

昔元(I, 即 γ -hydroxymethyl- α , β -butenolide^[4-6]), 可见毛茛昔元还是可以比较稳定地存在。II 虽是 I 的异构体, 但通常 α , β 不饱和五元内酯环比较稳定, 一般不易开裂。因此, II 是否为由 I 异构化而来也很难断定。III 可能是由 I 经生物体内氢化而形成。若如此, III 与 I 的手性中心应有相同的构型。在此 3 个化合物中, II 为毛茛昔元异构体, 故命名为异毛茛昔元(即 5-hydroxy-5, 6-dihydro-pyran-2-one), III 为二氢毛茛昔元(即 γ -hydroxymethylbutanolide, 或

γ -hydroxymethyl- γ -butyrolactone^[7])。II 和 III 虽有合成, 但从天然中为首次分离鉴定。此 3 个化合物都是从本植物中首次分离鉴定。

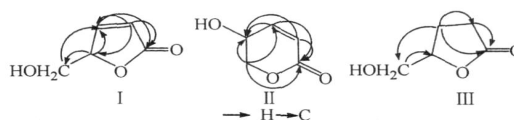


图1 化合物 I~III 的 HMBC 相关信号
Fig. 1 HMBC Correlation of compounds I - III

表1 化合物 I~III 的 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) 数据(CDCl_3 为测试溶剂)
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) Data of compounds I - III (in CDCl_3)

碳位	I		II		III	
	δ_c	δ_H (J in Hz)	δ_c	δ_H (J in Hz)	δ_c	δ_H (J in Hz)
1	175.7		165.0		180.3	
2	123.0	6.21 (dd, 5.7, 2.0)	122.0	6.02 (dd, 9.9, 0.7)	29.5	2.59 (t, 7.3)
3	156.6	7.67 (dd, 5.7, 1.6)	148.9	7.02 (dd, 9.9, 4.0)	24.2	2.11 (m), 2.29 (m)
4	86.3	5.18 (m)	61.3	4.37 (ddd, 4.9, 4.0, 3.8)	82.8	4.63 (m)
5	62.4	3.90 (dd, 12.3, 4.6)	73.3	4.47 (dd, 10.7, 3.8)	64.5	3.78 (dd, 12.4, 3.0)
		3.74 (dd, 12.3, 4.6)		4.31 (dd, 10.7, 4.9)		3.60 (dd, 12.4, 4.4)

碳谱和氢谱数据由 HSQC 和 HMBC 谱分析指定。

$^{13}\text{C-NMR}$ and $^1\text{H-NMR}$ Data were assigned on the analysis of by HSQC and HMBC

笔者试图以 GC-MS 和 HPLC 分离进一步证实该油状样品为上述 3 个组分的混合物, 但经多个条件尝试, 并未实现 3 个组分的有效分离。原因可能是该 3 组分相对分子质量相同或相差极少, 极性也极为相近, 因此, 不能得到有效分离。

致谢: 九江县森林植物标本馆馆长谭策铭帮助采集药材; 佛山德众药业有限公司代为进行初提取; 暨南大学分析测试中心吴老师代测 GC-MS; 暨南大学中药及天然药物研究所李茜博士代测核磁, 唐金山代测质谱。

参考文献

[1] 江苏新医学院. 中药大词典 [M]. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1993.

[2] 蔡 颢, 谭毓治, 李晓芳, 等. 毛茛提取液对离体子宫平滑肌作用及其机制的研究 [J]. 广东药学院学报, 2004, 20 (1): 37-39.
[3] 蔡 颢, 李校堃. 用血清药理学方法观察毛茛提取液对家兔主动脉平滑肌细胞内钙的影响 [J]. 中药材, 2004, 27(10): 741-744.
[4] Camps P, Cardellach J, Font J, et al. Studies on structurally simple butenolides. II. γ -(-)-(S)-hydroxymethyl- α , β -butenolide and derivatives from D-ribonolactone. Efficient synthesis of (-)-ranunculin [J]. Tetrahedron, 1982, 38 (15): 2395-2402.
[5] 曾和平. 旋光活性内酯化合物研究 V. 4-羟甲基丁烯-2-内酯的合成 [J]. 化学试剂, 1995, 17(1): 47-48.
[6] 方 政, 周 瑾, 黄 量. 毛茛昔全合成的研究 [J]. 药学报, 1989, 24(3): 182-188.
[7] Salas-Reyes V. Chiral synthesis of (S)-(+)- γ -hydroxymethyl- α , β -butyrolactone [J]. Synthetic Communications, 1999, 29(12): 2187-2199.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和国家新闻出版总署发布的通知,《中草药》杂志作为第一批医药专业媒体, 允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”广告。

电话: (022) 27474913 23006821 传真: 23006821 联系人: 陈常青