# 杜鹃兰的化学成分研究

李小平，原文珂，李建烨，汤雅琪，邓艳兰，刘新桥*

中南民族大学药学院，湖北 武汉　430074

**摘　要：目的**　研究杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* 假鳞茎的化学成分。**方法**　利用正相硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、反相制备液相色谱等方法进行分离纯化，并通过 $^{1}$H-NMR、$^{13}$C-NMR 等波谱技术进行结构鉴定。**结果**　从杜鹃兰假鳞茎 90%乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到了 11 个化合物，分别鉴定为 3,5,3′-三羟基联苄（**1**）、7-羟基-4-甲氧基菲-2-*O*-β-*D*-葡萄糖（**2**）、lignan glycoside（**3**）、ibotanolide A（**4**）、3,3′-二羟基-5-甲氧基-2,4-二(对羟基苄基)-联苄（**5**）、5,4′-二羟基-二苯乙基-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷（**6**）、3′-β-*D*-glucopyranosyloxy-4,5′-dihydroxy-3-methoxy-1,2-diphenylethane（**7**）、2,2′,7,7′-四羟基-4,4′-二甲氧基菲-1,1′-二菲（**8**）、7-羟基-2,4-二甲氧基菲（**9**）、β-胡萝卜苷（**10**）、对羟基苯甲醛（**11**）。**结论**　化合物 **3**～**7** 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词：**杜鹃兰；3,5,3′-三羟基联苄；7-羟基-4-甲氧基菲-2-*O*-β-*D*-葡萄糖；3,3′-二羟基-5-甲氧基-2,4-二(对羟基苄基)-联苄；7-羟基-2,4-二甲氧基菲

**中图分类号：**R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2016)03 - 0388 - 04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.03.006

# Chemical constituents from pseudobulb of *Cremastra appendiculata*

LI Xiao-ping, YUAN Wen-ke, LI Jian-ye, TANG Ya-qi, DENG Yan-lan, LIU Xin-qiao

School of Pharmaceutical Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

**Abstract: Objective**　To study the chemical constituents from the pseudobulbs of *Cremastra appendiculata*. **Methods**　The compounds were isolated by repeated column chromatography with silica gel, Sephadex LH-20, and ODS-HPLC. The structures were elucidated by analysis of spectroscopic ($^{1}$H-NMR and $^{13}$C-NMR) data. **Results**　Eleven compounds were isolated from the EtOAc extract in the pseudobulbs of *C. appendiculata*. Their structures were identified as 3,5,3′-trihydroxybibenzyl (**1**), 7-hydroxy-4-methoxy-phenanthrene-2-*O*-β-*D*-glucoside (**2**), lignan glycosides (**3**), ibotanolide A (**4**), 3,3′-dihydroxy-5-methoxy-2,4-di (*p*-hydroxybenzyl) bibenzy (**5**), 5,4′-bihydroxy-bibenzyl-3-*O*-β-*D*-glucoside (**6**), 3′-β-*D*-glucopyranosyloxy-4,5′-dihydroxy-3-methoxy-1,2-diphenylethane (**7**), cirrhopetalanthin (**8**), 7-hydroxy-2-4-dimethoxy-phenanthrene (**9**), β-daucosterin (**10**), and *p*-hydroxy benzaldehyde (**11**). **Conclusion**　Compounds **3**—**7** are isolated from the pseudobulbs of *C. appendiculata* for the first time.

**Key words:** pseudobulbs of *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino; 3′,5′,3′-trihydroxybibenzyl; 7-hydroxy-4-methoxy-phenanthrene- 2-*O*-β-*D*-glucoside; 3,3′-dihydroxy-5-methoxy-2,4-di (*p*-hydroxybenzyl) bibenzy; 7-hydroxy-2-4-dimethoxy-phenanthrene

杜鹃兰为兰科（Orchidaceae）植物杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino 的干燥假鳞茎，习称“毛慈菇”，是中药山慈菇的来源之一，其性甘、微辛，凉，具有清热解毒、化痰散结的功效，主要用于治疗痈肿疔毒、瘰疬痰核、淋巴结结核、蛇虫咬伤等症[1]。目前，国内外报道从杜鹃兰中分离得到的化合物包括菲类、联苄类、黄烷酮类、生物碱类、萜类等[2-10]。为进一步寻找其抗肿瘤活性成分，本实验对其化学成分进行了系统研究，同时采用 MTT 法，跟踪发现其醋酸乙酯可溶部位具有显著的抗肿瘤活性，并从中分离得到了 11 个化合物，分别鉴定为 3,5,3′-三羟基联苄（3,5,3′-trihydroxybibenzyl，**1**）、7-羟基-4-甲氧基菲-2-*O*-β-*D*-葡萄糖（7-hydroxy-4-methoxy-phenanthrene-2-*O*-β-*D*-glucoside，**2**）、lignan glycoside（**3**）、ibotanolide A（**4**）、3,3′-二羟基-5-甲氧基-2,4-二(对羟基苄基)-联苄[3,3′-dihydroxy-5-methoxy-2,4-di (*p*-hydroxybenzyl) bibenzy，**5**]、5,4′-二羟基-二苯乙基-3-*O*-β-*D*-葡萄糖

收稿日期：2015-09-10

基金项目：国家自然科学基金资助项目（31100261）；武汉市青年科技晨光计划（2014070404010210）

作者简介：李小平（1991—），男，硕士在读，研究方向为天然药物物质基础及作用机制。Tel: (027)87766519　E-mail: 1150117780@qq.com

*通信作者　刘新桥，男，博士，副教授，硕士生导师，从事天然药物化学研究。Tel: (027)67841196　E-mail: lxqscuec@163.com

苷（5,4′-bihydroxy-bibenzyl-3-*O*-β-*D*-glucoside，**6**）、3′-β-*D*-glucopyranosyloxy-4,5′-dihydroxy-3-methoxy-1,2-diphenylethane（**7**）、2,2′,7,7′-四羟基-4,4′-二甲氧基菲-1,1′-二菲（cirrhopetalanthin，**8**）、7-羟基-2,4-二甲氧基菲（7-hydroxy-2,4-dimethoxy-phenanthrene，**9**）、β-胡萝卜苷（β-daucosterin，**10**）、对羟基苯甲醛（*p*-hydroxy benzaldehyde，**11**）。其中化合物 **3**～**7** 为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Agilent 400 DD2 核磁共振波谱仪（美国 Agilent 公司）；Dionex P680P 高效液相色谱（美国 Dionex 公司，YMC 公司 $C_{18}$ 柱，250 mm×20 mm，5 μm）；柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶（青岛海洋华工厂）；Sephadex LH-20（Pharmacia 公司）；所用试剂均为分析纯。

杜鹃兰于 2012 年 3 月采自湖北五峰，经湖北中医药大学药学院陈科力教授鉴定为杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino 的干燥假鳞茎。

## 2 提取与分离

取杜鹃兰的干燥假鳞茎 35 kg，粉碎，用 90% 乙醇回流提取 3 次，每次 3 h，合并滤液，减压回收得乙醇浸膏，加入适量水混悬，分别用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取得到各部位提取物。取醋酸乙酯提取物 210 g，经硅胶柱色谱分离，以石油醚-醋酸乙酯-甲醇（4∶1∶0、3∶1∶0、2∶1∶0、1∶1∶0、1∶2∶0、1∶3∶0、0∶1∶0、0∶95∶5、0∶90∶10、0∶80∶20）梯度洗脱，得到 9 个洗脱组分 Fr. 1～9。Fr. 4 经硅胶柱色谱分离，以二氯甲烷-甲醇（98∶2→85∶15）梯度洗脱，得到 9 个组分 Fr. 4a～4l。Fr. 4h 经 Sephadex LH-20，氯仿-甲醇（1∶1）洗脱，得到 6 个组分 Fr. 4h1～4h6，Fr. 4d 中直接析出化合物 **10**（15 mg），Fr. 4h2 用 ODS-HPLC（28%甲醇）纯化，得到化合物 **3**（6 mg）和 **4**（8 mg）；组分 Fr. 5 经 Sephadex LH-20，氯仿-甲醇（1∶1）洗脱，得到 6 个组分（Fr. 5a～5f），Fr. 5a 用 ODS-HPLC（70%甲醇）纯化，得到化合物 **8**（9 mg），Fr. 5b 用 ODS-HPLC（35%甲醇）纯化，得到化合物 **5**（4 mg）和 **9**（17 mg）；组分 Fr. 6 经硅胶柱色谱分离，以二氯甲烷-甲醇（98∶2→6∶1）梯度洗脱，得到 7 个组分 Fr. 6a～6g，Fr. 6f 经 Sephadex LH-20，氯仿-甲醇（1∶1）洗脱，得到 6 个组分 Fr. 6f1～6f6），Fr. 6f5 中得到化合物 **11**（22 mg），Fr. 6b 用 ODS-HPLC（42%甲醇）纯化，得到化合物 **2**（30 mg）；Fr. 6d 用 ODS-HPLC（35%乙腈）纯化，得到化合物 **1**（8 mg）；Fr. 7 经硅胶柱色谱分离，以石油醚-醋酸乙酯（8∶1→1∶2）梯度洗脱，得到 8 个组分 Fr. 7a～7h。Fr. 7c 过 Sephadex LH-20，氯仿-甲醇（1∶1）洗脱，得到 5 个组分 Fr. 7c1～7c5。Fr. 7c1 进行 ODS-HPLC（32%甲醇）纯化，得到化合物 **6**（6 mg）；Fr. 7c2 进行 ODS-HPLC（24%乙腈）纯化，得到化合物 **7**（8 mg）。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 7.05 (1H, t, $J$ = 8.0 Hz, H-5′), 6.65 (1H, m, H-2′), 6.62 (1H, m, H-6′), 6.57 (1H, m, H-4′), 6.15 (1H, d, $J$ = 2.0 Hz, H-2), 6.14 (1H, d, $J$ = 2.0 Hz, H-6), 6.08 (1H, d, $J$ = 2.0 Hz, H-4), 2.78 (2H, m, H-α), 2.72 (2H, m, H-β)；$^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 157.9 (C-3), 157.9 (C-5), 156.8 (C-3′), 144.0 (C-1), 143.3 (C-1′), 128.8 (C-5′), 119.3 (C-6′), 114.8 (C-2′), 112.3 (C-4′), 106.5 (C-2), 106.5 (C-6), 99.7 (C-4), 37.7 (C-α), 37.4 (C-β)。以上波谱数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **1** 为 3,5,3′-三羟基联苄。

化合物 **2**：棕色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 9.37 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-5), 7.57 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-9), 7.53 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-10), 7.16 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-3), 7.15 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-1), 7.08 (1H, dd, $J$ = 2.4, 9.2 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-8), 5.05 (1H, d, $J$ = 7.6 Hz, H-1′), 4.09 (3H, s, -$OCH_3$), 3.95 (1H, dd, $J$ = 12.4, 2.4 Hz, H-6′), 3.72 (1H, dd, $J$ = 12.4, 6.0 Hz, H-6′), 3.55 (1H, m, H-5′), 3.52 (1H, m, H-2′), 3.52 (1H, m, H-3′), 3.42 (1H, m, H-4′)；$^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 158.9 (C-4), 155.2 (C-2), 154.4 (C-7), 133.9 (C-10a), 133.8 (C-8a), 129.1 (C-5), 127.8 (C-9), 126.9 (C-10), 123.7 (C-4b), 116.9 (C-4a), 115.9 (C-6), 110.8 (C-8), 105.7 (C-1), 101.0 (C-1′), 99.9 (C-3), 76.9 (C-5′), 76.6 (C-3′), 73.9 (C-2′), 70.1 (C-4′), 61.2 (C-6′), 54.7 (4-$OCH_3$)。以上波谱数据与文献报道一致[2]，故鉴定化合物 **2** 为 7-羟基-4-甲氧基菲-2-*O*-β-*D*-葡萄糖。

化合物 **3**：淡黄色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 7.65 (1H, d, $J$ = 16.0 Hz, H-8″), 7.20 (1H, d, $J$ = 1.6 Hz, H-2), 7.04 (1H, d, $J$ = 8.2 Hz, H-5), 7.08 (1H, dd, $J$ = 8.2, 1.6 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J$ = 8.2 Hz, H-5″), 6.70 (1H, d, $J$ = 1.8 Hz, H-2″), 6.51 (1H, dd, $J$ = 8.2, 1.8 Hz, H-6″), 6.39 (1H, d, $J$ = 16.0 Hz,

H-7″), 4.70 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 4.54 (1H, dd, *J* = 1.8, 12.0 Hz, H-6′), 4.37 (1H, dd, *J* = 7.2, 12.0 Hz, H-6′), 3.87 (3H, s, -$OCH_3$), 3.67 (1H, m, H-5′), 3.57 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-β), 3.40～3.63 (3H, m, H-2′～4′), 2.62 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-α); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 167.5 (C-9″), 149.3 (C-3″), 148.0 (C-4), 146.7 (C-7″), 145.6 (C-4″), 143.6 (C-1), 134.7 (C-3), 126.3 (C-1″), 122.8 (C-6), 119.9 (C-5″), 117.6 (C-2), 116.3 (C-6″), 115.1 (C-8″), 113.8 (C-5), 110.3 (C-2″), 103.0 (C-1′), 76.1 (C-3′), 74.32 (C-5′), 73.4 (C-5′), 70.4 (C-4′), 63.2 (C-α), 62.7 (C-6′), 55.1 (-$OCH_3$), 38.2 (C-β)。以上波谱数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **3** 为 lignan glycoside。

化合物 **4**：白色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 7.67 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8″), 7.48 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2″, 6″), 7.05 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.82 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3″, 5″), 6.70 (1H, dd, *J* = 2.2, 8.2 Hz, H-6), 6.68 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 6.36 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7″), 4.70 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 4.54 (1H, dd, *J* = 1.7, 12.0 Hz, H-6′), 4.37 (1H, dd, *J* = 7.2, 12.0 Hz, H-6′), 3.87 (3H, s, -$OCH_3$), 2.52 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-β), 3.34～3.50 (3H, m, H-2′～4′), 3.63 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-α), 3.67 (1H, m, H-5′); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 167.5 (C-9″), 159.9 (C-4″), 146.8 (C-4), 145.4 (C-7″), 143.6 (C-1), 134.7 (C-3), 132.3 (C-1″), 129.8 (C-2″), 129.8 (C-6″), 125.7 (C-6), 116.3 (C-2), 115.5 (C-3″), 115.6 (C-5″), 114.4 (C-8″), 113.6 (C-5), 103.0 (C-1′), 76.1 (C-3′), 74.3 (C-5′), 73.4 (C-2′), 70.4 (C-4′), 63.2 (C-α), 62.7 (C-6′), 38.2 (C-β)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **4** 为 ibotanolide A。

化合物 **5**：无色针状结晶（甲醇）。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 7.03 (1H, t, *J* = 8.2 Hz, H-5′), 7.01 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2‴, 6‴), 6.90 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2″, 6″), 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3‴, 5‴), 6.62 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3″, 5″), 6.57 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, H-4′), 6.55 (1H, m, H-2′), 6.55 (1H, m, H-6′), 6.33 (1H, s, H-6) 3.94 (2H, s, 2-$CH_2$-), 3.90 (2H, s, 4-$CH_2$-), 3.68 (3H, s, 5-$OCH_3$), 2.77 (2H, m, H-α), 2.59 (2H, m, H-β); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 156.9 (C-5), 156.4 (C-3), 154.6 (C-4‴), 154.6 (C-4″), 153.4 (C-3′), 143.6 (C-1), 139.5 (C-1′), 132.4 (C-1‴), 132.3 (C-1″), 128.9 (C-2), 128.9 (C-2‴, 6‴), 128.8 (C-5′), 128.8 (C-2″, 6″), 119.5 (C-6′), 119.2 (C-4), 114.9 (C-2′), 114.6 (C-3‴, 5‴), 114.3 (C-3″, 5″), 112.3 (C-4′), 104.5 (C-6), 54.6 (-$OCH_3$), 37.2 (2-$CH_2$-), 35.5 (4-$CH_2$-), 29.9 (C-α), 27.5 (C-β)。以上波谱数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **5** 为 3,3′-二羟基-5-甲氧基-2,4-二(对羟基苄基)-联苄。

化合物 **6**：浅黄色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 7.05 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.68 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.38 (1H, brs, H-2), 6.36 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-4), 6.28 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 4.78 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1″), 4.30～3.33 (6H, m, H-2″～6″), 2.72 (2H, m, H-α), 2.78 (2H, m, H-β); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 158.64 (C-3), 157.8 (C-5), 154.9 (C-4′), 144.2 (C-1), 132.5 (C-1′), 129.0 (C-2′, 6′), 114.6 (C-3′, 5′), 109.3 (C-6), 107.8 (C-2), 101.2 (C-4), 100.8 (C-1″), 76.6 (C-5″), 76.5 (C-3″), 73.5 (C-2″), 69.9 (C-4″), 61.1 (C-6″), 38.1 (C-α), 36.5 (C-β)。以上波谱数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **6** 为 5,4′-二羟基-二苯乙基-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **7**：浅黄色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.65 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 6.58 (1H, d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 6.37 (1H, m, H-4), 6.36 (1H, m, H-6), 6.28 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-6), 4.76 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1″), 3.85 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-6″), 3.77 (3H, s, -$OCH_3$), 3.70 (1H, dd, *J* = 4.0, 11.6 Hz, H-6″), 3.44 (1H, m, H-2″), 3.42 (1H, m, H-3″), 3.37 (1H, m, H-4″), 3.36 (1H, m, H-5″), 2.75 (2H, m, H-α), 2.80 (2H, m, H-β); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 158.6 (C-3), 157.7 (C-5), 147.2 (C-3′), 144.1 (C-3′), 144.1 (C-1), 132.2 (C-1′), 120.5 (C-6′), 114.5 (C-2′), 109.4 (C-6), 107.9 (C-2), 101.2 (C-4), 100.7 (C-1″), 76.8 (C-5″), 76.6 (C-3″), 73.6 (C-2″), 69.9 (C-4″), 61.3 (C-6″), 54.9 (-$OCH_3$), 38.03 (C-α), 36.93 (C-β)。以上数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **7** 为 3′-β-*D*-glucopyranosyloxy-4,5′-dihydroxy-3-methoxy-1,2-diphenylethane。

化合物 **8**：白色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 9.47 (2H, *J* = 9.2 Hz, H-5, 5′), 7.73 (2H, *J* = 9.2 Hz, H-10, 10′), 6.98 (2H, *J* = 9.2 Hz, H-9, 9′), 7.05 (2H, dd, *J* = 9.2, 2.4 Hz, H-6, 6′), 7.11 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8, 8′), 6.88 (2H, s, H-3, 3′), 4.17 (6H, s, H-11, 11′); $^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) *δ*: 159.1

(C-4, 4′), 153.6 (C-7, 7′), 153.1 (C-2, 2′), 134.0 (C-10a, 10a′), 133.1 (C-8a, 8a′), 129.1 (C-5, 5′), 127.0 (C-9, 9′), 124.5 (C-4b, 4b′), 124.3 (C-10, 10′), 115.7 (C-6, 6′), 115.5 (C-4a, 4a′), 110.7 (C-1, 1′), 110.1 (C-8, 8′), 98.9 (C-3, 3′), 54.7 (C-11, 11′)。以上数据与文献报道基本一致[4]，故鉴定化合物 **8** 为 2,2′,7,7′-四羟基-4,4′-二甲氧基菲-1,1′-二菲。

化合物 **9**：白色针状结晶（甲醇）。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 9.34 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-5), 7.55 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-9), 7.52 (1H, d, $J$ = 9.2 Hz, H-10), 7.13 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-8), 7.07 (1H, dd, $J$ = 9.2, 2.4 Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-1), 6.78 (1H, d, $J$ = 2.4 Hz, H-3)；$^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 161.2 (C-2), 159.1 (C-4), 155.7 (C-7), 135.1 (C-8a), 134.8 (C-10a), 131.0 (C-5), 128.9 (C-9), 128.0 (C-10), 126.0 (C-4b), 117.9 (C-4a), 117.5 (C-6), 112.6 (C-8), 103.2 (C-1)。以上波谱数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **9** 为 7-羟基-2,4-二甲氧基菲。

化合物 **10**：白色粉末。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 0.64 (3H, s, $CH_3$), 0.90 (3H, s, $CH_3$), 0.85 (3H, s, $CH_3$), 0.86 (3H, s, $CH_3$), 0.97 (3H, s, $CH_3$), 0.82 (3H, s, $CH_3$), 4.05 (1H, m, H-3), 5.31 (1H, brs, H-6), 5.01 (1H, d, $J$ = 7.2 Hz, H-1′), 3.55～4.30 (6H, m, H-2′～6′)；$^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 141.2 (C-5), 122.4 (C-6), 102.3 (C-1′), 78.8 (C-3′), 78.4 (C-3), 78.4 (C-5′), 75.4 (C-2′), 72.0 (C-4′), 63.0 (C-6′), 57.1 (C-14), 56.7 (C-17), 50.4 (C-9), 46.2 (C-26), 42.5 (C-13), 40.1 (C-12), 39.5 (C-4), 37.6 (C-1), 12.2 (C-29), 37.1 (C-20), 36.6 (C-10), 34.6 (C-22), 32.5 (C-7), 32.2 (C-8), 30.8 (C-2), 29.5 (C-25), 28.6 (C-16), 26.7 (C-23), 24.2 (C-15), 23.5 (C-28), 21.4 (C-13), 20.3 (C-27), 19.8 (C-26), 19.5 (C-19), 19.3 (C-21), 12.5 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致[2]，故鉴定化合物 **10** 为 β-胡萝卜苷。

化合物 **11**：淡黄色片状结晶（氯仿-甲醇）。$^1$H-NMR (400 MHz, $CD_3OD$) $\delta$: 9.71 (1H, s, H-7), 7.81 (2H, d, $J$ = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, $J$ = 8.4 Hz, H-3, 5)；$^{13}$C-NMR (100 MHz, $CD_3OD$): $\delta$ 193.7 (C-7), 166.2 (C-4), 133.9 (C-2, 6), 130.6 (C-1), l17.5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致[2]，故鉴定化合物 **11** 为对羟基苯甲醛。

**参考文献**


[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.

[2] 夏文宾, 薛 震, 李 帅, 等. 杜鹃兰化学成分及肿瘤细胞毒活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(23): 1827-1830.

[3] Wang Y, Guan S H, Meng Y H, *et al*. Phenanthrenes, 9, 10-dihydrophenanthrenes, bibenzyls with their derivatives, and malate or tartrate benzyl ester glucosides from tubers of *Cremastra appendiculata* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 94(10): 268-276.

[4] Xue Z, Li S, Wang S J, *et al*. Mono-, bi-, and triphenanthrenes from the Tubers of C*remastra appendiculata* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(6): 907-913.

[5] Shim J S, Kim J H, Lee J Y, *et al*. Anti-angio genic activity of a homoisoflavanone from *Cremastra appendicu-lata* [J]. *Planta Medica*, 2004, 70(2): 171-173.

[6] Li S, Xue Z, Wang S J, *et al*. Terpenoids from the tuber of *Cremastra appendiculata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(7): 677-683.

[7] Liu L, Li J, Zeng K W, *et al*. Three new phenanthrenes from *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino [J]. *Chin Chem Lett*, 2013, 24(8): 737-739.

[8] 秦新英, 申 勇. 杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* 化学成分的分离 [J]. 河北大学学报, 2011, 31(4): 393-396.

[9] 张金超, 申 勇, 朱国元, 等. 杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* 化学成分研究 [J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2007, 27(3): 262-264.

[10] 张金超, 申 勇, 朱国元, 等. 杜鹃兰的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(8): 1161-1162.

[11] Masataka S, Masao K. Phenolic glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(9): 3147-3149.

[12] Masao K, Yoko Y, Ichiro N, *et al*. Studies on the constituents of Ligustrum species. XIII. Structures of phenylethanoid glycosides from the leaves of *Ligustrum obtusifolium* Sieb. et Zucc [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1988, 108(7): 647-652.

[13] Li B, Masukawa N, Yamaki M, *et al*. Four stilbenoids from *Pleione bulbocodioides* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(2): 327-331.

[14] Feng W S, Cao X W, Kuang H X, *et al*. A new stilbene glycoside from *Dryopteris sublaeta* [J]. *Acta Pharma Sin*, 2005, 40(12): 1131-1134.

[15] Talvitie A, Mannila E, Kolehmainen E. Syntheses of some biologically active compounds from stilbenes isolated from the bark of *Picea abies* [J]. *Liebigs Annalen Chem*, 1992, 13(4): 399-401.