

乌拉尔甘草中黄酮类化学成分的研究

王 青^{1,2}, 苗文娟², 向 诚², 果德安², 叶 敏^{2*}

1. 厦门医学高等专科学校 福建省中药精加工与健康产品开发研究室, 福建 厦门 361008

2. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘 要: 目的 研究产自内蒙古杭锦旗的乌拉尔甘草 *Glycyrrhiza uralensis* 根中的黄酮类成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、MCI、ODS、Sephadex LH-20、RP-HPLC 等色谱方法分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从乌拉尔甘草根 95%、70%乙醇提取物中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 3-甲基山柰酚 (1)、染料木素 (2)、柚皮素 (3)、甘草异黄酮甲 (4)、甘草利酮 (5)、异芒柄花素 (6)、半甘草异黄酮 B (7)、3'-异戊烯基染料木素 (8)、黄羽扇豆魏特酮 (9)、甘草黄酮醇 (10)、黄宝石羽扇豆素 (11)、甘草异黄酮乙 (12)、异甘草黄酮醇 (13)、甘草宁 H (14)、粗毛甘草素 A (15)、甘草西定 (16)、粗毛甘草素 D (17)、香豌豆酚 (18)、7-甲基羽扇豆异黄酮 (19)。结论 化合物 1、6、8、18、19 为首次从甘草属植物中分离得到, 化合物 2~4、12、14、15 为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 乌拉尔甘草; 3-甲基山柰酚; 柚皮素; 甘草异黄酮甲; 异芒柄花素; 香豌豆酚

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)01-0031-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.01.006

Chemical constituents in flavonoids from root of *Glycyrrhiza uralensis*

WANG Qing^{1,2}, MIAO Wen-juan², XIANG Cheng², GUO De-an², YE Min²

1. Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Health Products Development in Fujian, Xiamen Medical College, Xiamen 361008, China

2. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To investigate the flavonoids in the roots of *Glycyrrhiza uralensis* from Hangjinqi, Inner Mongolia. **Methods** The 95% and 70% ethanol extracts from the roots of *G. uralensis* were separated and purified by column chromatography over silica gel, polyamide, MCI, ODS, Sephadex LH-20, and RP-HPLC. Their chemical structures were identified on the basis of physicochemical characteristics and spectral analyses. **Results** Nineteen compounds were isolated and identified as 3-methylkaempferol (1), genistein (2), naringenin (3), licoisoflavone A (4), licoricone (5), isoformononetin (6), semilicoisoflavone B (7), 3'-isoprenylgenistein (8), lupiwightone (9), licoflavonol (10), topazolin (11), licoisoflavone B (12), isolicoisoflavonol (13), gancanin H (14), glyasperin A (15), licoricidin (16), glyasperin D (17), orobol (18), and 7-methyl-luteone (19). **Conclusion** Compounds 1, 6, 8, 18, and 19 are isolated from the genus *Glycyrrhiza* Linn. and compounds 2—4, 12, 14, and 15 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; 3-methylkaempferol; naringenin; licoisoflavone A; isoformononetin; orobol

常用中药甘草来源于豆科植物乌拉尔甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.、胀果甘草 *G. inflata* Bat. 和光果甘草 *G. glabra* L., 主产区为新疆、内蒙古、甘肃等西北干旱地区^[1], 虽然《中国药典》收载 3 个品种, 而目前市场上流通的野生和栽培品种主要是乌拉尔甘草。甘草具有补脾益气、清热解毒、祛

痰止咳、缓急止痛等功效而被广泛应用于中药复方制剂中。对其化学成分的研究较为深入, 主要为三萜皂苷、黄酮、香豆素等成分^[2], 但是相关研究集中于甘草酸、甘草苷等少数量较高的成分^[3-4]。为寻找更多的活性成分, 对产自内蒙古杭锦旗的乌拉尔甘草根的 95%、70%乙醇提取物进行了深入的化学

收稿日期: 2013-11-19

基金项目: 国家自然科学基金 (81173644); 福建省教育厅中青年教师教育科研项目 (JA13426)

作者简介: 王 青 (1979—), 男, 山东文登人, 博士, 讲师, 研究方向为中药药效物质基础研究。

*通信作者 叶 敏 Tel: (010)82802024 E-mail: yemin@bjmu.edu.cn

成分研究,从中分离得到19个化合物,分别鉴定为3-甲基山柰酚(3-methylkaempferol, **1**)、染料木素(genistein, **2**)、柚皮素(naringenin, **3**)、甘草异黄酮甲(licoisoflavone A, **4**)、甘草利酮(licoricone, **5**)、异芒柄花素(isoformononetin, **6**)、半甘草异黄酮B(semilicoisoflavone B, **7**)、3'-异戊烯基染料木素(3'-isoprenylgenistein, **8**)、黄羽扇豆魏特酮(lupiwighteone, **9**)、甘草黄酮醇(licoflavonol, **10**)、黄宝石羽扇豆素(topazolin, **11**)、甘草异黄酮乙(licoisoflavone B, **12**)、异甘草黄酮醇(isolicoflavonol, **13**)、甘草宁H(gancaonin H, **14**)、粗毛甘草素A(glyasperin A, **15**)、甘草西定(licoricidin, **16**)、粗毛甘草素D(glyasperin D, **17**)、香豌豆酚(orobol, **18**)、7-甲基羽扇豆异黄酮(7-methyl-luteone, **19**)。其中化合物**1**、**6**、**8**、**18**、**19**为首次从甘草属植物中分离得到,化合物**2**~**4**、**12**、**14**、**15**为首次从乌拉尔甘草中分离得到。

1 仪器与材料

安捷伦1200高效液相色谱仪(美国Agilent公司);LCQ Advantage质谱仪(美国Finnigan公司);核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司Advance AV400);薄层色谱用硅胶GF₂₅₄、柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂);聚酰胺粉及聚酰胺薄膜(浙江台州市路桥四甲生化塑料厂);ODS填料(日本YMC公司);Sephadex LH-20填料(美国GE公司)。

药材于2008年11月购于内蒙古亿利能源股份有限公司甘草分公司,产地为内蒙古杭锦旗,经北京大学药学院叶敏教授鉴定为豆科植物乌拉尔甘草*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.的根。

2 提取与分离

乌拉尔甘草药材10.0 kg粉碎成粗粉,分别用95%、70%乙醇加热回流提取3次,每次2 h,滤过,合并提取液,减压浓缩,得浸膏3.8 kg。以适量水混悬后,分别用石油醚、醋酸乙酯萃取,减压回收溶剂,得醋酸乙酯萃取物300 g。取浸膏约200 g,经常压硅胶柱色谱分离,使用二氯甲烷-甲醇(50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1)梯度洗脱,得到4个部分Fr.1~4。其中Fr.2(40 g)经过MCI分离(水,10%、30%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱),得到Fr.2-1~2-6,将各部分分别经过聚酰胺、ODS、Sephadex LH-20柱色谱以及RP-HPLC,从Fr.2-1中分离得到**2**(30 mg)、**3**(24 mg)、**18**(5 mg);Fr.2-2中得到**1**(26 mg)、**4**(32 mg)、**6**

(15 mg);Fr.2-3中得到**7**(13 mg);Fr.2-4中得到**5**(49 mg)、**8**(27 mg)、**9**(28 mg)、**10**(35 mg)、**11**(45 mg)、**13**(5 mg);Fr.2-5中得到**12**(10 mg)、**16**(12 mg)、**17**(10 mg)、**19**(19 mg);Fr.2-6中得到**14**(12 mg)、**15**(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:黄色粉末;ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.69, 10.86, 10.26 (各1H, s, 3×-OH), 7.95 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.79 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.1 (C-2), 138.1 (C-3), 178.3 (C-4), 161.1 (C-5), 99.0 (C-6), 164.1 (C-7), 94.1 (C-8), 160.6 (C-9), 104.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 130.5 (C-2'), 116.1 (C-3'), 156.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.5 (C-6'), 60.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定化合物**1**为3-甲基山柰酚。

化合物**2**:淡黄色粉末;ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.30 (1H, s, H-2), 7.37 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.4 (C-2), 122.7 (C-3), 180.6 (C-4), 162.4 (C-5), 99.4 (C-6), 163.3 (C-7), 95.4 (C-8), 158.1 (C-9), 104.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 128.7 (C-2'), 115.5 (C-3'), 158.0 (C-4'), 115.5 (C-5'), 128.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[6-7],故鉴定化合物**2**为染料木素。

化合物**3**:淡黄色粉末;ESI-MS m/z : 271 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.29 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 5.86 (2H, brs, H-6, 8), 5.42 (1H, dd, J = 3.0, 12.8 Hz, H-2), 3.27 (1H, dd, J = 12.8, 17.1 Hz, H-3-*trans*), 2.65 (1H, dd, J = 3.0, 17.1 Hz, H-3-*cis*); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.8 (C-2), 42.4 (C-3), 196.8 (C-4), 164.7 (C-5), 96.2 (C-6), 167.0 (C-7), 94.1 (C-8), 163.9 (C-9), 102.2 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 157.8 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物**3**为柚皮素。

化合物**4**:黄色粉末;ESI-MS m/z : 353 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.11 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz,

H-6), 6.37 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.16 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.31 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 1.62 (3H, s, H-4''), 1.74 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.4 (C-2), 121.5 (C-3), 181.4 (C-4), 162.2 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 158.2 (C-9), 105.1 (C-10), 109.9 (C-1'), 156.1 (C-2'), 115.7 (C-3'), 156.1 (C-4'), 107.0 (C-5'), 129.1 (C-6'), 22.8 (C-1''), 123.9 (C-2''), 129.9 (C-3''), 25.9, 18.1 (C-4'', 5''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为甘草异黄酮甲。

化合物 **5**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 381 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.02 (1H, s, H-2), 7.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.30 (1H, s, H-5'), 5.11 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2''), 3.73 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.36 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.15 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 1.62 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.9 (C-2), 119.0 (C-3), 175.6 (C-4), 127.5 (C-5), 115.3 (C-6), 162.8 (C-7), 102.6 (C-8), 158.1 (C-9), 117.1 (C-10), 106.1 (C-1'), 158.3 (C-2'), 113.2 (C-3'), 158.6 (C-4'), 95.7 (C-5'), 155.9 (C-6'), 22.7 (C-1''), 124.4 (C-2''), 130.0 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.0 (C-5''), 61.0 (2'-OCH₃), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为甘草利酮。

化合物 **6**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 267 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.55 (1H, s, -OH), 8.36 (1H, s, H-2), 8.02 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.39 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.14 (1H, dd, $J = 8.9$, 2.2 Hz, H-6), 7.07 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 3.89 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.5 (C-2), 122.8 (C-3), 175.1 (C-4), 127.4 (C-5), 115.1 (C-6), 164.1 (C-7), 101.0 (C-8), 157.6 (C-9), 118.1 (C-10), 124.1 (C-1'), 130.5 (C-2'), 115.4 (C-3'), 157.8 (C-4'), 115.4 (C-5'), 130.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为异芒柄花素。

化合物 **7**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 351 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.33 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7'), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6),

5.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8'), 1.39 (6H, s, H-10', 11'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.6 (C-2), 122.4 (C-3), 180.5 (C-4), 162.4 (C-5), 99.4 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 157.9 (C-9), 104.8 (C-10), 122.5 (C-1'), 121.8 (C-2'), 145.5 (C-3'), 140.5 (C-4'), 122.3 (C-5'), 117.9 (C-6'), 76.4 (C-2''), 131.7 (C-3''), 117.4 (C-4''), 27.9 (C-5''), 27.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为半甘草异黄酮 B。

化合物 **8**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 337 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 9.49 (1H, s, 4'-OH), 8.25 (1H, s, H-2), 7.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.16 (1H, d, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.28 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.21 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 1.66 (3H, s, H-4''), 1.66 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.3 (C-2), 121.6 (C-3), 180.7 (C-4), 162.4 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 158.0 (C-9), 104.9 (C-10), 130.5 (C-1'), 127.7 (C-2'), 127.9 (C-3'), 155.4 (C-4'), 115.0 (C-5'), 122.9 (C-6'), 28.6 (C-1''), 123.2 (C-2''), 131.6 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 3'-异戊烯基染料木素。

化合物 **9**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 337 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.38 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.29 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.16 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 1.73 (3H, s, H-4''), 1.61 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.5 (C-2), 121.5 (C-3), 180.9 (C-4), 160.5 (C-5), 98.9 (C-6), 162.0 (C-7), 106.3 (C-8), 155.2 (C-9), 104.7 (C-10), 122.4 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.4 (C-3'), 157.8 (C-4'), 115.4 (C-5'), 130.6 (C-6'), 28.7 (C-1''), 122.5 (C-2''), 131.5 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为黄羽扇豆魏特酮。

化合物 **10**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.01 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 5.16 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 3.21 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 1.71 (3H, s, H-4''), 1.61

(3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0 (C-2), 136.0 (C-3), 176.3 (C-4), 159.5 (C-5), 110.6 (C-6), 162.1 (C-7), 93.8 (C-8), 154.4 (C-9), 103.2 (C-10), 122.2 (C-1'), 129.9 (C-2'), 115.6 (C-3'), 157.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 129.9 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.7 (C-2''), 131.0 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为甘草黄酮醇。

化合物 **11**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 367 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 5.15 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.21 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 1.71 (3H, s, H-4''), 1.60 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.6 (C-2), 138.0 (C-3), 178.3 (C-4), 160.5 (C-5), 110.0 (C-6), 162.2 (C-7), 93.3 (C-8), 155.8 (C-9), 104.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 130.5 (C-2'), 116.0 (C-3'), 158.4 (C-4'), 116.0 (C-5'), 130.5 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.6 (C-2''), 131.1 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''), 60.1 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为黄宝石羽扇豆素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 367 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.18 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 5.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3''), 1.36 (各 3H, s, H-4'', 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.0 (C-2), 120.9 (C-3), 181.0 (C-4), 162.2 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 158.1 (C-9), 105.0 (C-10), 111.6 (C-1'), 151.6 (C-2'), 110.2 (C-3'), 156.1 (C-4'), 107.8 (C-5'), 131.8 (C-6'), 75.8 (C-2''), 129.3 (C-3''), 117.4 (C-4''), 27.9 (C-5''), 27.9 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为甘草异黄酮乙。

化合物 **13**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.18 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 5.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3''), 1.36 (各 3H, s, H-4'', 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0 (C-2), 136.0 (C-3), 176.3 (C-4), 161.1 (C-5), 98.6 (C-6),

164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 103.4 (C-10), 122.1 (C-1'), 129.5 (C-2'), 128.1 (C-3'), 157.3 (C-4'), 115.3 (C-5'), 127.4 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.9 (C-2''), 132.2 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为异甘草黄酮醇。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 419 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7'), 5.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8'), 5.16 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.21 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.60 (3H, s, H-5''), 1.71 (3H, s, H-4''), 1.37 (3H, s, H-10', 11'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.3 (C-2), 122.4 (C-3), 180.4 (C-4), 159.2 (C-5), 111.5 (C-6), 162.9 (C-7), 93.4 (C-8), 157.7 (C-9), 104.4 (C-10), 114.7 (C-9), 120.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 122.3 (C-2'), 145.5 (C-3'), 140.4 (C-4'), 121.8 (C-5'), 117.9 (C-6'), 76.4 (C-2''), 131.6 (C-3''), 117.1 (C-4''), 18.1 (C-5''), 25.9 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为甘草宁 H。

化合物 **15**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 421 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.87 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.85 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, s, H-8), 5.17 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 5.28 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'''), 3.21 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.26 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'''), 1.61 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, s, H-4'''), 1.70 (3H, s, H-5''), 1.72 (3H, s, H-5'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.3 (C-2), 136.0 (C-3), 176.4 (C-4), 157.8 (C-5), 110.6 (C-6), 163.9 (C-7), 93.1 (C-8), 157.3 (C-9), 104.2 (C-10), 122.9 (C-1'), 128.0 (C-2'), 129.4 (C-3'), 157.8 (C-4'), 115.3 (C-5'), 127.5 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.1 (C-2''), 131.0 (C-3''), 18.1, 28.5 (C-4'', 5''), 28.5 (C-1'''), 122.8 (C-2'''), 130.0 (C-3'''), 18.1, 25.9 (C-4''', 5''')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为粗毛甘草素 A。

化合物 **16**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 423 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.09 (1H, s, H-8), 5.14, 5.12 (各 1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'', 2'''), 4.10, 3.85 (2H, m, H-2), 3.59 (3H, s, -OCH₃), 3.30 (1H, m, H-3), 3.25, 3.14 (各 2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'', 1'''), 2.72, 2.60 (2H, m, H-4), 1.61, 1.60, 1.70,

1.68 (各 3H, s, H-4'', 5'', 4''', 5'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 69.8 (C-2), 31.0 (C-3), 26.6 (C-4), 157.2 (C-5), 113.5 (C-6), 154.8 (C-7), 99.1 (C-8), 153.3 (C-9), 107.6 (C-10), 120.1 (C-1'), 153.3 (C-2'), 116.3 (C-3'), 154.8 (C-4'), 107.2 (C-5'), 124.0 (C-6'), 22.7 (C-1''), 124.3 (C-2''), 129.6 (C-3''), 28.5 (C-4''), 18.1 (C-5''), 22.9 (C-1'''), 124.7 (C-2'''), 130.0 (C-3'''), 25.9 (C-4'''), 18.2 (C-5'''), 60.3 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为甘草西定。

化合物 **17**: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 369 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.86 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.32 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3'), 6.21 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-3'), 5.01 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2''), 4.14, 3.91 (2H, m, H-2), 3.68, 3.61 (各 3H, s, -OCH₃), 3.25 (1H, m, H-3), 3.17 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 2.78, 2.72 (2H, m, H-4), 1.61, 1.68 (各 3H, s, H-4'', 5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 69.6 (C-2), 31.0 (C-3), 25.8 (C-4), 157.2 (C-5), 114.5 (C-6), 156.9 (C-7), 95.9 (C-8), 153.8 (C-9), 108.5 (C-10), 118.2 (C-1'), 156.2 (C-2'), 102.9 (C-3'), 157.0 (C-4'), 106.7 (C-5'), 127.9 (C-6'), 22.6 (C-1''), 124.3 (C-2''), 130.1 (C-3''), 25.7 (C-4''), 18.1 (C-5''), 60.5 (5-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为粗毛甘草素 D。

化合物 **18**: 淡黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 285 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.26 (1H, s, H-2), 6.98 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 154.3 (C-2), 122.0 (C-3), 180.6 (C-4), 162.4 (C-5), 99.4 (C-6), 164.7 (C-7), 94.0 (C-8), 157.9 (C-9), 104.9 (C-10), 122.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.9 (C-3'), 145.3 (C-4'), 117.0 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **18** 为香豌豆酚。

化合物 **19**: 淡黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 367 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.22 (1H, s, H-2), 6.96 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.69 (1H, s, H-8), 6.35 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-3'), 6.25 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 5.11 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2''), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 3.23 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 1.60, 1.70 (各 3H, s, H-4'', 5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆)

δ: 155.9 (C-2), 121.1 (C-3), 181.0 (C-4), 159.0 (C-5), 112.0 (C-6), 163.1 (C-7), 90.5 (C-8), 156.3 (C-9), 105.7 (C-10), 109.0 (C-1'), 156.8 (C-2'), 103.0 (C-3'), 158.1 (C-4'), 106.6 (C-5'), 132.6 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.3 (C-2''), 131.4 (C-3''), 18.0 (5''-CH₃), 25.9 (4''-CH₃), 56.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为 7-甲基羽扇豆异黄酮。

参考文献

- [1] 冯毓秀, 林寿全. 甘草的本草考证及研究概况 [J]. 时珍国医国药, 1993, 4(2): 41-44.
- [2] 胡金锋, 沈凤嘉. 甘草属植物化学成分研究概况 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(3): 77-91.
- [3] 王青, 苗文娟, 向诚, 等. 乌拉尔甘草化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1886-1890.
- [4] 黄群荣, 马哲. 甘草酸的药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2011, 34(5): 384-387.
- [5] Valesi A G, Rodriguez E, Velde G V, *et al.* Methylated favonols in *Larrea cuneifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11: 2821-2826.
- [6] 罗舟, 苏明智, 颜鸣, 等. 蒙古黄芪的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 458-462.
- [7] 付爱珍, 吴学芹, 董娟, 等. 葛根正丁醇部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 484-486.
- [8] 王培培, 罗俊, 杨鸣华, 等. 半边莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 794-797.
- [9] 张聿梅, 许旭东, 胡碧煌, 等. 黄甘草异黄酮成分的研究 [J]. 药学学报, 1997, 32(4): 301-304.
- [10] Kaneda M, Saitoh T, Iitaka Y, *et al.* Chemical studies on oriental plant drugs 36. Structure of licoricone, a new isoflavone from licorice root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1973, 21(6): 1338-1341.
- [11] Zhang D W, Dai S J, Liu W H, *et al.* Chemical Constituents from the vines of *Pueraria lobata* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(3): 196-198.
- [12] Saitoh T, Noguchi H, Shibata S. Chemical studies on the oriental plant drugs XLIV. A new isoflavone and the corresponding isoflavanone of licorice root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26: 144-147.
- [13] Tanaka T, Iinuma M, Asai F, *et al.* Flavonoids from the root and stem of *Sophora tomentosa* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(8): 1431-1437.
- [14] Fukia T, Wang Q H, Noumura T. Phenolic constituents of *Glycyrrhiza*. Part 2. Four new prenylated flavonoids from aerial parts of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Heterocycles*, 1989, 29(7): 1369-1378.
- [15] Saitoh T, Kinoshita T, and Shibata S. Chemical studies on oriental plant drugs. XLI. Flavonols of licorice root

- [J]. *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(6): 1242-1245.
- [16] Tahara S, Hashidoko Y, Mizutani J. New 3-methoxyflavones in the roots of yellow lupine (*Lupinus luteus* L. cv. Topaz) [J]. *Agric Biol Chem*, 1987, 51: 1039-1044.
- [17] 朱大元, 宋国强, 蒋福祥, 等. 甘草化学成分的研究—异甘草黄酮醇及甘草香豆素的结构 [J]. *化学学报*, 1984, 42(10), 1080-1084.
- [18] Fukai T, Wang Q H, Kitagawa T, *et al.* Phenolic constituents of *Glycyrrhiza* sp. Part 3. Structures of six isoprenoid-substituted flavonoids, gancaonins F, G, H, I, glycyrol, and isoglycyrol from Xibei licorice (*Glycyrrhiza* sp.) [J]. *Heterocycles*, 1989, 29(9): 1761-1772.
- [19] Zeng L, Fukai T, Nomura T, *et al.* Four new prenylated flavonoids, glyasperins A, B, C and D from the roots of *Glycyrrhiza aspera* [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(3): 575-587.
- [20] Fukai T, Toyono M, Nomura T. On the structure of licoricidin [J]. *Heterocycles*, 1988, 27(10): 2309-2313.
- [21] el-sohly H N, Joshi A, Li X C, *et al.* Flavonoids from *Maclura tinctoria* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(1): 141-145.
- [22] Lee Y S, Kim S H, Jung S H, *et al.* Aldose reductase inhibitory compounds from *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2010, 33(5): 917-921.