

## 日本菊花螺 *Siphonaria japonica* 化学成分的研究 (II)\*

符 雄 曾陇梅 苏镜娱

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘 要** 从海洋软体动物日本菊花螺 *Siphonaria japonica* 中分离得到 2 个聚丙烯酸酯类衍生物 1 和 2. 利用 HMBC 所观察到的远程 C/H 相关阐明 1 的结构, 并通过波谱分析推导化合物 2 的结构.

**关键词** 日本菊花螺, 聚丙烯酸酯, 远程相关

**分类号** O656.4

自然界罕见的聚丙烯酸酯(polypropionate)类化合物被公认是菊花螺属(*Siphonaria*)海洋软体动物的典型代谢产物. 首次研究了日本菊花螺 *Siphonaria japonica* 的化学成分, 从中分离得到聚丙烯酸酯类化合物 1 和 2 以及甘油醚 glycerol-1-hexadecyl ether, 胆甾醇和硬脂酸. 本文采用波谱方法阐明化合物 2 的结构, 同时利用 HMBC 技术<sup>[1]</sup>进一步证明 1 的分子结构.

### 1 结果与讨论

1.1 化合物 1 的进一步研究 前文<sup>[2]</sup>利用各种波谱方法尤其是 2D NMR 技术, 如 DQF COSY<sup>[3]</sup>, TOCSY<sup>[4]</sup>和 HMQC<sup>[5]</sup>鉴定了化合物 1 为 Siphonarins A<sup>[6]</sup>. 值得注意的是尽管化合物 1 和 Siphonarins A 的 IR, UV, <sup>1</sup>H NMR 数据都非常吻合, 但它们的<sup>13</sup>C 数据中有两个  $\delta$  值相差较大, 即 C-5 (观察值  $\delta$ 74.6 ppm; 文献值<sup>[6]</sup>  $\delta$ 77.0 ppm) 和 C-15 (观察值  $\delta$ 161.7 ppm; 文献值  $\delta$ 166.0 ppm). 为进一步确证化合物 1 的结构, 本文采用 HMBC 方法作进一步的研究. 结果(见图 1)不但证明了 1 的化学结构, 而且为几对季碳 C-3 和 C-7, C-9 和 C-13, C-15 和 C-19, C-16 和 C-18 的化学位移归属提出了肯定的指派. 例如在 HMBC 谱图中 C-3( $\delta$ 213.1)和 H-1( $\delta$ 0.935), H-4( $\delta$ 2.614)以及 H-20( $\delta$ 1.068)的交叉峰表明  $\delta$ 213.1 应归属为 C-3; 而 C-7( $\delta$ 206.4)与 H-21( $\delta$ 0.780), H-22( $\delta$ 1.073)以及 H-8( $\delta$ 2.658)之间的远程相关表明  $\delta$ 206.4 应归属为 C-7, 其余几对季碳的归属类推. 由于化合物 1 的旋光( $[\alpha]_D - 4.2^\circ$ )与 Siphonarins A 的旋光( $[\alpha]_D + 21.7^\circ$ )符号相反, 因此化合物 1 可能是 Siphonarins A 的对映异构体.

1.2 2 的结构测定 含聚丙烯酸酯类化合物的油状物经重复反相 HPLC 得到一纯的油状

收稿日期: 1993-02-11

\* 国家自然科学基金与国家教委博士点基金资助项目

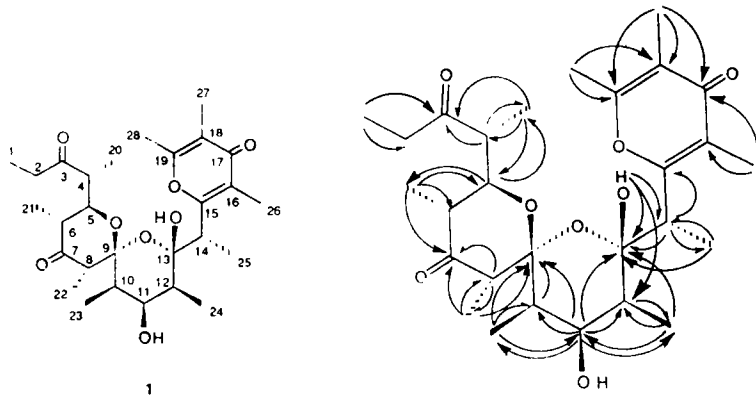


图 1 HMBC 中 1 的 H/C 远程相关

Fig. 1 Long range H/C couplings in HMBC of 1

物,  $[\alpha]_D - 43.4$  (Cl. 0, CH<sub>3</sub>OH). <sup>1</sup>H NMR 显示 42 个质子信号. 全去偶 <sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱显示 27 个可分辨的共振峰, 其中包含 10 个 CH<sub>3</sub>, 1 个 CH<sub>2</sub>, 7 个 CH 和 9 个季碳. 在谱图中最强的共振峰  $\delta 35.2$  (t) 归属为 C-2 和 C-8 2 个亚甲基的重叠信号. 因此化合物 2 分子中含 28 个碳, 42 个氢. 结合 EIMS 中所提供的分子离子峰  $m/z$  506 [M]<sup>+</sup> 可推出 2 的分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为 8.

#### (1) 官能团的确定

仲醇: IR 3480 (br) cm<sup>-1</sup> 和 <sup>1</sup>H NMR  $\delta 3.37$  (1H, br, 可氘代) ppm 表明分子中存在羟基, <sup>1</sup>H NMR  $\delta 3.48$  ppm 和 <sup>13</sup>C NMR  $\delta 73.7$  (d) ppm 说明这羟基是仲醇.

全取代  $\gamma$ -吡喃酮: IR (cm<sup>-1</sup>) 1656, 1608 和 UV  $\lambda_{\max}$  260 nm ( $\epsilon 10200$ ) 说明  $\gamma$ -吡喃酮的存在, <sup>13</sup>C NMR 中  $\delta$  (ppm) 179.4 (s), 160.9 (s), 160.3 (s), 120.5 (s), 119.2 (s) 是全取代  $\gamma$ -吡喃酮的典型化学位移. <sup>1</sup>H NMR 中  $\delta$  (ppm) 1.93 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.22 (3H, s) 是  $\gamma$ -吡喃酮环上 3 个甲基的信号. EIMS 中  $m/z$  166, 137 碎片离子峰也支持全取代  $\gamma$ -吡喃酮的存在.

酯基: IR 1742 cm<sup>-1</sup>, <sup>13</sup>C NMR  $\delta$  (ppm) 174.0 (s), 77.6 (d), <sup>1</sup>H NMR  $\delta 5.42$  ppm.

3 个饱和酮羰基: IR 1720 cm<sup>-1</sup>, <sup>13</sup>C NMR  $\delta$  (ppm) 210.5 (s), 210.9 (s), 211.9 (s).

10 个甲基: IR (cm<sup>-1</sup>) 2975, 2930, 1450, 1366 和 <sup>13</sup>C NMR  $\delta$  (ppm) 7.3 (q), 7.5 (q), 9.7 (q), 9.9 (q), 10.0 (q), 13.2 (q), 13.4 (q), 14.2 (q), 15.1 (q), 17.6 (q) 表明 2 分子结构中有 10 个甲基. <sup>1</sup>H NMR 中低场的 3 个甲基单峰已指定为吡喃酮环上的 3 个甲基, 高场的 7 个甲基有 2 个:  $\delta$  (ppm) 0.90 (t, 7.2), 1.01 (t, 7.2) 为三重峰, 其余 5 个:  $\delta$  (ppm) 0.86 (d, 6.9), 1.02 (d, 7.0), 1.09 (d, 7.2), 1.22 (d, 7.2), 1.38 (d, 7.0) 为双峰, 说明 2 个甲基和 CH<sub>2</sub> 相连, 5 个甲基和 CH 相连.

(2) 结构推导 上述推理中的全取代  $\gamma$ -吡喃酮部分和 10 个甲基使我们推测化合物 2 可能是聚丙烯酸酯类化合物. 文献查阅表明化合物 2 和 baconipyronone D<sup>(7)</sup> 的光谱数据完全一致, 因此化合物 2 被鉴定为 baconipyronone D, Baconipyronone D 首先从菊花螺 *Siphonaria baconi* 中分离得到, 但从 *S. japonia* 中分离得到 2 是首次报道. 有趣的是化合

物1和2共存于同一生物体中,1可能是2的生物合成前体,1的C-8和C-9键断裂紧接着开环就可得到化合物2<sup>(7)</sup>。

## 2 实验部分

2.1 仪器 Perkin-Elmer 241型旋光仪;Shimadzu UV-161型紫外-可见光谱仪;Nicolet 205 FT-IR 光谱仪;Kratos MS 50型质谱仪;Bruker AC 400型核磁共振仪;国产显微熔点仪;Waters公司HPLC配套仪器;Dnpont Zorbar ODS色谱柱(9.4mm×25cm);Waters RCM C-18色谱柱(25mm×10cm)。

2.2 聚丙烯酸酯化合物1和2的分离提纯 日本菊花螺 *Siphonaria japonica* 采自福建省湄洲湾莲城半岛,样品种属由厦门大学海洋系赵志江和王文雄鉴定。提取和粗分见前文<sup>(2)</sup>。含聚丙烯酸酯类部分用反相HPLC(Zorbax ODS柱,洗脱溶剂30% H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH)分离,得到纯的极性最小的成分1(12mg), mp. 174~175°C (甲醇:水=98:2),  $[\alpha]_D = -4.2^\circ$  (C0.5, CHCl<sub>3</sub>)。极性较大的部分经反相HPCC(RCM C-18柱,洗脱溶剂60% H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH)进一步提纯得到化合物2(约10mg)。

化合物2为油状物,  $[\alpha]_D = -43.4$  (C 1.0, MeOH)。2的光谱数据如下: IR (CHCl<sub>3</sub>) /cm<sup>-1</sup>: 3480 (br), 2975, 2930, 1742, 1720, 1656, 1608 (br), 1450, 1366, UV (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{max}$  260nm ( $\epsilon$ 10200), 218nm ( $\epsilon$ 9200)。EIMS (70eV)  $m/z$  (相对强度): 506 (12), 488 (4), 477 (5), 449 (1), 421 (2), 381 (2), 341 (2), 325 (6), 307 (9), 263 (3), 251 (27), 222 (14), 215 (6), 193 (2), 183 (29), 167 (35), 166 (100), 165 (22), 141 (22), 137 (18), 127 (18), 69 (7), 57 (100), 43 (12)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.86 (d, 6.9, 3H), 0.90 (t, 7.2, 3H), 1.01 (t, 7.2, 3H), 1.02 (d, 7.0, 3H), 1.09 (d, 7.2, 3H), 1.22 (d, 7.2, 3H), 1.38 (d, 7.0, 3H), 1.93 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.34 (dq, 18.0, 7.2, 1H), 2.39 (dq, 18.0, 7.2, 1H), 2.54 (m, 2H), 2.73 (dq, 18.0, 7.2, 1H), 2.85 (m, 3H), 3.37 (br, OH), 3.48 (br, 1H), 4.12 (q, 7.0, 1H), 5.42 (dd, 9.0, 3.5, 1H)。<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 7.3 (q), 7.5 (q), 9.7 (q), 9.9 (q), 10.0 (q), 13.2 (q), 13.4 (q), 14.2 (q), 15.1 (q), 17.6 (q), 35.1 (2t), 41.2 (d), 45.6 (d), 47.5 (d), 48.6 (d), 51.1 (d), 73.7 (d), 77.6 (d), 119.2 (s), 120.5 (s), 160.3 (s), 160.9 (s), 174.0 (s), 179.4 (s), 210.5 (s), 210.9 (s), 211.9 (s)。

## 参 考 文 献

- 1 Bax A, Summers M F. Proton and carbon-13 assignment from sensitivity-enhanced detection of heteronuclear multiple bond connectivity by 2d multiple quantum NMR. J Am Chem Soc, 1986, 108: 2093  
Bax A, Marion D. Improved resolution and sensitivity on proton-detected heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy. J Magn Res. 1988, 78: 186
- 2 曾陇梅, 杨东坡, 符雄等. 日本菊花螺 *Siphonaria japonica* 的化学成分研究(I). 高等学校化

- 学学报, 1992, 13: 1265
- 3 Piantini U, Sorensen O W, Ernst R R. Multiple quantum filters for elucidating NMR coupling networks. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 6800
  - 4 Summers M F, Marzilli L G, Bax A. Complete  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  assignments of coenzyme  $\text{B}_{12}$  through the use of new two-dimensional NMR experiments. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 4285  
Bax A, Aszalos A, Dinya Z, et al. Structure elucidation of the Antibiotic desertomycin through the use of new two-dimensional NMR techniques, *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 8056
  - 5 Muller L. Sensitivity enhanced detection of weak nuclei using heteronuclear multiple quantum coherence. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 4481  
Bax A, Griffey R H, Hawkins B L. Correlation of proton and nitrogen-15 chemical shifts by multiple quantum NMR. *J Magn Res*, 1983, 55: 301
  - 6 Hochlowski J E, Coll J C, Faulkner D J, et al. Novel metabolites of four *Siphonaria* species. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 6748
  - 7 Manker D C, Faulkner D J, Stout T J, et al. The baconipyrones: Novel polypropionates from the pulmonate *Siphonaria baconi*, *J Org Chem*, 1989, 54: 5371

## Studies on the Chemical Constituents of the Marine Mollusc, *Siphonaria japonica* ( I )

Fu Xiong\* Zeng Longmei Su Jingyu

**Abstract** Two polypropionate derivatives 1 and 2 have been isolated from the marine mollusc of *Siphonaria japonica*. Compound 1, reported previously, was further studied by long range C/H correlation achieved by the use of the HMBC sequence. The structure of compound 2 was elucidated with the spectral data of IR, UV, MS,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR.

**Keywords** *Siphonaria japonica*, polypropionate, long range correlation

---

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275