

• 化学成分 •

光果甘草根中黄酮类化学成分研究

杜琳¹, 常波¹, 张琦¹, 杨帆¹, 杜伟^{2*}

1. 成都师范学院化学与生命科学学院, 四川 成都 611130

2. 郑州大学第一附属医院 神经外科, 河南 郑州 450052

摘要: 目的 研究光果甘草 *Glycyrrhiza glabra* 根中的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及半制备 HPLC 进行分离纯化, 通过理化性质及现代波谱技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从光果甘草醋酸乙酯部位分离得到 10 个异黄酮类化合物, 分别鉴定为光甘草素 T (1)、光甘草定 (2)、glyasperin C (3)、甘草西定 (4)、异甘草黄酮醇 (5)、甘草异黄酮 A (6)、甘草异黄酮 B (7)、半甘草异黄酮 B (8)、芒柄花素 (9)、甘草素 (10)。结论 化合物 1 为新的异黄酮类化合物, 化合物 3~6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 光果甘草; 异黄酮; 光甘草素 T; 甘草西定; 异甘草黄酮醇; 甘草异黄酮 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)20-4780-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.20.011

Chemical constituents of flavonoids from roots of *Glycyrrhiza glabra*DU Lin¹, CHANG Bo¹, ZHANG Qi¹, YANG Fan¹, DU Wei²

1. College of Chemistry and Life Science, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China

2. Department of Neurosurgery, The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Glycyrrhiza glabra*. **Methods** Compounds were separated and purified by silica gel and preparative HPLC. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses.

Results Ten isoflavanes were isolated and identified as glabrene T (1), glabridin (2), glyasperin C (3), licoricidin (4), isolicoflavonol (5), licoisoflavone A (6), licoisoflavone B (7), semilicoisoflavone B (8), formononetin (9), and liquiritigenin (10), respectively.

Conclusion Compound 1 is a new isoflavane. Compounds 3—6 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Glycyrrhiza glabra* L.; isoflavanes; glabrene T; licoricidin; isolicoflavonol; licoisoflavone A

光果甘草 *Glycyrrhiza glabra* L. 为豆科甘草属植物,《中国药典》2015 年版甘草项下收载的品种^[1], 是中国大宗药材之一。甘草作为传统中药, 具有补脾益气、清热解毒、祛痰止咳、缓急止痛、调和诸药等作用; 用于脾胃虚弱, 倦怠乏力, 心悸气短, 咳嗽痰多, 脘腹、四肢挛急疼痛, 痈肿疮毒, 缓解药物毒性、烈性^[2-4]。国内外研究表明, 甘草属植物中主要含有甘草酸系列的三萜皂苷以及结构类型多样的黄酮类化合物, 其中分离得到的黄酮类化合物已达到 300 多种^[5-6], 为进一步明确其物质基础, 寻找活性成分, 本实验采用多种色谱分离技术, 对光果甘草根的醋酸乙酯部位进行了系统研究, 从中分

离得到了 10 个异黄酮类型化合物, 分别鉴定为光甘草素 T (glabrene T, 1)、光甘草定 (glabridin, 2)、glyasperin C (3)、甘草西定 (licoricidin, 4)、异甘草黄酮醇 (isolicoflavonol, 5)、甘草异黄酮 A (licoisoflavone A, 6)、甘草异黄酮 B (licoisoflavone B, 7)、半甘草异黄酮 B (semilicoisoflavone B, 8)、芒柄花素 (formononetin, 9)、甘草素 (liquiritigenin, 10)。化合物 1 为新的异黄酮类化合物, 化合物 3~6 首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

AB SCIEX Triple TOF 5600⁺型高分辨质谱仪、Bruker AV 600 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标)、

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 四川省科技厅应用基础研究 (面上) 项目 (2017JY0192)

作者简介: 杜琳 (1981—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为绿色化学。Tel: 13880059574 E-mail: 517393653@qq.com

*通信作者 杜伟 Tel: 13838551334 E-mail: duwei@zzu.edu.cn

中压制备色谱仪 (MPLC) FS-9200T (天津博纳艾杰尔科技有限公司), 检测波长为 210 nm; 半制备型高效液相色谱仪 Waters 2545、2487 检测器 (美国 Waters 公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 乙腈、甲醇 (色谱纯), 其余试剂为国产分析纯。

实验所用光果甘草药材于 2017 年 5 月购自新疆, 经中国科学院成都生物研究所赵佐成研究员鉴定为光果甘草 *Glycyrrhiza glabra* L. 的干燥根, 标本 (CN20170502) 保存于成都师范学院化学与生命科学学院标本室。

2 提取与分离

光果甘草干燥根 5 kg, 粉碎成粗粉, 加 8 倍量 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次提取 2 h, 滤过后合并滤液, 减压浓缩得浸膏 1.12 kg。浸膏用热水分散后, 用醋酸乙酯萃取 3 次, 减压回收溶剂, 得醋酸乙酯萃取部位 125 g。取 120 g 浸膏, 硅胶拌样, 湿法装柱, 干法上样, 进行硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (6:1→2:1) 溶剂系统梯度洗脱。通过薄层色谱合并相同部分, 得到 6 个部分 F1~6, 再经过常压反相柱色谱以及半制备高效液相色谱分离, 半制备液相条件: 流动相甲醇-0.2%磷酸水 (65:35→75:25), 检测波长 237 nm, 体积流量 15 mL/min, 得到化合物 1 (16 mg)、2 (45 mg)、3 (12 mg)、4 (20 mg)、5 (26 mg)、6 (23 mg)、7 (17 mg)、8 (25 mg)、9 (32 mg)、10 (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, 易溶于甲醇、乙醇、乙腈等, 不溶于水; mp 201~203 °C; $[\alpha]_D^{20}$ -181.6° (c 0.33, MeOH), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 340, 2 947, 1 702, 1 604, 1 584, 1 513, 1 450, 1 167, 832, 表明该化合物具有羟基和苯环结构单元; ESI-MS m/z : 355 [M-H]⁻, 357 [M+H]⁺, 显示该化合物的相对分子质量为 356; HR-ESI-MS m/z : 357.224 3 [M+H]⁺ (计算值 357.224 0), 结合 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) 谱 (表 1), 推测其分子式为 C₂₁H₂₄O₅。在 ¹H-NMR 中, δ 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.34 (1H, d, J = 2.4 Hz), 6.19 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz), 根据相关的偶合常数, 说明该化合物具有 ABX 系统苯环结构单元; δ 3.66 (3H, s) 是甲氧基氢信号, 提示该结构有 1 个甲氧基; δ 1.25, 1.26 (各 3H, s) 是甲基信号。由 HSQC 对化合物碳氢信号进行全归属, 低场部分提示有 2 个苯环: δ 157.2,

156.7, 156.2, 153.9, 153.3, 127.9, 118.2, 108.2, 107.0, 106.7, 102.9, 99.8; 1 个季碳信号: δ 74.1, 4 个仲碳信号: δ 69.6, 32.3, 25.5, 17.0, 以及 3 个甲基信号: δ 59.6, 26.9, 25.5。由 HMBC 对化合物的连接顺序进行确定 (图 1): δ_{H} 3.18 (1H, m, H-3) 与 δ_{C} 69.6 (C-2), 25.6 (C-4), 118.2 (C-1') 相关; δ_{H} 5.96 (1H, s, H-8)

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) 波谱数据

Table 1 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) and ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) data of compound 1

碳位	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
2	4.11 (1H, d, J = 8.8 Hz) 3.87 (1H, t, J = 10.2 Hz)	69.6 (t)
3	3.18 (1H, m)	31.1 (d)
4	2.76 (2H, m)	25.5 (d)
5		108.2 (s)
6		156.7 (s)
7		107.0 (s)
8		153.3 (s)
9	5.96 (1H, s)	99.8 (d)
10		153.9 (s)
1'		118.2 (s)
2'		156.2 (s)
3'	6.34 (1H, d, J = 2.4 Hz)	103.0 (d)
4'		157.2 (s)
5'	6.19 (1H, dd, J = 8.3, 2.2 Hz)	106.7 (d)
6'	6.88 (1H, d, J = 8.3 Hz)	127.9 (d)
1''	2.60 (2H, t, J = 6.6 Hz)	17.0 (t)
2''	1.70 (2H, t, J = 6.6 Hz)	32.3 (t)
3''		74.1 (s)
4''	1.25 (3H, s)	26.9 (q)
5''	1.26 (3H, s)	26.7 (q)
OCH ₃	3.66 (3H, s)	59.6 (q)
2'-OH	9.35 (1H, s)	
4'-OH	9.10 (1H, s)	

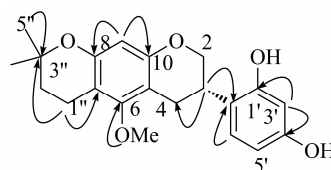


图 1 化合物 1 主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

与 δ_{C} 153.3 (C-7), 153.9 (C-9), 108.2 (C-10) 相关; δ_{H} 2.61 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1') 与 δ_{C} 107.1 (C-6), 32.3 (C-2') 具有相关性; δ_{H} 1.25 (3H, s, H-4') 与 δ_{C} 74.1 (C-3'), 32.3 (C-2') 相关。在确定 3 位构型方面, 结合该化合物的核磁数据与文献进行对比分析^[7-8], 并通过 CD 谱进行最终确认 (图 2), 该化合物与文献报道 (3*S*)-glycyurarin A 的 CD 谱基本一致^[7], 推断 3 位为 *S* 构型。综上所述, 该化合物结构为 4-[(3*S*)-(5-methoxy-8,8-dimethyl-3,4,7,8-tetrahydro-2*H*,6*H*-pyrano [3,2-*g*] chromen-3-yl)] benzene-1,3-diol, 经 Scifinder 系统查询, 未见该结构的相关报道, 命名为光甘草素 T。

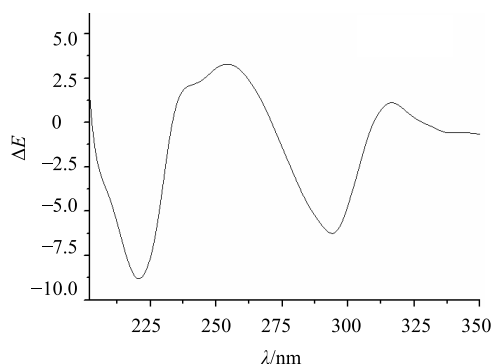


图 2 化合物 1 的 CD 谱

Fig. 2 CD spectrum of compound 1

化合物 2: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, AlCl_3 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 325 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 347 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.86 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-2), 4.12 (1H, m, H-2), 3.33 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 11.2$, 15.6 Hz, H-4), 2.70 (1H, brdd, $J = 15.6$, 3.6 Hz, H-4), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.35 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.28 (1H, dd, $J = 2.4$, 8.4 Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.55 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1''), 5.63 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2''), 1.35 (3H, s, H-4''), 1.34 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 69.5 (C-2), 30.1 (C-3), 31.0 (C-4), 128.4 (C-5), 108.8 (C-6), 156.7 (C-7), 107.4 (C-8), 152.1 (C-9), 112.7 (C-10), 118.8 (C-1'), 150.4 (C-2'), 102.6 (C-3'), 154.5 (C-4'), 108.0 (C-5'), 126.9 (C-6'), 117.2 (C-1''), 130.1 (C-2''), 75.3 (C-3''), 27.4 (C-4''), 27.3 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 2 为光甘草定。

化合物 3: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, AlCl_3 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 379 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.11 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-2a), 3.88 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2b), 3.21 (1H, m, H-3), 3.15 (1H, m, H-4), 2.72 (1H, m, H-4), 6.11 (1H, s, H-8), 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.19 (1H, dd, $J = 8.4$, 2.4 Hz, H-5'), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 3.40 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 5.14 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2''), 1.70 (3H, s, H-4''), 1.62 (3H, s, H-5''), 3.58 (3H, s, 5- OCH_3), 9.37 (1H, s, 2'-OH), 9.28 (1H, s, 7-OH), 9.11 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 69.5 (C-2), 30.7 (C-3), 25.6 (C-4), 156.8 (C-5), 113.2 (C-6), 154.5 (C-7), 98.8 (C-8), 152.9 (C-9), 106.7 (C-10), 118.1 (C-1'), 155.5 (C-2'), 102.6 (C-3'), 156.9 (C-4'), 106.4 (C-5'), 127.5 (C-6'), 22.3 (C-1''), 124.3 (C-2''), 129.3 (C-3''), 17.7 (C-4''), 25.6 (C-5''), 60.1 (5- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 3 为 glyasperin C。

化合物 4: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, AlCl_3 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 425 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 447 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.84 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-2), 4.10 (1H, brd, $J = 10.0$ Hz, H-2), 3.28 (1H, m, H-3), 2.76 (1H, dd, $J = 4.0$, 16.0 Hz, H-4), 2.62 (1H, dd, $J = 10.8$, 16.0 Hz, H-4), 6.08 (1H, s, H-8), 6.33 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 3.13 (1H, m, H-1''), 5.15 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2''), 1.68 (1H, s, H-4''), 1.66 (1H, s, H-5''), 3.26 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'''), 5.17 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2'''), 1.70 (3H, s, H-4'''), 1.62 (3H, s, H-5'''), 3.62 (3H, s, 5- OCH_3), 9.15 (1H, s, 2'-OH), 9.03 (1H, s, 4'-OH), 8.15 (1H, s, 8-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 68.9 (C-2), 30.2 (C-3), 26.3 (C-4), 156.4 (C-5), 106.6 (C-6), 154.5 (C-7), 98.5 (C-8), 152.6 (C-9), 113.0 (C-10), 119.8 (C-1'), 152.9 (C-2'), 115.9 (C-3'), 154.2 (C-4'), 107.0 (C-5'), 123.9 (C-6'), 22.3 (C-1''), 123.8 (C-2''), 129.2 (C-3''), 17.6 (C-4''), 25.5 (C-5''), 22.3 (C-1'''), 124.2 (C-2'''), 129.5 (C-3'''), 17.9 (C-4'''), 25.3 (C-5''')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 4 为甘草西定。

化合物 5: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, AlCl_3 反应呈阳性。ESI-MS m/z :

355 $[M+H]^+$, 377 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.20 (1H, s, H-2), 6.20 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.32 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4'), 6.65 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 3.13 (1H, m, H-1''), 1.33 (3H, s, H-4''), 1.33 (3H, s, H-5''), 9.20 (1H, s, 3-OH), 9.13 (1H, s, 7-OH), 8.20 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.5 (C-2), 135.4 (C-3), 176.0 (C-4), 160.5 (C-5), 98.2 (C-6), 154.5 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.0 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.0 (C-2'), 127.6 (C-3'), 157.0 (C-4'), 115.0 (C-5'), 127.0 (C-6'), 21.2 (C-1''), 122.5 (C-2''), 132.0 (C-3''), 25.5 (C-4''), 17.6 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为异甘草黄酮醇。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, $AlCl_3$ 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 355 $[M+H]^+$, 377 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.05 (1H, s, H-2), 6.12 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 3.25 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-1''), 5.15 (1H, t, J = 9.6 Hz, H-3''), 1.60 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4''), 1.72 (3H, s, H-5''), 12.85 (1H, s, 5-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 8.84 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2), 121.2 (C-3), 180.4 (C-4), 161.5 (C-5), 99.5 (C-6), 165.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.9 (C-9), 104.7 (C-10), 110.1 (C-1'), 155.5 (C-2'), 115.6 (C-3'), 153.9 (C-4'), 106.4 (C-5'), 128.5 (C-6'), 22.4 (C-1''), 123.4 (C-2''), 129.5 (C-3''), 25.5 (C-4''), 17.6 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为甘草异黄酮 A。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, $AlCl_3$ 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 353 $[M+H]^+$, 375 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.15 (1H, s, H-2), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 5.65 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3''), 6.70 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4''), 1.32 (3H, s, H-5''), 1.35 (3H, s, H-6''), 12.85 (1H, s, 5-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 8.84 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.6 (C-2), 120.2 (C-3), 180.4 (C-4), 161.5 (C-5), 98.5 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.9 (C-9), 104.7

(C-10), 111.1 (C-1'), 151.5 (C-2'), 109.6 (C-3'), 153.9 (C-4'), 107.4 (C-5'), 131.5 (C-6'), 75.4 (C-2''), 128.5 (C-3''), 117.1 (C-4''), 27.6 (C-5''), 27.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为甘草异黄酮 B。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, $AlCl_3$ 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 353 $[M+H]^+$, 375 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.24 (1H, s, H-2), 6.17 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.28 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.90 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 5.75 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3''), 6.36 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4''), 1.32 (3H, s, H-5''), 1.35 (3H, s, H-6''), 12.85 (1H, s, 5-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 8.84 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.6 (C-2), 122.2 (C-3), 179.4 (C-4), 161.5 (C-5), 99.5 (C-6), 165.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.9 (C-9), 103.7 (C-10), 121.1 (C-1'), 117.5 (C-2'), 144.8 (C-3'), 153.9 (C-4'), 117.4 (C-5'), 139.5 (C-6'), 75.9 (C-2''), 131.5 (C-3''), 122.1 (C-4''), 27.6 (C-5''), 27.6 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为半甘草异黄酮 B。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, $AlCl_3$ 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 267 $[M-H]^-$, 269 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.31 (1H, s, H-2), 7.82 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.89 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.8 (C-2), 124.7 (C-3), 174.5 (C-4), 117.2 (C-5), 115.2 (C-6), 162.5 (C-7), 102.8 (C-8), 158.9 (C-9), 126.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 130.0 (C-2'), 112.6 (C-3'), 157.6 (C-4'), 113.4 (C-5'), 130.5 (C-6'), 55.2 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为芒柄花素。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 紫外灯 254 nm 下有暗斑, $AlCl_3$ 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 257 $[M+H]^+$, 279 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.34 (1H, t, J = 9.6 Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, J = 2.8, 12.0 Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, J = 2.8, 12.0 Hz, H-3b), 7.64 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.45 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.8 (C-2), 43.2 (C-3), 189.5 (C-4), 128.2 (C-5), 110.2 (C-6), 164.5

(C-7), 102.8 (C-8), 163.9 (C-9), 113.5 (C-10), 129.1 (C-1'), 128.8 (C-2'), 115.1 (C-3'), 157.6 (C-4'), 115.1 (C-5'), 18.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为甘草素。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 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.
- [3] Yang R, Wang L Q, Liu Y. Antitumor activities of widely-used Chinese herb-licorice [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(4): 274-281.
- [4] 王巧娥, 任虹, 曹学丽. 甘草研究开发与利用现状 [J]. 中国农学通报, 2011, 27(4): 290-295.
- [5] Zhang Q Y, Ye M. Chemical analysis of the Chinese herbal medicine Gan-Cao (licorice) [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(11): 1954-1969.
- [6] Li W, Asada Y, Yoshikawa T. Flavonoid constituents from *Glycyrrhiza glabra* hairy root cultures [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(5): 447-456.
- [7] Ji S, Li Z W, Song W, *et al.* Bioactive constituents of *Glycyrrhiza uralensis* (Licorice): Discovery of the effective components of a traditional herbal medicine [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(2): 281-292.
- [8] Zeng L, Fukai T, Nomura T, *et al.* Five new isoprenoid-substituted flavonoids, glyasperins F, G, H, I, and J from the roots of *Glycyrrhiza aspera* [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(9): 1813-1828.
- [9] Ji W H, Gao Q S, Lin Y L, *et al.* Total synthesis of (±)-glabridin [J]. *Syn Comm*, 2014, 44(4): 540-546.
- [10] Ryu Y B, Kim J H, Park S J, *et al.* Inhibition of neuraminidase activity by polyphenol compounds isolated from the roots of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2010, 20(3): 971-974.
- [11] Fukai T, Toyono M, Nomura T. On the structure of licoricidin [J]. *Heterocycles*, 1988, 27(10): 2309-2313.
- [12] 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.
- [13] Lee Y S, Kim S H, Jung S H, *et al.* Aldose reductase inhibitory compounds from *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Bio Pharm Bull*, 2010, 33(5): 917-921.
- [14] Saitoh, Noguchi H, Shibata S. A new isoflavone and the corresponding isoflavanone of licorice root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(1): 144-147.
- [15] 张聿梅, 许旭泉, 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.
- [16] 朱大元, 宋国强, 蒋福祥. 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.