

α -1-甘油基-D-甘露糖苷-4-铵的结构测定^{*}

徐效华 苏镜娱 曾陇梅 王超杰

(中山大学 化学系, 广州 510275)

摘 要 从红藻鹧鸪菜 (*Cologlossa leprieurii*) 中分离得 1 个新的糖苷铵化合物. 通过波谱分析确定其结构为 α -1-甘油基-D-甘露糖苷-4-铵.

关键词 糖苷铵, *Cologlossa leprieurii*, 结构测定

分类号 O 656.4

鹧鸪菜 (*Cologlossa leprieurii* J. Agrardh) 属于红藻松节科海藻, 用作驱蛔虫药. 但其化学成分研究不多. 我们研究了南中国海西沙群岛海域的鹧鸪菜的化学成份, 从中分离出一个有植物激素作用的 Caulerpin^[1]. 在进一步的研究中发现一个罕见的糖苷铵. 通过波谱方法阐明其结构为 α -1-甘油基-D-甘露糖苷-4-铵

(1).

1 结果与讨论

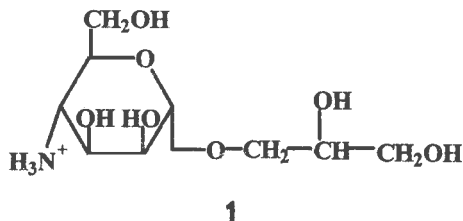
1.1 分子式确定 化合物 1 的 FABMS (甘油作基质加钠) m/z 255 ($M^+ - H^+$), 277 ($M^+ + Na$), 347 ($M^+ + \text{甘油} + H$). IR (KBr) ν/cm^{-1} : 2 523, 2 467 (s), 2 365 (s) 表明铵盐结构的存在^[2]. 结

合 ¹³C NMR (DEPT) 确定分子式为 $C_9H_{20}O_7N^+$, 不饱和度为 1.

1.2 α -D-甘露糖苷-4-铵的推导 IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 318 (vs), 1 075 (s), 1 032 (s) 表明是多羟基化合物. ¹³C NMR 谱所有的信号都在 62~ 101 ppm 之间, 表明没有碳碳双键, 故此分子有一个环结构. ¹H NMR 化学位移在 3.85~ 5.21 ppm 之间的共振峰呈现单糖的特征. ¹³C NMR 中的 101.5 为糖基的异头碳的信号, 推断为 α -D-甘露糖苷^[3]. W (H) 5.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 进一步证明 α -D-吡喃甘露糖苷的结构^[3].

由表 1 的数据可知, 1 与 α -D-甘露糖的数据除 C-4 外都很符合. C-4 的化学位移明显向低场移. 所以推断强拉电子的 NH_3^+ 应连此碳上.

1.3 糖苷的确定 化合物 1 的 ¹³C NMR 数据除去糖的部分信号, 还剩下 3 个连氧碳. W (C) 63.1 (CH₂), 62.1 (CH₂) 和 71.4 (CH) 指示甘油结构单元. EIMS 出现了 m/z 223, 163, 145, 127, 133 和 91 碎片峰, 证实 1 是 α -1-甘油基-D-甘露糖苷-4-铵.



* 国家自然科学基金 (29272089) 及南开大学元素有机国家实验室资助项目

收稿时期: 1997-01-20 徐效华, 男, 30岁, 博士生

表 1 1和α-甲基-D-吡喃甘露糖苷的¹³C NMR谱数据

Tab. 1 Data of ¹³C NMR for 1 and α-methyl-D-mannoside

序号	α-甲基-D-吡喃甘露糖苷	1	序号	α-甲基-D-吡喃甘露糖苷	1
1	101.9 (CH)	101.5 (CH)	4	68.0 (CH)	81.9 (CH)
2	71.2 (CH)	70.8 (CH)	5	73.7 (CH)	72.9 (CH)
3	71.8 (CH)	71.8 (CH)	6	62.1 (CH ₂)	62.6 (CH ₂)

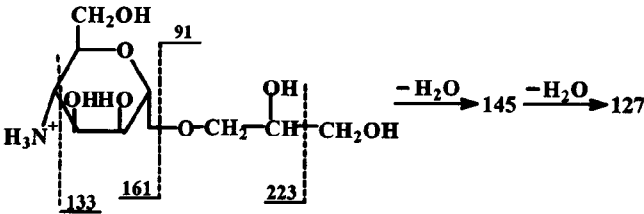


图 1 1的 MS碎片图

Fig. 1 MS fragment ions of 1 (*m/z*)

2 实验部分

鹧鸪菜的种属由中国科学院海洋研究所夏邦美教授鉴定。将藻体用乙醇浸提，抽提物分别用乙酸乙酯，正丁醇萃取。正丁醇萃取物用 CHCl₃-CH₃OH (10∶3) 纯化，得化合物 1。θ_{mp} 106~ 108℃，分子式 [C₉H₂₀O₇N]⁺，¹H NMR (CDCl₃, W/ppm)，5.21 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz, H-1)，4.20 (m, 1H, H-4)，4.07 (t, 1H, *J* = 1.8 Hz, H-2)，3.97~ 3.85 (m, 9H)，¹³C NMR数据见表 1。

参 考 文 献

1 徐效华, 苏镜娱. Caulerpin 的分离鉴定及生物活性. 中山大学学报 (自然科学版), 1996, 35 (2): 64~ 66

2 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1980. 45

3 于德泉, 杨峻山, 谢晶曦. 分析化学手册, 第五分册, 核磁共振波谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1993. 426, 428, 821

Structural Determination of
α-1-Glyceryl-D-Mannoside-4-Ammonium Salt

Xu Xiaohua* Su Jingyu Zeng Longmei Wang Chaojie

Abstract α-1-Glyceryl-D-mannoside-4-ammonium salt (1) has been isolated from the alga *Cologlossa leprourii*, which is a Chinese traditional drug used as anthelmintic. The structure of 1 was elucidated with the spectral data.

Keywords glycoside ammonium salt, *Cologlossa leprourii*, structural determination

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275