

# 红旱莲(*Hypericum ascyron* L.)黄酮类 成分的初步研究

黄学林  
(生物学系)

红旱莲(*Hypericum ascyron* L.)植物水煎剂是治疗慢性支气管炎的有效药物,它的有效成分为黄酮类。本文就其黄酮类成分进行了初步研究。红旱莲醋酸乙酯提取物的双向纸层析表明有10种黄酮成分,从中分得两种单体结晶:甲为金丝桃甙,乙为槲皮素。并鉴定一种成分为氯原酸。

## 成分的提取和分离

### 一、总黄酮的提取

红旱莲干粉1公斤加乙醇过面迴流提取数次,至提取液盐酸镁粉反应显阴性为止。回收乙醇,得400毫升浓缩液,加三倍量沸水溶解,趁热过滤,滤液用醋酸乙酯反复萃取,回收醋酸乙酯得18克黄酮浸膏。

### 二、结晶甲、乙的分离

16克总黄酮加80毫升甲醇溶解,加适量硅胶拌和,减压蒸去甲醇后,上于60厘米高、直径为2.5厘米的硅胶柱顶,进行柱层析,先以氯仿洗脱,后用醋酸乙酯洗脱,流速:4毫升/分。每收集20毫升为1份。各份用纸层析检查,合并斑点相同部分。醋酸乙酯洗脱液第1-10份合并,回收醋酸乙酯,经甲醇重结晶得结晶乙。合并醋酸乙酯洗脱液第18-50份,回收醋酸乙酯,经甲醇重结晶得结晶甲。

## 成分的鉴定

### 一、结晶甲的鉴定

结晶甲自甲醇中重结晶得淡黄色针晶,熔点216-219℃,莫氏反应阳性,三氯化铁反应污绿色,盐酸镁粉反应樱红色。从甲醇中及加诊断剂后测得紫外光谱,再结合核磁共振谱可知其为黄酮类化合物。黄酮母核的5位和7位都有羟基,并有邻位二羟基的存在。

结晶甲的酸水解得到的甙元，其熔点，纸层析的比移值，颜色反应，紫外光谱，红外光谱均与标准槲皮素一致。糖的部分在纸层析时以三个溶剂系统展开后比移值和斑点颜色都与标准品半乳糖一致。

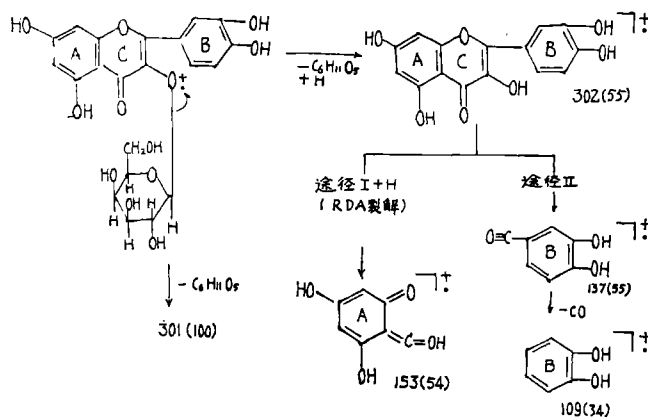
从结晶甲的质谱、核磁共振谱分析及比较其水解前后产物的紫外光谱，可知结晶甲为3位氧键甙，同时结晶甲的红外光谱及紫外光谱与金丝桃甙的文献值<sup>[1]</sup>一致。综上所述结晶甲应为前人所报导的金丝桃甙(Hyperin或Hyperoside)。

紫外光谱：362, 303(肩); 259, 269(肩)毫微米。加三氯化铝为444, 342(肩); 275, 319(肩)毫微米。加三氯化铝和盐酸为411, 362(肩); 269, 291(肩)毫微米。加甲醇钠为415, 323, 273毫微米，加醋酸钠为390, 324, 277毫微米。加醋酸钠和硼酸为377, 303(肩); 265毫微米。

红外光谱主要波数：3400—3200, 2900, 1655, 1608, 1504, 1440, 1357, 1250—1260, 1210, 1178, 1000, 830, 800。

核磁共振谱： $\delta$ 值：A环质子：6.48(1H, 双峰,  $J=3$ 周/秒, H-8), 6.28(1H, 双峰,  $J=3$ 周/秒, H-6), 12.73(1H, 单峰, 5-OH, 加重水交换后峰消失)。B环质子：6.91(1H, 双峰,  $J=9$ 周/秒, H-5'), 7.73(1H, 四重峰,  $J=3$ , 9周/秒, H-6'), 7.6(1H, 双峰,  $J=3$ 周/秒, H-2')。糖上质子：5.43(1H, 双峰,  $J=8$ 周/秒, H-1), 3.4(单峰, 糖上其它质子)。溶剂：六重氢取代二甲基亚砜。四甲基硅为内标，用90兆周仪器测定。

质谱：未见分子离子峰， $m/e$  301(100), 302(55), 153(54), 137(55), 109(34)(括号内数值为相对丰度)。其主要碎片可解释如下：



水解及其糖的鉴定：取结晶甲0.15克加8毫升3%硫酸，加热3分钟后，水解液与槲皮素标准品共纸层析检查，即出现槲皮素相应斑点。继续加热2小时，放冷，滤取析出的黄色沉淀，水洗，以甲醇重结晶，得黄色针晶，熔点在305℃以上(分解)，莫氏反应阴性，盐酸镁粉反应樱红色。水解后的水溶液加饱和的氢氧化钡溶液中和，然后浓缩，浓缩液与糖的标准品一起层析(Whatman 2号层析纸。展开剂，甲：正丁醇：苯：吡啶：水(5:1:3:3)；乙：以水饱和的苯酚；丙：正丁醇：冰醋酸：水(4:1:5)。显色

剂为苯胺-磷苯二甲酸试剂]。结果如下表:

样品 \ 溶剂系統	比 移 值		
	甲	乙	丙
水解产物(糖)	0.24	0.39	0.18
半乳糖	0.24	0.39	0.18
葡萄糖	0.28	0.35	0.20

结晶甲式元的紫外光谱: 257, 275 (肩), 376, 296 毫微米。加三氯化铝为273, 344, 464毫微米。加三氯化铝和盐酸为264, 303 (肩), 360, 428毫微米。加醋酸鈉为278, 340, 400 (分解) 毫微米。加醋酸鈉和硼酸为262, 302 (肩), 390 毫微米。

## 二、结晶乙的鉴定

结晶乙经甲醇多次重结晶得黄色针晶, 熔点305℃以上(分解)。与标准品槲皮素混熔不下降, 纸层析、颜色反应、红外光谱也和槲皮素一致, 盐酸镁粉反应显樱红色, 三氯化铁反应显污绿色, 三氯化铝显黄色, 莫氏反应阴性。

元素分析:  $C_{15}H_{10}O_7$ 理论值: C: 59.59, H: 3.31

实验值: C: 59.78, H: 3.57

因此结晶乙为槲皮素(Quercetin)。

## 三、成分丙的分离鉴定

取醋酸乙酯提取过的水溶液, 按文献方法<sup>[2]</sup>作纸层制备层析。所得样品与标准样品氯原酸作紫外光谱分析, 结果如下表(单位为毫微米):

样品 \ 试剂	无水乙醇作溶剂				无水乙醇中加2 NNaOH 溶液二滴后测定			
	氯原酸	218,	248,	299,	326	242,	270,	306,
成分丙样品	218,	243,	300,	324	243,	271,	304,	362

因此成分丙为氯原酸(Chlorogenic acid)。

本研究承上海第一医学院药理学系刘星皆老师指导, 并惠给标准样品, 上海第一医学院药理学系, 上海医药工业研究院, 广东省测试所代作光谱测定。

## 参 考 文 献

[1] R. Pohl und B. Janistyn, *Planta medica*, 26(1974), 191.

[2] J. B. Harborne, *Biochem. J.*, 74 (1960), 270.

## Preliminary Studies on the Constituents of flavonoids in *Hypericum ascyron* L.

*Huang Xuelin*

### Abstract

There are some beneficial effects in water preparation of *Hypericum ascyron* L. for the treatment of bronchitis. For the exploration of the active principles, the present paper deals with the studies of the flavonoid components of this medicinal plant. Ten flavonoids were shown by Two-Dimensional PC of the ethyl acetate extract. Boiling water was added to dissolve the concentrated alcoholic extract and then the water solution was extracted with ethyl acetate. On the basis of spectroscopic analysis, acid hydrolysis and determination of physico-chemical constants, the two compounds, obtained from the ethyl acetate extract through silica gel column chromatography, were identified as Hyperoside and Quercetin. The 3rd one, its crystal form was not yet obtained, was identified as chlorogenic acid.