

水如意化学成分的研究

罗士德 吴少波

(中国科学院昆明植物研究所)

罂粟科紫堇属植物水如意(*Corydalis taliensis* Fr.)别名金钩如意草,五味草,云南民间药用全草,对风湿骨痛,牙痛及肝炎,肠炎,结膜炎等症有一定疗效。这个植物的化学研究尚无报道。我们从中得到九个结晶,经光谱及物理、化学常数的测定,鉴定其中七个生物碱分别为乙酰紫堇灵(acetyl corynoline)I,消旋紫堇灵(±)corynoline II,必枯枯灵bicuculine III,左旋紫堇灵(-)corynoline IV,紫堇文碱corycavine V,原阿片碱protopine VI以及刻叶紫堇胺盐酸盐corydamine hydrochloride VII。此外尚有较多量的廿九碳醇-(10)nonacosanol-(10)VIII和硝酸钾IX。

紫堇灵碱是外消旋化合物已经证实,有人曾得到一个右旋的异构体⁽¹⁾。我们得到的碱IV,其薄层层析Rf值、紫外光谱红外光谱、核磁共振谱和质谱均与紫堇灵一致,但游离碱的比旋度为-141°,从而推定碱IV是左旋紫堇灵,系首次从植物中得到。

实验部分

文中报道的熔点由显微熔点测定仪测定,未经校正。红外光谱用IR-450型仪,核磁共振谱用WH-90型仪测定,TMS为内标。

原料干粉用乙醇提取,提取液浓缩放置,析出白色沉淀,滤出为组分A;溶液蒸干,用生物碱酸溶碱沉常法得乙醚组分B和氯仿组分C。

(一) 组分B的分离鉴定

组分B以1:70量中性氧化铝柱层析,氯仿洗脱。依次得到碱I、II、III,碱II的母液蒸干,经硅胶柱层析纯化,乙醚洗脱,得无色粘稠状物。此化合物溶于丙酮后,制成盐酸盐,在无水乙醇中得到淡黄色针状盐酸盐结晶。盐酸盐溶于水中加氨水至pH 10得到白色粉末状生物碱IV。

乙酰紫堇灵I 无色粒状结晶,熔点157~159°C(甲醇), $[\alpha]_D^{24} 0^\circ$ 。元素分析 $C_{23}H_{23}O_6N$,计算值,%C 67.48,H 5.62,N 3.42;实测值,%C 67.37,H 5.93,N 3.26。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}\text{nm}$ 244, 290, 红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ 2900, 1735, 1600, 1500, 1485, 1377, 1342, 1230, 1035, 938, 880, 800。核磁共振谱δ值(CDCl_3) 1.27(3 H, S, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 1.86(3 H, S, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 2.47(3 H, S, $\text{CH}_3\text{N}<$), 2.92(2 H, q, Ar— $\text{CH}_2-\text{CH}=$), 3.51(1 H, S, == $\text{CH}-\text{N}=$), 3.53、3.89(2 H, ABq, J=16 Hz, Ar— $\text{CH}_2-\text{H}=$), 5.21(1 H, t, J=7 Hz, ACO— $\text{CH}=$), 5.91(4 H, S, — $\text{OCH}_2\text{O}-\text{X}_2$), 6.52, 6.87(各1 H, S, 芳质子), 6.63~7.03(2 H, ABQ, J=8 Hz, 芳质子)。质谱m/e 409(M^+), 349(基峰), 334, 318, 202, 190, 176, 163, 77, 43。以上数据与文献报道⁽²⁾一致。

紫堇灵II 无色棱柱状结晶,熔点222~223°C(甲醇), $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ 。元素分析 $C_{21}H_{21}O_5N$,

本文于1981年10月13日收到。

计算值, % C 68.66, H 5.72, N 3.81; 实测值, % C 68.84, H 5.74, N 3.85。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm 238, 289。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 3240, 1600, 1500, 1375, 1350, 1275, 1230, 1058, 930, 800。核磁共振谱 δ 值 1.14(3 H, S, CH₃C≡), 2.21(3 H, S, CH₃—N=), 3.14、3.29(各 1 H, d, J=3 Hz, Ar—CH₂—C≡), 3.14(1 H, S, Ar—CH—N=), 3.45、4.06(2 H, ABq, J=15 Hz, Ar—CH₂—N=), 3.98(1 H, bS, —OCH—CH₂—), 5.95(4 H, S, —OCH₂O—X₂), 6.64(2 H, S, 芳质子), 6.73—6.96(2 H, ABq, J=8 Hz, 芳质子)。质谱 m/e 367(M⁺), 349(基峰), 318, 202, 190, 176, 162, 42。与文献一致^(2,3)。

必枯枯灵 III 淡黄色结晶, 熔点 199~200°C(甲醇)。 $[\alpha]_D^{24} +126$ (CHCl₃)。元素分析 C₂₀H₁₇O₆N, 计算值(%)C 65.40, H 4.63, N 3.81; 实测值(%)C 65.57, H 4.45, N 3.55。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm(log ϵ) 2.40(3.99), 298 (3.86), 321(3.79)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 2900, 1745, 1615, 1500, 1475, 1240, 870, 785⁽⁴⁾。核磁共振谱 δ 值 2.56(3 H, S, CH₃—N=), 4.04, 5.56(各 1 H, d, J=4 Hz, $=\text{N}\rangle\text{CH}-\text{CH}\langle\text{O}-$), 5.93, 6.16(各 2 H, S, —OCH₂O—X₂), 6.47, 6.58(各 1 H, S, 芳质子), 6.19, 6.91(各 1 H, ABq, J=8 Hz, 芳质子)。质谱 m/e 367(M⁺), 366, 190(基峰), 91, 77, 65, 42。

左旋紫堇灵 IV 白色无定形粉末, 盐酸盐为淡黄色针状结晶, 熔点 213~216°C(分解)。游离碱 $[\alpha]_D^{25} -141$ (C 1.0, 甲醇)。盐酸盐 $[\alpha]_D^{16} -85$ (C 1.0, 甲醇)。元素分析 C₂₁H₂₁O₅N·HCl, 计算值, % C 62.45, H 5.20, N 3.47; 实测值, % C 61.24, H 5.83, N 3.30。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm 238, 289。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 3350, 1620, 1500, 1390, 1235, 1100, 1030, 930, 850。核磁共振谱 δ 值 1.15(3 H, S, CH₃C≡), 2.22(3 H, S, CH₃—N=), 3.14、3.30(各 1 H, d, J=3 Hz, ArCH₂—CH=), 3.14(1 H, S, Ar—CH—N=), 3.46、4.07(2 H, ABq, J=15 Hz, Ar—CH₂—N=), 3.98(1 H, bS, —OCHCH₂—), 5.95(4 H, S, —OCH₂O—X₂), 6.65(2 H, S, 芳质子), 6.74~6.98(2 H, ABQ, J=8 Hz, 芳质子)。质谱 m/e 367(M⁺), 349(基峰), 318, 202, 190, 176, 162, 42。

碱 IV 与碱 II 红外光谱完全重合。

(二) 组分 C 的分离鉴定

用氯仿溶解, 过滤。滤液以 1:70 中性氧化铝柱层析, 洗脱剂 氯仿、氯仿—甲醇 5%, 逐渐增加极性。分别得到碱 V、VI 和 VII。上述氯仿不溶物用甲醇溶解后以硅胶柱层析, 甲醇洗脱, 又得部分碱 VII。

紫堇文碱 V 无色棱状结晶, 熔点 221~222°C(甲醇)。C₂₁H₂₁O₅N。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm 244, 289。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 2860, 1665, 1615, 1500, 1480, 1362, 1232, 1046, 938, 860, 750。核磁共振谱 δ 值 1.35(3 H, d, CH₃—CH=), 1.82(3 H, S, CH₃—N=), 2.28~3.47(4 H, m, —CH₂—CH₂—), 3.49、3.84(2 H, ABq, J=14 Hz, Ar—CH₂—N=), 4.24(1 H, q, J=7 Hz, CH₃—CH=), 5.94(4 H, S, —OCH₂O—X₂), 6.66, 6.98(各 1 H, S, 芳质子), 6.80、6.82(2 H, ABq, J=7 Hz, 芳质子)。与文献一致⁽²⁾。

原阿片碱 VI 白色半球状结晶, 熔点 202~204°C(丙酮)。C₂₀H₁₉O₅N。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm 244, 291。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 2880, 1672, 1612, 1490, 1370, 1260, 1033, 935, 795。核磁共振谱 δ 值: 1.92(3 H, S, CH₃—N=), 2.53(2 H, m, =N—CH₂—C≡),

2.89(2 H, m, Ar—CH₂—C≡), 3.57(2 H, S, Ar—CH₂—N=), 3.78(2 H, S, —CO—CH₂—Ar), 5.92(2 H, S, —OCH₂O—), 5.95(2 H, S, —OCH₂O—), 6.64—6.90(4 H, 芳质子)。与标准品混熔不下降。

刻叶紫堇胺盐酸盐VII 棕色微针状结晶, 熔点234~238°C(分解)。元素分析 C₂₀H₁₉O₄N₂Cl 计算值, %C 62.09, H 4.92, N 7.24; 实测值% C 61.17, H 5.03, N 6.34。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm(log_e) 244(4.48), 310 (4.14), 380 (3.56)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 3420, 2900, 2750, 2440, 1620, 1580, 1500, 1375, 1280, 1100, 1045, 925, 872。核磁共振谱δ值(在重水中测得)2.58(3 H, S, CH₃N=), 2.84—3.16(4 H, m, —CH₂—CH₂—), 6.10、6.33(各2 H, S, —OCH₂O—X₂), 6.62, 6.99(各1 H, S, 芳质子), 7.35, 7.50(各1 H, ABq, J=9 Hz, 芳质子), 7.48(1 H, S, Ar—CH=C<), 9.12(1 H, S, —CH=N—)。质谱 m/e 350(M-HCl)⁺, 306(基峰), (M-C₂H₅NCl)⁺, 278, 248, 190, 44(C₂H₆N)⁺。与文献报道一致⁽⁵⁾。

(三) 组分A的分离鉴定

组分A用石油醚溶解。可溶物在甲醇中反复重结晶, 得到结晶VIII。不溶物在稀乙醇中结晶得到成分IX。

廿九碳醇(10)VIII 白色片状结晶, 熔点82~83°C。元素分析 C₂₉H₆₀O 计算值, % C 82.08, H 14.15; 实测值, % C 81.29, H 13.97。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ nm 3350, 2900, 1470, 1130, 720。质谱 m/e 406(M-18)⁺, 297(基峰)[C₁₉H₃₉CH(OH)]⁺, 157[C₉H₁₉CH(OH)]⁺, 139(C₉H₁₉-C)⁺, 125(C₉H₁₇)⁺, 101, 97, 85, 83, 71, 69, 57, 55, 43, 41。以上数据与文献报道相同⁽⁶⁾。质谱的基峰297和强峰157进一步证实羟基在碳10位上。

硝酸钾IX 无色针晶。从红外光谱, 化学反应, NO₃⁻定性以及焰色反应等证实为硝酸钾。

关键词 堇粟科, 紫堇属; 水如意; 乙酰紫堇灵; 消旋紫堇灵; 必枯枯灵; 紫堇文碱; 原阿片碱; 刻叶紫堇胺盐酸盐; 廿九碳醇(10); 左旋紫堇灵。

参 考 文 献

- Iwasa K, et al: (+) Corynoline 11-O-sulfate from *Corydalis incisa*. *Phytochemistry* 18:1725, 1979
- Nonaka G, et al: Alkaloids of *Corydalis incisa* Pers. I. On the Nonphenolic tertiary bases. *YAKU-GAKU ZASSHI* 93:87, 1973
- Takao N, et al: Über die Kristall-, Molekülstruktur und die absolute Konfiguration des (+)-14-epicorynolin-Bromacetats. *Tetrahedron* 35:1099, 1979
- Jiri Holubek, et al: *Spectral data and physical constants of alkaloids*. 1st edition: 1:31, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1965
- Nonaka G, et al: Alkaloids of *Corydalis incisa* Pers. The structures of corydamine hydrochloride and N-formyl corydamine. *Chem. Pharm. Bull.* 21:1410, 1973
- Harris G, et al: *Dictionary of Organic Compounds*. 4th edition 3:1509, Eyre & Spottiswoode. Publishers. LTD E. & F. Spon LTD, London, 1965

STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF *CORYDALIS TALIENSIS* FR

LUO Shi-de and WU Shao-bo

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

Corydalis taliensis Fr., a Chinese herb, has beneficial effect in treatment of pain and decrease swelling. Nine crystalline compounds have been isolated from this plant. On the basis of spectroscopic analyses (UV, IR, MS, NMR) and physico-chemical constants, seven alkaloids have been identified as acetylcorynoline(I), corynoline(II), bicuculine(III), (-)corynoline(IV), corycavine(V), protopine(VI) and corydamine hydrochloride(VII). The other two have been identified as nonacosanol-(10) (VIII) and potassium nitrate(IX). Compound IV is a new alkaloid.

Key words *Papaveraceae*, *Corydalis taliensis* Fr., Acetylcorynoline; (±) Corynoline, Bicuculine, Corycavine, Protopine, Corydamine hydrochloride, Nonacosanol (10), (-) Corynoline.