

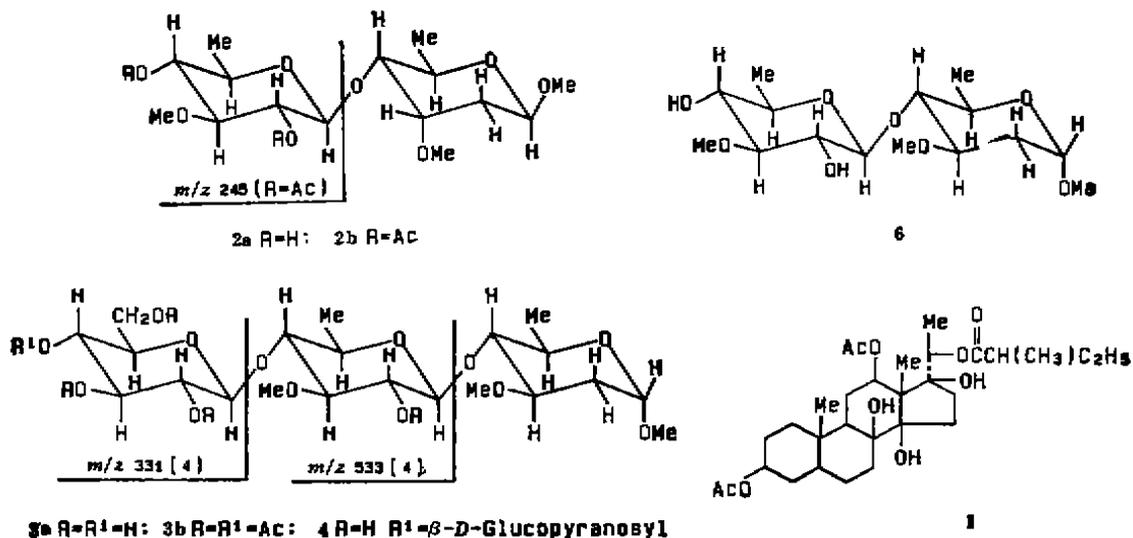
苦绳的寡糖成分

沈小玲** 木全章*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

从苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 中分离得到三个新化合物: 苦绳双糖苷 (**2a**), 苦绳三糖苷 (**3a**) 和苦绳四糖苷 (**4**) 经化学反应和光谱分析证明其结构依次为: β -D-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-磁麻吡喃糖甲苷; β -D-葡萄吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-夹竹桃吡喃糖甲苷和 β -D-葡萄吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-夹竹桃吡喃糖甲苷。

苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 是萝藦科南山藤属植物, 药理显示抗癫痫活性。从中曾分到一甾体化合物苦绳昔元 A (**1**)^[1]。本文报道最近得到的三个新寡糖甲苷: 苦绳双糖苷 (**2a**)、苦绳三糖苷 (**3a**) 和苦绳四糖苷 (**4**) 的提取分离和结构鉴定。



化合物 **2a** NMR 的 $\delta_{\text{O}} 106.3, 99.5$ 两个端基信号, $61.2, 59.0, 56.3$ ppm 的三个 OCH_3 信号, 36.3 ppm 的一个 OH_2 信号及 $18.9, 18.8$ ppm 的两个 CH_3 信号表明 **1** 为一个 3-甲氧基-2, 6-去氧糖与一个 3-甲氧基-6-去氧糖连成的双糖甲苷。 $\delta_{\text{H}} 4.67$ (1H, dd, $J=9, 2$ Hz) ppm 的信号表明 2, 6-去氧糖的 1-H 处于 α 键, $\delta_{\text{H}} 3.93$ (1H, dq, $J=9, 6$ Hz) ppm 的信号则指出其 4-H, 5-H 也处于 α 键, 而 $\delta_{\text{H}} 2.19$ (1H, ddd, $J=13, 4, 2$ Hz, 2-H_a), 1.64 (1H, ddd, $J=13, 10, 4$ Hz, 2-H_b) ppm 的信号说明 2, 6-去氧糖的 3-H 处于 e 键, 故该 2, 6-去氧糖应为磁麻糖; $\delta_{\text{H}} 4.34$ (1H, d, $J=8$ Hz) ppm 的质子信号说明 6-去氧糖的 1-H, 2-H 处于 α 键上, 将 **2a** 全乙酰化得其二乙酰化物 **2b**, **2b** 的质谱中出现 $m/e 245$ 的基峰, 指明在 **2a** 中 6-去氧糖为末端糖; **2b** 的氢谱中, 低场出现了 $\delta_{\text{H}} 5.37$ (1H, dd, $J=9, 8$ Hz, 2'-H), 5.11 (1H, t, $J=$

1988年6月20日收到。

** 八五级硕士研究生, 现在昆明市西南林学院理化室。

9 Hz, 4'-H)ppm 的质子信号, 说明 **2a** 中 6-去氧糖上各质子皆处于 α 键上, 该 6-去氧糖应为黄夹糖. **2a** 的强酸水解产物中, TLC 与标准样品对照检查出 *D*-磁麻糖和 *D*-黄夹糖. 将 **2a** 的碳谱数据与 β -*D*-磁麻吡喃糖甲苷^[2](**5**)比较(见表 1)可看出 **2a** 分子中 *D*-黄夹糖与 *D*-磁麻糖间是 1, 4 成苷的, **2a** 的结构式确证为: β -*D*-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-磁麻吡喃糖甲苷.

表 1 化合物 **2a**, **3a**, **4**, **5** 在吡啶中的 ^{13}C NMR 化学位移 (ppm)

C	2a	5	3a	4	C	3a	4
1-C	99.5	99.5	98.3	98.3	1'-C	104.7	104.5
2-C	36.9	35.2	35.4	35.4	2'-C	75.7	74.9
3-C	78.1	78.6	77.4	77.4	3'-C	77.9	76.2
4-C	83.4	74.1	83.7	83.7	4'-C	72.0	81.7
5-C	69.5	71.1	67.5	67.5	5'-C	78.6	76.6
6-C	18.8	19.0	18.6	18.7	6'-C	63.2	62.5
1-OMe	56.9	56.0	54.3	54.3	1''-C		104.9
2-OMe	59.0	57.8	57.4	57.4	2''-C		75.3
1'-C	106.3		104.0	104.0	3''-C		78.2
2'-C	75.1		75.0	75.0	4''-C		71.6
3'-C	87.9		86.2	86.9	5''-C		78.4
4'-C	75.9		83.2	83.4	6''-C		62.5
5'-C	72.9		72.0	71.9			
6'-C	18.9		18.7	18.7			
3'-OMe	61.2		60.6	60.6			

化合物 **3a** NMR 的 δ_{C} 104.7, 104.0, 98.3 ppm 三个端基信号, 63.2, 35.4 ppm 的两个 CH_2 信号, 60.6, 57.4, 54.3 ppm 的三个 OCH_3 信号以及 18.7, 18.6 ppm 的两个 CH_3 信号表明 **3a** 为一个羟基糖, 一个 2, 6-去氧糖及一个 6-去氧糖连成的三糖甲苷, δ_{H} 5.10(1H, d, $J=7.7$ Hz), 4.85(1H, d, $J=7.9$ Hz), 4.77(1H, brd, $J=2.1$ Hz) ppm 的三个端基氢信号则表明羟基糖和 6-去氧糖的 1-H, 2-H 处于 α 键上, 2, 6-去氧糖的 1-H 处于 e 键上. **3a** 用蜗牛酶水解得 *D*-葡萄糖和一个双糖甲苷(**6**), 故 **3a** 分子中葡萄糖为末端糖; 将 **6** 其用强酸水解后, 与标准样品对照, TLC 检查出 *D*-黄夹糖和 *D*-夹竹桃糖. 为了确定单糖间的连接顺序, 将 **3a** 全乙酰化得五乙酰化物 **3b**, 其质谱中出现了 m/z 533, 331 的特征峰(见图式 1), 故 **3a** 分子中糖的连接顺序为 β -*D*-葡萄糖 \rightarrow β -*D*-黄夹糖 \rightarrow α -*D*-夹竹桃糖 \rightarrow 甲基. 对 **3b** 的氢谱作去偶试验, 低场区 δ_{H} 5.73—5.21 ppm 质子为乙酰氧基同碳氢, 当照射 δ_{H} 5.39 ppm 的一组质子信号时, δ_{H} 5.73 ppm 的一组 t 峰变为 d 峰, 葡萄糖 1-H 信号(δ_{H} 5.14 ppm)则由 d 峰变为 s 峰, 说明 δ_{H} 5.39 ppm 的质子为葡萄糖的 2-H, δ_{H} 5.73 ppm 的质子为其 3-H; 当照射黄夹糖的 1-H(δ_{H} 4.86 ppm)时, δ_{H} 5.21 ppm 的一组 t 峰变为 d 峰, 故 δ_{H} 5.21 ppm 的质子为黄夹糖的 2-H 即: 黄夹糖的 2-OH 被乙酰化, 葡萄糖与黄夹糖之间是 1, 4 成苷. 至此, **3a** 的结构确证为: β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- α -*D*-夹竹桃吡喃糖甲苷.

化合物 **4** 碳谱中, δ_{C} 104.9, 104.5, 104.0, 98.3 ppm 的端基信号表明 **4** 为四糖, δ_{C} 62.5 的两个 CH_2 信号表明其中有两个羟基糖, 而 δ_{C} 60.6, 57.4, 54.3 ppm 的三个 OCH_3 信号, 35.4 ppm 的一个 CH_2 信号及 18.7 ppm 的两个 CH_3 信号表明 **4** 为两个羟基糖, 一个 6-去氧糖, 一个 2, 6-去氧糖连成的四糖甲苷; 氢谱中, δ_{H} 5.18(1H, d, $J=7.9$ Hz), 5.08(1H, d,

$J=7.8\text{ Hz}$), 4.86(1H, d, $J=7.8\text{ Hz}$), 4.77(1H, brs)ppm 的四个端基氢信号指出两个羟基糖及 6-去氧糖的 1-H 处于 α 键, 2, 6-去氧糖的 1-H 处于 e 键上。4 用蜗牛酶水解后, TLC 检查出 D-葡萄糖和 3a, 说明 4 是在 3 分子的末端接上一分子 D-葡萄糖形成的。4 的碳谱数据与 3a 比较(见表 1), 4''-C 的化学位移移动 +9.7 ppm, 3''-C 的化学位移移动 -1.7 ppm, 而 5''-C 移动 -2.0 ppm, 故两个葡萄糖间是 1, 4 成苷。4 的结构确定为: β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-黄夹吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-夹竹桃吡喃糖甲苷。

经 TLC (95:5 及 8:2 CHCl_3 - CH_3OH 和 8:2 石油醚-丙酮)检查, 2a, 3a, 4 与粗苷中的三个主要成分 R_1 一致, 可以认为它们在柱层析分离之前已存在; 鉴于粗苷的提取工作在 1984 年完成, 存放时间较长, 因此不能排除这三个化合物是在存放过程中形成的可能性。

实 验

熔点用显微熔点仪测定(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-E577 型仪测定; 核磁共振谱用 AM-400 型核磁共振仪测定; 质谱用 Finnigan 4510 型质谱仪(条件: 20eV, EI)测定; 层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

提取和分离 6.5 kg 采自云南省迪庆州的苦绳根, 阴干粉碎后用工业乙酸乙酯回流提取三次, 每次用量 10 L, 合并提取液, 减压回收溶剂后得棕色提取物 350 g, 先后用石油醚、四氯化碳回流脱脂三次, 得粗苷 243 g。将粗苷 65 g 经硅胶柱层析, 依次用 95:5, 9:1, 85:15, 8:2 的石油醚-丙酮洗脱, 再用 95:5, 92:8, 88:12, 8:2, 7:3, 0:10 的氯仿-甲醇洗脱。在 85:15 的石油醚-丙酮洗脱部分, 分离出苦绳苷元 A(1)后的母液, 浓缩后三次上硅胶柱, 分别用 95:5 的氯仿-甲醇, 97:3 的氯仿-甲醇, 85:15 的氯仿-丙酮洗脱, 得 120 mg 2a; 将粗苷的 92:8 氯仿-甲醇洗脱部分再上硅胶柱, 用 85:15 的氯仿-甲醇洗脱得 400 mg 3a; 将粗苷的 8:2 氯仿-甲醇洗脱部分三次上硅胶柱, 用 75:25 的氯仿-甲醇洗脱得 200 mg 3b。

2a 无色方形结晶, m. p. 197.5—198.5°C(丙酮), $[\alpha]_D^{20} -14.48^\circ$ (c 0.518, CH_3OH), $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (计算值: C, 53.57; H, 8.39。实测值: C, 53.51; H, 8.65), $\nu_{\max}(\text{KBr})$: 3490, 3390, 2990, 2980, 2950, 2890, 2840, 1200, 1150, 1100, 1080, 1000 cm^{-1} , $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$: 4.67(1H, dd, $J=9$, 2Hz, 1-H), 4.34(1H, d, $J=8\text{ Hz}$, 1'-H), 3.93(2H, dq, $J=9$, 6Hz, 5, 5'-H), 3.82(1H, m, 3-H), 3.66, 3.48, 3.44(各 3H, s, $3\times\text{OOCH}_3$), 2.19(1H, ddd, $J=13$, 4, 2Hz, 2-H_a), 1.65(1H, ddd, $J=13$, 10, 3Hz, 2-H_b), 1.31(6H, d, $J=6\text{ Hz}$, 6, 6'- CH_3) ppm. m/z : 337($[\text{M}+\text{H}]^+$), 336(M^+), 305($[\text{M}-\text{OOCH}_3]^+$), 287, 273, 255, 177, 175, 161, 159, 145, 128, 113, 95。

2a 的乙酰化 40 mg 2a 溶于 2 mL 吡啶, 加入 2 mL 醋酐, 室温放置 48h 后, 加氯仿转移到蒸发皿中水浴(60°C)挥干, 残留物用甲醇重结晶得 50 mg 无色晶体 2b。m. p. 120—122°C, $\delta_{\text{H}}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: 5.37(1H, dd, $J=9$, 8Hz, 2'-H), 5.11(1H, t, $J=9\text{ Hz}$, 4'-H), 4.86(1H, dd, $J=9$, 2Hz, 1-H), 4.77(1H, d, $J=8\text{ Hz}$, 1'-H), 4.14(1H, dq, $J=9$, 6Hz, 5-H), 3.98(1H, m, 3-H), 3.78(1H, dd, $J=9$, 2Hz, 4-H), 3.72(1H, t, $J=9\text{ Hz}$, 3'-H), 3.70(1H, m, 5'-H), 3.49, 3.47(各 3H, 6H, s, $3\times\text{OCH}_3$), 2.33(1H, ddd, $J=13$, 4, 2Hz, 2-H_a), 2.15, 2.12(各 3H, s, $2\times\text{Ac}$), 1.72(1H, ddd, $J=13$, 10, 3Hz, 2-H_b), 1.41, 1.29(各 3H, d, $J=6.5\text{ Hz}$, 6, 6'- CH_3) ppm. m/z : 419($[\text{M}-\text{H}]^+$), 300($[\text{M}-2\text{CH}_3\text{COOH}]^+$),

245($[M-C_8H_{15}O_4]^+$), 185($[M-C_8H_{15}O_4-CH_2COOH]^+$), 175($C_8H_{15}O_4^+$), 159, 153.

3a 无定形, 软化温度 90°C , $[\alpha]_D^{25} + 36.89$ (c 0.515, CH_3OH). $C_{22}H_{38}O_{13}$ (计算值: C, 50.60; H, 7.92. 实测值: C, 50.91; H, 7.76). ν_{\max} (KBr): 3400, 2970, 2930, 2840, 1450, 1380, 1200, 1165, 1070 cm^{-1} . δ_{H} (C_5D_5N): 5.11(1H, d, $J=7.7$ Hz, 1''-H), 4.85(1H, d, $J=7.9$ Hz, 1'-H), 4.77(1H, brd, $J=2.1$ Hz, 1-H), 4.51(1H, dd, $J=11.4, 2.4$ Hz, 6''-H), 4.35(1H, dd, $J=12.0, 5.5$ Hz, 6''-H), 4.22(1H, t, $J=8.6$ Hz, 3''-H), 4.18(1H, t, $J=9.0$ Hz, 4''-H), 4.01(1H, t, $J=8.1$ Hz, 2''-H), 3.94(3H, s, OCH_3), 3.93-3.61(8H, m), 3.47, 3.24(各 3H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 2.27(1H, ddd, $J=12.8, 4.9, 1.0$ Hz, 2-H_a), 1.73(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3), 1.69(1H, ddd, $J=12.9, 8.6, 2.2$ Hz, 2-H_b), 1.60(3H, d, $J=6.2$ Hz, CH_3) ppm. m/z : 323, 291, 273, 255, 179, 175, 165, 159, 145, 127, 115, 90.

3a 的乙酰化 300 mg **3a** 溶于 10 mL 吡啶, 加入 10 mL 醋酐, 室温放置 5d 后, 照前法将反应液挥干, 残留物上硅胶柱, 用 7:3 的石油醚-丙酮洗脱得 370 mg **3b**. m. p. $190-193^\circ\text{C}$ (CH_3OH). $C_{31}H_{48}O_{18}$ (计算值: C, 52.54; H, 6.90. 实测值: C, 52.61; H, 6.90). ν_{\max} (KBr): 1750 cm^{-1} . δ_{H} (C_5D_5N): 5.73(1H, t, $J=9.5$ Hz, 3''-H), 5.47(1H, t, $J=9.7$ Hz, 4''-H), 5.39(1H, dd, $J=9.3, 8.2$ Hz, 2''-H), 5.21(1H, t, $J=8.5$ Hz, 2'-H), 5.14(1H, d, $J=8.0$ Hz, 1''-H), 4.86(1H, d, $J=8.2$ Hz, 1'-H), 4.77(1H, brd, $J=2.8$ Hz, 1-H), 4.57(1H, dd, $J=12.3, 4.6$ Hz, 6''-H), 4.39(1H, dd, $J=12.1, 2.2$ Hz, 6''-H), 4.13(1H, m, 5''-H), 3.77(2H, dq, $J=9.4, 6.0$ Hz, 5, 5'-H), 3.62, 3.37, 3.25(各 3H, s, $3 \times \text{OCH}_3$), 2.30(1H, ddd, $J=13.1, 5.0, 1.0$ Hz, 2-H_a), 2.17, 2.12, 2.07, 2.06, 2.04(各 3H, s, $5 \times \text{Ac}$), 1.60(1H, ddd, $J=13.1, 8.6, 2.2$ Hz, 2-H_b), 1.43(3H, d, $J=6.2$ Hz, CH_3), 1.39(3H, d, $J=5.0$ Hz, CH_3) ppm. m/z : 533($[M-C_8H_{15}O_4]^+$), 501($[M-C_8H_{15}O_4-CH_2OH]^+$), 473, 347, 331, 271, 211, 169, 159, 145, 127, 109, 95.

3a 的酶解 30 mg **3a**, 30 mg 蜗牛酶, 溶于 3 mL 醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 5.5), 室温放置一星期, 加入氯仿转移至蒸发皿, 水浴蒸干溶剂后, 用丙酮充分提取, 提取物上硅胶柱, 用 97:3 的氯仿-甲醇洗脱得 15 mg **6**, 9:1 的氯仿-甲醇洗脱得 5 mg *D*-葡萄糖. **6**: δ_{H} (C_5D_5N): 4.95(1H, d, $J=7.8$ Hz, 1'-H), 4.78(1H, brd, $J=2.0$ Hz, 1-H), 3.94(1H, t, $J=8.0$ Hz, 2'-H), 3.91(3H, s, OCH_3), 3.86(2H, m, 5, 5'-H), 3.74(1H, m, 3-H), 3.72(1H, t, $J=9.0$ Hz, 4'-H), 3.69(1H, t, $J=9.0$ Hz, 3'-H), 3.62(1H, t, $J=9.0$ Hz, 4-H), 3.50, 3.24(各 3H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 2.29(1H, ddd, $J=14.3, 4.9, 1.2$ Hz, 2-H_a), 1.73(1H, ddd, $J=14.5, 11.1, 3.8$ Hz, 2-H_b), 1.62(3H, d, $J=6.2$ Hz, CH_3), 1.59(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3) ppm. m/z : 337, 305, 287, 273, 255, 177, 175, 173, 161, 159.

4 无定形, m. p. $135-140^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 22.92$ (c 0.349, CH_3OH). $C_{27}H_{48}O_{18}$ 计算值: (C, 49.09; H, 7.27. 实测值: C, 48.77; H, 7.54). ν_{\max} (KBr): 3400, 2990, 2970, 2930, 2910, 2890, 2880, 2840, 1160, 1110, 1080, 1000 cm^{-1} . δ_{H} (C_5D_5N): 5.18(1H, d, $J=7.8$ Hz, 1''-H), 5.08(1H, d, $J=7.8$ Hz, 1''-H), 4.86(1H, d, $J=7.8$ Hz, 1'-H), 4.77(1H, brs, 1-H), 3.90, 3.47, 3.23(各 3H, s, $3 \times \text{OCH}_3$), 2.26(1H, m, 2-H_a), 1.73(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3), 1.70(1H, m, 2-H_b), 1.61(3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3) ppm. m/z : 325, 273, 255, 229, 219, 214, 205, 175, 173, 161, 159, 145, 127, 115, 103, 91.

4 的酶解 10 mg **4**, 10 mg 蜗牛酶, 溶于 pH 5.5 的 1 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 室温

(15°C)放置 9h 后, 加入氯仿终止反应. 反应液通过 TLC(85:15 的氯仿-甲醇)与 *D*-葡萄糖和 **3** 对照, R_f 值均一致.

2a 和 **6** 的强酸水解 **2a**, **6** 各 10mg, 分别加入 4 mL 0.5 mol/dm³ 的 H₂SO₄ 溶液, 水浴加热 5h, 用 K₂CO₃ 中和至中性, 水浴蒸干溶剂, 残留物用丙酮充分提取, 提取液浓缩后经 TLC(95:5 的氯仿-甲醇)与标准样品对照, **2a** 水解产物的 R_f 值与 *D*-黄夹糖, *L*-磁麻糖的一致, **6** 水解产物的 R_f 值与 *D*-黄夹糖及 *D*-夹竹桃糖的一致.

参 考 文 献

- [1] 沈小玲, 木全章, 云南植物研究, 1989, 11(2), 61.
 [2] Tsukamoto, S.; Hayashi, K.; Mitsuhashi, H.; Snyckers, F. O.; Fourie, T. G., *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 4807.

New Oligosaccharides of *Dregea sinensis*

Shen, Xiao-Ling Mu, Quan-Zhang*

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

Abstract

Three new compounds, dresibioside, dresitrioside, dresitetraoside were isolated from the roots of *Dregea sinensis* Hemsl. and their structures were deduced on the basis of chemical and spectral evidences as methyl β -*D*-thevetopyranosyl-(1→4)- β -*D*-cymaropyranoside (**2a**), methyl β -*D*-glucopyranosyl-(1→4)- β -*D*-thevetopyranosyl-(1→4)- α -*D*-oleandropyranoside (**3a**), methyl β -*D*-glucopyranosyl-(1→4)- β -*D*-glucopyranosyl-(1→4)- β -*D*-thevetopyranosyl-(1→4)- α -*D*-oleandropyranoside (**4**).