

丽江黄芩根化学成分的研究

林玉萍^{1,2}, 付胜男², 王蒙蒙², 李欣坪², 乔雪², 华燕^{1*}

(1. 西南林业大学, 西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室, 云南 昆明 650224; 2. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500)

摘要: **目的** 研究丽江黄芩 *Scutellaria likiangensis* Diels 根的化学成分。**方法** 丽江黄芩根 90% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20、重结晶等进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为汉黄芩素 (1)、黄芩素 (2)、黄芩苷 (3)、白杨素 (4)、白杨素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (5)、白杨素-6-*C*- α -L-吡喃阿拉伯糖基-8-*C*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、千层纸素 A (7)、千层纸素 A-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (8)、刼黄芩素 II (9)、刼黄芩素 II-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (10)、芹菜素-6-*C*- β -D-吡喃木糖基-8-*C*- β -D-吡喃半乳糖苷 (11)、正丁基-*O*- β -D-吡喃果糖苷 (12)、邻苯二甲酸二正戊酯 (13)。**结论** 化合物 3、5~6、8、10~13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 丽江黄芩; 根; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2021)09-2399-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.09.022

Chemical constituents from the roots of *Scutellaria likiangensis*

LIN Yu-ping^{1,2}, FU Sheng-nan², WANG Meng-meng², LI Xin-ping², QIAO Xue², HUA Yan^{1*}

(1. Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Southwest Mountains of China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. School of Chinese Materia Medica, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from the roots of *Scutellaria likiangensis* Diels. **METHODS** The 90% ethanol extract from the roots of *S. likiangensis* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, and recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Thirteen compounds were isolated and identified as wogonin (1), baicalein (2), baicalin (3), chrysin (4), chrysin-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (5), chrysin-6-*C*- α -L-arabinopyranosyl-8-*C*- β -D-glucopyranoside (6), oroxylin A (7), oroxylin A-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (8), tenaxin II (9), tenaxin II-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (10), apigenin-6-*C*- β -D-xylopyranosyl-8-*C*- β -D-galactopyranoside (11), *n*-butyl-*O*- β -D-fructoside (12), *n*-dipentyl phthalate (13). **CONCLUSION** Compounds 3, 5-6, 8, 10-13 are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Scutellaria likiangensis* Diels; roots; chemical constituents; isolation and identification

丽江黄芩 *Scutellaria likiangensis* Diels 为唇形科黄芩属植物, 生于海拔 2 500~3 100 m 的山地干燥灌丛或草坡上, 主产于云南西北部, 在当地常以黄芩地方品种进行使用, 具有清热、消炎、解毒等功效^[1-3], 可用于热病发热、咳嗽、痢疾、吐血等症, 其用药历史悠久, 但关于化学成分和药理活性

的研究不够深入。刘美兰等^[4]从丽江黄芩中分离得到 6 个黄酮类化合物; 刁红梅等^[5]发现丽江黄芩与正品黄芩的化学成分具有一定差异, 并且抗菌活性优于后者。本实验对丽江黄芩根部 95% 乙醇提取物的化学成分进行研究, 利用多种色谱学手段进行分离, 波谱学方法进行结构鉴定, 从中分离鉴定

收稿日期: 2020-12-28

基金项目: 云南省科学技术厅-云南中医学院应用基础研究联合专项 [2017FF117 (-022)]

作者简介: 林玉萍 (1975—), 女, 博士生, 从事中药活性成分研究。Tel: 13529273362, E-mail: 11217005@qq.com

* 通信作者: 华燕 (1969—), 女, 博士, 教授, 从事中药活性成分研究。Tel: 13888668877, E-mail: 1026535163@qq.com

了 13 个化合物, 其中 **3**、**5~6**、**8**、**10~13** 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

AV-400MHz 型超导核磁共振谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Mat-95 质谱仪 (美国 Finnigan 公司); 显微熔点仪 (温度未校正) (日本 Yanaco 公司); 柱层析硅胶 (200~300、300~400 目)、薄层层析硅胶 H (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 柱 (瑞典 Pharmacia 公司); 氘代试剂 (美国 CIL 公司)。所用试剂为分析纯 (中国天津市化学试剂一厂) 或工业纯 (云南滇滇药业)。

丽江黄芩于 2018 年采自云南省丽江市, 经云南中医药大学张洁副教授鉴定为唇形科植物丽江黄芩 *Scutellaria likiangensis* Diels 的根。

2 提取与分离

取丽江黄芩根的粗粉 0.75 kg, 以 8 倍量 90% 乙醇加热回流提取 4 次, 回收溶剂得醇提浸膏 (178.9 g), 加入适量水混悬至悬浮液, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并 3 次萃取液, 回收溶剂, 得浸膏 43.5 g, 记为 Fr. A; 剩余水溶液继续用正丁醇萃取 3 次, 合并 3 次萃取液, 回收溶剂, 得浸膏 66.8 g, 记为 Fr. B。

Fr. A 组分经硅胶柱, 以石油醚、石油醚-乙酸乙酯 (100:1~5:1)、三氯甲烷-甲醇 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检查合并划分为 9 个流分 A-1~A-9。A-5 流分经硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯 (40:1~5:1) 梯度洗脱得 8 个流分, 流分 3 经硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯 (40:1) 洗脱纯化, 重结晶分离得化合物 **1** (18.7 mg); 流分 6 经硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯 (30:1) 洗脱纯化, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 丙酮洗脱分离得化合物 **7** (21.3 mg); 流分 8 经硅胶柱, 环己烷-乙酸乙酯 (20:1) 洗脱纯化, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 丙酮洗脱分离得化合物 **2** (18.5 mg)。A-8 流分经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (60:1~5:1) 梯度洗脱得 6 个流分, 流分 2 经硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯 (40:1) 洗脱纯化, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 三氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱分离得化合物 **12** (12.6 mg); 流分 4 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱纯化和重结晶, 分离得化合物 **3** (22.6 mg); 流分 6 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 三氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱分离得化合物 **8** (14.6 mg)。

Fr. B 组分经硅胶柱, 以三氯甲烷、三氯甲烷-甲醇 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检查合并划分为 9 个流分 B-1~B-9。B-2 流分经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (100:1~20:1) 梯度洗脱得 7 个流分, 流分 3 经硅胶柱三氯甲烷-甲醇 (15:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 丙酮洗脱分离得化合物 **13** (9.8 mg); 流分 5 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱纯化, 重结晶分离得化合物 **4** (16.1 mg)。B-6 流分经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (40:1~1:1) 梯度洗脱得 5 个流分, 流分 1 经硅胶柱三氯甲烷-甲醇 (15:1) 洗脱纯化, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 三氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱分离得化合物 **5** (13.8 mg); 流分 2 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (15:1) 洗脱纯化, 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 丙酮洗脱分离得化合物 **9** (15.2 mg); 流分 3 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱纯化, 重结晶分离得化合物 **10** (19.4 mg)。B-8 流分经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (50:1~10:1) 梯度洗脱得 9 个流分, 流分 4 经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (20:1) 洗脱纯化, 重结晶分离得化合物 **11** (10.3 mg); 流分 6 经 Sephadex LH-20 柱纯化三氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱, 再经硅胶柱, 三氯甲烷-甲醇 (5:1) 洗脱纯化和重结晶, 分离得化合物 **6** (8.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针状结晶 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 284.3 $[M]^+$, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 8.08 (2H, d, $J=6.5$ Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3'~5'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.32 (1H, s, H-6), 3.87 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.0 (C-2), 105.0 (C-3), 182.0 (C-4), 156.2 (C-5), 99.1 (C-6), 157.3 (C-7), 127.7 (C-8), 150.0 (C-9), 103.7 (C-10), 130.8 (C-1'), 126.2 (C-2', 6'), 129.2 (C-3', 5'), 132.0 (C-4'), 61.0 (8-OCH₃)。以上数据与文献 [6] 基本一致, 故鉴定为汉黄芩素。

化合物 **2**: 黄色结晶 (丙酮), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 270.2 $[M]^+$, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.92 (2H, m, H-2', 6'), 7.28 (3H, m, H-3'~5'), 7.20 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, s, H-8); ^{13}C -

NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 164.5 (C-2), 104.9 (C-3), 183.1 (C-4), 147.0 (C-5), 130.8 (C-6), 155.2 (C-7), 95.3 (C-8), 151.2 (C-9), 105.2 (C-10), 133.5 (C-1'), 127.3 (C-2', 6'), 129.6 (C-3', 5'), 133.0 (C-4')。以上数据与文献 [7] 基本一致, 故鉴定为黄芩素。

化合物 3: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 446.4 [M]⁺, 分子式 $C_{21}H_{18}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.07 (2H, m, H-2', 6'), 7.57 (3H, m, H-3' ~ 5'), 7.04 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, s, H-8), 5.23 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 4.04 ~ 3.18 (6H, m, H-2'' ~ 6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 163.5 (C-2), 108.2 (C-3), 183.8 (C-4), 152.3 (C-5), 130.8 (C-6), 155.5 (C-7), 95.0 (C-8), 153.0 (C-9), 103.7 (C-10), 132.6 (C-1'), 127.5 (C-2', 6'), 131.0 (C-3', 5'), 133.2 (C-4'), 100.8 (C-1''), 75.1 (C-2''), 77.3 (C-3''), 72.8 (C-4''), 77.6 (C-5''), 170.8 (C-6'')。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为黄芩苷。

化合物 4: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 254.2 [M]⁺, 分子式 $C_{15}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.85 (1H, s, 5-OH), 10.93 (1H, s, 7-OH), 8.05 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3' ~ 5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.77 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 105.7 (C-3), 182.2 (C-4), 161.7 (C-5), 99.4 (C-6), 164.8 (C-7), 94.6 (C-8), 158.0 (C-9), 104.4 (C-10), 131.2 (C-1'), 126.9 (C-2', 6'), 129.6 (C-3', 5'), 132.4 (C-4')。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为白杨素。

化合物 5: 白色针状结晶 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 430.4 [M]⁺, 分子式 $C_{21}H_{18}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.92 (2H, m, H-2', 6'), 7.48 (3H, m, H-3' ~ 5'), 7.05 (1H, s, H-3), 6.94 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 4.73 ~ 4.47 (4H, m, H-2'' ~ 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ :

164.3 (C-2), 110.1 (C-3), 183.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.2 (C-6), 163.6 (C-7), 94.7 (C-8), 156.1 (C-9), 106.5 (C-10), 133.2 (C-1'), 126.7 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5') 133.8 (C-4'), 101.8 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.9 (C-3''), 73.4 (C-4''), 78.1 (C-5''), 170.2 (C-6'')。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为白杨素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 6: 白色针状结晶 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 430.4 [M]⁺, 分子式 $C_{21}H_{18}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.52 (1H, s, 5-OH), 8.19 (2H, m, H-2', 6'), 7.62 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-4'), 7.57 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-3', 5'), 7.01 (1H, s, H-3), 4.78 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1'), 4.73 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-1''), 3.90 (1H, m, H-2'''), 3.86 (1H, m, H-2'', 4''), 3.78 (1H, m, H-6''), 3.67 (1H, m, H-5''), 3.56 (1H, m, H-6'''), 3.45 (1H, m, H-4'''), 3.31 (1H, m, H-3'''), 3.27 (1H, m, H-5'''), 3.12 (1H, m, H-3''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.5 (C-2), 104.8 (C-3), 182.4 (C-4), 157.1 (C-5), 108.3 (C-6), 161.2 (C-7), 105.3 (C-8), 155.2 (C-9), 104.0 (C-10), 131.0 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 126.9 (C-3', 5') 132.0 (C-4'), 74.1 (C-1''), 69.6 (C-2''), 72.8 (C-3''), 68.4 (C-4''), 70.1 (C-5''), 73.2 (C-1'''), 70.9 (C-2'''), 78.9 (C-3'''), 60.4 (C-4'''), 81.9 (C-5'''), 61.2 (C-6''')。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为白杨素-6-*C*- α -*L*-阿拉伯吡喃糖基-8-*C*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 7: 黄色粉末 (氯仿), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 284.3 [M]⁺, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.87 (2H, dd, J = 8.0, 1.7 Hz H-2', 6'), 7.52 (3H, m, H-3' ~ 5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.62 (1H, s, H-8), 4.03 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.4 (C-2), 106.2 (C-3), 183.3 (C-4), 153.5 (C-5), 132.1 (C-6), 155.4 (C-7), 93.7 (C-8), 152.3 (C-9), 105.5 (C-10), 130.6 (C-1'), 126.5 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 131.6 (C-4'), 61.1 (6-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为千层纸素 A。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 460.4 $[M]^+$, 分子式 $C_{22}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.83 (2H, d, $J=7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3'~5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.12 (1H, s, H-8), 4.65 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 4.51-4.12 (4H, m, H-2''~5''), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 161.6 (C-2), 100.9 (C-3), 183.0 (C-4), 153.6 (C-5), 134.1 (C-6), 156.2 (C-7), 94.9 (C-8), 157.2 (C-9), 104.9 (C-10), 132.2 (C-1'), 123.0 (C-2', 6'), 130.2 (C-3', 5'), 133.7 (C-4'), 101.0 (C-1''), 74.1 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.4 (C-4''), 77.9 (C-5''), 169.2 (C-6''), 60.7 (6-OCH₃)。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为千层纸素 A-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 256.3 $[M]^+$, 分子式 $C_{12}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 2'-OH), 7.86 (1H, dd, $J=8.5, 1.8$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, t, $J=9.8$ Hz, H-4'), 7.05 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'), 7.04 (1H, s, H-3), 6.99 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, s, H-8), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.3 (C-2), 108.5 (C-3), 182.3 (C-4), 152.6 (C-5), 131.3 (C-6), 157.4 (C-7), 94.2 (C-8), 152.6 (C-9), 104.1 (C-10), 117.3 (C-1'), 156.7 (C-2'), 117.0 (C-3'), 132.7 (C-4'), 119.4 (C-5'), 128.5 (C-6'), 59.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为韧黄芩素 II。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 476.4 $[M]^+$, 分子式 $C_{22}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 2'-OH), 7.89 (1H, dd, $J=8.0, 1.7$ Hz, H-6'), 7.42 (1H, ddd, $J=8.0, 7.4, 1.7$ Hz, H-4'), 7.11 (1H, s, H-3), 7.08 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-3'), 7.06 (1H, s, H-8), 7.02 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 5.59 (1H, d, $J=4.4$ Hz, 2''-OH), 5.48 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 5.34 (2H, dd, $J=7.2, 2.2$ Hz, 3'', 4''-OH), 4.20~3.38

(4H, m, H-2''~5''), 3.77 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 162.0 (C-2), 108.8 (C-3), 182.5 (C-4), 152.5 (C-5), 132.4 (C-6), 156.0 (C-7), 93.9 (C-8), 152.3 (C-9), 105.9 (C-10), 117.1 (C-1'), 156.9 (C-2'), 117.1 (C-3'), 132.9 (C-4'), 119.3 (C-5'), 128.5 (C-6'), 99.3 (C-1''), 72.8 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 75.2 (C-5''), 170.1 (C-6''), 60.3 (6-OCH₃)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为韧黄芩素 II-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (氯仿), HCl-Mg 反应呈阳性, EI-MS m/z : 548.6 $[M]^+$, 分子式 $C_{26}H_{28}O_{13}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.52 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, m, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.01 (1H, s, H-3), 5.03 (1H, m, H-1'''), 4.11~3.05 (4H, m, H-2''~5''), 3.84~3.05 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.2 (C-2), 104.0 (C-3), 182.5 (C-4), 157.1 (C-5), 108.3 (C-6), 163.5 (C-7), 105.3 (C-8), 152.4 (C-9), 104.8 (C-10), 120.5 (C-1'), 129.1 (C-2'), 116.5 (C-3'), 161.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.1 (C-6'), 104.1 (C-1''), 73.8 (C-2''), 69.1 (C-3''), 81.9 (C-4''), 69.6 (C-5''), 70.1 (C-6''), 76.7 (C-1'''), 69.6 (C-2'''), 74.1 (C-3'''), 68.4 (C-4''), 79.3 (C-5'''), 61.2 (C-6''')。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为芹菜素-6-C- β -D-吡喃木糖基-8-C- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末 (氯仿), EI-MS m/z : 236.3 $[M]^+$, 分子式 $C_{10}H_{20}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.91 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3'), 3.80 (1H, m, H-5'), 3.74 (1H, dd, $J=11.8, 3.2$ Hz, H-4'), 3.74 (1H, dd, $J=11.2, 1.0$ Hz, H-6'), 3.69 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-2'), 3.66 (1H, d, $J=12.1$ Hz, H-1'), 3.65 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6), 3.57 (2H, m, H-1), 1.54 (2H, m, H-2), 1.47 (2H, m, H-3), 0.98 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 61.8 (C-1), 33.5 (C-2), 20.7 (C-3), 14.5 (C-4), 63.7 (C-1'), 101.7 (C-2'), 70.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 71.2 (C-5'), 65.3 (C-6')。以上数据与文献 [14] 基

本一致，故鉴定为正丁基-*O*-β-*D*-吡喃果糖苷。

化合物 **13**：无色油状液体，EI-MS *m/z*：334.6 [M]⁺，分子式 C₂₀H₃₀O₄。¹H-NMR（400 MHz，CDCl₃）δ：7.70（2H，dd，*J* = 3.3，5.7 Hz，H-3，6），7.51（2H，dd，*J* = 3.3，5.7 Hz，H-4，5），4.29（4H，t，*J* = 6.7 Hz，H-2′，2″），1.74 ~ 1.66（4H，m，H-3′，3″），1.46 ~ 1.38（4H，m，H-4′，4″），1.23（4H，s，H-5′，5″），0.94（6H，t，*J* = 7.4 Hz，H-6′，6″）；¹³C-NMR（100 MHz，CDCl₃）δ：132.6（C-1，2），129.1（C-3，6），131.3（C-4，5），167.9（C-1′，1″），65.8（C-2′，2″），30.8（C-3′，3″），29.9（C-4′，4″），19.4（C-5′，5″），13.9（C-6′，6″）。以上数据与文献 [15] 基本一致，故鉴定为邻苯二甲酸二正戊酯。

4 讨论

丽江黄芩与滇黄芩同为云南民族药的药用资源，主要含有黄酮苷元（化合物 **3**、**5~6**、**8**、**11**）和黄酮苷（化合物 **1~2**、**4**、**7**、**9~10**），化学成分较为相似，但丽江黄芩还含有非黄酮（化合物**12~13**），其中 **3**、**5~6**、**8**、**10~13** 为首次从该植物中分离得到。近年来研究表明，黄酮类具有抗氧化、抗炎、抗菌、调节脂代谢、抗肿瘤等作用，且毒性较小，已成为研究热点^[16-20]；本实验发现，化合物 **1** 具有较好的抗炎、抗肿瘤活性^[21]，**2** 具有抗肿瘤、抗菌、抗炎、保肝、抗糖尿病等多种药理活性^[22]，**3** 具有抗炎、抗凋亡、抗氧化、保护神经元等药理活性^[23]，**4** 具有抗炎、抗氧化、抗病毒、抗癌等药理活性^[24]，**7** 具有抗炎、抗肿瘤、抗病毒、保护血管等药理活性^[25]。本研究探寻丽江黄芩的化学成分，明确其药理活性研究基础，阐明其用药依据，可为其他民族药的考察奠定理论基础。

参考文献：

[1] 杨本雷，于惠祥. 中国彝族药学[M]. 昆明：云南民族出版社，2004：78.

[2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志（第六十五卷）[M]. 北京：科学出版社，2002：192.

[3] 郑进，张超，钱子刚. 云南民族医药大辞典[M]. 上海：上海科学技术出版社，2019：2673.

[4] 刘美兰，李曼玲. 中药丽江黄芩黄酮成分的研究[J]. 中草药，1988，19(2)：2-4.

[5] 刁红梅，吴秀蓉，肖朝江，等. 三种滇西地区药用黄芩属植物与正品黄芩抗菌活性研究[J]. 中国民族民间医药，2020，29(12)：37-41.

[6] 季鹏，王国凯，刘劲松，等. 马兰中的五个酚性化合物[J]. 天然产物研究与开发，2014，26(2)：55-21459.

[7] 段绪红，张学文，秦梦，等. 东亚小金发藜化学成分研究[J]. 中草药，2020，51(15)：3863-3868.

[8] 付胜男，虎春艳，刘海鸥，等. 滇黄芩地上部分化学成分的分 离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志，2018，24（10）：93-97.

[9] 向康林，韩庆通，赵琳，等. 粘毛黄芩全草的化学成分研究[J]. 中草药，2019，50(24)：5917-5923.

[10] 姚雪，程云霞，陈龙，等. 黄芩化学成分的研究[J]. 中成药，2020，42(11)：2935-2940.

[11] 夏少立，曹悦，李庆林，等. 新疆一枝蒿的化学成分研究[J]. 中草药，2020，51(13)：3393-3398.

[12] 韩庆通，肖凯，蔡云，等. 念珠根黄芩中的黄酮类化合物[J]. 中国中药杂志，2017，42(9)：1699-1703.

[13] 梁东，刘彦飞，郝志友，等. 珍珠菜中黄酮及 Megastigmane 类化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发，2015，27(7)：1171-1175；1139.

[14] 王涵，司函瑞，焦玉凤，等. 大白菜的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发，2020，32(8)：1343-1347.

[15] 廖铁松，沈云亨，李影，等. 巴西甘菊花化学成分研究（Ⅱ）[J]. 中药材，2019，42(11)：2551-2556.

[16] Yeung A W K, Tzvetkov N T, El-Tawil O S, *et al.* Antioxidants: scientific literature landscape analysis[J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2019, 2019: 8278454- 8278465.

[17] 柯春林，任茂生，王娣，等. 黄酮化合物抗菌机理的研究进展[J]. 食品工业科技，2015，36(2)：388-391.

[18] Strzyga-Lach P, Czeczot H. The role of flavonoids in the modulation of inflammation[J]. *Pol Merkur Lekarski*, 2016，40（236）：134-140.

[19] 徐学君，张秀芳，徐德琴，等. 黄酮类化合物调节血脂作用的研究进展[J]. 中国药房，2016，27(1)：114-117.

[20] Demetrio R, Benedetta M, Maria V R, *et al.* Recent discoveries of anticancer flavonoids[J]. *Eur J Med Chem*, 2017，142：213-228.

[21] Nobumitsu H, Takashi I, Toshiko T K, *et al.* Wogonin glucuronidation in liver and intestinal microsomes of humans, monkeys, dogs, rats, and mice[J]. *Xenobiotica*, 2020，50（8）：906-912.

[22] 朱亚南，杨七妹，张硕，等. 黄芩苷与黄芩素药理作用及机制研究进展[J]. 时珍国医国药，2020，31（4）：921-925.

[23] 秦少坤，平鑫，芦晔，等. 黄芩苷抗神经元损伤作用机制的研究[J]. 中成药，2020，42(9)：2412-2416.

[24] Kseibati M O, Sharawy M H, Sale H A, *et al.* Chrysin mitigates bleomycin-induced pulmonary fibrosis in rats through regulating inflammation, oxidative stress, and hypoxia[J]. *International Immunopharmacology*, 2020，89：107011.

[25] 周聪，柴效科，肖惠，等. 千层纸素 A 对人三阴型乳腺癌细胞 MDA-MB-231 增殖的抑制作用[J]. 中国临床药理学杂志，2020，36(15)：2265-2268.