

具有变形碳架双环二萜醇的结构^{*}

曾 志 符 雄 曾陇梅

(中山大学 化学系, 广州 510275)

摘 要 通过波谱分析鉴定了具有变形碳架双环二萜醇 的结构,并进一步通过单晶 X-射线分析得以确证. 的结构为 (3Z, 5E, 9E, 1R^{*}, 7R^{*}, 12aR^{*}) -1-异丙基 -6, 10, 12a-三甲基 -1, 2, 4, 7, 8, 11, 12, 12a-八氢环戊 环 *r* -碳烯 -7-醇. 它是从采自我国南海的软珊瑚 *Clavularia inflata* Scheuk var. *Luzoniana* 中分离得到的.

关键词 软珊瑚, 二萜, (3Z, 5E, 9E, 1R^{*}, 7R^{*}, 12aR^{*}) -1-异丙基 -6, 10, 12a-三甲基 -1, 2, 4, 7, 8, 11, 12, 12a-八氢环戊 环十一碳烯 -7-醇.

分类号 O 624. 33

我国南海海域 *Clavularia* 属软珊瑚富含 Dolabellane 型二萜^[1,2]. 对采自南沙群岛的软珊瑚 *Clavularia inflata* Scheuk Var. *Luzoniana* 的氯仿 甲醇抽提物进行硅胶层析分离,得到无色结晶 1. 结合 的 EIMS M^+ 288 (50%) 和 ^{13}C NMR 以及 DEPT 谱等确定分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$. ^{13}C NMR 和 DEPT W/ppm 150. 2, 140. 1, 135. 0, 127. 2, 125. 9, 123. 1 和 ^1H NMR W/ppm 5. 37 (1H), 5. 08 (1H), 4. 73 (1H) 说明有 3 个三取代双键. 根据分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$, 分子是双环结构. EIMS 出现失水峰 $[M-18]^+$, 270 (9%); $\text{IR}\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3300 (OH); ^1H NMR W/ppm 4. 08 (1H, dd); ^{13}C NMR 和 DEPT W/ppm 78. 4 有 1 个连氧碳 (CH-O) 表明 1 含有 1 个羟基 并为仲醇结构. ^1H NMR W/ppm 0. 88 (3H, s), 0. 92 (3H, d), 0. 97 (3H, d), 1. 52 (3H, s), 1. 54 (3H, s) 和 ^{13}C NMR, DEPT W/ppm

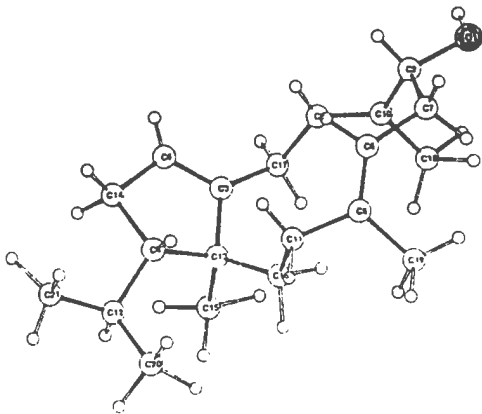


图 1 的立体结构图
原子编号是用于晶体学上的顺序号

* 国家自然科学基金、国家教委博士点基金和中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室资助项目. 软珊瑚种属由中国科学院南海海洋所李楚璞同志鉴定

收稿日期: 1994- 06- 14 曾志, 男, 3岁, 教授

22.5, 22.4, 22.2, 19.1, 11.1 (CH₃) 显示 中有 5 个甲基, 其中 3 个与季碳相连, 2 个与叔碳相连. 结合 EIMS 碎片峰 $[M-43]^+$ 245 (45%) 说明异丙基的存在. 其 EIMS, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT 等波谱分析和文献报道化合物 (1a) 相比较^[3,4], 确定 的结构为 (3Z, 5E, 9E, 1R^{*}, 7R^{*}, 12aR^{*}) - 1- 异丙基 - 6, 10, 12a- 三甲基 - 1, 2, 4, 7, 8, 11, 12a- 八氢环戊 - 环 *r* - 烯 - 7- 醇. 对 进行了单晶 X-ray 分析, 进一步确证了 的结构. 在 Dolabellane 型二萜中, C- 3a 上有 1 个甲基, 而 中 C- 3a 上无甲基, 该甲基移位到 C- 12a 位.

1 实验部分

(1) 仪器: Nicolet 205 FT-IR 红外光谱仪; Kratos 5 型质谱仪; JEOL FX-90Q Bruker AC-40 型和 AMX-600 型核磁共振仪; X 型显微熔点仪 (熔点未经校正)

(2) 分离: 将采自南沙群岛的膨胀柱虫变种软珊瑚干重 148 g 切碎, 在室温下用 CHCl₃ / CH₃OH (2 : 1) 浸提, 用旋转蒸发仪减压浓缩, 浓缩物用 EtOAc 萃取, 回收溶剂后得油状物 6.2 g. 用硅胶 H 真空液相层析 (VLC), 乙酸乙酯 / 石油醚梯度洗脱, 20% 乙酸乙酯 / 石油醚洗出的粗品再经柱层析后用丙酮重结晶得 1.

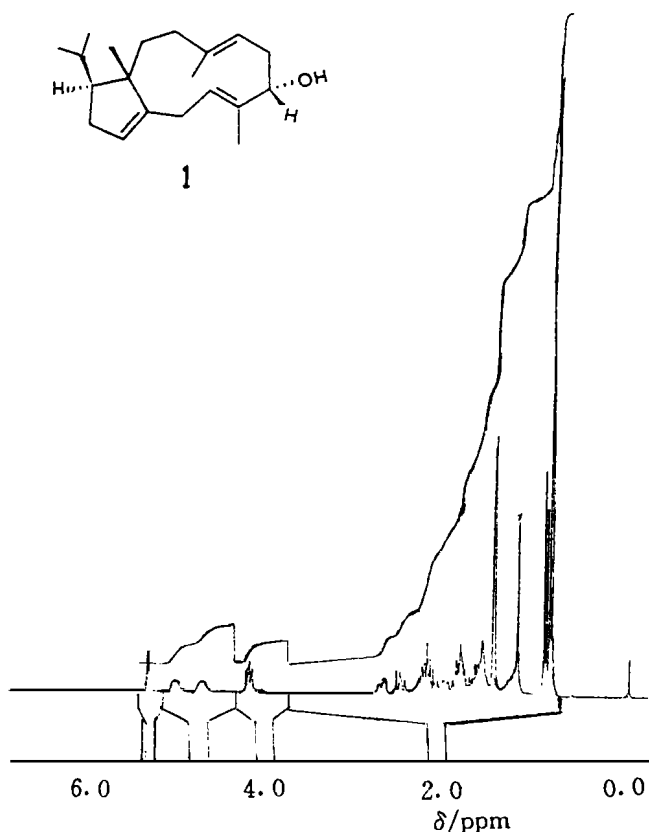


图 2 1 的 ¹H NMR 谱 溶剂 CDCl₃, 600MHz

(3) 二萜醇 1 θ_{mp} 108~109°C (丙酮), $[\alpha]_D^{25}$ 12 ($c=0.5$, CHCl_3) EIMS (70eV) m/z (相对强度): 288 (M^+ , 50) 270 (9), 245 (45), 207 (37), 205 (75), 189 (61), 145 (68), 41 (100), IR (CHCl_3) ν_{max}/cm^{-1} : 3300 (OH), 2960, 2870, 1450, 1360, 1330, 1070, 1040. $^1\text{H NMR}$ 见图2. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ/ppm : 150.2, 140.1, 135.0, 127.2, 125.9, 123.1, 78.4, 51.4, 49.5, 42.2, 35.6, 35.4, 32.4, 29.8, 26.2, 22.5, 22.4, 22.2, 19.1, 11.1.

参 考 文 献

- 1 Su Jingyu, Zhong Yongli, Zeng Longmei. J Nat Prod, 1991, 54: 380
- 2 Su Jingyu, Zhong Yongli, Shi Kailiang et al. J Org Chem, 1991, 56: 2337
- 3 Bowden B F, Coll J C, Mitchell S J et al. Aust J Chem, 1978, 31: 2039
- 4 Bowden B F, Braekman J C, Coll J C et al. Aust J Chem, 1980, 33: 927

The Structure of a Bicyclic Diterpene Alcohol with a Rearranged Skeleton

Zeng Zhi* Fu Xiong Zeng Longmei

Abstract The structure of 1, a bicyclic diterpene alcohol with a rearranged skeleton, has been solved by spectroscopic analysis and confirmed by single crystal X-ray analysis. It shown to be (3Z, 5E, 9E, 1R*, 7R*, 12aR*)-1-isopropyl-6, 10, 12a-trimethyl-1, 2, 4, 7, 8, 11, 12, 12a-octahydrocyclopenta-cycloundecen-7-ol and was isolated from the soft coral *Clavularia inflata* Scheuk var. *luzoniana* collected from the South China Sea.

Keywords soft coral, diterpene, (3Z, 5E, 9E, 1R*, 7R*, 12aR*)-1-isopropyl-6, 10, 12a-trimethyl-1, 2, 4, 7, 8, 11, 12, 12a-octahydro-cyclopenta-cycloundecen-7-ol

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275