

文章编号: 1000-4556(2001)04-0291-7

红光皂甙元及其两个甾体皂甙的 NMR 研究

滕荣伟, 金建明, 王德祖, 杨崇仁*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘 要: 从番麻 (*Agave americana* L.) 发酵的叶汁中分离得到红光皂甙元 (hongguanggenin)、Cantalasaponin-1 及一个新的甾体皂甙 Agameroside-1。运用 2D NMR 技术, 包括 DQF ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC, HSQC-TOCSY, ROESY 等技术, 首次全归属了 3 个甾体化合物的氢和碳的化学位移, 并总结了红光皂甙元的甙化位移效应, 从而修正了文献中部分碳信号归属以及甙元的甙化位移效应。

关键词: 红光皂甙元; Cantalasaponin-1; Agameroside-1; 番麻 (*Agave americana* L.); NMR 全归属; 甙化位移效应

中图分类号: O482.53⁺2 文献标识码: A

红光皂甙元 (hongguanggenin) 及其皂甙在植物中不太常见, 红光皂甙元第一次由丛蒲珠等于 1976 年从剑麻 (*Agave sisalana* Perrine) 中分离得到^[1], 第一个以红光皂甙元为甙元的甾体皂甙 Cantalasaponin-1 是 1985 年由 Sati O. P. 从 *Agave cantala* Roxb. 中分离得到, 并首次报道了红光皂甙元及其皂甙的 ^{13}C NMR 数据^[2]; 从 1985 年至今, 没有查到其他有关该皂甙元及其皂甙的报道。我们近期报道了从番麻 (*Agave americana* L.) 发酵的叶汁中分离得到红光皂甙元、Cantalasaponin-1 及一个新的甾体皂甙 Agameroside-1^[3]。运用 2D NMR 技术研究这 3 个化合物的结构, 发现文献[2]中红光皂甙元和 Cantalasaponin-1 有较多 NMR 碳信号归属有误。本节报道运用现代 2D NMR 技术首次全归属红光皂甙元、Cantalasaponin-1 及 Agameroside-1 的碳和氢的化学位移, 并对其甙化位移效应进行总结, 从而修正了文献中红光皂甙元和 Cantalasaponin-1 的部分碳信号归属以及红光皂甙元的甙化位移效应^[2]。

收稿日期: 2001-08-01; 收修改稿日期: 2001-09-06

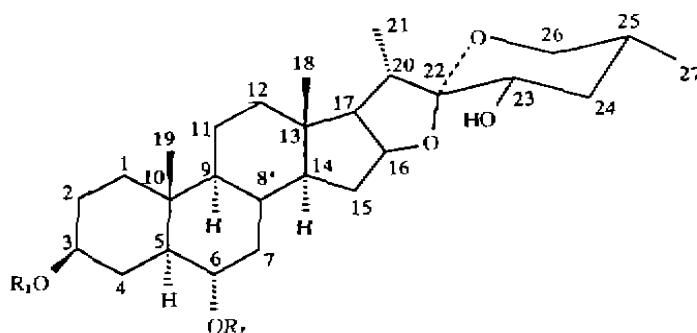
基金项目: 中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室基金项目

作者简介: 滕荣伟(1975-), 男, 博士 e-mail: tengrongwei@hotmail.com * 通讯联系人

1 结构的确定

Cantalasaponin-1(2)和红光皂甙元(3)的结构通过其 MS、 ^{13}C NMR 数据与文献报道的数据相比较而确定^[1,2].

Agameroside-1 (1): FAB-MS 出现准分子离子峰为 $609[\text{M}-1]^-$, 结合 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱, 推定分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_{15}$. 1 的氢谱和碳谱出现一个端基氢信号 δ 4.29(d, $J=7.8$) 和一个端基碳信号 δ 106.06, 提示该化合物含有一个糖基, 结合 2D NMR 图谱归属其化学位移, 与文献[4, 7]比较推定该糖基为 β -D-葡萄糖吡喃糖基. 1 的甙元部分碳的化学位移与红光皂甙元(3)的碳的化学位移相似, 但 C-6 向低场位移至 80.12, 同时 C-5 和 C-7 都向高场位移约 1ppm, 提示 β -D-葡萄糖吡喃糖基连接在甙元 C-6 位. HMBC 观察到 β -D-葡萄糖吡喃糖基 H-1(δ 4.90, 1H, d, $J=7.8\text{Hz}$) 与甙元 C-6 (δ 80.12) 之间的远程相关证实化合物 1 的结构为红光皂甙元 6-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙.



- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1. $\text{R}_1 = \text{H}$ | $\text{R}_2 = \text{Glc}$ |
| 2. $\text{R}_1 = \text{Glc}$ | $\text{R}_2 = \text{Glc}$ |
| 3. $\text{R}_1 = \text{H}$ | $\text{R}_2 = \text{H}$ |

图 1 红光皂甙元(3)及其皂甙(1-2)的结构

Fig 1 Structures of hongguanggenin (3) and its saponin (1-2)

2 氢和碳 NMR 信号全归属

下面以 Cantalasonin-1(2)为例论述 3 个化合物的 NMR 氢和碳信号全归属过程.

2.1 甙元部分氢和碳信号的归属

通过与文献比较, 首先初步归属 Cantalasonin-1(2)甙元部分 ^{13}C 的信号. 运用初步归属的 ^{13}C 信号, 在与文献中类似甙元的氢的化学位移比较的基础上^[5,6], 运用 HSQC 图谱归属尽可能多的 ^1H 的信号. 部分氢信号, 由于碳信号重叠而不能归属的, 结合 HMQC-TOCSY 图谱上获得的氢的全相关信息, 运用 DQF ^1H - ^1H COSY 归属. 氢和碳的归属结果运用 DQF ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 验证. 结果发现文献中 C-3 和 C-6, C-20 和 C-24 的信号被颠倒指定^[2]. 下面我们主要讨论 C-3 和 C-6, C-20 和 C-24 的归属.

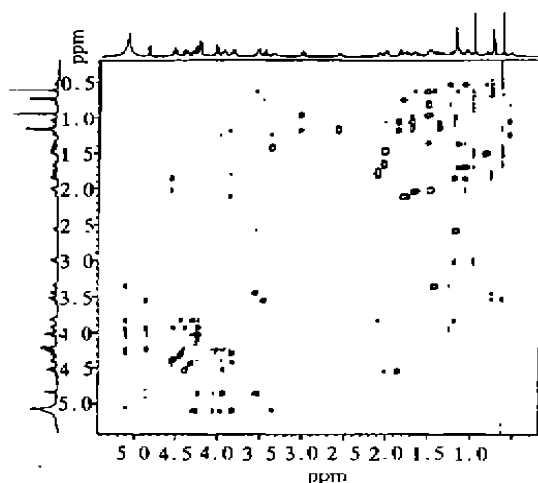


图 2 皂甙 2 的 ROESY 图谱

Fig 2. ROESY spectrum of saponin 2

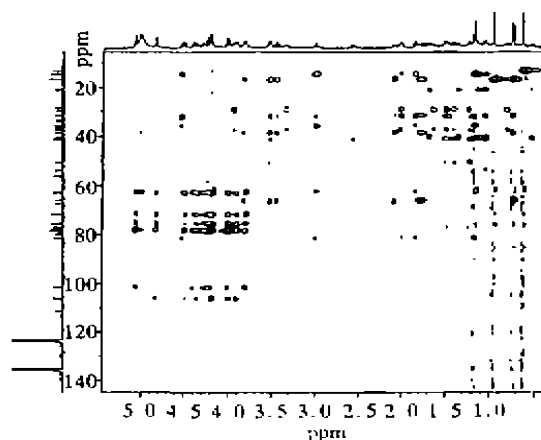


图 3 皂甙 2 的 HSQC-TOCSY 图谱

Fig 3 HSQC-TOCSY spectrum of saponin 2

在 HSQC 图谱上,与化学位移 δ 77.51 和 δ 80.12 的碳相关的氢的化学位移分别为 δ 3.96 和 δ 3.55. 在 DQF ^1H - ^1H COSY 图谱,与氢(δ 3.96)相关的氢的化学位移为 δ 1.65 和 δ 1.44, 分别是 H-2 β 和 H-4 β , 所以该氢归属为 H-3. HMQC-TOCSY($T_m = 150\text{ms}$)图谱上,观察到 H-3 与 C-1 (δ 37.73)、C-2 (δ 30.02)、C-3 (δ 77.51)、C-4 (δ 28.83)的相关证实归属结果. 同理,与氢(δ 3.55)相关的氢为 H-5(δ 1.25)和 H-7 α (δ 1.17), 所以应归属为 H-6; HMQC-TOCSY($T_m = 150\text{ms}$)图谱观察到 H-6 与 C-7 (δ 41.53)、C-5 (δ 51.05)的相关证实归属结果. 因此化学位移为 δ 77.51 和 δ 80.12 碳信号分别归属为 C-3 和 C-6.

在 DEPT 谱上,化学位移 δ 38.81 和 δ 36.00 的碳分别为亚甲基和次甲基碳信号; HSQC 图谱上,分别与氢(δ 2.09 和 δ 1.76)以及氢(δ 3.02)相关. 在 DQF ^1H - ^1H COSY 图谱中,氢(δ 3.02)与 H-27 (δ 1.65)和 H-17 (δ 1.87)相关, 所以该氢应为 H-20; HMBC 图谱上,观察到 H-20 与 C-21 (δ 14.94)、C-22 (δ 111.86)、C-23 (δ 67.63)、C-13 (δ 41.53)、C-17 (δ 62.66)相关证实归属结果. 两个氢(δ 2.09 和 δ 1.76)与 H-23(δ 3.85)相关说明两个氢应归属为 H-24 $_{\text{eq}}$, H-24 $_{\text{ax}}$. 因此化学位移为 δ 38.81 和 δ 36.00 碳信号分别归属为 C-24 和 C-20.

甙元亚甲基氢的相对构型由 ROESY 图谱推知(表 2). 如 H-3 (δ 3.96)与 H-4 (δ 3.32)、H-2 (δ 2.02)相关说明这些信号是 α 构型; H-6 (δ 3.55)与 H-7 (δ 2.53)的 NOE 相关说明该 H-7(δ 2.53)为 β 构型, 并且 H-7(δ 2.53)与 H-8(δ 1.50)相关也证实这种归属; H-19(δ 0.63)与 H-1 β (δ 1.50), H-9(δ 0.53)与 H-11 α (δ 1.36)、H-7 α (δ 1.17)等也存在 NOE 相关. 归属的结果与文献中结构相似甙元的归属^[5]相一致也证明归属的准确性.

2.2 糖基部分氢和碳信号的归属

HMQC-TOCSY($T_m = 150\text{ms}$)图谱上,与端基氢 δ 5.09 相关的碳的化学位移为 δ 101.79, 78.48, 78.15, 75.57, 71.90 和 62.85; 与端基氢 δ 4.83 相关的碳的化学位移

为 δ 106.18, 78.82, 78.15, 75.82, 71.95 和 63.14; 与文献中葡萄糖吡喃糖基的碳化学位移比较, 应分别归属为葡萄糖基的 C-1, C-3, C-5, C-2, C-4 和 C-6 的信号^[7]. 在 HSQC 图谱上, 运用已经归属的葡萄糖基碳的信号与其直接连接的氢的相关指定了两个糖基的氢的化学位移. 如 glc C-6 (δ 62.85) 和化学位移为 δ 4.42, 4.29 的氢相关, 所以指定为 glc H-6a, b. 另外 DQF ^1H - ^1H COSY 图谱, 采用两头向中间归属的方法以及 HMBC 图谱对归属结果进行了验证^[8-10]. 指定的结果修正了文献中两个糖端基碳信号的颠倒指定.

表 1 红光皂甙元 3 及其皂甙 1-2 的 ^{13}C 化学位移 (125MHz, 溶剂: 吡啶- d_5)

Tab. 1 ^{13}C chemical shifts of hongguanggenin 3 and its saponin 1-2 (125MHz, δ in pyridine- d_5)

C	1	2	3	C	1	2	3
1	37.96	37.73	38.04	21	14.95	14.94	14.73
2	32.23a	30.02	32.39	22	111.90	111.86	111.71
3	71.05	77.51	71.02	23	67.65	67.63	67.46
4	33.15	28.83	33.77	24	38.80	38.81	38.80
5	51.46	51.05	52.78	25	31.92	31.90	31.74
6	79.94	80.12	68.59	26	66.21	66.19	66.01
7	41.57a	41.53a	42.88	27	17.15	17.15	16.90a
8	34.24	34.14	34.29	3-O-glc-1		101.79	
9	54.15	54.01	54.34	2		75.57	
10	36.89	36.88	36.63	3		78.48	
11	21.50	21.41	21.41	4		71.90	
12	40.64	40.56	40.54	5		78.15a	
13	41.57a	41.53a	41.41	6		62.85	
14	56.67	56.59	56.49	6-O-Glc-1	106.06	106.18	
15	32.23a	32.21	32.18	2	75.98	75.82	
16	81.87	81.82	81.66	3	78.75	78.62	
17	62.69	62.66	62.61	4	71.99	71.95	
18	17.10	17.10	16.90a	5	78.17	78.15a	
19	13.78	13.58	13.75	6	63.11	63.14	
20	36.03	36.00	35.84				

注: a 信号重叠

表 2 红光皂甙元 3 及其皂甙 1-2 的 ^1H 化学位移 (500MHz, 溶剂: 吡啶- d_5 , 偶合常数: Hz)

Tab. 2 ^1H chemical shifts of hongguanggenin 3 and its saponin 1-2 (500MHz, δ : pyridine- d_5 , J : Hz)

H	1	2	3
1 α	0.91	0.82	1.00
β	1.58	1.50	1.65
2 α	2.03	2.02	2.08
β	1.73	1.65	1.73
3	3.78	3.96	3.90

续表 2

Continuation of the Tab. 2

H	1	2	3
4 α	3.21	3.32(brd, 11.4)	2.97
β	1.63	1.44	1.63
5	1.35	1.25	1.30
6	3.65	3.55	3.60
7 α	1.20	1.17	1.19
β	2.56	2.53(ddd, 4.3, 8.0, 12.3)	2.23(dt, 12.1, 3.9)
8	1.54	1.50	1.64
9	0.58(dt, 3.9, 12.1)	0.53(brt, 12.8)	0.70
11 α	1.41	1.36	1.49
β	1.18	1.14	1.16
12 α	1.08	1.06	1.15
β	1.71	1.69	1.76
14	1.09	1.05	1.20
15 α	2.05	2.03	2.11
β	1.51	1.49	1.52
16	4.56(q-like, 7.5)	4.54(q-like, 7.5)	4.65(q-like, 7.2)
17	1.87(dd, 6.9, 8.2)	1.85(dd, 6.6, 9.4)	1.93(dd, 7.2, 9.1)
18	0.97(s)	0.95(s)	1.03(s)
19	0.75(s)	0.63(s)	0.82(s)
20	3.02(dq, 6.9, 7.2)	3.00(dq, 6.9, 7.2)	3.04(dq, 6.9, 7.2)
21	1.19(d, 6.9)	1.18(t, 6.9)	1.20(d, 6.9)
23	3.86(dd, 4.2, 10.8)	3.85(d, 5.2)	3.84
24 eq	2.09	2.09	2.08
ax	1.76	1.76	1.74
25	1.79	1.79	1.80
26 eq	3.55	3.53	3.54(ddd, 1.3, 4.2, 10.8)
ax	3.44(t, 10.8)	3.44(t, 11.1)	3.47(t, 10.8)
27	0.73(d, 6.2)	0.74(d, 5.9)	0.72(d, 6.5)
3-O-glc-1		5.09(d, 7.5)	
2		4.02(t, 8.2)	
3		4.27(t, 9.1)	
4		4.19(t, 9.1)	
5		3.95	
6		4.42(dd, 1.9, 12.1)	
		4.29(dd, 2.9, 12.1)	
6-O-Glc-1	4.90(d, 7.8)	4.83(d, 7.8)	
2	4.06(t, 8.2)	4.01(t, 8.5)	
3	4.27(t, 8.8)	4.24(t, 9.5)	
4	4.23(t, 8.8)	4.18(t, 9.5)	
5	3.94(ddd, 2.0, 4.9, 7.8)	3.83	
6	4.50(dd, 2.0, 11.4)	4.48(dd, 2.3, 11.7)	
	4.36(dd, 4.9, 11.4)	4.34(dd, 5.2, 11.7)	

3 讨论

从表 1 可以看出,与红光皂甙元(3)的碳化学位移比较,当甙元只有 C-6 连糖时,C-6 向低场位移约 11~12ppm, C-5 和 C-7 由于 β 效应都向高场位移约 1ppm; 当 C-3 和 C-6 都连糖基后,C-3 向低场位移约 6.5ppm, C-2 和 C-4 由于 β 效应分别向高场位移约 2ppm 和 4.5ppm, C-6、C-5 和 C-7 的变化与甙元仅 C-6 位连糖时相似. 该结果修正了文献中红光皂甙元碳化学位移的甙化位移效应^[2].

本文首次全归属了红光皂甙元及其两个皂甙的 NMR 氢和碳的信号,修正了文献中的部分 NMR 信号的指定. 最后总结了红光皂甙元甙体皂甙的 NMR 碳化学位移的甙化位移效应,为其他以红光皂甙元为甙元的甙体皂甙及其他类似结构的甙体皂甙的结构鉴定提供 NMR 依据.

4 实验部分

FAB-MS 在 VG Autospec-3000 质谱仪测定. 所有核磁共振实验在 Bruker DRX 500MHz 超导核磁共振谱仪上测定. 甙体皂甙 1(20mg)、2(30mg)和 3(20mg)溶于 99.5%的 C_5D_5N (约 0.4mL)于室温下在 500.13MHz(1H)和 125.76MHz(^{13}C)下用 $\phi 5mm$ 反相探头(BBI)进行测定. 溶剂提供氘锁信号并以其最低场的 C(δ_C 149.9)、H(δ_H 8.71)信号作为内标,采用正交(DQD)检测. DQF 1H - 1H COSY 和 HMBC 都是 Z-梯度场实验, HMBC 取 62.5ms 以得到 H、C 远程相关, HSQC 是 Z-梯度场灵敏度增强实验. HSQC-TOCSY 实验为 Z-梯度场实验,混合时间 100 或 150ms. ROESY 实验的自旋锁定时间为 350ms.

参 考 文 献

- [1] 丛楠珠,陈延禧,黄 量. 化学学报[J], 1976, 34(3):180-195
- [2] Sati O P, Pant G, Miyahara K, Kawasaki T. J Nat Prod[J], 1985, 48(3): 395-399
- [3] Jing J M, Liu X K, Teng R W, Yang Ch R. Chin Chem Lett[J], 2001, submitted
- [4] King-Morris M J, Serianu A S. J Am Chem Soc[J], 1987, 109(12): 3501-3507
- [5] Yokosuka A, Mimaki Y, Kuroda M, Sashda Y. Planta Med[J], 2000, 66: 393-396
- [6] 滕荣伟,杨庆雄,王德祖,杨崇仁. 波谱学杂志[J], 2000, 17(5):375-382
- [7] Gorin P A J, Mazurek M Can J Chem[J], 1975, 53: 1212-1223
- [8] 滕荣伟,钟惠明,陈昌祥,王德祖. 波谱学杂志[J], 1999, 16(5):389-394
- [9] 滕荣伟,王德祖,李朝明,丁中涛,杨崇仁. 波谱学杂志[J], 1999, 16(4): 295-301
- [10] Teng R W, Wang D Z, Chen C X. Chin Chem Lett[J], 2000, 11(4): 337-340

NMR COMPLETE ASSIGNMENTS OF HONGGAUNGENIN AND TWO HONGGUANGGENIN-BASED STEROID SAPONINS

TENG Rong-wei, JIN Jian-ming, WANG De-zu and Yang Cong-ren *

(Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204)

Abstract

Hongguanggenin and two hongguanggenin-based saponins, Cantalasaponin-1 and Agameroside-1 were isolated from fermented leaf of *Agave americana* L. recently. On the basis of 2D NMR techniques, including DQF ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC, HSQC-TOCSY, ROESY and so on, NMR complete assignments of the three compounds and the glycosylation shift effect of hongguanggenin were obtained. This led to the revision of some carbon assignments and glycoylation shift effect in the reference.

Key words: Hongguanggenin; Cantalasaponin-1; Agameroside-1; *Agave americana* L; NMR complete assignments; Glycosylation shift effect

* Correspondence author