

威灵仙化学成分分离鉴定

杨军¹, 宋娜丽^{2,3*}

(1. 昆明铁路公安局, 昆明 650000; 2. 云南省中医中药研究院, 昆明 650223;
3. 云南大学化学科学与工程学院·药学院, 自然资源药物化学教育部重点实验室, 昆明 650091)

[摘要] 目的: 威灵仙作为临床常用的中药, 具有祛风除湿、通络止痛、消骨哽的功效, 常用于治疗风湿痹痛, 为风湿痹痛要药, 亦用于治疗诸骨哽咽, 同时具有一定的副作用。近年来发现威灵仙提取物对白血病细胞增殖具有抑制作用, 该文旨在研究其化学成分, 揭示其治疗疾病的物质基础。方法: 将威灵仙药材粉碎后, 采用乙醇回流提取, 得到粗提物, 将其分散于水中后, 依次使用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取; 利用 D101 大孔树脂, 硅胶, LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶, MCI 小孔树脂凝胶, RP-18 柱色谱对各提取部位进行分离, 并通过 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS 等波谱技术鉴定其结构。结果: 从威灵仙药材中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为升麻醇(1), 升麻醇-3-O-β-D-木糖苷(2), cimigoside(3), 木栓酮(4), (+)-3,3'-bisdemethylpinoresinol(5), 5-O-feruloyl-2-deoxy-D-ribo-γ-lactone(6), 阿魏酸(7), 丁香酸(8), β-谷甾醇(9)。结论: 化合物 1~6 均为首次从威灵仙中分离得到, 其中化合物 1~3 为首次从铁线莲属中分离得到环菠萝蜜型三萜类化合物。分离得到的化合物进一步丰富了威灵仙的化学成分结构类型, 为威灵仙的植物分类、质量控制和药理活性研究提供了新的依据。

[关键词] 威灵仙; 铁线莲属; 化学成分; 环菠萝蜜型三萜类

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)09-0041-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017090041

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170214.1031.032.html>

[网络出版时间] 2017-02-14 10:31

Chemical Constituents from Clematidis Radix et Rhizoma

YANG Jun¹, SONG Na-li^{2,3*}

(1. Kunming Railway Public Security Bureau, Kunming 650000, China;

2. Yunnan Institute of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650223, China;

3. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Nature Resource Under Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology · Pharmacy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

[Abstract] **Objective:** Clematidis Radix et Rhizoma from Ranunculaceae plant is a common traditional Chinese medicine in clinical practice. It has efficacies of eliminating wind and dampness, dredging collaterals to stop pain, and eliminating bone mineral, and can be used to treat many diseases, such as rheumatism and pharyngitis. Meanwhile, it was reported to have certain side effects. In recent years, some findings showed that its extract has an inhibitory effect on the proliferation of leukemia cells. This paper aims to study the chemical constituents from Clematidis Radix et Rhizoma and reveal its material base. **Method:** Clematidis Radix et Rhizoma were crushed into powder and extracted with ethanol. This residues were dispersed in H₂O, and then extracted successively with petroleum ester, ethyl acetate and butanol. The compounds were isolated by column chromatography on D101 Macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, MCI, and RP-18, and the structures were identified through spectroscopic methods, including ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS. **Result:** Compounds 1-9

[收稿日期] 20160719(003)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81460648)

[第一作者] 杨军, 硕士, 助理工程师, 从事毒品及药品化学成分研究, Tel:0871-66138338, E-mail: yangjun0396@163.com

[通讯作者] * 宋娜丽, 在职博士, 中药师, 从事临床中医学、民族药学研究, Tel:0871-65182099, E-mail: 155260123@qq.com

from this plant were identified as cimigenol (**1**), cimigenol-3-*O*- β -*D*-xylpyranoside (**2**), cimigoside (**3**), friedelin (**4**), (+)-3, 3'-bisdemethylpinoresinol (**5**), 5-*O*-feruloyl-2-deoxy-*D*-ribo- γ -lactone (**6**), ferulic acid (**7**), syringic acid (**8**) and β -sitosterol (**9**). **Conclusion:** Compounds **1-6** were isolated from the rhizoma of *Clematidis Radix et Rhizoma* for the first time. Compounds **1-3** were cycloartane triterpenoid and obtained from *Clematis* genus for the first time. The isolated compounds further enrich chemical structure types from *Clematidis Radix et Rhizoma*, and offer a new basis to study plant taxonomy, quality control and pharmacological function.

[**Key words**] *Clematidis Radix et Rhizoma*; *Clematis*; chemical constituent; cycloartane triterpenoid

威灵仙收载于 2015 年版《中国药典》,为药材威灵仙品种的主要植物来源。威灵仙化学成分复杂,近年来报道分离得到皂苷^[1-3]、木质素^[4-5]、有机酸类^[4]、酚类化合物^[6]等。作为传统中药,其药理作用广泛,具有镇痛抗炎^[7-8]、抗菌抑菌^[9]、抗肿瘤^[10-12]、利胆^[13-14]、美白^[15]等作用,近年来发现其对糖尿病肾病引起的肾损伤^[16]、急性早幼粒细胞白血病细胞增殖^[17-18]有明显的抑制作用等,其同属植物^[19-20]亦发现对人白血病 K562 细胞具有增殖抑制作用。因此笔者对威灵仙的化学成分进行研究,希望发现抑制白血病细胞的活性成分,阐明其药效的物质基础,并扩大威灵仙药材应用部位。在研究中,笔者从威灵仙根茎的 80% 乙醇提取物中分离鉴定了 9 个化合物,分别为升麻醇(**1**),升麻醇-3-*O*- β -*D*-木糖苷(**2**), cimigoside(**3**), 木栓酮(**4**), (+)-3, 3'-bisdemethylpinoresinol (**5**), 5-*O*-feruloyl-2-deoxy-*D*-ribo- γ -lactone(**6**), 阿魏酸(**7**), 丁香酸(**8**), β -谷甾醇(**9**)。其中化合物 **1-3** 为环菠萝蜜型三萜, **4** 为五环三萜类, **5** 为木脂素, **6** 为内酯, **7-8** 为有机酸, **9** 为甾体化合物。化合物 **1-6** 为首次从威灵仙中发现的化学成分,化合物 **1-3** 为首次从铁线莲属中分离得到环菠萝蜜型三萜类化合物,分离得到的化合物进一步丰富了威灵仙的化学成分结构类型,为威灵仙的植物分类、质量控制和药理活性研究提供了新的依据。

1 材料

EI-MS 和 FAB-MS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定; AM-400 型和 DRX-500 型超导核磁共振仪(内标 TMS, 德国 Bruker 公司); 薄层色谱和柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 上海化学试剂分装厂); CHP-20P 型小孔树脂凝胶(MCI-gel CHP-20P)和 RP-18(日本三菱化工公司)。威灵仙药材于 2009 年 8 月购自云南昆明市菊花村药材市场,由中国科学院西双版纳热带植物园李荣博士鉴定为毛茛科植物威灵仙 *Clematis chinensis* 的干燥根茎,植物标本

存放于中国科学院昆明植物研究所(标本号 LP-200938)。

2 提取和分离

取威灵仙根茎 17.2 kg,用 80% 乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,浓缩干燥后得乙醇浸膏(1.4 kg)。将乙醇浸膏溶散在水中,分别用石油醚(15 L),乙酸乙酯(15 L)和正丁醇(15 L)各萃取 3 次,减压回收后得到石油醚部分(105.2 g),乙酸乙酯部分(302.3 g),正丁醇部分(400.6 g)。将石油醚部分进行硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,在石油醚-乙酸乙酯(60:1)部分析出结晶,得化合物 **4**(28.2 mg)。乙酸乙酯部分经 200~300 目硅胶柱色谱分离,用三氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱(60:1~1:1)得 8 个组分(组分 I~VIII),组分 II 经氧化铝柱色谱分离,用石油醚-丙酮(100:1)洗脱得化合物 **9**(65.3 mg)。组分 IV 经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱后,次流分 3 用石油醚-丙酮(4:1)洗脱得化合物 **1**(18.0 mg),次流分 4 经 RP-18 柱色谱用甲醇-水(4:6)洗脱、后经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 **6**(416.5 mg), **7**(33.5 mg), **8**(42.3 mg); 组分 V 用三氯甲烷-甲醇反复梯度洗脱,经 RP-18 柱色谱, Sephadex LH-20 纯化得化合物 **5**(9.1 mg); 组分 VII 经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(30:1~1:1)洗脱得 7 个流分,在三氯甲烷-甲醇(15:1)部分,经硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 纯化得化合物 **2**(80.5 mg), **3**(150.8 mg)。所得化合物均经 TLC 色谱,在多种展开系统下检测,为单一化合物后,自然挥发或旋转蒸干后,溶于氘代试剂,进行 NMR 实验。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末; EI-MS (-) *m/z* 487。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.49 (1H, br s, H-3), 1.66 (1H, m, H β -6), 1.39 (3H, s, CH₃-26), 1.19 (3H, s, CH₃-18), 0.89 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, CH₃-21), 0.37 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H α -19), 0.63 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H β -19)。¹³C-NMR (CDCl₃,

100 MHz) δ : 32.1 (t, C-1), 30.9 (t, C-2), 78.7 (d, C-3), 40.5 (s, C-4), 46.9 (d, C-5), 20.9 (t, C-6), 26.1 (t, C-7), 48.0 (d, C-8), 19.7 (s, C-9), 26.4 (s, C-10), 26.0 (t, C-11), 33.6 (t, C-12), 41.8 (s, C-13), 46.9 (s, C-14), 79.8 (d, C-15), 111.5 (s, C-16), 59.0 (d, C-17), 19.2 (q, C-18), 30.3 (t, C-19), 23.6 (d, C-20), 19.1 (q, C-21), 37.4 (t, C-22), 71.6 (d, C-23), 88.7 (d, C-24), 71.3 (s, C-25), 26.1 (q, C-26), 25.9 (q, C-27), 10.9 (q, C-28), 25.4 (q, C-29), 13.9 (q, C-30)。以上数据与文献[21]报道一致,故确定化合物**1**为升麻醇。

化合物**2** 白色晶体;ESI-MS (-) m/z 619 [M - H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 3.53 (1H, dd, $J = 4.0, 11.5$ Hz, H-3), 0.27 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H α -19), 0.52 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H β -19), 2.0 (1H, s, H-20), 4.74 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-23), 3.76 (1H, s, H-24), 0.85 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH₃-21), 1.30 (3H, s, CH₃-28), 1.05 (3H, s, CH₃-30), 4.85 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.02 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 4.14 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-3'), 4.35 (1H, dd, $J = 5.0, 11.0$ Hz, H-4'), 4.25 (1H, m, H-5')。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 32.5 (t, C-1), 30.2 (t, C-2), 88.6 (d, C-3), 41.4 (s, C-4), 47.7 (d, C-5), 21.1 (t, C-6), 26.5 (t, C-7), 48.7 (d, C-8), 20.0 (s, C-9), 26.7 (s, C-10), 26.4 (t, C-11), 34.1 (t, C-12), 41.9 (s, C-13), 47.3 (s, C-14), 80.3 (d, C-15), 112.0 (s, C-16), 59.6 (d, C-17), 19.6 (q, C-18), 31.0 (t, C-19), 24.2 (d, C-20), 19.6 (q, C-21), 38.2 (t, C-22), 71.3 (d, C-23), 90.2 (d, C-24), 71.0 (s, C-25), 25.4 (q, C-26), 25.8 (q, C-27), 11.9 (q, C-28), 27.1 (q, C-29), 15.5 (q, C-30), 107.6 (d, C-1'), 75.6 (d, C-2'), 78.7 (d, C-3'), 71.9 (d, C-4'), 67.2 (t, C-5')。以上数据与文献[21]报道基本一致,故确定化合物**2**为升麻醇-3-*O*- β -*D*-木糖苷。

化合物**3** 白色粉末;FAB-MS (-) m/z 675 [M - H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 0.22 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H α -19), 0.55 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H β -19), 0.78 (3H, s, CH₃-28), 0.84 (3H, s, CH₃-30), 0.97 (3H, s, CH₃-21), 1.28 (3H, s, CH₃-29), 1.34 (3H, s, CH₃-18), 1.61 (3H, s, CH₃-26), 2.13 (3H, s, COCH₃)。 ¹³C-NMR

(C₅D₅N, 100 MHz) δ : 31.9 (t, C-1), 29.6 (t, C-2), 88.2 (d, C-3), 41.2 (s, C-4), 47.1 (d, C-5), 20.5 (t, C-6), 25.8 (t, C-7), 45.8 (d, C-8), 20.1 (s, C-9), 26.8 (s, C-10), 37.6 (t, C-11), 78.6 (d, C-12), 47.9 (s, C-13), 48.8 (s, C-14), 43.6 (t, C-15), 73.1 (d, C-16), 56.5 (d, C-17), 13.6 (q, C-18), 29.9 (t, C-19), 25.8 (d, C-20), 21.1 (q, C-21), 36.8 (t, C-22), 105.9 (s, C-23), 63.5 (d, C-24), 65.6 (s, C-25), 13.2 (q, C-26), 98.4 (d, C-27), 19.6 (q, C-28), 26.1 (q, C-29), 15.4 (q, C-30), 107.6 (d, C-1'), 75.6 (d, C-2'), 77.2 (d, C-3'), 71.2 (d, C-4'), 67.2 (t, C-5')。以上数据与文献[22]报道基本一致,故确定化合物**3**为cimigioside。

化合物**4** 白色针晶;EI-MS (+) m/z 449 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.97 (1H, m, H-1), 2.39 (1H, m, H-2), 1.75 (1H, m, H-6), 1.54 (1H, m, H-10), 1.32 (1H, m, H-15), 1.38 (1H, m, H-19), 0.71 (3H, s, CH₃-24), 0.88 (3H, s, CH₃-23), 0.77 (3H, s, CH₃-25), 0.99 (3H, s, CH₃-26), 1.03 (3H, s, CH₃-27), 1.16 (3H, s, CH₃-28), 0.94 (3H, s, CH₃-29), 0.94 (3H, s, CH₃-30)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 22.2 (t, C-1), 41.4 (t, C-2), 213.2 (s, C-3), 58.1 (d, C-4), 42.0 (s, C-5), 41.1 (t, C-6), 18.1 (t, C-7), 52.9 (d, C-8), 37.3 (s, C-9), 59.3 (d, C-10), 35.5 (t, C-11), 30.4 (t, C-12), 39.6 (s, C-13), 38.2 (s, C-14), 32.3 (t, C-15), 35.9 (t, C-16), 29.9 (s, C-17), 42.6 (d, C-18), 35.2 (t, C-19), 31.9 (s, C-20), 32.6 (t, C-21), 39.1 (t, C-22), 6.7 (q, C-23), 14.5 (q, C-24), 17.8 (q, C-25), 20.2 (q, C-26), 18.6 (q, C-27), 31.9 (q, C-28), 34.9 (q, C-29), 31.7 (q, C-30)。以上数据与文献[23]报道一致,故确定化合物**4**为木栓酮。

化合物**5** 黄色油状物;FAB-MS (-) m/z 329 [M - H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.80 (2H, s, H-2, 2'), 6.74 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-5')。¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 133.9 (s, C-1), 114.9 (s, C-2), 146.5 (d, C-3), 146.0 (s, C-4), 116.3 (s, C-5), 118.9 (d, C-6), 87.6 (s, C-7), 55.4 (d, C-8), 72.7 (s, C-9), 133.9 (s, C-1'), 114.6 (s, C-2'), 146.5 (d, C-3'), 146.0 (s, C-4'), 116.2 (s, C-5'), 118.9 (d, C-

6'), 87.4 (s, C-7'), 55.3 (d, C-8'), 72.5 (s, C-9')。以上数据与文献[24]报道基本一致,故确定化合物 **5** 为 (+)-3,3'-bisdemethylpinoresinol。

化合物 **6** 白色粉末;ESI-MS (-) m/z 307 [M-H]⁻。¹H-NMR (C₃D₆O, 500 MHz) δ : 7.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.96 (1H, s, H-5), 7.60 (1H, s, H- β), 2.43 (2H, dd, J = 3.5, 22.0 Hz, H-2'), 3.00 (2H, dd, J = 7.5, 22.0 Hz, H-2'), 4.21 (2H, dd, J = 6.5, 15.5 Hz, H-5'), 4.42 (2H, dd, J = 4.0, 15.5 Hz, H-5'), 4.53 ~ 4.57 (1H, m, H-3'), 4.60 ~ 4.62 (1H, m, H-4')。¹³C-NMR (C₃D₆O, 125 MHz) δ : 128.2 (s, C-1), 112.2 (d, C-2), 147.8 (s, C-3), 150.9 (s, C-4), 115.4 (d, C-5), 122.5 (d, C-6), 146.4 (d, C- α), 114.6 (d, C- β), 175.8 (s, C-1'), 38.2 (t, C-2'), 69.2 (d, C-3'), 85.9 (d, C-4'), 64.1 (t, C-5'), 56.2 (q, CH₃O), 167 (s, C = O)。以上数据与文献[25]报道基本一致,故确定化合物 **6** 为 5-*O*-feruloyl-2-deoxy-*D*-ribo- γ -lactone。

化合物 **7** 白色针晶;FAB-MS (-) m/z 193 [M-H]⁻。¹H-NMR (C₃D₆O, 500 MHz) δ : 7.20 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2), 6.94 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 7.63 (1H, s, H-7)。¹³C-NMR (C₃D₆O, 125 MHz) δ : 128.9 (s, C-1), 118.3 (d, C-2), 150.9 (s, C-3), 148.6 (s, C-4), 115.5 (d, C-5), 121.4 (d, C-6), 144.9 (d, C-7), 112.3 (d, C-8), 169.8 (s, C-9), 55.9 (q, CH₃O)。以上数据与文献[26]报道基本一致,故确定化合物 **7** 为阿魏酸。

化合物 **8** 白色粉末;FAB-MS (-) m/z 197 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.37 (2H, s, H-2,6), 3.86 (6H, s, 3,5-OCH₃)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 121.8 (s, C-1), 108.1 (d, C-2,6), 148.7 (s, C-3,5), 141.6 (s, C-4), 169.9 (s, C-7), 56.7 (q, 3,5-OCH₃)。以上数据与文献[27]报道一致,故确定化合物 **8** 为丁香酸。

化合物 **9** 白色粉末;¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 3.51 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, m, H-6), 0.67 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-21), 0.83 (3H, m, H-26), 0.81 (3H, d, J = 4.5 Hz, H-27), 0.85 (3H, s, H-29)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 37.2 (t, C-1), 31.6 (t, C-2), 71.8 (d, C-3), 42.3 (t, C-4), 140.7 (s, C-5), 121.6 (d, C-6), 31.8 (t, C-7),

31.8 (d, C-8), 50.1 (d, C-9), 36.4 (s, C-10), 21.0 (t, C-11), 39.7 (t, C-12), 42.2 (s, C-13), 56.7 (d, C-14), 24.2 (t, C-15), 28.2 (t, C-16), 56.0 (d, C-17), 11.9 (q, C-18), 19.4 (t, C-19), 36.1 (d, C-20), 18.7 (q, C-21), 33.9 (t, C-22), 26.0 (d, C-23), 45.7 (d, C-24), 29.1 (s, C-25), 19.8 (q, C-26), 19.0 (q, C-27), 23.0 (q, C-28), 11.8 (q, C-29)。以上数据与文献[28]报道一致,故确定化合物 **9** 为 β -谷甾醇。

[参考文献]

- [1] SHAO B P, QIN G W, XU R S, et al. Triterpenoid saponins from *Clematis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(6): 1473-1479.
- [2] SHAO B P, QIN G W, XU R S, et al. Saponins from *Clematis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(3): 821-825.
- [3] Mimaki Y, Yokosuka A, Hamanaka M, et al. Triterpene saponins from the roots of *Clematis chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1511-1516.
- [4] 赵阳,梁丽珍,李厚金,等. 威灵仙的化学成分研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2012, 51(3): 63-67.
- [5] 何明,张静华,胡昌奇,等. 威灵仙化学成分的研究[J]. *药学报*, 2001, 36(4): 278-280.
- [6] SHAO B P, WANG P, QIN G W, et al. Phenolics from *Clematis chinensis* [J]. *Nat Prod Lett*, 1996, 8(2): 127-132.
- [7] 章蕴毅,张宏伟,李佩芬,等. 威灵仙的解痉抗炎镇痛作用[J]. *中成药*, 2001, 23(11): 808-811.
- [8] 夏伦祝,徐先祥,张睿. 威灵仙总皂苷对角叉菜胶致炎大鼠的抗炎作用[J]. *安徽中医学院学报*, 2009, 28(3): 41-43.
- [9] 邹承淑,邵济钧,苏冬梅,等. 青岛崂山地区 72 种中药抗菌作用的研究[J]. *青岛医学院学报*, 1990, 26(1): 45-49.
- [10] 邱光清,张敏,杨燕军. 威灵仙总皂苷的抗肿瘤作用[J]. *中药材*, 1999, 22(7): 351-353.
- [11] 赵英,王春梅,王宝贵,等. 铁线莲皂苷体内抗肿瘤作用研究[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(18): 1452-1453.
- [12] 黄馨慧,罗明志,齐浩,等. 龙胆苦苷等 6 种中草药提取物对 SMMC-7721 人肝癌细胞增殖的影响[J]. *西北药学杂志*, 2001, 19(1): 166-168.
- [13] 耿宝勤,雍定国,徐继红. 威灵仙治疗胆囊炎的实验[J]. *浙江医科大学学报*, 1997, 26(1): 13-16.
- [14] 徐继红,耿宝琴,雍定国. 威灵仙预防胆结石的实验研究[J]. *浙江医科大学学报*, 1996, 25(4): 160-161.
- [15] 仲少敏,吴艳,汪科,等. 威灵仙等 4 种中药抑制黑素

- 生成作用的机制研究[J]. 临床皮肤科杂志, 2006, 35(11):701-704.
- [16] 邹新蓉, 王长江, 王小琴. 威灵仙提取物对糖尿病肾病大鼠的作用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(16):152-156.
- [17] 黄莉, 黄纯兰. 威灵仙总皂苷对 HL60 细胞株体外作用的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(23):311-315.
- [18] 周云, 黄纯兰, 李录克, 等. 威灵仙皂苷对急性早幼粒白血病细胞株 NB_4 细胞的凋亡诱导作用及其机制[J]. 肿瘤防治研究, 2011, 38(8):881-885.
- [19] 卢莉娜, 赵伟春, 李丹, 等. 湖州铁线莲乙醇提取物体外抗 K562 与 MGC-803 活性研究[J]. 浙江中医药大学学报, 2012, 36(7):845-848.
- [20] 赵伟春, 李莉, 沈贵芳, 等. 湖州铁线莲多糖的分离纯化及体外抗肿瘤活性研究[J]. 浙江中医药大学学报, 2011, 35(2):240-243.
- [21] 孙丽荣, 颜健, 裴盛基, 等. 大理产升麻中一个新的环阿廷三萜皂苷[J]. 云南植物研究, 2005, 27(3):331-336.
- [22] Radics L, Kajtar-peredy M, Corsano S, et al. ¹³C-NMR spectra of some polycyclic triterpenoids [J]. Tetrahedron Lett, 1975, 16(48):4287-4290.
- [23] Toshihiro A, Kazuhiro Y, Toshitake T, et al. Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: Arborinone, friedelin and glutinone [J]. Chem Pharm Bull, 1992, 40(3):789-791.
- [24] Reiner W, Gerd B, Monika B, et al. Sesquiterpeneoligomers and other constituents from the seeds of *Joannesia princeps* [J]. Phytochemistry, 2003, 62(5):805-811.
- [25] SHI S P, JIANG D, DONG C X, et al. New phenolic glycosides from *Clematis mandshurica* [J]. Heilv Chim Acta, 2006, 89(5):1023-1029.
- [26] 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.
- [27] 董礼, 李磊, 廖志华, 等. 柴胡红景天化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2007, 27(12):2564-2567.
- [28] 庄鹏宇, 付文卫, 谭昌恒, 等. 醉魂藤的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6):963-965.

[责任编辑 顾雪竹]