

第四章 醌类化合物

第一节 醌类化合物的结构类型

- **醌类化合物**是指分子内具有不饱和环二酮结构（醌式结构）或容易转变成这样结构的天然有机化合物。

天然醌类主要有四种类型

苯醌 benzoquinones

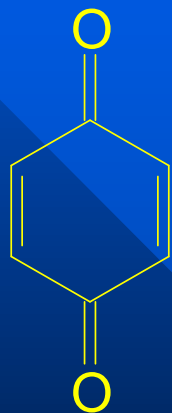
萘醌 naphthoquinones

菲醌 phenanthraquinones

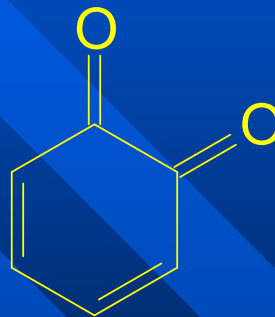
蒽醌 anthraquinones

一、苯醌类

分为邻苯醌和对苯醌两大类，邻苯醌不稳定，天然存在的多为对苯醌。

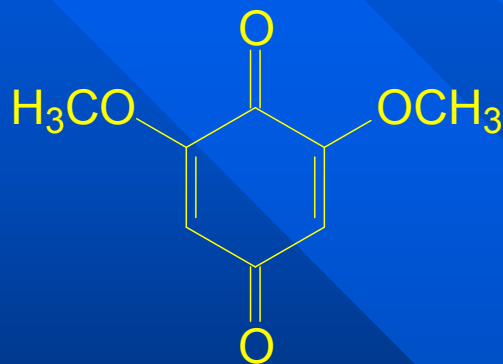


对苯醌

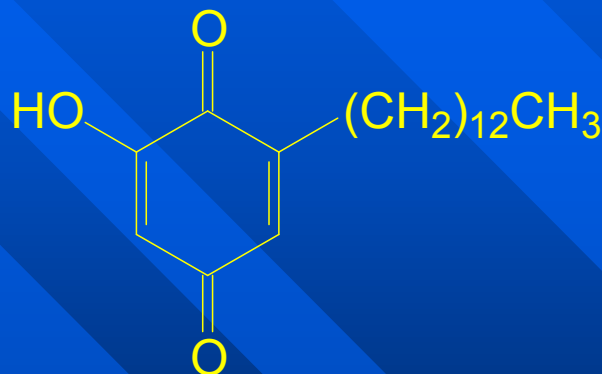


邻苯醌

- 苯醌母核上常见的取代基有-OH、-OCH₃、-CH₃ 或其它烃基侧链。



2, 6-二甲氧基对苯醌

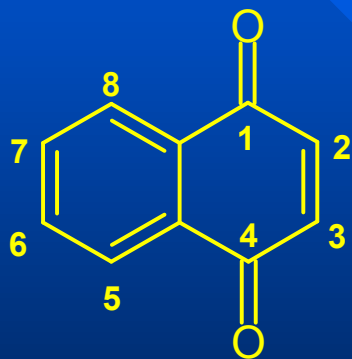


密花醌

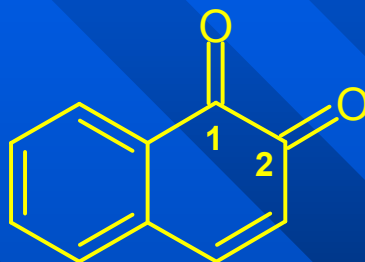
天然苯醌类化合物多为黄色或橙黄色结晶体。

二、萘醌类

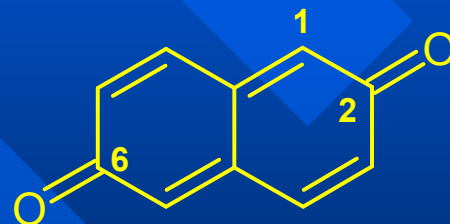
分为 α -(1,4)、 β -(1,2)及amphi-(2,6)三种类型。自然界中绝大多数为 α -萘醌类。



α -(1,4) 萘醌



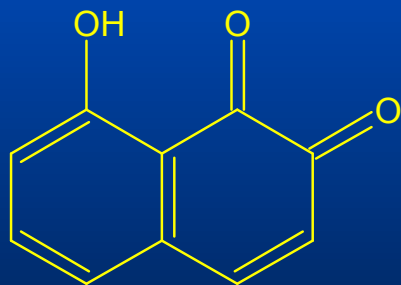
β -(1,2) 萘醌



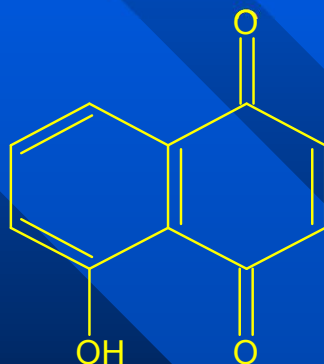
amphi-(2,6) 萘醌

从热带柿科一植物中分得的**三色柿醌**为一橙红色针晶，属**邻醌**衍生物，该植物在非洲曾用作治疗**麻风病**。

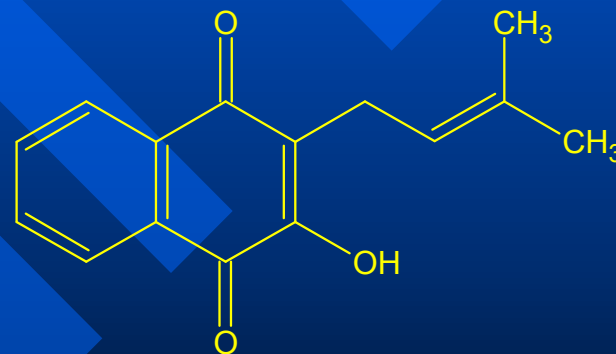
胡桃醌、**拉帕醌**有抗癌活性。



三色柿醌



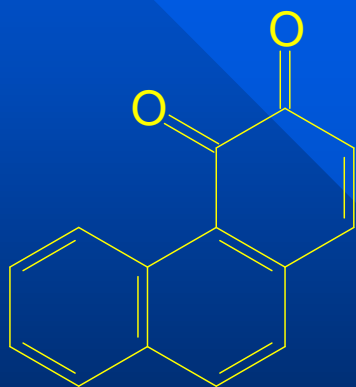
胡桃醌



拉帕醌

三、菲醌类

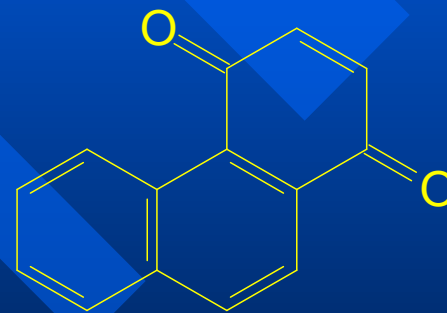
天然菲醌衍生物包括邻菲醌和对菲醌两种类型。



邻菲醌 I

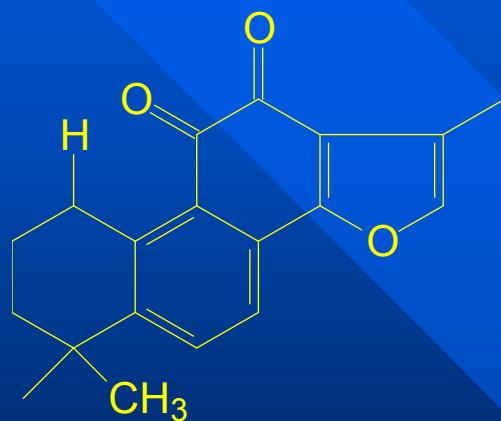


邻菲醌 II



对菲醌

- 如丹参中所含有的丹参醌II A,丹参新醌甲等。



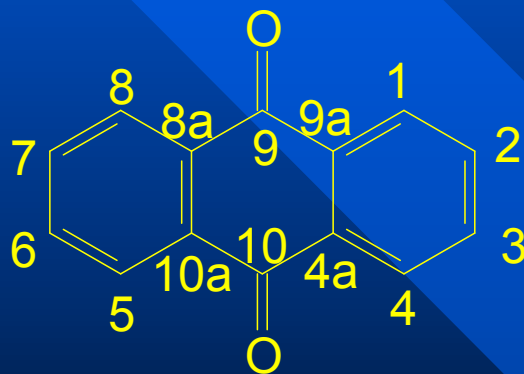
丹参醌II A



丹参新醌甲

四、蒽醌类

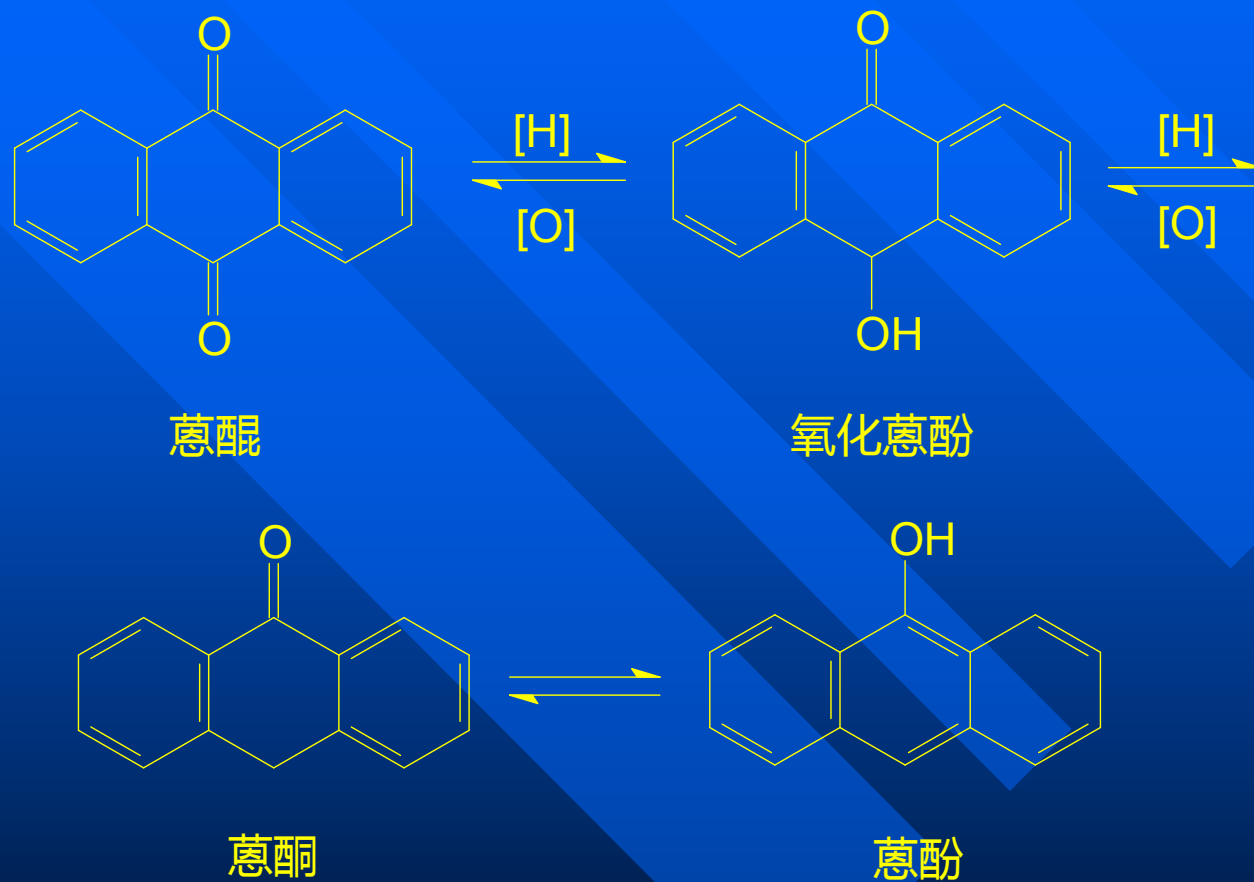
包括蒽醌衍生物及其不同程度的还原产物。如氧化蒽酚、蒽酚、蒽酮、二蒽酮。



1,4,5,8位为 α -位

2,3,6,7位为 β -位

9,10位为meso-位



（一）蒽醌衍生物

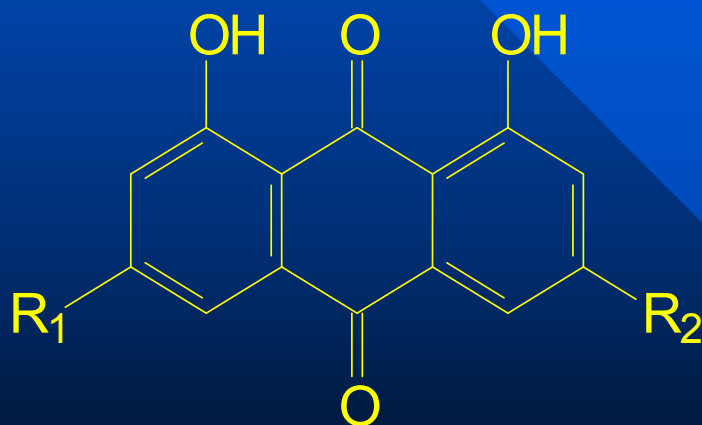
- 天然蒽醌有1, 2-蒽醌、1, 4-蒽醌、9, 10-蒽醌，但由于C9、C10位氧化产物较为稳定，故9, 10-蒽醌最为常见。

多数蒽醌母核上有不同数目的羟基取代，其中以二元羟基为多。

■ 根据羟基在蒽醌母核上的位置不同，
可将**羟基蒽醌**分为两大类：

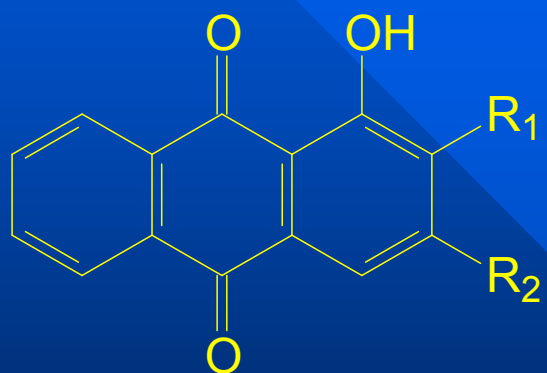
1. **大黄素型：**

羟基分布在两侧的苯环上。



大黄酚	R ₁ =CH ₂	R ₂ =H
大黄素	R ₁ =CH ₃	R ₂ =OH
大黄素甲醚	R ₁ =CH ₃	R ₂ =OCH ₃
芦荟大黄素	R ₁ =H	R ₂ =CH ₂ OH
大黄酸	R ₁ =H	R ₂ =COOH

2.茜草素型： 羟基分布在一侧的苯环上。



茜草素

羟基茜草素

伪羟基茜草素

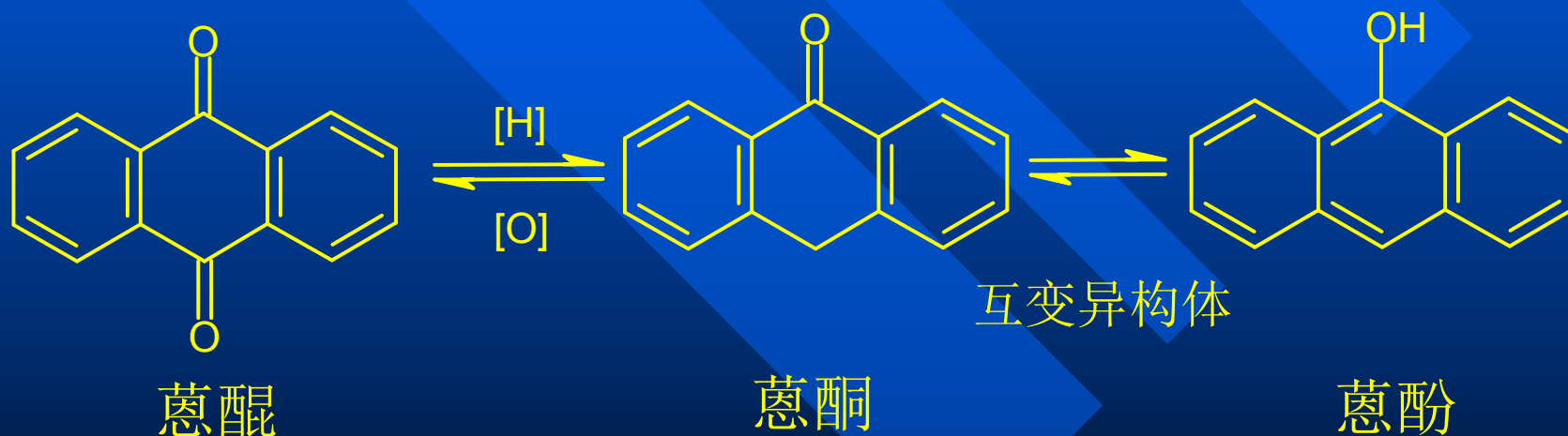
$R_1=OH$ $R_2=H$ $R_3=H$

$R_1=OH$ $R_2=H$ $R_3=OH$

$R_1=OH$ $R_2=COOH$ $R_3=OH$

（二）蒽酚（或蒽酮）衍生物

蒽醌在酸性条件下被还原，生成蒽酚及其互变异构体蒽酮。



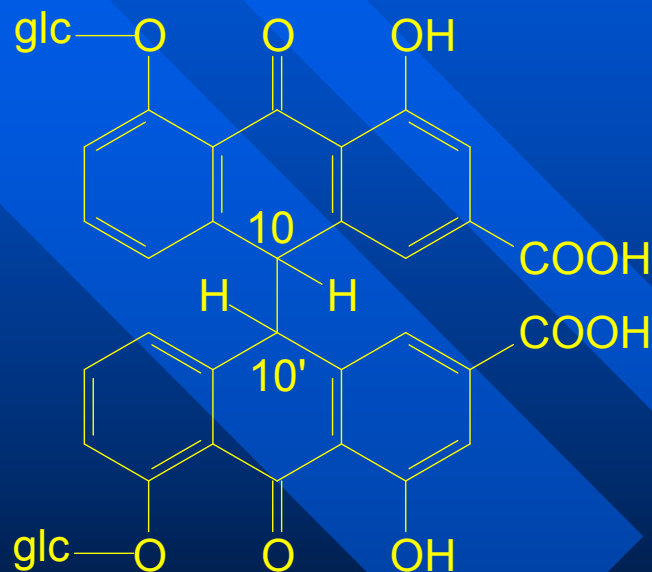
(1) **蒽酚及蒽酮类**一般只存在于新鲜植物中，存放期间易被氧化，生成蒽醌类。

(2) **蒽酚**的中位羟基与糖缩合**成苷**后，则难以被氧化，较稳定，因为形成的苷只有被水解，除去糖才易被氧化而转变为蒽醌衍生物。而苷的水解是需要一定条件的。

(3) **羟基蒽酚**抑菌作用较强，对霉菌有较强的杀灭作用，可治疗疥癣之类皮肤病。

(三) 二蒽酮类衍生物

二蒽酮类成分可以看成是两分子蒽酮相互结合的产物。



番泻苷A

$C_{10}-C_{10}$ 键容易水解而断裂，生成较稳定的
蒽酮游离基，继而氧化成蒽醌类化合物。
一般随着植物原料储存时间延长，二蒽酮
类含量下降，单蒽酮类含量上升。

