

苦绳甙甲的结构

金岐端 周茜兰 木全章

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

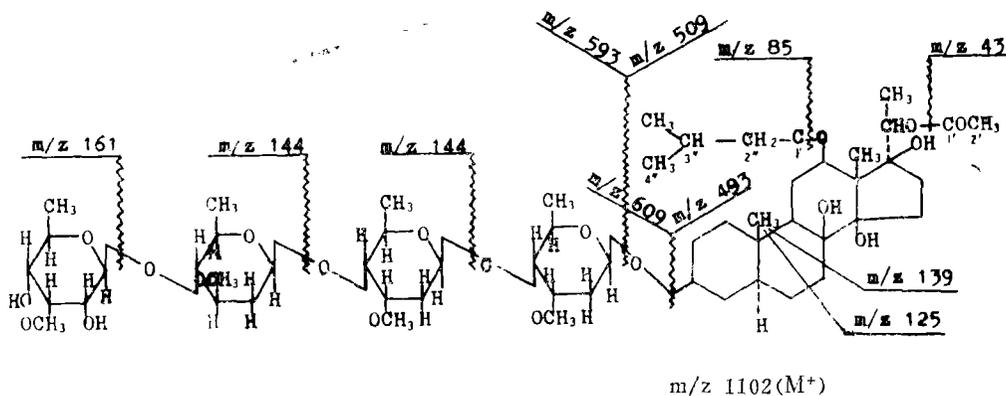
摘要 从苦绳 (*Dregea sinensis* var. *corrugata*) 的根茎中分得一个新的 C_{21} -甙体甙成分, 命名为苦绳甙甲 (dregeoside A)。经光谱分析和化学反应证明, 其结构为: 苦绳甙元甲 3-O-3-O-甲基-6-去氧- β -D-阿洛吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-夹竹桃吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-磁麻吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-磁麻吡喃糖甙 (drevoenin A 3-O-3-O-methyl-6-deoxy- β -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-oleandropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranoside)。

关键词 苦绳; 苦绳甙; 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖; 夹竹桃糖; 磁麻糖

苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl. var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li) 系萝藦科南山藤属植物, 采集于云南省丽江地区。该植物的化学成分未见报道。前文^[1]已报道从苦绳中得到的苦绳甙元的结构, 本文阐述苦绳甙甲 (dregeoside A) 的结构研究。

苦绳甙甲 (dregeoside A) 为无色粉末, mp 145—148 $^{\circ}$ C, 对醋酐-浓硫酸呈甙体阳性反应, 对 Keller-Kiliani 反应显阳性。根据元素分析和质谱测定得分子式为 $C_{56}H_{104}O_{21}$ (FAB MS m/z : M^+ 1102), 元素分析: 计算值 (%): C 60.98, H 8.53; 实测值 (%): C 60.79, H 8.35。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3400, 3450 (OH), 1730, 1708 (酯基), 1195, 1160, 1080 (甙键), 1050 有吸收显示有缩醛结构, 1440 有吸收显示有甲氧基。 1H NMR δ : 0.96 (3H, s, 19- CH_3), 1.15 (6H, d, J = 6.8 Hz, 4''- CH_3), 1.17 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21- CH_3), 1.46 (3H, s, 18- CH_3), 2.17 (3H, s, 2'- CH_3), 1.21 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.22 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.26 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.34 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 3.35 (3H, s, 糖 3-O CH_3), 3.39 (3H, s, 糖 3-O CH_3), 3.42 (3H, s, 糖 3-O CH_3), 3.55 (3H, s, 糖 3-O CH_3), 1H NMR 的数据, 除甙核上的 6 个甲基以外, 其余的四个甲基指定为四个糖 C_6 上的甲基, 另外四个甲基指定为四个糖 C_3 上的 -O CH_3 , 质谱碎片峰的系列中 m/z : 161 ($C_7H_{13}O_4$), 144 ($C_7H_{12}O_3$), 144 ($C_7H_{12}O_3$), 144 ($C_7H_{12}O_3$), 609 ($C_7H_{13}O_4$ - $C_7H_{12}O_3$ - $C_7H_{12}O_3$ - $C_7H_{12}O_3$) 四个峰的出现, 支持了甙分子中有三个去氧糖和一个

3-O-甲基-6-去氧阿洛糖的推断, 质谱裂解过程如图 1 所示。



糖的种类和连接次序是由 ^1H NMR 揭示出来的糖部分的四个端基质子 (anomeric proton) 的化学位移和偶合常数与文献^[22]报道的一致, 即 δ : 4.44 (1H, dd, $J = 10$, 2Hz), 4.75 (1H, dd, $J = 10$, 2Hz), 4.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 4.84 (1H, dd, $J = 10$, 2Hz)。将苦绳甙甲弱酸水解, 得到甙元甲和糖, 糖部分经薄层层析检查, 检出磁麻糖。根据上述 ^1H NMR 提示的数据, 除含有磁麻糖外, 还含有夹竹桃糖和 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖。甙甲常法乙酰化的产物, 质谱中出现 m/z : 145, 113, 和 95 等碎片峰, 证明有 2, 6-二去氧糖存在^[23]; m/z : 245, 碎片峰正好是 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖上的两个羟基被乙酰化, 这指明 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖是末端糖, 夹竹桃糖与其相连, 磁麻糖为内侧糖。糖的这种连接次序与文献^[22]报道的甙元 A 3-O-3-O-甲基-6-去氧- β -D-阿洛吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-夹竹桃吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-磁麻吡喃糖 (1 \rightarrow 4)- β -D-磁麻吡喃糖甙的糖部分的 ^{13}C NMR 数据一致。见表 1。水解所得的甙元其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与苦绳甙元甲的一致^[11]。

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定, 未校正; IR 用 PERKIN-ELMER-577 型分光光度计测定红外光谱; MS 使用 ZCN 1213 D 型 FAB 法测定; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Am-400 型波谱仪测定; 硅胶薄层层析用自制硅胶 G 板, 展开剂: A. CHCl_3 : MeOH (95: 5 v/v), B. CHCl_3 : MeOH (90: 10 v/v); 反相柱层析用 Rp-8 吸附剂, 薄层层析用 HPTLC-Fertigplatten (Rp-8, E. Merck), 展开剂用 C. MeOH: H_2O (70: 30 v/v), D. MeOH: H_2O (80: 20 v/v)。

1. 提取分离

称取苦绳根茎干粉 3.5 公斤, 用乙酸乙酯回流提取三次, 每次 2—3 小时, 合并提取液, 减压回收溶剂, 得褐色提取物 96 克, 用石油醚 (bp. 60—90 $^\circ\text{C}$) 分三次回流脱脂, 脱脂后再用四氯化碳回流 1 小时, 让其冷却后过滤, 得粗提物 89 克。粗提物经硅胶柱层析, 先用乙酸乙酯洗脱, 褐色物质被洗脱下来, 继而用 CHCl_3 : MeOH (98: 2 v/v)

表1 苦绳贰甲¹³C NMR的化学位移
Table 1 ¹³C NMR chemical shift of dregeoside A (in CDCl₃, TMS, ppm)

| Aglcone moiety | | Sugar moiety | |
|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| I | 【a ^[1] 】 | I | 【b ^[2] 】 |
| C-1 37.83(t) | C-1 38.60(t) | Cym C-1 95.9 | Cym C-1 96.2 |
| 2 31.58(t) | 2 31.91(t) | 2 36.3 | 2 37.0 |
| 3 71.28(d) | 3 70.67(d) | 3 77.8 | 3 77.8 |
| 4 37.83(t) | 4 38.68(t) | 4 83.8 | 4 82.7 |
| 5 46.45(d) | 5 46.01(d) | 5 68.4 | 5 68.8 |
| 6 54.08(t) | 6 31.34(→) | 6 18.7 | 6 18.5 |
| 7 34.02(t) | 7 34.54(t) | 3-OMe 58.1 | 3-CMe 58.7 |
| 8 76.73(s) | 8 76.12(s) | 1' 101.2 | 1' 100.2 |
| 9 46.45(d) | 9 46.84(d) | 2' 36.3 | 2' 37.0 |
| 10 37.83(s) | 10 38.69(s) | 3' 77.7 | 3' 77.6 |
| 11 26.33(t) | 11 26.48(t) | 4' 82.9 | 4' 82.9 |
| 12 75.82(d) | 12 75.13(d) | 5' 68.4 | 5' 68.8 |
| 13 45.47(s) | 13 45.68(s) | 6' 18.6 | 6' 18.6 |
| 14 87.73(s) | 14 87.57(s) | 3'-OMe 58.9 | 3'-OMe 58.7 |
| 15 31.08(t) | 15 33.35(t) | Ole C-1 102.0 | Ole C-1 101.7 |
| 16 32.85(t) | 16 32.75(t) | 2 37.9 | 2 37.1 |
| 17 88.07(s) | 17 88.45(s) | 3 79.0 | 3 79.0 |
| 18 11.72(q) | 18 11.89(q) | 4 82.9 | 4 83.1 |
| 19 16.61(q) | 19 16.40(q) | 5 71.5 | 5 71.9 |
| 20 71.39(d) | 20 71.08(d) | 6 18.6 | 6 18.6 |
| 21 16.56(q) | 21 16.71(q) | 3-OMe 56.5 | 3-OMe 57.1 |
| C-1' 171.24(s) | C-1' 163.76(s) | Allo C-1 102.2 | Allo C-1 101.7 |
| 2' 21.80(d) | 2' 21.60(d) | 2 73.5 | 2 73.1 |
| 1'' 174.66(s) | 1'' 172.00(s) | 3 83.8 | 3 83.6 |
| 2'' 41.5(t) | 2'' 41.80(t) | 4 74.4 | 4 74.2 |
| 3'' 24.32(d) | 3'' 25.21(d) | 5 47.2 | 5 40.8 |
| 4'' 23.08(q) | 4'' 22.18(q) | 6 18.7 | 6 18.8 |
| | | 3-OMe 58.9 | 3-OMe 61.9 |

【I】为实验值；【a^[1]】、【b^[2]】均为文献值。

洗脱, 得馏份 I (8.0 g); 用 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ (95 : 5 v/v) 洗脱, 得馏份 II (10.0g), 最后用 $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ (92 : 8 v/v) 洗脱, 得馏份 III (12.0 g)。从馏份 II 的混和甙中经再次硅胶柱层析和多次反相柱层析, 分得甙甲。经 HPLC 仪检查为一个单峰, 用反相板层析显示一个斑点。从馏份 I、III 中分别分得三个甙, 正在鉴定中。

2. 鉴定

苦绳甙甲为无色粉末状物, 反相薄层层析仅显示一个蓝色斑点, mp 145—148℃, $[\alpha]_D^{20} + 28.5^\circ$ (C = 1.01, MeOH), 元素分析 $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{O}_{21}$, 计算值(%): C 60.98, H 8.53; 实测值(%): C 60.79, H 8.35。MS (FAB) 谱各碎片系列如图 1 所示, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3400, 3450 (OH), 1730 (C = O), 1715 (C = O), 1695 (C = O), 1385[(CH_3)₂CH-], 1160 (C-O-C), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS 内标) 0.96 (3H, s, 19- CH_3), 1.15 (6H, d, J = 6.8 Hz, 4''- CH_3), 1.17 (3H, s, J = 6.8 Hz, 21- CH_3), 1.46 (3H, s, 18- CH_3), 2.17 (3H, s, 2'- CH_3), 1.21 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.22 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.26 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 1.34 (3H, d, J = 6.0 Hz, 糖 6- CH_3), 3.35 (3H, s, 糖 C_3 - OCH_3), 3.39 (3H, s, 糖 C_3 - OCH_3), 3.42 (3H s, 糖 C_3 - OCH_3), 3.55 (3H, s, 糖 C_3 - OCH_3), 3.61 (1H, m, C_3 -H α), 4.64 (1H, dd, J = 8.0, 4.0 Hz, C_{12} -H α), 4.44 (1H, d, J = 10, 2Hz), 4.75 (1H, dd, J = 10, 2Hz), 4.76 (1H, d, J = 8.0 Hz), 4.84 (1H, dd, J = 10, 2Hz)。 $^{13}\text{C NMR}$ 谱见表 1。

甙的酸水解 取 21 mg 苦绳甙甲溶于 20 ml 甲醇中, 加入 0.05 M H_2SO_4 20 ml, 在水浴上加热回流 1 小时, 冷却后取下, 加入 15 ml 水, 减压蒸去甲醇, 用乙醚提取三次, 合并提取液, 用水洗至中性, 蒸去乙醚, 得甙元 10 mg。甙元与前文^[1]报道过的苦绳甙元的元素分析数据相同, IR 光谱完全重合, 混合熔点不下降, C_3 -H α 和 C_{12} -H α 可由 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 的偶合常数和峰形得到推断^[4]。甙元 $^1\text{H NMR}$ δ : 0.98 (3H, s, 19- CH_3), 1.16 (6H, d, J = 6.8 Hz, 4''- CH_3), 1.19 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21- CH_3), 1.43 (3H, s, 18- CH_3), 2.17 (3H, s, 2'- CH_3), 2.55, 3.05, 和 4.75 (1H, br. s, 3 \times OH, D_2O 交换消失), 3.60 (1H, m, C_3 -H α), 4.64 (1H, dd, J = 8.0, 4.0 Hz, C_{12} -H α), 4.86 (1H, q, J = 6.8 Hz, C_{20} -H), MS m/z: 512 (M + 2), 511 (M + 1), 510 (M⁺), 492 (M⁺- H_2O), 450 (M⁺-AcOH), 432 (M⁺-AcOH- H_2O), 348 (M⁺-(CH_3)₂-CH- CH_2 -COOH-AcOH), 330 (M⁺-(CH_3)₂-CH- CH_2 -AcOH- H_2O), 321 (M⁺-(CH_3)₂-CH- CH_2 -COOH- CH_2 -CHOCOC H_3), 85 [(CH_3)₂-CH- CH_2 -C \equiv O⁺], 57 [(CH_3)₂-CH- CH_2 -, 基峰], 43 (CH₃-C \equiv O⁺)。 $^{13}\text{C NMR}$ 见表 1。以上数据证实, 苦绳甙甲水解所得的甙元即为苦绳甙元^[1]。

致谢 华南农业大学李秉滔教授鉴定标本, 本室物理仪器组协助作光谱和元素分析, 胡英杰、沈小玲帮助采集样品。

参 考 文 献

- 1 金岐端, 木全章. 云南植物研究 1987; 9 (2): 227—231
- 2 Yoshimur Shin-Ichi, Hiromi Narita, Koji Hayashi et al. *Chem Pharm Bull* 1983; 31(11):3971—3973
- 3 Koji Hayashi, Atsuko Nakao, Hirosh Mitsuhashi. *Chem Pharm Bull* 1969, 17(12)2630
- 4 Bridgman J E, Cherry P C, Cleggy A S et al. *J Chem Soc* 1970; (C):250

STRUCTURE OF DREGEOSIDE A FROM DREGEA SINENSIS
VAR. CORRUGATA

Jin Qiduan, Zhou Qianlan, Mu Quanzhang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract A new glycoside, named dregeoside, was isolated from the rhizome of *Dregea sinensis* var. *corrugata* (Asclepiadaceae). The structure of dregeoside A was deduced on the basis of chemical and spectral evidence as drevogenin A 3-O-3-O-methyl-6-deoxy- β -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-oleandropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranoside).

Key words *Dregea sinensis* var. *corrugata*; dregeoside; 3-O-methyl-6-deoxyallose; Oleandros; Cymarose