

迭裂黄堇生物碱的研究

王恒山 杨海荣

(中国科学院西北高原生物研究所 西宁 810001)

摘要 从藏药迭裂黄堇的根中分得 5 个生物碱,经光谱分析和化学方法鉴定为四氢紫堇萨明(I)、四氢黄连碱(II)、紫堇球茎碱(III)、紫堇萨明(IV)和黄连碱(V)。

关键词 迭裂黄堇,生物碱

迭裂黄堇(*Corydalis dasypterm Maxim*)是著名藏药,藏医书中称“格周丝哇”,有清热解毒、舒肝利胆之功效,用于治疗热性病、黄疸型肝炎和肉食中毒等^[1]。其化学研究尚不见报道。我们从中得到 5 个生物碱。经光谱及化学反应鉴定,其中两个属四氢原小檗碱类型,分别为四氢紫堇萨明(I)和四氢黄连碱(II);一个属阿朴芬类型,是紫堇球茎碱(III)两个属原小檗碱类型,分别为紫堇萨明(IV)和黄连碱(V)。

1 实验部分

1.1 实验仪器和材料

熔点用 kofler 熔点仪测定,未校正。红外光谱用日本岛津公司 IR-450 型仪测定。核磁共振谱用 Varian 公司 FT-80A 型仪测定。质谱用 vg 公司 ZRB-HS 型仪测定。紫外光谱用 PE 公司 UV-Vis 型仪测定。实验样品采自青海省大坂山,由本所周立华研究员鉴定。

1.2 提取分离

迭裂黄堇根粉 1 kg 用 95%乙醇在 65℃中提取 8 次,回收乙醇得到 183 g 浸膏。浸膏用 200 ml 2%硫酸溶解,以石油醚洗涤之后用氯仿萃取得 A 部分粗碱。母液用浓氨水调至 11pH,以氯仿萃取得 B 部分粗碱。经硅胶柱层析和制备薄层,分别从 A 部分得到生物碱(I)132 mg 和(II)109 mg,从 B 部分得到(III)520 mg、(IV)28.5 mg 和(V)19.5 mg。

1.3 结构鉴定

1.3.1 生物碱 无色针晶,mp 145~150℃(分解);IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}):2775 和 2725(Bohlmann 带),1480,1456,1383,1259,1239,1218,1037,948,920,867,803;UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm):237,288;¹HNMR(CDCl₃,TMS) δ (ppm):6.65(3H,s),6.55(1H,s),6.2 和 5.87(各 2H,s,2×OCH₂O),4.15,4.0,3.55,3.55(2H,ABq,J=15 Hz,C₈-H);¹³CNMR(CDCl₃) δ (ppm):146.5(C₃),145.8(C₂),144.9(C₉),143.2(C₁₀),136.1(C_{12a}),129.5(C_{4a}),129.8(C_{14a}),121.4(C₁₂),116.9(C_{8a}),109.3(C₄),106.9(C₁₁),105.7(C₁),100.8(C₂,C₃-OCH₂O),100.1(C₉,C₁₀-OCH₂O),63.2(C₁₄),54.5(C₈),51.6(C₅),38.5(C₁₃),22.4(C₅),18.1(cis C₁₃-Me)。上述数据与文献^[2,3,4]报道的四氢紫堇萨明相符。

1. 3. 2 生物碱 I 无色棱状晶体, mp 195~198°C (分解); IR ν_{\max}^{DR} (cm⁻¹): 2865, 2795 和 2745 (Bohlmann 带), 1645, 1595, 1500, 1482, 1450, 1348, 1335, 1318, 1260, 1240, 1220, 1120, 1030, 1010, 975, 945, 931, 908, 867, 859, 800, 759, 750, 528, 460; ¹HNMR (CDC1₃ TMS) δ (ppm): 6. 69 (1H, s), 6. 63 (2H, s), 6. 57 (1H, s) 5. 9 和 5. 93 (各 2H, s, 2 \times OCH₂O), 4. 2, 4. 0, 3. 63, 3. 45 (2H, ABq, J=15 Hz, C₈-H₂), 3. 7~2. 6 (6H, m, CH₂-CH₂). 上述数据与文献^[4,5,6]报道的四氢黄连碱相符。

1. 3. 3 生物碱 III 白色絮状结晶, mp 153~155°C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 220, 269, 309; IR ν_{\max}^{KB} (cm⁻¹): 3400, 2930, 2815, 1630, 1585, 1445, 1375, 1295, 1235, 1203, 1163, 1113, 1053, 1035, 995, 923, 890, 690; ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 6. 63 (1H, s, C₁-H), 6. 61, 6. 70, 6. 75, 6. 85 (2H, ABq, J=8 Hz, C₈-H, C₉-H), 3. 78 (6H, s, 2 \times OCH₃), 2. 59 (3H, s, N-CH₃), 1. 9~3. 14 (6H, m) 3. 15 (1H, s, C_{6a}-H); ¹³CNMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 149. 8 (C₂, C₁₀), 146. 1 (C₁₁), 144. 2, (C₁), 111. 7 和 111. 5 (C₃ 和 C₉), 118 (C₈), 129. 8 (C_{7a}), 127 和 126. 8 (C_{3a} 和 C_{11a}), 122. 8 和 122 (C_{11a} 和 C_{11b}), 63 (C_{6a}), 56. 7 和 56. 5 (C₂-OCH₃ 和 C₁₀-OCH₃), 53 (C₅), 43 (N-CH₃), 35 (C₇), 28 (C₄); EI-MS m/z (%): 327 (M⁺, 100), 328 (21), 326 (38), 312 (85), 310 (50), 296 (22), 284 (25), 266 (18), 253 (8), 252 (10), 251 (6), 223 (10), 192 (12), 148 (15)。上述数据与文献^[7,8]报道的紫堇球茎碱相符。

1. 3. 4 生物碱 IV 黄色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 222, 240, 268, 337, 348, 450, $\lambda_{\min}^{\text{MeOH}}$ (nm): 252, 306, 393; ¹HNMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 9. 81 (1H, s), 7. 93 (2H, s), 7. 36 (1H, s), 7. 03 (1H, s), 6. 46 (4H, s, 2 \times OCH₂O), 4. 7 (2H, br, C₈-H₂), 2. 86 (3H, s, C₁₃-CH₃); ¹³CNMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 148. 8 (C₃), 147 (C₂), 146 (C₉), 144 (C₁₀), 142 (C₈), 135 (C₁₄), 133 (C_{8a}), 132. 5 (C_{12a}), 130 (C₁₃), 121 (C_{1a}), 120. 5 (C_{11a}), 118. 5 (C₁₂), 111 (C₁₁), 110. 8 (C₁), 108 (C₁), 101. 8 (2 \times OCH₂O), 56 (C₆), 27. 5 (C₆), 18 (C₁₃-CH₃)。此碱的四氢化产物, 经薄层层析鉴定, 与四氢紫堇萨明相同。

1. 3. 5 生物碱 V 黄色粉末, 将 19. 5 mg 的 (V) 溶于甲醇, 加入 1. 5 g 的 NaBH₄, 待反应完毕用石油醚萃取, 蒸去石油醚得 7 mg (V) 的四氢化产物, 其 IR 与四氢黄连碱完全相同。

参 考 文 献

- 1 罗达尚等. 中草药. 1984, 15(6), 33
- 2 H. G. Kiryakov *et al.* *Planta Med.* 1982, 44(3): 168~170
- 3 野中源一郎等. (日)药学杂志. 1973, 93(1): 87~93
- 4 龚运准. 天然有机化合物¹³C核磁共振化学位移. 云南科技出版社, 1986
- 5 谷千秋等. (日)药学杂志. 1977, 97(1): 93~102
- 6 谷千秋等. (日)药学杂志. 1974, 94, 844~851
- 7 辛文芬等. 中草药. 1981, 12(5): 1~3
- 8 Tetsuji Kametani *et al.* *Phytochemistry.* 1976, 15: 2017

THE ALKALOIDS OF CORYDALIS DASYPTERM MAXIM

Wang Hengshan, Yang Hairong

(Northwest plateau Institute of Biology, Academia Sinica, Xining 810001)

Abstract Five alkaloids were isolated from the root of *Corydalis dasypterm* Maxim. They were identified as tetrahydrocorysamine, tetrahydrocoptisine, corytuberine, corysamine, coptisine on the basis of spectral data and chemical reaction.

Key words *Corydalis dasypterm* Maxim, Alkaloids

www.cnki.net