

**Corydalis solida (L.) Swartz. subsp. solida'nın Alkaloitleri**  
**I. Korisolidalin, Corydalis solida (L.) Swartz. subsp. solida'dan**  
**Elde Edilen Yeni Bir Alkaloit (\*)**

Alkaloids of *Corydalis solida* (L.) Swartz. subsp. *solida*  
I. Corysolidaline. A. New Alkaloit from *Corydalis solida* (L.)  
Swartz. subsp. *solida*

**Mekin TANKER, Bilge ŞENER (\*\*)**

Alkaloit yönünden zengin bir familya olan Papaveraceae familyası, morfolojik açıdan farklılıklar (Türkiye'de 3 alt familya altında toplam 7 cins, 69 tür ile temsil edilmektedir) gösterdiği (1) halde, kimyasal bakımdan bir birlik içindedir. Bu familyada bulunan bütün bitkiler alkaloit taşırlar ve izokinolein grubundan bir alkaloit olan "protopin" hepsinde mevcuttur.

Biz, bu familyanın Fumarioideae alt familyasına ait ve üzerinde herhangi bir araştırma yapılmamış olan, memleketimizde doğal olarak yetişen iki cinsi *Fumaria* L. ve *Corydalis* Medik. üzerinde çalışmaya başladık. Bunların taşıdıkları alkaloitlerin saptanmasını ve farmakolojik etkilerinin belirlenmesini amaçladık. Önce Türkiye'de doğal olarak yetişen 13 *Fumaria* L. türünün alkaloitlerini inceliyerek, bu türlerden izokinolein grubunun çeşitli alt gruplarına ait toplam 102 alkaloit izole ederek, bunların yapılarını aydınlat-tık (2). Bundan sonra alt familyanın ülkemizde yetişen diğer genu-su olan *Corydalis* Medik'ler üzerinde çalışmaya başladık.

Seri araştırmalarımızdan birincisini oluşturan bu çalışma, *Corydalis solida* subsp. *solida'dan* elde edilen ve yapısı aydınlatılan yeni bir alkaloidin özelliklerini içermektedir.

*C. solida'nın* alkaloitleri üzerinde yapılan araştırmalarla bitki-de protopin, allokriptopin, koridalin, stilopin, skulerin, bulbokapnin ve kanadin alkaloitlerinin bulunduğu saptanmıştır (3). Bir başka

Redaksiyona verildiği tarih : 11 Ekim 1981

\* 19-22 Ekim 1981 Ulusal Eczacılık Kongresi'nde tebliğ edilmiştir.

\*\* Farmakognozi Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

*Corydalis solida* subsp. *solida* Alkaloidleri

araştırmada (4), yukarıda belirtilen alkaloidlere ek olarak bu bitki-  
den solidalin, ohotensin ve ohotensimin adı verilen alkaloidler de  
izole edilmiştir.

#### MATERYEL

*Corydalis*'ler çok yıllık, yumrum bitkiler olmaları; yaprakları-  
nın ternat ve meyvalarının çok tohumlu kapsül tipinde oluşu ile  
alt familyanın diğer cinsi olan *Fumaria* (tek yıllık, yaprakları pin-  
natisekt ve meyva bir tohumlu nuks) lardan kolayca ayrılır.

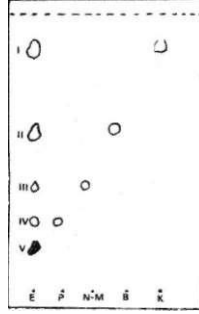
Memleketimizde yetişen 8 *Corydalis* türünden biri olan *Cory-  
dalis solida*'nın 3 alt türü vardır. Bunlardan *C. solida* subsp. *solida*  
kapsüllerinin nispeten geniş, pedisellerin meyvada kıvrık oluşu ile  
*C. solida* subsp. *tauricola* (kapsül linear, pedisel meyvada dik)'dan;  
braktelerinin belirgin parçalı ve dişli, çiçeklerinin küçük, inflores-  
sansm sık ve stilusunun ucunun eklemli oluşu ile de diğer alt tür  
olan *C. solida* subsp. *brachyloba* (brakte hafif parçalı, dişli değil,  
çiçekler büyük, infloresans seyrek, stilusun ucu düz) dan ayrılmak-  
tadır (1). Bu alt türlerden en yaygın olarak bulunan *C. solida* subsp.  
*solida*'nın, kimyasal çalışmalarda kullandığımız örnekleri Ankara -  
Kızılcahamam - Işık dağından toplanmıştır.

#### YÖNTEM

*Fumaria* türlerinde olduğu gibi *Corydalis*lerde de değişik grup-  
lara ait bir çok alkaloidin bulunduğu göz önüne alınarak; alkaloid-  
ler % 95 lik etanol ile tüketme, % 5 hidroklorik asit ile çöktürme  
suretiyle yapılan temizleme işlemleri ve alkali ortamda organik çö-  
zücülerle tüketme (2) sonucu ham alkaloid karışımları halinde elde  
edildi. İnce tabaka kromatografisi ile yapılan nitel incelemelerden  
sonra, sütun kromatografisi ile birbirinden ayrılan alkaloidler, kris-  
taüendirme ile saflaştırılmışlardır. Saf halde elde edilen alkaloid-  
lerin ergime noktaları, spesifik çevirme açıları ve Rf değerleri sap-  
tandıktan sonra, yapıları spektral yöntemler (UV, IR, NMR ve Küt-  
le spektrumları) ve elemanter analiz yardımıyla aydınlatılmıştır.

#### BULGULAR

*Corydalis solida* subsp. *solida*'nın yumrularından fenolik olma-  
yan alkaloidleri içeren bir ekstre (% 1.58) elde edildi. Sütun kro-  
matografisi yardımıyla bu ekstrelerden % 0.5 (I), % 0.2 (II),  
% 0.22 (III), % 0.24 (IV) ve % 0.18 (V) oranında beş alkaloid izo-  
le edildi.



**C. solida subsp. solida'nın yumrularından elde edilen fenolik olmayan alkaloidlerin İ.T.K.'deki kromatogramı.**

Adsorban : Kieselgel Hf 254

Çözücü sistemi : Benzen : Kloroform : Metanol (70:10:20) +  
1 ml Dietilamin

Developman süresi : 25 dak.

Oda sıcaklığı : 26°C

Revelatör : Dragendorff ve Potasyum iyodoplatinat reaktifleri

Yapılan analizler ve test maddeleri ile karşılaştırmalar sonucu I no'lu alkaloidin Koridalin, II no'lu alkaloidin d - Bikukulin, III no'lu alkaloidin N-metilhidrastein, IV no'lu alkaloidin Protopin ile identik olduğu sonucuna varıldı.

Kloroform-metanol karışımından sarı renkli kristaller halinde elde edilen V no'lu alkaloid için aşağıda belirtilen özellikler ve spektral değerler saptandı :

E.N. 234.5°C ve optikçe inaktif

UV spektrumu  $\lambda$  <sup>Metanol</sup> maks. (nm) (log  $\epsilon$ ) 227 (4.35), 240 (4.11) omuz,  
284 (3.90 ve 322 (3.97)

IR spektrumu KBr

diski,  $\nu$  maks. (cm<sup>-1</sup>)

3200 - 3010	:	=	C-H gerilimleri
3000 - 2900	:	=	C-H
1895 - 1700	:	-	C=O
1650- 1490	:		C= C
1390 - 1300	:		C-H deformasyon bantları
1160 - 965	:		C-O-C gerilim bantları
880- 750	:		C-H düzlem dışı deformasyon bantları

**Corydalis solida subsp. solida Alkaloidleri**

NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ , TMS iç standart,  $\delta$  (ppm) :

2.79	6 H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$
2.61 - 3.00	4 H, m, Ar - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - N
3.63	3H, s, C, $\text{OCH}_3$
3.77	3H, s, C, $\text{OCH}_3$
5.95	<b>2H</b> , s, $\text{C}_{2,3}$ $\text{OCH}_2\text{O}$
6.61	1 H, s, $\text{C}_4\text{H}$
6.68	: 1 H, s, $\text{C}_1\text{H}$
6.97- 7.00	: 1 H, d, $\text{C}_6\text{H}$
	J = 8.5 $\text{H}_2$
7.20- 7.24	: 1 H, d, $\text{C}_5\text{H}$

Kütle spektrumu m/e (% intensité) :

429 (0.21), 428 (1.7), 370 (1.5), 226 (11), 192 (11),  
134 (19.2), 58 (100, baz pik)

Elementer analiz ( $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$ ) için :

Hesaplanan : C, 61.53; N, 5.36; H, 2.98

Bulunan : C, 61.81; H, 5.29; N, 3.04

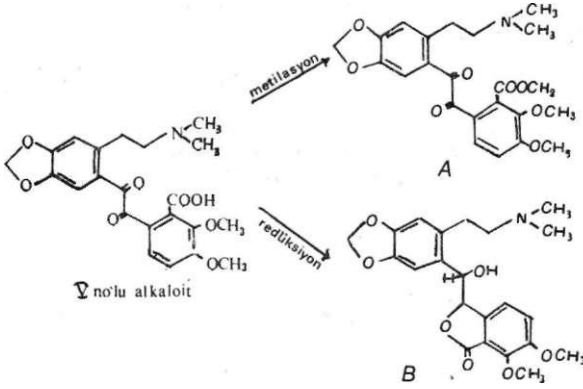
V no' lu alkaloid, metanolde çözülüp, diazometan'ın eter-diklorometan'daki çözeltisi ile bir gece oda sıcaklığında bırakıldığı zaman oluşan A bileşiğinin NMR spektrumunda 3.68, 3.77 ppm terdeki metoksilere ek olarak 3.92 ppm de SH'ne karşı gelen bir singlet, karboksil grubu üzerinde oluşan metil esterinin metoksil grubunun protorlarını işaret etmektedir.

V no'lu alkaloid metanolde çözüldükten sonra sodyum borohidür ile geri çeviren soğutucu altında ısıtıldığı zaman B bileşiği meydana gelmektedir. Bu bileşiğin IR spektrumunda  $1770 \text{ cm}^{-1}$  de izlenen  $\text{C}=\text{O}$  gerilim bantı,  $\gamma$  - laktondan dolayıdır.

Elde edilen bulgularla V no'lu alkaloidin, yapısının yukarıda belirtildiği şekilde olduğu sonucuna varıldı. Ftalilizokinolein grubu alkaloidlerin oksidatif parçalanması ile oluşan sekoftalilizokinolein yapısında (5) olan bu yeni alkaloid "Korisolidalin" (-N-metü-7- oksohidrastin) olarak isimlendirilmiştir.

Bitkinin topraküstü kısımlarında da, yumrulardaki alkaloid analizlerine paralel olarak yürütülen çalışmada, toprak üstü kısım-

ların fenolik olmayan alkaloidleri içeren ekstresinde, yumrularından farklı olarak d-Bikukulin, N-metilhidrastin ve korisolidalin'in bulunmadığı saptanmıştır. Bu gözlem de, sekoftalilizokinolein grubu alkaloidlerin ftalilizokinolein alkaloidlerinden meydana geldiğini kanıtlar niteliktedir.



### ÖZET

Bu çalışmada, *Corydalis solida* subsp. *solida* (Fumaricidae) yumrularından sekoftalilizokinolein grubuna ait yeni bir alkaloid olan korisolidalin elde edilmiştir. Alkaloidin yapısı, spektral yöntemler ve elementer analiz yardımıyla aydınlatılmıştır.

### TEŞEKKÜR

NMR ve Kütle spektrumlarının alınmasını sağlayan Prof. M. SHAMMA'ya (The Pennsylvania State University, Department of Chemistry) bir kez daha teşekkür ederiz.

### SUMMARY

In this study, a new secoftalideisoquinoline alkaloid, Corysolidaline has been isolated from the tubers of *Corydalis solida* subsp, *solida* (Fumarioideas). The Structure of this alkaloid has been elucidated by spectroscopic methods and elementary analysis.

**Corydalis solida subsp. solida Alkaloidleri**

**LİTERATÜR**

- 1 — Davis, P. H., Flora of Turkey and the East Aegean Islands Vol I. 238, University Press, Edinburgh (1965).
- 2 — Şener, B., Türkiye'de Yetişen Fumaria L. Türleri ve Bu Türlerin, Alkaloidleri Üzerinde Araştırmalar. A. Ü. Eczacılık Fakültesi Doçentlik Tezi (1981).
- 3 — Hegnauer, R., Chemotaxonomic de Pflanzen, Band 5, 290, Birkhausen Verlag Basel und Stuttgart (1969).
- 4 — Manske, R. H. F., Rodrigo, R., Holland, H. L., Can. *J. Chem.* 56 (3), 383 -6 (1978).
- 5 — Blasko, G., Elango, V., Şener, B., Freyer, A. J., Shamma, M., The Secophthalideisoquinolines *J. Org. Chem.*, in press.