

## 夏天无的化学成分研究

廖惠平<sup>1</sup>, 欧阳辉<sup>1</sup>, 黄陆强<sup>1</sup>, 黄文平<sup>1</sup>, 冯育林<sup>1</sup>, 李志峰<sup>1\*</sup>, 吴蓓<sup>2\*</sup>, 杨世林<sup>1</sup>

1. 江西中医药大学 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006

2. 南昌市食品药品检验所, 江西 南昌 330006

**摘要:** 目的 研究夏天无(伏生紫堇 *Corydalis decumbens* 的干燥块茎)中生物碱类化学成分。方法 应用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、RP-C<sub>18</sub> 柱色谱以及制备 HPLC 等方法对醋酸乙酯部位进行分离纯化, 根据化合物的理化性质与波谱数据鉴定化合物结构。结果 从夏天无药材 70%乙醇提取物中分离得到 11 个生物碱类化合物, 分别鉴定为普洛托品(1)、隐品巴马汀(2)、β-别隐品碱(3)、隐品碱(4)、(6S, 6aS, M)-异紫堇定碱(5)、球紫堇碱(6)、夏无碱(7)、左旋紫堇根碱(8)、毕枯枯灵(9)、(-)-7'-O-甲基夏无碱(10)、*epi*-coryximine(11)。结论 化合物 5 和 10 为首次从紫堇属植物中分离得到, 化合物 3、8 和 11 为首次从夏天无中分离得到。

**关键词:** 夏天无; 生物碱; β-别隐品碱; (6S, 6aS, M)-异紫堇定碱; 左旋紫堇根碱; (-)-7'-O-甲基夏无碱; *epi*-coryximine

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2670(2014)21-3067-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.21.006

## Chemical constituents of *Corydalis decumbens*

LIAO Hui-ping<sup>1</sup>, OUYANG Hui<sup>1</sup>, HUANG Lu-qiang<sup>1</sup>, HUANG Wen-ping<sup>1</sup>, FENG Yu-lin<sup>1</sup>, LI Zhi-feng<sup>1</sup>, WU Bei<sup>2</sup>, YANG Shi-lin<sup>1</sup>

1. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

2. Nanchang Institute for Food and Drug Control, Nanchang 330006, China

**Abstract: Objective** To study the alkaloids chemical composition from stem of *Corydalis decumbens*. **Methods** The compounds from the ethyl acetate part were separated and purified through various kinds of chromatographic methods and their structures were identified by physico-chemical properties of spectroscopic methods. **Results** Eleven alkaloids compounds were isolated and identified. They were protopine (1), muramine (2), β-allocryptopine (3), cryptopine (4), (6S, 6aS, M)-isocorydine (5), bulbocapine (6), (+)-egenine (7), (-)-corypalmine (8), bicuculline (9), (-)-7'-O-methylegenine (10), and *epi*-coryximine (11). **Conclusion** Compounds 5 and 10 are isolated from this genus for the first time. Compound 3, 8, and 10 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** stem of *Corydalis decumbens*; alkaloids; β-allocryptopine; (6S, 6aS, M)-isocorydine; (-)-corypalmine; (-)-7'-O-methylegenine; *epi*-coryximine

夏天无为罂粟科植物伏生紫堇 *Corydalis decumbens* (Thunb.) Pers. 的干燥块茎, 又名一粒金丹、野延胡、洞里神仙、伏地延胡索、落水珠等<sup>[1]</sup>, 主产于江西余江、贵溪、临川等地, 性味甘、微辛、温, 归肝经。其能行气活血、通络止痛。夏天无是一种民间常用草药, 用于高血压偏瘫、小儿麻痹后遗症、坐骨神经痛、风湿性关节炎、跌打损伤、消

臃肿鸦翅毒等<sup>[2]</sup>; 具有扩张血管、直接松弛平滑肌、抗血小板聚集、抗炎等作用<sup>[3]</sup>。夏天无的主要有效成分为生物碱类<sup>[4]</sup>, 其药理活性还表现为抗疟以及治疗心律失常和改善老年性痴呆的学习记忆功能障碍方面<sup>[1]</sup>。本课题组对夏天无提取物中阿片碱在小鼠体内药动学进行了研究<sup>[5]</sup>。为了深入研究夏天无中生物碱类成分, 为夏天无药材的二次开发提供科

收稿日期: 2014-07-24

基金项目: 江西省青年科学家培养对象项目(20142BCB23022); 江西省博士后科研择优资助项目(赣人社2012-195号); 江西中医药大学校级课题(ZX1002)

作者简介: 廖惠平(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事天然药物的分离。Tel: (0791)87119650 E-mail: 787312759@qq.com

\*通信作者 李志峰, 副教授, 从事天然药物新药研发以及中药活性物质基础研究。Tel: (0791)87119650 E-mail: wangqilizifeng@126.com  
吴 蓓, 主管药师, 主要从事药物分析研究。E-mail: wubei8@163.com

学依据, 本实验对其醋酸乙酯部位进行系统分离, 得到了 11 个生物碱, 分别鉴定为普洛托品 (protopine, **1**)、隐品巴马汀 (muramine, **2**)、 $\beta$ -别隐品碱 ( $\beta$ -allocryptopine, **3**)、隐品碱 (cryptopine, **4**)、(6S, 6aS, M)-异紫堇定碱 [(6S, 6aS, M)-isocorydine, **5**]、球紫堇碱 (bulbocapine, **6**)、夏无碱 [(+)-egenine, **7**]、左旋紫堇根碱 [(-)-corypalmine, **8**]、毕枯枯灵 (bicuculline, **9**)、(-)-7'-O-甲基夏无碱 [(-)-7'-O-methylegenine, **10**]、*epi*-coryximine (**11**)。其中, 化合物 **5** 和 **10** 为首次从紫堇属植物中分离得到, 化合物 **3**、**8** 和 **11** 为首次从夏天无植物中分离得到。

## 1 仪器与药材

EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; N—1100 旋转蒸发仪 (日本东京理化器械); 高效液相色谱仪 (LC—20AB、CTO—20A、SPD—M20A、CBM—20A、ELSD—LTII, 日本岛津公司); 半制备高效液相色谱仪 (LC—20AT、SPD—20A, 日本岛津公司); 中压液相色谱仪 (C—605、C—615, 瑞士 Buchi 公司); Triple-TOF 5600+高分辨质谱仪, 配备 ESI 离子源 (AB SCIEX, 美国); UNITY INNOVA 500 核磁共振仪 (美国瓦里安公司); Bruker AV—600 型核磁波谱仪 (德国 Bruker 公司); C<sub>18</sub> 半制备色谱柱 (250 mm×10 mm, 5  $\mu\text{m}$ , 美国 Kromsil 公司), 薄层硅胶板 G、GF<sub>254</sub> (自制); 柱色谱硅胶 H 和硅胶 G (60~100 目, 200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 GE 公司); 甲醇 (色谱纯) 购于国药集团; 其他分析试剂均购于国药集团。

夏天无于 2012 年 7 月采购于江西, 由江西省南昌市食品药品检验所主管药师吴蓓鉴定为罂粟科植物伏生紫堇 *Corydalis decumbent* (Thunb.) Pers. 的干燥块茎。

## 2 提取与分离

取夏天无药材 (伏生紫堇块茎) 20 kg, 粉碎, 用 70% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 浸膏加适量的蒸馏水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液减压浓缩得各部位浸膏, 将醋酸乙酯部分 (90 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到 11 个馏份, Fr. 2 部位经反复正相硅胶柱色谱以及重结晶, 得到化合物 **1** (105 mg) 和 **9** (32 mg), Fr. 4 经反复正相硅胶柱色谱以及 Sephadex LH-20,

得到化合物 **4** (10 mg) 和 **6** (20 mg), Fr. 6、8 经 ODS 中压液相分别以 40%、55%、70% 甲醇溶液进行洗脱, 收集合并馏份, 再通过 Sephadex LH-20 柱, 以纯甲醇进行等度洗脱, 最后用半制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **2** (15 mg)、**3** (16 mg)、**5** (8 mg)、**7** (35 mg)、**8** (8 mg)、**10** (4 mg)、**11** (25 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS *m/z*: 354 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.90 (1H, s, H-1), 6.68 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-11), 6.66 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-12), 6.64 (1H, s, H-4), 5.95 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.92 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 2.37~3.85 (8H, m, H-5, 6, 8, 13), 1.97 (3H, s, *N*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 148.1 (C-3), 146.3 (C-2), 146.0 (C-9), 146.0 (C-10), 135.8 (C-4a), 132.4 (C-14a), 128.7 (C-12a), 125.0 (C-12), 117.6 (C-8a), 110.4 (C-4), 108.1 (C-1), 106.8 (C-11), 101.2 (-OCH<sub>2</sub>O-), 100.9 (-OCH<sub>2</sub>O-), 57.7 (C-6), 51.1 (C-8), 46.1 (C-13), 41.6 (*N*-CH<sub>3</sub>), 31.5 (C-5)。以上数据与文献报道一致<sup>[1]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为普洛托品。

化合物 **2**: 白色柱状结晶 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 386 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.03 (1H, s, H-1), 6.92 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-11), 6.82 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-12), 6.65 (1H, s, H-4), 3.89 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 1.89 (3H, s, *N*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 32.2 (C-5), 41.6 (*N*-CH<sub>3</sub>), 45.9 (C-13), 50.4 (C-8), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>), 57.5 (C-6), 61.0 (-OCH<sub>3</sub>), 110.9 (C-11), 112.9 (C-4), 113.5 (C-1), 127.6 (C-12), 128.6 (C-8a), 129.0 (C-12a), 131.0 (C-14a), 134.2 (C-4a), 147.4 (C-2), 147.5 (C-10), 149.5 (C-3), 151.7 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为隐品巴马汀。

化合物 **3**: 白色块状结晶 (氯仿), ESI-MS *m/z*: 370 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.94 (1H, s, H-1), 6.91 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-11), 6.81 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-12), 6.63 (1H, s, H-4), 5.93 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.75 (2H, m, H-8), 3.23 (2H, m, H-13a), 3.46 (2H, m, H-13b), 1.85 (3H, s, *N*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 32.2 (C-5), 41.4 (*N*-CH<sub>3</sub>), 46.1 (C-13), 50.5 (C-8), 55.8 (10-OCH<sub>3</sub>), 60.9 (9-OCH<sub>3</sub>), 101.4 (C-14),

109.3 (C-1), 110.5 (C-4), 127.8 (C-12), 128.5 (C-8a), 129.4 (C-12a), 132.7 (C-14a), 135.8 (C-4a), 146.2 (C-2), 147.5 (C-10), 148.2 (C-3), 151.7 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物3为β-别隐品碱。

**化合物4:** 白色粉末(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 370 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.02 (1H, s, H-1), 6.71 (2H, m, H-11, 12), 6.69 (1H, s, H-4), 5.95 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.05 (2H, m, H-13), 3.92 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.50 (2H, m, H-8), 2.66 (2H, m, H-5), 2.03 (2H, m, H-6), 1.93 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22.7 (C-5), 41.6 (N-CH<sub>3</sub>), 46.2 (C-13), 50.7 (C-8), 56.1 (2-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 57.7 (C-6), 101.0 (-OCH<sub>2</sub>O-), 107.0 (C-1), 112.4 (C-4), 113.6 (C-11), 125.1 (C-12), 129.5 (C-8a), 131.1 (C-14a), 134.7 (C-4a), 146.2 (C-10), 146.5 (C-9), 147.4 (C-2), 149.5 (C-3)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物4为隐品碱。

**化合物5:** 白色晶体(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 342 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.70 (1H, s, 11-OH), 6.89 (1H, d,  $J$ =7.0 Hz, H-9), 6.86 (1H, d,  $J$ =7.0 Hz, H-8), 6.71 (1H, s, H-3), 3.72 (3H, s, 1-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (6H, s, 2, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.07 (3H, s, N- $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 3.35~3.49 (2H, m, H-4), 3.76~3.85 (2H, m, H-5), 2.90 (1H, d,  $J$ =13.5 Hz, H-6a), 3.94~4.0 (2H, m, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 42.4 (N-CH<sub>3</sub>), 62.3 (-OCH<sub>3</sub>), 26.3 (C-4), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>), 63.1 (C-6a), 111.7 (C-9), 126.2 (C-3a), 153.1 (C-2), 143.2 (C-1), 150.3 (C-10), 127.0 (C-7a), 126.6 (C-1a), 122.1 (C-1b), 144.3 (C-11), 110.1 (C-3), 52.6 (C-5), 63.1 (C-6a), 33.4 (C-7), 119.7 (C-8), 119.4 (C-11a)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物5为(6S, 6aS, M)-异紫堇定碱。

**化合物6:** 棕黄色针状结晶(氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 326 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.28 (1H, s, -OH), 6.82 (2H,  $J$ =8.1 Hz, H-9, 10), 6.60 (1H, s, H-4), 6.06, 5.91 (各 1H, d,  $J$ =1.1 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.52 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.50~3.15 (4H, m, H-5, 6, 8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 148.3 (C-11), 146.1 (C-3), 143.0 (C-12), 140.7 (C-2), 129.7 (C-1a), 128.6 (C-8a), 127.2 (C-4a), 119.3 (C-9), 118.4 (C-1), 114.3 (C-12a), 110.9 (C-10), 107.6 (C-4), 100.3 (-OCH<sub>2</sub>O-), 62.7 (C-7a), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>), 52.9 (C-6), 43.8 (N-CH<sub>3</sub>), 35.2 (C-8), 29.1 (C-5)。以上数据

与文献报道一致<sup>[1]</sup>, 故鉴定化合物6为球紫堇碱。

**化合物7:** 白色粉末(氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 353 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.78 (1H, s, H-9), 6.57 (1H, s, H-5), 6.53 (1H, d,  $J$ =9.8 Hz, H-3'), 6.32 (1H, s, H-7'), 6.01, 5.99 (各 1H, d,  $J$ =9.8 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.97, 5.94 (各 1H, d,  $J$ =9.8 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.65 (1H, d,  $J$ =9.8 Hz, H-3'), 5.39 (1H, d,  $J$ =4.8 Hz, H-9), 3.87 (1H, d,  $J$ =4.5 Hz, H-1), 2.50 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.67 (1H, m, H-3a), 2.36 (1H, m, H-4a), 2.01 (1H, m, H-3b), 1.80 (1H, m, H-4b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22.2 (C-4), 44.0 (N-CH<sub>3</sub>), 45.9 (C-3), 64.9 (C-1), 97.9 (C-7'), 100.9 (-OCH<sub>2</sub>O-), 101.81 (-OCH<sub>2</sub>O-), 107.6 (C-5), 108.4 (C-3'), 108.7 (C-8), 114.6 (C-2'), 114.8 (C-6'), 123.9 (C-4a), 128.6 (C-8a), 133.1 (C-1'), 141.5 (C-5'), 146.4 (C-7), 146.6 (C-6), 148.2 (C-4')。以上数据与文献报道一致<sup>[1, 10]</sup>, 故鉴定化合物7为夏无碱。

**化合物8:** 无色晶体(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 342 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.73 (1H, s, 3-OH), 6.87 (2H, s, H-1, 12), 6.82 (1H, s, H-9), 6.72 (1H, s, H-4), 3.76 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 11-OCH<sub>3</sub>), 3.71 (3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.05 (1H, m, H-6b), 2.57 (1H, m, H-6a), 2.85 (1H, m, H-5b), 2.43 (1H, m, H-5a), 3.37 (1H, d,  $J$ =6.8 Hz, H-8a), 4.04 (1H, d,  $J$ =6.8 Hz, H-8b); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 28.9 (C-5), 36.4 (C-13), 51.7 (C-6), 54.1 (C-8), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (-OCH<sub>3</sub>), 59.5 (-OCH<sub>3</sub>), 60.2 (C-14), 110.3 (C-1), 111.8 (C-11), 115.6 (C-4), 124.3 (C-12), 127.2 (C-4a), 128.4 (C-8a), 128.9 (C-1a), 129.0 (C-12a), 145.0 (C-3), 145.4 (C-10), 146.8 (C-2), 150.4 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物8为左旋紫堇根碱。

**化合物9:** 白色至淡黄色片晶(氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 368 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.92 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-11), 6.56 (1H, s, H-5), 6.46 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-10), 6.14 (1H, d,  $J$ =2.7 Hz, 2a-OCH<sub>2</sub>O-), 6.13 (1H, d,  $J$ =2.7 Hz, 2a-OCH<sub>2</sub>O-), 5.91 (1H, d,  $J$ =1.4 Hz, 10a-OCH<sub>2</sub>O-), 5.90 (1H, d,  $J$ =1.4 Hz, 10a-OCH<sub>2</sub>O-), 5.55 (1H, d,  $J$ =4.0 Hz, H-9), 4.03 (1H, d,  $J$ =4.0 Hz, H-1), 2.57 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.23 (2H, m, H-3a, 4a), 2.82 (2H, m, H-3b, 4b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.2 (C-8), 149.0 (C-10), 145.9 (C-2), 144.4 (C-10), 146.8

(C-3), 100.9 (2a-OCH<sub>2</sub>O-), 103.2 (12a-OCH<sub>2</sub>O-), 45.1 (N-CH<sub>3</sub>), 49.3 (C-6), 26.9 (C-5), 65.9 (C-14), 108.4 (C-4), 107.6 (C-1), 130.5 (C-1a), 124.5 (C-4a), 110.1 (C-9a), 84.9 (C-13), 140.3 (C-12a), 115.5 (C-12), 113.1 (C-11)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 9 为毕枯枯灵。

**化合物 10:** 白色粉末(甲醇), ESI-MS *m/z*: 367 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.90 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3'), 6.74 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2'), 6.72 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, s, H-5), 6.18 (1H, s, H-7'), 5.95 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.93 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.82 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.83 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-1), 3.35 (1H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.15 (1H, m, H-4b), 2.76 (1H, m, H-3a), 2.55 (1H, m, H-4a), 3.23 (1H, m, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 26.7 (C-4), 43.6 (N-CH<sub>3</sub>), 50.7 (C-3), 52.8 (C-4), 67.2 (C-1), 86.1 (C-9), 100.5 (-OCH<sub>2</sub>O-), 101.6 (-OCH<sub>2</sub>O-), 104.3 (C-7'), 107.1 (C-5), 107.3 (C-8), 108.7 (C-3'), 114.8 (C-2'), 119.3 (C-6'), 126.6 (C-4a), 129.6 (C-8a), 136.0 (C-1'), 141.7 (C-5'), 145.7 (C-7), 146.1 (C-6), 147.9 (C-4')。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 10 为 (-)-7'-O-甲基夏天无碱。

**化合物 11:** 白色的粉末(甲醇), ESI-MS *m/z*: 370 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.51 (1H, m, H-1), 3.30 (1H, m, H-3), 2.80 (1H, m, H-4), 6.68 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.61 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-5'), 5.96 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.99 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 2.65 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 24.3 (C-4), 40.1 (C-9), 42.6 (N-CH<sub>3</sub>), 50.0 (C-3), 67.2 (C-1), 101.6 (-OCH<sub>2</sub>O-), 101.7 (-OCH<sub>2</sub>O-), 107.0 (C-80), 123.0 (C-2'), 124.0 (C-6'), 124.8 (C-4a), 125.8 (C-8a), 126.3 (C-1'), 145.8 (C-3'), 147.5 (C-7), 147.6 (C-6), 147.8 (C-4'), 171.5 (-COOH)。以上数据与文献报道

一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 11 为 *epi*-coryximine。

## 参考文献

- [1] 吴艳媚. 蓝刺头和夏天无生物碱类化学成分研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
- [2] 胡亚坤. 夏天无的应用研究概述 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2007, 9(3): 221-222.
- [3] 曾文亮. 夏天无植物化学成分及生物活性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2005.
- [4] 盛 瑞, 顾振纶, 蒋 航, 等. 夏天无对小鼠学习记忆及脑内乙酰胆碱酯酶的影响 [J]. 中草药, 2003, 34(6): 543-545.
- [5] 孙勇兵, 傅国强, 王 琦, 等. 夏天无提取物在小鼠体内药动学研究 [J]. 现代药物与临床, 2014, 29(10): 1096-1099.
- [6] 曾文亮, 张 玲, 尚立霞. 夏天无化学成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(5): 665-666.
- [7] 杨新娟, 苗 芳, 郑 峰, 等. 小果博落回的生物碱分离与鉴定 [J]. 西北植物学报, 2010(2): 405-411.
- [8] 张勇忠, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 镇痛汤活性成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(2): 106-109.
- [9] Marcia L R F, Ianara C D P, Isabele R N, et al. Aporphine and bisaporphine alkaloids from *Aristolochia lagesiana* var. *intermedia* [J]. Phytochemistry, 2010, 71(4): 469-478.
- [10] Jing L, Wen Z L, Guo S T. Two phthalideisoquinoline hemiacetal alkaloids from *Corydalis decumbens* [J]. Planta Med, 1994, 60(4): 486-487.
- [11] 杨鑫宝, 刘扬子, 杨秀伟, 等. 磐安延胡索的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2200-2207.
- [12] 黄 云, 肖艳萍, 李 娟, 等. 夏天无有效成分的分离和确证 [J]. 湖南中医杂志, 2005, 21(4): 81-82.
- [13] Sheng J D, Yan R, Li S, et al. New alkaloids from *Forsythia suspensa* and their anti-inflammatory activities [J]. Planta Med, 2009, 75(4): 375-377.
- [14] Ki H K, Lee I K, Cheng J P, et al. Benzylisoquinoline alkaloids from the tubers of *Corydalis ternate* and their cytotoxicity [J]. Bioorg Med Chem, 2010, 20(15): 4487-4490.