

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0118-03

软珊瑚甾醇 lobophytol A 结构的测定^{*}

陈承声¹, 符史良², 贾岷沙², 曾陇梅²

(1. 广东教育学院化学系, 广州 510303; 2. 中山大学化学与化学工程学院)

摘 要: 从软珊瑚 *Lobophyton* sp. 中分离出一种甾醇 lobophytol A. 通过波谱方法和化学分析方法测定出其结构为 24 乙基-胆甾-5, 6 烯-3 β -醇.

关键词: 豆荚软珊瑚; 甾醇; ¹³C NMR

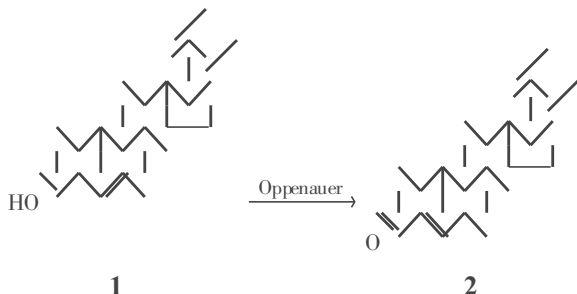
中图分类号: O 624.99 **文献标识码:** A

珊瑚属腔肠类海洋动物, 主要生活在热带海洋中. 软珊瑚次生代谢产物中, 主要含有甾类, 萜类, 鲨肝醇, 嘧啶类, 糖酯等. 不少甾类和萜类都有明显的生理活性^[1]. 从软珊瑚 *Lobophyton* sp. 的苯提取物中, 通过硅胶层析分离得一种首次在自然界发现的甾醇, lobophytol A, 并报道其结构的测定.

lobophytol A (1), θ_{mp} 136 ~ 137 °C, 由 MS 414 (M^+) 及 ¹³C NMR 可知其分子式为 C₂₉H₅₀O. 由 IR 可知, 1 的分子中含有羟基 (3 490 cm⁻¹) 及胞二甲基 (1 380, 1 368 cm⁻¹); ¹³C NMR 显示 (1) 含有 1 个三取代双键 [140.5 (s), 121.73 (d)] 和 1 个仲羟基 (71.7, d), IR 的 1 650, 840, 800 cm⁻¹ 吸收峰及 ¹H NMR 5.33 (1H) 亦证明 1 含有环上三取代双键. 由 1 的分子式 C₂₉H₅₀O 可知其不饱和度为 5, 由此可推知 (1) 除含有 1 个双键外, 还应有 4 个环. 1 对乙酰/浓硫酸试验显正的甾醇类颜色反应. 由以上数据和实验可推知化合物 (1) 是一个单羟基甾醇.

将 1 进行 Oppenauer 氧化, 获得了预期的双键移位产物 (2), 其 UV 谱的 λ_{max} 为 241 nm ($\epsilon=13\ 958$), 这是胆甾- α , β -4, 5 烯-3 酮的 UV 光谱特征, 进一步证明了环上的双键在 C_{5,6} 位上.

在 δ 3.52 (1H) 处有一多重峰, 可推定 C₃-H 为 α 构型^[2], 1 在室温下放置过夜可被 Ac₂O/吡啶试剂乙酰化生成相应的乙酸酯, 也说明了 C₃-OH 为 β 构型. 由此推测 (1) 是含有 3 β -OH-5, 6-双键甾核结构的甾醇类化合物.



* 基金项目: 广东省自然科学基金 (960012) 资助项目

收稿日期: 1999-07-15 作者简介: 陈承声, 男, 1961 年生, 讲师.

将 (1) 的¹³C NMR 数据与胆甾醇^[3]的作比较 (表 1), 表明 1 的甾核与胆甾醇的完全相同, 但支链结构有差异.

表 1 胆甾醇与 lobophytol A 的¹³C NMR 数据

Tah 1 ¹³C NMR data of cholesterol and lobophytol A

C	胆甾醇	lobophytol A	C	胆甾醇	lobophytol A	C	胆甾醇	lobophytol A
1	37. 8(t)	37. 3(t)	11	21. 1(t)	21. 1(t)	21	18. 8(q)	19. 0(q)
2	31. 6(t)	31. 8(t)	12	28. 6(t)	28. 2(t)	22	30. 2(t)	34. 0(t)
3	71. 6(d)	71. 7(d)	13	42. 3(s)	42. 7(s)	23	23. 9(t)	31. 0(t)
4	42. 2(t)	42. 4(t)	14	56. 8(d)	56. 8(d)	24	39. 5(t)	39. 3(d)
5	140. 6(s)	140. 8(s)	15	24. 3(t)	24. 6(t)	25	28. 0(d)	31. 5(d)
6	121. 7(d)	121. 6(d)	16	28. 3(t)	28. 5(t)	26	22. 6(q)	20. 3(q)
7	31. 9(t)	31. 6(t)	17	56. 8(d)	56. 1(d)	27	22. 8(q)	17. 7(q)
8	31. 9(d)	31. 1(d)	18	11. 9(q)	12. 0(q)	28	—	33. 5(t)
9	50. 2(d)	50. 2(d)	19	19. 4(q)	19. 5(q)	29	—	15. 5(q)
10	36. 5(s)	36. 5(s)	20	35. 8(d)	36. 3(d)			

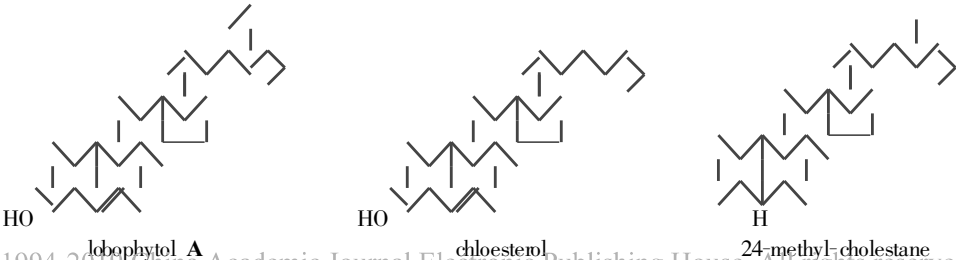
从 (1) 的分子式 C₂₉H₅₀O 可推知它的支链片段为 C₁₀H₂₁. 由¹³C NMR 可知, (1) 中存在 6 个甲基: δ 12. 0, 19. 5, 19. 0, 22. 3, 17. 7, 15. 5. 另外, 从¹H NMR δ 0. 65(3H, s, C—18Me), 1. 00 (3H, s, C—19Me), 0. 95(3H, d, 7. 0 Hz, C—21Me), 1. 03(2×3H, d, 7. 0 Hz, 胞二甲基), 0. 90 (3H, t, 6. 0 Hz) 亦可进一步确认 (1) 含有 6 个甲基. 扣除甾核上 2 个甲基外, 支链上应有 4 个甲基, 其中 1 个是乙基 0. 90(3H, t, 6. 0 Hz). 另外, 由质谱的 *m/e* 29 峰 (⁺C₂H₅) 及 *m/e* 385 (M⁺-C₂H₅) 碎片峰亦证明分子中含有 1 个 C₂H₅.

表 2 lobophytol A 与 24-甲基-胆甾烷的支链上碳原子的¹³C NMR 数据

Tah 2 ¹³C NMR data of the side chain in lobophytol A and 24-methyl-cholestane

C	24-甲基-胆甾烷 ^[4]	lobophytol A	C	24-甲基-胆甾烷 ^[4]	lobophytol A
20	36. 4(d)	36. 3(d)	25	31. 5(d)	31. 5(d)
21	18. 9(q)	19. 0(q)	26	20. 6(q)	20. 3(q)
22	33. 9(t)	34. 0(t)	27	17. 7(q)	17. 7(q)
23	30. 9(t)	31. 0(t)	28	14. 5(q)	33. 5(t)
24	39. 3(d)	39. 3(d)	29	—	15. 5(q)

将 (1) 的支链上的 C 原子的¹³C NMR 数据与 24-甲基-胆甾烷的作比较 (表 2), 两者非常相似, 其差别仅在于 C-24 上, lobophytol A 联接的是乙基, 而 24-甲基-胆甾烷所联接的是甲基. 据此最终可推定出 lobophytol A 的结构为 1 式.



1 实验部分

1.1 仪器与试剂 所用有机溶剂均为 CP. 5DX 微量熔点测定仪; Nicolet 5DX 红外光谱仪; 岛津 UV-240 紫外光谱仪; JEOL FX-90Q 和 VARIAN UNITY INOVA 500 MHz 核磁共振仪; VG ZAB HS 质谱仪.

1.2 甾醇 lobophytol A 的分离与提纯 将 2.0 kg 晒干的软珊瑚切碎后用苯在室温下进行多次浸提, 直到浸提液由棕黄至浅黄、接近无色透明为止. 合并苯提取液, 浓缩, 蒸去溶剂, 得 60 g 棕褐色粘稠物. 用硅胶进行柱层析, 用乙酸乙酯/石油醚进行梯度洗脱. 将 $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚})=15/85$ 的洗脱部分再用高效硅胶进行快速层析, 用 $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{正己烷})=15/85$ 洗脱, 得到 1.7 g 粗 lobophytol A, 后者经 $\varphi=95\%$ 乙醇重结晶 2 次, 得无色片状结晶 660 mg, $\theta_{\text{mp}}=136\sim137\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3 乙酰/浓硫酸试验^[5] 将 lobophytol A 约 1 mg 溶于 1 mL 氯仿, 加入 4 mL 新配制的乙酰/浓硫酸 $[V(\text{乙酰})/V(\text{浓硫酸})=20/1]$ 试剂, 摇匀, 观察颜色变化. 10 min 内溶液颜色出现从红→紫→紫蓝→蓝→蓝绿的变化, 再过一段时间后溶液变为绿色. 在同样条件下以胆甾醇进行对比试验, 颜色变化相同.

1.4 lobophytol A 的乙酰化反应 将 49.7 mg lobophytol A 溶于 13 mL 吡啶中, 加入 4 mL 乙酰, 摇匀后, 在室温下放置过夜. 将反应混合物倒入冰水中, 即有白色沉淀析出. 搅拌并放置 2 h 后, 抽滤得到了白色固体. 后者用 $\varphi=95\%$ 乙醇重结晶后得到无色针状的结晶, $\theta_{\text{mp}}=137\sim138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.5 lobophytol A 的 Oppenauer 氧化反应^[6] 将 51.8 mg 样品溶于 2.5 mL 新蒸馏的环己酮中, 加入 20 mL 干燥甲苯. 用油浴加热蒸去 15 mL 甲苯后, 加入 5 mL 溶解了 0.2 g 异丙醇铝的干燥甲苯溶液, 回流 2 h. 水蒸汽蒸馏除去溶剂后, 用氯仿萃取. 蒸去氯仿, 粗产物用硅胶 G 板进行制备性分离, 得无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}}=74\sim76\text{ }^{\circ}\text{C}$. UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}=241\text{ nm}$ ($\epsilon=13\,958$), 表明产物是 α, β -不饱和酮 (2).

参考文献:

- [1] 曾陇梅. 海洋天然产物研究新进展 [J]. 有机化学, 1989 (9): 402~413.
- [2] DUDDECK H, DIETRICH W. Structure elucidation by modern NMR [M]. New York: Springer Verlag, 1989.
- [3] 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 244.
- [4] 于德泉. 分析化学手册, 核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 821.
- [5] 徐任生, 陈仲良. 中草药有效成分提取与分离. 第二版 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1981. 15.
- [6] OPPENAUER R V. Org Syn (coll), 1955. 3: 207.

Structural Determination of Lobophytol A Isolated from the Soft Coral

CHEN Cheng-sheng*, FU Shi-liang, JIA Min-sha, ZENG Long-mei

Abstract: A new sterol, namely lobophytol A, was isolated from the Chinese soft coral *Lobophyton* sp. Based on the spectroscopic and chemical methods, its structure was determined to be 24-ethylcholest-5, 6-en-3 β -ol.

Keywords: soft coral; lobophyton sterol; ¹³C NMR

* Department of Chemistry, Guangdong College of Education, Guangzhou 510303, China