

华石斛化学成分研究

谭彩银^{1,2}, 梅文莉², 赵友兴², 黄圣卓², 孔凡栋², 杨宁宁², 宋希强^{1*}, 戴好富^{2*}

(1. 海南大学园艺园林学院, 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所/海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101)

摘要: 为了解华石斛(*Dendrobium sinense*)的化学成分, 采用多种柱色谱技术从其全草乙醇提取液中分离纯化了 10 个化合物, 经波谱分析分别鉴定为: 鼓槌石斛素 (1)、2',4'-二羟基查尔酮 (2)、2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (3)、4,7-二羟基-2,3-二甲氧基-9,10-二氢菲 (4)、2,5-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲 (5)、2,7-二羟基-3,4,6-三甲氧基-9,10-二氢菲 (6)、(E)松柏醛 (7)、反式对羟基肉桂酸酯 (8)、对羟基苯丙酸甲酯 (9)和十二元内环酯 (10)。所有化合物均为首次从华石斛中分离得到, 其中化合物 2、6、7 和 10 对乙酰胆碱酯酶具有一定的抑制活性。

关键词: 华石斛; 化学成分; 乙酰胆碱酯酶抑制活性

doi: 10.11926/jtsb.3668

Chemical Constituents from *Dendrobium sinense*

TAN Cai-yin^{1,2}, MEI Wen-li², ZHAO You-xing², HUANG Sheng-zhuo², KONG Fan-dong², YANG Ning-ning², SONG Xi-qiang^{1*}, DAI Hao-fu^{2*}

(1. College of Horticulture, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Key Laboratory for Research and Development of Natural Products from Li Folk Medicine, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: In order to understand the chemical constituents of *Dendrobium sinense*, ten compounds were isolated from whole herb by column chromatography. On the basis of spectral data, their structures were identified as chrysotoxine (1), 2',4'-dihydroxy chalcone (2), 2,5,7-trihydroxy-4-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene (3), 4,7-dihydroxy-2,3-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (4), 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (5), 2,7-dihydroxy-3,4,6-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (6), (E)-coniferyl aldehyde (7), *trans-p*-hydroxyethyl cinnamate (8), *p*-hydroxyphenylpropionic methyl ester (9) and lasiodiplodin (10). All the compounds were obtained from this plant for the first time. Compounds 2, 6, 7 and 10 had a certain inhibitory activity on acetylcholinesterase.

Key words: *Dendrobium sinense*; Chemical constituent; Acetylcholinesterase inhibitory bioactivity

兰科(Orchidaceae)石斛属(*Dendrobium*)全世界约有 1000 余种, 广泛分布于亚热带和热带地区至大洋洲, 中国有 74 种, 主产西南及华南地区^[1], 其

中大约 40 种被作为药用^[2], 如铁皮石斛(*D. officinale* Kimura et Migo)和金钗石斛(*D. nobile* Lindl.)等。兰科石斛属植物多数因其花色鲜艳奇特, 气味芳香,

收稿日期: 2016-08-26

接受日期: 2016-10-17

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303117); 海南省中药现代化专项(2015ZY04); 中国热带农业科学院热带生物技术研究所基本科研业务费专项(ITBB2015ZD02, ITBB2015RC03)资助

This work was supported by the Special Project for Agricultural Public Welfare Science Research (Grant No. 20130317), the Special Project for Chinese Traditional Medicine Modernization in Hainan Province (Grant No. ZY201408), and the Basic Research Fund in Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences (Grant No. ITBB2015ZD02, ITBB2015RC03)。

作者简介: 谭彩银(1991~), 女, 硕士研究生, 从事天然产物化学研究。E-mail: tancaiying123@126.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: daihaofu@itbb.org.cn, songstrong@hainu.edu.cn

具有较高的园艺价值;石斛的药用化学成分主要是石斛碱、联苳类、菲类和多糖^[3]等物质,其药用价值^[4]及保健功能主要有以下几个方面:治疗胃阴不足,病后虚热不退,目暗不明^[5]、糖尿病^[6-8]等症。同时现代药理实验也证明,石斛对抑制肿瘤细胞生长等方面都具有显著疗效,对增强人体免疫力、抗氧化、抗衰老均具有明显作用^[9],受到国内外学者的广泛关注^[10]。

华石斛(*Dendrobium sinense* T. Tang et F. T. Wang)为海南特有种,仅产于中国海南(保亭、乐东、白沙和琼中等县)^[11],因其附生于海拔 1000 m 的山地疏林中树干上,对温度、湿度、光照等自然条件都具

有较高要求,且种子萌发率较低,导致华石斛资源稀缺,也因此华石斛化学成分研究环节长期薄弱。

本文对华石斛乙醇提取物进行了系统的化学成分研究,利用现代色谱技术和波谱技术分离鉴定了 10 个化合物,分别是鼓槌石斛素 (1)、2',4'-二羟基查尔酮 (2)、2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (3)、4,7-二羟基-2,3-二甲氧基-9,10-二氢菲 (4)、2,5-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲 (5)、2,7-二羟基-3,4,6-三甲氧基-9,10-二氢菲 (6)、(E)松柏醛 (7)、反式对羟基肉桂酸酯 (8)、对羟基苯丙酸甲酯 (9)和十二元内酯 (10)(图 1)。其中化合物 1~10 均为首次从华石斛中分离得到。

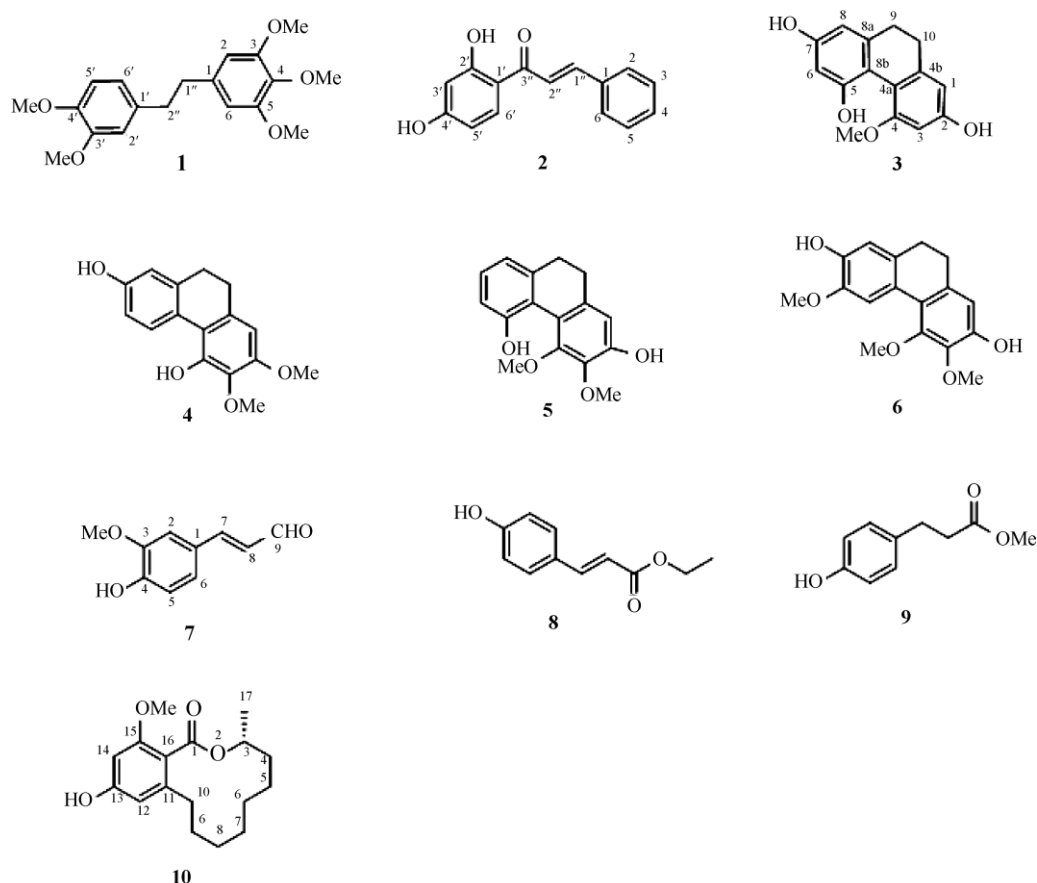


图 1 化合物 1~10 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-10

1 材料和方法

1.1 仪器和材料

Bruker AM-400 核磁共振光谱仪, Waters XEVO 7Q-S 型质谱仪, DIONEX SUMMIT 高校液相色谱仪, 青岛美高公司生产的柱色谱硅胶(200~300 目)

和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄, RS-232(20L) Heidolph Elektro GmbH & Co 大旋转蒸发仪, GE Biosciences 公司生产的 Sephadex LH-20, 日本 YMC 公司生产的反相硅胶 ODS C-8, 薄层色谱 TLC 显色为 10% H₂SO₄ 乙醇显色剂, 喷板后小火慢烤。乙酰胆碱酯酶购自 Solarbio 公司; 4-硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷(PNPG)、

碘化硫代乙酰胆碱; ELX-800 酶标仪购自美国宝特公司。

华石斛(全草)于2015年11月采自海南霸王岭, 由海南大学园艺园林学院宋希强教授鉴定为兰科(Orchidaceae)石斛属华石斛(*Dendrobium sinense* T. Tang et F. T. Wang), 标本(编号为TCY20151109)存放于海南大学园艺园林学院。

1.2 提取分离

华石斛全草(8.0 kg)晒干粉碎后, 用95%乙醇(20 L)于80℃水浴提取3次, 每次热回流3 h, 减压浓缩提取液得到浸膏。依次用石油醚、乙酸乙酯及正丁醇萃取, 得到乙酸乙酯部分浸膏80.0 g。

将乙酸乙酯浸膏用硅胶(200~300目)柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯[8:2~2:8, V/V, 下同]混合溶剂梯度洗脱, 得到8个馏分(Fr.1~Fr.8)。Fr.1(10.2 g)经MCI层析, 甲醇洗脱, 除去叶绿素后, 再经固定相为ODS C-8反相键合硅胶, 以水-甲醇(7:3~1:9)混合溶剂梯度分段, 经硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯(8:2~2:8)梯度洗脱分离得到化合物6(5.7 mg)、4(16.2 mg)、7(4.0 mg)和8(30.1 mg)。Fr.2(8.6 g)经MCI层析, 甲醇洗脱, 除去叶绿素后, 再经固定相为ODS C-8反相键合硅胶, 以水-甲醇(9:1~1:9)混合溶剂梯度分段, 经硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯(7:1~3:1)梯度洗脱后, 再经Sephadex LH-20(甲醇)洗脱分离到化合物5(2.0 mg)和9(12.0 mg)。Fr.3(16.5 g)经MCI层析, 甲醇洗脱, 除去叶绿素后, 再经固定相为ODS C-8反相键合硅胶, 以水-甲醇(8:2~1:9)混合溶剂梯度分段, 经硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯(9:1~3:7)梯度洗脱后, 再经Sephadex LH-20(甲醇)洗脱分离到化合物1(20.0 mg)、3(7.5 mg)、10(20.0 mg)和2(3.0 mg)。

1.3 结构鉴定

鼓槌石斛素 (Chrysotoxine, 1) 无色针状晶体, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 355, 分子式 $C_{19}H_{24}O_5$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.00 (1H, d, $J = 2.14$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 9$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 9$, 2.14 Hz, H-6'), 6.39 (2H, s, H-2, 6), 3.76 (9H, s, 3/4/5-OMe), 3.71 (3H, s, 3'-OMe), 3.71 (3H, s, 4'-OMe) 2.75 (4H, s, H-1'', 2''); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 139.3 (s, C-1), 106.8 (d, C-2/6), 144.5 (s, C-3/5), 134.6 (s, C-4), 137.0 (s, C-1'), 110.2 (d, C-2'),

143.5 (s, C-3'), 148.3 (s, C-4'), 113.5 (d, C-5'), 110.2 (d, C-6'), 39.0 (q, C-1''), 38.7 (q, C-2''), 56.3 (q, 3-OMe), 56.3 (q, 4-OMe), 56.5 (q, 5-OMe), 56.3 (q, 3'-OMe), 56.3 (q, 4'-OMe)。以上数据与文献[12]报道基本一致, 故鉴定该化合物1为鼓槌石斛素。

2',4'-二羟基查尔酮 (2',4'-Dihydroxy chalcone, 2) 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 263, 分子式 $C_{15}H_{12}O_3$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 8.74 (s, 2'-OH), 8.35 (s, 4'-OH), 8.17 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-1''), 7.97 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-2''), 7.87 (2H, m, $J = 7.8$ Hz, H-3/5), 7.74 (2H, m, H-2/6), 7.52 (1H, m, H-2'), 7.48 (1H, m, H-5'), 7.44 (1H, m, H-6'), 6.50 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 136.4 (s, C-1), 130.1 (d, C-2/6), 129.7 (d, C-3/5), 131.6 (d, C-4), 114.4 (s, C-1'), 167.0 (s, C-2'), 104.0 (d, C-3'), 165.9 (s, C-4'), 109.7 (d, C-5'), 133.6 (d, C-6'), 121.9 (d, C-1''), 145.0 (d, C-2''), 193.2 (s, C-3'')。以上数据与文献[13]报道基本一致, 故鉴定该化合物2为2',4'-二羟基查尔酮。

2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (2,5,7-Trihydroxy-4-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene, 3) 红色无定形粉末, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 281, 分子式 $C_{15}H_{14}O_4$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 6.50 (1H, d, $J = 2.34$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.34$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 2.51$ Hz, H-1), 6.26 (2H, d, $J = 2.51$ Hz, H-3), 3.88 (3H, s, 4-OMe), 2.56 (4H, s, H-9/10); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 110.2 (d, C-1), 158.0 (s, C-2), 100.5 (d, C-3), 155.6 (s, C-4), 156.1 (s, C-5), 114.1 (d, C-6), 158.0 (s, C-7), 108.5 (d, C-8), 32.3 (t, C-9), 32.4 (t, C-10), 115.5 (s, C-4a), 143.0 (s, C-4b), 114.1 (s, C-8a), 143.9 (s, C-8b), 57.7 (q, 4-OMe)。以上数据与文献[14]报道基本一致, 故鉴定该化合物3为2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲。

4,7-二羟基-2,3-二甲氧基-9,10-二氢菲 (4,7-Dihydroxy-2,3-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene, 4) 无色块状晶体, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 295, 分子式 $C_{16}H_{16}O_4$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz): δ 8.23 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-5), 6.68 (2H, m, H-6/8), 6.40 (1H, s, H-1), 3.83 (3H, s, 3-OMe), 3.81 (3H, s, 2-OMe), 2.66 (4H, s, H-9/10); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz): δ 104.2 (s, C-1), 151.7 (d, C-2), 135.2 (s, C-3), 148.6 (s, C-4), 116.5 (s, C-4a), 126.3 (d, C-4b), 130.0 (s, C-5), 113.6 (s, C-6), 156.2 (d,

C-7), 115.1 (d, C-8), 140.2 (q, C-8a), 31.3 (q, C-9), 31.5 (q, C-10), 136.3 (q, C-8b), 56.2 (q, 2-OMe), 62.0 (q, 3-OMe)。以上数据与文献[15]报道一致, 故鉴定该化合物 **4** 为 4,7-二羟基-2,3-二甲氧基-9,10-二氢菲。

2,5-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲 (2,5-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene, 5) 褐色无定形粉末, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 295, 分子式 $C_{16}H_{16}O_4$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.08 (1H, dd, $J = 7.50, 7.69$ Hz, H-7), 6.69 (1H, d, $J = 7.50$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J = 7.69$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, 3-OMe), 3.68 (3H, s, 4-OMe), 2.64 (2H, m, H-9), 2.55 (2H, m, H-10); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 113.7 (d, C-1), 150.3 (s, C-2), 138.3 (s, C-3), 151.1 (s, C-4), 118.6 (s, C-4a), 121.0 (s, C-4b), 154.4 (s, C-5), 119.8 (d, C-6), 129.1 (d, C-7), 119.2 (d, C-8), 32.2 (t, C-9), 31.6 (t, C-10), 61.7 (q, 3-OMe), 62.7 (q, 4-OMe)。以上数据与文献[16]报道基本一致, 故鉴定该化合物 **5** 为 2,5-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲。

2,7-二羟基-3,4,6-三甲氧基-9,10-二氢菲 (2,7-Dihydroxy-3,4,6-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene, 6) 白色粉末, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 325, 分子式 $C_{17}H_{18}O_5$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.91 (1H, d, $J = 8.37$ Hz, H-5), 6.73 (H, s, H-8), 6.84 (1H, m, H-1), 2.83 (4H, q, $J = 7.0$ Hz, H-9/10), 3.97 (3H, t, $J = 7.0$, 3-OMe), 3.92 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, 4-OMe), 3.75 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, 6-OMe); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 110.1 (d, C-1), 146.5 (s, C-2), 143.9 (s, C-3), 150.1 (s, C-4), 124.8 (s, C-4a), 131.0 (s, C-4b), 113.8 (d, C-5), 144.8 (s, C-6), 144.8 (s, C-7), 113.8 (d, C-8), 134.4 (s, C-8a), 128.9 (s, C-8b)。以上数据与文献[17]报道基本一致, 故鉴定该化合物 **6** 为 2,7-二羟基-3,4,6-三甲氧基-9,10-二氢菲。

(E)松柏醛 [(E)-Coniferylaldehyde, 7] 黄色粉末, ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 179, 分子式 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.67 (1H, d, $J = 7.75$ Hz, H-9), 7.41 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.16 (1H, dd, $J = 1.90, 8.19$ Hz, H-6), 7.09 (1H, d, $J = 1.90$ Hz, H-2), 6.98 (1H, d, $J = 8.19$ Hz, H-5), 6.64 (1H, dd, $J = 7.75, 15.8$ Hz, H-8), 3.97 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 126.8 (s, C-1), 109.6 (d, C-2), 147.1 (s, C-3), 149.1 (s, C-4), 115.1 (d, C-5), 124.2 (d, C-6), 153.3 (d, C-7), 126.6 (d, C-8), 193.8 (d,

C-9), 56.2 (q, 3-OMe)。以上数据与文献[18]报道基本一致, 故鉴定该化合物 **7** 为 (E)松柏醛。

反式对羟基肉桂酸酯 (trans-p-Hydroxyethyl cinnamate, 8) 无色晶体, ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 193, 分子式 $C_{11}H_{12}O_3$ 。 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz): δ 7.46 (2H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-2/6), 7.43 (1H, d, $J = 15.6, 7.72$ Hz, H-7), 6.81 (2H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-3/5), 6.32 (1H, m, $J = 15.6$ Hz, H-8), 4.22 (2H, q, $J = 7.17$ Hz, H-10), 1.33 (3H, t, $J = 7.17$ Hz, H-11); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz): δ 127.1 (s, C-1), 131.1 (d, C-2/6), 116.8 (d, C-3/5), 161.4 (s, C-4), 146.4 (d, C-7), 115.2 (d, C-8), 169.4 (s, C-9), 61.4 (t, C-10), 14.6 (q, C-11)。以上数据与文献[19]报道一致, 故鉴定该化合物 **8** 为反式对羟基肉桂酸酯。

对羟基苯丙酸甲酯 (p-Hydroxyphenylpropionic methyl ester, 9) 无色油状, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 203, 分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.10 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2/6), 6.75 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3/5), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 2.90 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 2.59 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 132.0 (s, C-1), 129.6 (d, C-2/6), 115.4 (d, C-3/5), 154.3 (s, C-4), 30.3 (t, C-7), 36.4 (t, C-8), 173.3 (s, C-9), 51.0 (q, 9-OMe)。以上数据与文献[20]报道一致, 故鉴定该化合物 **9** 为对羟基苯丙酸甲酯。

十二元内环酯 (Lasiodiplodin 10) 白色粉末, ESI-MS m/z : $[M + Na]^+$ 301, 分子式 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 6.25 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-14), 6.22 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-12), 5.32 (1H, m, H-3), 3.75 (3H, s, 15-OMe), 2.53 (2H, m, H-10), 1.25-2.18 (12H, m, H-4/5/6/7/8/9), 1.35 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-17); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 169.2 (s, C-1), 72.4 (d, C-3), 32.4 (t, C-4), 21.4 (t, C-5), 26.5 (t, C-6), 24.3 (t, C-7), 25.6 (t, C-8), 30.2 (t, C-9), 30.5 (t, C-10), 143.1 (s, C-11), 108.5 (d, C-12), 158.0 (s, C-13), 97.1 (d, C-14), 158.0 (s, C-15), 117.3 (s, C-16), 19.6 (q, C-17), 55.9 (q, C-18)。以上数据与文献[21]报道基本一致, 故鉴定该化合物 **10** 为十二元内环酯。

1.4 乙酰胆碱酯酶抑制活性

根据 Li 等^[22]方法测定化合物的乙酰胆碱酯酶 (AChE, Sigma 公司)抑制活性。将化合物 **1~10** 用

DMSO 溶解, 配制成 $50\ \mu\text{g mL}^{-1}$ 的待测样品。依次移取 $110\ \mu\text{L}$ 磷酸缓冲液(PBS, pH 8.0)、 $10\ \mu\text{L}$ 待测样品和 $0.02\ \mu\text{g mL}^{-1}$ 乙酰胆碱酯酶 $40\ \mu\text{L}$ 于 96 孔板中, 在 30°C 下温育 20 min 后加入二硫二硝基苯甲(Dithiobisnitrobenzoic acid, DTNB, $2.48\ \text{g L}^{-1}$, Sigma 公司)和碘化硫代丁酰胆碱(Acetylthiocholine, ATCh, Sigma 公司, 用 $50\ \text{mmol L}^{-1}$ PBS 配制, pH 8.0, $1.81\ \text{g L}^{-1}$)等体积混合液 $40\ \mu\text{L}$, 于 30°C 下反应 30 min, 在 $405\ \text{nm}$ 波长下用酶标仪进行检测。阳性对照为他克林(反应终浓度为 $0.333\ \mu\text{mol L}^{-1}$), 阴性对照为 DMSO (终浓度为 0.1%), 每个样品同时做 3 个平行测试, 取平均值。化合物对 AChE 的抑制率 = $(E-S)/E \times 100\%$, E 为阴性对照的平均吸光值, S 为待测样品的平均吸光值。

结果表明, 化合物 **2**、**6**、**7** 和 **10** 对 AChE 的抑制率分别为 25.32%、21.98%、53.10%和 30.22%, 显示具有一定的抑制活性。

2 结果和讨论

从华石斛中共分离得到 10 个化合物, 分别是鼓槌石斛素 (**1**)、2',4'-二羟基查尔酮 (**2**)、2,5,7-三羟基-4-甲氧基-9,10-二氢菲 (**3**)、4,7-二羟基-2,3-二甲氧基-9,10-二氢菲 (**4**)、2,5-二羟基-3,4-二甲氧基-9,10-二氢菲 (**5**)、2,7-二羟基-3,4,6-三甲氧基-9,10-二氢菲 (**6**)、(E)松柏醛 (**7**)、反式对羟基肉桂酸酯 (**8**)、对羟基苯丙酸甲酯 (**9**)和十二元内环酯 (**10**)。其中化合物 **1~2** 为联苕类化合物, 化合物 **3~6** 为菲类化合物, 化合物 **8~9** 为二苕苕类、菲类化合物合成的中药前体化合物^[23]。此前陈秀娟等从华石斛茎中分离得到 1 个菲醌类化合物^[24]和 4 个联苕类化合物^[25], 并且华石斛全草具有一定的抗氧化活性、抗肿瘤细胞活性和抗人体病原菌活性等。本研究在已有的理论基础上, 丰富了华石斛的化学成分组成, 也为以后研究提供了理论依据; 另外, 化合物 **2**、**6**、**7** 和 **10** 还具有一定的乙酰胆碱酯酶活性抑制活性。

参考文献

- [1] Guangdong Institute of Botany. Flora Hainannica, Tome 4 [M]. Beijing: Science Press, 1977: 221–223.
广东省植物研究所. 海南植物志, 第 4 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 221–223.
- [2] ZHANG G N, BI Z M, WANG Z T, et al. Advances in studies on chemical constituents from plants of *Dendrobium* Sw. [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2003, 34(6): 102–105.
张光浓, 毕志明, 王峥涛, 等. 石斛属植物化学成分研究进展 [J]. 中草药, 2003, 34(6): 102–105.
- [3] LI J, LI S X, HUANG D, et al. Advances in resources, constituents and pharmacological effects of *Dendrobium officinale* [J]. Sci Techn Rev, 2011, 29(18): 74–79. doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.18.012.
李娟, 李顺祥, 黄丹, 等. 铁皮石斛资源、化学成分及药理作用研究进展 [J]. 科技导报, 2011, 29(18): 74–79. doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.18.012.
- [4] MORITA H, FUJIWARA M, YOSHIDA N, et al. New picrotoxinin-type and dendrobine-type sesquiterpenoids from *Dendrobium* snowflake 'Red star' [J]. Tetrahedron, 2000, 56(32): 5801–5805. doi: 10.1016/S0040-4020(00)00530-5.
- [5] CHEN X M, WANG C L, YANG J S, et al. Research progress on chemical composition and chemical analysis of *Dendrobium officinale* [J]. Chin Pharm J, 2013, 48(19): 1634–1639.
陈晓梅, 王春兰, 杨峻山, 等. 铁皮石斛化学成分及其分析的研究进展 [J]. 中国药学杂志, 2013, 48(19): 1634–1639.
- [6] ZHANG X M, SUN Z R, CHEN L, et al. Advances of studies on chemical constituents and pharmacological effect of *Dendrobium nobile* [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2014, 31(7): 895–899.
张晓敏, 孙志蓉, 陈龙, 等. 金钗石斛的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(7): 895–899.
- [7] LI C Z, YU W Z, JIANG Y Y, et al. Protective effect of *Dendrobium mixture* on renal function of experimental diabetic rats [J]. J Fujian Univ TCM, 2012, 22(3): 18–21. doi: 10.3969/j.issn.1004-5627.2012.03.007.
李长征, 余文珍, 蒋艺燕, 等. 石斛合剂对糖尿病大鼠肾脏的保护作用 [J]. 福建中医药大学学报, 2012, 22(3): 18–21. doi: 10.3969/j.issn.1004-5627.2012.03.007.
- [8] XIA L Z, ZHOU M, XIAO Y H, et al. Chemical constituents from *Helwingia japonica* [J]. Chin J Nat Med, 2010, 8(1): 16–20.
- [9] SONG G Q, LIU X M, WANG Q, et al. Research progress on pharmacological activities of medical plants from *Dendrobium* Sw. [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2014, 45(17): 2576–2580. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.17.028.
宋广青, 刘新民, 王琼, 等. 石斛药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2576–2580. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.17.028.
- [10] BHANDARI S R, KAPADI A H, MUJUMDER P L, et al. Nudol, a phenanthrene of the orchids *Eulophia nuda*, *Eria carinata* and *Eria stricta* [J]. Phytochemistry, 1985, 24(4): 801–804. doi: 10.1016/S0031-9422(00)84898-0.

- [11] JIANG H Y, YANG F S, SONG X Q. Preliminary study on artificial sowing of *Dendrobium sinense* in natural habitat in Bawangling Nature Reserve, Hainan Island [J]. Trop For, 2011, 39(2): 40–43. doi: 10.3969/j.issn.1672-0938.2011.02.011.
姜昊颖, 杨福孙, 宋希强. 华石斛原生境条件下人工播种的初步探讨 [J]. 热带林业, 2011, 39(2): 40–43. doi: 10.3969/j.issn.1672-0938.2011.02.011.
- [12] MA G X, XU G J, XU L S, et al. Studies on chemical constituents of *Dendrobium chrysotoxum* Lindl. [J]. Acta Pharm Sin, 1994, 29(10): 763–766.
马国祥, 徐国均, 徐珞珊, 等. 鼓槌石斛化学成分的研究 [J]. 药学报, 1994, 29(10): 763–766.
- [13] YAO S Y, MA Y B, TANG Y, et al. Chemical constituents of *Oxytropis falcate* [J]. China J Chin Mat Med, 2008, 33(12): 1418–1421.
姚淑英, 马云保, 唐亚, 等. 镰形棘豆的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12): 1418–1421.
- [14] HU J M, CHEN J J, YU H, et al. Five new compounds from *Dendrobium longicornu* [J]. Planta Med, 2008, 74(5): 535–539. doi: 10.1055/s-2008-1074492.
- [15] KIM J H, OH S Y, HAN S B, et al. Anti-inflammatory effects of *Dendrobium nobile* derived phenanthrenes in LPS-stimulated murine macrophages [J]. Arch Pharmac Res, 2015, 38(6): 1117–1126. doi: 10.1007/s12272-014-0511-5.
- [16] ESTRADA S, TOSCANO R A, MATA R. New phenanthrene derivatives from *Maxillaria densa* [J]. J Nat Prod, 1999, 62(8): 1175–1178. doi: 10.1021/np990061e.
- [17] PETTIT G R, SINGH S B, NIVEN M L, et al. Cell growth inhibitory dihydrophenanthrene and phenanthrene constituents of the African tree *Combretum caffrum* [J]. Can J Chem, 1988, 66(3): 406–413. doi: 10.1139/v88-071.
- [18] XIAN Y X, ZHOU H L, WANG X, et al. Chemical constituents of *Gleditsia sinensis* thorns [J]. Asian J Chem, 2015, 27(3): 1063–1065. doi: 10.14233/ajchem.2015.18240.
- [19] ZHU H L, WANG Z Z, ZHENG B Z, et al. Chemical constituents from berries of *Physalis pubescens* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2016, 47(5): 732–735. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.05.007.
朱海林, 王振洲, 郑炳真, 等. 毛酸浆果实的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 732–735. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.05.007.
- [20] LIU D L, PANG F G, ZHANG J X, et al. Studies on the chemical constituents of *Bulbophyllum odoratissimum* Lindl. [J]. Chin J Med Chem, 2005, 15(2): 103–107. doi: 10.3969/j.issn.1005-0108.2005.02.011.
刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103–107. doi: 10.3969/j.issn.1005-0108.2005.02.011.
- [21] WANG H S, WANG Y H, SHI Y N, et al. Chemical constituents in roots of *Osbeckia opipara* [J]. China J Chin Mat Med, 2009, 34(4): 414–418. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2009.04.011.
- [22] LI W, CAI C H, GUO Z K, et al. Five new eudesmane-type sesquiterpenoids from Chinese agarwood induced by artificial holing [J]. Fitoterapia, 2015, 100: 44–49. doi: 10.1016/j.fitote.2014.11.010.
- [23] CROMBIE L, CROMBIE W M L. Natural products of Thailand high Δ^1 -thc-strain *Cannabis*, the bibenzyl-spiran-dihydrophenanthrene group: Relations with cannabinoids and canniflavones [J]. J Chem: Perkin Trans, 1982: 1455–1466. doi: 10.1039/P19820001455.
- [24] CHEN X J, MEI W L, ZUO W J, et al. A new antibacterial phenanthrenequinone from *Dendrobium sinense* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2013, 15(1): 67–70. doi: 10.1080/10286020.2012.740473.
- [25] CHEN X J, MEI W L, CAI C H, et al. Four new bibenzyl derivatives from *Dendrobium sinense* [J]. Phytochem Lett, 2014, 9(1): 107–112. doi: 10.1016/j.phytol.2014.04.012.