

铁皮石斛叶的化学成分研究*

张春花¹ 徐巧林² 曾雷² 王颂² 罗青文^{2,3} 陈颖乐²

(1. 广东省林业科技推广总站, 广东 广州 510173; 2. 广东省森林培育与保护利用重点实验室 / 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520; 3. 中国科学院华南植物园, 广东 广州 510650)

摘要 从铁皮石斛 (*Dendrobium officinale*) 叶的乙醇提取物中分离得到 12 个化合物。通过光谱数据分析, 分别鉴定为: 4-羟基苯乙酮 (1)、对羟基苯甲醛 (2)、丁香醛 (3)、 α -萘酚 (4)、香草酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、5-羟甲基糠醛 (6)、(3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-tetrahydroxy-7-megastigmen-7-ol (7)、(6*R*,9*S*)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9- O - β -D-glucopyranoside (8)、(3*R*,9*R*)-9- O - β -D-glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-didehydro- β -ionol (9)、cyclomargenol (10)、*N*-*p*-香豆酰酪胺 (11)、肌苷 (inosine, 12)。化合物 4、5、7、8、9、10 为首次从石斛属中分离获得, 化合物 1、2、6、12 为首次自铁皮石斛植物中分离得到。

关键词 铁皮石斛; 叶; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: S789 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2020) 03-0030-05

Chemical Constituents from Leaves of *Dendrobium officinale*

ZHANG Chunhua¹ XU Qiaolin² ZENG Lei² WANG Song²
LUO Qingwen^{2,3} CHEN Yingle²

(1. Guangdong Provincial Forestry Technology Extension Station, Guangzhou, Guangdong 510173, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization / Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China; 3. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510650, China)

Abstract Twelve compounds were isolated from the 95% ethanol extract of the leaves of *Dendrobium officinale*. On the basis of spectral data, their structures were identified as 4-hydroxy acetophenone (1), *p*-hydroxy benzaldehyde (2), syringaldehyde (3), α -naphthalenol (4), vanillic acid-4- O - β -D-glucopyranoside (5), 5-hydroxymethyl furfural (6), (3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-tetrahydroxy-7-megastigmen-7-ol (7), (6*R*,9*S*)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9- O - β -D-glucopyranoside (8), (3*R*,9*R*)-9- O - β -D-glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-didehydro- β -ionol (9), cyclomargenol (10), *N*-*p*-coumaroyltyramine (11), inosine (12). Of these compounds, 1, 2, 6, 12 were isolated for the first time from this herb, and 4, 5, 7, 8, 9, 10 were isolated for the first time from *Dendrobium* genus.

Key words *Dendrobium officinale*; leaves; chemical constituent; structural identification

铁皮石斛 (*Dendrobium officinale*) 系兰科石斛属多年生附生草本植物, 是我国珍稀名贵中草药和民间保健食品, 具有益胃生津, 滋阴清热等功

效^[1]。由于其全面的滋阴补益作用和广泛的保健功效^[2], 铁皮石斛被越来越多的消费者所熟知和认可, 市场需求日益增长^[3], 具有较大的发展潜

* 基金项目: 广东省林业科技创新专项项目 (2020KJCX013, 2016KJCX006); 国家自然科学基金项目 (31500291)。

第一作者: 张春花 (1979—), 女, 高级工程师, 主要从事林业科技推广、林业标准化、质量安全等工作, E-mail: 987797620@qq.com。

通信作者: 徐巧林 (1986—), 女, 副研究员, 主要从事食用林产品质量研究, E-mail: qlxu@sinogaf.cn。

力。传统上, 铁皮石斛以茎入药, 新鲜茎秆可直接食用, 或加工成铁皮枫斗用于炖汤、泡茶或浸酒等^[4]。铁皮石斛茎是目前主要的应用开发对象, 目前市场上有铁皮石斛鲜条、铁皮枫斗、铁皮石斛酒、面膜等一系列产品。

茎部作为铁皮石斛传统的药用部位, 近年来对其化学成分已有一定研究, 目前已从中鉴定了190种化学成分, 除挥发性成分外, 主要包括多糖、芪类、苯酚类、脂类、糖和糖苷、生物碱和其他化合物等^[5], 部分化合物具有护肝、抗肿瘤等重要生物活性。铁皮石斛叶的生物量大, 产量仅次于茎, 每年可达上千吨, 但是由于缺乏针对其化学成分与药理功效的系统研究, 对其功能价值认识不足, 未能有效开发利用, 部分地区将其作为饲料或者直接丢弃, 造成了资源的极大浪费。为进一步开发利用铁皮石斛叶的化学资源, 作者对铁皮石斛叶的化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部共分离得到12个化合物, 对其波谱数据进行分析, 分别鉴定为4-羟基苯乙酮(1)、对羟基苯甲醛(2)、丁香醛(3)、 α -萘酚(4)、香草酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、5-羟甲基糠醛(6)、(3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-tetrahydroxy-7-megastigmenone (7)、(6*R*,9*S*)-9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-*O*- β -D-glucopyranoside (8)、(3*R*,9*R*)-9-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-didehydro- β -ionol (9)、cyclomargenol (10)、*N-p*-香豆酰酪胺(11)、肌苷(inosine, 12)。化合物4、5、7、8、9、10为首次从石斛属中分离获得, 化合物1、2、6、12为首次自铁皮石斛植物中分离获得。

1 材料与方法

1.1 材料

铁皮石斛叶由云南省石斛种植公司提供, 材料采摘自当地石斛种植基地并晾干保存, 材料由中国科学院华南植物园段俊研究员鉴定。提取用酒精为95%工业乙醇; 实验中所用试剂(氯仿、甲醇、石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、丙酮、硫酸、盐酸等)为广州试剂二厂和天津富宇试剂公司生产, 均为分析纯; 各种氘代试剂均为美国sigma公司生产。柱色谱正相层析硅胶为青岛海洋化工有限公司产品(80~100目, 200~300目); 反相层析硅胶 YMC ODS-A (50 μ m) 为日本 YMC 公

司生产; 薄层色谱正相硅胶板(HFGE254)为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品; 凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品。

1.2 仪器

高效液相半制备使用北京创新通恒科技有限公司的 HPLC 半制备系统, 泵型号为 P3000, 检测器为 UV3000UV-VIS, 色谱柱为 Fuji-C18 (10 μ m~100 Å); HPLC 采用日本岛津公司 LC-20AT 型液相色谱仪、SPD-M20A 检测器和 Shim-Pack PRC-ODS 色谱柱(粒径 5 μ m, 孔径 12 nm, 250 mm $\times$ 20 mm); 减压浓缩采用日本东京理化公司 N-1000 旋转蒸发仪、CCA-1110 循环式冷却箱和 SB-1000 电热恒温水浴锅; 反相色谱柱(400 mm $\times$ 25 mm, 500 mm $\times$ 50 mm, 50 μ m); 电喷雾质谱(ESI-MS) MDS SCIEX API 2000LC/MS/MS 仪, 以甲醇为溶剂, 直接进样测定; ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱采用 Bruker DRX-500 核磁共振仪, 并以四甲基硅烷为内标测定; 比旋光度用 Perkin-Elmer 341 旋光仪测定。

1.3 提取和分离

铁皮石斛叶(干重 11.0 kg)粉碎后用 95% 乙醇浸提 4 次, 每次 3 天, 合并提取液; 经减压浓缩除去乙醇后加适量水使其成为混悬液, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次; 减压浓缩后分别得到石油醚萃取部(715.0 g)、乙酸乙酯萃取部(130.0 g)以及正丁醇萃取部(456.0 g)。

铁皮石斛叶乙酸乙酯部 LE (130.0g) 经硅胶柱层析(200~300目), 依次以氯仿-甲醇(100:1, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 0:100)梯度洗脱, 经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分, 得到 LE₁~LE₁₀ 共 10 个组分。LE₂ 以石油醚: 乙酸乙酯=80:1 洗脱回收, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(氯仿/甲醇=1/4)分离纯化, 得到化合物 10 (8.6 mg)。LE₃ 经反相中压柱(ODS)层析分离纯化, 依次以甲醇/水(25:75, 45:55, 55:45, 65:35, 85:15, 100:0)为流动相梯度洗脱, 得到 8 个亚组分。其中, LE_{3,4} 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(氯仿/甲醇=1/4、氯仿/甲醇=1/1)分离纯化, 经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分; LE_{3,4,3} 用 HPLC 制备, 以乙腈/水(18:82)为流动相等度洗脱, 得到化合物 6 (13.5 mg); LE_{3,4,4} 用 HPLC 制备, 以甲醇/水(25:75 $\rightarrow$ 80:20)为流动相梯度洗脱, 再反复经 Sephadex LH-20 凝胶柱(氯仿/甲醇=1/4)分

离纯化, 分别得到化合物 3 (2.8 mg)、1 (2.2 mg)、2 (3.7 mg); LE_{3-7} 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (氯仿 / 甲醇 = 1/4) 分离纯化, 依次经石油醚 : 丙酮 = 5:1、二氯甲烷 : 甲醇 = 2:1、石油醚 : 丙酮 = 100:1 洗脱, 得到化合物 4 (2.2 mg); LE_4 反复经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (氯仿 / 甲醇 = 1/4、氯仿 / 甲醇 = 1/1) 分离纯化, 得到化合物 11 (2.6 mg)。 LE_6 经反相中压柱 (ODS) 层析分离纯化, 依次以甲醇 / 水 (20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 75:25, 100:0) 为流动相梯度洗脱, 经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分, 收集洗脱液得到 6 个亚组份。 LE_{6-2} 反复经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (氯仿 / 甲醇 = 1/4) 分离纯化, 经 TLC 薄层层析检测合并。 LE_{6-2-1} 以氯仿 : 甲醇 = 85:15 洗脱, 得到化合物 5 (3.7 mg), 化合物 7 (3.0 mg); LE_{6-2-2} 以石油醚 : 丙酮 = 10:1 洗脱, 得到化合物 12 (4.8 mg); LE_{6-5} 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (氯仿 / 甲醇 = 1/4) 分离纯化, 用 HPLC 制备, 以甲醇 / 水 (35: 65) 为流动相等度洗脱, 得到化合物 9 (5.9 mg) 和化合物 8 (4.1 mg)。

1.4 结构鉴定

4- 羟基苯乙酮 (4-Hydroxy acetophenone, 1) 无色粉末, 分子式为 $C_8H_8O_2$; ESI-MS m/z : 135 $[M-H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.89 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2,6), 6.84 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3,5), 2.53 (3H, s); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 199.6 (C-7), 164.5 (C-4), 132.3 (C-2,6), 130.2 (C-1), 116.5 (C-3,5), 26.4 (C-8)。上述光谱数据与文献^[6]报道的基本一致, 故确定该化合物为 4- 羟基苯乙酮。

对羟基苯甲醛 (*p*-Hydroxy benzaldehyde, 2) 白色粉末, 分子式为 $C_7H_6O_2$; ESI-MS m/z : 245 $[2M+H]^+$, 121 $[M-H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 9.77 (1H, s, H-7), 7.78 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2,6), 6.92 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3,5); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 193.0 (C-7), 165.4 (C-4), 133.6 (C-2,6), 130.5 (C-1), 117.0 (C-3,5)。上述光谱数据与文献^[7]报道的基本一致, 故确定该化合物为对羟基苯甲醛。

丁香醛 (Syringaldehyde, 3) 白色粉末, 分子式为 $C_9H_{10}O_4$; ESI-MS m/z : 205 $[M+Na]^+$, 221 $[M+K]^+$, 181 $[M-H]^-$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.80 (1H, s, CHO), 7.14 (2H, s, H-2, 6), 3.96 (6H, s, OCH_3), 3.47 (1H, s, OH); ^{13}C NMR (125 MHz,

$CDCl_3$): δ 190.9 (CHO), 147.6 (C-3, 5), 141.1 (C-4), 128.7 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 56.7 (OCH_3)。上述光谱数据与文献^[8]报道的基本一致, 故确定该化合物为丁香醛。

α - 萘酚 (α -Naphthalenol, 4) 白色粉末, 分子式为 $C_{10}H_8O$; ESI-MS m/z : 143 $[M-H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.98 (1H, m, H-8), 7.90 (1H, m, H-5), 7.75 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-4), 7.54-7.49 (2H, m, H-6, 7), 7.47 (1H, m, H-3), 7.25 (1H, dd, $J=7.5$, 0.9 Hz, H-2); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 148.4 (C-1), 136.3 (C-10), 129.2 (C-9), 129.1 (C-3), 127.6 (C-7), 127.5 (C-6), 126.7 (C-4), 126.7 (C-5), 122.4 (C-8), 119.6 (C-2)。上述光谱数据与文献^[9]报道的基本一致, 故确定该化合物为 α - 萘酚。

香草酸 -4-*O*- β -D- 吡喃葡萄糖苷 (Vanillic acid-4-*O*- β -D-glucopyranoside, 5) 白色粉末, 分子式为 $C_{14}H_{18}O_9$; ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$, 329 $[M-H]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.63 (2H, m, H-2, 6), 7.19 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 5.00 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3-OMe), 3.87 (1H, dd, $J=12.1$, 1.9 Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J=12.1$, 5.4 Hz, H-6'b), 3.55-3.38 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 167.9 (C-7), 151.6 (C-4), 150.3 (C-3), 127.8 (C-1), 124.6 (C-6), 116.6 (C-5), 114.7 (C-2), 102.2 (C-1'), 78.4 (C-5'), 78.0 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.6 (C-6'), 56.8 (3-OMe)。上述光谱数据与文献^[10]报道的基本一致, 故确定该化合物为香草酸 -4-*O*- β -D- 吡喃葡萄糖苷。

5- 羟甲基糠醛 (5-Hydroxymethyl furfural, 6) 棕色油状, 分子式为 $C_6H_6O_3$; ESI-MS m/z : 149 $[M+Na]^+$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 9.56 (1H, s, H-6), 7.40 (1H, d, $J=3.5$ Hz, H-3), 6.61 (1H, d, $J=3.5$ Hz, H-4), 4.61 (2H, s, H-7); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 179.6 (C-6), 163.4 (C-2), 154.0 (C-5), 125.0 (C-3), 111.0 (C-4), 57.8 (C-7)。上述光谱数据与文献^[11]报道的基本一致, 故确定该化合物为 5- 羟甲基糠醛。

(3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-Tetrahydroxy-7-megastigmenine (7) 白色粉末, 分子式为 $C_{13}H_{24}O_4$; ESI-MS m/z : 267 $[M+Na]^+$, 283 $[M+K]^+$, 279 $[M+Cl]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.07 (1H, dd, $J=15.9$, 1.0 Hz, H-7), 5.79 (1H, dd, $J=15.9$, 6.3 Hz, H-8), 4.34 (1H, qd, $J=6.4$, 1.0 Hz, H-9), 4.05 (1H,

m, H-3), 1.77 (2H, m, H-4), 1.65 (1H, t, $J=12.0$ Hz, H-2a), 1.45 (1H, ddd, $J=1.6, 4.0, 12.0$ Hz, H-2b), 1.27 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-10), 1.22 (3H, s, H-11), 1.10 (3H, s, H-13), 0.87 (3H, s, H-12); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 136.2 (C-8), 131.2 (C-7), 79.1 (C-6), 77.9 (C-5), 69.7 (C-9), 65.4 (C-3), 46.6 (C-2), 45.8 (C-4), 40.9 (C-1), 27.2 (C-11), 27.2 (C-13), 26.3 (C-12), 24.3 (C-10)。上述光谱数据与文献^[12]报道的基本一致, 故确定该化合物为 (3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-Tetrahydroxy-7-megastigmenone。

(6*R*,9*S*)-9-Hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-*O*- β -D-glucopyranoside (8) 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_7$; ESI-MS m/z : 393 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 405 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 5.92 (1H, s, H-4), 5.78 (1H, dd, $J=15.3, 9.4$ Hz, H-7), 5.62 (1H, dd, $J=15.3, 7.5$ Hz, H-8), 4.51 (1H, m, H-9), 4.32 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, $J=11.9, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J=15.9, 6.2$ Hz, H-6'b), 2.72 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-6), 2.50 (1H, d, $J=16.8$, H-2), 2.08 (1H, d, $J=16.8$, H-2), 3.32-3.15 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.01 (3H, s, H-13), 1.32 (3H, d, $J=6.5$, H-10), 1.06 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-11); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 202.2 (C-3), 165.8 (C-5), 137.0 (C-8), 131.7 (C-7), 126.3 (C-4), 101.4 (C-1'), 78.5 (C-3'), 78.3 (C-5'), 74.9 (C-9, 2'), 71.9 (C-4'), 63.0 (C-6'), 57.0 (C-6), 37.3 (C-1), 28.2 (C-12), 27.5 (C-11), 24.0 (C-13), 22.4 (C-10)。上述光谱数据与文献^[13]报道基本一致, 故该化合物为 (6*R*,9*S*)-9-Hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-*O*- β -D-glucopyranoside。

(3*R*, 9*R*)-9-*O*- β -D-Glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-didehydro- β -ionol (9) 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_7$; ESI-MS m/z : 393 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 405 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 1.99 (1H, dd, $J=17.5, 9.6$ Hz, H-2a), 2.35 (1H, dd, $J=17.5, 4.0$ Hz, H-2b), 3.87 (1H, m, H-3), 1.99 (1H, dd, $J=9.6, 17.5$ Hz, 4-Ha), 2.35 (1H, dd, $J=4.0, 17.5$ Hz, 4-Hb), 4.96 (1H, q, $J=6.6$ Hz, 9-H), 1.49 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-10), 1.8 (3H, s, H-11), 1.11 (3H, s, H-12), 1.88 (3H, s, H-13), 4.68 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.36 (1H, t, $J=8.8$ Hz, H-2'), 3.30-3.22 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.87 (1H, dd, $J=11.9, 2.3$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J=11.9, 5.6$ Hz, H-6'b); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 37.5

(C-1), 47.6 (C-2), 62.9 (C-3), 42.1 (C-4), 139.5 (C-5), 124.6 (C-6), 85.0 (C-7), 93.8 (C-8), 65.3 (C-9), 22.8 (C-10), 29.1 (C-11), 31.2 (C-12), 22.8 (C-13), 101.3 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.3 (C-5'), 64.6 (C-6')。上述光谱数据与文献^[14]报道的基本一致, 故确定 (3*R*,9*R*)-9-*O*- β -D-Glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-didehydro- β -ionol。

Cyclomargenol (10) 无定型淡黄色固体, 分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}$; ESI-MS m/z : 477 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 489 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 32.2 (C-1), 30.0 (C-2), 79.1 (C-3), 40.7 (C-4), 47.3 (C-5), 21.3 (C-6), 27.2 (C-7), 48.2 (C-8), 20.2 (C-9), 26.3 (C-10), 26.2 (C-11), 33.1 (C-12), 49.0 (C-13), 45.5 (C-14), 35.8 (C-15), 28.3 (C-16), 52.4 (C-17), 18.3 (C-18), 30.2 (C-19), 36.6 (C-20), 18.7 (C-21), 34.3 (C-22), 30.6 (C-23), 50.0 (C-24), 148.2 (C-25), 18.2 (C-26), 111.3 (C-27), 25.7 (C-28), 14.2 (C-29), 19.5 (C-30), 26.2 (C-31), 12.2 (C-32)。上述碳谱数据与文献^[15]报道的基本一致, 故确定该化合物为 Cyclomargenol。

N-p-香豆酰酪胺 (*N-p*-Coumaroyltyramine, 11) 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$; ESI-MS m/z : 283; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.58 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8'), 7.45 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.17 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 6.81 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.74 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.29 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7'), 3.46 (2H, t, $J=7.5$, H-8), 2.80 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-7); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 169.2 (C-9'), 161.2 (C-4'), 157.5 (C-4), 146.5 (C-8'), 131.7 (C-1'), 131.2 (C-3', 5'), 130.0 (C-3, 5), 127.5 (C-1), 116.9 (C-7'), 116.2 (C-2', 6'), 115.9 (C-2, 6), 42.5 (C-8), 33.2 (C-7)。上述光谱数据与文献^[16]报道的基本一致, 故确定该化合物为 *N-p*-香豆酰酪胺。

肌苷 (Inosine, 12) 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$; ESI-MS m/z : 291 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 303 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 267 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 8.32 (1H, s, H-8), 8.20 (1H, s, H-2), 5.99 (1H, d, $J=6.3$ Hz, H-1'), 4.74 (1H, dd, $J=6.3, 5.3$ Hz, H-3'), 4.34 (1H, dd, $J=5.3, 2.6$ Hz, H-2'), 4.18 (1H, q, $J=2.6$ Hz, H-4'), 3.89 (1H, dd, $J=12.5, 2.6$ Hz, H-5a'), 3.76 (1H, dd, $J=12.5, 2.6$ Hz, H-5b'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 157.2 (C-6), 152.8 (C-2), 150.1 (C-4), 142.4 (C-8), 121.1 (C-5), 91.3 (C-1'), 88.3 (C-4'), 75.7 (C-3'), 72.7 (C-2'), 63.5 (C-5')。上述光谱数据与文献^[17]报道的

基本一致,故确定该化合物为肌苷。

2 结果与讨论

本研究利用色谱柱层析分离手段,从铁皮石斛叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位中共分离得到12个化合物,通过光谱数据分析及与文献数据对照,鉴定它们的结构包括5个酚酸类化合物即4-羟基苯乙酮(1)、对羟基苯甲醛(2)、丁香醛(3)、 α -萘酚(4)、香草酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷(5),3个萜烯类化合物即(3*S*,5*R*,6*R*,7*E*,9*S*)-3,5,6,9-tetrahydroxy-7-megastigmen-7-ol(7)、(6*R*,9*S*)-9-hydroxy-megastigmen-4,7-dien-3-one-9- O - β -D-glucopyranoside(8)、(3*R*,9*R*)-9- O - β -D-glucopyranosyl-3-hydroxy-7,8-dihydro- β -ionol(9),1个甾体化合物 cyclomargenol(10),一个苯丙素类化合物 *N*-*p*-香豆酰酪胺(11),以及2个其他类即5-羟甲基糠醛(6)和肌苷(inosine,12)。其中 cyclomargenol(10)为首个自铁皮石斛中分离得到的甾体类成分,文献报道其具有很强的体外抗炎活性,能抑制非甾体类消炎药靶标酶环氧合酶的活性,在10 μ m 浓度下显示出比吲哚美辛更强的抑制活性^[15]。化合物4、5、7、8、9、10为首次从石斛属中分离获得。

石斛药用历史悠久,早在秦汉时期的《神农本草经》就有“主伤中,除痹,下气,补五脏虚劳羸瘦,强阴,久服厚肠胃”的记载。铁皮石斛是石斛属植物中的珍贵品种,现代临床和药理研究也证明,铁皮石斛具有增强免疫、抗衰老、抗肿瘤和降血糖等药理作用^[18-19]。本研究以铁皮石斛叶为原料,对其化学成分展开了系统研究,对于推进解析铁皮石斛叶的化学物质基础和促进其开发利用具有积极意义。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 282.
- [2] 吕圭源, 颜美秋, 陈素红. 铁皮石斛功效相关药理作用研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(4): 489-493.
- [3] 赵鹏, 张四海, 骆争荣, 等. 铁皮石斛产业发展现状与对策 [J]. 园艺与种苗, 2016(6): 12-13, 70.
- [4] 王伟英, 邹晖, 陈永快, 等. 铁皮石斛的综合利用与展望 [J]. 中国园艺文摘, 2011, 27(1): 189-192.
- [5] TANG H X, ZHAO T W, SHENG Y J, et al. *Dendrobium officinale* Kimura et Migo: a review on its ethnopharmacology, phytochemistry, pharmacology, and industrialization [J]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2017: 1-19.
- [6] DING H Y, LIN H C, TENG C M, et al. Phytochemical and pharmacological studies on Chinese *Paeonia* species [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2000, 47: 381-388.
- [7] BOUAICHA N, AMADE P, PUEL D, et al. Zarzissine, a new cytotoxic guanidine alkaloid from the *Mediterranean sponge* *Anchinoe-paupertas* [J]. Journal of Natural Products, 1994, 57: 1455-1457.
- [8] 黄艳, 郑金燕, 杨刚劲, 等. 苦丁茶冬青根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(16): 2371-2376.
- [9] ODEDRA A, WU C J, PRATAP T B, et al. Ruthenium-catalyzed aromatization of enediyne via highly regioselective nucleophilic additions on a pi-alkyne functionality. A useful method for the synthesis of functionalized benzene derivatives [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 3406-3412.
- [10] 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.
- [11] 胡小燕, 窦德强, 裴玉萍, 等. 猫爪草中化学成分的研究 (英文) [J]. 中国药学(英文版), 2006, 15(2): 127-129.
- [12] TAKEDA Y, OKADA Y, MASUDA T, et al. New megastigmane and tetraketide from the leaves of *Euscaphis japonica* [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2000, 48: 752-754.
- [13] ITO A, YASUMOTO K, KASAI R, et al. A sterol with an unusual side-chain from *Anoectochilus koshunensis* [J]. Phytochemistry, 1994, 36: 1465-1467.
- [14] 张伟, 邓岫, 李晓霞, 等. 益母草化学成分的分离与结构鉴定 II [J]. 中国药物化学杂志, 2013, 23(6): 480-485.
- [15] RAMIREZ-CISNEROS M A, RIOS M Y, RIOS-GOMEZ R, et al. Cycloartanes from *Krameria pauciflora* and their in vitro PLA₂, COX-1, and COX-2 enzyme inhibitory activities [J]. Planta Medica, 2012, 78: 1942-1948.
- [16] 高广春, 吴萍, 曹洪麟, 等. 金钟藤中酚类化合物的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2006, 14(3): 233-237.
- [17] 黄雪峰, 罗俊, 张勇, 等. 石刁柏的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(3): 181-184.
- [18] 陈晓梅, 郭顺星. 石斛属植物化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 70-75.
- [19] 李桂锋, 李进进, 许继勇, 等. 铁皮石斛研究综述 [J]. 中药材, 2010, 33(1): 150-153.