

软珊瑚 *Lobophytum caledonense* Tix Dur 的化学成份研究*

II. 多羟基甾醇化合物

孟艳辉 苏镜娱 曾陇梅

(中山大学化学系, 广州 510275)

崔育新

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

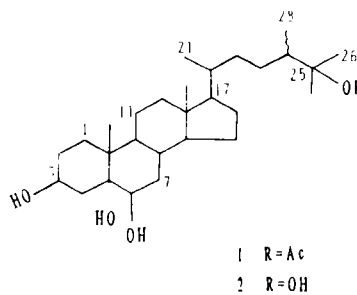
摘要 从喀里多豆荚软珊瑚(*Lobophytum caledonense* Tix Dur)中分离得到2种晶体1与2, 经光谱数据分析鉴定二者的结构分别为24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β , 25-四醇-25-单乙酸酯和24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β -四醇。

关键词 软珊瑚, 甾醇, 24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β , 25-四醇-25-单乙酸酯, 24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β , 25-四醇

分类号 O 656.22

从豆荚属软珊瑚(*Lobophytum* sp.)中分离出的化合物主要是 cembranoid 类型的二萜^[1-3]和多羟基甾醇^[4,5]。Yamada 等人曾经从软珊瑚(*Lobophytum paciflorum*)中分离出4种多羟基甾醇^[6]。在喀里多豆荚软珊瑚(*Lobophytum caledonense* Tix Dur)的研究过程中分离得到2种晶体1与2, 经光谱数据分析及与 Yamada 等人所分离出的甾醇的光谱数据相对照, 确定了2种化合物的结构和 Yamada 等人所分离出的甾醇相一致。

1 是一种无色细小针状晶体, m. p. 240~241 C (丙酮)。EIMS 给出分子离子峰 m/z 492, 结合¹³C NMR (DEPT) 所给出的30个C (7CH₃, 10CH₂, 8CH, 5C) 推出分子式为 C₃₀H₅₂O₅, 不饱和度为5。1 对 Liebermann-Burchard 试验呈明显的甾醇特征反应。从 IR 谱中 3433.3cm⁻¹ 的吸收峰和 MS 中一系列失水峰 m/z 414 (M⁺-CH₃COOH-H₂O), m/z 396 (M⁺-CH₃COOH-2H₂O), m/z 363 (M⁺-CH₃COOH-2H₂O-C-OH) 可知此化合物为一多羟基甾醇。IR 谱中的 1731.9cm⁻¹。 ¹³C NMR 谱中的 δ 170.44, ¹H NMR 谱中的 δ 1.97 (s, 3H) 及 MS 谱



收稿日期: 1992-10-12

* 国家自然科学基金资助项目

中的 m/z 432 (492 - CH₃ - $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$) 证明了 CH₃ - $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 基因的存在. 结合 ¹H NMR 中的 δ 3.55 (1H, brs), 4.10 (1H, brs) 和 DEPT 谱中所显示的 4 个连氧碳: C (δ 85.96), CH (δ 76.13), C (δ 76.14) 和 CH (δ 67.67), 可推断化合物 1 必是一个含有两个仲羟基, 两个叔羟基甾醇的单乙酸酯. 通过和已知化合物的 ¹³C NMR 数据^[6]对照 (见表 1), 除了由于溶剂不同而使 1 的 δ c 值略偏低外, 二者相符. 所以确定 1 的结构为 24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β , 25-四醇-25-单乙酸酯.

2 是一种无色针状晶体. m. p. 264~266 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇). EIMS 显示分子离子峰 m/z 450, 结合 ¹³C NMR DEPT 谱显示出的 28 个 C (6CH₃, 10CH₂, 8CH, 4C) 推出其分子式为 C₂₈H₅₀O₄. 此化合物对 Liebermann-Burchard 试验也呈正性反应, 证明其也为一甾醇化合物. 按照和 1 同样的推理推出 2 是饱和的四羟基甾醇化合物. 再与已知化合物的 ¹³C NMR 数据^[6]对照, 除了由于溶剂的不同而使 2 的 δ c 值略偏低外, 二者相符, 所以推出 2 的结构为 24 ζ -甲基胆甾-3 β , 5 α , 6 β , 25-四醇.

1 实验部分

本文的熔点未经校正. 质谱用英国 VG 公司的 ZAB-HS 型质谱仪, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 DEPT 谱用 Varian XL-400 MHz 核磁共振仪, IR 用美国 NICOLET 公司的 5DX-FT 红外光谱仪, 熔点用 5X 显微熔点测定仪测定.

采自中国南沙永暑礁的新鲜软珊瑚经晒干后, 用乙醇浸泡提取 3 次. 将提取液合并蒸干得深棕色油状物, 将此油状物用水和乙酸乙酯分层, 分离出乙酸乙酯层并将水层用乙酸乙酯再提取 3 次, 合并乙酸乙酯提取液用水洗去无机盐, 然后在真空下蒸干得棕色油状物, 将此油状物用 40 μm 硅胶进行减压柱层析^[7], 先用石油醚 (60~90 $^{\circ}\text{C}$) 和乙酸乙酯混合溶液不断加大极性洗脱, 极性加大到乙酸乙酯洗脱后, 改用丙酮洗脱, 这时得到两个晶体 A, B. 将 A 用丙酮重结晶 3 次, 得无色细小针状晶体 1. B 经点板发现不纯, 过 100~140 目常压硅胶柱, 80% 丙酮-石油醚溶液洗脱得到白色针状晶体, 经甲醇重结晶得到无色针状晶体 2.

1, 无色细小针状晶体, m. p. 240~241 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮); IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3433.9, 2942.2, 2870.2, 1731.9, 1468.5, 1371.0, 1257.4 cm^{-1} ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.67 (3H, s), 0.86 (3H, d), 0.92 (3H, d), 1.18 (3H, s), 1.39 (6H, s), 1.97 (3H, s), 3.55 (1H, brs), 4.10 (1H, brs); ¹³C NMR 见表 1; MS (EI, 70eV) m/z (相对强度): 492 (M⁺), 432 (13), 414 (17), 396 (7), 381 (5), 363 (2), 348 (4), 330 (8), 315 (3), 305 (18), 287 (12), 269 (10), 261 (5), 247 (9), 229 (10), 211 (5), 201 (5), 187 (5), 175 (9), 161 (11), 149 (10), 133 (14), 119 (21), 105 (38), 91 (46), 81 (52), 69 (67), 60 (98), 55 (100).

2, 无色针状晶体, m. p. 264~266 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇); IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3431.8, 2938.1, 2867.7, 1468.5, 1379.1, 1041.3 cm^{-1} ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.56 (3H, s), 0.89 (3H, d), 0.92 (3H, d), 0.93 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.17 (3H, s), 3.78 (1H, dd) 4.27 (1H, brs); ¹³C NMR 见表 1; MS (EI, 70eV), m/z (相对

强度): 450 (M^+), 432 (18), 414 (17), 396 (6), 374 (14), 356 (11), 341 (4), 330 (5), 315 (2), 305 (13), 289 (28), 271 (22), 261 (3), 244 (8), 229 (10), 211 (5), 201 (4), 187 (4), 175 (6), 161 (9), 147 (10), 133 (13), 123 (16), 107 (21), 95 (33), 81 (38), 69 (32), 59 (100), 55 (48).

表 1. 1, 2 与文献报导的 ^{13}C NMR 数据

Tab. 1 The ^{13}C NMR data of 1, 2, and reported compounds /ppm				
C 编号	1 (CDCl ₃)	文献报导 (C ₅ D ₅ N)	2 (CDCl ₃)	文献报导 (C ₅ D ₅ N)
1	30. 92 (t)	32. 4	30. 62 (t)	32. 5
2	32. 43 (t)	33. 2	32. 13 (t)	33. 3
3	67. 67 (d)	67. 3	66. 61 (d)	67. 4
4	40. 83 (t)	42. 7	40. 80 (t)	42. 8
5	76. 13 (d)	75. 8	75. 25 (s)	75. 9
6	76. 14 (s)	76. 2	75. 02 (d)	76. 3
7	34. 62 (t)	35. 6	34. 37 (t)	35. 5
8	30. 27 (d)	31. 3	30. 05 (d)	31. 2
9	45. 94 (d)	45. 8	45. 06 (d)	46. 0
10	38. 37 (s)	39. 0	37. 96 (s)	39. 1
11	21. 22 (t)	21. 7	20. 06 (t)	21. 8
12	39. 99 (t)	40. 5	39. 47 (t)	40. 6
13	42. 80 (s)	43. 0	42. 43 (s)	43. 0
14	55. 99 (d)	56. 3	55. 77 (d)	56. 4
15	24. 17 (t)	24. 6	23. 92 (t)	24. 6
16	27. 84 (t)	28. 0	27. 77 (t)	28. 4
17	56. 04 (d)	56. 4	55. 78 (d)	56. 5
18	12. 21 (q)	12. 4	11. 92 (q)	12. 4
19	16. 89 (q)	17. 2	16. 41 (q)	17. 3
20	36. 25 (d)	35. 0	36. 07 (d)	36. 8
21	18. 97 (q)	19. 1	18. 80 (q)	19. 3
22	34. 73 (t)	34. 8	34. 69 (t)	35. 7
23	28. 15 (t)	28. 5	27. 87 (t)	28. 6
24	42. 03 (d)	42. 3	44. 81 (d)	46. 0
25	85. 96 (s)	85. 5	72. 29 (s)	72. 2
26	22. 95 (q)	23. 0	26. 04 (q)	26. 6
27	23. 37 (q)	23. 4	26. 83 (q)	28. 1
28	14. 52 (q)	14. 6	14. 59 (q)	15. 1
O—CO CH ₃	170. 44 (s)	169. 9		
OCO CH ₃	22. 54 (q)	22. 3		

参 考 文 献

- 1 Kashman Y, Carmely S, Groweiss A. *J Org Chem*, 1981, 46 (18): 3592~3596
- 2 Kinamoni Z, Groweiss A, Carmely S *et al.* *Tetrahedron*, 1983, 39 (9): 1643~1648
- 3 苏镜娱, 简志刚, 龙康侯. 中山大学学报 (自然科学版), 1982, 2: 89~92
- 4 Carmely S, Kashman Y. *Tetrahedron*, 1981, 37 (13): 2397~2403
- 5 Tursh B, Hootele C, Kaisin M *et al.* *Steroids*, 1976, 27 (1): 137~142
- 6 Yamada Y, Suzuki S, Iguchi K *et al.* *Chem Pharm Bull*, 1980, 28 (2): 473~478
- 7 郑国樾. 有机化学, 1989, 9: 286

Studies on the Marine Soft Coral *Lobophytum*
caledonense Tix Dur

I. Polyhydroxysteroids

Meng Yanhui* Su Jingyu Zeng Longmei Cui Yusheng

Abstract Two compounds 1 and 2 have been isolated from the soft coral *Lobophytum caledonense* Tix Dur collected from the South China Sea and their structures have been established as 24 ζ -methylcholestane - 3 β , 5 α , 6 β , 25 - tetrol - 25 - monoacetate and 24 ζ - methylcholestane - 3 β , 5 α , 6 β , 25 - tetrol by analyses of their spectral data and comparison with reported compounds.

Keywords soft coral, steroids, 24 ζ - methylcholestane - 3 β , 5 α , 6 β , 25 - tetrol - 25 - monoacetate, 24 ζ - methylcholestane - 3 β , 5 α , 6 β , 25 - tetrol

* Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275