

· 基础研究 ·

山慈菇的化学成分研究[△]

原文珂, 覃彬华, 李小平, 韩海燕, 刘新桥*

(中南民族大学 药学院, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 目的: 研究山慈菇药材-杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino 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¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术进行结构鉴定。结果: 从杜鹃兰假鳞茎 90% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为 3', 5-二羟基-3-甲氧基-2, 4-二对羟基苯基联苯(1)、4-O-(6'-O-glucosyl-p-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol (2)、4-羟基苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、间羟基苯甲酸(4)、Shancigusin B(5)、cirrhpetalanthin(6)、槲皮素(7), 3, 5-二羟基-2, 4-二甲氧基菲(8)。结论: 化合物 1 ~ 5 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 山慈菇; 化学成分

Chemical Constituents from *Cremastra appendiculata*

YUAN Wenke, QIN Binhua, LI Xiaoping, HAN Haiyan, LIU Xinqiao*

(South-central University for Nationalities School of Pharmaceutical Science, Wuhan 430074, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of "Shan-Ci-Gu" (*Cremastra appendiculata*). **Methods:** The compounds were isolated by repeated column chromatography with silica gel, Sephadex LH-20 and ODS-HPLC. The structures were identified by ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. **Results:** Eight compounds were isolated from the EtOAc extract in the tubers of *C. appendiculata*. Their structures were identified as 3', 5-dihydroxy-3-methoxy-2, 4-di (*p*-hydroxybenzyl) bibenzy(1), 4-O-(6'-O-glucosyl-p-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol (2), 4-hydroxyphenethylol-4-O-β-D-glucopyranoside (3), 3-hydroxybenzoic acid(4), shancigusin B (5), cirrhpetalanthin (6), quercetin (7), 3, 5-dihydroxy-2, 4-dimethoxy-phenanthrene (8). **Conclusion:** Compounds 1-5 were isolated from the tubers of *C. appendiculata* for the first time.

[Keywords] "Shan-Ci-Gu" (*Cremastra appendiculata*); chemical constituents

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2017.5.009

山慈菇为兰科植物杜鹃兰 *Cremastra appendiculata* (D. Don) Makino、独蒜兰 *Pleione bulbocodoides* (Franch.) Rolfe 或云南独蒜兰 *Pleione yunnanensis* Rolfe 的干燥假鳞茎, 其味甘、微辛, 性凉, 归肝、脾经, 具有清热解毒、化痰散结的功效, 主要用于痈肿疔毒、瘰疬痰核、蛇虫咬伤、癥瘕痞块^[1]。杜鹃兰为山慈菇药材的主要品种, 目前, 对于杜鹃兰化学成分的研究, 国内外文献报道的主要为菲类、联苯类、黄烷酮类、生物碱类、萜类等^[2-11]。为进一步寻找其抗肿瘤活性成分, 本课题组对杜鹃兰假鳞茎的化学成分进行了系统研究, 同时采用 MTT 法, 发现其乙酸乙酯部位具有显著的抗肿瘤活性, 并从中分离得

到了 8 个化合物, 分别鉴定为 3', 5-二羟基-3-甲氧基-2, 4-二对羟基苯基联苯(1)、4-O-(6'-O-glucosyl-p-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol (2)、4-羟基苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、间羟基苯甲酸(4)、Shancigusin B(5)、cirrhpetalanthin(6)、槲皮素(7), 3, 5-二羟基-2, 4-二甲氧基菲(8)。

1 仪器与材料

Agilent 400 DD2 核磁共振波谱仪(美国 Agilent 公司); G6520 Q-TOF 液相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司); Dionex P680P 高效液相色谱(美国 Dionex 公司, YMC 公司 C₁₈ 柱, 250 mm × 20 mm,

[△] [基金项目] 国家自然科学基金(31100261); 武汉市青年科技晨光计划(2014070404010210)

* [通信作者] 刘新桥, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 中药民族药创新药物发现与质量控制; Tel: (027)67841196, E-mail:lxqscuec@163.com

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); 所用试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

杜鹃兰于2012年3月采自湖北五峰,由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、乙酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取得到各部位提取物。取乙酸乙酯提取物210 g,经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯-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个洗脱流分Fr.1~9。Fr.2再经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、半制备HPLC分离得到化合物8。Fr.3经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(98:2~6:4)分离得到5个组分(Fr.3-1~Fr.3-5),Fr.3-3经Sephadex LH-20、半制备HPLC分离纯化得到化合物6,Fr.3-4经Sephadex LH-20、半制备HPLC分离纯化得到化合物1、5。Fr.5经Sephadex LH-20、三氯甲烷-甲醇(1:1)进行洗脱得到5个组分Fr.5-1~Fr.5-5,Fr.5-5经半制备HPLC分离纯化得到化合物4。Fr.6经ODS柱、Sephadex LH-20、半制备HPLC分离纯化得到化合物7。Fr.7经Sephadex LH-20、三氯甲烷-甲醇为(1:1)洗脱得到4组分Fr.7-1~Fr.7-4,Fr.7-2经半制备HPLC分离纯化得到化合物2,Fr.7-4经半制备HPLC分离纯化得到化合物3。

3 结构鉴定

化合物1:白色粉末。ESI-MS m/z : 455.2 [M-H]⁻; ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.02(1H, t, $J=8.4$ 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, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-4'), 6.56(1H, s, H-6), 6.53(1H, m, H-6'), 6.50(1H, s, H-2'), 3.90(2H, s, 4-CH₂-), 3.86(2H, s, 2-CH₂-), 3.44(3H, s, 3-OMe), 2.66(2H, m, -CH₂-CH₂-), 2.59(2H, m, -CH₂-CH₂-); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ :

158(C-3), 156.8(C-5), 154.7(C-3'), 154.6(C-4'''), 154.5(C-4''), 143.4(C-1), 140.4(C-1'), 132.8(C-1'', 1'''), 128.9(C-2''', 6'''), 128.8(C-5'), 128.6(C-2'', 6''), 122.9(C-2), 119.4(C-6'), 119.0(C-4), 114.9(C-2'), 114.7(C-3''', 5'''), 114.3(C-3'', 5''), 112.3(C-4'), 112.1(C-6), 60.6(3-OCH₃), 37.1(4-CH₂), 34.8(2-CH₂-), 30.1(-CH₂-CH₂-), 28.3(-CH₂-CH₂-)。以上数据与文献报道基本一致^[12],故鉴定为3',5-二羟基-3-甲氧基-2,4-二对羟基苜蓿基联苜蓿,为首次从该属植物中分离得到。

化合物2:白色固体。ESI-MS m/z : 431.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.62(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8'), 7.44(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 7.34(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.10(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 6.78(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.36(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7'), 5.14(1H, s, H-1''), 3.95(1H, dd, $J=12.4, 2.5$ Hz, Ha-6''), 3.72(1H, dd, $J=12.4, 6.0$ Hz, H_b-6''), 3.33~3.46(3H, m, H-2'', 3'', 4'',), 3.45(2H, m, H- α); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 167.59(C-9'), 159.88(C-4'), 157.63(C-4), 145.27(C-7'), 132.03(C-1), 130.02(C-3), 129.75(C-1'), 129.61(C-2'), 129.43(C-6'), 125.69(C-6), 116.31(C-2), 116.21(C-3'), 115.31(C-5'), 114.38(C-8'), 113.66(C-5), 100.79(C-1''), 76.73(C-3''), 76.55(C-5''), 73.47(C-2''), 69.94(C-4''), 65.43(C- α), 61.07(C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13],故鉴定为4-O-(6'-O-glucosyl-p-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol(2),为首次从该属植物中分离得到。

化合物3:浅棕色粉末。ESI-MS m/z : 299.3 [M-H]⁻; ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.05(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.68(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 4.27(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 4.02(1H, m, H-6'), 3.85(1H, m, H-5'), 3.68(1H, m, H-2'), 3.67(2H, m, -CH₂CH₂OH), 3.25(1H, m, H-3'), 3.16(1H, m, H-4'), 2.82(2H, m, -CH₂CH₂OH); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 155.36(C-4), 129.48(C-2, 6), 129.29(C-1), 114.66(C-3, 5), 102.93(C-1'), 76.66(C-5'), 76.52(C-3'), 73.68(C-2'), 70.65(C-4'), 70.2

(C- α), 61.31(C-6'), 34.93(C- β)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定为4-羟基苯乙醇-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(**3**), 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 137.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.48 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 7.43 (1H, dd, $J = 1.6, 2.4$ Hz, H-2), 7.26 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.99 (1H, ddd, $J = 1.6, 2.4, 8.0$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 168.6 (CO), 157.4 (C-3), 131.9 (C-1), 129.0 (C-5), 120.5 (C-6), 119.8 (C-4), 116.0 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定为间羟基苯甲酸, 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**5**: 黄色结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 425.2 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.19 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-5'), 7.19 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3'), 7.11 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'), 6.98 (1H, m, H-6'), 6.98 (1H, m, H-2'), 6.93 (4H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', 6''), 6.63 (4H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', 5''), 6.40 (1H, s, H-4), 3.92 (4H, s, H-7''), 2.66 (2H, m, H- α'), 2.31 (2H, m, H- α); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 154.5 (C-4''), 154.5 (C-5), 154.17 (C-3), 142.32 (C-1'), 141.28 (C-1), 133.12 (C-1''), 128.61 (C-2'', 6''), 128.61 (C-2'), 128.21 (C-6'), 127.81 (C-3'), 127.71 (C-5'), 125.27 (C-4'), 117.43 (C-2), 117.43 (C-6), 114.41 (C-3'', 5''), 100.12 (C-4), 36.26 (C- α'), 32.19 (C- α), 29.79 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定为Shancigusin B, 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**6**: 棕色粉末。ESI-MS m/z : 325.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 9.47 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5, 5'), 7.73 (2H, $J = 9.6$ Hz, H-9, 9'), 7.11 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 6'), 7.05 (2H, dd, $J = 9.2, 2.4$ Hz, H-8, 8'), 6.98 (2H, $J = 9.2$ Hz, H-3, 3'), 6.88 (2H, s, H-10, 10'), 4.17 (2H, s, H-11, 11'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 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^[3], 故鉴定为cirrhopetalanthin。

化合物**7**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 303.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.51 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.15 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 175.6 (C-4), 164.1 (C-7), 160.5 (C-5), 156.0 (C-9), 147.5 (C-3'), 146.4 (C-2), 145.0 (C-4'), 135.3 (C-3), 121.8 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.5 (C-2'), 115.0 (C-5'), 102.6 (C-10), 98.2 (C-8), 93.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定为槲皮素。

化合物**8**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 269.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 10.28 (1H, s, 5-OH), 7.57 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9), 7.50 (1H, t, $J = 8.0, 8.0$ Hz, H-7), 7.49 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-10), 7.42 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-8), 7.21 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.17 (1H, s, H-1), 4.09 (1H, s, 2-OCH₃), 3.85 (1H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 154.5 (C-5), 147.0 (C-2), 141.0 (C-4), 139.1 (C-3), 134.6 (C-8a), 127.5 (C-7), 127.6 (C-10a), 127.1 (C-9), 126.2 (C-10), 120.5 (C-8), 118.0 (C-4b), 117.3 (C-4a), 115.8 (C-6), 106.1 (C-1), 62.3 (4-OCH₃), 56.5 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定为3, 5-二羟基-2, 4-二甲氧基菲。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:32-33.
- [2] 薛震,李帅,王素娟,等. 山慈菇 *Cremastra appendiculata* 化学成分[J]. 中国中药杂志,2005,30(7):511-513.
- [3] 夏文斌,薛震,李帅,等. 杜鵑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.
- [4] 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.

(下转第669页)

(C- α), 61.31(C-6'), 34.93(C- β)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定为4-羟基苯乙醇-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(**3**), 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 137.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.48(1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 7.43(1H, dd, $J = 1.6, 2.4$ Hz, H-2), 7.26(1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.99(1H, ddd, $J = 1.6, 2.4, 8.0$ Hz, H-4); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 168.6(CO), 157.4(C-3), 131.9(C-1), 129.0(C-5), 120.5(C-6), 119.8(C-4), 116.0(C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定为间羟基苯甲酸, 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**5**: 黄色结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 425.2 [M-H]⁻; ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.19(1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-5'), 7.19(1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3'), 7.11(1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'), 6.98(1H, m, H-6'), 6.98(1H, m, H-2'), 6.93(4H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', 6''), 6.63(4H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', 5''), 6.40(1H, s, H-4), 3.92(4H, s, H-7''), 2.66(2H, m, H- α'), 2.31(2H, m, H- α); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 154.5(C-4''), 154.5(C-5), 154.17(C-3), 142.32(C-1'), 141.28(C-1), 133.12(C-1''), 128.61(C-2'', 6''), 128.61(C-2'), 128.21(C-6'), 127.81(C-3'), 127.71(C-5'), 125.27(C-4'), 117.43(C-2), 117.43(C-6), 114.41(C-3'', 5''), 100.12(C-4), 36.26(C- α'), 32.19(C- α), 29.79(C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定为Shancigusin B, 为首次从该属植物中分离得到。

化合物**6**: 棕色粉末。ESI-MS m/z : 325.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 9.47(2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5, 5'), 7.73(2H, $J = 9.6$ Hz, H-9, 9'), 7.11(2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6, 6'), 7.05(2H, dd, $J = 9.2, 2.4$ Hz, H-8, 8'), 6.98(2H, $J = 9.2$ Hz, H-3, 3'), 6.88(2H, s, H-10, 10'), 4.17(2H, s, H-11, 11'); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) 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^[3], 故鉴定为cirrhopetalanthin。

化合物**7**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 303.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.66(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.51(1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6'), 6.87(1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.15(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); ¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 175.6(C-4), 164.1(C-7), 160.5(C-5), 156.0(C-9), 147.5(C-3'), 146.4(C-2), 145.0(C-4'), 135.3(C-3), 121.8(C-1'), 119.9(C-6'), 115.5(C-2'), 115.0(C-5'), 102.6(C-10), 98.2(C-8), 93.5(C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定为槲皮素。

化合物**8**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 269.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ : 10.28(1H, s, 5-OH), 7.57(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9), 7.50(1H, t, $J = 8.0, 8.0$ Hz, H-7), 7.49(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-10), 7.42(1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-8), 7.21(1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.17(1H, s, H-1), 4.09(1H, s, 2-OCH₃), 3.85(1H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ : 154.5(C-5), 147.0(C-2), 141.0(C-4), 139.1(C-3), 134.6(C-8a), 127.5(C-7), 127.6(C-10a), 127.1(C-9), 126.2(C-10), 120.5(C-8), 118.0(C-4b), 117.3(C-4a), 115.8(C-6), 106.1(C-1), 62.3(4-OCH₃), 56.5(2-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定为3, 5-二羟基-2, 4-二甲氧基菲。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:32-33.
- [2] 薛震,李帅,王素娟,等. 山慈菇 *Cremastra appendiculata* 化学成分[J]. 中国中药杂志,2005,30(7):511-513.
- [3] 夏文斌,薛震,李帅,等. 杜鵑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.
- [4] 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.

(下转第669页)