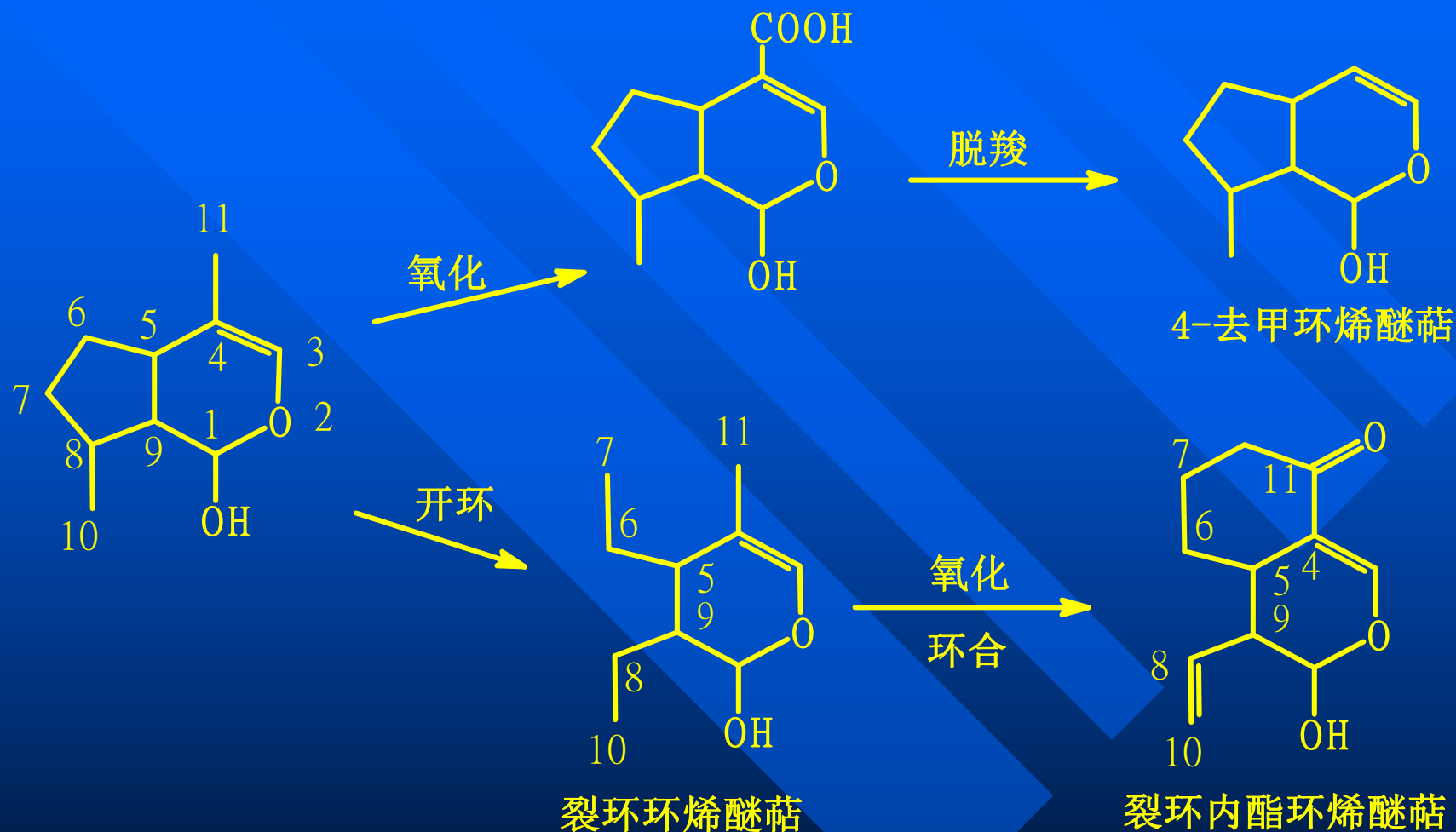




(二) 环烯醚萜的理化性质

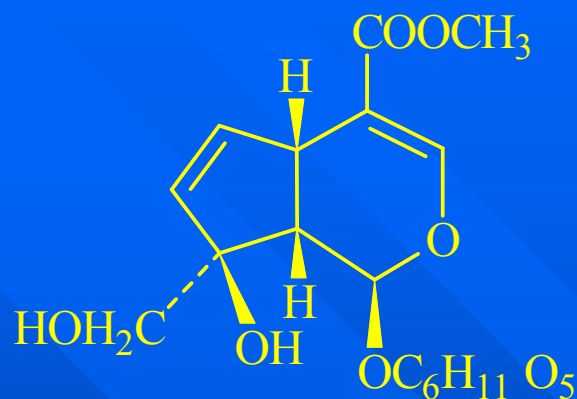
- 1.环烯醚萜苷和裂环环烯醚萜苷大多数为白色结晶体或粉末，多具有旋光性，味苦。
- 2.环烯醚萜苷类易溶于水和甲醇，可溶于乙醇、丙酮和正丁醇，难溶于氯仿、乙醚和苯等亲脂性有机溶剂。
- 3.环烯醚萜苷易被水解，生成的苷元为半缩醛结构，其化学性质活泼，容易进一步聚合，难以得到结晶苷元。

- 4. 苷元遇酸、碱、羰基化合物和氨基酸等都能变色。游离的苷元遇氨基酸并加热，即产生深红色至蓝色，最后生成蓝色沉淀。因此，与皮肤接触，也能使皮肤染成蓝色。
- 5. 苷元溶于冰醋酸溶液中，加少量铜离子，加热，显蓝色。

（三）结构分类及重要代表物

1. 环烯醚萜苷类

- 环烯醚萜类成分多以苷的形式存在， C_1 羟基多与葡萄糖形成苷，且大多为单糖苷； C_{11} 有的氧化成羧酸，并可形成酯。



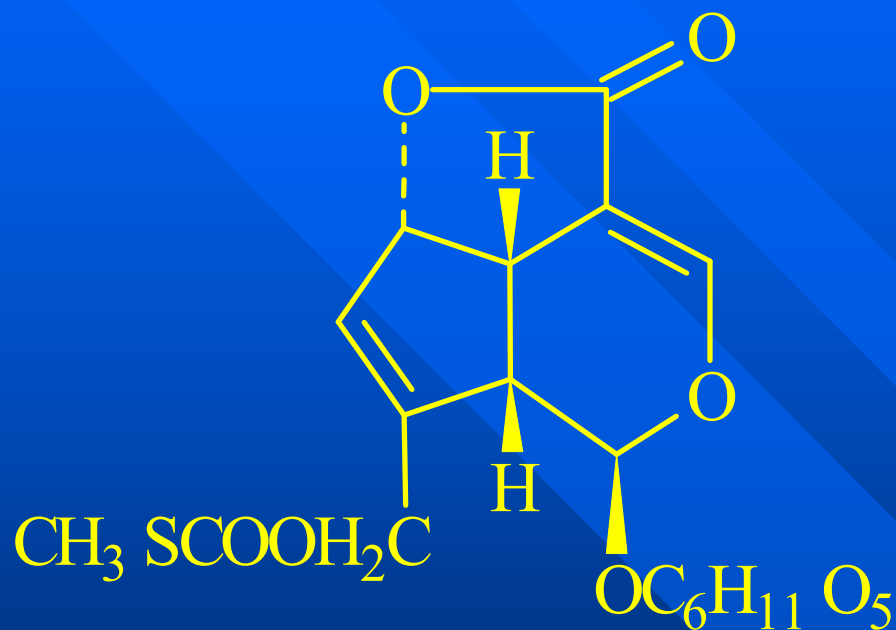
栀子苷



京尼平苷 $\text{R} = \text{CH}_3$

京尼平苷酸 $\text{R} = \text{H}$

栀子苷(gardenoside)、京尼平苷(geniposide)和京尼平苷酸(geniposidic酸)是清热泻火中药山栀子的主成分。京尼平苷显示有显著的泻下作用和利胆作用；京尼平苷苷元(ginipin 京尼平)具有显著的促进胆汁分泌作用和泻下作用。

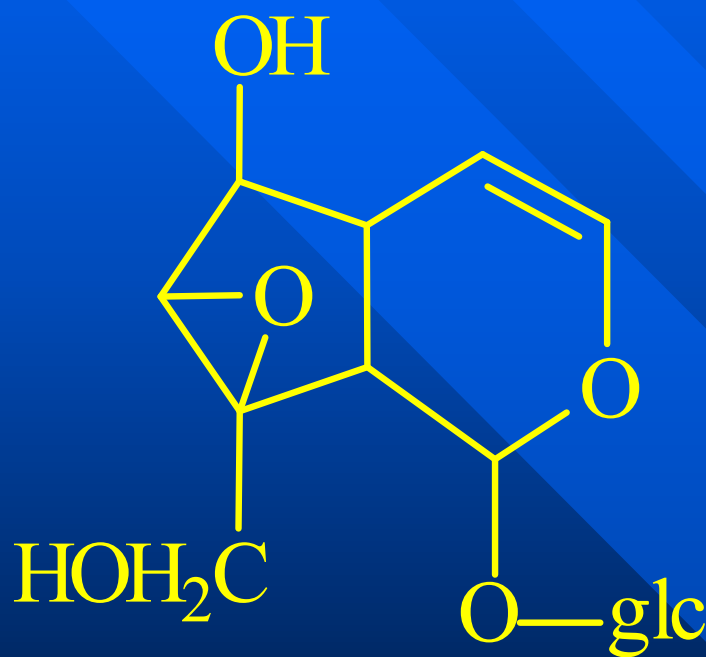


鸡屎藤苷

鸡屎藤苷

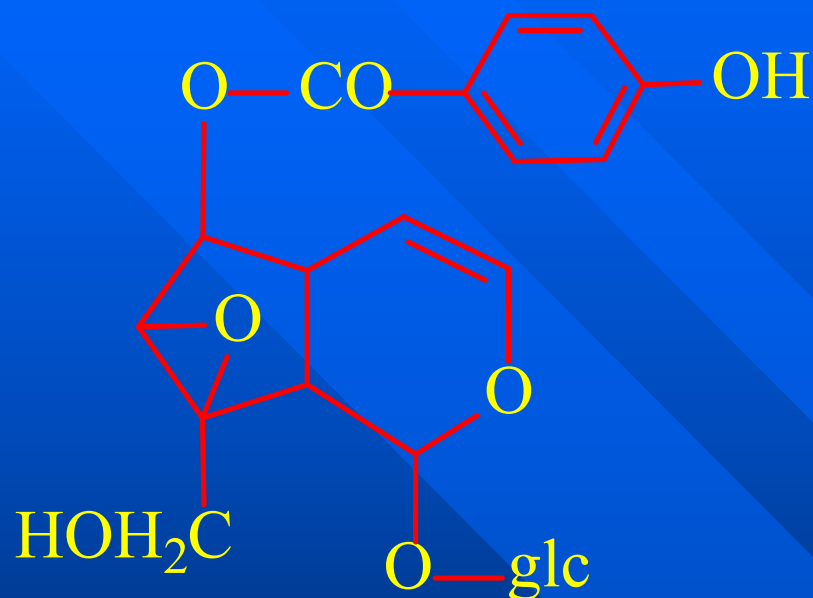
(paederoside)是鸡屎藤的主成分，其C4位羧基与C6位羟基形成 γ -内酯；C10位的甲硫酸酯在鸡屎藤组织损伤时，由于酶解的作用产生甲硫醇。

2. 4-去甲环烯醚萜苷类



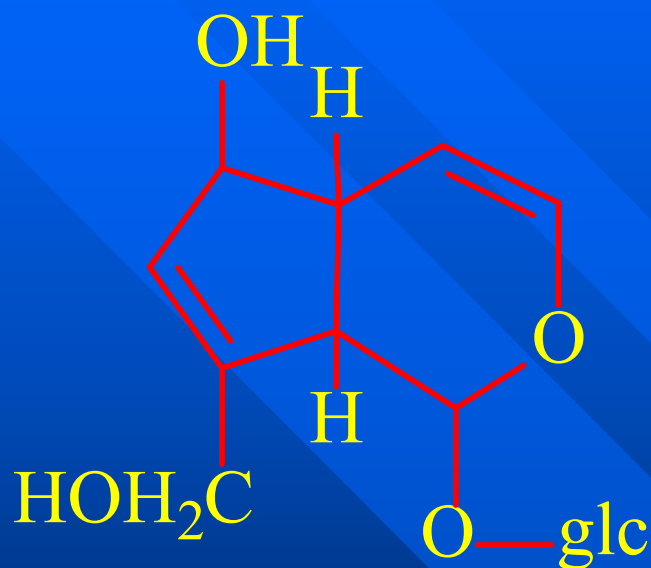
梓醇

- 梓醇 (catalpol) 又称梓醇苷，是地黄中降血糖作用的主要有效成分，并有很好的利尿和迟发性的缓下功能。



梓苷

梓苷
(catalposide)存
在于梓实中，
药理作用与梓
醇相似。



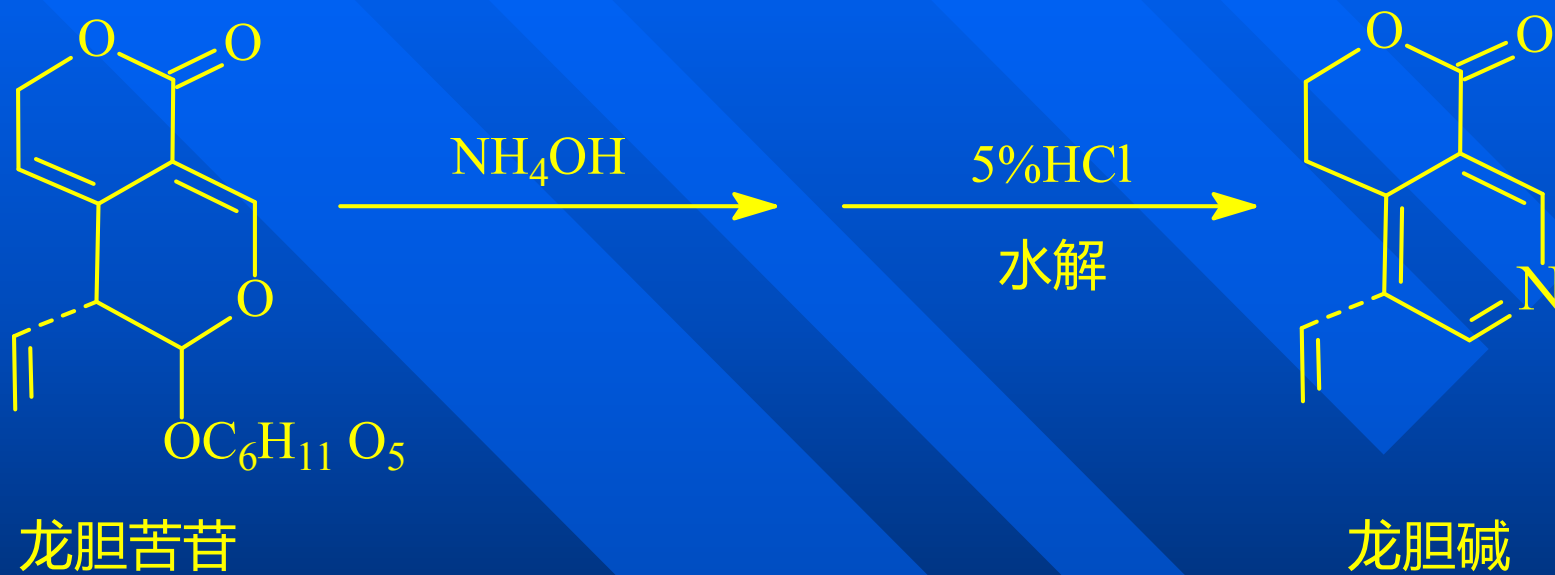
桃叶珊瑚苷

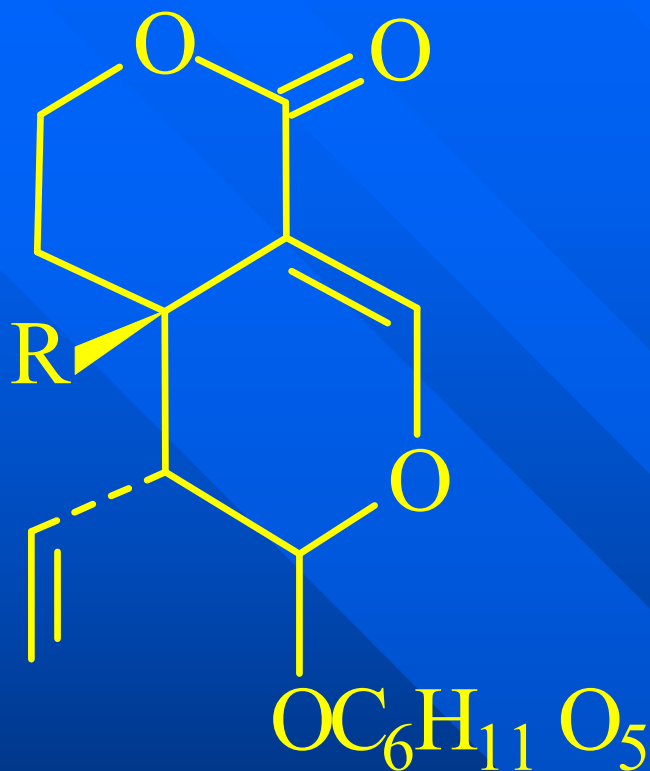
桃叶珊瑚苷
(aucubin)是车前草清湿热、利小便的有效成分，其苷元及其多聚体有抗菌作用。

3.裂环环烯醚萜苷

龙胆苦苷(gentiopicroside, gentiopicroin)是龙胆科植物龙胆、当药、獐牙菜等植物中的苦味成分。

据报导龙胆、当药中的**龙胆苦苷**与**龙胆碱**共存，而且当用氨水处理龙胆苦苷时，先得到一种无定形的葡萄糖苷，继续用5%的盐酸水解，才生成龙胆碱(gentianine)。

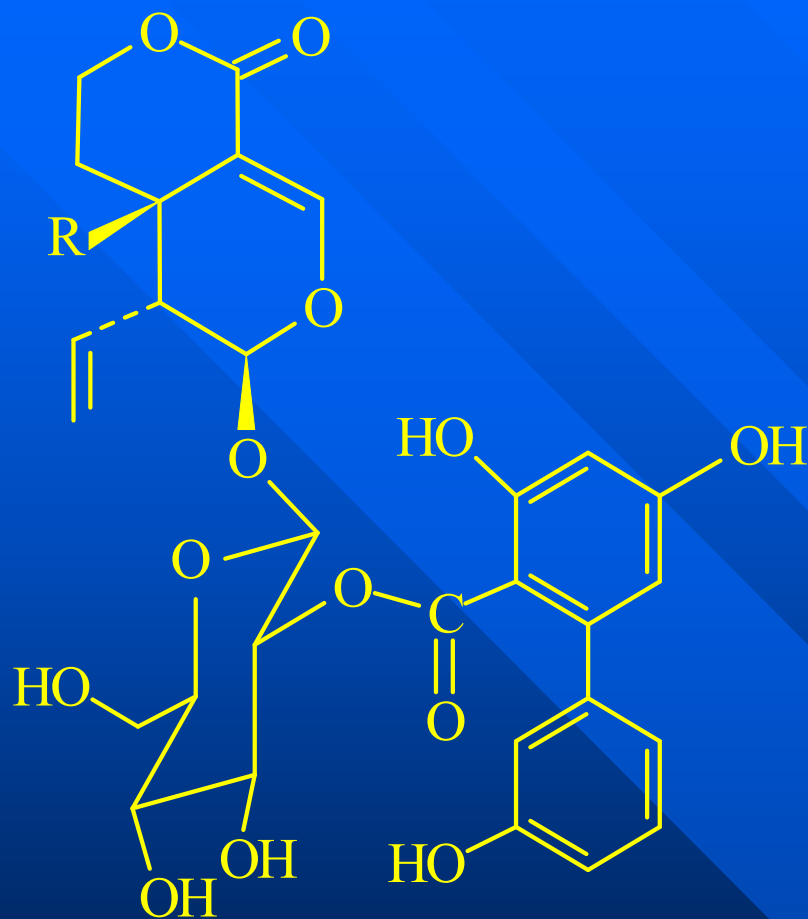




当药苷(獐牙菜苷, sweroside)、当药苦苷(獐牙菜苦苷, swertamarin)均为当药和獐牙菜中的苦味成分。

当药苷 $\text{R} = \text{H}$

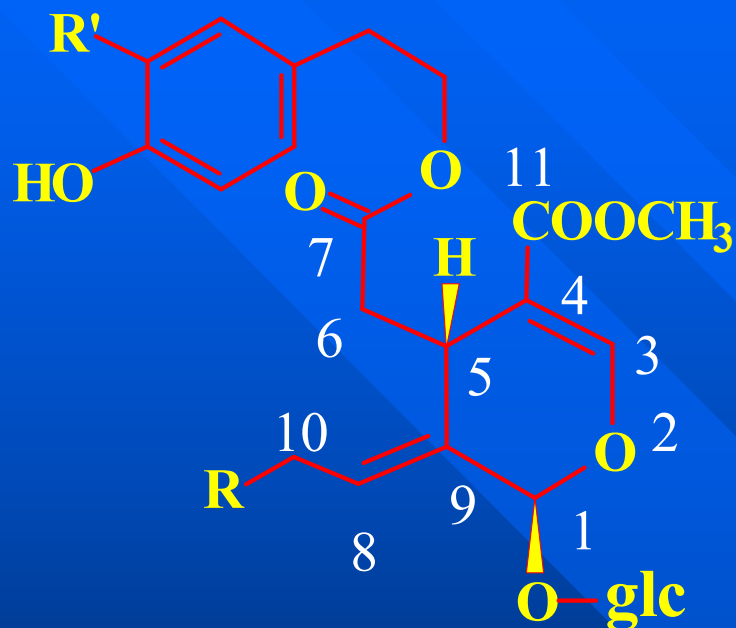
当药苦苷 $\text{R} = \text{OH}$



当药苦酯苷 $R = H$

羟基当药苦酯苷 $R = OH$

当药苦酯苷(龙胆苦酯, amarogentin)、羟基当药苦酯苷(amarowerin)在当药中含量较少,但其苦味比当药苦苷强100倍以上。



橄榄苦苷

10-羟基女贞苷

R= H R'= OH

R= OH R'= H

橄榄苦苷

(oleuropein)和10-羟基女贞苷(10-hydroxylogustroside)只存在木樨科植物中，具有 $\Delta^{8,9}$ 双键，C7被氧化成羧基后而结合成酯。

三、倍半萜

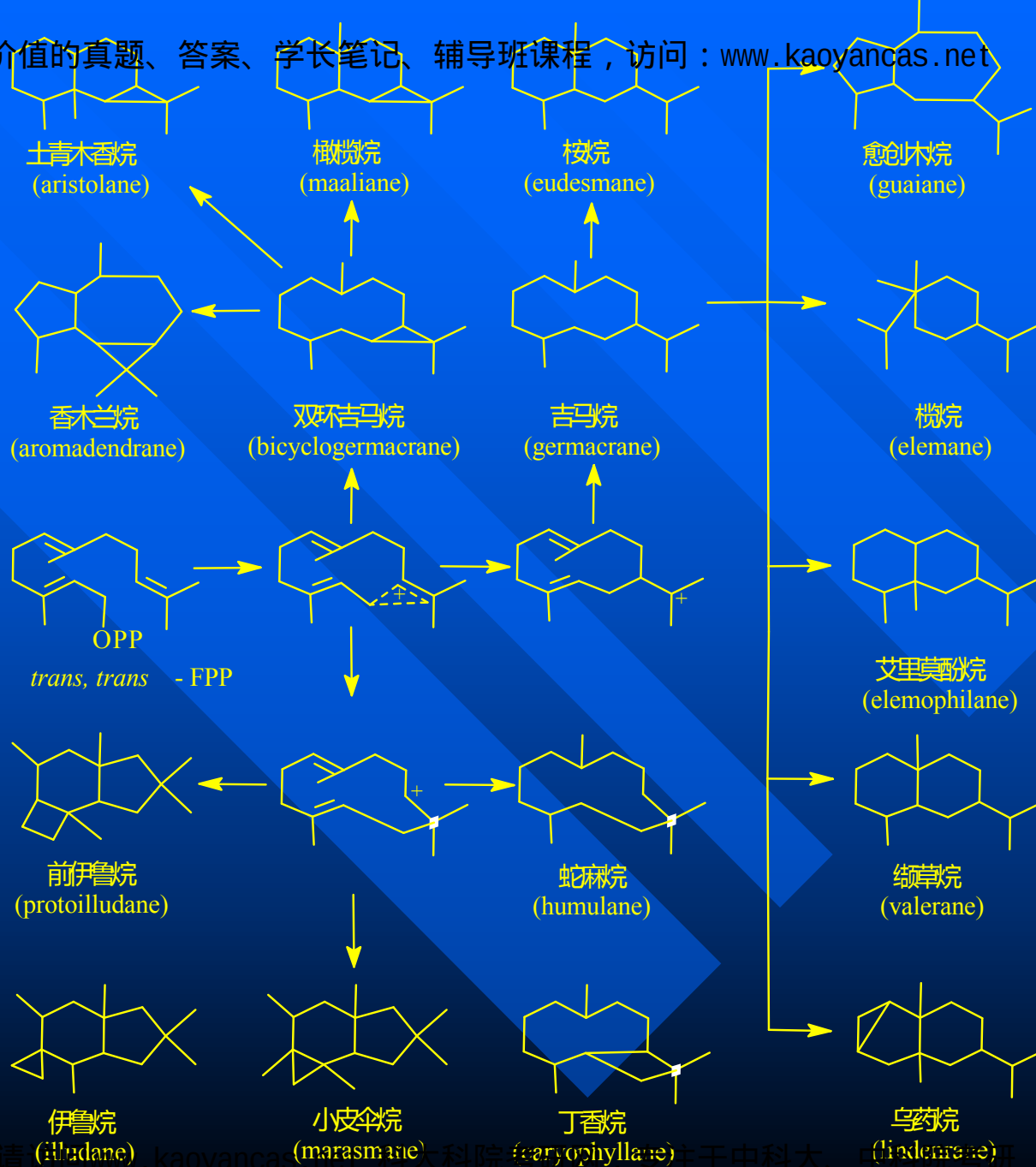
(一) 概述

- 倍半萜类(sesquiterpenoids)是由3个异戊二烯单位构成、含15个碳原子的化合物类群。
- 倍半萜主要分布在植物界和微生物界，多以挥发油的形式存在，是挥发油高沸程部分的主要组成成分。
- 在植物中多以醇、酮、内酯或苷的形式存在。
- 近年来，在海洋生物中的海藻和腔肠、海绵、软体动物中发现越来越多的倍半萜，在昆虫器官和分泌物中也有发现。

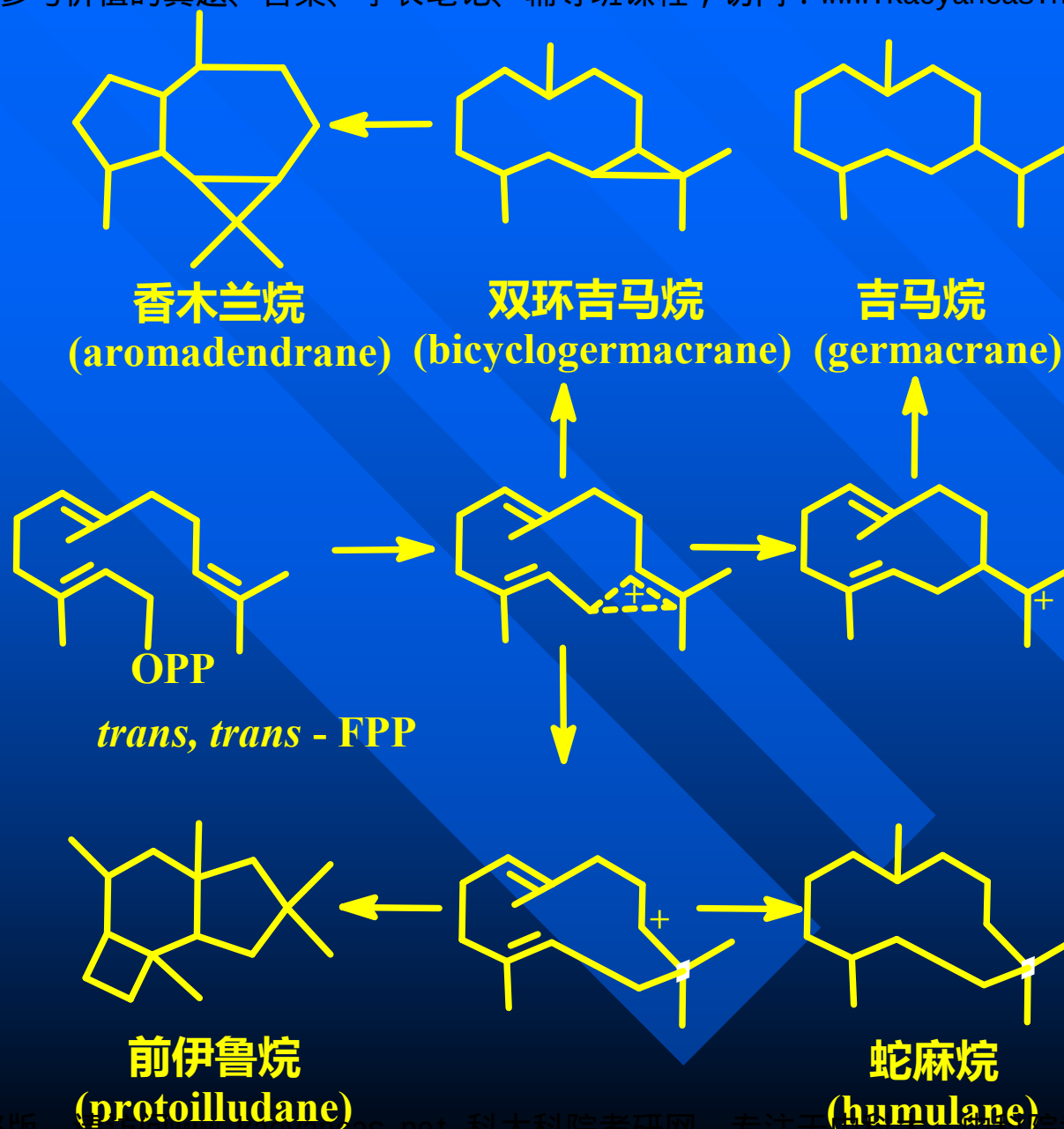
- 倍半萜无论是化合物的数目，还是结构骨架的类型都是萜类化合物中最多的一类。迄今结构骨架超过200余种，化合物有数千种之多，近年来在海洋生物中就发现有300种之多。
- 倍半萜的含氧衍生物多具有较强的香气和生物活性，是医药、食品、化妆品工业的重要原料。

倍半萜的生物合成途径与基本骨架名称 (一)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

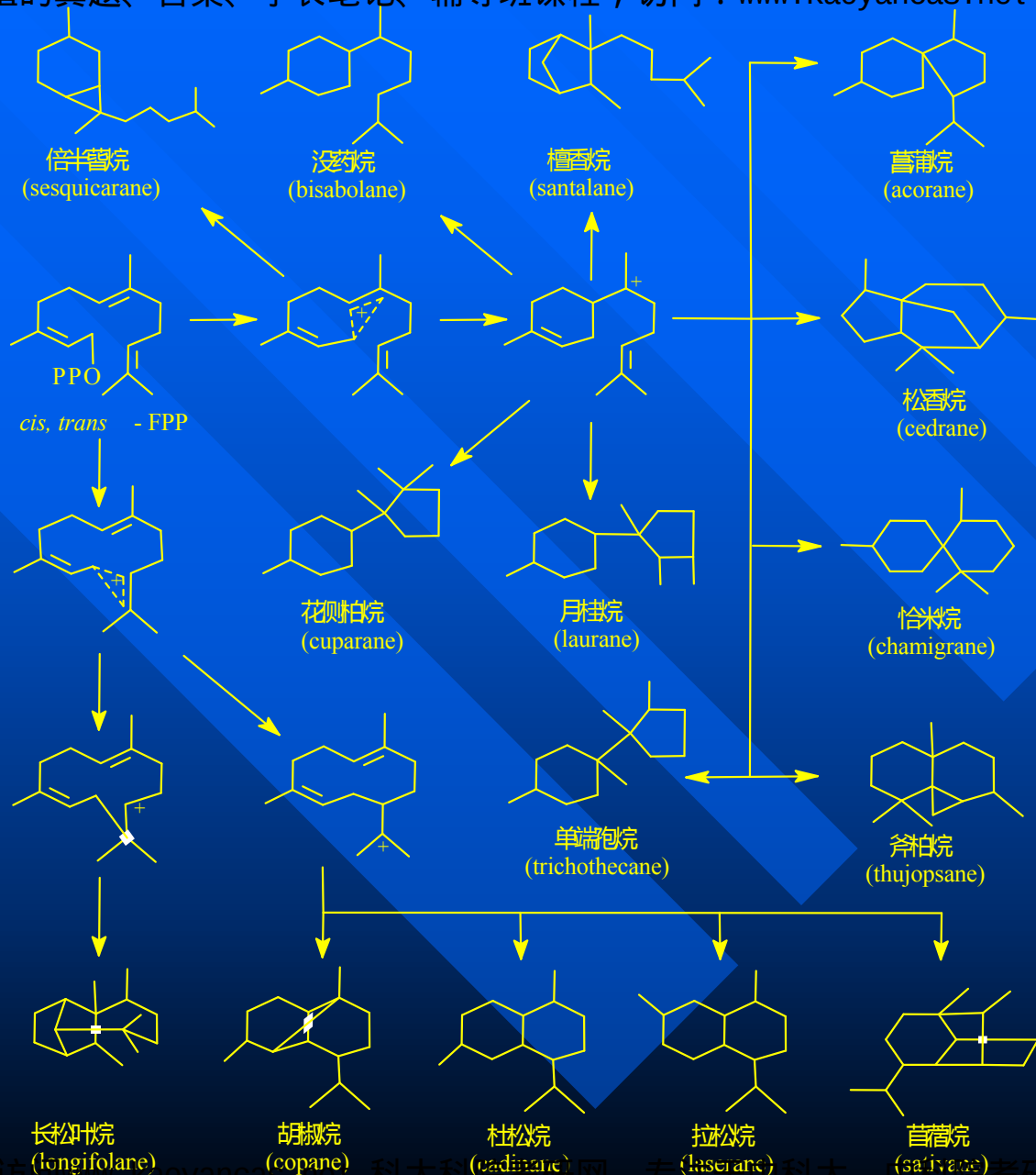


完整版，请访问：www.kaoyancas.net 中大科院考友网，专注于中科大、中科院考友研

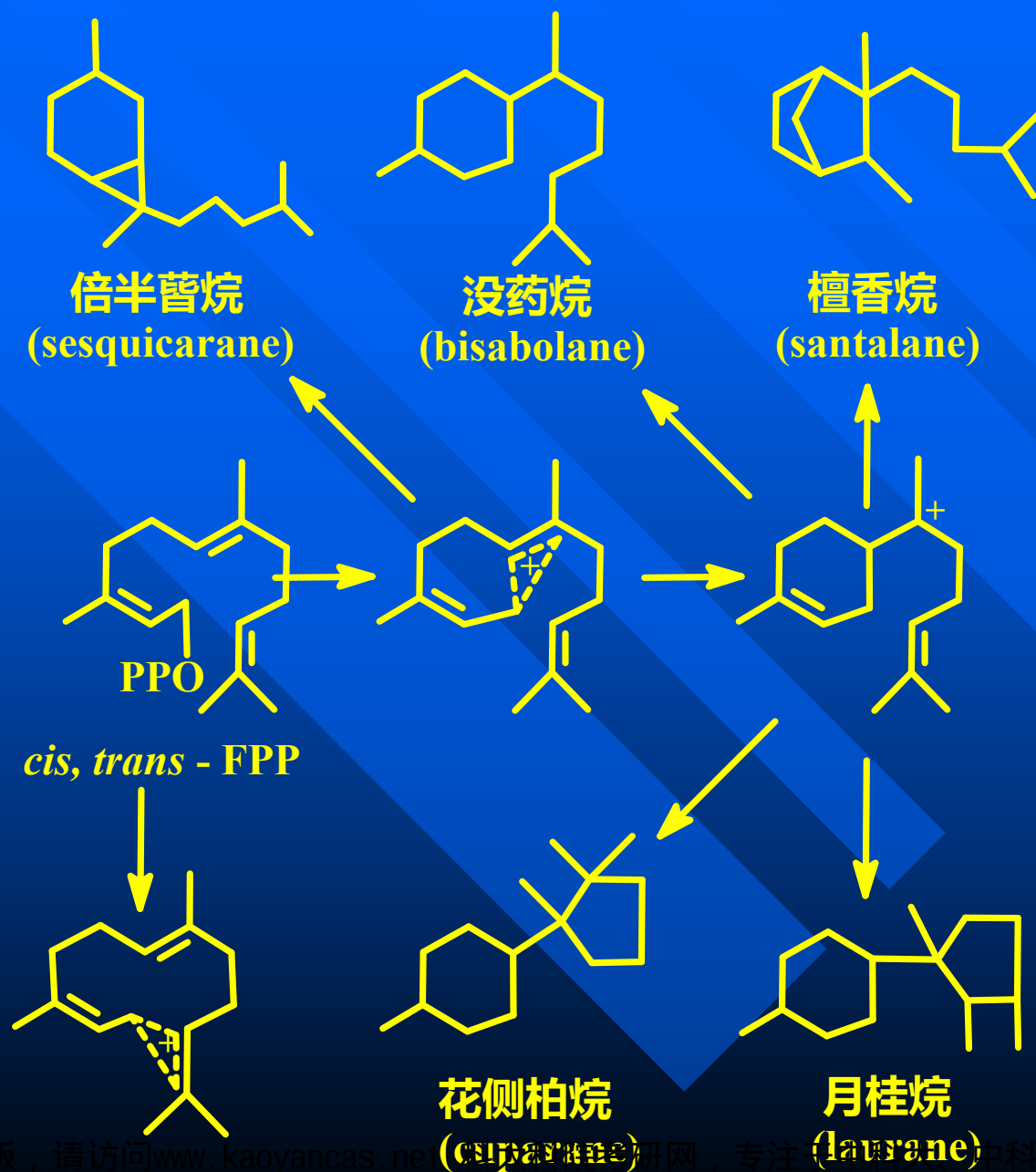


倍半萜的生物合成途径与基本骨架名称 (二)

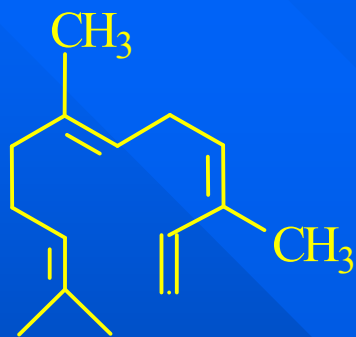
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



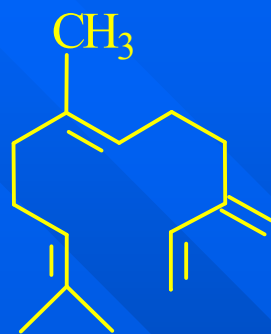
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



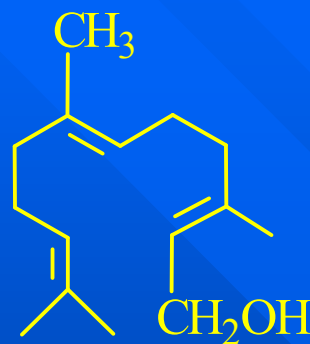
(二) 无环倍半萜



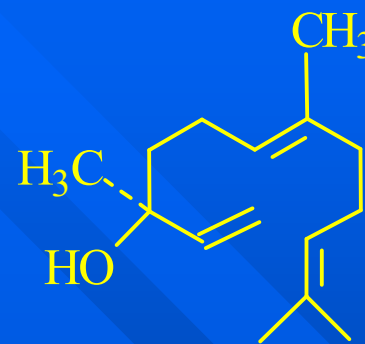
α - 金合欢烯



β - 金合欢烯



金合欢醇



橙花醇

金合欢烯又称麝子油烯，存在于枇杷叶、生姜、及洋甘菊的挥发油中。金合欢烯有 α 、 β 两种构型，其中 β 体存在于藿香、啤酒花和生姜挥发油中。

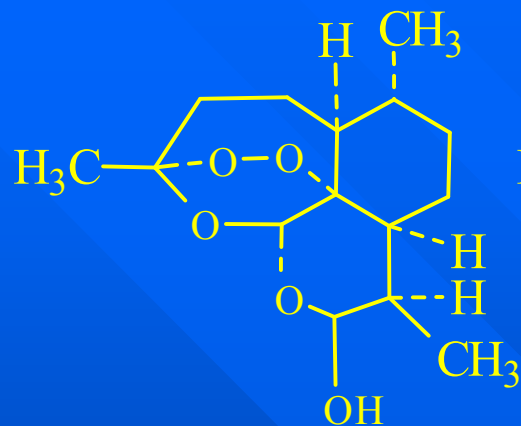
金合欢醇存在于金合欢花油、橙花油、香茅中。橙花醇又称苦橙油醇，具有苹果香，是橙花油中的主要成分之一。

(三) 环状倍半萜

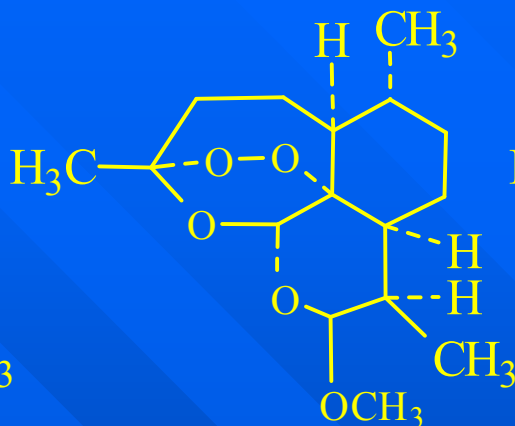


青蒿素

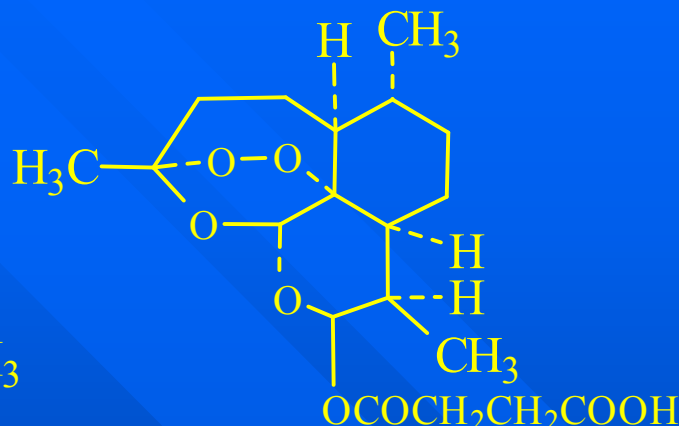
青蒿素(qinghaosu, arteannuin, artemisinin) 是过氧化物倍半萜，是从中药青蒿(也称黄花蒿)中分离到的抗恶性疟疾的有效成分，在水中及油中均难溶解。



双氢青蒿素

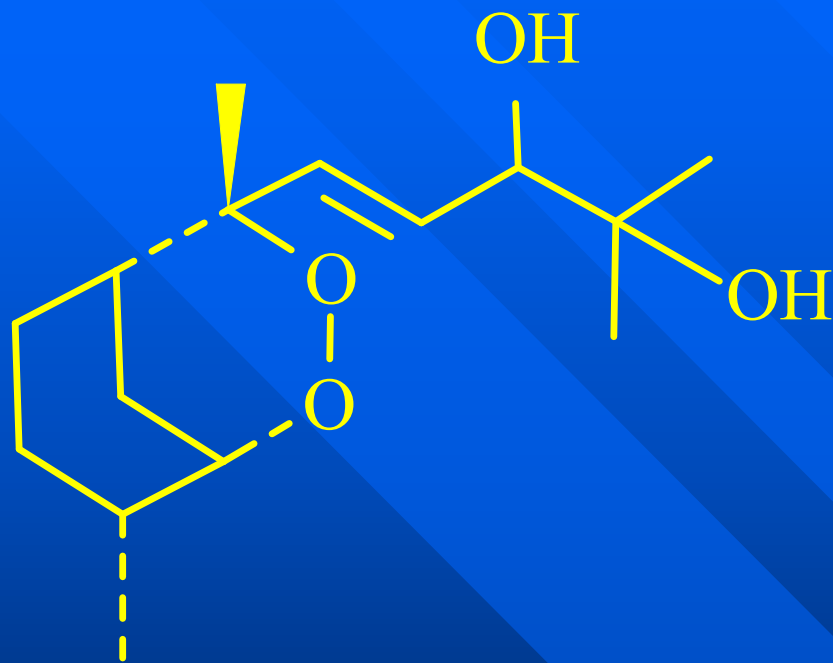


蒿甲素



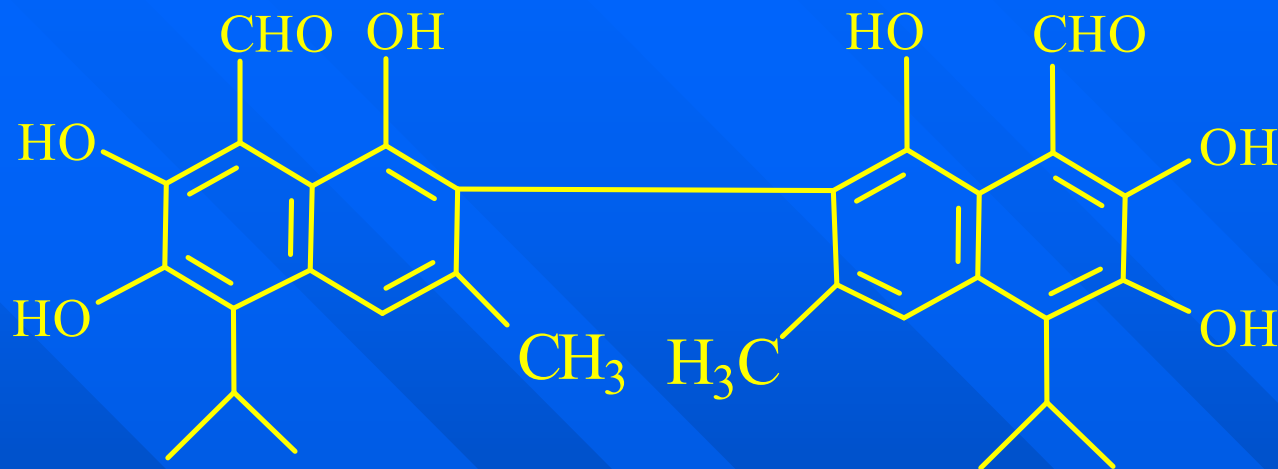
青蒿琥酯白单酯

对青蒿素的结构进行了修饰，合成出具有抗疟效价高、原虫转阴快、速效、低毒等特点的双氢青蒿素(dihydroqinghaosu)，再进行甲基化，将它制成油溶性的蒿甲醚(artemether)及水溶性的青蒿琥珀酸单酯(artesanate)用于临床。



鷹爪甲素

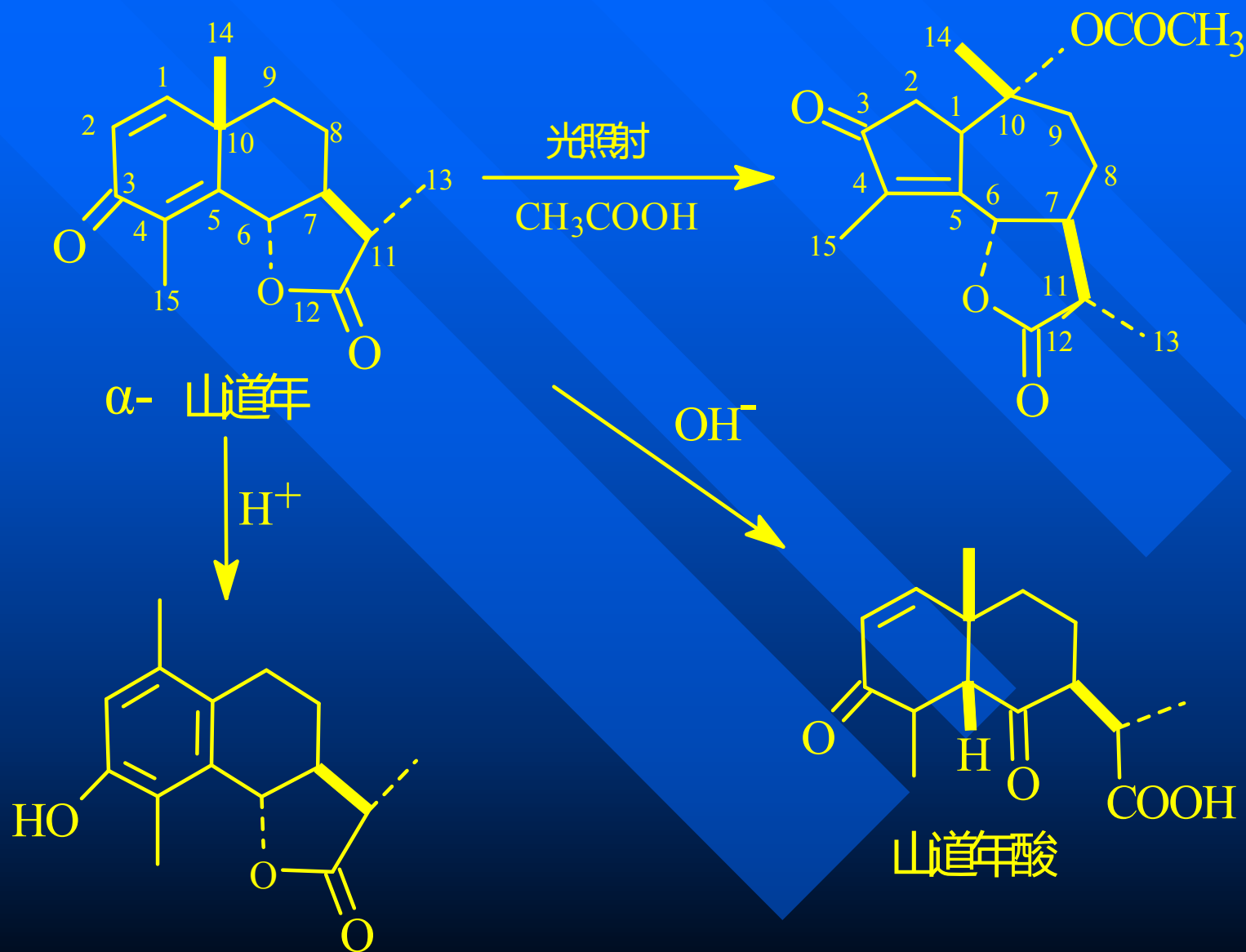
鹰爪甲素(yingzhaosu)是从民间治疗疟疾草药鹰爪根中分离出。对鼠疟原虫的生长有强的抑制作用。



棉酚

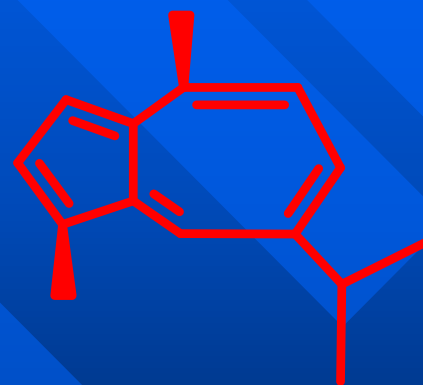
棉酚(gossypol)为杜松烷型双分子衍生物，主要存在于棉籽中，为有毒的黄色液体，具有杀精子的作用，但副作用大而未应用于临床。棉酚不含手性碳原子，但由于两个苯环折叠障碍而具有光学活性。棉酚在棉籽中为消旋体，有多种不同熔点的晶体。

- 由于山道年结构中具有1,4-二烯酮的交叉共轭(1,4-二烯-3-酮)体系，用光照射可引起变化，若用酸处理，可发生重排，二烯酮变成酚；碱处理则转变成山道年酸(santonin酸)。



(三) 萹类衍生物

凡由五元环与七元环
环骈合而成的芳环
骨架都称为萹类
(azulenoids)化合物。
这类化合物多具有
抑菌、抗肿瘤、杀
虫等生物活性。



愈创木萹

- 萹类化合物溶于石油醚、乙醚、乙醇、甲醇等有机溶剂，不溶于水，溶于强酸。
- 可用60~65%硫酸或磷酸提取萹类成分，酸提取液加水稀释后，萹类成分即沉淀析出。萹类化合物的沸点较高，一般在 250°C ~ 300°C ，在挥发油分馏时，高沸点馏分可见到美丽的蓝色、紫色或绿色的现象时，表示可能有萹类化合物的存在。

萹类成分的检测

- 多用溴化（Sabety）反应：取挥发油1滴溶于1ml氯仿中，加入5%溴的氯仿溶液，若产生蓝紫色或绿色时，表明有萹类化合物存在。
- 用对-二甲胺基苯甲醛浓硫酸(Ehrlich)试剂与挥发油反应产生紫色或红色时，也可证实有萹类化合物存在。