维普资讯 http://www.cqvip.com

云南植物研究 1989, 11(1): 51—54
Acta Botanica Yunnanica

苦绳的一个新甾体成分

沈小玲* 木全章

(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

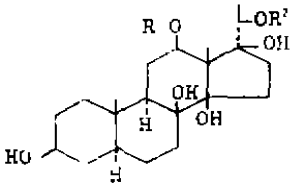
摘要 从苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 中分出一新的甾体成分，Dresigenin A(Ⅰ)，经化学反应及光谱分析证明其结构为12-O-乙酰基-20-O-(2-甲基丁酰基)二氢肉珊瑚甙元〔12-O-acetyl-20-O-(2-methylbutyryl) dihydrosarcostin〕。

关键词 苦绳；Dresigenin A

苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 为萝藦科南山藤属植物，药理检验有抗癫痫作用。从该植物中分出一新甾体甙元dresigenin A (Ⅰ)，结构鉴定为12-O-乙酰基-20-O-(2-甲基丁酰基)二氢肉珊瑚甙元〔12-O-acetyl-20-O-(2-methylbutyryl) dihydrosarcostin〕。

Ⅰ在丙酮中结晶得无色棒状晶体，mp 250—252℃，$[\alpha]_D^{26}$ +7.87 (C=0.5, CH_3OH)；对醋酐-浓硫酸呈阳性反应；据元素分析和质谱定出分子式为 $C_{28}H_{46}O_8$ (M^+ 510)。

Ⅰ在5%的KOH/MeOH中水解得到二氢肉珊瑚甙元 (dihydrosarcostin)(Ⅱ)[1]。在Ⅰ的^{13}C NMR，δ175.78和171.65二峰说明分子中有二酯基存在；MS m/z 43(CH_3CO^+)，85 ($C_4H_9CO^+$)，408 ($M^+-C_4H_9COOH$)，450 (M^+-CH_3COOH) 说明二酰基为CH_3CO及C_4H_9CO；m/z 381($M^+-CH_3\dot{C}H-OCOC_4H_9$) 则说明$C_4H_9CO$是与Ⅱ的20-O相连；在$^1H$ NMR中($CDCl_3$)，δ2.02的信号进一步证明了CH_3CO存在；δ0.95 (t, J=7Hz)，1.16 (d, J=6.5 Hz) 的二甲基信号与2-甲基丁酸比较说明C_4H_9CO应为$CH_3CH_2CH(CH_3)CO$[2]；δ4.60 (1H, dd, J=10, 5 Hz)，4.68 (1H, q, J=6Hz) 说明二酰基与Ⅱ的12-O，20-O相连接。



Ⅰ. Dresigenin A, $R^1=CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, $R^2=CH_3CH_2CH(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

Ⅱ. $R^1=H$, $R^2=CH_3CH_2CH(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

Ⅲ. $R^1=H$, $R^2=H$

Ⅰ在4%的K_2CO_3/H_2O+MeOH中水解得一部分皂化产物Ⅲ，其^1H NMR与Ⅰ比较，

1987-12-30收稿

本所八八届硕士研究生

维普资讯 http://www.cqvip.com

δ2.2信号消失；MS中 m/z 450、 43的峰消失， 表明水解去掉了乙酰基；同时MS中出现m/z 339 (M^+-$CH_3\overset{|}{C}H$-$OCOC_4H_8$) 的信号峰，又一次说明了$CH_3CH_2CH(CH_3)CO$与20-O相连接；在Ⅱ的^1H NMR中，12α-H信号由原来的 4.60 ppm向高场移动到3.44 ppm，说明Ⅰ中CH_3CO 连在12-O上，确证 $CH_3CH_2CH(CH_3)CO$ 连在20-O上。Ⅰ的结构为20-O-(2-methylbutyryl) dihydrosarcostin。由于去掉了CH_3CO对20-H的屏蔽作用，20-H的信号由δ4.68向低场移动到δ5.22，这一结果与已知物20-O-(2-methylbutyryl) sarcostin的12α-H (δ3.48, dd, J=10.4 Hz)，20-H (δ5.20, q, J=6Hz) 结果一致[3]。

表1 Dresigenin A的^{13}C核磁共振谱化学位移 (C_5D_5N)

Table 1 The chemical shift of ^{13}C NMR spectra of Dresigenin A

C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
1	38.79	38.95	37.89	15	33.43	33.87	33.35
2	31.86	32.02	31.10	16	33.43	33.79	33.35
3	70.80	70.81	70.16	17	88.46	88.44	88.57
4	38.21	38.48	37.67	18	11.44	10.67	10.44
5	45.77	45.88	45.37	19	13.14	13.30	12.70
6	24.60	25.44	24.70	20	76.19	76.29	72.04
7	34.43	34.71	34.10	21	16.49	17.06	16.83
8	75.14	75.03	75.05	1′	171.65		Ⅳa)
9	46.94	47.56	46.69	2′	22.16		
10	36.48	36.50	35.60	1″	175.78	175.43	178.3
11	26.52	29.11	27.50	2″	41.70	41.68	41.4
12	74.13	70.90	70.91	3″	25.25	26.59	27.2
13	57.12	59.02	58.52	4″	11.88	11.85	11.9
14	87.67	88.30	88.19	5″	15.39	15.37	17.1

a) 2-甲基丁酸数据选自文献记载。

实 验 部 分

熔点测定用显微熔点测定仪（温度计未校正）。比旋度用J-20C型旋光光谱仪测定。红外光谱用P-E 577仪测定。核磁共振谱用WH-90型核磁共振仪测定。质谱用Finnigan 4510型质谱仪测定。柱层析和薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品。

提取 苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 样品采自云南迪庆州。其根粉6.5 kg用工业乙酸乙酯提取三次，每次用量10升，合并提取液，减压回收溶剂后得棕色乙酸乙酯提取物350 g，先后用石油醚，CCl_4回流脱脂三次后得到粗甙243 g。

Ⅰ的分离 粗甙65 g，用300 g硅胶吸附，1200 g硅胶装柱，依次用95∶5，9∶1，

维普资讯 http://www.cqvip.com

85：15，8：2的石油醚：丙酮洗脱。在85：15的洗脱液中得一无色晶体，薄板层析检查为单一斑点，重2.5 g，定名为dresigenin A（Ⅰ）。

Ⅰ的结构鉴定　Ⅰ在丙酮中重结晶得无色棒状晶体，mp 250—252℃，$[\alpha]_D^{26}$ + 7.87（C = 0.5，CH_3OH）；元素分析$C_{28}H_{46}O_8$，计算值（%）：C 66.06，H 9.26；分析值（%）：C 66.12，H 9.27；IR ν_{max} cm^{-1}：3530，3470，3400（OH），2970，2925，2850（C-H），1725，1710（C = O），1250，1240，1050；MS m/z：511（M + H），493（M + H-H_2O）、474（M^+-2 H_2O），450（M^+-CH_3COOH）、432（M^+-CH_3COOH-H_2O），408（M^+-C_4H_9COOH）、381（M^+-$CH_3\overset{|}{C}H$-O-CO-C_4H_9）、85（$C_4H_9CO^+$）、43（CH_3CO^+）；^1H NMR（$CDCl_3$）δ：4.68（1H，q，J = 6Hz，20-H），4.60（1H，dd，J = 10，5 Hz，12α-H），3.61（1H，m，3α-H），2.02（3H，s，2′-CH_3），1.90（3H，s，18-CH_3），1.40（3H，s，19-CH_3），1.16（6H，d，J = 7 Hz，21-CH_3，5″-CH_3），0.95（3H，t，J = 7Hz，4″-CH_3）。2-甲基丁酸的^1H NMR（$CDCl_3$）δ：0.95（3H，t，J = 7Hz，4-CH_3），1.18（3H，d，J = 7Hz，5-CH_3）。

Ⅰ的部分皂化　Ⅰ500 mg用50 ml CH_3OH溶解，加入8 %的K_2CO_3/H_2O 50ml，水浴回流1小时，加入两倍量水，减压抽尽CH_3OH，反应液用乙酸乙酯充分抽提，得400 mg 粗提物，经硅胶柱层析，用 $CHCl_3$：CH_3OH 97：3，95：5洗脱，在97：3洗脱液中得纯品Ⅱ 50 mg，在95：5洗脱液中得纯品Ⅲ 20 mg。Ⅱ、Ⅲ得率比2：1。

Ⅱ在$CHCl_3$中重结晶得白色针状晶体，mp 207—208℃，$[\alpha]_D^{17}$ + 17.82（C = 0.502，CH_3OH）；据MS和^{13}C NMR确定分子式为$C_{26}H_{44}O_7$（M^+ 468）；IR：ν_{max} cm^{-1}（KBr）：3450（OH），2960，2915，2882（C-H），1710（C = O），MS m/z：468（M^+），450（M^+-H_2O），432（M^+-2H_2O），366（M^+-C_4H_9COOH）、339（M^+-$CH_3\overset{|}{C}H$-OCOC_4H_9），85（$C_4H_9CO^+$）；^1H NMR δ（$CDCl_3$）：5.22（1H，q，J = 6Hz，20-H），3.60（1H，m，3α-H），3.44（1H，dd，J = 10，5Hz，12α-H），1.87（3H，s，18-CH_3），1.31（3H，s，19-CH_3），1.21（3H，d，J = 7Hz，21-CH_3），1.15（3H，d，J = 7Hz，5′-CH_3），0.87（3H，t，J = 7Hz，4′-CH_3）。

Ⅰ的全皂化　Ⅰ 150 mg用20 ml CH_3OH溶解，加入10%的KOH/MeOH 20 ml，水浴回流12小时，加入等量水，减压抽尽CH_3OH，用乙酸乙酯充分抽提，提取物上硅胶柱，用95：5的$CHCl_3$：CH_3OH洗脱，得纯品Ⅲ 80 mg。

Ⅲ在CH_3OH中重结晶，得无色透明方形晶体，mp 242—244℃，$[\alpha]_D^{17}$ + 32.04（C = 0.554，CH_3OH）；元素分析$C_{21}H_{36}O_6$，计算值（%）：C 65.62，H 9.44；分析值（%）：C 65.13，H 9.60；MS中M^+ 384；IR无C = O吸收；^1H NMR（C_5D_5N）δ：4.46（1H，q，J = 6Hz，20-H），3.95（1H，dd，J = 10，5 Hz，12α-H），3.84（1H，m，3α-H），1.96（3H，s，18-CH_3），1.51（3H，d，J = 7Hz，21-CH_3），1.28（3H，s，19-CH_3）。熔点及光谱数据与5α-二氢肉珊瑚

维普资讯 http://www.cqvip.com

甙元完全吻合。

致谢 本所物理仪器组帮助作光谱，陆健荣作了部分工作。

参 考 文 献

1 Schaub F, Kanfmann H, Stocklin W et al. *Helv Chim Acta* 1968, 51 (4—6): 738—757
2 Higuchi R, Komori T, Kawasaki T et al. *Phytochemistry* 1983, 22(5): 1235—1237
3 Terada S, Mitsuhashi H. *Chem Pharm Bull* 1979, 27(10): 2304—2309

A NEW STEROIDAL COMPOUND OF DREGEA SINENSIS

Shen Xiaoling, Mu Quanzhang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract A new steroidal compound, Dresigenin A, was isolated from the root of *Dregea sinensis* Hemsl. On the basis of mild saponification with 4 % K_2CO_3/H_2O + MeOH and spectral studies, its chemical structure was elucidated as 12-O-acetyl-20-O-(2-methylbutyryl) dihydrosarcostin.

Key words *Dregea sinensis*, Dresigenin A

维普资讯 http://www.cqvip.com

云 南 植 物 研 究 1989, 11(1): 55—59
Acta Botanica Yunnanica

野迎春叶的单萜裂环烯醚萜研究

贺震旦 杨崇仁

(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

摘要 从野迎春（*Jasminum mesnyi* Hance）鲜叶中分得三个单萜裂环烯醚萜类成分迎春花素（jasminin）、迎春花苷（jasmoside）和野迎春叶苷（jasmisnyiroside），其中野迎春叶苷为一新化合物。

关键词 迎春花；单萜裂环烯醚萜；野迎春叶苷；迎春花素；迎春花苷

野迎春（*Jasminum mesnyi* Hance），又名迎春柳、金铃花、云南黄素馨等，为木樨科素馨属植物。分布于云南、贵州和四川的山坡灌丛中。现广为种植，供观赏。全株入药，可清热消炎解毒，治疗支气管炎，腮腺炎，牙痛等，花用于解热利尿，叶治肿毒恶疮和跌打损伤，鲜叶还可灭杀蚊蝇的幼虫[1]。野迎春与迎春花（*J. nudiflorum* Lindl.）十分相似，二者均广泛种植，在许多文献中常将这两种植物混淆。但野迎春为常绿灌木，小叶片较大（长3—5 cm，宽1—2 cm），花冠管较长，一般仅栽培于长江以南地区[2]。我们从野迎春鲜叶中分得一个新的单萜裂环烯醚萜成分野迎春叶苷（jasmisnyiroside）（1）、以及已知的迎春花素（jasminin）（2）、迎春花苷（jasmoside）（3）。本文报告野迎春花叶苷的化学结构。

野迎春鲜叶的甲醇提取物，经大孔吸附树脂柱层析分离。50%甲醇洗脱部分再经硅胶柱层析和反相柱层析反复分离纯化得到化合物（1）、（2）和（3）。甲醇洗脱部分经柱层析分离亦得到化合物（2）。（2）和（3）经光谱测定并与已知标准品对照，分别证明为迎春花素（jasminin）和迎春花苷（jasmoside）。

野迎春叶苷（jasmisnyiroside）（1）为白色针状结晶，mp 230—232℃，$[\alpha]_D^{15}$ -228.21（C = 0.39, MeOH），按元素分析分子式为$C_{28}H_{38}O_{14}$。（1）的^{13}C和^1H核磁共振谱与（2）相比较表明二者苷元和糖基部分的结构均相一致（见表1、2），仅苷元酯基的结构有较明显的差异。与（2）相比较，（1）的^{13}C NMR 谱少了δ 52.3和δ67.6两个讯号，然而却在δ91.9和δ180.5多出两个碳的讯号，在偏共振去偶谱中，二者均为单峰。δ180.5为羧基的讯号，由于碳10″位上-CH_2OH讯号消失，且碳8″、9″位讯号向高磁场位移，显然该羧基应连接在碳10″上；δ91.9应为连接有含氧基团的碳，其位置可能在1″、2″、3″、5″或者8″位上。在（2）中，7″位上的两质子，由于受到1″位质子的偶合以及自身异氢偶合作用，分别为双二重峰，而（1）的7″位两质子仅分别为偶合常数J = 11.0 Hz的二重峰δ 4.68（d）和δ4.03（d），

1988-03-01收稿