

中草药化学成份預試和提取

(讲 义)

中 国 人 民
解 放 军 总后卫生部药品检验所

一九七二年八月

目 录

第一章 中草药的化学成分·····	1
一、生物硷类·····	2
(一) 生物硷在植物界中的存在与分布·····	2
(二) 生物硷的性质·····	8
(三) 生物硷的分类·····	5
二、甙 类·····	6
(一) 甙的一般性质·····	7
(二) 甙的分类·····	7
1. 皂甙类·····	7
2. 黄酮甙类·····	9
3. 蒽甙类·····	11
4. 强心甙类·····	11
5. 香豆精甙类·····	12
6. 含硫甙类·····	13
7. 含腈甙类·····	14
三、鞣 质·····	15
四、挥发油·····	17
五、植物细胞壁组成的化学成分·····	19
六、糖 类·····	20
七、油脂和蜡类·····	21

八、蛋白质·····	2 2
九、树脂类·····	2 2
十、色素类·····	2 3
十一、有机酸类·····	2 4
十二、无机物质·····	2 4
第二章 中草药化学成分预试法·····	后 2 3
一、中草药成分的初步观察·····	后 2 3
二、中草药成分系统预试·····	后 2 3
1. 水提取·····	后 2 3
2. 中性醇提取·····	2 9
3. 酸性乙醇提取·····	3 4
4. 乙醚提取·····	3 6
三、成分预试的所需的试剂及配法·····	3 9
附：另一种预试方法·····	4 2
四、层析法在植物成分检查中的应用·····	5 3
(一) 薄层层析法·····	5 3
(二) 纸层析法·····	6 1
附：园型纸层析法·····	6 5
(三) 层析用的显色剂的配制方法·····	6 5
第三章 中草药化学成分的提取·····	6 7
一、提取的目的和要求·····	6 7

二、提取方法	68
1. 升华法	68
2. 蒸馏法	69
3. 溶剂法	70
(1) 溶剂提取的原理	70
(2) 影响提取的因素	71
(3) 提取方法	73
(4) 提取液的过滤和浓缩	75
(5) 如何分离	77
(6) 几种除去杂质的方法	87
(7) 结晶和重结晶	91
三、提取实例	98
(一) 生物硷提取法	98
(二) 甙类的提取	102
\ 皂甙的提取	102
\ 黄酮甙的提取	105
(三) 鞣质的提取	106
第四章 化合物理化性质的测定	106
第五章 制剂质量检查	111
一、 “6911”注射液质量标准	112
二、 中麻注射液中总硷含量测定	114
三、 西河柳注射液和补骨脂提取物的检查	114

第一章 中草药的化学成分

中草药的化学成分极为复杂，同一种中草药中通常含有许多性质不同的物质，有的物质是一般中草药普遍共有的，也就是说植物生活过程中所必需的物质，如蛋白质、淀粉、糖类、油脂等。另一些物质则是比较特殊的，通常有显著的药理作用，如生物硷、强心甙、黄酮甙、蒽甙、皂甙、挥发油等。以往根据植物中这些化学成分的已知的药理作用可以分为三大类：(一)无效成分：是医疗上没有作用的物质，但往往在加工制剂和提取成分时要考虑到它的存在及性质。(二)辅成分：具有次要治疗作用的成分，或者在应用过程能促进有效成分的吸收。如强心甙中伴随有皂甙。槟榔中含鞣质等。(三)有效成分：具有显著药理作用，在医疗上有治疗价值的，如甙类、生物硷等。但是，随着自然科学的不断发展，“有效”、“无效”的旧有的概念正逐渐被打破，某些过去被认为没有临床价值的化学成分，现在发现了它的新的药理作用。如植物中的多糖类化合物过去在医药方面一般未引起重视，但近年来有报导从禾本科植物中得到一种多糖有抑制肿瘤的药理作用，为多糖类化合物在医疗上的应用提供了新的线索。同时同一类物质在有些中草药中是有效成分，在另一些中草药中可能是无效成分，或是相反的情况，如鞣质在五倍子中是有效成分，但在很多中草药中却作为无效成分。叶绿素在中草药中一般都作为杂质处理，但如叶绿素含量很高经提取制备后也可供药用。树脂一般看作是杂质，但在乳香、没药的主要成分却是树脂。所以我们对具体情况作具体分析，不应看

作是一成不变的。需视具体药材而定。

在认识中草药的化学成分时，要注意其所含成分与其疗效的关系，单作化学分析是不够的，还需作药理试验和临床观察，当某种中草药根据临床应用或药理试验有显著疗效时，为了提高药物疗效，便于服用、携带、运输和贮存，常将有效成分提取出来，做成一定的剂型。因此，对植物体中所含化学成分的性质应有所了解，方能更好的掌握和选择提取方法，现将中草药化学成分作一介绍：

一、生物硷类：

生物硷系生物体内含有一种复杂含氮的有机化合物。有特别强烈的生理作用。具硷性能与酸结合成盐，故称生物硷。

生物硷除个别得自动物体（如肾上腺素）外，大多数得自植物体，又常称为植物硷。

（一）生物硷在植物界中的存在与分布：

生物硷在植物体中分布较广，根据最近的资料，已发现含生物硷的植物分属大约有 110 个科，其中绝大多数发现于被子植物，极少数发现于隐花植物。在隐花植物中只有麦角、石松子等有生物硷。在被子植物中以罂粟科、茄科、茜草科、豆科、防己科、毛茛科、马钱科等含量较多，菊科、唇形科次之，单子叶植物只有百合科、石蒜科、禾本科及兰科有发现，裸子植物只在水松科及麻黄科有发现。

各种植物中生物硷的含量很不一致。通常从万分之几到百分之一，二，有的则含量很高，可以达 16%，如金鸡纳。

生物硷在植物界的分布还有下列一些现象：亲缘关系相近的植物

往往含有类似或相同构造的生物硷，如小蘗科很多种植物（如十大功劳、三颗针等）均含有小蘗硷。但也有一种生物硷分布在不同科属的植物中，如小蘗硷在毛茛科、芸香科、小蘗科均含有。同一种植物含生物硷往往不止一种，如麻黄含六种生物硷，罂粟含25种生物硷。

生物硷在植物的各种器官中曾被发现过，一般以叶、花等柔软的细胞中含量较多，根及茎次之，果实，种子又次之，不同植物常常集中在不同部位，例如古柯的生物硷集中在叶子，金鸡纳与黄柏的生物硷集中在树皮，番木鳖的生物硷集中在种子，石蒜的生物硷集中在鳞茎。它往往是与植物体内的有机酸（草酸、苹果酸、金鸡纳酸、罂粟酸）结合成盐而溶解在细胞液中。

生物硷分子结构复杂，种类很多，已发现的有数千种，生物硷毒性较高，并有强烈而特殊的生理作用，如吗啡镇痛，毛茛芸香硷治疗青光眼，奎宁能杀死疟原虫而治疗疟疾，黄连素杀菌消炎，利血平降压、喜树硷抗癌等，所以它是中草药中一类重要的有效成分。

（二）生物硷的性质：

物理性质：

1. 形状：大多数生物硷均为无色，具有苦味，显硷性的结晶形化合物，但有少数在常温下为液体，如烟硷、石榴皮硷、槟榔硷等。这类生物硷大多可以用水蒸气蒸馏法蒸出来，大多数生物硷虽呈硷性，但有少数如咖啡硷、胡椒硷，其分子中氮原子存在于酰胺基的结合状态（ $-\text{CO}-\text{N}=\text{}$ ）中，故呈中性；还有的生物硷，既显硷性，又显酸性，为两性化合物，故既可与酸形成盐，又可与硷形成盐，如吗啡。

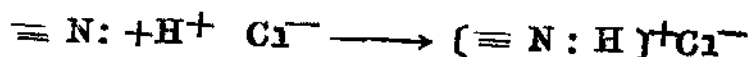
2.颜色: 生物硷一般是无色, 但有少数具有颜色的, 如小蘗硷呈黄色, 还有个别生物硷本身无色, 但生成的盐却有颜色, 如血根硷本身是无色的针状结晶, 但生成盐为红色。

3.溶解度: 生物硷大多为杂环化合物, 所以一般均不溶或难溶于水, 能溶于酒精、乙醚、氯仿中。有少数生物硷如烟硷、葫芦巴硷能溶于水, 但溶解度也不大, 生物硷与酸所形成的盐一般溶于水中, 所以生物硷溶于稀酸中, 但也有例外, 如小蘗硷的盐酸盐在水中溶解度就不大。生物硷一般不溶于硷性溶液中, 但有一些羟基或羧基的生物硷是例外, 生物硷与酸形成的盐一般不溶于有机溶剂中。

4.旋光性: 生物硷均含有不对称碳原子, 所以均具有旋光性, 而且天然存在的生物硷一般为左旋性。有少数生物硷不含不对称碳原子(如那碎因、胡椒硷), 当然没有旋光性, 还有少数生物硷容易发生外消旋作用。如阿托品。又有少数生物硷如菸硷, 北美黄连硷等, 于中性溶液中具左旋性, 但在酸性溶液中则变为右旋性。

化学性质:

1.能与酸生成盐: 因生物硷基本上是含有一个氮原子, 属于杂环族化合物, 氮原子也有少数是在直链上, 氮上有一对未用电子对, 能对质子(H^+)有一定的吸引能力, 所以呈硷性, 当与酸作用时, 便由三价变为五价, 与酸分子结合成盐。



2.沉淀反应: 生物硷能与不少金属盐形成沉淀, 大概是由于其中的氮原子所引起的。生物硷的沉淀试验有许多种, 其中最常用的为碘

化铋钾试剂 (Dragendorff <得拉根道夫>试剂, 碘化汞钾试剂 (Mayer <迈也>试剂), 硅钨酸试剂三种, 还有鞣质, 碘—碘化钾试剂 (Wagner)、氯化金、氯化铂、氯化汞、硫代硫酸汞钠试剂等。各种沉淀剂对某种生物碱的灵敏度并不尽相同, 所得沉淀的组成, 亦常不能确知, 吸附现象有时起着重要的作用, 如以Mayer试剂所得的沉淀, 可以 $[B]HI - (HgI_2)_n$ 表示, 以Wagner试剂所得的沉淀, 可以 $[B]HI \cdot I_n$ 表示。

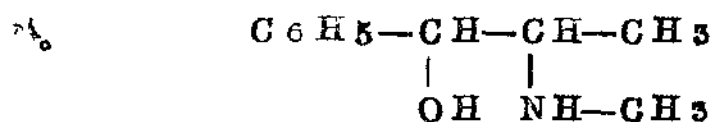
3. 显色反应: 很多生物碱当加入某种生物碱显色剂时, 能发生特殊的颜色变化, 有时这种颜色变化在微微加热情况下更易产生, 进行生物碱的显色反应, 一般用原药材进行时多不十分明显, 故大多需要经过提取精制后进行显色反应。

生物碱显色试剂的种类很多, 其与生物碱的显色反应随生物碱的结构不同而异, 目前对生成颜色的化学变化大多尚未阐明, 可能是由于氧化、脱水、缩合或由于试剂还原而显色等, 常用的显色剂有钼酸铵的硫酸液 (1%)、钒酸铵的硫酸液 (0.5%)、甲醛硫酸液、硝酸硫酸试剂、浓硫酸等。

(三) 生物碱的分类:

生物碱分类的方法很多, 有按其生理效用的, 有按其植物来源的, 有按其化学结构的。而按化学结构分类, 较为合理, 并分类如下:

1. 苯烃衍生物类, 即氮原子存在于侧链上不在苯环以内, 为麻黄



2. 氮杂苯(吡啶)衍生物类。

3. 氮杂萘(喹啉)衍生物类。

4. 2-氮杂萘(异喹啉)衍生物类。

5. 托品衍生物类。

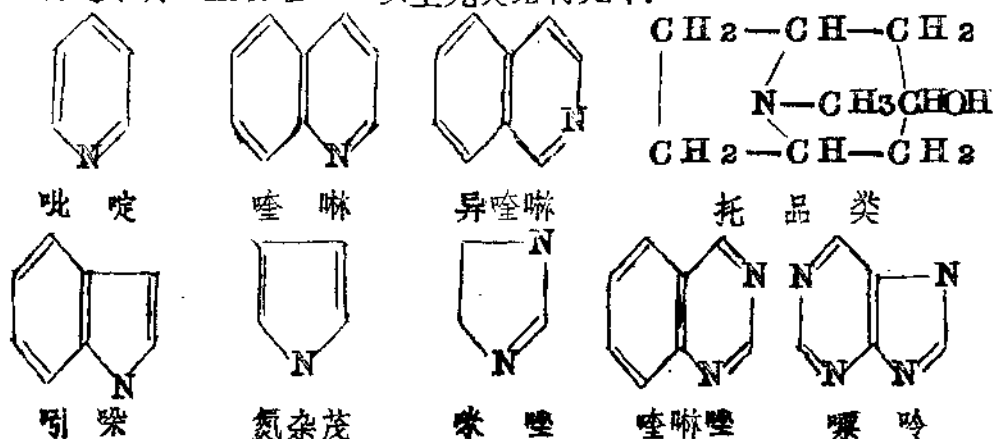
6. 氮杂茛(吲哚)衍生物类(系在苯环上接一个氮杂茛)。

7. 1,3-二氮杂茛(咪唑)衍生物类。

8. 1,3-二氮杂萘(喹啉唑)衍生物类。

9. 1,3,7,9-四氮杂茛(嘌呤)衍生物类。

10. 构造未明的生物碱类。以上九类结构见下:



二、甙类:

甙又称苷、配糖体或糖杂体。甙类是药材中存在的一类有效成分,广泛分布在植物界中,植物体的各种器官中都可能含有。一般以树皮、种子和根皮中较多,叶、花次之。甙为植物中存在的一类复杂的有机化合物,由某种糖和某种非糖物质组成,非糖部分称为甙元或配糖基。

甙类在稀酸或酶的作用下,易水解成为糖和非糖(甙元)两部分。甙中所含的糖类一般是属于单糖类,最常见的是葡萄糖、鼠李糖、半

乳糖等。甙元通常是芳香族的醇、酸、酚、醛、萜烯、甾醇或三萜类等衍生物的复杂有机化合物。

(一)、甙的一般性质：一般有碳、氢、氧三元素组成，但有时也含有氮的。

大多数甙为无色、无臭、有苦味的结晶体，绝大多数甙类呈中性或酸性反应，只有极少数显硷性反应。甙类的溶液呈左旋性，无还原作用，但水解后因产生单糖，具右旋性，有较强的还原作用。所以水解前后旋光性和还原性之改变常常是识别甙类的一种简单有效的方法。多数甙不和醋酸铅、硷式醋酸铅、氢氧化钡、鞣酸以及一般生物硷沉淀试剂发生反应，但也有例外，如皂甙常被醋酸铅或硷式醋酸铅所沉淀，强心甙常被鞣酸所沉淀。

多数甙类能溶于水、醇、乙酸乙酯或丙酮，难溶于醚或氯仿，不溶于石油醚或苯。甙的溶解度和甙分子中糖分子的数目多少有关，通常是糖分子愈多，在极性溶剂中的溶解度愈大，而在非极性溶剂中的溶解度就愈小，如糖分子减少，则结果相反，甙元一般不溶于水，而溶于醇、醚、氯仿等有机溶剂。

(二)、甙的分类：

1. 皂甙类：皂甙又名皂素，因其溶于水中成胶体溶液，经振摇后能产生大量持久性的蜂窝状的类似肥皂泡沫的成分，称为皂甙。是一类酯环族的甙类化合物。

皂甙广泛的存在于蔷薇科、石竹科、桔梗科、百合科、五加科、毛茛科、无患子科、山茶科、蓼科、龙舌兰科等植物中。

~ 7 ~

皂甙多为白色或乳白色无定形粉末，亦有结晶形化合物，不易提纯。多呈中性或酸性，因此可按性质分为酸性皂甙和中性皂甙两类，味苦、有辛辣味，对粘膜有强烈的刺激作用，具有较强的吸湿性，能溶于水和醇中，难溶于无水醇，不溶于醚、苯、氯仿。其水溶液与氢氧化钡、醋酸铅、砒式醋酸铅溶液产生沉淀。

皂甙进入血液时，由于表面张力的降低，能引起红血球破裂而产生溶血现象，所以具有毒性，不能作注射用，但内服无此毒性。

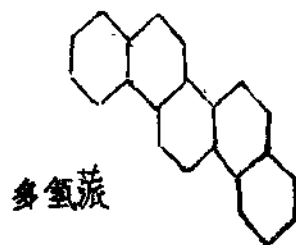
皂甙类能减低液体的表面张力，致有泡沫性和乳化性的作用，广用作清洁剂。有些皂甙或含皂甙的药材，能增加腺体的分泌活力，内服有祛痰止咳的作用。

按皂甙的化学结构，皂甙可分为两大类：

(1) 三萜式皂甙：本类皂甙在植物界分布较广，特别是豆科、五加科、蔷薇科、无患子科、石竹科和仙人掌科较多。例如甘草、人参、远志、桔梗、党参、知母、枇杷叶、款冬、槲寄生等。本类皂甙常具有 β -香树脂醇型母核，在C₃处均有羟基，是与糖相结合的部分，多数在R₁、R₂或其他位置处有羧酸基，含有羧酸基的皂甙称为“酸性皂甙”，在酸性溶液中振荡形成稳定的泡沫，可被中性醋酸铅沉淀。

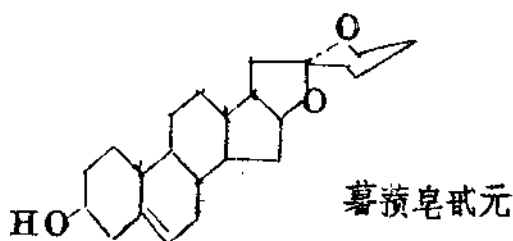
此类皂甙经酸水解后生成甙元，为含C₃₀三萜类化合物，大多数是多氢蒎的衍生物。

(2) 甾式皂甙：本类皂甙在植物界分布较三萜式皂甙为少



较常见的有百合科、玄参科、薯蓣科、龙舌兰科。本类皂甙具有甾醇的基本结构，多为中性皂甙，在硷性溶液中振摇能形成较稳定的泡沫，可被硷性醋酸铅或氢氧化钡所沉淀。

此类皂甙经酸或酶水解后，生成含C₂₇的甙元，具有环戊烷多氢菲的结构。如：

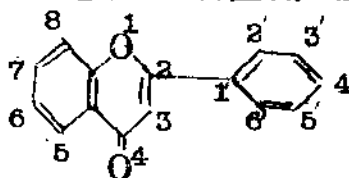


甾体皂甙元易溶于甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、乙醚等有机溶剂中。

2. 黄酮甙类：

黄酮类是一种天然色素，广泛存在于植物的各个部分，尤以花、叶部分较多，在种子、根、树皮中也多见。天然的黄酮甙绝大多数与葡萄糖和鼠李糖结合成甙的形式存在，也有呈游离状态的。

黄酮类为2-苯基色原酮的衍生物，基本结构为：



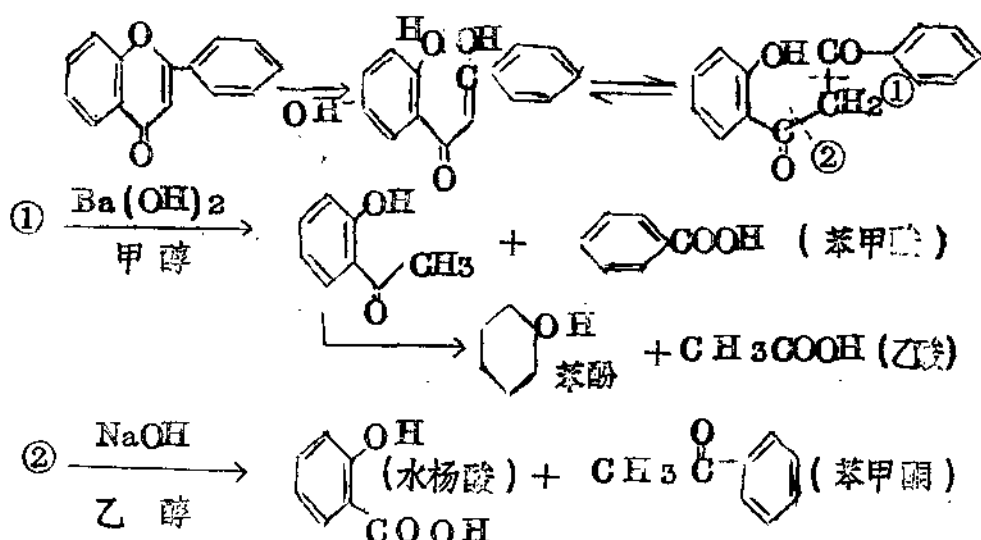
由于分子中含有一个硷性氧原子，本身又是黄色，所以叫做黄硷体。

天然黄酮类的化合物，近十年来发展很快，至1962年止共发现180种。

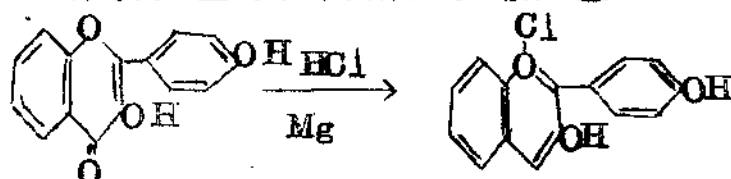
黄酮甙在植物体中分布很广，芸香科、兰科植物中最常见，在唇

形科(如黄芩)、豆科(如槐花米、甘草)、蓼科(如荞麦)、菊科(如紫苑)、繖形科(如柴胡)等植物中也含有,其叶及花部分含量较多。

黄酮类(甙及甙元)大多为黄色结晶,在冷水中溶解极微(有的可溶),在热水中可溶,能溶于热酒精,稀酸及稀硷液中。其水溶液与醋酸铅试液,则生成黄色或橙色的沉淀,还原性溶液呈深黄色,但不稳定,加热后则易于分解,可能分解产物:



其醇溶液迁镁粉盐酸等还原剂溶液变樱红色。



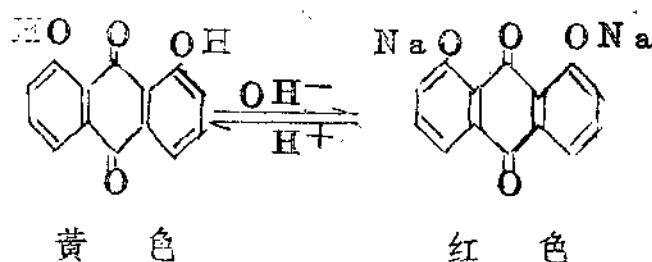
由于此类衍生物中含有硷性氧原子,致能溶于稀酸中被还原成带有四价的氧原子即铈盐,生成花色甙元的原因。

黄酮类在医疗上用途,类似维生素P样作用,可治疗血管发脆及血管渗透压不正常等。另外,黄酮有吸收紫外光的性能,因此可预防X线烧伤的作用。也有的能抑制癌细胞的作用。

3. 蒽醌类:

蒽醌是蒽的氧化衍生物(蒽醌、蒽酮、蒽酚等)和糖类缩合而成的甙称为蒽醌甙。在植物界分布也比较广,如百合科(如芦荟)、豆科(如番泻叶、决明子)、茜草科(如茜草根),特别是蓼科(如大黄)、鼠李科(如鼠李)等植物中常有。

蒽醌一般呈黄色,能溶于水、乙醇、硷液,难溶于醚、氯仿及其他有机溶剂,但甙元不溶于水易溶于有机溶剂及稀硷液,蒽醌衍生物在常压下加热可升华而得到结晶。蒽醌的甙元分子中有酚基,所以呈弱酸性反应。迁苛性硷生成盐而显红色,加入过氧化氢液颜色不退,加酸酸化则红色消失。



若含有蒽醌的醇溶液中加入醋酐镁,则随着羟基位置和数目不同,而是青色、紫色、乃至红色。

蒽醌有致泻和苦味健胃作用。

4. 强心甙类:

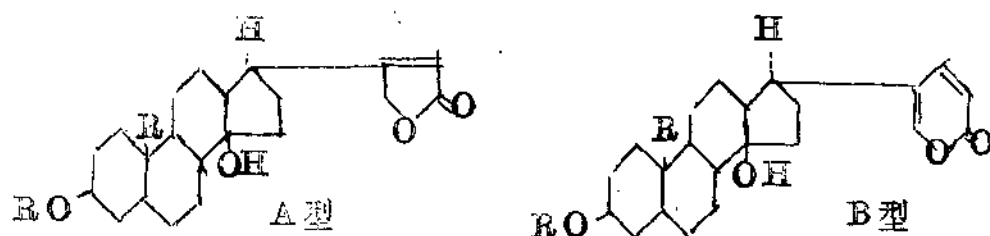
强心甙是由甾体母核的强心甙元和多种不同糖结合而成的一类甙有特殊的生理作用,小剂量可以强心(使心脏收缩加大,脉搏加速),故称为强心甙。大剂量能使心脏停止跳动。

强心甙类在植物界分布很广,特别是玄参科(毛地黄)、夹竹桃

科(毒毛旋花子、夹竹桃),毛茛科(侧金盏草),百合科(万年青)中较常见。桑科、十字花科、田麻科、梧桐科中也含有。

强心甙多是白色结晶体或无定形粉末,有旋光性,溶解度随其甙元分子中所含羟基数目的多少以及所含糖的性质和糖分子的数目多少而有所不同。一般说来,强心甙能溶于水,乙醚丙酮等溶剂,略溶于乙醇、酯,含水氯仿,不溶于醚、苯等溶剂。

强心甙的甙元具有一个甾体母核即环戊烷骈多氢菲母核,根据C17位连接内酯环的不同而分为以下二个类型,A型五元不饱和内酯环型,B型六元不饱和内酯环型。



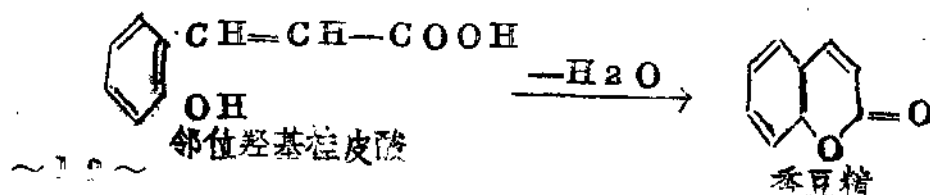
糖体除葡萄糖、鼠李糖外,还有此类甙所特有的糖称为 α -去氧糖类。

强心甙在酶的作用下易水解,此酶与强心甙共存于植物体中,采集后如处理不当(不干燥、贮藏不好)将会使甙分解。

强心甙系甾体甙类化合物的一类,对各种心脏病后期所引起的心肌衰竭现象有改善其机能的作用,是一种不可缺少的对症治疗药物。

5. 香豆精甙类:

香豆精甙是一类邻位羟基桂皮酸分子内部失水而成的内酯的衍生物。



香豆精类在植物界分布很广，在豆科（如补骨脂、黄香草木犀、繖形科（白芷、独活）、茄科（颠茄）、素科（泽兰）等植物中都有发现，多存在于花、叶、茎、果中，通常以幼嫩的叶芽中含量较多。

游离的香豆精大多具有香气，能随水蒸气挥发，亦能昇华。不多或难溶于水，可溶于乙醇、醚等有机溶剂。它们具有内酯类通性，如和苛性硷溶液共热内酯环破裂生成盐而溶于水中，过酸又环化而生成沉淀，香豆精甙则可溶于乙醇和沸水。香豆精衍生物多具有荧光，在硷性溶液中荧光更为显著，如羟基香豆精的水溶液具有兰色荧光，加氨水后变为黄绿色荧光，呋喃香豆精的水溶液显兰色或黄棕色荧光，向香豆精的水溶液中加入0.1N碘液，则产生棕色絮状沉淀，振荡后聚合成绿色絮状物质，加热能溶解而冷却后沉淀又析出，且带有兰色的金属光泽。

某些香豆精如马兜铃有类似维生素D作用，羟基香豆精甙类有防御紫外线烧伤作用，补骨脂和邪蒿香豆精有抗真菌作用，双香豆精有抗凝血和抗菌作用，欧芹和佛手柑呋喃香豆精能治白斑病，前胡呋喃香豆精对动物试验肿瘤有抑制作用，此外香豆精甙还可能有抗病毒作用，有的对动物有麻醉、催眠、利尿和箭毒样作用等。

6. 含硫甙类：

本类甙含有硫及氮元素，为硫代异氰酸酯类，其通式为 $R-N=C<\begin{smallmatrix} OH \\ S \end{smallmatrix}$ 此种甙硫酸钾结于上式的一OH基上，葡萄糖结于—S基上，可被酶水解产生刺鼻的臭气。

此类甙分布在十字花科芥属的种子中及其亲缘关系相似的水旱草