

迭鞘石斛的化学成分研究^{*}

郑卫平 唐于平 楼凤昌 植 飞

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210038)

摘 要 从迭鞘石斛(*Dendrobium chryseum*)的茎中分离得到 8 个单体化合物, 它们的结构经波谱方法确定为香豆素(coumarin, **1**), 2, 5-二甲基-4-甲氧基菲(moscatin, **2**), 4, 4'-二羟基-3, 3', 5-三甲氧基二苄(moscatilin, **3**), 2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯(2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethyl methyl benzoate, **4**), 反式对羟基肉桂酸三十烷酯(defuscin, **5**), 3-甲氧基-4-羟基反式肉桂酸二十八烷酯(*n*-octacosyl ferulate, **6**), β -谷甾醇(β -sitosterol, **7**), 胡萝卜甾(daucosterol, **8**)。以上成分均为首次从该种植物中分得。

关键词 迭鞘石斛; 兰科; 化学成分

石斛为兰科(Orchidaceae)石斛属植物, 是我国名贵中药, 在中国约有 80 种, 南方分布较多, 多野生于石缝间和树干上, 其应用历史悠久, 在《神农本草经》中列为上品, 具有滋阴清热、生津益胃、润肺止咳之功能, 用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热等多种病症。但近年来, 随着大规模的采集, 再加上资源的更生速度慢, 药典所载 5 个品种的资源已相当匮乏, 急需增加品种。为扩大药用中药石斛的资源, 确保中药石斛的确切疗效, 寻找活性成分, 我们对我国云南西双版纳的迭鞘石斛(*Dendrobium chryseum* Rolfe)的化学成分进行了初步的研究, 从中分离得到 8 个单体化合物, 经波谱学方法确定为香豆素(coumarin, **1**), 2, 5-二甲基-4-甲氧基菲(moscatin, **2**), 4, 4'-二羟基-3, 3', 5-三甲氧基二苄(moscatilin, **3**), 2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯(2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethyl methyl benzoate, **4**), 反式对羟基肉桂酸三十烷酯(defuscin, **5**), 3-甲氧基-4-羟基反式肉桂酸二十八烷酯(*n*-octacosyl ferulate, **6**), β -谷甾醇(β -sitosterol, **7**), 胡萝卜甾(daucosterol, **8**), 均为首次从该种植物中分得。

1 药材、仪器与试剂

药材采自云南省西双版纳, 原植物由中国药科大学生药研究室徐璐珊教授鉴定。熔点测定用 XT4 双目体视显微熔点测定仪测定(温度未经校正); 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱

仪测定(KBr 压片); 核磁共振谱用 Brucker ACF-300(¹H-NMR 300MHz, ¹³C-NMR 75MHz)测定, TMS 为内标; 质谱用 Finnigan FTMS-2000 型质谱仪(EI-MS)和 VG QUATTRO 型质谱仪(ESI-MS)测定。

薄层层析及柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 其余试剂均为分析纯。

2 提取和分离

干燥迭鞘石斛 2 kg, 切碎, 经工业乙醇回流取得总浸膏, 依次用石油醚、氯仿萃取, 减压浓缩得浸膏分别为 11 g 和 23 g。取石油醚部分的浸膏, 湿法上样于 20 倍量的硅胶(200~300 目, 活度 III 级)柱上, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 再经重结晶得晶 1、晶 7; 氯仿部分 23 g, 湿法上样于 20 倍量的硅胶(200~300 目, 活度 III 级)柱上, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 所得混合物再经反复硅胶柱层析、纯化, 分得晶 2~6 和 8。

3 结构鉴定

晶 1: 无色细针晶, mp 68~69 °C, EIMS *m/z*: 146(*M*⁺, 100); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 1725, 1621, 1606, 1500, 1453, 1259; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 6.44 (1H, d, *J* = 9.6Hz, 3-H), 7.73 (1H, d, *J* = 9.6Hz, 4-H), 7.53 (2H, m), 7.32 (2H, m)。光谱数据与文献^[1, 2]报道的香豆素相符, 与香豆素对照品薄层层析 *R_f* 值一致, 故鉴定

该化合物为香豆素(coumarin)。

晶2: 无色结晶, mp 164 ~ 165 °C(氯仿); EIMS m/z : 240(M^+ , 100), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3309, 3105, 1613, 1540, 1500, 1434; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ 4.03 (3H, s, -OCH₃), 7.01 (1H, d, $J=2.3$, 1-H), 6.88 (1H, d, $J=2.3$, 3-H), 7.55 (1H, d, $J=8.8$, 9-H), 7.37 (1H, d, $J=8.8$, 10-H), 7.14 (1H, dd, $J=7.5\text{Hz}$, 2.0Hz, 6-H), 7.34 ~ 7.46 (2H, m, 7-H, 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$): 106.9 (1-C), 154.5 (2-C), 101.6 (3-C), 155.8 (4-C), 112.3 (4a-C), 118.2 (4b-C), 153.2 (5-C), 115.6 (6-C), 128.2 (7-C), 119.9 (8-C), 133.2 (8a-C), 126.0 (9-C), 125.6 (10-C), 135.4 (10a-C), 57.6 (-OCH₃)。光谱数据与文献^[3]报道的2,5-二甲基-4-甲氧基菲相符,故鉴定该化合物为2,5-二甲基-4-甲氧基菲(moscatin)。

晶3: 白色晶体, mp 84 ~ 85 °C(氯仿), EIMS m/z : 304(M^+), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3435, 2917, 2849, 1612, 1516, 1455; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (6H, s, 3,5-OCH₃), 2.80 (4H, s, α, α' -H), 6.35 (2H, s, 2,6-H), 6.83 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, 5'-H), 6.66 (1H, dd, $J=7.9\text{Hz}$, 1.9Hz, 6'-H), 6.61 (1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, 2'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 132.6 (1-C), 105.0 (2-C), 146.6 (3-C), 133.4 (4-C), 146.6 (5-C), 105.0 (6-C), 38.2 (α -C), 37.7 (α' -C), 132.6 (1'-C), 111.1 (2'-C), 146.1 (3'-C), 143.5 (4'-C), 114.0 (5'-C), 120.8 (6'-C), 56.0 (3,5-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃)。光谱数据与文献^[4]报道的4,4'-二羟基-3,3',5-三甲氧基二苳相符,故鉴定该化合物为4,4'-二羟基-3,3',5-三甲氧基二苳(moscatinin)。

晶4: 无色针晶, mp 139 ~ 141 °C(石油醚-乙酸乙酯), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3406, 2927, 2854, 1710, 1629, 1501; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 2.10 (3H, s, 6-CH₃), 2.45 (3H, s, 3-CH₃), 3.92 (3H, s, 1-COOCH₃), 6.21 (1H, s, 5-H), 12.07 (1H, s, 2-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 172.6 (C=O), 163.1 (4-C), 158.0 (2-C), 140.1 (6-C), 110.5 (5-C), 108.5 (3-C), 105.2 (1-C),

51.8 (OCH₃), 24.08 (6-CH₃), 7.64 (3-CH₃)。光谱数据与文献^[5]报道的2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯相符,故鉴定该化合物为2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl methylbenzoate)。

晶5: 白色粉末, mp 100 ~ 102 °C(氯仿), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3382, 2916, 2849, 1679, 1631, 1605, 1588, 1515, 1471; ESI-MS m/z : 585 [$M-H$]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ 7.60 (1H, d, $J=15.6\text{Hz}$, 7-H), 7.39 (2H, A₂B₂, 2-H, 6-H), 6.83 (2H, A₂B₂, 3-H, 5-H), 6.26 (1H, d, $J=15.6\text{Hz}$, 8-H), 4.17 (2H, t, $J=6.8\text{Hz}$, 1'-H), 1.25 ~ 1.71 (m, 2' ~ 29'-H), 0.88 (3H, t, $J=6.3\text{Hz}$, 30'-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$): 125.5 (1-C), 129.5 (2-C), 115.8 (3-C), 159.4 (4-C), 115.8 (5-C), 129.5 (6-C), 144.4 (7-C), 114.3 (8-C), 167.3 (9-C), 64.1 (1'-C), 22.37 ~ 31.60 (2' ~ 29'-C), 13.8 (30'-C)。光谱数据与文献^[6]报道的反式对羟基肉桂酸三十烷酯相符,故鉴定该化合物为反式对羟基肉桂酸三十烷酯(defuscin)。

晶6: 白色粉末, mp 68 ~ 70 °C(氯仿), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3389, 2919, 2848, 1673, 1632, 1603, 1585, 1515, 1469; ESI-MS m/z : 583 [$M-H$]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ 7.61 (1H, d, $J=15.9\text{Hz}$, 7-H), 7.07 (1H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, 1.8Hz, 6-H), 7.03 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, 2-H), 6.92 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, 5-H), 6.30 (1H, d, $J=15.9\text{Hz}$, 8-H), 4.19 (2H, t, $J=6.9\text{Hz}$, 1'-H), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 1.25 ~ 1.74 (m, 2' ~ 27'-H), 0.88 (3H, T, $J=6.5\text{Hz}$, 28'-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$): 127.0 (1-C), 109.2 (2-C), 147.9 (3-C), 146.7 (4-C), 115.6 (5-C), 123.0 (6-C), 144.6 (7-C), 114.7 (8-C), 167.4 (9-C), 55.9 (3-OCH₃), 64.6 (1'-C), 22.7 ~ 31.9 (2' ~ 27'-C), 14.1 (28'-C)。光谱数据与文献^[7]报道的3-甲氧基-4-羟基反式肉桂酸二十八烷酯相符,故鉴定该化合物为3-甲氧基-4-羟基反式肉桂酸二十八烷酯(*n*-octacosyl ferulate)。

晶7: 无色针晶, mp 142 ~ 143 °C(石油醚-乙

酸乙酯), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3352, 2917, 2849, 1463, 1382。与对照品 β -谷甾醇薄层层析, 其显色行为(浓硫酸-香草醛显紫红色)及 R_f 值一致, 故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

晶8: 白色针晶, mp 290 ~ 293 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3414, 2958, 2935, 1464, 1449, 1379。与对照品胡萝卜甾薄层层析, 其 R_f 值一致, 故鉴定为胡萝卜甾(daucosterol)。

参 考 文 献

- 1 Sadler Standard NMR Spectra, Vol 16-18; 10407M
- 2 王宪楷主编. 天然药物化学. 北京: 人民卫生出版社, 1993. 348

- 3 Majumder PL, Sen RC. Structure of moscatin—a new phenanthrene derivative from the orchid *Dendrobium moscatum*. *Indian J Chem*, 1987, **26B**(1): 18
- 4 Majumder PL, Sen RC. Moscatilin, A bibenzyl derivative from the orchid *Dendrobium moscatum*. *Phytochemistry*, 1987, **26**(7): 2121
- 5 Majumder PL, Lahiri S. Chemical constituents of the orchid *Lusia indivisa*. *Indian J Chem*, 1989, **28B**(9): 771
- 6 Talapatra B, Das AK, Talapatra SK. Defuscin a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens*; conformation of shikimic acid. *Phytochemistry*, 1989, **28**(1): 290
- 7 Guo-Xiang M, Zheng-Tao W, Luo-Shan X, et al. A new fluorone derivative from *Dendrobium chrysotoxum*. *Acta Pharm Sinica*, 1998, **33**(1): 59

Studies on the Constituents of *Dendrobium chryseum* Rolfe

ZHENG Wei-Ping, TANG Yu-Ping, LOU Feng-Chang, ZHI Fei

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038

Abstract Eight compounds were isolated from the stems of *Dendrobium chryseum* Rolfe and elucidated as coumarin (1), moscatin (2), moscatilin (3), 2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethyl methylbenzoate (4), defuscin (5), *n*-octacostyl ferulate (6), β -sitosterol (7) and daucosterol (8). They were reported in *D. chryseum* for the first time.

Key words *Dendrobium chryseum*; Orchidaceae; Constituent

【文摘 001】 罗汉果甜苷的生物活性研究 王 霆, 黄志江, 蒋毅珉, 周 曙, 苏 玲, 姜世英, 刘国卿. 中草药, 1999, **30**(12): 914

报道了罗汉果 *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffery ex Lu et Z. Y. Zhang 的提取物罗汉果甜苷(mogrosides, Mog)的祛痰、镇咳、平喘等药理作用。结果表明: Mog 能增加小鼠气管酚红的分泌量, 抑制氨水诱发的小鼠咳嗽, 促进青蛙食道粘液移动, 但并不影响枸橼酸诱发的豚鼠哮喘。提示 Mog 有化痰镇咳作用, 是罗汉果的有效活性成分。

【文摘 002】 复方大黄涂膜剂中助透剂选择的研究

曾 诤, 黄诤迪, 刘灿红, 郑顺利, 叶少兵. 中草药, 1999, **30**(12): 905

利用小鼠体外透皮实验, 摸索复方大黄涂膜剂成膜

材料及助透剂。结果表明: 成膜材料、助透剂种类及浓度, 影响透皮吸收, 其中尤以 5% 油酸作助透剂、PVA 作成膜材料, 效果更佳。

【文摘 003】 茵陈粗多肽的提取分离及小鼠肝保护作用

胡一桥, 谭仁祥, 褚明艳, 欧文星. 中草药, 1999, **30**(12): 894

茵陈为菊科植物茵陈蒿 *Artemisia capillaris* Thumb. 的地上部分。具有清湿热, 退黄疸等多种药理作用。本文的目的为: 提取及初步分离茵陈中的水溶性多肽, 并对其部分肝脏生理活性进行研究。文中测定了小鼠注射茵陈多肽后对药物肝损伤的保护作用, 参与鼠巨噬细胞对刚果红的吞噬作用。结果表明: 茵陈多肽对小鼠具有显著的肝保护作用, 并可以显著增强小鼠巨噬细胞的吞噬能力。