

一个茄次碱苷的结构表征^{*}

周 乐¹, 董旭俊¹, 杨建武², 刘春霞³

(1 西北农林科技大学 生命科学院, 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- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)]- β D-吡喃葡萄糖苷。通过对该化合物的 IR, FAB MS, SM S, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, HMQC, HMBC, ¹H-¹H 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; 甾体生物碱; 甾体生物碱甙; 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 [*N. ortholion 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^[1~4]和酚酸类物质^[5], 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 °C。Molish 反应和Droendorff 试剂反应均呈阳性, LB 反应显绿色, 表明其为甾体生物碱苷。IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3 368.9(OH), 2 924.3(饱和 CH_n , $n=1\sim 3$), 1 379.4(CH_3), 1 596.4, 1 543.9($\text{C}=\text{C}$), 1 042.0($\text{C}-\text{O}$)。positive-SM S (m/z) 显示 867(M^+) 和 866 [$\text{M}-1$]⁺, 在低质量区出现 150(基峰), 204, 380, 396 等茄次碱的特征碎片离子^[6](图1), 其中 396, 380 分别是茄次碱骨架及其脱水离子碎片, 结合¹³C NMR 分析, 可认定此化合物为茄次碱的三糖苷, 分子式为 $\text{C}_{45}\text{H}_{73}\text{O}_{15}\text{N}$, $U=10$ 。根据SM S 中质量区出现的 703 ($\text{M}-\text{H}-163$) 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 ($\text{M}-147$, 即 $\text{M}-\text{rha}$) 峰, 说明分子糖链末端含有鼠李糖。

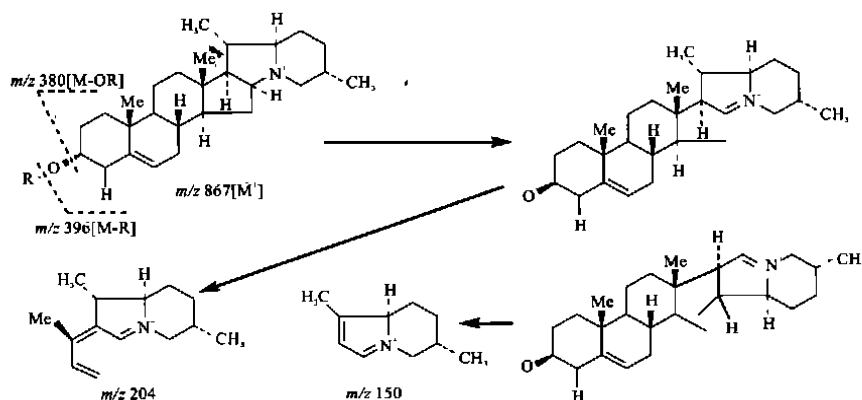


图1 化合物III的MS 裂解过程

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。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 苷元部分的NMR 解析

¹³C-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sp² 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¹³C 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-CH₃, 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¹H-NMR, ¹³C-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 (δ_c 140, s; 122, d; δ_h 5.30, 1H, m), 分别归属于苷元 C5 和 C6; (2) 分子中 5 个 CH₃ 分别属于 19-CH₃ (δ_c 19.4, q; δ_h 1.02, 3H, s), 18-CH₃ (δ_c 16.9, s;

δ_h 0.89, 3H, s), rha-CH₃ (δ_c 18.6, q; δ_h 1.74, d, 3H, J = 6.1 Hz), 21-CH₃ (δ_c 18.5, q; δ_h 0.93, d, 3H, J = 6.4 Hz) 和 27-CH₃ (δ_c 19.7, q; δ_h 0.80, d, 3H, J = 6.4 Hz)。(3) δ_c 77.7 和 δ_h 3.84(1H, m) 表明甾醇的 C₃-OH 为 β 构型; (4) 根据上述分析, 利用¹H-¹HCO²SY 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¹³C-NMR 数据与文献[2]中的茄次碱进行比较, 发现除 δ_{c5-C} 和 δ_{c4-C} 外, 其余碳与文献值基本一致。由于 δ_{c2-H} (0.80, d, 3H, J = 6.4 Hz) 与 δ_{c4-C} (33.6) 存在明显的远程相关, 因此笔者认为文献[2]中对 δ_{c5-C} 和 δ_{c4-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 ¹³C NMR and ¹H NMR chemical shifts of compound III and its DEPT (400 MHz, Py-d₅, TM S)

碳号 Carbon	文献[2] Refer- ence[2]	化合物III Compound III				碳号 Carbon	文献[2] Refer- ence[2]	化合物III Compound III					
	δ _c	δ _c	δ _H	DEPT	δ _c		δ _c	δ _H	DEPT				
1	37.0	37.6	0.99(m, 1H), 1.70(m, 1H)			CH ₂	24	31.1	33.6	1.66(m, 1H), 0.76(m, 1H)			CH ₂
2	30.1	30.2	1.84(m, 1H), 2.08(m, 1H)			CH ₂	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 ₂
4	38.8	39.0	2.70(m, 1H), 2.73(m, 1H)			CH ₂	27	19.5	19.7	0.80(d, 3H, J = 6.4 Hz)			CH ₃
5	140.9	140.9				C	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
7	32.3	32.4	1.53(m, 1H), 1.95(m, 1H)			CH ₂	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
9	50.4	50.5	0.88(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 ₂
11	21.1	21.2	1.95(m, 1H), 1.35(m, 1H)			CH ₂	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 ₂	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
14	57.7	57.7	1.08(m, 1H)			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 ₂	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 ₃
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
18	16.8	16.9	0.89(s, 3H)			CH ₃	C-2	74.7	74.9	4.03(m, 1H)			CH
19	19.3	19.4	1.02(s, 3H)			CH ₃	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
21	18.1	18.5	0.93(d, 3H, J = 6.4 Hz)			CH ₃	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 ₂
23	29.0	29.7	1.66(m, 1H), 1.20(m, 1H)			CH ₂							

3 糖部分NMR 解析

¹³C-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 (δ_c 100.1, δ_h 4.93, 1H, m, J = 9.42 Hz), B-

1-CH (δ_c 101.7, δ_h 6.24, 1H, s) 和 C-1-CH (δ_c 105.2, δ_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β-glc, 其中糖A 直接与苷元的3-βOH 成苷。在NOSEY 谱上, 由于 δ_{c1-H} (6.24, 1H, s) 与 δ_{c3-H} 和 δ_{c6-H} 有明显的相关关系, 而与 δ_{c2-H} 无相关性, 因此可认定 rha 为 α 构型^[7]。根据C-1-H 和B-1-H 分别与 δ_c 82.1 和 δ_c 77.3 的远程相关及glc 的武化位移规律, 判断 δ_c 82.1 和

