

• 化学成分 •

赤水金钗石斛中 2 个新化学成分

张俊阳^{1,2}, 杨 梦^{1,2}, 郝志友^{1,2}, 王小兰^{1,2}, 刘志霞⁴, 马旭东^{1,2}, 肖超远^{1,2}, 郑晓珂^{1,2}, 冯卫生^{1,2,3*}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046
2. 河南省中药开发工程技术研究中心, 河南 郑州 450046
3. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046
4. 赤水芝绿金钗石斛生态园开发有限公司, 贵州 遵义 564700

摘要: 目的 研究赤水金钗石斛 *Dendrobium nobile* 的化学成分。方法 采用硅胶、Toyopearl HW-40C 以及半制备液相等方法和手段进行系统的化学成分研究, 通过 HRESIMS、NMR、IR、UV 等波谱学方法进行结构鉴定。结果 从金钗石斛 95% 乙醇提取物的正丁醇部位分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 6,7-二甲基-1-[(2*S*,3*R*,4*R*)-2,3,5-三羟基-4-β-*D*-葡萄糖]-1,4-二氢喹啉-2,3-二酮 (1)、2-苯乙基 3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-β-*D*-葡萄糖苷 (2)、diospyrososide (3)、苄基-β-*D*-葡萄糖苷 (4)、淫羊藿次苷 D₂ (5)、2-methoxyphenyl-β-*D*-glucopyranoside (6)。结论 化合物 1 为 1 个新的生物碱类化合物, 2 为 1 个新的苯乙醇苷类化合物, 分别命名为金钗石斛碱 A1 (1) 和金钗石斛苷 A1 (2); 化合物 3~6 均为首次从金钗石斛中分离得到。

关键词: 金钗石斛; 生物碱; 糖苷; 金钗石斛碱 A1; 金钗石斛苷 A1; 苄基-β-*D*-葡萄糖苷; 淫羊藿次苷 D₂

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)05-1597-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.05.001

Two new compounds from Chishui *Dendrobium nobile*

ZHANG Junyang^{1,2}, YANG Meng^{1,2}, HAO Zhiyou^{1,2}, WANG Xiaolan^{1,2}, LIU Zhixia⁴, MA Xudong^{1,2}, XIAO Chaoyuan^{1,2}, ZHENG Xiaoke^{1,2}, FENG Weisheng^{1,2,3}

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China
2. The Engineering and Technology Research Center for Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China
3. Co-construction of Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases by Henan & Education Ministry, Zhengzhou 450046, China
4. Chishui Zhilü *Dendrobium* Hairpin Ecological Park Development Co., Ltd., Zunyi 564700, China

Abstract: **Objective** Study on the chemical components of Chishui *Dendrobium nobile* (Orchidaceae). **Methods** A systematic chemical study was conducted on the *n*-butanol fraction of the 95% ethanol extract of Chishui *D. nobile* using methods and techniques such as silica gel, Toyopearl HW-40C, and semi-preparative liquid chromatography, with structural identification carried out through HRESIMS, NMR, IR, UV, and other spectroscopic methods. **Results** A total of six compounds were isolated and identified as 6,7-dimethyl-1-[(2*S*,3*R*,4*R*)-2,3,5-trihydroxy-4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl]-1,4-dihydroquinoxaline-2,3-dione (1), 2-phenylethyl 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-β-*D*-glucopyranoside (2), diospyrososide (3), benzyl-β-*D*-glucoside (4), icariside D₂ (5), 2-methoxyphenyl-β-*D*-glucopyranoside (6). **Conclusion** Compound 1 was identified as a new alkaloid, named dendronobiline A1, while compound 2 was identified as a new phenylethanoid glycoside, named dendronobiside A1. Compounds 3—6 are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Dendrobium nobile* Lindl.; alkaloid; glycoside; dendronobiline A1; dendronobiside A1; benzyl-β-*D*-glucoside; icariside D₂

收稿日期: 2025-12-18

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金 ([2016]149); 河南省科技攻关项目 (212102311091)

作者简介: 张俊阳, 女, 硕士研究生, 从事中药药效物质基础与作用机制研究。E-mail: zjyy031128@163.com

*通信作者: 冯卫生, 研究员。E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 为兰科石斛属多年生草本植物, 始载于《神农本草经》^[1], 被列为“上品”, 《中国药典》2025年版记载, 其具有益胃生津、滋阴清热的功效, 临床上用于治疗胃阴不足、口干烦渴等症状。据文献报道, 金钗石斛中含有生物碱类^[2]、酚类^[3]、联苜类^[4]、倍半萜类^[5-6]、菲类^[7]、多糖等多种化学成分, 具有抗肿瘤^[8]、调节免疫、抗糖尿病、抗阿尔茨海默病、神经保护^[9]、保肝^[10]及抗氧化^[11]等多种药理作用^[12]。此外, 有研究表明金钗石斛总生物碱对大鼠后发性白内障晶状体上皮细胞的异常增生及纤维化具有明显抑制效果^[13]。金钗石斛除药用外, 亦可食用, 如煲汤、泡茶、熬粥、泡酒^[14]等。为探究其药效物质基础, 提高该植物的利用价值, 本研究对赤水金钗石斛的95%乙醇提取物进行系统的分离研究, 得到6个化合物, 分别鉴定为6,7-二甲基-1-[(2*S*,3*R*,4*R*)-2,3,5-三羟基-4-β-*D*-葡萄糖]-1,4-二氢喹噁啉-2,3-二酮 (6,7-dimethyl-1-[(2*S*,3*R*,4*R*)-2,3,5-trihydroxy-4-*O*-β-*D*-glc]-1,4-dihydroquinoxaline-2,3-dione, **1**)、2-苯乙基 3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-β-*D*-葡萄糖苷 (2-phenylethyl 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-β-*D*-glucopyranoside, **2**)、diospyrososide (**3**)、苜基-β-*D*-葡萄糖苷 (benzyl-β-*D*-glucoside, **4**)、淫羊藿次苷 D₂ (icariside D₂, **5**)、2-methoxyphenyl-β-*D*-glucopyranoside (**6**)。其中, 化合物**1**为1个新的生物碱类化合物, **2**为1个新的苯乙醇苷类化合物, 分别命名为金钗石斛碱 A1 和金钗石斛苷 A1; 化合物**3**~**6**均为首次从金钗石斛中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCEIII 500 型核磁共振仪, Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国 Bruker 公司); 岛津 LC-20T 型半制备液相色谱仪 (日本岛津公司); MCI gel CHP-20 (日本三菱化学公司); Toyopearl HW-40C (日本 TOSOH 公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂)。色谱级甲醇 (天津四友精细化工有限公司); 色谱级乙腈 (美国天地有限公司); 分析纯试剂 (天津富宇精细化工有限公司), *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐 (上海源叶生物科技有限公司), *D*-葡萄糖和 *L*-葡萄糖标品 (上海源叶生物科技有限公司), 邻甲苯异硫氰酸酯 (上海麦克林生化科技股份有限公司)。

实验用金钗石斛药材于 2023 年 9 月采自贵州赤水, 经河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为兰科石斛属植物金钗石斛 *D. nobile* Lindl. 的干燥茎,

药材标本 (20230906) 保存于河南中医药大学药学院中药化学实验室。

2 提取与分离

金钗石斛 12 kg 使用 95%乙醇加热回流提取 2 次, 减压浓缩得到总浸膏 (1.84 kg)。总浸膏加水分散后, 依次使用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到各部位萃取物。

正丁醇部位 (651.31 g) 经大孔吸附树脂柱色谱, 依次使用水及 20%、40%、60%、80%、95%乙醇进行梯度洗脱, 得到各个洗脱部位。20%乙醇部位 (165.01 g) 经硅胶柱色谱, 使用二氯甲烷-甲醇 (20 : 1~0 : 1) 进行梯度洗脱, 得到 9 个洗脱部位 20-1~20-9。组分 20-8 (18.31 g) 经 Toyopearl HW-40C 柱色谱, 使用甲醇-水 (0 : 100~100 : 0) 进行梯度洗脱, 得到 5 个组分 20-8-1~20-8-5。20-8-3 (6.21 g) 再次经 Toyopearl HW-40C 柱色谱, 使用甲醇-水 (0 : 100~100 : 0) 体系进行梯度洗脱, 得到 3 个组分 20-8-3-1~20-8-3-3。20-8-3-2 (1.45 g) 经半制备高效液相 (甲醇-水 30 : 70) 等度洗脱, 得到 6 个组分 20-8-3-2-1~20-8-3-2-6。20-8-3-2-2 (61.75 mg) 再次经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 12 : 88) 分离纯化, 得到 2 个组分 20-8-3-2-2-1~20-8-3-2-2-2。20-8-3-2-2-1 (8.61 mg) 利用制备薄层色谱, 在醋酸乙酯-乙醇-水 (5 : 1 : 1) 的条件下得到化合物 **1** (3.80 mg)。20-8-3-2-6 (217.34 mg) 经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 15 : 85) 等度洗脱, 得到 3 个组分 20-8-3-2-6-1~20-8-3-2-6-3。组分 20-8-3-2-6-1 (22.88 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 26 : 74) 分离纯化, 得到化合物 **2** (13.38 mg, $t_R=40.19$ min)。组分 20-7 (39.57 g) 经 MCI 柱色谱, 使用甲醇-水 (0 : 100~100 : 0) 进行梯度洗脱, 得到 4 个组分 20-7-1~20-7-4。20-7-2 (12.91 g) 经 Toyopearl HW-40C 柱色谱, 使用甲醇-水 (0 : 100~100 : 0) 进行梯度洗脱, 得到 3 个组分 20-7-2-1~20-7-2-3。组分 20-7-2-1 (9.19 g) 经硅胶柱色谱, 使用二氯甲烷-甲醇 (50 : 1~0 : 1) 梯度洗脱得到 8 个组分 20-7-2-1-1~20-7-2-1-8。20-7-2-1-1 (0.92 g) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 26 : 74) 等度洗脱, 得到 6 个组分 20-7-2-1-1-1~20-7-2-1-1-6。20-7-2-1-1-4 (145.19 g) 经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 18 : 82) 分离纯化, 得到 1 个组分 20-7-2-1-1-4-1。20-7-2-1-1-4-1 (14.12 mg) 再次经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 26 : 74) 等度洗脱, 得到化合物 **3** (1.41 mg, $t_R=$

20.12 min)。

醋酸乙酯部位(146.40 g)经硅胶柱色谱,使用二氯甲烷-甲醇(200:1~0:1)梯度洗脱得到5个组分E-1~E-5。E-4(45.2 g)再次经硅胶柱色谱,使用二氯甲烷-甲醇(20:1~0:1)梯度洗脱得到5个组分E-4-1~E-4-5。E-4-5(19.23 g)经 Toyopearl HW-40C 柱色谱,使用甲醇-水(60:40~100:0)进行梯度洗脱,得到7个组分E-4-5-1~E-4-5-7。E-4-5-3(5.21 g)经硅胶柱色谱,使用石油醚-醋酸乙酯(100:1~1:1)梯度洗脱得到5个组分E-4-5-3-1~E-4-5-3-5。E-4-5-3-5(3.45 g)再次经硅胶柱色谱,使用石油醚-醋酸乙酯(50:1~1:1)梯度洗脱得到6个组分E-4-5-3-5-1~E-4-5-3-5-6。E-4-5-3-5-3(2.26 g)经 Toyopearl HW-40C 柱色谱,使用甲醇-水(0:100~60:40)进行梯度洗脱,得到2个组分E-4-5-3-5-3-1~E-4-5-3-5-3-2。E-4-5-3-5-3-1(1.60 g)经半制备高效液相色谱(甲醇-水34:66)等度洗脱,得到14个组分E-4-5-3-5-3-1-1~E-4-5-3-5-3-1-14。E-4-5-3-5-3-1-1(43.15 mg)经半制备高效液相(甲醇-水8:92)等度洗脱,得到化合物5(4.33 mg, $t_R=30.81$ min)。E-4-5-3-5-4(0.64 g)经半制备高效液相色谱(乙腈-水11.5:88.5)等度洗脱,得到7个亚组分E-4-5-3-5-4-1~E-4-5-3-5-4-7。E-4-5-3-5-4-7(78.89 mg)经半制备高效液相(乙腈-水24.5:75.5)等度洗脱,得到3个亚组分E-4-5-3-5-4-7-1~E-4-5-3-5-4-7-3。E-4-5-3-5-4-7-1(39.37 mg)再次经半制备高效液相(甲醇-水16:84)分离纯化,得到化合物6(1.14 mg, $t_R=35.37$ min)。E-4-5-3-5-4-7-2(29.56 mg)经半制备高效液相(甲醇-水15.5:84.5)分离纯化,得到化合物4(5.58 mg, $t_R=41.29$ min)。

3 化合物1和2的酸水解和衍生化

化合物1和2各1 mg,分别加入2 mol/L的盐酸水溶液各3 mL,90 °C水浴条件下加热2.5 h,浓缩干燥后,向残留物中各加入1 mL蒸馏水,用等体积的醋酸乙酯萃取3次。将水层浓缩干燥得糖,将糖溶解在含有1 mg/mL L-半胱氨酸甲酯盐酸盐的吡啶中,并在60 °C的条件下水浴加热1.5 h,再加入邻甲苯异硫氰酸酯20 μ L,在60 °C水浴加热1.5 h。同样的方法得到D-葡萄糖和L-葡萄糖标准品的衍生物。通过高效液相色谱仪分析衍生产物,色谱条件:Symmetry C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μ m),流动相为乙腈-水(30:70,水中含有0.2%的三氟乙

酸),体积流量.8 mL/min。化合物1($t_R=12.8$ min)和2($t_R=12.9$ min)与D-葡萄糖标准品($t_R=12.8$ min)的保留时间基本一致(图1),确定化合物1和2中葡萄糖的绝对构型均为D型。

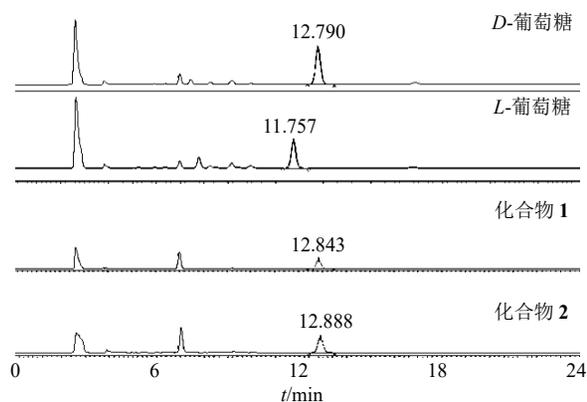


图1 化合物以及葡萄糖标准品衍生化后的 HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of compounds and glucose standard after derivatization

4 结构鉴定

化合物1:白色无定型粉末(甲醇)。 $[\alpha]_D^{20}-0.367$ (c 0.0342, CH₃OH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 214 (4.51), 321 (3.85); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 399, 3 370, 3 341, 1 682, 1 097, 1 076, 1 064, 1 037, 提示化合物中含有氨基(3 399 cm⁻¹)、羟基(3 341 cm⁻¹)和羰基(1 682 cm⁻¹); HRESIMS 图谱显示准分子离子峰 $[M+Na]^+ m/z$: 509.175 0 (计算值为509.174 2), 确定其分子式为C₂₁H₃₀N₂O₁₁, 不饱和度为8。¹H-NMR、¹³C-NMR(表1)、DEPT-135和HSQC谱图显示,化合物1的结构中存在1个四取代苯环信号 [δ_H 7.38 (1H, s, H-6), 6.98 (1H, s, H-9)]; δ_C 124.6 (C-5), 117.9 (C-6), 134.3 (C-7), 133.9 (C-8), 117.8 (C-9), 126.3 (C-10)], 2个酰胺羰基碳信号 [158.3 (C-2), 156.0 (C-3)], 1个连氮亚甲基信号 [δ_H 4.64 (1H, dd, $J = 14.3, 9.8$ Hz, H-11a), 4.41 (1H, dd, $J = 14.3, 3.0$ Hz, H-11b)]; δ_C 46.7 (C-11)], 1个连氧亚甲基信号 [δ_H 3.85 (2H, m, H-15)]; δ_C 62.0 (C-15)], 3个连氧次甲基信号 [δ_H 4.20 (1H, ddd, $J = 9.8, 5.7, 3.0$ Hz, H-12), 3.99 (1H, dd, $J = 11.3, 5.7$ Hz, H-13), 4.02 (1H, ddd, $J = 12.2, 11.3, 5.3$ Hz, H-14)]; δ_C 70.4 (C-12), 74.1 (C-13), 82.4 (C-14)], 2个甲基信号 [δ_H 2.27 (3H, s, H-16), 2.33 (3H, s, H-17)]; δ_C 19.2 (C-16), 19.9 (C-17)], 和1个 β -葡萄糖信号 [δ_H 4.55 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.31~3.43 (4H, m, H-2'~5'), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-6'b)]; δ_C 104.0 (C-1'),

表 1 化合物 1 的 ¹H 和 ¹³C-NMR (500/125 MHz, CD₃OD)

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 1 (500/125 MHz, CD₃OD)

碳位	δ _H	δ _C	碳位	δ _H	δ _C
1			13	3.99 (dd, <i>J</i> = 11.3, 5.7 Hz)	74.1
2		158.3	14	4.02 (ddd, <i>J</i> = 12.2, 11.3, 5.3 Hz)	82.4
3		156.0	15	3.85 (m)	62.0
4			16	2.27 (s)	19.2
5		124.6	17	2.33 (s)	19.9
6	7.38 (s)	117.9	1'	4.55 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	104.0
7		134.3	2'	3.31~3.43 (m)	75.4
8		133.9	3'	3.31~3.43 (m)	77.9
9	6.98 (s)	117.8	4'	3.31~3.43 (m)	71.7
10		126.3	5'	3.31~3.43 (m)	78.2
11	4.64 (dd, <i>J</i> = 14.3, 9.8 Hz)	46.7	6'	3.87 (dd, <i>J</i> = 12.0, 2.1 Hz)	62.8
	4.41 (dd, <i>J</i> = 14.3, 3.0 Hz)			3.65 (dd, <i>J</i> = 12.0, 5.7 Hz)	
12	4.20 (ddd, <i>J</i> = 9.8, 5.7, 3.0 Hz)	70.4			

75.4 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.8 (C-6')。通过 1D NMR 数据对比, 化合物 1 与 tatarine C-4'-O-β-D-glucopyranoside^[15]的平面结构相同, 但其立体构型尚未确定。丙三醇结构单元 C-12、C-13 和 C-14 的相对构型可通过计算 H-12 和 H-13 以及 H-13 和 H-14 之间的偶合常数 (*J*_{H-12, H-13}, *J*_{H-13, H-14}) 确定^[16], 化合物 1 中 H-12 和 H-13 的偶合常数为 *J* = 5.7 Hz, 表明 C-12、C-13 的相对构型为赤式构型 (偶合常数小于 6.0 Hz); H-13 和 H-14 的偶合常数为 *J* = 11.3 Hz, 表明 C-13、C-14 的相对构型为苏式构型 (偶合常数大于 6.0 Hz)。通过计算 2 种构型 12*R*,13*S*,14*S* 和 12*S*,13*R*,14*R*, 与实测 ECD 图谱比对 (图 2), 确定化合物 1 的绝对构型为 12*S*,13*R*,14*R*。葡萄糖的绝对构型通过酸水解和衍生化实验, 与对照品对比确定为 *D* 型。综上确定了化合物 1 的结构

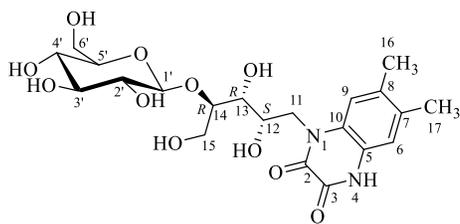


图 3 化合物 1 的结构和关键 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关信号

Fig. 3 Structure and key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compound 1

0.044 6, CH₃OH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 207 (3.68); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 2 886, 1 633, 1 364, 1 073, 997, 692, 提示化合物中含有双键 (1 633 cm⁻¹); HRESIMS 图谱显示准分子离子峰 [M+Na]⁺ *m/z*: 469.169 0 (计算值为 469.168 0), 确定其分子式为 C₂₀H₃₀O₁₁, 不饱和度为 6。¹H-NMR (表 2) 谱显示, 该化合物存在 1 个

(图 3), 命名为金钗石斛碱 A1。

化合物 2: 无色油状物 (甲醇)。[α]_D²⁰ -8.145 (c

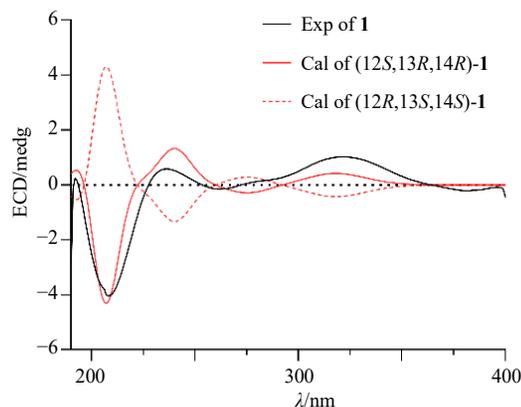
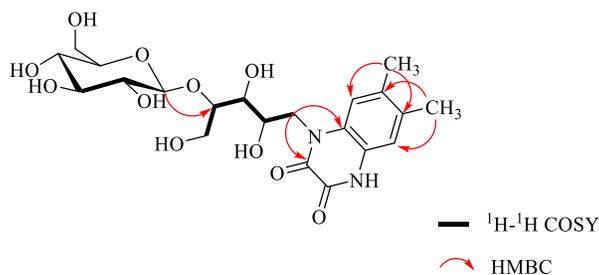


图 2 化合物 1 的实验和计算 ECD 谱

Fig. 2 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1



单取代苯环特征信号 [δ_H 7.26 (4H, d, *J* = 4.0 Hz), 7.18 (1H, m)], 1 个连氧亚甲基信号 [δ_H 4.10 (1H, m, H-8a), 3.78 (1H, m, H-8b)], 1 个亚甲基信号 [δ_H 2.94 (2H, m, H-7)], 以及 2 个 β-葡萄糖信号 [δ_H 4.37 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1'), 4.56 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1''), 3.27~3.44 (7H, m, H-2', 4', 5', 2'', 3'', 4'', 5''), 3.55

(1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3'), 3.89 (2H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6'a, 6''a), 3.67 (2H, dd, $J = 11.9, 5.4$ Hz, H-6'b, 6''b)]. $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 谱和 HSQC 谱显示 20 个碳信号, 其中包含 3 个重叠信号 (δ_{C} 129.3, 130.0, 62.6)。以上结构片段通过 2D NMR 信息进一步连接。 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY (图 4) 谱图显示, H-7 与 H-8 存在偶合, 且 H-7 与 C-2/6 存在 HMBC 相关信号 (图

4), 表明化合物 2 存在 1 个苯乙醇结构片段。HMBC 谱显示, H-1'' 与 C-3', H-1' 与 C-8 存在相关关系, 表明 2 个葡萄糖以 1 \rightarrow 3 的形式连接且与 C-8 位的羟基成苷。葡萄糖的绝对构型通过酸水解和衍生化实验, 与标准品对比确定为 *D* 型。综上确定了化合物 2 的结构 (图 4), 命名为金钗石斛苷 A1。

化合物 3: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式为

表 2 化合物 2 的 ^1H 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (500/125 MHz, CD_3OD)
Table 2 ^1H - and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 2 (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		140.0	4'	3.27~3.44 (m)	70.0
2, 6	7.26 (d, $J = 4.0$ Hz)	129.3	5'	3.27~3.44 (m)	77.6
3, 5	7.26 (d, $J = 4.0$ Hz)	130.0	6'	3.89 (dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz), 3.67 (dd, $J = 11.9, 5.4$ Hz)	62.6
4	7.18 (m)	127.2	1''	4.56 (d, $J = 7.7$ Hz)	105.2
7	2.94 (m)	37.2	2''	3.27~3.44 (m)	75.5
8	4.10 (m), 3.78 (m)	71.7	3''	3.27~3.44 (m)	77.8
1'	4.37 (d, $J = 7.9$ Hz)	103.9	4''	3.27~3.44 (m)	71.5
2'	3.27~3.44 (m)	74.4	5''	3.27~3.44 (m)	78.1
3'	3.55 (t, $J = 8.9$ Hz)	88.0	6''	3.89 (dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz), 3.67 (dd, $J = 11.9, 5.4$ Hz)	62.6

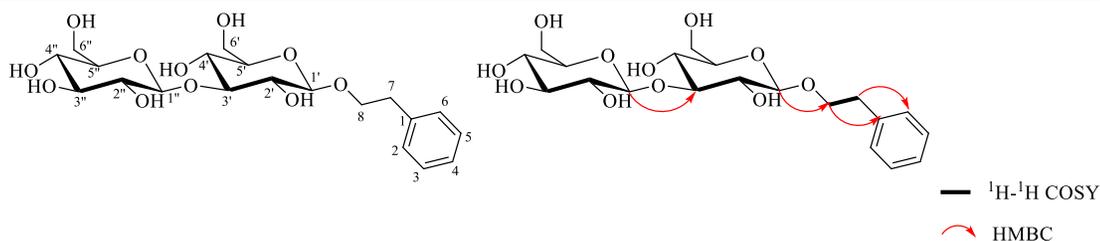


图 4 化合物 2 的关键 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 和 HMBC 相关信号

Fig. 4 Structure of compound 2 and its key $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY and HMBC correlations

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{13}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.44 (2H, s, H-2, 6), 5.29 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-1''), 4.89 (1H, overlapped, H-1'), 4.14 (1H, dq, $J = 9.7, 6.3$ Hz, H-5''), 3.93 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2''), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.67~3.57 (5H, m, H-2', 3', 6', 3''), 3.48~3.42 (2H, m, H-4', 4''), 3.33 (1H, m, H-5'), 1.33 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 155.9 (C-1), 154.9 (C-3, 5), 134.2 (C-4), 102.3 (C-1''), 101.5 (C-1'), 95.5 (C-2, 6), 79.3 (C-2'), 78.7 (C-3'), 78.3 (C-5'), 73.9 (C-4''), 72.3 (C-2''), 72.2 (C-3''), 71.8 (C-4'), 69.9 (C-5''), 62.7 (C-6'), 61.2 (4-OCH₃), 56.6 (3,5-OCH₃), 18.2 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 3 为 diospyrososide。

化合物 4: 白色粉末 (甲醇)。分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.40 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, 6), 7.30 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3, 5),

7.25 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4), 4.91 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7a), 4.64 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7b), 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.34~3.21 (4H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-3,5), 129.2 (C-2,6), 128.7 (C-4), 103.3 (C-1'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 71.7 (C-7), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 4 为 苜蓿基- β -D-葡萄糖苷。

化合物 5: 白色粉末 (甲醇)。分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.16 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 7.04 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 4.86 (1H, overlapped, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 12.1, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.72 (2H, m, H-8), 3.49~3.36 (4H, m, H-2'~5'), 2.78 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ :

157.6 (C-1), 134.3 (C-4), 130.9 (C-3,5), 117.8 (C-2,6), 102.5 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 64.4 (C-8), 62.5 (C-6'), 39.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **5** 为淫羊藿次苷 D2。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。分子式为 $C_{14}H_{20}O_7$; 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.16 (1H, m, H-6), 6.99 (1H, overlapped, H-3), 6.98 (1H, overlapped, H-4), 6.86 (1H, ddd, $J = 8.7, 6.6, 2.4$ Hz, H-5), 3.82 (3H, s, 2-OCH₃), 4.91 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, $J = 11.7, 1.9$ Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, $J = 11.7, 4.1$ Hz, H-6'b), 3.53~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 150.9 (C-1), 148.1 (C-2), 123.6 (C-3), 121.8 (C-4), 118.2 (C-5), 113.7 (C-6), 102.7 (C-1'), 77.8 (C-5'), 77.7 (C-3'), 74.6 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.6 (C-6'), 56.4 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **6** 为 2-methoxyphenyl- β -D-glucopyranoside。

5 讨论

金钗石斛是中药材石斛中的上品。它集药用、保健、观赏价值于一身, 但核心价值在于其独特的药用成分和广泛的生理活性。随着健康消费升级, 金钗石斛的市场需求持续增长, 但其苛刻的生长条件、低下的自然繁殖率与漫长的生长周期, 导致野生资源日趋枯竭, 在此背景下, 人工栽培技术应运而生, 成为保障供给的关键。贵州省凭借其得天独厚的自然生态优势, 已发展成为该产业的重要基地。本研究对贵州赤水金钗石斛的 95%乙醇提取物进行系统地分离研究, 得到 6 个化学成分, 包括 1 个新的酰胺生物碱苷类和 1 个新的苯乙醇苷类化合物, 以及 4 个首次从金钗石斛中分离得到的糖苷类化合物。据文献报道, 生物碱类物质具有调节神经系统、抗菌等生物活性; 多酚类、糖苷类和酚酸类物质, 具有较强的抗氧化和抗肿瘤活性。本研究丰富了赤水金钗石斛的化学成分, 为其开发利用奠定了物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 寇仲生. 本草纲目 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2018: 60.
- [2] 徐云燕, 刘杰, 刘波. 金钗石斛生物碱对小鼠肠道菌群的作用 [J]. 遵义医科大学学报, 2025, 48(9): 889-895.
- [3] 令狐楚, 谷荣辉, 秦礼康. 金钗石斛的化学成分及药理

作用研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7693-7708.

- [4] 张茂生, 令狐浪, 张建永, 等. 金钗石斛中联苯基衍生物化学成分研究 [J]. 有机化学, 2019, 39(11): 3289-3293.
- [5] 游正琴, 蔡凯, 吴小燕. 金钗石斛叶中倍半萜糖苷类化学成分研究 [J]. 广东化工, 2025, 52(5): 140-142.
- [6] 杜国鑫, 蔡彩虹, 夏益华, 等. 金钗石斛中一个新的木防己毒烷型倍半萜 [J]. 热带亚热带植物学报, 2024, 32(3): 446-450.
- [7] 周威, 曾庆芳, 夏杰, 等. 金钗石斛的菲类抗肿瘤活性成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2018, 53(20): 1722-1725.
- [8] 杜佩雯, 韦晓愉, 张斌, 等. 金钗石斛中 2 个新的二苯乙烷类衍生物及其抗肿瘤活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(19): 5417-5421.
- [9] 范欣悦, 何汶璐, 董丽, 等. 金钗石斛提取物对秀丽隐杆线虫帕金森病模型的神经保护作用研究 [J]. 中国比较医学杂志, 2025, 35(4): 31-42.
- [10] 蒋勇炫, 毛黔华, 林夏萍, 等. 金钗石斛生物碱对对乙酰氨基酚诱导小鼠急性肝损伤的保护作用 [J]. 遵义医科大学学报, 2024, 47(11): 1047-1053.
- [11] 林聪, 刘紫玉, 何成芬, 等. 关于金钗石斛抗氧化损伤作用的微综述 [J]. 生物资源, 2024, 46(3): 304-309.
- [12] 何鹏飞, 高敏, 王胤骁, 等. 金钗石斛药理作用研究进展 [J]. 云南中医中药杂志, 2025, 46(7): 104-107.
- [13] 时应兰, 李军, 石谍, 等. 金钗石斛总生物碱对大鼠后发性白内障的影响 [J]. 精细化工中间体, 2024, 54(6): 20-24.
- [14] 陈思屹. 金钗石斛浸泡酒制备工艺的研究 [J]. 广东化工, 2022, 49(24): 59-62.
- [15] Du Y E, Lee J S, Kim H M, *et al.* Chemical constituents of the roots of *Codonopsis lanceolata* [J]. *Arch Pharm Res*, 2018, 41(11): 1082-1091.
- [16] 张亚伦, 朱研洁, 代向阳, 等. 肉桂叶化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(7): 1142-1148.
- [17] Pathak A, Kulshreshtha D K, Maurya R. Coumaroyl triterpene lactone, phenolic and naphthalene glycoside from stem bark of *Diospyros angustifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(14): 2153-2158.
- [18] 侯奋争, 姚桂彬, 徐伟, 等. 高山红景天首次分离的化合物 (I) [J]. 中国现代中药, 2009, 11(4): 18-20.
- [19] 欧阳春杰, 贾芳欣, 黄佳佳, 等. 铁皮石斛花中杂环类和酚苷类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(15): 4115-4123.
- [20] 张东东, 李婧伊, 石燕红, 等. 板蓝根中糖苷类化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(15): 3575-3580.

[责任编辑 王文倩]