

贯叶连翘的化学成分研究

殷志琦, 叶文才*, 赵守训

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009)

摘要: 目的 研究贯叶连翘 *Hypericum perforatum* L. 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析分离纯化, 通过理化性质和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从贯叶连翘中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (I)、胡萝卜苷 (II)、金丝桃苷 (III)、6''-O-乙酰金丝桃苷 (IV)、3-表乌苏酸 (V)、myriaboric acid (VI)。结论 其中化合物 IV、V 和 VI 为首次从该植物中分到。

关键词: 贯叶连翘; 黄酮苷; 三萜; 甾醇

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)06-0487-02

Studies on chemical constituents of *Hypericum perforatum*

YIN Zhi-qi, YE Wen-cai, ZHAO Shou-xun

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210009, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of *Hypericum perforatum* L. **Methods** Isolation and purification were repeatedly carried out on silica gel column. They were identified and structurally elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Six compounds were obtained. They were β -sitosterol (I); β -daucosterol (II); hyperoside (III); quercetin 3-(6''-O-acetyl galactoside) (IV); 3-*epi*-ursolic acid (V), myriaboric acid (VI). **Conclusion** Compound IV, V and VI were found in this plant for the first time.

Key words *Hypericum perforatum* L.; flavonoid glycosides; triterpenes; sterol

贯叶连翘 *Hypericum perforatum* L. 属藤黄科金丝桃属植物, 为多年生草本, 全草入药。该属植物我国有 50 多种, 大多具有药用价值^[1]。我国传统认为贯叶连翘具有清热解毒, 收敛止血, 利湿之功效, 主要用于止血、抗炎、妇科病等方面^[2]。在欧洲其作为民间草药用于治疗创伤也有相当长的历史。目前, 用贯叶连翘提取物制成的制剂已在欧美大量上市, 主要用于治疗抑郁症^[3]、甲型和乙型肝炎^[4, 5]及艾滋病^[6]等。此外, 还有文献报道其有抗肿瘤活性^[7]。为了系统研究国产贯叶连翘化学成分及比较其与欧洲原料间的差别, 我们对国产的贯叶连翘的化学成分进行了系统分离。本文报道了其中 6 个化合物的分离和结构鉴定, 其中化合物 IV、V 和 VI 为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

X4 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); Impact-410 (nicolet) 型红外光谱仪; JEOL JNM-GX400 型核磁共振仪; Finnigan MAT TQS7000 质谱仪; 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品; 硅胶

G60F₂₅₄ 薄层预制板为 Merck 公司产品; 药材采自贵州贵阳市, 由中国药科大学周锦祥教授鉴定。

2 提取与分离

贯叶连翘地上部分粗粉 4 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压浓缩。浓缩液拌上 2 倍量硅藻土, 分别用石油醚、乙酸乙酯、甲醇索氏提取器回流, 得乙酸乙酯部位 116 g。该部位经反复硅胶柱层析 (氯仿-甲醇梯度洗脱) 得到化合物 I (90 mg), II (80 mg), III (200 mg), IV (105 mg), V (12 mg) 和 VI (20 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶, 香草醛-浓硫酸显兰紫色, 与 β -谷甾醇标准品在 HPTLC 上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 II: 白色针晶 (CHCl₃-MeOH), mp 285 °C ~ 287 °C; IR FABMS ¹H NMR 数据与文献^[8]报道的胡萝卜苷数据一致。

化合物 III: 黄色结晶 (MeOH), mp 231 °C ~ 232 °C。 ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 5.35 (1H, d, J = 7.2 Hz,

* 收稿日期: 2000-07-06

作者简介: 殷志琦 女, 1997 年毕业于中国药科大学中药学院, 现在该校攻读天然药物化学博士学位。研究方向为天然物活性成分及新药开发。

* 通讯联系人

H-1 of galactose), 6. 19(1H, br. s, H-6), 6. 40(1H, br. s, H-8), 6. 81(1H, d, J= 8. 0 Hz, H-5'), 7. 53(1H, br. s, H-2'), 7. 63(1H, d, J= 8. 4 Hz, H-6'), ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 177. 4(C-4), 164. 1(C-7), 161. 2(C-5), 156. 3(C-2), 156. 2(C-8a), 148. 4(C-4'), 144. 8(C-3'), 133. 5(C-3), 121. 9(C-6'), 121. 1(C-1'), 116. 0(C-5'), 115. 2(C-2'), 103. 9(C-4a), 101. 9(C-1''), 98. 7(C-6), 93. 6(C-8), 75. 9(C-5''), 73. 3(C-3''), 71. 3(C-2''), 68. 0(C-4''), 60. 2(C-6'') 以上数据与文献报道的金丝桃苷数据一致^[9]。

化合物IV: 黄色结晶(CHCl₃-MeOH), mp 236 °C~ 237 °C。 IR(KBr, cm⁻¹): 3 415, 1 720, 1 709, 1 656, 1 606, 1 562, 1 494, 1 360, 1 280, 1 179 ¹HNM R(DMSO-d₆) δ 1. 70(3H, s, CH₃), 5. 28(1H, d, J= 8. 0 Hz, H-1''), 6. 18(1H, d, J= 1. 6 Hz, H-6), 6. 40(1H, d, J= 2. 0 Hz, H-8), 6. 80(1H, d, J= 8. 8 Hz, H-5'), 7. 49(1H, d, J= 2. 0 Hz, H-2'), 7. 61(1H, dd, J= 2. 4, 8. 8 Hz, H-6'), 12. 57(1H, s, OH-5), ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 177. 4(C-4), 169. 9(C=O), 164. 1(C-7), 161. 1(C-5), 156. 3(C-2), 156. 2(C-8a), 148. 5(C-4'), 144. 8(C-3'), 133. 4(C-3), 121. 9(C-6'), 121. 0(C-1'), 115. 8(C-5'), 115. 2(C-2'), 103. 8(C-4a), 101. 7(C-1''), 98. 7(C-6), 93. 6(C-8), 72. 9(C-3'', 5''), 71. 0(C-2''), 68. 2(C-4''), 63. 2(C-6''), 20. 2(CH₃)。以上数据与文献报道的 6''-O-乙酰金丝桃苷数据一致^[10]。

化合物V: 白色针晶(CHCl₃-MeOH), mp 232 °C~ 234 °C; FABMS ¹³CNMR数据与文献^[11]报道的 3表乌苏酸数据一致

化合物VI: 黄色结晶(CHCl₃-MeOH), mp > 300 °C。 FAB-MS m/z 547[M+ Na+ Na- H]⁺。 IR(KBr, cm⁻¹): 3 508, 2 931, 2 879, 1 691, 1 453, 1 382, 1 156 ¹HNM R(C₅D₅N) δ 1. 16(1H, d, J= 7. 8 Hz, H-30), 1. 17, 1. 20, 1. 49 1. 75, 1. 80(each 3H, s, 5× CH₃), 3. 09(1H, s, H-8), 3. 38(1H, dd, J=

4. 3, 12. 0 Hz, H-3), 5. 15(1H, br. s, OH-19), 5. 66(1H, br. t, H-12), ¹³CNMR(C₅D₅N) δ 180. 7(C-28), 180. 5(C-24), 139. 8(C-13), 128. 0(C-12), 78. 2(C-3), 72. 6(C-19), 56. 8(C-5), 54. 6(C-18), 49. 2(C-4), 48. 2(C-17), 47. 1(C-9), 42. 2(C-20), 42. 1(C-14), 40. 1(C-8), 39. 6(C-1), 38. 3(C-22), 37. 8(C-10), 33. 8(C-7), 29. 2(C-15), 29. 0(C-2), 27. 0(C-29), 26. 8(C-21), 26. 3(C-16), 24. 6(C-27), 24. 4(C-11), 24. 1(C-23), 20. 8(C-6), 17. 0(C-26), 16. 6(C-30), 13. 8(C-25)。以上数据与文献报道的 myriaboric acid数据一致^[12,13]。

参考文献:

- [1] 中国药科大学等主编. 中药辞海(第二卷)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典[M]. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [3] Muldner Von H, Zoller M. Antidepressive Wirkung eines auf den Wirkstoffkomplex hypericin standardisierten hypericum-extraktes [J]. Arzneim Forsch/Drug Res, 1984, 34(II) (8): 918-920.
- [4] 佛山专区第一人民医院, 中山医学院佛山分院. 田基黄制剂药理作用及临床疗效研究初步报告[J]. 广东中医, 1962(4): 30-34.
- [5] 上海长征制药厂, 上海市传染病分院, 卢湾区中心医院, 等. 田基黄制剂治疗肝炎[J]. 中华医学, 1973, 53(4): 216
- [6] Lavie G, Valentine F, Levin B. *et al.* Studies of the mechanisms of action of the antiretroviral agents hypericin and pseudohypericin [J]. Proc Natl Acad Sci (USA), 1989, 86(15): 5963-5967.
- [7] Anker L, Gopalakrishna R, Jones KD, *et al.* Hypericin in adjuvant brain tumor therapy [J]. Drugs of the Future, 1995, 20(5): 511-517.
- [8] Kojima H, Sato N, Hatano A, *et al.* Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [9] Yasukawa K, Takido M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1224-1226.
- [10] Shigematsu N, Kouno I, Kawano N. Quercetin 3-(6-cafeoylgalactoside) from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. Phytochemistry, 1982, 21(8): 2156-2158.
- [11] 商士斌, 陈于澍. 岩生越桔化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(4): 230-232.
- [12] Hidaka K, Ito M, Matsuda Y, *et al.* A triterpene and saponin from roots of *Ilex pubescens* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(7): 2023-2027.
- [13] 秦国伟, 陈政雄, 徐任生, 等. 毛冬青化学成分的研究II. 毛冬青皂苷甲的化学结构[J]. 化学学报, 1997, 45: 249-255.

广泛征购天然纯品化合物

DELTA(武尔塔)天然有机化合物信息中心是一家专业从事天然纯品化合物的研究、开发、生产、销售、收购于一体的专门机构, 有着较强的技术实力和先进的技术水平, 有着广泛的世界渠道、经济实力和良好的信誉。为国内的科研院所、制药企业和世界各地的制药企业、研究机构提供天然来源的化学样品标准品和对照品, 以及植物提取物。

目前, 中心有 1 000 多种天然纯品化合物于世界各地, 是国内最大的天然纯品化合物交流中心。为进一步促进中国中药现代化事业的发展, 我中心决定成立 DELTA 天然有机化合物化学样品库, 广泛征购生物碱类、黄酮类、皂苷类、醌类、萜类、木脂素类、内酯、香豆精、异香豆精、有机酸、色原酮类等天然纯品化合物, 每种化合物购买量在 50 mg~ 10 g, 请提供化合物的中英文名称、现货数量和价格, 另外我中心有大量的标准品对照品订单, 欢迎来函或通过电子邮件索取, 希望您能将可供化合物名单寄给我们, 谢谢!

地址: 安徽省宣州市环城北路 15 号 邮政编码: (Postcode): 242000 电子信箱: xcdelta@mail.ahwhptt.net.cn

(Addr): 15, North Road Round City, Xuan Cheng Anhui, P. R. China

电话: 0086-563-2719448, 3010221 传真: 0086-563-3010221 移动电话: 013905630448 联系人: 刘建寨