

植物鞣质 化学基础

T. K. 邱姆巴洛夫

科学出版社

植物鞣质化学基础

T. K. 邱姆巴洛夫著

徐 德 祥 译

科 学 出 版 社

1960

ОСНОВЫ ХИМИИ ПРИРОДНЫХ ДУБИЛЬНЫХ И СОПУСТВУЮЩИХ ИМ ВЕЩЕСТВ

Т. К. Чумбалов

內 容 簡 介

本书为苏联专家邱姆巴洛夫未出版讲稿之译本。书中综述植物鞣质之分类、化学性质、结构测定方法及分离方法等，此外还介绍了合成鞣质。

本书对深入了解并合理利用多种植物基有意义。

植 物 鞣 质 化 学 基 础

Т. К. 邱姆巴洛夫著

徐 德 祥 译

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

1960 年 7 月 第 一 版

书号：2203 字数：113,000

1960 年 7 月 第一次印刷

开本：787 × 1092 1/27

(京) 0001—5,800

印张：5 3/27

定价：0.65 元

目 录

引言	1
第一章 植物鞣质	3
一、鞣质的一般概念	3
二、鞣质的分类	5
1. 水解性鞣质	6
2. 缩合鞣质	7
三、鞣料	8
四、植物栲胶的制取	9
五、鞣质的化学性质	9
(一) 水解性鞣质的化学性质	9
1. 缩酯类	9
2. 丹宁类鞣质	17
(1) 柯子酸	21
(2) 朝鲜槭树鞣质	23
(3) 漆树属植物叶中的鞣质	24
(4) 中国丹宁	25
(5) 鞣花酸鞣质类	26
(6) 土耳其丹宁	27
(7) 槲树鞣质	31
(二) 缩合鞣质的化学性质	32
1. 属于芳香族羧酮类的有黄木素	34
2. 儿茶素及儿茶素类鞣质	37
3. 儿茶素的某些反应	42
4. 儿茶素的缩合及氧化	47
5. 茶属植物的鞣质	49
六、鞣质的分离方法及测定结构的方法	54
1. 鞣质实验式的测定	56
2. 羟基的测定	56
3. 羧基的测定	58
4. 羰基的测定	59
5. 鞣质的水解作用	59
6. 鞣质含量的测定	64

7. 鞣质的溶解度.....	65
8. 植物鞣质在溶液中的沉淀.....	66
9. 鞣质的亚硫酸化.....	67
10. 在植物鞣质烤胶生产中某些因素对组成的影响.....	68
第二章 与鞣质共存的物质	72
一、酚及酚酸.....	73
二、甙 (глюкозид).....	75
三、配基中具有苯核的甙.....	77
四、蒽醌族的甙.....	80
五、植物染料物质.....	83
1. 植物染料物质的分类.....	84
2. 二苯丙烷的衍生物.....	85
(1) 铜黄醌族染料.....	86
(2) 去氢黄醌族染料.....	87
(3) 合成去氢黄醌、黄醌、去氢黄醌醇及它们的衍生物的反应式.....	93
(4) 多羟基去氢黄醌及多羟基异去氢黄醌的某些反应.....	96
(5) 花色素染料(花色素甙).....	100
3. 蒽醌族染料物质.....	108
(1) 二羟基蒽醌.....	109
(2) 三羟基蒽醌.....	114
(3) 蒽醌染料在纸上的定性反应及鉴定.....	117
4. 多乙烯基系染料物质.....	118
5. 哈萨克斯坦植物鞣质的化学组成.....	119
第三章 合成鞣质 (синтаны) 简述	122
一、合成鞣质的分类.....	124
二、合成鞣质中重要的代表物.....	125
三、甲醛用作鞣质.....	126
四、苯醌的鞣革作用.....	127
五、萘酚的鞣革作用.....	127
六、新的合成鞣质.....	128
七、蒽-K (Антраценовый-K) 鞣质.....	128
八、由纤维硷液制得的鞣质.....	129
九、以铁盐用作鞣质.....	129
十、铬盐的鞣皮作用.....	131
参考文献	132

引 言

植物是人类生活的最主要要素之一。在人类发展的低级阶段,即在原始野蛮时期,当人类还不知道火,也没有武器的时候,他们是住在森林里,并主要是以植物为食,如根、果实及坚果等。

在后来人类社会文明的发展过程中,不仅没有贬低植物的意义,而且迅速地 and 不断地改善和增加了植物利用的方法及数量。随着禾本科植物、果实作物及蔬菜之后,又增加了纺织及纤维植物、油料作物及建筑材料作物等等。随着技术的发展,近来就更加需求有许多植物用作各种工业产品的原料,例如:造纸、炼炭以及由植物的组织中提取各种贵重的产品。如:橡胶、糖、染料、鞣料以及其他各种化合物等。

总之,现在根本不能设想人类生活和物质福利的提高可以离开对自然界中各种各样植物的利用,也不应忘记由植物所完成的一个重要的纯化学作用,即它们在行光合作用时的吸收二氧化碳或净化空气和再生氧气的作用。

在这个短短的叙述中,不可能也没有必要列举人们日常需要的许多植物和植物产品。

在苏联,早就加强对自然资源的研究了,每年均有大批的考察队出发到苏联的各个最边远的角落,并带回成百种的到目前尚少或完全没有在化学及工艺方面进行过研究的植物。

在对植物原料进行技术加工的时候,正确地利用它们是与对植物的化学组成的研究及对它所含有利于国民经济的物质含量的测定相关联的。

由于植物有机体所构成物质的组成是多种多样和复杂的,所以研究植物的化学组成是一件相当困难的事情。这些困难可以通过扩充我们对植物组成方面的知识来解决。因此,这就迫切要求

我們充實化學方面，特別是植物原料化學方面的知識。我們深信，隨着對植物組成方面的知識的積累和擴大，我們一定能夠從中發現一系列新的寶貴的工藝性質，並將能最有效地利用它們。

眾所周知，直到目前為止還有許多植物產品不能用合成品來代替，如某些生物鹼、甙類、鞣質和一些染料等均可作為例證。

把獸皮加工並製成適于縫制各種工藝品的毛皮，很早就被人類所掌握了，因為毛皮是人類最早期的衣着。

古代的埃及人即知道鞣皮，此點可由在墳墓中發現的圖畫、鞣革材料及皮革制品所證明。古希臘和羅馬也已很好地知道了鞣皮的方法並由古代作者們記載下來，在印度和中國已找到了第十三世紀製成的並經染色的皮革。

在東方各國鞣制最多的是山羊皮，由它製成為薄而有顏色的皮革——山羊皮革（сафьян）。在俄國和中亞細亞鞣制一種堅實的皮革——西班牙皮革（кордуан）；在西歐鞣制有角家畜的毛皮。

獲得鞣質原料的來源，主要是禾本植物。

鞣質植物除了用來鞣皮以外還有其他用途，它們用來製造墨水及顏料；廣泛地用于醫藥上，如作止血藥，治療燙傷及治療腸胃病，同時也是生物鹼及重金屬鹽中毒時很好的解毒劑。近年來，由含縮合鞣質的鞣質植物中提出貴重藥劑——維生素“P”。

此外，鞣質植物的汁液還用來浸泡捕魚網以防止腐爛，同時也是冶金工業上的優良浮選劑。

第一章 植物鞣质

一、鞣质的一般概念

在很多植物不同部份的細胞中,含有具鞣革性能的化合物;称之为鞣质(таннид以“ТН”表之)或称之为植物鞣质。

由于含鞣质植物种类的不同,植物鞣质可以貯存在皮部、木质部、叶、根部和果实中。

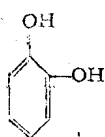
在皮革工业中用来作为鞣质的来源的植物的一些部份称之为天然植物鞣料。由鞣料中用水来提取(浸提)鞣质,和鞣质一起在水溶液中还提出各种各样的不具鞣性的物质,此类物质称之为非鞣质或非丹宁体(нетанниды),以“НТ”表示。

属于非丹宁体的有:糖、多缩戊糖、植物性染料、淀粉、有机酸、树脂及其他由丹宁体分解的物质。

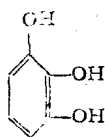
植物鞣质的独特性质吸引了许多著名研究者的注意和巨大的兴趣,参加这一艰巨工作的有席勒(Scheeler),别齐里乌斯(Berzelius),里比肯(Liebig)及俄国学者弗里道林(Фридолин),弗拉维茨(Фравицкий),依立因(Ильин),波瓦尔宁(Поварнин)等。

尽管由不同植物形成的鞣质在化学结构上有极大的差异,但它们也还具有一些共同点,在所有已研究了结构的植物鞣质的分子中,通常具有数个苯核,在苯核上一定有一系列的羟基取代了苯核上氢原子。因而,所有鞣质均是多羟基酚的衍生物,即多元酚(полифенолы)。同时,在所有的植物鞣质中,至少在一个芳环上一定有二个羟基处于邻位上(和儿茶酚相似),或三个羟基处于相邻的位置上(和焦性没食子酸相似)。

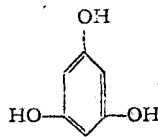
鞣质是一种高分子的(分子量2000以上)、无定形的物质,多数情况下成胶态溶于水。它含有下列酚类,是它分子的基础:



儿茶酚

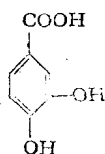


焦性没食子酸

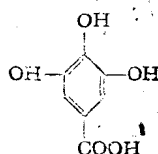


间苯三酚

很多鞣质在自己的分子中也含有原儿茶酸 (пирокатеховая кислота) 及没食子酸:



原儿茶酸



没食子酸

这些酸可以是化合状的,也可以是游离状的。

鞣质在干馏时可分离出构成其分子的酚类。鞣质的整个分子中所含的氧约有一半是呈活泼的羟基存在,它可以进行乙酰基化、烷基化、苯甲酰基化等反应,其余的氧或者是构成了酯,或者是构成了酐的基团。毫无疑问,羟基的存在使它能和动物生皮的生胶质中的一 NH_2 及 —NH 基生成化合物而形成称之为“皮革”的复杂物质。

在进行鞣质的定性测定时,下列反应具有最重要的意义:

(1) 当在鞣质溶液中加入数滴高铁盐溶液,如 FeCl_3 时,则溶液几乎变为黑色,并逐渐显出微蓝色或微绿色。

(2) 鞣质溶液和白明胶生成沉淀或混浊液,用这种方法可以在浓度为 0.01% 的溶液中检出鞣质。

(3) 鞣质可以和生物硷及某些有机硷生成沉淀。

(4) 鞣质和重金属离子生成化合物并形成沉淀,当与乙酸铅反应时生成特征性沉淀。

在鞣质的一般物理化学性质中,还应指出的是,它们不能熔化而进行碳化。鞣质很易由溶液中盐析出来,特别是用食盐及氯化铵。所有的鞣质均具有涩味,很易在空气中氧化而成为暗黑色。微量

苛性碱的作用就可加速氧化的过程。所有的鞣质是潮解性的，同时易溶于水、丙酮、乙酸乙酯、甲、乙酮及乙醇中；而不溶于烃类、二硫化碳、氯仿、四氯化碳及无水乙醚中。

二、鞣质的分类

根据上世纪末对鞣质性质及其组成的研究，使我们可能对目前应用着的鞣质进行较科学的分类。

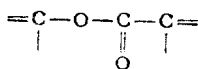
第一次的分类工作是在 1894 年进行的，它是以鞣质在加热到 180—200°C 时，分解为焦性没食子酸或儿茶酚为基础的。这一反应曾用来建立鞣质的第一次经验的分类。凡在加热时生成焦性没食子酸并在加入三价铁盐溶液时生成具微蓝色的植物鞣质被列为焦性没食子酸类鞣质。凡在加热时分出儿茶酚同时和三价铁盐产生带绿色色调的黑色的植物鞣质被列为儿茶酚类鞣质。

后来，这一分类被学者斯齐安斯尼(Стиаснь)以各类鞣质和甲醛及盐酸的特征反应所证实。儿茶酚类鞣质的水溶液和甲醛及盐酸小心煮沸则产生完全的沉淀，而在同样条件下处理焦性没食子酸类鞣质，则无沉淀产生。

最适用的分类法是波瓦尔宁-弗莱登别尔格(Поварнин-Фреденберг)的习惯分类法，他把鞣质分为二类：

- (1) 水解性鞣质(相当于焦性没食子酸类鞣质)。
- (2) 缩合鞣质(相当于儿茶酚类鞣质)。

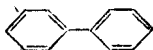
水解性鞣质的特征在于分子中具有酯或甙的键，即在复杂的分子中，各个基团通过氧原子来联系的，如：



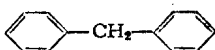
所以水解性鞣质很容易在温和的条件下，因稀酸的作用、酶的作用或用水煮沸而使酯或甙键断裂而成为构成其复杂分子的简单物质。

缩合鞣质的特征是它的整个分子具有单一的碳架。组成分子

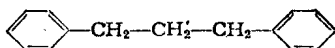
的苯核以碳键互相联接。例如：



的形式，或以二苯甲烷



的形式，或以二苯丙烷



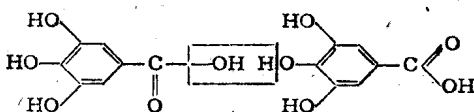
的形式等相联接。

当与稀酸共热时，缩合鞣质不分解为简单的物质，而相反地，缩合为高分子量的无定形物质，即生成缩合产物。由此生成的物质称为红粉（флобафен），由溶液中呈暗红色或棕色的沉淀而析出。

1. 水解性鞣质：

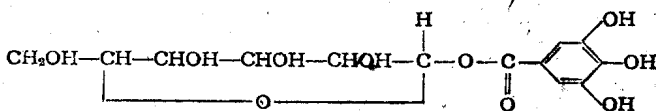
水解性鞣质本身分为：

(1) 缩酯类（депсиды）——酚酸与酚酸间或酚酸与其他酸之间构成的酯，例如：



对-双没食子酸 парадигалловая кислота

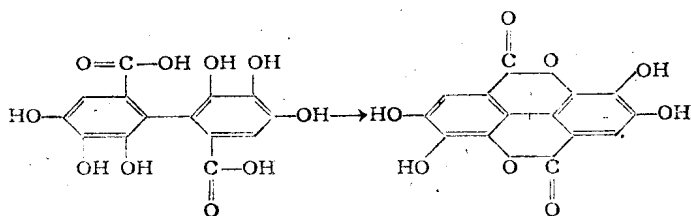
(2) 丹宁——是酚酸与多元醇、糖及甙等酯化而得的酯。例如：



没食子酸葡萄糖

(3) 鞣花酸类鞣质（эллаговые дубильные вещества）——水解时此类鞣质进行分解，其产物之一是没食鞣花酸（эллаговая

кислота)



鞣花酸(常呈內酯状态)

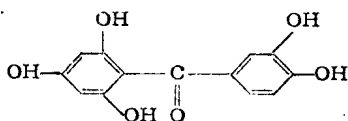
鞣花酸內酯

2. 縮合鞣質

縮合鞣質分为以下各类:

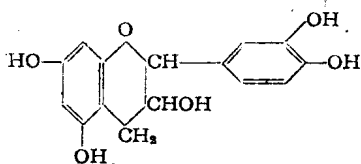
(1) 芳香族酚酮类 (Ароматические оксикетоны)

例如: 黃木素 (маклурин) 即五羥基二苯甲酮 (пептаоксибензофенон)

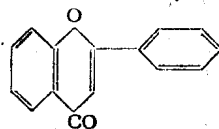


(2) 儿茶素 (катехин) 及儿茶素类鞣質 (катехиновые дубильные вещества)

例如: 去氫黃酮 (флаван) 的衍生物.



儿茶素



去氫黃酮

經元素分析确定, 水解性鞣質含有 50—53% 的碳, 而縮合鞣質則大于 60%.

我們將按照波瓦尔宁-弗萊登別尔格的分类法来进行个别鞣質的研究.

水解性鞣质和缩合性鞣质的特征性区别:

反 应	水 解 性 鞣 质	缩 合 鞣 质
1. 与稀硫酸共煮	发生水解生成糖、没食子酸、缩没食子酸	生成无定形的暗红色沉淀(红粉)
2. 加入溴水	无沉淀	橙红色或黄色沉淀
3. 间苯三酚的定性试验(没有盐酸的松枝)	负反应	正反应
4. 在 HCHO 及 HCl 存在下将鞣质溶液小心加热	无沉淀	全部沉淀
5. 以醋酸铵作用	形成的沉淀不溶于稀醋酸中	沉淀溶于稀醋酸中

三、鞣 料

植物体中含有不少于 6% 鞣质的部分列为鞣料而用于皮革工业中。

在实际应用上鞣质先用水由天然植物鞣料中提出, 在水溶液

最主要鞣料鉴定表

鞣 料 种 类	鞣质对于鞣料重量的百分数	品质优良度, %
皮 部: 云杉 (<i>Picea</i>)	0—13.5	35—55
柳树 (<i>Salix</i>)	6.2—18.0	30—64
櫟 (<i>Quercus</i>)	11—13.5	55—65
含羞草 (<i>Mimosa</i>)	22—55	70—80
木质部: 櫟 (<i>Quercus</i>)	4—55	60—65
板栗 (<i>Castanea</i>)	7.2—9.3	65—75
破斧树 (<i>квебрахо, Quebrachia</i>)	22—29	85—90
果 实: 柯子 (<i>Q. vallisneria</i>)	25—30	62—68
	40—47	65—70
叶: 漆树 (<i>Rhus cotinus</i>)	19—37	37—44
雪青 (<i>Bergenia</i>)	20—24	37—45
根: 蓼 (<i>Polygonum coriaryum</i>)	17—29	55—60
矾杉 (<i>Statice</i>)	11—21	55—61
大黄 (<i>Rheum</i>)	12—20	55—60
中国漆树 (<i>Rhus</i>) 叶上的虫瘿	70—77	85—90

中除鞣质外还含有植物的其他成份——非丹宁体。鞣质在由鞣质和非丹宁体组成的整个可溶性物质中所占的百分含量称为品质优良度 (доброкачественность) 并以“Д”表之。

四、植物栲胶的制取

鞣料碾碎后,装入提取器内,为了液体流通,将这些提取器组连通起来,组成提取器羣 (диффузионная батарея)。提取的过程如下:

将温热的清水通入鞣质已被最完全地提取过的鞣料上,浸提取出的液汁 (提取物) 逐步通过整个提取器羣,最后才经过盛有碾碎而尚未提取过的鞣料的提取器。提取时的温度决定于鞣料的种类,最后得到的浸提液在蒸发器中浓缩成浓稠的提取汁,后者再在喷雾的干燥器上干燥,而变为固体的栲胶。

在某些情况下,在液态的植物栲胶中会产生沉淀。将沉淀“亚硫酸化”,即将它和亚硫酸盐及亚硫酸氢盐共煮,这一处理可以增加鞣质的溶解度。

所得的固态植物栲胶,可以常期保存,同时盛于便宜的纸袋中便于运输。

五、鞣质的化学性质

(一) 水解性鞣质的化学性质

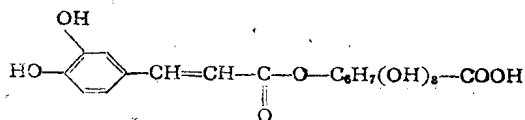
如前所述,水解性鞣质 (焦性没食子酸类鞣质) 又分为缩酯类,丹宁类及鞣花酸类。

1. 缩酯类

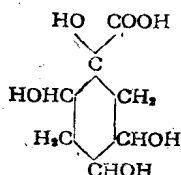
депсид 一字是希腊字,直译过来是“鞣”的意思。缩酯类是由数个分子的酚酸组成的化合物,其中一个酚酸分子中的羟基和另一酚酸的羧基以酯的形式结合起来,即是说,缩酯的酚酸的酯,由两个分子酚酸所构成的化合物叫二缩酯 (депсид),由三个分子构成的叫三缩酯 (тридепсид) 等等。

缩酯在性质上和鞣质接近,但不是所有的缩酯均具有鞣质的

特征反应(如白明胶沉淀)。不仅由酚酸所构成的类似结构的化合物是属于缩酯类，由其它羟基酸所构成的也属于缩酯类。因此咖啡豆酸 (хлорогеновая кислота)就可认为属于缩酯类。咖啡豆酸与茶硷成一元的钾盐存在于绿咖啡中，它是二羟基肉桂酸 (диоксикоричная кислота) (咖啡酸) 及奎宁酸 (хинная кислота) 所构成的缩酯。

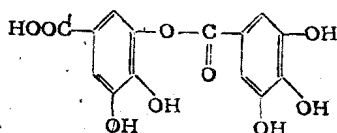


构成咖啡豆酸组成中的奎宁酸的结构式是：



它可以称为1,3,4,6-四羟基环己酸。四个羟基中那一个羟基和咖啡酸的羧基结合，直到目前还没有确定，咖啡豆酸和稀酸共煮或用冷的硷作用即很容易水解而形成咖啡酸及奎宁酸。咖啡豆酸只有在食盐存在的情况下，才能使白明胶生成沉淀；用乙酸酐进行乙酰基化则生成五乙酰基化合物。咖啡豆酸尚不能用合成的方法制得，但由绿咖啡中用水浸提后，从浓缩的水溶液中用乙醇沉淀而获得。

在鞣质的制备上最重要的缩酯类是间-双没食子酸。

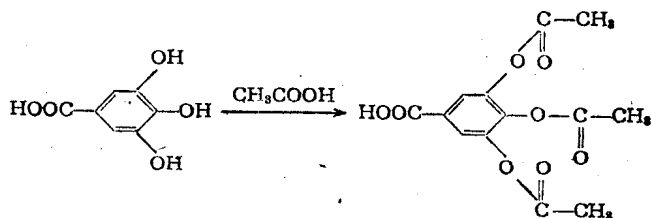


由于间-双没食子酸的衍生物是中国丹宁，因此它引起了人们很大的注意，中国丹宁存在于五倍子树 (*Rhus semialata*) 叶上的虫瘻之

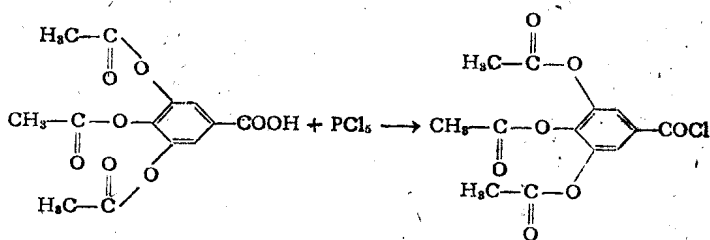
中。間-双沒食子酸,也可能还存在其他植物中。俄国学者依立因(Ильин)詳細地进行了由不同商品丹宁中分离間-双沒食子酸的工作,間-双沒食子酸,自水中形成粗的无色針形結晶,熔点280℃;在热水、乙醇或丙酮中很容易溶解;可使白明胶沉淀,也能产生鞣質的所有的反应。間-双沒食子酸不溶于醚及乙酸中,在水中的溶解度为1:50(沸騰时)。在干燥空气下含有不定量的約8—16%的結晶水。目前游离状态的酸还没有发现,但它以酯(丹宁)的状态存在于中国的五倍子中。

間-双沒食子酸,曾由費歇尔(E. Fischer)用各种不同的方法合成制得。因其合成步驟較繁,我們不打算叙述其詳細的合成方法,而只作概括的介紹。

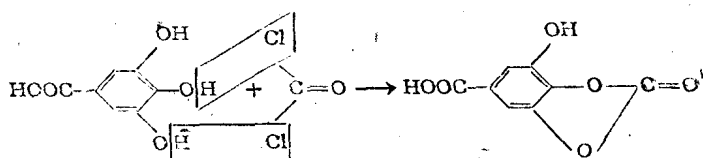
(1) 將沒食子酸乙酰化,得到三乙酰基沒食子酸。



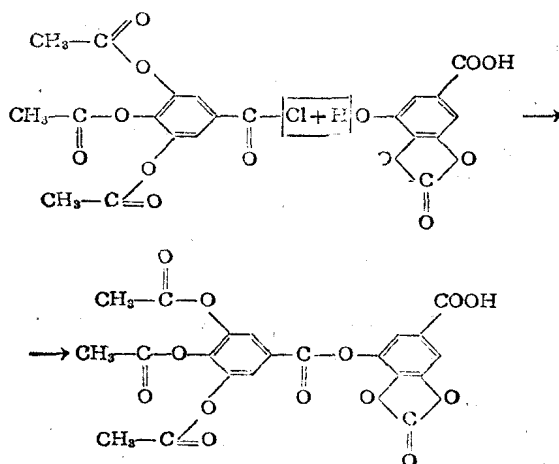
(2) 以五氯化磷与乙酰基沒食子酸作用得到三乙酰基沒食子酸的酰氯,所得到的酰氯是合成間-双沒食子酸的原料之一。



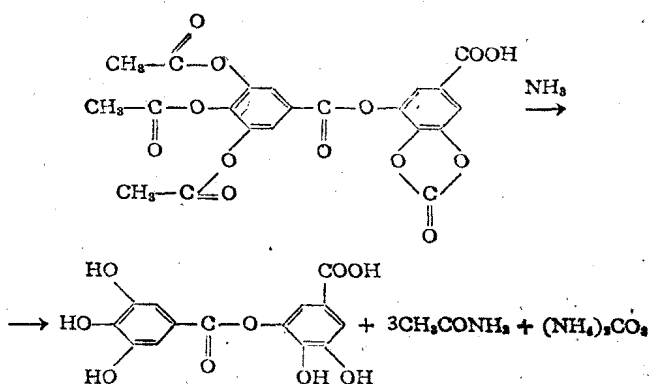
(3) 另一原料是羧基沒食子酸(3,4-羧基-5-羟基-沒食子酸, карбопилгалловая кислота)——在吡啶介质中由沒食子酸及光气互相作用制得。



(4) 以三乙酰基没食子酸的酰氯和羧基没食子酸反应，则生成这两个酸的酯：



(5) 从氨处理所得到的酯经过皂化而得间-双没食子酸：



另一合成间-双没食子酸的方法：