正丁醇、甲醇等有机试剂均为工业级溶剂, 经重蒸后使用; 氘代三氯甲烷、氘代丙酮、氘代甲醇、DMSO (美国剑桥 CIL); 显色剂: 10% 的硫酸乙醇溶液、碘。

本实验所用植物于 2013 年 6 月采自云南省大理市漾濞县, 由中国科学院昆明植物研究所唐颖博士鉴定为岩生石仙桃 *Pholidota rupestris* Hand.-Mazz., 植物标本 (20130604) 存放于大理大学药与化学学院杨明惠课题组。

2 提取与分离

干燥的岩生石仙桃全草 1.4 kg, 粉碎后用 80% 乙醇冷浸提取 8 次, 每次 48 h, 合并提取液, 减压

蒸馏回收乙醇, 浓缩得总浸膏 (130.5 g)。将浸膏分散于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂得石油醚部分 (1.8 g)、醋酸乙酯部分 (54.8 g)、正丁醇部分 (18.0 g)。醋酸乙酯部分加入适量粗硅胶 (100~200 目) 拌样后经 200~300 目硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 合并相同流分得 8 个组分 (Fr. A~H)。

Fr. C 组分经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 10:1) 以及重结晶得到化合物 **8** (136.4 mg)、**9** (56.2 mg)。

Fr. D 组分经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 10 个流分 (Fr. D1~D10)。Fr. D1 经反复硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 50:1) 得到化合物 **11** (255.3 mg); Fr. D2 经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮 (50:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 (Fr. D21~D28)。Fr. D23 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 10:1) 以及重结晶得到化合物 **1** (18.8 mg)

和 **13** (32.5 mg); Fr. D27 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 5 : 1) 得到化合物 **12** (33.4 mg); Fr. D5 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 10 : 1) 得到化合物 **2** (48.4 mg); Fr. D7 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 5 : 1) 得到化合物 **9** (49.3 mg); Fr. D9 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (10 : 1 → 1 : 1) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. D91 ~ Fr. D95)。Fr. D93 组分经反复葡聚糖凝胶柱色谱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1 : 1) 得到化合物 **3** (45.5 mg)、**4** (34.2 mg)。

Fr. E 经反复硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (30 : 1 → 0 : 1) 梯度洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. E1 ~ E6)。Fr. E3 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1 : 1 → 0 : 1) 得到化合物 **5** (235.4 mg); Fr. E4 经反复葡聚糖凝胶柱色谱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1 : 1) 得到化合物 **7** (28.1 mg)。Fr. E7 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (3 : 1 → 0 : 1) 得到化合物 **6** (32.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色片状结晶 (丙酮), $C_{17}H_{16}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.17 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.85 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-10), 7.58 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9), 7.29 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.17 (1H, s, H-8), 5.99 (1H, s, 2-OH), 5.80 (1H, s, 7-OH), 4.08 (3H, s, 5-OCH₃), 3.95 (6H, s, 6-OCH₃), 3.94 (6H, s, 1-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.6 (C-5), 147.6 (C-7), 145.4 (C-2), 140.8 (C-1), 140.8 (C-6), 129.2 (C-8a), 127.3 (C-9), 126.2 (C-10a), 124.7 (C-4a), 123.8 (C-4), 119.3 (C-10), 118.9 (C-4b), 116.0 (C-3), 108.1 (C-8), 61.9 (-OCH₃), 61.3 (-OCH₃), 59.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为 confusarin。

化合物 **2**: 深红色针状结晶 (丙酮), $C_{15}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.91 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 6.72 (2H, m, H-6, 8), 5.94 (1H, s, H-3), 3.81 (3H, s, 2-OCH₃), 2.68 (2H, m, H-9), 2.55 (2H, m, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 188.2 (C-4), 181.7 (C-1), 159.5 (C-2), 160.0 (C-7), 142.5 (C-8a), 137.2 (C-1a), 137.0 (C-4a), 132.9 (C-5), 122.2 (C-5a), 115.8 (C-8), 114.4 (C-6), 108.4 (C-3), 56.6 (2-OCH₃), 28.2 (C-9), 20.9 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 7-羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲-1,4-二酮。

化合物 **3**: 白色固体, $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.96 (1H, m, H-5), 6.64 (1H, d, $J =$

3.2 Hz, H-6), 6.62 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.41 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1), 6.31 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 2.63 (4H, s, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 59.1 (C-4), 157.4 (C-7), 156.0 (C-2), 141.8 (C-8a), 140.5 (C-10a), 130.0 (C-5), 126.2 (C-5a), 116.7 (C-4a), 113.6 (C-8), 115.0 (C-6), 108.3 (C-1), 99.2 (C-3), 55.8 (OCH₃), 31.7 (C-10), 31.2 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 2,7-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **4**: 红色固体, $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.14 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 6.65 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 6.61 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3), 6.29 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1), 3.70 (3H, s, 2-OCH₃), 2.62 (4H, m, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-2), 154.9 (C-4), 154.6 (C-7), 140.4 (C-1a), 138.9 (C-8a), 128.7 (C-5), 125.1 (C-5a), 114.8 (C-4a), 113.7 (C-8), 112.2 (C-6), 104.6 (C-1), 100.1 (C-3), 54.1 (OCH₃), 30.5 (C-10), 29.8 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **5**: 白色结晶 (甲醇), $C_{15}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.03 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 6.88 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6') 6.57 (2H, m, H-2', 4'), 6.22 (1H, m, H-2), 6.20 (1H, m, H-6), 6.16 (2H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 3.66 (3H, s, 5-OCH₃), 2.73 (4H, m, H-7, 8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 161.4 (C-5), 158.6 (C-3), 157.5 (C-3'), 144.7 (C-1), 143.9 (C-1'), 129.5 (C-5'), 120.1 (C-6'), 115.5 (C-2'), 113.0 (C-4'), 108.2 (C-2), 105.7 (C-6), 99.2 (C-4), 54.7 (5-OCH₃), 38.4 (C-8), 38.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为山药素 III。

化合物 **6**: 红色胶状物, $C_{15}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.83 (1H, s, H-2''), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6''), 6.36 (1H, s, H-6'), 6.35 (1H, s, H-2'), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4'), 3.81 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3''-OCH₃), 2.76 ~ 2.84 (4H, m, H-1, 2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.5 (C-1), 38.6 (C-2), 145.0 (C-1'), 108.4 (C-2'), 158.8 (C-3'), 99.2 (C-4'), 161.3 (C-5'), 106.3 (C-6'), 133.6 (C-1''), 115.1 (C-2''), 147.6 (C-3''), 144.7 (C-4''), 112.4 (C-5''), 121.1 (C-6''), 55.7 (-OCH₃), 54.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为石斛酚。

化合物 **7**: 淡黄色液体, $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 7.01 (1H, s, H-2'), 6.97 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-4', 6'), 6.95 (1H, dd, $J = 2.4, 0.8$ Hz, H-6), 6.93 (1H, m, H-7, 8), 6.56 (1H, dd, $J = 2.4, 0.8$ Hz, H-2), 6.26 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 3.75 (3H, s, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 161.6 (C-5), 158.8 (C-3), 157.8 (C-3'), 139.9 (C-1'), 139.2 (C-1), 129.7 (C-5'), 129.0 (C-8), 128.8 (C-7), 118.4 (C-6'), 114.8 (C-4'), 113.0 (C-2'), 106.0 (C-2), 103.8 (C-6), 101.0 (C-4), 54.8 (5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **7** 为 3,3'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯。

化合物 **8**: 白色片状晶体 (氯仿), $C_{30}H_{48}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.72 (1H, s, H-26a), 4.66 (1H, s, H-26b), 1.68 (3H, s, H-27), 1.01 (6H, s, H-29, 18), 0.98 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-28), 0.62 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-19a), 0.34 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-19b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.6 (C = O), 152.8 (C-25), 109.8 (C-26), 52.5 (C-17), 49.3 (C-14), 48.9 (C-4), 47.4 (C-8), 45.8 (C-13), 41.6 (C-2), 40.2 (C-5), 39.2 (C-24), 37.7 (C-23), 37.0 (C-20), 35.7 (C-12), 33.1 (C-15), 32.6 (C-1), 31.2 (C-22), 29.6 (C-10), 28.8 (C-6), 28.5 (C-7), 28.0 (C-16), 27.7 (C-32), 27.7 (C-31), 26.3 (C-19), 25.3 (C-11), 24.9 (C-9), 19.9 (C-27), 19.5 (C-28), 18.9 (C-21), 18.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为环石仙桃萜酮。

化合物 **9**: 白色针状晶体 (氯仿), $C_{31}H_{54}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.71 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-26a), 4.65 (1H, s, H-26b), 3.19 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3), 1.67 (3H, s, H-27), 1.25 (6H, s, H-32, 31), 1.00 (6H, s, H-29, 18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-28), 0.71 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, H-19a), 0.40 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-19b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 152.5 (C-25), 109.4 (C-26), 77.5 (C-3), 52.1 (C-17), 49.1 (C-14), 47.7 (C-8), 46.6 (C-13), 45.5 (C-4), 39.7 (C-5), 38.8 (C-24), 37.4 (C-23), 36.7 (C-20), 35.2 (C-12), 32.9 (C-2), 32.3 (C-15), 30.9 (C-1), 30.3 (C-22), 28.9 (C-10), 28.1 (C-7), 27.8 (C-31), 27.7 (C-16), 27.4 (C-30), 27.1 (C-19), 25.4 (C-11), 24.9 (C-6), 23.4 (C-9), 19.6 (C-27), 19.1 (C-28), 18.7 (C-21), 17.6

(C-18), 13.8 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为环石仙桃萜醇。

化合物 **10**: 白色针状晶体 (甲醇), $C_{29}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.56 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.69 (2H, s, H-4, 4'), 4.72 (2H, m, H-7, 7'), 4.27 (4H, s, H-9b, 9'b, 9a, 9'a), 3.85 (12H, s, 4×-OCH₃), 3.06 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.5 (C-3, 3', 5, 5'), 134.6 (C-4, 4'), 132.3 (C-1, 1'), 103.0 (C-2, 2', 6, 6'), 86.4 (C-7, 7'), 56.7 (C-8, 8'), 72.1 (C-9, 9'), 54.6 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为丁香脂素。

化合物 **11**: 白色针状晶体 (氯仿), $C_{29}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.37 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 3.54 (1H, m, H-3a), 1.02 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.87 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-21), 0.82 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.0 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-4), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 36.2 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.6 (C-2), 29.1 (C-25), 28.3 (C-16), 26.0 (C-23), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.1 (C-11), 19.9 (C-27), 19.4 (C-19), 19.1 (C-26), 18.8 (C-21), 12.5 (C-29), 12.4 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 白色无定形固体, $C_{29}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.50 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 3.72 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-7), 3.42 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.85 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 145.4 (C-5), 125.3 (C-6), 71.4 (C-3), 65.0 (C-7), 56.7 (C-17), 50.2 (C-14), 45.6 (C-24), 43.1 (C-4, 9), 42.9 (C-13), 40.2 (C-12), 38.6 (C-8), 37.9 (C-10), 37.8 (C-1), 36.9 (C-20), 34.6 (C-22), 32.3 (C-2), 30.3 (C-25), 28.9 (C-16), 26.5 (C-23), 24.7 (C-15), 23.6 (C-28), 21.4 (C-11), 20.0 (C-26), 19.2 (C-21), 18.7 (C-19), 18.5 (C-27), 12.1 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇。

化合物 **13**: 无色晶体 (氯仿), $C_{28}H_{44}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.50 (1H, d, $J =$

8.4 Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.28 (1H, dd, $J = 15.2, 7.6$ Hz, H-23), 5.21 (1H, dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, H-22), 3.77 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.94 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.89 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.83 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 136.0 (C-6), 136.0 (C-22), 132.3 (C-23), 130.7 (C-7), 81.9 (C-5), 78.9 (C-8), 51.9 (C-9), 65.8 (C-3), 56.5 (C-17), 52.2 (C-14), 44.7 (C-13), 43.2 (C-24), 40.1 (C-12), 39.7 (C-20), 37.5 (C-10), 37.3 (C-4), 35.2 (C-1), 33.3 (C-25), 30.6 (C-2), 28.8 (C-16), 23.5 (C-11), 22.8 (C-21), 20.8 (C-15), 19.8 (C-26), 19.5 (C-27), 18.0 (C-19), 17.6 (C-28), 12.7 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 $5\alpha,8\alpha$ -epidioxy-(22*E*,24*R*)-ergosta-6,22-dien-3 β -ol。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第18卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 陈心启, 吉占和, 罗毅波. 中国野生兰科植物彩色图鉴 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 易绮斐, 邢福武, 陈红锋, 等. 我国石仙桃属植物的分布和开发利用 [J]. 华南农业大学学报, 2004, 25(3): 94-97.
- [4] Li S C, He S C, Zhong S J, *et al.* Elution-extrusion counter-current chromatography separation of five bioactive compounds from *Dendrobium chrysotoxum* Lindl [J]. *J Chromatogr A*, 1218(2011): 3124-3128.
- [5] 刘美凤, 丁 怡, 张东明. 竹叶兰菲类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(5): 353-356.
- [6] 林 松, 高 欢, 张 帅, 等. 杜鹃兰化学成分及神经保护活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(21): 3779-3786.
- [7] 杨明惠, 赵会然, 郭 洁, 等. 短瓣兰的化学成分研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2015, 37(4): 556-563.
- [8] Li Y P, Wang Y J, Chen L L. Antioxidant bibenzyls, phenanthrenes, and fluorenones from *Dendrobium chrysanthum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2016, 52(1): 90-92.
- [9] 王 超, 韩少伟, 崔保松, 等. 独蒜兰的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(3): 442-447.
- [10] Garo E, Hu J F, Goering M, *et al.* Stilbenes from the Orchid *Phragmipedium* sp. [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(6): 968-973.
- [11] Moon I, Kim J K, Jun J G. Syntheses of phoyunbenes A-D and thunalbene for their anti-inflammatory evaluation [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2015, 36(12): 2907-2914.
- [12] Lin W, Chen W M, Xue Z, *et al.* New triterpenoids of *Pholidota chinensis* [J]. *Planta Med*, 1986, 1(1): 4-6.
- [13] 李林珍, 王孟华, 孙建博, 等. 粉条儿菜化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2014, 45(2): 175-177.
- [14] 宋 坤, 王洪庆, 刘 超, 等. 土荆芥化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(2): 254-257.
- [15] 甘 甜, 韩金秀, 田义新. 长白山珍稀药材山兰醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3051-3055.
- [16] 陶耀武, 许文东, 田 冶, 等. 甘青大戟中的甾体类和芳香族化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4639-4644.
- [17] Xiong H Y, Fei D Q, Zhou J S, *et al.* Steroids and other constituents from the Mushroom *Armillaria lueo-virens* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(5): 759-761.