

金丝桃属植物的化学成分研究进展

吕洪飞^{1,3}, 初庆刚², 胡正海³

(1. 浙江师范大学生命与环境科学学院, 浙江 金华 321004; 2 莱阳农学院 植物研究室, 山东 莱阳 265200; 3. 西北大学植物研究所, 陕西 西安 710069)

摘要: 金丝桃属植物的许多种类具有药用价值, 尤其是其所含的金丝桃素具有抗抑郁、抑制中枢神经、抗病毒和增强免疫功能, 可用于爱滋病的治疗。该属主要化学成分有: 双萘酮衍生物、黄烷酮醇类、黄酮及黄酮醇类、吡啶酮类、香豆素类、酚酸类、间苯三酚衍生物、挥发油类、正烷烃、正烷醇、植物甾醇等。综述了金丝桃属植物化学成分研究的进展, 同时介绍了主要药用成分的分析方法。

关键词: 金丝桃属; 化学成分; 分析方法

中图分类号: R282.71 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)12-1135-04

Advances in study on chemical constituents in *Hypericum* Linn.

LÜ Hong-fei^{1,3}, CHU Qing-gang², HU Zheng-hai³

(1. College of Life and Environment Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2. Research Section of Botany, Laiyang Agriculture College, Laiyang 265200, China;

3. Institute of Botany, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Key words *Hypericum* Linn.; chemical constituents; analysis methods

金丝桃属 (*Hypericum* Linn.) 属藤黄科植物, 全世界约 400 余种, 我国有 55 种 8 亚种。一些种在国内外民间被广泛作为药用, 如地耳草 *H. japonicum* Thunb. ex Muray, 金丝梅 *H. patulum* Thunb. ex Muray 等植物用于治疗肝炎; 小连翘 *H. erectum* Thunb. 具有抗溶血、收敛、利尿等作用, 在我国和日本民间用于治疗外伤; 黄海棠 *H. ascyron* Linn. 用于治疗内出血、肝炎、支气管炎、肿疮毒等症, 具抗菌消炎、抗风湿和止痛的作用^[1]; 赶山鞭 *H. attenuatum* Choisy 具抗风湿、抗菌消炎、止痛、止血生肌作用, 能改善慢性克山病患者主观症状, 对异位心律、肝脏肿大、浮肿、颈静脉充盈有一定效果^[1-3]。近年来的研究表明, 该属植物所含的金丝桃素具有抗抑郁^[3]、抑制中枢神经^[1]、抗病毒和增强免疫功能^[4]。最近研究发现, 金丝桃素具有显著的抗 DNA RNA 病毒作用, 可用于爱滋病的治疗^[5], 从而进一步引起医药界的重视。目前国内外对本属植物进行了广泛的植化、药理及临床和植物解剖学研究。研究涉及我国分布的植物仅 10 余种广布种, 从中发现了 30 余种成分。我国绝大部分特有种尚未作任何研究, 如进一步研究将会有新的发现。迄今国内外已完成本属大多数植物种类的成分检测^[6], 在对约 70 种植物进行了详细的研究后, 共鉴定出 130 余种成分^[6-9], 其中以贯叶连翘 *H. perforatum* Linn.^[10-14] 和金丝梅研究的最多^[15-17]。本文仅就近年来国内外对金丝桃属植物化学成分的研究进展作一综述。

1 双萘酮衍生物

双萘酮衍生物包括金丝桃素 (hypericin)、假金丝桃素 (pseudo-hypericin)、原金丝桃素 (protohypericin)、金丝桃辅脱氢二萘酮 (hypericodehydrodianthrone)^[9,10,15] 等。

金丝桃素和假金丝桃素是金丝桃属植物中最具代表性的活性物质。金丝桃素首次由 Dietrich 于 1891 年分离得到, 为蓝黑色针状晶体, 分解点 320℃, 易溶于吡啶或其他有机胺类, 呈橙红色并带红色荧光, 不溶于多数有机溶剂中^[9,18], 可溶于碱性水溶液, 在 pH 低于 11.5 时呈红色溶液, pH 高于 11.5 时则为绿色溶液而带红色荧光^[19]。随后, 由 Brockman 等发现并分离到一种新的红色素——假金丝桃素, 于 1975 年确定其结构 (金丝桃素的其中一个甲基被 -CH₂O H 代替)^[6]。金丝桃素广泛分布于金丝桃属 *Euhypericum* 组和 *Campyloporus* 组植物中 (Keller 分类法)^[6], 也存在于金丝桃组 (*Sect. Taeniocarpium*) 和糙枝金丝桃组 (*Sect. Hritella*) 植物中^[8]。假金丝桃素存在于多种该属植物中, 但以贯叶连翘含量居多。王兆金等首次报道在黄海棠中含有金丝桃素^[20]。Zevakova 用 HPLC 研究表明 7 种金丝桃素植物中含有 $\times 10^6 \sim 6.5 \times 10^3$ 的金丝桃素^[21]。另外在小连翘、毛金丝桃 *H. hirsutum* Linn.、糙枝金丝桃 *H. scabrum* Linn. 等植物也发现含有金丝桃素^[8]。

在贯叶连翘、斑点金丝桃 *H. maculatum* Cratz、四翼金丝桃 *H. tetrapterum* Fr. 和 *H. elegans* 中发现约含 $\times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 的假金丝桃素, 而在毛金丝桃、糙枝金丝桃和黄海棠等植物中均未检测到^[8]。此外, 从山地金丝桃 *H.*

* 收稿日期: 2001-12-13

作者简介: 吕洪飞 (1963-), 男, 浙江省永康市人, 植物学博士, 副教授, 主要从事药用植物学和植物化学研究, 曾参加和主持国家自然科学基金、省级科研基金和金华市科委基金项目多项, 在省级以上刊物发表论文 40 余篇, 其中 2 篇为 SCI 检索, 1 篇为 EI 检索, 3 篇获浙江自然科学优秀论文二等奖。E-mail: luhongfei0164@ sina.com

montanum L.中得到原金丝桃素和金丝桃辅脱氢二萜酮^[6];从贯叶连翘中得到大黄素蒽酚(frangula emodin ath ranol)和一种原金丝桃素和原假金丝桃素的混合物^[10]

Southwell等对贯叶连翘不同器官中金丝桃素的含量与腺体密度进行对比分析,证实二者的相关性^[12]。其中宽叶变种的金丝桃素含量为 370~ 580 μ g/g,而窄叶变种的含量为 1 040~ 1 630 μ g/g,其各自的腺体密度分别为 2.2和 6.2个/平方毫米。其中宽叶变种主茎的金丝桃素含量为 40 μ g/g,侧枝为 120 μ g/g,基部叶为 290 μ g/g,上部叶为 380 μ g/g,蒴果为 730 μ g/g,花为 2 150 μ g/g,表明腺体的密度从下到上、从茎叶到花逐渐增大,金丝桃素的含量也逐步提高,因此他认为金丝桃素的产生与腺体有关,但只是笼统地提到腺体,并未具体指出黑色腺点与金丝桃素的关系。

对 20种和 1变种的 TLC和 HPLC检测结果表明,具分泌细胞团的分类群、器官或部位含金丝桃素,而无分泌细胞团的则不含金丝桃素。并与分泌细胞团的分布密度和大小成正相关。其中单花遍地金 *H. monanthemum* Hook. f. et Thoms. ex Dyer,遍地金 *H. wightianum* Wall. ex Wight et Arn.,元宝草 *H. sampsonii* Hance,小连翘、贯叶连翘的叶分别含金丝桃素 0.066 1%,0.064 6%,0.041 3%,0.160 3%,0.055 3%(作者未发表),高于 Southwell等测定的贯叶连翘顶叶的金丝桃素含量^[12]。但黄海棠叶中未测出金丝桃素。

金丝桃素的测定方法有 HPLC和 UV及薄层色谱法^[11]。由于在阳光下晒干新鲜植物损失金丝桃素达 80%,所以一般都是将新鲜贯叶连翘顶枝压碎,然后立即浸渍于橄榄油或葵花子油中。2 d后将油挤压过滤,储于琥珀色瓶中,避免光和热。也可以 70%乙醇浸渍粉碎了的新鲜顶枝。在处理过程中应避免高温,也可自然干燥^[10]。赵晶等曾报道了金丝桃素与乙基金丝桃素的化学合成过程^[22]。

2 黄酮醇类

包括(+)儿茶素(+聚合物:缩合鞣质)无色甙定、(-)表儿茶素(酸)和白矢车菊苷元(leucocyanidin)。

早在 1967年 Lebereton等在突脉金丝桃 *H. przewalskii* Maxim.,多蕊金丝桃 *H. choisianum* Wall. ex N. Robson和金丝梅中首次在该属中发现了白矢车菊苷元。随后王兆金等在黄海棠中也检测到^[20]。Berghofer对贯叶连翘和毛金丝桃进行化学成分分析时,测得儿茶素、青儿茶素和白矢车菊苷元。Kitanov等通过薄层色谱和分光摄像方法鉴定出白矢车菊苷元分布在近 10个种中^[6]。几乎同时 Barbagalla等在金丝桃中也检测到白矢车菊苷元^[8]。

鞣质已被发现在该属 29种植物中存在。Christopher对贯叶连翘的研究表明:鞣质含量在 14 $^{\circ}$ C以上生长的植株(占干重 15.06%)比在 14 $^{\circ}$ C以下生长的植株(13.42%)高。鞣质总含量在 7月份即将开花期最高^[10]。Belikov等报道了 7种金丝桃属植物中鞣质含量从 1.36%~ 6.42%^[23]。黄海棠叶中的鞣质含量高达 15.54%^[8]。

3 黄酮及黄酮醇类

此类化合物在金丝桃属植物中普遍存在,包括槲皮素

(quercetin)、金丝桃苷、异槲皮苷、芦丁、山柰酚以及双黄酮类化合物双芥黄素、豚草花粉苷、甲基橙皮苷、3,8''-二芥黄素、山柰醇等。

到目前为止,黄酮苷已被发现存在于该属 61种植物中。Christopher^[10]对贯叶连翘的研究表明:包括芦丁、槲皮素和金丝桃苷在内的黄酮类化合物,以生长在阴坡,不再产生新生茎的植株含量较高;金丝桃苷和芦丁在干燥条件下比潮湿条件下高;金丝桃苷的含量在一天之内是变化的,以 19:00点时含量最高;芦丁、金丝桃苷、槲皮素、槲皮苷在叶中含量最高,而且在盛花期达到最高值;花中的黄酮类化合物含量在开花初期达到最高,然后迅速下降。贯叶连翘花的黄酮化合物含量(11.7%)在所有 223种检测过的植物中含量最高。Kitanov等研究表明该属植物含有五羟黄酮及一些五羟黄酮的苷类^[6],此后在毛金丝桃中又分离到槲皮素-3-葡萄糖醛酸苷(miquelianin)和其他一些黄酮类物质^[24]。Seabra从 *H. eloides* Linn. 中分离纯化得到 3个五羟黄酮苷^[9]和 3-葡萄糖苷酸-3'-硫酸五羟黄酮^[25],以后又分离得到 3'-硫酸五羟黄酮^[26]。Makovetskay^[27]分析了乌克兰的金丝桃属植物许多种类的地上部位类黄酮的含量,分别为 *H. alpigenum* 8.93%,*H. calycinum* 8.68%,*H. chrysothyrsum* 7.54%~ 13.17%,*H. humifusum* 9.28%,*H. linarioides* 5.11%,*H. montanum* 5.95%~ 8.24%,贯叶连翘 9.25%,*H. ponticum* 12.77%,*H. tetrapterum* 3.63%~ 12.9%。另在地耳草中检测出槲皮素、槲皮苷^[28];小连翘中分离出槲皮素、金丝桃苷、芦丁等^[8];黄海棠分离出槲皮素、芦丁、异槲皮苷、金丝桃苷、山柰酚^[20];毛金丝桃含有槲皮素、金丝桃苷等;金丝桃含有槲皮素;多蕊金丝桃含有槲皮素、异槲皮苷、槲皮苷、芦丁和山柰酚等;在金丝梅中检测到槲皮素、槲皮苷、芦丁和山柰酚等;突脉金丝桃中也测得有槲皮素和山柰酚;在赶山鞭中有槲皮素、金丝桃苷;糙枝金丝桃中测得槲皮素、金丝桃苷、异槲皮苷、芦丁等^[8]。Repca等对贯叶连翘的研究表明槲皮苷在花萼和花瓣中含量最高;而二黄酮 3,8'-二黄酮出现在花中的各部位,但在雄蕊和花瓣中含量最高^[13]。Berghofer等从贯叶连翘中分离到穗花杉双黄酮(amentoflavone)^[7]。

金丝桃苷(hyperoside)为淡黄色针状结晶,熔点 227 $^{\circ}$ C~ 230 $^{\circ}$ C,分解点 237 $^{\circ}$ C~ 239 $^{\circ}$ C,易溶于甲醇、乙醇、丙酮及吡啶。

金丝桃苷和槲皮素的鉴定和含量测定可用光谱(紫外、红外)分析,酸水解,衍生物制备及理化常数的测定等综合方法进行^[2]。总黄酮的制备,从干燥药材粉末 75%或 80%乙醇水浴回流提取,直至无黄酮反应。

4 呋酮类

呋酮是无色针状结晶,熔点 173 $^{\circ}$ C~ 174 $^{\circ}$ C,其羟基衍生物是一类黄色色素。

至今已有 25种呋酮及其衍生物被分离和检测到^[6,15~ 17,29~ 33]。Eckhard等认为 *H. balearicum* 的叶和幼嫩枝条中的一种深黄色的丙酮溶解物是一种新的天然化合

物,命名为 1, 2, 5-三羟基吡喃酮^[29]。Ishiguro 从 *H. parturum* 中分离到并经光谱鉴定为 9, 11-二羟基-5-甲氧基-3, 3-二甲基吡喃 [3, 2 α -吡喃酮^[16]], 随后又分离到一种新的 1, 2, 6-三羟基-8-甲氧基-2-(2', 2'-二甲基-4'-异丙烯基)环戊烷基吡喃酮^[17]和异戊二烯吡喃酮^[15]; 并从地耳草中分离出异戊烯化吡喃酮^[31]。Carkona 从 *H. inodinum* 的地上部分分离鉴定出 6 种吡喃酮成分, 其中 5-羟基-2-甲氧基吡喃酮为首次报道^[30]。Gu 和 Ishiguro 分别从地耳草中分离出吡喃酮 xanthoblignoid^[8, 28]。Christopher 从贯叶连翘根中分离出类吡喃酮木质素化合物(黄嘌呤酮)^[10]。Dias 等报道了浆果金丝桃 *H. androsaemum* Linn. 悬浮培养细胞的吡喃酮的生物合成和积累^[32]。

5 香豆素类

包括伞形酮(7-羟基香豆素, umbelliferone)、苕蓉亭、7-羟基-6-甲氧基香豆素(scopoletin)、去甲蟛蜞菊内酯(demethyl wedelolactone)和蟛蜞菊内酯(wedelolactone)等。Christopher 报道了在贯叶连翘中存在伞形酮和苕蓉亭^[10]。在此之前不久, Berghofer 也在此种植物中分离得到去甲蟛蜞菊内酯^[8]。梁小燕也提及伞形酮和 7-羟基-6-甲氧基香豆素从该属 4 种植物中分离得到^[9]。Takuo 等从小连翘中分离出蟛蜞菊内酯^[8]。Andrade 等从 *H. androsaemum* 等植物中分离出香豆素类物质^[34]。

6 酚酸类

包括咖啡酸(caffeic acid)、绿原酸(chlorogenic acid)、龙胆酸(gentistic acid)、阿魏酸^[10]和绵马次酸(filicinic acids)^[35]。

绿原酸为本属常见成分, 于 1960 年首次发现于贯叶连翘中, 同时发现的还有咖啡酸^[2]。它们存在于地耳草、黄海棠、毛金丝桃、多蕊金丝桃、赶山鞭等 17 种该属植物中^[2, 8, 18, 28]。贯叶连翘中咖啡酸的含量约为 0.1%, 而 *H. nummularium* 中绿原酸的含量可达 2%^[9]。Andrade 等从金丝桃等植物中分离出酚酸类物质^[34]。Jayasariya 等从 *H. drummondii* 植株中提取到抗菌的绵马次酸^[35]。

7 间苯三酚衍生物

包括贯叶叶金丝桃素(hyperforin)、地耳草素(japonicin A, B, C, D), sarolactone 和二元间苯三酚类衍生物 drummondins A~F, sarothralin G, sarothralin 等。通过紫外、红外、核磁和质谱分析以及化学反应测得^[27, 36]。

从贯叶连翘中分离得到的贯叶金丝桃素被认为是一种具很高生理活性的物质。Repeak 等对贯叶连翘花的研究表明: 酰基间苯三酚、贯叶金丝桃素和 adhyperforin 在花瓣中含量最高(7.1%), 而雄蕊中没有^[13]。顾国明等从地耳草中分离出地耳草素 A, B, C, D^[36]。Ishiguro 等也从地耳草中得一系列二元间苯三酚类衍生物 sarothralin 地耳草素 A, B, C^[37]和 sarothralin 等^[38]; 此后, 又从地耳草中得到地耳草素 C, D^[39]。Tada 等从小连翘中分离出间苯三酚衍生物^[40]。

Javasuriva 等从 *H. drummondii* 中分离得到 drummondins A~F 及 isodrummondin^[35]。Decosterd 从大萼金丝桃 *H. calycinum* Linn. 地上部分的石油醚提取物中分离出一种新

的间苯三酚衍生物^[41]。

8 挥发油类

主要包括单萜类(α -蒎烯(α -pinene)、 β -蒎烯、柠檬烯(limonene)、月桂烯], 倍半萜类(石竹烯、律草烯等^[10, 14]), 三萜类化合物(triterpene)^[29]和螺旋萜类化合物(spiroterpenoids)^[42]。

Christopher^[10]提及在贯叶连翘中单萜类含量为 0.05%~0.3%, 并含有以上 6 种成分。Kitanov 报道已在 41 种该属植物中确定含有挥发油, 共有 37 种成分^[6]。Peter 等报道贯叶连翘的挥发油成分为 74% 单萜类, 7% 的氧化单萜, 10% 的倍半萜和 1.5% 的氧化倍半萜。从高沸点分级油中分离出 ishwarane 和 α -cuprenene, 低沸点分级油中分离出 5 和 6-methylheptan-2, 4-dione, 剩余物中分离出 7-sec-butyl-7-isobutyl-2, 2-dimethyl-2H, 5H pyrano[4, 3-b]pyran-5-one^[14]。Eckhard 等从 *H. balearicum* 植株中得到三萜类化合物^[29]。Cardona 等从 *H. reflexum* 植株中分离出螺旋萜类化合物和 hyperireflexolide A 和 B^[42]。

9 其他成分

9.1 烷烃: 包括 2-甲基辛烷、正九烷、2-甲基癸烷、正十一烷、C₁₆₋₁₉系的正烷烃和二十九烷^[10]。Christopher 报道在贯叶连翘中含有以上各种成分。许多人对该属植物中的不挥发饱和碳氢化合物进行过研究^[6]。Brondz 等发现了 C₁₆₋₁₉系的正烷烃, 其中最主要的为二十九烷(C₂₉H₆₀)不包括在 C₁₆₋₁₉系。

9.2 正烷醇: Christopher 报道在贯叶连翘中正烷醇可占总干重的 0.43%, 其中 1-二十四醇占 9.7%, 1-二十六醇占 27.4%, 1-二十八醇占 39.4%, 1-三十醇占 23.4%^[10]。此外, 从该属植物的根、种子中可提取多种烷醇^[9]。

9.3 类胡萝卜素: 环氧叶黄素类(epoxyxanthophylls)分布于贯叶连翘中^[10]。

9.4 植物甾醇: β -谷甾醇也在贯叶连翘中发现^[10]。

9.5 脂肪酸、胆碱、抗坏血酸、氨基酸等成分: 从金丝桃的茎叶中分离得到的 hyperolactones A~D, hyperolactones 是一个普通的螺内酯结构加上一个 2-烷基或 2-芳基-9-乙烯基-1, 7-二氧杂螺旋[4, 4]非-2-烯-4, 6-二酮骨架^[43]。Rocha 等从 *H. brasiliense* 植株中提取抗菌 γ -吡喃酮, 同年 Ishiguro 等从地耳草中提取到 2-吡喃酮衍生物^[44]。Kitanov 从 *H. aucheri* 中得到二花耳草酮(biflavone)^[33]。

金丝桃属植物化学成分复杂多样, 其中许多成分具有很强的生理活性, 其药理作用也是多方面的。我国民间药用的金丝桃属植物种类有 17 种, 且该属的国产特有种类多, 大部分未作化学研究, 已进行分析鉴定的化学成分只有 30 余种成分, 约占本属植物成分的 1/3。为此, 该属药用植物在我国还有待于进一步深入研究和加以利用, 并有望发现新的成分、成分的新分布和新的用途。

参考文献:

- [1] 潘映红, 郭宝林, 彭勇. 国产金丝桃属药用植物资源现状及利用前景[J]. 中药材, 1993, 16(3): 14-18.
- [2] 顾丽贞, 张宏彬. 稳心草(赶山鞭)化学成分的研究[J]. 植物学报, 1980, 22(2): 151-155.

- [3] Linde K, Ramirez H, Mulrow C D, *et al.* St. John's wort for depression: an overview and metanalysis of randomised clinical trials [J]. *Br Med J*, 1996, 313(7052): 253-258.
- [4] Evstifeeva V A, Sibiryak S V. Immunotropic properties of biologically active products obtained from John's wort (*H. perforatum*) [J]. *Eksp Klin Farmakol*, 1996, 59(1): 51-54.
- [5] Meruelo D, Lavie G. Therapeutic agents dramatic antiretroviral activity and little toxicity at effective doses: Aromatic polycyclic diones hypericin and pseudohypericin [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1988, 85: 5230-5234.
- [6] Kitanov G M, Blinova K F. Modern state of the chemical study of species of the genus *Hypericum* [J]. *Chem Nat Comp*, 1987, 23(2): 151-166.
- [7] Berghofer R, Holz J. Isolation of 13', 11, 8-biapigenin (amentoflavone) from *Hypericum perforatum* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 91.
- [8] 潘映红, 郭宝林. 国产金丝桃属植物有效成分研究概况 [J]. *中草药*, 1993, 16(8): 40-42.
- [9] 梁小燕. 金丝桃属植物的研究进展 [J]. *广西植物*, 1998, 18(3): 256-262.
- [10] Hobbs C. St John's Wort [J]. *Herbal Gram*, 1989, 18: 24-33.
- [11] 周桂, 王春德, 刘莹, 等. 贯叶连翘中金丝桃素等有效成分含量分析 [J]. *中草药*, 1999, 30(9): 661-662.
- [12] Southwell I A, Campbell M H. Hypericin content variation in *Hypericum perforatum* in Australia [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(2): 475-478.
- [13] Repeak M, Martonfi P. The localization of secondary substances in *Hypericum perforatum* flower [J]. *Biologia (Slovakia)*, 1997, 52(1): 91-94.
- [14] Weyenstahl P, Splittgerber U, Marschal H. Constituents of the Leaf essential oil of *H. Perforatum* L. from India [J]. *Flavour Frag J*, 1995, 10: 365-370.
- [15] Ishiguro K, Nagareya N, Suitani A, *et al.* A prenylated xanthone from cell suspension cultures of *Hypericum patulum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1065-1066.
- [16] Kyoko I, Hisae F, Mariko N, *et al.* Xanthenes in cell suspension cultures of *H. Paturum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(4): 839-840.
- [17] Kyoko I, Mariko N, Hisae F. A xanthone substituted with an irregular monoterpene in cell suspension of *H. patulum* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(4): 903-905.
- [18] Xiao C H. *Chinese Medicine Chemistry* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [19] 林启寿. *中草药成分化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [20] 王兆金, 王献龙. 红旱莲有效成分的研究 [J]. *药学学报*, 1980, 15(6): 365-367.
- [21] Zevakova V A, Glyzin V I, Shemeryan Kina T B, *et al.* HPLC determination of *Hypericins* in species of St. John's wort [J]. *Khin Pri Soedin*, 1991(1): 138.
- [22] 赵晶, 张致平, 陈鸿珊, 等. 金丝桃素与乙基金丝桃素的全合成及对人免疫缺陷病毒逆转录酶的抑制活性 [J]. *药学学报*, 1998, 33(1): 67-71.
- [23] Belikov V V, Tochkova T V, Shatunova L V, *et al.* Quantitative determination of the main active substances in some species of *Hypericum* L. [J]. *Rastit Resur*, 1990, 26(4): 571-578.
- [24] Kitanov G M. Miquelianin and other polyphenols from *Hypericum hirsutum* [J]. *Chem Nat Compd*, 1988, 24(1): 119-120.
- [25] Seabra R M, Alves A C. Quercetin 3-glucuronide-3'-sulphate from *Hypericum elodes* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 3019-3020.
- [26] Seabra R M, Alves A C. Quercetin 3'-sulphate from *Hypericum elodes* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(4): 1344-1345.
- [27] Makovetskaya Y Y, Markovski A L, Lebeda A F. Contents of flavonoids in wild *Hypericum* species of the Ukrainian flora [J]. *Farm Zh (Kiev)*, 1993(4): 70-75.
- [28] Gu G M. International symposium on organic chemistry of medicinal natural products [C]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985.
- [29] Eckhard W, Marion D, James N, *et al.* Javier arriaga-giner, triterpenes and a novel natural xanthone as lipophilic glandular products in *H. Balearicum* [J]. *Z Naturforsch*, 1994, 49c: 393-394.
- [30] Luz C, Isabel F, Pedro Jose R. Xanthone constituents of *H. Inodorum* [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(3): 479-482.
- [31] Ishiguro K, Nagata S, Fukumoto H, *et al.* An isopentenylated flavonol from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1583-1585.
- [32] Dias A C P, Seabra R M, Andrade P B, *et al.* Xanthone biosynthesis and accumulation in calli and suspended cells of *Hypericum androsaemum* [J]. *Plant Sci*, 2000, 150(1): 93-101.
- [33] Kitanov G M. Biflavone, flavonol, and xanthone glycosides from *Hypericum aucheri* [J]. *Chem Nat Compd*, 1988, 24(3): 390-391.
- [34] Andrade P B, Seabra R M, Valentao P, *et al.* Simultaneous determination of flavonoids, phenolic acids, and coumarins in seven medicinal species by HPLC/diode-array detector [J]. *J Liquid Chromat Rel Techn*, 1998, 21(18): 2813-2820.
- [35] Jayasuriya H, Clark A M, McChesney J D. New antimicrobial filicinic acid derivatives from *Hypericum drummondii* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(5): 1314-1320.
- [36] 顾国明, 冯淑珍, 王小燕. 地耳草抗疟有效成分的研究——地耳草系 A B C D 的分离和结构 [J]. *化学学报*, 1988, 46: 246-251.
- [37] Ishiguro K, Yamaki M, Kashiara M, *et al.* Saroaspidin A, B, and C additional antibiotic compounds from *Hypericum japonicum* [J]. *Plant Med J Med Plant Res*, 1987, 53(5): 415-417.
- [38] 王圣平, 吴庆立, 于澍仁, 等. 金丝桃属植物的药理研究 [J]. *中草药*, 1998, 28(sup): 135-137.
- [39] Kyoko I, Satoko N, Hisae F, *et al.* Phyloroglucinol derivatives from *H. Japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 469-471.
- [40] Tada M, Chiba K, Yamada H, *et al.* Phyloroglucinol derivatives as competitive inhibitors against thromboxane A₂ and leukotriene D₄ form *H. erectum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2559-2562.
- [41] Decosterd L A, Hoffmann E, Kyburz R, *et al.* A new phyloroglucinol derivative from *Hypericum calycinum* with antifungal and *in vitro* antimalarial activity [J]. *Planta Med*, 1991, 57(6): 548-551.
- [42] Cardona L, Pedro J R, Serrano A, *et al.* Spiroterpenoids from *Hypericum reflexum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1185-1187.
- [43] Aramaki Y, Chiba K, Tada M. Spirodactones, hyperolactone A-D from *H. Chinese* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(6): 1419-1421.
- [44] Ishiguro K, Nagata S, Fukumoto H, *et al.* A 2-pyrone derivative from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(1): 283-284.