

# 牙节中的两个 $\alpha$ -甲基双糖甙

邱明华 李奇勋 聂瑞麟 周俊

(中国科学院昆明植物研究所)

## 摘 要

牙节 (*Dregea volubili* (L.) Benth) 系萝藦科南山藤属植物, 从其根的甲醇提取处理后所得粗甙水解物, 分离到两个  $\alpha$ -甲基双糖甙 I, II (I, II 得率分别为 0.016% 和 0.0097%)。I, II 及其乙酰化物经各种波谱分析并比较物理性质, 推证为: I,  $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙; II,  $\alpha$ -甲基-[3-O-甲基-6-去氧-D-阿洛糖(1 $\rightarrow$ 4)-D-橄榄糖]-甙。I 系首次报道, 命名为  $\alpha$ -甲基-牙节双糖甙。

**关键词** 牙节; 南山藤属; 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖; 夹竹桃糖; 橄榄糖;  $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙;  $\alpha$ -甲基-牙节双糖甙

牙节 (*Dregea volubili* (L.) Benth) 系萝藦科南山藤属植物, 为傣族民间草药。东南亚产的同种植物其化学成分已有不少报道<sup>[1]</sup>。我们对云南德宏产的该植物的根进行化学成分的研究, 从甲醇提取物酸水解后的氯仿抽提部份, 分离到两个  $\alpha$ -甲基双糖甙 I, II (I, II 得率分别为 0.016% 和 0.0097%)。经波谱分析及旋光度等理化性质比较, 并用 I, II 的乙酰化物的 MS, <sup>1</sup>H NMR 及理化性质, 推证为: I,  $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙 ( $\alpha$ -methyl-pachybioside), 即  $\alpha$ -甲基-[3-O-甲基-6-去氧-D-阿洛糖(1 $\rightarrow$ 4)-D-夹竹桃糖]-甙 ( $\alpha$ -methyl-[3-O-methyl-6-deoxy-D-allose(1 $\rightarrow$ 4)-D-oiea-ndroside]); II,  $\alpha$ -甲基-[3-O-甲基-6-去氧-D-阿洛糖(1 $\rightarrow$ 4)-D-橄榄糖]-甙 ( $\alpha$ -methyl-[3-O-methyl-6-deoxy-D-allose(1 $\rightarrow$ 4)-D-olivaside]) (图 1)。II 系首次报道, 命名为  $\alpha$ -甲基-牙节双糖甙 ( $\alpha$ -methyl-dregehongbioside), 相应双糖即为牙节双糖 (dregehongbiose)。

**结晶 I** 无色针晶 (MeOH), 味苦, mp. 124—125°C,  $[\alpha]_D^{25} + 77.3^\circ$  (C = 0.50, MeOH)。由质谱和元素分析推出分子式为: C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>。从 <sup>13</sup>C NMR 数据分析 I 为两个去氧糖连结成的双糖甲基甙。而 <sup>1</sup>H NMR 和 MS, IR 图谱与文献报道的  $\alpha$ -methyl-pachybioside 的酷似<sup>[1,3]</sup>。MS 几乎所有碎片都有, 只是个别碎片在丰度上稍有差别。但因 I 的 <sup>13</sup>C NMR 数据 (CDCl<sub>3</sub> 中) 与文献[2]报道的  $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙数据 (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>N 中) 略有差别。(表 1) 因而将 I 乙酰化得 III。III, 无色针晶 (MeOH), mp. 109—110°C,  $[\alpha]_D^{25} + 57.9^\circ$  (C = 0.50, MeOH)。这些与文献[3]报道相近。MS 表明 III 为 I 的二乙酰化物, <sup>1</sup>H NMR 数据

本文于 1986 年 10 月收到, 1987 年 3 月收到修改稿。

质谱, 氢谱, 碳谱, 红外, 紫外, 气相色谱, 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!

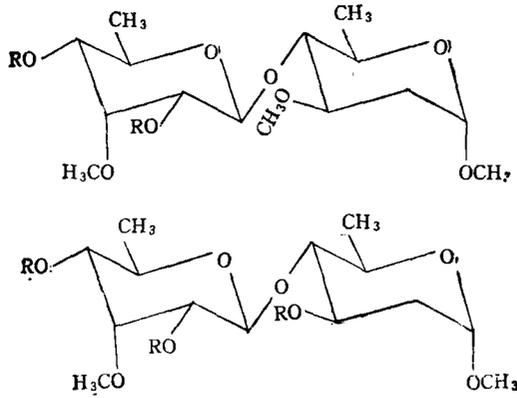


图 1 I、II 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of I and II

可全指定,且数据与文献[2]中的 $\alpha$ -甲基-新牛奶菜三糖甙( $\alpha$ -methyl-neocondurangotriose)内侧双糖甲基甙部分基本吻合。为了确证 I, II 中存在 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖(3-O-methyl-6-deoxyallose),将 I, II 稀酸甲醇解生成单糖甲基甙后,硅醚化进行气相色谱分析,结果表明 I, II 中有个相同的单糖是 3-D-甲基-6-去氧阿洛糖。综上所述,推定 I 为 $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙。

**结晶 II** 无色针晶 (MeOH), 味苦, mp. 184—186°C,  $[\alpha]_D^{25} + 74.5^\circ$  (C = 0.52, MeOH)。质谱和元素分析推出分子式为  $C_{14}H_{26}O_8$ 。IR $\nu_{max}^{KBr}$ : 3370 (-OH 伸缩); 1443, 1419 (-OH 弯折); 1268, 1218, 1168, 1127, 1060 (醚键 C-O 伸缩) $cm^{-1}$ 。 $^1H$ NMR、 $^{13}C$ NMR 表明有两个  $-OCH_3$ 。从  $^{13}C$  NMR 数据亦可推断 II 为一个去氧双糖的 $\alpha$ -甲基甙。MS(m/e) 291 ( $M^+ - OCH_3$ ) 峰也支持 II 为甲基甙。II 的  $^{13}C$  NMR 数据与文献[2]报道的 $\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙的数据比较,可以看出 II 的末端糖也是 3-O-甲基-6-去氧阿洛糖。 $^{13}C$  NMR 数据  $\delta$ (ppm): 98.6, 38.0 表明内侧部分为  $C_2$  上没有  $-OH$  取代的 $\alpha$ -甲基甙,而  $C_3, C_4$  上有  $-OH$  取代。II 的  $^1H$  NMR 数据指定末端糖部份后,可以看到  $\delta$ : 3.00 ppm (1H, dd,  $J_1 = 9.0Hz, J_2 = 9.0Hz$ ) 的三重峰,据 J 和  $\delta$  值的特点可指定构型为橄榄糖 (olivose) 的  $C_4-H$ ,而且可进一步指定  $C_1-H_a, C_2-H_e$  分别为 2.22 (1H, m) 和 1.66 (1H, m),这样内侧糖推测为橄榄糖。

为了进一步推定 II 的内侧糖构型及末端糖的接糖位置,将 II 常法乙酰化得 IV。IV, 无色颗粒状结晶, mp. 135—137°C,  $[\alpha]_D^{25} + 88.2^\circ$  (C = 0.50, MeOH), MS(m/e) 448 ( $M^+$ ) 提示为 II 的三乙酰化物,  $^1H$  NMR 亦表明为 II 的三乙酰化物,  $\delta$  2.10 ppm (6H, s,

$\begin{matrix} O \\ || \\ C_3' C_4' - CCH_3 \end{matrix}$  再次证实末端糖确与 I 的一致。有一低场氢质子呈八重峰,即为  $C_3-H$  因乙酰化而移向低场: $\delta$ 5.25 ppm (1H, ddd,  $J_{3a,2a} = 11.0Hz, J_{3a,2c} = 5.5Hz, J_{3a,4a} = 9.0Hz$ ), 这个  $C_3-H$  的裂分既确证了  $C_3-H$  为 a 键构型,又证实了  $C_4-H$  为 a 键,而且肯定了末端糖连接在内侧糖的  $C_4$  位上。而  $\delta$ 4.86 ppm (1H, d,  $J = 8.0Hz$ ),  $\delta$ 4.69 ppm (1H, dd,

$J = 4.0\text{Hz}$ ,  $J = 1.5\text{Hz}$ ), 亦证明了末端糖3-O-甲基-6-去氧阿洛糖端基甙键为  $\beta$  构型, 而内侧糖橄榄糖端基甙键为  $\alpha$  构型。可以对 IV 的  $^1\text{H NMR}$  数据进行完全指定。而且由于 I 和 II 的比旋光度相近, 且都为正值, 分子构型也应一致, 即构成 II 的两个单糖也应都为 D 系, 或 II 应为 I 的 3-O-去甲基化物。至此; II 可以推定为:  $\alpha$ -甲基-[3-O-甲基-6-去氧-D-阿洛糖(1 $\rightarrow$ 4)-D-橄榄糖]-甙( $\alpha$ -methyl-[3-O-methyl-6-deoxy-1'-allose (1 $\rightarrow$ 4)-D-olivaside])。II 的  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 I。

表 I 化合物 I 和 II 的  $^{13}\text{C NMR}$  化学位移值 (ppm)  
Table I  $^{13}\text{C NMR}$  chemical shifts of compounds I and II (ppm)

碳 数 Carbon	化合物 I Compound I (in $\text{CDCl}_3$ )	$\alpha$ -甲基-茯苓双糖甙 <sup>[23]</sup> $\alpha$ -methyl-pachybi-oside (in $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ )	化合物 II Compound II (in $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ )
C-1	98.0	98.3	98.6
C-2	34.4	35.4	38.0
C-3	76.4	77.4	67.4
C-4	81.1	84.0	88.7
C-5	67.0	67.6	66.7
C-6	17.8	18.7	18.1
C-1-OMe	54.5	54.3	54.4
C-3-OMe	56.0	57.4	
C-1'	99.1	102.2	103.0
C-2'	72.0	73.3	72.7
C-3'	80.0	83.4	83.8
C-4'	72.9	74.6	74.2
C-5'	71.3	71.0	71.1
C-6'	18.4	18.8	18.1
C-3'-OMe	61.9	62.1	62.1

## 实 验 部 分

显微熔点仪, 未校正。核磁共振谱用 Brucker WH-90(22.63) 脉冲付立叶变换波谱仪测定, 内标用 TMS, 化学位移  $\delta(\text{ppm})$ 。质谱用 Finnigan-4510 质谱仪测定。红外光谱用 IR-450 型分光光度计测定。紫外光谱用岛津 UV-210A 测定。比旋光度用 JASCO J-20C 自动记录旋光谱仪测定。

### 1. 样品的提取分离

采自德宏牙节根样 2.17kg, 甲醇加热回流 3 次, 提取液减压浓缩至 350ml, 加 400ml 石油醚, 得淡黄色粗甙沉淀 85g, 粗甙用 800 ml 甲醇溶解以后, 加 500ml 0.2mol/l 硫酸水解, 蒸去甲醇后, 用氯仿提取, 浓缩氯仿提取液得棕色物 39g。棕色物 39g 经 1000g 硅胶柱层析, 由石油醚: 丙酮 9:1 洗脱液洗脱得 I(310mg, 得率 0.016%), 石油醚: 丙酮 8:2 洗脱液洗脱得 II(210mg, 得率 0.0097%)。

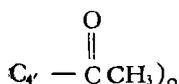
### 2. $\alpha$ -甲基茯苓双糖甙 (I)

I, 无色针晶 (MeOH)。元素分析: 分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , 实测值 (%): C54.04, H8.615;

计算值(%)：C53.57, H8.333。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 3440, 3420, 1395, 1320, 1215, 1160, 1130, 1070 $\text{cm}^{-1}$ 。MS[m/e, 丰度(%)]：336( $\text{M}^+$ , 2), 318( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 3), 305( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ , 13), 273( $\text{M}^+ - \text{OCH}_2 - \text{HOCH}_3$ , 28), 260, 173, 159, 141, 127, 101, 85, 74 (基峰, 100), 59。 $^1\text{H NMR}$   $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 4.81(1H, d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1' - \text{H}$ ), 4.76(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1 - \text{H}$ ), 3.80(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_3' - \text{H}$ ), 2.30(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{Ha}$ ), 1.53(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{He}$ ), 1.33(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5 - \text{CH}_3$ ), 1.26(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5' - \text{CH}_3$ ), 3.67(3H, s,  $\text{C}_3' - \text{OCH}_3$ ), 3.38(3H, s,  $\text{C}_3 - \text{OCH}_3$ ), 3.32(3H, s,  $\text{C}_1 - \text{OCH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1。

### 3. I 的二乙酰化物 (III)

III, I 经无水吡啶-醋酐常法乙酰化得到。无色针晶(MeOH)。MS(m/e, 丰度(%))：420( $\text{M}^+$ , 2), 360( $\text{M}^+ - \text{HOAc}$ , 2), 357( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{HOCH}_3$ , 11), 245, 116, 101, 85, 74, 59, 43 (基峰, 100),  $^1\text{H NMR}$   $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 5.07(1H, d,  $J = 9.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1' - \text{H}$ ), 4.73(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 1.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1 - \text{H}$ ), 4.59(1H, dd,  $J = 9.0\text{Hz}$ ,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2' - \text{H}$ ), 4.08(1H, m,  $\text{C}_2' - \text{H}$ ), 3.94(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 2.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_3' - \text{H}$ ), 3.64(1H, m,  $\text{C}_3 - \text{H}$ ), 3.19(1H, m,  $\text{C}_4 - \text{H}$ ), 2.19(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{Ha}$ ), 1.55(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{He}$ ), 1.26(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5 - \text{CH}_3$ ), 1.21(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5' - \text{CH}_3$ ), 3.47(3H, s,  $\text{C}_3' - \text{OCH}_3$ ), 3.40(3H, s,  $\text{C}_3 - \text{OCH}_3$ ), 3.29(3H, s,  $\text{C}_1 - \text{OCH}_3$ ), 2.11(6H, s,  $\text{C}_2'$ ,



### 4. $\alpha$ -甲基牙节双糖甙(II)

II, 无色针晶 (MeOH), 元素分析: 分子式  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ ; 实测值(%): C52.23, H8.22; 计算值(%): C52.17, H8.07。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 3370, 1443, 1419, 1375, 1268, 1218, 1168, 1127, 1060 $\text{cm}^{-1}$ 。MS(m/e, 丰度(%))：322( $\text{M}^+$ , 3), 291( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ , 15), 273( $\text{M}^+ - \text{OCH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , 12), 258, 246, 232, 222, 159, 145, 141, 128, 95, 87, 85, 74 (基峰, 100), 59。  $^1\text{H NMR}$   $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 4.73(1H, dd,  $J = 4.0\text{Hz}$ ,  $J = 1.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1 - \text{H}$ ), 4.55(1H, d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1' - \text{H}$ ), 3.79(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2' - \text{H}$ ), 3.00(1H, dd,  $J = 9.0\text{Hz}$ ,  $J = 9.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_4 - \text{H}$ ), 2.22(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{Ha}$ ), 1.60(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{He}$ ), 1.33(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5 - \text{CH}_3$ ), 1.31(3H, d,  $J = 6.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5' - \text{CH}_3$ ), 3.68(3H, s,  $\text{C}_3' - \text{OCH}_3$ ), 3.31(3H, s,  $\text{C}_1 - \text{OCH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1。

### 5. II 的三乙酰化物 (IV)

IV, 由 II 经无水吡啶-醋酐常法乙酰化得到。无色颗粒状结晶 (MeOH)。MS(m/e, 丰度(%))：448( $\text{M}^+$ , 2), 388( $\text{M}^+ - \text{HOAc}$ , 2), 357( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{HOAc}$ , 33), 288, 187, 127, 116, 85, 74, 59, 43 (基峰, 100)。  $^1\text{H NMR}$   $\delta(\text{CDCl}_3)$ : 5.25(1H, ddd,  $J = 11.0\text{Hz}$ ,  $J = 9.0\text{Hz}$ ,  $J = 5.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1 - \text{H}$ ), 4.86(1H, d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1' - \text{H}$ ), 4.69(1H, dd,  $J = 4.0\text{Hz}$ ,  $J = 1.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_1 - \text{H}$ ), 4.58(1H, m,  $\text{C}_2' - \text{H}$ ), 3.94(1H, dd,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $J = 3.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2' - \text{H}$ ), 3.64(1H, m,  $\text{C}_3 - \text{H}$ ), 3.22(1H, dd,  $J = 9.5\text{Hz}$ ,  $J = 8.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_4 - \text{H}$ ), 2.30(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{Ha}$ ), 1.67(1H, m,  $\text{C}_2 - \text{He}$ ), 1.31(3H, d,  $J = 6.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5 - \text{CH}_3$ ), 1.17(3H, d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5' - \text{CH}_3$ ),

3.47(3H, s, C<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.30(3H, s, C<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>), 2.10(6H, s, C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-C(=O)CH<sub>3</sub>), 2.03(3H, s, C<sub>3</sub>-C(=O)CH<sub>3</sub>).

### 6. I, II 的甲醇解及气相色谱分析

1-2mg I, II 样品置于微型小试管中, 用 12.1% 干燥 HCl-MeOH 溶液在 70°C 下保持约 5 小时, 反应混合液用 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和至中性。过滤, 滤液用空气吹干。残余物干燥后, 滴入少许三甲基硅醚唑, 约 40°C 左右保温 15 分钟, 然后水解过量的试剂, 正己烷提取, 进行气相色谱分析。色谱条件: 用 Shimadzu GC-9A 气相色谱仪分析, SE-54 石英毛细管柱 30m × 0.28mm, 柱温 80--180°C, 线性程序升温 3°C/分钟, 载气 N<sub>2</sub>, 柱前压 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, 分流比 20:1。分析结果: I 和 II 中  $\beta$ -甲基-3-O-甲基-6-去氧-D-阿洛糖甙硅醚化物的保留时间分别为 8.42 和 8.40 分钟。

### 参 考 文 献

- [1] Allgeier H., 1968. Struktur der pachybiose und asclepobiose. *Helve. Chim. Acta*, 51(2): 311.
- [2] Hayashi K., T. Nakagawa, K. Wada, S. Yoshimura, S. Tsukamoto, H. Narita, and H. Mitsunashi, 1983: Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants on the oligosaccharides and <sup>13</sup>C NMR of Asclepiadaceae glycosides. 26th Symposium on the Chemistry of Natural Products Kyoto 1983, Symposium Papers: 204.
- [3] Jaeggi K. A., Ek. Weiss, W. Wehrli and T. Reichstein, 1967: Die Glykoside der Wurzeln von *Gongronema taylorii* (Schltr & Rendle Bullock). *Helve. Chim. Acta*, 50(5): 1201.
- [4] Yoshimura S., H. Narita, K. Hayashi, and H. Mitsunashi, 1985: Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants LIX: the structures of five new glycosides from *Dregea volubilis* (L.) Benth. *Chem. Pharm. Bull.*, 33(6): 2287.

## TWO $\alpha$ -METHYL BIOSIDES FROM *DREGEA VOLUBILIS* (L.) BENTH

Chiu Ming-hua, Li Qi-xun, Nie Rui-lin and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

### Abstract

From the hydrolysate of the crude glycosides from the roots, of *Dregea volubilis* (L.) Benth in Dehong, Yunnan, two  $\alpha$ -methyl biosides I and II (yields: 0.016% and 0.0097%, respectively) were isolated by silica gel column chromatography. Their chemical structures were established by interpretation of MS, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, and gas chromatographic analysis of their degradation products, and comparison of the physical properties of I, II and their acetates which were reported in literatures as follows:  $\alpha$ -methyl-pachybioside for I, and  $\alpha$ -methyl-[3-O-methyl-6-deoxy-D-allose (1 $\rightarrow$ 4)-D-olivose] for II. II named  $\alpha$ -methyl-dredehongbioside. is reported for the first time.

II,  $\alpha$ -methyl-dredehongbioside, colorless needles (from MeOH), bitter, mp. 184—186°C,  $[\alpha]_D^{25} + 74.5^\circ$  (c = 0.52, MeOH). Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_8$ : C52.17, H8.07; Found; C52.23, H8.22. IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3370, 1443, 1419, 1375, 1268, 1218, 1168, 1127, 1060  $\text{cm}^{-1}$ . MS(m/e, %): 322( $\text{M}^+$ , 3), 291( $\text{M}^+$ -OCH<sub>3</sub>, 15), 273( $\text{M}^+$ -OCH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, 12), 258, 246, 232, 222, 159, 145, 141, 128, 95, 87, 85, 74 (base peak, 100), 59.  $^1\text{H}$  NMR $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>): 4.73(1H, dd, J = 4.0 Hz, J = 1.5 Hz, C-1-H), 4.55(1H, d, J = 8.0 Hz, C-1'-H), 3.79(1H, dd, J = 3.0 Hz, J = 3.0 Hz, C-3'-H), 3.00(1H, dd, J = 9.0 Hz, J = 9.0 Hz, C-4-H), 2.22(1H, m, C-2-Ha), 1.60(1H, m, C-2-He), 1.33(3H, d, J = 6.0 Hz, C-5-CH<sub>3</sub>), 1.31(3H, d, J = 6.5 Hz, C-5'-CH<sub>3</sub>), 3.68(3H, s, C-3'-OCH<sub>3</sub>), 3.31(3H, s, C-1-OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR data were seen in Table 1.

IV, tri-acetyl- $\alpha$ -methyl-dredehongbioside, colorless granular (from MeOH), mp. 135—137°C,  $[\alpha]_D^{25} + 88.2^\circ$  (c = 0.50, MeOH). MS(m/e, %): 488 ( $\text{M}^+$ , 2), 388 ( $\text{M}^+$ -HOAc, 2), 357 ( $\text{M}^+$ -OCH<sub>3</sub>-HOAc, 33), 288, 187, 127, 116, 85, 74, 59, 43 (base peak, 100).  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>): 5.25(1H, ddd, J = 11.0 Hz, J = 9.0 Hz, J = 5.5 Hz, C-3-H), 4.86(1H, d, J = 8.0 Hz, C-1'-H), 4.69(1H, dd, J = 4.0 Hz, J = 1.5 Hz, C-1-H), 4.58(1H, m, C-2'-H), 3.94(1H, dd, J = 3.0 Hz, J = 3.0 Hz, C-3'-H), 3.64(1H, m, C-5-H), 3.22(1H, dd, J = 9.5 Hz, J = 8.5 Hz, C-4-H), 2.30(1H, m, C-2-Ha), 1.67(1H, m, C-2-He), 1.31(3H, d, J = 6.5 Hz, C-5-CH<sub>3</sub>), 1.17(3H, d, J = 6.0 Hz, C-5'-CH<sub>3</sub>), 3.47(3H, s, C-3'-OCH<sub>3</sub>), 3.30(3H, s, C-1-OCH<sub>3</sub>), 2.10(6H, s, C-2', C-4'-C(=O)-CCH<sub>3</sub>), 2.03(3H, s, C-3-C(=O)-CCH<sub>3</sub>).

**Key words** *Dregea volubilis*; Dregea; 3-O-methyl-6-deoxyallose. Oleandrose; Olivose;  $\alpha$ -methyl-pachybioside;  $\alpha$ -methyl-dredehongbioside