

• 化学成分 •

乌拉尔甘草化学成分研究

王 青, 苗文娟, 向 诚, 果德安*, 叶 敏*

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 研究乌拉尔甘草 *Glycyrrhiza uralensis* 根的化学成分。方法 利用硅胶、聚酰胺、MCI、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱, RP-HPLC 等技术对乌拉尔甘草 70%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 3, 7-二甲基甘草黄酮醇 (1)、甘草宁 I (2)、甘草香豆酮 (3)、8-甲雷杜辛 (4)、2'-hydroxyisolupalbigenin (5)、异驴食草酚 (6)、去氢粗毛甘草素 D (7)、glycyrin (8)、甘草酚 (9)、刺甘草查耳酮 (10)、甘草查耳酮 B (11)、isoangustone A (12)、甘草宁 G (13)、5, 7, 4'-三羟基-6, 8-二异戊烯基异黄酮 (14)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2~7 首次从该植物中分离得到。

关键词: 乌拉尔甘草; 黄酮类; 3, 7-二甲基甘草黄酮醇; 甘草宁 I; 甘草香豆酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)10-1886-05

Chemical constituents from *Glycyrrhiza uralensis*

WANG Qing, MIAO Wen-juan, XIANG Cheng, GUO De-an, YE Min

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Glycyrrhiza uralensis*. **Methods** The chemical constituents in ethyl acetate fraction of 70% ethanol extract from the roots of *G. uralensis* were isolated and purified by chromatography on silica gel, polyamide, MCI, ODS, Sephadex LH-20 columns, and RP-HPLC. The structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as 3, 7-dimethyl licoflavonol (1), gancaonin I (2), licocoumarone (3), 8-methylretusin (4), 2'-hydroxyisolupalbigenin (5), isovestitol (6), dehydroglyasperin D (7), glycyrin (8), glycyrol (9), echinatin (10), licochalcone B (11), isoangustone A (12), gancaonin G (13), and 5, 7, 4'-trihydroxy-6, 8-diisoprenylisoflavone (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, and compounds 2—7 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; flavonoids; 3, 7-dimethyl licoflavonol; gancaonin I; licocoumarone

甘草为豆科植物乌拉尔甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.、胀果甘草 *G. inflata* Bat.、光果甘草 *G. glabra* L. 的干燥根, 广泛分布于新疆、内蒙古、甘肃、宁夏等省区^[1]。始载于《神农本草经》, 其味甘、性平, 具有补脾益气、清热解毒、祛痰止咳、缓急止痛、滋阴补肝、乌发明目等功效。现代药理学研究表明甘草具有抗溃疡、抗炎、抗病毒、免疫抑制、解毒、抗菌、抗肿瘤、保肝、调血脂等活性^[2]。对其化学成分报道主要为三萜皂苷、黄酮等成分^[3]。为寻找更多的活性成分, 对乌拉尔甘草根 70%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位进行了深入的化学成分

研究。通过各种色谱方法, 从中分离并鉴定了 14 个化学成分, 其中 3, 7-二甲基甘草黄酮醇 (3, 7-dimethyl licoflavonol, 1) 为新化合物, 其余已知化合物分别鉴定为甘草宁 I (gancaonin I, 2)、甘草香豆酮 (licocoumarone, 3)、8-甲雷杜辛 (8-methylretusin, 4)、2'-hydroxyisolupalbigenin (5)、异驴食草酚 (isovestitol, 6)、去氢粗毛甘草素 D (dehydroglyasperin D, 7)、glycyrin (8)、甘草酚 (glycyrol, 9)、刺甘草查耳酮 (echinatin, 10)、甘草查耳酮 B (licochalcone B, 11)、isoangustone A (12)、甘草宁 G (gancaonin G, 13)、5, 7, 4'-三羟

收稿日期: 2012-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81173644)

作者简介: 王 青 (1979—), 男, 山东文登市人, 博士研究生, 研究方向为中药化学成分研究。

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

果德安 E-mail: gda5958@163.com

网络出版时间: 2012-08-27 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120827.1451.002.html>

基-6, 8-二异戊烯基异黄酮 (5, 7, 4'-trihydroxy-6, 8-diisoprenylisoflavone, **14**)。

1 仪器与材料

LCQ Advantage 质谱仪 (美国 Finnigan 公司); Advance AV400 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 安捷伦 1100 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 薄层色谱用硅胶 GF254, 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂); ODS 填料 (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 填料 (美国 GE 公司)。

乌拉尔甘草 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), 经北京大学叶敏副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

乌拉尔甘草干燥根 10.0 kg, 70%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩, 得乙醇提取物 3.8 kg。以适量水混悬后, 用醋酸乙酯萃取, 减压回收溶剂, 得醋酸乙酯萃取部分 300 g。取浸膏约 200 g, 经常压硅胶柱色谱分离, 使用二氯甲烷和甲醇梯度洗脱, 得到 6 个部分 (Fr.1~6)。其中 Fr.1 经过 MCI、聚酰胺色谱, ODS 柱色谱, Sephadex LH-20 以及 RP-HPLC 等不同分离手段, 分离得到以下 14 个化合物: **1** (6 mg)、**2** (5 mg)、**3** (14 mg)、**4** (3 mg)、**5** (9 mg)、**6** (15 mg)、**7** (5 mg)、**8** (150 mg)、**9** (10 mg)、**10** (30 mg)、**11** (100 mg)、**12** (50 mg)、**13** (52 mg)、**14** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS 给出 m/z $[M+H]^+$ 383.148 6 (计算值 $C_{22}H_{23}O_6$, 383.148 9), 推测其分子式为 $C_{22}H_{22}O_6$, 相对分子质量为 382。ESI-MS/MS m/z : 381 $[M-H]^-$, 366 $[M-H-Me]^-$, 351 $[M-H-2Me]^-$, 323 $[M-H-2Me-CO]^-$, 279 $[M-H-2Me-CO-CO_2]^-$, 268 $[323-C_4H_7]^-$, 233 $[^{1,3}A]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) 谱中存在一组质子信号 δ : 1.60 (3H, s, $-CH_3$), 1.70 (3H, s, $-CH_3$), 3.22 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 5.11 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'') 为异戊烯基的特征质子信号; 低场区芳香质子信号 δ_H 7.96 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5') 提示结构中存在 1 个对位二取代苯环结构; 3.88 (3H, s) 及 3.78 (3H, s) 信号提示结构中存在 2 个甲氧基。

在 ^{13}C -NMR 谱中, δ_C 178.4 为羰基信号; 131.4, 120.9, 25.9, 21.3, 18.1 为异戊烯基的信号; 130.5

(C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5') 验证了对位二取代苯环结构的存在。上述信息提示此化合物可能为具有异戊烯基和甲氧基取代的黄酮类化合物, 且 B 环 4' 位具有单取代。在该化合物的 HMBC 谱中 (图 1), 低场区的芳香质子信号: δ_H 7.96 (H-2', 6') 与 δ_C 160.82 (C-4'), δ_H 6.93 (H-3', 5') 与 δ_C 120.9 (C-1') 分别具有远程相关, 提示 B 环 4' 位为一含氧基团取代。另一个具有单峰的芳香质子信号 δ_H 6.79 分别与 δ_C 105.4, 111.6, 156.1 以及 163.2 具有远程相关, 提示连接此 H 的 C 周围至少含有 2 个连有含氧取代基的 C 原子。另一个甲氧基的质子信号 δ_H 3.88, 3.78 分别与 δ_C 163.2, 138.3 相关, 提示这 2 个甲氧基分别连在化学位移为 163.2 和 138.3 的碳上。异戊烯基中的质子信号 δ_H 1.60 分别与 δ_C 18.0, 120.9, 131.4 相关, δ_H 1.70 分别与 δ_C 25.9, 120.9, 131.4 相关, δ_H 5.11 与 δ_C 18.0, 25.9 相关, 表明异戊烯基的存在。 δ_H 3.22 分别与 δ_C 105.4, 111.6, 122.4, 131.4, 157.4, 163.2 远程相关, 综合上述结构信息, 确定该化合物的结构为 3, 7-二甲基甘草黄酮醇。化合物 **1** 的 NMR 信号归属见表 1。

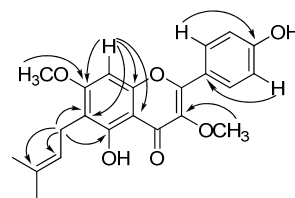


图 1 化合物 **1** 主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound **1**

化合物 **2**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 353 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.17 (1H, s, H-3), 6.93 (1H, s, H-7), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.35 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 3.80, 3.95 (6H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 150.5 (C-2), 100.7 (C-3), 114.1 (C-4a), 155.9 (C-4), 115.5 (C-5), 151.3 (C-6), 90.0 (C-7), 153.7 (C-7a), 22.7 (C-8), 124.0 (C-9), 130.2 (C-10), 18.0 (C-11), 25.9 (C-12), 109.2 (C-1'), 155.8 (C-2'), 103.3 (C-3'), 158.7 (C-4'), 107.6 (C-5'), 127.0 (C-6'), 60.3, 56.4 ($-OCH_3$)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为甘草宁 I。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 353 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.55 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.12 (1H, s, H-3), 6.67 (1H, s, H-7), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.33 (1H, dd, $J = 2.0,$

表1 化合物1的¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT数据
(400/100 MHz, DMSO-*d*₆)Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and DEPT data of compound 1
(400/100 MHz, DMSO-*d*₆)

碳位	δ _H	δ _C , mult
2		155.1, qC
3		138.3, qC
4		178.4, qC
5		157.4, qC
6		111.6, qC
7		163.2, qC
8	6.79 (1H, s)	90.7, CH
9		156.1, qC
10		105.4, qC
1'		120.9, qC
2',6'	7.96 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	130.5, CH
3',5'	6.93 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	116.1, CH
4'		160.7, qC
1''	3.22 (2H, d, <i>J</i> = 7.0 Hz)	21.3, CH ₂
2''	5.11 (1H, t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	122.3, CH
3''		131.4, qC
4''	1.60 (3H, s)	25.9, CH ₃
5''	1.70 (3H, s)	18.0, CH ₃
7-OCH ₃	3.78 (3H, s)	60.0, CH ₃
3-OCH ₃	3.88 (3H, s)	56.8, CH ₃

8.0 Hz, H-5'), 5.15 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2''), 3.92 (3H, s, -OCH₃), 3.25 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 1.60 (3H, s, H-4''), 1.71 (3H, s, H-5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 150.5 (C-2), 100.8 (C-3), 155.7 (C-4), 109.4 (C-5), 153.5 (C-6), 92.6 (C-7), 150.8 (C-8), 107.5 (C-9), 113.1 (C-1'), 153.6 (C-2'), 103.4 (C-3'), 158.6 (C-4'), 114.5 (C-5'), 127.0 (C-6'), 22.8 (C-1''), 124.4 (C-2''), 129.8 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.1 (C-5''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物3为甘草香豆酮。

化合物4: 乳白色粉末; ESI-MS *m/z*: 297 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.41 (1H, s, H-2), 7.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.50 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.01 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.98 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 3.77 (3H, s, -OCH₃), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 153.5 (C-2), 123.0 (C-3), 175.1 (C-4), 121.1 (C-5), 115.6 (C-6), 155.2 (C-7), 135.1 (C-8), 151.1 (C-9), 117.8 (C-10), 124.5 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 61.23 (8-OCH₃), 55.59

(4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物4为8-甲雷杜辛。

化合物5: 淡黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 421 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.19 (1H, s, 2-H), 6.30 (1H, s, H-8), 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.36 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 5.16 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-3''), 5.18 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-3'''), 3.25 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.26 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'''), 1.61 (3H, s, H-4''), 1.65 (3H, s, H-4'''), 1.75 (3H, s, H-5''), 1.70 (3H, s, H-5'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 154.5 (C-2), 121.2 (C-3), 181.7 (C-4), 158.1 (C-5), 98.8 (C-6), 159.8 (C-7), 107.1 (C-8), 156.2 (C-9), 105.0 (C-10), 110.1 (C-1'), 155.4 (C-2'), 115.7 (C-3'), 156.7 (C-4'), 106.2 (C-5'), 129.1 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.6 (C-2''), 129.1 (C-3''), 18.1, 25.9 (C-4'', 5''), 22.8 (C-1'''), 123.9 (C-2'''), 131.1 (C-3'''), 18.1 (C-4'''), 25.9 (C-5'''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物5为2'-hydroxyisolupalbigenin。

化合物6: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 271 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.97 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.85 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 6.41 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.35 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.28 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-5'), 6.17 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 4.12 (1H, brd, *J* = 10.3 Hz, H-2eq), 3.92 (1H, m, H-2ax), 3.66 (3H, s, -OCH₃), 3.42 (1H, m, H-3ax), 2.85 (1H, dd, *J* = 15.6, 15.5 Hz, H-4ax), 2.72 (1H, dd, *J* = 15.6, 5.0 Hz, H-4eq); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 69.6 (C-2), 31.5 (C-3), 30.2 (C-4), 113.2 (C-4a), 130.5 (C-5), 108.3 (C-6), 156.8 (C-7), 155.0 (C-8a), 120.1 (C-1'), 156.3 (C-2'), 102.9 (C-3'), 159.2 (C-4'), 104.8 (C-5'), 128.1 (C-6'), 55.31 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物6为异驴食草酚。

化合物7: 淡黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 367 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.04 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 6.67 (1H, s, H-4), 6.32 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-3'), 6.31 (1H, s, H-8), 6.24 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, H-5'), 5.07 (1H, brt, *J* = 6.9 Hz, H-10), 4.88 (2H, s, H-2), 3.73 (3H, s, 7-OCH₃), 3.65 (3H, s, 5-OCH₃), 3.18 (2H, brd, *J* = 6.7 Hz, H-9), 1.71 (3H, s, 13-CH₃), 1.63 (3H, s, 12-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 67.7 (C-2), 128.7 (C-3), 114.6 (C-4), 110.3 (C-4a), 154.8 (C-5), 115.5 (C-6), 157.9 (C-7),

95.7 (C-8), 153.1 (C-8a), 22.5 (C-9), 123.9 (C-10), 130.3 (C-11), 25.9 (C-12), 18.1 (C-13), 116.7 (C-1'), 156.6 (C-2'), 103.2 (C-3'), 158.6 (C-4'), 107.3 (C-5'), 129.1 (C-6'), 62.1 (5-OCH₃), 56.1 (7-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为去氢粗毛甘草素 D。

化合物 **8**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 381 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.83 (1H, s, H-4), 7.12 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, s, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.26 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-5'), 5.10 (1H, t, J = 12.4, 3.0 Hz, H-2''), 3.76, 3.87 (3H, s, 5, 7-OCH₃), 3.27 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-1''), 1.72 (3H, s, H-5''), 1.62 (3H, s, H-4''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.9 (C-2), 121.8 (C-3), 136.5 (C-4), 155.0 (C-5), 113.7 (C-6), 158.9 (C-7), 95.6 (C-8), 153.7 (C-9), 107.5 (C-10), 119.6 (C-1'), 156.5 (C-2'), 103.1 (C-3'), 160.3 (C-4'), 106.7 (C-5'), 132.0 (C-6'), 22.7 (C-1''), 122.7 (C-2''), 131.5 (C-3''), 18.1 (C-4''), 25.8 (C-5''), 63.4 (5-OCH₃), 56.8 (7-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 glycyrin。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 381 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-10), 7.15 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-13), 6.93 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-11), 6.76 (1H, s, H-8), 5.16 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-2'), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 3.31 (2H, d, J = 6.8 Hz, H-1'), 1.62 (3H, s, H-4'), 1.74 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.9 (C-2), 102.2 (C-3), 158.6 (C-4), 100.1 (C-4a), 154.2 (C-5), 120.1 (C-6), 159.9 (C-7), 98.9 (C-8), 153.3 (C-8a), 114.7 (C-9), 120.9 (C-10), 114.4 (C-11), 157.3 (C-12), 99.6 (C-13), 156.5 (C-14), 62.8 (-OCH₃), 22.5 (C-1'), 122.9 (C-2'), 131.3 (C-3'), 18.1 (C-4'), 25.9 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为甘草酚。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.97 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.90 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- β), 7.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.63 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- α), 6.87 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 6.43 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-5), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 118.5 (C- α), 138.3 (C- β), 187.6 (C=O),

115.0 (C-1), 162.1 (C-2), 99.5 (C-3), 160.4 (C-4), 108.6 (C-5), 130.0 (C-6), 130.5 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 162.2 (C-4'), 55.9 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为刺甘草查耳酮。

化合物 **11**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.99 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.83 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 7.66 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 7.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.87 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 138.7 (C- β), 118.9 (C- α), 187.6 (C-4), 129.9 (C-1), 150.0 (C-2), 138.6 (C-3), 148.9 (C-4), 112.1 (C-5), 119.5 (C-6), 119.9 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 162.3 (C-4')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为甘草查耳酮 B。

化合物 **12**: 无色针晶; ESI-MS m/z : 421 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.22 (1H, s, H-2), 6.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 6.42 (1H, s, 8-H), 5.15 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-3''), 5.26 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-3'''), 3.20 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), 3.22 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-1'''), 1.60 (3H, s, H-4''), 1.65 (3H, s, H-4'''), 1.65 (3H, s, H-5''), 1.70 (3H, s, H-5'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.1 (C-2), 121.5 (C-3), 180.7 (C-4), 159.2 (C-5), 111.4 (C-6), 162.3 (C-7), 93.2 (C-8), 155.7 (C-9), 104.7 (C-10), 123.4 (C-1'), 120.8 (C-2'), 144.9 (C-3'), 143.5 (C-4'), 128.3 (C-5'), 114.4 (C-6'), 21.4 (C-1''), 122.9 (C-2''), 131.3 (C-3''), 18.1 (4''-CH₃), 25.9 (5''-CH₃), 28.7 (C-1'''), 122.6 (C-2'''), 131.1 (C-3'''), 18.1 (C-4'''), 25.9 (C-5''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 isoangustone A。

化合物 **13**: 无色针晶; ESI-MS m/z : 351 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.39 (1H, s, H-2), 7.38 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, s, H-8), 5.10 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-2''), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 3.23 (2H, d, J = 6.8 Hz, H-1''), 1.60 (3H, s, H-4''), 1.71 (3H, s, H-5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.6 (C-2), 122.9 (C-3), 180.8 (C-4), 105.7 (C-4a), 157.9 (C-5), 112.1 (C-6), 163.3 (C-7), 90.6 (C-8), 156.3 (C-8a), 121.6 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'),

158.2 (C-4'), 21.4 (C-1''), 122.3 (C-2''), 131.4 (C-3''), 18.1 (C-4''), 25.8 (C-5''), 56.8 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物**13**为甘草宁G。

化合物**14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 405 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.37 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.11 (1H, t, J = 5.4 Hz, H-2''), 5.13 (1H, t, J = 5.4 Hz, H-2'''), 3.40 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-1''), 3.42 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-1'''), 1.61 (3H, s, H-4''), 1.62 (3H, s, H-4'''), 1.71 (3H, s, H-5''), 1.75 (3H, s, H-5'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.3 (C-2), 122.3 (C-3), 181.0 (C-4), 157.7 (C-5), 112.0 (C-6), 157.1 (C-7), 106.6 (C-8), 153.3 (C-9), 105 (C-10), 121.8 (C-1'), 132.6 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 154.4 (C-4'), 21.8 (C-1''), 122.7 (C-2''), 131.5 (C-3''), 18.2 (C-4''), 25.9 (C-5''), 20.9 (C-1'''), 122.7 (C-2'''), 131.2 (C-3'''), 18.2 (C-4'''), 21.8 (C-5''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物**14**为5, 7, 4'-三羟基-6, 8-二异戊烯基异黄酮。

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] 李明. 甘草的研究概况 [J]. 甘肃中医学院学报, 2000, 17(3): 59-63.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Demizu S, Kajiyama K, Takahashi K, *et al.* Antioxidant and antimicrobial constituents of licorice: isolation and structure elucidation of a new benzofuran derivative [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 3474-3479.
- [6] 卢文杰, 陈家源, 韦宏, 等. 毛相思子中的异黄酮类成分 [J]. 中草药, 2004, 35(12): 1331-1333.
- [7] Lane G A, Newman R H. Isoflavones from *Lupinus angustifolius* root [J]. *Phytochemistry*, 1986, 26(1): 295-300.
- [8] Herath H M T B, Dassanayake R S, Priyadarshani A M A, *et al.* Isoflavonoids and a pterocarpan from *Gliricidia sepium* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 117-119.
- [9] Minpei K, Yoshihiro M, Yutaka S, *et al.* Phenolics with PPAR- γ ligand-binding activity obtained from licorice (*Glycyrrhiza uralensis* roots) and ameliorative effects of glycyrin on genetically diabetic KK-Ay mice [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2003, 13(24): 4267-4272.
- [10] Kinoshita T, Saitoh T, Shibata S. Chemical studies on oriental plant drugs. 42. New 3-aryl-coumarin from licorice root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(1): 135-140.
- [11] 王彩兰, 张如意, 韩永生, 等. 乌拉尔甘草中新香豆素的化学研究 [J]. 药学报, 1991, 26(2): 147-151.
- [12] 王英华, 白虹, 窦德强, 等. 栽培甘草中黄酮类成分的研究 [J]. 西北药学杂志, 2004, 19(6): 252-253.
- [13] 杨世林, 刘永澐. 胀果甘草的化学成分 [J]. 植物学报, 1988, 30(2): 176-182.
- [14] Kiuchi F, Chen X, Tsuda Y. Four new phenolic constituents from licorice (root of *Glycyrrhiza* sp.) [J]. *Heterocycles*, 1990, 31(4): 629-636.
- [15] Sekine T, Inagaki M, Ikegami F, *et al.* Six diprenyl-isoflavones, derrisisoflavones A—F, from *Derris scandens* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(1): 87-94.