

中草药成分化学

林启寿 编著

科学出版社

65-37
13

中草药成分化学

林启寿 编著

科学出版社

1977

内 容 简 介

本书按照天然物成分的化学类型分章讨论中草药各类成分的化学,包括理化性质、鉴别方法、结构式测定等,以及提取、分离方法、生物活性等方面的内容。并介绍已知常用中草药中的化学成分和一些类似中草药的外国草药有关化学的新动态,可供药学院系工农兵学员和从事中草药生产、研究的工作人员参考。

中 草 药 成 分 化 学

林启寿 编著

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1977年5月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1977年5月第一次印刷 印张: 55 1/2

印数: 精: 1—19,900 插页: 精 2

平: 1—9,350 字数: 1,298,000

统一书号: 13031·440

本社书号: 663·13—4

定 价: 精装本 5.90 元
平装本 5.30 元

前 言

无产阶级文化大革命以来,广大的革命药工人员用毛泽东思想武装头脑,狠批刘少奇、林彪反革命修正主义路线,认真贯彻执行毛主席的革命路线,和广大劳动人民结合起来,针对工农兵的需要,在大力发掘和利用中草药的同时,于短时期内进行了比较大量有关中草药的化学工作,与革命的医务人员配合,找出了不少中草药的有效成分,并已推广应用而得到工农兵的好评,维护并发展了无产阶级文化大革命中兴起的大搞中草药的群众运动这一新生事物。这是毛泽东思想的伟大胜利,是毛主席革命卫生路线的伟大胜利。

中草药*化学的范围很广,就今天所能知道的,至少可以包括以下三方面内容:

(1) 中草药生物化学 讨论和研究来源于生物的中草药在生活过程中如何形成治病、防病的有效成分,外界条件对这些成分的形成有什么影响,怎样做才能在中草药中增加我们所需要成分的含量……等等。

(2) 中草药成分化学 研究中草药中有哪些化学成分、哪些有效成分,怎样把这些成分提取出来、分离纯净,这些成分是已知的化合物还是新化合物,怎样检识它们。如果是新化合物,怎样测定它们的结构式,又怎样去合成它们……等等。

(3) 中草药药物化学 探讨中草药中哪些成分具有生物活性,哪些是治病、防病的有效成分,它们的药理作用与结构有什么关系,如何改变它们的结构以增进药效,降低副作用,从而创造出更好更新的药物……等等。

总起来说,三方面的内容都是围绕着有效成分来谈化学的。

我国地大物博,药产极为丰富。供民间实用的中草药达数千种以上,常用的中草药也有几百种。对它们的有效成分,绝大部分还停留在不了解的阶段,大量的化学工作还有待我们去努力进行。在战无不胜的毛泽东思想指引下,相信在不久的将来,中草药化学的全部内容一定会逐渐完善起来,成为我国统一的新药学的一个组成部分。为此,特就现有的水平,收集国内外有关资料,综合论述中草药成分的化学及其新发展,并介绍一些类似中草药的外国草药有关成分化学的新动态,以及一些中草药主要成分的结构式和生物活性等方面的知识,为继续发展和提高中草药的群众运动,为在促进中西医结合,创立我国统一的新医学、新药学的工作中,提供一点参考资料。由于在认识上还有待于深化,对于中草药生物化学及药物化学方面的知识,尚知之不多,本书的重点只能在于中草药的成分化学方面,所以命名为《中草药成分化学》。但是需要说明,本书的内容,主要取材于公开发表的文献。无产阶级文化大革命以来,广大革命的医药卫生工作者在毛泽东思想指引下,从事于中草药的化学工作,曾取得了丰硕的成果,相信这些宝贵的内容,必将陆续公开发表,深盼在本书再版时能够收集这些资料,进一步充实本书的内容,并借以提高其科学水平。

在编写的过程中承北京医学院药学系党组织支持和鼓励,教研组内陈雅研、李荣芷、

* 中草药指中药和草药而言,而草药又包括我国的草药和外国的草药。

何云庆、张如意、宋子琪、舒永华、赵玉英等同志给予许多具体的、热情的帮助，提出很多宝贵意见；初稿完成后又承上海药物研究所科研生产组组织同志们审阅，提出许多有价值的、建设性的意见，对本书的编写工作均起到极大的作用，特此表示衷心感谢。

由于个人学习毛泽东思想不够，理论水平很低，又缺乏实践经验，加以编写时间也较仓卒，书中肯定存在着不少缺点和错误，希望同志们批评指出，以便修订时改正。

1973年9月

• • •

•

目 录

612860
12-18/2

前 言

第一章 蛋白质与氨基酸类	1
(一) 蛋白质类	1
蛋白质的化学	2
蛋白质的物理化学性质	9
蛋白质化学结构式的测定	12
蛋白质的提取与分离法	19
(二) 氨基酸类	24
氨基酸类的通性	29
氨基酸结构式测定的举例	33
由中草药中提取并分离氨基酸的方法	35
氨基酸的季铵衍生物	37
第二章 脂类	39
(一) 油脂	39
油脂的化学结构	40
组成油脂的脂肪酸	41
油脂的提取与分离法	46
长链脂肪酸的检识	49
油脂类化学研究法的举例	54
(二) 蜡	55
(三) 甾醇类	56
甾醇类中草药成分的性质	61
甾醇的提取与分离法	63
中草药中的昆虫变态激素	65
(四) 磷脂	68
(五) 脂类成分的吸附层离	72
第三章 糖及其衍生物	75
(一) 单糖	75
己糖类	75
中草药中单糖类成分的提取与分离	79
己糖的检识	80
己糖的衍生物	84
(二) 寡糖和多糖	97
寡糖	97
多糖	97
寡糖和多糖的检识以及结构式的测定方法	104

多糖的衍生物	111
(三) 甙类	115
甙类的性质	116
甙类的提取方法	117
甙类中草药成分的提取和分离方法的举例	118
甙的组成和结构式	121
一些甙类植物成分	126
第四章 有机酸、酚类和鞣质	139
(一) 有机酸	139
脂肪族有机酸	139
中草药中脂肪族有机酸类成分的提取与分离	141
脂肪族有机酸类中草药成分的检识	142
脂肪族有机酸的生物活性	143
芳香族有机酸	143
芳香酸类成分的检识	149
由中草药中提取芳香酸类成分的一般方法	150
植物酰胺类成分	150
(二) 酚类	152
酚类成分的通性	163
中草药中酚类成分的提取与分离法	164
(三) 环庚三烯酮醇类	165
(四) 鞣质	167
鞣质的化学	167
可水解鞣质	167
缩合鞣质	173
鞣质的提取与分离法	178
鞣质在医疗上的用途	179
第五章 醌类	181
苯醌类	181
萘醌类	184
菲醌类	188
醌类成分的性质和化学反应	190
醌类中草药成分的提取与分离法	193
醌类成分的生物活性	194
蒽衍生物	194
蒽醌衍生物和其甙类	195
氧化蒽酚衍生物	201
蒽酚衍生物	201
二蒽酮衍生物	202
C-糖基蒽类衍生物	205
蒽蒽二蒽酮类	206
蒽衍生物类中草药成分的性质和颜色反应	207

葱类中草药成分的光谱分析	208
羟基葱醌类中草药成分的纸层离	212
羟基葱醌类中草药成分的化学反应	212
葱衍生物类成分结构式的测定	214
葱衍生物类成分的提取和分离法	216
葱衍生物类中草药成分的生物活性	219
第六章 内酯、香豆精和异香豆精类	221
(一) 内酯类	221
内酯类成分的一般性质	224
内酯类成分的提取与分离法	225
(二) 香豆精类	226
香豆精衍生物	227
呋喃骈香豆精衍生物	229
呋喃骈香豆精衍生物	229
其他香豆精衍生物	233
香豆精类中草药成分的理化性质	239
香豆精类中草药成分的提取与分离法	248
香豆精类中草药成分的生物活性和用途	250
(三) 异香豆精类	252
第七章 色原酮衍生物类	258
(一) 色原酮类	258
(二) 吡酮类	263
(三) 黄酮类似物	266
黄酮类	266
异黄酮类及其二氢衍生物	284
二氢黄酮及其衍生物	291
查耳酮类衍生物	297
橙酮类	299
色原烯衍生物类	299
色原烷衍生物类	302
其他衍生物	304
黄酮类似物的性质和颜色反应	305
黄酮类似物的光谱分析	311
黄酮类似物的纸层离	321
黄酮类似物的降解反应和其结构式的测定	322
黄酮类似物类中草药成分的提取和分离方法	337
黄酮类似物的生物活性和药效	343
第八章 木脂素类	345
木脂素类	345
新木脂素类	349
木脂素类的性质和反应	350
木脂素类中草药成分的提取与分离法	355

木脂素类中草药成分的生物活性	358
第九章 强心甙类	360
强心甙类的化学	360
洋地黄强心甙类	369
毒毛旋花子强心甙类	376
铃兰强心甙类	380
黄花夹竹桃强心甙类	382
其他强心甙类	383
强心甙类的理化性质和颜色反应	389
强心甙类中草药成分的纸层离和薄层层离	392
强心甙类中草药成分的提取与分离方法	392
强心甙类的用途	396
第十章 皂甙类	398
(一) 皂甙概说	398
(二) 甾式皂甙类	400
甾式皂甙元的理化性质和检识方法	409
中草药中的甾式皂甙	418
(三) 三萜式皂甙类	430
(四) 皂甙的提取与分离法	449
(五) 皂甙的生物活性和用途	454
第十一章 C₂₁ 甾甙类	456
洋地黄醇甙类	456
其他 C ₂₁ 甾甙类	461
第十二章 萜类	471
(一) 萜类植物成分的一些性质	474
(二) 一萜类及其衍生物	479
直链一萜类	479
环一萜类	480
二环一萜类	487
(三) 倍半萜类及其衍生物	495
(四) 二萜类及其衍生物	514
一环二萜类	515
二及三环二萜类	516
四环二萜类	521
二萜类中草药成分的分离	529
树脂	530
(五) 三萜类及其衍生物	531
直链三萜和三环三萜类	531
四环三萜类	532
五环三萜类	543
(六) 四萜类及其衍生物	566

复烯烃类	567
复烯醇类	568
复烯酮类	568
复烯烃的环氧化物	569
非四萜类的复烯色素类	569
第十三章 挥发性成分	573
(一) 挥发油	573
中草药中的挥发油类成分	573
挥发性醇类	586
挥发性醛和酮类	588
挥发性酯类	589
挥发油的提取法	590
挥发油的一般研究方法	591
挥发油的化学检查或分析	591
挥发油成分的分离和检识	592
挥发油的生物活性	597
(二) 挥发性植物酸	598
第十四章 苦味素	601
(一) 一萜类苦味素	601
环烯醚萜及其甙类	601
环烯醚萜甙类成分提取法的举例	614
(二) 倍半萜类苦味素	615
印防己毒和其类似的成分	615
萜类倍半萜苦味素类	617
大环倍半萜苦味素类	621
(三) 二萜类苦味素	622
(四) 三萜类苦味素	629
柠檬苦素类似物	629
楝苦味素	632
苦木苦味素	634
酸浆苦味素	639
葫芦科植物中的苦味素	640
第十五章 生物碱类	651
生物碱的性质	651
生物碱类的提取与分离方法	657
生物碱的检识和结构式的测定	669
生物碱的分类和其代表性的中草药成分	683
1. 有机胺类	683
秋水仙生物碱	683
麻黄生物碱	685
其他生物碱	688
2. 吡咯衍生物类	690

简单的吡咯衍生物	690
吡咯里西啶衍生物	691
呋啉里西啶衍生物	695
3. 吡啶衍生物类	698
猕猴桃生物碱	698
龙胆生物碱	700
半边莲生物碱	701
槟榔生物碱	702
石榴皮生物碱	704
菸草生物碱	704
喹诺里西啶生物碱	706
4. 莨菪烷衍生物类	711
颠茄生物碱	711
古柯生物碱	715
5. 喹啉衍生物类	716
金鸡纳生物碱	716
喜树生物碱	719
较简单的喹啉生物碱	720
6. 异喹啉衍生物类	721
简单的异喹啉生物碱	721
苯甲基异喹啉衍生物	722
苯胼菲里啶衍生物类	757
苯胼喹诺里西啶衍生物类	759
吡咯胼菲里啶衍生物类	761
7. 吡啶酮衍生物类	764
8. 呋啉衍生物类	765
简单的呋啉衍生物	765
长春花生物碱	769
育亨宾及其类似结构的生物碱类	774
吴茱萸生物碱	779
马钱子生物碱	779
麦角生物碱	783
刺桐生物碱	785
钩吻生物碱	790
百部生物碱	790
九里香生物碱	791
毒扁豆碱	793
9. 咪唑衍生物类	793
10. 喹唑啉衍生物类	794
11. 嘌呤衍生物类	795
12. 甾体生物碱类	797
孕甾烷衍生物	797
胆甾烷衍生物	802

异甾衍生物	810
13. 萜生物碱类	814
一萜生物碱	814
倍半萜生物碱	814
二萜生物碱	815
三萜生物碱	820
14. 大环生物碱类	821
索引	825
中草药名词索引	825
中草药拉丁名索引	833
中草药化学成分英汉名词索引	846

第一章 蛋白质与氨基酸类

(一) 蛋白质类

蛋白质是生物体内所有化合物中最复杂的物质。虽然在植物体内蛋白质的含量一般比糖类少,但它在植物体内却和在动物体内一样起着非常重要的作用,因为它是原生质的主要部分。现在已经肯定,所有的酶——这些生命物质中化学反应的真正的“发动机”和催化剂,都是蛋白质;同时蛋白质还是人和动物生活过程中所需要的重要营养物质;而许多含量虽少却能显著影响到人类正常生理的激素,也可能属于蛋白质的范畴。所以恩格斯在指出蛋白质对于整个生物界的生命中所起重大作用时写道:“生命是蛋白体的存在方式,这种存在方式本质上就在于这些蛋白体的化学组成部分的不断的自我更新。……无论在什么地方,只要我们遇到生命,我们就发现生命是和某种蛋白体相联系的,而且无论在什么地方,只要我们遇到不处于解体过程中的蛋白体,我们也无例外地发现生命现象。无疑地,在生物体中,必然还有其他化学化合物来引起这些生命现象的特殊分化;对于单纯的生命,这些化合物并不是必要的,除非它们作为食物进入生物体并变成蛋白质。我们所知道的最低级的生物,只不过是简单的蛋白质小块,可是它们已经表现了生命的一切本质的现象。”(恩格斯:《反杜林论》,人民出版社,1970年版,第78页)当七十年代的今天,分子生物学登上了当代自然科学活跃的舞台,由生物化学方面所累积的大批实验材料充分地证明了恩格斯当时提出的见解的正确性。可以想到,弄清楚蛋白质的组成、结构、物理化学性质及其发生发展的过程等,对于正确地认识疾病的实质,找寻防治这些疾病的合理措施和有效的药物,该具有多么重大的实际意义。

来自生物体的中草药中普遍地存在着蛋白质类成分是可以理解的。以植物而言,一般以种子和根等器官中蛋白质含量比较多,尤以豆科作物和油料作物的种子含量更多。在叶、茎等植物营养部分中蛋白质的含量则比较少,其性质也和种子中以及其他植物贮藏器官中含有的蛋白质不同,大多和糖类或其他物质呈紧密地结合的状态,不易分离,所以不容易从叶、茎等部分中分离出较纯的蛋白质。这些蛋白质类成分中有许多具有明显而特殊的生物活性,各种不同性质的酶和一些毒蛋白(包括蜂毒的多肽类成分)能作为代表,而其中也有不少具有治疗某些疾病的功效,已供临床作药物应用。例如中药天花粉 [*Trichosanthes kirilowii* Max 的根] 中的蛋白质,已制成注射剂供肌肉注射,用于中期妊娠引产,并用以治疗恶性葡萄胎和绒癌有效^[1]。还有一类中草药成分本身虽不是蛋白质,但却能直接影响到人体或动物体内蛋白质的发生和发展,从而产生防治疾病的疗效。例如作为“扶正培本”和“补气”的中药人参 [*Panax ginseng* G. A. Mey. 的根], 曾由其中分离出“促蛋白合成因子”的人参活素(prostisol)(见434页),证明在动物体内能够加速糖核核酸(RNA)和血清蛋白包括白蛋白和 γ -球蛋白的合成^[2]。其作用机制与可的松不

[1] 上海药物研究所,中草药有效成分的提取和分离,1972,304页。

[2] H. Oura et al., *Chem. Pharm. Bull.*, 20, 980, 1972.

同。从而指出了寻找中草药有效成分的又一途径。

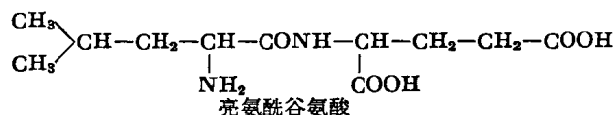
蛋白质的化学 蛋白质的组成元素,除碳、氢和氧外,还有氮,绝大多数都含有硫,某些还可能含有磷或其他元素。蛋白质经过水解,例如混合浓酸或浓碱液共煮沸或受酶的作用,能生成许多氨基酸的混合物。就现在所知道的,组成蛋白质的氨基酸大约有 30 种,其中比较常见的约有 25 种,都是 α -氨基酸,具有 $R-CH(NH_2)-COOH$ 通式。多数是一元氨基一羧酸,也有一元氨基二羧酸、二元氨基一羧酸和含有杂环的氨基酸等,列入表 1.1。

表 1.1 组成蛋白质的常见氨基酸

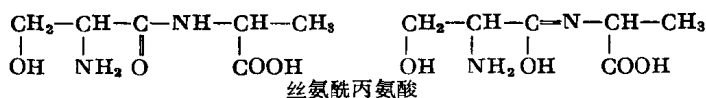
$R-CH(NH_2)-COOH$

(I) 一元氨基一羧酸类 甘氨酸(GLY.) $R = H$ 丙氨酸(ALA.) $= CH_3$ 丝氨酸(SER.) $= CH_2OH$ 半胱氨酸(CYST.) $= CH_2SH$ 磺丙氨酸(CYA.) $= CH_2SO_3H$ 苯丙氨酸(PHEN.) $= \text{C}_6\text{H}_5-CH_2$ 酪氨酸(TYR.) $= HO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2$ α-氨基丁酸(ABA.) $= CH_3CH_2$ 酥氨酸(THR.) $= CH_3CH(OH)$ 蛋氨酸(MET.) $= CH_3SCH_2CH_2$ 正缬氨酸(VAL.) $= CH_3CH_2CH_2$ 缬氨酸(VAL.) $= \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} > CH$ 异亮氨酸(ISOL.) $= CH_3CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}$ 亮氨酸(LEU.) $= \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} > CHCH_2$ (II) 一元氨基二羧酸类 天冬氨酸(ASP.) $R = HOOC-CH_2$ 谷氨酸(麸氨酸)(GLU.) $= HOOC-CH_2CH_2$	羟基谷氨酸(HGLU.) $= HOOC-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}$ (III) 二元氨基一羧酸类 色氨酸(TRY.) $R = \text{Indol-3-yl}$ 组氨酸(HIST.) $= \text{Imidazol-4-yl}-CH_2$ α, γ-二氨基丁酸(DABA.) $= NH_2CH_2CH_2$ 鸟氨酸(ORNI.) $= NH_2CH_2CH_2CH_2$ 精氨酸(ARG.) $= NH_2-\underset{\substack{ \\ NH}}{C}-NHCH_2CH_2CH_2$ 赖氨酸(LYS.) $= NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ (IV) 吡啶啉衍生物 脯氨酸(PRO.) $= \text{Pyrrolidine-2-carboxylic acid}$ 羟基脯氨酸(HPRO.) $= HO-\text{Pyrrolidine-2-carboxylic acid}$
---	--

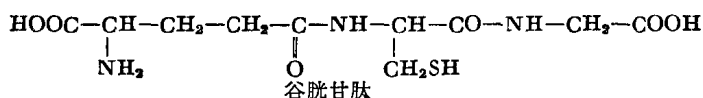
如果蛋白质经过控制性的部分水解,则产生一系列肽类。例如麦胶蛋白经酶解的产物中,能够发现亮氨酸谷氨酸是一种二肽,由二分子氨基酸通过酰胺键(或称肽键)缩合



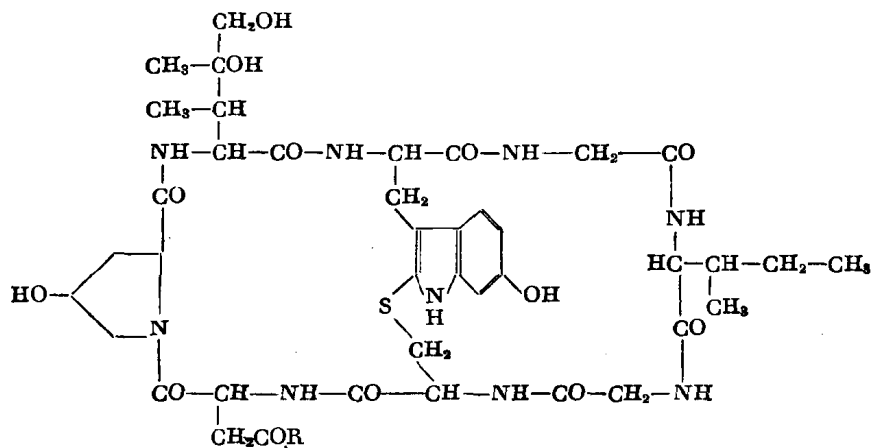
成的。假若由三分子、四分子、五分子或更多分子氨基酸类彼此相互缩合,则生成三肽、四肽、五肽或多肽。这些不同程度缩合状态的肽类,都可能存在于蛋白质经控制性水解的产物中。肽类有许多异构体,例如由不同的氨基酸组成的二肽能有二种异构体;三肽可能有六种异构体;四肽可多至二十四种异构体;五肽将有 120 种异构体;更复杂的肽,其异构体的数目也会随之增多。此外肽类分子还可能由于烯醇化而更增多了异构体的数目。例如丝氨酸丙氨酸有二种如下的结构式:



在生物体内包括中草药中也发现一些肽类成分存在，大多是生物新陈代谢的重要中间产物。例如所有的生活细胞中都含有谷胱甘肽 (glutathione)，尤以小麦胚和酵母中含量最高。

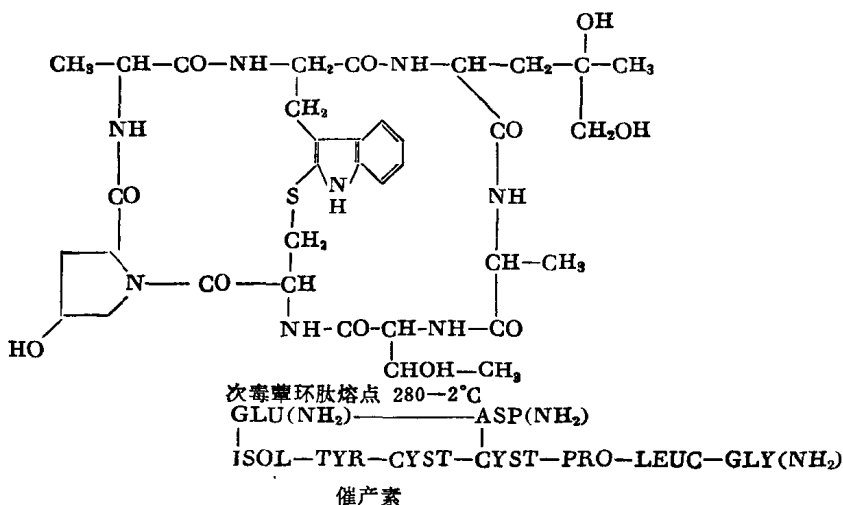


还有一些环状的多肽，也是生物体中一类重要产物。例如作为激素的催产素 (oxytocin) 和某些植物体中含有的毒蛋白都属此类。毒蕈 [*Amanita phalloides* (Fr.) Secr.] 的毒性成分， α -和 β -毒蕈环肽 (α -, β -amanitine) 以及次毒蕈环肽 (phalloidin) 等都是结晶形的环状多肽，分子中除有一般常见的氨基酸外，还有 6-羟基色氨酸， γ -, δ -二羟基亮氨酸以及 γ -羟基亮氨酸等一般蛋白质中不常见的氨基酸。它们的结构式已经确定^[1]。



α -毒蕈环肽，R = NH₂，熔点 254—5°C， $[\alpha]_D^{20} + 191^\circ$

β -毒蕈环肽，R = OH，熔点 300°C



[1] T. Wieland et al., *Ann.* **700**, 157, 1967; **657**, 225, 1962.

有的是激素,有的呈酶的活性,有的有毒……等,看来似乎与其分子中某几组氨基酸在排列中重复的规律有着密切的关系.例如,可以肯定,所有酶在不同反应中的催化作用,并不是由于整个蛋白质分子,而只是它们分子中的几个部分即氨基酸的某几种组合.酶都有“活化中心”,这些活化中心的结构特点就是其中特有的某些氨基酸的排列顺序.有许多蛋白质或多肽的分子结构式已经弄清楚了,有的是中草药中的有效成分,有的已供临床作药用.例如,胰岛素是一种激素,也是一种小分子的蛋白质或多肽,分子量约 6,000,临床上用来治疗糖尿病.是由一个二十一肽的 A 键和另一个三十肽的 B 键,通过三组二硫交链键结合所形成的多聚物.图 1.1 代表胰岛素(得自牛体)的结构式.

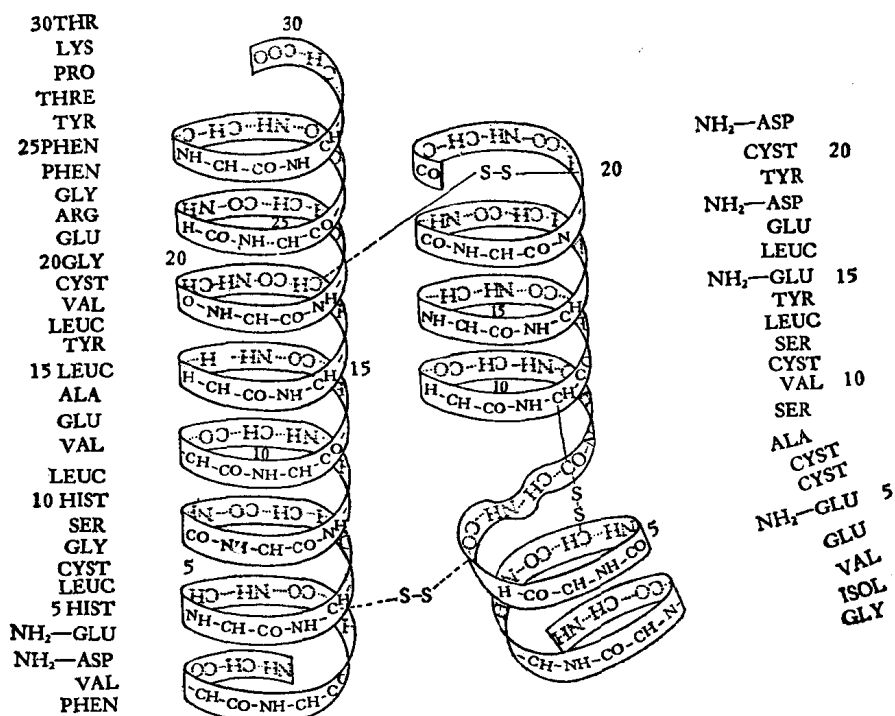


图 1.1 胰岛素(得自牛体)的结构式(各氨基酸的代号请参阅表 1.1)

我国革命的科学工作者,在无产阶级科研路线指引下,于 1966 年首次合成了胰岛素并分离出纯品,测定其晶体的结构,具有 100% 的生物活性,质量远远超过外国的合成产品.这是我国震动世界的科学成果,是战无不胜的毛泽东思想的又一次伟大胜利.

有一些植物来源的蛋白质水解酶曾作药用,以帮助蛋白质的消化并作驱肠虫药.例如得自番木瓜 [*Carica papaya* L.] 果汁和叶中的木瓜酶 (papain) 是白色或灰白色粉末,微有潮解性,不能完全溶于水中,几不溶于有机溶剂.近年来曾测定了它的结构式^[1],知道是由 212 个氨基酸分子缩合所成的多肽,分子量约为 27,000,其“活化中心”位于第 25 分子的半胱氨酸.另一个“活化中心”位于第 158 分子的组氨酸^[2],两者的距离仅为 5 Å.木瓜酶可用作驱除肠内寄生虫药,与尿素及水溶性叶绿素配伍可治疗伤口感染.凤梨酶又称菠萝酶 (bromelin) 得自凤梨 [*Anana comosus* (L.) Merr.] 果汁或茎中,可以消化蛋白质,也能凝固牛奶,除可用为除肠虫如蛔虫的药物外,还用作抗水肿及抗炎症的药物包括

[1] J. Drenth et al., *Nature*, 218, 929, 1968.

[2] S. S. Husain et al., *Biochem. J.*, 108, 855, 961, 1968, *Chem. Commun.*, 1968, 1387.