

甘草地上部分化学成分研究

周彪, 万传星*

塔里木大学生命科学学院 新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室, 新疆 阿拉尔 843300

摘要: 目的 研究甘草 *Glycyrrhiza uralensis* 地上部分的化学成分。方法 通过硅胶、凝胶等柱色谱及高效液相色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和核磁数据对化合物进行结构鉴定。结果 从甘草地上部分乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 (2*S*)-3'-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-4',5,7-trihydroxy-dihydroflavanone (1)、乔松素 (2)、sigmoidin B (3)、licoflavanone (4)、6-异戊烯基柚皮素 (5)、短叶松素 (6)、高良姜素 (7)、染料木素 (8)、红车轴草素 (9)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷 (10)、芦丁 (11)、 α,α' -dihydro-3,5,3'-trihydroxy-4'-methoxy-5'-isopentenyl-stilbene (12)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为羟甘草黄烷酮; 化合物 3、6、7 和 9 是首次从甘草属植物中分离得到。

关键词: 甘草; 羟甘草黄烷酮; 短叶松素; 高良姜素; 红车轴草素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)01-0021-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.01.004

Chemical constituents from aerial parts of *Glycyrrhiza uralensis*

ZHOU Biao, WAN Chuan-xing

Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin of Xinjiang Production & Construction Corps, College of Life Science, Tarim University, Alar 843300, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Glycyrrhiza uralensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and HPLC. The structures of the compounds were identified on the basis of chemical and spectral methods. **Results** Twelve compounds were isolated from the ethanol extract of the the aerial parts of *G. uralensis* and identified as (2*S*)-3'-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-4',5,7-trihydroxy-dihydroflavanone (1), pinocembrin (2), sigmoidin B (3), licoflavanone (4), 6-prenylnaringenin (5), pinobanksin (6), galangin (7), genistein (8), pratensein (9), kaempferol-3-*O*- β -*D*-rutoside (10), rutin (11), and α,α' -dihydro-3,5,3'-trihydroxy-4'-methoxy-5'-isopentenyl-stilbene (12). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named hydroxylicoflavanone, and compounds 3, 6, 7, and 9 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; hydroxylicoflavanone; pinobanksin; galangin; pratensein

甘草为豆科(Leguminosae)植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.、胀果甘草 *G. inflate* Bat. 或光果甘草 *G. glabra* L. 的干燥根及根茎, 甘草主要分布于新疆和内蒙古^[1]; 具有补脾益气、散热解毒、祛痰止咳、缓急止痛、调和诸药等众多功效^[2]。现代药理学研究表明, 甘草具有抗溃疡、抗炎^[3]、抗菌、抗氧化、抗病毒、抗癌、抗抑郁、保肝^[4]、祛痰和增强免疫力等多种药理活性^[5]。甘草主要活性成分是三萜皂苷和黄酮类化合物^[6-7], 而国内外对于甘草地上部分的化学成分报道较少。本实验从甘草地上部

分 90%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 (2*S*)-3'-(2-hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-4',5,7-trihydroxydihydroflavanone (1)、乔松素 (pinocembrin, 2)、sigmoidin B (3)、licoflavanone (4)、6-异戊烯基柚皮素 (6-prenylnaringenin, 5)、短叶松素 (pinobanksin, 6)、高良姜素 (galangin, 7)、染料木素 (genistein, 8)、红车轴草素 (pratensein, 9)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-rutoside, 10)、芦丁 (rutin, 11)、 α,α' -dihydro-3,5,3'-trihydroxy-4'-methoxy-5'-isopentenyl-stilbene

收稿日期: 2015-10-30

基金项目: 兵团高新技术攻关项目 (2006GJS19)

作者简介: 周彪, 男, 江西九江人, 硕士, 主要从事天然产物及海洋药物研究。E-mail: zhoubiaotd@sina.com

*通信作者 万传星, 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物的农用及医用研究。Tel: (0997)4681612 E-mail: wanchuanxing@163.com

(12)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为羟甘草黄烷酮。化合物 **3**、**6**、**7** 和 **9** 是首次从甘草属植物中分离得到。

1 仪器与材料

旋转蒸发仪 (Eyela 公司), 低温循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司), CD 测定仪, JASCOJ-815 旋光测定仪, 液相色谱仪 (Waters 公司), TU-1810 型紫外可见分光光度仪 (北京普析通用仪器有限责任公司), 中压液相色谱仪 (Brucker 公司), 400 MHz 和 600 MHz 核磁共振仪 (Varian 公司)。Micromass Auto specultima ETOF 型质谱仪; Aglient 1100 Series LC-MSD-Trap-SL 型质谱仪。Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品, 所有试剂均为分析纯, 购自天津市福晨化学试剂厂。

实验材料于 2014 年 5 月采于新疆阿拉尔市塔里木大学一号教学楼前, 经塔里木大学植物科学学院黄文娟副教授鉴定为甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.。标本 (20140601) 现存于塔里木大学生物研发中心 320 室。

2 提取与分离

甘草地上部分 13.5 kg, 自然风干切成数小段, 后用 90%乙醇室温条件下浸泡 7 d, 减压浓缩回收溶剂后得浸膏 552.7 g, 乙醇浸膏用等量硅胶拌样后经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇溶剂系统 (100:1、10:1、1:1、1:10、0:1) 梯度洗脱, 按极性大小分为 UA (36.8 g)、UB (74.4 g)、UC (134.6 g)、UD (77.2 g) 和 UE (83.1 g)。

组分 UB 经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 按极性大小分为 UBa (36.8 g)、UBb (74.4 g)、UBc (134.6 g) 和 UBd (77.2 g)。组分 UBb 经过制备液相分离得到化合物 **1** (5.7 mg)、**2** (192.8 mg)、**3** (45.4 mg) 和 **4** (21.8 mg), 组分 UBc 经硅胶柱 (石油醚-丙酮 2:1) 及制备液相 (40%~70%甲醇) 得化合物 **6** (3.2 mg)、**7** (2.4 mg) 和 **9** (16.3 mg)。

组分 UC 经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (10:1→1:1) 梯度洗脱, 按极性大小分为 4 个组分 UCa (0.3 g)、UCb (3.7 g)、UCc (7.1 g) 和 UCd (56.5 g)。UCa 经过凝聚柱 (LH-20) 分离得到化合物 **5** (33.0 mg)。组分 UCc 再次过制备液相 (40%~60%甲醇) 分离得到化合物 **8** (10.4 mg) 和 **12** (111.5 mg)。

组分 UD 经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (1:1→

1:10) 梯度洗脱, 按极性大小分为 4 个组分 UDa (18.4 g)、UDb (25.7 g)、UDc (11.3 g) 和 UDe (8.6 g)。UDb 经过凝聚柱 (LH-20) 分离得到化合物 **13** (731.0 mg)。UDa 再次过制备液相 (40%~60%甲醇) 分离得到化合物 **10** (27.1 mg) 和 **11** (3.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, HR-TOF-MS m/z : 355.119 0 $[M-H]^-$ ($C_{20}H_{19}O_6$, 计算值 355.118 2), 提示其相对分子质量为 356。CD 谱 (MeOH): $\Delta\epsilon_{283\text{ nm}} -3.2$, $\Delta\epsilon_{333\text{ nm}} +0.6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (表 1) 中显示有 3 个双重峰 δ 5.44 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz), 3.19 (1H, dd, $J = 17.0, 13.0$ Hz) 和 2.72 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz), 提示是 1 个二氢黄酮的特征吸收峰; 另外, 对芳香区光谱进行

表 1 化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (400/100 MHz, CD_3COCD_3)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound **1** (400/100 MHz, CD_3COCD_3)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
2	80.1	5.44 (dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz)
3	43.6	3.19 (dd, $J = 17.0, 13.0$ Hz) 2.72 (dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz)
4	197.3	
5	165.3	
6	96.8	5.96 (d, $J = 2.0$ Hz)
7	164.5	
8	95.9	5.96 (d, $J = 2.0$ Hz)
9	167.3	
10	103.2	
1'	130.8	
2'	131.0	7.32 (d, $J = 2.0$ Hz)
3'	127.2	
4'	157.4	
5'	117.0	6.87 (d, $J = 8.4$ Hz)
6'	127.2	7.27 (dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz)
1''	38.9	2.90 (d, $J = 7.2$ Hz)
2''	77.0	4.41 (d, $J = 7.2$ Hz)
3''	148.5	
4''	110.7	4.78 (s) 4.97 (s)
5''	18.3	1.80 (s)
5-OH		12.19 (s)
7-OH		9.60 (brs)
4'-OH		9.01 (brs)

分析可以确定其芳香质子的取代形式,在 A 环上,有 1 个间位耦合的吸收峰 δ_{H} 5.96 (2H, d, $J = 2.0$ Hz),提示是 A 环上 1,2,3,5 取代;而在 B 环上有 1 个 ABX 系统信号 δ 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.27 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz),提示 B 环上 1',3',4'取代。另外, $^1\text{H-NMR}$ 谱还显示有 2 个亚甲基质子 δ_{H} 2.90 (2H, m), 1 个次甲基质子 δ_{H} 4.41 (1H, t, $J = 6.0$ Hz), 和 H-4'' 的 2 个单峰 4.78 (1H, s), 4.97 (1H, s)。这些信号与文献比对提示有 2-hydroxy-3-methyl-but-3-enyl 基^[8]存在。加之在 HMBC 谱(图 1)中显示 H-1'' [δ_{H} 2.90 (2H, d, $J = 7.2$ Hz)] 与 C-2' (δ_{C} 131.0) 和 C-4' (δ_{C} 157.4) 相关,说明 2-hydroxy-3-methyl-but-3-enyl 基的取代位置是在 C-3'。通过 $^1\text{H-NMR}$ 中的 2 号位质子的 $J = 13.0, 3.0$ Hz, 说明 2 号位质子处于直立键;此外,在 CD 谱中 283 nm 为负效应, 333 nm 为正效应,确定 C-2 的绝对构型为 *S* 构型。综上所述,鉴定化合物 1 的结构为 (2*S*)-3'-(2-hydroxy-3-methylbut-3-eny)-4',5,7-trihydroxy-dihydroflavanone, 为 1 个新化合物,命名为羟甘草黄烷酮。

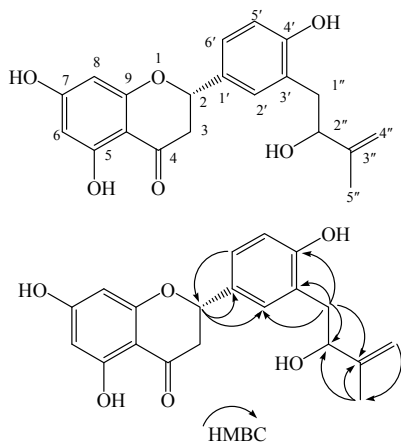


图 1 化合物 1 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.17 (1H, brs, 5-OH), 9.59 (1H, brs, 7-OH), 7.57~7.58 (2H, m, H-2', 6'), 7.38~7.48 (3H, m, H-3'~5'), 6.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.58 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 3.18 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-3a), 2.80 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 196.8 (C-4), 166.4 (C-7), 164.1 (C-5), 163.3 (C-9), 140.0 (C-1'), 129.5 (C-3', 5'), 129.4 (C-4'), 127.3 (C-2', 6'), 103.2 (C-10), 97.0 (C-8), 95.9

(C-6), 79.9 (C-2), 43.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 2 为乔松素。

化合物 3: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.17 (1H, brs, 5-OH), 6.91 (1H, s, H-2'), 6.80 (1H, s, H-5'), 5.95 (2H, s, H-6, 8), 5.35 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 5.34 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.35 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.11 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-3a), 2.71 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b), 1.71 (6H, s, H-4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 196.3 (C-4), 166.4 (C-7), 164.3 (C-5), 163.4 (C-9), 144.4 (C-5'), 143.4 (C-4'), 131.6 (C-3''), 129.7 (C-1'), 128.2 (C-3'), 122.6 (C-2''), 119.1 (C-2'), 111.2 (C-6'), 102.3 (C-10), 95.9 (C-6), 95.0 (C-8), 79.2 (C-2), 42.6 (C-3), 28.2 (C-1''), 25.0 (C-4''), 17.0 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 3 为 sigmoidin B。

化合物 4: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.19 (1H, brs, 5-OH), 7.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 5.95 (2H, s, H-6, 8), 5.42 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 5.36 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.35 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.18 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-3a), 2.71 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b), 1.71 (6H, s, H-4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.3 (C-4), 167.3 (C-7), 165.3 (C-5), 164.4 (C-9), 156.2 (C-4'), 132.7 (C-3''), 130.8 (C-1'), 129.1 (C-2''), 129.0 (C-3'), 126.3 (C-2'), 123.5 (C-6'), 115.7 (C-5'), 103.2 (C-10), 96.8 (C-6), 95.8 (C-8), 80.1 (C-2), 43.5 (C-3), 29.1 (C-1''), 25.9 (C-4''), 17.9 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 4 为 licoflavanone。

化合物 5: 淡黄色固体。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.19 (1H, brs, 5-OH), 9.57 (1H, brs, 7-OH), 7.57 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 7.38~7.47 (3H, m, H-3'~5'), 6.05 (1H, s, H-6), 5.58 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 5.40 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.22 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.13 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-3a), 2.84 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3b), 1.62 (3H, s, H-5''), 1.61 (3H, s, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.0 (C-4), 164.8 (C-7), 162.3 (C-5), 161.8 (C-9), 140.2 (C-1'), 131.3 (C-3''), 129.5 (C-2', 6'), 129.4 (C-4'), 127.3 (C-3', 5'), 123.5 (C-2''), 109.2 (C-8), 103.2 (C-10), 95.4 (C-6), 79.9 (C-2), 43.8

(C-3), 25.9 (C-5''), 21.7 (C-1''), 17.8 (C-4'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 6-异戊烯基柚皮素。

化合物 **6**: 淡黄色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 11.71 (1H, brs, 5-OH), 7.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.19 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-2), 4.68 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 197.1 (C-4), 166.9 (C-7), 164.0 (C-5), 163.2 (C-9), 137.5 (C-1'), 128.8 (C-4'), 128.3 (C-3', 5'), 128.0 (C-2', 6'), 100.7 (C-10), 96.3 (C-6), 95.3 (C-8), 83.6 (C-2), 72.3 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为短叶松素。

化合物 **7**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.10 (1H, brs, 7-OH), 8.26 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 7.51~7.59 (3H, m, H-3'~5'), 6.58 (1H, s, H-6), 6.30 (1H, s, H-8), 2.84 (2H, s, 5, 3-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 176.1 (C-4), 164.4 (C-7), 161.4 (C-5), 157.2 (C-9), 145.3 (C-2), 137.1 (C-3), 131.1 (C-10), 130.1 (C-4'), 128.6 (C-2', 6'), 127.7 (C-3', 5'), 103.5 (C-1'), 98.4 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为高良姜素。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 13.03 (1H, brs, 5-OH), 8.16 (1H, brs, 7-OH), 7.46 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 7.45 (1H, s, H-2), 6.91 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, s, H-8), 6.29 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 181.7 (C-4), 165.0 (C-4'), 163.9 (C-7), 158.4 (C-9), 154.3 (C-2), 124.0 (C-1'), 123.1 (C-3), 116.0 (C-3'), 106.2 (C-10), 99.9 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为染料木素。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 13.06 (1H, brs, 5-OH), 8.22 (1H, brs, 7-OH), 7.82 (1H, s, H-2), 7.25 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.08 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 6.29 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 3.89 (1H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 181.6 (C-4), 163.9 (C-5), 159.0 (C-9), 154.6 (C-2), 148.0 (C-4'),

147.7 (C-3'), 124.1 (C-3), 123.4 (C-1'), 122.7 (C-6'), 115.7 (C-5'), 113.6 (C-2'), 99.9 (C-6), 94.5 (C-8), 56.3 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为红车轴草素。

化合物 **10**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 5.11 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1''), 4.50 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 178.0 (C-4), 164.6 (C-7), 161.6 (C-5), 160.1 (C-4'), 158.0 (C-9), 157.1 (C-2), 134.1 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 121.3 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 104.2 (C-1''), 103.1 (C-10), 101.0 (C-1'''), 98.5 (C-6), 93.4 (C-8), 76.7 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.2 (C-2''), 72.4 (C-4''), 70.8 (C-4''), 70.6 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 68.3 (C-5'''), 67.1 (C-6''), 16.5 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-3-*O*- β -D-芸香糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.08 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.09 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.51 (1H, d, $J = 0.9$ Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.9 (C-4), 164.6 (C-7), 161.5 (C-5), 157.9 (C-9), 157.0 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.4 (C-3'), 134.2 (C-3), 122.1 (C-6'), 121.6 (C-1'), 116.2 (C-5'), 114.6 (C-2'), 104.2 (C-10), 103.3 (C-1''), 101.0 (C-1'''), 98.5 (C-6), 93.4 (C-8), 76.7 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.3 (C-2''), 72.5 (C-4''), 70.8 (C-4''), 70.7 (C-2'''), 69.9 (C-3'''), 68.3 (C-5'''), 67.1 (C-6''), 16.5 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为芦丁。

化合物 **12**: 橘黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.03 (2H, s, 3', 5'-OH), 7.78 (1H, s, 3-OH), 6.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.22 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2', 6'), 6.19 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4'), 5.26 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8), 3.73 (3H, brs, 4'-OCH₃), 3.28 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 2.71 (4H, brs, H- α, β), 1.72 (3H, s, H-11), 1.71 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 159.3 (C-3'), 150.6 (C-3), 145.1 (C-1'), 144.8 (C-4), 138.7 (C-1), 135.5 (C-5), 132.1 (C-9), 124.4 (C-8), 121.3 (C-6), 115.0 (C-2), 107.7 (C-2'), 101.1 (C-4'), 60.7

(-OCH₃), 38.6 (C-β), 37.9 (C-α), 29.1 (C-7), 25.9 (C-11), 17.9 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **12** 为 α,α'-dihydro-3,5,3'-trihydroxy-4'-methoxy-5'-isopentenyl-stilbene。

参考文献

- [1] 刘洋洋, 刘春生, 曾斌芳, 等. 甘草种质资源研究进展 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3593-3598.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] 张明发, 沈雅琴. 甘草及其活性成分抗炎与抗炎机制的研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(4): 261-268.
- [4] 张明发, 沈雅琴. 甘草及其有效成分抗脂肪肝和抗肥胖的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2015, 38(4): 439-447.
- [5] Marjan N A, Hossein H. Review of pharmacological effects of *Glycyrrhiza* sp. and its bioactive compounds [J]. *Phytother Res*, 2008, 22(6): 709-724.
- [6] Wei S, Si L L, Ji S, *et al.* Uralsaponins M-Y, Antiviral triterpenoid saponins from the roots of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(7): 1632-1643.
- [7] Zhou B, Wan C X. Phenolic constituents from the aerial parts of *Glycyrrhiza inflata* and their antibacterial activities [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(3): 256-261.
- [8] Long C, Derek T N, MinKyun N, *et al.* Isoprenylated flavonoids from the stem bark of *Erythrina abyssinica* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(6): 1039-1042.
- [9] Daniela M B, Concetta R, Giuseppe R. New dihydrostilbene derivatives from the leaves of *Glycyrrhiza glabra* and evaluation of their antioxidant activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(4): 477-480.
- [10] Augustin E N, Kouam J, Voufo W T, *et al.* Further flavonoids from *Erythrin* species [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 1305-1311.
- [11] Han M S, Lee I K, Kim Y S, *et al.* Flavonoids from propolis inhibit DNA single strand breakage by the fenton reaction [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2010, 53(4): 512-515.
- [12] Rajibul A L, Ismail S, Nayan R, *et al.* Antioxidant activity of Indian propolis and its chemical constituents [J]. *Food Chem*, 2010, 122(1): 233-237.
- [13] 王青, 苗文娟, 向诚, 等. 乌拉尔甘草中黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 31-36.
- [14] Ma X Q, Zheng C J, Zhang Y, *et al.* Antiosteoporotic flavonoids from *Podocarpium podocarpum* [J]. *Phytochem Lett*, 2013, 6(1): 118-122.
- [15] 付伟, 雷永芳, 周道年, 等. 中日金星蕨黄酮类成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(3): 166-168.
- [16] Wei X H, Yang S J, Liang N, *et al.* Chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston [J]. *Molecules*, 2013, 18(1): 1325-1336.