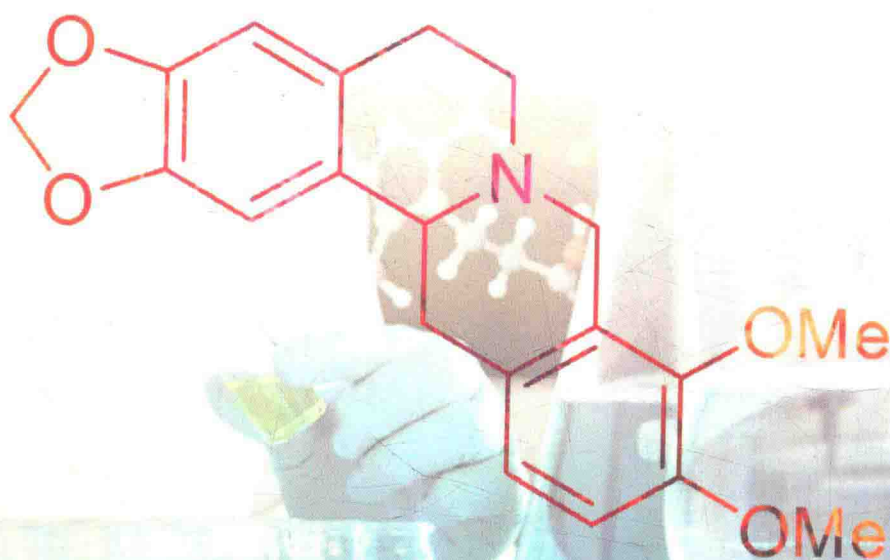


天然产物化学综合实验

TIANRAN CHANWU HUAXUE ZONGHE SHIYAN

马柏林 高锦明 主编



西北农林科技大学出版社

天然产物化学综合实验

马柏林 高锦明 主编

西北农林科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

天然产物化学综合实验 / 马柏林, 高锦明主编. —杨凌: 西北农林科技大学出版社, 2018. 3

ISBN 978-7-5683-0433-7

I. ①天… II. ①马… ②高… III. ①天然有机化合物—化学实验 IV. ①O629-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 047321 号

天然产物化学综合实验

马柏林 高锦明 主编

出版发行	西北农林科技大学出版社	
地 址	陕西杨凌杨武路 3 号	邮 编: 712100
电 话	总编室: 029-87093105	发行部: 87093302
电子邮箱	press0809@163. com	
印 刷	虎彩印艺股份有限公司	
版 次	2018 年 3 月第 1 版	
印 次	2018 年 3 月第 1 次	
开 本	787 mm × 1092 mm	1/16
印 张	8.5	
字 数	162 千字	

ISBN 978-7-5683-0433-7

定价: 24.00 元

本书如有印装质量问题, 请与本社联系

天然产物化学综合实验

编委成员

- 主 编** 马柏林 (西北农林科技大学)
高锦明 (西北农林科技大学)
- 副主编** 闫喜涛 (西北农林科技大学)
马剑锋 (西安锐博生物科技有限公司)
- 成 员** (按姓氏笔画排序)
王冬梅 (西北农林科技大学)
肖 健 (宝鸡文理学院)
杨胜祥 (浙江农林大学)
秦建春 (吉林大学)
魏 景 (商洛学院)

前 言

全书包括八个部分的内容：黄连中小檗碱的提取及其衍生物制备，芦丁的提取分离与衍生物制备，天麻素的提取及其苷元衍生物的制备，穿心莲内酯的提取分离与衍生物制备，一叶萩碱的提取分离与衍生物制备，甘草酸的提取及甘草次酸衍生物的制备，鞣花酸的制备及其抗氧化活性测定，杜仲籽油超临界萃取及组成分析。前四部分占篇幅较多。由于色谱和波谱技术在天然产物化学等方面的应用已经非常广泛，本书对色谱和波谱技术方面的知识作了扼要介绍。波谱技术方面侧重于谱图的解析。但是综合性强是每一部分实验内容的显著特征。书后附录部分有天然产物化学成分预试验、天然产物化学成分检出试剂配制法、常用显色剂配制三部分内容，以便学生在实验过程中随时查阅。

作为国家级精品课程植物化学的配套教材，考虑到教材既要适应教学计划的需要，又能反映学科的发展水平，同时让使用本教材的院校有选择的余地和对有一定参考价值，书中内容比教学学时要求要多一些，因此各院校可根据教学需要取舍。

本书是在 2007 年首次开设的天然产物化学综合实验的基础上，对其讲义不断修改、充实而形成的。经过十余年的教学实践检验，实验内容也得到不断优化。

编写过程中，西北农林科技大学有机化学教研室和天然产物化学教研室许多同志给予了很大的支持和帮助，田鹏参加了部分验证实验，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中的不足和错误之处恳请读者批评指正。

编者

2018 年 3 月

目 录

实验 1 黄连中小檗碱的提取及其衍生物制备	1
一、实验目的与要求	1
二、基本原理	1
三、实验内容与步骤	2
四、思考题	19
实验 2 芦丁的提取分离与衍生物制备	20
一、目的与要求	20
二、基本原理	20
三、实验内容与步骤	22
四、思考题	39
实验 3 天麻素的提取及其苷元衍生物制备	40
一、实验目的与要求	40
二、基本原理	40
三、实验内容与步骤	41
四、安全警示	56
实验 4 穿心莲内酯的提取分离与衍生物制备	64
一、目的与要求	64
二、基本原理	64
三、实验内容与步骤	65
四、思考题	74
实验 5 一叶萩碱的提取分离与衍生物制备	75
一、目的与要求	75

二、基本原理	75
三、实验内容与步骤	76
四、思考题	79
实验 6 甘草酸的提取及甘草次酸衍生物制备	80
一、目的与要求	80
二、基本原理	80
三、实验内容与步骤	81
四、复习题	88
实验 7 鞣花酸的制备及其抗氧化活性测定	89
一、目的与要求	89
二、基本原理	89
三、实验内容与步骤	90
实验 8 杜仲籽油超临界萃取及组成分析	98
一、实验目的与要求	98
二、基本原理	98
三、实验内容与步骤	100
四、思考题	105
附录一 天然产物化学成分预试验	106
附录二 天然产物化学成分检出试剂配制方法	115
附录三 常用显色剂配制	122

实验1 黄连中小檗碱的提取及其衍生物制备

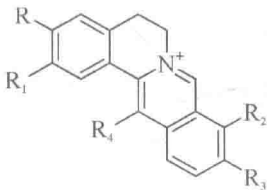
一、实验目的与要求

- 1. 学习生物碱的初步提取分离方法。
- 2. 掌握利用柱色谱分离纯化、薄层色谱鉴定药用植物成分的方法。
- 3. 掌握小檗碱衍生物的制备方法。

二、基本原理

黄连为毛茛科植物黄连（*Coptis chinensis* Franch）、三角叶黄连（*Coptis deltoidea* C. Y. Cheng et Hsiao）、峨眉野连（*Coptis omeiensis* (Chen) C. Y. Cheng）或云连（*Coptis teeta* Wall）的根茎。黄连的根状茎含多种生物碱，主要为小檗碱（黄连素），约5% ~ 8%，其次为黄连碱、甲基黄连碱、掌叶防己碱、药根碱、木兰碱等。叶含小檗碱1.49%。

本实验用黄连属植物黄连作为提取小檗碱的原料。



黄连类生物碱结构

化合物	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
小檗碱	- O - CH ₂ - O -		OCH ₃	OCH ₃	H
小檗红碱	- O - CH ₂ - O -		OH	OCH ₃	H

续表

甲基黄连碱	- O - CH ₂ - O -		- O - CH ₂ - O -		CH ₃
黄连碱	- O - CH ₂ - O -		- O - CH ₂ - O -		H
掌叶防己碱	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
药根碱	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
古伦胺碱	OCH ₃	OH	OCH ₃	OCH ₃	H

小檗碱 (berberine): 分子式 (C₂₀H₁₈NO₄)⁺, 分子量 336. 37。小檗碱是一种季铵碱, 游离小檗碱为黄色针晶 (乙醚), mp 145℃ (乙醚), 能缓缓溶于冷水 (1:20), 可溶于冷乙醇 (1:100), 易溶于热水和乙醇中, 难溶于苯、丙酮、氯仿, 几乎不溶于石油醚。小檗碱与氯仿、丙酮、苯在碱性条件下均能形成加成物。盐酸小檗碱 (C₂₀H₁₇NO₄ · HCl · 2H₂O) 为黄色结晶, 微溶于冷水 (1:500), 易溶于沸水, 几乎不溶于冷乙醇、氯仿和乙醚。硫酸小檗碱 ((C₂₀H₁₈NO₄)₂ · SO₄ · 3H₂O), 溶于水 (1:30), 溶于乙醇。重硫酸小檗碱 (C₂₀H₁₈NO₄ · HSO₄) 为黄色结晶或粉末, 溶于水 (1:150), 微溶于乙醚。利用这些特性可提取盐酸小檗碱。

三、实验内容与步骤

(一) 盐酸小檗碱的提取与精制

1. 仪器与试剂

仪器 电子天平, 超声提取仪, 3 000 mL 烧杯 3 个, 1 000 mL 量筒 1 个, 滤筛 1 个, 离心机, 离心杯 4 个, 角勺 1 个, 旋转蒸发仪, 1 000 mL 烧瓶 2 个, 20 cm 表面皿 2 个, 广范 pH 试纸, 离心管 4 个, 抽滤瓶与布氏漏斗 1 套, 干燥箱, 冰箱, 电热套 2 个, 15 cm × 60 cm 色谱柱, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

试剂 黄连粗粉, 95% 乙醇, 色谱用中性氧化铝, 浓盐酸, 冰块, NaCl。

2. 实验方法

方法一

a. 溶剂提纯: 旋转蒸发仪蒸馏工业乙醇, 收集低沸点馏分 (相当于 95% 乙醇) 2 000 mL 用于提取小檗碱, 弃去高沸点馏分。

b. 提取小檗碱: 取黄连粗粉 500 g, 加入 4 倍量 (v/w) 95% 乙醇 (或提纯工业乙醇), 20℃ 超声提取 60 min, 用滤筛过滤悬浮固体, 滤液装入离心杯离心

20 min (4 000 转/分钟), 分离出澄清液; 药渣再加入 3 倍量 (v/w) 95% 乙醇, 20℃ 超声提取 2 次, 每次 60 min, 滤筛过滤悬浮固体, 滤液装入离心杯离心 20 min (4 000 转/分钟), 分离出澄清液。合并 3 次澄清提取液。

c. 盐酸小檗碱粗品的制备: 澄清提取液用旋转蒸发仪旋蒸浓缩至干。分次少量加入热水恰好使浓缩物溶解, 加浓盐酸调 $\text{pH} = 1 - 2$, 加溶液体积 1/5 (W/V) 固体 NaCl, 搅拌溶解, 置冰箱低温冷藏过夜。离心 20 min (4 000 转/分钟) 取沉淀, 于离心管中加 1/2 沉淀体积的冰蒸馏水搅拌洗涤沉淀数次, 每次洗涤后离心 20 min (4 000 转/分钟) 分离沉淀, 直到离心液 pH 为 4, 沉淀置于表面皿, 在干燥箱中 60℃ 干燥, 即得盐酸小檗碱粗品。

d. 小檗碱的精制: (特别提醒: 必须用 95% 乙醇过色谱柱, 否则, 不能有效脱色。)

将中性氧化铝 (色谱用) 与 95% 乙醇混合成稀糊, 装入干燥的色谱柱至氧化铝 10 cm 高左右, 整平氧化铝上表面。

将干燥的盐酸小檗碱粗品研磨成粉状, 称取 10 g, 加入 20 mL 95% 乙醇用水浴加热至 60 ~ 70℃, 使粉末溶解, 分离溶液后, 剩余的固体粉末用同样方法反复溶解。沿色谱柱内壁连续加入全部盐酸小檗碱粗品的 95% 乙醇溶解液, 过色谱柱, 收集色谱柱流出的黄色溶液。当盐酸小檗碱粗品的 95% 乙醇溶解液流至与色谱柱中氧化铝上表面平齐时, 用 95% 乙醇洗脱出氧化铝柱中的全部黄色成分。收集黄色洗脱液, 用旋转蒸发仪旋蒸浓缩黄色洗脱液至干, 置于表面皿, 在干燥箱中 60℃ 干燥, 得盐酸小檗碱。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物盐酸小檗碱。

注:

①超声提取仪的加热开关为同时按下温度调节加减键。

②提取温度不能高, 不能加热, 否则会出现大量的糖类和色素物质, 增加色谱分离的难度。

③脱色用柱色谱的氧化铝高度 10 cm, 用 70℃ 的 95% 乙醇洗脱, 乙醇含水量高会影响分离效果; 环境温度低时可以用棉花对色谱柱保温。

方法二

用 6 倍量的澄清石灰水浸泡 24 h, 尼龙布过滤, 药渣再用 6 倍量的澄清石灰水

浸泡 24 h，合并两次浸泡液，加浸出液量的 20% (W/V) 氯化钠，搅拌溶解，置冰箱低温过夜，抽滤沉淀，80℃ 干燥，即得小檗碱粗品。

取上述粗品加适量热水（水量约为干品的 30 倍或湿品的 10 倍）加热溶解 30 min，趁热抽滤，滤液加浓盐酸调 pH = 1 - 2，置冰箱低温冷藏过夜，抽滤，沉淀用少量蒸馏水洗至 pH = 4，在 60℃ 以下干燥，即得盐酸小檗碱精品。

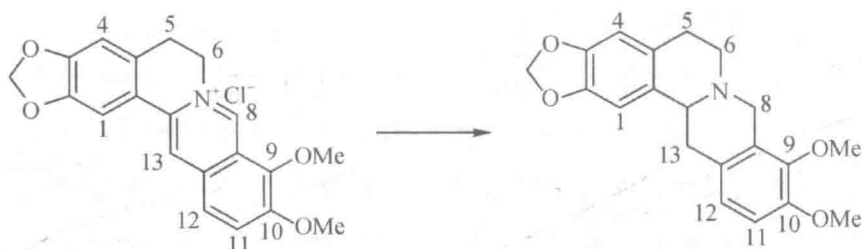
测定熔点，红外光谱和质谱鉴定产物小檗碱。

讨论

黄连中富含黏液质，而黏液质能被石灰乳变性沉淀，故应用此性质，用石灰乳浸泡并结合盐析法，可以从黄连中提取小檗碱，这比用酸水浸渍法、乙醇提取法等方法效果好，工艺简单，成本低，安全可靠，对环境无污染。

(二) 盐酸小檗碱衍生物的制备

1. 四氢小檗碱的制备



四氢小檗碱

中文别名：坎那定

英文名：Tetrahydroberberine, THB

CAS 登录号：522 - 97 - 4

分子式：C₂₀H₂₁O₄N

分子量：339.39

外观：淡黄色针状晶体

溶解性：易溶于热水、热乙醇、难溶于丙酮、氯仿

熔点：166 ~ 169℃

药理药效：镇静、镇痛。

(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平，称量纸，角勺，研钵，10 mL 量筒，100 mL 量筒，100 mL

三口烧瓶, 磁力加热搅拌器, 离心机, 离心管 2 个, 不锈钢药勺 (从离心管取出样品), 球形冷凝管, 500 mL 烧杯, 球形滴液漏斗, 旋转蒸发仪, 20 cm 表面皿 1 个, 广范 pH 试纸, 薄层展开缸, 紫外分析仪, 干燥箱, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

试剂 精制盐酸小檗碱 (研细), 锌粉, 30% 的硫酸, 70% 甲醇, 1% 三氯化铁溶液, 沸石, 硅胶板, 点样毛细管, 展开剂: 氯仿-氨-甲醇 (30:1:8), 改良碘化铋钾。

(2) 实验方法

方法一

取约 2 g 精制的盐酸小檗碱, 粉碎, 放入装有回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中, 加入 70% 的甲醇 20 mL, 在磁力搅拌器中热水加热回流, 使盐酸小檗碱全部溶解后, 分批加入适量的锌粉和 30% 的硫酸。在三颈圆底烧瓶一侧加入锌粉, 另一侧放一个球形滴液漏斗加入已配好的 30% 硫酸, 成滴状加入, 在 5 min 左右加完。中间插入球形冷凝管回流, 具体的加入方法见表 1-1。

表 1-1 锌粉和 30% 硫酸加入方法

次数	锌粉 (g)	30% 硫酸 (mL)	间隔时间 (min)
第 1 次	0.7	5	30
第 2 次	1.0	5	30
第 3 次	1.0	10	30
第 4 次	1.0	4	30

反应 3 h 左右, 反应过程中溶液颜色逐渐由深黄色变成淡黄色或浅黄色, 反应完毕, 用本实验 11 b 的硅胶薄层色谱法检测反应液, 确认氢化反应进行完全 (只有一种氢化产物, 否则, 补充氢化试剂继续氢化完全), 趁热倾出上清液, 再用热蒸馏水少许 (1~2 mL) 洗涤反应瓶及锌渣 1~2 次, 合并溶液冷藏, 即有晶体析出, 抽滤, 即得淡黄色的四氢小檗碱。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物四氢小檗碱。

讨论

锌粉、硫酸少量多次加入的方法有利于反应充分, 减少浪费, 也使反应更加温和。如果一次性加入还原剂易沉到反应容器底部, 不能充分反应。

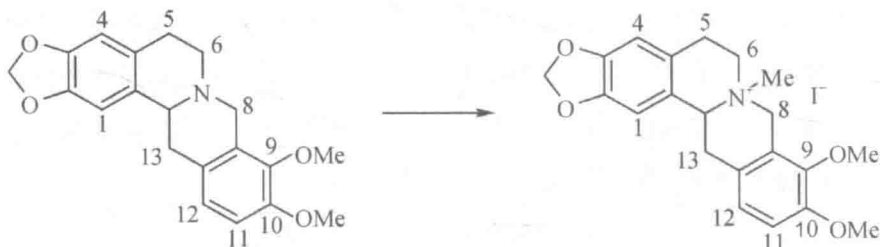
方法二

在装有磁力搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中, 取小檗碱 1 g (2.967 mmol),

加入 90% 乙醇 30 mL，水浴缓慢加热至回流，使小檗碱溶解。分批加入硼氢化钾 0.3 g (5.667 mmol)，有大量气泡产生，同时反应液由红棕色变至浅黄色。保温 20 min，然后于室温下反应 3~4 h，有大量浅黄色固体产生，反应完毕，用本实验 11 b 的硅胶薄层色谱法检测反应液，确认氢化反应进行完全（只有一种氢化产物，否则，补充氢化试剂继续氢化完全）。滤出（或离心分离）固体，水洗至中性，烘干，得淡黄色粉末 0.83 g。95% 乙醇重结晶，得近白色晶体 0.63 g，熔点 169~171℃，收率为 63%（文献熔点 169~171℃）。

测定熔点，红外光谱和质谱鉴定产物四氢小檗碱。

2. 7-甲基四氢小檗碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平，称量纸，角勺，研钵，10 mL 量筒，50 mL 三口圆底烧瓶，回流冷凝管，空心塞 2 个，磁力加热搅拌器，旋转蒸发仪，离心机，离心管 2 个，不锈钢药勺（从离心管取出样品），旋转蒸发仪，20 cm 表面皿 1 个，广范 pH 试纸，干燥箱，薄层展开缸，紫外分析仪，熔点仪，熔点管，长玻璃管。

试剂 精制四氢小檗碱（研细），碘甲烷，沸石，硅胶板，点样毛细管，展开剂：CHCl₃-氨-甲醇（30:1:8），改良碘化铋钾。

(2) 实验方法

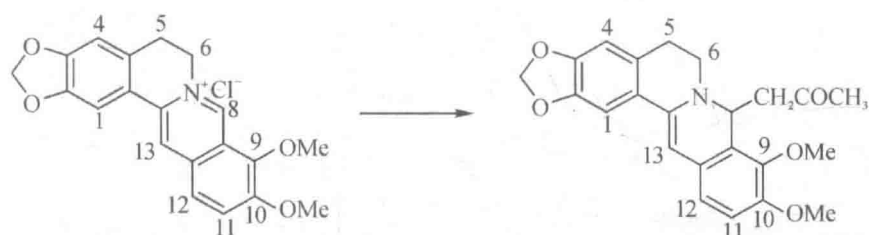
在装有滴液漏斗、磁力搅拌器和回流冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中，加入四氢小檗碱粉末 0.6 g，蒸馏水 6 mL。取碘甲烷 1.2 mL，少量多次滴加到四氢小檗碱中，滴加时间为 1.5 h，70℃ 恒温搅拌 6~7 h。反应完毕，用硅胶薄层色谱法（见 18 页）检测反应液，确认甲基化反应进行完全。反应过程溶液始终是淡黄色浑浊溶液，减压旋蒸把水及未反应完全的碘甲烷除去，在减压蒸馏过程中淡黄色浑浊溶液变成澄清淡黄色溶液，将产物趁热倒出，晾干即得成品。

测定熔点，红外光谱和质谱鉴定产物。

讨论

碘甲烷的用量对甲基化结果影响很大,其次是碘甲烷的加法,溶剂的选择,以及温度的控制。主要原因:一是过量的碘甲烷有利于甲基化反应;二是因为碘甲烷一次性加入,容易水解,而分次加入,不断搅拌,有利于充分反应,且反应均匀;三是反应温度要适宜,不宜太高,太高碘甲烷易分解;四是因季铵化反应需在极性介质中进行,增大溶剂极性对季铵化反应有利。

3. 8-丙酮基二氢小檗碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平,称量纸,角勺,研钵,10 mL 量筒,50 mL 三口圆底烧瓶,回流冷凝管,空心塞2个,磁力加热搅拌器,旋转蒸发仪,离心机,离心管2个,不锈钢药勺(从离心管取出样品),20 cm 表面皿1个,广范pH试纸,干燥箱,薄层展开缸,紫外分析仪,熔点仪,熔点管,长玻璃管。

试剂 精制小檗碱(研细),丙酮,5 mol/L 氢氧化钠溶液,80% 甲醇,沸石,冰,硅胶板,点样毛细管。展开剂:CHCl₃-氨-甲醇(30:1:8),改良碘化铋钾。

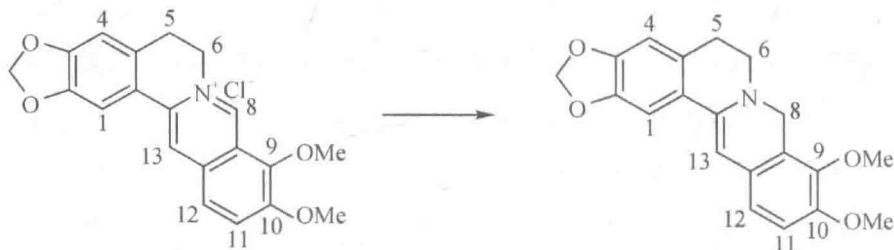
(2) 实验方法

称取精制小檗碱(研细)0.50 g 于50 mL 三颈烧瓶中,加入20 mL 5 mol/L 的氢氧化钠溶液,使其全部溶解,加入0.33 mL 的丙酮,在0.5 h 内滴加完毕,室温搅拌反应4 h。反应完毕,用硅胶薄层色谱法(见18页)检测反应液,确认反应进行完全。过滤,沉淀用80% 甲醇洗涤,得黄色结晶8-丙酮基二氢小檗碱。¹HNMR (300MHz, DMSO) δ : 1.13 (s, 2H, CH₂), 2.17 (d, J = 2.652, 3H, CH₃), 3.26 (s, 2H, CH₂), 3.39 (s, 2H, CH₂), 3.58 (dd, J = 13.62, 2H, CH₂), 3.67 (s, 2H, CH₂), 3.78 (s, 3H, CH₃), 3.84 (s, 3H, CH₃), 4.83 (d, J = 1.61, 1H, CH), 6.68 (d, J = 3.009, 1H, CH 苯环), 6.82 (s, 1H, CH 苯环), 6.86 (s, 1H, CH 苯环), 6.99 (s, 1H, CH 苯环), 7.19 (dd, J = 4.137, 1H, CH 双键); IR (KBr) ν : 1715, 1254, 1046, 2853, 3067, 699, 1120, 3082,

730, 1429, 2926; MS m/z : 396.3。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物。

4. 二氢小檗碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平, 称量纸, 角勺, 研钵, 10 mL 量筒, 100 mL 量筒, 50 mL 三口圆底烧瓶, 回流冷凝管, 空心塞 2 个, 磁力加热搅拌器, 离心机, 离心管 2 个, 不锈钢药勺 (从离心管取出样品), 20 cm 表面皿 1 个, 广范 pH 试纸, 干燥箱, 薄层展开缸, 紫外分析仪, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

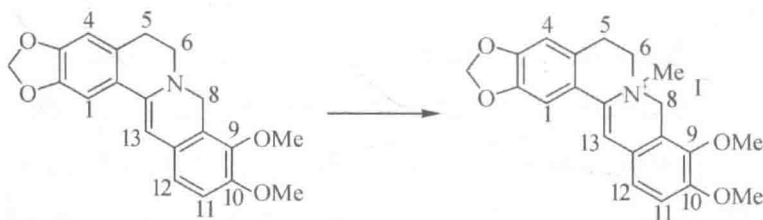
试剂 精制小檗碱 (研细), 硼氢化钠, 甲醇, 乙醇, 碳酸钾, 沸石, 冰, 硅胶板, 点样毛细管, 展开剂: CHCl_3 - 氨 - 甲醇 (30:1:8), 改良碘化铋钾。

(2) 实验方法

于 50 mL 三颈烧瓶中, 将 NaBH_4 (0.162 g, 4.042 mmol) 溶解于 5% 的 NaOH 溶液 (2.8 mL) 后, 滴加入含小檗碱 (2 g, 5.4 mmol) 与碳酸钾 (2 g, 16.2 mmol) 的甲醇 (68 mL) 溶液中, 室温搅拌 1 h; 反应完毕, 用硅胶薄层色谱法 (见 18 页) 检测反应液, 确认反应进行完全。离心收集析出的黄绿色固体, 黄绿色固体经用 30% 乙醇 (11 mL) 与 80% 乙醇 (11 mL) 洗涤后, 用无水乙醇重结晶得到黄色粉末二氢小檗碱 (1.34 g, 74%)。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物。

5. 7-甲基二氢小檗碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平, 称量纸, 角勺, 研钵, 10 mL 量筒, 50 mL 三口圆底烧瓶, 回流冷凝管, 空心塞 2 个, 磁力加热搅拌器, 离心机, 离心管 2 个, 不锈钢药勺 (从离心管取出样品), 20 cm 表面皿 1 个, 广范 pH 试纸, 干燥箱, 薄层展开缸, 紫外分析仪, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

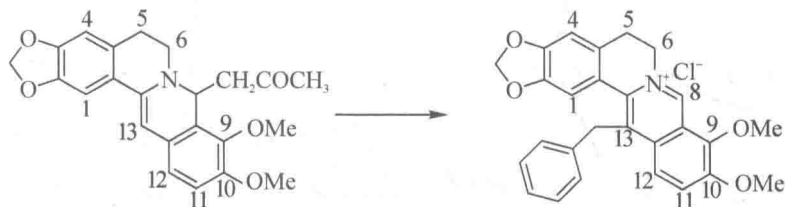
试剂 精制二氢小檗碱 (研细), 碘甲烷, 沸石, 硅胶板, 点样毛细管, 展开剂: CHCl_3 - 氨 - 甲醇 (30:1:8), 改良碘化铋钾。

(2) 实验方法

在装有滴液漏斗、磁力搅拌器和回流冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中, 加入氢化好的二氢小檗碱粉末 0.6 g, 加入蒸馏水 6 mL, 取碘甲烷 1.2 mL, 少量多次滴加到二氢小檗碱中, 滴加时间为 1.5 h, 70℃ 恒温搅拌 6~7 h。反应完毕, 用硅胶薄层色谱法 (见 18 页) 检测反应液, 确认反应进行完全。反应过程溶液始终是淡黄色浑浊溶液, 用减压蒸馏的方法把水及未反应完全的碘甲烷除去, 在减压蒸馏过程中淡黄色浑浊溶液变成澄明淡黄色溶液, 将产物趁热倒出, 晾干即得成品。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物。

6. 13-苄基小檗碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平, 称量纸, 角勺, 研钵, 10 mL 量筒, 50 mL 三口圆底烧瓶, 回流冷凝管, 空心塞 2 个, 磁力加热搅拌器, 离心机, 离心管 2 个, 不锈钢药勺 (从离心管取出样品), 20 cm 表面皿 1 个, 硅胶柱, 广范 pH 试纸, 干燥箱, 薄层展开缸, 紫外分析仪, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

试剂 精制 8-丙酮基二氢小檗碱 (研细), 甲醇, 溴化钠, 氯苄, 沸石, 硅胶板, 点样毛细管, 展开剂: CHCl_3 - 氨 - 甲醇 (30:1:8), 改良碘化铋钾。

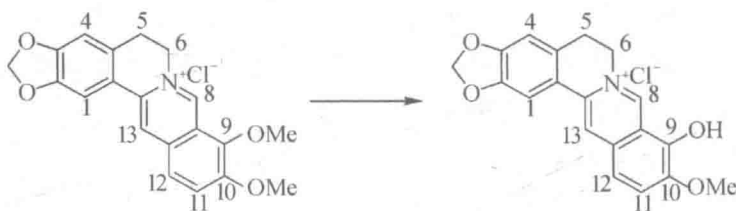
(2) 实验方法

在装有磁力搅拌器和回流冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中, 将 0.50 g 8-丙酮基二

氢小檗碱用 20 mL 甲醇溶解, 加入 1.50 g 溴化钠, 0.30 mL 氯苄于 64℃ 搅拌下反应 6 h, 反应完毕, 用硅胶薄层色谱法 (见 18 页) 检测反应液, 确认反应进行完全。离心, 减压蒸馏, 硅胶柱纯化 (氯仿: 甲醇 = 9:1) 得黄色颗粒状固体 13-苄基小檗碱。¹HNMR (300MHz, DMSO) δ : 1.13 (s, 2H, CH₂), 2.17 (s, 2H, CH₂), 2.63 (d, J=6.741, 2H, CH₂), 3.78 (d, J=2.133, 3H, CH₃), 3.84 (s, 3H, CH₃), 3.92 (s, 2H, CH₂), 6.07 (d, J=8.436, 1H, 苯环 CH), 6.86 (d, J=1.936, 1H, CH 苯环), 6.99 (s, 1H, CH 苯环), 7.06 (d, J=4.312, 2H, CH 苯环), 7.24 (d, J=6.334, 2H, CH 苯环), 7.69 (dd, J=2.069, 4.51, 1H, CH 苯环), 9.78 (s, 1H, 吡啶 H); IR (KBr) ν : 1254, 1046, 2853, 3067, 699, 1120, 3082, 730, 1429, 2926; MS m/z : 426.3。

测定熔点, 红外光谱和质谱鉴定产物。

7. 小檗红碱的制备



(1) 仪器与试剂

仪器 电子天平, 称量纸, 角勺, 研钵, 100 mL 量筒, 100 mL 三口圆底烧瓶, 回流冷凝管, 空心塞 2 个, 磁力加热搅拌器, 离心机, 离心管 2 个, 不锈钢药勺 (从离心管取出样品), 20 cm 表面皿 1 个, 硅胶柱, 广范 pH 试纸, 干燥箱, 薄层展开缸, 紫外分析仪, 熔点仪, 熔点管, 长玻璃管。

试剂 精制小檗碱 (研细), 甲苯, 无水 AlCl₃, 沸石, 硅胶板, 点样毛细管, 展开剂: CHCl₃ - 氨 - 甲醇 (30:1:8), 改良碘化铋钾。

(2) 实验方法

将 1.0 g 精制小檗碱 (研细) 放入 100 mL 三颈烧瓶中, 用 40 mL 甲苯溶解, 再加入 1.4 g 无水 AlCl₃, 于 110℃ 加热回流反应 9 h, 反应完毕, 用硅胶薄层色谱法 (见 18 页) 检测反应液, 确认反应进行完全。抽滤, 干燥, 硅胶柱 (氯仿: 甲醇 = 9:1) 纯化, 酒红色固体小檗红碱。¹HNMR (300MHz, DMSO) δ : 1.13 (s, 2H,