

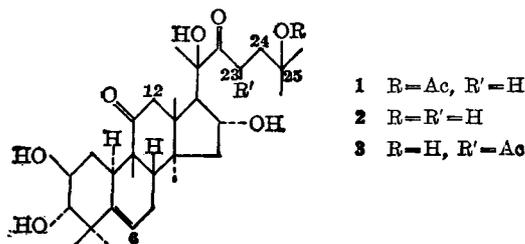
## 雪胆甲素在碱中的乙酰基转移反应

王方材 梁晓天\*

(云南省药品检验所, 昆明) (中国医学科学院药物研究所, 北京)

在研究雪胆甲素(1)<sup>[1,2]</sup>的过程中, 试图用氢氧化钾的乙醇溶液进行皂解, 以期得到雪胆乙素(2)。但所得为另一物质, 与甲素、乙素的突出区别是具有紫外光谱 270 nm (3.98) 与红外光谱 1615 cm<sup>-1</sup> (强) 等峰, 推测可能产生了  $\beta$ -二羰体系的烯醇式结构 (—CO—C=C—OH), <sup>1</sup>H 核磁共振谱  $\delta$  2.24 (3H, s) 表明仍保留乙酰基。

雪胆甲素(1)为叔醇酯, 皂解反应的速度较低。但 12 及 23 位碳在碱性条件下均易形成碳负离子, 其中 23 位的碳负离子对乙酰羰基进行分子内部的进攻(形成五元环中间体), 可远超过皂解的反应速度, 从而使乙酰基由氧向碳转移。结合光谱数据, 可以判定产



物结构是 23-乙酰雪胆乙素(3)的烯醇式。在所用条件下, 酰基的转移为定量反应, 未发现任何皂解。

如所预期, 3 经 Claisen 碱回流 4 小时, 可部分地转变为 2 ( $\beta$ -二酮的碱裂反应, 打掉 23 位乙酰基)。该反应表明三萜骨架未变, 进一步肯定了 3 的结构。

## 实 验

### 23-乙酰雪胆乙素(3)的制备与鉴定

雪胆甲素(不含乙素)加适量氢氧化钾-乙醇溶液, 加热回流 0.5~1 小时, 倾入冷水中, 加盐酸酸化。浓缩除去乙醇, 放冷, 用氯仿提取。提取液用水洗后, 用无水硫酸钠干燥。过滤, 滤液蒸干, 残留物加少量乙醇溶解, 加水放置(必要时浓缩), 析出 3 的结晶。用氯仿重结晶, 100°C 干燥, m. p. 168~169°C。味极苦, 易溶于甲醇、乙醇、丙酮, 溶于氯仿, 难溶于水。用中性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-G 板层析, 9:1 CHCl<sub>3</sub>-EtOH 展开, 磷钼酸试剂显色为一点。1, 2 和 3 的 R<sub>f</sub> 值分别为 0.72, 0.51, 0.62。

IR (KBr): 3450(s), 1690(s), 1615(s), 1415(m), 1375(m), 1215(m) cm<sup>-1</sup>。

1981年9月21日收到。

\* 通讯联系人。

$^1\text{H}$  NMR(90MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  值: 0.90, 0.94, 1.10, 1.21, 1.26, 1.32(24H,  $8 \times \text{CH}_3$ ), 2.24(3H, s,  $\text{COCH}_3$ ), 5.66(1H, s, C6-H).

### 3 的 $\beta$ -二酮烯醇式的定性反应

取 3 的饱和水溶液, 按 Feigl<sup>[3]</sup> 方法加溴水及酸性碘化钾, 并作空白对照, 呈烯醇正反应(产生碘)。甲素及乙素均无此反应。

### 3 的 Claisen 碱降解反应

取约 40 mg 3, 加氢氧化钾溶液(7 g 氢氧化钾用 5 mL 水溶解, 加甲醇至 20 mL), 回流 4 小时, 放冷, 倾入 200 mL 水中。蒸去甲醇, 用氯仿提取。提取液蒸干, 加乙醇溶解, 板层析(见前)显示三点。除原料及乙素外, 尚有一点极性较大。分割乙素部分, 用乙醇洗脱, 所得结晶的红外光谱与乙素相符。乙素用同样方法降解, 板层析鉴定无变化。

中国科学院昆明植物研究所代做  $^1\text{H}$  核磁共振谱, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 陈维新, 聂瑞麟, 陈毓群, 夏克敏, 化学学报 **33**, 49, (1975).  
 [2] 黄和恺, 袁明耀, 余秋妹, 叶秀琴, 钱贯华, 王凯良, 蒋大智, 药学学报 **16**, 445 (1981)  
 [3] F. Feigl, "Spot Test in Organic Analysis", 6th ed., p. 213, New York, Elsevier, 1960.

## ACETYL MIGRATION OF 25-O-ACETYL-23, 24-DIHYDROCUCURBITACIN F BY ALKALI TREATMENT

WANG FANG-CAI

(Yunnan Institute for Drug Control, Kunming)

LIANG XIAO-TIAN\*

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing)

### ABSTRACT

23, 24-Dihydrocucurbitacin F (2) and its 25-ester (1) are antibacterial bitter principles isolated from *Hemsleya amabilis* Diels. Upon brief treatment with ethanolic potassium hydroxide under reflux, compound 1 undergoes facile acetyl migration from oxygen to carbon with the formation of 23-acetyl-23, 24-dihydrocucurbitacin F (3), to the exclusion of any saponification. The relatively hindered ester group of 1 is evidently less prone to saponification, thus bringing an internal attack by the 23-enolate anion to the fore. The structure of 3 was deduced from spectral evidence and mechanistic considerations, and confirmed by the cleavage of the acetyl group with refluxing Claisen's alkali. The resultant compound 2 was thus obtained from 1 only via a circuitous route.