

# 金钗石斛化学成分研究

杨薇薇<sup>1</sup>, 辛浩<sup>2</sup>

(1. 西安市第四人民医院, 陕西 西安 710004; 2. 阿斯利康制药中国有限公司, 陕西 西安 710004)

**摘要:** 金钗石斛(*Dendrobium nobile* Lindl.)系兰科石斛属草本植物,具有滋阴清热、生津益胃、润肺止咳的功效,是中药石斛的主要来源之一。对金钗石斛的化学成分进行了研究,利用多种色谱技术分离得到了4个化合物,并采用现代波谱技术,尤其是超导核磁共振技术(NMR)和文献数据对照鉴定他们的结构分别为:dengibsin (1)、2,4,7-三羟基-5-甲基苄酮(2)、大黄酚(3)、-谷甾醇(4)。这4个化合物为首次从该植物中获得。

**关键词:** 兰科; 金钗石斛; 化学成分

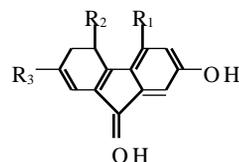
**中图分类号:** O657.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-3757(2006)02-0098-03

中药石斛始载于《神农本草经》中。据考证其基源为兰科石斛属多种植物,与现今使用相同。《中国药典》(2000年版,一部)记载了石斛属5种植物作为石斛使用,分别为:环草石斛(*Dendrobium loddigesii* Rolfe)、马鞭石斛(*D. fimbriatum* Hook. var. *oculatum* Hook.)、黄草石斛(*D. chrysanthum* Wall.)、铁皮石斛(*D. officinale* Kimura et Migo 或 *D. candidum* Wall. ex Lindl.)和金钗石斛(*D. nobile* Lindl.)。石斛属(*Dendrobium*)是兰科(Orchidaceae)中最大的一个属,全世界约有1500种,广泛分布于热带和亚热带地区至太平洋岛屿。我国有74种2变种,产秦岭以南诸省区<sup>[1]</sup>。自1930年以来,国内外学者已对石斛属38种植物进行了化学成分研究,从中分离鉴定出生物碱类、多糖类、倍半萜类、菲醌类、联苄类、苄酮类、香豆素类、对羟基肉桂酸酯类、甾体类、三萜苷类以及挥发油等多种化学成份,并对其药理活性进行了一定的研究<sup>[2]</sup>。自从日本学者铃木秀干<sup>[3]</sup>首次从金钗石斛中分离得到具有止痛、解热作用的生物碱-石斛碱(dendrobine)以来,已经从金钗石斛中分离得到了16个生物碱、2个菲类、2个联苄类和15个倍半萜类成分<sup>[4]</sup>。虽然金钗石斛的化学成分研究报道的较多,但为了进一步探明金钗石斛的有效成分,并为其质量控制和质量标准的制定提供依据,我们再次对金钗石斛的化学成分进行了研究,从中分离鉴定了4个不同类型

的化合物:dengibsin (1)、2,4,7-三羟基-5-甲基苄酮(2)、大黄酚(3)、-谷甾醇(4)。这4个化合物为首次从该植物中获得。



1. R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = OH, R<sub>3</sub> = H
2. R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OMe, R<sub>3</sub> = OH

图1 化合物1~2的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1~2

## 1 化合物的结构鉴定

化合物1: 红色针晶; mp: 247~249; 紫外光谱(UV)给出主要吸收峰 $\lambda_{max}$ (MeOH) nm 273.8和264.8,它表明化合物1可能存在芳香类共轭体系; 氢谱(<sup>1</sup>H NMR)显示5个芳香质子信号: 6.81(1H, d, J = 2.0 Hz, 1-H), 6.79(1H, d, J = 2.0 Hz, 3-H), 7.11(2H, m, 7, 8-H), 6.95(1H, dd, J = 1.6, 7.5 Hz, 6-H), 两个羟基质子信号: 9.14(1H, 2-OH), 8.92(1H, 5-OH), 另外含有一个连接在芳香环上的甲氧基质子信号: 4.13(3H, d, 4-OMe)。上述<sup>1</sup>H NMR特征表明该化合物可能为苄酮类化合物。经文献查阅发现,该化合物的

收稿日期:2006-02-10; 修订日期:2006-03-20.

作者简介:杨薇薇(1955-),女,药剂师,主要从事中西药制剂,药品检验工作。

<sup>1</sup>H NMR数据与文献数据几乎一致<sup>[5]</sup>,从而,化合物 1 被确定为 2,5-二羟基-4-甲氧基茱萸酮(dengibsin)。

化合物 2: 紫红色小针晶; mp: 247 ~ 248 ; 化合物 2 的 ESI-MS 给出准分子离子峰: m/z = 259 [M + 1]<sup>+</sup>, 对应的分子式为: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>。它的 UV 光谱显示最大吸收  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nm 为 276.4 (1.230) 和 205.6 (1.040); 化合物 2 的<sup>1</sup>H NMR 数据与化合物 1 非常相似,即显示 4 个芳香质子 6.77 (1H, d, J = 1.9 Hz, 1-H), 6.75 (1H, d, J = 2.1 Hz, 3-H), 6.65 (1H, d, J = 2.2 Hz, 8-H) 和 6.40 (1H, d, J = 2.2 Hz, 6-H) 以及一个连接在芳香环上的甲氧基质子信号 4.11 (3H, s, 5-OMe), 综合表明化合物 2 为茱萸酮类化合物。经文献查阅发现,该化合物的<sup>1</sup>H NMR 数据与文献数据几乎一致<sup>[6]</sup>,从而,化合物 2 被确定为 2,4,7-三羟基-5-甲基茱萸酮(2,4,7-trihydroxy-5-methoxy-9-fluorenone)。

化合物 3: 黄色针状结晶, mp: 197 ~ 199 。化合物 3 遇 NaOH 试液变红,遇 0.5% 醋酸镁呈橙红色。其颜色反应性质与大黄酚相似,初步确定化合物 3 为大黄酚及其类似物。接着与大黄酚标准品共薄层检测,在多种溶剂体系中 R<sub>f</sub> 值一致,从而确定化合物 3 为大黄酚(chrysophanol)<sup>[7]</sup>。

化合物 4: 白色针状结晶, mp: 137 ~ 139 。与 -谷甾醇标样共薄层对比,在多种展开体系中 R<sub>f</sub> 值一致,为此,确定化合物 4 为 -谷甾醇(-sitosterol)<sup>[8]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与药材

熔点用 XT-4 双目体视显微熔点测定仪(温度未校正)。ESI-MS 用 Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap(SL) 质谱仪测定。紫外用岛津 UV-2200 型紫外分析仪。核磁共振用 ACF-400 BRUKER 型核磁共振仪(TMS 内标)。柱层析及薄层层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。

药材于 2002 年 7 月取自金陵药业股份有限公司,经本研究室鉴定原为金钗石斛(Dendrobium nobile Lindl.),标本(No. DN200207)存放于中国药科大学生药研究室。

### 2.2 提取与分离

金钗石斛干燥茎 8 kg,切碎后依次用 95%、90%、90% 的工业乙醇热回流提取 3 次,合并提取液,减压回收乙醇得浸膏约 500 g。金钗石斛醇提物

浸膏经酸水提取(2% 盐酸),然后用氢氧化钠(NaOH)碱化 pH 值至 10 ~ 11,乙酸乙酯萃取,并将萃取后的乙酸乙酯(EtOAc)洗至中性,回收乙酸乙酯得总生物碱部分(A, 11 g)。酸水不溶物洗至中性再用 EtOAc 萃取回收得浸膏(B, 250 g),经硅胶柱层析分离,石油醚和乙酸乙酯洗脱得到四个部分: B1(石油醚和乙酸乙酯体积比为 98 : 2); B2(石油醚和乙酸乙酯体积比为 73 : 3); B3(石油醚和乙酸乙酯体积比为 90 : 10); B4(石油醚和乙酸乙酯体积比为 80 : 20)。B1 部分用重结晶得到谷甾醇(4, 100 mg)。B2 部分重结晶给出大黄酚(3, 20 mg)。B3 进一步的硅胶柱层析,石油醚和乙酸乙酯体积比为 97 : 3,得到化合物 2,4,7-三羟基-5-甲基茱萸酮(2, 100 mg)。B4 进一步的硅胶柱层析,石油醚和乙酸乙酯体积比为 5 : 1,得到化合物得到 2,4,7-三羟基-5-甲基茱萸酮(1, 10 mg)。

### 2.3 化合物的物理常数和波谱数据

2,5-二羟基-4-甲氧基茱萸酮(1): 红色针晶(乙酸乙酯); mp: 247 ~ 249 ; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nm: 273.8 (0.922)、264.8 (0.830); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 9.14 (1H, 2-OH), 8.92 (1H, 5-OH), 7.11 (2H, m, 7, 8-H), 6.95 (1H, dd, J = 1.6, 7.5 Hz, 6-H), 6.81 (1H, d, J = 2.0 Hz, 1-H), 6.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, 3-H), 4.13 (3H, d, 4-OMe)。

2,4,7-三羟基-5-甲基茱萸酮(2): 紫红色小针晶(丙酮); mp: 247 ~ 248 ; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nm: 276.4 (1.230)、205.6 (1.040); ESI-MS: m/z 259 [M + 1]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 6.77 (1H, d, J = 1.9 Hz, 1-H), 6.75 (1H, d, J = 2.1 Hz, 3-H), 6.65 (1H, d, J = 2.2 Hz, 8-H), 6.40 (1H, d, J = 2.2 Hz, 6-H), 4.11 (3H, s, 5-OMe)。

大黄酚(3)黄色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp: 197 ~ 199 。

-谷甾醇(4): 白色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp: 137 ~ 139 。

### 参考文献:

- [1] Cheng X M, GUO S X. Study progress of the dendrobium plants in chemical constituents and pharmaceutical activity [J]. NAI Prod Res Dev, 2001, 13(1): 70-74.

- [ 2 ] 张光浓,毕志明,王峰涛,等. 石斛属植物化学成分研究进展. 中草药,2003,34(6):附 5-7.
- [ 3 ] 铃木秀干. 中药金石斛生物碱的研究. 药学研究[J]. 1932,52(12):1 049.
- [ 4 ] 郑晓珂,曹新伟,冯卫生,等. 金钗石斛的研究进展[J]. 中国中药杂志,2005,14(7):826-829.
- [ 5 ] Yang H, Gong Y Q, Wang Z T, *et al.* Studies on chemical constituents of dendrobium chrysotoxum [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2001, 32 (11) : 972-974.
- [ 6 ] Ye Q H, Zhao W M, Qin G W. New fluorenone and phenanthrene derivatives from dendrobium chrysanthum[J]. Nat Prod Res, 2003, 17(3) : 201-205.
- [ 7 ] 杨莉,王云,毕志明. 束花石斛的化学成分研究. 中国天然药物,2004,2(5):280-283.
- [ 8 ] 吴庆生,丁亚平,徐玲,等. 金钗石斛茎的不同部位中有效成分分析及其分布规律研究[J]. 中国中药杂志,1995,20(3):148-149.

## Investigation on Chemical Constituents of *Dendrobium nobile*

Yang Weiwei<sup>1</sup>, Xin Hao<sup>2</sup>

(1. No. 4 Hospital, Xi an Shanxi Province, Xi an 710004, China;

2. Astrazeneca International Pharmaceutical China Company, Xi an 710004, China)

**Abstract :** The investigation on chemical constituents of *Dendrobium nobile*, which was used as a important Chinese traditional herbal medicine to treat nourishing body s essential fluid and reducing fever, promoting salivation reinforcing the stomach, nourishing the lung arrests cough. Four known natural products: dengibsin (1), 2, 4, 7-thihydroxy-5-methoxy-9-fluorenone(2), chrysophanol (3) and -sitosterol (4) were obtained. Their structure were elucidated by spectral methods and comparied the physical data with those of compounds reported in the literature.

**Key words :** orchidaceae; dendrobium nobile; chemical constituents

**Classifying number :** O657. 32