

黔产白及中糖苷类化学成分研究

陈长芬^{1,2}, 蒋 赛^{2,3}, 姜华勇^{1,2}, 万 科^{1,2}, 马小攀², 吴明开⁴, 夏 与⁵, 张 妮^{1,2*}, 潘卫东^{1,2*}

1. 贵州医科大学, 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550014
2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 创新药物研究中心, 贵州 贵阳 550014
3. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208
4. 贵州省农业科学院贵州省现代中药材研究所, 贵州 贵阳 550006
5. 安龙县欣蔓生物科技有限责任公司, 贵州 安龙 552400

摘 要: 目的 研究白及 *Bletilla striata* 中的糖苷类化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和半制备液相色谱等现代分离方法和技术对其化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从黔产白及 95%乙醇提取物中分离得到了 13 个糖苷类化合物, 分别鉴定为 1-methyl-3-phenylpropyl- β -D-glucopyranoside (1)、1-(4- β -D-glucopyranosyl oxybenzyl) 4-ethyl (2*R*)-2-isobutylmalate (2)、3',5-dimethoxy-bibenzyl-3-*O*- β -D-glucopyranoside (3)、syringaresinol mono- β -D-glucoside (4)、4-*O*-(6'-*O*-glucosyl-*p*-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol (5)、(4-hydroxyphenyl) methyl- β -D-glucopyranoside (6)、4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside (7)、benzyl- β -D-glucopyranoside (8)、phenyl- β -D-glucopyranoside (9)、4-[acetyloxy methyl] phenyl- β -D-glucopyranoside (10)、batatasin III-3-*O*-glucoside (11)、天麻素 (12)、4-(4- β -D-glucopyranosyl-oxybenzyl)-(2*R*)-2-isobutylmalate (13)。结论 化合物 1 是新天然产物, 化合物 3~6 是首次从该植物中分离得到, 化合物 2、7~13 为首次从白及属植物中分离得到。

关键词: 白及; 糖苷类; 1-methyl-3-phenylpropyl- β -D-glucopyranoside; 4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside; 天麻素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253 - 2670(2019)20 - 4879 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.20.006

Glycoside constituents from *Bletilla striata*

CHEN Chang-fen^{1,2}, JIANG Sai^{2,3}, LOU Hua-yong^{1,2}, WAN Ke^{1,2}, MA Xiao-pan², WU Ming-kai⁴, XIA Yu⁵, ZHANG Ni^{1,2}, PAN Wei-dong^{1,2}

1. State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China
2. Key Laboratory of Natural Product Chemistry of Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550014, China
3. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
4. Institute of Modern Chinese Medicinal Materials of Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China
5. Anlong Xinman Biotechnology Co., Ltd., Anlong 552400, China

Abstract: Objective To study the glycoside chemical constituents of *Bletilla striata* grown in Guizhou Province. **Methods** The glycoside chemical constituents were separated and purified by silica gel column chromatography, MCI, gel column chromatography, medium pressure preparation, highperformance liquid chromatography and other modern separation methods. The structures were identified based on the spectral data. **Results** Thirteen glycosides were isolated from the 95% ethanol extracts: 1-methyl-3-phenylpropyl- β -D-glucopyranoside (1), 1-(4- β -D-glucopyranosyl oxybenzyl) 4-ethyl (2*R*)-2-isobutylmalate (2), 3',5-dimethoxy-bibenzyl-3-*O*- β -D-glucopyranoside (3), syringaresinol mono- β -D-glucoside (4), 4-*O*-(6'-*O*-glucosyl-*p*-coumaroyl)-4-

收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1812403); 国家自然科学基金资助项目 (81660580); 贵州省科技计划项目 (QKHZC [2019] 2753, QKHPTRC [2017] 5737, QKHPTRC [2016] 2832); 贵州省高层次创新人才培养计划项目 (QKHRC [2016] 4037); 中央引导地方科技发展专项 (QKHZYD [2017] 4001); 贵州省科技创新人才团队建设项目 (QKHRCTD [2015] 4026); 贵州省中药材产业体系建设项目 (GZCYTX2015-0202)

作者简介: 陈长芬 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 1599525393@qq.com

***通信作者** 潘卫东 (1975—), 男, 博士, 研究员, 主要从事天然药物化学及功能研究。E-mail: wdpan@163.com

张 妮 (1988—), 女, 助理研究员, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: nylzhang@163.com

hydroxybenzyl alcohol (5), (4-hydroxyphenyl) methyl- β -D-glucopyranoside (6), 4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside (7), benzyl- β -D-glucopyranoside (8), phenyl- β -D-glucopyranoside (9), 4-[(acetyloxy) methyl] phenyl- β -D-glucopyranoside (10), batatasin III-3-O-glucoside (11), gastrodin (12) and 4-(4- β -D-glucopyranosyl-oxybenzyl)-(2R)-2-isobutylmalate (13). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product. Compounds 3—6 are isolated from this plant for the first time; Compounds 2, 7—13 are obtained from this genus for the first time.

Key words: *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.; glycoside; 1-methyl-3-phenylpropyl- β -D-glucopyranoside; 4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside; gastrodin

白及是兰科植物白及属 *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. 植物的干燥块茎, 主产于贵州、四川、湖北等地, 以贵州产量最大, 质量最好^[1]。白及块茎呈扁圆形, 有2~3个分叉, 略似掌状, 长1.5~4.5 cm, 厚0.5~1.5 cm, 分叉扁圆锥形^[2]; 质坚硬, 不易折断; 以根茎个大坚实, 色白明亮, 光洁者为佳^[3]。白及具有收敛止血、消肿生肌的作用; 主治咳血、外伤出血、疮痈肿毒、烫灼伤、手足皲裂等^[4]。已有文献报道, 其化学成分主要为联苕类、二氢菲类、联菲类和糖苷类化合物^[5-6]等。为了进一步寻找白及中的新糖苷类化学成分, 本实验对黔产白及的化学成分进行了系统研究, 从中分离得到13个糖苷类化合物, 分别鉴定为1-methyl-3-phenylpropyl- β -D-glucopyranoside (1)、1-(4- β -D-glucopyranosyloxybenzyl) 4-ethyl (2R)-2-isobutylmalate (2)、3',5-dimethoxybibenzyl-3-O- β -D-glucopyranoside (3)、syringaresinol mono- β -D-glucoside (4)、4-O-(6'-O-glucosyl-*p*-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol (5)、(4-hydroxyphenyl) methyl- β -D-glucopyranoside (6)、4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside (7)、benzyl- β -D-glucopyranoside (8)、phenyl- β -D-glucopyranoside (9)、4-[(acetyloxy) methyl] phenyl- β -D-glucopyranoside (10)、batatasin III-3-O-glucoside (11)、天麻素(gastrodin, 12)、4-(4- β -D-glucopyranosyl-oxybenzyl)-(2R)-2-isobutylmalate (13)。化合物1是新天然产物, 化合物3~6是首次从该植物中分离得到, 化合物2、7~13为首次从白及属植物中分离得到。

1 仪器与材料

HP-5973型质谱仪、HP 1100-MSD型液质联用仪(美国惠普公司); 600 MHz超导核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); INOVA-400 MHz(美国Varian公司)和WIPM 500 MHz核磁共振仪(中科院武汉数学物理研究所); 旋转蒸发仪(德国Heidolph公司); Waters 2489半制备液相色谱仪(UV/Visible Detector, Waters 600 Controller, 美国Waters公司); JASCO DIP-370旋光仪(日本Spectroscopic公司);

PB203-E型电子分析天平(Mettler-Toledo公司)。

半制备所用色谱柱为Phenomenex C₁₈反相柱(250 mm×10 mm, 5 μ m); 葡萄糖凝胶(Sephadex LH-20, 瑞典Amersham公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司); 所用试剂为分析纯和色谱纯(天津登科化学试剂有限公司)。

材料由贵州省农业科学院贵州省现代中药材研究所吴明开研究员提供, 并鉴定为兰科白及属白及*Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. 的干燥块茎。

2 提取与分离

取白及干燥块茎9.8 kg粉碎, 用95%乙醇回流提取3次, 每次2 h, 减压浓缩得到总浸膏, 浸膏加适量水使其混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇各萃取3次, 减压回收溶剂, 分别得到石油醚部位浸膏80 g、醋酸乙酯部位浸膏386 g、正丁醇部位浸膏550 g。取醋酸乙酯部位(386 g), 用氯仿-甲醇(100:1→0:1)进行梯度洗脱。通过薄层色谱(TLC)分析合并相同的部分共得到11段(Fr. 1~11)。Fr. 5(10 g)经MCI柱色谱分离, 依次用15%、25%、35%、65%、95%乙醇水梯度洗脱, 得到6个部分(Fr. 5.1~5.6)。Fr. 5.1(3.63 g)经硅胶柱色谱分离得到5个部分(Fr. 5.1.1~5.1.5)。Fr. 5.1.2(363.3 mg)经半制备液相色谱分离(58%甲醇-水, 体积流量1.5 mL/min)得到化合物1(25.7 mg, t_R =24 min)、2(44.9 mg, t_R =27 min)和3(5.6 mg, t_R =29 min); Fr. 5.1.3(150.2 mg)经半制备液相色谱分离(52%甲醇-水, 体积流量1.5 mL/min)得到化合物4(21.9 mg, t_R =26 min)、5(6.0 mg, t_R =28 min)、6(12.1 mg, t_R =31 min)和7(6.3 mg, t_R =35 min); Fr. 5.3(1.3 g)硅胶柱色谱分离得到6个部分(Fr. 5.3.1~5.3.6)。Fr. 5.3.1(60.2 mg)经半制备液相色谱分离(20%乙腈-水, 体积流量1.5 mL/min)得到化合物8(7.6 mg, t_R =29 min)和9(4.6 mg, t_R =35 min); Fr. 5.3.3(61.3 mg)经半制备液相色谱分离(18%乙腈-水, 体积流量1.5 mL/min)得到化合物10(6.3 mg, t_R =35 min)和11(8.8 mg, t_R =39 min), Fr. 5.3.3

(51.3 mg) 经半制备液相色谱分离 (13%乙腈-水, 体积流量 1.5 mL/min) 得到化合物 **12** (3.7 mg, $t_R=33$ min) 和 **13** (7.8 mg, $t_R=40$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状晶体 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -47.5^\circ$ (c 0.5, MeOH); ESI-MS m/z : 335 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.23 (4H, m, H-6, 7, 9, 10), 7.13 (1H, m, H-8), 4.32 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1'), 3.82 (2H, m, H-2, 6'a), 3.65 (1H, q, $J=14.8$ Hz, H-6'b), 3.26~3.37 (4H, m, H-2'~5'), 2.67~2.80 (2H, m, H-4), 1.87 (1H, m, H-3), 1.73 (1H, m, H-3), 1.27 (3H, d, $J=8.0$ Hz, H-1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 143.8 (C-5), 129.5 (C-7, 8), 129.3 (C-6, 10), 126.7 (C-8), 104.2 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.8 (C-5'), 77.2 (C-2'), 75.4 (C-2), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 39.8 (C-3), 32.5 (C-4), 22.1 (C-1)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 (*S*)-4-phenyl-2-*O*- β -*D*-glucopyranosyl butane, 由于该文献报道的化合物为合成产物, 故确定该化合物为新天然产物。

化合物 **2**: 浅黄色粉末, $[\alpha]_D^{20} -5.4^\circ$ (c 0.3, MeOH); ESI-MS m/z : 485 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'', 7''), 7.10 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-4'', 6''), 5.15 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-1''a), 5.10 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-1''b), 4.91 (1H, s, H-1'''), 4.05 (2H, q, $J=14.5, 7.0$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6'''a), 3.70 (1H, dd, $J=12.0, 5.5$ Hz, H-6'''b), 3.43 (4H, m, H-2'''~5'''), 2.90 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-2a), 2.60 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-2b), 1.71 (1H, m, H-6), 1.66 (1H, dd, $J=14.0, 5.5$ Hz, H-5a), 1.57 (1H, dd, $J=14.0, 5.5$ Hz, H-5b), 1.19 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H-2'), 0.92 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-7), 0.80 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.6 (C-4), 170.5 (C-1), 157.8 (C-5''), 129.9 (C-3'', 7''), 129.4 (C-2''), 116.2 (C-4'', 6''), 100.8 (C-1'''), 76.7 (C-5'''), 76.5 (C-3'''), 75.2 (C-3), 73.4 (C-2'''), 69.8 (C-4'''), 66.5 (C-1''), 61.0 (C-6'''), 60.3 (C-1'), 47.4 (C-5), 44.7 (C-2), 23.7 (C-6), 23.3 (C-7), 22.5 (C-8), 13.0 (C-2')。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 1-(4- β -*D*-glucopyranosyl oxybenzyl) 4-ethyl (2*R*)-2-isobutylmalate。

化合物 **3**: 白色固体, ESI-MS m/z : 443 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6'), 6.73 (1H,

dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, H-4'), 6.70 (1H, m, H-2'), 6.52 (1H, m, H-2), 6.49 (1H, m, H-4), 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 4.80 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd, $J=12.4, 1.6$ Hz, H-6''a), 3.74 (3H, s, 3-OMe), 3.72 (3H, s, 3'-OMe), 3.69 (1H, dd, $J=12.4, 5.2$ Hz, H-6''b), 3.48~3.33 (4H, m, H-2'~5'), 2.89~2.77 (4H, m, H-1a, 1'a)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 3',5'-dimethoxybibenzyl-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **4**: 白色针状晶体 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -20.0^\circ$ (c 0.2, MeOH); ESI-MS m/z : 579 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.66 (2H, s, H-2'', 6''), 4.86 (1H, d, $J=15.2$ Hz, H-1'''), 4.77 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-2), 4.72 (1H, d, $J=4.4$ Hz, H-6), 4.28 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-4a, 8a), 3.91 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-4b, 8b), 3.86 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.84 (3H, s, 3'', 5''-OMe), 3.77 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6'''a), 3.66 (1H, dd, $J=12.0, 5.0$ Hz, H-6'''b), 3.47 (1H, m, H-4'''), 3.41 (1H, m, H-2''', 3'''), 3.20 (1H, m, H-1), 3.13 (1H, m, H-1, 5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 153.0 (C-3', 5'), 147.9 (C-3'', 5''), 138.1 (C-1'), 134.1 (C-4'), 131.6 (C-1''), 103.9 (C-2', 6'), 103.4 (C-2'', 6''), 103.0 (C-1'''), 86.2 (C-6), 85.7 (C-2), 76.9 (C-3'''), 76.4 (C-5'''), 74.3 (C-2'''), 71.5 (C-8), 71.4 (C-4), 69.9 (C-4'''), 61.1 (C-6'''), 55.6 (3'-OMe), 55.4 (5'-OMe), 54.3 (3''-OMe), 54.1 (5''-OMe)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 syringaresinol mono- β -*D*-glucoside。

化合物 **5**: 白色针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 455 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.63 (1H, d, $J=19.5$ Hz, H-7'''), 7.45 (2H, d, $J=10.5$ Hz, H-2'', 6''), 7.35 (2H, d, $J=10.5$ Hz, H-2, 6), 7.10 (2H, d, $J=9.5$ Hz, H-3, 5), 6.90 (2H, d, $J=11.0$ Hz, H-3'', 5''), 6.34 (1H, d, $J=19.5$ Hz, H-8''), 5.15 (2H, s, H-7), 4.92 (1H, s, H-1'), 3.90 (1H, m, H-5'), 3.70 (1H, m, H-2'), 3.47 (1H, m, H-3', 4'), 3.43 (1H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 167.7 (C-9''), 160.0 (C-4''), 157.7 (C-4), 145.4 (C-7''), 130.0 (C-2'', 6''), 129.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3'', 5''), 114.0 (C-3, 5), 100.8 (C-1'), 76.8 (C-5'), 73.5 (C-3'), 70.0 (C-2'), 65.5 (C-7), 61.1 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 4-*O*-(6'-*O*-glucosyl-*p*-coumaroyl)-4-hydroxybenzyl alcohol。

化合物 **6**: 白色固体, ESI-MS m/z : 309 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.24 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 4.82 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-7a), 4.56 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-7b), 4.32 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-6'b), 3.35~3.17 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 76.7 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.7 (C-2'), 70.3 (C-4'), 70.2 (C-7), 61.4 (C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 (4-hydroxyphenyl) methy- β -D-glucopyranoside。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 293 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3, 5), 7.0 (2H, d, J = 10.0 Hz, H-2, 6), 4.87 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 12.1, 2.1 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 5.2 Hz, H-6'b), 3.50 (4H, m, H-2'~5'), 2.30 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 155.7 (C-1), 131.4 (C-4), 129.3 (C-3, 5), 116.3 (C-2, 6), 101.3 (C-1'), 76.7 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.1 (C-6'), 19.2 (4- CH_3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 4-methylphenyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 293 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.29 (2H, m, H-7), 3.38 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-6'), 3.72 (1H, dd, J = 11.9, 5.7 Hz, H-4'), 3.93 (1H, dd, J = 11.9, 2.2 Hz, H-2'), 4.38 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3'), 4.70 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-5'), 4.96 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-1'), 7.30~7.45 (5H, m, H-2~6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 61.4 (C-6'), 70.3 (C-4'), 70.3 (C-2'), 73.2 (C-3'), 76.6 (C-5'), 76.7 (C-7), 101.9 (C-1'), 127.3 (C-2, 6), 127.8 (C-4), 127.9 (C-3, 5), 137.7 (C-1)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 benzyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 279 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3, 5), 7.0 (2H, d, J = 10.0 Hz, H-2, 6), 4.87 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 12.1, 2.1 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 5.2 Hz, H-6'b), 3.40~3.50 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 155.7 (C-1), 131.4 (C-4), 129.3 (C-3, 5), 116.3 (C-2, 6), 101.3 (C-1'), 76.7 (C-5'), 76.6 (C-3'),

73.6 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.1 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 phenyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 351 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.11 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 5.07 (2H, s, H-7), 4.94 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.92 (1H, dd, J = 12.1, 2.3 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 5.6 Hz, H-6'b), 3.40~3.50 (4H, m, H-2'~5'), 2.08 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.3 (C-8), 157.7 (C-4), 130.0 (C-1), 129.5 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 100.8 (C-1'), 76.8 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.0 (C-4'), 65.6 (C-6'), 61.1 (C-7), 19.5 (C-9)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 4-[(acetyloxy) methyl] phenyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **11**: 黄色固体粉末, ESI-MS m/z : 429 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.63 (1H, m, H-6'), 6.60 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-4'), 6.59 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.51 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-2), 6.50 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4), 6.39 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-6), 4.83 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6'a), 3.72 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-6'b), 3.69 (3H, s, 5-OMe), 3.41~3.51 (4H, m, H-2''~5''), 2.79 (4H, m, H-1a, 1'a); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 160.1 (C-3'), 158.2 (C-3), 145.6 (C-1'), 144.7 (C-1), 130.5 (C-5'), 121.2 (C-6'), 116.6 (C-2'), 114.0 (C-4'), 110.5 (C-2), 109.6 (C-6), 102.4 (C-4), 101.7 (C-1''), 78.1 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.0 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.6 (C-6''), 55.9 (5-OMe), 39.1 (C-1a), 38.7 (C-1'a)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **11** 为 batatasin III-3-O-glucoside。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 309 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, d, J = 7.1 Hz, H-2, 6), 7.31 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-3, 5), 4.56 (2H, s, H-7), 4.93 (1H, s, H-1'), 3.92 (1H, dd, J = 12.1, 2.2 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 5.5 Hz, H-6'b), 3.45~3.37 (4H, m, H-2', 5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.1 (C-1), 116.3 (C-2, 6), 128.0 (C-3, 5), 135.3 (C-4), 101.0 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.7 (C-5'), 63.4 (C-7), 61.1 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为

天麻素。

化合物 **13**: 白色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -5.4^{\circ}$ (c 0.3, MeOH); ESI-MS m/z : 457 $[M-H]^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 7''), 6.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4'', 6''), 5.15 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1''a), 5.10 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1''b), 4.91 (1H, s, H-1'''), 3.89 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6'''a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6'''b), 3.43 (4H, m, H-2'''~5'''), 2.90 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-2a), 2.60 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-2b), 1.71 (1H, m, H-6), 1.66 (1H, dd, $J = 14.0, 5.5$ Hz, H-5a), 1.57 (1H, dd, $J = 14.0, 5.5$ Hz, H-5b), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 0.80 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 129.9 (C-3'', 7''), 129.4 (C-2''), 116.2 (C-4'', 6''), 100.8 (C-1'''), 76.7 (C-5'''), 76.5 (C-3'''), 75.2 (C-3), 73.4 (C-2'''), 69.8 (C-4'''), 66.5 (C-1''), 61.0 (C-6'''), 47.4 (C-5), 44.7 (C-2), 23.7 (C-6), 23.3 (C-7), 22.5 (C-8)。以上数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 4-(4- β -D-glucopyranosyloxybenzyl)-(2R)-2-isobutylmalate。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] Tim T P, Andrew J L. Recent advances in understanding the antibacterial properties of flavonoids [J]. *Int J Antimicrob Agent*, 2011, 38(2): 99-107.
- [4] 南京中医药大学. 中药大辞典. (上册) [M]. 第2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [5] 汤逸飞, 阮川芬, 应晨, 等. 白及属植物化学成分与药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2864-2872.
- [6] 李嵘, 王喆之. 白及的研究概述及其资源利用对策 [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1751-1755.
- [7] Huang L J, Hou S J, Li J B, *et al.* Total synthesis of natural product (R)-4-phenyl-2-O- $[\beta$ -D-xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]butane and its epimer [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(3): 223-231.
- [8] 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.
- [9] Lami N, Kadota S, Kikuchi T, *et al.* Constituents of the roots of *Boerhaavia diffusa* L. III. Identification of Ca^{2+} channel antagonistic compound from the methanol extract [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(6): 1551-1555.
- [10] Jaiswal R, Kuhnert N. Identification and characterization of the phenolic glycosides of *Lagenaria siceraria* Stand. (bottle gourd) fruit by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(6): 1261-1271.
- [11] 闫志慧, 朱全飞, 李萍, 等. 土荆皮化学成分研究 [J]. 现代医药卫生, 2010, 26(4): 507-508.
- [12] 段小花, 李资磊, 杨大松, 等. 昭通产天麻化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(10): 1608-1611.
- [13] Tong A M, Lu W Y, Xu J H, *et al.* Use of apple seed meal as a new source of β -glucosidase for enzymatic glucosylation of 4-substituted benzyl alcohols and tyrosol in monophasic aqueous-dioxane medium [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2004, 14(9): 2095-2097.
- [14] Zhao C C, Shen J, Chen J, *et al.* Phenolic glycoside constituents from *Brassica rapa* flowers and their α -glucosidase inhibitory activity [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 33(23): 1-6.
- [15] 李海燕, 郑萍, 谢笑天. 合成天麻素中微量二组分的分离和鉴定 [J]. 中国新药杂志, 2006, 15(15): 1278-1281.
- [16] 李慧慧. 天麻地上部分化学成分研究及天麻药材质量评价 [D]. 合肥: 安徽中医药大学, 2015.
- [17] Morikawa T, Xie H, Matsuda H, *et al.* Glucosyloxybenzyl 2-isobutylmalates from the tubers of *Gymnadenia conopsea* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(6): 881-886.