

节茎石仙桃醋酸乙酯部位的化学成分研究

朱秀英, 周昱彤, 晏和贵, 付欢, 郭洁, 杨明惠*

大理大学药学与化学学院, 云南 大理 671000

摘要: 目的 研究节茎石仙桃 *Pholidota articulata* 全草醋酸乙酯部位的化学成分。方法 利用硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化, 通过 NMR 光谱数据分析和与标准品对比分析鉴定化合物结构。结果 从节茎石仙桃 78%乙醇提取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为 2,7-二羟基-9,10-二氢-六氢菲[4,5-环]吡喃(1)、2,6-二羟基-7-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃(2)、2,7-二羟基-6-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃(3)、2,7-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲(4)、4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲(5)、2,5-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲(6)、石斛酚(7)、山药素 III(8)、5,3'-二羟基-3-甲氧基联苳(9)、cirrhopetalidin(10)、 β -谷甾醇(11)、豆甾醇(12)、glut-5-en-3-ol(13)、月桂酸(14)、4-(4'-羟基-苳基)苯酚(15)、3-甲氧基苯甲醛(16)、反式桂皮酸(17)。结论 化合物 3~17 为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 9、10、13 和 16 为首次从石仙桃属植物中分离得到。

关键词: 节茎石仙桃; 菲; 联苳; cirrhopetalidin; glut-5-en-3-ol

中图分类号: R282.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)24-6151-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.24.03

Chemical constituents from ethyl acetate extracts of *Pholidota articulata*

ZHU Xiu-ying, ZHOU Yu-tong, YAN He-gui, FU Huan, GUO Jie, YANG Ming-hui

School of Pharmaceutical Sciences and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of ethyl acetate extract from the whole herb of *Pholidota articulata*. **Methods** Silica gel and Sephadex LH-20 gel column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents. Their structures were elucidated based on NMR spectroscopic and reported data. **Results** A total of 17 compounds were isolated from 78% ethyl acetate extracts of *P. articulata* and identified as flavidin (1), flaccidin (2), imbricatin (3), coelonin (4), lusianthridin (5), hircinol (6), gigantol (7), batatasin III (8), 5,3'-dihydroxy-3-methoxybibenzyl (9), cirrhopetalidin (10), β -sitosterol (11), stigmaterol (12), glut-5-en-3-ol (13), laurostearic acid (14), 4, 4'-dihydroxydiphenylmethane (15), 3-methoxy-benzaldehyde (16), and trans-cinnamic acid (17). **Conclusion** Compounds 3—17 are isolated from this plant for the first time. In addition, compounds 9, 10, 13, and 16 are found in the genus *Pholidota* for the first time.

Key words: *Pholidota articulata* Lindl.; phenanthrenes; bibenzyls; cirrhopetalidin; glut-5-en-3-ol

兰科 (Orchidaceae) 约有 800 属 28 000 种^[1], 大部分分布在亚热带和热带区域。我国约有 194 属 1 620 种^[2]。石仙桃属 *Pholidota* L. 隶属兰科树兰族贝母兰亚族, 全球 46 种^[3], 其中有 14 种分布在中国, 云南是石仙桃属植物的分布中心, 产 12 种^[4-5]。现在已经记载有 5 种石仙桃属植物的假鳞茎或全草具有药用价值, 如细叶石仙桃被湖南土家人长期用于治疗咽喉痛、咳嗽痰喘、肺炎和急性软组织损伤等^[4]。迄今为止, 主要报道了石

仙桃、云南石仙桃和细叶石仙桃的化学成分和药理活性的研究, 发现该属植物富含菲、联苳、二苯乙烯、三萜和酚酸等类型化合物, 其中以菲和联苳类化合物为主要成分, 且一些具有抗炎、抗氧化、抗菌、抗过敏和抗高血压等生物活性^[6]。节茎石仙桃 *Pholidota articulata* Lindl. 为兰科石仙桃属植物, 全草可用于治疗子宫脱垂、月经不调、肺热咳嗽、跌打损伤、骨折筋伤和痈疮肿痛疾病^[7]。截止目前已从节茎石仙桃中发现了 5 个菲类化合物, 分别为异黄酮黄

收稿日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81160393); 大理大学创新团队 (ZKLX2019216)

作者简介: 朱秀英 (1994—), 硕士研究生在读, 研究方向为药物化学。E-mail: 2964319088@qq.com

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

素、黄素、异黄素、黄菲素和异氧黄菲素，并发现 oxoflavidin 具有良好的骨折愈合性能^[3,8-9]。目前市场上不但把贝母兰属植物（如流苏贝母兰）作为石仙桃的代用品出售，而且石仙桃属植物（如云南石仙桃）常被混作石斛类药材应用，这些以假乱真的现象令人担忧^[10]。为研究芦荟石仙桃能否替代中药石斛，充分发挥其药用价值，本课题组对节茎石仙桃全草的化学成分进行了研究，分离得到了 17 个化合物，分别鉴定为 2,7-二羟基-9,10-二氢-六氢菲[4,5-环]吡喃(flavidin, **1**)、2,6-二羟基-7-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃(flaccidin, **2**)、2,7-二羟基-6-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃(imbricatin, **3**)、2,7-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲(coelonin, **4**)、4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲(lusianthridin, **5**)、2,5-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲(hircinol, **6**)、石斛酚(gigantol, **7**)、山药素 III(batatasin III, **8**)、5,3'-二羟基-3-甲氧基联苳(5,3'-dihydroxy-3-methoxybibenzyl, **9**)、cirrhopetalidin(**10**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **11**)、豆甾醇(stigmasterol, **12**)、glut-5-en-3-ol(**13**)、月桂酸(laurostearic acid, **14**)、4-(4'-羟基-苳基)苯酚(**4**, 4'-dihydroxydiphenylmethane, **15**)、3-甲氧基苯甲醛(3-methoxybenzaldehyde, **16**)、反式桂皮酸(trans-cinnamic acid, **17**)。化合物 **3**~**17** 为首次从该植物中分离得到，其中，化合物 **9**、**10**、**13** 和 **16** 为首次从石仙桃属植物中分离得到。

1 仪器与材料

SHZ (III) 循环水式真空泵(河南予华仪器有限公司)；电子分析天平 CP114(奥豪斯仪器上海责任有限公司)；NMR BrukerAM-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)；柱色谱硅胶(200~300 目)和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂分厂)；Sephadex LH-20(GE Healthcare, 瑞典)；石油醚、醋酸乙酯、三氯甲烷、丙酮、甲醇等工业级有机试剂，重蒸后使用；显色剂为 10% 的硫酸-乙醇溶液。核磁检测氘代溶剂为三氯甲烷、甲醇、丙酮(美国剑桥 CIL 公司)。

本实验所用植物于 2016 年 6 月采自云南省保山市龙陵县，由中国科学院昆明植物研究所刘恩德博士鉴定为兰科石仙桃属植物节茎石仙桃 *Pholidota articulata* Lindl.，标本存放于大理大学药学与化学

学院实验室。

2 提取与分离

取干燥的节茎石仙桃全草 5.6 kg，粉碎，用 78% 乙醇冷浸提取 4 次(24、24、48、48 h)，合并提取液，滤过，减压浓缩得浸膏。将浸膏加适量超纯水，摇匀，使其完全分散，依次用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取 3 次，减压浓缩得到萃取物石油醚层(2.0 g)、醋酸乙酯层(142.0 g)和正丁醇层(207.1 g)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇梯度洗脱)，得到 7 个组分 A1~A7。

A1 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 30:1→0:1)得到 4 个流分(A1.1~A1.4)。A1.1 经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 20:1→0:1)得到化合物 **12**(60.2 mg)；将 A1.3 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 3:1→0:1)反复分离纯化，得到化合物 **13**(265.4 mg)。

A2 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 5:1→0:1)得到 6 个流分(A2.1~A2.6)，其中 A2.1 经反复硅胶柱色谱，以石油醚-醋酸乙酯(10:1→1:1)梯度洗脱得到化合物 **6**(6.6 mg)。A2.2 经反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 3:1)以及重结晶得到 **14**(88.2 mg)和 **11**(20.2 mg)。

A3 经硅胶柱色谱，三氯甲烷-甲醇(30:1→0:1)梯度洗脱，薄层色谱(TLC)点板分析合并为 6 个部分 A3.1~A3.6；其中 A3.3 先经硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮(10:1→1:1)梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化，甲醇洗脱，得到化合物 **2**(103.8 mg)、**10**(120.9 mg)和 **15**(3.5 mg)。将 A3.4 经反复硅胶柱色谱分离(石油醚-醋酸乙酯 10:1→1:1)，得到化合物 **16**(27.9 mg)和 **17**(70.0 mg)。A3.5 组分经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)，TLC 点板分析以及重结晶得到化合物 **4**(75.8 mg)、**5**(78.0 mg)和 **8**(73.1 mg)。A3.6 先经硅胶柱色谱，以三氯甲烷-丙酮(30:1→1:1)梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离，甲醇洗脱，以及重结晶得到化合物 **1**(45.0 mg)和 **9**(20.5 mg)。

A4 经硅胶柱(200~300 目)色谱分离，三氯甲烷-丙酮(60:1→0:1)梯度洗脱，TLC 检视合并得到 A4.1~A4.5。A4.4 通过 Sephadex LH-20 中压柱甲醇洗脱，得到化合物 **3**(14.0 mg)和

7 (16.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 241 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.33 (2H, s, 2, 7-OH), 6.63 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3), 6.53 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-1), 6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.25 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.02 (2H, s, 4- OCH_2 -), 2.78 (4H, s, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 156.70 (C-2), 155.78 (C-4), 152.72 (C-7), 134.64 (C-10a), 133.27 (C-8a), 128.81 (C-5), 118.18 (C-5a), 113.32 (C-4a), 111.28 (C-8), 108.53 (C-6), 107.72 (C-1), 100.58 (C-3), 67.26 (4- OCH_2 -), 27.00 (C-10), 26.88 (C-9)。以上数据与文献^[3]数据进行对比, 鉴定化合物 **1** 为 2,7-二羟基-9,10-二氢-六氢菲[4,5-环]吡喃。

化合物 **2**: 血红色丝状物 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显红色), ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (1H, s, H-1), 6.34 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 6.32 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.20 (2H, s, 4- OCH_2 -), 3.79 (3H, s, 2- OCH_3), 2.84 ~ 2.77 (4H, m, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 155.68 (C-2), 152.88 (C-3), 147.40 (C-7), 140.86 (C-10a), 135.80 (C-8a), 129.50 (C-5), 120.64 (C-5a), 119.84 (C-4a), 114.20 (C-8), 112.67 (C-6), 108.48 (C-1), 101.51 (C-3), 63.50 (4- OCH_2 -), 61.93 (2- OCH_3), 27.79 (C-9), 27.24 (C-10)。以上数据与文献数据进行对比, 鉴定化合物 **2** 为 2,6-二羟基-7-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃^[3]。

化合物 **3**: 红色油状物 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显灰蓝色), ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.61 (1H, s, H-1), 6.26 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.18 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.09 (2H, s, 4- OCH_2 -), 3.74 (3H, s, 3- OCH_3), 2.71 (2H, d, $J = 5.1$ Hz, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.45 (C-7), 154.25 (C-5), 149.66 (C-2), 142.82 (C-3), 136.64 (C-8a), 129.84 (C-10a), 122.45 (C-5a), 120.42 (C-4a), 115.99 (C-1), 112.94 (C-4), 109.32 (C-8), 102.13 (C-6), 64.55 (- OCH_2 -), 61.39 (- OCH_3), 29.01 (C-9), 28.33 (C-10)。以上数据与文献数据进行对比^[11], 鉴定化合物 **3** 为 2,7-二羟基-6-甲氧基-9,10-二氢-五氢菲[4,5-环]吡喃。

化合物 **4**: 白色固体颗粒 (甲醇), ESI-MS m/z : 243 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.23 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-5), 8.06 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.70 (1H, dd, $J = 5.6, 2.7$ Hz, H-6), 6.44 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-3), 6.37 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-1), 3.73 (3H, s, 4- OCH_3), 2.67 (4H, m, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 157.54 (C-2), 154.29 (C-4), 154.16 (C-7), 139.65 (C-10a), 138.09 (C-8a), 128.19 (C-5), 124.15 (C-5a), 114.06 (C-4a), 113.29 (C-8), 111.79 (C-6), 104.18 (C-1), 99.84 (C-3), 53.59 (4- OCH_3), 29.73 (C-10), 28.99 (C-9)。以上数据与文献数据进行对比^[12], 鉴定化合物 **4** 为 2,7-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **5**: 白色针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 243 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.22 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 6.68 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-3), 6.37 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1), 3.73 (3H, s, 2- OCH_3), 2.67 (4H, d, $J = 1.8$ Hz, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 157.80 (C-2), 154.57 (C-7), 154.41 (C-4), 139.89 (C-10a), 138.33 (C-8a), 128.44 (C-5), 124.39 (C-5a), 114.31 (C-4a), 113.52 (C-8), 112.02 (C-6), 104.43 (C-1), 100.07 (C-3), 53.83 (2- OCH_3), 29.99 (C-9), 29.24 (C-10)。以上数据与文献数据进行对比^[13], 鉴定化合物 **5** 为 4,7-二羟基-2-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **6**: 血红色颗粒 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显红色), ESI-MS m/z : 243 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.14 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, 2-OH), 7.83 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, 5-OH), 7.01 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7), 6.80 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6, 8), 6.64 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, dd, $J = 13.3, 5.0$ Hz, H-1), 3.73 (3H, s, 4- OCH_3), 2.80 (4H, d, $J = 3.1$ Hz, H-9, 10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 158.18 (C-4), 156.29 (C-5), 154.70 (C-2), 146.96 (C-8a), 141.13 (C-10a), 128.53 (C-7), 127.91 (C-5a), 120.77 (C-4a), 114.46 (C-6), 113.09 (C-8), 107.06 (C-1), 100.74 (C-3), 55.31 (4- OCH_3), 26.84 (C-9), 19.59 (C-10)。以上数据与文献数据进行对比^[14-15], 鉴定化合物 **6** 为 2,5-二羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **7**: 红色胶状物 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显红色), ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{18}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.24~6.13 (3H, m, H-2, 4, 6), 3.76 (3H, s, 5-OCH₃), 3.68 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.74 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 162.14 (C-5), 159.28 (C-3), 148.60 (C-3'), 145.54 (C-1), 145.45 (C-4'), 134.70 (C-1'), 121.84 (C-6'), 115.94 (C-2'), 113.26 (C-5'), 109.15 (C-2), 106.63 (C-6), 99.82 (C-4), 56.24 (5-OCH₃), 55.49 (3'-OCH₃), 39.58 (C- α), 38.46 (C- α')。以上数据与文献数据进行对比^[16-17], 鉴定化合物 **7** 为石斛酚。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显橙黄色), ESI-MS m/z : 245 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.22 (2H, d, $J = 10.8$ Hz, 3, 3'-OH), 7.08 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, dd, $J = 2.1, 1.0$ Hz, H-4'), 6.64 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.32 (1H, dd, $J = 4.9, 1.9$ Hz, H-4), 6.24 (2H, t, $J = 2.2$ Hz, H-2, 6), 3.71 (3H, s, 5-OCH₃), 3.00 (2H, m, H- α), 2.79 (2H, m, H- α'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 160.98 (C-5), 158.42 (C-3), 157.39 (C-3'), 144.20 (C-1), 143.47 (C-1'), 129.18 (C-5'), 119.51 (C-6'), 115.32 (C-2'), 112.75 (C-4'), 107.91 (C-2), 105.32 (C-6), 98.88 (C-4), 54.40 (5-OCH₃), 37.72 (C- α), 37.39 (C- α')。以上数据与文献数据进行对比^[18], 鉴定化合物 **8** 为山药素 III。

化合物 **9**: 无色针晶 (甲醇, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显粉红色), ESI-MS m/z : 245 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, brs, H-6'), 6.62 (1H, brd, $J = 6.6$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, m, H-4'), 6.23 (1H, brd, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.21 (1H, br s, H-6), 6.17 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-4), 3.68 (3H, s, 3-OCH₃), 2.75 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 162.16 (C-3), 159.31 (C-5), 158.24 (C-3'), 145.44 (C-1), 144.66 (C-1'), 130.24 (C-5'), 120.83 (C-6'), 116.30 (C-2'), 113.73 (C-4'), 108.99 (C-6), 106.50 (C-2), 99.89 (C-4), 55.49 (5-OCH₃), 39.17 (C- α), 38.83 (C- α')。以上数据与文献数据进行对比, 鉴定化合物 **9** 为 5,3'-二羟基-

3-甲氧基联苳^[19]。

化合物 **10**: 白色雪花状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 311 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{16}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.36 (1H, s, 2'-OH), 7.42 (1H, s, 3-OH), 6.80 (1H, dd, $J = 6.2, 3.3$ Hz, H-4'), 6.72~6.68 (2H, m, H-5', 6'), 6.37 (1H, d, $J = 0.9$ Hz, H-2), 6.33 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6), 5.88 (2H, s, 7-OCH₂O-), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.86 (2H, m, H- α), 2.74 (2H, m, H- α'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 148.94 (C-5), 147.06 (C-3'), 144.12 (C-2'), 140.55 (C-3), 136.89 (C-1), 132.33 (C-4), 127.73 (C-1'), 122.05 (C-6'), 118.77 (C-5'), 110.85 (C-2), 109.12 (C-4'), 100.82 (C-6), 100.69 (7-OCH₂O-), 55.38 (3'-OCH₃), 35.71 (C- α), 32.28 (C- α')。以上数据与文献数据进行对比^[20], 鉴定化合物 **10** 为 cirhopetalidin。

化合物 **11**: 白色网状晶体 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 415 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, s, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d, $J = 8.1$ Hz, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.88~0.83 (3H, m, H-21), 0.82 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-29), 0.79 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.70 (C-5), 121.71 (C-6), 71.79 (C-3), 56.72 (C-14), 56.00 (C-17), 50.08 (C-9), 45.78 (C-24), 42.28 (C-4), 42.21 (C-13), 39.73 (C-12), 37.21 (C-1), 36.47 (C-10), 36.12 (C-20), 33.89 (C-22), 31.86 (C-7), 31.57 (C-8), 29.69 (C-2), 29.08 (C-25), 28.23 (C-16), 25.99 (C-23), 24.27 (C-15), 23.02 (C-28), 21.05 (C-11), 19.80 (C-27), 19.37 (C-19), 18.99 (C-26), 18.75 (C-21), 11.95 (C-29), 11.83 (C-18)。以上数据与文献数据进行对比^[5], 鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-6), 5.14 (1H, dd, $J = 15.2, 8.6$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.2, 8.7$ Hz, H-23), 3.52 (1H, ddd, $J = 15.7, 10.9, 4.5$ Hz, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85, 0.82, 0.79 ($3 \times 3H$, overlap, H-26, 27, 29), 0.68 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.72 (C-5), 138.31 (C-22), 129.23 (C-23), 121.71 (C-6), 71.79

(C-3), 56.73 (C-14), 56.01 (C-17), 51.22 (C-9), 50.09 (C-24), 45.79 (C-4), 42.29 (C-13), 42.26 (C-20), 39.74 (C-12), 37.22 (C-1), 36.48 (C-10), 33.90 (C-7), 31.89 (C-2), 31.87 (C-25), 31.62 (C-8), 28.23 (C-16), 24.28 (C-28), 23.02 (C-15), 21.05 (C-21), 19.81 (C-11), 19.38 (C-27), 19.00 (C-26), 18.76 (C-29), 11.96 (C-19), 11.84 (C-18)。以上数据与文献数据进行对比^[21-22], 鉴定化合物 **12** 为豆甾醇。

化合物 **13**: 白色针状晶体 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.63 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 3.48 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 1.16 (3H, s, H-23), 1.14 (3H, s, H-24), 1.09 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-28), 0.95 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 141.56 (C-5), 122.07 (C-6), 76.33 (C-3), 49.65 (C-10), 47.39 (C-18), 43.01 (C-8), 40.81 (C-14), 39.27 (C-4), 38.93 (C-22), 37.80 (C-13), 35.99 (C-16), 35.04 (C-19), 34.81 (C-9), 34.58 (C-11), 34.51 (C-29), 33.08 (C-21), 32.39 (C-28), 32.04 (C-15), 32.02 (C-30), 30.33 (C-12), 30.06 (C-17), 28.93 (C-23), 28.23 (C-20), 27.79 (C-7), 25.44 (C-24), 23.61 (C-1), 19.61 (C-27), 18.42 (C-26), 18.20 (C-2), 16.20 (C-25)。以上数据与文献数据进行对比^[23], 鉴定化合物 **13** 为 glut-5-en-3-ol。

化合物 **14**: 白色油状物 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 201 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{12}H_{24}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.33 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.68 (2H, m, $J = 7.1$ Hz, H-3), 1.76~0.95 (16H, m, H-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), 0.86 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.01 (C-1), 34.06 (C-2), 31.89 (C-3), 29.62 (C-4), 29.56 (C-5), 29.40 (C-6), 29.33 (C-7), 29.21 (C-8), 29.03 (C-9), 24.65 (C-10), 22.65 (C-11), 14.08 (C-12)。以上数据与文献数据进行对比^[24], 鉴定化合物 **14** 为月桂酸。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 201 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_{12}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (4H, m, ArH-2, 6, 2', 6'), 6.62 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, ArH-3, 5, 3', 5'), 3.90 (2H, s, CH_2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 155.93 (C-4), 155.60 (C-4'), 134.55 (C-1, 1'), 130.04 (C-3, 5, 3', 5'), 115.84 (C-2, 6, 2', 6'), 31.20 (C-a)。以上数据与文献^[25]数据进行对比, 鉴定化合物 **15** 为 4-(4-

羟基-苄基)苯酚。

化合物 **16**: 棕色油状物 (丙酮, TLC 喷 10% 硫酸-乙醇加热显紫红色), ESI-MS m/z : 137 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.83 (1H, s, CHO), 7.43 (2H, m, H-2,6), 7.05 (1H, t, $J = 9.7$ Hz, H-5), 6.95 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-4), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.28 (-CHO), 145.65 (C-3), 129.85 (C-1), 128.63 (C-2), 128.03 (C-6), 126.55 (C-4), 115.97 (C-5), 56.41 (3-OCH₃)。以上数据与文献数据进行对比^[26], 鉴定化合物 **16** 为 3-甲氧基苯甲醛。

化合物 **17**: 白色片状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 149 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_9H_8O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.57 (2H, dd, $J = 6.7, 2.9$ Hz, H-2, 6), 7.47~7.35 (3H, m, H-3, 4, 5), 6.48 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.38 (-COOH), 147.08 (C-3), 133.96 (C-1'), 130.74 (C-4'), 128.94 (C-2', 6'), 128.35 (C-3', 5'), 117.25 (C-2)。以上数据与文献数据进行对比^[27], 鉴定化合物 **17** 为反式桂皮酸。

4 讨论

本研究初步对节茎石仙桃的化学成分进行分析, 从节茎石仙桃全草 78% 乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离鉴定了 17 个化合物, 包括 6 个菲、4 个联苄、2 个甾体、1 个五环三萜以及 4 个其他类型化合物。研究发现, 菲类化合物 (flavidin、coelonin 和 lusianthridin) 和联苄类化合物 (石斛酚和山药素 III) 在兰科石斛属、石仙桃属和石豆兰属植物中均有发现^[28-29]。Flavidin 不仅显示了很强的过氧化氮清除活性, 而且体外对不同模型显示抗氧化活性: 在 β -胡萝卜素亚油酸脂模型系统中, 5×10^{-5} mol/L 浓度下活性与阳性对照丁基羟基茴香醚 (BHA) 相当; 在 DPPH 模型中, 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 和 4×10^{-4} mol/L 浓度下自由基清除率强于对照 BHA; 在磷钼法中, 其抗氧化活性与维生素 C 相当^[30]。Lusianthridin 在体内和体外均具有很好的细胞毒活性, 对人肺癌细胞 A549、人卵巢癌细胞 SK-OV-3 和人白血病细胞 HL-60 有较强的抑制作用^[31]。本课题组将进一步对节茎石仙桃中菲类和联苄类化合物的种类和活性进行研究, 为该植物在抗炎和抗氧化方面的研究提供物质基础。

参考文献

- [1] Auberon F, Olatunji O J, Waffo-Teguo P, et al. New glucosyloxybenzyl 2R-benzylmalate derivatives from the undergrounds parts of *Arundina graminifolia* (Orchidaceae) [J]. *Fitoterapia*, 2019, 135: 33-43.
- [2] 金效华. 中国兰科植物保护取得显著成就 [J]. 国土绿化, 2019(1): 46-47.
- [3] Sharma C, Dixit M, Singh R, et al. Potential osteogenic activity of ethanolic extract and oxoflavinidin isolated from *Pholidota articulata* Lindley [J]. *J Ethnopharmacol*, 2015, 170:57-65.
- [4] Li B, Ali Z, Chan M, et al. Chemical constituents of *Pholidota cantonensis* [J]. *Phytochemistry*, 2017, 137: 132-138.
- [5] 胡军, 郭洁, 晏和贵, 等. 岩生石仙桃醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(18): 4226-4230.
- [6] 胡军, 郭洁, 晏和贵, 等. 石仙桃属植物菲类化学成分研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2018, 27(4): 422-428.
- [7] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [8] Majumder P, Sarkar A K, Chakraborti J. Isoflavidin and Iso-oxoflavinidin, two 9, 10-dihydrophenanthrenes from the orchids *Pholidota articulata*, *Otochilus porecta* and *Otochilus fusca* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(11): 2713-2716.
- [9] Majumder P L, Datta N, Sarkar A K, et al. Flavidin. A novel 9, 10-dihydrophenanthrene derivative of the orchids *Coelogyne flavida*, *Pholidota articulata* and *Otochilus fusca* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(6): 730-732.
- [10] 丁少纯, 郭玉文, 周立宏. 石斛伪品石仙桃的鉴别 [J]. 山东中医杂志, 2001, 20(8): 495.
- [11] Dong F W, Fan W W, Xu F Q, et al. Inhibitory activities on nitric oxide production of stilbenoids from *Pholidota yunnanensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(12): 1256-1264.
- [12] 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.
- [13] 陶永生, 李美红, 董文茜, 等. 黄花白及化学成分研究 [J]. 昆明医科大学学报, 2018, 39(3): 1-4.
- [14] 张朝凤, 邵莉, 黄卫华, 等. 兜唇石斛酚类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2922-2925.
- [15] Coxon D T, Ogundana S K, Dennis C. Antifungal phenanthrenes in yam tubers [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(6): 1389-1392.
- [16] 张婷, 张朝凤, 王峥涛, 等. 翅梗石斛的化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(1): 26-36.
- [17] 王展, 张丽娟, 李正年, 等. 石斛酚的合成 [J]. 精细化工中间体, 2012, 42(2): 33-35.
- [18] 尚志梅, 成蕾, 刘贵园, 等. 矮石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2036-2040.
- [19] 肖世基, 刘珍, 张茂生, 等. 金钗石斛中一个新的联苣类化合物 [J]. 药学学报, 2016, 51(7): 1117-1120.
- [20] Majumder P L, Basak M. Two bibenzyl derivatives from the orchid *Cirrhopetalum andersonii* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 321-324.
- [21] 蓝功财, 武志立, 王淑美, 等. 川木香根中 1 个新的三萜和 1 个新的甾体类化合物的研究 [J]. 中草药, 2019, 50(4): 793-797.
- [22] 付晨, 李逢逢, 王福生. 三楞草化学成分研究 [J]. 大理大学学报, 2016, 15(4): 8-13.
- [23] Rushdey El-Seedi H. Antimicrobial triterpenes from *Poulsenia armata* miq. standl [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(2): 197-202.
- [24] 李文玲, 布仁, 陈朝军, 等. 伊贝母中非生物碱类化学成分分离与鉴定 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(3): 175-177.
- [25] 林丽聪, 张怡评, 吴春敏, 等. 石仙桃叶化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(4): 922-923.
- [26] 陈银, 杨凡, 敖慧, 等. 美花圆叶筋骨草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(17): 3475-3479.
- [27] 徐俊驹, 谭宁华. 麻疯树酚性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(20): 3074-3077.
- [28] 赵会然, 顾玲丽, 赵春婷, 等. 石豆兰属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2015, 24(22): 2579-2583.
- [29] 蒋高华, 彭兴华, 陈智新, 等. 石斛及其亲缘属化学成分及药理活性的研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(27): 13340-13344.
- [30] Jayaprakasha G K, Jaganmohan Rao L, Sakariah K K. Antioxidant activities of flavidin in different *in vitro* model systems [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(19): 5141-5146.
- [31] Yan H G, Zhao H R, Hu J, et al. Determination of phenanthrenes and stilbenoid in the ethyl acetate extract of *Thunia alba* (Lindl) by HPLC-DAD [J]. *Anal Methods*, 2016, 8(24): 4867-4871.