

## 细叶石斛化学成分研究

尚志梅<sup>1</sup>, 夏丹<sup>1</sup>, 成蕾<sup>1</sup>, 刘贵园<sup>1</sup>, 张茂生<sup>1</sup>, 张建永<sup>1</sup>, 李晓飞<sup>2\*</sup>, 肖世基<sup>1,2\*</sup>

1. 遵义医科大学药学院, 贵州 遵义 563006

2. 贵州省兰科药用植物繁育及高效应用工程研究中心, 贵州 遵义 563006

**摘要:** 目的 阐明兰科石斛属植物细叶石斛 *Dendrobium hancockii* 的化学成分。方法 采用各种柱色谱及制备液相色谱分离纯化, 经波谱数据鉴定结构。结果 从细叶石斛中分离得到 9 个化合物, 其结构分别鉴定为 3,α-二羟基-4,5,3'-三甲氧基联苄(1)、4,3',5'-三羟基-3-甲氧基联苄(2)、4,4'-二羟基-3,5,3'-三甲氧基联苄(3)、4,3'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苄(4)、7-羟基-2-甲氧基-1,4-菲醌(5)、2,5-二羟基-4-甲氧基菲(6)、2,5-二羟基-4,9-二甲氧基菲(7)、nobilone(8) 和 crepidatuo B(9)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为细叶石斛酚 A; 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 细叶石斛; 联苄类; 细叶石斛酚 A; 3,α-二羟基-4,5,3'-三甲氧基联苄; 7-羟基-2-甲氧基-1,4-菲醌; 2,5-二羟基-4-甲氧基菲

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)16-3760-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.16.004

## Chemical constituents from *Dendrobium hancockii*

SHANG Zhi-mei<sup>1</sup>, XIA Dan<sup>1</sup>, CHENG Lei<sup>1</sup>, LIU Gui-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Mao-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Jian-yong<sup>1</sup>, LI Xiao-fei<sup>2</sup>, XIAO Shi-ji<sup>1,2</sup>

1. School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563006, China

2. Guizhou Provincial Research Center for the Propagation and Efficient Utilization of Medicinal Orchids, Zunyi 563006, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Dendrobium hancockii*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography and preparative HPLC, and their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** A total of nine compounds were isolated from *D. hancockii* and the structures were identified as 3,α-dihydroxy-4,5,3'-trimethoxybibenzyl (1), 3,4',5-trihydroxy-3-methoxybibenzyl (2), 4,4'-dihydroxy-3,5,3'-trimethoxybibenzyl (3), 4,3'-dihydroxy-3,5'-dimethoxybibenzyl (4), 7-hydroxy-2-methoxy-1,4-phenanthrenequinone (5), 2,5-dihydroxy-4-methoxyphenanthrene (6), 2,5-dihydroxy-4,9-dimethoxyphenanthrene (7), nobilone (8), and crepidatuo B (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named dendroholan A, and compounds 2—9 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Dendrobium hancockii* Rolfe; bibenzyls; dendroholan A; 3,α-dihydroxy-4,5,3'-trimethoxybibenzyl; 7-hydroxy-2-methoxy-1,4-phenanthrenequinone; 2,5-dihydroxy-4-methoxyphenanthrene

细叶石斛 *Dendrobium hancockii* Rolfe 是兰科 (Orchidaceae) 石斛属 *Dendrobium* Sw. 多年生草本植物, 又名姬竹叶石斛, 生于海拔 700~1 500 m 的山地林中树干上或山谷岩石上, 在我国主要分布于陕西秦岭以南、甘肃南部、湖北东南部、湖南东南部、广西西北部、贵州南部至西南部和云南东南部, 在贵州主要分布于罗甸、望谟、册亨、安龙和兴

义<sup>[1-2]</sup>。目前为止, 尚未见对细叶石斛化学成分进行系统研究的报道。石斛属植物多为传统名贵中药<sup>[3]</sup>, 含有类型多样的化学成分, 除了特征性成分生物碱外, 主要还有联苯类、菲类、芴酮类、黄酮类和萜类等, 药理研究表明石斛属植物有多种生物活性, 如增强免疫力、缓解糖尿病及其并发症、抗肿瘤、抗氧化和延缓衰老、护肝抗炎、神经系统保护作用

收稿日期: 2019-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560102); 贵州省教育厅自然科学研究项目 (黔教合 KY 字 [2015] 362)

作者简介: 尚志梅 (1994—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学相关研究。E-mail: 1982879945@qq.com

\*通信作者 肖世基 (1983—), 男, 博士, 教授, 从事天然药物化学相关研究。E-mail: sjxiao@zmu.edu.cn

李晓飞 (1979—), 男, 博士, 教授, 从事中草药及昆虫药物相关研究。E-mail: Lixiaofei@zmu.edu.cn

等<sup>[4-5]</sup>。为了进一步阐明兰科石斛属植物的化学成分<sup>[6-8]</sup>, 扩大兰科植物药用资源, 本实验对细叶石斛全草的甲醇提取物进行了深入的分离纯化, 从中分离得到了9个化合物, 分别鉴定为3,α-二羟基-4,5,3'-三甲氧基联苄(3,α-dihydroxy-4,5,3'-trimethoxybibenzyl, 1)、4,3',5'-三羟基-3-甲氧基联苄(3,4',5-trihydroxy-3-methoxybibenzyl, 2)、4,4'-二羟基-3,5,3'-三甲氧基联苄(4,4'-dihydroxy-3,5,3'-trimethoxybibenzyl, 3)、4,3'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苄(4,3'-dihydroxy-3,5'-dimethoxybibenzyl, 4)、7-羟基-2-甲氧基-1,4-菲醌(7-hydroxy-2-methoxy-1,4-phenanthrenequinone, 5)、2,5-二羟基-4-甲氧基菲(2,5-dihydroxy-4-methoxyphenanthrene, 6)、2,5-二羟基-4,9-二甲氧基菲(2,5-dihydroxy-4,9-dimethoxyphenanthrene, 7)、nobilone(8)和crepidatoul B(9)。9个化合物均为首次从细叶石斛中分离得到, 其中化合物1为新的联苄类化合物, 命名为细叶石斛酚A。

## 1 仪器与材料

Agilent DD2400-MR型核磁共振仪, TMS为内标(美国Agilent公司); LTQ Orbitrap XL型质谱仪(美国Thermo Fisher公司); Autopol III型旋光仪(美国Rudolph公司); LC3000型高效液相色谱仪(北京创新通恒公司); Daisogel C<sub>18</sub>HPLC制备柱(250 mm×30 mm, 10 μm, 日本Daiso填料); YMC C<sub>18</sub> HPLC半制备柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 日本YMC公司); SP ODS-A C<sub>18</sub> HPLC半制备柱(250 mm×10 mm, 10 μm, 中国北京慧德易科技有限公司); 薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>和柱色谱硅胶(300~400目)(中国青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20凝胶(德国Merck公司)。

细叶石斛于2017年7月采自广西壮族自治区百色市德保县, 由遵义医科大学学生药学教研室吴发明副教授鉴定为兰科石斛属植物细叶石斛*Dendrobium hancockii* Rolfe, 样品标本(20170731)保存于遵义医科大学药学院天然药物化学研究室。

## 2 提取与分离

取干燥细叶石斛全草900 g, 粉碎后用甲醇回流提取3次, 减压浓缩提取液得甲醇提取物74.5 g。该提取物经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱), 得到40个组分Fr. 1~40。Fr. 22经半制备HPLC分离纯化(C<sub>18</sub>, 甲醇-水52:48, 6.0 mL/min)得到化合物1(t<sub>R</sub>=7.8 min)、2(t<sub>R</sub>=16.1 min)和3

(t<sub>R</sub>=22.4 min); Fr. 20经Sephadex LH-20凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, TLC点板分析合并为5个部分Fr. 20.1~5; 将其中Fr. 20.1经半制备HPLC分离纯化(C<sub>18</sub>, 甲醇-水55:45, 5.0 mL/min)得到化合物4(t<sub>R</sub>=16.0 min); 将Fr. 20.2经半制备HPLC分离纯化(C<sub>18</sub>, 甲醇-水60:40, 4.0 mL/min)得到化合物5(t<sub>R</sub>=12.5 min); 将Fr. 20.3经半制备HPLC分离(C<sub>18</sub>, 乙腈-水60:40, 4.0 mL/min)得到化合物8(t<sub>R</sub>=20.0 min)、6(t<sub>R</sub>=20.0 min)和7(t<sub>R</sub>=24.5 min)。Fr. 8经半制备HPLC分离纯化(C<sub>18</sub>, 乙腈-水55:45, 5.0 mL/min)得到化合物9(t<sub>R</sub>=18.1 min)。

## 3 结构鉴定

化合物1为浅黄色胶状物; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>+10°(c 0.08, MeOH); CD(c 0.12, MeOH)λ(Δε)211(-2.11), 232(-2.07) nm。HR-ESI-MS给出其准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup>m/z: 303.127 8(计算值303.123 3, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>), 确定其分子式为C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, 有8个不饱和度。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (表1)显示低场区有1个间位取代的苯环体系δ<sub>H</sub> 7.20(1H, t, J=7.8 Hz, H-5')、6.79(1H, brd, J=7.8 Hz, H-6')、6.77(1H, brd, J=7.8 Hz, H-4')、6.73(1H, brs, H-2')及2组单峰的芳香氢信号δ<sub>H</sub> 6.61(1H, brs, H-2)、6.47(1H, brs, H-6)。高场有1组同碳偶合的氢δ<sub>H</sub> 2.89(1H, dd, J=13.6, 8.5 Hz, H-α')和2.97(1H, dd, J=13.6, 4.4 Hz, H-α'), 以及1个连氧的氢δ<sub>H</sub> 4.77(1H, dd, J=8.5, 4.4 Hz, H-α)。<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)谱结合HSQC谱显示有17个碳信号, 包括有3个甲氧基信号δ<sub>C</sub> 55.4、56.1、61.2; 12个芳香碳信号δ<sub>C</sub> 101.9, 105.8, 112.4, 115.3, 122.0, 129.8, 135.0, 139.8, 140.3, 149.4, 152.5, 159.9; 1个连氧碳信号δ<sub>C</sub> 75.3和1个高场碳信号δ<sub>C</sub> 46.3。仔细对比分析化合物1的NMR数据发现其和化合物4,α-二羟基-3,5,3'-三甲氧基联苄比较相似, 为典型的联苄类化合物<sup>[6]</sup>。HMBC谱中H-2、H-6和C-α有相关, H-α和C-1、C-2、C-6、C-1'、C-α'有相关可以确定羟基处在C-α位上, 而非C-α'位上; 3'-OCH<sub>3</sub>和C-3'有相关, H-2'、H-4'、H-5'和C-3'都有相关, 可以确证1个甲氧基处于C-3'上; 通过分析得知另外的2个甲氧基处在C-3、C-4或者C-5上, 因为分子没有对称结构, 所有只能处在C-3和C-4上; HMBC谱(图1)中, 3-OCH<sub>3</sub>和C-3有相关, 4-OCH<sub>3</sub>和C-4有相关, H-6和C-4、C-5有相关, 进一步证实C-3和C-4上连有甲氧基。进

表 1 化合物 1 的 NMR 数据

Table 1 NMR spectral data of compound 1

碳位	$\delta_H$	$\delta_C$	DEPT
1		140.3	C
2	6.61 (1H, brs)	105.8	CH
3		149.4	C
4		135.0	C
5		152.5	C
6	6.47 (1H, brs)	101.9	CH
$\alpha$	4.77 (1H, dd, $J = 8.5, 4.4$ Hz)	75.3	CH
$1'$		139.8	C
$2'$	6.73 (1H, brs)	115.3	CH
$3'$		159.9	C
$4'$	6.77 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz)	112.4	CH
$5'$	7.20 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)	129.8	CH
$6'$	6.79 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz)	122.0	CH
$\alpha'$	2.97 (1H, dd, $J = 13.6, 4.4$ Hz) 2.89 (1H, dd, $J = 13.6, 8.5$ Hz)	46.3	CH <sub>2</sub>
4-OCH <sub>3</sub>	3.86 (3H, s)	61.2	CH <sub>3</sub>
5-OCH <sub>3</sub>	3.86 (3H, s)	56.1	CH <sub>3</sub>
3'-OCH <sub>3</sub>	3.77 (3H, s)	55.4	CH <sub>3</sub>

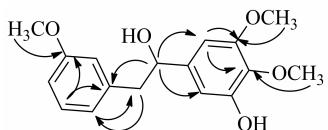


图 1 化合物 1 的 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

一步分析化合物 1 的 CD 谱图 211 nm 和 232 nm 处为负的 Cotton 效应，通过和文献报道<sup>[9-10]</sup>对比推測出 C- $\alpha$  构型为 R。综上，化合物 1 的结构确定为 (R)-3, $\alpha$ -二羟基-4,5,3'-三甲氧基联苯。经检索，为 1 个新化合物，命名为细叶石斛酚 A。

化合物 2：黄棕色胶状物；<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.77 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.62 (1H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 6.58 (1H, brs, H-2), 6.15 (3H, m, H-2', 4', 6'), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.73 (4H, m, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ )；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 157.6 (C-3', 5'), 146.8 (C-3), 144.5 (C-1'), 143.8 (C-4), 133.9 (C-1), 120.8 (C-6), 114.7 (C-5), 111.8 (C-2), 107.4 (C-2', 6'), 100.3 (C-4'), 55.8 (3-OCH<sub>3</sub>), 38.2 (C- $\alpha'$ ), 37.2 (C- $\alpha$ )。故鉴定化合物 2 为 4,3',5'-三羟基-3-甲氧基联苯<sup>[11]</sup>。

化合物 3：黄棕色胶状物；<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.82 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, H-6'), 6.60 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.34 (2H, s, H-2, 6), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.80 (4H, s, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ )；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.0 (C-3, 5), 146.3 (C-3'), 143.9 (C-4'), 133.8 (C-1), 133.0 (C-1'), 132.9 (C-4), 121.2 (C-6'), 114.3 (C-2'), 111.4 (C-5'), 105.3 (C-2, 6), 56.4 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (3'-OCH<sub>3</sub>), 38.7 (C- $\alpha$ ), 38.1 (C- $\alpha'$ )。故鉴定化合物 3 为 4,4'-二羟基-3,5,3'-三甲氧基联苯<sup>[12]</sup>。

化合物 4：淡黄色油状物；<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.84 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.68 (1H, brd,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 6.63 (1H, brs, H-2), 6.32 (1H, brs, H-2'), 6.26 (2H, brs, H-4', 6'), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.75 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 2.80 (4H, brs, H- $\alpha$ ,  $\alpha'$ )；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.5 (C-5'), 157.7 (C-3'), 146.6 (C-3), 144.6 (C-1'), 143.7 (C-4), 133.6 (C-1), 120.8 (C-6), 114.5 (C-5), 111.5 (C-2), 108.2 (C-2'), 105.7 (C-6'), 98.9 (C-4'), 55.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.1 (5'-OCH<sub>3</sub>), 38.3 (C- $\alpha'$ ), 37.2 (C- $\alpha$ )。故鉴定化合物 4 为 4,3'-二羟基-3,5'-二甲氧基联苯<sup>[13]</sup>。

化合物 5：棕色油状物；<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.51 (1H, brs, 7-OH), 9.35 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-5), 8.06 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-9), 7.95 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-10), 7.33 (1H, dd,  $J = 9.5, 2.3$  Hz, H-6), 7.21 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-8), 6.27 (1H, s, H-3), 3.86 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>)；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 188.4 (C-4), 180.2 (C-1), 158.3 (C-2), 157.8 (C-7), 139.0 (C-8a), 132.3 (C-9), 129.7 (C-10), 128.2 (C-10a), 126.8 (C-4a), 123.3 (C-4b), 122.6 (C-6), 121.8 (C-5), 111.1 (C-3), 109.8 (C-8), 56.4 (2-OCH<sub>3</sub>)。故鉴定化合物 5 为 7-羟基-2-甲氧基-1,4-菲醌<sup>[14]</sup>。

化合物 6：棕色胶状物；<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-8), 7.46 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-7), 7.40 (2H, m, H-9, 10), 7.21 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-6), 6.95 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-1), 6.81 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-3)；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 107.6 (C-1), 154.6 (C-2), 101.9 (C-3), 155.6 (C-4), 114.6 (C-4a), 119.0 (C-4b), 154.6 (C-5), 116.8 (C-6), 129.6 (C-7), 121.0 (C-8), 134.3 (C-8a), 127.2 (C-9), 126.1 (C-10), 136.2 (C-10a), 58.5 (4-OCH<sub>3</sub>)。故鉴定

化合物 6 为 2,5-二羟基-4-甲氧基菲<sup>[15]</sup>。

化合物 7: 深棕色胶状物; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.93 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-8), 7.48 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-7), 7.23 (1H, overlapped, H-6), 6.83 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1), 6.67 (1H, s, H-10), 6.64 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-3), 4.00 (6H, 4, 9-OCH<sub>3</sub>)。故鉴定化合物 7 为 2,5-二羟基-4,9-二甲氧基菲<sup>[16]</sup>。

化合物 8: 红色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 7.88~7.18 (2H, m, H-5, 8), 6.95 (1H, dd, J = 7.5, 1.5 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1), 6.79 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 193.4 (C-9), 161.0 (C-2), 153.6 (C-4), 151.7 (C-7), 137.3 (C-9a), 135.9 (C-8a), 130.3 (C-5), 128.0 (C-4b), 125.1 (C-6), 122.7 (C-4a), 116.9 (C-8), 106.3 (C-3), 106.1 (C-1), 57.6 (4-OCH<sub>3</sub>)。故鉴定化合物 8 为 nobilone<sup>[17]</sup>。

化合物 9: 红棕色油状物; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 7.03 (1H, brs, H-19), 6.88 (1H, brd, J = 8.0 Hz, H-23), 6.82 (2H, overlapped, H-2, 22), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.69 (1H, brd, J = 8.0 Hz, H-6), 6.42 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-10), 6.27 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-12), 4.59 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-17), 4.04 (1H, m, H-16), 3.85, 3.80, 3.75 (各 3H, s, 3, 11, 20-OCH<sub>3</sub>), 3.00 (1H, dd, J = 15.7, 5.2 Hz, H-15a), 2.79 (4H, m, H-7, 8), 2.66 (1H, dd, J = 15.9, 8.9 Hz, H-15b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ: 134.1 (C-1), 112.8 (C-2), 148.2 (C-3), 145.7 (C-4), 115.5 (C-5), 121.5 (C-6), 36.9 (C-7), 36.0 (C-8), 143.0 (C-9), 109.1 (C-10), 159.8 (C-11), 99.9 (C-12), 156.5 (C-13), 112.4 (C-14), 31.8 (C-15), 68.5 (C-16), 82.9 (C-17), 131.7 (C-18), 111.8 (C-19), 148.2 (C-20), 147.4 (C-21), 115.4 (C-22), 121.4 (C-23), 55.4 (C-24), 56.2 (C-25), 56.3 (C-26)。故鉴定化合物 9 为 crepidatuo B<sup>[18]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 周 庆. 贵州野生兰科植物 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2017.
- [2] 陈心启. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [4] 张雪琴, 赵庭梅, 刘 静, 等. 石斛化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(13): 5-8.
- [5] Ng T B, Liu J, Wong J H, et al. Review of research on *Dendrobium*, a prized folk medicine [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2012, 93(5): 1795-1803.
- [6] 肖世基, 刘 珍, 张茂生, 等. 金钗石斛中一个新的联苄类化合物 [J]. 药学学报, 2016, 51(7): 1117-1120.
- [7] 肖世基, 钱 怡, 张 良, 等. 黔产金钗石斛中 1 个新的杜松烷型倍半萜 [J]. 中草药, 2016, 47(17): 2972-2974.
- [8] 尚志梅, 成 蕾, 刘贵园, 等. 矮石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2036-2040.
- [9] Yang D, Liu L Y, Cheng Z Q, et al. Five new phenolic compounds from *Dendrobium aphyllum* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 11-18.
- [10] Black A, Brown J M, Pichon C. Regiochemical control of the catalytic asymmetric hydroboration of 1,2-diarylalkenes [J]. *Chem Commun*, 2005, 36(42): 5284-5286.
- [11] 李来明, 李国强, 吴 霞, 等. 黄药子甙类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 328-332.
- [12] 李满飞, 平田義正, 徐国钧, 等. 粉花石斛化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1991, 26(4): 307-310.
- [13] 管惠娟, 张 雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [14] Fan C Q, Zhao W M, Qin G W, et al. New bibenzyl and phenanthrenedione from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(8): 705-706.
- [15] Majumder P L, Pal S. Rotundatin, a new 9,10-dihydrophenanthrene derivative from *Dendrobium rotundatum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3225-3228.
- [16] Leong W Y, Kang C C, Harrison L J, et al. Phenanthrenes, dihydrophenanthrenes and bibenzyls from the Orchid *Bulbophyllum vaginatum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 44(1): 157-165.
- [17] Zhang X, Xu J K, Wang J, et al. Bioactive bibenzyl derivatives and fluorenones from *Dendrobium nobile* [J]. *J Nat Prods*, 2007, 70(1): 24-28.
- [18] Li C B, Wang C, Fan W W, et al. Chemical components of *Dendrobium crepidatum* and their neurite outgrowth enhancing activities [J]. *Nat Prod Bioprospec*, 2013, 3(2): 70-73.