

# 新二萜原酸酯黄瑞香 甲素的分离与结构的确定

王成瑞、黄慧珠、韩玫、陈政雄

(中国科学院上海药物研究所)

安保珠

(西北农学院基础课部)

黄瑞香 (*Daphne giraldii* Nitsche) 别名祖师麻, 瑞香科植物, 分布于我国陕西、甘肃、河南、山西等省, 是一种民间草药, 用于跌打损伤、镇痛。根和茎皮味辛苦, 性温, 有小毒。因此, 作者对其生物活性成分作了研究, 从中分得一系列二萜原酸酯类化合物及双香豆素等。分离过程如下:

粉碎的风干黄瑞香茎皮  
 ↓ 95%乙醇冷浸四次, 浓缩  
 乙醇浸膏  
 ↓ 加水, 氯仿萃取, 浓缩  
 氯仿抽提膏  
 ↓ 层析硅胶、硅胶 G, 做常压柱及低压柱层析、反复操作

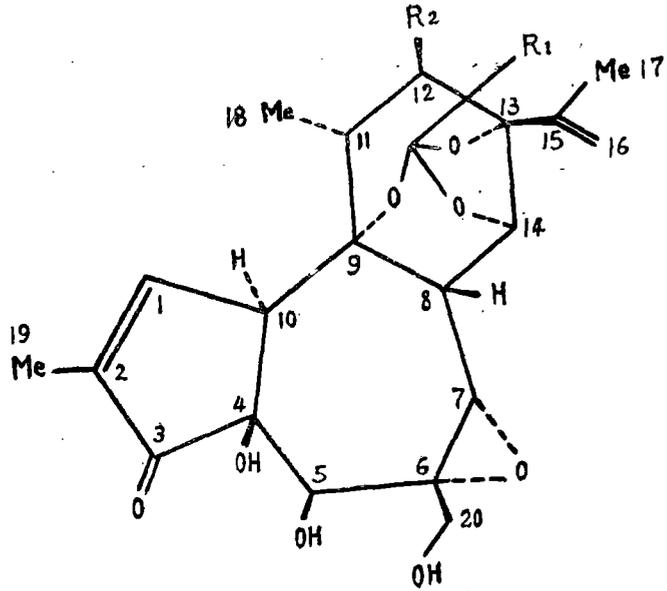
D<sub>1</sub> D<sub>2上</sub> D<sub>2下</sub> D<sub>3</sub> D<sub>4I</sub> D<sub>4II</sub> D<sub>5</sub> D<sub>6</sub> D<sub>7I</sub> II III G<sub>1</sub> G<sub>2</sub> G<sub>3</sub>

表中: D ≈ 萜原酸酯; G 其他化合物。

其中已经确定结构的有 D<sub>1</sub>、D<sub>3</sub>、D<sub>6</sub>、G<sub>3</sub> 四种, D<sub>6</sub> 是一个新的二萜原酸酯, 命名为黄瑞香甲素 (*Daphnegiraldicin, I*); D<sub>1</sub> 和 D<sub>3</sub> 均为已知二萜原酸酯, 它们是瑞香毒素 (*Daphnetoxin, II*) 和 12-羟基瑞香毒素 (*12-hydroxydaphnetoxin, III*); G<sub>3</sub> 为双香豆素 (*Daphnoretin, IV*)。

黄瑞香甲素, 分子式: C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>, 白色无定形粉末。质谱: m/eM<sup>+</sup>608, 481(M-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>), 358(M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>), 111(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O), 105(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)。红外光谱:  $\nu_{\text{Br}^-}$  溴化钾 (厘米<sup>-1</sup>), 3450(羟基), 1705(羰基), 1640, 1630(烯基), 1260(酯基)。核磁共振谱:  $\delta$  7.36~7.46 (3H 多重峰) 与  $\delta$  7.66~7.78 (2H

多重峰)和质谱  $m/e$  77, 表明单取代苯存在。  $\delta$  5.88 (1H 双峰,  $J=15$  赫) 与  $\delta$  6.2~6.4 (1H 多重峰), 表明一对反式烯质子, 即  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和庚酸酯的烯质子。  $\delta$  0.84 (3H 变形三重峰) 末端甲基,  $\delta$  1.36 (6H,  $-(CH_2)_3-$ ): 二萜母核质子的化学位移, I、II 和 III 均相似。在对甲苯磺酸存在下, I 和无水丙酮生成缩合物, 质谱: 648, 表明  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和庚酸酯在12位上。综上所述, 黄瑞香甲素的结构式如图所示。



I:  $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$

$R_2 = \text{CH}_3, (\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCOO}$

II:  $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$

$R_2 = \text{H}$

III:  $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$

$R_2 = \text{OH}$

化合物 I、II、III 均有刺激皮肤作用, 据报导, II 具有抗白血病效果, I 的药理试验尚在进行中。

## 参 考 文 献

- [1] 应百平、王成瑞、周炳南、潘百川、刘嘉森, 化学学报35: 103, 1977。
- [2] Evans, F. J., Lloydia (The Journal of Natural products), 41(3): 193, 1978. (Eng.)
- [3] Kogiso, Shigefumi; Wada, Kojiro; Munakata, Kasura, Aic. rgB. iölt 40(10), 2119—20, 1976. (Eng.)
- [4] Lotter, H.; Jones, A.; Sturm, M. Z. Naturforsch, C: Biosci. Chgm. 12C(9—10), 678—82, 1977 (eGr.)
- [5] Stout, G. H., etal. J. Amer. Chem. Soc. 92(4), 1070—1, 7E0366(),