黔产白及的化学成分

鄢艳[1,2], 关焕玉[2], 王爱民[2], 王永林[3], 李勇军[2], 廖尚高[2*]
(1. 贵州省人民医院, 贵阳 550004;
2. 贵阳医学院药学院民族药与中药开发应用教育部工程研究中心, 贵阳 550004;
3. 贵阳医学院药学院贵州省药物制剂重点实验室, 贵阳 550004)

[摘要] **目的**:对黔产白及药材进行化学成分研究。**方法**:应用 MCI、正相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶以及半制备型 HPLC 分离纯化,运用 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ESI-MS 等现代波谱技术对化合物的结构进行鉴定。**结果**:从黔产白及中分离得到其中 7 个化合物,经波谱数据及理化性质鉴定为 α-异苹果酸 (**1**), 4,4′-二羟基二苯基甲烷(**2**), 留兰香木脂素 B(**3**), gymnoside V(**4**), 4,4′-二羟基苄基硫醚(**5**), gymnoside IX(**6**)以及 gymnoside X(**7**)。**结论**:7 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 白及; 化学成分; 分离纯化; 结构鉴定
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)18-0057-04
[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014180057
[网络出版地址] http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140722.1453.011.html
[网络出版时间] 2014-07-22 14:53

Chemical Constituents of Bletillae Rhizoma

YAN Yan[1,2], *GUAN Huan-yu*[2], *WANG Ai-min*[2], *WANG Yong-lin*[3], *LI Yong-jun*[2], *LIAO Shang-gao*[2*]
(1. *Guizhou Provincial People's Hospital*, *Guiyang* 550004, *China*; 2. *Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and Traditional Chinese Medicine* (*Ministry of Education*), *Guiyang Medical College*, *Guiyang* 550004, *China*; 3. *Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics*, *School of Pharmacy*, *Guiyang Medical College*, *Guiyang* 550004, *China*)

[**Abstract**] **Objective**: This investigation aimed to study the chemical constituents of Bletillae Rhizoma. **Method**: Normal phase silica gel, MCI, and Sephadex LH-20 column chromatographies and semi-prep HPLC were used to isolate and purify the chemical constituents. Their structures were identified by spectroscopic methods, including ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and ESI-MS. **Result**: Seven compounds were isolated and identified as α-isobutylmalic acid (**1**), 4, 4′-dihydro xydiphenylmethane (**2**), spicatolignan B (**3**), gymnosides V (**4**), 4, 4′-dihydroxybenzyl sulfide (**5**), gymnoside IX (**6**) and gymnoside X (**7**). **Conclusion**: All compounds were isolated from *Bletilla* for the first time.

[**Key words**] Bletillae Rhizoma; chemical constituents; isolation and purification; structural identification

白及为兰科植物白及的干燥块茎,多年生草本,是历版《中国药典》收载的常用中药之一,具有收敛止血、清热利湿、消肿生肌之功效。被广泛应用于治疗外伤出血、肺痨吐血、痨咳、消化道出血、疮疡肿毒、皮肤皲裂等症,疗效显著[1]。在贵州、四川、云南、湖南、湖北、安徽等省[2],建立了白及种植基地。

[收稿日期] 20131223(010)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(81360636);贵州省中药现代化科技产业研究开发专项(黔科合中药字[2010]5027);贵州省中药现代化科技产业研究开发专项(黔科合重 G 字[2013] 4001)
[第一作者] 鄢艳,硕士,药师,从事天然药物化学研究,Tel:18798092826,E-mail:1076707902@qq.com
[通讯作者] *廖尚高,教授,硕士生导师,从事天然药物化学、中草药药效物质基础等研究,Tel:0851-6908468-8712,E-mail:lshangg@163.com

白及的化学成分国外研究较多，国内关于其成分研究的报道较少，以致其药理学的研究不够深入[3]。因此对白及进一步的化学成分研究具有重要意义。本文通过对我国贵州省遵义市正安县白及基地的药材进行化学成分研究，从白及块茎的乙醇提取物中，利用硅胶、Sephadex LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶、MCI 等柱色谱以及半制备型 HPLC 等方法，分离得到 7 个化合物。通过波谱数据分析及与文献数据对比，确定这些化合物分别是 α-异苹果酸（**1**），4，4′-二羟基二苯基甲烷（**2**），留兰香木脂素 B（**3**），gymnoside V（**4**），4，4′-二羟基苄基硫醚（**5**），gymnoside IX（**6**）以及 gymnoside X（**7**）。7 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

AcQuity 超高效液相色谱-质谱联用仪（UPLC-TQD，Waters），1100 半制备型高效液相色谱仪（Agilent），ECX 500 MHz 核磁共振波谱仪（JEOL），X-5 显微熔点测定仪。色谱用硅胶（200 ~ 300 目）及硅胶 GF254 板（青岛海洋化工厂），MCI 树脂（日本三菱化学公司），Sephadex LH-20（瑞士 Pharmacia Biotech 公司），所有试剂均为分析纯。实验样品于 2011 年 2 月 23 日采自贵州省遵义市正安县，由贵阳医学院药学院生药学教研室龙庆德副教授鉴定为兰科植物白及 *Bletilla striata*（Thunb.）Reichb. f. 的干燥块茎。

2 提取与分离

称取干燥白及块茎 3 kg，用 95% 乙醇加热回流提取 3 次，每次 2 h。合并滤液后浓缩至浸膏（710 g）。浸膏水溶解后上 D101（大孔树脂）柱色谱，依次用水、80% 乙醇、95% 乙醇溶液洗脱，合并 80% 乙醇洗脱液后浓缩至浸膏（441 g）。该浸膏经 MCI 柱色谱（以甲醇-水梯度洗脱）后共得到 4 个组分：Fr. 1（11.2 g）、Fr. 2（21.1 g）、Fr. 3（13.4 g）和 Fr. 4（1.27 g）。

Fr. 1 依次通过 MCI 柱色谱（10% ~ 80% 甲醇梯度洗脱）、硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，60∶1→8∶1 梯度洗脱）、Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇洗脱）分离纯化后得到化合物 **1**（110 mg）。Fr. 2 依次通过硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，10∶1→2∶1 梯度洗脱）、Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇洗脱）、硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，60∶1→6∶1 梯度洗脱）、Sephadex LH-20（甲醇洗脱）得到 **2**（200 mg）和 **3**（3 mg）。Fr. 3 干燥粉末 13.4 g 经硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，16∶1→3∶1 梯度洗脱）后得到 2 个组分。第一组分依次经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇梯度洗脱）、半制备型高效液相色谱（60% 甲醇等度洗脱）分离纯化后得到化合物 **4**（90 mg）；第二组分依次经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇梯度洗脱）、硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，10∶1→3∶1 梯度洗脱）、Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇梯度洗脱）得到 **5**（10 mg）。Fr. 4 干燥粉末经半制备型高效液相色谱（65% 甲醇等度洗脱）分离后得到 **6**（60 mg），**7**（20 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色粉末，mp 105 ~ 106 ℃；$[\alpha]_D^{20}$ -13.4（*c* = 1.20，MeOH）；ESI-MS *m/z* 191 $[M+H]^+$，189 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR［400 MHz，$(CD_3)_2CO$］δ：0.91（3H，d，*J* = 6.8 Hz，H-8），0.96（3H，d，*J* = 6.8 Hz，H-7），1.59（1H，dd，*J* = 14.0，5.6 Hz，H-5a），1.68（1H，dd，*J* = 14.0，5.6 Hz，H-5b），1.80（1H，ddd，*J* = 12.9，6.0 Hz，H-6），2.57（1H，d，*J* = 16.0 Hz，H-3a），2.88（1H，d，*J* = 16.0 Hz，H-3b）。^{13}C-NMR［100 MHz，$(CD_3)_2CO$］δ：23.8（s，C-8），24.8（s，C-6），24.9（s，C-7），45.2（s，C-3），75.9（s，C-2），173.9（s，C-4），178.2（s，C-1）。以上数据与文献[4]报道的数据比较基本一致，故鉴定该化合物为 α-异苹果酸（α-isobutylmalic acid）。

化合物 **2** 白色针晶（甲醇），mp 158 ~ 160 ℃；ESI-MS *m/z* 201 $[M+H]^+$，199 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR［400 MHz，$(CD_3)_2CO$］δ：3.79（2H，s，H-CH_2），6.72（4H，d，*J* = 8.4 Hz，H-3，5，3′，5′），7.01（4H，d，*J* = 8.4 Hz，H-2，6，2′，6′），8.18（2H，br s，可能是 2 个羟基上的氢信号）。^{13}C-NMR［100 MHz，$(CD_3)_2CO$］δ：40.6（s，C-CH_2），115.8（s，C-3，5，3′，5′），130.4（s，C-2，6，2′，6′），133.6（s，C-1，1′），156.3（s，C-4，4′）。以上数据与文献[5]报道的数据比较基本一致。故鉴定该化合物为 4，4′-二羟基二苯基甲烷（4，4′-dihydroxydiphenylmethane）。

化合物 **3** 白色粉末，mp 150 ~ 152 ℃；ESI-MS *m/z* 373 $[M+H]^+$，371 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR［600 MHz，$(CD_3)_2CO$］δ：2.09 ~ 2.06（3H，m，H-3，3aa，3ab），3.83 ~ 3.79（3H，s，3′-OCH_3），3.93 ~ 3.90（3H，s，7-OCH_3），5.64（1H，d，*J* = 6.7 Hz，H-2），6.38（1H，d，*J* = 15.9 Hz，H-11），6.83（1H，d，*J* = 18.2 Hz，H-5′），6.89（1H，dd，*J* = 8.2，1.9 Hz，H-6′），7.05（1H，d，*J* = 1.9 Hz，H-2′），7.25（2H，d，*J* = 6.6 Hz，H-4，6），7.61（1H，d，*J* = 15.9 Hz，H-10）。^{13}C-NMR［150 MHz，

$(CD_3)_2CO$]δ: 54.4 (s, C-3), 56.2 (s, 7-OCH_3), 56.3 (s, 3′-OCH_3), 64.3 (s, C-3a), 89.2 (s, C-2), 110.5 (s, C-2′), 113.1 (s, C-6), 115.7 (s, C-5′), 116.2 (s, C-11), 118.8 (s, C-4), 119.7 (s, C-6′), 129.1 (s, C-5), 130.9 (s, C-9), 133.9 (s, C-1′), 145.5 (s, C-10), 145.9 (m, C-3′, 4′), 151.5 (s, C-8), 168.3 (s, C-12)。以上数据与文献[6]报道的数据比较基本一致,故鉴定该化合物**3**为留兰香木脂素 B(spicatolignan B)。

化合物**4** 白色粉末,$[\alpha]_D^{25}$ -11.6(c = 1.11,甲醇);ESI-MS m/z 1 041[M + Na]$^+$, 1 017[M - H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: (0.85 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-7), 0.92 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-8), 1.90 (2H, m, CH_2-5), 2.00 (1H, m, H-6), 3.30 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3a), 3.50 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3b), 3.90 (1H, m, H-2-*O*-glc-5‴), 4.06 ~ 4.18 (5H, m, H-2-*O*-glc-2‴, 6a‴, 6b‴, 4′-*O*-glc-5⁗, 4″-*O*-glc-5⁗), 4.28 ~ 4.44 (9H, m, H-2-*O*-glc-3‴, 4′-*O*-glc-2⁗, 3⁗, 4⁗, 6a⁗, 4″-*O*-glc-2⁗, 3⁗, 4⁗, 6a⁗), 4.50 ~ 4.58 (2H, m, H = 4′-*O*-glc-6b‴, 4″-*O*-glc-6b⁗), 5.21 (1H, d, J = 12.0, H-7″a), 5.30 (2H, dd, J = 12.0, 12.0 Hz, H-7″b, 7′a), 5.37 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7′b), 5.64 (2H, d, J = 7.2, H-2-*O*-glc-1‴, 4″-*O*-glc-1⁗), 5.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-4′-*O*-glc-1⁗), 5.80 (1H, t, J = 9.2 Hz, H-2-*O*-glc-4‴), 6.71 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-trans-cinnamoyl-8), 7.34 ~ 7.48 (11H, m, H-3′, 5′, 3″, 5″, 2′, 6′, 2″, 6″, trans-cinnamoyl-3, 4, 5), 7.56 (2H, m, H-trans-cinnamoyl-2, 6), 7.91 (1H, d, J = 16.0, H-trans-cinnamoyl-7)。^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ: 24.0 (q, C-7), 24.1 (d, C-6), 24.6 (q, C-8), 42.8 (t, C-3), 47.8 (t, C-5), 62.1 (t, C-2-*O*-glc-6‴), 62.3 (t, C-4′-*O*-glc-6⁗, 4″-*O*-glc-6⁗), 66.7 (t, C-7″), 67.4 (t, C-7′), 71.2 (d, C-4′-*O*-glc-4⁗, 4″-*O*-glc-4⁗), 72.5 (d, C-2-*O*-glc-4‴), 74.9 (d, C-4′-*O*-glc-2⁗, 4″-*O*-glc-2⁗), 75.8 (d, C-2-*O*-glc-2‴), 76.0 (d, C-2-*O*-glc-5‴), 76.1 (d, C-2-*O*-glc-3‴), 78.4 (d, C-4′-*O*-glc-3⁗, 4″-*O*-glc-3⁗), 78.9 (d, C-4′-*O*-glc-5⁗, 4″-*O*-glc-5⁗), 80.7 (s, C-2), 100.2 (d, C-2-*O*-glc-1‴), 102.0 (d, C-4′-*O*-glc-1⁗, 4″-*O*-glc-1⁗), 117.0 (d, C-3′, 5′, 3″, 5″), 119.0 (d, C-trans-cinnamoyl-8), 128.6 (d, C-trans-cinnamoyl-2, 6), 129.3 (d, C-trans-cinnamoyl-3, 5), 129.6 (s, C-1′), 129.8 (s, C-1″), 130.6 (d, C-2′, 6′, 2″, 6″), 130.7 (d, C-trans-cinnamoyl-4), 134.9 (s, C-trans-cinnamoyl-1), 145.2 (d, C-trans-cinnamoyl-7), 158.7 (s, C-4″), 158.8 (s, C-4′), 166.7 (s, C-trans-cinnamoyl-9), 171.2 (s, C-4), 173.3 (s, C-1)。以上数据与文献[7]报道的数据比较基本一致,故鉴定该化合物**4**为 gymnoside V。

化合物**5** 白色粉末;ESI-MS m/z 247[M + H]$^+$, 245[M - H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: (3.52 (4H, s, H-7), 6.73 (4H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 7.10 (4H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 35.9 (s, C-7), 116.1 (d, C-3, 5), 130.4 (s, C-1), 131.1 (d, C-2, 6), 157.4 (s, C-4)。以上数据与专利[8]报道的数据比较基本一致,故鉴定为 4,4′-二羟基苄基硫醚(4,4′-dihydroxybenzyl sulfide)。

化合物**6** 白色粉末,$[\alpha]_D^{22}$ -26.5 (c = 0.9,甲醇);ESI-MS m/z 1 083[M + Na]$^+$, 1 059[M - H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 0.89 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-7), 0.91 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-8), 1.90 (6H, m, H-5a, 5b, 6, 6‴-Ac), 3.38 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3a), 3.54 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3b), 3.96 (1H, m, H-2-*O*-glc-5‴), 4.06 ~ 4.16 (3H, m, H-2-*O*-glc-2‴, 4′-*O*-glc-5⁗, 4″-*O*-glc-5⁗), 4.28 ~ 4.44 (10H, m, H-2-*O*-glc-3‴, 6a‴, 4′-*O*-glc-2⁗, 3⁗, 4⁗, 6a⁗, 4″-*O*-glc-2⁗, 3⁗, 4⁗, 6a⁗), 4.50 ~ 4.64 (3H, m, H = 4′-*O*-glc-6b⁗, 4″-*O*-glc-6b⁗, 2-*O*-glc-6b‴), 5.17 (1H, d, J = 12.0, H-7″a), 5.26 ~ 5.40 (3H, m, H-7″b, 7′a, 7′b), 5.54 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-2-*O*-glc-1‴), 5.60 ~ 5.76 (3H, m, H-2-*O*-glc-4‴, 4′-*O*-glc-1⁗, 4″-*O*-glc-1⁗), 6.71 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-trans-cinnamoyl-8), 7.32 ~ 7.50 (11H, m, H-3′, 5′, 3″, 5″, 2′, 6′, 2″, 6″, trans-cinnamoyl-3, 4, 5), 7.52-7.58 (2H, m, H-trans-cinnamoyl-2, 6), 7.91 (1H, d, J = 16.0, H-trans-cinnamoyl-7)。^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 20.9 (s, C-6‴-Ac), 24.2 (s, C-7), 24.9 (s, C-6), 25.1 (s, C-8), 43.5 (s, C-3), 62.6 (d, C-4′-*O*-glc-6⁗, 4″-*O*-glc-6⁗), 63.9 (s, C-2-*O*-glc-6‴), 67.6 (s, C-7″), 68.5 (s, C-7′), 71.2 (d, C-4′-*O*-glc-4⁗, 4″-*O*-glc-4⁗), 72.2 (s, C-2-*O*-glc-4‴), 72.3 (s, C-2-*O*-glc-5‴), 72.9 (s, C-4′-*O*-glc-2⁗), 75.0 (s, C-2-*O*-glc-2‴), 75.8 (s, C-2-*O*-glc-3‴), 78.0 (s, C-4′-*O*-glc-3⁗, 4″-*O*-glc-3⁗),

78.8 (s, C-4′-*O*-glc-5‴, 4″-*O*-glc-5⁗), 81.0 (s, C-2), 100.2 (s, C-2-*O*-glc-1‴), 102.4 (d, C-4′-*O*-glc-1‴, 4″-*O*-glc-1⁗), 118.0 (d, C-3′, 5′, 3″, 5″), 118.7 (s, C-trans-cinnamoyl-8), 129.2 (d, C-trans-cinnamoyl-2, 6), 129.6 (s, C-trans-cinnamoyl-3), 130.1 (s, C-trans-cinnamoyl-5), 130.6 (s, C-1′), 130.7 (s, C-1″), 131.2 (d, C-2′, 6′), 131.6 (s, C-2″), 131.7 (s, C-6″), 135.8 (s, C-trans-cinnamoyl-4), 147.2 (s, C-trans-cinnamoyl-7), 159.5 (s, C-4′, 4″), 167.9 (s, C-trans-cinnamoyl-9), 171.8 (s, 6‴-Ac), 172.7 (s, C-4), 174.6 (s, C-1)。以上数据与文献[9]报道的数据比较基本一致,故鉴定该化合物 **6** 为 gymnoside Ⅸ。

化合物 **7** 白色粉末(甲醇),$[\alpha]_D^{22}$ -11.2 (c = 0.4,甲醇);ESI-MS m/z 1 083 $[M+Na]^+$, 1 059 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 0.89 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-7), 0.91 (3H, d, J = 6.7 Hz, CH_3-8), 1.90 (6H, m, H-5a, 5b, 6, 6‴-Ac), 3.38 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3a), 3.54 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-3b), 3.86 (1H, m, H-2-*O*-glc-5‴), 4.01-4.16 (3H, m, H-2-*O*-glc-2‴, 4′-*O*-glc-5‴, 4″-*O*-glc-5⁗), 4.20-4.44 (9H, m, H-2-*O*-glc-3‴, 4′-*O*-glc-2⁗, 3, 4, 6a, 4″-*O*-glc-2, 3, 4, 6a), 4.45-4.64 (4H, m, H-4′-*O*-glc-6b‴, 4″-*O*-glc-6b⁗, 2-*O*-glc-6a‴, 6b‴), 5.17 (1H, d, J = 12.0, H-7″a), 5.26 ~ 5.40 (3H, m, H-7″b, 7′a, 7′b), 5.54 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-2-*O*-glc-1‴) 5.60 ~ 5.92 (3H, m, H-2-*O*-glc-4‴, 4′-*O*-glc-1⁗, 4″-*O*-glc-1⁗), 6.71 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-trans-cinnamoyl-8), 7.32 ~ 7.50 (11H, m, H-3′, 5′, 3″, 5″, 2′, 6′, 2″, 6″, trans-cinnamoyl-3, 4, 5), 7.52-7.58 (2H, m, H-trans-cinnamoyl-2, 6), 7.91 (1H, d, J = 16.0, H-trans-cinnamoyl-7)。^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: (20.9 (s, C-6‴-Ac), 24.2 (s, C-7), 24.9 (s, C-6), 25.1 (s, C-8), 43.5 (s, C-3), 62.6 (s, C-4′-*O*-glc-6⁗, 4″-*O*-glc-6⁗), 63.9 (s, C-2-*O*-glc-6‴), 67.6 (s, C-7″), 68.5 (s, C-7′), 71.2 (s, C-4′-*O*-glc-4⁗, 4″-*O*-glc-4⁗), 72.2 (s, C-2-*O*-glc-4‴), 72.3 (s, C-2-*O*-glc-5‴), 72.9 (s, C-4′-*O*-glc-2⁗), 75.0 (s, C-2-*O*-glc-2⁗), 75.8 (s, C-2-*O*-glc-3‴), 78.0 (s, C-4′-*O*-glc-3⁗, 4″-*O*-glc-3⁗), 78.8 (s, C-4′-*O*-glc-5⁗, 4″-*O*-glc-5), 81.0 (s, C-2), 100.2 (s, C-2-*O*-glc-1‴), 102.4 (d, C-4′-*O*-glc-1⁗, 4″-*O*-glc-1⁗), 118.0 (d, C-3′, 5′, 3″, 5″), 118.7 (s, C-trans-cinnamoyl-8), 129.2 (d, C-trans-cinnamoyl-2, 6), 129.6 (s, C-trans-cinnamoyl-3), 130.1 (s, C-trans-cinnamoyl-5), 130.6 (s, C-1′), 130.7 (s, C-1″), 131.2 (d, C-2′, 6′), 131.6 (s, C-2″), 131.7 (s, C-6″), 135.8 (s, C-trans-cinnamoyl-4), 147.2 (s, C-trans-cinnamoyl-7), 159.5 (s, C-4′, 4″), 167.9 (s, C-trans-cinnamoyl-9), 171.8 (s, 6‴-Ac), 172.7 (s, C-4), 174.6 (s, C-1)。以上数据与文献[9]报道的数据比较基本一致,故鉴定该化合物 **7** 为 gymnoside Ⅹ。

[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,2010:95.

[2] 任华忠, 何毓敏, 杨丽. 白及化学成分其活性研究进展[J]. 亚太传统医药, 2009, 2(5):134.

[3] 李伟平,何良艳,丁志山. 白及的应用及资源现状[J]. 中华中医药学刊,2012,30 (1):158.

[4] El Bialy, Serry A A, Braun H, et al. Enantioselective synthesis of α-alkylmalates as the pharmacophoric group of several natural alkaloids and glycosides [J]. Europ J Org Chem, 2005,72(14):2965.

[5] Hejaz H A, Woo L W, Purohit A, et al. Synthesis *in vitro* and *in vivo* activity of benzophenone-based inhibitors of steroid sulfatase [J]. Bioorg Medl Chem, 2004, 12 (10):2759.

[6] Zheng J, Chen G T, Gao H Y, et al. Two new lignans from *Mentha spicata* [J]. J Asian Nat Prod Res,2007, 9 (5):431.

[7] 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.

[8] Chern Y, Lin Y L, Huang N K. Therapeutic gastrodia extracts: United States Patent, UST, 351, 434 B2 [P] 2007-10-11 [2008-04-01]. http://www.freepatentsonline.com/735/434.pdf.

[9] Morikawa T, Xie H, Matsuda H, et al. Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XVII. Constituents with radical scavenging effect and new glucosyloxybenzyl 2-isobutylmalates from *Gymnadenia conopsea* [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54 (4):506.

[责任编辑 邹晓翠]