

铁皮石斛醋酸乙酯部位化学成分研究

周宇娟, 王俊豪, 薛亚甫, 徐红*, 俞桂新, 王峥涛*

上海中医药大学中药研究所 教育部中药标准化重点实验室 中药新资源与品质评价国家中医药管理局重点研究室 上海
中药标准化研究中心, 上海 201203

摘要: 目的 进一步研究铁皮石斛 *Dendrobium officinale* 活性醋酸乙酯部位的化学成分。方法 运用大孔树脂、MCI、硅胶、凝胶 (Sephadex LH-20)、ODS 等柱色谱、制备薄层色谱及制备高效液相色谱法分离技术, 进行化合物的分离纯化, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS 等波谱数据和理化性质鉴定化合物的结构。结果 从铁皮石斛乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到了 34 个化合物, 分别鉴定为 moscatin (1)、黑麦草内酯 (2)、柚皮素 (3)、橙皮苷 (4)、甘草素 (5)、2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-l-propanol (6)、异甘草素 (7)、(E)-4-hydroxycinnamic acid (8)、(Z)-4-hydroxycinnamic acid (9)、coniferyl *p*-coumarate (10)、sinapyl *p*-coumarate (11)、tinosporaic acid A (12)、*N-trans*-coumaroyltyramine (13)、*N-trans*-feruloyltyramine (14)、丁香脂素 (15)、pinosresinol (16)、桉皮树脂醇 (17)、lirioresinol (18)、2(5H)-Furanone 5-hydroxy-3,4-dimethyl-5-pentyl (19)、丁香酸 (20)、十六烷酸 (21)、对羟基苯甲酸 (22)、对羟基苯甲醛 (23)、阿魏酸 (24)、二氢松柏醇 (25)、十七烷 (26)、4-羟基-3,5-二甲氧基反式肉桂醛 (27)、dihydro-*p*-cinnamic acid (28)、(+)-(4S)-(2E)-4-羟基-2-壬烯酸 (29)、1,3-benzenediol (30)、对羟基苯酚 (31)、水杨酸 (32)、对羟基苯乙酮 (33) 和香草醛 (34)。结论 化合物 2 首次从石斛属植物中分离得到, 化合物 3~7 均为首次从铁皮石斛中分离得到。

关键词: 铁皮石斛; loliolide; 柚皮素; hesperetin; 甘草素; 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-l-propanol; 异甘草素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)17-5218-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.17.013

Study on chemical constituents from active ethyl acetate fraction of *Dendrobium officinale*

ZHOU Yu-juan, WANG Jun-hao, XUE Ya-fu, XU Hong, CHOU Gui-xin, WANG Zheng-tao

Shanghai R&D Center for Standardization of Chinese Medicines, The State Administration of Traditional Chinese Medicine Key Laboratory for New Resources and Quality Evaluation of Chinese Medicine, The Ministry of Education Key Laboratory for Standardization of Chinese Medicines, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the active ethyl acetate part of the stems of *Dendrobium officinale*.

Methods The compounds were isolated and purified by column chromatographies on macroporous resin, MCI, silica gel, Sephadex LH-20, ODS, preparative thin-layer chromatography and preparative RP-HPLC. Their structures were identified by the analysis of their spectra data of $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS and the physical and physiochemical properties. **Results** A total of 34 compounds were isolated and identified from the ethyl acetate fraction of *D. officinale* as moscatin (1), loliolide (2), naringin (3), hesperetin (4), liquiritigenin (5), 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-l-propanol (6), isoliquiritigenin (7),

收稿日期: 2021-07-28

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC1700801); 国家自然科学基金资助项目 (U19A2009); 云南省王峥涛专家工作站 (2018IC146)

作者简介: 周宇娟, 女, 硕士研究生, 主要从事中药药效物质基础研究。E-mail: 2050476711@qq.com

*通信作者: 王峥涛, 沈阳药科大学 1982 级硕士生药学专业校友, 国家杰出青年基金获得者 (1998)、岐黄学者 (2018), 教授, 博士生导师, 上海中医药大学中药研究所所长, 研究成果获国家科技进步一等奖 1 项、二等奖 3 项、三等奖 1 项, 教育部自然科学奖一等奖 3 项, 上海市科技进步一等奖 1 项, 国家中医药管理局科技进步一等奖 2 项, 第 15 届中国国际工业博览会创新金奖 1 项; 研究方向为中药资源与鉴定、中药标准化及中药毒性与安全性评价研究。Tel: (021)51322507 E-mail: ztwang@shutcm.edu.cn
徐红, 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事中药资源评价与质量标准研究。Tel: (021)51322456 E-mail: xuhongtcm@163.com

(*E*)-4-hydroxycinnamic acid (8), (*Z*)-4-hydroxycinnamic acid (9), coniferyl *p*-coumarate (10), sinapyl *p*-coumarate (11), tinosporaic acid A (12), *N-trans*-coumaroyltyramine (13), *N-trans*-feruloyltyramine (14), syringaresinol (15), pinosresinol (16), medioresinol (17), lirioreosinol (18), 2(5*H*)-furanone 5-hydroxy-3,4-dimethyl-5-pentyl (19), syringic acid (20), palmitic acid (21), 4-hydroxybenzoic acid (22), *p*-hydroxybenzaldehyde (23), ferulic acid (24), dihydroconiferyl alcohol (25), *N*-heptadecane (26), 4-hydroxy-3,5-dimethoxy *trans* cinnamaldehyde (27), dihydro-*p*-cinnamic acid (28), (+)-(4*S*)-(2*E*)-4-hydroxy-2-nonanoic acid (29), 1,3-benzenediol (30), hydroquinone (31), salicylic acid (32), *p*-hydroxyacetophenone (33), and vanillin (34). **Conclusion** Compound 2 is isolated from *Dendrobium* for the first time, and compounds 3-7 are found from *D. officinale* for the first time.

Key words: *Dendrobium officinale* Kimura et Migo; loliolide; naringin; hesperetin; glycyrrhizin; 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol; isoglycyrrhizin

铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo 为兰科石斛属珍稀名贵药用植物, 自《中国药典》1963 年版以“耳环石斛”收载后, 历经多版修订, 一直作为中药石斛的基原植物之一, 并于《中国药典》2010 年版以“铁皮石斛”单列收载^[1]。铁皮石斛是常用的滋阴清热类中药, 具有益胃生津、润肺止咳等药效, 用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热、目暗不明等多种病症^[2]。现代药理研究表明, 铁皮石斛具有增强人体免疫力、抗肿瘤、抗氧化、降血糖、降血压、促进消化等多种药理活性^[3]。前期研究发现铁皮石斛乙醇提取物的醋酸乙酯部位具有体外抗肿瘤活性, 并从中分离得到了 15 个联苄类化合物^[4], 本研究进一步对该部位进行化学成分研究, 并从中分离得到了 34 个化合物, 经波谱学鉴定为 1 个菲类化合物 moscatin (1); 1 个内酯类化合物黑麦草内酯 (loliolide, 2); 5 个黄酮类化合物: 柚皮素 (naringin, 3)、橙皮苷 (hesperetin, 4)、甘草素 (liquiritigenin, 5)、2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol (6)、异甘草素 (isoliquiritigenin, 7); 5 个苯丙素类化合物: (*E*)-4-hydroxycinnamic acid (8)、(*Z*)-4-hydroxycinnamic acid (9)、coniferyl *p*-coumarate (10)、sinapyl *p*-coumarate (11)、tinosporaic acid A (12); 2 个酰胺类化合物: *N-trans*-coumaroyltyramine (13)、*N-trans*-feruloyltyramine (14); 5 个木脂素类化合物: 丁香脂素 (syringaresinol, 15)、pinosresinol (16)、栲皮树脂醇 (medioresinol, 17)、lirioreosinol (18)、2(5*H*)-furanone 5-hydroxy-3,4-dimethyl-5-pentyl (19); 5 个酚酸类化合物: 丁香酸 (syringic acid, 20)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, 22)、阿魏酸 (ferulic acid, 24)、dihydro-*p*-cinnamic acid (28) 和水杨酸 (salicylic acid, 32); 10 个其他类化合物: 对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 23)、十六烷酸 (palmitic acid, 21)、二氢松柏醇 (dihydroconiferyl

alcohol, 25)、十七烷 (*N*-heptadecane, 26)、4-羟基-3,5-二甲氧基反式肉桂醛 (4-hydroxy-3,5-dimethoxy-*trans*-cinnamaldehyde, 27)、(+)-(4*S*)-(2*E*)-4-羟基-2-壬烯酸 [(+)-(4*S*)-(2*E*)-4-hydroxy-2-nonanoic acid, 29]、1,3-benzenediol (30)、对羟基苯酚 (hydroquinone, 31)、对羟基苯乙酮 (*p*-hydroxyacetophenone, 33) 和香草醛 (vanillin, 34)。其中, 化合物 2 为首次从石斛属植物中分离得到, 化合物 3~7 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); Waters ACQUITY UPLC-Q-TOF (Synapt G2) 超高效液相串联飞行时间质谱仪 (美国 Waters 公司); LC3000 半制备型高效液相色谱仪 (北京创新通恒公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司)。

制备型色谱柱为 Capcell Pak C₁₈ 柱 (250 mm × 20 mm, 5 μm, Shiseido 公司); 柱色谱硅胶 (200~300、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); 薄层色谱硅胶板 (HSGF₂₅₄, 烟台江友硅胶开发有限公司); Sephadex LH-20 (GE-Healthcare Bio-Sciences AB, Sweden); 大孔吸附树脂 D101 (国药集团化学试剂有限公司); MCI (75~150 μm, 日本三菱化学公司); ODS (40~60 μm, 美国赛分科技公司); CD₃OD、CDCl₃、DMSO (美国安诺伦生物科技公司); 乙腈、甲醇 (色谱纯, 美国迪马科技公司); 乙醇、石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、甲醇 (工业纯、分析纯, 国药集团上海化学试剂公司)。

铁皮石斛于 2018 年 11 月采自贵州省贵阳市, 由上海中医药大学中药研究所徐红研究员鉴定为铁皮石斛 *D. officinale* Kimura et Migo, 凭证标本 (2018011-1) 保存于上海中医药大学中药研究所。

2 提取与分离

铁皮石斛干燥茎 25 kg, 粉碎成粗粉, 用 95%

乙醇渗漉提取3次,合并提取液,减压浓缩得到乙醇提取物浸膏约3.0 kg。将浸膏中残留的乙醇挥干,混悬于水中,再用醋酸乙酯萃取,萃取液减压浓缩后得到醋酸乙酯萃取部位1.2 kg。

将醋酸乙酯部分1.2 kg用大孔树脂柱色谱进行分离,依次用水及30%、50%、80%、90%乙醇进行梯度洗脱,每梯度洗脱3个柱体积,洗脱液经薄层色谱检测,合并相似组成的洗脱液,回收溶剂得洗脱部分Fr. A~E。Fr. B经MCI色谱柱,甲醇-水(10:90~80:20)梯度洗脱,合并洗脱液得到亚组分Fr. B1~B6。Fr. B3经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**29**(3.2 mg)、**30**(2.8 mg)、**31**(2.9 mg)。Fr. C经MCI色谱柱,甲醇-水(10:90~80:20)梯度洗脱,合并洗脱液得到亚组分Fr. C1~C6。Fr. C3亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**16**(3.1 mg)、**17**(2.7 mg)、**18**(2.0 mg)。Fr. C4亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**19**(3.2 mg)。Fr. C5亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**24**(2.3 mg)、**26**(2.6 mg)。Fr. C6亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**27**(3.4 mg)、**32**(3.0 mg)。Fr. D经MCI色谱柱,甲醇-水(10:90~80:20)梯度洗脱,合并洗脱液得到亚组分Fr. D1~D6。Fr. D4经正相硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(5:1~1:5)进行梯度洗脱得到亚组分Fr. D4-1~D4-5, Fr. D4-1和Fr. D4-2亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱、TLC薄层制备以及制备型HPLC纯化得到化合物**10**(2.5 mg)、**11**(3.3 mg)、**12**(2.2 mg)。Fr. D4-3亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱、制备薄层色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**1**(3.1 mg)。Fr. D4-5经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱、制备薄层色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**2**(2.6 mg)。Fr. D5亚组分经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱、制备薄层色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**3**(3.1 mg)、**4**(2.7 mg)、**5**(2.0 mg)、**6**(3.6 mg)、**7**(2.4 mg)、**8**(4.0 mg)、**9**(3.6 mg)、**13**(3.4 mg)、**14**(4.6 mg)、**15**(2.7 mg)。Fr. E经反相ODS柱色谱、Sephadex LH-20凝胶柱色谱、

制备薄层色谱以及制备型HPLC纯化得到化合物**20**(2.4 mg)、**21**(3.4 mg)、**22**(2.5 mg)、**23**(3.2 mg)、**25**(2.8 mg)、**28**(2.1 mg)、**33**(3.2 mg)、**34**(2.3 mg)、**35**(5.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 239 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-9), 7.44 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-10), 7.39 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-8), 7.10 (1H, dd, $J = 1.9, 7.2$ Hz, H-6), 6.98 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1), 6.91 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 4.06 (3H, s, 4-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.7 (C-2), 156.7 (C-7), 154.9 (C-4), 137.6 (C-8a), 135.4 (C-10a), 129.8 (C-5), 127.5 (C-9), 127.2 (C-10), 121.6 (C-4b), 120.0 (C-8), 117.0 (C-4a), 114.2 (C-6), 108.1 (C-1), 103.0 (C-3), 58.8 (4-OMe)。参考文献报道^[4], 鉴定化合物**1**为moscatin。

化合物**2**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 287 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.75 (1H, s, H-7), 4.22 (1H, m, H-3), 2.42 (1H, dt, $J = 2.5, 13.7$ Hz, H-4b), 1.99 (1H, dt, $J = 2.7, 14.4$ Hz, H-2b), 1.76 (3H, s, H-9), 1.73 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4a), 1.53 (1H, dd, $J = 3.6, 14.3$ Hz, H-2a), 1.46 (3H, s, H-11), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 185.8 (C-6), 174.5 (C-8), 113.5 (C-7), 89.1 (C-5), 67.4 (C-3), 48.1 (C-2), 46.6 (C-4), 37.3 (C-1), 31.2 (C-11), 27.6 (C-10), 27.1 (C-9)。参考文献报道^[5], 鉴定化合物**2**为黑麦草内酯。

化合物**3**: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 271 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.32 (1H, dd, $J = 3.0, 12.9$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J = 12.9, 17.1$ Hz, H-3a), 2.66 (1H, d, $J = 3.0, 17.1$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 197.6 (C-4), 168.1 (C-7), 165.2 (C-5), 164.6 (C-9), 158.8 (C-4'), 130.9 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 96.8 (C-6), 95.9 (C-8), 80.3 (C-2), 43.9 (C-3)。参考文献报道^[6], 鉴定化合物**3**为柚皮素。

化合物**4**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.64 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz,

H-6'), 6.57 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.32 (1H, dd, $J = 3.0, 12.9$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J = 12.9, 17.1$ Hz, H-3a), 2.66 (1H, d, $J = 3.0, 17.1$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 197.6 (C-4), 168.1 (C-7), 165.2 (C-5), 164.6 (C-9), 158.8 (C-4'), 130.9 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 96.8 (C-6), 95.9 (C-8), 80.3 (C-2), 43.9 (C-3)。参考文献报道^[7], 鉴定化合物 **4** 为橙皮苷。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.32 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, H-6), 6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.37 (1H, dd, $J = 13.1, 2.9$ Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, $J = 17.0, 13.1$ Hz, H-3a), 2.69 (1H, dd, $J = 16.9, 3.0$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.5 (C-4), 166.7 (C-7), 165.5 (C-8), 158.7 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.8 (C-5), 128.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 80.3 (C-2), 40.9 (C-3)。参考文献报道^[8], 鉴定化合物 **5** 为甘草素。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, dd, $J = 1.9, 8.3$ Hz, H-4''), 7.56 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6''), 6.90 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3''), 6.75 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6'), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 4.77 (1H, dd, $J = 5.2, 8.7$ Hz, H-2), 4.23 (1H, dd, $J = 8.9, 10.6$ Hz, H-1a), 3.86 (3H, s, 5''-OMe), 3.82 (3H, s, 3'-OMe), 3.71 (1H, dd, $J = 5.2, 10.7$ Hz, H-1b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 199.8 (C-3), 153.1 (C-2''), 149.3 (C-3'), 148.9 (C-5''), 146.9 (C-4'), 130.4 (C-1''), 129.9 (C-1'), 125.2 (C-4''), 122.2 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.7 (C-3''), 112.8 (C-2''), 112.6 (C-6''), 65.5 (C-1), 56.5 (C-2), 56.4 (3'-OMe), 56.3 (5''-OMe)。参考文献报道^[9], 鉴定化合物 **6** 为 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-l-propanol。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-5), 7.79 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-2', 6'), 7.61 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.42 (1H, dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, H-2), 6.29 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.5 (CHO), 167.5 (C-4'), 166.3 (C-2'),

161.5 (C-4), 145.7 (C- β), 133.4 (C-6'), 131.8 (C-2, 6), 127.8 (C-1), 118.3 (C- α), 114.7 (C-3, 5), 109.1 (C-5'), 103.8 (C-3')。参考文献报道^[10], 鉴定化合物 **7** 为异甘草素。

化合物 **8**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 191 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.46 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3, 5), 6.33 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, s, H-7), 4.22 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-10), 1.32 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-9), 161.6 (C-4), 146.6 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.2 (C-1), 117.1 (C-3, 5), 115.4 (C-8), 61.6 (C-10), 14.8 (C-11)。参考文献报道^[11], 鉴定化合物 **8** 为 (*E*)-4-hydroxycinnamic acid。

化合物 **9**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 191 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.64 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3, 5), 6.33 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, s, H-7), 4.17 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-10), 1.27 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.6 (C-9), 160.3 (C-4), 144.9 (C-7), 133.7 (C-2, 6), 127.8 (C-1), 116.1 (C-8), 116.0 (C-3, 5), 61.3 (C-10), 14.6 (C-11)。参考文献报道^[12], 鉴定化合物 **9** 为 (*Z*)-4-hydroxycinnamic acid。

化合物 **10**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 329 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.71 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.70 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 4.01 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-8'), 3.80 (3H, s, 3'-OMe), 2.80 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-9), 2.56 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 2.51 (2H, m, H-7), 1.84 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.2 (C-9'), 156.9 (C-4'), 149.0 (C-5), 145.7 (C-4), 134.3 (C-1), 132.8 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 121.9 (C-2), 116.3 (C-6), 116.2 (C-3), 116.1 (C-3', 5'), 65.0 (C-9), 56.5 (3'-OMe), 37.3 (C-8'), 32.8 (C-7), 31.7 (C-8), 31.3 (C-7')。参考文献报道^[13], 鉴定化合物 **10** 为 coniferyl *p*-coumarate。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (2H, t, $J = 5.6$ Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, t, $J = 5.6$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (2H, s, H-2, 6), 4.62 (6H, s, 3, 5-OMe), 4.04 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-8'), 2.82 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-9),

2.58 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 2.53 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 1.87 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.2 (C-9'), 157.0 (C-4'), 149.3 (C-1), 134.8 (C-4), 133.6 (C-3, 5), 132.8 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 106.8 (C-2, 6), 65.0 (C-9), 56.9 (3, 5-OMe), 37.4 (C-8'), 33.3 (C-7), 31.7 (C-8), 31.2 (C-7'). 参考文献报道^[14], 鉴定化合物 **11** 为 sinapyl *p*-coumarate。

化合物 **12**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 307 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-5), 7.49 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.10 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 6.94 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.32 (1H, dd, $J = 15.9, 2.1$ Hz, H-6), 4.21 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-5'), 3.96 (3H, s, 3-OMe), 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 1.75~1.63 (5H, m, H-2', 3'), 1.45~1.39 (2H, m, H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.1 (C-6'), 168.2 (C-9), 148.7 (C-4), 147.5 (C-3), 145.4 (C-7), 127.9 (C-1), 123.8 (C-6), 116.5 (C-8), 115.5 (C-5), 110.1 (C-2), 65.4 (C-1'), 34.5 (C-2'), 26.8 (C-3'), 25.5 (C-4'), 24.6 (C-5')。 参考文献报道^[15], 鉴定化合物 **12** 为 tinosporaic acid A。

化合物 **13**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 282 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.40 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 7.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 3.46 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8'), 2.75 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.4 (C-9), 160.7 (C-4'), 157.1 (C-4), 141.9 (C-7), 131.5 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 130.7 (C-2, 6), 127.9 (C-1), 118.6 (C-8), 116.9 (C-3, 5), 116.4 (C-3', 5'), 42.7 (C-8'), 36.0 (C-7')。 参考文献报道^[16], 鉴定化合物 **13** 为 *N-trans*-coumaroyl tyramine。

化合物 **14**: 白色固体; ESI-MS m/z : 296 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.07 (1H, s, H-2), 7.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (1H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.72 (2H, m, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 3-OMe), 3.46 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8'), 2.75 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.3 (C-9), 157.1 (C-4'), 150.0 (C-4), 149.4 (C-3), 142.2 (C-7),

131.4 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 128.4 (C-1), 123.4 (C-6), 118.9 (C-8), 116.6 (C-5), 116.4 (C-3', 5'), 111.7 (C-2), 56.5 (3-OMe), 42.7 (C-8'), 35.9 (C-7')。 参考文献报道^[17], 鉴定化合物 **14** 为 *N-trans*-feruloyltyramine。

化合物 **15**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 418 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.66 (4H, brs, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.27 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.89 (2H, dd, $J = 3.6, 9.1$ Hz, H-9b, 9'b), 3.85 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OMe), 3.15 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.5 (C-3, 3', 5, 5'), 136.4 (C-4, 4'), 133.3 (C-1, 1'), 104.7 (C-2, 2', 6, 6'), 87.8 (C-7, 7'), 72.9 (C-9, 9'), 57.0 (3, 3', 5, 5'-OMe), 55.7 (C-8, 8')。 参考文献报道^[18], 鉴定化合物 **15** 为丁香脂素。

化合物 **16**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 382 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (2H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2, 2'), 6.81 (2H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6, 6'), 6.77 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 4.70 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.85 (6H, s, 3, 3'-OMe), 3.82 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.13 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3, 3'), 147.4 (C-4, 4'), 133.9 (C-1, 1'), 120.2 (C-6, 6'), 116.2 (C-5, 5'), 111.1 (C-2, 2'), 87.6 (C-7, 7'), 72.7 (C-9, 9'), 56.5 (3, 3'-OMe), 55.5 (C-8, 8')。 参考文献报道^[19], 鉴定化合物 **16** 为 pinoresinol。

化合物 **17**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 387 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J = 1.7, 8.1$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 4.72 (2H, m, H-7, 7'), 4.26 (2H, m, H-9, 9'), 3.86 (3H, s, 3-OMe), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.15 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3', 5'), 149.1 (C-3), 147.3 (C-4), 136.1 (C-4'), 133.7 (C-1), 133.1 (C-1'), 120.0 (C-6), 116.0 (C-5), 110.9 (C-2), 104.7 (C-2', 6'), 87.6 (C-7'), 87.4 (C-7), 72.7 (C-9'), 72.6 (C-9), 56.7 (3', 5'-OMe), 56.3 (3-OMe), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8')。 参考文献报道^[20], 鉴定化合物 **17** 为 桉皮树脂醇。

化合物 **18**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 418 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.67 (4H, brs, H-2, 2', 6, 6'), 4.86 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-7), 4.44 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7'), 4.15 (1H, d, $J = 9.5$ Hz,

H-9a), 3.88 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-9'b), 3.86 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9b), 3.41 (1H, m, H-9'a), 3.29 (1H, m, H-8), 2.95 (1H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3', 5'), 149.2 (C-3, 5), 136.1 (C-1'), 135.5 (C-4'), 133.1 (C-4), 130.6 (C-1), 104.5 (C-2', 6'), 104.0 (C-2, 6), 89.5 (C-7'), 83.6 (C-7), 72.0 (C-9), 70.6 (C-9'), 56.7 (3', 5'-OMe), 56.6 (3, 5-OMe), 55.7 (C-8'), 51.2 (C-8)。参考文献报道^[21], 鉴定化合物 **18** 为 *lirioresionol*。

化合物 **19**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.98 (1H, m, H-1'b), 1.93 (3H, brs, 4-OMe), 1.78 (3H, brs, 3-OMe), 1.72 (1H, m, H-1'a), 1.23~1.33 (6H, m, H-2'~4'), 0.89 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 174.7 (C-2), 160.5 (C-4), 125.8 (C-3), 109.3 (C-5), 37.1 (C-1'), 32.5 (C-3'), 23.9 (C-2'), 23.7 (C-4'), 14.4 (C-5'), 10.9 (4-OMe), 8.4 (3-OMe)。参考文献报道^[22], 鉴定化合物 **19** 为 2(5*H*)-furanone 5-hydroxy-3,4-dimethyl-5-pentyl。

化合物 **20**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.20 (2H, s, H-2, 6), 3.37 (6H, s, 3, 5-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 177.3 (7-COOH), 149.3 (C-3, 5), 142.0 (C-4), 120.1 (C-1), 105.9 (C-2, 6), 57.0 (3, 5-OMe)。参考文献报道^[23], 鉴定化合物 **20** 为丁香酸。

化合物 **21**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.25 (24H, m, H-4~15), 0.87 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-16)。参考文献报道^[24], 鉴定化合物 **21** 为十六烷酸。

化合物 **22**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 137 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.4 (7-CHO), 161.8 (C-4), 131.6 (C-2, 6), 121.7 (C-1), 114.5 (C-3, 5)。参考文献报道^[25], 鉴定化合物 **22** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **23**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 121 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.76 (1H, s, 1-CHO), 7.77 (2H, m, H-2, 6), 6.91 (2H, m, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.0 (7-CHO), 165.4 (C-4), 133.6 (C-2, 6), 130.5 (C-1), 117.0 (C-3, 5)。参考文献报道^[26], 鉴定化合物 **23** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **24**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.30 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.13 (1H, d, $J = 1.7, 7.8$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.44 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 3.98 (3H, s, 3-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 150.3 (C-3), 149.5 (C-4), 145.1 (C-7), 130.4 (C-1), 122.7 (C-8), 118.1 (C-6), 113.8 (C-5), 111.5 (C-2), 56.2 (3-OMe)。参考文献报道^[27], 鉴定化合物 **24** 为阿魏酸。

化合物 **25**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 6.70 (1H, brs, H-2), 6.68 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 3.88 (3H, s, 3-OMe), 3.67 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-9), 2.65 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7), 1.87 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 146.3 (C-3), 143.6 (C-4), 133.6 (C-1), 120.8 (C-6), 114.2 (C-5), 110.9 (C-2), 62.5 (C-9), 55.8 (3-OMe), 34.4 (C-8), 31.7 (C-7)。参考文献报道^[28], 鉴定化合物 **25** 为二氢松柏醇。

化合物 **26**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.30 (30H, m, H-2~16), 0.88 (6H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1, 17)。参考文献报道^[29], 鉴定化合物 **26** 为十七烷。

化合物 **27**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 467 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.58 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-7), 7.56 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-9), 6.98 (6H, s, H-2, 6), 6.67 (1H, dd, $J = 7.9, 15.7$ Hz, H-8), 3.89 (6H, s, 3, 5-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 196.0 (C-9), 156.4 (C-3, 5), 149.5 (C-8), 140.6 (C-4), 127.0 (C-2), 126.4 (C-1), 107.5 (C-2, 6), 56.8 (3, 5-OMe)。参考文献报道^[29], 鉴定化合物 **27** 为 4-羟基-3, 5-二甲氧基反式肉桂醛。

化合物 **28**: 淡黄色固体; ESI-MS m/z : 203 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 3.63 (3H, s, 4-OMe), 2.81 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7), 2.57 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.3 (C-9), 156.8 (C-4), 132.7 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 52.0 (4-OMe), 37.1 (C-8), 31.2 (C-7)。参考文献报道^[30], 鉴定化合物 **28** 为 dihydro-*p*-cinnamic acid。

化合物 **29**: 无色油状液体; ESI-MS m/z : 171 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.92 (1H, d, $J =$

5.0 Hz, H-3), 5.98 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2), 4.22 (1H, dd, $J = 10.9, 5.4$ Hz, H-4), 1.27~1.59 (8H, m, H-5~8), 0.92 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.6 (C-2), 121.4 (C-3), 71.8 (C-4), 37.8 (C-5), 33.0 (C-7), 26.3 (C-6), 23.8 (C-8), 14.5 (C-9)。参考文献报道^[31], 鉴定化合物 **29** 为 (+)-(4S)-(2E)-4-羟基-2-壬烯酸。

化合物 **30**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 109 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.26 (2H, overlapped, H-4, 6), 6.23 (1H, overlapped, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-2), 71.7 (C-4), 37.7 (C-5), 26.2 (C-6)。参考文献报道^[26], 鉴定化合物 **30** 为 1,3-benzenediol。

化合物 **31**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 109 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.58 (4H, s, H-2~5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.6 (C-2)。参考文献报道^[26], 鉴定化合物 **31** 为对羟基苯酚。

化合物 **32**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 137 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.92 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6), 7.50 (1H, d, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-4), 7.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 6.92 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.0 (C-7), 163.0 (C-2), 138.3 (C-4), 132.0 (C-6), 121.3 (C-5), 119.6 (C-3), 112.6 (C-1)。参考文献报道^[26], 鉴定化合物 **32** 为水杨酸。

化合物 **33**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 135 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 2.51 (3H, s, 7-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 199.3 (C-7), 163.7 (C-4), 132.0 (C-2, 6), 130.0 (C-1), 116.1 (C-3, 5), 26.1 (7-OMe)。参考文献报道^[32], 鉴定化合物 **33** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **34**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 151 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.72 (1H, brs, H-7), 7.42 (1H, overlapped, H-2), 7.41 (1H, overlapped, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 3.90 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.6 (C-7), 154.4 (C-4), 149.4 (C-3), 130.4 (C-1), 127.7 (C-5), 116.0 (C-4), 111.0 (C-2), 56.1 (3-OMe)。参考文献报道^[33], 鉴定化合物 **34** 为香草醛。

4 讨论

铁皮石斛是中药石斛中的珍稀常用品种, 具有很高的药用价值, 野生铁皮石斛在我国分布在秦岭、

淮河以南的皖、浙、云、贵、川等地区的高山峻岭悬崖峭壁和岩石缝隙中, 为我国重点保护野生植物。铁皮石斛人工种苗繁育与规模化种植栽培的突破性进展, 推动了其化学成分研究和药效物质的阐明。研究表明, 目前从铁皮石斛中分离鉴定的化学成分主要包括具有免疫调节作用的多糖类成分, 具有抗肿瘤、抗氧化作用的联苳、菲类、黄酮类成分, 以及生物碱类、木脂素类成分^[34-35]。本研究前期从铁皮石斛醋酸乙酯部位分离鉴定了 15 个联苳类成分^[3], 其中化合物 6''-de-O-methyldendro findlaphenol A、3,4-二羟基-4',5-二甲氧基联苳、dendrosinen B、构唇石斛素和 dendrocandine U 产生不同程度的抑制肿瘤细胞增殖的作用, 具有一定的细胞毒活性。本研究在此基础上, 进一步对铁皮石斛 95%乙醇提取物醋酸乙酯部位的化学成分进行了分离和鉴定, 从中分离鉴定了 34 个化合物, 包括 1 个菲、1 个内酯类、5 个黄酮类、5 个苯丙素类、5 个木脂素类、4 个酚酸类、2 个酰胺类和 10 个其他类型化合物, 首次在石斛属植物中分离得到内酯类成分黑麦草内酯, 首次在铁皮石斛中分离得到具有抗肿瘤活性的甘草素^[36]、异甘草素^[36]和橙皮苷^[37]等黄酮类成分, 丰富了铁皮石斛化学成分的多样性, 为铁皮石斛药效物质基础的进一步阐明奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015: 265.
- [2] 张雪琴, 赵庭梅, 刘静, 等. 石斛化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(13): 3174-3182.
- [3] 周宇娟, 王俊豪, 徐红, 等. 铁皮石斛联苳类化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(15): 3853-3858.
- [4] Yang D, Liu L Y, Cheng Z Q, et al. Five new phenolic compounds from *Dendrobium aphyllum* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 11-18.
- [5] 曾仁韬, 何毅仁, 沈云亨. 贡山三尖杉枝叶中倍半萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 320-324.
- [6] 王淑慧, 程锦堂, 郭丛, 等. 余甘子化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4873-4878.
- [7] Adhikari-Devkota A, Elbashir S M I, Watanabe T, et al. Chemical constituents from the flowers of *Satsuma mandarin* and their free radical scavenging and α -glucosidase inhibitory activities [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(11): 1670-1673.
- [8] 陈颖志, 肖朝江, 颜宇洁, 等. 无茎黄芩根的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2020, 55(15): 1253-1258.
- [9] Rahman A, Moon S S. Isoetin 5'-methyl ether, A cytotoxic

- flavone from *Trichosanthes kirilowii* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2007, 28(8): 1261-1264.
- [10] 余红伟, 华君, 秦岭, 等. 云南豆腐柴的化学成分研究 [J]. *中成药*, 2012, 34(2): 300-303.
- [11] El-Askary H I, Haggag M Y, Abou-Hussein D R, *et al.* Bioactivity-guided study of *Passiflora caerulea* l. leaf extracts [J]. *Iran J Pharm Res*, 2017, 16(Suppl): 46-57.
- [12] 于金倩, 王召平, 朱姮, 等. 忍冬根的化学成分及其抗炎作用 [J]. *药学报*, 2016, 51(7): 1110-1116.
- [13] 林沁华, 姚鹏程, 肖川云, 等. 二色波罗蜜根化学成分研究 (II) [J]. *中药材*, 2017, 40(4): 838-843.
- [14] Grabber J H, Quideau S, Ralph J. P-coumaroylated syringyl units in maize lignin: Implications for β -ether cleavage by thioacidolysis [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1189-1194.
- [15] Yu D R, Ji L P, Wang T, *et al.* Neuroprotective activity of two active chemical constituents from *Tinospora hainanensis* [J]. *Asian Pac J Trop Med*, 2017, 10(2): 114-120.
- [16] 陈佳, 朱超兰, 许海燕, 等. 豆豉姜的化学成分研究. II. 甲醇提取物的氯仿部位和乙酸乙酯部位 [J]. *中国医药工业杂志*, 2010, 41(7): 504-508.
- [17] 许赞杉, 李思蒙, 俞桂新. 水石榴茎的化学成分研究 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2013, 19(24): 152-155.
- [18] 金悦仙, 潘苇芩, 魏鸿雁, 等. 伊犁贝母的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(11): 2534-2538.
- [19] 杨玉春, 伍贤学, 孟艳林, 等. 毛叶三条筋化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2015, 37(11): 2455-2458.
- [20] 冯卫生, 张靖柯, 宋楷, 等. 一年蓬全草的化学成分研究 [J]. *中药材*, 2018, 41(4): 868-871.
- [21] 许蒙蒙, 段营辉, 肖辉辉, 等. 接骨木中的木脂素类化学成分及其对 UMR106 细胞增殖作用的影响 [J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(14): 2684-2688.
- [22] 崔传文, 孙翠玲, 陈全成, 等. 乌菰莓化学成分初步探究 [J]. *中国中药杂志*, 2012, 37(19): 2906-2909.
- [23] 丁雯倩, 史国茹, 庾石山. 龙牙花根中化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(14): 3064-3069.
- [24] 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.
- [25] 罗争辉, 蔡百祥, 梁益敏, 等. 花生茎叶酚性成分研究 [J]. *广西植物*, 2014, 34(1): 139-142.
- [26] 欧阳芬, 芮丹云, 陈艳娇, 等. 骆驼刺茎的化学成分研究 [J]. *中药材*, 2018, 41(1): 119-123.
- [27] 许倩倩, 岳恒, 苏攀峰, 等. 香瓜茄的化学成分分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(19): 100-104.
- [28] 郝俊生, 王青虎, 巴森吉日嘎拉, 等. 黑沙蒿化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2019, 54(11): 863-866.
- [29] 蔡芷辰, 李振麟, 徐谦, 等. 桂枝的化学成分分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2014, 20(22): 57-60.
- [30] 钱群刚, 蔡亮, 杨胜辉, 等. 天名精化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2019, 41(11): 2671-2675.
- [31] 李瑞, 李彦程, 武玉卓, 等. 赤芍水提物化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(14): 2956-2963.
- [32] 李良波, 何翊, 温秀萍, 等. 绵头雪莲的化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2013, 24(1): 5-7.
- [33] 董发武, 段玲慧, 饶高雄, 等. 橘叶化学成分的分离鉴定 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2018, 24(21): 46-50.
- [34] 张雪琴, 赵庭梅, 刘静, 等. 石斛化学成分及药理作用研究进展 [J]. *中草药*, 2018, 49(13): 3174-3182.
- [35] 孙恒, 胡强, 金航, 等. 铁皮石斛化学成分及药理活性研究进展 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(11): 225-234.
- [36] Wang Z F, Liu J, Yang Y, *et al.* A review: The anti-inflammatory, anticancer and antibacterial properties of four kinds of licorice flavonoids isolated from licorice [J]. *Curr Med Chem*, 2020, 27(12): 1997-2011.
- [37] Roohbakhsh A, Parhiz H, Soltani F, *et al.* Molecular mechanisms behind the biological effects of hesperidin and hesperetin for the prevention of cancer and cardiovascular diseases [J]. *Life Sci*, 2015, 124: 64-74.

[责任编辑 王文倩]