

文章编号: 0529-6579 (2000) 05-0117-03

南海豆荚软珊瑚 *Lobophytum* sp. 化学成分研究^{*}

王艳红, 闫素君, 苏镜娱, 曾陇梅
(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 从广西省北海水域采集的未定名豆荚软珊瑚 (*Lobophytum* sp.) 乙酸乙酯提取物中, 分离得到 3 个化合物; 经 IR, MS, NMR 和 2D-NMR 等波谱方法, 鉴定出 1 种化合物为已知物鲨肝醇, 另 2 种化合物为 guanidine 类生物碱化合物, 这是首次从软珊瑚中分离到这一类生物碱.

关键词: 软珊瑚; 豆荚软珊瑚 (*Lobophytum* sp.); 结构鉴定; 生物碱; 鲨肝醇

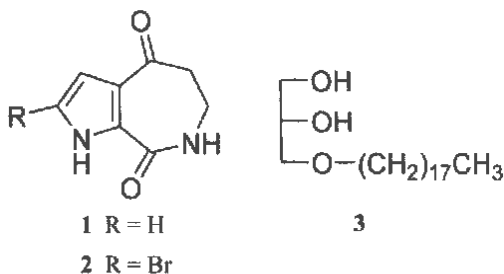
中图分类号: O624.421 **文献标识码:** A

软珊瑚属于腔肠动物门, 珊瑚纲中八方珊瑚亚纲的软珊瑚目, 是热带和亚热带海洋中常见的海洋生物. 对其化学物质及生理活性研究发现, 软珊瑚中含有一系列结构新颖的倍半萜、二萜和多羟基甾醇等化合物^[1~3], 以及少量在自然界, 尤其在陆地天然产物中很少存在的四萜化合物^[4]. 作为我国南海软珊瑚化学成分系列研究的一部分, 我们近期对采自广西省北海水域的未定名豆荚软珊瑚 (*Lobophytum* sp.) 进行了化学成分研究, 从其乙酸乙酯层中分离纯化到 3 个化合物, 并利用 IR, MS, NMR 和 2D-NMR 等波谱方法, 对它们的分子结构进行了鉴定.

1 结果与讨论

化合物 **1**, 淡黄色针状晶体, θ_{mp} : 254~256 °C, 分子式为 $C_8H_8N_2O_2$ (FABMS, m/z , 165 $[M+1]^+$), 其 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示分子中有 4 个季碳, 2 个次甲基, 2 个亚甲基. **1** 中, 其 IR ν_{max}/cm^{-1} : 3 410 (尖峰, N—H 的伸缩振动吸收峰) 和 1 660 (强吸收峰, C=O 的伸缩振动吸收峰); 以及 1H NMR: 8.58 (1H, br t, H-4) 和 ^{13}C NMR: 162.0 (s, 酰羰基碳) 信号的出现, 表明分子中存在 1 个仲酰胺基. 此外, (**1**) 中还存在 1 个酮羰基 [IR $\nu_{max}=1\ 680\ cm^{-1}$ (强峰, C=O 伸缩振动吸收峰); ^{13}C NMR: 194.1 (s, 酮羰基碳)], 1 个二取代和 1 个四取代的双键 [IR ν_{max}/cm^{-1} : 1 640, 1 436; 1H NMR: 6.95 (1H, br. d), 6.53 (1H, br. d); ^{13}C NMR: 122.1 (d), 109.4 (d), 127.8 (s), 123.4 (s)].

在 **1** 的 1H - 1H COSY 谱中, 可以观测到 8.58 (H-4), 3.33 (2H, m, H-3) 和 2.68 (2H, m, H-2) 彼此间的偶合, 以及 12.31 (1H, br. s, H-7), 6.95 (1H, br. d, H-8) 和 6.53 (1H, br. d, H-9) 间的相互偶合; 其 HMBC 显示, C-1 与 H-3、C-5 与 H-3、C



* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29802010); 广东省博士启动基金资助项目 (984147)

收稿日期: 1999-09-22; 作者简介: 王艳红 (1968~), 男, 副教授.

—6 与 H—8, H—9 和 C—10 与 H—8 间存在相关点, 由此推断 **1** 的结构为 Aldisin^[5].

化合物 **2**, 黄色针状晶体, θ_{mp} : 232~234 °C, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ (FABMS, $[\text{M}+1]^+$, $m/z=243$), 其 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示有 5 个季碳, 1 个次甲基和 2 个亚甲基; FABMS 谱中存在同位素峰 $[\text{M}+3]^+$, $m/z=245$, 且 $[\text{M}+1]^+ / [\text{M}+3]^+ (1:1)$, 判定分子中存在 1 个溴.

2 与 **1** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱具有较大的相似性, 只是在 **2** 的 ^1H NMR 谱中, 缺少了 (**1**) 中 6.95 (1H, br. d) 质子信号; 同时 **1** 的 ^{13}C NMR 谱中 109.4 (d) 的次甲基碳为 (**2**) 中 105.6 (s) 的季碳所代替, 由此推断化合物 **2** 是 **1** 在 C—8 位发生溴代的产物^[5].

化合物 **3**, 无色针状晶体, θ_{mp} : 68~70 °C, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (FABMS, $[\text{M}+1]^+$, $m/z=345$), 其 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示, 分子中存在 1 个甲基, 6 个亚甲基 (其中 3 个连氧), 1 组非常强的亚甲基碳信号和 1 个连氧的次甲基.

3 的红外光谱中, 3400 cm^{-1} 处有一强宽峰, 1140 和 1025 cm^{-1} 处分别有 C—O 的伸缩振动吸收信号; ^1H NMR 谱中, 1.7~2.4 之间, 有 1 个很宽的包峰, 重水交换后消失, 说明分子中存在羟基. 同时, ^1H NMR 谱中还显示有长链化合物的特征: 1 个甲基信号 (0.89, 3H, t), 1 组强的氢信号峰 [1.26, —(CH₂)_m—], 另外, 在被氧去屏蔽的低场区 (3.45~3.70) 有一组代表 7 个氢的多重信号; 其 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 在 60~80 之间存在 4 个连氧碳信号: 3 个亚甲基碳 (72.5, 71.9 和 64.3) 和 1 个次甲基碳 (70.4). 所有这一切, 都显示 **3** 具有长链甘油醚的特征, 并与已知化合物鲨肝醇^[6] 的波谱数据一致. 可推定化合物 **3** 的结构式为 1-十八烷基甘油醚.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 熔点用显微熔点仪测定, 温度计未做校正; 核磁共振用 Bruker-200 和 400 型超导核磁仪测试, 分别用 CDCl_3 和 DMSO 等做溶剂, TMS 为内标. 质谱仪用 ZAB-HS 型质谱仪测试; 红外光谱使用岛津-IR 型分光光度仪测试, 采用 KBr 压片法.

实验中, 采用 φ 为 30% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ 溶液和碘缸显色来检测; 所用溶剂为市购的化学纯和分析纯试剂, 经重蒸后使用; 硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品.

2.2 样品来源 未定种名的豆荚软珊瑚 (*Lobophytum* sp.) (样品编号 94-111) 于 1994 年 9 月采自广西省北海水域. 生物标本现存于中山大学化学与化学工程学院天然有机物研究室.

2.3 提取和分离 将样品于室温条件下, 在 φ 为 95% EtOH 中浸泡、过滤和减压浓缩 (每次 3~5 d, 共提取 3 次). 将粗提物分别用石油醚 (60~90 °C)、乙酸乙酯和正丁醇萃取. 减压浓缩得各部分萃取浸膏.

取乙酸乙酯层浸膏进行减压柱层析 (硅胶 H, 100 g), 淋洗剂依次为 V (石油醚): V (丙酮) = 9:1, 8:2, 7:3 和 6:4, 得到 A、B、C 和 D 四部分. 将所得各淋洗液浓缩后, 分别进行多次柱层析, 最后由 B 中得到化合物 **3**, 由 C 中得到化合物 **1** 和 **2**.

2.4 化合物 **1**、**2** 和 **3** 的重要物理常数与光谱数据 **1**, 淡黄色针状晶体, θ_{mp} : 254~256 °C, IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3450, 3240, 3080, 1660, 1650, 1638, 1474; FABMS m/z : 165 ($[\text{M}+1]^+$), 136, 135, 120, 108, 107, 93, 92; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 2.68 (H—2, m), 3.33 (H—3, m), 8.31 (H—4, br. t, 6.2 Hz), 12.16 (H—7, br. s), 6.95 (H—8, br. d, 2.3

Hz), 6.53 (H-9, br. d, 2.3 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): 194.1 (C-1), 36.5 (C-2), 43.4 (C-3), 162.0 (C-5), 127.8 (C-6), 122.1 (C-8), 109.4 (C-9), 123.4 (C-10).

2. 黄色针状晶体, θ_{mp} : 232 ~ 234 $^{\circ}\text{C}$, IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 510, 3 280, 3 200, 3 070, 1 663, 1 650, 1 460, 1 365; FABMS m/z : 243 ($[\text{M}+1]^+$), 245 ($[\text{M}+3]^+$), 219, 165, 154, 153, 137, 136, 123, 107, 95, 91; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 2.78 (H-2, m), 3.55 (H-3, m), 6.23 (H-9, br. s.); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): 193.8 (C-1), 37.7 (C-2), 44.2 (C-3), 162.5 (C-5), 130.1 (C-6), 105.6 (C-8), 112.7 (C-9), 126.1 (C-10).

3. 无色针状晶体, θ_{mp} : 68 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$, IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 400, 2 950, 2 870, 1 330, 1 330, 1 140, 1 025; FABMS m/z : 345 ($[\text{M}+1]^+$), 317, 154, 137, 93, 83; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的有关数据见正文.

参考文献:

- [1] IZAC R R, FENICAL W, TAGLE B, et al. Neolemnane and eremophilane sesquiterpenoids from the pacific soft coral *Lemnalia africana* [J]. Tetrahedron, 1981, 37(15): 2569 ~ 2573.
- [2] KOBAYASHI M, HIRASE T. Marine terpenes and terpenoids. X III [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(11): 3055 ~ 3056.
- [3] KOBAYASHI M, KOBAYASHI K, RAMANA K V, et al. Marine sterols. Part 20 [J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1991(3): 493 ~ 497.
- [4] ISHITSUKA M O, KUSUMI T, KAKISAWA H. Isolation of a monomeric counterpart of the marine biscebranoids, a biogenetic diels-alder precursor [J]. Tetrahedron Lett, 1991, 32(25): 2917 ~ 2918.
- [5] SCHMITZ F J, GUNASEKERA S P, LAKSHMI V, et al. Marine natural products: pyrrololactams from several sponges [J]. J Nat Prod, 1985, 48(1): 47 ~ 53.
- [6] 王贵阳生, 刘青, 曾陇梅. 中国南海软珊瑚 *Cladiella densa* 的化学成分研究 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(1): 110 ~ 113.

The Chemical Constituents from Soft Coral *Lobophytum* sp. of South China Sea

WANG Yan-hong^{*}, YAN Su-jun, SU Jing-yu, ZEN Long-mei

Abstract: Two guanidine-based alkaloids and one known compound, batyl alcohol, were isolated from soft coral *Lobophytum* sp. which was collected in Beihai, Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis.

Keywords: soft coral; *Lobophytum* sp.; structure elucidation; alkaloid; batyl alcohol

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China