

• 化学成分 •

甘草中2个新三萜皂苷

冷 晶, 朱云祥, 陈璐琳, 王书芳*

浙江大学药学院 药物信息学研究所, 浙江 杭州 310058

摘要: 目的 对甘草 *Glycyrrhiza uralensis* 根及根茎的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱、ODS 柱色谱、制备液相色谱等分离技术进行分离纯化, 利用 UV、MS、1D-NMR、2D-NMR 等波谱数据鉴定化合物结构。结果 从甘草正丁醇部分分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 macedonoside E (1)、22 β -乙酰基乌拉尔甘草皂苷 C (2)、甘草酸 (3)、乌拉尔甘草皂苷 F (4)、甘草皂苷 G₂ (5)、22 β -乙酰基甘草醛 (6)、甘草酸甲酯 (7)、甘草素 (8)、柚皮素 (9)、异甘草素 (10)、芒柄花苷 (11)、甘草苷 (12)、异佛来心苷 (13)、芹糖甘草苷 (14)。结论 化合物 1 和 2 为新化合物。

关键词: 甘草; macedonoside E; 22 β -乙酰基乌拉尔甘草皂苷 C; 柚皮素; 芒柄花苷; 甘草苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)11-1576-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.11.002

Two new triterpenoid saponins from roots and rhizomes of *Glycyrrhiza uralensis*

LENG Jing, ZHU Yun-xiang, CHEN Lu-lin, WANG Shu-fang

Pharmaceutical Informatics Institute, College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots and rhizomes of *Glycyrrhiza uralensis*. **Methods** The roots and rhizome of *G. uralensis* were extracted with 95% EtOH. Then the extract was partitioned with petroleum ether, ethyl acetate, and *n*-butanol successively. The *n*-butanol fraction was isolated by silica gel and ODS column chromatography and preparative HPLC. The structures of compounds were identified by spectroscopic methods (UV, MS, 1D-NMR, and 2D-NMR). **Results** Fourteen compounds were obtained from the *n*-butanol fraction. They were macedonoside E (1), 22 β -acetyl-uralsaponin C (2), glycyrrhizic acid (3), uralsaponin F (4), licorice-saponin G₂ (5), 22 β -acetoxyl-glycyrrhaldehyde (6), 3 β -O-[β -D-(6-methyl)-glucuronopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucuronopyranosyl]-glycyrrhizic acid (7), liquiritigenin (8), naringenin (9), isoliquiritigenin (10), ononin (11), liquiritin (12), isoviolanthin (13), and liquiritin apioside (14). **Conclusion** Macedonoside E (1) and 22 β -acetyl-uralsaponin C (2) are new compounds.

Key words: roots and rhizomes of *Glycyrrhiza uralensis*; macedonoside E; 22 β -acetyl-uralsaponin C; naringenin; ononin; liquiritin

甘草 *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* 是豆科 (Leguminosae) 甘草属 *Glycyrrhiza* Linn. 植物的干燥根和根茎, 始载于《神农本草经》, 为我国传统中药, 有“十方九草”之美誉, 被大量应用于临床配方; 被《中国药典》2010 年版收录为甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.、胀果甘草 *Glycyrrhiza inflata* Bat. 和光果甘草 *Glycyrrhiza glabra* L. 的干燥根和根茎。其中甘草分布最广, 主要分布于中国的华北、东北和西北地区, 胀果甘草分布于新疆及甘肃西北部, 而光果甘草仅产于我国新疆地区。现有研究表明,

甘草主要化学成分为三萜和黄酮类, 此外, 还含有生物碱、香豆素等。为了更深入地研究甘草的物质基础, 本实验对甘草的化学成分进行了研究, 从甘草 95%乙醇提取物正丁醇萃取部分分离得到 14 个化合物, 包括 7 个三萜皂苷和 7 个黄酮类成分, 分别鉴定为 macedonoside E (1)、22 β -乙酰基乌拉尔甘草皂苷 C (22 β -acetyl-uralsaponin C, 2)、甘草酸 (glycyrrhizic acid, 3)、乌拉尔甘草皂苷 F (uralsaponin F, 4)、甘草皂苷 G₂ (licorice-saponin G₂, 5)、22 β -乙酰基甘草醛 (22 β -acetoxyl-glycyrrhal-

收稿日期: 2015-02-02

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) 项目 (2012CB518405)

作者简介: 冷 晶, 女, 硕士, 从事中药质量控制研究。E-mail: jr0913@126.com

*通信作者 王书芳 Tel: (0571)88208426 E-mail: wangsf@zju.edu.cn

dehyde, **6**)、甘草酸甲酯 (3 β -O-[β -D-(6-methyl)-glucuronopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucuronopyranosyl]-glycyrrhizic acid, **7**)、甘草素 (liquiritigenin, **8**)、柚皮素 (naringenin, **9**)、异甘草素 (isoliquiritigenin, **10**)、芒柄花苷 (ononin, **11**)、甘草苷 (liquiritin, **12**)、异佛来心苷 (isoviolanthin, **13**)、芹糖甘草苷 (liquiritin apioside, **14**)。其中化合物**1**和**2**为2个新三萜皂苷类化合物。

1 仪器与材料

200 L 提取罐 (浙江苍南县立瓯石化设备有限公司), 减压蒸馏器 (浙江苍南县立瓯石化设备有限公司); Bruker AV-500 型核磁共振仪 (Bruker BioSpin 公司); Buchi688 型中压液相色谱系统 (BÜCHI, 瑞士); Agilent 1100 型制备液相色谱仪 (Agilent, 美国), 制备用 HPLC 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm $\times$ 21.2 mm, 7 μ m); Agilent1100 高效液相色谱仪, 配在线真空脱气机、四元梯度泵、自动进样器、柱温箱、G1315B-DAD 检测器, G1314A-VWD 检测器 (Agilent, 美国), 分析用色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); Finnigan LCQ Dada XPplus 离子阱质谱仪 (Thermo Fisher, 美国), Thermo Finnigan Xcalibur 1.3 工作站; R-200 旋转蒸发仪 (BÜCHI, 瑞士); Minispin 离心机 (Eppendorf, 德国); KQ-250B 型超声仪 (40 KHz, 昆山市超声仪器有限公司); 色谱纯乙腈 (Merck, 德国)、甲酸 (ROE Scientific Inc., 美国); 超纯水 (Millipore, 美国); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300、300~400 目)、GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工厂); 分析纯石油醚、醋酸乙酯及甲醇 (浙江常青化工有限公司)。

甘草饮片购自于浙江中医药大学中药饮片厂, 产自甘肃陇西, 经浙江大学药学院陈柳蓉副教授鉴定为豆科甘草属植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的根和根茎, 原生药样本 (GC-120509) 存放于浙江大学药物信息学研究所。

2 提取与分离

甘草饮片 20 kg, 用 8 倍量的 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 将所得提取物回收至无醇味后, 得约 4 L 浓缩液, 依次用等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 得到石油醚萃取物 19 g, 醋酸乙酯萃取物 347 g, 正丁醇萃取物 409 g。将正丁醇部分进行硅胶柱色谱, 用二氯甲烷-甲醇不同比例 (100:1 $\rightarrow$ 0:1) 进行梯度洗脱, 经薄层色谱分析后, 合并相同流分, 得到 4 个部分。二氯甲烷-

甲醇 (1:1) 洗脱部分再经 ODS 柱色谱, 分别用 10%和 20%乙腈水洗脱, 得到化合物**1** (4.1 mg) 和**2** (5.5 mg); 其余各部分经多次中压硅胶柱色谱、ODS 柱色谱以及高效液相制备色谱等手段进一步分离纯化, 得到化合物**3** (11.3 mg)、**4** (5.1 mg)、**5** (31.3 mg)、**6** (12.9 mg)、**7** (190.0 mg)、**8** (104.0 mg)、**9** (11.0 mg)、**10** (179.0 mg)、**11** (15.9 mg)、**12** (136.1 mg)、**13** (3.6 mg)、**14** (14.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色固体。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。Q-TOF-MS 分析给出 m/z 837.392 8 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 839.406 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 其分子式为 C₄₂H₆₂O₁₇。其 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 在 δ_{H} 0.81 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-23), 1.12 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-25), 1.19 (3H, s, H-29) 和 1.42 (3H, s, H-27) 显示有 7 个甲基单峰信号, 这是齐墩果烷型三萜类化合物的特征。¹H-NMR 中 2 个糖端基质子信号 δ_{H} 4.51 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1') 和 δ_{H} 4.62 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'') 及端基碳信号 δ_{C} 105.4 (C-1'), 106.4 (C-1'') 与甘草酸 (化合物**3**) 中的 2 个葡萄糖醛酸 β -D-GlcA-(2 $\rightarrow$ 1)- β -D-GlcA-端基质子和端基碳的化学位移及耦合常数基本一致, 结合分子式, 可推测该化合物为连有 2 个 β -D-葡萄糖醛酸的三萜皂苷; HMBC 谱中 δ_{H} 4.51 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1') 与 δ_{C} 90.9 (C-3) 的相关信号表明糖基连接在三萜苷元的 C-3 位, HMBC 谱中 δ_{H} 4.62 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'') 与 δ_{C} 84.1 (C-2') 的相关信号证明 2 个葡萄糖醛酸的链接顺序为 β -D-GlcA-(2 $\rightarrow$ 1)- β -D-GlcA。双键质子信号 δ_{H} 5.58 (1H, s, H-12)、双键次甲基碳信号 δ_{C} 129.1 (C-12)、季碳信号 173.2 (C-13) 及羰基碳信号 δ_{C} 203.0 (C-11) 表明该化合物结构为 11-oxo, Δ^{12} -齐墩果烷型三萜^[1]。 δ_{C} 180.1 (C-30) 表明结构中有 1 个羧基, 且 HMBC 谱 (图 1) 中可见 δ_{H} 0.81 (3H, s, H-29) 与 δ_{C} 37.8 (C-19), 71.0 (C-21), 180.1 (C-30) 的相关信号; 研究发现, 如果 C-30 位为甲基, 则 NOESY 谱 (图 1) 中可见 H-18(β) 和 C-30 位甲基的相关信号, 在化合物**1** 的 NOESY 谱中有 δ_{H} 2.21 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-18) 与 δ_{H} 0.81 (3H, s, H-28) 的相关信号, 表明 H-18 为 β -H, 但未见有 δ_{H} 2.21 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-18) 与 δ_{H} 1.19 (3H, s, H-29) 的相关信号, 表明该齐墩果烷型三萜的 C-30 为羧基、C-29 为甲基。NOESY 谱中 δ_{H} 3.18 (1H, dd, $J=11.6, 4.4$ Hz, H-3) 与 1.06 (3H, s, H-23)

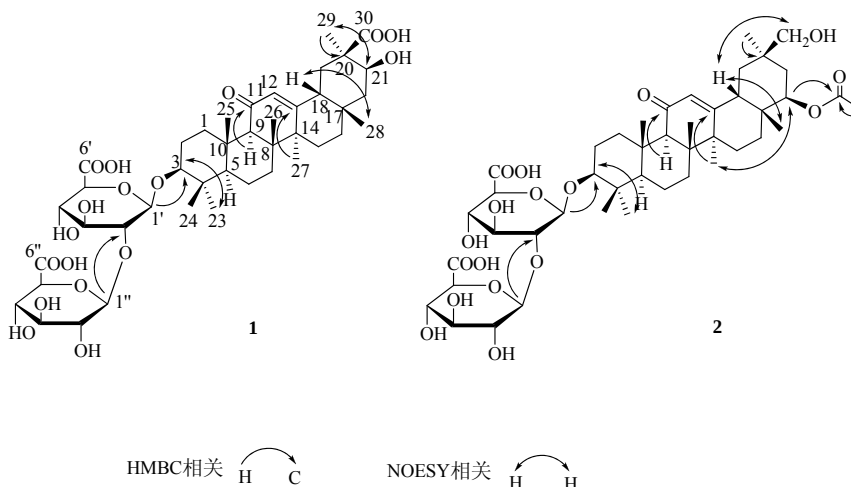


图1 化合物1和2的结构及重要相关关系

Fig. 1 Structures and key correlations of compounds 1 and 2

的相关信号、 δ_{H} 4.10 (1H, brs, H-21) 与 0.81 (3H, s, H-29) 的相关信号证明 H-3 与 H-21 均为 α -H。综上所述, 确定化合物 1 的结构见图 1, ^1H -、 ^{13}C -NMR 及 DEPT 谱数据见表 1, 与化合物 macedonoside A 的 ^{13}C -NMR 数据比较, 表明该化合物与 macedonoside A 的结构相近^[1]。经查询, 在 CA 中未见有该化合物结构的报道, 该化合物为一新化合物, 命名为 macedonoside E。

化合物 2: 白色固体。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。Q-TOF-MS 分析给出其分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_{17}$, 其正离子模式下为 m/z 889.421 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。与化合物 1 类似, 在化合物 2 的 ^1H -NMR 谱中的高场可见齐墩果烷型三萜特征的 7 个甲基单峰质子信号 δ_{H} 0.71 (3H, s, H-24), 0.76 (3H, s, H-28), 0.84 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-23), 1.03 (6H, s, H-25, 26) 和 1.34 (3H, s, H-27), 此外, 在 δ_{H} 1.98 (3H, s) 有 1 个甲基单峰信号; 2 个糖端基质子信号 δ_{H} 4.32 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 4.45 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'') 及端基碳信号 δ_{C} 103.5 (C-1'), 104.3 (C-1''), 与 22 β -乙酰基甘草醛 (6) 中 2 个葡萄糖醛酸 β -D-GlcA-(2 $\rightarrow$ 1)- β -D-GlcA-端基质子及端基碳的化学位移和耦合常数基本一致, 表明化合物 2 中含有 2 个 β -D-GlcA。 ^1H -和 ^{13}C -NMR 中显示有 α , β -不饱和酮的质子信号和碳信号: δ_{H} 5.55 (s, H-12) 和 δ_{C} 199.1 (C-11), 127.7 (C-12), 168.5 (C-13); ^{13}C -NMR 中除了糖基上连氧碳信号外, 还有 2 个连氧次甲基碳信号 δ_{C} 88.0 (C-3), 76.6 (C-22)、1 个连氧亚甲基碳信号 δ_{C} 66.3 (C-30), 这些与 uralsaponin C 的 ^{13}C -NMR 数据相似^[2]; 另外, 碳谱上还可可见羰基碳信号 δ_{C} 169.8, 而且 HMBC 谱

中 δ_{C} 169.8 与 δ_{H} 1.98 (3H, s) 和 δ_{H} 4.53 (1H, brs, H-22) 均有相关信号, 表明 C-22 位上连有 1 个乙酰氧基。 δ_{C} 88.0 (C-3) 与 δ_{H} 4.32 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1') 的相关峰及 δ_{C} 82.1 (C-2') 与 δ_{H} 4.45 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'') 的相关信号表明糖基位于苷元 C-3 位, 2 个 β -D-GlcA 为 2 $\rightarrow$ 1 连接。NOESY 谱中 δ_{H} 3.03* (H-3, *表示与其他信号有重叠) 与 δ_{H} 0.94 (3H, s, H-23) 的相关信号表明 H-3 为 α 构型; δ_{H} 4.53 (1H, brs, H-22), 1.34 (3H, s, H-27) 的相关信号证明 H-22 为 α 构型; δ_{H} 2.27 (1H, brd, $J = 11.7$ Hz, H-18) 与 0.76 (s, H-28) 的相关信号表明 H-18 为 β -H, δ_{H} 2.27 (1H, brd, $J = 11.7$ Hz, H-18) 与 3.23*、3.36* (H-30) 的相关信号证明 C-30 为羟甲基, C-29 为甲基。综上所述, 化合物 2 的结构如图 1 所示, ^1H -、 ^{13}C -NMR 数据见表 1。经查询, 化合物 2 为一新化合物, 该化合物结构比 uralsaponin C 多了 1 个乙酰基, 故将其命名为 22 β -乙酰基乌拉尔甘草皂苷 C。

化合物 3: 白色胶状固体。ESI-MS m/z : 821 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 823 $[\text{M}+\text{H}]^+$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.57 (1H, s, H-12), 4.63 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.52 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 2.44 (1H, s, H-9), 2.19 (1H, dd, $J = 13.4, 3.2$ Hz, H-18), 1.42 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-29), 1.13 (6H, s, H-25, 26), 1.06 (3H, s, H-23), 0.83 (6H, s, H-24, 28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[3-4], 故鉴定化合物 3 为甘草酸。

化合物 4: 白色固体。ESI-MS m/z : 895 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 897 $[\text{M}+\text{H}]^+$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。 ^1H -NMR (500

表1 化合物1 (CD₃OD) 和2 (DMSO-*d*₆) 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 及 DEPT 谱数据
Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and DEPT data of compounds 1 (CD₃OD) and 2 (DMSO-*d*₆)

碳位	1			2		
	δ_C	DEPT	δ_H	δ_C	DEPT	δ_H
1	40.4	CH ₂	2.67 (brd, $J = 13.5$ Hz), 1.00*	38.5	CH ₂	2.54*, 0.92*
2	27.2	CH ₂	1.85*, 1.72*	26.1	CH ₂	1.75*, 1.62*
3	90.9	CH	3.18 (dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz)	88.0	CH	3.03*
4	40.7	C	—	38.9	C	—
5	56.7	CH	0.77 (d, $J = 11.4$ Hz)	54.3	CH	0.71*
6	18.6	CH ₂	1.59*, 1.47*	16.9	CH ₂	1.49 (brd, $J = 12.3$ Hz), 1.28*
7	34.1	CH ₂	1.72*, 1.47*	32.1	CH ₂	1.62*, 1.28*
8	46.7	C	—	44.9	C	—
9	63.2	CH	2.46 (s)	61.0	CH	2.32 (s)
10	38.2	C	—	36.3	C	—
11	203.0	C	—	199.1	C	—
12	129.1	CH	5.58 (s)	127.7	CH	5.55 (s)
13	173.2	C	—	168.5	C	—
14	46.7	C	—	43.1	C	—
15	27.8	CH ₂	1.85*, 1.72*	25.7	CH ₂	1.75*, 1.62*
16	30.5	CH ₂	1.16*	25.5	CH ₂	1.95*, 1.16*
17	33.5	C	—	35.8	C	—
18	50.2	CH	2.21 (brd, $J = 13.4$ Hz)	44.0	CH	2.27 (brd, $J = 13.9$ Hz)
19	37.8	CH ₂	1.59*	38.8	CH ₂	1.62*, 1.28*
20	45.0	C	—	34.9	C	—
21	71.0	CH	4.10 (brs)	33.1	CH ₂	1.62*, 1.38*
22	45.3	CH ₂	1.72*, 1.59*	76.6	CH	4.53 (brs)
23	28.4	CH ₃	1.06 (s)	27.2	CH ₃	0.94 (s)
24	17.0	CH ₃	0.83 (s)	16.0	CH ₃	0.71 (s)
25	17.2	CH ₃	1.13 (s)	16.2	CH ₃	1.01* (s)
26	19.4	CH ₃	1.12 (s)	18.3	CH ₃	1.01* (s)
27	23.3	CH ₃	1.42 (s)	23.0	CH ₃	1.34 (s)
28	29.7	CH ₃	0.81 (s)	20.9	CH ₃	0.76 (s)
29	24.5	CH ₃	1.19 (s)	27.3	CH ₃	0.84 (s)
30	180.1	C	—	66.3	CH ₂	3.37*, 3.22*
22-CO	—	—	—	169.8	C	—
22-COCH ₃	—	—	—	21.1	CH ₃	1.97 (s)
1'	105.4	CH	4.51 (d, $J = 7.4$ Hz)	103.5	CH	4.32 (d, $J = 7.4$ Hz)
2'	84.1	CH	3.53*	82.1	CH	3.30*
3'	77.7	CH	3.57*	76.2	CH	3.37*
4'	73.3	CH	3.57*	71.7	CH	3.22*
5'	77.5	CH	3.74*	76.2	CH	3.46*
6'	173.0	C	—	170.7	C	—
1''	106.4	CH	4.62 (d, $J = 7.7$ Hz)	104.3	CH	4.45 (d, $J = 7.7$ Hz)
2''	76.5	CH	3.30*	75.0	CH	3.03*
3''	77.3	CH	3.40 (t, $J = 9.1$ Hz)	75.7	CH	3.16* (t, $J = 8.7$ Hz)
4''	73.2	CH	3.53*	71.7	CH	3.22*
5''	76.5	CH	3.74*	75.7	CH	3.46*
6''	173.0	C	—	170.7	C	—

MHz, CD₃OD) δ : 5.65 (1H, s, H-12), 4.83 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.55 (2H, s, H-1', 22), 2.47 (1H, s, H-9), 1.98 (3H, s, COCH₃), 1.46 (3H, s, H-27), 1.20

(3H, s, H-23), 1.17 (3H, s, H-29), 1.14 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表2。以上数据与文献报道一

表2 化合物3~7的 ^{13}C -NMR数据 ($^{\text{a}}\text{CD}_3\text{OD}$, $^{\text{b}}\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz)
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 3—7 ($^{\text{a}}\text{CD}_3\text{OD}$, $^{\text{b}}\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz)

碳位	3 ^a	4 ^a	5 ^b	6 ^b	7 ^a
1	40.4	40.1	32.5	38.5	40.3
2	27.2	27.2	25.6	25.6	27.2
3	90.9	90.9	88.5	88.1	91.1
4	40.7	45.1	43.4	39.0	40.7
5	56.6	56.9	54.9	54.3	56.6
6	18.6	18.9	17.9	17.0	18.6
7	33.9	33.9	38.6	31.9	33.9
8	46.9	47.0	44.9	45.0	46.9
9	63.3	63.0	61.0	61.1	63.2
10	38.2	37.9	36.2	36.3	38.2
11	202.9	202.5	199.0	199.0	202.8
12	129.1	129.4	127.3	127.7	129.1
13	173.0	171.6	169.9	168.1	173.0
14	44.7	44.9	42.9	43.1	44.7
15	27.5	27.5	26.1	25.9	27.7
16	27.7	26.4	25.8	24.6	27.5
17	33.1	37.0	31.6	35.2	33.1
18	50.0	45.8	48.1	43.2	50.0
19	42.5	40.7	40.7	35.8	42.5
20	45.0	41.5	43.1	44.2	45.0
21	32.1	35.7	30.4	33.7	32.1
22	39.2	78.7	37.6	76.0	39.2
23	28.4	23.1	22.2	27.2	28.3
24	17.0	64.1	62.0	16.0	16.8
25	17.2	17.0	16.1	16.2	17.2
26	19.4	19.2	18.1	18.3	19.4
27	24.0	24.5	23.0	23.7	24.0
28	29.4	22.4	28.5	21.2	29.4
29	28.9	29.6	27.9	23.1	28.9
30	180.6	180.6	177.8	204.2	180.5
22-CO		172.3		169.5	
22-COCH ₃		21.1		20.8	
1'	105.4	104.4	103.0	103.5	105.4
2'	84.1	80.9	79.8	82.5	84.2
6'	172.5	172.4	170.4	170.4	172.7
1''	106.3	104.7	103.2	104.6	106.5
2''	76.4	75.4	74.1	75.0	76.3
6''	172.5	172.4	170.3	170.4	170.9
6''-COOCH ₃					52.9

致^[2], 故鉴定化合物 **4** 为乌拉尔甘草皂苷 F。

化合物 **5**: 白色固体。ESI-MS m/z : 837 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 839 $[\text{M}+\text{H}]^+$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.39 (1H, s, H-12), 4.63 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 4.41 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'), 2.32 (1H, s, H-9), 1.32 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-29), 1.06 (3H, s, H-23), 1.00 (6H, s, H-25, 26), 0.74 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 数据见表 2。

以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为甘草皂苷 G₂。

化合物 **6**: 白色固体。ESI-MS m/z : 863 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 865 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 865 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 689 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 513 $[\text{M}+\text{H}-2\text{Glc}]^+$, 495 $[\text{M}+\text{H}-2\text{Glc}-\text{H}_2\text{O}]^+$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.36 (1H, s, H-30), 5.48 (1H, s, H-12), 4.47 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 4.36 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 2.33

(1H, s, H-9), 1.93 (3H, s, COCH₃), 1.40 (3H, s, H-27), 1.02 (6H, s, H-25, 26), 0.94 (3H, s, H-23), 0.90 (3H, s, H-29), 0.70 (3H, s, H-24), 0.67 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 见表2。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物**6**为22β-乙酰基甘草醛。

化合物**7**: 白色固体。ESI-MS *m/z*: 835 [M-H]⁻, 837 [M+H]⁺; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 252。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 5.57 (1H, s, H-12), 4.63 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 4.50 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 3.74 (3H, s, COOCH₃), 2.44 (1H, s, H-9), 1.42 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-29), 1.13 (6H, s, H-25, 26), 1.03 (3H, s, H-23), 0.83 (3H, s, H-28), 0.79 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 见表2。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物**7**为甘草酸甲酯。

化合物**8**: 白色针状结晶(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 255 [M-H]⁻, 511 [2M-H]⁻, 135 [M-H-120]⁻(甘草素特征碎片); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 236, 274, 318。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.70 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.29 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.48 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.31 (1H, dd, *J* = 13.1, 2.8 Hz, H-2), 3.00 (1H, dd, *J* = 16.9, 13.2 Hz, H-3), 2.65 (1H, dd, *J* = 16.9, 2.9 Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 193.5 (C-4), 166.7 (C-7), 165.5 (C-9), 158.8 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.8 (C-5), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 114.9 (C-10), 111.7 (C-6), 103.8 (C-8), 80.9 (C-2), 44.8 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物**8**为甘草素。

化合物**9**: 黄色固体粉末。ESI-MS *m/z*: 271 [M-H]⁻, 543 [2M-H]⁻; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 238, 278, 322。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.31 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 5.88 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 5.32 (1H, dd, *J* = 12.9, 2.9 Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, *J* = 17.1, 13.0 Hz, H-3), 2.68 (1H, dd, *J* = 17.1, 3.0 Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 197.7 (C-4), 168.7 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.4 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.2 (C-6), 96.3 (C-8), 80.5 (C-2), 44.0 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物**9**为柚皮素。

化合物**10**: 黄色针状结晶(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 255 [M-H]⁻, 257 [M+H]⁺; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 240,

336。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.93 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-6'), 7.76 (1H, d, *J* = 15.4 Hz, H-β), 7.58 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.57 (1H, d, *J* = 15.4 Hz, H-α), 6.84 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.41 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 193.5 (C=O), 167.4 (C-4'), 166.3 (C-2'), 161.5 (C-4), 145.6 (C-β), 133.3 (C-6'), 131.8 (C-2, 6), 127.8 (C-1), 118.3 (C-α), 116.9 (C-3, 5), 114.7 (C-1'), 109.1 (C-5'), 103.8 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物**10**为异甘草素。

化合物**11**: 淡黄色晶体(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 475 [M+HCOO]⁻, 431 [M+H]⁺; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 238, 266, 304。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.25 (1H, s, H-2), 8.16 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-5), 7.49 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.26 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 7.23 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, H-6), 7.00 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5'), 5.12 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 178.0 (C-4), 163.5 (C-7), 161.2 (C-4'), 159.3 (C-8a), 155.3 (C-2), 131.4 (C-2', 6'), 128.3 (C-5), 126.0 (C-1'), 125.3 (C-3), 120.2 (C-4a), 117.1 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 104.9 (C-8), 55.7 (4'-OCH₃); glucose: 101.8 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物**11**为芒柄花苷。

化合物**12**: 白色固体。ESI-MS *m/z*: 417 [M-H]⁻, 835 [2M-H]⁻, 419 [M+H]⁺, 837 [2M+H]⁺; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 238, 276, 312。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.73 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.44 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.45 (1H, dd, *J* = 12.9, 2.9 Hz, H-2), 4.95 (1H, d, *J* = 1.59 Hz, H-1''), 3.90 (1H, dd, *J* = 12.1, 2.1 Hz, H-6''a), 3.70 (1H, dd, *J* = 12.1, 5.6 Hz, H-6''b), 3.04 (1H, dd, *J* = 16.9, 12.9 Hz, H-3a), 2.73 (1H, dd, *J* = 16.9, 3.0 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 193.1 (C-4), 166.8 (C-7), 165.3 (C-8a), 159.2 (C-4'), 134.4 (C-1'), 129.8 (C-5), 128.7 (C-2', 6'), 117.7 (C-3', 5'), 114.9 (C-4a), 111.8 (C-6), 103.8 (C-8), 80.6 (C-2), 44.9 (C-3); glucose: 102.1 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.4 (C-6'')。该化合物的氢谱和碳谱数据与化合物**8**非常相似, 仅比化合物**8**多了1组葡萄糖信号, 且

其核磁数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **12** 为甘草苷。

化合物 **13**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 577 $[M-H]^-$, 579 $[M+H]^+$; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 240, 278, 340; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.87 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-3), 5.15 (1H, brs, H-1'''), 4.60 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-1''), 1.23 (3H, d, $J=5.8$ Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.6 (C-4, C=O), 165.5 (C-2), 162.7 (C-7), 161.2 (C-8a), 160.1 (C-4'), 153.8 (C-5), 128.3 (C-2', 6'), 121.5 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 109.4 (C-6), 103.5 (C-8), 102.5 (C-4a), 101.9 (C-3); glucose: 73.4 (C-1''), 70.8 (C-2''), 79.2 (C-3''), 70.1 (C-4''), 81.6 (C-5''), 61.5 (C-6''); rhamnose: 77.3 (C-1'''), 74.9 (C-2'''), 74.7 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 72.1 (C-5'''), 18.3 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为异佛来心苷。

化合物 **14**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 549 $[M-H]^-$, 1 099 $[2M-H]^-$, 551 $[M+H]^+$, 1 101 $[2M+H]^+$; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 238, 278, 314. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.64 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 7.45 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.04 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, $J=8.7, 2.2$ Hz, H-6), 6.35 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 5.51 (1H, dd, $J=12.9, 2.7$ Hz, H-2), 5.35 (1H, d, $J=0.8$ Hz, H-1'''), 4.96 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.15 (1H, overlap, H-3), 2.66 (1H, dd, $J=16.7, 2.8$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 190.1 (C-4, C=O), 164.9 (C-7), 163.2 (C-8a), 157.4 (C-4'), 132.4 (C-1'), 128.5 (C-5), 128.2 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 113.5 (C-4a), 110.7 (C-6), 102.7 (C-8), 79.4 (C-2), 43.2 (C-3); glucose: 98.6 (C-1''), 77.1 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.0 (C-4''), 75.8 (C-5''), 60.7 (C-6''); apiose: 108.8 (C-1'''), 76.1 (C-2'''), 78.8 (C-3'''), 74.1 (C-4'''), 64.4 (C-5'''). 该化合物的氢谱和碳谱数据与化合物 **12** 非常相似, 仅比化合物 **12** 多了 1 组芹糖信号, 且其核磁数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为芹糖甘草苷。

参考文献

- [1] Shibano M, Nukui H, Kita S, *et al.* Studies on index compounds for HPLC analysis of *Glycyrrhiza macedonica* [J]. *Nat Med*, 1999, 53(4): 166-172.
- [2] Zheng Y F, Qi L W, Cui X B, *et al.* Oleanane-type triterpene glucuronides from the roots of *Glycyrrhiza*

- uralensis* Fischer [J]. *Planta Med*, 2010, 76(13): 1457-1463.
- [3] Shim S B, Kim N J, Kim D H. Beta-glucuronidase inhibitory activity and hepatoprotective effect of 18 beta-glycyrrhetinic acid from the rhizomes of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(1): 40-43.
- [4] Zapesochaya G, Zvonkova E, Kurkin V, *et al.* Some properties of glycyrrhizic acid [J]. *Chem Nat Compd*, 1994, 30(6): 720-726.
- [5] Kitagawa I, Zhou J L, Sakagami M, *et al.* Licorice-saponins F3, G2, H2, J2, and K2, five new oleanene-triterpene oligoglycosides from the root of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(1): 244-246.
- [6] Hui Z, Sheng W S, Wei L, *et al.* A new oleanane-type triterpene glycoside from *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *World Sci Technol*, 2009, 11(2): 253-256.
- [7] Ma C J, Li G S, Zhang D L, *et al.* One step isolation and purification of liquiritigenin and isoliquiritigenin from *Glycyrrhiza uralensis* Risch. using high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1078(1/2): 188-192.
- [8] Fatope M O, Al-Burtomani S K S, Ochei J O, *et al.* Muscanone: a 3-O-(1'', 8'', 14''-trimethylhexadecanyl) naringenin from *Commiphora wightii* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(8): 1251-1255.
- [9] Zhao X B, Mei W L, Gong M F, *et al.* Antibacterial activity of the flavonoids from *Dalbergia odorifera* on *Ralstonia solanacearum* [J]. *Molecules*, 2011, 16(12): 9775-9782.
- [10] Yu D H, Bao Y M, Wei C L, *et al.* Studies of chemical constituents and their antioxidant activities from *Astragalus mongholicus* Bunge [J]. *Biomed Environ Sci*, 2005, 18(5): 297-301.
- [11] 刘 勤, 刘永隆. 黄甘草化学成分的研究 [J]. *药学学报*, 1989, 24(7): 525-531.
- [12] Lyu H N, Kwak H Y, Lee D Y, *et al.* Isolation of flavonoids from processed Aconiti tuber [J]. *J Appl Biol Chem*, 2008, 51(4): 165-168.
- [13] Flamini G. Flavonoids and other compounds from the aerial parts of *Viola etrusca* [J]. *Chem Biodivers*, 2007, 4(2): 139-144.
- [14] Montoro P, Maldini M, Russo M, *et al.* Metabolic profiling of roots of liquorice (*Glycyrrhiza glabra*) from different geographical areas by ESI/MS/MS and determination of major metabolites by LC-ESI/MS and LC-ESI/MS/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2011, 54(3): 535-544.