赤水金钗石斛中2个新化学成分

马旭东[1,2], 杨 梦[1,2], 郝志友[1,2], 王小兰[1,2], 刘志霞[4], 肖超远[1,2], 张俊阳[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: 采用MCI、硅胶、Toyopearl HW-40C以及半制备液相等多种方法对金钗石斛 (*Dendrobium nobile*) 95%乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行系统的化学成分研究, 分离得到两个新化合物。通过HRESIMS, NMR, IR, UV等波谱学方法进行结构鉴定, 分别鉴定为金钗石斛菲A (**1**) 和金钗石斛素A (**2**)。此外, 化合物**1**为一个新的菲类化合物, 含有一个苯骈呋喃结构单元, 化合物**2**为一个新的苯丙素苷类化合物。

关键词: 金钗石斛; 菲类; 糖苷类; 提取分离; 结构鉴定

中图分类号: R284 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2026)02-0532-04

Two new chemical constituents from Chishui *Dendrobium nobile*

MA Xu-dong[1,2], YANG Meng[1,2], HAO Zhi-you[1,2], WANG Xiao-lan[1,2], LIU Zhi-xia[4], XIAO Chao-yuan[1,2], ZHANG Jun-yang[1,2], ZHENG Xiao-ke[1,2], FENG Wei-sheng[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: The phytochemical investigation of the ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract of *Dendrobium nobile* led to the isolation of two previously unreported compounds by various column chromatography methods, including silica gel, MCI, Toyopearl HW-40C combined with the semi-preparative HPLC. Their structures were determined by HRESIMS, NMR, IR, and UV, and identified as neodendronbibisline A (**1**), neodendronside A (**2**). Furthermore, compound **1** is a new phenanthrene with a benzofuran structural unit, and compound **2** is a new phenylpropanin glycoside.

Key words: *Dendrobium nobile*; phenanthrenes; glycosides; extraction and separation; structure identification

金钗石斛 (*Dendrobium nobile*) 为兰科石斛属植物, 是石斛药材的基源植物之一, 性甘, 微寒, 归胃、肾经, 具有益胃生津、滋阴清热的功效,《神农本草经》将其列为上品, 称其“久服厚肠胃, 轻身延年”[1]。同时金钗石斛作为药食两用中药材, 其营养价值丰富, 鲜品可生嚼服用, 干品则可切片泡茶、炖汤、煮粥, 在贵州民间较为常用, 称其为“神仙草”。金钗石斛在国内主要分布在贵州、云南、广西、海南等南部地区, 为贵州的特色药材。目前我国最大的国家级金钗石斛生产基地在贵州省赤水市的金钗石斛仿野生种植区[2]。查阅相关文献发现, 金钗石斛化学成分复杂, 主要包括生物碱类、

收稿日期: 2025-08-09; 修回日期: 2025-10-24.
*通讯作者 E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn
DOI: 10.16438/j.0513-4870.2025-0933

菲类、联苄类、倍半萜类、黄酮类和多糖等[3,4]。丰富的化学成分奠定广泛的药理作用, 包括抗肿瘤[5,6]、抗氧化[7]、抗糖尿病[8]、抗衰老[9]、神经保护[10]、保肝[11]等。为了进一步丰富化学成分研究内容, 本文对金钗石斛95%乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行系统的化学成分研究, 分离得到一个新的菲类化合物 (**1**) 和一个新的苯丙素苷类化合物 (**2**)。

结果与讨论

化合物**1**　紫色无定形粉末 (甲醇)。$[\alpha]_D^{20}$ +17.19 (*c* 0.01, CH_3OH); UV (CH_3OH) λ_{max} (logε): 204 (1.49), 264 (1.06) nm; IR ν_{max}: 3 403, 1 610, 1 463, 1 207, 1 040 cm^{-1}, 提示化合物中含有双键和羟基; 根据准分子离子峰 HRESIMS *m/z*: 519.141 7 $[M+Na]^+$ (计算值为519.141 4), 推断其分子式为$C_{30}H_{24}O_7$, 不饱和度为19。在^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中, 芳香区δ_H 7.24 (1H, m, H-13′), 6.83 (1H, m, H-10′), 6.82 (1H, m, H-12′), 6.81 (1H, m, H-14′) 一组氢信号提示结构中有一个间位取代苯环; δ_H 6.59 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-4′), 6.54 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6′) 表明化合物**1**中含有一个1,3,4,5-四取代苯环; δ_H 6.93 (1H, s, H-3) 提示结构中含有一个五取代苯环; δ_H 7.41 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-9), 7.20 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-10) 为一组顺式双键氢信号; δ_H 9.60 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-5), 7.16 (1H, overlapped, H-8), 7.15 (1H, overlapped, H-6) 为一组苯环上的氢信号; 在高场区中δ_H 5.47 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-7′) 为一个连氧次甲基氢信号, δ_H 4.88 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-8′) 为一个次甲基氢信号; δ_H 3.78 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.72 (3H, s, 11′-OCH_3) 为两个甲氧基氢信号。^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 以及DEPT-135谱 (表1) 提示化合物**1**中含有30个碳信号, 与dendrobibisline A[12]的核磁数据非常相似, 主要区别在于化合物**1**中C-9 (δ_C 128.7) 和C-10 (δ_C 124.0) 位化学位移向低场移动。在^{1}H-^{1}H COSY谱中 (图1), H-9 (δ_H 7.41) 和H-10 (δ_H 7.20) 相关, 结合HMBC谱中, H-10 (δ_H 7.20) 与C-8a (δ_C 130.7)、C-4a (δ_C 115.3) 远程相关, 确定双键分别连接在苯环的C-8a位和C-10a位。在^{1}H-^{1}H COSY谱中 (图1), H-7′ (δ_H 5.47) 和H-8′ (δ_H 4.88) 相关, 结合HMBC谱中H-7′ (δ_H 5.47) 与C-1 (δ_C 146.9) 以及H-8′ (δ_H 4.88) 和C-2 (δ_C 158.7) 的远程相关信号, 确定呋喃环连接在苯环的C-1位和C-2位, 同时H-7′ (δ_H 5.47) 和C-4′ (δ_C 102.1) 相关, H-8′ (δ_H 4.88) 和C-14′ (δ_C 120.8) 相关, 确定两个取代苯环分别连接在C-7′位和C-8′位。此外, 在HMBC谱中11′-OCH_3 (δ_H 3.72) 和C-11′ (δ_C 161.1), 3′-OCH_3 (δ_H 3.78) 和C-3′ (δ_C 149.1) 出现远程相关, 结合NOESY图谱中, 11′-OCH_3 (δ_H 3.72) 和H-12′ (δ_H 6.82) 相关, 3′-OCH_3 (δ_H 3.78) 和H-4′ (δ_H 6.59) 相关, 确定两个甲氧基分别连在C-11′位和C-3′位。通过分析7′,8′位偶合常数*J* = 5.5 Hz[12], 确定7′,8′位的相对构型为反式。化合物**1**的绝对构型通过实测ECD曲线与计算ECD曲线进行比较 (图2), 与7′*S*,8′*S*构型一致。综上所述确定化合物**1**结构为 (7′*S*,8′*S*)-4,7-dihydroxy-7′-(1′,2′-dihydroxy-3′-methoxyphenyl)-8′-(11′-methoxyphenyl)-7′,8′-dihydrophenanthro[2,1-b]furan, 查阅SciFinder发现化合物**1**为新化合物, 命名为金钗石斛菲A (neodendronbibisline A), 如图1所示。

Table 1　^{1}H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compound **1** in CD_3OD

No.	δ_H (*J* in Hz)	δ_C	No.	δ_H (*J* in Hz)	δ_C
1	–	146.9	2′	–	134.6
2	–	158.7	3′	–	149.1
3	6.93, s	97.7	4′	6.59 (d, 2.0)	102.1
4	–	158.3	5′	–	133.7
4a	–	115.3	6′	6.54 (d, 2.0)	107.1
5a	–	126.1	7′	5.47 (d, 5.5)	94.7
5	9.60 (d, 10.1)	130.1	8′	4.88 (d, 5.5)	58.0
6	7.15, overlapped	117.3	9′	–	146.9
7	–	155.1	10′	6.83, m	114.5
8	7.16, overlapped	112.3	11′	–	161.1
8a	–	130.7	12′	6.82, m	112.8
9	7.41 (d, 9.0)	128.7	13′	7.24, m	130.8
10	7.20 (d, 9.0)	124.0	14′	6.81, m	120.8
10a	–	115.6	3′-OCH_3	3.78, s	56.5
1′	–	146.3	11′-OCH_3	3.72, s	55.4

化合物**2**　黄色油状物 (甲醇)。$[\alpha]_D^{20}$ −3.4 (*c* 0.05, CH_3OH); UV (CH_3OH) λ_{max} (log ε): 206 (1.80), 273 (0.34), 328 (0.45) nm; IR ν_{max}: 3 336, 1 674, 1 599, 1 062 cm^{-1}, 提示化合物中含有酚羟基和双键; 根据准分子离子峰 HRESIMS *m/z*: 351.104 5 $[M+Na]^+$ (计算值为351.105 0),

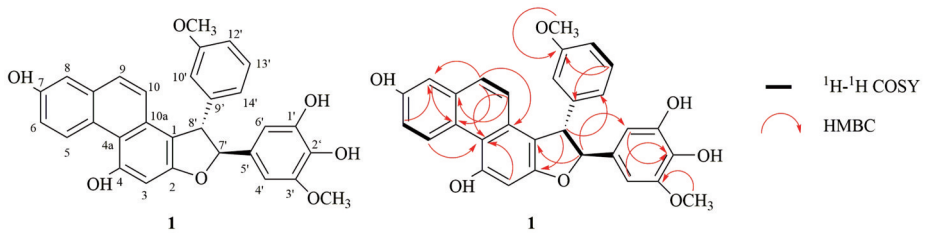


Figure 1　Structure of compound **1** and its key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations

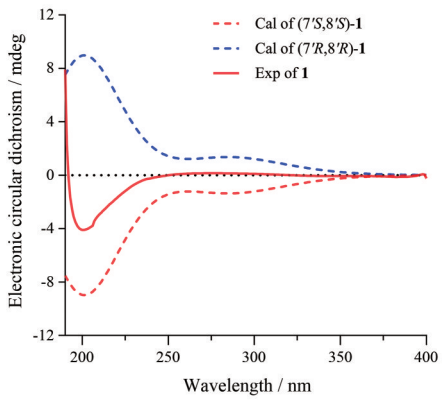


Figure 2 Experimental and calculated ECD spectra of compound **1**

推断其分子式为 $C_{15}H_{20}O_8$, 不饱和度为 6。在 ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中, 芳香区 δ_H 6.24 (2H, s, H-2,6), 结合 ^{13}C NMR 谱中 δ_C 133.0, 151.2, 108.8, 139.3 的 4 个碳信号, 提示化合物 **2** 存在一个 1,3,4,5-四取代对称苯环结构; 在高场区中 δ_H 5.90 (1H, ddt, J = 16.9, 10.1, 6.8 Hz, H-8), 5.03 (2H, m, H-9) 为一组双键氢信号; δ_H 3.20 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-7) 为亚甲基氢信号。此外, 化合物 **2** 中出现一组葡萄糖氢信号: [δ_H 4.54 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1′), 3.48 (1H, m, H-2′), 3.41 (1H, m, H-3′), 3.44 (1H, m, H-4′), 3.33 (1H, m, H-5′), 3.84 (1H, dd, J = 12.0 Hz, 2.4, H-6′), 3.75 (1H, dd, J = 12.0 Hz, 4.7, H-6′)]。根据 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 以及 DEPT-135 谱, 化合物 **2** 中共出现 15 个碳信号 (表 2), 包括一个四取代对称苯环碳信号 [δ_C 139.3 (C-1), 108.8 (C-2,6), 151.2 (C-3,5), 133.0 (C-4)], 一个亚甲基碳信号 δ_C 41.0 (C-7), 一组双键碳信号 δ_C 138.7 (C-8), 115.8 (C-9), 以及一组葡萄糖碳信号 [δ_C 108.0 (C-1′), 75.0 (C-2′), 77.7 (C-3′), 70.7 (C-4′), 78.5 (C-5′), 61.9 (C-6′)]。在 ^{1}H-^{1}H COSY 谱中 (图 3), H-8 (δ_H 5.90) 与 H-7 (δ_H 3.20) 和 H-9 (δ_H 5.03) 相关, 结合 HMBC 谱中 (图 3), H-8 (δ_H 5.90) 与 C-1 (δ_C 139.3) 相关, H-7 (δ_H 3.20) 与 C-2, 6 (δ_C 108.8) 相关, 表明烯丙基连接在苯环的 C-1 位; 在 HMBC 谱中 (图 3), H-1′ (δ_H 4.54) 与 C-4 (δ_C 133.0) 具有远程相关, 确定葡萄糖连接在苯环的 C-4 位。根据葡萄糖端基氢偶合常数 J = 7.7 Hz 推断其相对构型为 β 构型, 通过酸水解和衍生化确定其绝对构型为 D 型。综上所述, 确定化合物 **2** 的结构为 1-allyl-3,5-dihydroxyphenyl β-D-glucopyranoside, 查阅 SciFinder 发现化合物 **2** 为新化合物, 命名为金钗石斛素 A (neodendronside A), 如图 3 所示。

实验部分

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪和 Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国布鲁克公司); Thermo EVO300 紫外分光光度计型紫外检测器、Thermo NicoletIS 10 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司); Applied Photophysics Chirascanq CD 圆二色光谱仪 (英国 Applied Photophysics 公司); 岛津 LC-20T 型半制备液相色谱仪 (日本岛津公司); COSMOSIL 5C18-MS- Ⅱ 色谱柱 (250 mm × 10 mm, 5 μm; 日本 Tesque 公司); Symmetry C_{18} (250 mm × 4.6 mm, 5 μm; 爱尔兰 Waters 公司); Toyopearl HW-40C (日本 TOSOH 公司); 柱色谱硅胶 (100～200 目, 200～300 目, 青岛海洋化工厂); MCI gel CHP-20 (日本三菱化学公司); 甲醇、乙腈 (色谱纯, 天津富宇精细化工有限公司)。

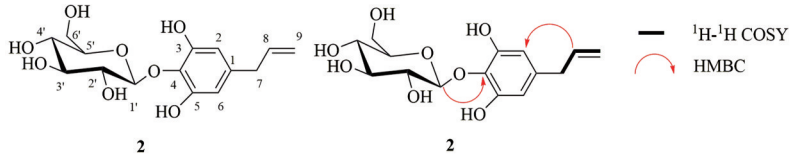
金钗石斛药材于 2023 年 9 月采自贵州省赤水市芝绿金钗石斛生态园。河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为兰科石斛属植物金钗石斛 (*Dendrobium nobile*) 的干燥茎, 药材标本 (No. 20230906) 保存于河南中医药大学药学院中药化学实验室。

1 提取与分离

金钗石斛茎 (12 kg) 用 95% 乙醇回流提取 2 次, 减压回收溶剂, 得到总提取物 1.84 kg。总提物用水分散

Table 2 ^{1}H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compound **2** in CD_3OD

No.	δ_H (J in Hz)	δ_C	No.	δ_H (J in Hz)	δ_C
1	–	139.3	1′	4.54 (d, 7.7)	108.0
2,6	6.24, s	108.8	2′	3.48, m	75.0
3,5	–	151.2	3′	3.41, m	77.7
4	–	133.0	4′	3.44, m	70.7
7	3.20 (d, 6.7)	41.0	5′	3.33, m	78.5
8	5.90 (ddt, 16.9, 10.1, 6.8)	138.7	6′	3.84 (dd, 12.0, 2.4)	61.9
9	5.03, m	115.8		3.75 (dd, 12.0, 4.7)	



2 2

Figure 3 Structure of compound **2** and its key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations

后, 分别使用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇重复萃取, 萃取液减压浓缩得到各部位萃取物, 其中石油醚部位 (143 g)、二氯甲烷部位 (212 g)、乙酸乙酯部位 (146.4 g) 和正丁醇部位 (651.3 g)。

乙酸乙酯部位 (146.4 g) 上硅胶柱, 使用二氯甲烷–甲醇 (200∶1～0∶1) 梯度洗脱, TLC 检识合并相同流分, 得到 5 个组分 E-1～E-5。E-4 (45.2 g) 上 MCI 柱, 使用甲醇–水 (0～100%) 梯度洗脱, TLC 检识合并相同流分, 得到 8 个组分 E-4-1～E-4-8。E-4-7 (5.03 g) 上 Toyopearl HW-40C 柱, 甲醇–水 (60%～100%) 梯度洗脱, TLC 检识合并相同流分, 得到 5 个组分 E-4-7-1～E-4-7-5。其中 E-4-7-1 多次经半制备液相分离纯化 (甲醇–水, 38∶62) 得到化合物 **1** (6.98 mg, t_R = 42.6 min)。E-4-6 (24.31 g) 上 Toyopearl HW-40C 柱, 甲醇–水 (60%～100%) 梯度洗脱, TLC 检识合并相同流分, 得到 6 个组分 E-4-6-1～E-4-6-6。E-4-6-3 (0.88 g) 上硅胶柱, 使用二氯甲烷–甲醇 (20∶1～1∶1) 梯度洗脱, TLC 检识合并相同流分, 得到 6 个组分 E-4-6-3-1～E-4-6-3-6。E-4-6-3-5 多次经半制备液相分离纯化 (乙腈–水, 19∶81) 得到化合物 **2** (5.66 mg, t_R = 53.5 min)。

2 化合物 2 的酸水解和衍生化

化合物 **2** (1 mg) 加入 2 mol·L^{-1}的盐酸水溶液 2.5 mL, 90 ℃条件下加热水解 2.5 h。浓缩干燥后, 向混合物加入 1 mL 的蒸馏水, 用等体积的乙酸乙酯萃取 3 次, 水层减压浓缩后得到单糖。随后向水层加入 1 mg 的 *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐和 1 mL 吡啶, 60 ℃水浴加热 1.5 h, 再加入邻甲苯异硫氰酸酯 20 μL, 60 ℃水浴加热 1.5 h。通过高效液相分析衍生产物, 色谱条件: Symmetry C_{18} (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈–水 (30∶70), 流速为 0.8 mL·min^{-1}。化合物 **2** (t_R = 12.72 min) 与 *D*-葡萄糖标准品 (t_R = 12.79 min) 的保留时间基本一致, 确定化合物 **2** 中葡萄糖的绝对构型为 *D* 型。

讨论

金钗石斛在民间被称作“九大仙草之首”, 是我国传统名贵药材, 药用价值颇高, 近些年备受关注。为了探究金钗石斛的化学成分组成, 阐明其药效物质基础, 合理开发利用药材资源, 本实验对金钗石斛 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行了化学成分提取分离, 分离鉴定到两个新化合物, 包括一个菲类化合物和一个苯丙素苷类化合物。

作者贡献: 马旭东为本文的第一作者, 负责化合物的分离、鉴定和文章撰写; 杨梦、张俊阳和肖超远对提取分离和结构鉴定提供了一定帮助; 郝志友老师、王小兰老师和刘志霞老师对实验中遇到的问题给予指导并负责相关稿件的修改; 冯卫生教授和郑晓珂教授负责实验设计、稿件修改等工作。

利益冲突: 所有作者均声明不存在利益冲突。

References

[1] Zhao JR, Zhao JC, Wang YH, et al. Herbal textual research on Dendrobii Caulis in famous classical formulas [J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae (中国实验方剂学), 2022, 28: 215-228.

[2] Yang MZ, Shan YY, Chen XM, et al. Current development situation of *Dendrobium* industry in China [J]. Mod Chin Med (中国现代中药), 2022, 24: 1395-1402.

[3] Zhang J, Han W, Yang CF, et al. Research progress on chemical composition and pharmacological effects of *Dendrobium nobile* with predictive analysis of quality markers (Q-marker) [J]. Drug Eval Res (药物评价研究), 2024, 47: 1914-1928.

[4] LingHu C, Gu RH, Qin LK. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Dendrobium nobile* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2021, 52: 7693-7708.

[5] Li J, Wang MN, Zhao ML, et al. Advances in antitumor active ingredients and mechanisms of *Dendrobium* [J]. Guihaia (广西植物), 2021, 41: 1730-1745.

[6] Wei Y, An XL, Ren MQ, et al. Effects of *Dendrobium nobile* Lindl. alkaloids lipidosome on the proliferation apoptosis and invasion of gastric cancer SGC-7901 cells [J]. Chin J Cancer Prev Treat (中华肿瘤防治杂志), 2021, 28: 1730-1734, 1741.

[7] Zhou JX. *Dendrobium nobile* Lindl. Alkaloids Protect Against CCl_4-Induced Liver Mitochondrial Oxidative Damage *via* the Activation of Nrf2 Signaling Pathway (基于 Nrf2 抗氧化信号通路的激活研究金钗石斛生物碱对 CCl4 诱导的肝线粒体氧化损伤的保护作用) [D]. Zunyi: Zunyi Medical University, 2020.

[8] Li ZY, Zeng ML, Geng K, et al. Chemical constituents and hypoglycemic mechanisms of *Dendrobium nobile* in treatment of type 2 diabetic rats by UPLC-ESI-Q-Orbitrap, network pharmacology and *in vivo* experimental verification [J]. Molecules, 2023, 28: 2683.

[9] Nie XQ, Chen Y, Li W, et al. Anti-aging properties of *Dendrobium nobile* Lindl.: from molecular mechanisms to potential treatments [J]. J Ethnopharmacol, 2020, 257: 112839.

[10] Wang MD, Wei SS, Jang N, et al. Neuroprotective effects of *Dendrobium nobile* Lindl. on MPTP-induced PD mice [J]. Chin J Comp Med (中国比较医学杂志), 2022, 32: 48-56.

[11] Wu ML, Fan Y, Yang YQ, et al. *Dendrobium nobile* polysaccharide improves symptoms of NAFLD rats by down-regulating CYP2E1 expression [J]. Med J West China (西部医学), 2020, 32: 505-509, 514.

[12] Cheng L, Guo D, Zhang M, et al. Dihydrophenanthrofurans and bisbibenzyl derivatives from the stems of *Dendrobium nobile* [J]. Fitoterapia, 2020, 143: 104586.