

## 天麻花茎的化学成分研究

秦诗慧<sup>1</sup>, 吴丝雨<sup>1</sup>, 杨 柳<sup>2</sup>, 许凤清<sup>1</sup>, 胡江苗<sup>1,2\*</sup>

1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012

2. 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 中国科学院植物研究所, 云南 昆明 650201

**摘要:** **目的** 研究天麻 *Gastrodia elata* 花茎的化学成分。 **方法** 利用硅胶、Sephadex LH-20 等各种色谱技术进行分离纯化, 通过核磁共振、IR、UV、质谱等多种方法并结合文献对分离得到的化合物进行结构鉴定。 **结果** 从天麻花茎 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 (S)-6,12-二羟基-9-甲氧基-3,3-二甲基-8,9-二氢-3H,7H-苯并[2,3]氧杂萜并[4,5-b]吡喃并[2,3-h]苯并吡喃-7-酮 (1)、2-(2,4-二羟基苯基)-5-羟基-3-(2-羟基-3-甲基丁-3-烯-1-基)-8,8-二甲基-4H,8H-吡喃并[2,3-f]苯并吡喃-4-酮 (2)、桑黄酮 C (3)、黑桑素 H (4)、新环桑色烯 (5)、morusin hydroperoxide (6)、桑辛素 (7)、licofavone C (8)、环桑素 (9)、交链孢酚 (10)、3,4-dihydroxy-benzoic (11)、对羟基苯甲醇 (12)、N-trans-grossamide (13)。 **结论** 化合物 1 为新化合物, 命名为降环桑色烯; 化合物 2~9 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 天麻; 降环桑色烯; 黑桑素 H; 环桑素; 桑辛素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)23-7717-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.23.013

## Chemical composition of flower stem of *Gastrodia elata*

QIN Shi-hui<sup>1</sup>, WU Si-yu<sup>1</sup>, YANG Liu<sup>2</sup>, XU Feng-qing<sup>1</sup>, HU Jiang-miao<sup>1,2</sup>

1. College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

**Abstract: Objective** To study the chemical composition of Tianma (*Gastrodia elata* Bl.) flower stem. **Methods** Various chromatographic techniques such as silica gel and Sephadex LH-20 were used for separation and purification. Various spectroscopic methods, including nuclear magnetic resonance spectrum, IR, UV, and MS, combined comparison with literatures were employed to identify the structure of the separated compounds. **Results** A total of 13 compounds were isolated from ethyl acetate extract in the stem of *Gastrodia elata*, and identified as (S)-6,12-dihydroxy-9-methoxy-3,3-dimethyl-8,9-dihydro-3H,7H-benzo[2,3]oxepino[4,5-b]pyrano[2,3-h]chromen-7-one 2,3-dihydrooxepin (1), 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-3-(2-hydroxy-3-methylbut-3-en-1-yl)-8,8-dimethyl-4H,8H-pyrano[2,3-f]chromen-4-one (2), kuwanon C (3), mornigrol H (4), neocyclomorusin (5), morusin hydroperoxide (6), morusin (7), licofavone C (8), cyclomulberrin (9), alternariol (10), 3,4-dihydroxy-benzoic (11), gastrodigenin (12), and N-trans-grossamide (13). **Conclusion** Compound 1 is identified as a novel compound and named degracyclomorusin. Compounds 2—9 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Gastrodia elata* Bl.; degracyclomorusin; mornigrol H; cyclomulberrin; morusin

天麻 *Gastrodia elata* Bl., 又名赤箭、神草、定风草, 为兰科天麻属多年生草本植物<sup>[1]</sup>。在我国主要分布于四川、云南等地, 此外日本、印度、尼泊尔等地也有分布<sup>[2]</sup>。《神农本草经》记载其药用部位

为全草, 有杀鬼精物、蛊毒恶气, 久服益气力、长阴肥健、轻身增年之功效, 但自宋《开宝本草》之后古籍记载天麻药用部位为地下块茎, 其功能主治也变为肝气不足、头运目眩, 为定风神药<sup>[3]</sup>。据报道

收稿日期: 2023-04-21

基金项目: 中科院扶贫专项 (KFJ-FP-201905)

作者简介: 秦诗慧, 女, 硕士研究生, 研究方向为生药学。Tel: 18224368626 E-mail: 2387523858@qq.com

\*通信作者: 胡江苗, 男, 研究员, 从事药物化学研究。E-mail: hujiangmiao@mail.kib.ac.cn

天麻块茎的化学成分主要包括酚类及其苷类、甾体、有机酸、酯类、糖类、氨基酸类、呋喃醛类等<sup>[4]</sup>。天麻花茎的化学成分主要有酚类、有机酸类、甾醇类、糖类、吲哚生物碱类、酰胺类、多聚苄醇类等<sup>[5-8]</sup>。为解释这一传统药用植物的化学物质随用药部位变化的关系,丰富天麻化合物库,对云南昭通天麻花茎的 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位利用多种色谱技术进行纯化,并结合核磁共振、质谱等波谱学方法和参考文献,共分离得到 13 个化合物,分别鉴定 (S)-6,12-二羟基-9-甲氧基-3,3-二甲基-8,9-二氢-3*H*,7*H*-苯并[2,3]氧杂萜并[4,5-*b*]吡喃并[2,3-*h*]苯并吡喃-7-酮 ((S)-6,12-dihydroxy-9-methoxy-3,3-dimethyl-8,9-dihydro-3*H*,7*H*-benzo[2,3]oxepino [4,5-*b*]pyrano[2,3-*h*]chromen-7-one 2,3-dihydrooxepin, **1**)、2-(2,4-二羟基苯基)-5-羟基-3-(2-羟基-3-甲基丁-3-烯-1-基)-8,8-二甲基-4*H*,8*H*-吡喃并[2,3-*f*]苯并吡喃-4-酮(2-(2,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-3-(2-hydroxy-3-methylbut-3-en-1-yl)-8,8-dimethyl-4*H*,8*H*-pyrano [2,3-*f*] chromen-4-one, **2**)、kuwanon C (**3**)、黑桑素 H (mornigrol H, **4**)、新环桑色烯 (neocyclomorusin, **5**)、morusin hydroperoxide (**6**)、桑辛素 (morusin, **7**)、licofavonec (**8**)、环桑素 (cyclomulberrin, **9**)、交链孢酚 (alternariol, **10**)、3,4-dihydroxy-benzoic (**11**)、对羟基苯甲醇 (gastrodigenin, **12**)、*N-trans*-grossamide (**13**)。其中化合物 **1** 为新化合物,命名为降环桑色烯,且化合物 **2**~**9** 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

L-550 型台式低速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); V100 型圆二色光谱仪(英国 Applied Photophysics 公司); Autopol VI 型旋光仪(德国鲁道夫公司); Shimadzu UV2401PC 型紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); Xevo TQ-S 型超高压液相色谱三重四级杆串联质谱仪(美国 Waters 公司); Agilent 1290UPLC/6540 Q-TOF 液质联用仪(美国 Agilent 公司); NICOLET IS10 Thermo 中红外光谱仪(赛默飞世尔公司); Agilent 1100 液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Zorbax SB-C<sub>18</sub> 半制备色谱柱(250 mm×9.4 mm, 5 μm, 美国 Agilent 公司); 硅胶板 GF<sub>254</sub>(青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); 100~200 目柱色谱硅胶(青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); 200~300 目柱

色谱硅胶(青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司)。显色剂为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的乙醇溶液。分析纯甲醇、乙腈、无水乙醇(GENERAL-REAGENT 公司),工业级甲醇、醋酸乙酯、石油醚、甲醇(云南利妍科技有限公司),工业级丙酮、氯仿(昆明仟程翔商贸有限公司)。

天麻花茎于 2019 年采自云南省昭通市,由安徽中医药大学刘守金教授鉴定为兰科(Orchidaceae)植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 标本(No. Zsh-20)保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

## 2 提取与分离

天麻干燥花茎 170 kg,粉碎后,用 95%乙醇 20 L 回流提取 3 次,每次时间为 2 h,滤过,合并滤液,减压浓缩,回收溶剂,用等体积的醋酸乙酯萃取多次,减压浓缩后分别得到醋酸乙酯部位和水部位。醋酸乙酯部位通过硅胶柱色谱(100~200 目,石油醚-丙酮 100:1~0:1)梯度洗脱,洗脱液经薄层硅胶板(TLC)检测合并斑点相同部分,得到 8 个组分(Fr. 1~8)。通过 TLC 检测和显色剂显色结果,本实验选择了 2 个组分 Fr. 7 和 Fr. 8 进行了分离纯化。

Fr. 7 (124 g)以石油醚/丙酮为洗脱剂进行正相硅胶柱色谱(200~300 目)分离得到 14 个部分: Fr. 7.1~7.14。其中 Fr. 7.2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1),随后进行正相硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 9:1)得到化合物 **2** (6 mg)。Fr. 7.4 部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1),再经过反相 C<sub>18</sub> 柱色谱(甲醇-水 50:50)分离得到化合物 **1** (8.0 mg)和 **3** (7.74 mg)。Fr. 7.7 部分经反复正相柱色谱(200~300 目,氯仿-甲醇 19~9:1)和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)得到化合物 **4** (56 mg)和 **5** (38.5 mg)。Fr. 7.10 部分经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)、正相柱色谱(200~300 目,氯仿-甲醇 9:1)、半制备 HPLC 纯化(甲醇-水 80:20)得到化合物 **6** (7.8 mg, *t<sub>R</sub>*=9.195 min)。Fr. 7.13 部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)、反复正相柱色谱(200~300 目,氯仿-甲醇 19~9:1)和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇),重结晶得到化合物 **7** (220 mg)。

Fr. 8 (743 g)以氯仿-丙酮为洗脱剂进行正相硅胶柱色谱划段得到 13 个部分 Fr. 8.1~8.13。其中 Fr.

8.2 部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1)、反复正相柱色谱 (200~300 目, 氯仿-甲醇 29:1~9:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 **8** (3.4 mg)。Fr. 8.6 部分经正相柱色谱 (200~300 目, 氯仿-甲醇 19:1)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 **9** (3.1 mg), 再进一步通过半制备 HPLC 纯化 (甲醇-水 80:20) 得到化合物 **10** (1.5 mg,  $t_R=8.739$  min)。Fr. 8.10 经反复正相柱色谱 (200~300 目) (氯仿-甲醇 29:1~4:1)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 **11** (3.1 mg) 和 **12** (2.4 mg)。Fr. 8.13 经反复正相柱色谱 (200~300 目) (氯仿-甲醇 19~3:1), 再进一步通过半制备 HPLC 纯化 (甲醇-水 80:20) 得到化合物 **13** (3.2 mg,  $t_R=11.475$  min)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{20} +117.96$  ( $c$  0.157 MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 202 (4.58), 233 (4.52), 275 (4.57), 304 (4.31), 322 (4.25), 353 (4.02); IR 显示其结构中存在羟基 (3412、3264  $cm^{-1}$ )、羰基 (1654  $cm^{-1}$ )、亚甲基 (2928、2853  $cm^{-1}$ ) 和苯环 (1575  $cm^{-1}$ ) 等特征信号峰; 负离子 ESI-MS 给出准分子离子峰  $m/z$  407  $[M-H]^-$ , 根据高分辨质谱 (-)HRESIMS 407.113 3 ( $[M-H]^-$ , 计算值 407.113 6) 和  $^{13}C$ -NMR 数据, 确定其分子式为  $C_{23}H_{20}O_7$ , 不饱和度为 14。

$^1H$ -NMR 谱 (表 1) 中显示该化合物含有 1,2,4-三取代苯环质子 [ $\delta_H$  6.60 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-3'), 6.80 (1H, dd,  $J=8.6, 2.0$  Hz, H-5'), 7.69 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-6')]; 1 对烯烃信号 [ $\delta_H$  6.76 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-1''), 5.70 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-2'')]; 1 个连氧次甲基质子 [ $\delta_H$  5.35 (1H, dd,  $J=9.5, 3.8$  Hz, H-2''')]; 1 个亚甲基信号 [ $\delta_H$  3.39 (1H, dd,  $J=14.9, 3.8$  Hz, H-1'''a), 2.15 (1H, dd,  $J=14.9, 9.5$  Hz, H-1'''b)]; 1 个甲氧基质子 [ $\delta_H$  3.63 (3H, s, H-3''')]; 2 个甲基信号 [ $\delta_H$  1.47 (3H, s, H-4''), 1.46 (3H, s, H-5'')].  $^{13}C$ -NMR、DEPT 和 HSQC (表 1) 谱数据表明该化合物的结构中具有 23 个碳原子, 结合化学位移和氢谱数据推测为: 1 个羰基、2 个甲基、1 个连氧甲基、1 个连氧次甲基、1 个连氧季碳、12 个芳香碳原子、2 个双键碳信号、2 个取代双键碳信号、1 个亚甲基。结合  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据, 初步推测该化合物是异戊烯基取代的黄酮类化合物。由  $^1H$ - $^1H$  COSY 谱中 H-1'' ( $\delta_H$  6.76)/H-2'' ( $\delta_H$  5.70) 的相关, HMBC 谱 (图 1) 中的 H-1'' ( $\delta_H$  6.76) 与 C-7 ( $\delta_C$  160.8)、C-8a ( $\delta_C$  153.2) 和 C-8 ( $\delta_C$  102.5) 相关, H-2'' ( $\delta_H$  5.70) 与 C-8 ( $\delta_C$  102.5) 相关, 根据 C-6 ( $\delta_C$  100.1) 的化学位移值, 且 H-1'' ( $\delta_H$  6.76) 和 H-2'' ( $\delta_H$  5.70) 与 C-6 ( $\delta_C$  100.1) 无相关, 从而确定吡喃环的位置在 C-8; 根据 C-3'' ( $\delta_C$  79.3) 位的化学位移值推测异戊烯基可能与黄酮母核形成了 1 个吡喃环。由  $^1H$ - $^1H$  COSY 谱中 H-1''' ( $\delta_H$  3.39, 2.15)/H-2''' ( $\delta_H$  5.35) 的相关, HMBC 谱中的 H-1''' ( $\delta_H$  3.39, 2.15) 与  $\delta_C$  C-4

表 1 化合物 **1** 的  $^1H$ - 和  $^{13}C$ -NMR 的数据 (500/125 MHz,  $CD_3OD$ )  
Table 1  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR spectral data of compounds **1** (500/125 MHz,  $CD_3OD$ )

| 碳位 | $\delta_H$               | $\delta_C$ | 碳位   | $\delta_H$                                                       | $\delta_C$ |
|----|--------------------------|------------|------|------------------------------------------------------------------|------------|
| 2  |                          | 156.6      | 4'   |                                                                  | 163.3      |
| 3  |                          | 114.1      | 5'   | 6.80 (1H, dd, $J=8.6, 2.0$ Hz)                                   | 113.4      |
| 4  |                          | 181.8      | 6'   | 7.69 (1H, d, $J=8.6$ Hz)                                         | 130.2      |
| 4a |                          | 105.4      | 1''  | 6.76 (1H, d, $J=10.0$ Hz)                                        | 115.5      |
| 5  |                          | 162.8      | 2''  | 5.70 (1H, d, $J=10.0$ Hz)                                        | 128.8      |
| 6  | 6.18 (1H, s)             | 100.1      | 3''  |                                                                  | 79.3       |
| 7  |                          | 160.8      | 4''  | 1.47 (3H, s)                                                     | 28.4       |
| 8  |                          | 102.5      | 5''  | 1.46 (3H, s)                                                     | 28.4       |
| 8a |                          | 153.2      | 1''' | 3.39 (1H, dd, $J=14.9, 3.8$ Hz), 2.15 (1H, dd, $J=14.9, 9.5$ Hz) | 28.0       |
| 1' |                          | 118.4      | 2''' | 5.35 (1H, dd, $J=9.5, 3.8$ Hz)                                   | 112.1      |
| 2' |                          | 162.2      | 3''' | 3.63 (3H, s)                                                     | 56.5       |
| 3' | 6.60 (1H, d, $J=2.0$ Hz) | 111.6      |      |                                                                  |            |

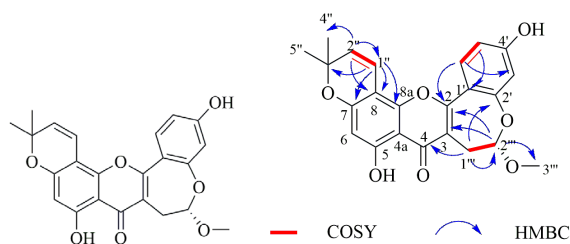


图 1 化合物 1 的结构、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 相关和关键的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY correlation and key HMBC correlation of compound 1

(181.8)、C-2' (162.2) 和 C-2''' (112.1) 相关, H-2''' ( $\delta_{\text{H}}$  3.39, 2.15) 与  $\delta_{\text{C}}$  C-2 (156.6)、C-3 (114.1) 和 C-3''' (56.5) 相关, 发现 C-2''' 与 C-2' 通过 1 个氧原子形成了 1 个七元环。根据 HMBC 谱中 H-3''' 与 112.05 ( $\delta_{\text{C}}$  C-2''') 相关, 确定在 C-2''' 位置上连接 1 个甲氧基。再结合化合物 1 的分子式, 确定了化合物 1 的结构。此外使用 SpecDis 1.70 软件对化合物计算构型的 ECD 图谱进行模拟, 然后与实验 ECD 图谱进行对比。结果见图 2, 计算结果显示化合物 1 的实验 ECD 图谱与 S-1 的计算图谱基本完全吻合, 因此判断化合物 1 结构中手性碳的绝对构型为 S。综上所述, 鉴定化合物 1 的结构如图 1 所示, 经文献检索与查新确定为新化合物, 命名为降环桑色烯。

化合物 2: 黄色无定形粉末,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_7$ ; ESI-MS  $m/z$ : 435  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.20 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-6'), 6.60 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1''), 6.43 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.2$  Hz, H-5'), 6.42 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-3'), 6.17 (1H, s, H-6), 5.61 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-2''), 4.73 (1H, brs, H-4'''a), 4.67 (1H, brs,

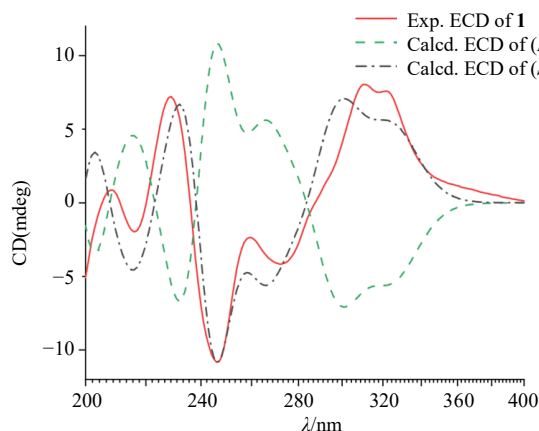


图 2 化合物 1 的 ECD 计算图谱和实验图谱

Fig. 2 Calculated and experimental ECD spectra of compound 1

H-4'''b), 4.29 (1H, t,  $J = 6.9$  Hz, H-2'''), 2.73 (2H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1'''), 1.49 (3H, s, H-5'''), 1.44 (6H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-4'', 5'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 184.3 (C-4), 160.6 (C-7), 164.4 (C-2), 162.7 (C-5), 162.2 (C-2'), 157.8 (C-4'), 153.8 (C-8a), 148.3 (C-3'''), 132.8 (C-6'), 128.3 (C-2''), 119.6 (C-3), 115.7 (C-1''), 113.0 (C-1'), 111.6 (C-4'''), 108.3 (C-5'), 105.8 (C-4a), 103.9 (C-3'), 102.2 (C-8), 100.3 (C-6), 79.2 (C-3''), 75.3 (C-2'''), 32.3 (C-1'''), 28.4 (C-4'', 5''), 17.2 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 2 为 2-(2,4-二羟基苯基)-5-羟基-3-(2-羟基-3-甲基丁-3-烯-1-基)-8,8-二甲基-4H,8H-吡喃并[2,3-f]苯并吡喃-4-酮。

化合物 3: 黄色无定形粉末,  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 421  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.44 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-6'), 6.79 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-3'), 6.76 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.3$  Hz, H-5'), 6.60 (1H, s, H-6), 5.53 (1H, m, H-2''), 5.47 (1H, m, H-2'''), 3.69 (2H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-1''), 3.46 (2H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1'''), 1.96 (6H, s, H-4''', 5'''), 1.92 (3H, s, H-5''), 1.76 (3H, s, H-4'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 184.6 (C-4), 164.0 (C-7), 163.1 (C-4'), 162.2 (C-8a), 161.0 (C-2), 158.2 (C-2'), 157.4 (C-5), 133.0 (C-3'''), 132.8 (C-6'), 132.4 (C-3''), 123.8 (C-2''), 123.3 (C-2'''), 121.7 (C-3), 113.9 (C-1'), 108.2 (C-5'), 107.9 (C-8), 105.7 (C-4a), 104.1 (C-3'), 99.3 (C-6), 26.3 (C-4'''), 26.2 (C-4''), 25.2 (C-1'''), 22.7 (C-1''), 18.1 (C-5'''), 18.0 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 3 为桑黄酮 C。

化合物 4: 黄色无定形粉末,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 353  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6'), 6.50 (1H, dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, H-5'), 6.38 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-8), 6.30 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-3), 6.16 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 6.13 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-1''), 5.40 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-2''), 1.94 (3H, s, H-5''), 1.69 (3H, s, H-4'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 179.6 (C-4), 165.4 (C-7), 164.7 (C-2), 163.3 (C-5), 159.5 (C-2'), 158.6 (C-8a), 157.3 (C-4'), 139.8 (C-1'), 126.3 (C-6'), 122.5 (C-2''), 111.0 (C-1'), 110.3 (C-5'), 108.6 (C-3'), 105.6 (C-4a), 105.0 (C-3), 100.0 (C-6), 95.1 (C-8), 70.6 (C-3''), 25.9 (C-5''), 18.7 (C-4''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 4 为黑桑素 H。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末,  $C_{25}H_{24}O_7$ ; ESI-MS  $m/z$ : 437  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 13.78 (1H, s, 5-OH), 8.15 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-6'), 7.13 (1H, dd,  $J=8.5, 2.4$  Hz, H-3'), 7.11 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-5'), 6.95 (1H, d,  $J=9.9$  Hz, H-1''), 6.53 (1H, s, H-6), 5.71 (1H, d,  $J=9.9$  Hz, H-2''), 4.31 (1H, dd,  $J=9.9, 1.9$  Hz, H-2'''), 3.99 (1H, dd,  $J=16.7, 1.9$  Hz, H-1'''a), 2.98 (1H, dd,  $J=16.7, 9.9$  Hz, H-1'''b), 1.59 (3H, s, H-4''), 1.56 (3H, s, H-5''), 1.48 (6H, s, H-4''', 5''');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 181.8 (C-4), 163.8 (C-4'), 162.5 (C-5), 161.6 (C-2'), 159.9 (C-7), 158.6 (C-2), 152.2 (C-8a), 130.9 (C-6'), 127.8 (C-2''), 117.4 (C-3), 115.6 (C-1''), 114.3 (C-1'), 112.5 (C-3'), 109.1 (C-5'), 104.6 (C-4a), 101.5 (C-8), 100.1 (C-6), 90.9 (C-2'''), 78.6 (C-3''), 72.1 (C-3'''), 28.3 (C-5'', 4''), 27.9 (C-5'''), 25.7 (C-1'''), 25.3 (C-4'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为新环桑色烯。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末,  $C_{25}H_{24}O_8$ ; ESI-MS  $m/z$ : 451  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.87 (1H, d,  $J=8.9$  Hz, H-6'), 6.76 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-1''), 6.68 (1H, dd,  $J=8.9, 2.5$  Hz, H-5'), 6.52 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-3'), 6.13 (1H, s, H-6), 5.69 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-2''), 4.30 (1H, d,  $J=9.9$  Hz, H-2'''), 2.65 (1H, d,  $J=9.9, 16.8$  Hz, H-1'''b), 1.45 (6H, s, H-4'', 5''), 1.35 (3H, s, H-5'''), 1.30 (3H, s, H-4''');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 182.6 (C-4), 163.7 (C-4'), 162.6 (C-5), 162.0 (C-2'), 160.7 (C-7), 159.5 (C-2), 153.0 (C-8a), 131.0 (C-6'), 128.7 (C-2''), 117.5 (C-3), 115.7 (C-1''), 114.8 (C-1'), 112.7 (C-5'), 108.9 (C-3'), 102.2 (C-4a), 100.4 (C-6, 8), 86.8 (C-2'''), 84.1 (C-3'''), 79.2 (C-3''), 28.4 (C-4''), 28.4 (C-5''), 26.2 (C-1'''), 22.4 (C-4'''), 20.3 (C-5'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 morusin hydroperoxide。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末,  $C_{25}H_{24}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 419  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.10 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-6'), 6.58 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-1''), 6.42 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-3'), 6.40 (1H, dd,  $J=8.3, 2.0$  Hz, H-5'), 6.14 (1H, s, H-6), 5.56 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-2''), 5.09 (1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-2'''), 3.10 (2H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1'''), 1.59 (3H, s, H-4''), 1.41 (6H, s, H-5'', 4'''), 1.39 (3H, s, H-5''');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 183.9 (C-4), 163.6 (C-2), 162.7 (C-5), 162.1 (C-4'), 160.5 (C-7), 158.0 (C-2'), 153.8 (C-8a), 132.9

(C-3'''), 132.5 (C-6'), 128.2 (C-2''), 122.7 (C-2'''), 122.1 (C-3), 115.8 (C-1''), 113.1 (C-1'), 108.1 (C-5'), 106.0 (C-8), 103.9 (C-3'), 102.2 (C-4a), 100.1 (C-6), 79.1 (C-3''), 28.4 (C-4''), 25.9 (C-5''), 24.9 (C-1'''), 17.7 (C-4''', 5'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为桑辛素。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末,  $C_{20}H_{18}O_5$ ; ESI-MS  $m/z$ : 339  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.85 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.26 (1H, s, H-6), 5.23 (1H, brt,  $J=6.8$  Hz, H-2''), 3.51 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-1''), 1.82 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, s, H-5'');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 184.3 (C-4), 166.2 (C-2), 163.4 (C-7), 162.7 (C-4'), 160.8 (C-5), 156.6 (C-8a), 132.6 (C-3''), 129.5 (C-2', 6'), 123.8 (C-2''), 123.6 (C-1'), 117.0 (C-3', 5'), 108.2 (C-8), 105.3 (C-4a), 103.6 (C-3), 99.6 (C-6), 25.9 (C-4''), 22.6 (C-1''), 18.2 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 licofavone C。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末,  $C_{25}H_{24}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 421  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.61 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-6'), 6.52 (1H, dd,  $J=8.6, 2.3$  Hz, H-5'), 6.32 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-3'), 6.22 (1H, s, H-6), 6.15 (1H, d,  $J=9.4$  Hz, H-1'''), 5.41 (1H, d,  $J=9.4$  Hz, H-2'''), 5.29 (1H, brs, H-2''), 4.59 (2H, s, H-1''), 1.95 (3H, s, H-4'''), 1.83 (3H, s, H-5'''), 1.69 (6H, s, H-4'', 5'');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 180.0 (C-4), 164.7 (C-8a), 162.9 (C-7), 160.9 (C-4'), 159.6 (C-2), 157.2 (C-2'), 155.7 (C-5), 139.8 (C-3'''), 132.4 (C-3''), 126.2 (C-6'), 123.8 (C-2''), 122.6 (C-2'''), 110.9 (C-5'), 110.1 (C-1'), 108.9 (C-3), 108.2 (C-4a), 105.6 (C-8), 105.1 (C-3'), 99.4 (C-6), 70.7 (C-1'''), 25.9 (C-4''), 25.9 (C-5''), 22.5 (C-1''), 18.7 (C-4'''), 18.2 (C-5'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为环桑素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末,  $C_{14}H_{10}O_5$ ; ESI-MS  $m/z$ : 257  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.22 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-6), 6.68 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-12), 6.59 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-10), 6.33 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-4), 2.76 (3H, s, H-14);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 168.6 (C-7), 167.0 (C-5), 166.2 (C-3), 159.9 (C-11), 154.5 (C-9), 134.0 (C-13), 139.8 (C-1), 126.9 (C-8), 118.6 (C-12), 111.0 (C-6), 106.2 (C-10), 102.4 (C-10, 4), 25.8 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为交链抱酚。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (甲醇),  $C_7H_6O_4$ ; ESI-MS  $m/z$ : 153  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.26 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 7.14 (1H, dd,  $J=8.2, 2.1$  Hz, H-6), 6.69 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 173.3 (C-7), 146.4 (C-4), 142.2 (C-3), 126.5 (C-1), 121.7 (C-6), 116.0 (C-2), 114.4 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 3,4-dihydroxy-benzoic acid。

化合物 **12**: 无色粉末,  $C_7H_8O_2$ ; ESI-MS  $m/z$ : 124.2  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.02 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-2, 6), 6.67 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-3, 5), 4.31 (2H, s, H-7);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 156.8 (C-4), 131.1 (C-1), 125.6 (C-2, 6), 112.2 (C-3, 5), 62.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为对羟基苯甲醇。

化合物 **13**: 浅黄色油状物,  $C_{36}H_{36}N_2O_8$ ; ESI-MS  $m/z$ : 625  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 9.38 (1H, s, 4'-OH), 8.62 (1H, t,  $J=6.0$  Hz, 9'-CONH), 8.29 (1H, t,  $J=6.0$  Hz, 9'-CONH), 7.56 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 7.34 (1H, s, H-2), 7.21 (4H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2'', 6'', 2''', 6'''), 7.10 (1H, s, H-6), 7.10 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 6.99 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5'), 6.92 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6'), 6.89 (4H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3'', 5'', 3''', 5'''), 6.67 (1H, d,  $J=15.7$  Hz, H-8), 6.09 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-7'), 4.42 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-8'), 4.03 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.54 (4H, m, H-8'', 8'''), 2.86 (4H, m, H-7'', 7''');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 169.7 (C-9'), 165.5 (C-9), 155.9 (C-4'', 4'''), 149.0 (C-4), 147.9 (C-3'), 147.1 (C-4'), 144.3 (C-3), 139.0 (C-7), 130.8 (C-1'), 129.9 (C-2''', 6'''), 129.8 (C-2'', 6''), 129.7 (C-1''), 129.6 (C-1'''), 128.9 (C-5), 128.8 (C-1), 119.9 (C-8), 119.1 (C-6''), 116.1 (C-6), 115.7 (C-5'), 115.5 (C-3''', 5'''), 115.4 (C-3'', 5''), 111.9 (C-2), 110.6 (C-2'), 88.0 (C-7'), 56.1 (C-8'), 56.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 41.2 (C-8''), 41.0 (C-8'''), 34.7 (C-7''), 34.5 (C-7''')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 *N-trans*-grossamide。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

[1] Zhan H D, Zhou H Y, Sui Y P, *et al.* The rhizome of *Gastrodia elata* Blume-an ethnopharmacological review

[J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 189: 361-385.

- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第三十二卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 31-33.
- [3] 万方. 中华药草——天麻 [J]. 书屋, 2013(9): 1.
- [4] 于涵, 张俊, 陈碧清, 等. 天麻化学成分分类及其药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(17): 5553-5564.
- [5] Liu X Q, Baek W, Ahn D K, *et al.* The constituents of the aerial part of *Gastrodia elata* Blume [J]. *Nat Prod Sci*, 2002, 8: 137-140.
- [6] 白路. 长白山乌天麻的生药学研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2012: 32-38.
- [7] 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.
- [8] Yang L, Jiang R, Li H H, *et al.* Three new compounds from the flower branch of *Gastrodia elata* Blume and antimicrobial activity [J]. *RSC Adv*, 2020, 10(25): 14644-14649.
- [9] Nomura T, Fukai T. The photo-sensitized oxidation of morusin [J]. *Heterocycles*, 1977, 8(1): 443.
- [10] Ryu Y B, Ha T J, Curtis-Long M J, *et al.* Inhibitory effects on mushroom tyrosinase by flavones from the stem barks of *Morus lhou* (S.) Koidz. [J]. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 2008, 23(6): 922-930.
- [11] Wang L, Yang Y, Liu C, *et al.* Three new compounds from *Morus nigra* L. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(6): 431-437.
- [12] Kim J Y, Lee W S, Kim Y S, *et al.* Isolation of cholinesterase-inhibiting flavonoids from *Morus lhou* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(9): 4589-4596.
- [13] Nomura T, Fukai T, Matsumoto J. Oxidative cyclization of morusin [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1980, 17(4): 641-646.
- [14] Liu B R, Yan T N, Xiao J, *et al.*  $\alpha$ -Glucosidase inhibitors and antioxidants from root bark of *Morus alba* [J]. *Chin Herb Med*, 2018, 10(3): 331-335.
- [15] 许赞杉, 李思蒙, 俞桂新. 水石榴茎的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(24): 152-155.
- [16] Chen C C, Huang Y L, Ou J C, *et al.* Three new prenylflavones from *Artocarpus altilis* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(9): 1594-1597.
- [17] 卢丹丹, 郑鼎玉, 陈婕, 等. 北桑寄生内生真菌的分离及其次级代谢产物分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(3): 447-452.
- [18] Zhu C C, Wang K J, Wang Z Y, *et al.* Chemical constituents from rhizomes of *Curculigo breviscapa* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(1): 224-226.
- [19] Kobayashi T, Higashi K, Sasaki K, *et al.* Purification from conditioned medium and chemical identification of a factor that inhibits somatic embryogenesis in carrot [J]. *Plant Cell Physiol*, 2000, 41(3): 268-273.
- [20] King R R, Calhoun L A. Characterization of cross-linked hydroxycinnamic acid amides isolated from potato common scab lesions [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(20): 2468-2473.

[责任编辑 王文倩]