

滇产苦绳甾体成分的研究

金歧端 木全章

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘要 从滇产苦绳 (*Dregea sinensis* var. *corrugata*) 的根茎中分得两个新的 C_{21} -甾体甙元, 命名为苦绳甙元I及II (drevogenin I, II), 经光谱分析和化学反应证明, 甙元I的结构为 C/D 顺式 5 α -H, 3 β , 8 β , 14 β , 17 β 四羟基-12 β -O-异戊酰基-20-O-异戊酰基娠烷 (C/D cis 5 α -H, 3 β , 8 β , 14 β , 17 β tetrahydroxy-12 β -O-isovaleryl-20-O-isovaleryl-pregnane)。甙元II的结构为 C/D 顺式 5 α -H, 3 β -14 β , 17 β 三羟基-12 β -O-乙酰基-20-O-苯甲酰基娠烷 (C/D cis 5 α -H, 3 β , 14 β , 17 β trihydroxy-12 β -O-acetyl-20-O-benzoyl-pregnane)。

关键词 苦绳; 苦绳甙元; 萝藦科

苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl. 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。萝藦科的青阳参和孔蕈果等植物经药理和临床验证, 对癫痫疾患患有较好的疗效⁽¹⁾, 青阳参作为抗癫痫新药已投入生产, 供临床应用。为扩大药用植物资源, 我们对苦绳的甾体成分进行研究。南山藤植物的甾体成分已有报道^(2,3), 前文⁽⁴⁾报道了该种植物中的一个甾体成分, 本文继续报道从该种植物中分得的另外两个新甙元。甙元 I mp 235~238°C, $[\alpha]_D^{25} +34.5^\circ$ (c 0.15, 甲醇), MS 示分子量 552, 元素分析符合分子式 $C_{31}H_{52}O_8$ 。IR 在 3400, 3380 cm^{-1} 处显示强而宽的羟基吸收, 1730 及 1720 cm^{-1} 分别为两个酯羰基吸收。甾核的四个环和两个酯羰基的不饱和度为 6, 与分子式计算的不饱和度一致。 ^1H NMR δ 1.16-1.18 (12H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $2\times(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), 1.19 (3H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $21-\text{CH}_3$), 4.70 (1H, dd, $J=9.5\text{Hz}$, $\text{C}_{12}-\text{H}$), 4.80 (1H, q, $J=6.5\text{Hz}$, $20-\text{H}$)。质谱裂解碎片 (见图 1) 中出现 m/z 57 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$), 85 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$), 423 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CHOCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 348 ($\text{M}^+-2\times(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)。以上数据提示分子中含有两个异戊酰基, ^{13}C NMR (见表 1) 中出现的 δ 171.36(s) 和 172.25(s) 两个酯羰基的信号, 进一步证明甙元 I 的分子中具有双酯的结构存在。将 I 用 KOH-MeOH 皂化, 得去酰苦绳甙元 (deacyldrevogenin, Ia)。Ia 与二氢肉珊瑚甙元 (dihydrosarcostin) 混熔不下降, 红外光谱完全叠合。由此可知, 化合物 I 除酯基外, 仅仅是 5,6 位上没有双键。一个酯基连在 $\text{C}_{12}-\text{OH}$ 上, 这可以从 ^1H NMR δ 4.70 (1H, dd, $J=9.5\text{Hz}$, $\text{C}_{12}-\alpha\text{H}$) 的偶合常数和峰形得到推断⁽⁵⁾。另外一个酯基连在 C_{20} 位上, 可以从两个方面得到推断, 一是上述的质谱数据 m/z 423, 另外可以从皂化所得的去酰甙元的 ^1H NMR 得到推断, $\text{C}_{20}-\text{H}$ 的质子信号, 由原来的 4.80 ppm 向高场移动到 3.70 ppm。 ^{13}C NMR 出现去酰甙元的 δ 值为 70.20 ppm, 而连有酯基的 δ 值为 74.08 ppm。 C_1 , C_{14} , C_{17} 三个叔碳上的羟基, 如果连有酯基, 其化学位移均应在 90~93 ppm 之间, 而实测值均在 90 ppm 以下, 故不连有酯基。化合物的 I 的 ^{13}C NMR 的数据与肉珊瑚甙元 Ib (sarcostin, Ib)⁽⁶⁾ 比较而获得各共振信号的归属 (见表 1)。皂化产物中的酸性部分用 MeOH-H₂SO₄ 制备其中甲酯衍生物, 与已知样品进行气相色谱 (GLC) 层析, 其峰形和保留时间与

本文于1988年5月24日收到。

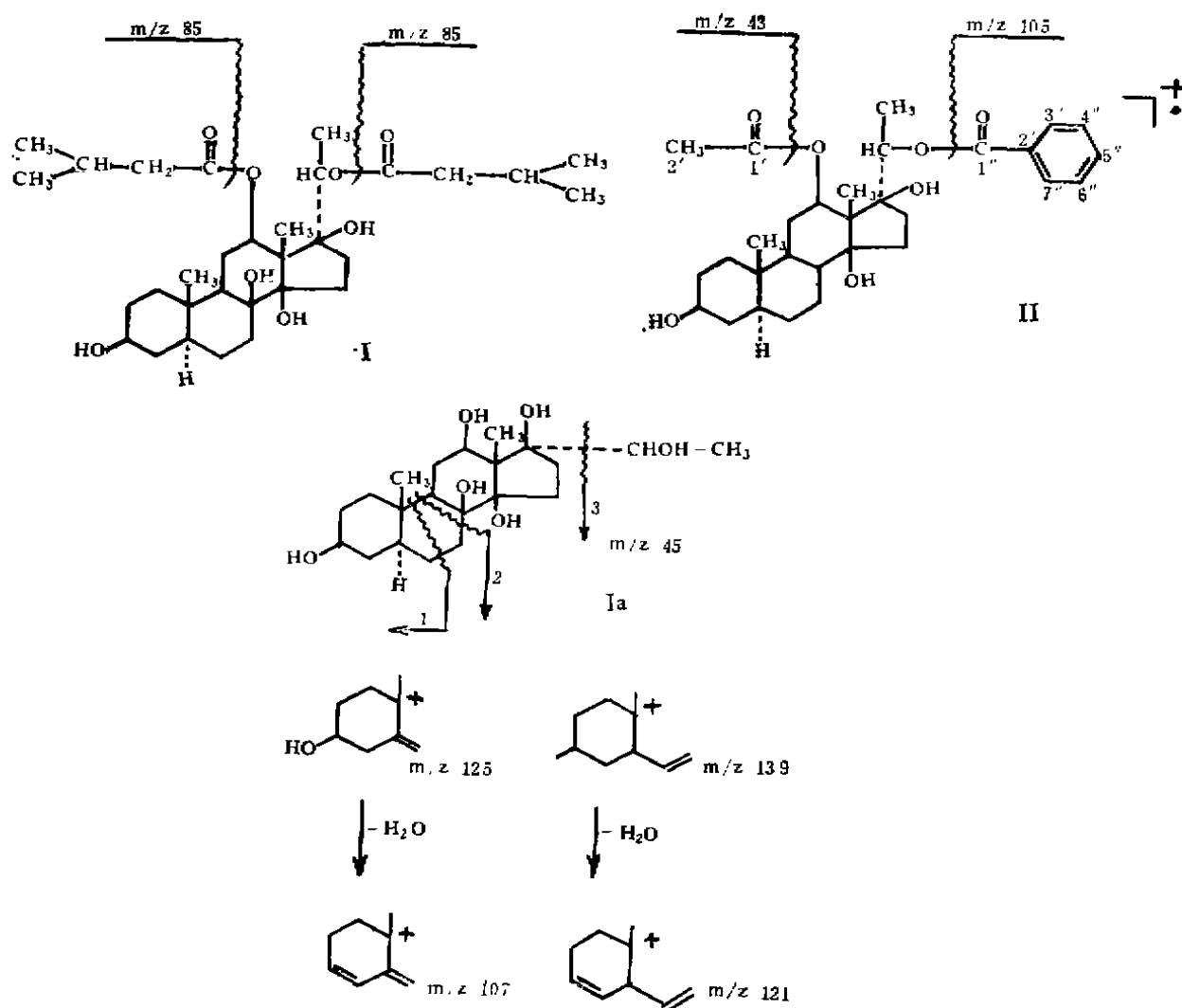


Fig 1. Major fragments of drevogenin I, drevogenin II and deacyldrevogenin(Ia).

异戊酸甲酯一致,同一条件未检出其它酸,另外,将二者作 ^1H NMR 谱比较,二者的化学位移相同,偶合常数也相同。根据以上数据,推定化合物 I 的结构为 C/D 顺式 $5\alpha\text{-H}, 3\beta, 8\beta, 14\beta, 17\beta$ 四羟基-12 β -O-异戊酰基-20-O-异戊酰基娠烷 (C/D cis $5\alpha\text{-H}, 3\beta, 8\beta, 14\beta, 17\beta$ tetrahydroxy-12 β -O-isovaleryl-20-O-isovaleryl-pregnane)。化合物 II 在丙酮中为针状结晶, mp $235\sim 237^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 36.5^\circ$ (c 0.52, 甲醇), MS 示分子量 514, 元素分析符合分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_7$ 。UV $\lambda_{\text{EIOH}}^{\text{max}}$ nm(log ϵ): 231 (4.23), 274 (3.12), 283 (3.05)。IR (KBr) cm^{-1} : 3400, 3380 处显示强而宽的羟基吸收, 1610, 1580 和 1490 为苯环的吸收, 不饱和度为 10。 ^1H NMR 在 δ 2.10 (3H, s, COCH), 7.49 (2H, t, $J=7.9\text{Hz}$, $4'', 6''\text{-H}$), 7.62 (1H, tt, $J=7.9, 1.2\text{Hz}$, $5''\text{-H}$), 8.05 (2H, dd, $J=7.9, 1.2\text{Hz}$, $3'', 7''\text{-H}$) 出现信号。II 的质谱碎片离子出现 m/z 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}^+$, 基峰), 43 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$)。示分子中含有苯甲酰和乙酰基。 ^{13}C NMR 中出现 δ 170.62(s) 和 166.25 (s) 两个酯羰基的信号, 证实分子中具有双酯结构。为进一步确证上述两个酰基的存在, 将 II 皂化, 皂化产物的中性

Tab 1. Chemical shifts of ^{13}C NMR of drevogenin I and II

Carbon	I	Ib*	II
1	38.60(t)	38.24(t)	38.32(t)
2	31.51(t)	31.06(t)	32.81(t)
3	70.67(d)	70.49(d)	69.93(d)
4	41.55(t)	42.22(t)	39.73(t)
5	46.01(d)	139.17(s)	45.84(d)
6	34.34(t)	118.18(d)	34.23(t)
7	34.54(t)	34.21(t)	34.52(t)
8	74.12(s)	73.04(s)	40.13(t)
9	44.01(d)	43.19(d)	46.82(d)
10	37.69(s)	36.27(s)	38.01(s)
11	27.48(t)	28.02(t)	26.42(t)
12	75.13(d)	71.71(d)	75.43(d)
13	55.68(s)	57.27(s)	56.13(s)
14	87.57(s)	87.60(s)	87.51(s)
15	33.35(t)	33.36(t)	33.52(t)
16	32.75(t)	33.36(t)	32.48(t)
17	88.25(s)	88.09(s)	89.31(s)
18	10.89(q)	10.34(q)	11.31(q)
19	16.40(q)	17.95(q)	18.51(q)
20	74.08(d)	69.52(d)	78.52(d)
21	16.71(q)	17.22(q)	16.78(q)
1'	172.25(s)		170.62(s)
2'	41.69(t)		22.18(q)
3'	25.77(d)		
4'	21.74(q)		
1''	171.36(s)		166.25(s)
2''	41.45(t)		130.41(d)
3''	26.23(d)		130.23(d)
4''	21.53(q)		129.22(d)
5''			133.91(d)

* Data of sarcostin

部分经柱层析分离, 得到托曼托甙元 IIa (tomentogenin, IIa)。处理酸性部分后得一针状结晶, 与苯甲酸混熔不下降, 红外光谱与苯甲酸叠合。残液用 $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 做成甲酯衍生物, 与已知物进行气相色谱 (GLC) 对照一致。 ^1H NMR 谱中 δ 4.60 (1H, dd, $J=10$, 5Hz, 12- α H), 4.70 (1H, q, $J=6.5$ Hz, 20-H), 的两个质子信号说明两个酯基连在 C_{12} 和 C_{20} 位上⁽⁵⁾。 δ 2.10 的信号提示存在一个乙酰基; δ 7.49 (2H, t, $J=7.9$ Hz, 4'', 6''-H), 7.82 (1H, tt, $J=7.9, 1.2$ Hz, 5''-CH), 8.05 (2H, dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 3', 7''-H) 的质子信号, 证明另一个酯基是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{O}-$ 。为确定两个酯基连接的位置, 采用部分皂化, 得一反应产物 IIb, 其分子量 472。MS 中 m/z 43 的碎片离子峰及 ^1H NMR 中 δ 2.10 的信号消失, 故 IIb 中无 $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{O}-$, 而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix} \text{O}-$ 的信号依然存在。将 IIb 的 ^1H NMR 与 II 比较,

代表12- α H的质子信号由 δ 4.60ppm向高场移动到3.45ppm, m/z 323 ($M^+ - CH_3CHOCOC_6H_5$). 指出苯甲酰基连接在C₂₀位上. 根据以上数据, 推定貳元II的结构为: C/D顺式5 α -H, 3 β , 14 β , 17 β 三羟基-12 β -O-乙酰基-20-O-苯甲酰基娠烷(C/D cis 5 α -H, 3 β , 14 β , 17 β trihydroxy-12 β -O-acetyl-20-benzoyl-pregnane).

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定, 温度计未经校正. 红外光谱用 Perkin-Elmer-577 型红外光谱仪测定, 溴化钾压片. 质谱用 Finnigan-4510 型波谱仪测定. 1H 及 $^{13}CNMR$ 用 AM-400 (Bruker) 型波谱仪测定. 气相色谱用岛津 GC-9A 测定, 与已知异戊酸甲酯定位. 分析条件: 色谱柱系装 SE-54, 石英毛细管长 30 米, 柱温 30°C, 汽化温度 200°C. 检测 FID. 薄层层析硅胶均为青岛海洋化工厂出品. 用石油醚—丙酮 (9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 V/V) 展开和洗脱, 浓硫酸—无水乙醇显色.

一. 提取与分离

称取粉碎的苦绳样品 5 kg, 用 EtOAc 加热回流提取三次, 减压回收溶剂, 得褐色提取物 140 g. 用石油醚 (bp 60~90°C) 分三次加热回流脱脂, 得粗提物 110 g. 将 110g 粗提物溶于 MeOH 1500 ml 中, 加入 0.05 mol/L H_2SO_4 200 ml, 加热回流 1.5 h, 减压蒸去 MeOH, 残液加水 500 ml, EtOAc 提出三次, 合并提取液, 水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去溶剂, 得总貳元 30 g. 经硅胶柱层析分离, 用石油醚—丙酮 (9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 V/V) 洗脱, 合并 8:2 部分, 蒸去溶剂得 2.1 g 棕色固体, 溶于 Me_2CO 中, 加少许活性炭脱色过滤, 静置过夜, 析出粗品 0.28 g. 再重结晶一次, 得纯品 I 0.15 g (得率 0.003%); 合并 6:4 部分, 蒸去溶剂, 按上法处理, 得纯品 II 0.28 g (得率 0.0056%).

二. 鉴定

貳元 I 经 Me_2CO 结晶得一方形结晶, 薄层层析仅显示一蓝色斑点, mp 235~238°C, $[\alpha]_D^{25} + 34.5^\circ$ (c 0.15, MeOH). 元素分析 $C_{31}H_{52}O_8$, 计算值(%) C 67.39, H 9.42; 实测值(%) C 67.28, H 9.30. IR (KBr) cm^{-1} 3400~3380 (OH), 2970~2860, 1720~1730 (C=O), (449, 1380, 1228, 1203, 1168, 1080, 950, 910, 870, 850, 810). MS m/z (%) 552 (M^+ , 43), 534 ($M^+ - H_2O$, 30), 450 ($M^+ - (CH_3)_2CH - CH_2COOH$, 51), 323 [$M^+ - CH_3 - CHOCOC(CH_3)_2$, 44], 312 [$M^+ - 2 \times (CH_3)_2CH - CH_2COOH$, 47], 423 ($M^+ - (CH_3)_2CH - CH_2C(OOH) - H_2O$, 35), 348 [$M^+ - 2 \times (CH_3)_2CH - CH_2COOH$, 51], 323 ($M^+ - CH_3 - CHOCOC - H_2CH(CH_3)_2$, 44), 312 [$M^+ - 2 \times (CH_3)_2CH - CH_2COOH - 2 \times H_2O$, 28], 85 [$(CH_3)_2CH - CH_2O \equiv O$, 100], 57 [$(CH_3)_2CH - CH_2$, 85], 1HNMR ($CDCl_3$): 0.97 (3H, s, 19- CH_3), 1.16 (6H, d, $J=6.5Hz$, 4'- CH_3), 1.18 (6H, d, $J=6.5Hz$, 4''- CH_3), 1.19 (3H, d, $J=6.5Hz$, 21- CH_3), 1.42 (3H, s, 18- CH_3), 2.61, 3.38 (各 2H, br. s, 4 $\times$ OH, D_2O 交换消失), 3.84 (1H, m, C₉- α H), 4.70 (1H, dd, $J=9.5Hz$, C₁₂- α H), 4.80 (1H, q, $J=6.5Hz$, 20-H).

貳元 I 的皂化 取 I 20 mg 溶于 5% KOH—MeOH 10ml 溶液中, 加热回流 4 h, 加入少量水, 减压回收 MeOH, 用 $CHCl_3$ 萃取, 水洗至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去溶剂, 柱层析后用 MeOH 重结晶, 得 8 mg 去酰苦绳貳元 Ia (deacyldrevogenin, Ia) mp 269~271°C, m/z 384 (M^+), 元素分析 $C_{27}H_{46}O_8$, 计算值(%) C 65.62, H 9.73; 实测值(%)

C 65.73, H 9.45, MS m/z : 366 ($M^+ - H_2O$, 38), 348 ($M^+ - 2 \times H_2O$, 27), 339 ($M^+ - CH_3CHOH$, 40), 321 ($M^+ - CH_3CHOH - H_2O$, 35), 303 ($M^+ - CH_3CHOH - 2 \times H_2O$, 25)

上述水解产物经 $CHCl_3$ 萃取后的残液,用磷酸酸化,用 $CHCl_3$ 提取,蒸去 $CHCl_3$,于萃取液中加入 $MeOH$ 和 H_2SO_4 ,在水浴上回流4h,加入少量水,蒸去 $MeOH$,用 $CHCl_3$ 萃取,水洗至中性,用无水 Na_2SO_4 干燥后蒸去 $CHCl_3$ 得甲酯,经气相色谱层析,已知异戊酸甲酯的保留时间为6.24min,样品的保留时间为6.26min,二者 1H NMR化学位移值相吻合,偶合常数相同。

貳元II Me_2CO 重结晶得一立方晶体II,薄层层析仅显示一个蓝色斑点,mp 235~237°C, $[\alpha]_D^{20} + 36.5$ (c 0.052, $MeOH$)。元素分析 $C_{30}H_{42}O_7$, 计算值(%) C 70.04, H 2.17; 实测值(%) C 69.85, H 8.03。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ) 231 (4.23), 274 (3.12), 282 (3.05)。IR (KBr) cm^{-1} 3400~3380 (OH), 1715 1735 (C=O), 1610, 1580, 1490, 1170, 980, 850, 770。MS (EI 70eV), 516 ($M^+ + 2$, 35), 515 ($M^+ + 1$, 28), 514 (M^+ , 53), 496 ($M^+ - H_2O$, 25), 454 ($M^+ - AcOH$, 31), 436 ($M^+ - AcOH - H_2O$, 28), 392 ($M^+ - BzOH$, 24), 365 ($M^+ - CH_3 - CHOCOC H$, 18), 332 ($M^+ - BzOH - AcOH$, 26), 324 ($M^+ - BzOH - AcOH - H_2O$, 27), 105 ($C_6H_5C \equiv O^+$, 100), 77 ($C_6H_5^+$, 63), 43 ($CH_3C \equiv O^+$, 87)。 1H NMR (400Hz, $CDCl_3$) 0.96 (3H, s, 19- CH_3), 1.19 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21- CH_3), 1.45 (3H, s, 18- CH_3), 2.10 (3H, s, 2'- CH_3), 2.57, 2.90, 3.35 (各1H, br. s, 3 $\times$ OH, D_2O 交换消失), 3.63 (1H, m, $C_3-\alpha H$), 4.60 (1H, dd, $J=10.5$ Hz, 12- αH), 4.70 (1H, q, $J=6.5$ Hz, 20-H), 7.49 (1H, t, $J=7.9$ Hz, 4'', 6''-CH), 7.62 (1H, tt, $J=7.9, 1.2$ Hz, 5''-CH), 8.05 (2H, dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 3'', 7''-CH), ^{13}C NMR 见表1。

II的全皂化 取II 100 mg 溶于5% $KOH-MeOH$ 20 ml 溶液中,在水浴上回流10h,加入等量的水,减压抽尽 $MeOH$,用 $EtOAc$ 充分抽提,提取物经硅胶柱层析,用 $CHCl_3-MeOH$ (95:5)洗脱得纯品II 70 mg。II在 $MeOH$ 中结晶为无色方晶,mp 247~249°C, $[\alpha]_D^{25} + 34.5^\circ$ (c 4.05, $MeOH$)。元素分析 $C_{21}H_{30}O_6$, 计算值(%) C 68.48, H 8.78; 实测值(%) C 68.26, H 9.53。MS m/z 368 (M^+), IR 无 C=O 吸收。 1H NMR ($CDCl_3$) 4.46 (1H, q, $J=6.5$ Hz, 20-H), 3.95 (1H, dd, $J=10.5$ Hz, 12- αH), 3.84 (1H, m, 3- αH), 1.80 (3H, s, 18- CH_3), 1.51 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21- CH_3), 1.28 (3H, s, 19- CH_3), 熔点及红外光谱数据与托曼托貳元 (tomen-togenin) 完全吻合⁽⁷⁾。

II的部分皂化 取II 110 mg 溶于8% $K_2CO_3-MeOH-H_2O$ 50 ml 中,在水浴上回流1.5h,加入两倍量的水,减压抽尽 $MeOH$,反应液用 $EtOAc$ 充分提取,得粗提物80 mg,经硅胶柱层析,用 $CHCl_3-MeOH$ (97:3, 95:5) 分别洗脱。在97:3部分得IIa,在 $CHCl_3$ 中结晶为针状结晶,mp 213~215°C, $[\alpha]_D^{20} + 17.8^\circ$ (c 0.35, $MeOH$), 分子式 $C_{28}H_{40}O_6$ 。MS m/z : 472 (M^+ , 65), 454 ($M^+ - H_2O$, 27), 436 ($M^+ - H_2O$, 23), 350 ($M^+ - BzOH$, 37), 323 ($M^+ - CH_3CHOCOC_6H_5$, 63), 105 ($C_6H_5C \equiv O^+$, 100), 77 ($C_6H_5^+$, 42)。IR (KBr) cm^{-1} : 1715 (C=O)。 1H NMR ($CDCl_3$) 1.30 (3H, s, 19- CH_3), 1.85 (3H, s, 18- CH_3), 1.25 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21- CH_3), 3.45 (1H, dd, $J=10.5$ Hz, 12- αH), 3.65 (1H, m, $C_3-\alpha H$), 5.25 (1H, q, $J=6.5$ Hz, 20-H), 7.49 (1H, t, $J=7.9$ Hz, 4'', 6''-CH), 7.62 (1H, tt, $J=7.9, 1.2$ Hz, 5''-CH), 8.05 (2H, dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 3'', 7''-CH)。II的全皂化产物经 $EtOAc$ 萃取后的残液,用磷酸酸化,得一针状结晶,与苯甲酸混溶不下降,红外叠合。其余部分用 $MeOH$ 一

H₂SO₄ 做成甲酯衍生物, 与已知物作气相色谱层析, 已知 MeOAc 的保留时间为 4.53 min, 样品的保留时间为 4.32 min.

致谢 质谱、氢谱、碳谱、红外、紫外和元素分析等仪器分析均由我室物理仪器组测定。华南农业大学李秉滔鉴定原植物。

参 考 文 献

1. 匡培梓、邵道生. 一种新的动物癫痫实验模型. 自然杂志 1979; 1:148.
2. Ajay S, et al. Die Pregnanderivate der Samen von *Dregea Abyssinica*(HOCHST). *Helv Chem Acta* 1968; 51:133.
3. Yo SI, et al. Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants LVI. Isolation of new antity-moractive glycosides from *Dregea volubilis*(L.)BEMTH. *Chem Pharm Bull* 1983; 31: 3971.
4. 金歧端、木全章. 苦绳的甾体成分. 云南植物研究 1987; 9:227.
5. Bridgeman JE, et al. Microbiological hydroxylation of steroids. part I. Proton magnetic resonance spectra of ketone, alcohol and acetates in the androstane pregnane and estrane series. *J Chem Soc(C)* 1970;2:253.
6. Takashi Y, et al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of C/D cis polyoxypregnane I. *Tetrahedron Lett* 1973; 3527.
7. Hiroshi M, et al. Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants VI on the component of *Martensia tomentosa* Decne. *Chem Pharm Bull* 1962; 10: 805.

THE CONSTITUENTS OF C₂₁-STEROIDS FROM *DREGEA SINENSIS* VAR. *CORRUGATA*

QD Jin and QZ Mu

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

ABSTRACT Drevogenin I, II, two new aglycones, were isolated from *Dregea sinensis* var. *corrugata*(Asclepiadaceae). The mass spectrum suggests the presence of two isovaleryl groups. Alkaline hydrolysis of compound I with 5% methanolic potassium hydroxide yielded deacyldrevogenin Ia and isovaleric acid. The acid was esterified with methanol—sulfuric acid to afford methyl-isovalerate. By GLC comparison with authentic sample, relative retention time was the same. ¹H-NMR shift (δppm) and coupling constant were the same, too. On the basis of spectroscopic analysis and chemical reactions, given above the structure of aglycone I was established as C/D cis 5α-H, 3β, 8β, 14β, 17β tetrahydroxy-12β-O-isovaleryl-20-O-isovalerylpregnane. MS molecular weight 552 and elementary analysis were compatible with C₃₁H₅₂O₈.

The structure of aglycone II was established as C/D cis 5α-H, 3β, 14β, 17β trihydroxy-12β-O-acetyl-20-O-benzoyl-pregnane. The mass spectrum suggests the presence of benzoyl and acetyl groups. Alkaline hydrolysis of II with 5% methanolic potassium hydroxide yielded tomentogenin IIa and an acetic acid. Partial alkaline hydrolysis of II with 8% K₂CO₃—MeOH—H₂O afforded a 12-hydroxy-20-O-benzoyl-pregnane.

Key words *Dregea sinensis* var. *corrugata*; Drevogenin I, II; Asclepiadaceae