

元宝草化学成分研究

东鸿鑫^a, 夏超^{b, ①}, 刘媛^b, 樊明^a, 吴婷^a, 石金城^b

(南京工业大学: a. 药学院, b. 江苏省药物研究所有限公司, 江苏南京 210009)

Study on chemical constituents in *Hypericum sampsonii* DONG Hongxin^a, XIA Chao^{b, ①}, LIU Yuan^b, FAN Ming^a, WU Ting^a, SHI Jincheng^b (Nanjing Tech University: a. School of Pharmaceutical Sciences, b. Jiangsu Provincial Institute of Material Medica Co., Ltd., Nanjing 210009, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2015, 24(1): 110-112

Abstract: Eight compounds were isolated from ethyl acetate fraction of volume fraction 80% ethanol extracts in whole plant of *Hypericum sampsonii* Hance. They are benzoic acid (I), β -sitosterol (II), 1,7-dihydroxyxanthone (III), 1,3-dihydroxy-5-methoxyxanthone (IV), 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (V), quercetin (VI), toxyloxanthone B (VII), I 3, II 8-biapigenin (VIII). In which, compound IV and VIII are isolated from *H. sampsonii* for the first time.

关键词: 元宝草; 乙醇提取物; 化学成分

Key words: *Hypericum sampsonii* Hance; ethanol extract; chemical constituent

中图分类号: Q946; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2015)01-0110-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2015.01.16

元宝草 (*Hypericum sampsonii* Hance) 系藤黄科 (Guttiferae) 金丝桃属 (*Hypericum* Linn.) 多年生草本植物, 分布于中国南方各省; 民间以全草入药, 可用于治疗炎症、无名肿痛、腹泻及虫蛇咬伤。现代药理研究表明: 金丝桃属植物具有抗抑郁、抗病毒和抗肿瘤等多种生物活性^[1]。目前, 国内外对元宝草化学成分已有一定的研究, 从中分离得到的化合物主要包括蒽醌类化合物、间苯三酚类衍生物、黄酮类化合物以及萜类化合物等^[2-4], 其中元宝草全草的总黄酮含量达到 3.68%^[5], 而元宝草结果植株的总黄酮含量则高达 4.581%^[6]。目前, 元宝草仅作为民间草药使用, 其药用价值并没有得到充分的开发和利用。因此, 为了进一步开发这一药用植物资源, 作者对元宝草全草体积分数 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯部分的化学成分进行分离和鉴定, 以期为元宝草药源药效的相关研究提供基础资料。

1 材料和方法

1.1 材料、仪器和试剂

供试材料元宝草全草于 2009 年 10 月购自湖南省药材公司, 经中国药科大学中药学院刘惠娟副教授鉴定为金丝桃属种类元宝草, 样品保存于江苏省药物研究所有限公司。供试材料阴干后备用。

所用仪器和试剂: MDS-3 显微熔点仪 (日本柳本株式会社); Bruker AVANCE 500 MHz 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Aglient 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪 (美国 Aglient 公司); AI-580 型中低压制备色谱仪 (日本 Yamazen 公司)。柱色谱用硅胶 (200 ~ 300 目) 和薄层色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); β -谷甾醇标准品由作者所在实验室提供, 纯度在 98% 以上; 其余试剂为分析纯。

1.2 方法

取 5 kg 元宝草全草干样, 用 20 L 体积分数 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h; 合并提取液, 过滤并减压浓缩后得到约 720 g 浸膏; 浸膏加适量蒸馏水混悬, 并依次用适量石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取。减压回收溶剂获得 108 g 石油醚部分和 214 g 乙酸乙酯部分。取乙酸乙酯部分进行硅胶柱色谱分离, 经石油醚-乙酸乙酯混合溶液 ($V:V=100:0 \sim 0:100$) 梯度洗脱, 用薄层色谱检测合并流分, 再反复经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得到化合物 I (63 mg)、化合物 II (84 mg)、化合物 III (32 mg)、化合物 IV (18 mg)、化合物 V (43 mg)、化合物 VI (26 mg)、化合物 VII (23 mg) 和化合物 VIII (52 mg)。

采用 NMR 和 MS 等技术, 并结合化合物的理化性质和文献报道, 对化合物 I 至化合物 VIII 进行了结构鉴定。

收稿日期: 2014-07-02

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金——前瞻性联合研究项目 (BY2010103)

作者简介: 东鸿鑫 (1989—), 男, 江苏海门人, 硕士研究生, 主要从事天然产物方面的研究工作。

① 通信作者 E-mail: xiachao1973nj@sina.cn

2 实验结果

化合物 I: 无色针状晶体(乙酸乙酯), mp: 121 °C ~ 122 °C。ESI-MS m/z : 121.0 [M⁻]。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 10.95(1H, brs, COOH), 8.13(2H, d, J =7.0 MHz, H-2, H-6), 7.62(1H, t, J =8.5 MHz, H-4), 7.48(2H, t, J =9.0 MHz, H-3, H-5)。¹³C-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 129.3(C-1), 130.2(C-2, C-6), 128.5(C-3, C-5), 133.8(C-4), 172.3(C-7)。参照文献[7-8]鉴定该化合物为苯甲酸(benzoic acid)。

化合物 II: 无色片状晶体(乙酸乙酯), mp: 141 °C ~ 142 °C。用体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾呈紫红色, 用香草醛-浓硫酸溶液显色呈紫红色, 为单一斑点。与 β -谷甾醇对照品的混合熔点不下降; 用 3 种溶剂系统展开, 其薄层色谱的 Rf 值与 β -谷甾醇对照品一致, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 III: 黄色针状晶体(丙酮-甲醇), mp: 239 °C ~ 241 °C。ESI-MS m/z : 226.9 [M⁻]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.63(1H, s, 1-OH), 10.05(1H, s, 7-OH), 7.71(1H, t, J =8.5 Hz, H-3), 7.56(1H, d, J =9.0 Hz, H-5), 7.46(1H, d, J =3.0 Hz, H-8), 7.37(1H, d, J =9.0, 3.0 Hz, H-6), 7.05(1H, d, J =8.5 Hz, H-4), 6.79(1H, d, J =8.0 Hz, H-2)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 160.8(C-1), 109.5(C-2), 137.0(C-3), 107.0(C-4), 119.5(C-5), 125.4(C-6), 154.1(C-7), 107.8(C-8), 181.7(C-9), 155.7(C-4a), 149.3(C-4b), 120.3(C-8a), 107.8(C-8b)。参照文献[9-10]鉴定该化合物为 1,7-二羟基吡喃酮(1,7-dihydroxyxanthone)。

化合物 IV: 黄色针状晶体(甲醇), mp: 303 °C ~ 304 °C。ESI-MS m/z : 256.9 [M⁻]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.86(1H, s, 1-OH), 11.05(1H, s, 3-OH), 7.64(1H, d, J =8.0, 1.5 Hz, H-8), 7.48(1H, d, J =8.0 Hz, H-6), 7.36(1H, t, J =8.0 Hz, H-7), 6.40(1H, d, J =2.0 Hz, H-4), 6.22(1H, d, J =2.0 Hz, H-2), 3.97(3H, s, 5-OCH₃)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 56.2(C-10), 94.1(C-4), 98.2(C-2), 102.1(C-3), 115.6(C-8), 116.6(C-7), 120.5(C-5), 123.9(C-6), 145.3(C-4b), 147.9(C-8a), 157.1(C-1), 162.7(C-8b), 165.8(C-4a), 179.7(C-9)。参照文献[11]鉴定该化合物为 1,3-二羟基-5-甲氧基吡喃酮(1,3-dihydroxy-5-methoxyxanthone)。

化合物 V: 黄色粉末, mp: 369 °C ~ 371 °C。ESI-MS m/z : 261.2 [M⁺]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 13.31(1H, s, 1-OH), 11.16, 10.62, 10.48(1H, brs, 3 \times -OH), 7.46(1H, s, H-8), 6.90(1H, s, H-5), 6.37(1H, d, J =2.0 Hz, H-4), 6.19(1H, d, J =2.0 Hz, H-2)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 163.6(C-1), 98.4(C-2), 165.3(C-3), 93.6(C-4), 103.1(C-5), 153.6(C-6), 143.5(C-7), 108.2(C-8), 180.2(C-9), 157.9(C-4a), 152.0(C-4b), 113.3(C-8a), 102.6(C-

8b)。参照文献[12]鉴定该化合物为 1,3,6,7-四羟基吡喃酮(1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone)。

化合物 VI: 黄色粉末, mp: 310 °C ~ 311 °C。ESI-MS m/z : 303.3 [M⁺]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.56(1H, s, 5-OH), 10.76, 9.62, 9.35, 9.28(4H, brs, 4 \times -OH), 7.63(1H, d, J =2.0 Hz, H-2'), 7.53(1H, d, J =8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.84(1H, d, J =8.5 Hz, H-5'), 6.39(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.18(1H, d, J =2.0 Hz, H-6)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 175.9(C-4), 163.8(C-7), 160.5(C-9), 156.1(C-5), 147.8(C-4'), 146.7(C-2), 145.2(C-3'), 135.6(C-3), 121.9(C-1'), 120.1(C-6'), 115.6(C-5'), 115.2(C-2'), 102.9(C-10), 98.1(C-6), 93.3(C-8)。参照文献[13]鉴定该化合物为槲皮素(quercetin)。

化合物 VII: 黄色粉末, mp: 302 °C ~ 304 °C。ESI-MS m/z : 327.2 [M⁺]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 13.34(1H, s, 1-OH), 10.70(2H, s, 3-OH, 6-OH), 7.89(1H, d, J =10.5 MHz, H-1'), 6.80(1H, s, H-5), 6.28(1H, d, J =2.0 Hz, H-4), 6.19(1H, d, J =2.5 Hz, H-2), 5.92(1H, d, J =10.5 Hz, H-2'), 1.41(6H, s, 2 \times CH₃)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 182.6(C-9), 165.1(C-3), 158.6(C-6), 154.5(C-4a), 153.9(C-4b), 139.3(C-7), 133.7(C-2'), 121.9(C-1'), 120.8(C-8), 108.7(C-8a), 104.1(C-8b), 103.4(C-5), 99.2(C-2), 93.8(C-4), 76.6(C-3'), 27.2(C-4', C-5')。参照文献[14-15]鉴定该化合物为 toxyloxanthone B。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp: 257 °C ~ 260 °C。ESI-MS m/z : 539.1 [M⁺]。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 13.05(1H, s, 5-OH), 12.87(1H, s, 5''-OH), 10.91, 10.71, 10.29, 10.08(4H, brs, 4 \times -OH), 7.58(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', H-6'), 7.36(2H, d, J =9.0 Hz, H-2'', H-6''), 6.80(2H, d, J =9.0 Hz, H-3'', H-5''), 6.69(2H, d, J =9.0 Hz, H-3', H-5'), 6.76(1H, s, H-3'''), 6.54(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.28(2H, d, J =1.5 Hz, H-6, H-6')。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 181.9(C-4''), 180.5(C-4), 164.4(C-7), 163.6(C-2''), 163.4(C-2), 162.2(C-5), 161.5(C-7''), 161.1(C-4'''), 161.1(C-4'), 159.9(C-5''), 157.4(C-9), 154.9(C-9''), 129.7(C-2', C-6'), 128.0(C-2'', C-6''), 122.9(C-1'), 121.2(C-1''), 115.9(C-3''', C-5''), 115.3(C-3', C-5'), 110.1(C-3), 103.8(C-10), 103.0(C-10), 102.8(C-3''), 99.2(C-8''), 99.0(C-6), 98.7(C-6''), 93.8(C-8)。参照文献[16]鉴定该化合物为 I 3, II 8-双芹菜苷元(I 3, II 8-biapigenin)。

本研究采用醇提法对元宝草全草体积分数 80% 乙醇提取物中的乙酸乙酯部分进行系统分离, 最终得到 8 个化合物, 其中包括 6 个黄酮类化合物、1 个苯甲酸类化合物以及 1 个甾醇类化合物, 其中 1,3-二羟基-5-甲氧基吡喃酮和 I 3, II 8-双芹菜苷元为首次从元宝草中分离获得, 为充分开发利用元宝草这一药用植物资源提供了实验依据。

参考文献:

- [1] AVATO P. A survey on the *Hypericum* genus: secondary metabolites and bioactivity[J]. *Studies in Natural Products Chemistry*, 2005, 30: 603-634.
- [2] DON M J, HUANG Y J, HUANG R L, et al. New phenolic principles from *Hypericum sampsonii*[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2004, 52: 866-869.
- [3] HU L H, SIM K Y. Sampsoniones A-M, a unique family of caged polyprenylated benzoylphloroglucinol derivatives, from *Hypericum sampsonii*[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56: 1379-1386.
- [4] XIN W B, MAN X H, ZHENG C J, et al. Prenylated phloroglucinol derivatives from *Hypericum sampsonii*[J]. *Fitoterapia*, 2012, 83: 1540-1547.
- [5] 郭澄, 郑清明, 郑汉臣. 元宝草不同药用部位中芒果苷和总黄酮的含量测定[J]. *分析化学*, 2006, 34(11): 1666.
- [6] 曾虹燕, 周朴华, 裴刚. 元宝草培养物的总黄酮含量[J]. *植物资源与环境学报*, 2002, 11(1): 59-60.
- [7] 陈海生, 徐一新, 廖时萱, 等. 川赤芍化学成分的研究[J]. *第二军医大学学报*, 1994, 15(1): 72-73.
- [8] 郭澄, 郑清明, 郑汉臣. 元宝草的化学成分研究[J]. *药学服务与研究*, 2005, 5(4): 341-344.
- [9] MAK N K, LI W K, ZHANG M, et al. Effects of euxanthone on neuronal differentiation[J]. *Life Sciences*, 2000, 66: 347-354.
- [10] 康佳敏, 欧阳胜, 肖炳坤, 等. 元宝草化学成分的分离与鉴定[J]. *时珍国医国药*, 2011, 22(11): 2641-2642.
- [11] KANE V V, KULKARNI A B, SHAH R C. Xanthenes. VII. Synthesis of polyhydroxy and methylpolyhydroxyxanthenes [J]. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 1959, 18B: 28-32.
- [12] 傅芑, 李廷钊, 柳润辉, 等. 田基黄醌成分的研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2004, 16(6): 551-553.
- [13] 吴映, 李萍, 周素娣. 贯叶金丝桃黄酮醇类成分研究[J]. *中草药*, 2001, 32(3): 206.
- [14] ISHIGURO K, FUKUMOTO H, NAKAJIMA M, et al. Xanthenes in cell suspension cultures of *Hypericum patrum*[J]. *Phytochemistry*, 1993, 33: 839-840.
- [15] 罗蕾, 李祖强, 马国义. 近无柄金丝桃中的醌类成分[J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2004, 26(1): 56-60.
- [16] 李祖强, 罗蕾, 马国义, 等. 尖萼金丝桃中间苯三酚及黄酮类成分[J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2004, 26(2): 162-167.

(责任编辑: 张明霞)

《植物资源与环境学报》征稿简则

1. 《植物资源与环境学报》是江苏省·中国科学院植物研究所、江苏省植物学会等单位联合主办的学术期刊, 季刊, 1992年创刊, 国内外公开发行。系全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、CSCD核心期刊和RCCSE中国核心学术期刊(A)。连续荣获多届“江苏省优秀期刊”奖; 1997年荣获“全国优秀科技期刊三等奖”和华东地区优秀期刊奖; 2001年入选“中国期刊方阵”; 2002和2004年入选“江苏省期刊方阵”; 2013年荣获首届“江苏新闻出版政府奖——报刊奖”及江苏省科学技术协会“精品科技期刊”称号; 2015年荣获江苏科技期刊“精品期刊奖”。本刊是BA、CA、CABI、Elsevier's、中国科学引文数据库、万方数据——数字化期刊群和中国学术期刊(光盘版)等国内外著名数据库和文摘类刊物固定收录的来源期刊。主要刊登植物资源的考察、开发、利用和物种保护, 自然保护区与植物园的建设和管理, 植物在保护和美化生态环境中的作用, 环境对植物的影响以及与植物资源和植物环境有关学科领域的原始研究论文、研究简报和综述等, 不登译稿。
2. 主要读者对象为植物学、生态学、自然地理学以及农、林、园艺、医药、食品、轻工、自然保护和环境保护等领域的科研、教学、技术人员及决策者。

3. 来稿要求:

- (1) 来稿请通过本刊的网上投稿系统按照说明注册后投稿, 网址为 <http://www.cnbg.net/Tg/Contribute/Login.aspx>。文稿应论点明确, 数据可靠, 文字精炼, 做到齐、清、定。
- (2) 来稿请使用规范汉字, 标点符号使用要求准确。其中, 连字号和范围号及减号、键号须分清。
- (3) 研究论文书写顺序为: 题目, 作者姓名, 作者单位, 所在地区及邮政编码, 中文摘要, 关键词(6个以内), 英文摘要(包括英文题目、作者姓名、单位、地区及邮编、摘要内容、关键词等, 英文摘要内容一般与中文摘要一致), 正文, 参考文献。研究简报附简单英文摘要(另附英文摘要的中文译文, 以便审阅), 其他与研究论文相同。
- (4) 题目: 不宜过长, 以不超过25个字为宜, 中、英文题目应一致, 尽量不用副标题。
- (5) 作者: 一般不超过6人, 中国作者英文姓名用汉语拼音, 按照GB/T 28039—2011《中国人名汉语拼音字母拼写规则》拼写。外籍作者姓在前名在后, 姓写全并全大写, 名缩写。第1作者需附简介: 姓名, 出生年份, 性别, 民族, 籍贯, 学位, 职称, 研究方向; 置于第1页下方。

(下转第115页 Continued on page 115)