

中国延胡索的研究

II. 江苏元胡中的生物碱

赵守训* 徐任生 朱任宏

(中国科学院药物研究所, 上海)

提要 从江苏野生的延胡索 (*Corydalis humosa* Migo) 的块茎中, 分得五种生物碱, 其中三种已鉴定为普鲁托品 (protopine)、左旋四氢黄连碱和毕扣扣灵 (bicuculline); 其他二种为未知成分, 暂命名为苏元胡碱甲和乙。苏元胡碱甲的实验式为 $C_{23}H_{23}O_7N$, 熔点 $205^{\circ}C$; 苏元胡碱乙的实验式为 $C_{18}H_{19}O_6N$, 熔点 $191-192^{\circ}C$ 。

前文^[1]已报导从浙江东阳延胡索 (*Corydalis ambigua* Cham. et Schlech) 中分得前人^[2,3]已分得的延胡索素甲、乙、丙、丑、寅和未鉴定成分延胡索素 x 和 y 七种生物碱。延胡索素丙认为可能是普鲁托品, 延胡索素 x 可能是四氢黄连碱 (tetrahydro-coptisine), 又延胡索素丑的分子式改正为 $C_{20}H_{23}O_4N$ 。现自江苏邳县峁山采得一种野生延胡索, 经栽培观察后, 鉴定为 *Corydalis humosa* Migo。民间医生以其根茎 (简称苏元胡或苏玄胡) 治疗胃痛、腹痛并代浙江延胡索药用^[4]。现从其中共分到五种生物碱: 三种为已知成分, 二种为未知物。第一种已知的生物碱为延胡索素丙, 即普鲁托品, 含量较多 (0.2—0.3%)。现得到此碱的两种结晶体: 一种为无色透明稜晶, 熔点 $207^{\circ}C$, 在浓硫酸中显紫色; 另一种为白色半球状晶体, 熔点 $203^{\circ}C$, 在浓硫酸中初显黄、黄绿色, 继转变为棕紫色。分子式均为 $C_{20}H_{19}O_5N$, 无旋光作用。设分别用氯仿-酒精或丙酮为溶剂, 可使此两种不同晶体互相完全转化。其中一种白色半球状结晶与前分得的延胡索素丙^[1]作混合熔点测定不下降, 其紫外吸收光谱 λ_{max}^{EtOH} ($\log \epsilon$): 291 (3.95) 毫微米, 和红外吸收光谱 ν_{max}^{Nujol} : 1660 厘米⁻¹ (羰基), 均与文献^[5,6]普鲁托品所有的一致。因此, 认为此成分即延胡索素丙, 亦即是普鲁托品。

第二种已知成分为延胡索素丁, 即左旋四氢黄连碱 (*l*-tetrahydro-coptisine), 含量较少 (约 0.04%)。其分子式为 $C_{19}H_{17}O_4N$, 熔点 $205^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{25} - 320^{\circ}$ (氯仿)。与黄鸣龙教授赠送的外消旋四氢黄连碱进行旋光率、紫外和红外吸收光谱比较, 证实除旋光率不同外, 其他均一致。所以认为本品是延胡索素丁, 即左旋四氢黄连碱。又前从浙江东阳延胡索中分得的延胡索素 x ($C_{19}H_{17}O_4N$), 曾指出可能是 tetrahydro-coptisine, 现进行比较, 亦证实为同一物质。

第三种已知生物碱为毕扣扣灵, 其分子式为 $C_{20}H_{17}O_6N$, 熔点 $195^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{25} + 123^{\circ}$ (氯仿)。含有氮甲基和丙酯基各一及次甲二氧基二。盐酸盐熔点 $230-231^{\circ}C$; 苦味酸

本文于1965年6月7日收到。

* 南京药学院教师。

盐熔点 196—197°C。紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 221 (4.44), 297—298 (3.80), 323—325 (3.75) 毫微米。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$: 1750 (α, β 不饱和 γ -内酯), 2780, 928, 720 (次甲二氧基) 厘米⁻¹; $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$: 1758 厘米⁻¹ (α, β 不饱和 γ -内酯) (见图 1)。加氢化铝锂还原后, 分得二醇化合物 $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$, 熔点 151—152°C。其乙酰化合物 $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}$, 熔点 141—141.5°C。这些性质, 除盐酸盐熔点稍低外, 均与毕扣扣灵所有的相同^[7,8]。最后与 O. E. Edwards 教授所送的毕扣扣灵样品作混合熔点测定, 亦不下降, 薄层层析所得 R_f 值亦同, 故认为是同一物质。

毕扣扣灵具有异常强烈的惊厥作用, 其强度和经典惊厥剂相比, 仅次于土的宁, 而强于印防己毒素和五甲烯四氮唑, 且具有发作快而持续时间短的特点, 可能用于癫痫的诊断药^[9]。

在进行各种延胡索生物碱的紫外吸收光谱观察时, 发现前从浙江东阳延胡索中分得的延胡索素丑, 其紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 285 (3.80) 毫微米; $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 255 (2.90) 毫微米, 与文献^[10]所载苄基四氢异喹啉 (benzyl-tetrahydro-isoquinoline) 型生物碱 reticuline 的紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 285 (3.83) 毫微米; $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 256 (2.79) 毫微米十分相符。故延胡索素丑可能是苄基四氢异喹啉型生物碱, 其分子式应改为 $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ (元素分析的计算值亦与原有实验值相符合), 其示性式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_3(\text{OH})(\text{NCH}_3)$, 然官能团的位置尚有待于继续研究。

另外两种未知生物碱因含量都很少, 未作详细鉴定, 但初步看来在延胡索属植物成分中未有相同者, 暂称为苏元胡碱甲及苏元胡碱乙。苏元胡碱甲的实验式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}$, 熔点 205°C, $[\alpha]_D^{20} + 159^\circ$ (氯仿)。紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 240 (4.02 肩), 291 (4.00) 毫微米。红外吸收光谱如图 2。其盐酸盐有两种不同的晶形, 熔点, R_f 值及红外光谱(图 3、图 4)都有差异。此成分对实验动物亦有惊厥作用, 但较毕扣扣灵为逊^[11]。苏元胡碱乙的实验式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, 熔点 191—192°C, $[\alpha]_D^{20} + 56^\circ$ (氯仿)。紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 240 (3.71 肩), 294 (3.61) 毫微米。红外吸收光谱如图(见图 5)。

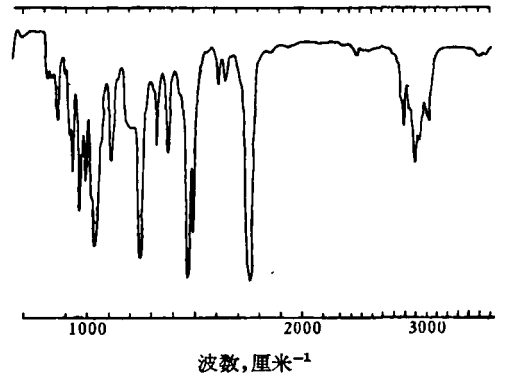


图 1 毕扣扣灵红外光谱 (Nujol)

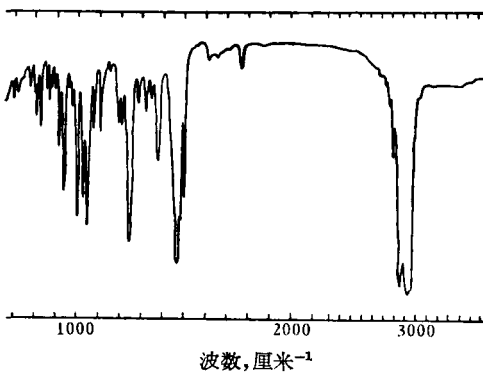


图 2 苏元胡碱甲红外光谱 (Nujol)

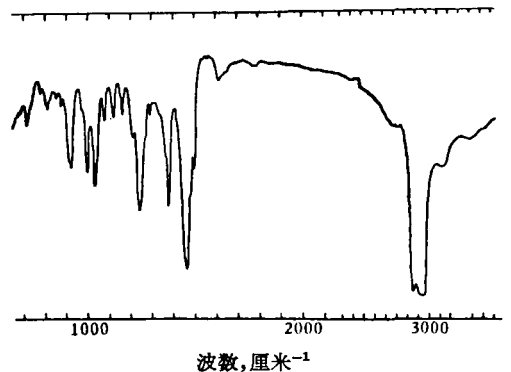


图 3 苏元胡碱甲盐酸盐红外光谱 (Nujol)

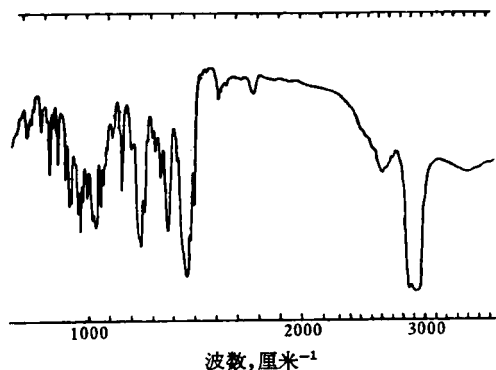


图4 苏元胡碱甲异盐酸盐红外光谱 (Nujol)

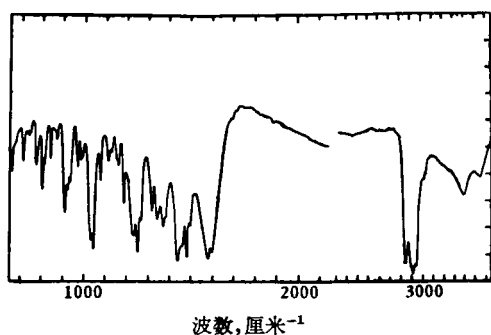


图5 苏元胡碱乙红外光谱 (Nujol)

实 验 部 分*

本实验所用材料采自江苏邳县崮山。将苏元胡(块茎)10公斤磨成粉末,加10%碳酸钠水溶液润湿磨匀,加苯冷浸十天。所得苯滤液,用5%盐酸溶液振摇数次,至酸水抽提液对Mayer试剂所得沉淀物极微为止。酸水提取的浓溶液静置后有多量黄棕色的沉淀物析出,过滤,以少量水洗涤,干燥后得18克(0.18%),作为甲部分。除去甲部分生物碱的酸水滤液,以碳酸钠碱化,即析出白色沉淀,吸滤,加水多次洗涤沉淀,干燥后得44.7克(0.447%),作为乙部分。又将碱性滤液用氯仿抽提多次,将氯仿溶液合并用无水碳酸钾干燥,过滤,蒸干得2.6克(0.026%),作为丙部分。从甲、乙和丙三部分生物碱的总和,求得苏元胡中的总生物碱含量为0.653%。

普鲁托品(延胡索素丙), $C_{20}H_{19}O_5N$ 将上述甲部分的生物碱磨细悬浮于水,用氯仿抽提多次,至不再有生物碱溶出为止。将水溶液部分,以碳酸钠碱化,用氯仿抽提。此最后氯仿溶液以无水碳酸钾脱水,以骨炭脱色,过滤,蒸浓,加酒精即析出结晶,得量为5克(乙部分及丙部分生物碱中均主含此成分,共可得二十余克,约占苯溶性总生物碱40%以上)。取此粗结晶用氯仿-酒精重结晶,得无色透明稜晶,熔点 $207^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} 0^{\circ}$ ($c = 3.55$, 氯仿)。它易溶于氯仿,难溶于酒精、乙醚和丙酮中。遇浓硫酸显紫色。粗结晶如用丙酮重结晶则得白色半球状晶体,熔点 $203^{\circ}C$,遇浓硫酸初显黄、黄绿色,继转棕紫色。本品与本所的延胡索素丙作混合熔点测定,不下降。紫外吸收光谱 $\lambda_{max}^{EtOH} (\log \epsilon): 291(3.95)$ 毫微米。红外吸收光谱 $\nu_{max}^{Nujol}: 1660$, (羰基) $厘米^{-1}$ 。

分析 $C_{20}H_{19}O_5N$

计算值,%	C 67.98;	H 5.42;	N 3.96;	N—CH ₃ 4.25;	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 7.95
实验值,%	C 67.82, 67.97;	H 5.58, 5.50;	N 3.82, 3.95;	N—CH ₃ 3.76;	
	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \\ \text{O} \end{array}$	6.31, 6.76			

* 本文各成分的熔点均未校正;凡熔点右上角注*号者均系在 Kofler 显微测熔点器上测定的。

溴氢酸盐 取游离碱在酒精中滴加溴氢酸至刚果红试纸微变蓝色, 静置, 即得结晶。用无水酒精重结晶得细小方稜晶, 熔点 249—250°C (分解)。

分析 $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HBr$

计算值, % C 55.30; H 4.61

实验值, % C 55.41, 55.44; H 5.21, 4.95

左旋四氢黄连碱(延胡索素丁), $C_{19}H_{17}O_4N$ 上述甲部分生物碱盐酸盐磨细悬浮于水后用氯仿提取, 氯仿溶液合并, 用无水硫酸钠脱水, 过滤, 蒸浓, 残渣溶于水, 以氨水碱化用氯仿抽提, 用无水碳酸钾脱水后蒸浓, 加酒精放置, 即析出结晶, 约得 4 克。以氯仿-酒精重结晶得成束的不规则针柱状结晶, 熔点 205°C, $[\alpha]_D^{25} - 320^\circ$ ($c = 2.22$, 氯仿)。本品易溶于氯仿, 不易溶于乙醚、丙酮和酒精中, 在醋酸溶液中加入浓硫酸无色, 如再与二氧化氮接触则逐渐显现翠绿色。制成溴氢酸盐, 熔点 263—264°C; 盐酸盐, 熔点 250—251°C; 草酸盐, 熔点 206°C; 碘化甲基季铵盐, 熔点 260—261°C。紫外吸收光谱 $\lambda_{max}^{MeOH} (\log \epsilon)$: 237 (3.93), 290 (3.91) 毫微米, 与已鉴定的外消旋四氢黄连碱一致, 其红外吸收光谱也相同。

又本品与前在浙江东阳延胡索中分得的延胡索素 x 作混合熔点测定不下降, 薄层层析的 R_f 值及显色反应均相同。

分析 $C_{19}H_{17}O_4N$

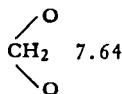
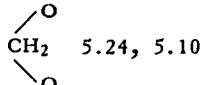
计算值, % C 70.57; H 5.30; N 4.33; $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$ 8.66

实验值, % C 70.65, 70.75; H 5.57, 5.26; N 4.21, 4.12; $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$ 8.68,

8.60

毕扣扣灵, $C_{20}H_{17}O_6N$ 取上述乙部分的生物碱 10 克, 溶于 3% 醋酸, 过滤, 酸性溶液用氯仿抽提多次, 合并氯仿溶液用骨炭脱色, 蒸干。残渣再溶于 3% 盐酸中, 过滤, 酸性溶液以氨水碱化用氯仿抽提, 氯仿溶液以无水碳酸钾脱水, 蒸浓并减压抽成松粉。加适量丙酮于松粉中, 使全部溶解, 不久即析出结晶, 迅速倾出母液, 结晶再用少许丙酮及乙醚洗涤 (结晶留为以后分离苏元胡碱甲用), 洗液和母液合并放置, 则析出淡黄色簇状稜晶, 约得 0.7 克。此粗结晶用甲醇重结晶, 得无色柱状稜晶, 熔点 195°C, $[\alpha]_D^{25} + 123^\circ$ ($c = 3.58$, 氯仿), 与已知毕扣扣灵样品作混合熔点测定不下降。氧化铝薄层层析所得 R_f 值亦一致。它易溶于氯仿, 不易溶于乙醚、丙酮及酒精中, 能溶于热的苛性碱中。在醋酐溶液中遇浓硫酸无色, 再通入二氧化氮则显淡桔黄色。本品对异羟肟酸试验为阳性反应; 能与无机碱起皂化作用, 但有一部分分解产生绿黄色萤光物质; 不能形成 2,4-二硝基苯脲。官能团测定无甲氧基及乙酰基; 含有一个氮甲基, 用间苯三酚硫酸法测定次甲二氧基约知为二个。紫外吸收光谱 $\lambda_{max}^{EtOH} (\log \epsilon)$: 221 (4.44), 297—298 (3.80), 323—325 (3.75) 毫微米; $\lambda_{max}^{NHCl} (\log \epsilon)$: 213 (4.67), 314 (3.49) 毫微米; $\lambda_{max}^{EtOH KOH 0.5N} (\log \epsilon)$: 294 (3.78) 毫微米。红外吸收光谱 ν_{max}^{KBr} : 1750 (内酯), 2780, 1498, 1258, 1050, 928, 720 (次甲二氧基) 厘米⁻¹; $\nu_{max}^{CHCl_3}$: 1758 (内酯) 厘米⁻¹。

分析 $C_{20}H_{17}O_6N$

计算值, %	C 65.50;	H 4.60;	N 3.82;	N—CH ₃ 4.07;	
实验值, %	C 65.63, 65.85;	H 4.92, 4.67;	N 3.88, 3.70;	N—CH ₃ 4.10,	
	4.23;		5.24, 5.10		

盐酸盐 游离碱溶于酒精,滴加盐酸酒精至微酸性,放置即析出结晶。用酒精-乙醚重结晶得成簇的针柱状结晶,熔点 230—231°C。

分析 $C_{20}H_{17}O_6N \cdot HCl$

计算值, %	C 59.50;	H 4.45;	Cl 8.80
实验值, %	C 60.07;	H 4.48;	Cl 9.51

苦味酸盐 游离碱溶于丙酮,滴加饱和的苦味酸酒精溶液至微酸性,放置即有结晶析出,用丙酮-乙醚重结晶得淡黄色针柱状结晶,熔点 192—193°C (分解) (196—197°C*)。

分析 $C_{20}H_{17}O_6N \cdot C_6H_3N_3O_7$

计算值, %	C 52.50;	H 3.38;	N 9.35
实验值, %	C 52.59, 52.32;	H 3.18, 2.89;	N 8.97, 8.84

苦酮酸盐 游离碱溶于丙酮,滴加饱和的苦酮酸酒精溶液至微酸性,放置即有结晶析出,用酒精重结晶得淡黄色晶体,熔点 196—198°C。

毕扣扣灵与氯化铝锂的作用 取毕扣扣灵 100 毫克溶于 5 毫升四氢呋喃,在不断搅拌下缓缓滴加悬浮有 200 毫克氯化铝锂的四氢呋喃中,约 10 分钟加毕,然后在水浴上 70°C 回流 2 小时,待冷,小心滴加水少许,至无气泡发生后,过滤,残渣用四氢呋喃洗涤二次,滤液洗液合并,减压浓缩至干。残渣用 2% 盐酸溶解,过滤,滤液在冰水冷却加氨水碱化,用乙醚抽提至无生物碱反应为止。乙醚溶液以无水碳酸钾脱水,减压抽干。残渣溶于少量氯仿,用通过 130 号筛的四级氧化铝制成薄层,以氯仿展开进行薄层层离。在萤光灯下将薄层中主要部位的天蓝色萤光斑点 (R_f 值 0.15) 取下,装入柱中以甲醇洗出。甲醇溶液减压蒸干,残渣用酒精重结晶,得无色柱状结晶,实验式为 $C_{20}H_{21}O_6N$, 熔点 151—152°C*。紫外吸收光谱 λ_{max}^{EtOH} ($\log \epsilon$): 244—245 (3.84), 293 (3.94) 毫微米。红外吸收光谱显示内酯吸收峰 (ν_{max}^{Nujol} : 1750 厘米⁻¹) 消失,而产生羟基吸收峰 (ν_{max}^{Nujol} : 3345 厘米⁻¹)。暂称此化合物为毕扣扣灵二醇。

分析 $C_{20}H_{21}O_6N$

计算值, %	C 64.68;	H 5.70
实验值, %	C 65.05;	H 5.83

毕扣扣灵二醇的乙酰酯 取按上述方法制备的毕扣扣灵二醇,30 毫克溶于 2 毫升酞酐中,再加 100 毫克对甲苯磺酸,在水浴上(约 70°C)回流加热 3 小时,放冷,加冰水分解,以氨水碱化,用乙醚抽提至水溶液无生物碱反应为止。合并乙醚溶液,以无水碳酸钾脱水,过滤,蒸干。残渣再以乙醚溶解,用骨炭及氧化铝脱色,将乙醚蒸发至近干,放置即得簇状结晶,实验式 $C_{24}H_{25}O_8N$, 熔点, 141—141.5°C*。紫外吸收光谱 λ_{max}^{EtOH} ($\log \epsilon$): 240 (3.89), 294—295 (3.91) 毫微米。红外吸收光谱显示羟基吸收峰消失,而产生乙酰基吸

收峯 ($\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$: 1730 厘米⁻¹).

分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}$

计算值, % C 63.30; H 5.49; N 3.08

实验值, % C 63.39, 63.51; H 5.49, 5.47; N 3.41, 3.72

苏元胡碱甲, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}$ 取上述分离毕扣扣灵时在丙酮溶液中先析出的结晶, 在氯仿或丙酮中重结晶, 均得小形方稜晶, 约 0.33 克。经数次重结晶后熔点 203°C, 以薄层层析检查, 仍显示有二斑点。故用 60 倍氧化铝 (IV 级通过 130 号筛) 柱, 先以乙醚为溶剂淋洗, 分段收集, 每份 6 毫升, 经薄层层析检查, 第 1—4 份为一个斑点, 5—11 份有二个斑点 (量均甚微小), 第 12 份以后显示一个斑点, 即用甲醇乙醚混合溶剂淋洗 (所得各部分经薄层层析检查均为一点, R_f 值 0.24)。合并此乙醚甲醇溶液, 蒸去溶剂, 在酒精中重结晶得斜方稜晶, 熔点 205°C, $[\alpha]_D^{25} + 159^\circ$ ($c = 2.58$, 氯仿)。本品含有氮甲基, 不含甲氧基, 据红外光谱显示可能含有次甲二氧基, 在间苯三酚硫酸反应中未加热前即有沉淀发生, 难以判断, 但采用本所分析室新定性试验法, 显示阳性反应, 本品可溶于氯仿及丙酮, 不易溶于乙醚、酒精中, 亦不溶于碱中, 在酸中加热则起异构化作用, 可得二种盐酸盐。在醋酐中遇浓硫酸初显示红色, 立即变为深草绿色。紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 240 (4.02, 肩), 291 (4.00) 毫微米。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$: 2795, 920 (次甲二氧基) 厘米⁻¹。

分析 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}$

计算值, % C 64.93; H 5.41; N 3.29; N—CH₃ 3.52

实验值, % C 64.89, 64.70; H 5.45, 5.28; N 3.21, 3.13; N—CH₃ 3.00, 2.95

盐酸盐 游离碱在酒精中滴加盐酸至微酸性即溶解, 放置, 析出结晶。取结晶再用甲醇溶解, 加乙醚, 析出成簇状的针晶, 熔点 170—174°C (分解)。以氨水碱化后薄层层析 (IV 级氧化铝含 1% 乙醇的氯仿展开) R_f 值 0.42。

分析 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$

计算值, % C 59.80; H 4.98

实验值, % C 60.31; H 5.58

异盐酸盐 取上述的盐酸盐结晶加入酒精在水浴上以约 60°C 加温溶解, 蒸浓后加入乙醚, 则析出细小簇状结晶, 熔点 163—164°C (分解), 以氨水碱化后薄层层析 (IV 级氧化铝, 含 1% 乙醇的氯仿展开) R_f 值 0.83。

分析 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$

计算值, % N 3.04; Cl 7.69

实验值, % N 3.15, 2.72; Cl 8.14

苏元胡碱乙, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ 取上述乙部分的生物碱 10 克溶于 2% 稀盐酸中, 过滤, 滤液以氨水碱化, 乙醚抽提多次, 将乙醚溶液以无水碳酸钾脱水, 蒸浓至约 200 毫升, 放置冰箱中, 初析出稜状结晶 (薄层层析知为苏元胡碱甲) 过滤, 滤液再放置又析出淡棕色鳞片状结晶。得约 40 毫克。取此粗结晶用乙醚回流溶去可溶性部分, 其不溶部分溶于氯仿中, 蒸浓后, 加适量乙醚, 即析出成簇状的片形稜晶。熔点 191—192°C, $[\alpha]_D^{25} + 56^\circ$ ($c = 3.03$, 氯仿)。经官能团检查后, 知含有氮甲基、羟基及次甲二氧基。本品易溶于酒精及苛性碱溶液, 亦能溶于氯仿, 但不溶于乙醚, 在醋酐溶液中遇浓硫酸不显色反应, 但与二氧化

氮接触后则显出淡绿色转棕红色。紫外吸收光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 240 (3.71, 肩), 249—245 (3.63) 毫微米。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$: 3550, 3395 (羟基) 厘米⁻¹。

分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$

计算值, %	C 62.60;	H 5.50;	N 4.05;	N—CH ₃ 4.35
实验值, %	C 62.29, 62.14;	H 5.36, 5.39;	N 4.13, 4.11;	N—CH ₃ 4.33, 4.53

盐酸盐 游离碱在酒精中滴加盐酸至微酸性时, 加适量乙醚即析出结晶粉, 在丙酮重结晶后, 为白色半球状晶体, 熔点 164°C。

分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

计算值, %	C 55.31;	H 5.37
实验值, %	C 55.50, 55.44;	H 5.48, 5.57

五种生物碱的薄层层析及显色反应:

薄层层析: 用 IV 级氧化铝通过 130 号筛, 以氯仿为展开剂, 碘蒸气为显色剂。

显色反应: 将生物碱分别溶于醋酐, 滴加浓硫酸后再通入二氧化氮气。

	薄层层析		显色反应	
	R _f 值	醋酸中加浓硫酸	再通入二氧化氮气	
普鲁托品	0.07	紫色	深紫色转污绿至棕黄色	
四氢黄连碱	0.82	无色	翠绿色	
毕扣扣灵	0.50	无色	淡桔黄色	
苏元胡碱甲	0.24	红色立即转深草绿色	草绿色转棕黄色	
苏元胡碱乙	0.00	无色	淡绿色转棕红色	

致谢 O. E. Edwards 教授赠送毕扣扣灵样品; 黄鸣龙教授赠送外消旋四氢黄连碱样品; 王长根、范芝芸同志参加部分工作; 本所分析室同志们代作光谱及元素分析等工作, 均此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 朱任宏、何林兴、陈 熾: 中国延胡索之研究 I. 浙江东阳延胡索中的植物碱, 化学学报, 1962, 28 (4), 195.
- [2] Chou T. Q.: The Alkaloids of Chinese *Corydalis ambigua* Cham. et Sch. (Yen-Hu-So) Part I. Chinese, *J. Physiology*, 1928, 2, 201.
- [3] Huang-Minlon: Über die Alkaloide der Chinesischen Corydalisknollen (*Corydalis ambigua*, "Yen-Hu-So"), *Ber*, 1936, 69, 1737.
- [4] 赵守训、张守荣、于在东、孙克举: 江苏徐州邳县一带野生延胡索调查资料(内部), 1963年5月13日。
- [5] 今关和泉、田口平八郎: 延胡索成分の研究(第1报) 中国产延胡索成分のアルカロイトウ盐基 corydalmine および pelydrocorydalmine について。
- [6] Leo Marion, D. A. Ramsay, R. Norman Jones: The Infrared Absorption Spectra of Alkaloids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 305.
- [7] Manske, R. H. F., Holmes, H. L.: The Alkaloids, Chemistry and Physiology, Vol. IV, 1954, p. 187.
- [8] Edwards, O. E., Handa K. L.: The Alkaloids of *Corydalis govaniana*, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1801.
- [9] 邹 冈、沈念慈、屠曾宏: 苏元胡碱的强效惊厥作用, 上海药学会、生理学会 1964 年第四次论文报告摘要第 13 页。
- [10] 富田真雄、小塚睦夫: マブノキ *Machilus thunbergii* Sieb. et Zucc. のアルカロイトウ, 药学杂志(日本), 1964, 84 (4), 362.
- [11] 邹 冈、屠曾宏: 未发表资料。

The Alkaloids of the Chinese Drug, Yen-Hu-So, The Tubers of *Corydalis humosa* Migo

CHAO SHOU-HSUM, HSU JEN-SHENG AND CHU JEN-HUNG

(*Institute of Materia Medica, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Five alkaloids have been isolated from the tubers of *Corydalis humosa* Migo. (Yen-Hu-So). Three of them were identified to be protopine, *L*-tetrahydrocoptisine, and bicuculline, and the other two appeared to be new alkaloids.

The new alkaloids are provisionally named humosine A and humosine B respectively. Humosine A has the empirical formula $C_{23}H_{23}O_7N$, m.p. 205° , $[\alpha]_D^{20.5} + 159^\circ$ ($c = 2.59$, $CHCl_3$) and humosine B, $C_{18}H_{19}O_6N$, m.p. $191-192^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 56^\circ$ ($c = 3.03$, $CHCl_3$).