

中药化学-苯丙素类1

Lily Qtof 2019-05-11

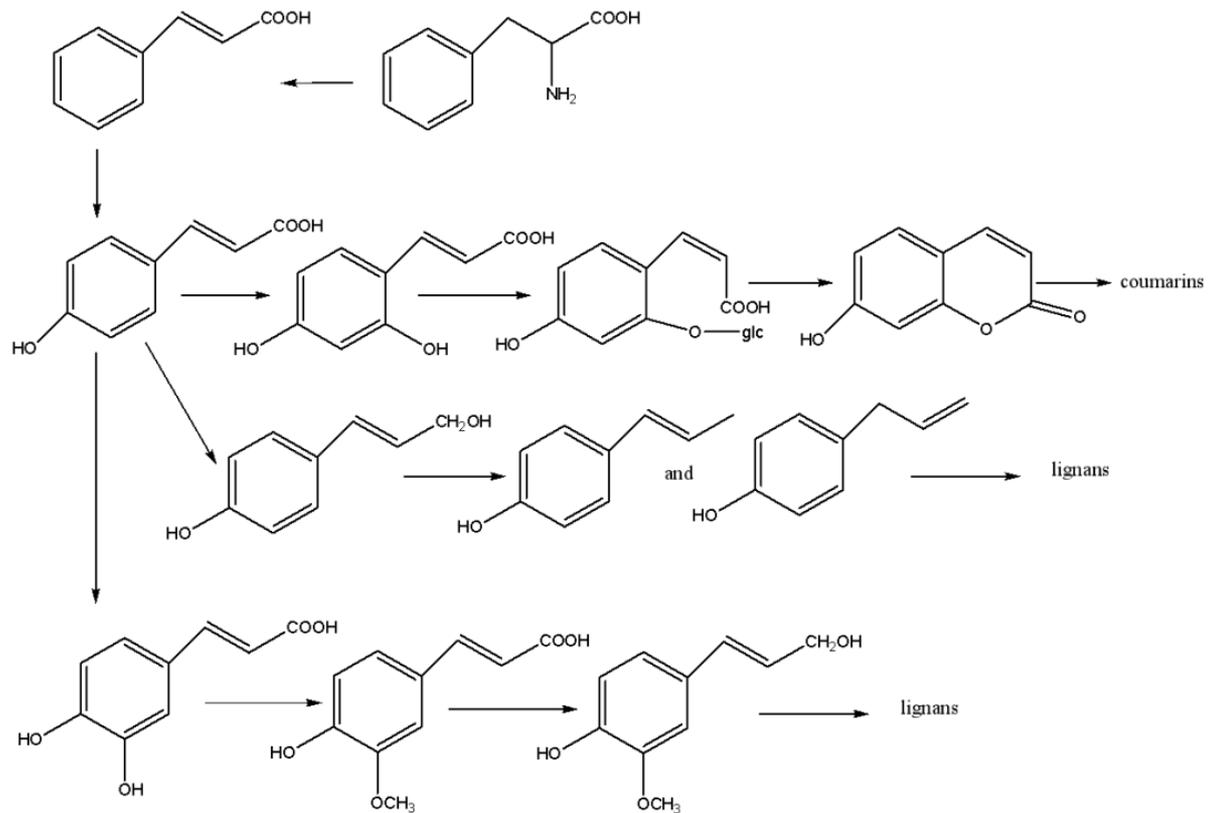


苯丙素类是指基本母核具有一个或几个 C_6-C_3 单元的天然有机化合物类群，是一类广泛存在于中药中的天然产物，具有多方面的生理活性。

广义而言，苯丙素类化合物包括了简单苯丙素类（如苯丙烯、苯丙醇、苯丙醛、苯丙酸等）、香豆素类、木脂素和木质素类、黄酮类，涵盖了多数的天然芳香族化合物。

狭义而言，苯丙素类化合物是指**简单苯丙素类**、**香豆素类**、**木脂素类**。

在生物合成中，苯丙素类化合物均由桂皮酸途径合成而来：

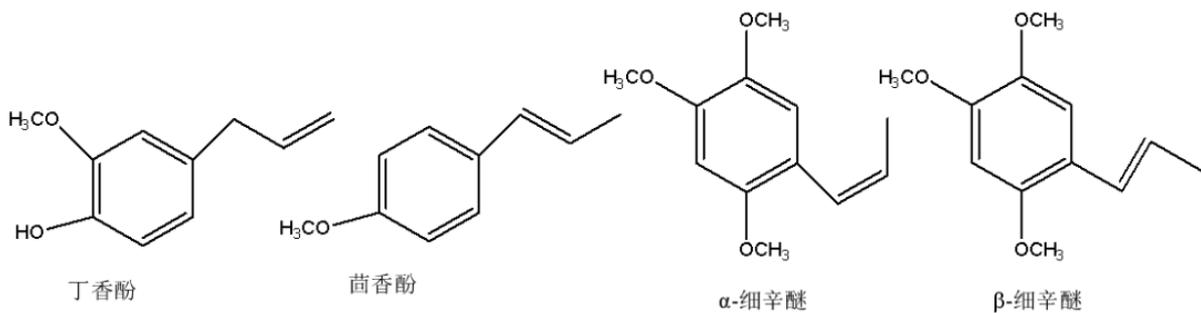


简单苯丙素类

简单苯丙素类是中药中常见的芳香族化合物，结构上属苯丙烷衍生物，依C₃侧链的结构变化，可分为苯丙烯、苯丙醇、苯丙醛、苯丙酸等类型。

苯丙烯类

丁香挥发油的主要成分丁香酚，八角茴香挥发油的主要成分茴香脑，细辛、菖蒲及石菖蒲挥发油中的主要成分 α -细辛醚、 β -细辛醚，均是苯丙烯类化合物。



苯丙醇类

松柏醇是常见的苯丙醇类化合物，在植物体中缩合后形成木质素。紫丁香酚苷是从刺五加中得到的苯丙醇苷，均属于苯丙醇类化合物。

苯丙醛类

桂皮醛是桂皮的主要成分，也是中药复方麻黄汤的有效物质，属苯丙醛类。

苯丙酸类

苯丙酸衍生物及其酯类，是中药中重要的简单苯丙素类化合物。桂皮酸存在于桂皮中，咖啡酸存在于蒲公英中，阿魏酸是当归的主要成分，丹参素是丹参活血化瘀的水溶性成分，均属于苯丙酸类。

简单苯丙素类衍生物还可与糖或多元醇结合，以苷或酯的形式存在于植物中，此类化合物往往具有较强的生理活性。

如茵陈的利胆成分绿原酸，金银花的抗菌成分3,4-二咖啡酰基奎宁酸。

香豆素类

香豆素类成分是一类具有苯骈 α -吡喃酮母核的天然产物的总称，在结构上可以看成是顺式邻羟基桂皮酸脱水而形成的内酯类化合物。

香豆素类化合物在生物合成上起源于对羟基桂皮酸，因此在7位有含氧官能团取代。在目前得到的天然香豆素成分中，除了香豆素等35个化合物外，均在7位连接含氧官能团，因此，无论是从生源途径，还是从化学结构上看，7-羟基香豆素都可认为是香豆素类化合物的母核。

结构特点：

- 香豆素类化合物的基本母核为苯骈 α -吡喃酮，大多数香豆素类成分只在苯环一侧有取代，也有部分香豆素类成分在 α -吡喃酮环上有取代；
- 在苯环上各个位置（5、6、7、8）均有可能有含氧官能团取代，常见的含氧官能团为羟基、甲氧基、糖基、异戊烯氧基及其衍生物等；
- 因为 C_6 、 C_8 的电负性较高，易于烷基化，因此，在6、8位也常见异戊烯基及其衍生物取代，并可进一步和7位氧原子环合形成呋喃环或吡喃环；
- 侧链异戊烯基片段的结构衍生与变化是香豆素类化合物结构多样化、复杂化的主要途径。侧链可以由一个、二个、三个四个异戊烯基以不同的方式相连，其上的双键可以转化为环氧、醇、二醇、羰基，醇又可以进一步和糖基成苷，和酰氧基成酯，衍生出丰富的香豆素类化合物；
- 在 α -吡喃酮环一侧，3、4位均可能有取代，常见的取代基团是小分子烷基、苯环、羟基、甲氧基等。

香豆素类成分的结构分类，主要依据在 α -吡喃酮环上是否有取代，7位羟基是否和6,8位取代异戊烯基缩合形成呋喃环、吡喃环来进行，通常将香豆素类化合物大致分为四类。

简单香豆素类

简单香豆素类是只在苯环一侧有取代，且7位羟基未与6（或8）位取代基形成呋喃环或吡喃环的香豆素类。

广泛存在于伞形科植物中的伞形花内酯，秦皮中的七叶内酯和七叶苷，茵陈中的滨蒿内酯，蛇床子中的蛇床子素，独活中的当归内酯，瑞香中的瑞香内酯等均属于简单香豆素类。

呋喃香豆素类

香豆素类成分7位羟基和6（或8）位取代异戊烯基缩合形成呋喃环，即属呋喃香豆素类。

呋喃香豆素类还可进一步根据呋喃环的相对位置呋喃环是否饱和分为不同的小类型。如6位异戊烯基与7位羟基形成呋喃环，则呋喃环与苯环、 α -吡喃环处于一条直线上，称为线型呋喃香豆素。

如8位异戊烯基与7位羟基形成呋喃环，则呋喃环与苯环、 α -吡喃环处于一条折线上，称为角型呋喃香豆素。

吡喃香豆素类

与呋喃香豆素类相似，7位羟基和6（或8）位取代异戊烯基缩合形成吡喃环，即属吡喃香豆素类。

6位异戊烯基与7位羟基形成吡喃环者，称为线型吡喃香豆素。

8位异戊烯基与7位羟基形成吡喃环者，称为角型吡喃香豆素。

吡喃环被氢化，称为二氢吡喃香豆素。

在生物合成中，简单香豆素、呋喃香豆素、吡喃香豆素结构的转化过程是简单香豆素类在 C_6 或 C_8 位烷基化，取代异戊烯基进一步与7位羟基环合转化为二氢呋喃香豆素类或二氢吡喃香豆素类，再进一步形成呋喃香豆素类或吡喃香豆素类。这种结构的转化与沟通过程，在植物化学分类学上具有一定的意义。

其他香豆素类

天然发现的香豆素类成分，有的化合物结构不能归属于上述三个类型，主要包括在 α -吡喃酮环上有取代的香豆素类。

溶解性

游离香豆素类成分易溶于乙醚、氯仿、丙酮、乙醇、甲醇等有机溶剂，也能部分溶于沸水，但不溶于冷水。香豆素苷类成分易溶于甲醇、乙醇，可溶于水，难溶于乙醚、氯仿等低极性有机溶剂。

内酯的碱水解

香豆素类分子中具内酯结构，碱性条件下可水解开环，生成顺式邻羟基桂皮酸的盐。顺式邻羟基桂皮酸的盐的溶液经酸化至中性或酸性即闭环恢复为内酯结构。但如果与碱液长时间加热，开环产物顺式邻羟基桂皮酸衍生物则发生双键构型的异构化，转变为反式邻羟基桂皮酸衍生物，此时，再经酸化也不能环合为内酯。

荧光

香豆素类化合物在紫外光（365nm）照射下一般显蓝色或紫色的荧光，可用于检识。7-羟基香豆素类往往有较强的蓝色荧光，加碱后其荧光更强，颜色变为绿色；羟基香豆素醚化，或导入非羟基取代基往往使荧光强度减弱、色调变紫；多烷氧基取代的呋喃香豆素类一般呈黄绿色或褐色荧光。

显色反应

香豆素类物质分子中具有内酯结构，往往还具有酚羟基，通过这些基团的显色反应，能为检识或鉴别香豆素类成分提供参考。常用异羟肟酸铁反应检识香豆属内酯环的存在与否，利用与三氯化铁溶液的反应判断酚羟基的有无。Gibb's反应和Emerson反应用来检查C₆位是否有取代基。



有人住高楼，有人在深沟
有人光万丈，有人一身锈
世人万千种，浮云莫去求
斯人若彩虹，遇上方知有

