

[2] Shanghai Institute of Plant Physiology. *Handbook of Plant Physiology Experiment* (植物生理学实验手册) [M]. Shanghai Science and Technology Publishers, 1982.

[3] Wang Q. *Traditional Chinese Medicine Analysis* (中药分析学) [M]. Fuzhou Fujian Science and Technology Publisher, 1997.

从水飞蓟宾快速合成 2, 3-脱氢水飞蓟宾

王 沛¹, 孙铁民^{2*}

(1. 长春中医学院 制药工艺教研室, 吉林 长春 130021; 2. 沈阳药科大学 药物化学教研室, 辽宁 沈阳 110016)

2, 3-脱氢水飞蓟宾是水飞蓟素中的有效成分之一, 具有抗氧化活性, 但报道较少, 日本学者报道了从水飞蓟素分离出该物质^[1], 在 1974 年 Halbach 报道其半合成方法^[2], 为水飞蓟宾在碱性条件下, 用过氧化氢氧化而得 2, 3-脱氢水飞蓟宾, 但收率只有

12. 6%。孙铁民报道了以吡啶作溶剂^[3], 用空气氧化制备 2, 3-脱氢水飞蓟宾的方法, 本实验以水飞蓟宾为原料, 选用以三乙胺替代吡啶合成 2, 3-脱氢水飞蓟宾, 合成反应见图 1 该法具有收率高达 40%, 溶剂回收方便, 副产物少的特点。

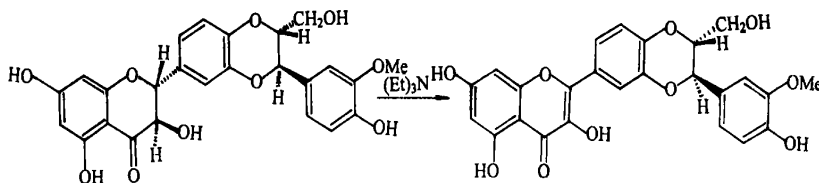


图 1 2, 3-脱氢水飞蓟宾的合成

Fig. 1 Synthesis of 2, 3-dehydrosilybin

1 实验部分

取三乙胺 200 mL, 水飞蓟宾 8 g, 加热回流 20 h, 回收三乙胺, 套用 残物用乙酸乙酯 3×100 mL 提取, 将提取液放置一夜, 用硅胶 30 g 过滤, 回收乙酸乙酯, 加氯仿析出结晶粉末, 用甲醇重结晶, 得微黄色结晶 3.2 g mp 272℃~276℃, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400(OH), 1658(C=O), 1600, 1500(C=C) UV_{max}^{MeOH} nm⁻¹: 253, 264(肩峰), 304(肩峰) 368 (AlCl₃) 264, 304, 353, 428 M S 480, 462, 302, 300, 180, 162, 153, 137; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 12.43(1H, s, 5-OH), 10.84(1H, s, 7-OH), 9.60(1H, s, 3-OH), 9.20(1H, s, 4''-OH), 7.77(1H, d, J=2 Hz, H-2'), 7.75(1H, d, J=9.22 Hz, H-6'), 7.13(1H, d, J=9 Hz, H-5'), 7.05-6.80(3H, m, H-2'', 5'', 6''), 6.46(1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=2 Hz, H-6), 4.95(1H, d, J=8 Hz, H-C), 4.29(1H, m, H-b), 3.79(3H, s, H-OCH₃), 3.34(2H, m, H-α); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 55.57(C-OCH₃), 59.96(C-γ), 75.78(C-α), 78.34(C-β), 93.5(C-8), 98.1(C-6), 102.9(C-10), 111.6(C-2''),

115.2(C-2'), 116.1(C-5'), 116.7(C-5''), 120.5(C-2), 121.2(C-6'), 123.6(C-6''), 127.0(C-1''), 136.2(C-1'), 143.3(C-3'), 144.9(C-4'), 145.6(C-3), 146.9(C-4''), 147.6(5-3''), 156.1(C-9), 160.6(C-5), 163.4(C-7), 175.9(C-4). 合成品的 ¹H NMR, ¹³C NMR 与天然产物 2, 3-脱氢水飞蓟宾的 ¹H NMR, ¹³C NMR 相同。

2 讨论

水飞蓟宾在三乙胺存在下经空气氧化可以分子脱氢, 由于其碱性大于吡啶, 故收率略高于吡啶。结合文献报道, 进一步证实二氢黄酮醇在有机碱存在下经空气氧化可以分子脱氢生成黄酮醇衍生物。

References

- [1] Tsunematsu T, Shigeo I, Kyosuke N. Studies on constituents of *Silybum marianum* (L.) Gaert. I. New flavonolignans named 2, 3-dehydrosilymarin and 2, 3-dehydro silychristin [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1975, 8: 1017-1021.
- [2] Halbach V G, Trost W. Zur Chemie und pharmakologie des silymarins untersuchungen an einigen umsetzungsprodukten des silybins [J]. *Arzneim-Forsch* 1974, 24: 866-868.
- [3] Sun T. The isolation and synthesis of 2, 3-dehydrosilybin [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2000, 3: 116-117.