

# 小黄紫堇的化学成分研究

徐海波<sup>1\*</sup>, 张晓维<sup>1</sup>, 孙超<sup>1</sup>, 梁俊清<sup>2</sup>, 吕子明<sup>2#</sup> (1. 承德医学院附属医院, 河北承德 067000; 2. 北京以岭药业有限公司, 北京 100027)

中图分类号 R284.1; R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)35-3321-02  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.35.18

**摘要** 目的: 研究小黄紫堇的化学成分。方法: 采用大孔吸附树脂、硅胶、Sephadex LH-20 凝胶等色谱分离手段对小黄紫堇 95% 乙醇提取物进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果: 共分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为咖诺定(1)、原阿片碱(2)、 $\alpha$ -别隐品碱(3)、延胡索单酚碱(4)、毕扣扣林(5)、芦丁(6)、 $\beta$ -谷甾醇(7)、 $\beta$ -胡萝卜苷(8)。化合物 1~8 均为首次从该植物中分离得到。结论: 该试验结果可为小黄紫堇的进一步研究提供依据。

**关键词** 小黄紫堇; 化学成分; 结构鉴定; 生物碱

## Chemical Constituents from *Corydalis raddeana*

XU Hai-bo<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-wei<sup>1</sup>, SUN Chao<sup>1</sup>, LIANG Jun-qing<sup>2</sup>, Lü Zi-ming<sup>2</sup> (1. The Affiliated Hospital of Chengde Medical College, Hebei Chengde 067000, China; 2. Beijing Yiling Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 100027, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To investigate the chemical constituents of *Corydalis raddeana*. METHODS: The compounds were isolated by macroporous adsorption resin, silica gel and Sephadex LH-20 column chromatographic methods. Their chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. RESULTS: 8 compounds were isolated and identified as: capnoidine (1), protopine (2),  $\alpha$ -allocryptopine (3), kikemanine (4), bicuculline (5), rutin (6),  $\beta$ -sitosterol (7),  $\beta$ -daucosterol (8), respectively. Compounds 1-8 were isolated from this plant for the first time. CONCLUSIONS: The results of trial can provide reference for further study of *C. raddeana*.

**KEY WORDS** *Corydalis raddeana*; Chemical constituents; Structure identification; Alkaloids

小黄紫堇(*Corydalis raddeana* Regel) 是罂粟科(Papaveraceae)紫堇属(*Corydalis*)植物。该属植物在全世界约有 400 余种, 广泛分布于北温带地区。我国约有 300 种, 全国各地皆有分布<sup>[1-2]</sup>, 但大部分产自南部, 资源丰富。迄今为止, 未见有关小黄紫堇化学成分和生物活性的研究报道。为了从植物中寻找新的生物活性物质, 充分开发利用我国丰富的植物资源, 笔者对小黄紫堇全草进行了化学成分研究, 从其 95% 乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为咖诺定(1)、原阿片碱(2)、 $\alpha$ -别隐品碱(3)、延胡索单酚碱(4)、毕扣扣林(5)、芦丁(6)、 $\beta$ -谷甾醇(7)、 $\beta$ -胡萝卜苷(8), 皆为首次从该植物中分离得到。

## 1 材料

### 1.1 仪器

显微熔点测定仪(温度未校正, 日本 Yanaco 公司); VGZAB-2F 型质谱(MS)仪(英国 VG 公司); Inova-600 型核磁共振光谱(NMR)仪(美国 Varian 公司)。

### 1.2 试剂

凝胶 Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); 薄层色谱(TLC)用硅胶 GF<sub>254</sub>, 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); D101 型大孔吸附树脂(沧州宝恩化工有限公司); 所有试剂均为分析纯。

\* 主管护师。研究方向: 天然药物化学。电话: 0314-2279281。  
E-mail: xudaifu74109@163.com

# 通信作者: 工程师, 博士。研究方向: 药物化学。电话: 010-59705134。E-mail: aabben@163.com

## 1.3 药材

小黄紫堇采于河北承德市, 由以岭医药集团田清存高级工程师鉴定为小黄紫堇 *C. raddeana* Regel 的全草, 标本存放在以岭医药集团标本室(标本号: ID-5479)。

## 2 提取与分离

取小黄紫堇全草 2 kg, 磨成粗粉, 用体积分数为 95% 的乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液合并, 减压蒸除乙醇, 干燥得浸膏(210 g)。将此浸膏分散在水中, 依次分别用石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取 3 次。氯仿部分浓缩, 得浸膏 A(30 g)。A 经过反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 再重结晶, 得到化合物 1(7 mg)、2(6 mg)、3(9 mg)、4(13 mg)、5(9 mg)、7(18 mg)。水饱和正丁醇部分浓缩, 得浸膏 B(50 g)。B 经过大孔吸附树脂色谱、反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得到化合物 6(30 mg)、8(46 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色方晶。Dragendorff 反应呈阳性。电子轰击质谱(EI-MS) $m/z$ : 608[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) $\delta$ : 4.03(1H, d,  $J=4.1$  Hz, H-1), 2.54(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.40~3.06(4H, m, H-3, H-4), 6.42(1H, s, H-5), 6.42(1H, s, H-8), 5.62(1H, d,  $J=4.1$  Hz, H-9), 7.12(1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-2'), 6.94(3H, d,  $J=8.3$  Hz, H-3'), 5.86(2H, s, 6, 7—OCH<sub>2</sub>O—), 6.12(2H, s, 4', 5'—OCH<sub>2</sub>O—)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) $\delta$ : 66.6(C-1), 45.5(N-CH<sub>3</sub>), 51.9(C-3), 29.6(C-4), 108.6(C-5), 125.7(C-5a), 146.8(C-6), 146.5(C-7), 107.9(C-8), 130.5(C-8a), 88.3(C-9),

141.2(C-1'), 116.3(C-2'), 113.4(C-3'), 149.3(C-4'), 144.5(C-5'), 111.4(C-6'), 160.1(C=O), 101.4(6,7—OCH<sub>2</sub>O—), 103.4(4',5'—OCH<sub>2</sub>O—)。从<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、异核多量子关系(HMQC)和多键碳氢关系(HMBC)分析,并与文献<sup>[3-4]</sup>对照,确认该化合物为咖诺定。

化合物2:淡黄色粉末。Dragendorff反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 353[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)δ: 6.91(1H, s, H-1), 6.68(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-12), 6.67(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-11), 6.63(1H, s, H-4), 5.96(2H, s, —OCH<sub>2</sub>O—), 5.94(2H, s, —OCH<sub>2</sub>O—), 2.11(4H, br s), 3.72(4H, br s), 1.95(3H, s, N-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)δ: 194.2(C-14), 148.1(C-3), 146.5(C-2), 146.1(C-9), 145.8(C-10), 136.2(C-4a), 132.8(C-14a), 128.9(C-12a), 125.1(C-12), 117.9(C-8a), 110.5(C-4), 108.2(C-1), 106.8(C-11), 101.3(2,3—OCH<sub>2</sub>O—), 100.9(9,10—OCH<sub>2</sub>O—), 57.8(C-6), 50.9(C-8), 46.5(C-13), 41.5(N-CH<sub>3</sub>), 31.8(C-5)。上述EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献<sup>[5-6]</sup>对照基本一致,故确认该化合物为原阿片碱。

化合物3:白色粉末。Dragendorff反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 386[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)δ: 1.87(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 3.88, 3.87, 3.78(12H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 7.04(1H, s, H-1), 6.67(1H, s, H-4), 6.92(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-11), 6.83(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-12)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)δ: 113.1(C-1), 147.0(C-2), 149.1(C-3), 112.5(C-4), 134.2(C-4a), 32.2(C-5), 57.3(C-6), 41.2(—NCH<sub>3</sub>), 49.7(C-8), 128.4(C-8a), 151.7(C-9), 60.6(9-OCH<sub>3</sub>), 147.1(C-10), 55.4(10-OCH<sub>3</sub>), 110.5(C-11), 127.4(C-12), 129.0(C-12a), 45.7(C-13), 131.1(C-14a)。上述EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献<sup>[7]</sup>对照基本一致,故确认该化合物为α-别隐品碱。

化合物4:淡黄色柱状结晶(氯仿-甲醇), mp 189~190℃。Dragendorff反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 341[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)δ: 6.69(1H, s, H-4), 6.72(1H, s, H-4), 6.80(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-11), 6.88(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-12), 5.60(1H, s, —OH), 3.86(6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 3.90(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.67(2H, m), 2.87(1H, m), 3.21(3H, m), 3.54(2H, m), 4.26(1H, m)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)δ: 107.9(C-1), 145.3(C-2), 150.5(C-3), 110.8(C-4), 127.5(C-4a), 28.9(C-5), 51.6(C-6), 53.8(C-8), 128.6(C-8a), 144.1(C-9), 145.2(C-10), 114.3(C-11), 123.9(C-12), 127.7(C-12a), 36.4(C-13), 59.5(C-13a), 129.3(C-1a)。上述EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献<sup>[7]</sup>对照基本一致,故确认该化合物为延胡索单酚碱。

化合物5:棱晶(氯仿-甲醇), mp 181~183℃。Dragendorff反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 367[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)δ: 6.92(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-11), 6.58(1H, s, H-5), 6.49(1H, s, H-8), 6.21(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-10), 6.17(2H, s, 12, 13—OCH<sub>2</sub>O—), 5.95(2H, s, 6, 7—OCH<sub>2</sub>O—), 5.20(1H, d, *J*=4.5 Hz, H-9), 4.05(1H, d, *J*=4.5 Hz, H-1), 2.57(3H, s, —NCH<sub>3</sub>), 2.86(2H, m, 4—CH<sub>2</sub>—), 2.25(2H, m, 3—CH<sub>2</sub>—)。上述EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR数据与文献<sup>[8]</sup>对照基本一致,故确认该化合物为毕扣林。

化合物6:黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)δ: 7.61(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.56(1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.81(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.33(1H, d, *J*=1.5 Hz, H-8), 6.17(1H, d, *J*=

1.5 Hz, H-6), 5.07(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1''), 4.47(1H, d, *J*=1.0 Hz, H-1'''), 3.16-3.80(多H, m), 1.07(3H, d, *J*=6.2 Hz)。 <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)δ: 179.4(C-4), 166.1(C-7), 163.2(C-5), 159.1(C-9), 158.5(C-2), 149.9(C-4'), 145.9(C-3'), 135.7(C-3), 123.5(C-6'), 123.2(C-1'), 117.1(C-5'), 116.1(C-2'), 105.7(C-10), 104.8(C-1''), 102.4(C-4'''), 100.8(C-1'''), 99.8(C-6), 94.8(C-8), 78.1(C-3''), 77.1(C-5''), 75.8(C-2''), 73.8(C-4'''), 72.1(C-2'''), 72.2(C-3'''), 71.5(C-4''), 69.8(C-5'''), 68.7(C-6''), 18.2(C-6''')。上述<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献<sup>[9-11]</sup>对照基本一致,故确认该化合物为芦丁。

化合物7:白色片状结晶。Liebermann-Burchard反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 414[M]<sup>+</sup>。与β-谷甾醇对照品比较, Co-TLC一致, 熔点不下降, 故确定该化合物为β-谷甾醇。

化合物8:白色粉末。Liebermann-Burchard反应呈阳性, Molish反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 414[M]<sup>+</sup>。与β-胡萝卜素对照品比较, Co-TLC一致, 熔点不下降, 故确认该化合物为β-胡萝卜素。

## 4 讨论

本研究中,笔者通过部位分离、反复柱色谱(硅胶、大孔吸附树脂、Sephadex LH-20凝胶)等手段,从小黄紫堇95%乙醇提取物中分离得到8个化合物,分别鉴定为咖诺定(1)、原阿片碱(2)、α-别隐品碱(3)、延胡索单酚碱(4)、毕扣林(5)、芦丁(6)、β-谷甾醇(7)、β-胡萝卜素(8)。其中,化合物1~5属于异喹啉类生物碱,化合物6属于黄酮类化合物,化合物7和8属于甾体化合物,皆为首次从该植物中分离得到。本试验结果可为小黄紫堇的进一步研究提供依据。

(致谢:感谢中国医学科学院药物研究所仪器分析室代测光谱!)

## 参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社, 1999:334.
- [2] 丁宝章,王遂义. 河南植物志[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1988:16.
- [3] Brochmann-Hanssen E, Leung AY, Richter WJ. Opium alkaloids. 13. Isolation of 16-hydroxythebaine[J]. *J Org Chem*, 1972, 37(12):1 881.
- [4] Gábor B, Daniella JG, Maurice S. The phthalideisoquinoline alkaloids[J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(2):105.
- [5] 许翔泓,王峰涛,余国冀,等. 延胡索中生物碱成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(6):483.
- [6] 唐艳丽,杨爱梅,汪汉卿. 灰绿黄堇生物碱化学成分的研究: I [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(3):195.
- [7] 曾文,张玲,尚立霞. 夏天无化学成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(2):665.
- [8] 黄云,肖艳萍,李娟. 夏天无有效成分的分离和确证[J]. 湖南中医杂志, 2005, 21(4):81.
- [9] 张戈,郭美丽,张汉明,等. 红花的化学成分研究: I [J]. 第二军医大学学报, 2002, 23(1):109.
- [10] Markham KP, Ternal B, Stanley R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids[J]. *Tetrahedron*, 1978, 34:1 389.
- [11] 伏晓,樊建领,巨秦豫. 楮头红化学成分分离与鉴定[J]. 中国药房, 2012, 23(7):638.

(收稿日期:2012-09-25 修回日期:2012-12-24)