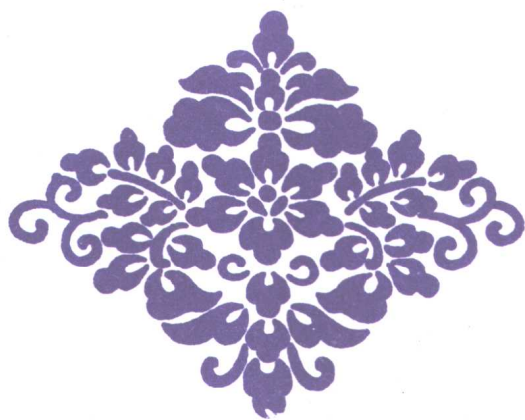


普通高等教育中医药类规划教材

中药化学

(供中药类专业用)

主 编 肖崇厚
副主编 杨松松 洪筱坤
主 审 万德光



上海科学技术出版社

普通高等教育中医药类规划教材

中 药 化 学

(供中药类专业用)

主 编 肖崇厚

(以下按姓氏笔画为序)

副主编 杨松松 洪筱坤

编 委 丁林生 刘丽娟

阚毓铭 戴云华

主 审 万德光

上海科学技术出版社

普通高等教育中医药类规划教材

中 药 化 学

(供中药类专业用)

主编 肖崇厚

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

南京理工大学激光照排公司照排

新华书店上海发行所经销 望亭发电厂印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 41 字数 961,000

1997 年 6 月第 1 版 1997 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—7,000

ISBN 7-5323-4287-5/R·1142(课)

定价:31.20 元

普通高等教育中医药类规划教材

顾问委员会名单

(按姓氏笔画排列)

王玉川	王绵之	邓铁涛	刘志明	刘弼臣	刘渡舟
江育仁	杨甲三	邱茂良	罗元恺	尚天裕	赵绍琴
施奠邦	祝湛予	顾伯康	董建华	程莘农	裘沛然
路志正					

编审委员会名单

主任委员: 张文康

副主任委员: 于生龙 李振吉 陆莲舫

委员: (按姓氏笔画排列)

于生龙	于永杰	万德光	马宝璋	马 骥
王永炎	王世成	王和鸣	王洪图	王萍芬
王新华	王韵珊	王耀庭	韦贵康	邓福树
龙致贤	叶传蕙	叶定江	石学敏	丘和明
丘德文	皮持衡	朱文锋	任继学	刘柏龄
刘振民	孙国杰	孙 校	杜 健	杨兆民
杨春澍	李任先	李安邦	李明富	李振吉
李家实	李 鼎	严世芸	严振国	吴敦序
何 珉	肖崇厚	沈映君	陈 奇	陈大舜
陈子德	陆莲舫	陆德铭	张文康	张六通
张安楨	张志刚	张绚邦	张殿璞	范碧亭
罗永芬	周梦圣	郑守曾	尚炽昌	宗全和
孟 如	项 平	柯雪帆	钟 森	段逸山
段富津	施 杞	施顺清	施雪筠	袁 浩
钱 英	徐生旺	高尔鑫	郭诚杰	梁颂名
葛琳仪	彭胜权	傅世垣	曾诚厚	雷载权
黎伟台	戴锡孟	魏 民	魏 稼	魏璐雪

前 言

根据国家教委《全国普通高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》“要集中力量抓好本科主要专业主干课程教材建设”的精神,国家中医药管理局统一组织编审出版了普通高等教育中医药类规划教材。本套教材包括中医学、中药学专业的主要课程和针灸、中医骨伤科学专业主要专业课程教材,计有《医古文》、《中医基础理论》、《中医诊断学》、《中药学》、《方剂学》、《中医内科学》、《中医外科学》、《中医妇科学》、《中医儿科学》、《中医急诊学》、《内经选读》、《伤寒论选读》、《金匱要略选读》、《温病学》、《正常人体解剖学》、《生理学》、《病理学》、《生物化学》、《诊断学基础》、《内科学》、《针灸学》、《经络学》、《腧穴学》、《刺法灸法学》、《针灸治疗学》、《中医骨伤科学基础》、《中医骨伤学》、《中医骨病学》、《中医筋伤学》、《中医学基础》、《药用植物学》、《中药化学》、《中药药理学》、《中药鉴定学》、《中药炮制学》、《中药药剂学》、《中药制剂分析》、《中药制药工程原理与设备》等三十八门课程教材及其相关实践教学环节教材。

为了提高教材质量、深化教学领域改革,国家中医药管理局于一九九二年四月在杭州召开了全国中医药本科教材建设工作会议,研究部署了本套教材的建设工作,会后下发了《普通高等教育中医药类规划教材编写基本原则》、《普通高等教育中医药类规划教材组织管理办法》、《普通高等教育中医药类规划教材主编单位招标办法》等文件。通过招标,确定并聘任了各门教材主编。一九九二年十一月在北京召开的普通高等教育中医药类规划教材建设工作会议上,成立了普通高等教育中医药类规划教材编审委员会,讨论研究了本套教材的改革思路,并组成了各门教材编写委员会,确定了审定人。

为了保证教材的编写质量,先后召开了几次工作会议和教材审定会议,对各门课程教学大纲、教材编写提纲及教材内容进行了认真审定。最后,还征求了本套规划教材顾问委员会各位名老中医药专家的意见。通过多次会议以及全体编委审定人的共同努力,在名老中医药专家的指导下,使本套教材在前五版统编教材的基础上,在符合本科专业培养目标的实际需要方面,在理论联系实际、保持中医理论的系统性和完整性,反映中医药学术发展的成熟内容和教育改革新成果方面,在明确各门教材的教学目的、确定教材内容的深广度、促进教材体系整体优化等方面有了较大的提高,使本套规划教材内容能具体体现专业业务培养的基本要求和教学质量测试的基本标准。对少数教材根据课程设置的需要,进行了较大幅度的改革,使之更符合教学的需要。根据国家教委有关文件精神,各高等中医药院校、高等医药院校中医药类专业应优先选用这套由国家中医药管理局统一规划组织编审的规划教材。

随着中医药高等教育工作的不断改革与深化,本套教材不可避免地还存在一些不足之处,殷切希望各地中医药教学人员和广大读者在使用过程中,提出宝贵意见,以促使本套教材更臻完善和更符合现代中医药教学的需要。

普通高等教育中医药类规划教材编审委员会

一九九四年十二月

编写说明

本书是由国家中医药管理局领导组织编写的供普通高等教育中药类专业使用的规划教材。

根据培养目标的要求,本书内容主要以中药为对象,着重讲述各重要类型化学成分的结构特征、提取、分离、检识和结构测定的基本理论、基本知识和基本技能,注意结合中药的性能、功效、药理和临床,并介绍一些有代表性的实例。

本书在上版(第一版,肖崇厚主编,上海科学技术出版社,1987年)教材的基础上,对内容作了重要的补充和调整。总论中加强了波谱分析的新技术、新方法的应用;增添了中药化学成分的预试验及药理供试样品的配制。各论中除充实了各类成分的生源途径、生理活性、结构测定和中药研究的实例外,还补充了主要中药动物药和矿物药的化学成分,删去了上版中目前尚不成熟的第十三章中药有效成分的研究途径,通过以上修订,期望使本书更能体现教材的教学适应性、科学性和先进性。

在编写过程中,各院校有关教师对本书编写工作提出不少意见和建议,在此深表感谢。

限于编者水平和能力,书中不当及谬误之处在所难免,敬希读者指正为幸。

中药化学编委会

1996年7月1日

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 中药化学的任务和研究对象.....	1
第二节 中药化学在继承和发扬祖国医药学中的作用.....	2
第三节 国内外研究中药及植物药有效成分概况.....	6
第二章 中药化学成分提取、分离和鉴定的一般方法	9
第一节 中药中所含各类化学成分简介.....	9
一、生物碱	9
二、甙类	9
三、有机酸	9
四、树脂	9
五、挥发油	10
六、糖类	11
七、氨基酸、蛋白质和酶	12
八、鞣质	13
九、植物色素	13
十、油脂和蜡	14
十一、无机成分及微量元素	14
第二节 中药化学成分预试验	15
第三节 提取、分离中药有效成分常用的方法.....	16
一、各种提取方法.....	16
(一)溶剂提取法	16
(二)水蒸气蒸馏法	18
(三)升华法	18
二、各种分离纯化方法	18
(一)系统溶剂分离法	19
(二)两相溶剂萃取法	19
(三)沉淀法	21
(四)盐析法	21
(五)分馏法	21
(六)结晶法	21
(七)色谱法	22
(八)分离技术的发展	22

第四节 中药化学成分鉴定和结构研究简介	24
一、中药化学成分的鉴定程序	24
(一)物理常数的测定	24
(二)分子式的测定	24
(三)化合物功能团和分子骨架的推定	24
(四)化合物结构式的确定	25
二、结构测定常用的波谱分析	25
(一)紫外光谱	25
(二)红外光谱	28
(三)核磁共振谱	31
(四)质谱	43
三、旋光谱	47
四、圆二色谱	48
五、晶体 X 射线衍射结构分析	51
第五节 药理供试样品的配制	57
第三章 生物碱	59
第一节 概述	59
第二节 生物碱的生物合成	60
第三节 生物碱的分类	63
一、吡咯烷类生物碱	64
二、莨菪烷类生物碱	65
三、哌啶类生物碱	65
四、喹啉类生物碱	67
五、吲哚酮类生物碱	68
六、喹唑啉类生物碱	68
七、咪唑类生物碱	68
八、异喹啉类生物碱	69
九、吲哚类生物碱	73
十、嘌呤及黄嘌呤类生物碱	76
十一、大环类生物碱	76
十二、萜类生物碱	77
十三、甾体类生物碱	79
十四、有机胺类生物碱	81
第四节 生物碱在植物体中的存在形式	81
第五节 生物碱的理化性质	82
一、性状	82
二、旋光性	83
三、溶解度	84

四、碱性	85
五、沉淀反应	91
六、显色反应	92
第六节 生物碱的提取与分离	93
一、总生物碱的提取	93
(一)水或酸水提取法	93
(二)醇类溶剂提取法	93
(三)亲脂性有机溶剂提取法	94
二、生物碱的分离	94
(一)总生物碱的初步分离	94
(二)生物碱单体的分离	95
三、水溶性生物碱的提取与分离	99
(一)沉淀法	99
(二)溶剂法	100
(三)离子交换树脂法	100
四、提取分离方法对生物碱结构的影响	100
(一)溶剂的影响	100
(二)酸碱的影响	101
(三)色谱分离的影响	102
(四)其他影响	102
第七节 生物碱的色谱检识	103
一、生物碱的薄层色谱	103
二、生物碱的纸色谱	107
三、生物碱的高效液相色谱	107
四、生物碱的气相色谱	108
第八节 生物碱的结构测定	109
一、生物碱结构测定中常用的化学方法	110
(一)N-C 键裂解反应	110
(二)脱氢反应	113
(三)氧化反应	113
(四)还原反应	114
(五)沟通反应	116
二、波谱分析在生物碱结构测定中的应用	117
(一)紫外光谱	117
(二)红外光谱	119
(三)质谱	120
(四)核磁共振谱	123
三、生物碱结构测定实例	130
第九节 含生物碱中药实例	138

一、麻黄	138
二、黄连	142
三、粉防己	146
四、延胡索	147
五、苦参	150
六、洋金花	152
七、番木鳖	156
八、乌头(附子)	158
第四章 甙类	163
第一节 甙的结构	163
一、甙元	163
二、糖	163
第二节 甙的分类	165
一、按甙键原子分类	165
(一)氧甙	166
(二)硫甙	168
(三)氮甙	168
(四)碳甙	168
二、按甙元的化学结构分类	169
三、按甙类在植物体内的存在状况分类	170
第三节 甙的通性	170
一、一般形态	170
二、旋光度	170
三、溶解度	170
第四节 甙键的裂解	171
一、酸催化水解	171
二、碱催化水解	172
三、酶催化水解	172
四、乙酰解反应	173
五、氧化开裂反应	174
第五节 甙的提取和分离	174
一、甙的提取	174
二、甙的分离纯化	175
(一)溶剂处理法	175
(二)铅盐处理法	175
(三)大孔树脂纯化法	176
(四)柱色谱分离法	176
第六节 甙的结构研究	177

一、物理常数的测定	177
二、分子式的测定	177
三、组成甙的甙元和单糖的鉴定	177
(一)甙元的结构鉴定	177
(二)组成甙中糖的种类鉴定	177
(三)甙中糖的数目的测定	181
四、甙分子中甙元和糖、糖和糖之间连接位置的确定	181
(一)甙元和糖之间连接位置的确定	181
(二)糖与糖之间连接位置的确定	182
五、甙中糖和糖之间连接顺序的确定	185
(一)水解法	185
(二)波谱分析法	185
六、甙键构型的确定	186
(一)利用酶水解进行测定	186
(二)利用 Klyne 经验公式进行计算	186
(三)利用 NMR 谱确定甙键构型	188
七、甙类结构研究实例	190
第五章 醌类化合物	192
第一节 苯醌、萘醌和菲醌	192
一、结构与分类	192
(一)苯醌类	192
(二)萘醌类	192
(三)菲醌类	192
二、理化性质及检识反应	193
三、提取与分离	194
(一)水蒸气蒸馏法	194
(二)碱提酸沉法	194
(三)有机溶剂提取法	194
四、实例	194
(一)紫草	194
(二)丹参	195
第二节 蒽醌类化合物的分布和生理活性	196
第三节 蒽醌类化合物的结构类型和分类	197
一、单蒽核类	197
(一)蒽醌及其甙类	197
(二)氧化蒽酚衍生物	198
(三)蒽酚或蒽酮衍生物	198
(四)C-糖基蒽衍生物	199

二、双蒽核类	199
(一)二蒽酮类	199
(二)二蒽醌类	200
(三)去氢二蒽酮类	201
(四)日照蒽酮类	201
(五)中位萘骈二蒽酮类	201
第四节 蒽醌类化合物的理化性质与呈色反应	201
一、理化性质	201
(一)性状	201
(二)升华性	201
(三)溶解度	201
(四)酸碱性	202
二、呈色反应	203
(一)Bornträger 反应	203
(二)乙酸镁反应	204
(三)对亚硝基-二甲苯胺反应	204
第五节 蒽醌类化合物的提取与分离	205
一、提取方法	205
二、分离方法	205
(一)蒽甙类和游离蒽醌的分离	205
(二)游离蒽醌的分离	205
(三)蒽甙的分离	207
第六节 结构测定	208
一、化学试验	208
(一)锌粉干馏	208
(二)氧化反应	208
(三)甲基化反应	209
(四)乙酰化反应	210
二、波谱分析	211
(一)紫外光谱	211
(二)红外光谱	213
(三) $^1\text{H-NMR}$ 谱	214
(四) $^{13}\text{C-NMR}$ 谱	214
(五)质谱	216
三、结构鉴定举例	217
第七节 含蒽醌类成分中药的实例	218
一、大黄	218
二、决明子	219
三、何首乌	220

第六章 香豆素和木脂素	221
第一节 香豆素	221
一、结构和分类	222
(一)简单香豆素类	222
(二)呋喃香豆素类	223
(三)吡喃香豆素类	224
(四)异香豆素类	225
(五)双香豆素类	226
(六)其他香豆素类	226
二、理化性质	227
(一)性状	227
(二)溶解度	227
(三)内酯的性质和碱水解反应	227
(四)环合反应	228
(五)双键的加成反应	229
(六)氧化反应	229
三、提取和分离	230
(一)系统溶剂法	231
(二)碱溶酸沉法	231
(三)水蒸气蒸馏法	232
(四)色谱分离法	232
四、检识方法	232
(一)荧光	232
(二)显色反应	232
(三)色谱检识	233
五、结构测定	234
(一)紫外光谱	234
(二)红外光谱	235
(三)核磁共振谱	235
(四)质谱	237
(五)结构鉴定实例	240
六、含香豆素的中药实例	241
(一)秦皮	241
(二)白芷	242
(三)前胡	243
(四)独活	244
第二节 木脂素	245
一、概述	245

二、结构和分类	246
(一)简单木脂素	246
(二)单环氧木脂素	246
(三)木脂内酯	247
(四)环木脂素	248
(五)环木脂内酯	248
(六)双环氧木脂素	249
(七)联苯环辛烯型木脂素	250
(八)新木脂素	250
三、理化性质	252
(一)性状及溶解度	252
(二)光学活性	252
(三)酸碱异构化作用	252
(四)功能团反应	253
四、提取与分离	253
五、色谱检识	253
六、结构测定	254
(一)氧化反应	254
(二)波谱分析	254
(三)结构测定实例	259
七、含木脂素的中药	261
(一)连翘	261
(二)牛蒡子	261
(三)细辛	262
(四)五味子	263
第七章 黄酮类化合物	265
第一节 黄酮类化合物的结构和分类	265
一、黄酮和黄酮醇类	268
(一)黄酮类	268
(二)黄酮醇类	269
二、双黄酮类	269
(一)3',8"-双芹菜素型	270
(二)8,8"-双芹菜素型	270
(三)双苯醌型	270
三、二氢黄酮及二氢黄酮醇类	270
(一)二氢黄酮类	270
(二)二氢黄酮醇类	271
四、查耳酮类	271

五、异黄酮类	272
六、噢哢类	272
七、花色素类	273
八、黄烷醇类	273
九、其他黄酮类	274
(一) 吡喃酮类	274
(二) 呋喃色原酮类和苯色原酮类	274
第二节 黄酮类化合物的理化性质	274
一、形态	274
二、颜色	274
三、旋光性	275
四、溶解度	275
五、酸碱性	276
六、显色反应	276
第三节 提取和分离	279
一、提取方法	279
(一) 乙醇或甲醇提取	279
(二) 热水提取法	279
(三) 碱性水或碱性稀醇提取	279
(四) 系统溶剂提取法	279
二、分离方法	280
(一) 溶剂萃取法	280
(二) 聚酰胺吸附法	280
(三) 铅盐法	280
(四) 硼酸络合法	281
(五) pH 梯度萃取法	281
(六) 柱色谱法	281
(七) 高效液相色谱法	283
(八) 液滴逆流色谱法(DCCC)	285
第四节 黄酮类化合物的色谱检识法	286
一、纸色谱法	286
二、纸电泳	286
三、薄层色谱法	287
四、高效薄层色谱法(HPTLC)	289
第五节 黄酮类化合物的结构测定	289
一、利用紫外光谱测定黄酮类化合物结构	289
(一) 黄酮和黄酮醇类	291
(二) 异黄酮、二氢黄酮和二氢黄酮醇类	297
二、利用 ¹ H-NMR 谱测定黄酮类化合物的结构	299

三、利用 ^{13}C -NMR 谱测定黄酮类化合物的结构	306
四、利用质谱分析黄酮类化合物的结构	317
(一)黄酮类化合物甙元的 MS	318
(二)黄酮类化合物氧-糖甙的 MS	321
(三)黄酮类化合物碳甙的 MS	322
(四)场解析质谱在黄酮类化合物研究中的应用	323
五、结构测定示例	323
第六节 含黄酮类化合物中药实例	325
一、槐花米	325
二、黄芩	326
三、葛根	329
四、银杏	329
第八章 强心甙	332
第一节 概述	332
第二节 结构与分类	332
一、甙元部分	332
二、糖部分	336
三、糖和甙元的连接方式	337
第三节 结构与强心作用的关系	341
一、甙元结构与强心作用的关系	341
二、构成强心甙的糖对强心作用的影响	341
第四节 理化性质和颜色反应	342
一、性状	342
二、溶解度	342
三、脱水反应	343
四、水解反应	344
五、颜色反应	348
第五节 提取和分离	351
一、提取	352
二、分离	352
三、提取分离实例	354
(一)去乙酰毛花洋地黄甙丙(西地蓝)的提制	354
(二)黄花夹竹桃中强心甙的提取分离	356
(三)铃蓝毒甙的提取分离	358
(四)福寿草总甙的提取分离	359
(五)羊角拗中强心甙的提取分离	361
(六)万年青强心甙的提取分离	363
第六节 结构测定	364

一、纸色谱和薄层色谱	364
二、波谱分析	365
第七节 含强心甙中药研究实例	372
一、黄花夹竹桃中的细胞毒强心甙的提取分离和结构测定	372
二、滇杠柳中的强心甙内酯成分的提取分离和结构鉴定	374
第九章 皂甙	379
第一节 皂甙的分类	379
一、甾体皂甙	379
(一)甾体皂甙元的结构特点	379
(二)甾体皂甙的结构分类	380
二、三萜皂甙	383
(一)五环三萜皂甙	383
(二)四环三萜皂甙	384
(三)其他分类法	384
第二节 皂甙的性质	385
一、性状	385
二、溶解度	386
三、发泡性	386
四、溶血性	386
五、熔点与旋光度	386
六、皂甙的水解	387
第三节 皂甙的提取和分离	387
一、皂甙及皂甙元的提取	387
(一)正丁醇提取法	387
(二)甲醇或乙醇提取——丙酮或乙醚沉淀法	387
(三)碱水提取法	388
(四)甾体皂甙元的提取	388
二、皂甙的分离、精制	389
(一)分段沉淀法	389
(二)铅盐沉淀法	389
(三)胆甾醇沉淀法	389
(四)吉拉尔(Girard)试剂法	390
(五)色谱分离法	390
第四节 皂甙结构的研究	391
一、化学方法	391
二、波谱分析	392
第五节 含皂甙的中药实例	407
一、人参	407