

# 苦绳甙乙的结构

金岐端 周茜兰 木全章

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明650204)

**摘要** 从苦绳 (*Dregea sinensis* var. *Corrugata* (Scheid.) Tsiang P. T. Li) 的根茎中分到一个新的 C<sub>21</sub>-甙体酯甙成分, 命名为苦绳甙乙 (Dregeoside B), 经光谱分析和化学反应证明, 其结构为: 苦绳甙元乙 3-O-β-D-夹竹桃吡喃糖 (1→4)-β-D-磁麻吡喃糖 (1→4)-β-D-磁麻吡喃糖甙 (Drevo-genin B 3-O-β-D-oleandropyranosyl(1→4)-β-D-cymaropyranosyl (1→4)-β-D-cymaropyranoside)。

**关键词** 苦绳, 苦绳甙乙, 萝藦科

苦绳 [*Dregea Sinensis* var. *Corrugata* (Scheid.) Tsiang et P. T. Li] 系萝藦科南山藤属植物。日本学者从该属的 [*D. Volubilis* (L.) BENTH] 植物中分离到多个 C<sub>21</sub>-甙体酯甙, 经药理验证, 具有抗癌活<sup>[1]</sup>。为扩大植物资源的利用, 我们对该种植物的酯甙成分进行研究。前文<sup>[2]</sup>, 我们报道了从苦绳中分到的苦绳甙甲 (Dregeoside A) 的结构, 本文继续报道苦绳甙乙 (Dregeoside B) 的结构。

## 结果与讨论

苦绳甙乙 (Dregeoside B) 为无色粉末。对醋酐-浓硫酸试剂呈甙体阳性反应, 对 Keller-Kiliani 反应也显阳性。提示分子中含有去氧糖。快原子轰击质谱 FAB-MS 测得 m/z 985 (M+1) 和 553 (甙元+1), 元素分析: C<sub>52</sub>H<sub>83</sub>O<sub>17</sub>;

实验值 (%): C<sup>53.20</sup>, H<sup>8.76</sup>; 计算值 (%): C<sup>53.41</sup>, H<sup>8.91</sup>。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3400(OH), 1725, 1735(C=O), 1195, 1160, 1080 (甙键)。质谱的碎片系列中出现 m/z: 145 (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>), 289 (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>) 和 449 (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>+C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>+C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>) 三个峰支持了分子中含有三个 2,6-二去氧糖的推断, 如图 1 所示。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.16—1.18 (12H, d, J=6.5 Hz, 4', 4''-CH<sub>3</sub>), 1.21—1.26 (9H, d, J=6.0 Hz, 糖 6-CH<sub>3</sub>), 3.35—3.54 (9H, s, 糖 3-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 173.25, 174.10 两个酯基的信号, 提示分子中具有双酯结构。质谱的下列碎片离子: m/z 552 (M<sup>+</sup>), 423 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CHOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 348 (M-2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COOH), 85 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>C≡O<sup>+</sup>), 57 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>-) 提示分子中含有两个异戊基

◆ 开放实验室基金资助课题

植物标本由华南农业大学李秉滔教授鉴定, 光谱数据由本所物理仪器组测定, 特此致谢。

本文收到日期: 1990年1月23日

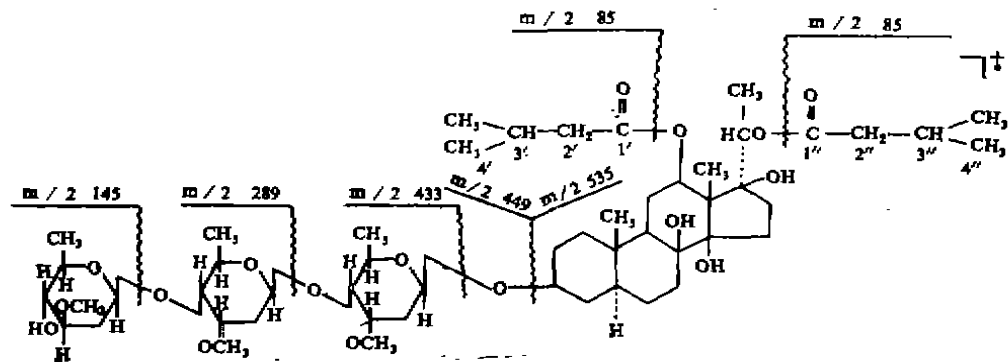


Fig. 1 The structure and major fragment of dregeoside B

且一个连在C<sub>20</sub>位上,另一个连在C<sub>12</sub>位上;这一点可以从<sup>1</sup>H NMR: δ<sub>4.70</sub> (1H, dd, J = 9, 5 Hz, C<sub>12</sub>-αH) 的偶合常数和峰形得到推断<sup>[3]</sup>。苦绳甙乙糖部分的碳谱与β-D-夹竹桃吡喃糖(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖的碳谱<sup>[4]</sup>几乎一致。<sup>13</sup>C NMR的数据见表1。将苦绳甙乙(I)常法乙酰化,得乙酰化产物,将乙酰化物用稀硫酸水解,所得产物用TLC和GLC检查,得苦绳甙元(II)、磁麻糖和4-O-乙酰基夹竹桃糖,这指明夹竹桃糖是末端糖。

根据以上的实验结果,我们推定苦绳甙乙的结构为苦绳甙元(II)-3-O-β-D-夹竹桃吡喃糖(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖吡[Drevoegenin B 3-O-β-D-oleandropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside]。

## 实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定,未校正。IR用Perkin-Elmer-577仪测定,质谱用MATP-711仪测定,核磁共振用Brucker

AM-400仪测定,比旋光度用JASCO-20C仪测定,气相色谱用岛津GC-9A仪测定,分析条件:色谱柱系装SE-54石英毛细管柱长30m,柱温80℃,汽化温度200℃。检测FID,薄层层析和柱层析用的硅胶均为青岛海洋化工厂产品,展开剂A. CHCl<sub>3</sub>: MeOH (98:2, v/v), B. CHCl<sub>3</sub>: MeOH (98:5, v/v), C. CHCl<sub>3</sub>: MeOH (92:8, v/v) 反相柱层析用RP-8吸附剂,薄层层析用Hpnc-Fertigplatten (RP-8, E. Merck),展开剂用: D. MeOH: H<sub>2</sub>O (70:30, v/v), E. MeOH: H<sub>2</sub>O (80:20, v/v),用浓硫酸-无水乙醇(2:8, v/v)喷雾烘干显色。

### 一、提取与分离

称取苦绳根茎干粉3.5kg,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96g,用石油醚(60—90℃)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,得粗甙89g,经硅胶柱层析,先用乙酸乙酯洗脱,继而分别用洗脱剂A、B、C洗脱,从A洗脱液得到的馏份

表1 苦绳甙乙<sup>13</sup>C-NMR的化学位移  
Table 1 C-NMR chemical shift of dregeoside B (ppm, CDCl<sub>3</sub>)

Aglycone moiety			Sugar moiety			
No.	C	I	Ia <sup>(5)</sup>	I	I <sub>b</sub> <sup>(3)</sup>	
1		38.60	38.24	Cym C-1	96.4	96.3
2		31.51	31.06	2	37.9	37.2
3		70.60	70.49	3	77.4	77.7
4		41.55	42.22	4	83.7	83.3
5		46.01	139.17	5	68.4	68.9
6		34.34	118.18	6	18.2	18.5
7		34.54	34.21	3-OCH <sub>3</sub>	58.2	58.8
8		74.12	73.04	1'	100.3	100.3
9		44.01	43.19	2'	37.6	37.2
10		37.69	35.27	3'	77.4	77.6
11		27.48	28.02	4'	88.6	83.1
12		75.13	69.59	5'	69.0	68.9
13		55.68	57.27	6'	18.6	18.5
14		87.57	87.60	3-OCH <sub>3</sub>	58.9	58.8
15		33.35	33.36	Ole C-1	102.1	102.0
16		32.75	33.36	2	37.2	37.0
17		88.25	88.09	3	81.1	81.3
18		10.89	10.43	4	76.7	76.1
19		16.40	17.95	5	72.5	72.9
20		74.08	71.71	6	18.6	18.6
21		16.71	17.22	3-OCH <sub>3</sub>	57.1	57.0
1'		173.25				
2'		26.33				
3'		41.55				
4'		21.80				
1''		174.10				
2''		25.75				
3''		41.15				
4''		21.53				

I为甙元乙及糖部分的值, Ia为Sarcostin的值, Ib为糖的文献值

中,得8.0g混合甙,再经硅胶柱层析和多次反向柱层析,得甙乙0.15g,得率0.00439%。

## 二、结构鉴定

I 苦绳甙乙为无色粉末状物,经

HPLC仪检查为一单峰。用反相板检查仅显示一个蓝色的斑点。mp138—141℃,  $[\alpha]_D^{20} + 25.3$  (C=0.95, MeOH)。快原子轰击质谱FAB-MS测得  $m/z$  985 (M+1), 553 (甙元+1) 元素分析:

$C_{32}H_{64}O_{17}$ ; 实验值 (%) :  $C^{63.20}$ ,  $H^{9.76}$ ; 计算值 (%) :  $C^{63.41}$ ,  $H^{9.94}$   
 $IR \nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$  : 3400, 2940, 1725, 1735, 1449, 1380, 1228, 1168, 1080, 950, 910, 850, 810. HNMR (400MHz,  $CDCl_3$ , TMS内标) :  $\delta$  0.97 (3H, s, 19- $CH_3$ ), 1.16 (6H, d,  $J = 6.5$ Hz, 4'- $CH_3$ ), 1.18 (6H, d,  $J = 6.5$ Hz, 4''- $CH_3$ ), 1.44 (3H, s, 18- $CH_3$ ), 1.19 (3H, d,  $J = 6.5$ Hz, 21- $CH_3$ ), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$ Hz, 糖 6- $CH_3$ ), 1.23 (3H, d,  $J = 6.0$ Hz, 糖 6- $CH_3$ ), 1.25 (3H, d,  $J = 6.0$ Hz, 糖 6- $CH_3$ ), 3.35 (3H, s, 糖  $C_3$ - $OCH_3$ ), 3.42 (3H, s, 糖  $C_3$ - $OCH_3$ ), 3.54 (3H, s, 糖  $C_3$ - $OCH_3$ ), 3.61 (1H, m, C- $\alpha$ H), 4.61 (1H, q,  $J = 6.5$ Hz, 20-H), 4.70 (1H, dd,  $J = 9.5$ Hz, C<sub>2</sub>- $\alpha$ H), 4.45 (1H, dd,  $J = 10.2$ Hz, anomeric H), 4.75 (1H, dd,  $J = 10.2$ Hz, anomeric H), 4.80 (1H, dd,  $J = 10.2$ Hz, anomeric H).  $^{13}C$ NMR数据见表1。取30mg苦绳甙乙溶于40ml甲醇, 加入5ml 0.05M硫酸, 加热回流1小时, 冷却后通过10g弱碱性阴离子交换树脂 (Lonenaustauscher II

E. Merck) 柱, 用甲醇洗脱, 蒸去大部分甲醇, 加入少量水, 用乙醚萃取, 得粗甙元, 用丙酮重结晶, 得甙元(I)纯品; 蒸干残液后加入TMS试剂, 作成糖-TMS衍生物与标准糖的TMS衍生物经GLC比较其相应出峰时间为(min): 0.46 (磁麻糖), 0.36 (夹竹桃糖)。

I 为方形结晶, mp 235—238°C,  $[\alpha]_D^{25} + 34.5^\circ$  (C=0.15, MeOH), 元素分析:  $C_{31}H_{62}O_8$ , 实验值 (%):  $C^{67.28}$ ,  $H^{9.30}$ ; 计算值 (%):  $C^{67.33}$ ,  $H^{9.42}$  m/z 552(M<sup>+</sup>). 由上面数据得知, 苦绳甙乙水解所得的甙元与前文<sup>[6]</sup>所报道的甙元为同一化合物。

#### 参 考 文 献

- [1] Shin-Ichi, et al: Chem. Pharm. Bull. 1983, 31 (11) : 3871
- [2] 金岐端等 云南植物研究 1988 10(4) : 466
- [3] Bridgman, J.E, et al, J. Chem. Soc. (C), 1970, 2 : 235
- [4] Keiji Wada, et al: Chem. Pharm. Bull. 1979, 27 : 2253
- [5] Yamagichi Takashi, et al: Tetrahedron Lett., 1973, 37 : 3527
- [6] 金岐端等 药学报 1989 24 (8) 587

STUDY ON THE STRUCTURE OF DREGEOSIDE B FROM  
DREGEA SINENSIS VAR. CORRUGATA

Jin Qiduan, Zhou Qianlan, Mu Quanzhang  
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract

A new glycoside, dregeoside B, was isolated from the rhizomes of *Dregea sinensis* var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li (Asclepiadaceae). The structure of dregeoside B has been deduced on the basis of chemical and spectral evidence as drevogenin B 3-O- $\beta$ -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-cymaropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-cymaropyranoside.

Key words *Dregea sinensis* var. *corrugata*, dregeoside B, Asclepiadaceae