植物学报 1989, 31 (11): 874—877
Acta Botanica Sinica

苦绳甙元的结构

金岐端　木全章
(中国科学院昆明植物研究所，昆明 650204)

摘　要

从苦绳 [*Dregea sinensis* var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li] 的根茎中分得一个新的 C_{21}-甾体甙元，命名为苦绳甙元 (dresgenin) I 经光谱分析和化学反应证明，其结构为：C/D 顺式 5α-H、3β、8β、14β、17β 四羟基-12-β-O-苯甲酰基-20-羟基娠烷 (C/D cis 5α-H、3β、8β、14β、17β tetrahydroxyl-12-β-O-benzoyl-20-hydroxyl-pregnane)。

关键词　苦绳；苦绳甙元；萝藦科

THE STRUCTURE OF DRESGENIN FROM *DREGEA SINENSIS* VAR. *CORRUGATA*

Jin Qi-duan and Mu Quan-zhang
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

Abstract

Dresgenin, a new aglycone, was isolated from the rhizome of *Dregea sinensis* var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li (Asclepiadaceae). On the basis of spectroscopic analysis and chemical reactions, the structure was established as C/D cis 5α-H、3β、8β、14β、17β-tetrahydroxyl-12-β-O-benzoyl-20-hydrooxyl-pregnane. The mass spectrum suggests the presence of benzoyl group. Alkaline hydrolysis of (I) with 5% methanolic potassium hydroxide yields deacyldresgenin (II) and benzoic acid.

Key words　*Dregea sinensis* var. *corrugata*; Dresgenin; Asclepiadaceae

苦绳 [*Dregea sinensis* var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li] 系萝藦科南山藤属植物，产于云南省丽江县境内。该科的青阳参和乳葵果等植物对癫痫疾患有较好的疗效[1]。为扩大植物资源的利用，我们对苦绳中的甾体甙元成分进行研究[2]。本文报道一个新甙元——苦绳甙元 (dresgenin) I 的结构。

本文于1988年4月收到，1988年10月收到修改稿。
质谱、氢谱、碳谱、红外、紫外、比旋光度、元素分析等仪器分析均由我所物理仪器组测定，特此致谢。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

结果与讨论

从苦绳粗甙的酸性水解产物中分得一个新的 C_{21}-甾体甙元，命名为苦绳甙元（dresgenin）I 为方形晶体，对醋酐-浓硫酸试剂呈甾体阳性反应。mp. 234—237℃，$[\alpha]_D^{25}+76°$（C 0.25，MeOH）。根据元素分析和质谱测定分子式为：$C_{28}H_{40}O_7$。MS（m/z）488（M^+），分子式计算，不饱和度为 9。I 的质谱见图 1。I 的质谱碎片离子峰出现 m/z：105（$C_6H_5C{=}O^+$，基峰），45（CH_3CHOH—），和 338（M^+—C_6H_5CO—CH_3CHOH—）的峰，示分子中含有苯甲酰基（C_6H_5CO—）

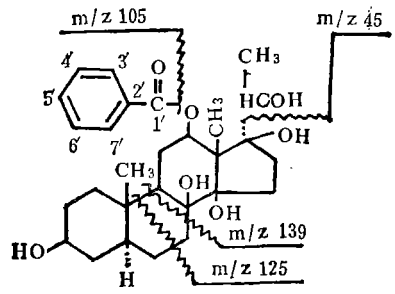

图 1　苦绳甙元 I 的质谱碎片

Fig. 1　Mass fragments of dresgenin I

表 1　苦绳甙元的 ^{13}C NMR 的化学位移值（ppm，$CDCl_3$）

Table 1　^{13}CNMR chemical shift of dresgenin (I) (ppm, $CDCl_3$)

No. C	I	III	Sarcostin [7]
C-1	38.1	38.1	38.2
C-2	33.1	33.1	31.1
C-3	70.9	72.0	70.5
C-4	38.9	38.9	42.5
C-5	45.4	45.4	139.2
C-6	34.0	34.0	118.2
C-7	34.2	34.2	34.2
C-8	74.8	74.8	73.0
C-9	46.6	46.6	43.2
C-10	38.1	38.1	36.3
C-11	28.8	28.8	28.0
C-12	78.9	78.9	69.6
C-13	56.0	56.0	57.3
C-14	83.8	83.8	87.6
C-15	34.0	34.0	33.4
C-16	32.7	32.7	33.4
C-17	88.1	88.1	88.0
C-18	11.8	11.8	10.4
C-19	16.1	16.1	17.9
C-20	69.5	71.7	71.7
C-21	16.7	16.7	17.2
C-1′	165.8	C_3-Ac	
C-2′	130.3	C-1″ 171.2	
C-3′	130.3	C-2″ 21.5	
C-4′	129.2	C_{20}-Ac	
C-5′	133.4	C-1‴ 169.3	
C-6′	129.2	C-2‴ 21.4	
C-7′	130.3		

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.

和 CH_3CHOH—; ^{1}HNMR ($CDCl_3$): 7.49 (2H, t, J = 7.9 Hz, 4′6′—CH), 7.62 (1H, tt, J = 7.9, 1.2Hz, 5′—CH), 8.05 (2H, dd, J = 7.9, 1.2 Hz, 3′, 7′—CH) 和 1.19 (3H, d, J = 6.5 Hz, 21—CH_3), 4.22 (1H, q, J = 6.5 Hz, C_{20}—H); ^{13}C NMR 与肉珊瑚甙元比较(表 1)出现 δ: 165.8 (s)和 69.5 (d) 的信号，证明是单酯结构及 C_{20} 位上连有羟基。为证明是苯甲酰基，将化合化 I 用 5% KOH-MeOH 皂化，得到去酰苦绳甙元 (deacyldresgenin) II. 从 ^{1}HNMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.56 (1H, m, C_3-αH), 4.22 (1H, q, J = 6.5Hz, C_{20}—H) 4.70 (1H, dd, J = 9.0, 5.0Hz, C_{12}-H) 分别为连有氧的碳原子上的质子峰，从峰的裂分和偶合常数与文献[3]比较，可以分别指定为 C_3-αH 和 C_{12}-αH，由此可推断苯甲酰基连在 C_{12}-βOH 上。将 I 常法乙酰化，得产物 III，其 ^{1}HNMR 比 I 多了两个乙酰基信号: δ 2.17 (3H, s, $COCH_3$) 和 2.32 (3H, s, $COCH_3$)。酰化前 δ 3.56 的信号酰化后向低场移至 4.42，说明 C_3-OH 被乙酰化，C_{20}-OH 酰化前 4.22 的信号向低场移至 δ 5.22，说明 C_{20}-OH 被酰化。^{13}C NMR C_3 的 δ 值由酰化前的 70.9 增加到 72.0，C_{20} 的由 69.5 增加到 71.7。C_8、C_{14}，C_{17} 的碳谱数据与 C_8、C_{14}、C_{17} 位上连有 β 型羟基的肉珊瑚甙元 (sarcostin)[5] 的数据基本一致。综上分析，可以推定甙元 I 的结构为 C/D 顺式 5α-H、3β、8β、14β、17β 四羟基-12-β-O-苯甲酰基-20-羟基娠烷 (C/D cis 5α-H、3β、8β、14β、17β tetrahydro xyl-12-β-O-benzoyl-20-hydroxyl-pregnane). ^{13}C NMR 数据见表 1。

实 验 部 分

熔点测定用 Kofler 显微熔点仪测定，温度未经校正。紫外光谱用岛津 UV-210A 型光谱仪。红外光谱用 Perker-Elmer-577 型分光光度计。质谱用 Finnigan-4510 型波谱仪。^{1}H、^{13}C NMR 用 Brücker AM-400 脉冲付里叶变换波谱仪，内标用 TMS，化学位移 δ(ppm)。比旋光度用 JACOJ-20C 自动记录旋光谱仪。柱层析和薄层层析用的硅胶均为青岛海洋化工厂生产。薄层层析用自制硅胶G板，用石油醚-丙酮 (7:3, 6:4V/V) 展开，用浓硫酸-无水乙醇 (2:8 V/V) 喷雾烘干显色。

提取分离按前报 [2] 的方法和步骤进行。苦绳甙元 I 是从石油醚: 丙酮=6:4 的馏份中得到的。

甙元 I，方形无色结晶，薄层层析仅显示一蓝色斑点，mp. 234—237℃, $[\alpha]_D^{25}$ + 76° (C0.25, MeOH)，分子式 $C_{23}H_{40}O_7$，计算值 (%): C 68.58, H 8.19; 实测值 (%): C 68.70, H 8.29。UVλ_{max}^{EtOH} nm(log ε): 231(4.23) 274(3.12) 282(3.05)。IR: ν_{max}^{KBr} Cm^{-1}: 3400, 2950, 1710, 1600, 1580, 1490, 1170, 980,850, 770。MS(EI 20ev) m/z 488 (M^+), 470($M^+ - H_2O$), 452($M^+ - 2H_2O$), 443 ($M^+ - 45$), 383 ($M^+ - 105$), 366 ($M^+ - B_2OH$), 348($M^+ - B_2OH - H_2O$), 315 (330 − CH_3), 125, 139, 105 ($C_6H_5C{\equiv}O^+$, 基峰), 77 (C_6H_5—), 45(CH_3CHOH—)。^{1}HNMR (400MHz, $CDCl_3$): δ0.96 (3H, s, 19-CH_3), 1.24(3H, s, 18-CH_3), 1.19 (3H, d, J = 6.5Hz, 21-CH_3); 2.75、3.35 (各 2H, br. s, 4 × OH, D_2O 交换后消失), 3.56 (1H, m, 3-αH), 4.70 (1H, dd, J = 9.0, 5.0Hz, 12-αH), 4.22 (1H, q, J = 6.5Hz, C_{20}-H), 7.49 (2H, t, J = 7.9 Hz, 4′, 6′-CH), 7.62(1H, tt, J = 7.9, 1.2Hz, 5′-CH), 和 8.05 (2H, dd, J = 7.9,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.

1.2Hz，3′，7′—CH)。

取 I 20mg 溶于 10ml 5% KOH-MeOH 溶液中，加热回流 10 小时，加入少量水，减压回收甲醇，用氯仿萃取，水洗至中性，用无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂，柱层析后用甲醇重结晶，得 10mg 二氢肉珊瑚甙元（dihydrosarcostin）II，与文献报道的物化常数和光谱数据一致[4]。水液部分经处理得一针状结晶，与苯甲酸混熔不下降，红外光谱叠合。I 按常法乙酰化，得二乙酰化合物 III，mp. 213—216℃，质谱 M/z：572（M^+），43（$CH_3C{\equiv}O^+$，基峰），87（$CH_3CHOCOCH_3$），^{13}CNMR 见表 1。

参　考　文　献

[1] 匡培梓、邵道生，1979：一种新的动物癫痫实验模型。自然杂志，1：48。

[2] 金岐端、木全章，1987：苦绳的甾体成分。云南植物研究，9(2)：227。

[3] Bridgeman J. E. R. C. Cherry and A. S. Cleggy, 1970: micribilogical hydroxylation of steroids. part I. proton magnetic resonance spectra of ketones. alcohol, and acetates in the androstane pregnane and estrane series. *J. Chem. Soc. (C)*, 2: 253.

[4] Jaeggi, K. A., E. Weiss und T. Reichstein, 1963: Sarcostin, vermutliche struktur, vorlaüfige mitteilung, *Helv. Chem. Acta.*, 46: 695.

[5] Takashi, Y. amagishi K. Hayashi and H. Mitsuhashi, 1973: Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of C/D cis polyoxypregnane I. *Tetrahedron Lett.*, 37: 3572.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.