

兴安升麻的化学成分研究^{*}

宋彦波^{1,2}, 年寅², 马伟光^{1△}, 邱明华^{2△}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650201)

摘要: 目的 对兴安升麻(*Cimicifuga dahurica*)根茎的主要化学成分进行研究。方法 应用正相硅胶、反相 RP-18、凝胶 Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法进行分离和纯化;化合物结构由 MS 和 NMR 进行鉴定。结果 从兴安升麻中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为: 阿魏酸(1), 阿魏酸甲酯(2), 3-甲氧基-4-乙氧基-苯丙酸(3), peucenin(4), 升麻醇(5), 升麻酮(6), 25-O-甲基升麻醇(7), 25-O-乙酰基升麻醇(8), 25-脱氢升麻醇(9), 升麻醇-3-O-β-D-木糖苷(10)。结论 化合物 2, 3, 4 为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 毛茛科; 兴安升麻; 化学成分

中图分类号: R285

文献标志码: A

文章编号: 1000-2723(2013)03-0031-04

兴安升麻^[1-2](*Cimicifuga dahurica*)为毛茛科(Ranunculaceae)升麻属植物, 又称“北升麻”。主要分布于山西、河北、内蒙古及东北诸省, 生长于海拔 300~1 200m 的山地林源灌木丛及山坡疏林或草地中。在俄罗斯西伯利亚东部和远东地区以及外蒙古也有分布。兴安升麻是我国传统中药, 早在《神农本草经》中就有记载, 并将其列为上品。主要功效为祛风解表、清热解毒、升阳、透疹等。兴安升麻的根茎已被《中国药典(2010 版)》收载。据文献报道, 兴安升麻中主要含有苯丙素类、色原酮类、生物碱类、三萜及其皂苷类等, 其化学成分多样及生物活性广泛^[3-4], 为进一步寻求其中生物活性较好的化学成分, 我们对兴安升麻根茎进行了提取分离、结构鉴定研究。目前我们已经从中分离得到了 10 个化合物, 包括苯丙素、色原酮和三萜类成分。

1 实验仪器与材料

Bruker AM-400、DRX-500 或 Avance III-600 核磁共振仪(测定 ¹H 和 ¹³C NMR、DEPT 谱);液相-离子阱色谱质谱联用仪 Bruker HCT/Esquire (ESI 质谱);Sephadex LH-20(Pharmacia 公司产品);硅胶和薄层色谱硅胶(青岛谱科分离材料有限公司);反相

材料 Chromatorex RP-18 gel (日本富士公司);5% H₂SO₄ 乙醇溶液(显色剂)。兴安升麻于 2010 年 10 月购自于黑龙江省哈尔滨市三棵树中药材市场, 经中国科学院昆明植物所王宗玉高级工程师鉴定为毛茛科升麻属兴安升麻(*Cimicifuga dahurica*)。

2 提取与分离

兴安升麻根茎 19.0 kg 晒干粉碎, 用 95%乙醇回流提取 3 次, 浓缩所得的浸膏分别经石油醚和乙酸乙酯各萃取 3 次, 得到乙酸乙酯部分(600 g), 用 900 g 硅胶(200-300 目)拌样, 用 6 kg(200-300 目)硅胶进行柱层析, 氯仿:甲醇(10:0-5:1)梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 得到 5 个组分:Fr.A-Fr.E. Fr.C 氯仿:甲醇(50:1)洗脱部分有大量成分析出, 经纯化后得化合物 1(5.4 g), 该部分除去大量成分后剩余(65 g), 用 RP-18 甲醇:水(50%, 60%, 70%, 80%)梯度洗脱, 60%部分经硅胶、Sephadex(甲醇)反复分离纯化得到化合物 10(15.2mg), 剩余部分经 HPLC(条件为 55%~65%乙腈/水, 20min)纯化后得化合物 2(11 mg), 3(4.9 mg), 4(13.1 mg)。70%部分析出大量成分, 经纯化后得到化合物 5(12.3 g), 剩余部分经硅胶、Sephadex(甲醇)反复分离纯化得到

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金会云南联合基金重点项目(NO:U1192604), 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室自选项目(P2008ZZ05)

收稿日期: 2013-03-28 修回日期: 2013-04-14

作者简介: 宋彦波(1984~), 男, 黑龙江尚志人, 在读硕士研究生, 主要从事植物化学成分和生物活性研究。

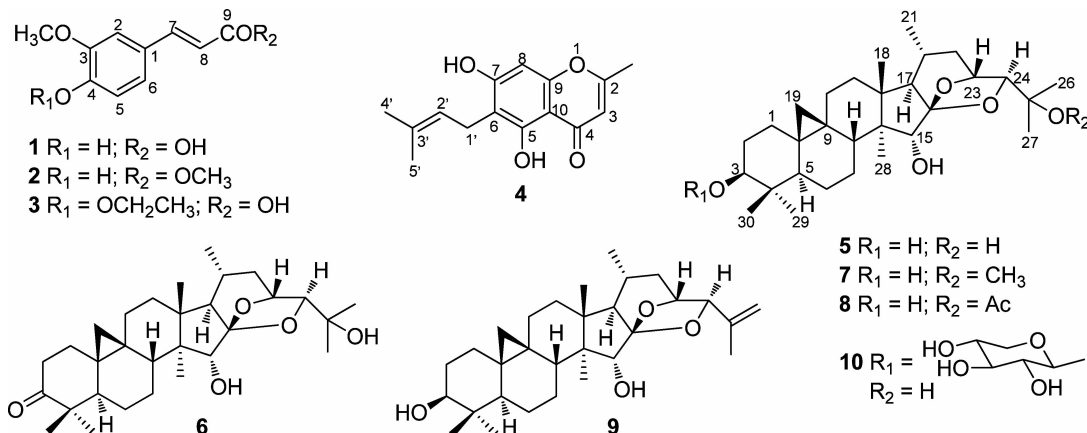
△通信作者: 马伟光, E-mail: weiguangma@163.com; 邱明华, E-mail: mhqiu@mail.kib.ac.cn

化合物 6 (13.3 mg). 80% 部分经硅胶凝胶反复分离纯化后, 用 HPLC (75%~85% 乙腈/水, 17min) 纯化后得化合物 7 (12.5 mg), 8 (35.4 mg), 9 (10.8 mg).

3 结构鉴定

分离得到的 10 个化合物经波谱测定分析, 分

别鉴定为阿魏酸(1), 阿魏酸甲酯(2), 3-甲氧基-4-乙氧基-苯丙酸(3), peucenin(4), 升麻醇(5), 升麻酮(6), 25-O-甲基升麻醇(7), 25-O-乙酰基升麻醇(8), 25-脱氢升麻醇(9), 升麻醇-3-O-β-D-木糖苷(10). 其结构如下:



化合物 1: 无色针晶, mp 166 ~ 167 °C, ESI-MS m/z : 217 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$. 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ_H : 7.63 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d , $J=8.2$ Hz, H-5), 7.18 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-6), 8.09 (1H, d , $J=15.9$ Hz, H-7), 6.88 (1H, d , $J=15.9$ Hz, H-8), 3.73 (3H, s , -OCH₃), ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 125 MHz) δ_C : 128.9 (s , C-1), 121.4 (d , C-2), 148.6 (s , C-3), 150.8 (s , C-4), 115.5 (d , C-5), 118.2 (d , C-6), 144.9 (d , C-7), 112.3 (d , C-8), 169.8 (s , C-9), 55.9 (q , -OCH₃). 以上数据与文献^[5]中化合物的数据一致, 因此确定该化合物为阿魏酸.

化合物 2: 白色粉末, ESI-MS m/z : 231 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$. 1H -NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ_H : 7.58 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-2), 6.93 (1H, d , $J=8.2$ Hz, H-5), 7.14 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-6), 7.92 (1H, d , $J=15.9$ Hz, H-7), 6.64 (1H, d , $J=15.9$ Hz, H-8), 3.72 (6H, s , -OCH₃), ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 100 MHz) δ_C : 128.3 (s , C-1), 121.5 (d , C-2), 148.5 (s , C-3), 151.0 (s , C-4), 115.3 (d , C-5), 115.8 (d , C-6), 145.5 (d , C-7), 112.1 (d , C-8), 167.7 (s , C-9), 55.8 (q , -OCH₃), 51.3 (q , -COOCH₃). 以上数据与文献^[5-6]报道的数据一致, 因此该化合物为阿魏酸甲酯.

化合物 3: 棕褐色粉末, ESI-MS m/z : 245 $[M+$

$Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式 $C_{12}H_{14}O_4$. 1H -NMR (C_5D_5N , 600 MHz) δ_H : 7.64 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d , $J=7.8$ Hz, H-5), 7.18 (1H, d , $J=7.8$, 1.8 Hz, H-6), 7.98 (1H, d , $J=15.6$ Hz, H-7), 6.69 (1H, d , $J=15.6$ Hz, H-8), 4.25 (2H, q , $J=7.2$ Hz, -OCH₂CH₃), 3.74 (3H, s , -OCH₃), (3H, t , $J=7.2$ Hz, -OCH₂CH₃). ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 150 MHz) δ_C : 128.8 (s , C-1), 121.9 (d , C-2), 149.0 (s , C-3), 151.4 (s , C-4), 115.7 (d , C-5), 116.7 (d , C-6), 145.7 (d , C-7), 112.5 (d , C-8), 167.7 (s , C-9), 60.7 (t , -OCH₂CH₃), 56.1 (q , -OCH₃), 14.9 (q , -OCH₂CH₃). 以上数据与文献^[7]中报道的数据一致, 因此该化合物为 3-甲氧基-4-乙氧基苯丙酸.

化合物 4: 棕褐色粉末, ESI-MS m/z : 283 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{15}H_{16}O_4$. 1H -NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ_H : 6.09 (1H, $br.s$, H-3), 6.61 (1H, $br.s$, H-8), 5.73 (1H, $br.s$, H-2'), 3.78 (2H, $br.s$, H-1'), 1.68 (3H, s , 2-CH₃), 2.04 (3H, s , H-4'), 1.90 (3H, s , H-5'). ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 100 MHz) δ_C : 104.4 (s , C-2), 108.6 (d , C-3), 182.7 (s , C-4), 166.7 (s , C-5), 112.4 (s , C-6), 163.4 (s , C-7), 93.6 (d , C-8), 159.9 (s , C-9), 156.6 (s , C-10), 22.2 (t , C-1'), 123.8 (d , C-2'), 131.3 (s , C-3'), 19.9 (q , C-4'), 18.1 (q , C-5'). 以上数据与文献^[8]中报道的数据一致, 因此确定该化合物为 peucenin.

化合物 5:白色粉末,ESI-MS m/z :511 $[M+Na]^+$, 结合 NMR, 确定其分子式为 $C_{30}H_{48}O_5$. 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ_H : 3.53 (1H, *dd*, $J=4.5$, 11.2 Hz, H-3), 1.31 (1H, *dd*, $J=3.4$, 12.9 Hz, H-5), 1.19 (3H, *s*, H-18), 0.32 (1H, *d*, $J=4.1$ Hz, H-19 α), 0.56 (1H, *d*, $J=4.1$ Hz, H-19 β), 0.85 (3H, *d*, $J=6.5$ Hz, H-21), 4.75 (1H, *d*, $J=9.0$ Hz, H-23), 3.77 (1H, *s*, H-24), 1.46 (3H, *s*, H-26), 1.49 (3H, *s*, H-27), 1.21 (3H, *s*, H-28), 1.19 (3H, *s*, H-29), 1.09 (3H, *s*, H-30). ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 125 MHz) δ_C : 32.7 (*t*, C-1), 31.3 (*t*, C-2), 78.0 (*d*, C-3), 41.1 (*s*, C-4), 47.5 (*d*, C-5), 21.3 (*t*, C-6), 26.6 (*t*, C-7), 48.7 (*d*, C-8), 20.0 (*s*, C-9), 26.9 (*s*, C-10), 26.5 (*t*, C-11), 34.1 (*d*, C-12), 42.1 (*s*, C-13), 47.3 (*s*, C-14), 80.2 (*d*, C-15), 112.0 (*s*, C-16), 59.6 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 31.1 (*t*, C-19), 24.1 (*d*, C-20), 19.6 (*q*, C-21), 38.2 (*t*, C-22), 71.8 (*d*, C-23), 90.2 (*d*, C-24), 70.9 (*s*, C-25), 27.1 (*q*, C-26), 26.1 (*q*, C-27), 11.8 (*q*, C-28), 25.4 (*q*, C-29), 14.8 (*q*, C-30). 以上数据与文献^[9]报道化合物数据一致, 由此确定该化合物为升麻醇。

化合物 6:白色粉末,ESI-MS m/z :509 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{30}H_{46}O_5$. 1H -NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ_H : 1.59 (1H, *dd*, $J=3.4$, 12.9 Hz, H-5), 1.17 (3H, *s*, H-18), 0.51 (1H, *d*, $J=2.9$ Hz, H-19 α), 0.67 (1H, *d*, $J=2.9$ Hz, H-19 β), 0.87 (3H, *d*, $J=6.1$ Hz, H-21), 4.73 (1H, *d*, $J=9.0$ Hz, H-23), 3.76 (1H, *br.s*, H-24), 1.47 (3H, *s*, H-26), 1.44 (3H, *s*, H-27), 1.21 (3H, *s*, H-28), 1.19 (3H, *s*, H-29), 1.09 (3H, *s*, H-30). ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 100 MHz) δ_C : 26.5 (*t*, C-1), 33.7 (*t*, C-2), 214.9 (*s*, C-3), 50.3 (*s*, C-4), 48.5 (*d*, C-5), 21.5 (*t*, C-6), 26.5 (*t*, C-7), 48.6 (*d*, C-8), 21.1 (*s*, C-9), 26.3 (*s*, C-10), 37.6 (*t*, C-11), 34.1 (*d*, C-12), 41.8 (*s*, C-13), 47.2 (*s*, C-14), 80.2 (*d*, C-15), 111.8 (*s*, C-16), 59.6 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 30.5 (*t*, C-19), 24.1 (*d*, C-20), 19.6 (*q*, C-21), 38.2 (*t*, C-22), 71.8 (*d*, C-23), 90.2 (*d*, C-24), 71.0 (*s*, C-25), 27.1 (*q*, C-26), 25.4 (*q*, C-27), 11.8 (*q*, C-28), 22.6 (*q*, C-29), 20.8 (*q*, C-30). 综上与文献^[10]中的数据一致, 因此确定该化合物为升麻酮。

化合物 7:白色粉末,ESI-MS m/z :525 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{31}H_{50}O_5$. 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ_H : 3.53 (1H, *dd*, $J=4.2$, 10.9 Hz,

H-3), 1.19 (3H, *s*, H-18), 0.32 (1H, *d*, $J=3.5$ Hz, H-19 α), 0.56 (1H, *d*, $J=3.4$ Hz, H-19 β), 0.83 (3H, *d*, $J=6.4$ Hz, H-21), 4.61 (1H, *d*, $J=9.0$ Hz, H-23), 3.64 (1H, *s*, H-24), 1.29 (3H, *s*, H-26), 1.25 (3H, *s*, H-27), 1.23 (3H, *s*, H-28), 1.15 (3H, *s*, H-29), 1.08 (3H, *s*, H-30), 3.18 (3H, *s*, 25-OCH₃). ^{13}C -DEPT (C_5D_5N , 125 MHz) δ_C : 32.6 (*t*, C-1), 31.3 (*t*, C-2), 78.0 (*d*, C-3), 41.1 (*s*, C-4), 47.5 (*d*, C-5), 21.3 (*t*, C-6), 26.1 (*t*, C-7), 48.7 (*d*, C-8), 20.0 (*s*, C-9), 26.5 (*s*, C-10), 26.4 (*t*, C-11), 34.1 (*d*, C-12), 41.8 (*s*, C-13), 47.4 (*s*, C-14), 80.1 (*d*, C-15), 111.9 (*s*, C-16), 59.4 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 31.1 (*t*, C-19), 24.0 (*d*, C-20), 19.5 (*q*, C-21), 38.1 (*t*, C-22), 71.6 (*d*, C-23), 88.2 (*d*, C-24), 76.2 (*s*, C-25), 21.3 (*q*, C-26), 24.0 (*q*, C-27), 11.8 (*q*, C-28), 26.1 (*q*, C-29), 14.8 (*q*, C-30), 49.2 (*q*, 25-OCH₃). 以上数据文献^[11]中的数据一致, 因此确定该化合物为 25-O-甲基升麻醇。

化合物 8:白色粉末,ESI-MS m/z :553 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{32}H_{50}O_6$. 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ_H : 3.53 (1H, *dd*, $J=4.5$, 11.3 Hz, H-3), 1.19 (3H, *s*, H-18), 0.33 (1H, *d*, $J=4.1$ Hz, H-19 α), 0.56 (1H, *d*, $J=4.1$ Hz, H-19 β), 0.85 (3H, *d*, $J=6.4$ Hz, H-21), 4.58 (1H, *d*, $J=9.0$ Hz, H-23), 3.77 (1H, *s*, H-24), 1.67 (3H, *s*, H-26), 1.65 (3H, *s*, H-27), 1.19 (3H, *s*, H-28), 1.15 (3H, *s*, H-29), 1.08 (3H, *s*, H-30), 1.95 (3H, *s*, 25-OCOCH₃). ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ_C : 32.7 (*t*, C-1), 31.3 (*t*, C-2), 77.9 (*d*, C-3), 41.1 (*s*, C-4), 47.4 (*d*, C-5), 21.4 (*t*, C-6), 26.2 (*t*, C-7), 48.7 (*d*, C-8), 19.9 (*s*, C-9), 26.6 (*s*, C-10), 26.4 (*t*, C-11), 34.0 (*d*, C-12), 41.8 (*s*, C-13), 47.4 (*s*, C-14), 80.2 (*d*, C-15), 112.4 (*s*, C-16), 59.4 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 31.1 (*t*, C-19), 23.9 (*d*, C-20), 19.5 (*q*, C-21), 37.9 (*t*, C-22), 71.7 (*d*, C-23), 86.7 (*d*, C-24), 83.1 (*s*, C-25), 21.4 (*q*, C-26), 23.4 (*q*, C-27), 11.8 (*q*, C-28), 26.2 (*q*, C-29), 14.9 (*q*, C-30), 170.1 (*s*, 25-OCOCH₃), 22.3 (*q*, 25-OCOCH₃). 综上与文献^[9]中化合物的数据一致, 因此确定该化合物为 25-O-乙酰基升麻醇。

化合物 9:白色粉末,ESI-MS m/z :493 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{30}H_{46}O_4$. 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ_H : 3.54 (1H, *dd*, $J=4.2$, 11.0 Hz,

H-3), 1.19 (3H, *s*, H-18), 0.32 (1H, *d*, $J=4.0$ Hz, H-19 α), 0.56 (1H, *d*, $J=4.0$ Hz, H-19 β), 0.85 (3H, *d*, $J=6.4$ Hz, H-21), 4.32 (1H, *d*, $J=8.0$ Hz, H-23), 4.16 (1H, *br.s*, H-24), 5.33 (3H, *br.s*, H-26), 1.82 (3H, *s*, H-27), 1.16 (3H, *s*, H-28), 1.33 (3H, *s*, H-29), 1.17 (3H, *s*, H-30). ^{13}C -DEPT ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ_{C} : 32.7 (*t*, C-1), 31.3 (*t*, C-2), 78.0 (*d*, C-3), 41.1 (*s*, C-4), 47.7 (*d*, C-5), 21.3 (*t*, C-6), 26.6 (*t*, C-7), 48.7 (*d*, C-8), 20.0 (*s*, C-9), 26.9 (*s*, C-10), 26.5 (*t*, C-11), 34.1 (*d*, C-12), 42.1 (*s*, C-13), 47.3 (*s*, C-14), 80.4 (*d*, C-15), 112.3 (*s*, C-16), 59.6 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 31.1 (*t*, C-19), 24.1 (*d*, C-20), 19.6 (*q*, C-21), 38.2 (*t*, C-22), 71.8 (*d*, C-23), 86.5 (*d*, C-24), 145.9 (*s*, C-25), 113.4 (*q*, C-26), 18.2 (*q*, C-27), 11.9 (*q*, C-28), 26.2 (*q*, C-29), 14.9 (*q*, C-30). 综上与文献^[12]中化合物数据一致, 因此确定化合物为 25-脱氢升麻醇。

化合物 10: 白色粉末, ESI-MS m/z : 643 [$\text{M}+\text{Na}$] $^{+}$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_9$. ^1H -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ_{H} : 3.53 (1H, *dd*, $J=4.5, 11.4$ Hz, H-3), 1.37 (3H, *s*, H-18), 0.27 (1H, *d*, $J=3.3$ Hz, H-19 α), 0.51 (1H, *d*, $J=3.3$ Hz, H-19 β), 0.84 (3H, *d*, $J=5.1$ Hz, H-21), 4.74 (1H, *d*, $J=7.3$ Hz, H-23), 3.76 (1H, *s*, H-24), 1.45 (3H, *s*, H-26), 1.48 (3H, *s*, H-27), 1.30 (3H, *s*, H-28), 1.40 (3H, *s*, H-29), 1.04 (3H, *s*, H-30), 4.86 (1H, *d*, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, *t*, $J=7.7$ Hz, H-2'), 4.15 (1H, *m*, H-3'), 4.22 (1H, *dd*, $J=5.5, 9.3$ Hz, H-4'), 3.71 (1H, *t*, $J=11.0$ Hz, H-5'), 4.38 (1H, *dd*, $J=5.0, 11.5$ Hz, H-5'). ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ_{C} : 32.5 (*t*, C-1), 30.2 (*t*, C-2), 88.7 (*d*, C-3), 41.9 (*s*, C-4), 47.7 (*d*, C-5), 21.2 (*t*, C-6), 26.6 (*t*, C-7), 48.8 (*d*, C-8), 20.1 (*s*, C-9), 27.2 (*s*, C-10), 26.5 (*t*, C-11), 34.2 (*d*, C-12), 42.0 (*s*, C-13), 47.4 (*s*, C-14), 80.3 (*d*, C-15), 112.1 (*s*, C-16), 59.7 (*d*, C-17), 19.6 (*q*, C-18), 31.0 (*t*, C-19), 24.2 (*d*, C-20), 19.6 (*q*, C-21), 38.3 (*t*, C-22), 72.0 (*t*, C-23), 90.3 (*d*, C-24), 71.1 (*s*, C-25), 27.2 (*q*, C-26), 25.9 (*q*, C-27), 11.9 (*q*, C-28), 25.5 (*q*, C-29), 15.6 (*q*, C-30), 107.7 (*d*, C-1'), 75.7 (*d*, C-2'), 78.7 (*d*, C-3'), 71.4 (*d*, C-4'), 67.2 (*d*, C-5'). 综上与文献^[9]中数据一致, 因此确定化合物为升麻醇 3-

O- β -D-木糖苷。

4 结果与讨论

我们从兴安升麻中总共分离得到 10 个化合物, 其中 2, 3, 4 是从植物中首次分离。其中 1, 2, 3 均为苯丙素, 4 为色原酮, 5, 6, 7, 8, 9 为三萜, 10 为三萜皂苷。据报道, 化合物 5, 6, 7, 8, 9, 10 有抗肿瘤活性^[13]。

参考文献

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2010, 27: 102-103.
- [2] 中华人民共和国药典编委会. 中国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 68-69.
- [3] 林玉萍, 邱明华, 李忠荣. 升麻属植物的化学与生物活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(6): 58-76.
- [4] 高璟春, 彭勇, 杨梦, 等. 毛茛科升麻族植物药用亲缘学初探植物[J]. 植物分类学报, 2008, 46(4): 516-536.
- [5] 叶娟. 中药天葵子的化学成分研究[J]. 四川省卫生管理干部学院学报, 2009, 28(2): 94-96.
- [6] 赵晓宏, 陈迪华. 中药升麻酚酸类化学成分研究[J]. 药学报, 2002, 37(7): 535-538.
- [7] LIU Ya-Ping, CAI Xiang-Hai, LI Wei-Qi, et al. Phenylpropanoid esters of rhamnose from *Buddleja asiatica* [J]. *Helv. chim. acta*, 2008, 91: 1299-1304.
- [8] T. K. RAZDAN, B. QADRI, S. HARKAR, et al. Chromones and Coumarins from *SKIMMIA LAUREOLA* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2063-2069.
- [9] 孙丽荣, 李晓文, 李树基, 等. 升麻根茎的化学成分研究[J]. 景德镇高专学报, 2011, 26(2): 01-03.
- [10] P. B. Hedlund and J. G. Sutcliffe, Functional. Functional, molecular and pharmacological advances in 5-HT7 receptor research [J]. *Trend Pharmacol. Sci*, 2004, 25: 481-486.
- [11] 王答祺, 杨崇仁. 长果升麻的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(1): 42-44.
- [12] 车振涛, 叶文才, 赵守训, 等. 小升麻的化学成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(4): 252-253.
- [13] Nobuko Sakurai, Mutsuo Kozuka, Harukuni Tokuda, Yoshitaka Nobukuni, et. Antitumor Agents 220. Antitumor-Promoting Effects of Cimigenol and Related Compounds on Epstein - Barr Virus Activation and Two-Stage Mouse Skin Carcinogenesis [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, 11: 1137-1140.

(编辑: 迟越)

Studies on Chemical Constituents of the Rhizomes of *Cimicifuga dahurica*

SONG Yan-bo^{1,2}, NIAN Yin², MA Wei-guang¹, QIU Ming-hua²

(1. Faculty of Pharmacy, Yunnan University of TCM, Kunming, Yunnan 650500;

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming Yunnan 650201)

ABSTRACT: **Objective** To study the major chemical constituents of the rhizomes of *C. dahurica*. **Methods** Using silica gel, RP-18, Sephadex LH-20 and HPLC to isolate and purify compounds. The structures of isolated compounds were identified by extensive spectroscopic methods, including MS, NMR, and etc. **Results** Ten known compounds, ferulic acid (1), methyl-ferulic acid (2), 3-methoxyl-4-ethoxyl-phenylpropionic acid (3), peucenin (4), cimigenol (5), cimigenol-3-one (6), 25-O-methyl-cimigenol (7), 25-O-acetyl-cimigenol (8), 25-dehydrocimigenol (9), cimigenol-3-O-β-D-xyloside (10) were isolated and identified. **Conclusion** Compounds 2, 3, 4 were isolated from *C. dahurica* for the first time.

KEY WORDS: Ranunculaceae; *C. dahurica*; chemical constituents

(上接第 27 页)

丽江玉龙县基地和昆明盘龙区基地同时采收的同一品种相同颜色外种皮种子的发芽率、成苗率及播种后种苗的部分农艺性状有较大差异,是否是不同种植环境对滇重楼种子质量产生了影响,有待进一步研究。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 一部. 北京:

中国医药科技出版社, 2010: 243.

[2] 杨斌, 李绍平, 严世武, 等. 滇重楼资源现状及可持续利用研究[J]. 中药材, 2012, 35(10): 1698-1700.

[3] 孟繁蕴, 汪丽娅, 张文生, 等. 滇重楼种胚休眠和发育过程中内源激素变化的研究 [J]. 中医药学报, 2006, 34(4): 36-38.

[4] 颜启传. 种子学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002: 22-26.

(编辑: 岳胜难)

Study on Harvest Time of Cultivated *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* Seeds

YANG Bin, YAN Shi-wu, LI Shao-ping, MA Wei-si, WANG Xin,

LI Lin-yu, DONG Zhi-yuan, YANG Li-ying

(Institute of Medicinal Plants, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming Yunnan 650223)

ABSTRACT: **Objective** To study the best harvest time of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* seeds. **MethodS** Seeds of orange testa, red testa and dark red testa were harvested respectively in two planting bases of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*, and their size, 1000-grain weight, germination rate, seedling rate, and seedling agronomic traits were determined in laboratory. **Results** Dark red testa seeds were bigger in size and heavier than other color seeds, their germination rate and seedling rate was significantly higher as well, seedling sprouted from dark red testa seeds showed the best agronomic traits. **Conclusion** It is the best time to harvest seed of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* when its testa color become dark red.

KEY WORDS: *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz; seed; harvest time