

中药化学辅导：甙类 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/19/2021_2022__E4_B8_AD_E8_8D_AF_E5_8C_96_E5_c23_19109.htm

甙类: (Glycosides) 甙, 又称配糖体或苷, 是由糖或糖的衍生物 (如糖醛酸) 的半缩醛羟基与另一非糖物质中的羟基以缩醛键 (甙键) 脱水缩合而成的环状缩醛衍生物。水解后能生成糖与非糖化合物, 非糖部分称为甙元 (Aglycone), 通常有酚类、蒽醌类、黄酮类等化合物。

(一) 通性

1. 大多数甙无色, 无臭, 具苦味。少数甙有色如黄酮甙、蒽甙、花色甙等。少数具甜味, 如甘草皂甙。
2. 多数甙呈中性或酸性, 少数呈碱性。
3. 多数甙可溶于水、乙醇, 有些甙可溶于乙酸乙酯与氯仿, 难溶于乙醚、石油醚、苯等极性小的有机溶剂。甙类在水或其他极性较大的溶剂中的溶解度, 一般随结合的糖分子数的增加而加大。甙元的性质亦可影响甙的溶解度。如氰醇甙在水中易溶而黄酮甙就较难溶。甙元不溶于水, 能溶于有机溶剂。
4. 甙类易被稀酸或酶水解生成糖与甙元。但是有些植物体内原存在的甙中有数个糖分子, 称为一级甙, 水解时可先脱去部分糖分子生成含糖分子较少的次级甙, 次级甙进一步水解得糖与甙元。甙水解成甙元后, 在水中的溶解度与疗效往往都大为降低, 因此在采集、加工、贮藏与制造含甙类成分的中草药时, 必须注意防止水解。例如在采集时尽量减少植物体的破碎, 采集后尽快干燥, 贮藏中保持干燥, 提取时不要在水溶液或酸性溶液中长时间放置等。
5. 天然产的甙类一般具有一定的光学活性 (大多为左旋性) 而无还原性。水解后由于生成还原糖, 往往变为右旋性并具还原性。这一性质可

用于中草药中甙类成分的检识。水解前后的还原性通常用Fehling试验来检查。6. 某些甙类如皂甙、黄酮甙等可与醋酸铅或碱式醋酸铅试剂生成沉淀，此沉淀脱铅后又可恢复成原来的甙。此性质可用于甙类成分的提取。（二）各类甙的性质与定性反应：由于甙元的化学结构种类很多，甙类一般分为下面几类：1. 含硫甙（Thioglycosides）又称芥子油甙，水解后生成异硫氰酸酯类（芥子油）与葡萄糖。这些酯类为有一定挥发性的油状液体，一般具有特殊气味，本类甙在十字花科植物中广泛分布，并有芥子酶共存，当含此类甙的中草药加水研磨时即因酶解生成异硫氰酸酯类而具刺激或其它生物性。如芥子中的芥子甙（Sinigrin）酶解后生成的黑芥子油即异硫氰酸丙烯酯，外用为皮肤发赤剂，有局部止痛、消炎作用。白芥子中的白芥子甙（Sinalbin）酶解后生成白芥子油即异硫氰酸对羟基苄酯，有相似作用。萝卜根中的特殊气味，即由其含有的萝卜甙（Glucoraphenin）酶解后生成的萝卜芥子油所致。定性反应：取药材打碎，于30℃放置2小时后进行蒸馏，收集馏出液，取馏出液1滴，加苯胍滴即生成氨基脲（Semicarbazide）衍生物结晶，可于显微镜下检视，可因熔点不同而区别各种异硫氰酸酯类化合物。2. 氰醇甙（含氰甙，Cyanogenetic glycosides）甙元为含氰基（ $-C\equiv N$ ）的氰醇衍生物。氰甙在水中溶解度较大，不稳定，易被同存于植物体中的酶水解。甙元水解后可产生有毒的氢氰酸。如以苦杏仁中的苦杏仁甙为例：苦杏仁具有镇咳作用即由于苦杏仁甙水解后产生的氢氰酸的镇咳作用所致。由于氢氰酸有毒用时必须控制服用剂量。枇杷仁、木薯根以及其他一些蔷薇科植物的种子、叶与树皮中常有大量氰醇甙存在。在忍冬科、豆

科、亚麻科等植物中亦有分布。定性反应：取药材粉末0.2~0.5g，置于小试管中，加少量水润湿，管口用软木塞塞住，上悬挂一条用水润湿的苦味酸钠试纸，将试管置40~50℃水浴中加热，如有氰醇甙存在，会因水解产生的氢氰酸而使试纸由橙黄色变为砖红色。

3. 酚和芳香醇衍生的甙类 (Phenolic glycosides) 此类成分在中草药中普遍存在。有不少具有一定的生物活性。如柳属 (Salix)、杨属 (Populus)、芍药属 (Paeonia)、松属 (Pinus) 等多种植物。本类甙多为结晶体，无色，味苦。一般易溶于热水，能溶于冷水、乙醇，不溶于乙醚、氯仿等有机溶剂。游离甙元分子量小的常有挥发性，分子量较大者或结合成甙者均无挥发性。易水解生成甙元与糖。柳树皮和杨树皮中的水杨甙 (Salicin) 有解热镇痛作用；牡丹皮和徐长卿中的牡丹酚 (Paeonol) 有镇痛镇静作用。杜鹃花科植物中所含的熊果甙 (Arbutin) 有抗菌作用。本类甙或其水解产物一般可与三氯化铁试剂反应显色。如牡丹酚甙水解所生牡丹酚遇三氯化铁显红棕色。

4. 羟基蒽醌衍生物有蒽甙 (Anthraglycosides)、蒽醌 (Anthraquinone) 是具有下列结构的化合物，由它可产生一系列衍生物，并可与糖结合成甙。中草药内存在的多为羟基蒽醌衍生物及其甙类，部分为羟基蒽酚衍生物及其甙类和二蒽酮衍生物及其甙类。本类成分在蓼科植物中广泛分布。豆科、茜草科、百合科等科植物中亦有存在，含这类成分的常用中草药有大黄、何首乌、虎杖、决明子、番泻叶、茜草、芦荟等。

(1) 通性：常见的羟基蒽醌类衍生物有大黄中的大黄素 (Emodin)、大黄酸 (Rhein)、大黄酚 (Chrysophanol)、芦荟大黄素 (Aloe-emodin)、大黄素甲醚 (Physcion)、茜草中的茜

草（Alizarin）等。蒽甙与其甙元多呈黄色或桔红色，蒽甙易溶于水，在稀醇中的溶解度比在高浓度醇中大，难溶于乙醚、氯仿或其他与水不相混溶的有机溶剂。蒽甙元大多具结晶形，不溶或难溶于水，可溶于乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂中。蒽醌类衍生物多有荧光与升华性，遇碱显红色，遇醋酸镁的甲醇溶液显红色至紫色。蒽醌类成分大多具有致泻作用，有些有抑菌作用，如大黄酚与大黄素。（2）定性反应：1）药材断面加1%氢氧化钠（钾）或氢氧化铵溶液，显红色。此红色加酸则色褪而复现黄色。此反应亦可用中草药浸出液于滤纸上进行。2）Borntrger反应：取药材粉末约0.1g置试管中，加碱液数ml浸出，过滤，滤液呈红色，加盐酸酸化，可见红色又转为黄色，加数ml苯或乙醚振摇，可见有机溶剂层显黄色，分取苯或乙醚溶液，加碱液振摇，如碱液显红色示有羟基蒽醌衍生物。3）微量升华：取少量药材粉末进行微量升华，可见多种形状黄色升华结晶，加碱液结晶消失并显红色。4）醋酸镁反应：取药材粉末用甲醇加热浸出，取1ml浸出液加0.5%醋酸镁甲醇溶液数滴，如有蒽甙存在可显橙、红、紫等颜色，所显色泽与分子中羟基的数目与取代位置有关，如果分子中至少有两个酚性羟基位于不同苯环的位上，如大黄素、大黄酸等显红色，两个酚性羟基位于同一苯环的位如羟基茜草素显紫红色；两个酚性羟基分别位于同一苯环的位与位如茜素显蓝紫色。所显色泽为羟基蒽醌与镁成络合物而致。100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com