

104.5(C-10), 124.1(C-1'), 115.9(C-2'), 146.2(C-3'), 148.8(C-4'), 116.2(C-5'), 121.7(C-6')。该化合物碳谱数据与文献中槲皮素^[12]的数据基本一致,故鉴定化合物 VII 为槲皮素(quercetin)。

化合物 IX: 黄色粉末 (MeOH), mp 183~185 °C, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均为阳性, 薄层酸水解检测含有葡萄糖和鼠李糖。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.59(1H, s, H-5), 7.54(2H, m, H-2', 6'), 6.84(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.34(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1), 5.26(1H, brs, H-1''); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ : 156.3(C-2), 133.2(C-3), 177.2(C-4), 161.1(C-5), 98.6(C-6), 164.0(C-7), 93.5(C-8), 156.5(C-9), 103.8(C-10), 121.1(C-1'), 115.1(C-2'), 144.6(C-3'), 148.3(C-4'), 116.1(C-5'), 121.5(C-6'), 100.6(C-1''), 74.0(C-2''), 76.3(C-3''), 69.9(C-4''), 75.8(C-5''), 66.9(C-6''), 101.1(C-1'''), 70.3(C-2'''), 70.4(C-3'''), 71.7(C-4'''), 68.1(C-5'''), 17.6(C-6''')。以上数据与文献报道的芦丁一致^[12], 故鉴定化合物 IX 为芦丁(rutin)。

化合物 X: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 149~152 °C, EIMS m/z : 222(M^+ , 100), 207(18), 194(12), 179(10); ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.58(1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.27(1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 6.65(1H, s, H-5), 4.10(3H, s, 8-OCH₃),

3.94(3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 160.6(C-2), 113.6(C-3), 143.8(C-4), 103.2(C-5), 144.6(C-6), 142.4(C-7), 134.5(C-8), 143.1(C-9), 111.3(C-10), 61.6(8-OCH₃), 56.5(6-OCH₃)。以上数据与文献报道的异秦皮定一致^[13], 故鉴定化合物 X 为异秦皮定(isofraxidin)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 1977.
- [2] 江西省药品标准[S]. 1982.
- [3] 肖炳坤, 刘耀明, 冯淑香, 等. 山腊梅叶的化学成分研究(I)[J]. 中草药, 2005, 36(2): 187-189.
- [4] 肖炳坤, 黄荣清, 骆传环. 山腊梅叶中蜡梅碱和山腊梅碱的分析和鉴定[J]. 质谱学报, 2004, 25 增刊: 59-61.
- [5] 张若惠, 丁陈森. 中国蜡梅科植物的幼苗形态及蜡梅属——新种[J]. 植物分类学报, 1980, 18(3): 329-332.
- [6] 郑万钧, 章绍尧. 蜡梅科的新属——夏蜡梅属[J]. 植物分类学报, 1964, 9(2): 135-136.
- [7] 李惠成, 张兵. 蜡梅种子油化学成分研究[J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2006, 26(1): 43-45.
- [8] 李清华, 汪丽燕. 香风茶化学成分分离及其药理[J]. 中草药, 1979, 10(1): 1.
- [9] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 段朝辉, 石宝俊, 吴立宏, 等. 长梗秦艽的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 417-420.
- [11] 张健, 孔令义. 萎蒿叶的黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(1): 23-26.
- [12] 侯峰, 郭汉文, 靳玲, 等. 沙拐枣的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 669-670.
- [13] 许旭东, 胡晓茹, 袁经权, 等. 草珊瑚中香豆素化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(8): 900-902.

八角茴香根的化学成分研究

宋文雍^{1,3}, 马云保^{1,2}, 陈纪军^{1,2*}, 周俊^{1,2}, 江志勇¹, 常新亮¹, 张雪梅^{1,2}

- (1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2. 中国科学院西南基地抗病毒天然药物联合实验室, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究八角茴香 *Illicium verum* 根的化学成分。方法 用硅胶、凝胶柱等色谱方法分离化合物, 用波谱方法鉴定其结构。结果 从八角茴香根的醋酸乙酯萃取部分分离鉴定了 11 个化合物, 分别鉴定为 (E)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯[(E)-1,2-dimethoxy-4-propenyl-benzene, I]、甲氧基丁子香酚(methoxyeugenol, II)、丁子香酚(eugenol, III)、香草醛(vanillin, IV)、山柰酚(kaempferol, V)、芹菜素(apigenin, VI)、槲皮素(quercetin, VII)、正二十六醇(1-hexacosanol, VIII)、二十五烷酸- α -单甘油酯(glycerol- α -pentacosanoate, IX)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, X)、熊果酸(ursolic acid, XI)。结论 化合物 I~IV、VI、VIII、IX、XI 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词:八角茴香; (E)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯; 甲氧基丁子香酚

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)08-1216-04

* 收稿日期: 2008-12-26

作者简介: 宋文雍(1981-), 男, 中国科学院昆明植物研究所硕士研究生, 现从事抗病毒药用植物化学成分研究。

Tel: (0871) 6660328 E-mail: songwenyong7@hotmail.com

* 通讯作者 陈纪军 Tel: (0871) 5223265 E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

八角茴香 *Illicium verum* Hook. f. 是八角科八角属植物,主要生长于温暖湿润、土壤疏松的溪谷中,分布于福建、台湾、广东、广西、贵州、云南、印度、越南等地也有分布。其果实有温阳、散寒、理气、止痛的功效,主治中寒呕逆、寒疝腹痛、腰痛、食欲不振等^[1]。八角茴香的化学成分主要有苯丙素、木脂素、倍半萜等^[2]。本实验运用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等,对八角茴香根的醋酸乙酯萃取部分的化学成分进行了系统的研究,分离得到 11 个化合物,经理化性质和波谱分析分别鉴定为 (*E*)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯 [(*E*)-1,2-dimethoxy-4-propenyl-benzene, I]、甲氧基丁子香酚 (methoxy-eugenol, II)、丁子香酚 (eugenol, III)、香草醛 (vanillin, IV)、山柰酚 (kaempferol, V)、芹菜素 (apigenin, VI)、槲皮素 (quercetin, VII)、正二十六醇 (1-hexacosanol, VIII)、二十五烷酸- α -单甘油酯 (glycerol- α -pentacosanoate, IX)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, X)、熊果酸 (ursolic acid, XI)。其中化合物 I~IV、VI、VIII、IX、XI 为首次从该种植物中分得。

1 仪器与材料

熔点用四川大学科学仪器厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定,温度计未校正;旋光由 Jasco DIP-370 旋光仪测定;红外光谱 (IR) 采用 KBr 压片或涂膜法,由 Bio-Rad FTS-135 分光光度仪测定;核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT) 用 Bruker AM-400 型或 DRX-500 型超导核磁共振仪测定, TMS 作内标;质谱 (MS) 用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定;薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶购自青岛海洋化工厂;薄层氧化铝购自浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂,柱色谱中性氧化铝购自上海五四化学试剂有限公司;RP-18 高效薄层板和柱色谱用 RP-18 材料购自 Merck 公司;Sephadex LH-20 购自 Pharmacia 公司。Toyopearl HW-40F 购自 Tosoh 公司。样品采自云南省文山县,由中国科学院昆明植物研究所雷立公博士鉴定为 *Illicium verum* Hook. f.,标本存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

阴干、粉碎的八角茴香根 8.0 kg,用 90%乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,滤液浓缩至小体积,加水 3 L 使悬浮,分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯部分 (90 g) 用氯仿溶解后吸附于等量硅胶,室温挥干后经硅胶柱色谱 (1.2 kg, 200~300 目, 120 cm $\times$ 8 cm), 氯仿-甲醇 (100:0, 95:5, 90:10,

80:20, 70:30, 60:40, 0:100) 梯度洗脱,接液每 2 L 为一流份,共 25 流份, TLC 检查,相同流份合并,共得 6 个流份 (A~F)。流份 B (50.0 g) 经中性氧化铝柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯 (95:5) 洗脱得流份 B.1~4。流份 B.1 反复经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 98:2)、Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 和 Toyopearl HW-40F (甲醇) 得到化合物 I (7 mg)。流份 B.3 反复经硅胶柱色谱 (石油醚-氯仿-醋酸乙酯 80:20:2) 和重结晶 (醋酸乙酯) 得到化合物 VIII (5 mg)。流份 B.4 反复经硅胶柱色谱 (石油醚-氯仿-醋酸乙酯 60:40:4)、Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1)、Toyopearl HW-40F (甲醇) 得到化合物 II (14 mg) 和 III (3 mg)。流份 C (8.0 g) 经硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯 (87:13) 洗脱得流份 C.1~4。C.3 经硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 98:2) 得到化合物 IV (43 mg) 和 X (6 g)。流份 D (7 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-醋酸乙酯 95:5) 洗脱得流份 D.1~4。流份 D.3 经 RP-18 柱色谱 (水-甲醇 30:70) 得到化合物 XI (5 mg)。流份 E (7.5 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 90:10) 得到 E.1~6。其中 E.3 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 98:2)、Sephadex LH-20 (甲醇) 和 Toyopearl HW-40F (甲醇) 得化合物 V (30 mg)、VI (18 mg) 和 IX (28 mg)。流份 F 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 50:50; 石油醚-醋酸乙酯 60:40), Toyopearl HW-40 (甲醇) 得到化合物 VII (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色油状液体。IR (涂膜) $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 2956, 1602, 1584, 1515, 1465, 1264, 1157, 1139, 1028, 963。EIMS m/z : 179 ($[M+1]^+$, 13), 178 ($[M]^+$, 100), 163 ($[M-\text{Me}]^+$, 14), 147 ($[M-\text{OMe}]^+$, 4), 107 (7), 57 (8)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.90 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-3), 6.86 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6), 6.81 (1H, dd, $J=8.3, 1.5$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H-7), 6.11 (1H, m, H-8), 3.89 (3H, s, OMe), 3.87 (3H, s, OMe), 1.91 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-9)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.1 (s, C-1), 148.9 (s, C-2), 108.3 (d, C-3), 131.1 (s, C-4), 118.6 (d, C-5), 111.1 (d, C-6), 130.6 (d, C-7), 123.8 (d, C-8), 18.4 (q, C-9), 55.9 (q, OMe), 55.7 (q, OMe)。以上数据与文献报道^[3]的 (*E*)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯基本一致。

化合物 II: 淡黄色油状液体。IR (涂膜) $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3509, 2938, 2840, 1613, 1516, 1461,

1 429, 1 329, 1 215, 1 116, 913, 827, 801。EFMS m/z : 194 ($[M]^+$, 100), 193 ($[M - 1]^+$, 28), 177 ($[M - OH]^+$, 15), 161 (46), 133 ($[M - OH - C_3H_6]^+$, 32), 98 (52), 91 (37), 86 (36), 57 (37)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.42 (2H, brs, H-3, 5), 5.95 (1H, m, H-8), 5.40 (1H, brs, OH), 5.09 (2H, m, H-9), 3.88 (6H, s, 2 $\times$ OMe), 3.33 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 133.0 (s, C-1), 147.0 (s, C-2, 6), 105.1 (d, C-3, 5), 131.1 (s, C-4), 40.3 (t, C-7), 137.6 (d, C-8), 115.7 (t, C-9), 56.2 (q, 2 $\times$ OMe)。以上数据与文献报道^[4]的甲基基丁子香酚基本一致。

化合物 III: 淡黄色油状物。IR (涂膜) ν_{max} (cm^{-1}): 3 449, 2 962, 2 937, 1 638, 1 606, 1 514, 1 464, 1 432, 1 369, 1 268, 1 234, 1 151, 1 123, 1 034, 915, 818, 795。EFMS m/z : 164 ($[M]^+$, 18), 148 (70), 117 (45), 91 ($[M - OMe - C_3H_6]^+$, 55), 77 ($[C_6H_5]^+$, 34)。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.69 (1H, s, H-3), 6.69 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.95 (1H, m, H-8), 5.50 (1H, brs, OH), 5.07 (2H, m, H-9), 3.88 (3H, s, OMe), 3.32 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.9 (s, C-1), 146.4 (s, C-2), 114.2 (d, C-3), 131.9 (s, C-4), 121.2 (d, C-5), 115.5 (d, C-6), 39.9 (t, C-7), 137.8 (d, C-8), 111.1 (t, C-9), 55.9 (q, OMe)。以上数据与文献报道^[5]的丁子香酚基本一致。

化合物 IV: 白色针状晶体 (醋酸乙酯), mp 81~82 $^{\circ}C$ 。IR、EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[6]的香草醛基本一致。

化合物 V: 黄色粉末, mp 275~276 $^{\circ}C$ 。EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[7]的山柰酚一致。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 351~352 $^{\circ}C$ 。EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[8]的芹菜素一致。

化合物 VII: 黄色结晶 (甲醇), mp 313~314 $^{\circ}C$ 。EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[9]的槲皮素一致。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 80~81 $^{\circ}C$ 。EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[10]的正二十六醇一致。

化合物 IX: 白色无定形粉末, mp 87~88 $^{\circ}C$ 。EFMS m/z : 456 (M^+ , 1), 424 (4), 411 (2), 368 (4), 354

(4), 351 (7), 337 (6), 323 (15), 322 (7), 295 (7), 294 (5), 266 (6), 238 (7), 224 (7), 210 (7), 154 (17), 134 (59), 98 (100), 84 (64), 74 (64), 69 (51), 57 (79)。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 4.72 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$ Hz, H-1a), 4.64 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$ Hz, H-1b), 4.45 (1H, m, H-2), 4.12 (2H, d, $J = 5.2$ Hz, H-3), 2.34 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, $\underline{CH_2CO}$), 1.62 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, $\underline{CH_2CH_3}$), 1.24 (brs, CH_2), 0.85 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 175.0 (CO), 72.1 (d, C-2), 68.0 (t, C-1), 65.5 (t, C-3), 35.6 (t, $\underline{CH_2CO}$), 33.32 (t, $\underline{CH_2CH_2CH_3}$), 31.21~30.59 (CH_2), 26.50 (t, $\underline{CH_2CH_2CO}$), 24.14 (t, $\underline{CH_2CH_3}$), 15.50 (q, CH_3)。以上数据与文献报道^[11]的二十五烷酸- α -单甘油酯基本一致。

化合物 X: 无色针状结晶 (丙酮), mp 138~140 $^{\circ}C$ 。与对照品 β -谷甾醇 Rf 值相同 (Rf = 0.3, 石油醚-醋酸乙酯 8:2), 且混合熔点不下降, 确定为 β -谷甾醇。

化合物 XI: 白色固体, mp 261~262 $^{\circ}C$ 。EFMS m/z : 456 ($[M]^+$, 0.5), 438 ($[M - H_2O]^+$, 0.4), 248 (RDA, 100), 207 ($[C_{15}H_{26} - H]^+$, 25), 203 ($[C_{16}H_{24}O_2 - COOH]^+$, 60), 133 (36)。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.48 (1H, brs, H-12), 3.44 (1H, m, H-3), 2.62 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.23, 1.21, 1.04, 1.01 (各 3H, s, Me), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.93 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, H-29), 0.86 (3H, s, H-24)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.1 (t, C-1), 28.7 (t, C-2), 78.1 (d, C-3), 40.0 (s, C-4), 55.8 (d, C-5), 18.8 (t, C-6), 33.6 (t, C-7), 42.5 (s, C-8), 48.0 (d, C-9), 37.5 (s, C-10), 23.6 (t, C-11), 125.7 (d, C-12), 139.3 (s, C-13), 39.0 (s, C-14), 28.1 (t, C-15), 24.9 (t, C-16), 46.7 (s, C-17), 53.6 (d, C-18), 39.5 (d, C-19), 39.4 (d, C-20), 31.1 (t, C-21), 37.3 (t, C-22), 28.8 (q, C-23), 15.7 (q, C-24), 16.6 (q, C-25), 17.5 (q, C-26), 23.9 (q, C-27), 180.0 (s, C-28), 17.6 (q, C-29), 21.4 (q, C-30)。以上数据与文献报道^[12]的熊果酸基本一致。

参考文献:

- [1] 中国药科大学. 中药辞海 (第一卷) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] Lee S W, Li G, Lee K S, et al. Preventive agents against sepsis and new phenylpropanoid glucosides from the fruits of *Illicium verum* [J]. *Planta Med*, 2003, 69: 861-864.

- [3] Pouchert C.J. *The Aldrich Library of NMR Spectra* [M]. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1983.
- [4] Sy L. K., Saunders R. M. K., Brown G. D. Phytochemistry of *Illicium dunnianum* and the systematic position of the Illiciaceae [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1099-1108.
- [5] Pouchert C.J., Behnke J. *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra* [M]. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1992.
- [6] 胡浩斌, 郑旭东. 青藤根化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 169-171.
- [7] 周凌云, 张祥华, 陈昌祥. 丽江产红景天的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 410-414.
- [8] 陈丽霞, 曲戈霞, 邱峰. 穿心莲黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(5): 391-395.
- [9] 吴汉夔, 赵芸, 牟新利, 等. 新疆甘草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(3): 415-417.
- [10] 叶冠, 范明松, 黄成钢, 等. 抱茎苦蕒菜化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(21): 1613-1615.
- [11] 成军, 梁鸿, 王媛, 等. 中药鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1153-1155.
- [12] 王福东, 丁兰, 汪汉卿. 蓝萼香茶菜三萜成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1929-1932.

青藤碱氢溴酸盐的制备及其晶体结构

王晓玲, 郭进宝, 赵永春*

(宝鸡文理学院 化学化工系 陕西省植物化学重点实验室, 陕西 宝鸡 721013)

摘要:目的 制备青藤碱氢溴酸盐并确定其晶体结构。方法 用化学方法制备青藤碱氢溴酸盐的单晶并用 X-射线单晶衍射分析法确定晶体结构。结果 青藤碱氢溴酸盐晶体属于正交晶系, $P2(1)2(1)2(1)$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.726\ 89(6)\text{ nm}$, $b = 1.430\ 16(11)\text{ nm}$, $c = 1.926\ 90(15)\text{ nm}$, 晶胞体积 $V = 2.003\ 1 \times 10^{-7}\text{ m}^3$, 晶胞中含有的分子数目 $Z = 4$, 晶体密度 $D_c = 1.480\text{ g/cm}^3$, $F(000) = 928$, 吸收系数 (μ) $= 2.087\text{ mm}^{-1}$, 共得到 11 209 个衍射点, 其中 3 923 个独立衍射点, 3 606 个可观察衍射点 $1 > 2\sigma(I)$, 最终偏离因子 (R) $= 0.024\ 9$, $wR = 0.055\ 9$ 。结论 青藤碱氢溴酸盐的化学式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 晶体中碱性部分、结晶水、酸之间通过形成复杂的分子间和分子内氢键而稳定存在。

关键词: 青藤碱氢溴酸盐; 晶体结构; X-射线单晶衍射分析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)08-1219-03

青藤碱(sinomenine)为防己科植物青风藤中的主要有效成分^[1], 具有抗炎、镇痛、抗风湿及免疫抑制等作用^[2], 临床常用其盐酸盐。分子结构见图 1。我国学者发明了青藤碱盐酸盐的工业化提取分离工艺并申请了国家发明专利^[3], 前期研究曾对盐酸青藤碱的工业化提取工艺进行了优化研究^[4]。为了进一步开发青藤碱的药用价值, 探讨青藤碱与不同的酸成盐的性质与活性, 制备了青藤碱氢溴酸盐的单晶并通过 X-射线衍射分析对其进行了晶体结构分析。

1 实验部分

1.1 实验仪器、试剂和材料: 仪器: Siemens P4 四圆单晶 X 射线衍射分析仪; 试剂: 氯仿 (AR)、浓氨水 (AR)、48% 氢溴酸 (AR) 等; 材料: 青藤碱盐酸盐, 由宝鸡永嘉生物有限公司提供。

1.2 青藤碱氢溴酸盐单晶的制备: 取青藤碱盐酸盐 5 g, 加水直至其完全溶解, 浓氨水调节 pH 至 9~10, 氯仿萃取, 萃取液浓缩至干, 样品用 pH 5 稀氢溴酸溶解并最后用 48% 氢溴酸调节 pH 2, 放置过夜, 析出棕色

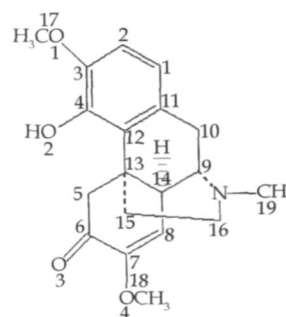


图 1 青藤碱分子结构图

Fig 1 Structure of sinomenine

棒状结晶, 再用 pH 2~3 的氢溴酸水溶液重结晶, 得到透明棕色棒状青藤碱氢溴酸盐单晶。

2 青藤碱氢溴酸盐单晶的 X 射线衍射分析

选取大小为 $0.48\text{ mm} \times 0.42\text{ mm} \times 0.40\text{ mm}$ 的单晶, 在 Siemens P4 四圆单晶 X 射线衍射分析仪上进行实验, 化合物的晶体结构 $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 属正交晶系, 空间群 $P2(1)2(1)2(1)$, 晶胞参数 $a = 0.726\ 89(6)\text{ nm}$, $b = 1.430\ 16(11)\text{ nm}$, $c = 1.926\ 90$

* 收稿日期: 2009-03-13

基金项目: 宝鸡市科技进步计划项目 (08SF01-2); 宝鸡文理学院院级项目 (YK077, ZK2518)

作者简介: 王晓玲 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学成分研究。 Tel: 13892743101 E-mail: xlwangwang@163.com