

铁皮石斛叶的化学成分研究

任刚¹, 陈优婷¹, 叶金宝¹, 钟国跃¹, 肖川云¹, 邓文赞¹, 陈云龙^{2*}

1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 浙江大学生命科学院, 浙江 杭州 310058

摘要: 目的 研究兰科植物铁皮石斛 *Dendrobium officinale* 叶的化学成分。方法 运用 Sephadex LH-20、MCI CHP-20P、ODS 等柱色谱和高效液相色谱技术进行分离纯化, 并根据理化性质和 NMR、MS 波谱数据鉴定化合物结构。结果 从铁皮石斛叶中分离得到 24 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基-5,4'-二甲氧基联苳 (1)、杓唇石斛素 (2)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳 (3)、densiflorol A (4)、(S)-3,4,α-三羟基-5,4'-二甲氧基联苳 (5)、石斛酚 (6)、dendrocandine U (7)、dendrocandine B (8)、黑麦草内酯 (9)、(6R,9S)-6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、(6R,9S)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧-β-D-吡喃葡萄糖苷 (11)、(+)-丁香脂素 (12)、芦丁 (13)、2-羟基苯并噻唑 (14)、对羟基苯乙酮 (15)、对羟基苯甲酸 (16)、原儿茶酸 (17)、儿茶酚 (18)、对羟基苯丙酸乙酯 (19)、甘油亚麻酸酯 (20)、亚麻酸 2-丁氧基乙酯 (21)、棕榈酸 (22)、十八碳癸二烯酸-2,3-二羟基丙酯 (23) 和 urticifolene (24)。结论 化合物 10、11、14~23 为首次从兰科植物中分离得到, 化合物 1、2、4 和 6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 兰科; 石斛属; 铁皮石斛; 联苳; 杓唇石斛素; 石斛酚; (6R,9S)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧-β-D-吡喃葡萄糖苷
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)14-3637-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.14.005

Phytochemical investigation of leaves of *Dendrobium officinale*

REN Gang¹, CHEN You-ting¹, YE Jin-bao¹, ZHONG Guo-yue¹, XIAO Chuan-yun¹, DENG Wen-zan¹, CHEN Yun-long²

1. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of leaves of *Dendrobium officinale*. **Methods** Compounds were isolated from the leaves of *D. officinale* by column chromatography over Sephadex LH-20, MCI GEL CHP-20P, and ODS as well as by preparative HPLC. Their structures were identified by the analysis of their physical and chemical properties and the spectra data of NMR and MS. **Results** Twenty-four compounds were isolated from the leaves of the plant, namely 3,4-dihydroxy-5,4'-dimethoxybibenzyl (1), moscatilin (2), 4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl (3), densiflorol A (4), (S)-3,4,α-trihydroxy-5,4'-dimethoxybibenzyl (5), gigantol (6), dendrocandine U (7), dendrocandine B (8), loliolide (9), (6R,9S)-dihydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside (10), (6R,9S)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside (11), (+)-syringaresinol (12), rutin (13), 2-benzothiazolol (14), *p*-hydroxyacetophenone (15), *p*-hydroxyl-benzoic acid (16), protocatechuic acid (17), catechol (18), ethyl *p*-hydroxyhydrocinnamate (19), 1-glycerol linolenate (20), 2-butoxyethyl linolenate (21), palmitic acid (22), octadecadienoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester (23), and urticifolene (24). **Conclusion** It is the first report of the occurrence of compounds 10, 11, 14—23 in Orchidaceae family. Compounds 1, 2, 4, and 6 are found in *D. officinale* for the first time.

Key words: Orchidaceae; *Dendrobium* Sw.; *Dendrobium officinale* Kimura et Migo; bibenzyl; moscatilin; gigantol; (6R,9S)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside

收稿日期: 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金 (81873086); 江西中医药大学一流学科 (中药学) 科研启动基金项目 (JXSYLXK-ZHYAO027); 江西省百千万人才工程资助 [赣人社字 (2016023 号)]; 浙江省教育厅基金 (Y201122277)

作者简介: 任刚 (1976—), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药与民族药药效物质基础。Tel: (0791)87119067 E-mail: 20091005@jxutcm.edu.cn

*通信作者 陈云龙 (1967—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0571)88206593 E-mail: chenyl_zd@zju.edu.cn

铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo. 为兰科石斛属珍稀药用植物, 作为中药品种铁皮石斛的基原植物收载于《中国药典》2010年版, 具有“益胃生津, 滋阴清热”^[1]的功效, 被广泛地用作健康食品及补品。在民间, 铁皮石斛有“仙草”的美誉, 因为过度采挖, 野生铁皮石斛资源已濒临枯竭, 目前主要以人工栽培来满足市场需求。铁皮石斛的药用部位为其茎, 因此在采收时, 大量的叶子都作为药材废弃物直接丢弃, 造成了一定的生物资源浪费。研究表明, 铁皮石斛茎中的化学成分主要为多糖^[2-3]、黄酮^[4]、生物碱及联苳衍生物^[5-7]。然而, 铁皮石斛叶的化学成分还未见报道。因此, 为了综合开发铁皮石斛植物资源, 本课题组对其叶进行了系统的化学成分研究, 从中分离了 24 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基-5,4'-二甲氧基联苳 (3,4-dihydroxy-5,4'-dimethoxy bibenzyl, **1**)、枸橼石斛素 (moscatilin, **2**)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳 (4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl, **3**)、densiflorol A (**4**)、(S)-3,4,α-三羟基-5,4'-二甲氧基联苳 [(S)-3,4,α-trihydroxy-5,4'-dimethoxybibenzyl, **5**]、石斛酚 (gigantol, **6**)、dendrocandin U (**7**)、dendrocandin B (**8**)、黑麦草内酯 (lolilide, **9**)、(6R,9S)-6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧-β-D-吡喃葡萄糖苷 [(6R,9S)-dihydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside, **10**]、(6R,9S)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧-β-D-吡喃葡萄糖苷 [(6R,9S)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside, **11**]、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **12**]、芦丁 (rutin, **13**)、2-羟基苯并噻唑 (2-benzothiazolol, **14**)、对羟基苯乙酮 (*p*-hydroxyacetophenone, **15**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxyl-benzoic acid, **16**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **17**)、儿茶酚 (catechol, **18**)、对羟基苯丙酸乙酯 (ethyl *p*-hydroxyhydrocinnamate, **19**)、甘油亚麻酸酯 (1-glycerol linolenate, **20**)、亚麻酸 2-丁氧基乙酯 (2-butoxyethyl linolenate, **21**)、棕榈酸 (palmitic acid, **22**)、十八碳癸二烯酸-2,3-二羟基丙酯 (octadecadienoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester, **23**) 和 urticifolene (**24**)。其中, 化合物 **10**、**11**、**14**~**23** 为首次从兰科植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**4** 和 **6** 为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

AB SCIEX Triple TOF™ 5600+质谱仪 (美国

AB SCIEX 公司); Bruker AX-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); Agilent 1260 分析型高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); LC-3000 高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司) YMC-pack ODS 半制备柱 (25 cm×1 cm, 5 μm); MCI CHP-20P 树脂、HP-20 大孔树脂 (日本三菱化学公司); 薄层色谱硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 色谱纯甲醇、乙腈 (美国天地有限公司); 其他所用试剂均为分析纯 (西陇化工股份有限公司)。

铁皮石斛叶于 2014 年 12 月, 从浙江省乐清市大荆镇乐清雁吹雪铁皮石斛有限公司铁皮石斛种植基地采集。药材样本由浙江大学生命科学学院徐程博士鉴定为铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo. 的叶, 凭证标本 (ZJ2014853YC) 保存在江西中医药大学中药资源与民族药协同创新研究中心标本室。

2 提取与分离

取阴干铁皮石斛叶 10.9 kg, 粉碎, 室温下用 127 L 95%乙醇浸提 20 d, 滤取浸提液。所得残渣用 120 L 95%乙醇浸提 20 d, 滤取浸提液。合并 2 次提取所得浸提液, 减压回收溶剂, 得黑色浸膏 485.6 g。取 480.3 g 浸膏, 以 1 L 10%乙醇热溶液分散, 上 HP-20 大孔吸附树脂柱 (50×15 cm), 依次用水及 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%乙醇进行梯度洗脱, 每梯度洗脱 5 个柱体积, 得到 10 个流分 Fr. H0~H9。

40%乙醇洗脱流分 Fr. H4 (8.1 g) 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱, 用乙醇-水溶剂系统 (20:80→90:10) 梯度洗脱, 得 8 个流分 Fr. H4M1~H4M8。Fr. H4M1 (1.9 g) 进一步上 Sephadex LH-20 柱, 纯甲醇洗脱, 得 7 个流分 Fr. H4M1L1~H4M1L7。流分 Fr. H4M1L1 (378.2 mg) 经过半制备高效液相色谱 [乙腈-水 20:80, 体积流量为 3 mL/min (以下的半制备高效液相色谱均采用此体积流量)] 得到化合物 **10** (8.2 mg, $t_R = 20$ min); Fr. H4M1L3 (531.4 mg) 经过半制备高效液相色谱 (乙腈-水 20:80) 得到化合物 **11** (1.5 mg, $t_R = 22$ min)。经过相似的分离程序, 从 Fr. H4M2 (2.1 g) 中分离获得了化合物 **9** (52.4 mg, $t_R = 18$ min)、**13** (18.0 mg, $t_R = 17$ min)、**15** (7.4 mg, $t_R = 16$ min)、**16** (5.5 mg, $t_R = 15$ min)、**17** (13.0 mg, $t_R = 12$ min) 和 **18** (5.5 mg, $t_R = 13$ min)。流分 Fr. H4M3 (1.2 g)

经过制备薄层色谱(二氯甲烷-甲醇 8:1)得到化合物 **19** (8.1 mg)。

50%乙醇洗脱流分 Fr. H5 (5.8 g) 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱, 用乙醇-水溶剂系统(30:70→95:5)梯度洗脱, 得 8 个流分 Fr. H5M1~H5M8。流分 Fr. H5M2 (1.9 g) 进一步上 Sephadex LH-20 柱, 纯甲醇洗脱, 得 4 个流分 Fr. H5M2L1~H5M2L4。Fr. H5M2L3 (63.4 mg) 经过半制备高效液相色谱(甲醇-水 45:55)得到化合物 **3** (5.0 mg, $t_R = 25$ min); Fr. H5M2L4 (309.4 mg) 经过半制备高效液相色谱(甲醇-水 45:55)得到化合物 **12** (15.4 mg, $t_R = 26$ min)。Fr. H5M3 (837.0 mg) 进一步上硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯(12:1、11:1、10:1、9:1、8:1、7:1)梯度洗脱, 得 7 个流分 Fr. H5M3S1~H5M3S7。Fr. H5M3S1 (268.2 mg) 上 Sephadex LH-20 柱, 纯甲醇洗脱, 得 3 个流分 Fr. H5M3S1L1~H5M3S1L3。流分 Fr. H5M3S1L1 (150.7 mg) 和 H5M3S1L2 (68.8 mg) 分别经过半制备高效液相色谱(乙腈-水 30:70, 甲醇-水 45:55)得到化合物 **1** (2.6 mg, $t_R = 21$ min) 和 **2** (2.3 mg, $t_R = 24$ min)。流分 Fr. H5M8 经半制备高效液相色谱(甲醇-水 65:35)得到化合物 **14** (2.1 mg, $t_R = 18$ min)。

60%乙醇洗脱流分 Fr. H6 (9.3 g) 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱, 用乙醇-水溶剂系统(40:60→90:10)梯度洗脱, 得 6 个流分 Fr. H6M1~H6M6。Fr. H6M5 (680.2 mg) 进一步上 Sephadex LH-20 柱, 纯甲醇洗脱, 得 5 个流分 Fr. H6M5L1~H6M5L4。Fr. H6M5L1 (187.2 mg) 和 H6M5L4 (51.9 mg) 分别经过半制备高效液相色谱(乙腈-水 75:25, 乙腈-水 70:30)得到化合物 **20** (5.5 mg, $t_R = 24$ min) 和 **4** (2.1 mg, $t_R = 28$ min)。经过相似的分离程序, 从流分 Fr. H6M3 (2.7 g) 中分离获得了化合物 **5** (5.1 mg, $t_R = 20$ min)、**6** (3.5 mg, $t_R = 36$ min) 和 **7** (40.7 mg, $t_R = 31$ min)。

70%乙醇洗脱流分 Fr. H7 (23.6 g) 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱, 用乙醇-水溶剂系统(20:80→90:10)梯度洗脱, 得 8 个流分 Fr. H7M1~H7M8。流分 Fr. H7M5 (3.3 g) 进一步上 Sephadex LH-20 柱, 甲醇-水(9:1)洗脱, 得 5 个流分 Fr. H7M5L1~H7M5L10。Fr. H7M5L4 (330.9 mg) 经过半制备高效液相色谱(乙腈-水 65:35)得到化合物 **22** (32.2 mg, $t_R = 34$ min)。经过相似的分离程序, 从 Fr. H7M5L6 (230.5 mg) 中分离得到化合物

21 (5.0 mg, $t_R = 32$ min)、**23** (24.6 mg, $t_R = 29$ min) 和 **24** (14.1 mg, $t_R = 30$ min); 从 Fr. H7M5L7 (143.2 mg) 中分离得到化合物 **8** (2.2 mg, $t_R = 26$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{16}H_{18}O_4$, ESI-MS m/z : 275.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3', 5'), 6.30 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.25 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 3.78 (3H, s, 4'-OMe), 3.77 (3H, s, 5-OMe), 2.80 (2H, dd, $J = 8.7, 6.2$ Hz, H-2a), 2.72 (2H, dd, $J = 8.8, 6.2$ Hz, H-2a'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-4'), 149.4 (C-5), 146.3 (C-3), 135.3 (C-1'), 134.1 (C-1), 131.5 (C-4), 130.5 (C-2', 6'), 114.6 (C-3', 5'), 109.9 (C-2), 105.0 (C-6), 56.5 (5-OMe), 55.6 (4'-OMe), 39.2 (C-a), 38.4 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为 3,4-二羟基-5,4'-二甲氧基联苳。

化合物 **2**: 无色胶状物, 分子式 $C_{17}H_{20}O_5$, ESI-MS m/z : 305.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.39 (2H, s, H-2, 6), 3.79 (9H, s, 3, 5, 3'-OMe), 2.80 (4H, s, H-a, a'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3, 5), 148.6 (C-3'), 145.5 (C-4'), 134.8 (C-4), 134.5 (C-1'), 134.0 (C-1), 122.0 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.5 (C-2'), 106.9 (C-2, 6), 56.6 (3-OMe), 56.3 (5-OMe), 39.5 (C-a), 38.9 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为杓唇石斛素。

化合物 **3**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{16}H_{18}O_4$, ESI-MS m/z : 275.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.66 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.36 (2H, s, H-2, 6), 3.76 (6H, s, 3, 5-OMe), 2.76 (4H, s, H-a, a'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.4 (C-4'), 149.0 (C-3, 5), 134.1 (C-1), 130.6 (C-1', 2', 6', 4), 116.0 (C-3', 5'), 106.9 (C-2, 6), 56.7 (3, 5-OMe), 39.5 (C-a), 38.5 (C-a')。以上数据与

文献对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为 4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳。

化合物 **4**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{16}H_{16}O_4$, ESI-MS m/z : 273.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.69 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-7), 6.66 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-4), 6.61 (1H, dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, H-6), 6.22 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2', 6'), 6.20 (1H, t, $J = 2.2$ Hz, H-4'), 5.87 (2H, s, H-2), 3.70 (3H, s, 3'-OMe), 2.78 (2H, m, H-a), 2.74 (2H, m, H-a'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 162.2 (C-5'), 159.3 (C-3'), 148.9 (C-3a), 147.1 (C-7a), 145.3 (C-1'), 137.0 (C-5), 122.4 (C-6), 109.9 (C-4), 109.1 (C-7), 108.9 (C-2'), 106.6 (C-6'), 102.0 (C-2), 99.9 (C-4'), 55.6 (3'-OMe), 39.5 (C-a), 38.5 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 densiflorol A。

化合物 **5**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{16}H_{18}O_5$, ESI-MS m/z : 291.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 4.66 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-a), 3.76 (3H, s, 5-OMe), 3.74 (3H, s, 4'-OMe), 2.95 (1H, dd, $J = 14.0, 7.0$ Hz, H-a' α), 2.83 (1H, dd, $J = 14.0, 7.0$ Hz, H-a' β); ¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.5 (C-4'), 149.3 (C-5), 146.1 (C-3), 136.5 (C-1), 134.2 (C-4), 131.9 (C-2', 6'), 131.6 (C-1'), 114.4 (C-3', 5'), 108.0 (C-2), 102.9 (C-6), 76.9 (C-a), 56.5 (4'-OMe), 55.6 (5-OMe), 45.9 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 (S)-3,4,a-三羟基-5,4'-二甲氧基联苳。

化合物 **6**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{16}H_{18}O_4$, ESI-MS m/z : 275.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.69 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.21 (2H, m, H-2, 6), 6.18 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 3.78 (3H, s, 3'-OMe), 3.70 (3H, s, 5-OMe), 2.77 (2H, m, H-a), 2.74 (2H, m, H-a'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 162.2 (C-5), 159.4 (C-3), 148.7 (C-3'),

145.5 (C-4'), 145.5 (C-1), 134.7 (C-1'), 121.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.4 (C-2'), 109.2 (C-2), 106.7 (C-6), 99.9 (C-4), 56.3 (3-OMe), 55.5 (3'-OMe), 39.6 (C-a), 38.5 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为石斛酚。

化合物 **7**: 淡黄色无定型粉末, 分子式 $C_{26}H_{28}O_8$, ESI-MS m/z : 469.2 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.96 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2', 6'), 6.71 (2H, s, H-2'', 6''), 6.69 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, s, H-2), 6.34 (1H, s, H-6), 4.82 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7''), 3.99 (1H, m, H-8), 3.88 (6H, s, 3'', 5''-OMe), 3.79 (3H, s, 5-OMe), 3.67 (1H, dd, $J = 12.3, 2.4$ Hz, H-9''a), 3.49 (1H, dd, $J = 12.3, 4.8$ Hz, H-9''b), 2.78~2.72 (4H, m, H-a, a'); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.4 (C-4'), 149.6 (C-5), 149.4 (C-3'', 5''), 145.4 (C-3), 135.7 (C-4''), 132.9 (C-1), 132.4 (C-1'), 131.1 (C-4), 130.5 (C-2', 6'), 129.5 (C-1''), 116.0 (C-3', 5'), 110.7 (C-2), 106.4 (C-6), 105.9 (C-2'', 6''), 79.8 (C-8''), 77.8 (C-7''), 62.1 (C-9''), 56.8 (3'', 5''-OMe), 56.6 (5-OMe), 39.2 (C-a), 38.2 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 dendrocandin U。

化合物 **8**: 淡黄色无定型粉末, 分子式 $C_{27}H_{30}O_8$, ESI-MS m/z : 483.2 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.10 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.67 (2H, s, H-2'', 6''), 6.51 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.32 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 4.95 (1H, brs, H-7''), 3.98 (1H, m, H-8''), 3.90 (1H, m, H-9''a), 3.55 (1H, m, H-9''b), 3.91 (6H, s, 3'', 5''-OMe), 3.85 (3H, s, 5-OMe), 3.79 (3H, s, 4'-OMe), 2.86~2.79 (4H, m, H-a, a'); ¹³C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.0 (C-4'), 148.6 (C-5), 147.4 (C-3'', 5''), 144.3 (C-3), 135.4 (C-4''), 134.7 (C-1), 133.9 (C-1'), 131.1 (C-4), 129.5 (C-2', 6'), 127.5 (C-1''), 113.9 (C-3', 5'), 109.7 (C-2), 105.0 (C-6), 104.3 (C-2'', 6''), 78.4 (C-8''), 76.6 (C-7''), 61.7 (C-9''), 56.6 (3'', 5''-OMe), 56.2 (5-OMe), 55.4 (4'-OMe), 38.1 (C-a), 37.1 (C-a')。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **8** 为 dendrocandin B。

化合物 **9**: 白色无定型粉末, 分子式 $C_{11}H_{16}O_3$, ESI-MS m/z : 197.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 5.68 (1H, s, H-7), 4.30 (1H, m, H-3), 2.40 (1H, dt, $J = 14.5, 2.85$ Hz, H-4a), 2.00 (1H, dt, $J = 14.5, 3.8$ Hz, H-4b), 1.73 (3H, s, 10-CH₃), 1.71 (1H, dd, $J = 14.3, 3.9$ Hz, H-2a), 1.53 (1H, dd, $J = 14.3, 3.6$ Hz, H-2b), 1.46 (3H, s, 9-CH₃), 1.24 (3H, s, 11-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 183.5 (C-6), 171.7 (C-8), 113.3 (C-7), 87.1 (C-5), 66.8 (C-3), 47.9 (C-2), 46.4 (C-4), 36.6 (C-1), 30.1 (C-9), 27.5 (C-11), 26.9 (C-10)。以上数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为黑麦草内酯。

化合物 **10**: 无色胶状物, 分子式 $C_{19}H_{30}O_8$, ESI-MS m/z : 387.2 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.98 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 5.86 (1H, brs, H-4), 5.75 (1H, dd, $J = 16.0, 6.5$ Hz, H-8), 4.54 (1H, m, H-9), 4.27 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 6.3$ Hz, H-6'b), 3.12~3.40 (4H, m, H-2'~5'), 2.63 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.18 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 1.95 (3H, s, 13-CH₃), 1.29 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 10-CH₃), 1.04 (3H, s, 12-CH₃), 1.02 (3H, s, 11-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 201.3 (C-3), 168.2 (C-5), 133.8 (C-7), 133.7 (C-8), 127.1 (C-4), 101.4 (C-1'), 80.0 (C-6), 78.4 (C-5'), 78.2 (C-3'), 74.9 (C-2'), 74.6 (C-9), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 50.7 (C-2), 42.4 (C-1), 24.7 (C-13), 23.5 (C-10), 22.3 (C-12), 19.6 (C-11)。以上数据与文献对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 (6*R*,9*S*)-6,9-二羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 无色胶状物, 分子式 $C_{19}H_{30}O_7$, ESI-MS m/z : 371.2 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.75 (1H, dd, $J = 15.2, 9.4$ Hz, H-7), 5.59 (1H, dd, $J = 15.2, 7.4$ Hz, H-8), 4.48 (1H, m, H-9), 4.29 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-6'a), 3.64 (1H, dd, $J = 11.7, 5.7$ Hz, H-6'b), 3.30~3.13 (4H, m, H-2'~5'), 2.69 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 2.47 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 2.06 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 1.98 (3H, s, 13-CH₃), 1.29 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 10-CH₃), 1.03

(3H, s, 11-CH₃), 0.99 (3H, s, 12-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 202.0 (C-3), 165.7 (C-5), 137.0 (C-8), 131.2 (C-7), 126.2 (C-4), 101.2 (C-1'), 78.4 (C-3'), 78.2 (C-5'), 75.0 (C-2'), 74.7 (C-9), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 56.9 (C-6), 48.5 (C-2), 37.2 (C-1), 28.0 (C-13), 27.4 (C-10), 23.9 (C-11), 22.2 (C-12)。以上数据与文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 (6*R*,9*S*)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮-9-氧- β -*D*-吡喃葡萄糖。

化合物 **12**: 淡黄色无定型粉末, 分子式 $C_{22}H_{26}O_8$, ESI-MS m/z : 419.2 $[M+H]^+$, $[\alpha]_D^{25} +48^\circ$ (c 0.5, MeOH)。硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.68 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.73 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-4, 8), 4.28 (4H, m, H-2, 6), 3.89 (12 H, s, 3', 5', 3'', 5''-OMe), 3.17 (2H, m, H-1, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.2 (C-4', 4''), 133.1 (C-1', 1''), 104.5 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (C-2, 6), 72.7 (C-4, 8), 56.8 (3', 5', 3'', 5''), 55.5 (C-1, 5)。以上数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **13**: 淡黄色无定型粉末, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$, ESI-MS m/z : 611.2 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5%三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.66 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.13 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.49 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1'''), 3.78 (1H, dd, $J = 11.0, 1.2$ Hz, H-6''a), 3.60 (1H, dd, $J = 3.4, 1.5$ Hz, H-2'''), 3.51 (1H, dd, $J = 9.6, 3.4$ Hz, H-3'''), 3.44 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, H-1'''), 3.42 (1H, dd, $J = 8.9, 7.5$ Hz, H-2''), 3.38 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3''), 3.36 (1H, dd, $J = 11.0, 6.1$ Hz, H-6''b), 3.30 (1H, ddd, $J = 8.9, 6.1, 1.2$ Hz, H-5''), 3.25 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4'''), 3.24 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-4''), 1.15 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 6'''-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.4 (C-4), 166.16 (C-7), 163.0 (C-5), 159.3 (C-9), 158.5 (C-2), 149.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.5 (C-6'), 123.1 (C-1'), 117.7 (C-5'), 116.0 (C-2'), 105.6 (C-10), 104.7 (C-1''), 102.4 (C-1'''), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 78.2

(C-3''), 77.2 (C-5''), 75.7 (C-2''), 73.9 (C-4'''), 72.2 (C-3'''), 72.1 (C-2'''), 71.4 (C-4''), 69.7 (C-5'''), 68.5 (C-6''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为芦丁。

化合物 **14**: 淡黄色油状物, 分子式 C_7H_5NOS , ESI-MS m/z : 152.0 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (1H, m, H-7), 7.28 (1H, m, H-8), 7.13 (1H, m, H-5), 7.12 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 173.6 (C-2), 137.7 (C-9), 127.6 (C-7), 125.2 (C-8), 124.1 (C-5), 123.6 (C-6), 112.6 (C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 2-羟基苯并噻唑。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式 $C_8H_8O_2$, ESI-MS m/z : 137.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 2.51 (3H, s, 2'-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 199.5 (C-1'), 163.9 (C-4), 132.1 (C-2, 6), 130.2 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 26.3 (C-2')。以上数据与文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **16**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式 $C_7H_6O_3$, ESI-MS m/z : 139.0 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.4 (C = O), 162.5 (C-4), 132.7 (C-3, 5), 122.7 (C-1), 115.9 (C-2, 6)。以上数据与文献对照基本一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **17**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式 $C_7H_6O_4$, ESI-MS m/z : 155.0 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (1H, brs, H-2), 7.42 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.2 (C = O), 151.5 (C-4), 146.0 (C-3), 123.9 (C-6), 123.1 (C-1), 117.7 (C-5), 115.7 (C-2)。以上数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **17** 为原儿茶酸。

化合物 **18**: 白色针状结晶 (甲醇), 分子式

$C_6H_6O_2$, ESI-MS m/z : 111.0 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4, 5), 6.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 163.2 (C-1, 2), 133.0 (C-4, 5), 116.0 (C-3, 6)。以上数据与文献对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为儿茶酚。

化合物 **19**: 淡黄色无定型粉末, 分子式 $C_{11}H_{14}O_3$, ESI-MS m/z : 195.1 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液显灰色, 喷 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 4.09 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-4), 2.81 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-3), 2.55 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.20 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 5-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.0 (C-1), 156.8 (C-4'), 132.7 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 61.5 (C-4), 37.3 (C-2), 31.2 (C-3), 14.5 (C-5)。以上数据与文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **19** 为对羟基苯丙酸乙酯。

化合物 **20**: 淡黄色油状物, 分子式 $C_{21}H_{36}O_4$, ESI-MS m/z : 353.3 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.36 (6H, m, H-3, 4, 6, 7, 9, 10), 4.15 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-19a), 4.06 (1H, dd, $J = 11.5, 6.3$ Hz, H-19b), 3.83 (1H, m, H-20), 3.62 (1H, dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz, H-21a), 3.56 (1H, dd, $J = 11.5, 6.2$ Hz, H-21b), 2.81 (4H, m, H-5, 8), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-17), 2.05 (4H, m, H-2, 11), 1.62 (2H, m, H-16), 1.33 (2H $\times$ 4, m, H-12~15), 0.89 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, 1-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.6 (C-18), 132.7 (C-3), 131.1 (C-10), 129.2 (C-4), 129.2 (C-6), 128.8 (C-7), 128.2 (C-9), 71.1 (C-19), 66.5 (C-20), 64.0 (C-21), 34.9 (C-17), 30.7 (C-12), 30.3 (C-13), 30.2 (C-14), 30.2 (C-15), 28.1 (C-11), 26.5 (C-5), 26.4 (C-8), 26.0 (C-16), 21.5 (C-2), 14.7 (C-1)。以上数据与文献对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **20** 为甘油亚麻酸酯。

化合物 **21**: 淡黄色油状物, 分子式 $C_{24}H_{42}O_3$, ESI-MS m/z : 379.3 $[M+H]^+$, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液并加热显黑色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.41~5.28 (6H, m, H-9, 10,

12, 13, 15, 16), 4.15 (2H, dd, $J = 11.4, 4.3$ Hz, H-1'), 4.06 (2H, dd, $J = 11.4, 6.3$ Hz, H-2'), 3.56~3.54 (2H, m, H-3'), 2.83~2.80 (2H, m, H-14), 2.36 (2H, m, H-11), 2.10~2.06 (2H, m, H-2), 1.62 (4H, m, H-8, 17), 1.31 (14 H, m, H-3~7, 4', 5'), 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, 18-CH₃), 0.90 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, 6'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.5 (C-1), 132.7 (C-16), 131.1 (C-9), 129.2 (C-12), 129.2 (C-13), 128.9 (C-15), 128.2 (C-10), 71.1 (C-1'), 66.5 (C-2'), 64.1 (C-3'), 34.9 (C-2), 30.8 (C-4'), 30.7 (C-7), 30.3 (C-6), 30.2 (C-5), 28.2 (C-4), 26.5 (C-1), 26.4 (C-8), 26.0 (C-14), 23.7 (C-3), 21.5 (C-17), 20.3 (C-5'), 14.7 (C-18), 14.4 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[26], 故鉴定化合物 **21** 为亚麻酸 2-丁氧基乙酯。

化合物 **22**: 淡黄色油状物, 分子式 C₁₆H₃₂O₂, ESI-MS m/z : 257.2 [M+H]⁺, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-15), 1.30 (26H, m, H-2~14), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 1-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 179.1 (C-16), 34.1 (C-15), 34.0 (C-14), 32.1 (C-13), 29.8 (C-12), 29.8 (C-11), 29.8 (C-10), 29.8 (C-9), 29.7 (C-8), 29.6 (C-7), 29.5 (C-6), 29.4 (C-5), 29.2 (C-4), 24.9 (C-3), 22.9 (C-2), 14.3 (C-1)。以上数据与文献对照基本一致^[27], 故鉴定化合物 **22** 为棕榈酸。

化合物 **23**: 淡黄色油状物, 分子式 C₂₁H₄₀O₄, ESI-MS m/z : 357.3 [M+H]⁺, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.41~5.28 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.15 (1H, dd, $J = 11.4, 4.4$ Hz, H-1b), 4.06 (1H, dd, $J = 11.4, 6.3$ Hz, H-1a), 3.84~3.80 (1H, m, H-3a), 3.56~3.54 (1H, m, H-3b), 2.78 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11'), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.07 (4H, qd, $J = 6.9, 2.2$ Hz, H-8', 14'), 1.62 (2H, q, $J = 6.7, 6.2$ Hz, H-3'), 1.42~1.34 (6H, m, H-4', 7', 15'), 1.35~1.32 (8H, m, H-5', 6', 16', 17'), 0.91 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, 18'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.4 (C-1'), 130.9 (C-9'), 130.9 (C-13'), 129.1 (C-10'), 129.0 (C-12'), 71.1 (C-2), 66.5 (C-3), 64.1 (C-1), 34.9 (C-2'), 32.7 (C-7'), 30.7 (C-15'), 30.5 (C-6'), 30.3 (C-5'), 30.2 (C-4'), 30.2 (C-3'), 28.2 (C-8', 14'), 26.5 (C-11'), 26.0 (C-16'), 23.6 (C-17'), 14.5 (C-18')。以上数据与文献对照基本一致^[28], 故鉴定化合物 **23** 为

十八碳癸二烯酸-2,3-二羟基丙酯。

化合物 **24**: 淡黄色油状物, 分子式 C₃₁H₅₂O₄, ESI-MS m/z : 489.4 [M+H]⁺, 硅胶薄层板展开后, 喷以 10%硫酸乙醇溶液并加热显黑色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.50 (2H, m, H-5, 6), 5.95 (2H, m, H-7, 8), 5.40 (2H, m, H-9, 10), 4.12 (2H, m, H-3, 14), 2.30 (4H, m, H-2, 15), 2.19 (2H, m, H-25a, 26b), 2.06 (2H, m, H-25b, 26a), 1.60 (4H, m, H-17, 27), 1.29 (10 H, m, H-21, 22, 23, 24, 28), 1.25 (8H, m, H-18, 19, 20, 29), 0.99 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, 31-CH₃), 0.96 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, 16-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.6 (C-1), 136.7 (C-13), 134.6 (C-12), 134.6 (C-11), 133.0 (C-10), 132.9 (C-9), 129.3 (C-8), 128.7 (C-7), 126.6 (C-6), 126.2 (C-5), 125.5 (C-4), 73.3 (C-3), 61.4 (C-14), 36.3 (C-17), 35.1 (C-2), 33.1 (C-15), 30.7 (C-18), 30.6 (C-19), 30.3 (C-20), 30.2 (C-21), 30.1 (C-22), 30.1 (C-23), 28.6 (C-24), 28.4 (C-25), 26.1 (C-26), 26.0 (C-27), 23.7 (C-28), 22.0 (C-29), 21.7 (C-30), 14.6 (C-16), 14.5 (C-31)。以上数据与文献对照基本一致^[29], 故鉴定化合物 **24** 为 urticifolene。

4 讨论

铁皮石斛的药用部位为茎, 而生物产量也较大的叶往往作为药材生产过程的副产品被直接丢弃。因此, 开展铁皮石斛叶的化学成分研究, 对于探讨废弃物的综合利用, 提高药材生产附加值具有重要意义。本研究结果表明, 铁皮石斛叶所含的脂溶性成分主要包括联苳衍生物、简单酚酸、黄酮及木脂素等, 成分种类与其茎基本一致。联苳类衍生物是石斛属植物的特征性成分, 各国学者目前已从铁皮石斛的茎中分离了 30 多个联苳类化合物, 具有抑制肿瘤细胞增殖、抗血小板聚集等活性^[30-31]。本研究获得了 8 个联苳类成分 (**1**~**8**), 其中 4 个 (**1**、**2**、**4**、**6**) 为首次在铁皮石斛中分离得到, 而另外 4 个成分 (**3**、**5**、**7**、**8**) 此前曾在茎中发现。对于铁皮石斛叶的综合利用来说, 茎、叶共同含有的成分在茎、叶中的含量是一个值得关注的问题, 有待于进一步深入探讨。同时, 研究中还注意到叶含有 2 个 C₁₃ 巨豆二烯类衍生物 (**10**~**11**), 这是首次在兰科植物中发现这类天然产物。这类骨架化合物从生源途径上来看, 来源于高分子萜类 (如植物组织中的类胡萝卜素) 的降解产物, 主要见报道于一些水果、蔬菜和一些叶制品 (如茶叶、

烟草等)中^[15]。本实验对铁皮石斛叶所含的脂溶性化学成分进行了较系统的研究,研究结果为铁皮石斛非药用部位—铁皮石斛叶的综合利用提供了基础数据。

志谢:化合物的核磁共振数据由江西中医药大学大型仪器共享服务中心核磁共振仪小组测定。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] He C M, Yu Z M, Teixeira da Silva J A, *et al.* DoGMP1 from *Dendrobium officinale* contributes to mannose content of water-soluble polysaccharides and plays a role in salt stress response [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 41010.
- [3] Hua Y F, Zhuang M, Fu C X, *et al.* Structural characterization of a 2-O-acetylglucomannan from *Dendrobium officinale* stem [J]. *Carbohydr Res*, 2004, 339(13): 2219-2224.
- [4] 罗 镭, 祝 明, 陈立钻, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(19): 1681-1683.
- [5] Li Y, Wang C L, Guo S X, *et al.* Two new compounds from *Dendrobium candidum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(10): 1477-1479.
- [6] 李 燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(13): 1715-1719.
- [7] 李玉鹏, 蒋金和, 刘 莹, 等. 金钗石斛化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(1): 39-40.
- [8] Bi Z M, Wang Z T, Xu L S. Chemical constituents of *Dendrobium moniliforme* [J]. *Acta Bot Sin*, 2004, 46(1): 124-126.
- [9] Majumder P L, Sen R C. Moscatilin, a bibenzyl derivative from the orchid *Dendrobium moscatum* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 2121-2124.
- [10] 周 佳, 周先丽, 梁成钦, 等. 铁皮石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(9): 1292-1295.
- [11] Fan C, Wang W, Wang Y, *et al.* Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(8): 1255-1258.
- [12] Li Y, Wang C L, Zhao H J, *et al.* A novel *o*-benzoquinol and a new bibenzyl from *Dendrobium candidum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(6): 1052-1054.
- [13] Yang L, Liu S J, Luo H R, *et al.* Two new dendrocandins with neurite outgrowth-promoting activity from *Dendrobium officinale* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(2): 125-131.
- [14] Zhou Y, Shen Y H, Zhang C, *et al.* Chemical constituents of *Bacopa monnieri* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(3): 355-357.
- [15] Cutillo F, Dellagrecia M, Previtera L, *et al.* C13 norisoprenoids from *Brassica fruticulosa* [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(2): 99-103.
- [16] 肖世基, 郭大乐, 何达海, 等. 猕猴桃藤山柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 383-387.
- [17] Wang L Q, Zhao Y X, Zhou L, *et al.* Lignans from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpua* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(3): 424-426.
- [18] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.
- [19] 李 洁, 陈全成, 林 挺, 等. 刺苋的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 272-276.
- [20] Lu X, Shen Y, Zhu Y, *et al.* Diketopiperazine constituents of marine *Bacillus subtilis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(2): 290-292.
- [21] 王 暉, 杨崇仁, 张颖君. 草果果实中的酚性成分 [J]. 植物分类与资源学报, 2009, 31(3): 284-288.
- [22] Wang D, Mu Y, Dong H, *et al.* Chemical constituents of the ethyl acetate extract from *Diaphragma juglandis* fructus and their inhibitory activity on nitric oxide production *in vitro* [J]. *Molecules*, 2017, 23(1): 72.
- [23] Xu L, Ying Z, Wei W, *et al.* A novel alkaloid from *Portulaca oleracea* L. [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 31(8): 902-908.
- [24] Arfaoui Y, Al-Ayed A S, Said R B, *et al.* Experimental and density functional theory study of a new dimer with tetrasubstituted cyclobutane ring system isolated from *Psoralea plicata* seeds [J]. *Int J Chem*, 2013, 5(5): 73-79.
- [25] Murata T, Mori N, Nishida R. Larval feeding stimulants for a rutaceae-feeding swallowtail butterfly, *Papilio xuthus* L. in *Citrus unshiu* leaves [J]. *J Chem Ecol*, 2011, 37(10): 1099-1109.
- [26] Chang M H, Wang G J, Kuo Y H, *et al.* The low polar constituents from *Bidens Pilosa* L. var. *minor* (Blume) Sherff [J]. *J Chin Chem Soc*, 2000, 47(5): 1131-1136.
- [27] 殷志琦, 叶文才, 赵守训. 僵蚕的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(1): 52-54.
- [28] Chung W, Yang M G, Na D S, *et al.* A phospholipase A2 inhibitor from *Arisaema amurense* Max. var. *serratum* Nakai [J]. *Arch Pharm Res*, 1995, 18(4): 293-294.
- [29] Kiplimo J J, Everia C A, Koorbanally N A. Novel polyene from *Vernonia urticifolia* (Asteraceae) [J]. *J Med Plants Res*, 2011, 5(17): 4202-4211.
- [30] Tang H X, Zhao T W, Sheng Y J, *et al.* *Dendrobium officinale* Kimura et Migo: A review on its ethnopharmacology, phytochemistry, pharmacology, and industrialization [J]. *Evid Based Compl Alternat Med*, 2017, 2017: 7436259.
- [31] 陈晓梅, 王春兰, 杨峻山, 等. 铁皮石斛化学成分及其分析的研究进展 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(19): 1634-1640.