

• 化学成分 •

独蒜兰的化学成分研究

张 凡, 赵明波, 李 军*, 屠鹏飞*

北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘 要: 目的 对独蒜兰 *Pleione bulbocodioides* 假鳞茎的化学成分进行研究。方法 采用正、反相硅胶柱色谱, 凝胶柱色谱及制备高效液相色谱等方法对独蒜兰乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行分离纯化, 根据波谱数据结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从独蒜兰乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 4, 4'-二羟基二苯基甲烷 (1)、phillygenin (2)、表松脂醇 (3)、2, 5, 2', 5'-四羟基-3-甲氧基联苄 (4)、大黄酚 (5)、大黄素甲醚 (6)、汉黄芩素 (7)、 β -谷甾醇 (8)、山药素 III (9)、对羟基苯甲酸 (10)、独蒜兰西醇 F (11)、3, 3'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl (12)、3', 5-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-3-methoxybibenzyl (13)。结论 化合物 1~8 为首次从独蒜兰属植物中分离得到。

关键词: 独蒜兰; 独蒜兰属; 表松脂醇; 2, 5, 2', 5'-四羟基-3-甲氧基联苄; 汉黄芩素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)12-1529-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.12.002

Chemical constituents from *Pleione bulbocodioides*

ZHANG Fan, ZHAO Ming-bo, LI Jun, TU Peng-fei

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the pseudobulbs of *Pleione bulbocodioides*. **Methods** The chemical constituents from the EtOAc fraction of ethanol extract from pseudobulbs in *P. bulbocodioides* were isolated and purified by various chromatographic methods, including silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 columns, and semi-preparation HPLC. Structures of the isolated compounds were elucidated based on NMR, and MS data, as well as by comparison with the previous data. **Results** Thirteen compounds were obtained from the EtOAc fraction of ethanol extract and identified as 4, 4'-dihydroxy-bisphenyl (1), phillygenin (2), (+)-epipinoresinol (3), 2, 5, 2', 5'-tetrahydroxy-3-methoxybibenzyl (4), chrysophanol (5), physcion (6), 5, 7-dihydroxy-8-methoxyflavone (7), β -sitosterol (8), batatasin III (9), *p*-hydroxybenzoic acid (10), shanciol F (11), 3, 3'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl (12), and 3', 5-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-3-methoxybibenzyl (13). **Conclusion** Compounds 1—8 are isolated from the plants in genus *Pleione* D. Don for the first time.

Key words: *Pleione bulbocodioides* (Franch.) Rolfe; *Pleione* D. Don; (+)-epipinoresinol; 2, 5, 2', 5'-tetrahydroxy-3-methoxybibenzyl; 5, 7-dihydroxy-8-methoxyflavone

独蒜兰 *Pleione bulbocodioides* (Franch.) Rolfe 为兰科 (Orchidaceae) 独蒜兰属 *Pleione* D. Don 半附生草本植物, 其假鳞茎作为中药山慈菇的基原植物之一。山慈菇为传统少常用中药, 始载于《本草拾遗》, 具有清热解毒、消肿散结之功效。《中国药

典》2010 年版一部记载其植物来源为兰科植物杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino、独蒜兰 *P. bulbocodioides* (Franch.) Rolfe 和云南独蒜兰 *P. yunnanensis* Rolfe 的干燥假鳞茎。《中国药典》2010 年版记载其味甘、微辛, 性凉, 具有清热解毒、化

收稿日期: 2013-03-11

基金项目: 国家重大新药创制专项 (2012ZX09301002-002-002, 2012ZX09304-005)

作者简介: 张 凡 (1988—), 女, 北京怀柔人, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学与药物分析。

Tel: 13810199651 E-mail: honeyzhangfan@yahoo.com.cn

*通信作者 李 军 Tel: (010)82805103 E-mail: lijun@bjmu.edu.cn

屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com

网络出版时间: 2013-05-21 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20130521.1657.002.html>

痰散结的功效,主要用于痈肿疔毒、瘰癧痰核、淋巴结结核、蛇虫咬伤等症^[1]。国内外针对独蒜兰的研究较为少见。根据前人研究报道,其干燥假鳞茎中含有二氢菲类和联苳类等多种化合物^[2-3],并具有良好的抗肿瘤活性等。为了深入研究独蒜兰化学成分,以二氢菲类及联苳类化合物的¹H-NMR特征为导向,对其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位进行了系统的化学成分研究。利用各种色谱和波谱技术,分离得到了13个化合物,分别鉴定为4,4'-二羟基二苯基甲烷(4,4'-dihydroxy-bisphenyl, **1**)、phillygenin (**2**)、表松脂醇 [(+)-epipinoresinol, **3**]、2,5,2',5'-四羟基-3-甲氧基联苳(2,5,2',5'-tetrahydroxy-3-methoxy-bibenzyl, **4**)、大萹酚(chrysophanol, **5**)、大萹素甲醚(physcion, **6**)、汉萹素(5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone, **7**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **8**)、山萹素 III (batatasin III, **9**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **10**)、独蒜兰西萹 F (shanciolf, **11**)、3,3'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl (**12**)、3',5'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-3-methoxy-bibenzyl (**13**)。其中,化合物**1**~**8**为首次从独蒜兰属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Dionex Ultimate 3000 高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司); Trace GC-MS 质谱仪(Thermo Finnigan 公司); Agilent 6320 Ion Trap LC-MS 质谱仪(美国 Agilent 公司); Varian Inova-500 型核磁共振仪(美国 Varian 公司); 半制备色谱柱 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μ m) 为美国 Agilent 公司产品。柱色谱所用 Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech 产品;柱色谱硅胶及薄层色谱硅胶 H 和 GF254 均为青岛海洋化工厂产品;HPLC 用色谱甲醇为天津市西华特种试剂厂产品,色谱乙腈为天津市彪仕奇科技发展公司产品;提取、分离所用试剂均为分析纯,为北京化工厂产品。

山萹药材于2011年4月购于四川荷花池药材市场,产地为云南,经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为独蒜兰属植物独蒜兰 *Pleione bulbocodioides* (Franch.) Rolfe 的干燥假鳞茎。

2 提取与分离

独蒜兰干燥假鳞茎 25 kg,粉碎,用 95%和 75%乙醇分别回流提取 2 次,每次 3 h,合并 2 次提取液,减压回收乙醇得乙醇浸膏。加入适量水混悬,分别

用水饱和石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取,回收溶剂后,得石油醚萃取物 180 g,醋酸乙酯萃取物 350 g,正丁醇萃取物 800 g。取醋酸乙酯提取物 180 g,进行硅胶柱色谱分离。以三氯甲烷-甲醇(30:1→10:1→5:1→2:1→1:1)梯度洗脱,薄层色谱分析,合并组分相同的流分,得到 Fr. A~H。因为本品以假鳞茎入药,其中所含糖分、纤维素及色素较多,所以初步分离后,小极性部位的量经称定质量均在 15 g 左右,大极性部位的量较多。其中,Fr. A (15 g)、Fr. B (12 g)、Fr. C (16 g) 和 Fr. D (13 g)。

二氢菲类及联苳类化合物因其结构中有 2 个相邻的亚甲基碳,其在碳谱上信号表现在 δ_c 32~37 区域中,而分别在其中的 4 个氢信号均处在 δ_H 2.2~2.8 区域中,多以多重峰信号呈现且其信号明显,可以此与其他类别的化合物加以区分,故将此类化合物的氢谱特有信号做导向分离鉴定这两类化合物。故采用¹H-NMR 方法鉴定分析 Fr. A~H 8 个部位,其中 Fr. A~D 4 个部位因显示二氢菲类及联苳类化合物的特有核磁特征,故进一步分离,得到 1 个二氢菲类化合物(**5**),4 个联苳类化合物(**4**、**9**、**12** 和 **13**)。其中,Fr. A 经反复硅胶柱色谱及重结晶得到化合物**1** (10 mg)、**5** (12 mg)、**6** (4 mg)、**7** (5 mg)、**8** (20 mg) 和 **9** (5 mg); Fr. B 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20、制备 HPLC 反复纯化,得到了化合物**2** (5 mg)、**3** (5 mg) 和 **9** (15 mg); Fr. C 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和制备 HPLC 反复纯化得到化合物**4** (20 mg)、**9** (20 mg) 和 **10** (6 mg); Fr. D 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和制备 HPLC 反复纯化得到化合物**9** (60 mg)、**11** (6 mg)、**12** (8 mg) 和 **13** (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色针晶(甲醇),ESI-MS m/z : 205 $[M+H]^+$,分子式为 C₁₃H₁₂O₂。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.96 (4H, d, J = 8.2 Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.67 (4H, d, J = 8.2 Hz, H-3, 3', 5, 5'), 3.75 (2H, s, 7-CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 156.6 (C-4, 4'), 134.4 (C-1, 1'), 130.8 (C-2, 2', 6, 6'), 116.2 (C-3, 3', 5, 5'), 41.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物**1**为 4,4'-二羟基二苯基甲烷。

化合物**2**: 无色结晶(三氯甲烷), $[\alpha]_D^{24} + 62.0^\circ$ (c 0.16, MeOH), ESI-MS m/z : 373 $[M+H]^+$,分子式为 C₂₁H₂₄O₆。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.95

(1H, s, H-2), 6.93~6.86 (4H, m, H-2', 5', 5, 6), 6.85 (1H, m, H-6'), 5.61 (1H, s, 4'-OH), 4.88 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7), 4.44 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-7'), 4.14 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-9'a), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.90 (3H, s, 4-OCH₃), 3.87 (1H, m, H-9'b), 3.84 (1H, m, H-9b), 3.34 (2H, m, H-8, 9a), 2.92 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 148.9 (C-3), 148.0 (C-4), 146.7 (C-3'), 145.3 (C-4'), 133.0 (C-1'), 131.0 (C-1), 119.2 (C-6'), 117.7 (C-6), 114.2 (C-5'), 111.1 (C-5), 109.0 (C-2), 108.5 (C-2'), 87.7 (C-7'), 82.0 (C-7), 71.0 (C-9'), 69.7 (C-9), 55.9 (3, 4-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 54.5 (C-8'), 50.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 phillygenin。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{22} + 55.3^\circ$ (c 0.18, MeOH), ESI-MS m/z : 359 $[M+H]^+$, 分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.01 (1H, s, H-2), 6.99 (1H, s, H-2'), 6.84 (2H, dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, H-6, 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 4.83 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 4.37 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7'), 4.10 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-9a), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (1H, dd, $J = 9.1, 6.3$ Hz, H-9b), 3.78 (1H, m, H-9'b), 3.40 (1H, m, H-8'), 3.21 (1H, t, $J = 8.7$ Hz, H-9'a), 2.88 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 148.3 (C-3), 147.8 (C-3'), 146.9 (C-4), 146.1 (C-4'), 134.4 (C-1'), 131.4 (C-1), 119.7 (C-6), 119.2 (C-6'), 115.5 (C-5, 5'), 110.6 (C-2), 110.3 (C-2'), 88.6 (C-7'), 82.8 (C-7), 71.6 (C-9'), 70.2 (C-9), 56.3 (3, 3'-OCH₃), 55.7 (C-8), 51.0 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为表松脂醇。

化合物 **4**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 277 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₅H₁₆O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.99 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4'), 6.62 (1H, brs, H-3'), 6.60 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-6'), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-4), 6.30 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 2.63 (4H, brs, -CH₂CH₂-); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.2 (C-3), 157.6 (C-5), 156.2 (C-5'), 142.0 (C-2), 140.6 (C-2'), 130.2 (C-4'), 126.3 (C-1'), 116.9 (C-1), 115.1 (C-6'), 113.72 (C-3'), 108.5 (C-6), 99.4 (C-4), 56.0 (3-OCH₃), 31.9 (α' -CH₂), 31.4 (α -CH₂)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 2, 5, 2', 5'-四羟基-3-甲氧基联苳。

化合物 **5**: 黄色针晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 255 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₅H₁₀O₄。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.09 (1H, s, 8-OH), 11.98 (1H, s, 1-OH), 7.79 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-5), 7.65 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.62 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-4), 7.27 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-7), 7.07 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2), 2.46 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 192.5 (C-9), 182.0 (C-10), 162.7 (C-1), 162.4 (C-8), 149.3 (C-3), 136.9 (C-6), 133.6 (C-11), 133.3 (C-14), 124.5 (C-5), 124.4 (C-2), 121.3 (C-4), 119.9 (C-7), 115.9 (C-12), 113.8 (C-13), 22.3 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为大黄酚。

化合物 **6**: 黄色块状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.33 (1H, s, 8-OH), 12.13 (1H, s, 1-OH), 7.65 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-4), 7.39 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 7.10 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 3.94 (3H, s, 6-OCH₃), 2.46 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 190.8 (C-9), 182.1 (C-10), 166.6 (C-6), 165.2 (C-8), 162.5 (C-1), 148.4 (C-3), 135.2 (C-13), 133.2 (C-12), 124.5 (C-2), 121.3 (C-4), 113.7 (C-11), 110.3 (C-14), 108.3 (C-5), 106.8 (C-7), 56.1 (6-OCH₃), 22.2 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为大黄素甲醚。

化合物 **7**: 黄色块状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.11 (2H, dd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.63 (3H, m, H-3'~5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.34 (1H, s, H-6), 3.97 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 182.5 (C-4), 164.39 (C-2), 158.02 (C-7), 156.7 (C-5), 150.8 (C-8a), 132.8 (C-4'), 132.4 (C-1'), 130.1 (C-3', 5'), 128.9 (C-8), 127.2 (C-2', 6'), 106.1 (C-3), 105.3 (C-4a), 99.8 (C-6), 62.0 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为汉黄芩素。

化合物 **8**: 白色针晶 (三氯甲烷), 硫酸乙醇溶液显色呈紫红色, 经与 β -谷甾醇对照品共薄层 (3个展开系统), TLC 结果完全一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **8** 为 β -谷甾醇。

化合物 **9**: 黄色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 243 $[M-H]^-$, 分子式为 C₁₅H₁₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5'), 6.64

(1H, dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J = 7.7, 2.1$ Hz, H-4'), 6.24 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.22 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.19 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 3.68 (3H, s, 3-OCH₃), 2.76 (4H, m, -CH₂CH₂-); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 162.3 (C-5), 159.4 (C-3), 158.3 (C-3'), 145.6 (C-1), 144.8 (C-1'), 130.4 (C-5'), 121.0 (C-6'), 116.5 (C-2'), 113.9 (C-4'), 109.2 (C-2), 106.7 (C-6), 100.1 (C-4), 55.6 (3-OCH₃), 39.2 (C- α'), 38.9 (C- α)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为山药素 III。

化合物 **10**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 137 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.3 (C=O), 163.4 (C-4), 133.1 (C-2, 6), 123.1 (C-1), 116.2 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **11**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 421 [M+H]⁺, 443 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₅H₂₄O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.99 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.62 (2H, m, H-6, 8), 6.54 (1H, s, H-3), 5.64 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-11), 3.85 (3H, s, 4-OCH₃), 3.85 (1H, m, H-13b), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.59 (1H, m, H-13a), 3.47 (1H, m, H-12), 2.62 (4H, m, -CH₂CH₂-); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 160.7 (C-4), 159.6 (C-2), 156.3 (C-7), 149.2 (C-3'), 147.4 (C-4'), 140.4 (C-8a), 137.7 (C-5a), 135.8 (C-10a), 130.3 (C-5), 126.3 (C-1'), 119.2 (C-6'), 118.1 (C-1), 116.9 (C-4a), 116.3 (C-5'), 115.1 (C-8), 113.8 (C-6), 110.3 (C-2'), 94.0 (C-4), 88.8 (C-11), 65.1 (C-13), 56.5 (3'-OCH₃), 56.3 (4-OCH₃), 54.8 (C-12), 31.0 (C-10), 28.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为独蒜兰西醇 F。

化合物 **12**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 351 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₂H₂₂O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.03 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', 6''), 6.64 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', 5''), 6.57 (1H, dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, H-4'), 6.54 (2H, m, H-2', 6'), 6.30 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 3.87 (2H, s, 7''-CH₂), 3.70 (3H, s,

5-OCH₃), 2.72 (2H, m, α' -CH₂), 2.53 (2H, m, α -CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 160.0 (C-5), 158.3 (C-3'), 157.5 (C-3), 156.1 (C-4''), 145.0 (C-1'), 143.9 (C-1), 134.3 (C-1''), 130.2 (C-5', 2'', 6''), 120.8 (C-6'), 119.8 (C-2), 116.3 (C-4'), 115.9 (C-3'', 5''), 113.7 (C-2'), 107.3 (C-6), 100.2 (C-4), 55.5 (5-OCH₃), 38.6 (C- α'), 36.7 (C- α)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 3, 3'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 351 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₂H₂₂O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.03 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.63 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.57 (1H, dd, $J = 9.1, 1.0$ Hz, H-4'), 6.54 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2'), 6.53 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-6'), 6.33 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-4), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.84 (2H, s, 7''-CH₂), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 2.71 (2H, m, α -CH₂), 2.55 (2H, m, α' -CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 160.3 (C-3), 158.4 (C-3'), 157.7 (C-5), 156.1 (C-4''), 145.1 (C-1'), 143.8 (C-1), 134.4 (C-1''), 130.4 (C-5'), 130.1 (C-2'', 6''), 120.9 (C-2'), 120.0 (C-2), 116.4 (C-6'), 116.0 (C-3'', 5''), 113.9 (C-4'), 109.5 (C-6), 98.1 (C-4), 56.1 (3-OCH₃), 38.7 (C- α'), 36.6 (C- α), 30.7 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为 3', 5-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-3-methoxybibenzyl。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] Bai L, Maxukawa N, Yamaki M, *et al.* A polyphenol and two bibenzyls from *Pleione bulbocodioides* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 47(8): 1637-1640.
- [3] Bai L, Maxukawa N, Yamaki M, *et al.* Four stilbenoids from *Pleione bulbocodioides* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(2): 327-331.
- [4] 张伟, 宋启示. 贵州大方林下栽培天麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1782-1785.
- [5] Messiano G B, Vieira L, Machado M B, *et al.* Evaluation of insecticidal activity of diterpenes and lignans from *Aristolochia malmeana* against *Anticarsia gemmatilis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 2655-2659.
- [6] 邱蕴绮, 漆淑华, 张 偲, 等. 阔苞菊的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(1): 24-27.
- [7] Liu H, Karl W K T, Chou G X, *et al.* Phenolic compounds from the rhizomes of *Dioscorea bulbifera* [J]. *Chem Biodiv*, 2011, 8: 2110-2116.

- [8] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, *et al.* Three anthraquinones isolated from *Aster tataricus* L. F [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2003, 12(2): 112-113.
- [9] Li W J, Cheng X L, Liu J, *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activities of *Liriope muscari* [J]. *Molecules*, 2012, 17: 1797-1808.
- [10] Li Y P, Zhang Y M, Liu Y, *et al.* Chemical constituents of *Dendrobium crystallium* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43: 698-699.
- [11] 牛雪梅, 黎胜红, 纳智, 等. 疏花毛萼香茶菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(4): 300-302.
- [12] Bai L, Yamaki M, Takagi S. Four stilbenoids from *Pleione bulbocodioides* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48: 327-331.
- [13] Matsuda H, Marikawa T, Xie H H, *et al.* Antiallergic phenanthrenes and stilbenes from tubers of *Gymnadenio conopsea* [J]. *Planta Med*, 2004, 70: 847-855.