·资源与质量评价·

兴安升麻中酚酸类化学成分的分离与鉴定

秦汝兰[1]，吕重宁[2]，于洋[2]，路金才[2*]
（1. 通化师范学院，吉林 通化 134002；2. 沈阳药科大学，沈阳 110016）

［摘要］ **目的**：毛茛科（Ranunculaceae）兴安升麻（*Cimicifuga dahurica*）具有多种药用功效，目前对其皂苷类成分研究比较深入，但有关酚酸类成分的系统研究报道甚少，为明确兴安升麻中的酚酸类成分，对兴安升麻药材进行分离，并对所得化合物进行结构鉴定，以期为兴安升麻药材资源的进一步开发利用及质量控制提供依据。**方法**：兴安升麻根茎 16 kg，采用 70% 乙醇加热回流提取 3 次，减压回收溶剂成浸膏。浸膏加适量的水混匀后，依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。乙酸乙酯和水层萃取物经大孔树脂，硅胶，十八烷基硅烷键合硅胶（ODS），LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶（Sephadex LH-20）柱色谱，Pre-HPLC，重结晶等分离手段进行分离纯化，并通过理化性质，核磁共振（NMR）技术等对所得化合物进行结构鉴定。**结果**：从兴安升麻的乙酸乙酯和水层部位分离得到 15 个化合物，分别为升麻酸 G（**1**），2-咖啡酰番石榴酸（**2**），升麻酸 A（**3**），升麻酸 B（**4**），咖啡酸 3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷（**5**），升麻酸 E（**6**），升麻酸 F（**7**），反式-阿魏酸-4-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷（**8**），carboxymethyl isoferulate（**9**），3，4-二甲氧基肉桂酸（**10**），阿魏酸乙酯（**11**），咖啡酸葡萄糖酯苷（**12**），shomaside A（**13**），异阿魏酸（**14**），咖啡酸（**15**）。**结论**：化合物 **1**～**7**，**9**～**10**，**13** 为首次从兴安升麻中分离得到。

［关键词］ 兴安升麻；乙酸乙酯部位；水层部位；酚酸类
［中图分类号］ R284.2；R289；R22；R2-031 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903(2019)21-0112-06
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.20191917
［网络出版地址］ http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190617.0959.009.html
［网络出版时间］ 2019-06-17 17:05

Isolation and Identification of Chemical Constituents of Phenolic Acid from *Cimicifuga dahurica*

QIN Ru-lan[1], LYU Chong-ning[2], YU Yang[2], LU Jin-cai[2*]
(1. *Tonghua Normal University*, *Tonghua* 134002, *China*;
2. *Shenyang Pharmaceutical University*, *Shenyang* 110016, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: *Cimicifuga dahurica* (Ranunculaceae) has many bioactivities. Although there have been intensive studies for saponin constituents at present, only a few studies have focused on for chemical constituents of phenolic acid. To define the phenolic acid constituents, *C. dahurica* was separated, and the structures of the compounds were identified, in the expectation of providing a basis for its further development, utilization and quality control. **Method**: A total of 16 kg rhizome of *C. dahurica* was extracted with 70% ethanol for three times by heating reflux. These 3 extracts were decompressed and concentrated, and then dissolved in water. Then the solvent was successively extracted with petroleum ether, ethyl acetate (EtOAc) and *n*-butanol (BuOH). The components of EtOAc and water extract were isolated and purified by macroporous, silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, preparative HPLC and recrystallization, and the structures were identified by nuclear magnetic resonance (NMR) and physicochemical analysis etc. **Result**: Fifteen compounds were isolated from the ethyl acetate and water fractions, and identified as cimicifugic G (**1**), 2-caffeoyl piscidic

［收稿日期］ 20190226(010)
［基金项目］ 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180868KJ)；辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(2017LQN09)
［第一作者］ 秦汝兰，博士，副教授，从事中药化学成分与药效学研究，E-mail：qrl_1949@163.com
［通信作者］ *路金才，博士，教授，博士生导师，从事中药资源开发与利用及质量评价研究，Tel：024-23986500，E-mail：jincailu@126.com

acid (**2**), cimicifugic A (**3**), cimicifugic B (**4**), caffeic acid 3-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside (**5**), cimicifugic E (**6**), cimicifugic F (**7**), *trans*-ferulic acid 4-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside (**8**), carboxymethyl isoferulate (**9**), 3, 4-dimethoxycinnamic acid (**10**), ethyl ferulate (**11**), caffeic ester glucoside (**12**), shomaside A (**13**), isoferulic acid (**14**), caffeic acid (**15**). **Conclusion**: Compounds **1-7**, **9-10**, **13** were isolated from the plant for the first time.

[**Key words**] *Cimicifuga dahurica*; ethyl acetate fraction; water fraction; phenolic acid

兴安升麻为毛茛科升麻属植物多年生草本植物的根茎,2015 年版《中国药典》收载的中药升麻 3 种基原植物之一[1]。幼苗可食,俗称窟窿牙、地龙牙,具有清热解毒去火的功效[2]。我国河北、内蒙古、辽宁、吉林、黑龙江等地广泛分布,味辛、微甘,性微寒。历代医学记载,兴安升麻具有清热解毒、发表透疹、升举阳气等功效,为临床治疗气虚下陷证的常用药[3],对于风热头疼、齿痛、口疮、咽喉肿痛、胃痛等疾病具有一定的疗效[4-5]。现代药理研究发现,升麻具有抗病毒、抗炎、镇痛、抗骨质疏松、降血脂等作用。升麻属植物主要含有 9,19-环阿尔廷烷三萜皂苷、肉桂酸衍生物等两大类化合物,而国内外学者对兴安升麻根茎的化学成分研究主要集中于三萜皂苷类成分[6-7]。此外,本课题组前期通过大孔树脂法对兴安升麻中酚酸类成分提取工艺进行优化,并对分离得到的酚酸类成分进行药理活性研究,发现异阿魏酸等衍生物具有显著的抗炎、抗氧化、抗抑郁等生理活性[8-9]。但迄今,兴安升麻内丰富的酚酸类成分未得到系统全面的研究报道。为了进一步开发利用该植物资源,阐明药效物质基础,本研究以兴安升麻根茎为研究对象,采用 70% 乙醇进行回流提取并对乙酸乙酯及水层萃取部位的化学成分进行分离,共得到 15 个化合物,根据化合物的理化性质及核磁波谱进行结构鉴定,分别为升麻酸 G (**1**),2-咖啡酰番石榴酸 (**2**),升麻酸 A (**3**),升麻酸 B (**4**),咖啡酸 3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 (**5**),升麻酸 E (**6**),升麻酸 F (**7**),反式-阿魏酸-4-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 (**8**),carboxymethyl isoferulate (**9**),3,4-二甲氧基肉桂酸 (**10**),阿魏酸乙酯 (**11**),咖啡酸葡萄糖酯苷 (**12**),shomaside A (**13**),异阿魏酸 (**14**),咖啡酸 (**15**)。其中,化合物 **1** ~ **7**,**9** ~ **10**,**13** 为首次从兴安升麻中分离得到。

1 材料

ARX-400,600 型核磁共振光谱仪(德国 Bruker 公司);旋转蒸发仪(日本 Eyela 公司);BS124S 型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);LC-6AD 型制备液相色谱仪(配置 SPD-20A 型检测器,日本 Shimadzu 公司);SHI-D Ⅲ型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂)。HPD-400 型大孔树脂(河北宝恩有限公司);薄层色谱硅胶 GF_{254}(青岛海洋化工有限公司);柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司);LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,瑞典 Pharmacia 公司);氘代试剂(美国 CIL 公司);甲醇和乙腈为色谱级,其余试剂均为分析纯(天津康科德科技有限司)

兴安升麻药材于 2013 年 9 月采于辽宁凤城,经沈阳药科大学路金才教授鉴定为升麻属兴安升麻 *Cimicifuga dahurica* 的干燥根茎。标本保存于沈阳药科大学生药学实验室。

2 提取与分离

取兴安升麻药材根茎 16.0 kg,60 ℃烘干粉碎后用 70% 乙醇加热回流提取 3 次(2,2,1.5 h),合并 3 次提取液,滤过,减压浓缩得总浸膏。将总浸膏用水溶解后,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇多次萃取,水层萃取物采用 HPD-400 型大孔树脂分离,以水-乙醇(100∶0 ~ 10∶90)梯度洗脱得到 4 个流分 Fr. 1 ~ Fr. 4。Fr. 1 经 ODS 柱色谱以甲醇-水(10∶90 ~ 90∶10)梯度洗脱,得到组分 Fr. 1-a ~ Fr. 1-c。Fr. 1-a 经制备液相甲醇-水(20∶80)纯化得到化合物 **1**(18.6 mg),**2** (15.4 mg),**3**(19.6 mg)。Fr. 1-b 以流动相甲醇-水(25∶75),经制备液相反复纯化得到化合物 **4**(18.3 mg),**5**(10.6 mg)。Fr. 2 以甲醇-水(20∶80 ~ 90∶10)经 ODS 柱色谱梯度洗脱,共得到 Fr. 2-a ~ Fr. 2-c 3 个组分。Fr. 2-a 流动相甲醇-水(25∶75)经制备液相纯化得到化合物 **6**(19.6 mg),**7**(22.7 mg)。Fr. 2-b 以流动相甲醇-水(35∶65),经制备液相反复纯化得到化合物 **8**(12.8 mg)。Fr. 2-c 以流动相甲醇-水(35∶65)经制备液相反复纯化得到化合物 **9**(12.6 mg),**10**(10.2 mg),**11**(11.2 mg)。Fr. 3 经 ODS 柱色谱以甲醇-水(20∶80 ~ 100∶0)梯度洗脱,得到组分 Fr. 3-a ~ Fr. 3-e。Fr. 3-a 以流动相甲醇-水(30∶70),经制备液相反复纯化得到化合物 **12**(9.6 mg)。Fr. 3-b 经 ODS 柱色谱洗脱,以流动相甲醇-水(35∶65),经制备液相反复纯化得

到化合物 **13**(7.8 mg)。乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱色谱分离,经二氯甲烷-甲醇(100∶1 ~ 1∶1)梯度洗脱后得到 6 个组分,即 Fr. 5 ~ Fr. 10。Fr. 6 以二氯甲烷-甲醇(50∶1 ~ 10∶1),经硅胶柱色谱分离后得到组分 Fr. 5-a ~ Fr. 5-d。Fr. 5-a 采用甲醇为洗脱剂,经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及反复重结晶后得到化合物 **14**(68.5 mg),**15**(31.5 mg)。化合物结构见图 1。

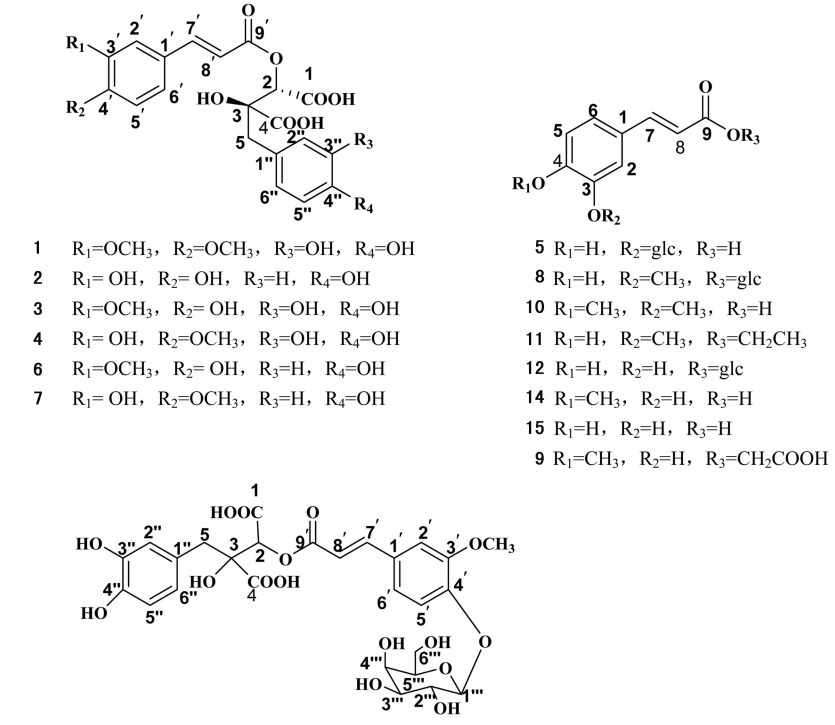

图 1　化合物 1 ~ 15 的化学结构

Fig. 1　Structures of compounds 1-15

3　结构鉴定

化合物 **1**　淡黄色粉末,^{1}H-NMR(600 MHz, DMSO-d_6)谱中 δ_H:7.20(1H, d, J = 2.3 Hz, H-2″), 7.12(1H, dd, J = 2.3, 8.4 Hz, H-6″), 7.09(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5″), 6.97(1H, d, J = 2.2 Hz, H-2′), 6.89(1H, dd, J = 2.2, 8.2 Hz, H-6′), 6.92(1H, d, J = 8.2 Hz, H-5′), 7.56(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7′), 6.24(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8′), 3.81(3H, s, H-3′-OCH_3), 3.80(3H, s, H-4′-OCH_3)。^{13}C-NMR(150 MHz, DMSO-d_6) δ_C:167.4(C-1), 76.5(C-2), 78.7(C-3), 170.0(C-4), 40.8(C-5), 128.0(C-1′), 112.0(C-2′), 146.6(C-3′), 151.1(C-4′), 111.3(C-5′), 121.3(C-6′), 146.6(C-7′), 114.5(C-8′), 165.3(C-9′), 126.6(C-1″), 115.6(C-2″), 114.1(C-3″), 144.7(C-4″), 115.2(C-5″), 120.9(C-6″), 55.6(C-3′-OCH_3), 55.6(C-4′-OCH_3)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定化合物 **1** 为升麻酸 G。

化合物 **2**　淡黄色粉末,^{1}H-NMR(600 MHz, DMSO-d_6)谱中 δ_H:7.06(1H, d, J = 2.1 Hz, H-2′), 7.02(1H, dd, J = 2.1, 8.1 Hz, H-6′), 6.77(1H, d, J = 8.1 Hz, H-5′), 7.51(1H, d, J = 15.9 Hz, H-7′), 6.38(1H, d, J = 15.9 Hz, H-8′), 6.98(1H, d, J = 8.3 Hz, H-2″), 6.98(1H, d, J = 8.3 Hz, H-6″), 6.59(1H, d, J = 8.3 Hz, H-3″), 6.59(1H, d, J = 8.3 Hz, H-5″)。^{13}C-NMR(150 MHz, DMSO-d_6) δ_C:168.7(C-1), 77.0(C-2), 77.9(C-3), 173.6(C-4), 40.6(C-5), 125.8(C-1′), 113.4(C-2′), 145.6(C-3′), 148.6(C-4′), 115.8(C-5′), 121.5(C-6′), 146.0(C-7′), 114.9(C-8′), 165.7(C-9′), 125.4(C-1″), 131.2(C-2″), 114.5(C-3″), 155.9(C-4″), 114.5(C-5″), 131.2(C-6″)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为 2-咖啡酰番石榴酸。

化合物 **3**　淡黄色粉末,^{1}H-NMR(600 MHz, DMSO-d_6)谱中 δ_H:6.62(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2″), 6.43(1H, dd, J = 1.8, 8.0 Hz, H-6″), 6.54(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5″), 7.35(1H, d, J = 1.6 Hz, H-2′), 7.13(1H, dd, J = 1.6, 8.2 Hz, H-6′), 6.80(1H, d, J = 8.2 Hz, H-5′), 7.62(1H, d, J = 15.9 Hz, H-7′), 6.53(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8′), 3.81(3H, s, H-3′-OCH_3), 2.93(1H, d, J = 13.5 Hz, H-5), 3.05(1H, d,

J = 13.5 Hz, H-5)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 168.6 (C-1), 76.7 (C-2), 77.5 (C-3), 174.4 (C-4), 40.8 (C-5), 125.5 (C-1′), 111.1 (C-2′), 148.0 (C-3′), 149.6 (C-4′), 115.5 (C-5′), 123.5 (C-6′), 146.0 (C-7′), 113.9 (C-8′), 165.9 (C-9′), 126.3 (C-1″), 118.0 (C-2″), 144.4 (C-3″), 143.9 (C-4″), 114.9 (C-5″), 121.2 (C-6″), 55.7 (C-3′-OCH_3)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为升麻酸 A。

化合物 **4** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 6.63 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2″), 6.47 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6″), 6.57 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5″), 7.19 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-2′), 7.14 (1H, dd, J = 1.4, 8.3 Hz, H-6′), 6.98 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5′), 7.64 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7′), 6.44 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8′), 3.82 (3H, s, H-4′-OCH_3), 2.94 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 3.06 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 168.4 (C-1), 76.4 (C-2), 78.1 (C-3), 172.9 (C-4), 40.8 (C-5), 126.8 (C-1′), 118.0 (C-2′), 146.7 (C-3′), 150.3 (C-4′), 112.0 (C-5′), 121.4 (C-6′), 145.8 (C-7′), 114.4 (C-8′), 165.8 (C-9′), 126.3 (C-1″), 118.0 (C-2″), 144.4 (C-3″), 143.9 (C-4″), 114.9 (C-5″), 121.2 (C-6″), 55.6 (C-4′-OCH_3)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 **4** 为升麻酸 B。

化合物 **5** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.13 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.09 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 5.04 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1′-glc)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 130.7 (C-1), 117.9 (C-2), 146.0 (C-3), 149.5 (C-4), 119.2 (C-5), 122.7 (C-6), 148.9 (C-7), 116.8 (C-8), 169.8 (C-9), 101.7 (C-1′), 72.3 (C-2′), 73.1 (C-3′), 69.1 (C-4′), 77.1 (C-5′), 63.0 (C-6′)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为咖啡酸 3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **6** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.36 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2′), 7.15 (1H, dd, J = 1.6, 8.2 Hz, H-6′), 6.81 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5′), 7.66 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7′), 6.56 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8′), 3.81 (3H, s, H-3′-OCH_3), 2.95 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 3.09 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 7.03 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-2″), 7.03 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6″), 6.61 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-3″), 6.61 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5″)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 168.5 (C-1), 76.3 (C-2), 78.1 (C-3), 173.0 (C-4), 40.6 (C-5), 125.7 (C-1′), 111.1C-2′), 148.0 (C-3′), 149.6 (C-4′), 115.5 (C-5′), 123.5 (C-6′), 146.1 (C-7′), 113.8 (C-8′), 166.0 (C-9′), 125.5 (C-1″), 131.2 (C-2″), 114.6 (C-3″), 156.0 (C-4″), 114.6 (C-5″), 131.2 (C-6″), 55.7 (C-3′-OCH_3)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为升麻酸 E。

化合物 **7** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.17 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2′), 7.13 (1H, dd, J = 1.7, 8.4 Hz, H-6′), 6.98 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 7.59 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7′), 6.40 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8′), 3.81 (3H, s, H-4′-OCH_3), 2.91 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 3.03 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 7.01 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-2″), 7.01 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6″), 6.63 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-3″), 6.63 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5″)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 168.6 (C-1), 77.0 (C-2), 78.0 (C-3), 173.4 (C-4), 40.6 (C-5), 126.8 (C-1′), 114.4 (C-2′), 146.7 (C-3′), 150.3 (C-4′), 112.0 (C-5′), 121.4 (C-6′), 145.7 (C-7′), 114.5 (C-8′), 165.6 (C-9′), 125.7 (C-1″), 131.3 (C-2″), 114.6 (C-3″), 156.0 (C-4″), 114.6 (C-5″), 131.2 (C-6″), 55.6 (C-4′-OCH_3)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 **7** 为升麻酸 F。

化合物 **8** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.04 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.17 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.81 (3H, s, H-3-OCH_3), 5.19 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1′-glc)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 128.1 (C-1), 111.1 (C-2), 149.1 (C-3), 148.6 (C-4), 117.4 (C-5), 122.3 (C-6), 143.8 (C-7), 114.7 (C-8), 168.0 (C-9), 98.0 (C-1′), 70.1 (C-2′), 71.6 (C-3′), 67.0 (C-4′), 74.7 (C-5′), 63.9 (C-6′), 55.7 (C-3-OCH_3)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定化合物 **8** 为反式-阿魏酸-4-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.16 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2), 6.96 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.14 (1H, dd, J = 8.2,

2.1 Hz, H-6), 7.56 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.41 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.81 (3H, s, H-4-OCH_3), 4.62 (2H, s, H-9-CH_2COOH)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 126.8 (C-1), 114.4 (C-2), 146.7 (C-3), 150.3 (C-4), 112.0 (C-5), 121.5 (C-6), 145.6 (C-7), 114.3 (C-8), 165.9 (C-9), 60.8 (C-9-CH_2COOH), 169.7 (C-9-CH_2COOH), 55.7 (C-4-OCH_3)。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定化合物 **9** 为 carboxymethyl isoferulate。

化合物 **10** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.97 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.87 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.45 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.80 (3H, s, H-3-OCH_3), 3.79 (3H, s, H-4-OCH_3)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 127.1 (C-1), 110.3 (C-2), 149.0 (C-3), 150.7 (C-4), 111.5 (C-5), 122.6 (C-6), 144.0 (C-7), 116.9 (C-8), 167.2 (C-9), 55.6 (C-3-OCH_3), 55.6 (C-4-OCH_3)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物 **10** 为 3,4-二甲氧基肉桂酸。

化合物 **11** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.31 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.11 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 7.54 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.47 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.81 (3H, s, H-3-OCH_3), 4.16 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-9-CH_2CH_3), 1.24 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-9-CH_2CH_3)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 125.6 (C-1), 114.6 (C-2), 149.3 (C-3), 147.9 (C-4), 115.5 (C-5), 123.1 (C-6), 144.9 (C-7), 111.2 (C-8), 166.6 (C-9), 55.7 (C-3-OCH_3), 59.7 (C-9-CH_2CH_3), 14.3 (C-9-CH_2CH_3)。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定化合物 **11** 为阿魏酸乙酯。

化合物 **12** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 7.08 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.82 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, J = 8.4, 1.4 Hz, H-6), 7.48 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 5.22 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1′-glc)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 128.0 (C-1), 115.2 (C-2), 145.9 (C-3), 146.5 (C-4), 117.2 (C-5), 123.2 (C-6), 145.1 (C-7), 116.2 (C-8), 168.7 (C-9), 99.0 (C-1′), 70.2 (C-2′), 72.8 (C-3′), 66.1 (C-4′), 75.1 (C-5′), 61.9 (C-6′)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸葡萄糖酯苷。

化合物 **13** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) 谱中 δ_H: 6.75 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.62 (1H, dd, J = 2.0, 8.2 Hz, H-6′), 6.95 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5′), 7.31 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2″), 7.24 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6″), 7.21 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5″), 7.83 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7′), 6.53 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8′), 3.82 (3H, s, H-3′-OCH_3), 2.91 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 3.05 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-5), 5.34 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1‴-gal)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ_C: 170.6 (C-1), 77.6 (C-2), 80.1 (C-3), 174.7C-4), 42.3 (C-5), 130.2 (C-1′), 111.8 (C-2′), 151.0 (C-3′), 150.1 (C-4′), 117.1 (C-5′), 1214.4 (C-6′), 147.5 (C-7′), 116.5 (C-8′), 167.9 (C-9′), 128.0 (C-1″), 118.8 (C-2″), 145.7 (C-3″), 145.3 (C-4″), 115.9 (C-5″), 123.0 (C-6″), 56.5 (C-3′-OCH_3), 100.1 (C-1‴), 72.0 (C-2‴), 72.9 (C-3‴), 68.6 (C-4‴), 75.9 (C-5‴), 62.8 (C-6‴)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 **13** 为 shomaside A。

化合物 **14** 白色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱中 δ_H: 6.81 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 7.18 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.07 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-6), 7.60 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 3.89 (3H, s, H-3-OCH_3)。^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C: 127.7 (C-1), 114.8 (C-2), 147.1 (C-3), 149.3 (C-4), 112.1 (C-5), 122.8 (C-6), 144.9 (C-7), 116.5 (C-8), 171.5 (C-9), 55.1 (C-4-OCH_3)。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物 **14** 为异阿魏酸。

化合物 **15** 淡黄色粉末,^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱中 δ_H: 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.76 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.96 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 7.41 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.17 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8)。^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C: 128.0 (C-1), 115.2 (C-2), 145.9 (C-3), 146.5 (C-4), 117.2 (C-5), 123.2 (C-6), 144.8 (C-7), 116.5 (C-8), 170.2.2 (C-9)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定化合物 **15** 为咖啡酸。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:73-74.

[2] 苏占辉,张滋明,王书君,等. 兴安升麻地上部分的提取分离工艺考察[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(5):10-13.
[3] 祝婧,钟凌云,龚千锋,等. 升麻不同炮制品对脾气虚动物胃肠功能的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(21):1-4.
[4] 高璟春,彭勇,杨梦苏,等. 毛茛科升麻族植物药用亲缘学初探[J]. 植物分类学报,2008,46(4):516-536.
[5] NIAN Y, ZHANG X M, LI Y, et al. Cycloartane triterpenoids from the aerial parts of *Cimicifuga foetida* Linnaeus [J]. Phytochemistry, 2011, 72(11/12): 1473-1481.
[6] 张庆文,叶文才,赵守训,等. 兴安升麻的化学成分研究[J]. 中草药,2002,33(8):683-685.
[7] 裴秋燕,斯建勇,沈连刚,等. 兴安升麻根茎的化学成分研究[J]. 中草药,2012,43(6):1075-1078.
[8] QIN R L, ZHAO Y, ZHAO Y D, et al. Polyphenolic compounds with antioxidant potential and neuroprotective effect from *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim [J]. Fitoterapia,2016,115:52-56.
[9] QIN R L, LV C N, ZHAO Y, et al. Assessment of phenolics contents and antioxidant properties in *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim during drying process [J]. Ind Crop Prod,2017,107:288-296.
[10] Nuntanakorn P, JIANG B, Einbond L S, et al. Polyphenolic constituents of *Actaea racemosa* [J]. J Nat Prod,2006,69(3):314-318.
[11] Takahira M, Kusano A, Shibano M, et al. Piscidic acid and fukiic acid esters from *Cimicifuga simplex* [J]. Phytochemistry,1998,49(7):2115-2119.
[12] Takahira M, Kusano A, Shibano M, et al. Three new fukiic acid esters, cimicifugic acids A, B and C, from *Cimicifuga simplex* Wormsk. [J]. Chem Inform,2010,29(28):362-365.
[13] 卢丽丽,肖敏,郭玉川. 咖啡酸糖苷衍生物及其制备方法:中国,CN103304606A[P]. 2013-09-18.
[14] Iwanaga A, Kusano G, Warashina T, et al. Hyaluronidase inhibitors from "Cimicifugae Rhizoma" (a mixture of the Rhizomes of *Cimicifuga dahurica* and *C. heracleifolia*)[J]. J Nat Prod,2010,73(4):573-578.
[15] 王新峦,王乃利,黄文秀,等. 骨碎补中的苯丙素类成分及其对 UMR 106 细胞增殖作用的影响[J]. 沈阳药科大学学报,2008,25(1):24-29.
[16] Yim S H, Kim H J, Park S H, et al. Cytotoxic caffeic acid derivatives from the rhizomes of *Cimicifuga heracleifolia* [J]. Arch Pharm Res,2012,35(9):1559-1565.
[17] 费永和,陈重,李笑然,等. 向日葵种子的化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(5):631-634.
[18] 龚盛昭,李忠军,廖国俊,等. 阳离子交换树脂催化合成阿魏酸乙酯[J]. 精细化工,2010,27(4):362-364.
[19] 李从军,陈迪华,肖培根. 中药升麻的化学成分(V)[J]. 中草药,1995,26(6):288-289.
[20] 付红伟,郑春辉,曹家庆,等. 落花生枝叶化学成分的研究(Ⅱ)[J]. 中国药物化学杂志,2006,16(5):309-310.
[21] 赵晓宏,陈迪华,斯建勇,等. 中药升麻酚酸类化学成分研究[J]. 药学学报,2002,37(7):535-538.

[责任编辑　顾雪竹]