Global Science Publishing

石枣中两个联苄类化合物的分离纯化与结构鉴定

杨浩[1]，董翼虎[1]，邓智[1]，伏安成[2]，李杨[2]，杨阳[1*]
1. 广元市食品药品检验检测中心，四川广元628000；
2. 广元市中医医院，四川广元628000

DOI:10.62836/medicine.v3i5.1445

摘要：目的：对石枣（*Bulbophyllum flammuliferum*）中的化学成分进行分离纯化，并对所得化合物进行结构鉴定。方法：采用硅胶柱色谱、*ODS*柱色谱和制备型高效液相色谱等方法，对石枣的乙醇提取物进行分离纯化。通过液相质谱、红外光谱（*IR*）及核磁共振波谱（^{1}H *NMR*、^{13}C *NMR*）等波谱技术，结合文献数据对比分析，对分离得到的化合物进行结构表征。结果：从石枣中分离得到2个化合物，分别鉴定为7，8-二氢-3-羟基-12，13-亚甲二氧基-11-甲氧基二苯并*[b，f]*噁庚英（广石豆兰素，*C*16*H*14*O*5）和3，3′-二羟基-5-甲氧基联苄（山药素*III*，*C*15*H*16*O*3）。结论：广石豆兰素和山药素*III*均为首次从石枣中分离得到。文献研究表明，这两种化合物均显示出抗炎与镇痛活性，与石枣传统“祛风除湿，消肿止痛”的功效高度关联，为该药材的药效物质基础和质量控制提供了科学依据。

关键词：石枣；广石豆兰素；山药素*III*；结构鉴定；抗炎镇痛

Isolation, Purification, and Structural Identification of Two Bibenzyl Compounds from *Bulbophyllum flammuliferum*

Hao Yang[1], Yihu Dong[1], Zhi Deng[1], Ancheng Fu[2], Yang Li[2], Yang Yang[1*]
1.Guangyuan Food and Drug Inspection and Testing Center, Guangyuan628000, Sichuan;
2.Guangyuan Traditional Chinese Medicine Hospital, Guangyuan628000, Sichuan

Abstract: Objective: To isolate and purify the chemical constituents from Bulbophyllum flammuliferum and to elucidate the structures of the obtained compounds. Methods: The ethanol extract of B. flammuliferum was subjected to separation and purification using silica gel column chromatography, ODS column chromatography, and preparative high-performance liquid chromatography (HPLC). Structural characterization of the isolated compounds was performed by liquid chromatography–mass spectrometry (LC–MS), infrared spectroscopy (IR), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H NMR and ^{13}C NMR), combined with comparison with published literature data. Results: Two compounds were isolated from B. flammuliferum and identified as 7,8-dihydro-3-hydroxy-12,13-methylenedioxy-11-methoxydibenzo[b,f]oxepin (cirrhopetalanthin, C16H14O5) and 3,3′-dihydroxy-5-methoxybibenzyl (batatasin III, C15H16O3). Conclusion: Both cirrhopetalanthin and batatasin III were isolated from Bulbophyllum flammuliferum for the first time. Literature studies indicate

*基金项目：广元市食品药品检验检测中心2025年药品质量标准关键技术研究“中药材石枣质量标准研究”（项目编号：2025009）。

作者简介：杨浩，1997年9月，男，汉族，四川广元人，硕士研究生，工程师，研究方向为：医药工程。
通信作者：杨阳，1996年8月，男，汉族，四川广元人，硕士研究生，助理工程师，研究方向：医药工程。

that both compounds exhibit antiinflammatory and analgesic activities, which are highly consistent with the traditional uses of this medicinal plant for “dispelling wind–dampness, reducing swelling, and alleviating pain.” This finding provides a scientific basis for understanding the pharmacologically active constituents and for quality control of this herbal material.

Keywords: Bulbophyllum flammuliferum; cirrhopetalanthin; batatasin III; structural identification; antiinflammatory and analgesic activity

石枣为兰科石豆兰属植物*Bulbophyllum flammuliferum*（以下简称为石枣）的干燥假鳞茎。据《中华药海》《陕西中草药》等文献记载，石枣具有“祛风除湿，消肿止痛，凉血活血”之功效，民间常用于跌打损伤、风湿痹痛、关节肿痛等症[1-2]。目前，大部分研究均集中在密花石豆兰等其余种[3-4]，关于石枣的化学成分研究尚属空白，严重制约了该药材质量标准的建立与应用开发。为揭示石枣的化学成分及药效物质基础，本研究对其乙醇提取物进行系统分离纯化，并利用现代波谱技术对分离得到的2个化合物进行结构鉴定。

1 材料与方法

1.1 药品、试剂与仪器

实验所用药品，试剂和仪器见**表1**。

1.2 研究对象

石枣药材于2025年采集自四川省广元市剑阁县，由北京清析技术研究院及广元市中医院制剂中心鉴定为兰科石豆兰属植物*Bulbophyllum*

表1. 药品、试剂与仪器表

名称	规格	生产厂家
甲醇	AR	成都长联化工试剂有限公司
乙酸乙酯	AR	成都长联化工试剂有限公司
硫酸乙醇显色剂	/	/
硅胶薄层板60-80目	AR	青岛海洋化工有限公司
分析天平	QUINTIX124-1CN	赛多利斯科学仪器有限公司
旋转蒸发仪	R501	巩义英峪高科仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	成都市国伟科技有限公司
低温冷却循环泵	EXDLSB-5/10	巩义英峪高科仪器有限公司
烘箱干燥器	GLP-H-401	浙江纳德科学仪器有限公司
蠕动泵	Y15	保定融柏恒流泵制造有限公司
玻璃层析柱	8×80cm	/
制备高效液相色谱	依利特P500+	大连依利特分析仪器有限公司
高效液相色谱仪	waters UPLC	沃特世科技上海有限公司
核磁共振仪	Bruker AVANCE III 500MHz	布鲁克（北京）科技有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	DF-FTIR-100	武汉鼎福汇聚科技有限公司

*flammuliferum*的干燥假鳞茎。

1.3 研究方法

参考周莹[5]的提取方式，取石豆兰鲜药材0.45kg，切碎，80%乙醇提取，浓缩提取液至无醇味。浓缩液用等体积乙酸乙酯萃取，萃取2次，取乙酸乙酯层浓缩至少量。乙酸乙酯浓缩液硅胶拌样，石油醚装柱，用石油醚-乙酸乙酯（2:1）洗脱，收集洗脱液减压浓缩至无溶剂，用60%甲醇溶解，过nm200聚合物填料，80%甲醇洗脱，多次反相制备液相分离得到化合物1和化合物2。

2 结果

2.1 化合物1（广石豆兰素）

化合物1为白色粉末。HR-ESI-MS显示分子离子峰为m/z 284.8 [M-H]⁻（理论值$C_{16}H_{13}O_5$为285.0768，见**图1**），结合NMR数据（见**表2**），确定分子式为$C_{16}H_{14}O_5$，分子量286.28，不饱和度为10。红外光谱显示IR（KBr）ν_max：1494.17，1452.40，1189.11，1130.92，1042.96cm¹⁻（见**图2**）。

2.2 化合物2（山药素III）

化合物2为类白色粉末。HR-ESI-MS显示分子离子峰为m/z 243.1 [M-H]⁻（计算值$C_{15}H_{15}O_3$，243.1027，见**图3**），结合NMR核磁数据（见**表3**），确定分子式为$C_{15}H_{16}O_3$，分子量244.29，不饱和度为8。红外光谱IR（KBr）ν_max：1594.09，1455.25，1196.43，1149.49，692.37cm¹⁻（见**图4**）。

3 讨论

3.1 结构特征分析

核磁数据NMR（**表2**）对比文献报道从广东石

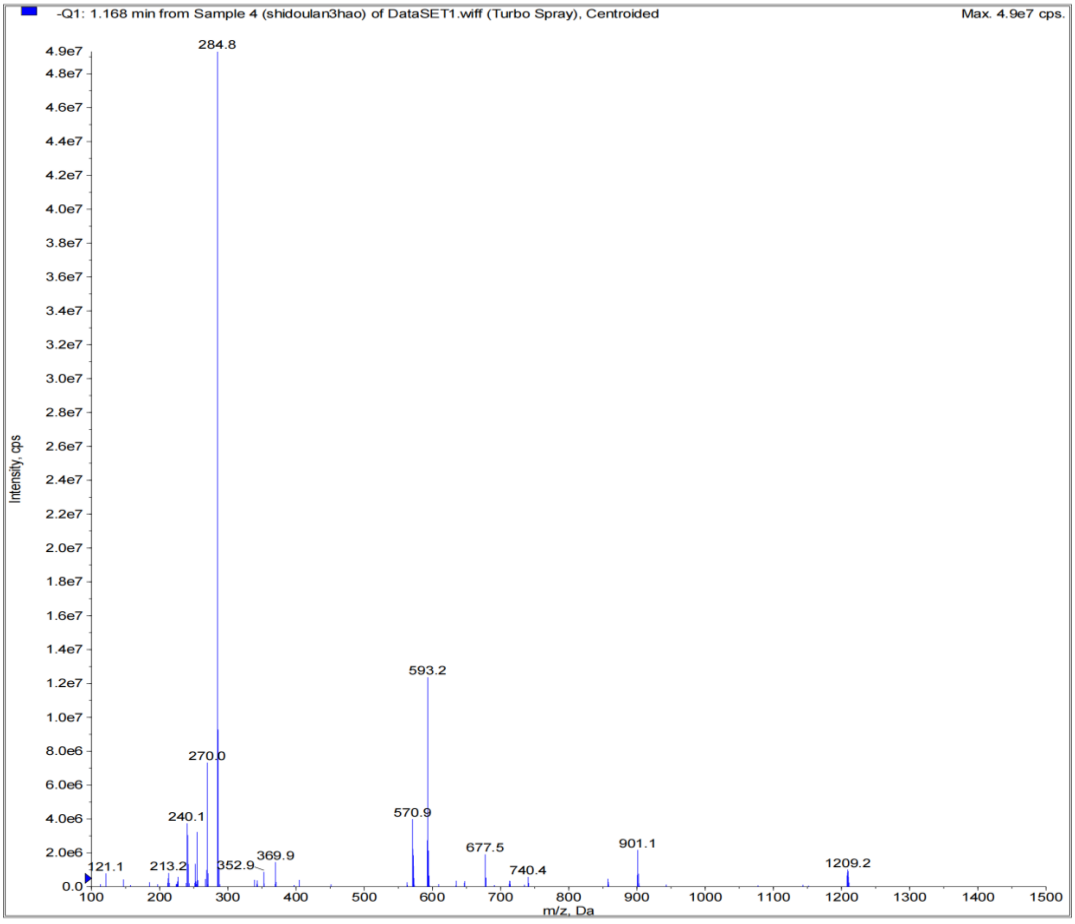


图1. 化合物1的离子峰图

表2. 化合物1的核磁NMR结果

序号	测试δ_{H}/ppm 400MH_Z, DMSO	测试δ_{C}/ppm 101MH_Z, DMSO
1	6.58(1H，d，J=2.93Hz，H-2)	132.78(C-1)
2	6.55(1H，dd，J=8.48,2.96Hz，H-4)	116.90(C-2)
3	6.90(1H，d，J=8.50Hz，H-5)	154.14(C-3)
4	2.94(2H，m，H-7)	114.04(C-4)
5	2.97(2H，m，H-8)	121.63(C-5)
6	6.46(1H，s，H-10)	149.64(C-6)
7	3.78(1H，s，H-15)	30.90(C-7)
8	6.02(1H，s，H-16)	30.44(C-8)
9		127.15(C-9)
10		108.31(C-10)
11		139.83(C-11)
12		134.60(C-12)
13		139.16(C-13)
14		136.04(C-14)
15		56.96(C-15)
16		102.23(C-16)

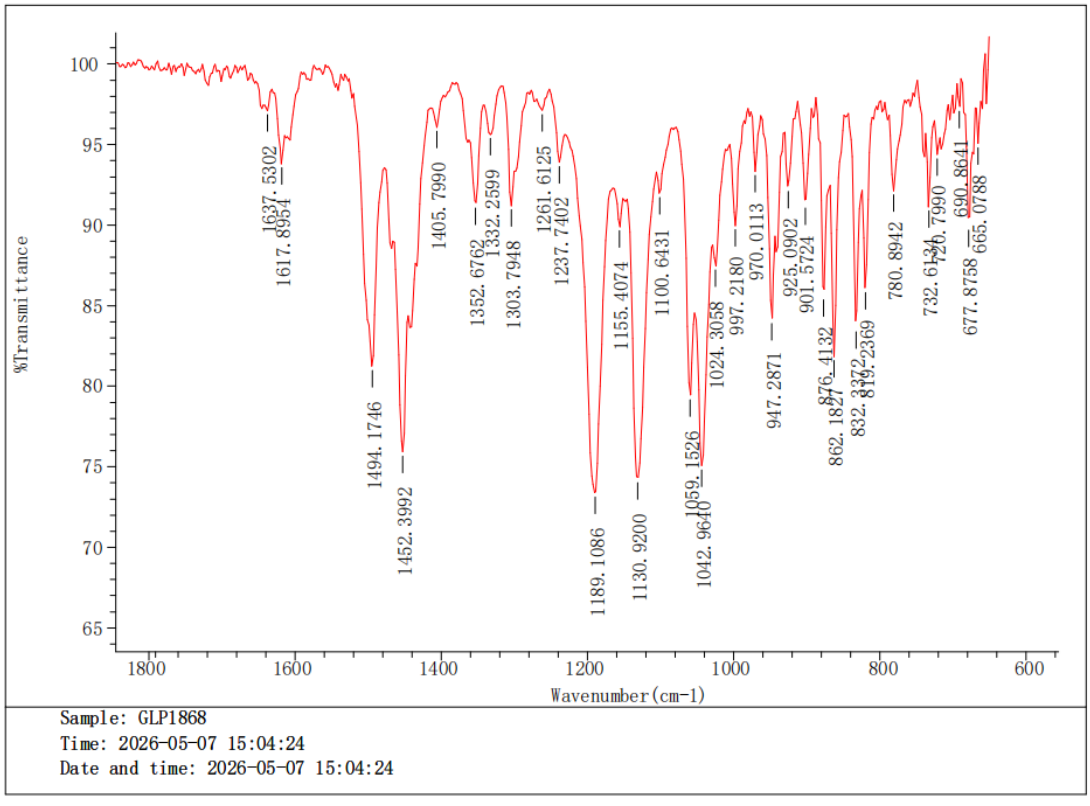


图2. 化合物1红外光谱图

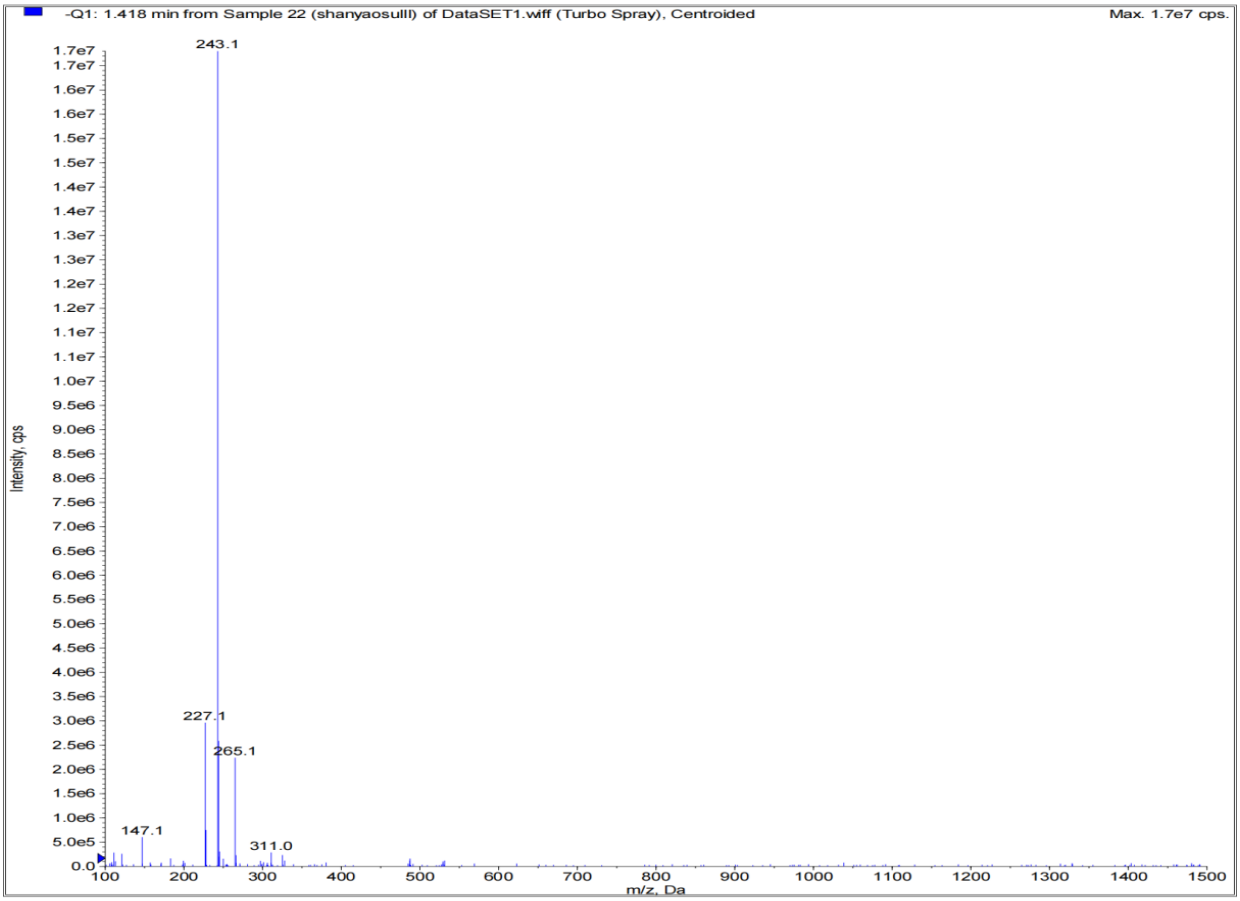


图3. 化合物2的离子峰图

表3. 化合物2的核磁NMR结果

序号	测试δ_H/ppm 400MH_Z, DMSO	测试δ_C/ppm 101MH_Z, DMSO
1	2.72(2H, m, H-1)	37.6(C-1)
2	2.70(2H, m, H-2)	37.3(C-2)
3	6.62(1H, brs, H-2')	143.5(C-1')
4	6.57(1H, dd, J=7.9, 1.9Hz, H-4')	115.7(C-2')
5	7.05(1H, t, J=7.7, H-5')	157.7(C-3')
6	6.64(1H, d, J=7.9, H-6')	113.2(C-4')
7	6.23(1H, m, H-2'')	129.6(C-5')
8	6.15(1H, t, J=2.2, H-4'')	119.4(C-6')
9	6.22(1H, m, H-6'')	144.2(C-1'')
10		105.4(C-2'')
11		160.8(C-3'')
12		99.2(C-4'')
13		158.8(C-5'')
14		108.4(C-6'')
15		55.2(C-OCH_3)

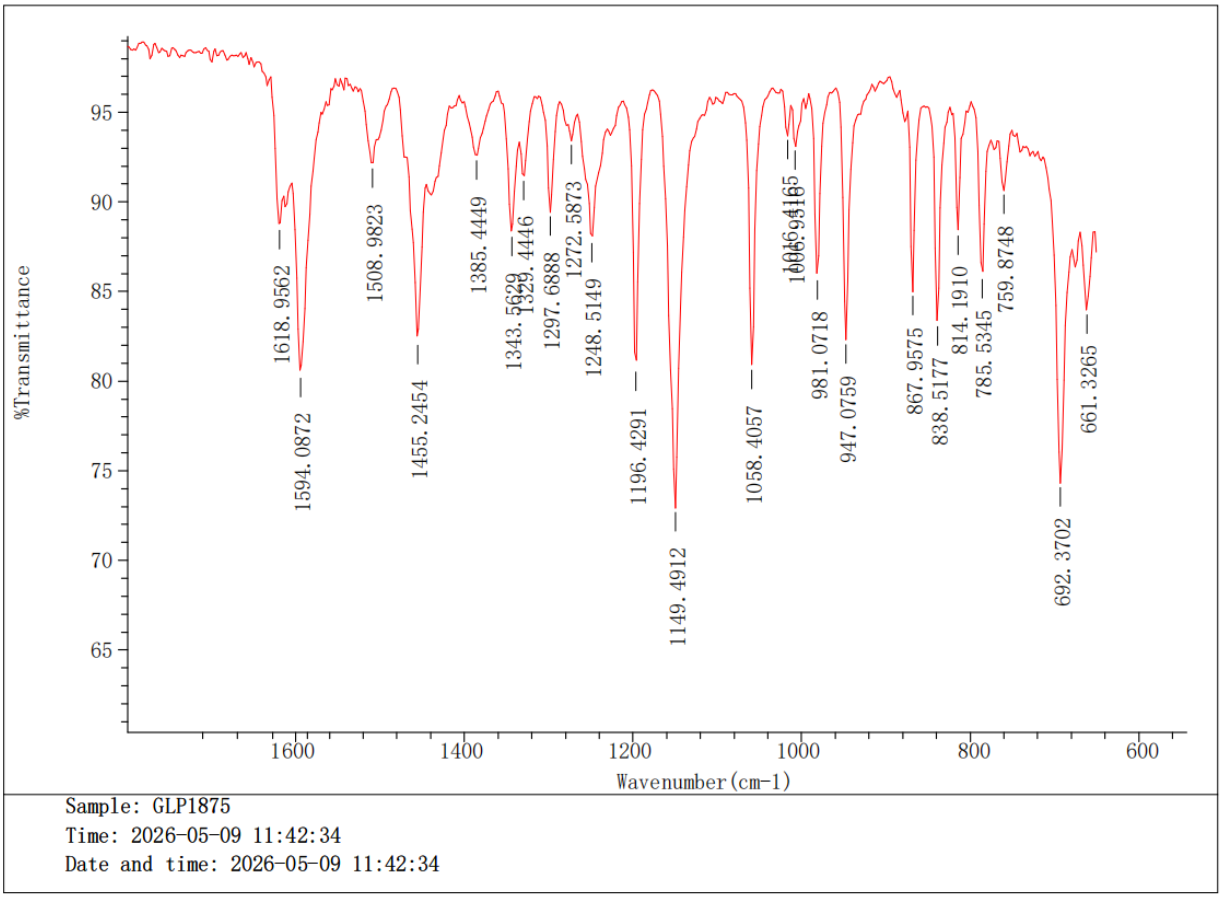
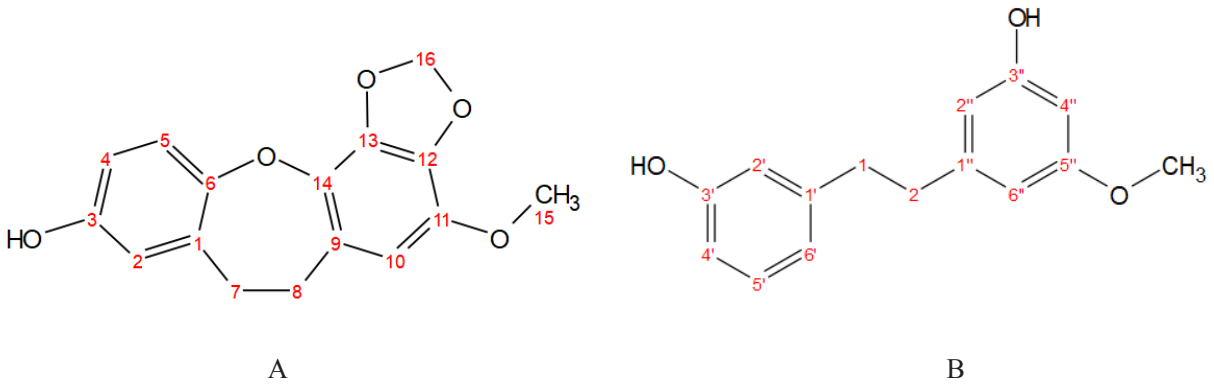


图4. 化合物2红外光谱图

豆兰（Bulbophyllum kwangtungense）中分离得到的已知化合物7，8-dihydro-3-hydroxy-12，13-methylenedioxy-11-methoxydibenz[b，f]oxepin（广石豆兰素）完全一致[6]。因此，化合物1被鉴定为7，8-二氢-3-羟基-12，13-亚甲二氧基-11-甲氧基二苯并[b，f]噁庚英，即广石豆兰素。化合物1（广石豆兰素）属二氢二苯并噁庚英类化合物，其结构由两个苯环通过乙烷桥（C-7—C-8）连接形成联苄单元，并借助C-3与C-12（或C-11）之间的氧原子桥接构成二苯并[b,f]噁庚英骨架。该七元含氧杂环使分子整体呈现刚性非平面构象。红外光谱中1494cm^{-1}和1452cm^{-1}吸收峰归属为芳香环骨架振动，1189cm1130、$^{-1}$cm^{-1}和1042cm^{-1}为C-O-C伸缩振动及亚甲二氧基的特征吸收，与分子中存在亚甲二氧基和甲氧基取代的芳香结构一致。^{1}H NMR谱中δH 6.02（2H, s）为亚甲二氧基的特征信号，δH 3.78（3H, s）为甲氧基信号，δH 2.94、2.97（各2H, m）为两个相互耦合的亚甲基信号，确认了联苄骨架的存在，结构见**图5**-A。

核磁数据NMR（**表3**）对比文献报道从蒙古蒿（Artemisia mongolica）中分离得到的已知化合物3，3′-dihydroxy-5-methoxybibenzyl（山药素III）完全一致[7]。因此，化合物2被鉴定为3，3′-二羟基-5-甲氧基联苄，即山药素III。化合物2（山药素III）属于二氢芪类（联苄类）化合物，结构相对简单，由两个苯环通过乙烷桥（C-α—C-α′）连接而成。红外光谱中1594cm^{-1}和1455cm^{-1}为芳香环骨架振动，1196cm^{-1}和1149cm^{-1}为酚羟基及C-O伸缩振动，692cm^{-1}为苯环C-H面外弯曲振动，提示为1,3-二取代苯。^{1}H NMR谱中δH 2.70～2.72（4H, m）为二苯乙烷骨架中两个相互耦合的亚甲基特征信号，芳香区质子信号呈现典型的间位偶合和邻位



A B

图5. 两种化合物分子结构

偶合模式，结构见**图5**-B。

3.2 抗炎与镇痛活性文献支持

（1）山药素III的明确抗炎镇痛作用

Hasriadi等[8]在福尔马林和脂多糖诱导的炎性疼痛小鼠模型中系统评价了山药素III的镇痛效果。结果显示，腹腔注射50mg/kg山药素III可产生与10mg/kg吲哚美辛相当的抗伤害效应（福尔马林第二阶段舔爪时间减少约60%），同时显著降低LPS刺激的RAW 264.7巨噬细胞中一氧化氮（NO）、肿瘤坏死因子-α（TNF-α）和白介素-6（IL-6）等促炎介质的释放。机制研究表明，山药素III通过抑制NF-κB和MAPK信号通路的激活发挥作用。更重要的是，该研究同时证实山药素III在滚动杆测试和行为观察中未引起中枢神经系统副作用，小鼠的运动行为与溶剂对照组相当，表明其具有良好的安全性。

Lei等[9]合成了26个山药素III类似物并评价其抗炎活性，发现类似物21以IC_{50} 12.95 μM显著抑制NO产生，其机制与降低iNOS、磷酸化p65和β-catenin表达有关，进一步证明了山药素III及其衍生物作为新型抗炎药物的开发潜力。此外，网络药理学研究显示，山药素III可能通过调控MAPK和PI3K-Akt信号通路，多靶点调节炎症反应。

（2）广石豆兰素的潜在抗炎关联

Wu Bin等从广东石豆兰中分离得到该化合物，发现粗提物对人宫颈癌HeLa细胞具有体外抗肿瘤活性[6]。肿瘤微环境中的慢性炎症与疼痛密切相关，且石豆兰属多个种已被报道具有抗炎活性[10]。此外，广东石豆兰在民间入药主治风湿痹痛、跌打损伤，提示该属植物所含的联苄-菲类化合物在抗炎镇痛方面具有潜在研究价值。

4 结论

本研究从石枣乙醇提取物中首次分离得到两个联苄类化合物，通过波谱学方法与文献比对，分别鉴定为广石豆兰素（化合物1，$C_{16}H_{14}O_5$）和山药素III（化合物2，$C_{15}H_{16}O_3$）。两种化合物均为首次从石枣中分离报道。红外光谱和质谱数据进一步验证了结构的正确性。文献研究表明，山药素III具有确切的抗炎与镇痛活性，且中枢安全性良好；广石豆兰素作为石豆兰属特征性成分，其活性值得进一步探索。上述活性特征与石枣传统“祛风除湿，消肿止痛”的功效高度吻合，为该药材的药效物质基础研究和质量标准建立提供了重要的化学与药理学依据。

参考文献

[1]陕西中草药编写组.陕西中草药[M].西安:陕西人民出版社,1971.

[2]中华药海编辑委员会.中华药海[M].北京:北京科学技术出版社,2015.

[3]刘岱琳,庞发根,张家欣等.密花石豆兰的化学成分研究[J].中国药物化学杂志,2005(2):103-107+63.

[4]年嘉耀,陈思念,孙华聪等.密花石豆兰化学成分、药理作用及质量标志物(Q-marker)预测分析[J/OL].云南民族大学学报(自然科学版),1-25[2026-07-08].https://link.cnki.net/urlid/53.1192.N.20251224.0935.002.

[5]周莹.四种滇产石豆兰的生药学研究[D].昆明:云南中医学院,2009.

[6]Wu B, He S, Pan Y J. New dihydrodibenzoxepins from Bulbophyllum kwangtungense [J]. Planta Medica, 2006, 72(13): 1244-1247.

[7]Wang Q H, Wang Q L M G. Structural elucidation of two new diphenylethanes from Artemisia mongolica [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2021, 57(3): 448-450.

[8]Hasriadi, Peththa Thanthrige N, Kijpornyongpan T, et al. Batatasin III, a constituent of Dendrobium scabrilingue, improves murine pain-like behaviors with a favorable CNS safety profile [J]. Journal of Natural Products, 2022, 85(7): 1816-1825.

[9]Lei M C, Chen Y, Li W, et al. Design, synthesis, anti-inflammatory activity evaluation, preliminary exploration of the mechanism, molecule docking, and structure-activity relationship analysis of batatasin III analogs [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2023, 96: 129527.

[10]陈业高,徐俊驹,高芳等.石豆兰属植物化学成分及药理活性研究进展[J].植物科学学报,2005,23(6):579-582.

Copyright © 2026 by author(s) and Global Science Publishing Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access