

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)

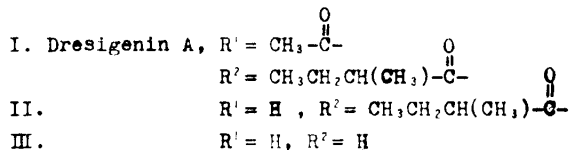
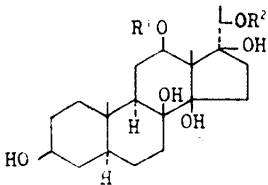
摘要 从苦绳 (*Dregea sinensis* Hemsl.) 中分出一新的甾体成分, Dresigenin A (I), 经化学反应及光谱分析证明其结构为12-O-乙酰基-20-O-(2-甲基丁酰基)二氢肉珊瑚甾元 [12-O-acetyl-20-O-(2-methylbutyryl) dihydrosarcostin]。

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)二氢肉珊瑚甾元[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°C, $[\alpha]_D^{25} + 7.87$ (C=0.5, CH₃OH); 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 C₂₈H₄₆O₈ (M⁺ 510)。

I 在 5% 的 KOH/MeOH 中水解得到二氢肉珊瑚甾元 (dihydrosarcostin) (II) [1]。在 I 的 ¹³C NMR, δ 175.78 和 171.65 二峰说明分子中有二酯基存在; MS m/z 43 (CH₃CO⁺), 85 (C₄H₉CO⁺), 408 (M⁺-C₄H₉COOH), 450 (M⁺-CH₃COOH) 说明二酰基为 CH₃CO 及 C₄H₉CO; m/z 381 (M⁺-CH₃CH-OCOC₄H₉) 则说明 C₄H₉CO 是与 II 的 20-O 相连; 在 ¹H NMR 中 (CDCl₃), δ 2.02 的信号进一步证明了 CH₃CO 存在; δ 0.95 (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 C₄H₉CO 应为 CH₃CH₂CH(CH₃)CO [2]; δ 4.60 (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 在 4% 的 K₂CO₃/H₂O + MeOH 中水解得一部分皂化产物 II, 其 ¹H NMR 与 I 比较,

δ 2.2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 ($M^+ - CH_3CH(OCOC_4H_9)$) 的信号峰, 又一次说明了 $CH_3CH_2CH(CH_3)CO$ 与 20-O 相连接; 在 I 的 1H NMR 中, $12\alpha-H$ 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 δ 4.68 向低场移动到 δ 5.22, 这一结果与已知物 20-O-(2-methylbutyryl) sarcostin 的 $12\alpha-H$ (δ 3.48, dd, $J = 10.4$ Hz), 20-H (δ 5.20, q, $J = 6$ Hz) 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,

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2.5g,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°C, $[\alpha]_D^{26} + 7.87$ (C=0.5, CH₃OH); 元素分析C₂₈H₄₆O₈, 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-H₂O), 474 (M⁺-2H₂O), 450 (M⁺-CH₃COOH), 432 (M⁺-CH₃COOH-H₂O), 408 (M⁺-C₄H₉COOH), 381 (M⁺-CH₃CH-O-CO-C₄H₉), 85 (C₄H₉CO⁺), 43 (CH₃CO⁺); ¹H NMR (CDCl₃) δ : 4.68 (1H, q, J=6Hz, 20-H), 4.60 (1H, dd, J=10, 5 Hz, 12 α -H), 3.61 (1H, m, 3 α -H), 2.02 (3H, s, 2'-CH₃), 1.90 (3H, s, 18-CH₃), 1.40 (3H, s, 19-CH₃), 1.16 (6H, d, J=7 Hz, 21-CH₃, 5''-CH₃), 0.95 (3H, t, J=7Hz, 4''-CH₃)。2-甲基丁酸的¹H NMR(CDCl₃) δ : 0.95 (3H, t, J=7Hz, 4-CH₃), 1.18 (3H, d, J=7Hz, 5-CH₃)。

I的部分皂化 I 500 mg用50 ml CH₃OH溶解,加入8%的K₂CO₃/H₂O 50ml,水浴回流1小时,加入两倍量水,减压抽尽CH₃OH,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CHCl₃:CH₃OH 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CHCl₃中重结晶得白色针状晶体, mp 207—208°C, $[\alpha]_D^{12} + 17.82$ (C=0.502, CH₃OH); 据MS和¹³C NMR确定分子式为C₂₆H₄₄O₇ (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⁺-H₂O), 432 (M⁺-2H₂O), 366 (M⁺-C₄H₉COOH), 339 (M⁺-CH₃CH-OCOC₄H₉), 85 (C₄H₉CO⁺); ¹H NMR δ (CDCl₃): 5.22 (1H, q, J=6Hz, 20-H), 3.60 (1H, m, 3 α -H), 3.44 (1H, dd, J=10, 5Hz, 12 α -H), 1.87 (3H, s, 18-CH₃), 1.31 (3H, s, 19-CH₃), 1.21 (3H, d, J=7Hz, 21-CH₃), 1.15 (3H, d, J=7Hz, 5'-CH₃), 0.87 (3H, t, J=7Hz, 4'-CH₃)。

I的全皂化 I 150 mg用20 ml CH₃OH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CH₃OH,用乙酸乙酯充分抽提,提取物上硅胶柱,用95:5的CHCl₃:CH₃OH洗脱,得纯品III 80 mg。

III在CH₃OH中重结晶,得无色透明方形晶体, mp 242—244°C, $[\alpha]_D^{17} + 32.04$ (C=0.554, CH₃OH); 元素分析C₂₁H₃₈O₆, 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(C₅D₅N) δ : 4.46 (1H, q, J=6Hz, 20-H), 3.95 (1H, dd, J=10, 5 Hz, 12 α -H), 3.84 (1H, m, 3 α -H), 1.96 (3H, s, 18-CH₃), 1.51 (3H, d, J=7Hz, 21-CH₃), 1.28 (3H, s, 19-CH₃)。熔点及光谱数据与5 α -二氢肉珊瑚

式元完全吻合。

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, Stöcklin 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