

中药化学重点总结(三) 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_19220.htm 第五章 香豆素和木脂素

【学习要点】 1. 掌握香豆素基本母核的结构特征和类型。 2. 掌握香豆素的性状和溶解性。 3. 掌握香豆素与碱作用及其对结构变化的影响。 4. 掌握香豆素的提取分离方法。 5. 掌握香豆素的物理性质、显色反应及应用， 6. 掌握秦皮、五味子中所含主要化合物基本特征。 7. 熟悉简单香豆素的¹H NMR谱特征。 8. 熟悉木脂素的物理性质 9. 了解补骨脂和厚朴中主要化学成分的结构类型

【重点与难点提示】 一、香豆素类化合物的结构特征及分类 1. 简单香豆素: 仅在苯环上有取代的香豆素。大多数香豆素在7-位都有含氧官能团存在。 2. 呋喃香豆素: 香豆素核上的异戊烯基与邻位酚羟基环合成呋喃环者称为呋喃香豆素。根据呋喃环连接位置又分为线型和角型。 3. 吡喃香豆素: 香豆素的C6或C8异戊烯基与邻酚羟基环合而成2,2-二甲基- γ -吡喃环结构，形成吡喃香豆素。根据吡喃环连接位置又分为线型和角型。 4. 其他类: 这类是指 γ -吡喃酮环上有取代基的香豆素类。C3, C4上常有苯基、羟基、异戊烯基等取代。

二、香豆素类化合物的理化性质 1. 内酯性质 香豆素的 γ -吡喃酮环具有 α,β -不饱和内酯性质，在稀碱液中渐渐水解成黄色溶液，生成顺式邻羟桂皮酸的盐。其盐的水溶液一经酸化即闭环恢复为内酯。顺式邻羟桂皮酸不易游离存在，长时间碱液中放置或UV光照射，可转变为稳定的反式邻羟桂皮酸。提取时必须注意碱液浓度，并避免长时间加热，以防破坏内酯环。 2. 荧光性质: 羟基香

豆素在紫外光下显示蓝色荧光，7-羟基香豆素加碱可使荧光转为绿色，一般香豆素遇碱荧光都增强。7-羟基香豆素在C8位导入羟基，荧光消失。

3. 显色反应

(1) 异羟肟酸铁反应：内酯的鉴别。
(2) 三氯化铁：酚羟基的鉴别。
(3) Gibb's反应：要求有游离酚羟基且酚羟基对位无取代。
(4) Emerson反应：要求有游离酚羟基且酚羟基对位无取代。

三、香豆素类化合物的提取分离方法

1. 水蒸气蒸馏法：适用于小分子的香豆素，因其具有挥发性。
2. 碱溶酸沉法：利用内酯遇碱能皂化、加酸能恢复的性质分离香豆素。
3. 系统溶剂萃取：常用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等溶剂依次萃取。
4. 色谱法：结构相似的香豆素多数情况下必须经色谱方法才能有效分离。用硅胶或中性和酸性氧化铝。

四、香豆素类化合物的波谱特征

香豆素的¹H-NMR特征：香豆素母核上的质子，由于受内酯羰基吸电子共轭效应的影响，C3、C6和C8的质子信号在较高场，C4、C5和C7上的在较低场。简单香豆素H-3和H-4约在 6.1~6.4化学位移单位和 7.5~8.3化学位移单位之间，可见一对二重峰（ $J=9.5\text{Hz}$ ）。

五、木脂素的结构类型及理化性质

1. 木脂素的基本结构类型

木脂素是一类由苯丙素氧化聚合而成的天然产物，通常所指是其二聚物，少数是三聚物和四聚物。组成木脂素的单体主要有四种：(1) 桂皮酸，偶有桂皮醛 (2) 桂皮醇 (3) 丙烯苯 (4) 烯丙苯 木脂素可分为二类，一类由前二种单体组成，-碳原子氧化型的，称木脂素，如连翘苷、五味子素等。另一类由后二种单体组成，-碳原子未氧化型的，称为新木脂素，如厚朴酚、和厚朴酚。

2. 木脂素理化性质

(1) 木脂素多数呈无色结晶，但新木脂素不易结晶。少数可升华，如去甲二氢愈创木酸。(2) 木脂素没

有共同的特征反应，结构中有亚甲二氧基的木脂素可与变色酸-浓硫酸溶液反应呈紫色，如五味子果实中的木脂素。【本章练习题】

一. A 型题（单选）

1. 加热时能溶于氢氧化钠水溶液的是 A. 香豆素 B. 萜类 C. 甾体皂苷 D. 四环三萜皂苷 E. 五环三萜皂苷
2. 下列化合物适合于碱溶酸沉淀法与其它成分分离的是 A. 大黄酸的全甲基化 B. 大黄素甲醚 C. 7-羟基香豆素 D. 季铵型生物碱 E. 糖苷类
3. 香豆素和木脂素的生合成途径是 A. AA-MA途径 B. MVA途径 C. 桂皮酸途径 D. 氨基酸途径 E. 复合途径
4. 下列哪种属于线型呋喃香豆素 A. 伞形香豆素 B. 花椒内酯 C. 白芷内酯 D. 补骨内酯 E. 邪蒿内酯 E. 仙鹤草内酯
5. 香豆素类成分的母体通常为 A. 5-羟基香豆素 B. 7-羟基香豆素 C. 5-甲氧基香豆素 D. 7-甲氧基香豆素 E. 5,7-二羟基香豆素
6. 在碱液中最难水解的是 A. 6-甲氧基香豆素 B. 7-甲氧基香豆素 C. 8-甲氧基香豆素 D. 5-甲氧基香豆素 E. 7-羟基香豆素
7. 呋喃香豆素多在UV下显()色荧光,通常以此检识香豆素 A. 蓝色 B. 绿色 C. 黄色 D. 紫色 E. 橙色

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