

## 矮石斛化学成分研究

尚志梅, 成 蕾, 刘贵园, 张茂生, 李晓飞, 肖世基\*

遵义医科大学药学院, 贵州 遵义 563000

**摘 要:** 目的 研究兰科石斛属植物矮石斛 *Dendrobium bellatulum* 的化学成分。方法 采用各种柱色谱及制备液相色谱分离纯化, 经波谱数据鉴定化合物结构。结果 从矮石斛全草甲醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲基苯甲酸 (1)、4',5'-二羟基-3,3'-二甲氧基联苳 (2)、3,3'-二羟基-4,5'-二甲氧基联苳 (3)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯 (4)、aloifol I (5)、山药素 III (6)、dendrosinen B (7)、2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (8)、对羟基苯丙酸 (9)、对羟基肉桂酸 (10)、阿魏酸 (11)、咖啡酸 (12)、dendrosinen D (13)、新橄榄树脂素 (14)、3-羟甲基-9-甲氧基-2-(4'-羟基-3',5'-二甲氧基苯基)-2,3,6,7-四氢菲 [4,3-*b*] 呋喃-5,11-二醇 (15)。结论 化合物 1~15 均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1 为首次从兰科植物中分离得到。

**关键词:** 矮石斛; 2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲基苯甲酸; 4',5'-二羟基-3,3'-二甲氧基联苳; 山药素 III; 新橄榄树脂素

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)09-2036-05

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.09.005

## Chemical constituents of *Dendrobium bellatulum*

SHANG Zhi-mei, CHENG Lei, LIU Gui-yuan, ZHANG Mao-sheng, LI Xiao-fei, XIAO Shi-ji

School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Dendrobium bellatulum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography and preparative HPLC, and their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoic acid (1), 4',5'-dihydroxy-3,3'-dimethoxybipheyl (2), 3,3'-dihydroxy-4,5'-dimethoxybipheyl (3), dihydroconiferyl dihydro-*p*-coumarate (4), aloifol I (5), batatasin III (6), dendrosinen B (7), 2,5,7-trihydroxy-4-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene (8), *p*-hydroxyphenyl-propionic acid (9), *p*-hydroxycinnamic acid (10), ferulic acid (11), caffeic acid (12), dendrosinen D (13), neoolivil (14), and 3-hydroxymethyl-9-methoxy-2-(4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyphenyl)-2,3,6,7-tetrahydrophenanthro [4,3-*b*] furan-5,11-diol (15). **Conclusion** All compounds are isolated from *D. bellatulum* for the first time, and compound 1 is isolated from the family Orchidaceae for the first time.

**Key words:** *Dendrobium bellatulum* Rolfe; 2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethylbenzoic acid; 4',5'-dihydroxy-3,3'-dimethoxybipheyl; batatasin III; neoolivil

矮石斛 *Dendrobium bellatulum* Rolfe 是兰科 (Orchidaceae) 石斛属多年生草本植物, 又名小美石斛, 是一种具有较高药用价值的植物<sup>[1]</sup>。其生于海拔 1 250~2 100 m 的疏林中树上或林下岩石上, 主要分布于云南省, 具有滋阴养胃、生津止渴等功效, 用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热<sup>[2]</sup>。目前为止, 尚无对矮石斛化学成分的系統研究。石斛属植物多

为传统名贵中药<sup>[3]</sup>, 含有类型多样的化学成分, 除了特征性成分生物碱外, 主要还有联苳类、菲类、萜酮类、香豆素、甾体及倍半萜类等成分<sup>[4]</sup>。研究表明石斛属植物有多种生物活性, 如抗肿瘤、免疫调节、抗氧化、扩张血管等<sup>[5]</sup>。为了进一步阐明兰科石斛属植物的化学成分<sup>[6-7]</sup>, 扩大兰科植物药用资源, 本实验对矮石斛全草的甲醇提取物进行了深入

收稿日期: 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560102); 贵州省教育厅自然科学研究项目 (黔教合 KY 字 [2015] 362); 遵义医科大学药物化学学科建设经费资助项目

作者简介: 尚志梅 (1994—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学相关研究。E-mail: 1982879945@qq.com

\*通信作者 肖世基 (1983—), 男, 博士, 教授, 从事天然药物化学相关研究。E-mail: sjxiao@zmc.edu.cn

的分离纯化,从中分离得到了15个化合物,分别鉴定为2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲苯甲酸(2-hydroxy-4-methoxy-3,6-dimethyl benzoic, **1**)、4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苳(4',5-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-bipheyl, **2**)、3,3'-二羟基-4,5-二甲氧基联苳(3,3'-dihydroxy-4,5-dimethoxybipheyl, **3**)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯(dihydroconiferyl dihydro-*p*-coumarate, **4**)、aloifol I (**5**)、山药素 III (**6**)、dendrosinen B (**7**)、2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲(2,5,7-trihydroxy-4-methoxy-9,10-dihydro-phenanthrene, **8**)、对羟基苯丙酸(*p*-hydroxyphenyl-propionic acid, **9**)、对羟基肉桂酸(*p*-hydroxycinnamic acid, **10**)、阿魏酸(ferulic acid, **11**)、咖啡酸(caffeic acid, **12**)、dendrosinen D (**13**)、新橄榄树脂素(neoolivil, **14**)、3-羟甲基-9-甲氧基-2-(4'-羟基-3',5'-二甲氧基苯基)-2,3,6,7-四氢菲[4,3-*b*]呋喃-5,11-二醇(3-hydroxymethyl-9-methoxy-2-(4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyphenyl)-2,3,6,7-tetrahydrophenanthro [4,3-*b*] furan-5,11-diol, **15**)。15个化合物均为首次从矮石斛中分离得到,其中化合物**1**为首次从兰科植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Agilent DD2400-MR 型核磁共振仪, TMS 为内标(美国 Agilent 公司); LC3000 型高效液相色谱仪(中国北京创新通恒公司); Daisogel C<sub>18</sub> HPLC 制备柱(250 mm×30 mm, 10 μm, 日本 Daiso 填料); YMC C<sub>18</sub> HPLC 半制备柱(250 mm×10 mm, 5 μm 日本 YMC 公司); SP ODS-A C<sub>18</sub> HPLC 半制备柱(250 mm×10 mm, 10 μm, 北京慧德易科技有限公司); 薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 和柱色谱硅胶(300~400 目), 中国青岛海洋化工; Sephadex LH-20 凝胶(德国 Merck 公司)。

矮石斛于2017年8月采自云南省临沧市永德县大雪山乡, 样品标本(20170816)由遵义医科大学生药学教研室吴发明副教授鉴定为兰科石斛属植物矮石斛 *Dendrobium bellatulum* Rolfe 的干燥全草。

## 2 提取与分离

取干燥矮石斛全草 2.35 kg, 粉碎后用甲醇室温提取, 减压浓缩提取液得甲醇提取物 548.0 g, 将甲醇提取物分散于热水, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。得到醋酸乙酯萃取物(25.0 g), 该萃取物经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱), 得到42个组分 Fr. 1~42。Fr. 6 经半制备 HPLC 分

离(75%甲醇-水, 体积流量 3.5 mL/min) 得到化合物 **1** (5.0 mg)。Fr. 12 经制备 HPLC (甲醇-水) 分为4个部分 Fr. 12.1~12.4。Fr. 12.3 经半制备 HPLC 分离(63%甲醇-水, 体积流量 4.0 mL/min) 得到化合物 **2** (6.2 mg)、**3** (8.5 mg) 和 **6** (11.2 mg)。组分 Fr. 12.4 经半制备 HPLC 分离(65%甲醇-水, 体积流量 6.0 mL/min) 得到化合物 **4** (26.7 mg)。第15部分 Fr. 15 经制备 HPLC (甲醇-水) 分为6个部分 Fr. 15.1~15.6。Fr. 15.6 经半制备 HPLC 分离(84%甲醇-水, 体积流量 15.0 mL/min) 得到化合物 **5** (20.3 mg)。组分 Fr. 15.4 经半制备 HPLC 分离(55%甲醇-水, 体积流量 8.0 mL/min) 得到化合物 **7** (34.1 mg) 和 **8** (10.4 mg)。Fr. 17 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 分为20个部分: Fr. 17.1-20。Fr. 17.8 经制备 HPLC 分离(60%~100%甲醇-水梯度洗脱) 为4个亚组分: Fr. 17.8A~D; 亚组分 Fr. 17.8B 进一步经半制备 HPLC 分离得到化合物 **10** (21.3 mg) 和 **11** (3.3 mg)、**12** (2.9 mg)、**13** (13.8 mg)。Fr. 17.15 经半制备 HPLC 分离(75%甲醇-水, 体积流量 3.0 mL/min) 得到化合物 **9** (18.0 mg)。第24部分 Fr. 24 经 C<sub>18</sub> (250 mm×30 mm, 10 μm) HPLC 制备柱分为40个部分 Fr. 24.1~24.40。Fr. 24.17 经半制备 HPLC 分离(35%甲醇-水, 体积流量 6.0 mL/min) 得到化合物 **15** (6.1 mg)。Fr. 24.39 经制备 HPLC 分离(甲醇-水) 为5个亚组分 Fr. 24.39A~E; 亚组分 Fr. 24.39D 进一步经半制备 HPLC 分离得到化合物 **14** (12.1 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色结晶(二氯甲烷-甲醇), <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.03 (1H, s, -COOH), 6.19 (1H, s, H-5), 3.90 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 2.44 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.08 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 105.4 (C-1), 158.2 (C-2), 108.7 (C-3), 163.3 (C-4), 110.7 (C-5), 140.4 (C-6), 172.8 (-COOH), 52.1 (4-OCH<sub>3</sub>), 24.4 (6-CH<sub>3</sub>), 7.9 (3-CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为2-羟基-4-甲氧基-3,6-二甲苯甲酸。

化合物 **2**: 棕色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.83 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.63 (1H, brs, H-2'), 6.32 (1H, brs, H-2), 6.26 (2H, brs, H-4, 6), 3.84 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.75 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.80 (4H, m, H-α, α'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.3 (C-1), 105.7 (C-2), 160.5

(C-3), 98.9 (C-4), 157.7 (C-5), 108.2 (C-6), 38.3 (C- $\alpha$ ), 37.2 (C- $\alpha'$ ), 133.6 (C-1'), 111.5 (C-2'), 146.6 (C-3'), 143.7 (C-4'), 114.5 (C-5'), 121.0 (C-6'), 55.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苳。

化合物 **3**: 棕色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.13 (1H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-5'), 6.74 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-6'), 6.65 (2H, m, H-2', 4'), 6.45 (1H, s, H-2), 6.23 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.78 (4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 143.6 (C-1), 108.3 (C-2), 149.0 (C-3), 138.4 (C-4), 152.3 (C-5), 104.7 (C-6), 37.7 (C- $\alpha$ ), 37.6 (C- $\alpha'$ ), 133.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 155.8 (C-3'), 113.1 (C-4'), 129.6 (C-5'), 120.8 (C-6'), 61.1 (4-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 3,3'-二羟基-4,5-二甲氧基联苳。

化合物 **4**: 黄色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.05 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.82 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 6.74 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.63 (1H, brs, H-2), 6.62 (1H, brd,  $J$  = 8.7 Hz, H-6), 4.07 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz, H-9), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.86 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-7'), 2.52~2.61 (4H, m, H-7, 8'), 1.88 (2H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 173.6 (C-9'), 154.4 (C-4'), 146.6 (C-3), 143.9 (C-4), 133.3 (C-1), 132.5 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 121.1 (C-6), 114.5 (C-3', 5'), 114.5 (C-5), 111.1 (C-2), 64.1 (C-9), 56.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 36.4 (C-8'), 31.9 (C-7), 30.6 (C-8), 30.3 (C-7')。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯。

化合物 **5**: 棕褐色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.12 (1H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-5'), 6.72 (1H, brd,  $J$  = 7.6 Hz, H-6'), 6.66 (1H, brd,  $J$  = 7.6 Hz, H-4'), 6.63 (1H, brs, H-2'), 6.34 (2H, brs, H-2, 6), 3.82 (6H, m, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.81 (4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 132.7 (C-1), 105.0 (C-2), 146.7 (C-3), 132.8 (C-4), 146.7 (C-5), 105.0 (C-6), 38.1 (C- $\alpha$ ), 37.9 (C- $\alpha'$ ), 143.6 (C-1'), 115.5 (C-2'), 155.6 (C-3'), 112.8 (C-4'), 129.5 (C-5'), 120.9 (C-6'), 56.2 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 aloifol I。

化合物 **6**: 淡红色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.14 (1H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-5'), 6.74 (1H, brd,  $J$  = 7.6 Hz, H-6'), 6.66 (1H, brd,  $J$  = 7.6 Hz, H-4'), 6.62 (1H, brs, H-2'), 6.30 (1H, brs, H-6), 6.24 (2H, brs, H-2, 4), 3.72 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.78 (4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.6 (C-5), 156.5 (C-3), 155.4 (C-3'), 144.4 (C-1), 143.5 (C-1'), 129.5 (C-5'), 120.9 (C-6'), 115.5 (C-2'), 112.9 (C-4'), 108.2 (C-2), 106.7 (C-6), 99.1 (C-4), 55.3 (5-OCH<sub>3</sub>), 37.5 (C- $\alpha$ ), 37.2 (C- $\alpha'$ )。以上波谱数据和文献对照基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为山药素 III。

化合物 **7**: 红棕色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.12 (1H, t,  $J$  = 7.7 Hz, H-5'), 6.72 (1H, brd,  $J$  = 7.7 Hz, H-6'), 6.64 (1H, brd,  $J$  = 7.7 Hz, H-4'), 6.62 (1H, brs, H-2'), 6.43 (1H, brs, H-2), 6.22 (1H, brs, H-6), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.78 (4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 134.0 (C-1), 103.9 (C-2), 147.1 (C-3), 133.8 (C-4), 147.1 (C-5), 108.9 (C-6), 38.0 (C- $\alpha$ ), 38.0 (C- $\alpha'$ ), 144.0 (C-1'), 115.7 (C-2'), 156.1 (C-3'), 113.0 (C-4'), 130.9 (C-5'), 120.7 (C-6'), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 dendrosinen B。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.57 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 6.53 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-6), 6.36 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-1), 6.32 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-3), 3.95 (1H, s, H-11), 2.56 (4H, m, H-9, 10); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 109.9 (C-1), 157.7 (C-2), 100.1 (C-3), 155.6 (C-4), 156.1 (C-5), 104.7 (C-6), 158.0 (C-7), 108.2 (C-8), 31.9 (C-9), 32.1 (C-10), 143.4 (C-10a), 115.2 (C-4a), 113.7 (C-4b), 142.5 (C-8a), 57.4 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **9**: 苍白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.06 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 2.81 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-3), 2.55 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-2)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯丙酸。

化合物 **10**: 浅黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 7.44 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 146.5 (C-1), 131.0 (C-2, 6), 116.8 (C-3, 5),

161.1 (C-4), 127.2 (C-7), 115.8 (C-8), 171.3 (C-9)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定 **10** 为对羟基肉桂酸。

化合物 **11**: 浅黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.48 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 7.27 (1H, brs, H-2), 7.08 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.36 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 167.9 (C-9), 149.0 (C-3), 147.9 (C-4), 144.5 (C-7), 125.8 (C-1), 122.8 (C-8), 115.7 (C-6), 115.5 (C-5), 111.1 (C-2), 55.7 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为阿魏酸。

化合物 **12**: 浅黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.53 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 7.03 (1H, brs, H-2), 6.93 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.22 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 171.2 (C-9), 149.4 (C-4), 146.9 (C-7), 146.8 (C-3), 127.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-8), 115.7 (C-5), 115.1 (C-2)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸。

化合物 **13**: 黄色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.06 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-13'), 6.93 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-13), 6.70~6.73 (2H, m, H-10', 14'), 6.58~6.66 (3H, m, H-12, 6', 12'), 6.25~6.29 (2H, m, H-10, 14), 6.16 (1H, s, H-4), 3.92 (3H, s, 1-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 1'-OCH<sub>3</sub>), 2.62~2.89 (7H, m, H-7, 8, 7', 8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 158.4 (C-11'), 157.9 (C-11), 147.2 (C-1'), 144.5 (C-9'), 142.5 (C-3'), 141.8 (C-3), 141.3 (C-9), 140.1 (C-6), 137.4 (C-2), 137.0 (C-1), 134.2 (C-2'), 130.2 (C-13'), 129.6 (C-13), 129.6 (C-5'), 121.7 (C-14), 120.5 (C-14'), 119.3 (C-4'), 118.1 (C-5), 117.5 (C-10), 116.4 (C-12'), 113.9 (C-12), 113.8 (C-10'), 109.8 (C-4), 108.6 (C-6'), 61.3 (1-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (1'-OCH<sub>3</sub>), 46.4 (C-8), 39.6 (C-8'), 38.5 (C-7), 34.2 (C-7')。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 dendrosinen D。

化合物 **14**: 淡黄色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.05 (2H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2, 2'), 6.86 (2H, dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, H-6, 6'), 6.77 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5, 5'), 4.85 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-7, 7'), 3.84 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.66~3.72 (2H, m, H-9a, 9'a),

3.56~3.62 (2H, m, H-9b, 9'b), 2.20~2.29 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 148.4 (C-3, 3'), 147.0 (C-4, 4'), 135.7 (C-1, 1'), 120.1 (C-6, 6'), 115.5 (C-5, 5'), 110.8 (C-2, 2'), 83.8 (C-7, 7'), 62.8 (C-9, 9'), 57.2 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (C-8, 8')。波谱数据和文献对照一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为新橄榄树脂素。

化合物 **15**: 棕色胶状物, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.48 (1H, s, 11-OH), 7.99 (1H, s, 5-OH), 7.36 (1H, s, 4'-OH), 6.88 (1H, s, H-4), 6.79 (2H, s, H-2', 6'), 6.45 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-8), 6.31 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-10), 5.64 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-2), 4.12 (1H, t, *J* = 5.5 Hz, 7'-OH), 3.89 (2H, m, H-7'), 3.79 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-3), 2.60~2.85 (4H, m, H-6, 7); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 161.1 (C-9), 156.7 (C-11), 149.4 (C-5), 149.0 (C-3', 5'), 147.2 (C-11c), 142.6 (C-7a), 137.4 (C-4'), 131.9 (C-1'), 127.7 (C-3a), 125.4 (C-5a), 117.6 (C-11b), 113.9 (C-11a), 111.4 (C-4), 107.4 (C-8), 105.1 (C-2', 6'), 103.0 (C-10), 89.5 (C-2), 64.2 (C-7'), 56.8 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (9'-OCH<sub>3</sub>), 54.2 (C-3), 31.6 (C-7), 22.9 (C-6)。以上波谱数据和文献对照一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为 3-羟甲基-9-甲氧基-2-(4'-羟基-3',5'-二甲氧基苯基)-2,3,6,7-四氢菲-[4,3-*b*]-呋喃-5,11-二醇。

## 参考文献

- [1] 林济君. 小美石斛茎段培养的研究 [J]. 中国农学通报, 2006, 22(2): 292-294.
- [2] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 陈晓梅, 郭顺星. 石斛属植物化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 70-75.
- [4] 张光浓, 毕志明, 王峥涛, 等. 石斛属植物化学成分研究进展 [J]. 中草药, 2003, 34(6): 5-8.
- [5] 林萍, 毕志明, 徐红, 等. 石斛属植物药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 19-22.
- [6] 肖世基, 刘珍, 张茂生, 等. 金钗石斛中一个新的联苕类化合物 [J]. 药学学报, 2016, 51(7): 1117-1120.
- [7] 肖世基, 钱怡, 张良, 等. 黔产金钗石斛中1个新的杜松烷型倍半萜 [J]. 中草药, 2016, 47(17): 2972-2974.
- [8] 王峰, 池翠云, 何翠红, 等. 圆盖阴石蕨的化学成分研究 [J]. 中成药, 2011, 33(4): 645-648.

- [9] 管惠娟, 张 雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [10] Arriaga-Giner F J, Wollenweber E, Dorr M, *et al.* Bibenzyls from crowberry leaves [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(3): 725-726.
- [11] 汪代芳, 俞桂新, 赵宁毅, 等. 金钗石斛茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1492-1495.
- [12] Juneja R K, Sharma S C, Tandon J S. Two substituted bibenzyls and adihydrophenanthrene from *Cymbidium aloifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1123-1125.
- [13] Chen X J, Mei W L, Cai C H, *et al.* Four new bibenzyl derivatives from *Dendrobium sinense* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 57(9): 107-112.
- [14] Hu J M, Chen J J, Yu H, *et al.* Five new compounds from *Dendrobium longicornu* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(5): 535-539.
- [15] 纪明昌, 郭大乐, 肖世基, 等. 石柑子中酚酸类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(4): 609-612.
- [16] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [17] 何春年, 王春兰, 郭顺星, 等. 福建金线莲的化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 761-763.
- [18] 邹 旭, 梁 健, 丁立生, 等. 鸡屎藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(17): 1436-1441.
- [19] 刘 栋, 张 建, 汤少男, 等. 臭椿皮中木脂素类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(24): 4615-4620.
- [20] Leong Y W, Harrison L J. A biphenanthrene and a phenanthro [4,3-*b*] furan from the Orchid *Bulbophyllum vaginatum* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1601-1603.