

大苞鞘石斛酚类化学成分研究

李汉芬^{1,2}, 秦诗慧^{1,3}, 周泽琴^{1,2}, 杨柳¹, 胡江苗^{1,2*}

1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 安徽中医药大学, 安徽 合肥 230012

摘要: 目的 研究大苞鞘石斛 *Dendrobium wardianum* 茎中的酚类化学成分。方法 运用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备液相色谱和制备薄层色谱等分离技术进行分离纯化。通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR、X 射线单晶衍射、质谱等波谱数据和理化性质对化合物结构进行鉴定。结果 从大苞鞘石斛茎中共分离得到 31 个酚类化合物, 分别鉴定为 4-羟基-3,3',5'-三甲氧基联苳 (1)、denbinobine (2)、柚皮素 (3)、3,3'-二羟基-5,5'-二甲氧基联苳 (4)、3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳 (5)、5,7-二羟基色原酮 (6)、dihydrotricin (7)、4,5-二羟基-3,7-二甲氧基-9,10-二氢菲 (8)、1,4,7-三羟基-5-甲氧基茛酮 (9)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯 (10)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳 (11)、(+)-丁香脂 (12)、(+)-杜仲树脂酚 (13)、*N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺 (14)、丁香酸 (15)、二氢松柏醇 (16)、苜蓿素 (17)、3,5,4'-三羟基-3'-甲氧基联苳 (18)、*threo*-7-*O*-ethyl-9-*O*-(4-hydroxyphenyl)propionyl-guaiacylglycerol (19)、balanophonin (20)、 ω -hydroxypropioguaiacone (21)、对羟基苯甲醛 (22)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-1-one (23)、(-)-铁皮石斛素 B (24)、(+)-铁皮石斛素 B (25)、dendrowillol A (26)、香草醛 (27)、dihydro-*p*-cinnamic acid (28)、*p*-hydroxyphenethyl *trans*-ferulate (29)、对羟基苯甲酸 (30)、对羟基肉桂酸 (31)。结论 首次获得了铁皮石斛素 B 的单晶并通过 X 射线单晶衍射, 发现该化合物为一对外消旋体, 其绝对构型分别为 2*S*, 3*S* 和 2*R*, 3*R*, 并对铁皮石斛素 B 进行了手性拆分。化合物 20、25 首次从石斛属植物中分离得到, 化合物 5、6、14、19、24、26、29、31 均为首次从大苞鞘石斛中分离得到。

关键词: 大苞鞘石斛; 外消旋体; 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳; 5,7-二羟基色原酮; 铁皮石斛素 B; balanophonin

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)03-0711-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.03.003

Phenolic chemical components from *Dendrobium wardianum*

LI Hanfen^{1,2}, QIN Shihui^{1,3}, ZHOU Zeqin^{1,2}, YANG Liu¹, HU Jiangmiao¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

3. Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

Abstract: Objective To study the phenolic chemical constituents of the *Dendrobium wardianum* stem. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, semi-preparative liquid chromatography and preparative thin layer chromatography. Their structures were identified by the analysis of their spectra data of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, X-single crystal diffraction, mass spectrum and the physiochemical properties. **Results** A total of 31 phenolic compounds were isolated from the stem of *D. wardianum*. They were identified as aloifol (1), denbinobine (2), naringenin (3), 3,3'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybibenzyl (4), gigantol (5), 5,7'-dihydrochromone (6), dihydrotricin (7), 4,5-dihydroxy-3,7-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (8), dendroflorin (9), dihydroconiferyl dihydro-*p*-coumarate (10), 4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl (11), (+)-episyringaresinol (12), (+)-hydroxymedioresinol (13), *N-trans*-cinnamoyltyramine (14), syringic acid (15), dihydroconiferyl

收稿日期: 2023-11-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32170407)

作者简介: 李汉芬, 女, 硕士研究生, 从事植物化学与植物资源方向研究。Tel/Fax: (0871)65223264 E-mail: lihanfen@mail.kib.ac.cn

*通信作者: 胡江苗, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事药物化学研究。Tel/Fax: (0871)65223264 E-mail: hujiangmiao@mail.kib.ac.cn

alcohol (16), tricin (17), 3,5,4'-trihydroxy-3'-methoxybibenzyl (18), *threo*-7-*O*-ethyl-9-*O*-(4-hydroxyphenyl) propionyl-guaiacylglycerol (19), balanophonin (20), ω -hydroxypropioguaiacone (21), *p*-hydroxybenzaldehyde (22), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propan-1-one (23), (-)-dendrocandine B (24), (+)-dendrocandine B (25), dendrowillol A (26), vanillin (27), dihydro-*p*-cinnamic acid (28), *p*-hydroxyphenethyl *trans*-ferulate (29), *p*-hydroxy-benzonic acid (30), (*E*)-*p*-hydroxy-cinnamic acid (31). **Conclusion** The single crystal of dendrocandine B was obtained for the first time and the compound was found to be a racemate by X-ray single crystal diffraction, their absolute configuration is 2*S*,3*S* and 2*R*,3*R*, and the chiral resolution of dendrocandine B was carried out. Compounds 20 and 25 were isolated from *Dendrobium* for the first time, and compounds 5, 6, 14, 19, 24, 26, 29, 31 were isolated from *Dendrobium wardianum* for the first time.

Key words: *Dendrobium wardianum* Warner; racemate; gigantol; 5,7'-dihydrochromone; dendrocandine B; balanophonin

石斛药用历史悠久,早在《神农本草经》中就有“主伤中,除痹,下气,补五脏虚劳、羸瘦,强阴。久服,厚肠胃、轻身延年。”的记载。目前供作药用的石斛属植物约有 30 种。近几十年来,中外学者已经对 50 余种石斛属植物的化学成分、药理作用和临床应用进行了研究,发现石斛具有抗肿瘤、免疫调节、抗氧化、治疗白内障、抗血小板聚集、抗糖尿病等药理活性,化学结构类型有倍半萜类、联苲类、菲类、茛酮类、黄酮类、苯丙素类、甾体、多糖等,且不同种石斛之间的化学成分差异较大^[1]。

大苞鞘石斛 *Dendrobium wardianum* Warner 为兰科石斛属草本植物,俗称腾冲石斛,在我国主产于云南省东南部至西部,在国外的印度、缅甸、不丹等地也有分布^[2]。其茎可入药,有益胃生津滋阴清热等功效;花色鲜艳,气味芳香具有较高的观赏价值,故有“四大观赏洋花”之称^[3]。所含化学成分主要类型涉及倍半萜类、联苲类、菲类、茛酮类、黄酮类、苯丙素类、甾体、多糖等^[4-5]。迄今为止,对大苞鞘石斛化学成分及活性研究并不多见,为进一步阐明大苞鞘石斛酚类的化学成分及药用价值,本实验对产自云南省龙陵县的大苞鞘石斛茎 95%乙醇提取物进行系统的化学成分研究,从中分离得到 30 个酚类化合物,分别鉴定为 4-羟基-3,3',5'-三甲氧基联苲 (aloifol, 1)、denbinobine (2)、柚皮素 (naringenin, 3)、3,3'-二羟基-5,5'-二甲氧基联苲 (3,3'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybibenzyl, 4)、3,4'-二羟基-5-甲氧基联苲 (gigantol, 5)、5,7-二羟基色原酮 (5,7'-dihydrochromone, 6)、dihydrotricin (7)、4,5-二羟基-3,7-二甲氧基-9,10-二氢菲 (4,5-dihydroxy-3,7-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene, 8)、1,4,7-三羟基-5-甲氧基茛酮 (dendroflorin, 9)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯 (dihydroconiferyl dihydro-*p*-coumarate, 10)、4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苲 (4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybibenzyl, 11)、

(+)-丁香脂 [(+)-episingaresinol, 12]、(+)-杜仲树脂酚 [(+)-hydroxymedioresinol, 13]、*N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺 (*N-trans*-cinnamoyltyramine, 14)、丁香酸 (syringic acid, 15)、二氢松柏醇 (dihydroconiferyl alcohol, 16)、苜蓿素 (tricin, 17)、3,5,4'-三羟基-3'-甲氧基联苲 (3,5,4'-trihydroxy-3'-methoxybibenzyl, 18)、*threo*-7-*O*-ethyl-9-*O*-(4-hydroxyphenyl)propionyl-guaiacylglycerol (19)、balanophonin (20)、 ω -hydroxypropioguaiacone (21)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 22)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propan-1-one (23)、(-)-铁皮石斛素 B [(-)-dendrocandine B, 24]、(+)-铁皮石斛素 B [(+)-dendrocandine B, 25]、dendrowillol A (26)、香草醛 (vanillin, 27)、dihydro-*p*-cinnamic acid (28)、*p*-hydroxyphenethyl *trans*-ferulate (29)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxy-benzonic acid, 30)、对羟基肉桂酸 [(*E*)-*p*-hydroxy-cinnamic acid, 31]。首次获得了铁皮石斛素 B 的单晶并通过 X-ray 单晶衍射发现其为 1 对外消旋体,确定了其绝对构型分别为 2*S*, 3*S* 和 2*R*, 3*R*, 并对铁皮石斛素 B 进行了手性拆分。化合物 20、25 首次从石斛属植物中分离得到,化合物 5、6、14、19、24、26、29、31 均为首次从大苞鞘石斛中分离得到。

1 仪器与材料

Avance III 400 MHz、Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司) 测定, TMS 为内标; 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司); D8 Quest X 射线单晶衍射仪 (德国 Bruker 公司); Autopol VI 旋光仪 (德国鲁道夫公司); Agilent UPLC/Q-ToF 液质联用仪 (美国 Agilent 公司); SIL-20A 色谱仪 (日本岛津公司), 半制备手性色谱柱 Chiral Pak IC (250 mm×10 mm, 5 μ m); 薄层色谱硅胶 200~300 目柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 凝胶柱色谱 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 高效液相色谱仪所用试剂

均为色谱纯,其他为分析纯;显色剂为 10%硫酸-乙醇溶液(105 ℃加热显色)、碘蒸气、在紫外灯 254 nm 或 365 nm 处观察荧光。

大苞鞘石斛样品购自云南省保山市龙陵县,经贵州中医药大学吴之坤副教授鉴定为大苞鞘石斛 *D. wardianum* Warner, 样品标本(Zsh-7)保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

将 50 kg 大苞鞘石斛鲜品切段晾干得到 7.5 kg, 用 95%工业乙醇回流提取 4 次,每次 2 h,回收乙醇,得到 700 g 浸膏用甲醇溶解过滤,将滤液部分吸附于 200 g(200~300 目)硅胶,经硅胶柱色谱氯仿-丙酮(15:1~0:1)梯度洗脱,TLC 检测合并极性相同部分,得到 6 个组分 Fr. 1~6。

Fr. 1(15 g)经反复常压正相柱色谱(200~300 目),石油醚-丙酮、氯仿-甲醇等系统洗脱,结合 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)色谱纯化得到化合物 **1**(7 mg)、**2**(5 mg)。

Fr. 2(20 g)经过 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇, 1:1)分离得到 8 个亚流分 Fr. 2-1~2-8。Fr. 2-6 经 Sephadex LH-20(甲醇)得到化合物 **3**(1.27 g)及流分 Fr. 2-6-2, Fr. 2-6-2 通过硅胶制备板,石油醚-醋酸乙酯(1:1)洗脱得到化合物 **10**(6 mg)、**11**(3 mg)。Fr. 2-7 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)分为 3 个流分 Fr. 2-7-1~2-7-3,反复硅胶柱色谱 Sephadex LH-20 氯仿-甲醇(1:1)分离纯化得到化合物 **4**(6 mg)、**5**(12 mg)、**6**(2 mg)、**7**(177 mg)、**8**(12 mg)、**9**(4 mg)。

Fr. 3(8 g)经 MCI 柱甲醇-水(60:40~100:0)得到 3 个亚流分。Fr. 3-1~3-3。Fr. 3-1 经 Sephadex LH-20(甲醇)得到 Fr. 3-1-1、3-1-2, Fr. 3-1-1 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮(2:1)洗脱得到化合物 **12**(6 mg) Fr. 3-1-2 通过硅胶柱色谱氯仿-甲醇(15:1~10:1)洗脱得到化合物 **13**(2 mg)、**14**(1 mg)。Fr. 3-2 经 Sephadex LH-20(甲醇)分为 2 个组分,再经过反复硅胶柱色谱得到化合物 **15**(6 mg)、**16**(5 mg)。

Fr. 4(3 g)经 MCI 柱,甲醇-水(40:60~80:20)洗脱得到 3 个亚流分,Fr. 4-1 经 Sephadex LH-20(甲醇),硅胶柱色谱(氯仿-甲醇)梯度洗脱得到化合物 **27**(3 mg)。

Fr. 5(14 g)经 MCI 柱,甲醇-水(40:60~80:

20)洗脱得到 5 个亚流分,Fr. 5-1~5-5。Fr. 5-2 经 Sephadex LH-20(甲醇)分段,再反复硅胶柱色谱得到化合物 **18**(4 mg)、**19**(11 mg)、**20**(8 mg)、**21**(1 mg)。Fr. 5-3 重结晶(甲醇)得到化合物 **17**(157 mg)。Fr. 5-4 经 Sephadex LH-20(甲醇)分段,再通过制备硅胶板(石油醚-丙酮 4:1)得到化合物 **22**(1 mg)、**23**(10 mg)。Fr. 5-5 经反复硅胶柱色谱,再经 Sephadex LH-20(甲醇)纯化重结晶得到化合物 **24**和 **25**的外消旋体混合物(37 mg)和化合物 **26**(2 mg),随后,外消旋体经手性色谱柱(二氯甲烷-甲醇 10:90, 1.5 mL/min)拆分得到化合物 **24**(8.5 mg, t_R =15 min)和 **25**(7.8 mg, t_R =16.4 min)。

Fr. 6(30 g)经 MCI 柱,甲醇-水(30:70~80:20)梯度洗脱,得到 3 个亚流分 Fr. 6-1~6-3。Fr. 6-3 经 Sephadex LH-20(甲醇),再经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(15:1~0:1)梯度洗脱得到化合物 **28**(12 mg)、**29**(7 mg)、**30**(3 mg)、**31**(3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 棕色胶状物(氯仿); ESI-MS m/z : 289 $[M+H]^+$; 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.84(1H, d, J =8.1 Hz, H-6'), 6.70(1H, dd, J =8.1, 1.9 Hz, H-5'), 6.64(1H, d, J =1.9 Hz, H-2'), 6.34(2H, d, J =2.3 Hz, H-2, 6), 6.31(1H, s, H-4'), 3.85(3H, s, 3'-OMe), 3.76(6H, s, 3, 5'-OMe), 2.83(4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.8(s, C-3, 5), 146.4(s, C-3'), 144.3(s, C-1), 143.9(s, C-4'), 133.8(s, C-1'), 121.1(d, C-6'), 114.3(d, C-5'), 111.1(d, C-2'), 106.7(d, C-2, 6), 98.0(d, C-4), 56.0(s, 3'-OMe), 55.4(s, 3, 5-OMe), 38.7(t, C- α'), 37.5(t, C- α)。以上核磁数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物 **1** 为 4-羟基-3,3',5'-三甲氧基联苕。

化合物 **2**: 棕黑色颗粒(氯仿); ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$; 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.12(1H, d, J =8.6 Hz, H-10), 8.07(1H, d, J =8.6 Hz, H-9), 6.93(1H, d, J =2.7 Hz, H-6), 6.82(1H, d, J =2.7 Hz, H-8), 6.15(1H, s, H-2), 3.96(3H, s, 3-OMe), 3.93(3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 186.6(s, C-4), 184.5(s, C-1), 161.3(s, C-3), 160.9(s, C-7), 156.4(s, C-5), 140.0(s, C-4a), 137.5(d, C-9), 132.5(s, C-10a), 128.7(s, C-8a), 122.7(d, C-10), 117.3(s, C-4b), 108.8(d, C-6), 107.4(d, C-2), 101.9(d, C-8), 57.0(q, 3-OMe), 55.6(q, 7-OMe)。以上核磁数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物 **2** 为 denbinobine。

化合物 **3**: 无色细针晶 (丙酮); ESI-MS m/z : 273 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.37 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.94 (2H, d, $J=4.8$ Hz, H-6, 8), 5.41 (1H, d, $J=12.9$ Hz, H-2), 3.14 (1H, dd, $J=17.1, 12.9$ Hz, H-3a), 2.69 (1H, dd, $J=17.1, 3.0$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 196.6 (s, C-4), 168.6 (s, C-7), 165.0 (s, C-5), 164.2 (s, C-9), 158.5 (s, C-4'), 130.7 (s, C-1'), 128.9 (d, C-2', 6'), 116.0 (d, C-3', 5'), 102.6 (s, C-10), 96.9 (d, C-6), 96.1 (d, C-8), 79.7 (d, C-2), 43.47 (t, C-3)。以上核磁数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为柚皮素。

化合物 **4**: 棕色胶状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.32 (1H, brs, H-2), 6.25 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-4, 6), 3.84 (3H, s, 3'-OMe), 3.75 (3H, s, 3-OMe), 2.81 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.9 (s, C-3), 156.6 (s, C-5), 146.3 (s, C-3'), 144.6 (s, C-1), 143.8 (s, C-4'), 133.7 (s, C-1'), 121.0 (d, C-6'), 114.2 (d, C-5'), 111.2 (d, C-2'), 108.1 (d, C-6), 106.9 (d, C-2), 99.1 (d, C-4), 55.9 (s, 3'-OMe), 55.3 (s, 3-OMe), 38.4 (t, C- α), 37.3 (t, C- α')。以上核磁数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苳。

化合物 **5**: 棕色胶状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 245 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.04 (2H, d, $J=8.4$ Hz, 2', 6'), 6.74 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, brs, H-2), 6.29 (1H, brs, H-6), 6.24 (1H, brs, H-4), 3.70 (3H, s, 5-OMe), 2.76 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 161.8 (s, C-5), 159.2 (s, C-3), 156.3 (s, 4'), 145.1 (s, C-1), 133.4 (s, C-1), 130.0 (d, C-2', 6'), 115.8 (d, C-3', 5'), 108.8 (d, C-2), 106.2 (d, C-6), 99.7 (d, C-4), 55.2 (s, 5-OMe), 39.1 (t, C- α), 37.5 (t, C- α')。以上核磁数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 3,4'-二羟基-5-甲氧基联苳。

化合物 **6**: 褐色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 179 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.91 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-2), 6.27 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.08 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 182.0 (s, C-4), 168.0 (s, C-7), 163.1 (s, C-5), 159.4 (d, C-9), 157.0 (d, C-2), 111.4 (d, C-3), 105.4 (s, C-10), 100.5 (d, C-6),

95.2 (d, C-8)。以上核磁数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 5,7-二羟基色原酮。

化合物 **7**: 淡黄色羽状结晶 (丙酮); ESI-MS m/z : 333 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 6.87 (2H, s, H-2', 6'), 5.98 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.96 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 5.42 (1H, dd, $J=13.1, 3.0$ Hz, H-2), 3.86 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.23 (1H, dd, $J=17.2, 13.1$ Hz, H-3a), 2.73 (1H, dd, $J=17.2, 3.0$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 197.3 (s, C-4), 167.4 (s, C-7), 165.3 (s, C-5), 164.3 (s, C-9), 148.7 (s, C-3', 5'), 137.2 (s, C-4'), 130.2 (s, C-1'), 105.3 (d, C-2', 6'), 103.1 (s, C-10), 96.8 (d, C-6), 95.9 (d, C-8), 80.5 (d, C-2), 56.7 (q, 3', 5'-OMe), 43.7 (t, C-3)。以上核磁数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 dihydrotricin。

化合物 **8**: 棕色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 273 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.80 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-7), 6.77 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-1), 6.41 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-3), 3.86 (3H, s, 2-OMe), 3.77 (3H, s, 6-OMe), 2.59 (4H, m, H-9, 10); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 161.2 (s, C-2), 155.6 (s, C-4), 148.7 (s, C-5), 143.9 (s, C-6), 142.2 (s, C-10a), 133.8 (s, C-8a), 122.2 (d, C-8), 120.1 (s, C-4b), 115.2 (d, C-7), 110.3 (s, C-4a), 107.6 (d, C-1), 102.6 (d, C-3), 56.6 (q, 2-OMe), 55.6 (q, 6-OMe), 32.4 (t, C-9), 31.4 (t, C-10)。以上核磁数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 4,5-二羟基-3,7-二甲氧基-9,10-二氢菲。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 259 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.80 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3), 6.71 (1H, s, H-8), 6.62 (1H, s, H-6), 6.52 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-2), 4.01 (3H, s, 5-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 195.8 (s, C-9), 162.4 (s, C-7), 154.4 (s, C-5), 153.7 (s, C-1), 145.1 (s, C-4), 138.2 (s, C-8a), 129.1 (d, C-3), 125.5 (s, C-4a), 122.0 (s, C-4b), 120.2 (d, C-2), 118.3 (s, C-9a), 106.3 (d, C-6), 106.1 (d, C-8), 57.4 (s, 5-OMe)。以上核磁数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 1,4,7-三羟基-5-甲氧基茱萸酮。

化合物 **10**: 无色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.02 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.71 (1H, brs, H-2), 6.70 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.68 (1H, d, $J=8.0$

Hz, H-5), 6.57 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 4.03 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OMe), 2.80 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 2.55 (4H, m, H-7, 8'), 1.89 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 174.9 (s, C-9'), 156.8 (s, C-4'), 148.8 (s, C-3), 145.6 (s, C-4), 134.1 (s, C-1), 132.6 (s, C-1'), 130.2 (d, C-2', 6'), 121.8 (d, C-6), 116.2 (d, C-3', 5'), 116.1 (d, C-5), 113.0 (d, C-2), 64.8 (t, C-9), 56.3 (q, 3-OMe), 37.2 (t, C-8'), 32.2 (t, C-7), 31.6 (t, C-8), 31.2 (t, C-7')。以上核磁数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯。

化合物 **11**: 褐色颗粒 (甲醇); ESI-MS m/z : 275 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (2H, s, H-2, 6), 3.77 (6H, s, 3, 5-OMe), 2.77 (4H, s, H- α , α'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 156.7 (s, C-4'), 149.0 (s, C-3, 5), 134.0 (s, C-1), 130.5 (C-1', 2', 6', 4), 115.9 (d, C-3', 5'), 106.8 (d, C-2, 6), 56.6 (s, 3, 5-OMe), 39.5 (t, C- α), 38.5 (s, C- α')。以上核磁数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 4,4'-二羟基-3,5-二甲氧基联苳。

化合物 **12**: 无色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 419 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.67 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.73 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-4, 8), 4.28 (4H, m, H-2, 6), 3.85 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OMe), 3.15 (2H, m, H-1, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 149.4 (s, C-3', 5', 3'', 5''), 136.2 (s, C-4', 4''), 133.1 (s, C-1', 1''), 105.6 (d, C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (s, C-2, 6), 72.7 (t, C-4, 8), 56.8 (q, 3', 5', 3'', 5''-OMe), 55.5 (d, C-1, 5)。以上核磁数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-丁香脂。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 387 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, m, H-9, 9'), 3.88 (2H, m, H-9, 9'), 3.86 (3H, s, 3-OMe), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 149.3 (s, C-3', 5'), 149.1 (s, C-3), 147.5 (s, C-4), 136.2 (s, C-4'), 133.7 (s, C-1), 133.1 (s, C-1'), 120.0 (d, C-6), 116.0 (d, C-5), 110.9 (d, C-2), 104.5 (d, C-2', 6'), 87.6 (d, C-7), 87.5 (d, C-7'), 72.7 (t, C-9), 72.6 (t, C-9'), 56.8 (q, 3', 5'-OMe), 56.4 (q,

3-OMe), 55.5 (d, C-8), 55.3 (d, C-8')。以上核磁数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 (+)-杜仲树脂酚。

化合物 **14**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 269 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.53 (2H, m, H-2', 6'), 7.37 (3H, m, H-3'~5'), 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.58 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 3.48 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8), 2.77 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 168.6 (s, C-9), 157.0 (s, C-4), 141.6 (d, C-7'), 136.3 (s, C-1'), 131.2 (s, C-1), 130.8 (d, C-2, 6), 130.7 (d, C-3', 5'), 129.9 (d, C-4'), 128.8 (d, C-2', 6'), 121.8 (d, C-8'), 116.2 (d, C-3, 5), 42.5 (t, C-8), 35.7 (t, C-7)。以上核磁数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 *N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **15**: 无色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.23 (2H, s, H-2, 6), 3.92 (6H, s, 3, 5-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 193.1 (s, C-7), 149.7 (s, C-3, 5), 143.4 (s, C-4), 129.3 (s, C-1), 108.4 (d, C-2, 6), 56.9 (s, 3, 5-OMe)。以上核磁数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为丁香酸。

化合物 **16**: 无色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.84 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.67 (1H, dd, $J = 7.7, 1.9$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 3-OMe), 3.67 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-9), 2.63 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 1.87 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Methanol- d_4) δ : 146.3 (s, C-3), 143.6 (s, C-4), 133.6 (s, C-1), 120.8 (d, C-6), 114.2 (d, C-5), 110.9 (d, C-2), 62.5 (t, C-9), 55.8 (q, 3-OMe), 34.4 (t, C-7), 31.7 (t, C-8)。以上核磁数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为二氢松柏醇。

化合物 **17**: 黄色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.24 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.95 (6H, s, 3', 5'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 183.8 (s, C-4), 166.1 (s, C-2), 166.0 (s, C-7), 163.2 (s, C-5), 159.4 (s, C-9), 149.6 (s, C-3', 5'), 140.1 (s, C-4'), 122.6 (s, C-1'), 105.2 (d, C-2', 6'), 104.5 (s, C-10), 104.5 (d, C-3) 100.1 (d, C-6), 95.1 (d, C-8), 57.0 (q, 3', 5'-OMe)。

以上核磁数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **17** 为苜蓿素。

化合物 **18**: 黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 259 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.68 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.12 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-2, 6), 6.09 (1H, t, $J=2.2$ Hz, H-4), 3.78 (3H, s, 3'-OMe), 2.74 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 159.1 (s, C-3, 5), 148.5 (s, C-3'), 145.3 (s, C-1, 4'), 134.6 (s, C-1'), 121.6 (s, C-6'), 115.8 (d, C-5'), 113.1 (d, C-2'), 107.9 (d, C-2, 6), 100.9 (d, C-4), 39.3 (t, C- α), 38.3 (t, C- α'), 56.1 (q, 3'-OMe)。以上核磁数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为 3,5,4'-三羟基-3'-甲氧基联苳。

化合物 **19**: 淡黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 389 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.01 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.68 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.65 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 4.14 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7), 3.99 (1H, dd, $J=11.0, 3.4$ Hz, H-9 β), 3.82 (3H, s, 3-OMe), 3.81 (1H, m, H-8), 3.78 (1H, dd, $J=11.0, 5.9$ Hz, H-9 α), 3.39 (2H, m, H-10), 2.79 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-7'), 2.56 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-8'), 1.15 (3H, td, $J=7.0, 1.0$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 174.6 (s, C-9'), 156.8 (s, C-4'), 149.1 (s, C-3), 147.5 (s, C-4), 132.7 (s, C-1'), 131.5 (s, C-1), 130.2 (d, C-2', 6'), 121.4 (d, C-6), 116.2 (s, C-3', 5'), 116.0 (d, C-5), 111.7 (d, C-2), 83.8 (d, C-7), 74.1 (d, C-8), 66.4 (t, C-9), 65.2 (t, C-10), 56.3 (q, 3-OMe), 37.0 (t, C-8'), 31.0 (t, C-7'), 15.5 (q, C-11)。以上核磁数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **19** 为 *threo*-7-*O*-ethyl-9-*O*-(4-hydroxyphenyl) propionyl-guaiacylglycerol。

化合物 **20**: 黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 357 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 9.59 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-9'), 7.63 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-7'), 7.30 (1H, s, H-6'), 7.24 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.84 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.70 (1H, dd, $J=15.7, 7.8$ Hz, H-8'), 5.62 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7), 3.92 (3H, s, 3'-OMe), 3.86 (2H, m, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OMe), 3.57 (1H, q, $J=6.1$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 196.0 (d, C-9'), 155.9 (d, C-7'),

152.8 (s, C-4'), 133.7 (s, C-5'), 131.1 (s, C-1), 129.4 (s, C-1'), 126.9 (d, C-8'), 119.8 (d, C-6), 119.6 (d, C-6'), 116.1 (d, C-5), 114.1 (d, C-2'), 110.4 (d, C-2), 89.9 (d, C-7), 64.4 (t, C-9), 56.6 (q, 3'-OMe), 56.2 (q, 3-OMe), 54.5 (d, C-8)。以上核磁数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **20** 为 balanophonin。

化合物 **21**: 黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.57 (1H, dd, $J=8.3, 2.1$ Hz, H-6), 7.53 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 6.83 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 3.94 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-9), 3.90 (3H, s, 3-OMe), 3.16 (2H, t, $J=6.3$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 199.6 (s, C-7), 155.2 (s, C-3), 149.5 (s, C-4), 129.7 (s, C-1), 125.0 (d, C-6), 116.1 (d, C-5), 111.7 (d, C-2), 59.0 (t, C-9), 56.2 (s, 3-OMe), 41.6 (t, C-8)。以上核磁数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **21** 为 ω -hydroxy-propioguaiacone。

化合物 **22**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 123 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 9.75 (1H, s, H-7), 7.77 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 6.90 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 193.2 (d, C-7), 165.8 (s, C-1), 133.5 (d, C-3, 5), 130.0 (s, C-4), 117.0 (d, C-2, 6)。以上核磁数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **22** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **23**: 淡黄色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.95 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-9), 3.90 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.18 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 199.7 (s, C-7), 149.1 (s, C-3, 5), 142.5 (s, C-4), 129.0 (s, C-1), 107.2 (d, C-2, 6), 58.9 (t, C-9), 56.8 (q, 3, 5-OMe), 41.6 (t, C-8)。以上核磁数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **23** 为 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propan-1-one。

化合物 **24** 和 **25**: 无色针晶 (氯仿); ESI-MS m/z : 357 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.10 (2H, d, $J=8.7$ 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, brs, H-2), 5.61 (1H, brs, H-6), 4.95 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-7''), 3.99 (1H, m, H-8''), 3.91 (6H, s, 3'', 5''-OMe), 3.85 (3H, s, 5-OMe), 3.79 (1H, s, 4'-OMe), 3.56 (1H, dd, $J=12.0, 3.0$ Hz, H-9''), 2.82 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.0 (s, C-4'), 148.5 (s, C-5), 147.4 (s, C-

5''), 144.2 (s, C-3), 135.4 (s, C-1), 134.6 (s, C-4''), 133.9 (s, C-1'), 131.14 (s, C-4), 129.51 (d, C-6'), 127.48 (s, C-1''), 113.90 (d, C-3', 5'), 109.6 (d, C-2), 104.9 (d, C-2''), 104.2 (d, C-6''), 78.4 (d, C-8''), 61.7 (t, C-9''), 56.5 (q, 3'', 5''-OMe), 56.2 (q, 5-OMe), 55.4 (q, 4'-OMe), 38.1 (t, C- α), 37.1 (t, C- α')。以上核磁数据与文献报道一致^[29], 故化合物 **24** 和 **25** 的混合物鉴定为铁皮石斛素 B, X-ray 单晶衍射 (图 1) 确定了化合物 **24** 和 **25** 为 1 对外消旋体, $[\alpha]_D^{25} -0.67^\circ$ (c 0.17, MeOH), 绝对构型分别为 2*S*, 3*S* 和 2*R*, 3*R*。经手性拆分后得到化合物 **24** 和 **25**。

化合物 **24**: $[\alpha]_D^{20.0} -18.21^\circ$ (c 0.85, MeOH)。化合物 **25**: $[\alpha]_D^{20.0} +18.59^\circ$ (c 0.78, MeOH)。单晶数据为: $M = 482.51$, $a = 11.458\ 6\ (11)\ \text{\AA}$ ($1\ \text{\AA} = 0.1\ \text{nm}$), $b = 8.636\ 4\ (9)\ \text{\AA}$, $c = 24.873\ (2)\ \text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.681\ (4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2\ 410.5(4)\ \text{\AA}^3$, $T = 150\ (2)\ \text{K}$, 空间群为 $P1211$, $Z = 4$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 0.810\ \text{mm}^{-1}$, 晶体尺寸 $(0.220 \times 0.200 \times 0.050)\ \text{mm}^3$ 。晶体数据在 D8 Quest 型 X 射线单晶衍射仪 (铜靶) 上测定, 总衍射次数 17 352, 其中观测到 7 228 次, $[I > 2\sigma(I)]: R_1 = 0.095\ 0$, $wR(F^2) = 0.228\ 0$, Flack 参数为 0.07 (17)。

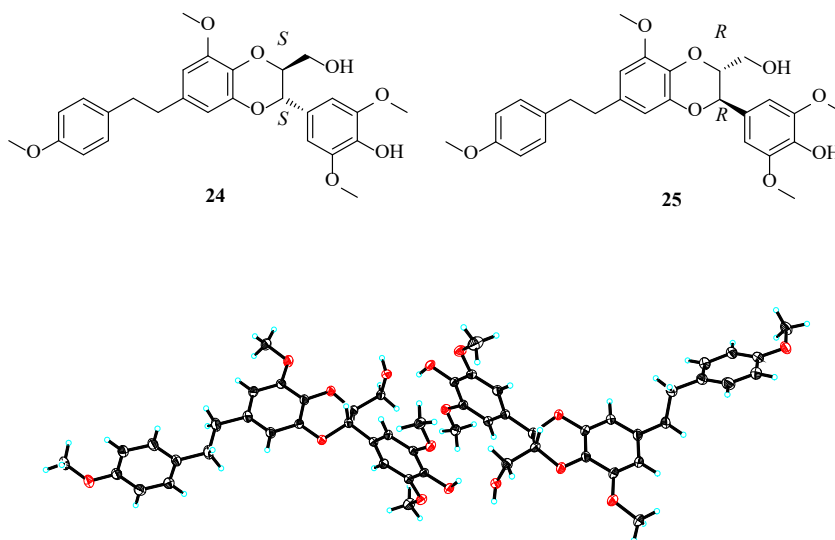


图 1 化合物 **24** 和 **25** 的化学结构和 X 射线单晶衍射图

Fig. 1 Chemical structures and X-ray single crystal diffraction patterns of compounds **24** and **25**

化合物 **26**: 白色粉末 (氯仿); ESI-MS m/z : 483 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (2H, d, $J = 8.3\ \text{Hz}$, H-8, 12), 7.16 (2H, s, H-3', 5'), 6.98 (2H, d, $J = 8.3\ \text{Hz}$, H-9, 11), 6.84 (1H, d, $J = 1.9\ \text{Hz}$, H-5), 6.63 (1H, d, $J = 1.9\ \text{Hz}$, H-3), 5.50 (1H, d, $J = 8.0\ \text{Hz}$, H-7'), 4.35 (1H, m, H-8'), 4.26 (1H, d, $J = 12.7\ \text{Hz}$, H-9'a), 3.93 (1H, dd, $J = 12.7, 3.5\ \text{Hz}$, H-9'b), 3.85 (3H, s, 2-OMe), 3.81 (6H, d, $J = 1.0\ \text{Hz}$, 2', 6'-OMe), 3.67 (3H, s, 11-OMe), 2.96 (4H, m, H-13, 14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 158.8 (s, C-10), 150.5 (s, C-2), 149.7 (s, C-2', 6'), 145.5 (s, C-6), 138.5 (s, C-1'), 134.7 (s, C-7), 134.6 (s, C-4), 132.9 (s, C-1), 130.2 (d, C-8, 12), 128.0 (s, C-4'), 114.6 (d, C-9, 11), 110.4 (d, C-5), 106.4 (d, C-3', 5'), 105.9 (d, C-3), 80.1 (d, C-8'), 61.7 (t, C-9'), 56.7 (q, 2', 6'-OMe), 56.2 (q, 2-OMe), 55.4 (q, 10-OMe), 38.5 (t, C-13), 37.6 (t, C-14)。以上核磁数据与文

献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **26** 为 dendrowillol A。

化合物 **27**: 淡黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 151 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 9.76 (1H, s, H-7), 7.45 (1H, d, $J = 1.9\ \text{Hz}$, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 7.9, 1.9\ \text{Hz}$, H-6), 6.95 (1H, d, $J = 7.9\ \text{Hz}$, H-5), 3.93 (3H, s, 7-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 193.0 (d, C-7), 154.9 (s, C-4), 149.8 (s, C-3), 130.8 (s, C-1), 128.1 (s, C-6), 111.4 (d, C-2, 5), 56.5 (q, 7-OMe)。以上核磁数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **27** 为香草醛。

化合物 **28**: 黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 179 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.01 (2H, d, $J = 8.5\ \text{Hz}$, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.5\ \text{Hz}$, H-3, 5), 3.64 (3H, s, 4-OMe), 2.82 (2H, t, $J = 7.6\ \text{Hz}$, H-7), 2.57 (2H, t, $J = 7.6\ \text{Hz}$, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 175.3 (s, C-9), 156.8 (s, C-4),

132.7 (s, C-1), 130.2 (d, C-2, 6), 116.2 (d, C-3, 5), 51.8 (q, 4-OMe), 37.0 (t, C-8), 31.1 (t, C-7)。以上核磁数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **28** 为 dihydro-*p*-cinnamic acid。

化合物 **29**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 313 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.43 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 7.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.71 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, 3-OMe), 3.46 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 2.75 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2''); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 169.2 (s, C-9), 156.9 (s, C-4'), 149.8 (s, C-4), 149.3 (s, C-3), 142.0 (d, C-7), 131.3 (s, C-1'), 130.7 (d, C-2'), 128.2 (s, C-1), 123.2 (d, C-6), 118.7 (d, C-8), 116.4 (d, C-5), 116.2 (d, C-3'), 111.5 (d, C-2), 56.3 (q, 3-OMe), 42.5 (t, C-1''), 35.7 (t, C-2'')。以上核磁数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **29** 为 *p*-hydroxyphenethyl *trans*-ferulate。

化合物 **30**: 无色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.85 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 170.1 (s, COOH), 163.3 (s, C-4), 133.0 (d, C-2, 6), 122.6 (s, C-1), 116.0 (d, C-3, 5)。以上核磁数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **30** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **31**: 无色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 163 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 7.44 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.27 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 146.6 (s, C-1), 131.2 (d, C-2, 6), 116.9 (d, C-3, 5), 161.1 (s, C-4), 127.5 (d, C-7), 115.9 (d, C-8), 171.4 (s, C-9)。以上核磁数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **31** 为反式对羟基肉桂酸。

4 讨论

本研究从大苞鞘石斛茎 95%乙醇提取物中分离鉴定了 31 个酚类化合物, 化合物 **5**、**6**、**14**、**19**、**24**、**26**、**29**、**31** 首次从大苞鞘石斛中分离得到, 类型涉及联苳、菲、黄酮、苯丙素、茛酮类等, 均为药用石斛的特征性成分。石斛属植物是联苳类化合物的重要来源, 相关研究表明石斛联苳类化合物具有抗衰老的活性并且是通过活性氧 (reactive oxygen

species, ROS) 介导的含锰离子的超氧化物歧化酶/去乙酰化酶 3 (Mn-SOD/SIRT3) 途径实现的^[36], Charoenrungruang 等^[37]研究发现石斛联苳类化合物具有通过线粒体依赖性途径诱导肺癌细胞凋亡的能力。石斛属植物中的菲类化学成分具有显著的抗炎和抗肿瘤活性, 在白血病、乳腺癌、肺癌等疾病的治疗方面有着较好的应用潜力^[5,38]。邵尉^[39]研究发现铁皮石斛花、叶、茎中均富含黄酮类成分且有较好的抗氧化活性。由此说明大苞鞘石斛也有一定的药用研究价值。本研究结果进一步阐明了大苞鞘石斛的化学成分, 为其药用价值的研究提供了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Yang W J, Chen D W, Ji Q L, *et al.* Molecular mechanisms underlying the anticancer property of *Dendrobium* in various systems of the human body: A review [J]. *Biomed Pharmacother*, 2023, 165: 115223-115223.
- [2] 李安华, 周志宏, 沈妍, 等. 大苞鞘石斛化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2012, 24(4): 479-480.
- [3] 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, 19: 99.
- [4] Fan W W, Yang D, Cheng Z Q, *et al.* Ten picrotoxane-type sesquiterpenoids from the stems of *Dendrobium wardianum* Warner [J]. *Phytochemistry*, 2021, 190: 112858.
- [5] 李静娟, 任福才, 胡江苗, 等. 大苞鞘石斛化学成分及细胞毒活性研究 [J]. *中草药*, 2020, 51(7): 1819-1824.
- [6] 孙佳玮, 刘继梅, 陈日道, 等. 杯鞘石斛中联苳类化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2020, 45(20): 4929-4937.
- [7] Lin T H, Chang S J, Chen C C, *et al.* Two phenanthraquinones from *Dendrobium moniliforme* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1084-1086.
- [8] 肖文琳, 陈文豪, 宋小平, 等. 薛荔茎化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2015, 37(8): 1734-1737.
- [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] Zhang C, Liu S, Yang L, *et al.* Sesquiterpene amino ether and cytotoxic phenols from *Dendrobium wardianum* Warner [J]. *Fitoterapia*, 2017, 122: 76-79.
- [11] Behery F A A, Naeem Z E M, Maatooq G T, *et al.* A novel antioxidant phenanthrenoid dimer from *Juncus acutus* L. [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(2): 155-163.
- [12] 张文超, 吴素英, 张梦蛟, 等. 白花泡桐果皮和花芽的化学成分研究 [J]. *食品与药品*, 2023, 25(1): 5-12.
- [13] Wu L, Lu Y, Ding Y, *et al.* Four new compounds from *Dendrobium devonianum* [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(15):

- 2160-2168.
- [14] Fan C, Wang W, Wang Y, *et al.* Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(8): 1255-1258.
- [15] 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.
- [16] 任刚, 陈优婷, 叶金宝, 等. 铁皮石斛叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(14): 3637-3644.
- [17] 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.
- [18] 王颖超, 姚铁, 王嘉欣, 等. 苍耳子化学成分分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2022, 32(3): 208-216.
- [19] 成蕾, 陈志有, 尚志梅, 等. 重唇石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3126-3130.
- [20] 黄婉凤, 何佳, 张琛伟, 等. 救必应中 2 个新的咖啡酸半萜酯 [J]. 中草药, 2023, 54(8): 2365-2372.
- [21] 李艳芝, 华会明, 李达翎, 等. 高山三尖杉枝叶的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2023, 54(18): 5846-5854.
- [22] 彭谷, 黄娟, 周应军, 等. 水葱化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 4902-4906.
- [23] 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.
- [24] Ma R J, Yang L, Bai X, *et al.* Phenolic constituents with antioxidative, tyrosinase inhibitory and anti-aging activities from *Dendrobium loddigesii* Rolfe [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2019, 9(5): 329-336.
- [25] 李玉洁, 唐浩轩, 李娟, 等. 红树植物瓶花木枝叶中化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5677-5682.
- [26] 刘梦曦, 崔铁达, 邓博文, 等. 铁皮石斛化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2018, 35(9): 739-743.
- [27] Mahmoud A A, Hasan I T, Ethar F K, *et al.* Chemical constituents of the aerial parts of *Salvia judaica* Boiss from Jordan [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 34(20): 2981-2985.
- [28] 刘遂库, 确生, 程伟, 等. 藏飞廉中酚酸类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(14): 2334-2337.
- [29] 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.
- [30] Yang M, Zhang Y, Chen L J, *et al.* A new (propylphenyl)bibenzyl derivative from *Dendrobium williamsonii* [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 32(14): 1699-1705.
- [31] 段洁, 李巍, 胡旭佳, 等. 九子参化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530.
- [32] 周宇娟, 王俊豪, 薛亚甫, 等. 铁皮石斛醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(17): 5218-5225.
- [33] Darwish F M M, Reinecke M G. Ecdysteroids and other constituents from *Sida spinosa* L. [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(8): 1179-1184.
- [34] 冯小路, 辛海量, 张磊, 等. 野西瓜化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2009, 40(S1): 106-108.
- [35] 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.
- [36] Chen D K, Shao H Y, Yang L, *et al.* The bibenzyl derivatives of *Dendrobium officinale* prevent UV-B irradiation induced photoaging via SIRT3 [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2022, 12(1): 1.
- [37] Charoenrungruang S, Chanvorachote P, Sritularak B, *et al.* Gigantol, a bibenzyl from *Dendrobium draconis*, inhibits the migratory behavior of non-small cell lung cancer cells [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(6): 1359-1366.
- [38] 李潇, 柳航, 周琳, 等. 石斛属菲类成分及其药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2023, 46(10): 2270-2276.
- [39] 邵尉. 铁皮石斛含量检测及其茎、叶、花多糖和黄酮类成分抗氧化活性研究 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2018.

[责任编辑 王文倩]