

植物藥品化学

林 啓 壽 編 著

7.84

人 民 衛 生 出 版 社

植物藥品化學

林 啓 寿 編 著

人 民 衛 生 出 版 社

一 九 五 六 年 • 北 京

內 容 提 要

本書共分八章，除緒論和植物成分系統分析法外，均按植物藥品中有效成分的化學性質分別敘述，特別對於植物藥品中有效成分的性質、提取、分離和分析法等，作了較詳細的介紹。一些中藥的有關化學研究成果，書中亦加以說明和討論，但其主要部份，仍是敘述關於化學研究比較透徹的、廣泛供臨床应用的或已進行工業上大規模生產的植物藥品(包括中藥和非國產的植物藥)，因為這樣不但可供研究中藥的借鏡，更為植物藥品生產以及藥學院校中藥物化學、法化學和生藥學等課程提出了一些具體的參考資料。

植 物 藥 品 化 學

開本：787×1092/18 印張：28 $\frac{7}{9}$ 插頁：4 字數：724千字

林 啓 壽 編 著

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京醫刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

·北京崇文區綉子胡同三十六號·

北京市印刷二廠印刷·新華書店發行

統一書號：14048·0889

1956年10月 第1版·第1次印刷

定 價：(9) 4.00 元

(北京版) 印數：1—5,500

序

植物藥品化學的內容，可以分為植物藥品的化學和植物藥品成分的化學二個階段。前者是研究植物性生藥的化學，例如植物生長時的化學變化與其供藥用部份中所含成分的關係，植物藥品中有效成分和無效成分的分佈、檢識、測定、分離、提取……等，是以植物性生藥為對象，作其有關化學知識的討論；後者是研究植物藥品中所含成分的化學，為繼續植物藥品的化學，進一步探討各種成分的性質、反應、結構式、合成法、藥理作用的機轉，以及其合成代替品等，是構成藥物化學的主要一部份。我國出產植物性藥品的數和量，均極豐富，加以更有數千年的臨床經驗，確是我們祖先留給我們寶貴的文化遺產，值得我們進一步研究和學習。惟它們間有關化學的分析和研究，還做得非常不夠，為了整理和發揚我國固有的中藥科學及適合目前階段的參考需要，本書着重在植物藥品的化學部份，特別對於藥品中有效成分的性質、提取、分離和分析法等作了較詳細的介紹。一些中藥有關化學的研究成果，書中亦加以說明和分析，但其主要部份，仍是敘述關於化學研究比較透徹的、廣泛供臨床應用的或已經進行工業上大規模生產的植物藥品（包括中藥和非國產的植物藥），因為這樣不但可供研究中藥的借鏡（許多中藥和類似非國產植物藥品中的成分，有很相類似的地方，因之研究的方法，是可以借鏡的），更希望能夠為植物藥品生產以及藥學院校中藥物化學、法化學和生藥學等課程提出一些具體的參考資料。

著者在1951年秋曾編就植物藥品化學一書，惟內容不夠豐富，錯誤很多，已不能適應客觀的需要，因而在原有的基礎上，重新編寫，不但大加刪改，即新增加的材料亦達原書一倍以上。希望在發揚祖國文化遺產整理中藥的工作中，本書能發揮一點應有的作用。惟著者學識淺陋，遺誤之處，在所難免，尚請同志們多多提出批評和指正。

本書寫成後曾承中國科學院藥物研究所曾廣方教授校閱和指正，我系主任薛愚教授亦對部份稿件提出寶貴的意見，馬譽徵教授則對於植物抗生物質一章給予有價值的協助，著者除接受這些正確的意見外，並向他們致以誠摯的謝意。此外黃謙、李崢二同志對於整稿和校稿上，曾給予極大的幫助，統此致謝。

林啓壽 於北京醫學院藥學系，1955年8月29日

目 錄

序

第一章 緒 論	1—12
第二章 生物鹼類	13—254
第一節 有机胺類	34
(一) 麻黃生物鹼類	34
(二) 圓莢草生物鹼類	46
第二節 吡啶衍生物類	47
(一) 毒芹生物鹼類	47
(二) 石榴皮生物鹼類	48
(三) 檳榔生物鹼類	51
(四) 菸草生物鹼類	57
第三節 吡咯衍生物類	64
(一) 古豆生物鹼類	64
(二) 狗舌草鹼	65
第四節 莨菪烷衍生物類	66
(一) 顛茄生物鹼類	66
(二) 古柯生物鹼類	83
第五節 喹啉衍生物類	90
金雞納生物鹼類	90
第六節 異喹啉衍生物類	108
(一) 黃連生物鹼類	108
(二) 阿片生物鹼類	122
(三) 白屈菜生物鹼類	141
(四) 延胡索生物鹼類	143
(五) 國產防己生物鹼類	147
(六) 箭毒生物鹼類	150
(七) 吐根生物鹼類	155
(八) 石蒜生物鹼類	164
(九) 藜蘆拉生物鹼類	165
第七節 吲哚衍生物類	167
(一) 番木鱈生物鹼類	167
(二) 麥角生物鹼類	175
(三) 毒扁豆生物鹼類	190
(四) 蘿芙木生物鹼類	195
第八節 亞胺唑衍生物類	201
毛果芸香生物鹼類	201
第九節 喹唑酮衍生物類	209
常山生物鹼類	209
第十節 黃嘌呤衍生物類	218

茶生物鹼類	218
第十一節 醇類衍生物類	226
(一) 藜蘆生物鹼類	226
(二) 貝母生物鹼類	236
第十二節 結構未明的生物鹼類	240
(一) 烏頭生物鹼類	240
(二) 鈎吻生物鹼類	250
第三章 甙類	255—354
第一節 含氮甙類	259
苦杏仁甙	260
野櫻皮甙和其異性體	261
第二節 酚化甙類	263
熊果甙	263
水楊甙	264
松柏甙	266
冬綠甙	266
根皮甙	268
第三節 香豆精甙類	269
第四節 含硫甙類	270
黑芥子甙	271
白芥子甙	272
金蓮花子甙	274
水芹甙	274
牆花甙	274
第五節 蔥甙類	274
大黃	276
美鼠李皮	282
歐鼠李皮	283
番瀉叶	284
蘆薈	285
柯亞素	288
第六節 色原酮衍生的甙類	289
(一) 色原酮衍生物	289
凱刺	289
(二) 黃鹼素類	291
芸香甙	299
橙皮甙	305
北美聖草甙	306

黃芩中的黃鹼素類·····	307
第七節 花色甙類·····	308
第八節 強心甙類·····	312
洋地黃強心甙類·····	320
毒毛旋花子強心甙類·····	327
夾竹桃強心甙類·····	330
万年青強心甙類·····	333
鈴蘭強心甙類·····	335
鴛鴦子強心甙類·····	336
側金盞草強心甙類·····	337
海葱強心甙類·····	338
第九節 皂甙類·····	340
常春藤皂甙·····	343
肥皂樹皮皂甙·····	344
甘草皂甙·····	344
竹節參皂甙·····	345
無患子皂甙·····	346
洋地黃皂甙·····	346
洋薔葵皂甙·····	347
薯蕷皂甙類·····	348
第四章 鞣質·····	355—368
鞣質的化學·····	355
五倍子鞣質·····	358
土耳其鞣質·····	359
茶葉鞣質·····	363
鞣質的提取法·····	365
第五章 揮發油及萜烯類·····	369—447
揮發油的提取法·····	369
揮發油的成分·····	371
揮發油的藥效·····	372
揮發油的研究法·····	373
揮發油中的芳香族衍生物·····	378
萜烯類的化學·····	386
一萜烯類及其衍生物·····	389
直鏈一萜烯類·····	389
圓一萜烯類·····	394
二圓一萜烯類·····	405
揮發油中萜烯類和其衍生物含量測定法的舉例·····	415
倍半萜烯類及其衍生物·····	422
二萜烯類及其衍生物·····	424
二萜烯樹脂酸類·····	424

二萜烯醇類·····	426
樹脂類化合物·····	427
樹脂類·····	427
膠樹脂類·····	431
油樹脂類·····	432
香樹脂類·····	432
醣樹脂類·····	435
其他樹脂類·····	436
三萜烯類·····	440
四萜烯類·····	442

第六章 植物抗生物質····· 448—480

1. 未飽和內酯類·····	450
白头翁腦和原白头翁腦·····	450
類山梨酸類·····	454
敗壞翹搖素·····	455
土木香內酯·····	456
2. α 、 β -未飽和酮類·····	456
蛇麻酮和酒花酮·····	456
綿馬·····	458
山道年·····	460
除虫菊·····	463
魚藤·····	467
3. 醌類·····	471
磯松素·····	471
大黃酸·····	472
橘薔素·····	472
4. 酚類·····	473
去甲二氫榲木酸·····	473
銀松素·····	473
5. 含硫化合物·····	474
蒜辣素·····	474
硫蘿蔔素·····	477
牆花素·····	477
6. 酵素類·····	477
菠蘿酶·····	477
無花果酶·····	478
雷丸·····	478
7. 其他·····	478
葉綠素·····	478
麵粉多胜·····	480
大風子油·····	480

第七章 雜藥類····· 481—489

薑辣素和薑酮.....	481
辣椒辣素.....	482
蓖麻油.....	483
印防己毒素.....	484
大麻.....	485
樹膠和粘膠.....	487

第八章 植物成分的系統分析法	490—495
----------------------	---------

預試驗法.....	490
系統分析法.....	491
Stas-Otto 氏法	491
Dragendorff 氏法	493
Curts 和 Harris 氏法.....	495
Hilger 氏法.....	495

英漢名詞索引.....	496—515
-------------	---------

第一章 緒 論

藥物 由於廣大的勞動人民與疾病鬥爭所得到的經驗，而選擇出用以克服為害人類生命的疾病的物質，稱為藥物。所以藥物是人類和自然鬥爭的一種有力武器，最少要有下列幾項功用中的任何一種：(1) 治療疾病；(2) 預防疾病；(3) 減少病人的疼痛；(4) 增進人體的健康；(5) 增進人體對疾病的抵抗力；(6) 幫助診斷疾病；(7) 增進藥物的療效或幫助藥物做成一定形狀而便於應用；並經過臨床的証實，為人類服務。所以藥物的範圍非常廣泛，可能是草根樹皮，可能是結晶形化合物，亦可能是動物或微生物的體素或產生物……等。

植物藥品 植物藥品是藥物的一類，專指來自植物的生藥而言，為植物體素的一部份或全部。在我國有神農嘗百草的傳說，距今已有四千多年了。雖然這種傳說，不能作為完全可靠的根據，但足以說明藥物在我國歷史的悠久。我國地大物博，藥產極為豐富，其中草藥佔總數的十之七、八。全國藥材產銷數量，估計在768, 286噸以上，以四川省最多，山西次之，其他各省亦均有或多或少的藥材出產，這些藥材，現代稱為“生藥”，在古代則稱為“本草”，因為其中絕大部份是來自植物界，所以用“草”字來概括。我國的本草研究，在古代已經成為一門相當發達的科學，是我們祖先用以征服自然，利用自然，創造科學和文化，發展科學和文化的一種工具，亦是我們祖先用生命換來的珍品。利用它，保健和繁殖了我們中華民族，使我國人口眾多，在今天佔了世界第一。本草的研究在我國歷代都有發現和發明，雖然理論不一，所用方法亦不相同，但目標都是企圖達到保障人類健康，為延年益壽的偉大理想而奮鬥的。舉世聞名的“本草綱目”，就是我國偉大的藥物學家李時珍，在三百六十年以前的科學著作，記載了1892種藥物，其中植物藥佔絕對的大多數（1195種），分別敘述了各種藥物名稱的意義、來源、性狀、治療效用、處方……等，成為以後學術界參考所不可缺少的珍貴文獻。

植物藥品化學 研究植物藥品一切有關化學的科學，是為植物藥品化學。按其範圍可以分為二階段，稱為植物藥品的化學和植物藥品成分的化學。植物藥品的化學是研究植物性生藥的化學，例如植物生長時的化學變化與其供藥用部份中所含成分的關係、植物藥品中有效成分和無效成分的分佈、檢識、測定、分離、提取……等等，是以植物性生藥為對象，作其有關化學知識的討論。植物藥品成分的化學，是研究植物藥品中所含成分的化學，為繼續植物藥品的化學，更進一步探討各種成分的性質、反應、結構式、合成法、藥理作用的機轉，以及其合成代替品等。例如從金雞納樹皮中分離出有效成分奎寧，再從奎寧的結構式，療效以及它們間的關係，而製造出現代臨床應用的許多合成抗瘧藥物，是構成藥物化學主要的一部份。我國出產植物藥品的數和量，均極為豐富，加以更有數千年的臨床經驗，確是我們祖先留給我們寶貴的文化遺產，值得我們進一步研究和學習。

整理中藥是數十年來我國醫藥界所提出的口號和努力的方向，然向受帝國主義者的侵略，以中國為西藥傾銷的市場，使有效的中藥無法抬頭。現在人民掌握了政

权，帝國主義者在我國的勢力已完全消滅，且正值政府号召發揚祖國文化遺產之際，更應從速以科學的方法，整理中藥，挖掘中藥中的寶藏，此當非通曉植物藥品化學的學識不易收效，亦是植物藥品化學主要任務之一。

植物藥品化學發展的簡況 植物藥品雖有悠久的歷史，可是談到植物藥品化學，為時還不能算太長。早在數千年以前，我們的祖先通過實踐，已累積了豐富的經驗，為現代的植物藥品化學打下了基礎。例如夏禹時（公元前23世紀）儀狄作酒；公元前12世紀已能使大麥發芽製造飴糖，以及藥學家雷敦氏（420—477年）所著的雷公炮炙論，其中曾牽涉到許多植物藥品的化學觀念，雖然那時對真正的化學科學，還是一無所知，不能說明雷公炮炙論是一部化學的著作，但實際上，雷敦氏在那時，就已經運用了豐富的植物藥品化學方法，而創造了炮製藥物的古法。

在1546年G. Agricola 氏曾觀察乾餾琥珀能得到一種產物，就是今日我們所稱的琥珀酸或丁二酸；1560年A. Pedemontanus 氏亦用同樣的方法自安息香樹脂中分離出苯甲酸的結晶體。在16世紀的時候，水蒸汽蒸餾的方法，就已有高度的發展，V. Cordus 氏曾藉以自植物體中提取出揮發油，從而自混合物的揮發油中分離出結晶形的化合物。例如在17世紀時曾自麝香草油中提得麝香草酚；V. Cordus 氏亦曾報告茴香油的固化情況。A. Sala 氏在17世紀中葉則採用和前述完全不同的方法，自酸模（Sorrel）汁液經濃縮並加雞蛋白進行精製操作，而發現酸模鹽（Salt of Sorrel）；亦自植物中提得了蔗糖和酒石。

巴黎科學院（Académie des Sciences, Paris）於1666年曾建立較大規模的乾餾裝置，作為研究植物成分的重要工具。該院中的Duclos 和Dodart 二氏曾創立“欲了解植物的基本知識，利用火力（乾餾）使植物完全分解，是必要的方法之一”的理論，並在其後25—50年間，最少有1400種植物和植物產品，應用了乾餾的方法而作其化學的研究，均給予一定的結果。用溶劑自植物體中提取成分，亦是研究植物藥品化學主要方法之一，於18世紀時已提高到重要的地位，例如Boulduc, Boerhaave 和Neumann 諸氏都曾應用提取的方法，進行了植物的研究，惟成果不大。到了1747年Marggraf 氏在柏林藥房中自植物體內製得了純蔗糖，當是應用溶劑提取法最好的成果之一。

Scheele 氏於1769年發現了酒石酸，氏用碳酸鈣與酒石反應，再用硫酸使產生的酒石酸鈣分解，因而得到游離的酒石酸。相似的方法，氏亦自檸檬汁中提取出枸橼酸，隨後又發現草酸和蘋果酸，並證明大黃和許多植物藥品組織中所含的結晶體為草酸鈣；亦用石灰法自安息香樹脂中提出了苯甲酸。到了1786年氏又發現沒食子酸，並說明是沒食子的水浸液，經自然分解所得的產物。由於氏自植物體中所分離出的化合物，均為極其純潔的狀態，確是進一步奠定了植物藥品化學的基礎。

在十九世紀初期，法國藥學家Derosne 氏（1804）和他的德國同事Sertürner 氏（1806）曾致力於阿片的化學研究，而獲得相同的結晶形化合物。Derosne 氏並證明所提出的化合物具有鹼性反應。惟氏是應用碳酸鉀為沉澱劑自水浸液中分離出的，所以氏當時認為得到化合物所呈的鹼性反應，是由於附染碳酸鉀所致。二年後Sertürner 氏方首先倡議，其自阿片中提出的結晶形化合物，本身具有鹼性反應，能夠和酸結合成鹽，因此Gay-Lussac 氏稱此得的化合物為嗎啡（Morphine）。於1803年，Derosne 氏已發現了那可汀（Narcotine），Robiquet 氏在1817年又重新製得質純的那可汀。

1810年 Gomez 氏自金雞納樹皮中提取出鹼性成分。1817年 Pelletier 和 Magendie 二氏提出吐根鹼。1818年 Pelletier 和 Caventou 二氏發現番木鱉鹼，同年 Meisner 氏發現藜蘆鹼，並正式应用生物鹼 (Alkaloid) 名称，以代表此類產物。於 1817—1837 年間，曾有極多的生物鹼發現，是為生物鹼歷史上的燦爛時代。

苏联學者 А. Н. Вышнеградский (1851—1880) 氏是 А. М. Бутлеров 氏的最有天才的學生之一，他的科學工作時間雖不長，但在當時還完全一無所知的生物鹼化學上，他却首先提出了傑出的想法，認為生物鹼是吡啶和喹啉的衍生物，雖然在生物鹼的化學研究上，這只是最初的觀念，經過一個時期後，已顯示出並不完全正確，但是在很長的一個時期中，它就像一盞明燈，指示着生物鹼的研究方向，因為事實上即使不是全部生物鹼，至少亦有許多生物鹼，而且是重要的生物鹼屬於吡啶和喹啉的衍生物。А. А. Воскресенский (1809—1880) 氏是俄羅斯傑出的化學家之一，他從可可中發現了，並且確定了類似茶鹼和咖啡鹼的新成分，稱之為可可豆鹼。氏對於生物鹼類的組成，例如測定喹啉酸的結構，亦有特殊的供獻。

此後世界各國研究生物鹼的化學家，不斷增多，大大地豐富了植物藥品化學的內容，特別在蘇維埃政權成立後的社會主義的蘇聯國家裏，收穫尤為宏偉。例如 В. М. Родионов 院士在雜質有機化合物的研究上，有了重大的成就，他和他的同事和學生們在第一次世界大戰時期，就對許多生物鹼藥品，如嗎啡、可待因、茶鹼、阿託品等，進行了廣泛與詳盡的研究。氏曾參與俄國第一個生物鹼工廠的設計和建立的工作，此廠在 1917 年於莫斯科成立的。Родионов 院士就是用第四銨基鹽的甲基化法，從嗎啡製造可待因的發明人。此外，А. П. Орехов 院士和他的學生們，如 Г. П. Меншиков, Р. А. Коновалов, Н. Ф. Проскурин 等在現代生物鹼的化學研究上，有很多重要的貢獻。Орехов 院士是蘇聯醫學科學院生物鹼研究所的領導人，他們在 1928—1942 年間，就發現了 300 種以上含有生物鹼的植物，完成了 108 種新生物鹼的提煉工作，在此時期中全世界已知的生物鹼亦不過 600 種左右，可見 Орехов 氏和其領導的研究所在生物鹼工作方面的成就是如何偉大！安那巴新 (anabesine) 就是 Орехов 院士在 1929 年所發現的。Н. А. Преображенский 教授和他的同事們，在生物鹼的化學上，亦有了驚人的成就，值得特別提出的，就是對於毛果芸香鹼和吐根鹼的完全合成成功，他們並解決了重要藥物的自給（蘇聯）問題，因此而榮獲 1951 年斯大林獎金。

數十年來我國學者對於生物鹼方面的工作，亦有一定的成績，但是那時我國的政權掌握在地主、軍閥和買辦資產階級者的手裏，加以帝國主義的橫暴侵略，一切藥物均仰給舶來，對於國產植物藥品的研究，始終未能發展，僅由於個別學者不懈的工作，對中藥中生物鹼的研究工作，亦得到了一些收穫，特別是趙承畧氏數十年來先後研究了麻黃、延胡索、貝母、防己、鉤吻、常山、烏頭……等許多植物藥品中的生物鹼，多有所發現，貢獻最大。此外如黃鳴龍氏，莊長恭氏，湯騰漢氏，許植方氏，朱任宏氏等，亦有不少的研究工作。

在植物藥品化學的範疇裏，由於 Sertürner 氏發現自植物體中提出鹼性的生物鹼的影響，故在同一時代裏，又有許多非生物鹼性的植物成分發現，特別重要的，為 1830 年 Roubiquet 氏和 Boutron-Charlard 氏提純了苦杏仁甙。Liebig 和 Wöhler 二氏於 1837 年發表著名的研究結果，是為甙類化學的開始，同時亦是植物酵素歷史上光輝的

一頁。在19世紀裏就有很多重要的藥用甙類發現，例如1827年Henry和Carot二氏分離出白芥子甙，1828年Dulong氏提出地芫他林，Lebreton和Brandes二氏發現橙皮甙，1840年Roubiquet和Bussy二氏提出黑芥子甙，次年Bolley氏又提出槲皮甙，1842年Weisz氏發現蘆葦，1852年Kawalier氏提出熊果甙，1861年Gorup和Besanez二氏發現甘草皂甙，1872年Fraser氏發現K-毒毛旋花子甙，1874年Schmiedeberg氏分離出洋地黃毒甙，次年氏又分出洋地黃皂甙……等。俄國學者Щацкий氏從1880年起發表了一系列論文，對甙類作綜合性系統的評述（亦論及生物鹼）；Куррог氏在1915年發表了甙類的化學論著，均使甙類的化學研究，在當時開辟了新途徑。我國學者在甙類的化學上亦有所貢獻，例如薛愚氏曾自醉魚草中分離出三種黃鹼素甙類，並擬定了它們的結構式；曾廣方氏研究中藥芫花、陳皮、密蒙花等所含的甙類，亦多有所成就……等。

關於揮發油的系統研究工作，以及其個別成分的提純等，是在19世紀初葉開始的。成功地運用蒸餾的方法如部份蒸餾，真空蒸餾以及利用有機化合物的性質，如使酚類轉為酚鈉，醛和酮類轉為加成產物，萜烯類和鹵素及氫鹵酸等的加成反應（Wallach氏的工作）等，是推動揮發油研究工作的主要關鍵。自揮發油中首先提出的純化合物當為薄荷醇，麝香草酚和丁香油酚。

Б. П. Токин氏從1923年起廣泛地研究了植物殺菌成分，又使植物藥品化學的內容，導向新興的方向。數年來我國學者，對植物抗生成分的研究，亦得到不少的成就（見六章）。

利用微量化學的操作，從事植物藥品的研究，和植物產生物的分析，例如微量提取，蒸汽蒸餾，微量昇華等，確能減少很多的困難。E. Späth氏和他的學生們應用微量化學操作，以測定生物鹼的結構式，就是明顯的例子。而色層分離法對於植物藥品和其成分的分离和檢識，在近年來發展的迅速，尤足以驚人。晚近對於放射性元素的和平利用，在社會主義範疇的國家裏，已經收到巨大的成果，其在植物藥品化學的研究上，亦確實能起偉大的作用，正是今後我們繼續努力研究的方向。例如用 ^{14}C 作示踪原子，可以了解植物體中合成有效成分的情況。可將藥用植物生長於密閉的含有二氧化碳的玻璃器中，供給的二氧化碳氣內，應混以適量含 ^{14}C 的二氧化碳，這樣，放射性 ^{14}C 就能出現於植物的各種成分裏。通過檢識 ^{14}C 的放射性能，就能指示植物體中生物合成反應和一些有關條件的關係，藉以改進品種，提高有效成分的含量，更從而能分離出具有 ^{14}C 標記的藥品，可進一步供其藥理和化學等方面的研究。在過去數年中，含 ^{14}C 的洋地黃甙類、菸鹼、阿託品、嗎啡和其他阿片生物鹼^①等，都已在實驗室內，用生物合成法培植成功，並已提得純品。還有許多植物藥品^②尚在研究中。總之，由於時代的進步，和科學水平不斷地提高，藉科學以改進人類的生活，為人類的生存謀幸福，是每一愛好和平人民的共同願望。我們迫切地要求科學家們把自己辛勤勞動所得到的科學成果，貢獻於和平建設的偉大事業，更希望將原子能和放射性元素，應用到為人類造福利的科學上去，特別是植物藥品化學的研究上，而能多多發

① Кузин, Меренова: Биохимия, 1954, 19, 616

② Меренова: 同誌, 1954, 19, 698

現用以克服為害人類生命的寶貴藥物，更進一步充實植物藥品化學的內容。

植物藥品的成分及其在植物體中形成的一般情況 植物的生活，是一聯串極複雜的現象，這些現象彼此間聯合成一個多方面的整體，且相互間是一致的。假若植物體中各種物質不斷變化的過程，開始混亂起來，例如分解過程代替了合成過程，消失了其內部各部份間的生理上的聯系，則植物即將乾枯或腐爛，而失去了生活現象。這種極複雜過程的嚴格一致性，只有在植物正常的組織基礎上才有可能。植物的正常結構是有其一定的特點，因為它們的每一部份都是由植物體的主要成員——許多細胞所組成。這些細胞的大小，形狀以及所執行的功能，亦許不相同，但是組成細胞的部份是相同的。

細胞是由細胞膜、細胞質和細胞核所組成，細胞膜為圍繞細胞質的薄膜，是細胞質的產生物，除下等植物藻類的游走子及粘菌類的變形體外，均有此膜；其成分由植物的種類、部位、年齡而有差異，普通綠色植物，概含有多量纖維素，木材部份含有木精(Lignin)，木栓含有多量的木栓質(Suberin)為植物生長所需要，以撐支植物本體，使直立而不下垂，俾便繼續生長。細胞質或稱原生質為半流動的液體，可分為內外二層，外層稱為細胞質膜，不含顆粒，呈膜狀；內層稱為顆粒質，係稀薄的液體，含有多數微小的顆粒體。幼嫩的細胞，內部充滿細胞質，惟隨細胞的生長，細胞質中逐漸生成多數空隙，稱為空胞，內充的液體稱為細胞液，細胞生長程度愈深，則各空胞能相互合併，形成一大形的腔，稱為液腔。細胞液可能含有醣類、色素、有機酸類及因新陳代謝所產生的各種物質，植物體內一部份化學變化，於此處進行。細胞質富於水份，呈流動性，植物的運動，多基於此。生活的細胞質呈鹼性或中性反應，絕不呈酸性，主要成分為蛋白質和類脂，此外尚有水、醣類、脂肪、酵素、醯胺類化合物、生物鹼或礦物質等，大部份化學變化於此處進行。細胞質膜具有選擇滲透性，植物自外界吸入養料，視體內的需要，經細胞質膜的選擇吸收，以參予細胞質內的化學反應，形成各種複雜且饒興趣的生物體。細胞核埋沒於細胞質中，其質至密，有折光線的性質，主為核蛋白所構成，含有磷素。核的附近，常存有多數顆粒狀的小體，稱為色素體，是細胞質的變形物，各具有特殊的作用，普通可分為葉綠體、白色體和有色體三種。葉綠體含葉綠素(包括葉黃素和胡蘿蔔甙)，凡綠色植物的綠色部份，皆含有葉綠體，是光合作用不可缺少的部份。白色體存於植物體內日光不易透過的部份，代行葉綠素的作用，製造和貯存澱粉等養料，質地較葉綠體緻密，往往內有蛋白質粒，曝於日光下，即變為葉綠體。有色體直接由無色的色素體或已成的葉綠體而成，多呈黃至紅色。

植物體內一切新陳代謝作用，概由細胞質(包括細胞液)所主持，致因新陳代謝作用所產生的物質，均存於細胞質內。植物的種類不同或生長的條件不同，所能進行的新陳代謝作用亦能不一樣，所以各種植物細胞中的含有物亦有差別。茲列植物細胞質內一般可能含有的主要物質如下：

存於細胞質內的：

澱粉：曝於日光中的綠色植物部份，其葉綠體內，常含有細小的顆粒，稱為澱粉粒。澱粉有同化澱粉(Assimilation starch)與貯藏澱粉(Reserve starch)的區別，前者形小，係因同化作用或光合作用所產生，暫存於葉綠體內；後者形大，係由同化澱粉經水解後，生成水溶性單醣或雙醣，溶於水中，輸送至種子，地下莖，塊根，皮層，髓線，木

質柔膜細胞等組織，再行縮合，生成澱粉粒，貯存於細胞內，作為繁生的養料。

糊粉粒：富於脂肪質的種子，如蓖麻子的胚乳細胞內，含有多數球狀小體，稱為糊粉粒，是蛋白質的變性物。不含脂肪的種子中，往往亦含有糊粉粒，惟二者形狀可能不同，亦是一種貯藏的養料，種子發芽時，可被分解，為植物生長時的食物。

脂肪油：為一種貯藏養料，多存於植物體內各部柔膜組織中，尤以油質種子的子葉和胚乳細胞中特別多。

揮發油：為植物新陳代謝作用的產物，在松柏科植物體中多存於樹脂道中，此外植物的各部器官，如花、果、葉、皮……等的油細胞內，均可能含有揮發油。

樹脂類：樹脂多存於細胞膜內的樹脂道，細胞空隙等處，植物局部受傷時，可能滲出樹脂，有防禦腐蝕的作用。

橡膠及其類似物：存於桑科及大戟科等植物的乳液中，為少數植物所特有，乾燥後成為富於彈性的固體。

無機化合物：植物體細胞質中所含的無機鹽類很多，有為結晶體，亦有為非結晶體而存在的。

細胞液中的含有物：

菊澱粉(Inulin)：為一種由果糖縮合所組成的複雜多醣，是營養料的一種。

鞣質：可能亦為植物養料的一種，或許是新陳代謝的廢物。

糖類：指單醣和雙醣而言，多為自同化澱粉轉為貯藏澱粉的中間產物。

有機酸類：為植物新陳代謝的產物，普通有蘋果酸、枸橼酸、酒石酸、草酸、葡萄糖酸或羧酸等。

甙類：亦為植物新陳代謝的產物，可能具有營養價值（對植物體而言），多含於柔膜組織中。

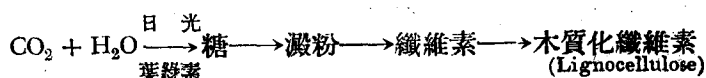
生物鹼類：多存於植物枝幹的皮部或果實，種子，葉，根等中。

醯胺類化合物：植物種子發芽及嫩芽長成時，含有較多量的醯胺衍生物，為蛋白質的分解產物。產生時，同時放出大量能量，供植物發芽生長的需要。

色素：種類很多，大多存於根、莖、葉、花、果及種子的外部。

酵素：為主持植物體內生物合成反應主要動力之一。種類很多，各種植物體中所含的，均可能不一樣。

植物在生活的過程中，有許多生理現象，但其中主要的化學變化，當不外同化作用。同化作用分碳素同化作用和氮素同化作用二種。碳素同化作用為綠色植物於日光中，由二氧化碳與水份，以造成醣類，故又稱光合作用。



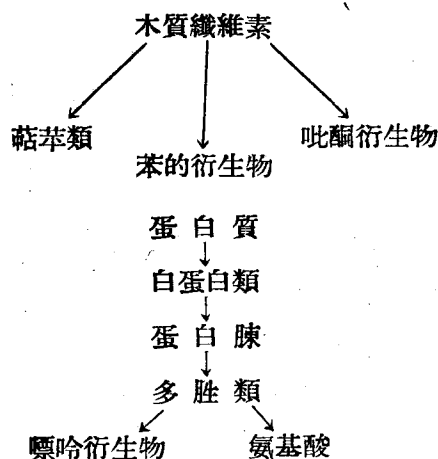
在綠色植物體內，二氧化碳與水反應，先生成甲醛，次由甲醛疊合，生成葡萄糖或其他單醣，以至較高級的多醣，其中的化學變化，甚為複雜。單子葉植物一般僅生成糖類，多不轉為澱粉，即直接供生活的需用。醣類能再與其他化合物結合或經過衍變，則更產生種種植物體必需的物質，如蛋白質、鞣質、脂肪油、有機酸等，而含存於細胞內。這些化合物的組成，乃隨植物種類不同大有區別，但其功效不外為構成植物體素，或供給植物體所需能力的原料，或為植物適應環境的必需品等。

氮素同化作用,是由氮素化合物或游离氮素同化为已体成分的作用。如:



此种作用,僅見於下等植物的少數菌類,如土中的硝化菌,能將氨或銨鹽氧化为亞硝酸或其鹽類,以利用氧化反应所放出的能量。再如荳科植物的根瘤菌,能固定空气中的游离氮轉变为养料。

植物的生長是为植物形成新組織,並增長其已形成的組織,各有一定期間,衰老之後,即歸死亡。有生活數小時而死的,有活至數十年或數百年而死的,亦有達數千年才死的不等。植物生長時,需要吸收能力,故那時所有的化学变化,概为放能的化学反应,是將体内因同化作用所貯存的养料分解,藉以放出能量,供植物需要,以促進生長。如:



植物体中,所含的多种化合物,如生物鹼、甙類、揮發油等,多为此時所產生。当植物在成熟过程中,如開花結实,以至种子成熟,其体内的化学变化,必同時吸收能,故称为吸能反应,与同化作用相似,以合成各种营养品,备生長發芽時的需要。大多數种子中都含澱粉,蛋白質或脂肪油等化合物,即能說明此种現象。

藥用植物是植物的一類,所進行的生理化学变化,基本上与一般情况相同,所以植物体中的各种成分,亦可能存於植物藥品中。所謂植物藥品(生藥),是指其中含有一种或數种成分,能產生特有的藥理作用,而供医療上应用所言的,这种成分普通称为有效成分。不同種類的植物藥品,所含有有效成分,很可能不一样,而且尚有許多植物藥品的有效成分,还没有找出來,說明有效成分的範圍亦很廣,但基本上都屬於細胞內的含有物。細胞內的每一含有物都可能是其有效成分,不过就現有的研究結果,知道植物藥品中已知的有效成分,大多屬於生物鹼、甙類、鞣質、揮發油、抗生物質……等類型,將於後數章分別討論;而一般的醣類,脂肪油,蛋白質等虽亦可能为有效成分,但其有關的化学,已於普通有机化学和生物化学中詳細討論,本書不拟贅述。

植物成分的溶剂提取法 純粹植物成分的提煉,各有不同的複雜步驟,且往往操作困难,非有純熟的技術,即依据詳細的步驟,亦不一定得到滿意的結果。个别植物藥品特有成分的提取法,將於各該藥品項下述及,茲簡單介紹一般的操作法如下。

普通提取時,当首先選擇合適的溶剂,再按下列各法之一進行提出:

(一)浸漬法: 取藥品粉末或碎塊, 置密蓋的容器中, 加入適量溶劑, 以能浸透藥品而稍有過量為原則, 於 30°C 處, 時時振盪或攪拌而浸漬, 三日後, 用布濾過, 殘渣用力壓榨, 使去盡其中的殘液, 將壓出液與濾出液合併, 靜置後再行過濾, 濾液中即含有藥品中的成分。

(二)滲漉法: 滲漉的用具^①是滲漉筒, 普通為圓柱形或倒圓錐形。筒的下端成漏斗狀, 出口有一帶孔的塞。塞孔中, 插有一玻璃管, 上端與塞的內面平行, 下端露出在塞下面。露出部份的玻璃管長約 3—4cm, 接有一橡皮管。橡皮管的長度較滲漉筒的長度至少應超過四分之一, 另一端與一短玻璃管接連。滲漉需要暫時停止時, 可將橡皮管的出口提升至較滲漉筒更高的位置, 即自然停止滲漉。藥物浸濕後, 容易膨脹, 所以滲漉筒最好採用倒圓錐形。如為圓柱形或筒的兩端大小差異極微的滲漉筒, 只可滲漉不易膨脹的藥品, 或用醇、醚或其他揮發性液體作溶劑時使用。滲漉筒的容量, 可視滲漉藥品的數量決定, 普通以藥品投入筒中不滿筒內容 $\frac{2}{3}$ 為最適宜。滲漉筒以玻璃製的最佳, 但除有特殊規定者外, 亦可取不致與滲漉藥物發生作用的金屬製成。金屬製的滲漉筒, 可以加熱, 供大量應用時, 有其優點。滲漉筒臨用時, 宜先取精棉一團, 用溶劑濕潤後, 輕輕墊在出口處上面, 以免藥物流入橡皮管中, 阻滯滲漉。

操作時取藥品的粉末, 用適量溶劑使完全濕潤, 置密蓋容器中六小時後, 分次投入滲漉筒中, 每次加入後, 均隨即用木槌壓平, 加畢後, 上面覆以濾紙一層, 筒下端的橡皮管, 提高使懸於高處, 再徐徐加入適量溶劑, 使藥粉完全浸沒, 並有一層溶劑過剩, 加蓋, 靜置 24 小時, 將橡皮管放下, 使漉液徐徐滴出, 其速度以每 1000g 藥粉每分鐘能漉出 1—3ml 或 3—5ml 為原則, 滲漉筒中隨時添加溶劑, 使藥粉面上永遠有一層餘存的溶劑浸沒, 直至藥品中有效成分全部提出為止, 然後將漉出液靜置 24 小時, 過濾。

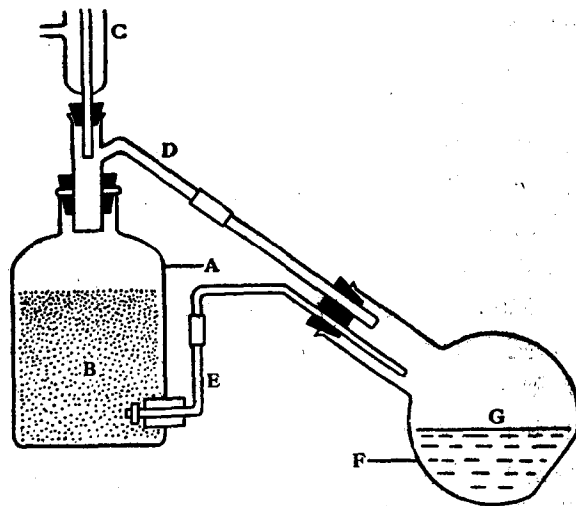


圖 1 Wester 氏提浸裝置

- A. 提浸器 B. 原料(粗粉) C. 冷凝器 D. 支管(較虹吸管粗)
E. 虹吸管(下端用麻布包裹) F. 燒瓶 G. 溶劑

^① 見中國藥典, 1953 年, 附錄 5 頁

(三)迴流提浸法: 为常用但需一定的裝置, 僅用少量溶剂, 即達提尽成分的目的。實驗室中習用的儀器, 为沙氏提取器(見 26 頁)或其類似的裝置, 如 Wester 氏提浸裝置, 既簡便, 容量又較大。如圖 1。

工業上大量提取時, 可用大型金屬製成的提取器, 或按滲漉法, 或按迴流提浸法等, 以達循环操作的目的。例如全苏化学藥物科学研究所^①曾設計連續操作的逆流提取器, 如圖 2, 是由二个管子組成的, 每个管子(1)的内徑为 105mm, 長 37m。位置大約成 30° 角度, 下面以小室(2)連接, 並有為加熱用的蒸汽和熱水的夾套(3)。管子的上端伸入槽(4)內, 槽上裝放二个旋轉的星輪(5), 从星輪上面通过直徑 5mm 的索子(6), 在索子上裝置具有小孔(直徑 3mm)的小圓盤(7)(直徑 100mm) 75 个, 盤子間的距离为 120mm。索子和圓盤通过二个管子穿过下面小室中的星輪(5), 此星輪与槽內的相同。上面的一个星輪由电力帶動, 星輪每分鐘週轉 0.222 次。每一个圓盤穿过二个管子需要的時間为一小時。

開始操作前自高位槽(8), 取熱水經導管(9)充滿器內。高位槽內有供給蒸汽的蛇管, 加料机(10)用和星輪轉動的同—机件帶動, 時以均勻的速度, 將預先粉碎和加工了的原料, 加到正在進行轉動的圓盤上, 圓盤連同加在其上的原料, 自加料处運轉向下, 穿过下面的小室和星輪, 再沿第二根管子運轉向上, 同時由槽(8)以一定的速度穿过導管, 放進熱水, 並且从槽內用蒸汽或熱水穿过夾套, 使管子受熱。在圓盤上水和原料接觸, 按照对流的原理提出藥用成分。提取液由提取器通过有濾網的導管(11)流出, 收集在槽(12)內。提取过的原料从管子內出來, 用水从圓盤上冲洗到槽內(4), 再放至廢料槽(13)中。

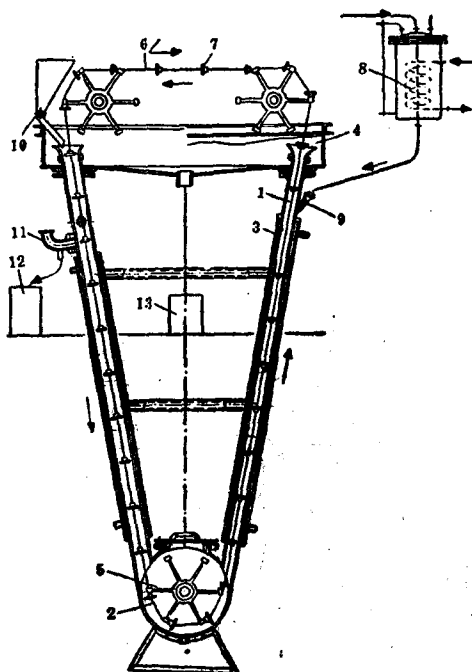


圖 2 連續操作逆流提取器

1. 管子; 2. 連接的小室; 3. 夾套; 4. 槽; 5. 星輪;
6. 索子; 7. 小圓盤; 8. 帶有熱水的槽子; 9. 供給熱水的導管; 10. 加料机; 11. 排液管; 12. 盛液槽;
13. 廢料槽

關於連續滲漉結合蒸發的裝置, 可見如圖 3, 主要為二个圓筒形的滲漉筒(甲、乙), 容積很大, 由銅製成, 頂端除有原料入口及密蓋外, 另有視察孔, 溶剂輸送管(附活塞 1), 及蒸餾管(附活塞 2), 与冷凝器甲連接。滲漉筒內部底層裝有多孔隔板, 以盛放供提取的植物藥品粉末。隔板旁裝有側門, 在提取完畢後, 由此取出藥渣。筒底側面有蒸汽管(附活塞 3, 7), 及提出液出口管与貯液筒(甲)相連接。貯液筒旁另附有蒸汽夾層蒸發器, 与冷凝器(乙)及貯液筒(乙)連接。冷凝器(甲)与貯液筒(乙)(丙)連

^① 苏联医药工業, 1954, 3, 26; 藥學通報, 1955, 3, 324

接，在輸送管分路處裝有三路活塞(乙)。

使用時將滲漉筒甲蓋啓開，裝入原料粉末，密蓋後，開啓活塞 1, 2, 12，其餘活塞均全部關閉，將貯液筒(乙)中的溶剂藉唧筒送入滲漉筒(甲)，浸漬適當時間後，開啓活塞 4，及三路活塞甲，使濃滲漉液流入貯液筒(甲)，俟溶剂流盡，關閉活塞 4，再加新溶剂，浸漬適當時間，繼續滲漉，至提盡為止。此時啓開活塞 4, 10，並開啓三路活塞，使稀滲漉液直接流入蒸發器中，蒸發濃縮，蒸出的溶剂，可經冷凝器(乙)，流入貯液筒(乙)，濃縮液由啓開活塞 11 放出。

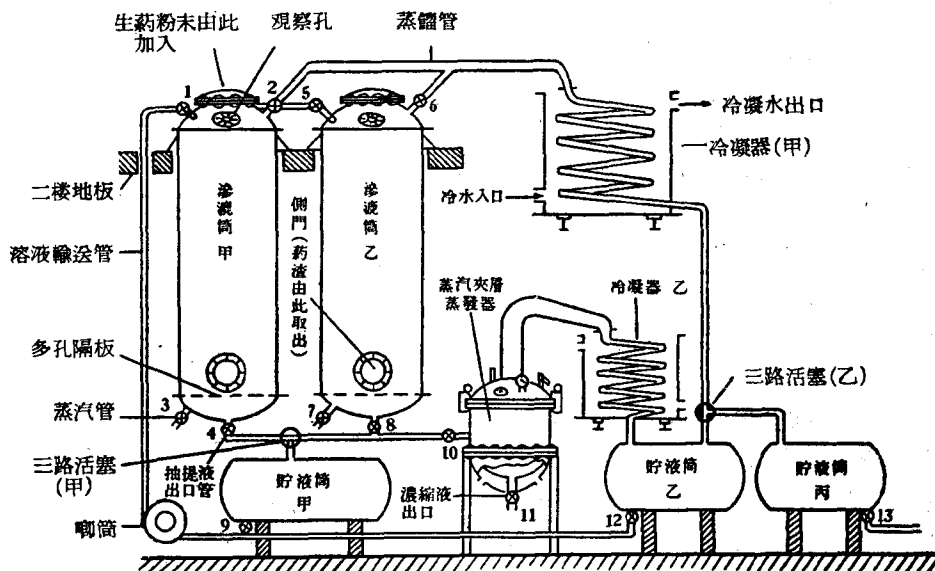


圖 3 生藥連續滲漉與蒸發裝置圖 (仿 Davis)

說明：三路活塞(甲)使用路線圖

1. ①使滲漉筒(甲)的滲漉液流入貯液筒(甲)。
2. ②使滲漉筒(甲)的滲漉液流入蒸發器。
3. ③使滲漉筒(甲)、(乙)的滲漉液同時流入貯液筒(甲)。

三路活塞(乙)使用路線圖

1. ①使冷凝器(甲)的餾出液流於貯液筒(乙)。
2. ②使冷凝器(甲)的餾出液流於貯液筒(丙)。

滲漉筒(甲)的藥渣中含有大量溶剂，可在原器中用蒸餾法收回。關閉活塞 1, 4，啓開活塞 2, 3，使蒸汽由筒底導入加熱，則溶剂的蒸汽即經冷凝器(甲)冷卻達到回收的目的。在收回溶剂的同時，仍可進行滲漉筒(乙)的提取，操作完全相同。次將滲漉筒(甲)的側門啓開，取出藥渣，另換新生藥，使提取和蒸發操作繼續不斷地進行。

工業上应用沙氏回流提取器的大型裝置很多，型式虽各不相同，但原理則完全一致。茲將苏联藥廠常用的裝置介紹如圖 4。

蒸發鍋(1)与提取器(2)之間分隔為二部份，蒸發鍋帶蒸汽夾層。提取器底層裝多孔板，並裝有直接蒸汽加熱管，提取器的蓋(4)上為一冷凝裝置，冷水由管(9)流入，自管(3)流出，左側為一虹吸管(12)帶有小漏斗。使用時將植物粉末先用溶剂濕潤後，浸漬適當時間，裝於提取器中，溶剂由小漏斗加入，經管(8)流入蒸發鍋內，然後啓開