

## 中国南海软珊瑚 *Sarcophyton molle* 化学成分的研究\*

曾志 曾陇梅

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 本文报道应用波谱及 GC-MS 等方法从软珊瑚 *Sarcophyton molle* 中分离鉴定出柳珊瑚甾醇, 24 $\xi$ -甲基胆甾醇和鲨肝醇. 这些化合物是从 *Sarcophyton molle* 中首次发现的.

**关键词** 软珊瑚, 甾醇, 色-质联用

**分类号** O629.21

软珊瑚属于无脊椎动物中的海洋腔肠动物. 在我国南海海域, 软珊瑚的分布相当广泛. 苏镜娱等<sup>[1]</sup>从南海软珊瑚中分离出多种生理活性物质. 本文首次报道软珊瑚 *Sarcophyton molle* 的化学成分.

### 1 结果与讨论

1.1 柳珊瑚甾醇 1 的鉴定 软珊瑚的乙醇抽提物用硅胶进行减压层析, 将乙酸乙酯/石油醚 (2:8) 洗脱部分应用快速层析法在硅胶柱上层析两次, 得白色晶状固体. 此固体经丙酮分步重结晶后得一无色针状晶体, 熔点 185~186 $^{\circ}\text{C}$  (丙酮). EIMS 显示分子量为 426. IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3400  $\text{cm}^{-1}$  和 1050  $\text{cm}^{-1}$  有吸收;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ 1.69 ppm (s) 可氘代,  $\delta$ 3.50 ppm (1H);  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$ 71.7 ppm 为连氧碳信号及  $^{13}\text{C-NMR-DEPT}$  显示 1 中有 1 个仲羟基. IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1640  $\text{cm}^{-1}$  有吸收;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ 5.35 ppm 有一宽峰;  $^{13}\text{C-NMR-DEPT}$   $\delta$ 140.8 ppm 和 121.7 ppm 有一个不饱和季碳和一个不饱和叔碳表示 1 中有 1 个三取代双键.  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ 0.46 ppm (d-d, 1H),  $\delta$ 0.23 ppm (m, 2H),  $\delta$ -0.11 ppm (1H);  $^{13}\text{C-NMR-DEPT}$   $\delta$ 25.8 ppm (季碳) 在较高场出现说明 1 中有三员碳环存在; EIMS  $m/z$  355, 328, 314 碎片峰支持了三员环的结构. 从波谱数据鉴定 1 为柳珊瑚甾醇<sup>[2]</sup>.

1.2 24 $\xi$ -甲基胆甾醇 2 将上述软珊瑚抽提物分离出的甾醇组分经丙酮分步重结晶后的母液浓缩, 经丙酮重结晶一次得无色针状结晶 M, 高效薄层层析多种溶剂系统展开均为一个圆点, EIMS 中质量最大的峰是  $m/z$  426,  $^1\text{H-NMR}$  具有甾醇类化合物的特征,  $^{13}\text{C-NMR}$  共出现 44 个峰, 这些数据表明 M 可能是结构类似的两个甾醇的混合物, 其中之一为柳珊瑚甾醇 1. 将 M 在吡啶/乙酸酐中乙酰化得乙酰化衍生物, 该衍生物用 DB<sub>5</sub> 柱气相色谱分析显示为两个化合物 M<sub>2</sub> 和 M<sub>1</sub>.

收稿日期: 1993-11-09

\* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

应用 GC—MS 法对 M 乙酰化衍生物各组分进一步研究, 获得两个化合物  $M_2$  和  $M_1$  的质谱.  $M_2$  的质谱与文献<sup>[3]</sup>相比较, 鉴定出  $M_2$  为 24 $\xi$ -甲基胆甾醇乙酸酯 ( $C_{30}H_{40}O_2$ ), 其对应的酰化前的化合物为 24 $\xi$ -甲基胆甾醇 2,  $M_1$  的质谱与 1 的质谱具有一一对应关系, 说明  $M_1$  为柳珊瑚甾醇乙酸酯 ( $C_{32}H_{52}O_2$ ), 其对应的酰化前的化合物为柳珊瑚甾醇 1.

1.3 鲨肝醇 3 从乙酸乙酯/石油醚(1:9)洗脱部分得一白色固体, 经减压柱层析两次, 用丙酮重结晶得白色片状晶体, 熔点 69~70 $^{\circ}C$  (丙酮), EIMS 显示其分子量为 344. 通过对其 EIMS, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR-DEPT 波谱数据分析鉴定 3 为  $\alpha$ -十八碳烷甘油醚 (鲨肝醇). 其波谱数据与文献报道的波谱数据相一致<sup>[4]</sup>, 3 是升高白血球的药物.

## 2 实验部分

2.1 仪器和试剂 美国 NICOLET 公司 5DX-FT 红外光谱仪, JOEL 公司 EX-90Q 核磁共振仪, 英国 VG 公司 ZAB-HS 质谱仪, 国产 5X 显微熔点测定仪, GC-MS 联用仪为 Finnigan-MAT 4515 型. 吡啶为分析纯试剂, 用 KOH 干燥; 醋酐为分析纯试剂.

2.2 提取分离 采自我国南海的软珊瑚切碎晒干, 用 95% 乙醇浸提, 减压浓缩. 棕色粘稠状物用乙酸乙酯萃取, 回收溶剂后在硅胶柱上减压层析, 用石油醚/乙酸乙酯梯度洗脱. 乙酸乙酯/石油醚 (2:8) 洗脱组分得一固体, 该固体在硅胶柱上进一步分离, 用丙酮分步重结晶得无色针状晶体 1. 其母液浓缩后用丙酮重结晶一次得晶体 M. 乙酸乙酯/石油醚 (1:9) 洗脱组分得一固体, 经硅胶柱进一步分离, 用丙酮重结晶得白色片状晶体 3.

2.3 乙酰化衍生物的制备 取结晶 M 200 mg 溶于 8 mL 吡啶中, 慢慢滴加 3 mL 乙酸酐, 混合液在 90 $^{\circ}C$  水浴中反应 1 h. 反应液冷却后, 慢慢倒入 10 mL 冰水中, 将析出的固体过滤、洗涤、干燥, 用丙酮重结晶得针状晶体.

2.4 波谱数据 1 IR  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ) 3400, 2920, 1640, 1380, 1050,  $^1H$ -NMR  $\delta$  (ppm) -0.11 (1H), 0.23 (m, 2H), 0.46 (d-d, 1H), 0.66 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.69 (OH, s, 可氘代), 3.50 (m,  $\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix}$  HOH), 5.35 (m, 1H, 烯质子).  $^{13}C$ -NMR 37.2, 31.7, 71.7, 42.3, 140.8, 121.7, 31.9, 32.0, 50.2, 36.5, 21.2, 39.9, 42.8, 56.6, 24.6, 28.2, 57.9, 12.0, 19.4, 35.2, 22.2, 32.2, 25.8, 50.8, 32.2, 21.1, 21.5, 14.3, 15.4, 21.2.

2.5 GC-MS 分析 DB<sub>5</sub> 柱, 30 m $\times$ 0.25 mm, EI 70eV, 起始温度 90 $^{\circ}C$ , 最终温度 290 $^{\circ}C$ , 升温速度 3 $^{\circ}C$ /min.

甾醇乙酸酯  $M_2$ :  $m/z$  (相对强度) 382 ( $M^+$ -HOAc) (81), 367 (13), 274 (17), 255 (19), 213 (23), 147 (100), 81 (78).

甾醇乙酸酯  $M_1$ :  $m/z$  (相对强度) 408 ( $M^+$ -HOAc) (27), 365 (2), 337 (4), 310 (5), 296 (30), 255 (21), 253 (16), 228 (13), 213 (22), 81 (100), 69 (68), 55 (86).

软珊瑚种属由中科院南海海洋研究所李楚璞同志鉴定.

## 参 考 文 献

- 1 Su J, Peng T, Long K, et al. 24 $\xi$ -Methyl-5 $\alpha$ -cholestane-3 $\alpha$ , 6 $\beta$ , 9 $\alpha$ , 25-tetrol, 25-mono-acetate, a novel polyhydroxylated steroid from the soft coral *Sarcophyton tortuosum*. *Steroids*, 1986, 48: 233
- 2 Hale R L, Leclercq J, Tursch B, et al. Demonstration of a biogenetically unprecedented side chain in marine sterol, gorgosterol. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 2179
- 3 Thakur S, Ghosh P, Akihisa T, et al. Configurations at C-24 of 24-alkylsterols from *Clerodendrum infortunatum* Linn. *India J Chem*, 1988, 27B: 17
- 4 王贵阳生, 刘青, 曾陇海. 中国南海软珊瑚 *Cladiella densa* 的化学成分研究. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1995, 34 (1): 110

## Studies on the Chemical Constituents of the Soft Coral *Sarcophyton molle*

Zeng Zhi\* Zeng Longmei

**Abstract** The chemical constituents of the soft coral *Sarcophyton molle* collected from the South China Sea have been studied. This paper reports the isolation and structural elucidation of three compounds, i. e. gorgosterol, 24-methyl-cholesterol and batyl alcohol by means of spectroscopies and GC-MS. These compounds were first discovered from *Sarcophyton molle*.

**Keywords** soft coral, gorgosterol, GC-MS

---

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275