

中国南海软珊瑚 *Cladiella densa* 的化学成分研究*

王贵阳生 刘青 曾陇梅

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 本文报道从软珊瑚 *Cladiella densa* 中分离出正三十一碳醇, 鲨肝醇和柳珊瑚甾醇 3 个化合物, 正三十一碳醇是在软珊瑚中首次发现.

关键词 软珊瑚, 正三十一碳醇, 柳珊瑚甾醇

分类号 O629.21, Q959.133

在对软珊瑚的次级代谢产物的研究中发现了许多结构上及生理活性上有意义的化合物^[1]. 软珊瑚 *Cladiella densa* 的化学成分研究还未见报道. 本文报道采自中国西沙群岛的软珊瑚 *Cladiella densa* 的初步研究结果. 将 *Cladiella densa* 的提取物经减压柱层析及快速层析分离后, 获得 3 个结晶性物质 1, 2 和 3, 通过光谱分析, 鉴定出这 3 个化合物依次为正三十一碳醇 (1), 鲨肝醇 (2) 和柳珊瑚甾醇 (3).

1 结果与讨论

1.1 正三十一碳醇 (1) 5%EtOAc-石油醚洗脱出一种无定型低熔点固体, 经快速柱层析纯化, 乙醚重结晶得无色针状晶体, mp 88.0~89.0°C.

1 含一个羟基,¹³CNMR 和 DEPT 谱显示只有 1 种 CH₃, 7 种 CH₂ (其中一个为 -CH₂-O-) (数据见表 1). 无叔碳、季碳及不饱和键. 1 的 EIMS 显示最高质量峰为 434 (M⁺-H₂O), 可推测 1 是分子式为 C₃₁H₆₄O, 结合¹³CNMR 数据 (表 1), 鉴定化合物 1 为正三十一碳醇. 正三十一碳醇是首次从软珊瑚中发现.

1.2 鲨肝醇 (2) 40%EtOAc-石油醚洗脱出一种白色固体, 经 EtOAc 重结晶, 得无色针状晶体, mp 69.5~70.5°C.

2 的¹HNMR 显示有两个可氘代的氢,¹³CNMR 和 DEPT 谱表明 2 有 10 种碳, 其中 1 个 CH₃, 1 个 CH-O, 3 个 CH₂-O (数据见表 2), EIMS 显示 2 的分子量为 344, 2 的波谱数据与 α-十八碳烷甘油醚 (俗称鲨肝醇) 的波谱数据相吻合. 即 2 为鲨肝醇.

收稿日期: 1993-01-09

* 国家自然科学基金资助项目

表 1 1 的 IR, MS, ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 数据Tab. 1 IR, MS, ^1H NMR and ^{13}C NMR data of 1

IR ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{cm}^{-1}$)	3320, 2918, 1066, 724
EIMS (m/z)	434 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 406, 392-14 <i>n</i> (<i>n</i> =1, 2...24), 111, 97, 83, 43 (基峰)
^1H NMR (δ/ppm)	3.64 (t, $J=6.4\text{Hz}$), 2H, 1.10~1.80 (br-s, 58H), 1.67 (s, 1H, 可氘代), 0.89 (br-t, 3H)
^{13}C NMR (δ/ppm)	62.97 (t, C_1), 31.98 (t, C_2), 25.81 (t, C_3), 29.65 (t, $\text{C}_4\sim\text{C}_{28}$), 29.92 (t, C_{29}), 22.72 (t, C_{30}), 14.11 (q, C_{31})

表 2 2 的 IR, MS, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据Tab. 2 IR, MS, ^1H NMR and ^{13}C NMR data of 2

IR ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{cm}^{-1}$)	3420, 3380, 1460, 1130, 1055, 730
EIMS (m/z)	344, 326, 313, 283, 253, 125, 57 (基峰)
^1H NMR (δ/ppm)	3.2~4.0 (m, 7H), 2.70 (m, 1H, 可氘代), 2.30 (m, 1H, 可氘代), 1.10~1.8 (br-s, 32H), 0.90 (br-t, 3H)
^{13}C NMR (δ/ppm)	64.35 (t, C_3), 70.54 (d, C'_2), 72.55 (t, C'_1), 71.90 (t, C_1), 29.36 (t, C_2), 26.10 (t, C_3), 29.65 (t, $\text{C}_4\sim\text{C}_{15}$), 31.94 (t, C_{16}), 22.65 (t, C_{17}), 14.10 (q, C_{18})

1.3 柳珊瑚甾醇 (3) 15%EtOAc-石油醚洗脱出的白色固体, 经 EtOAc 多次重结晶, 得无色针状晶体, mp187.0~189.0°C, $[\alpha]_D^{27} - 44.6^\circ\text{C}$ (C 0.24, CHCl_3).

3 对 Liebermann-Burchard 试剂呈阳性甾醇反应. 3 的 IR (3400cm^{-1}) 及 ^1H NMR (1.57ppm, 1H, 可氘代) 表明分子有一个活泼氢. ^{13}C NMR 和 DEPT 谱表明 3 有 7 个 CH_3 , 9 个 CH_2 , 10 个 CH 和 4 个 C , 其中 1 个 $-\text{CH}-\text{O}-$ ($\delta_{\text{C}} 71.64\text{ppm}$, d) 和 1 个三取代的 $\text{C}=\text{C}$ ($\delta_{\text{C}} 121.67$, d; 140.76 , s). EIMS 显示 3 的分子量为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, 不饱和度为 6. ^1H NMR 还显示有 4 个处于高场的质子: δ_{H} (ppm): -0.13, m, 1H; 0.10~0.35, m, 2H; 0.43, m, 1H, 说明分子具有环丙烷结构. EIMS 中 m/z 328 (10), 314 (48) 为环丙烷断裂所产生的碎片离子. 根据 3 的波谱数据, 可确定 3 的柳珊瑚甾醇, 结构见图 1.

Ling 等曾报道柳珊瑚甾醇的 X-射线衍射结果^[2], 确定出 C_{22} , C_{23} , C_{24} 均为 *R*-构型. 由于受到三员环的屏蔽

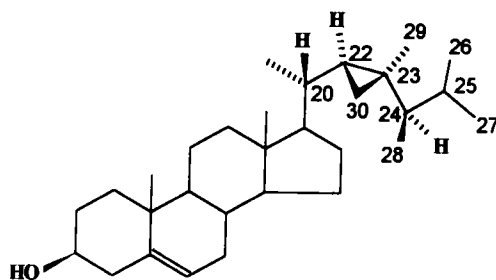


图 1 3 的结构图

Fig. 1 Structural representation for 3

作用, 在 ^1H NMR 谱中, H_{20} 应出现在高场 (0.10~0.35 ppm 处), Hale 等^[3]先后报道了从柳珊瑚及软珊瑚中分离到柳珊瑚甾醇, 但他们对支链上甲基的 ^{13}C NMR 归属没有得到统一, 且 C_{26} 及 C_{27} 有相同的化学位移. 根据支链上碳的绝对构型, 因受环丙烷的屏蔽作用, 在 ^{13}C NMR 谱中 C_{28} 和 C_{29} 应出现在高场, 且 C_{26} 及 C_{27} 的化学位移也应有微小的差别 (见表 3).

表 3 3 的 ^{13}C NMR 数据 (δ , ppm, CDCl_3)Tab. 3 ^{13}C NMR data of 3 (δ , ppm, CDCl_3)

C	δ	C	δ	C	δ	C	δ
1	37.24 (t)	8	32.04 (d)	15	24.56 (t)	23	25.81 (s)
2	31.66 (t)	9	50.18 (d)	16	28.24 (t)	24	50.78 (s)
3	71.80 (d)	10	36.53 (s)	17	57.93 (d)	25	32.15 (d)
4	42.28 (t)	11	21.15 (t)	18	11.89 (q)	26	21.15 (q)
5	140.76 (s)	12	39.89 (t)	19	19.41 (q)	27	21.53 (q)
6	121.69 (d)	13	42.76 (s)	20	35.23 (d)	28	14.27 (q)
7	31.87 (t)	14	56.63 (d)	21	22.18 (q)	29	15.41 (q)
				22	32.15 (d)	30	21.25 (t)

2 实验部分

2.1 仪器 熔点用毛细管法测定, 温度计未经校正. Nicolet 5DX FT 红外光谱仪, VG ZAB-HS 质谱仪, JEOL FX-90Q FT 核磁共振仪, Perkin-Elmer 旋光仪.

2.2 提取分离 软珊瑚 *Cladiella densa* 采自西沙群岛海域, 将 2kg 晒干切碎的上述软珊瑚用 95% 乙醇浸泡冷提 3 次, 减压浓缩得棕黑色稠液, 乙酸乙酯萃取, 萃取液浓缩得 20g 黑色稠物, 在硅胶 H 上进行减压柱层析, 石油醚-EtOAc 梯度洗脱分离.

1 的分离: 从 5%EtOAc-石油醚洗脱部分得一固体物质, 采用加压快速层析将此固体进一步分离纯化, 从 5%EtOAc-石油醚洗脱液获得白色固体, 经石油醚重结晶得一无色片状晶体 1, mp 87~88 $^{\circ}\text{C}$, IR, MS, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据见表 1.

2 的分离: 40%EtOAc-石油醚洗脱出一白色固体, 经重结晶得白色针状晶体, mp 69.5~70.5 $^{\circ}\text{C}$, IR, MS, ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 数据见表 2.

3 的分离: 从 15%EtOAc-石油醚洗脱液中得一白色固体, 经 AcOEt 多次重结晶, 得一针状晶体 3, 2g, mp 187.0~189.0 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} - 44.6^{\circ}$ ($\text{C}0.24$, CHCl_3). IR ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, cm^{-1}), 3400, 2957, 1643, 1062, 839, 801, ^1H NMR (δ , ppm, CDCl_3): 5.35 (br-d, 1H, 5H), 3.50 (m, 1H, 3-H), 1.57 (s, 1H, -OH, 氘代消失), 1.008 (s, 3H, 19- CH_3), 0.662 (s, 3H, 18- CH_3), 0.43 (m, 1H, 30-H), 0.10~0.35 (m, 2H, 20-H, 22-H), -0.13 (m, 1H, 30-H). ^{13}C NMR 数据见表 3. EIMS (m/z): 426 (M^+), 408 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 383, 355, 328, 314, 299, 271, 55 (基峰).

参 考 文 献

- 1 曾陇梅. 海洋天然产物研究新进展. 有机化学, 1989, (9): 402
- 2 Ling N C, Hale R L, Djerassi C. The Structure and Absolute Configuration of the Marine Sterol Gorgosterol. J Am Chem Soc, 1970, 92: 5281
- 3 Hale R L et al, Demonstration of a Biogenetically Unprecedented Side Chain in the Marine Sterol, Gorgosterol. J Am Chem Soc. 1970, 92 (7): 2179

The Chemical Constituents of Soft Coral *Cladiella densa* from South China Sea

Wang Guiyangsheng* Liu Qing Zeng Longmei

Abstract Three crystalline compounds were isolated from soft coral *Cladiella densa* collected off Xisha Islands. They were identified as hentriacontanol, batyl alcohol and gorgosterol by means of spectrometric methods. Hentriacontanol was firstly found in *Cladiella densa*.

Keywords soft coral, hentriacontanol, gorgosterol

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275