

新甾醇Echifloristerol 的结构测定*

曾陇梅 吴建青
(化学系)

摘 要

从中国南海采集的花刺柳珊瑚中分离到一种新的甾醇echifloristerol。通过波谱方法,确定其结构为22- ξ -甲基- $\Delta^{5(6),23(24)}$ -胆甾烷-3 β -醇。

关键词 柳珊瑚, 甾醇, 结构测定

从广东湛江涵洲岛附近海域采集的柳珊瑚 *Echinogorgia floria*(Nutting)中分离到一种新的甾醇,命名为echifloristerol(I)。经波谱方法测定,其化学结构为22- ξ 甲基- $\Delta^{5(6),23(24)}$ -胆甾烷-3 β -醇。本文报道其分离及结构测定的方法。

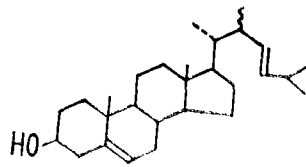
1 结构式的推定

1.1 分子式及官能团

根据质谱分析(M^+ 398)及 ^{13}C NMR谱(表1)确定

I的分子式为 $C_{28}H_{46}O$ 。

从I的IR吸收峰 $3500, 1050cm^{-1}$, 1H NMR谱中的 $\delta 1.74(1H, s, D_2O$ 交换后消失)及 ^{13}C NMR谱中的 $\delta 71.79(d)$ 信号可推定分子中含有一个仲醇羟基。



1

由I的IR吸收峰 $1650cm^{-1}$, 1H NMR谱中的 $\delta 5.35(1H, m)$, $5.20(2H, m)$ 及 ^{13}C NMR谱中的信号 $\delta 140.83(s)$, $121.69(d)$, $135.76(d)$, $131.80(d)$ 等数据可推定分子中含有二个双键。其中一个为三取代双键,另一个为二取代双键。

1.2 甾核

I对Liebermann-Burchard及Salkowski的颜色反应均呈甾醇的正反应,其 1H NMR谱的峰形与甾醇的峰形非常相似,可推测I为甾醇化合物。

由质谱的几个关键碎片峰 m/z 273,271,255,231,等推知甾核中含有一个羟基及一个双键, 1H NMR谱中的 $\delta 5.35(1H, m)$ 及 ^{13}C NMR谱中 $\delta 140.83(s)$ 、 $121.69(d)$ 表明,双键位置是在甾核的C-5及C-6位上^[1]。I在醋酐-吡啶试剂作用下,室温中放置过夜,可全部转变为乙酰化产物。证明 C_3-OH 为 e 键,即 β -构型。此外, 1H NMR中的 $\delta 3.50(1H, m)$ 峰可表明 C_3-H 为 a 键^[2],亦即 C_3-OH 应为 β -构型。将I的 ^{13}C NMR谱与胆甾醇的^[3]比较(表1),两者 C_{21} 以前各个碳原子的 δ 值非常接近,证明I的甾核结构与胆甾醇的相同。

本文1988年11月17日收到

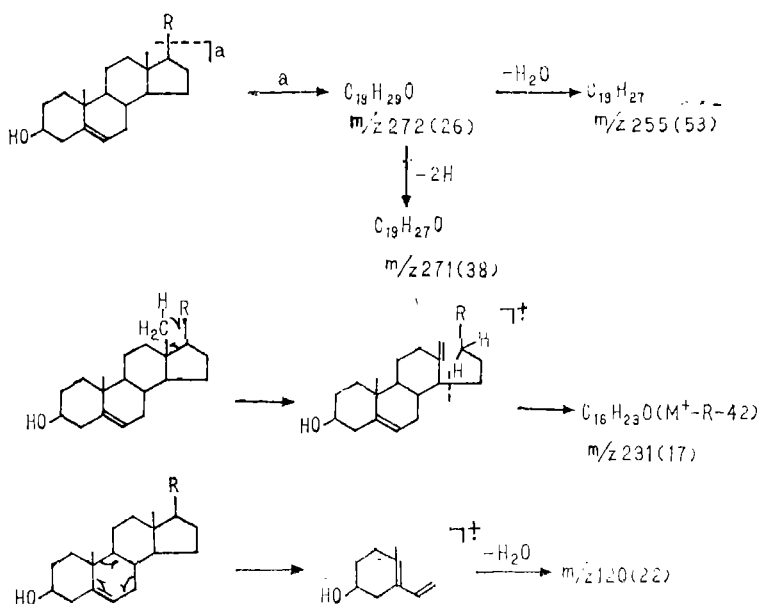
* 国家自然科学基金资助项目

柳珊瑚由中国科学院南海海洋研究所邹仁林鉴定

表1 I 和胆甾醇(cholesterol)的 ^{13}C NMR数据Tab.1 ^{13}C NMR data of I and cholesterol

carboh	I ppm	Cholesterol ppm	carbon	I ppm	cholesterol ppm
1	37.33(t)	37.70	15	24.33(t)	24.40
2	31.96(t)	32.10	16	39.86(t)	40.00
3	71.79(d)	71.00	17	56.83(d)	56.40
4	42.46(t)	43.20	18	11.88(q)	11.90
5	146.83(s)	141.70	19	19.41(q)	19.50
6	121.69(d)	120.90	20	35.81(d)	36.00
7	31.70(t)	32.30	21	18.75(q)	18.90
8	31.96(d)	32.10	22	56.11(d)	
9	50.24(d)	50.40	23	135.86(d)	
10	36.55(s)	46.70	24	131.80(d)	
11	21.13(t)	21.30	25	39.75(d)	
12	28.25(t)	28.40	26	21.01(q)	
13	42.30(s)	42.40	27	19.66(q)	
14	56.92(d)	56.90	28	12.08(q)	

质谱的一些重要碎片离子 m/z 273, 271, 255, 231, 120等亦可作为此结论的佐证,

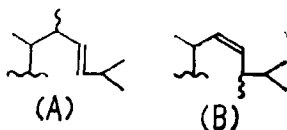


1.3 支链结构

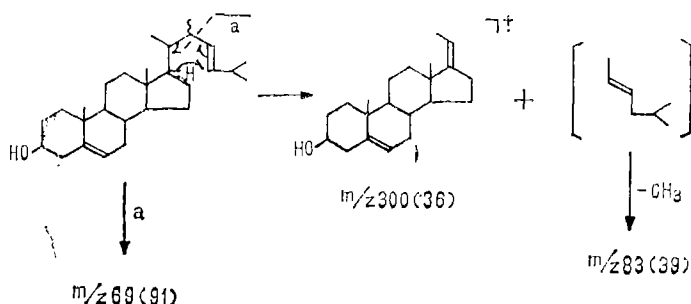
上面已推定I具有胆甾醇的甾核,故支链片段的元素组成为 C_6H_{17} 。此组成表明支链结构的不饱和度为1。结合 ^{13}C NMR δ 135.86(d), 131.80(d); ^1H NMR δ 5.20(2H,m)及IR的 860 cm^{-1} 吸收峰等证明支链中含有一反式二取代双键^[4]。

由 ^{13}C NMR谱 δ 18.76(q), 21.01(q), 19.66(q), 12.08(q)及 ^1H NMR谱中的 δ 0.90(3H, d), 0.95(3H, d), 1.03($2 \times 3\text{H}$, d)等信号可推知支链片段中含有4个甲基。除 21-CH_3 (^{13}C NMR δ 18.76(d); ^1H NMR δ 0.95(3H, d))外, ^{13}C NMR δ 21.01(q), 19(q), 39.75(d); ^1H NMR δ 1.03($2 \times 3\text{H}$, d)等信号表明支链存在异丙基, IR谱中的1385, 1370cm^{-1} 双峰也证明了异丙基的存在。

根据上述的推断,支链的结构只有下面A式或B式两种可能性:



I的质谱中的几个关键碎片离子峰 m/z 69(91), 83(39), 300(36), 均是由A式通过烯键的重排裂解而产生的,由此推定I的支链结构为A式而不是B式。



综合上述推论, I的结构为22 ξ -甲基- $\Delta^5(6)$, $^{23}(24)$ -胆甾烷-3 β -醇。

2 实验部分

2.1 仪器

熔点用毛细管法测定,温度计未校正。红外光谱用Nicolet 5-DX红外光谱仪测定。核磁共振谱用JEOL FX-90Q核磁共振仪测定,质谱用ZAB VG-ANALY有机质谱仪测定。

2.2 I的提取与分离

花刺柳珊瑚*Echinogorgia floria*(Nutting)采集自广东湛江油洲岛附近海域。3 kg晒干的花刺柳珊瑚先后用石油醚、丙酮浸提。将丙酮浸提液浓缩,得棕黑色糖浆状物约11 g。此糖浆状物用脱活硅胶层析,石油醚-丙酮梯度洗脱。从含7%丙酮的洗脱液中分别获得 E_1 1.5 g和 E_2 1.7 g两种结晶性固体。

E_1 用甲醇-乙酸乙酯重结晶3次,得条片状白色晶体0.9 g, TLC显示为一个斑点, m.p. $136 \sim 137^\circ\text{C}$ 。 E_1 即echifloristerol I, 其波谱数据如下:

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 2980, 2875, 1645, 1470, 1380, 1370, 1050, 960, 840, 800; ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.69(3H, s, 18- CH_3), 1.00(3H, s, 19- CH_3), 0.95(3H, d, 21- CH_3), 1.03($2 \times 3\text{H}$, d, 26- CH_3 , 27- CH_3), 0.90(3H, d, 28- CH_3), 1.10-2.40(23H, m), 1.74(1H, s, D_2O 交换后消失), 3.50(1H, m), 5.20(2H, m), 5.35(1H, m); ^{13}C NMR: 见表1; MS, M^+ 398,

395(35), 301(26), 300(36), 273(26), 271(38), 255(53), 231(17), 213(31), 161(34), 159(44), 121(34), 120(22), 109(41), 95(60), 83(39), (81(71), 55(100).

2.3 echifloristerol 乙酸酯

80mg I 溶于适量吡啶中, 加入2ml醋酐, 室温下放置过夜。用TLC检验证明已全部乙酰化。将反应混合物在搅拌下倾入100ml冰水中, 放置3小时后, 用乙醚萃取。乙醚溶液先后用稀盐酸及水洗滌, 无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚, 粗产品用乙酸乙酯重结晶, 得白色颗粒状结晶, m.p.133~134°C。

2.4 E₂的提纯及E₂乙酸酯的制备

将E₂粗产物1.7g用丙酮重结晶4次, 得白色针状结晶0.6g, m.p.146~147°C。取80mg E₂, 按2.3法制得E₂乙酸酯, m.p.134~135°C。E₂初步鉴定为甾体化合物, 其化学结构尚待进一步确定。

参 考 文 献

- [1] 龙康侯等, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 4, 107
 [2] Jackman L M, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Oxford Pergamon, 1959, 55~60
 [3] Johnson L F et al., *Carbon-13 NMR Spectra*, New York, Wiley Interscience, 1976, 694
 [4] 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社, 1980, 15

Structure Determination of Echifloristerol

Zeng Longmei* Wu Jianqin

Abstract

A new marine C₂₈-sterol, Echifloristerol, was isolated from a Chinese gorgonia *Echinogorgia Floria*(Nutting) collected in Naozhou island. The crude acetone extract was separated on a silica gel column and eluted with petroleum ether containing increasing amounts of acetone. The crude echifloristerol obtained from petroleum ether-7% acetone eluted portion was recrystallized from ethyl acetate to give colorless plate crystal with m. p.136~137°C. On the basis of spectral analysis, the structure of echifloristerol was assigned as 22- ξ -methyl $\Delta^{14(13)}$ cholestane-3 β -ol I.

Keywords gorgonia, sterol, structure determination

*Department of Chemistry