

滇黄芩中五个新的黄酮类配糖体

周志宏, 杨崇仁*

(中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要: 从滇黄芩 (*Scutellaria amoena*) 根中分离到 5 个新的黄酮类配糖体, 命名为滇黄芩甙甲-戊 (amoenins A-E)。经光谱分析, 化学结构分别证明为: 2', 4', 6'-三羟基二氢查耳酮 4'-[O-β-D-半乳吡喃糖基 (1→2)]-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙, 5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖醛酸甙, (顺式)-5, 7, 2'-三羟基二氢黄酮醇 3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙, (反式)-5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮醇 3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙和 (顺式)-5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮醇 3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙。同时, 还分离到 8 个已知化合物, 分别鉴定为: 二氢黄芩甙, 白杨素 8-C-β-D-葡萄糖吡喃糖甙, 白杨素 6-C-β-D-葡萄糖吡喃糖基-8-C-α-L-阿拉伯吡喃糖甙, (trans)-5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮醇, 5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮, 邻苯二甲酸二丁酯, β-谷甾醇以及胡萝卜甙。

关键词: 唇形科; 滇黄芩; 黄酮类配糖体; 滇黄芩甙甲-戊

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700(2000)04-0475-07

Five New Flavonoid Glycosides from *Scutellaria amoena*

ZHOU Zhi-Hong, YANG Chong-Ren

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Five new flavonoid glycosides named as amoenins A-E together with eight known compounds dihydrobaicalin, chrysin-8-C-β-D-glucopyranoside, chrysin 6-C-β-D-glucopyranosyl-8-C-α-L-arabinopyranoside, (trans)-5, 7, 2', 6'-tetrahydroxyflavanonol, 5, 7, 2', 6'-tetrahydroxyflavanone, dibutyl phthalate, β-sitosterol and daucosterol, were isolated from the roots of *Scutellaria amoena* C. H. Wright. The structures of new glycosides were elucidated as 2', 4', 6'-trihydroxydihydrochalcone 4'-[O-β-D-galactopyranosyl (1→2)]-O-β-D-glucopyranoside, 5, 7, 2'-trihydroxy-6-methoxyflavanone 7-O-β-D-glucuronopyranoside, (cis)-2', 5, 7-trihydroxyflavanonol 3-O-β-D-glucopyranoside, (trans)-2', 6', 5, 7-tetrahydroxyflavanonol 3-O-β-D-glucopyranoside and (cis)-2', 6', 5, 7-tetrahydroxyflavanonol 3-O-β-D-glucopyranoside by based on spectral analysis, respectively.

Key words: Labiatae, *Scutellaria amoena*, Flavonoid glycosides, Amoenin A-E

* 基金项目: 云南省自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

收稿日期: 1999-12-06, 2000-01-14 接受发表

黄芩为我国传统的中药,有清热解毒的功效,常用于治疗各种炎症。药理研究表明有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、抗变态、抗自由基脂质过氧化等作用(江苏新医学院,1977)。滇黄芩(*Scutellaria amoena* C. H. Wright)为我国西南地区药用黄芩的主流品种,资源丰富,是质量较好,最有利用价值的地方品种之一(宋万志,1981)。胡碧煌等(1989, 1990)曾从滇黄芩中分离到一些黄酮类化合物。我们亦曾报道从滇黄芩的根中分离到14个黄酮类和2个苯丙素类化合物,即:5,7,2'-三羟基-6-甲氧基黄酮7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖醛酸甲酯甙(5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone 7-O-β-D-glucuronopyranoside methyl ester)、5,7,2'-三羟基-6-甲氧基黄酮7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone 7-O-β-D-glucopyranoside)、5,7,2',6'-四羟基黄酮醇2'-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(5,7,2',6'-tetrahydroxyflavonol 2'-O-β-D-glucopyranoside)、5,7,2'-三羟基-6-甲氧基黄酮7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖醛酸甙(5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone 7-O-β-D-glucuronopyranoside)、木蝴蝶素甙(oroxylin A 7-O-β-D-glucuronopyranoside)、木蝴蝶素甙甲酯(oroxylin A 7-O-β-D-glucuronopyranoside methyl ester)、白杨素7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖醛酸甙(chrysin 7-O-β-D-glucuronopyranoside)、黄芩素7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(baicalin 7-O-β-D-glucopyranoside)、黄芩甙(baicalin)、黄芩素(baicalin)、木蝴蝶素(oroxylin)A、白杨素(chrysin)、5,7,2'-三羟基-6-甲氧基黄酮(5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone)、5,7,2',6'-四羟基黄酮醇(5,7,2',6'-tetrahydroxyflavonol);以及3-羟基-4-甲氧基苯乙基1-O-α-L-鼠李吡喃糖基-(1→3)-β-D-(4-阿魏酸基)-葡萄糖吡喃糖甙(3-hydroxy-4-methoxyphenyl ethyl 1-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→3)-β-D-(4-feruloyl)-glucopyranoside)和阿克甙(acteoside)等(Zhou等,1997)。本文报道对该植物黄酮类成分的进一步化学研究结果。

结果与讨论

滇黄芩甲醇提取物经硅胶、葡聚糖凝胶、TSK凝胶柱层析等反复分离纯化,得到13个化合物(1-13)。经光谱分析,并与已知化合物对照,化合物6-14分别鉴定为:二氢黄芩甙(dihydrobaicalin)(6)(Tomimori等,1983),白杨素-8-C-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(chrysin-8-C-β-D-glucopyranoside)(7)(Miyachi等,1994),白杨素-6-C-β-D-葡萄糖吡喃糖基-8-C-α-L-阿拉伯吡喃糖甙(chrysin-6-C-β-D-glucopyranosyl-8-C-α-L-arabinopyranoside)(8)(Takagi等,1981),(trans)-5,7,2',6'-四羟基二氢黄酮醇[(trans)-5,7,2',6'-tetrahydroxyflavanonol](9),5,7,2',6'-四羟基二氢黄酮(5,7,2',6'-tetrahydroxyflavanone)(10)(胡碧煌等,1989),邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)(11),β-谷甾醇(β-sitosterol)(12)和胡萝卜甙(daucosterol)(13)。其中,化合物6-8系首次从滇黄芩中分离得到。化合物1~5为新的黄酮类配糖体,分别命名为滇黄芩甙甲-戊(amoenins A-E)。

化合物1为褐黄色粉末,负离子HRFAB-MS给出准分子离子峰 m/z 581.1870 [M-H]⁻,提示分子式为C₂₇H₃₄O₁₄。¹³C NMR谱的羰基信号(δ204.1)和两个亚甲基信号(δ44.4和30.3)表明可能为二氢查耳酮衍生物。¹³C和¹H NMR谱还分别出现一个单取代苯

基、一个对称取代的 2, 4, 6-三羟基苯基以及两个己糖基的特征信号。根据化学位移及糖基取代位移效应推测, 应为 β -D-葡萄糖吡喃糖基和 β -D-半乳糖吡喃糖基, 且葡萄糖基处于内侧位置, 并与甙元的 4'位相连接, 外侧半乳糖基则连接在内侧葡萄糖基的 C-2位上。二维核磁共振谱实验进一步支持了上述的推定。HMBC 谱出现 β -C 质子 (δ 2.92) 与单取代苯基 C-2, 6 (δ 128.3) 和 C-1 (δ 141.8) 的远程相关信号; 单取代苯基的 H-2, 6 (δ 7.27) 与 β -C (δ 30.3), 及其偕位质子 (δ 2.92) 的相关信号; β -D-葡萄糖吡喃糖基的端基质子 (δ 4.92) 与甙元 C-4' (δ 160.0) 的相关信号。 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱还观察到 β -D-葡萄糖吡喃糖基的端基质子与其 C-2 位质子 (δ 3.3, 1H, m) 的偶合相关。因此, 化合物 1 的结构应为 2', 4', 6'-三羟基二氢查耳酮 4'-[O- β -D-半乳糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)]-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (2', 4', 6'-trihydroxydihydrochalcone 4'-[O- β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 2)]-O- β -D-glucopyranoside), 命名为滇黄芩甙甲 (amoenin A)。

化合物 2 为浅黄色粉末, 负离子 HRFAB-MS 出现准分子离子峰为 m/z 477.0995 [$M-H$] $^-$, 结合 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱, 分子式应为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^{13}C NMR 谱的羰基 (δ 197.7, C-4)、次甲基 (δ 74.4, C-2) 以及亚甲基 (δ 41.1, C-3) 信号提示 2 应为二氢黄酮类衍生物。 ^1H NMR 谱出现二取代苯环 [δ 7.41 (1H, d, $J=7.2\text{Hz}$), 7.16 (1H, t, $J=7.2\text{Hz}$), 6.80-6.89 (2H, m)] 和五取代苯环的质子信号 (δ 6.57, 1H, s), ^{13}C NMR 谱高磁场的苯环碳信号 δ 94.5, 提示 A 环 C-8 位无取代基。由此, 化合物 2 的甙元应具有 5, 6, 7, 2'-四氧化二氢黄酮的骨架。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱还提示 β -葡萄糖吡喃糖醛酸基和甲氧基的存在 (表 1, 2)。糖基和甲氧基的连接位置由二维核磁共振谱证明。HMBC 实验显示甲氧基质子 ($\delta_{\text{H}} 3.67$) 与 C-6 (δ 130.3); β -葡萄糖吡喃糖醛酸的端基质子 (δ 5.06) 与 C-7 (δ 158.4) 有远程相关信号, 说明甲氧基应连接在 C-6 位上, 糖基应连接在 C-7 位上。因此, 化合物 2 的结构应为 5, 7, 2'-三羟基-6-甲氧基二氢黄酮 7-O- β -D-葡萄糖吡喃糖醛酸甙 (5, 7, 2'-trihydroxy-6-methoxyflavanone 7-O- β -D-glucuronopyranoside), 命名为滇黄芩甙乙 (amoenin B)。

化合物 3 为浅黄色粉末, 负离子 FAB-MS 得准分子离子峰 m/z 449 [$M-H$] $^-$, 结合 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱, 其分子式应为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^{13}C NMR 谱具有二氢黄酮醇类衍生物 [δ 194.2 (C-4), 78.1 (C-2), 75.0 (C-3), 102.2 (C-10)] 和 β -D-葡萄糖吡喃糖基的特征信号。 ^1H NMR 谱的偶合常数 $J_{2,3}=2.3\text{Hz}$ 提示 H-2 和 H-3 为顺式构型。两个质子的单峰信号 (δ 5.96, s) 表明 A 环为 1, 2, 3, 5-四取代芳环。而 B 环则具有 1, 2-二取代芳环的特征自旋偶合系统。C-4 化学位移表明分子内氢键的存在, 提示 C-5 位的羟基取代。糖基的连接位置则由 HMBC 谱端基质子信号 (δ 4.44, d, $J=7.6\text{Hz}$) 与甙元 C-3 的远程相关信号证明。所以, 化合物 3 的结构为 (顺式)-5, 7, 2'-三羟基二氢黄酮醇 3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 [(*cis*)-5, 7, 2'-trihydroxyflavanonol 3-O- β -D-glucopyranoside], 命名为滇黄芩甙丙 (amoenin C)。

化合物 4 为浅黄色粉末, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 由负离子 FAB-MS m/z 465 [$M-H$] $^-$ 结合 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱得出。与化合物 3 相比较, 4 亦为二氢黄酮醇葡萄糖吡喃糖甙衍生物。不同的是化合物 4 的 H-2 和 H-3 为反式构型 ($J_{2,3}=9.2\text{Hz}$), B 环为 2, 6-二羟基取代芳环 (δ 6.96, 1H, t, $J=8.0\text{Hz}$, H-4; 6.29, 2H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-3, 5)。HMBC 谱显

示葡萄糖吡喃糖基的端基质子信号 $\delta 4.04$ (1H, d, $J=7.2\text{Hz}$) 与 C-3 (872.5) 相关, 表明葡萄糖吡喃糖基亦连接在甙元的 C-3 上。因此, 化合物 4 的结构为 (反式)-5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮醇 3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 [(*trans*)-5, 7, 2', 6'-tetrahydroxyflavanonol 3-O- β -D-glucopyranoside], 命名为滇黄芩甙丁 (amoenin D)。

化合物 5 为浅黄色粉末, 负离子 FAB-MS m/z 465 $[M-H]^-$ 结合 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱得出分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$ 。与化合物 4 相比较, H-2 和 H-3 为顺式构型 ($J_{2,3}=6.9\text{Hz}$), 其余的 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱信号均十分吻合。因此, 化合物 5 是 4 的立体异构体。HMBC 谱进一步证明了以上的推定。故化合物 5 的结构为 (顺式)-5, 7, 2', 6'-四羟基二氢黄酮醇 3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 [(*cis*)-5, 7, 2', 6'-tetrahydroxy-flavanonol 3-O- β -D-glucopyranoside], 命名为滇黄芩甙戊 (amoenin E)。

Table 1 ^{13}C NMR data for compounds 2-10

C	2*	3**	4**	5**	6'	7'	8*	9*	10'
2	74.4	78.1	74.2	74.8	78.5	163.3	163.3	75.4	71.6
3	41.1	75.0	72.5	73.8	42.5	104.7	103.7	68.6	39.1
4	197.7	194.2	194.6	194.5	197.4	182.2	182.3	198.2	197.4
5	154.4	166.2	163.6	163.6	149.4	160.5	155.3	163.5	164.0
6	130.3	96.4	95.8	95.9	128.1	98.4	108.3	95.9	95.6
7	158.4	168.9	167.3	167.8	155.1	163.3	161.8	167.9	166.5
8	94.5	96.4	94.9	95.2	94.4	104.7	104.7	95.1	95.0
9	158.4	164.7	162.8	162.6	154.3	156.2	158.3	163.5	163.7
10	103.2	102.2	100.6	99.2	103.5	104.2	104.2	99.9	101.6
1'	124.5	123.8	109.5	110.0	138.7	131.1	131.0	109.5	110.4
2'	154.4	155.1	157.6	157.3	126.5	128.8	126.8	157.9	157.3
3'	115.6	115.9	106.7	106.7	128.4	129.0	129.0	106.7	107.0
4'	129.4	130.0	130.2	129.9	128.4	132.0	132.0	129.7	129.6
5'	119.0	120.0	106.7	106.7	128.4	129.0	129.0	106.7	107.0
6'	127.0	130.0	157.6	157.3	126.5	128.8	126.8	157.9	157.3
Sugar	GlcUA	Glc	Glc	Glc	GlcUA	Glc	Glc Ara		
1	99.6	102.6	101.0	103.1	100.3	81.9	81.6	74.2	
2	72.9	74.8	73.1	74.5	72.9	70.9	70.6	71.0	
3	74.7	77.49	76.6	76.6	74.6	73.4	73.3	73.9	
4	71.7	71.4	69.8	70.1	71.7	70.6	69.5	68.5	
5	76.3	78.3	76.9	76.6	75.5	78.7	78.8	70.1	
6	172.0	62.8	60.9	61.2	172.0	61.3	61.3		
OMe	60.2								

* in $\text{DMSO}-d_6$. ** in CD_3OD .

实验部分

UV 谱由 Shimadzu UV-210A 仪, 甲醇为溶剂测定; IR 谱用 IR-450 仪 KBr 压片法测定; 旋光谱以 SPEA-300 仪测定; NMR 谱以 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, H-H COSY 和 HMBC 谱以 Bruker AM-500 核磁共振仪 (MeOH- d_4 和 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标) 测定; 质谱由 VG Autospec-3000 质谱仪测定。通过硅胶 (200-300 mesh), Sephadex LH-20, MCI-gel CHP 20P 和 TSK-gel Toyopearl HW-40F 进行柱层析。以预制硅

胶板进行 TLC 检测, FeCl_3 和 H_2SO_4 为显色剂。滇黄芩样品从云南省昆明药材市场购得。

Table 2 ^1H NMR data for compounds 2~10

	2*	3**	4**	5**	6*	7*	8*	9*	10*
2	5.72, 1H, d, $J=12.6$	5.78, 1H, $d, J=2.3\text{Hz}$	5.80, 1H, m	5.79, 1H, m	5.56, 1H, dd, $J=12.76, 2.8\text{Hz}$			5.54, 1H, d, $J=12.0\text{Hz}$	5.90, 1H, m
3	2.74, 1H, $d, J=17.2$ 3.27, 1H, m	4.62, 1H, $d, J=2.3\text{Hz}$	5.42, 1H, $d, J=9.2\text{Hz}$	5.15, 1H, $d, J=6.9\text{Hz}$	2.82, 1H, dd, $J=16.4, 3.0\text{Hz}$ 3.22, 1H, m	6.30, 1H, s	7.05, 1H, s	5.25, 1H, d, $J=12.0\text{Hz}$	3.93, 1H, dd, $J=17.2$, 14.0Hz 2.51, 1H, dd, $J=17.4$, 3.2Hz
6		5.96, 1H, s	5.80, 1H, m	5.79, 1H, m		6.98, 1H, s		5.82, 1H, s	5.93, 1H, s
8	6.57, 1H, s	5.96, 1H, s	5.71, 1H, $d, J=2.2\text{Hz}$	5.69, 1H, s	6.26, 1H, s			5.78, 1H, s	5.91, 1H, s
2'					7.52, 2H, $J=8.4\text{Hz}$	5.28, 2H, $J=8.0\text{Hz}$	8.17, 1H, $d, J=6.4\text{Hz}$		
3'	7.41, 1H, $d, J=7.2\text{Hz}$	6.80, 1H, $d, J=8.2\text{Hz}$	6.29, 1H, $d, J=8.0\text{Hz}$	6.26, 1H, $d, J=8.0\text{Hz}$	(H-2', 6')	(H2', 6')		6.31, 2H, $d, J=8.0\text{Hz}$ (H3', 5')	6.39, 2H, $d, J=8.4\text{Hz}$ (H3', 5')
4'	7.16, 1H, t $J=7.2\text{Hz}$	7.15, 1H, ct, $J=1.6$, 8.2Hz	6.96, 1H, $t, J=8.0\text{Hz}$	6.92, 1H, $t, J=8.0\text{Hz}$	7.30-7.40, 3H, m (H3', 4', 5')	7.50-7.63, 3H, m (H3', 4', 5')	7.50-7.60, 3H, m (H-3', 4', 5')	6.95, 1H, $t, J=8.0\text{Hz}$	6.99, 1H, $t, J=8.4\text{Hz}$
5'	6.80-6.89, 2H, m (H5', 6')	6.86, 1H, $t, J=8.4\text{Hz}$	6.29, 1H, $d, J=8.0\text{Hz}$	6.26, 1H, $d, J=8.0$					
6		7.54, 1H, dd, $J=1.4, 8.4\text{Hz}$					8.17, 1H, $d, J=6.4\text{Hz}$		
OMe	3.67, 3H, s								
Sug	5.06, 1H, $d, J=7.0\text{Hz}$	4.44, 1H, $d, J=7.6\text{Hz}$	4.04, 1H, $d, J=7.2\text{Hz}$	4.30, 1H, $d, J=8.0\text{Hz}$	5.0, 1H, $d, J=7.0\text{Hz}$	3.25, 1H, $d, J=8.6\text{Hz}$	4.71, 1H, $d, J=9.2\text{Hz}$		
nd							4.78, 1H, $d, J=9.2\text{Hz}$		

* in $\text{DMSO}-d_6$, ** in CD_3OD .

提取与分离

干燥滇黄芩根 (18.0 kg) 以甲醇回流提取, 减压回收甲醇, 提取物混悬于水中, 相继以石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。得石油醚提取物 49 g, 氯仿提取物 64 g, 乙酸乙酯提取物 54.5 g, 正丁醇提取物 328 g, 以及水溶部分 600 g。取氯仿提取物 40 克以硅胶柱层析分离, 氯仿-甲醇洗脱, 得化合物 11 (120 mg) 和 12 (500 mg)。乙酸乙酯提取物以硅胶柱层析分离, 氯仿-甲醇洗脱, 再用 Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20 等柱层析分离纯化, 甲醇-水和乙醇-水洗脱, 得化合物 3 (16 mg), 7 (40 mg), 8 (50 mg), 9 (80 mg), 13 (500 mg)。取正丁醇提取物 (50 g) 用 MCI-gel CHP 20P, Sephadex LH-20 柱层析反复分离, 甲醇-水洗脱, 得化合物 4 (15 mg), 5 (18 mg), 6 (40 mg), 10 (80 mg)。水溶部分经大孔吸附树脂柱层析处理, 得甲醇洗脱物 150 g, 取 18 g 用 MCI-gel CHP 20P, Sephadex LH-20, Rp-8 等柱层析分离纯化, 甲醇-水洗脱, 得化合物 1 (200 mg), 2 (115 mg)。

滇黄芩甙甲 (amoenin A) (1): 黄色粉末; $[\alpha]_D^{25.6} -3.44$ (MeOH, c 0.003); $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}$ nm (MeOH): 204.5, 225.5, 288; $\text{IR } \nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3300, 2922, 1617, 1549, 1496, 1452, 1367,

1271, 1215, 1170, 1077, 898, 823, 753, 701; HRFAB-MS, m/z : 581.1870 $[M-H]^-$; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 581 $[M-H]^-$ (100), 419 $[581-162]^-$ (20); 1H NMR (MeOH- d_4): δ 7.27 (2H, s, H-2, 6), 7.26 (2H, s, H-3, 5), 7.16 (1H, t, $J=3.85Hz$, H-4), 6.16 (2H, s, H-3', 5'), 4.92 (2H, d, $J=7.05Hz$, GlcH-1), 3.31 (1H, m, GlcH-2), 3.53 (2H, m, H- α), 2.92 (2H, t, $J=7.2Hz$, H- β); ^{13}C NMR (MeOH- d_4): δ 141.8 (C-1), 128.5 (C-3, 5), 128.3 (C-2, 6), 125.8 (C-4), 106.5 (C-1'), 165.2 (C-2', 6'), 95.1 (C-3', 5'), 160.0 (C-4'), 44.4 (C- α), 30.3 (C- β), 204.1 (C=O), Glc: 100.7 (C-1), 81.3 (C-2), 77.2 (C-3), 73.7 (C-4), 79.5 (C-5), 61.2 (C-6), Gal: 100.7 (C-1), 70.6 (C-2), 73.3 (C-3), 69.5 (C-4), 76.9 (C-5), 60.6 (C-6)。

滇黄芩甙乙 (amoenin B) (2): 黄色粉末; $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 211.5, 286; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3394, 2923, 1648, 1633, 1492, 1457, 1430, 1368, 1344, 1286, 1072, 1013, 755; HRFAB-MS, m/z : 477.0995 $[M-H]^-$; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 477 $[M-H]^-$ (100), 271 $[477-206]^-$ (15); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

滇黄芩甙丙 (amoenin C) (3): 浅黄色粉末; $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 203.5, 214.5, 295, 322; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3350, 1650, 1610, 1580, 1450, 1305, 1115, 1180, 900, 800, 750; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 449 $[M-H]^-$ (100); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

滇黄芩甙丁 (amoenin D) (4): 浅黄色粉末; $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 205, 292.5, 321; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3400, 1655, 1610, 1585, 1455, 1355, 1275, 1175, 1080, 1110, 825; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 465 $[M-H]^-$ (100); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

滇黄芩甙戊 (amoenin E) (5): 浅黄色粉末; $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 205.5, 292.5, 321; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3410, 1653, 1614, 1582, 1451, 1350, 1172, 1080, 1113, 820; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 465 $[M-H]^-$ (100); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

二氢黄芩甙 (dihydrobaicalin) (6): 浅黄色粉末; $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 361, 282, 240, 211.5; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3500, 1742, 1625, 1605, 1588, 1459, 1340, 1075, 1006; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 447 $[M-H]^-$ (100), 271 $[M-176]^-$ (17); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

白杨素 8-C- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (chrysin 8-C- β -D-glucopyranoside) (7): 黄色粉末; $[\alpha]_D^{17.7} - 33.76$ (pyridine, c 0.005); $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 310, 272.5, 215; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3382, 2923, 1658, 1616, 1581, 1516, 1495, 1453, 1433, 1363, 1280, 1243, 1191, 1083, 1042, 893, 847, 771; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 415 $[M-H]^-$ (100); ^{13}C 和 1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

白杨素-6-C- β -D-葡萄糖吡喃糖基-8-C- α -L-阿拉伯吡喃糖甙 (chrysin-6-C- β -D-glucopyranosyl-8-C- α -L-arabinopyranoside) (8): 黄色粉末; $[\alpha]_D^{15} + 64.56$ (H_2O ; c 0.00364); $UV\lambda_{max}nm$ (MeOH): 206, 216.5, 246.0, 275, 311.5; IR $\nu_{max}cm^{-1}$: 3381, 2912, 1653, 1629, 1580, 1552, 1449, 1398, 1364, 1298, 1220, 1084, 1052, 1003, 931, 893, 851, 744; 负离子 FAB-MS, m/z (%): 547 $[M-H]^-$ (100);

^{13}C 和 ^1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

(反式) - 5, 7, 2', 6' - 四羟基二氢黄酮醇 (trans - 5, 7, 2', 6' - tetrahydroxyflavanonol) (9): 浅黄色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{17.0} + 138.64$ (MeOH, c 0.003); 负离子 FAB - MS, m/z (%): 303 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (100); ^{13}C 和 ^1H NMR 数据见 Table 1 和 Table 2。

5, 7, 2', 6' - 四羟基二氢黄酮 (5, 7, 2', 6' - tetrahydroxyflavanone) (10): 浅黄色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{17.2} + 38.64$ (MeOH, c 0.006); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}\text{nm}$ (MeOH): 209.5, 220, 286.5, 324; $\text{IR}\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 3300, 1620, 1580, 1450, 1350, 1160, 1080, 1010, 1005, 950; 负离子 FAB - MS, m/z (%): 287 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (100); ^{13}C 和 ^1H NMR 数据见表 1 和 2。

邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate) (11): 浅黄色油状物; EI - MS: m/z (rel. int.): 279 $[\text{M} (\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4) + \text{H}]^+$ (90), 205 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$ (100); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 1680, 1600, 1500, 1400, 1300, 1150, 1090, 760, 725; ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 165.6 (C - C = O), 132.4 (C - 1, 6), 130.8 (C - 2, 5), 128.8 (C - 3, 4), 65.4 (C - 1'), 30.6 (C - 2'), 19.1 (C - 3'), 13.6 (C - 4'); ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.67 (2H, m, H - 2, 5), 7.48 (2H, m, H - 3, 4), 4.27 (4H, t, J = 6.8 Hz, H - 1'), 1.67 (4H, m, H - 2'), 1.41 (4H, m, H - 3'), 0.90 (6H, t, J = 4.7 Hz, H - 4')。

β -谷甾醇 (β -sitosterol) (12): 无色针状结晶; EIMS, m/z 414 $[\text{M} (\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O})]^+$ 与标准品对照薄层层析 R_f 值一致, 10% 硫酸 - 乙醇液显紫红色。

胡萝卜甙 (daucosterol) (13): 白色粉末; 负离子 FAB - MS, m/z 575 $[\text{M} (\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6) - \text{H}]^-$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6 - \text{H}$), 413 ($\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{O}_1$), 397 ($\text{C}_{29}\text{H}_{49}$); 与标准品对照薄层层析 R_f 值一致, 10% 硫酸 - 乙醇液显暗紫色。

致谢: 本所植物化学开放实验室仪器组测定光谱数据。

[参 考 文 献]

- 江苏新医学院, 1977 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海人民出版社, 2017
- 胡碧煌, 刘永隆, 1989. 滇黄芩中的新黄酮成分结构的研究 [J]. 药学学报, 24 (3): 200
- 胡碧煌, 刘永隆, 章天, 等, 1990. 滇黄芩中黄芩新素的结构研究 [J]. 药学学报, 25 (4): 302
- 宋万志, 1981. 药用黄芩的资源研究 [J]. 药学学报, 16 (2): 139
- Miyaichi Y, Tomimori T, 1994. Constituents of *Scutellaria* species X VI. On the phenol glucosides of the root of *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Natural Medica*, 48: 215
- Takagi S, Yamaki M, Inoue K. 1981. Flavone Di - C - Glycosides from *Scutellaria baicalensis* [J]. *Phytochemistry*, 20 (10): 2443
- Tomimori T, Miyaichi Y, Imoto Y, et al, 1983. Studies on the constituents of the roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi. (2) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 103 (6): 607
- Zhou Z H, Zhang Y J, Yang C R, 1997. New flavonoids glycosides from *Scutellaria amoena*. In Yang C R ed., *Advances in Plant Glycosides, Chemistry, Biology* [M]. Netherlands: Elsevier. 305 - 310