

· 研究简报 ·

田基黄化学成分的研究

Study on chemical constituents of *Hypericum japonicum* Thunb. ex Murray傅 芑, 张卫东^{*}, 李廷钊, 柳润辉, 张 薇, 陈海生

(第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433)

[关键词] 田基黄; 豆甾醇; 白桦酸; 乙醇提取物; 化学成分

[中图分类号] R 282.71

[文献标识码] B

[文章编号] 0258-879X(2004)11-1274-02

* 田基黄为藤黄科植物地耳草 (*Hypericum japonicum* Thunb. ex Murray) 的全草。本品始载于《生草药性备要》,《植物名实图考》中称地耳草。田基黄味甘、微苦,性凉,具有清热利湿、解毒的功效,主要用于治疗传染性肝炎、泻痢、小儿惊风、疳积、喉蛾、肠痈、疖肿蛇咬伤等。现代药理研究表明田基黄具有抑菌、保肝、抑制肿瘤作用,对心血管系统也有作用,目前田基黄已被提炼制成针剂用于临床治疗急、慢性肝炎^[1,2]。文献报道^[3-8]该植物中含有多种化学成分,如: 色原烯类 (chromene), 二氢黄酮醇鼠李糖苷 (flavanol rhamnoside), 缩二氨基酸衍生物 (dipeptide derivative), 吡吨酮类 (xanthenes), 间环己三醇衍生物 (phloroglucinol derivatives) 等。为进一步探明其有效成分,我们对其进行了系统的化学成分研究。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂 田基黄(又名地耳草)全草采自江西省九江市,由江西九江森林研究所谭策铭老师提供,经第二军医大学生药学教研室郑汉臣教授鉴定。RY-2型电热熔点测定仪(温度未经校正,天津分析仪器厂);Bruker Vector 22型红外分析仪;Bruker DRX-500型磁共振仪(TMS为内标);Varian MAT-212质谱仪;薄层层析及柱层析所用硅胶均为中国青岛海洋化工集团公司生产;Sephadex LH-20为安发玛西亚生物技术上海有限公司生产。化学试剂均为分析纯。

1.2 提取和纯化 田基黄干燥全草 30 kg,粉碎,95%乙醇常温渗漉提取3次。浸出液减压浓缩得到乙醇浸膏,超声下水(10 L)分散,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯(各 20 L)萃取。取石油醚萃取部位浸膏 300 g,经正相硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到不同部位,其中石油醚-乙酸乙酯的 20:1, 10:1 和 5:1 部位继续经正相硅胶反复纯化得化合物 I~V;取乙酸乙酯萃取部位浸膏 200 g,经正相硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,得化合物 VI、VII。

2 结果和讨论

2.1 化合物 I 白色针晶,易溶于氯仿。m.p. 153~155。将化合物 I 与对照品豆甾醇同板薄层板,用 3 种不同展开剂(石油醚-乙酸乙酯 5:1, 3:1; 氯仿-甲醇 30:1),二者的 R_f 值相同; EIMS (m/z): 412 (M⁺); IR (KB r) cm⁻¹: 3 358

(-OH), 2 934, 2 866, 1 638, 1 459, 1 381, 1 191, 1 133, 1 089, 1 056, 1 022, 969, 837, 800, 591。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz)、¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) 谱数据与文献报道^[9]的豆甾醇数据一致,故鉴定为豆甾醇 (stigmasterol)。

2.2 化合物 II 白色粉末,易溶于氯仿。m.p. 84~86。IR (KB r) cm⁻¹: 3 424 (-OH), 2 955, 2 918, 2 849。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.8 (m, 3H, -CH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃; 125 MHz) δ: 3.5 (OH-C), 33.2, 32.3, 30.1, 30.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 26.1, 25.1, 23.1, 14.5 (13 个脂肪 C); EIMS m/z (%): 195 (3), 185 (10), 171 (4), 153 (4), 139 (5), 125 (32), 111 (44), 97 (87), 73 (28), 57 (100), 根据¹H NMR、¹³C NMR 和 EIMS 数据及质谱裂分规律,将化合物 II 鉴定为正十三烷醇 (n-tridecanol)。

2.3 化合物 III 白色结晶, m.p. 60~62, 易溶于氯仿、乙酸乙酯。IR (KB r) cm⁻¹: 3 421 (-OH), 2 917, 1 849, 1 711 (C=O), 1 632 (C=C), 1 595, 1 515 (-Ar), 1 469, 1 429, 1 383, 1 271, 1 159, 1 123, 1 031, 981, 845, 815, 719, 570。EIMS m/z (%): 558 (M⁺, 19), 554 (8), 531 (100), 517 (3), 502 (30), 194 (52), 177 (63), 150 (29), 117 (5), 95 (2), 83 (12), 69 (9), 55 (8)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 6.1 (d, 1H, J = 16.0 Hz, H-2), 7.07 (dd, 1H, J = 2.0 Hz, 8.0 Hz, H-6), 7.03 (d, 1H, J = 1.0 Hz, H-2), 6.91 (d, 1H, J = 6.0 Hz, H-5), 6.28 (d, 1H, J = 16.0 Hz, H-3), 5.88 (s, 1H, 4-OH), 4.19 (t, 2H, J = 7.0 Hz, -OCH₂-), 3.93 (s, 3H, 3-OCH₃), 1.69 (m, 2H), 1.25 (m, 多个 H), 0.88 (t, 3H)。¹³C NMR (CDCl₃; 125 MHz) δ: 67.7 (C=O), 148.3 (C-3), 147.1 (C-4), 145.0 (C-3), 127.5 (C-1), 123.4 (C-6), 116.1 (C-2), 115.1 (C-5), 109.7 (C-2), 65.0 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₂-), 32.3, 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.7, 26.4, 23.0 (多个 CH₂), 14.46 (-CH₃)。以上数据与文献数据^[10]一致,故鉴定为 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-反式丙烯酸二十六醇酯 [hexacosanoic alco-

* [基金项目] 国家高新技术发展规划(“863”计划)课题(2003AA 2Z3507);上海市科技发展基金攻关计划项目(02DZ19147, 01DJ19010)。

[作者简介] 傅 芑(1981-),女(汉族),硕士生

*Corresponding author. E-mail: WDZhangY@hotmail.com

hol 3-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)-*trans*-acrylyceylenate],
 2.4 化合物IV 白色粉末, 易溶于氯仿、乙酸乙酯。m.p. 279~281 IR (KBr) cm^{-1} : 3 441, 3 072(-OH), 2 942, 2 869, 1 689 (C=O), 1 641 (C=C), 1 453, 1 377, 1 236, 1 188, 1 134, 1 106, 1 042, 983, 884. $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 500 MHz) δ : 19 (dd, 1H, $J = 5.0$ Hz, 11.0 Hz, H-3), 0.98, 0.97, 0.94, 0.83, 0.76 (s, 5 \times 3H, 5 \times CH₃). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃; 125 MHz) δ : 79.9 (C-28), 150.4 (C-20), 109.7 (C-29), 79.1 (C-3), 56.4 (C-17), 55.5 (C-5), 50.6 (C-9), 49.4 (C-19), 46.9 (C-18), 42.5 (C-14), 40.8 (C-13), 38.9 (C-4), 38.8 (C-8), 38.5 (C-10), 37.3 (C-7), 37.1 (C-21), 34.4 (C-1), 32.2 (C-15), 30.7 (C-16), 29.8 (C-22), 28.0 (C-2), 27.5 (C-12), 25.6 (C-11), 20.9 (C-25), 19.4 (C-6), 18.4 (C-23), 16.2 (C-24), 16.1 (C-30), 15.4 (C-26), 14.8 (C-27)。以上数据与文献^[11]基本一致, 鉴定化合物IV为白桦酸(betulinic acid)。

2.5 化合物V 无色针晶, m.p. 208~210, 易溶于甲醇。IR (KBr) cm^{-1} : 3 485(OH), 1 682(C=O), 1 597, 1 523(Ar)。EIMS m/z (%): 168 (M⁺, 100), 274 (M⁺-CH₃, 87), 125 (17), 108(4.5), 97(28), 79(10.5), 52(22)。 $^1\text{H NMR}$ (CD₃N-d₆, 500 MHz) δ : 16 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.0 Hz, H-6), 8.08 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.23 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, H-5)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CD₃N-d₆, 125 MHz) δ : 168.78 (C-7), 152.43 (C-3), 147.99 (C-4), 124.58 (C-6), 123.51 (C-1), 115.84 (C-2), 113.52 (C-5)。以上数据与文献报道^[12]的数据基本一致, 故鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid)。

2.6 化合物VI 白色粉末, m.p. 83~84, 易溶于甲醇。IR (KBr) cm^{-1} : 3 424(-OH), 2 955, 2 918, 2 849, 1 708(C=O)。EIMS m/z (%): 508(2), 494(2), 480(9), 466(2), 452(25), 438(5), 424(25), 410(5), 382(6, C=O), 368(10), 354(3), 325(3), 297(2), 270(2, -OH), 252(2), 242(10), 227(3), 196(2), 185(9), 167(4), 139(5), 125(23), 111(43), 97(35), 85(45), 71(68), 57(100)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.6 (m, 3H, -CH₃)。 $^1\text{H NMR}$ 谱和 EIMS 数据及质谱裂分规律与文献^[13]一致, 鉴定化合物VI为正三十四烷酸(*n*-tetratriacontanoic acid)。

2.7 化合物VII 白色蜡状物, m.p. 195~197, 易溶于甲醇。IR (KBr) cm^{-1} : 3 423(-OH), 2 657, 1 651, 1 602, 1 530 (Ar), 1 434, 1 382, 1 290, 1 252, 1 154, 1 128, 1 097, 942, 880, 833, 765。 $^1\text{H NMR}$ (DM SO-d₆, 500 MHz) δ : 7.34 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.30 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.0 Hz, H-6), 6.78 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, H-5)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz)

δ : 167.3 (C-7), 149.9 (C-4), 144.8 (C-3), 121.9 (C-1), 121.7 (C-6), 116.6 (C-2), 115.1 (C-5)。以上数据与文献报道^[14]一致, 故鉴定为 3, 4-二羟基苯甲酸(3, 4-hydroxy benzoic acid)。

本实验从田基黄中分离并鉴定了 7 个化合物, 分别为豆甾醇(I)、正十三烷醇(II)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-反式丙烯酸二十六醇酯(III)、白桦酸(IV)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(V)、正三十四烷酸(VI)、3, 4-二羟基苯甲酸(VII), 且均为首次从本植物中分离得到。

[参考文献]

- [1] 宋立人, 胡熙名, 张国镇, 等. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 598-601.
- [2] 江苏新医学院. 编. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977. 813-814.
- [3] Ishiguro K, Yamaki M, Kashiara M, et al. A chromene from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(3): 1010-1011.
- [4] Ishiguro K, Nagata S, Fukumoto H, et al. A flavanone l rhanonside from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(9): 3152-3153.
- [5] Ishiguro K, Nagata S, Fukumoto H, et al. A dipeptide derivative from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(11): 3639-3641.
- [6] Wu QL, Wang SP, Du LJ, et al. Xanthones from *Hypericum japonicum* and *H. henryi* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1395-1402.
- [7] Ishiguro K, Nagata S, Oku H, et al. Bixanthones from *Hypericum japonicum*: inhibitors of PAF-induced hypotension [J]. *Planta Med*, 2002, 68: 258-261.
- [8] Hu LH, Khoo CW, Vittal JJ, et al. Phloroglucinol derivatives from *Hypericum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(6): 705-709.
- [9] Zhang WD, Kong DY, Li HT, et al. A new glycoside from *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Chem Lett*, 1999, 10(2): 125-126.
- [10] 王立新, 韩广轩, 舒莹, 等. 中药白及的化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 690-692.
- [11] 于德泉, 杨俊山. 分析化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 804-805.
- [12] 杨晓燕, 陈发奎, 吴立军. 石菖蒲水煎液化学成分的研究[J]. 中草药, 1998, 29(11): 730-731.
- [13] 黄浩, 赵守训, 王明时, 等. 弯锥香茶菜化学成分的研究[J]. 中草药, 1997, 28(12): 710-712.
- [14] 康文艺, 郝小江, 李国红. 无柄新乌檀化学成分研究[J]. 中药材, 2002, 25(12): 875-877.

[收稿日期] 2004-04-23

[修回日期] 2004-07-01

[本文编辑] 尹茶