

# 一个茄次碱苷的结构表征\*

周乐<sup>1</sup>, 董旭俊<sup>1</sup>, 杨建武<sup>2</sup>, 刘春霞<sup>3</sup>

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100;

2 西北大学 应用化学研究所, 陕西 西安 710068; 3 杨凌五泉大寨中学, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 首次从太白米大鳞茎中分离得到茄次碱-3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1→2)-[ $\beta$ D-吡喃葡萄糖-(1→4)]- $\beta$ D-吡喃葡萄糖苷。通过对该化合物的 IR, FAB MS, S MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, DEPT, HMQC, HMBC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 和 NOSEY 谱的综合解析确定了其结构, 并对有关文献中的错误进行了更正。

[关键词] 太白米; 茄次碱; 畴体生物碱; 畴体生物碱甙; 结构鉴定

[中图分类号] Q 946.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)01-0136-03

太白米为百合科百合属植物, 学名假百合 [*Norholion hyacinthinum* (Wils.) Stapf], 是多年生草本植物, 主产于陕西太白山海拔3 000 m 左右的草丛中, 其须根部生长的卵圆形小鳞茎是治疗胃病和呼吸道疾病的名贵地方中药材。近年又发现, 太白米对于治疗胃溃疡、胃癌和食道癌有良好的疗效。有研究报道, 太白米小鳞茎中含有甾体生物碱甙<sup>[1~4]</sup>和酚酸类物质<sup>[5]</sup>, 但未见对太白米大鳞茎(又称太白蒜)的化学成分的研究报道。为此作者对其化学成分进行了分离鉴定, 首次从太白蒜中分离得到4个茄次碱苷, 现报道其中一个三糖苷(III)的结构表征。

熔点用WRS-1A 数字熔点仪测定, 温度计未校正。红外光谱用NICORET 170SX 傅立叶变换红外光谱仪测定, 质谱用UGZAB 质谱仪测定, 核磁共振谱用BRUKER-AM-400 超导核磁共振仪测定。

## 1 化合物III的理化性质、IR 和MS 解析

无色针状结晶(甲醇), mp 272.5~273.8<sup>o</sup>C。Molish 反应和Drogendorff 试剂反应均呈阳性, LB 反应显绿色, 表明其为甾体生物碱苷。<sup>1</sup>H NMR (<sup>13</sup>C NMR, DEPT, HMQC, HMBC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 和 NOSEY 谱) 的综合解析确定了其结构, 并对有关文献中的错误进行了更正。

positive-SMS (*m/z*) 显示 867 (M<sup>+</sup>) 和 866 [M-1]<sup>+</sup>, 在低质量区出现 150 (基峰), 204, 380, 396 等茄次碱的特征碎片离子<sup>[6]</sup>(图1), 其中 396, 380 分别是茄次碱骨架及其脱水离子碎片, 结合<sup>13</sup>C NMR 分析, 可认定此化合物为茄次碱的三糖苷, 分子式为 C<sub>45</sub>H<sub>73</sub>O<sub>15</sub>N, U = 10。根据SMS 中质量区出现的 703 (M-H-163) 峰, 可知分子末端存在 glu 或 rha, 结合化合物III FAB MS 中出现的 720.7 (M-147, 即 M-rha) 峰, 说明分子糖链末端含有鼠李糖。

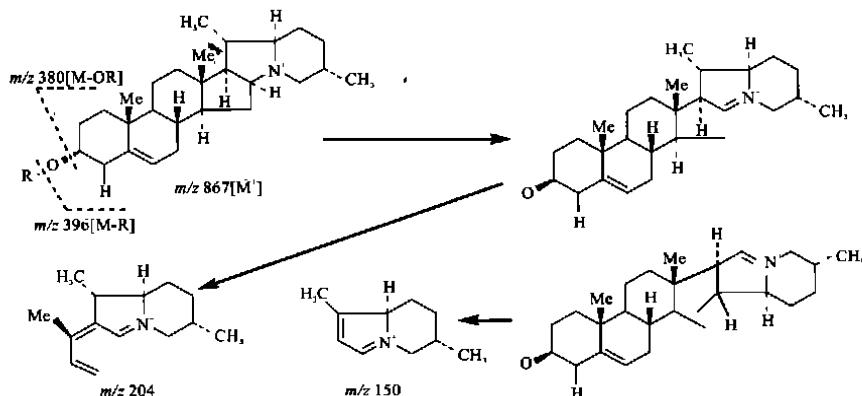


图1 化合物III的MS裂解过程

Fig. 1 MS cleavage process of compound III

[收稿日期] 2004-01-07

[作者简介] 周乐(1965- ), 男, 陕西蒲城人, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学和仿生有机合成研究。

## 2 苷元部分的NMR解析

$^{13}\text{C}$ -NMR 及DEPT 谱显示分子含有44个碳原子,其中甲基、亚甲基和次甲基的碳原子分别为5,12和22个,季碳原子和 $\text{sp}^2$ 杂化的碳原子各为2个。其中在100 ppm附近存在3个糖端基碳。由于 $^{13}\text{C}$  NMR 上显示的甲基数(5个)比苷元上的(4个)多1个,结合MS 分子可归属为 rha-CH<sub>3</sub>,由此说明分子中只含有1个rha。因为总的碳原子数比茄次碱的三糖苷少1个,不能排除有个别峰重叠的可能。

结合 $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, HMBC 和HMQC 谱的综合分析可知:(1)分子中含有1个三取代的双键( $\delta$ : 140, s; 122, d;  $\delta_{\text{H}}$ : 5.30, 1H, m),分别归属于苷元C5 和C6;(2)分子中5个CH<sub>3</sub> 分别属于19-CH<sub>3</sub> ( $\delta$ : 19.4, q;  $\delta_{\text{H}}$ : 1.02, 3H, s), 18-CH<sub>3</sub> ( $\delta$ : 16.9, s;

$\delta_{\text{H}}$ : 0.89, 3H, s), rha-CH<sub>3</sub> ( $\delta$ : 18.6, q;  $\delta_{\text{H}}$ : 1.74, d, 3H,  $J$ = 6.4 Hz), 21-CH<sub>3</sub> ( $\delta$ : 18.5, q;  $\delta_{\text{H}}$ : 0.93, d, 3H,  $J$ = 6.4 Hz) 和 27-CH<sub>3</sub> ( $\delta$ : 19.7, q;  $\delta_{\text{H}}$ : 0.80, d, 3H,  $J$ = 6.4 Hz)。(3)  $\delta$ : 77.7 和  $\delta_{\text{H}}$ : 3.84(1H, m) 表明甾醇的C<sub>3</sub>-OH 为 $\beta$ 构型;(4)根据上述分析,利用 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ CO SY 谱、HMBC 和HMQC 谱可对苷元上其余C 和H 进行明确归属,其结果见表1。将该化合物的苷元部分的 $^{13}\text{C}$ -NMR 数据与文献[2]中的茄次碱进行比较,发现除 $\delta_{15\text{-C}}$  和 $\delta_{24\text{-C}}$ 外,其余碳与文献值基本一致。由于 $\delta_{7\text{-H}}$  (0.80, d, 3H,  $J$ = 6.4 Hz)与 $\delta_{24\text{-C}}$  (33.6) 存在明显的远程相关,因此笔者认为文献[2]中对 $\delta_{15\text{-C}}$  和 $\delta_{24\text{-C}}$  的归属可能有误,正确的归属应是将二者的数据对调。苷元的主要远程相关情况(HMBC)如图2 所示。

表1 化合物III的NMR信号归属及DEPT 谱

Table 1  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of compound III and its DEPT (400 MHz, Py-d<sub>5</sub>, TM S)

碳号 Carbon	文献[2] Reference[2]				化合物III Compound III				文献[2] Reference[2]	化合物III Compound III				
	$\delta$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	DEPT	$\delta$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	DEPT		$\delta$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	DEPT	
1	37.0	37.6	0.99(m, 1H), 1.70(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	24	31.1	33.6	1.66(m, 1H), 0.76(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	24	31.1	33.6	1.66(m, 1H), 0.76(m, 1H)	CH <sub>2</sub>
2	30.1	30.2	1.84(m, 1H), 2.08(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	25	31.1	31.4	1.53(m, 1H)	CH	25	31.1	31.4	1.53(m, 1H)	CH
3	77.6	77.7	3.84(m, 1H)	CH	26	60.0	60.3	2.87(m, 1H), 1.35(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	26	60.0	60.3	2.87(m, 1H), 1.35(m, 1H)	CH <sub>2</sub>
4	38.8	39.0	2.70(m, 1H), 2.73(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	27	19.5	19.7	0.80(d, 3H, $J$ = 6.4 Hz)	CH <sub>3</sub>	27	19.5	19.7	0.80(d, 3H, $J$ = 6.4 Hz)	CH <sub>3</sub>
5	140.9	140.9		C	A-1	100.2	100.1	4.93(m, 1H)	CH	A-1	100.2	100.1	4.93(m, 1H)	CH
6	121.6	121.9	5.30(m, 1H, $J$ = 4.57 Hz)	CH	A-2	78.0	77.3	4.20(m, 1H)	CH	A-2	78.0	77.3	4.20(m, 1H)	CH
7	32.3	32.4	1.53(m, 1H), 1.95(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	A-3	75.9	76.2	3.84(m, 1H)	CH	A-3	75.9	76.2	3.84(m, 1H)	CH
8	31.7	31.9	1.48(m, 1H)	CH	A-4	81.2	82.1	4.20(m, 1H)	CH	A-4	81.2	82.1	4.20(m, 1H)	CH
9	50.4	50.5	0.88(m, 1H)	CH	A-5	77.5	78.3	4.20(m, 1H)	CH	A-5	77.5	78.3	4.20(m, 1H)	CH
10	36.8	37.1		C	A-6	62.4	62.1	4.50~4.30(m, 3H)	CH <sub>2</sub>	A-6	62.4	62.1	4.50~4.30(m, 3H)	CH <sub>2</sub>
11	21.1	21.2	1.95(m, 1H), 1.35(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	B-1	101.6	101.7	6.24(s, 1H)	CH	B-1	101.6	101.7	6.24(s, 1H)	CH
12	40.1	40.0	1.66(m, 1H), 1.10(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	B-2	72.5	72.7	4.73(s, 1H)	CH	B-2	72.5	72.7	4.73(s, 1H)	CH
13	40.5	40.5		C	B-3	72.1	72.4	4.56(s, 1H)	CH	B-3	72.1	72.4	4.56(s, 1H)	CH
14	57.7	57.7	1.08(m, 1H)	CH	B-4	73.8	74.1	4.50~4.30(m, 3H)	CH	B-4	73.8	74.1	4.50~4.30(m, 3H)	CH
15	33.3	31.6	1.11(m, 1H), 1.78(m, 1H)	CH <sub>2</sub>	B-5	69.2	69.4	4.93(br, s, 1H)	CH	B-5	69.2	69.4	4.93(br, s, 1H)	CH
16	69.1	69.2	2.60(m, 1H)	CH	B-6	18.3	18.6	1.74(d, 3H, $J$ = 6.1 Hz)	CH <sub>3</sub>	B-6	18.3	18.6	1.74(d, 3H, $J$ = 6.1 Hz)	CH <sub>3</sub>
17	63.0	63.4	1.43(m, 1H)	CH	C-1	104.4	105.2	5.11(d, 1H, $J$ = 7.76 Hz)	CH	C-1	104.4	105.2	5.11(d, 1H, $J$ = 7.76 Hz)	CH
18	16.8	16.9	0.89(s, 3H)	CH <sub>3</sub>	C-2	74.7	74.9	4.03(m, 1H)	CH	C-2	74.7	74.9	4.03(m, 1H)	CH
19	19.3	19.4	1.02(s, 3H)	CH <sub>3</sub>	C-3	78.0	78.3	3.95(m, 1H)	CH	C-3	78.0	78.3	3.95(m, 1H)	CH
20	36.8	36.9	1.66(m, 1H)	CH	C-4	71.3	71.2	4.25(m, 1H)	CH	C-4	71.3	71.2	4.25(m, 1H)	CH
21	18.1	18.5	0.93(d, 3H, $J$ = 6.4 Hz)	CH <sub>3</sub>	C-5	78.0	78.4	4.20(m, 1H)	CH	C-5	78.0	78.4	4.20(m, 1H)	CH
22	74.8	74.7	1.53(m, 1H)	CH	C-6	61.7	62.0	4.50~4.30(m, 3H)	CH <sub>2</sub>	C-6	61.7	62.0	4.50~4.30(m, 3H)	CH <sub>2</sub>
23	29.0	29.7	1.66(m, 1H), 1.20(m, 1H)	CH <sub>2</sub>										

## 3 糖部分NMR 解析

$^{13}\text{C}$ -NMR 显示分子中含有3个糖端基碳信号,这和MS 显示分子是一个三糖苷相吻合。结合HMQCND 谱和HMQC 谱可对各端基质子的归属进行指认。根据HMBC 上各端基质子的远程相关(见图2),对各端基碳和端基质子的信号分别归属为A-1-CH ( $\delta$ : 100.1,  $\delta_{\text{H}}$ : 4.93, 1H, m,  $J$ = 9.42 Hz),B-

1-CH ( $\delta$ : 101.7,  $\delta_{\text{H}}$ : 6.24, 1H, s) 和C-1-CH ( $\delta$ : 105.2,  $\delta_{\text{H}}$ : 5.11, 1H, d,  $J$ = 7.76 Hz)。根据各端基质子信号的J 值大小可知糖B 为rha, 糖A 和糖C 为 $\beta$ glc, 其中糖A 直接与苷元的3- $\beta$ OH 成苷。在NOSEY 谱上,由于 $\delta_{\text{B}-1\text{-H}}$  (6.24, 1H, s) 与 $\delta_{\text{B}-3\text{-H}}$  和 $\delta_{\text{B}-6\text{-H}}$  有明显的关系,而与 $\delta_{\text{C}-2\text{-H}}$  无相关性,因此可认定rha 为 $\alpha$ 构型<sup>[17]</sup>。根据C-1-H 和B-1-H 分别与 $\delta$ : 82.1 和 $\delta$ : 77.3 的远程相关及glc 的碳化位移规律,判断 $\delta$ : 82.1 和

$\delta_{\text{C}}$  77.3 分别是  $\delta_{\text{C}-4\text{-C}}$  和  $\delta_{\text{C}-2\text{-C}}$ 。

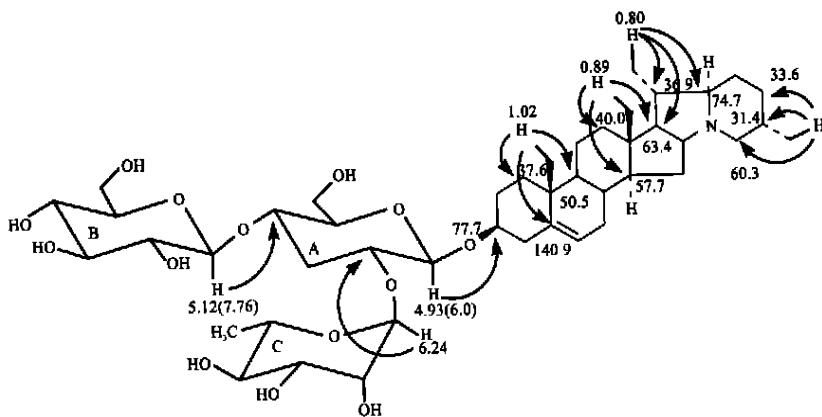


图2 化合物的主要远程相关情况

Fig. 2 Main long-distance correlation of compound

在上述分析结果的基础上,结合 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱、HMQC 谱和HMBC 谱可对糖元的碳原子归属如下: A-1-C (100.2) A-2-C (78.0) A-3-C (75.9) A-4-C (81.2) A-5-C (77.5) A-6-C (62.4); B-1-C (101.6) B-2-C (72.5) B-3-C (72.1) B-4-C (73.8) B-5-C (69.2) B-6-C (18.3); C-1-C (104.4) C-2-C (74.7) C-3-C (78.0) C-4-C (71.3) C-5-C (78.0) C-6-C (61.7)。综上所述,该化合物的结构应为 solanidine-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-2)-[ $\beta$ D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ D-glucopyranoside。将该

化合物的 $^{13}\text{C}$ -NMR 与文献[2]的进行比较,二者基本一致。

在HMBC 谱上,  $\delta_{\text{C}-1}$  5.11 与  $\delta_{\text{H}-4}$  82.1, 78.4 及 74.9(或 74.7)有远程相关,同时在 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱中的  $\delta_{\text{C}-1}$  5.11 与  $\delta_{\text{H}-4}$  4.03 偶合,可知后者为  $\delta_{\text{C}-2}$ 。结合HMQC 知  $\delta_{\text{C}-2}$  为 74.9。因此,78.4 及 74.9 可分别归属为  $\delta_{\text{C}-5}$  和  $\delta_{\text{C}-3}$ 。此外,由  $\delta_{\text{C}-2}$  4.03 与  $\delta_{\text{C}-1}$  105.2 和 78.3 相关,可知  $\delta_{\text{C}-3}$  也为 78.3。显然  $\delta_{\text{C}-3}$  和  $\delta_{\text{C}-5}$  发生重叠,这就是 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱上总C 数少1 的原因所在。

### [参考文献]

- [1] 邱芳龙,陈昌祥,畅行若,等 太白米的生物碱(一)[J]. 云南植物研究, 1982, 4(4): 419- 423.
- [2] 徐文豪,薛智 太白米生物碱的化学研究[J]. 药学学报, 1986, 21(3): 177- 182.
- [3] 徐文豪,薛智 新太白米碱的化学结构[J]. 药学学报, 1988, 23(1): 61- 63.
- [4] 吴卫中,田晶,屠鹏飞,等 太白米生物碱类成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(3): 167- 169.
- [5] 屠鹏飞,吴卫中,郑俊华 太白米的酚酸类成分研究[J]. 药学学报, 1999, 34(1): 39- 42.
- [6] 从浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1987. 461- 462.
- [7] Kitajima J. Basic steroid saponin from aerial part of *Fritillaria thunbergii*[J]. Phytochem, 1982, 21: 187.

## Structre characteristic of one steroidal alkaloid saponin

ZHOU Le<sup>1</sup>, DONG Xu-jun<sup>1</sup>, YANG Jian-wu<sup>2</sup>, LIU Chun-xia<sup>3</sup>

(1 College of Life Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Applied Chemical Institute of Northwest University, Xian, Shaanxi 710068, China; 3 Dazhai Middle School, Yangling District, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** The structure of one glycosidal steroidal alkaloid isolated from the big bulbs of *N. ortholion hyacinthinum* (Wils.) Stapf was identified based on IR, FAB MS, SIMS,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, DEPT, HMQC, HMBC,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and NOSEY elucidation as solanidine-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-2)-[ $\beta$ D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ D-glucopyranoside.

**Key words:** *N. ortholion hyacinthinum* (Wils.) Stapf; solanidine; steroidal alkaloid; steroid alkaloid saponin; structure elucidation