

# 中国软珊瑚化学成分的研究(二十五)\*

## —— 一种新的二萜甙Lemnabourside的结构

龙康侯 张敏  
(化学系)

### 摘 要

从中国软珊瑚 *Lemnalia bournei* 中分离到一种新的二萜甙类化合物, 命名为波伦鳞花甙 (Lemnabourside)。它是二萜与葡萄糖以一种新型甙键相连的化合物。通过波谱数据、化学降解和萜类的生源规则推导出它的化学结构。

**关键词** 波伦鳞花软珊瑚, 软珊瑚, 二萜甙

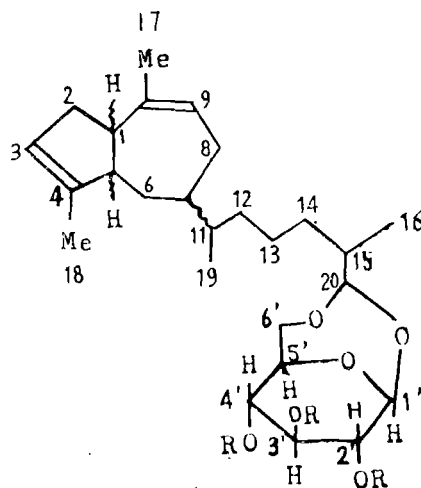
## 1 结果与讨论

近年来, 从海洋生物中发现了一些甙类物质<sup>[1]</sup>, 但象波伦鳞花甙(I)这种新型的二萜甙却未见报道过。这种甙键结构是C-20位上的醛基与D-吡喃葡萄糖的C'-1和C'-6位上的羟基相连形成缩醛的结构。

### 1.1 I 的基团和水解产物分析

I 的光谱数据表明存在下列基团: 2个三取代双键: IR( $\text{cm}^{-1}$ ) 3050, 1640, 1550;  $^1\text{H}$  NMR 5.54(1H), 5.42(1H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 136.2(s), 121.6(d), 134.4(s), 124.0(d)。2个缩醛基:  $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 4.88(1H), 4.63(1H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 102.0(d), 101.3(d)。3个连氧饱和碳:  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 80.7(d), 77.0(d), 76.7(d), 67.8(t), 66.6(d)。羟基: IR( $\text{cm}^{-1}$ ) 3440(宽、强)。

此外, 从I的 $^1\text{H}$  NMR谱( $\delta\text{ppm}$ )中还发现存在4个甲基: 1.80(3H, s), 1.69(3H, s), 0.92(3H, d), 0.84(3H, d)。其中2个连在季碳上。从 $^{13}\text{C}$  NMR谱数据知道I只存在2个 $sp^2$ 杂化的季碳。故这2个甲基连 $sp^2$ 杂化的季碳上; 另2个甲基连在饱和的二级碳



I, R = H, Ib, R = CH<sub>3</sub>CO

本文1989年8月23日收到

● 软珊瑚种属由南海海洋研究所李楚朴鉴定

上。 $^{13}\text{C}$  NMR谱( $\delta\text{ppm}$ )24.1(q), 21.9(q), 14.6(g), 13.8(q), 也证实4个甲基的存在, 故从I的不饱和度为6来推断, 分子存在4个环。

从上面分析可推测I是一个甙, 这可从它的水解反应的产物得到进一步证明。I在二氧六环中加入浓度为1mol/L的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 后加热水解, 反应产物分为水溶和非水溶性两部分。

水溶性部分处理后得一种固体, 它的光谱分析表明: $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR谱数据与D-葡萄糖的一致<sup>[27]</sup>, 所以鉴定水溶性部分是D-葡萄糖。

非水溶性部分(即溶于有机相部分的 $\text{I}_a$ )的光谱数据表明分子存在2个三取代双键: $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 5.48(1H), 5.40(1H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 136.2(s), 121.2(d), 134.4(s), 123.6(d), 1个醛基: $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ )9.62(1H, d);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 206.0(d); IR( $\text{cm}^{-1}$ ):2720, 2700, 1720, 2个连在 $\text{sp}^2$ 杂化的季碳上的甲基: $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 1.72(3H, s), 1.69(3H, s)和2个连在二级碳上的甲基: $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 1.07(3H, d), 0.79(3H, d)。这些数据与I的波谱数据相符合。 $\text{I}_a$ 的 $\text{M}^+$ 为288, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ 。从分子式知道 $\text{I}_a$ 的不饱和度为5, 由此可推断 $\text{I}_a$ 含有2个环。

从光谱数据知道 $\text{I}_a$ 含有2个 $\text{sp}^2$ 杂化的季碳, 且都与甲基相连; 7个叔碳, 其中2个

是 $\text{sp}^2$ 杂化的 $\text{—CH—}$ , 2个是桥环上的饱和 $\text{—CH—}$ , 剩下3个 $\text{—CH—}$ 要与2个甲基,

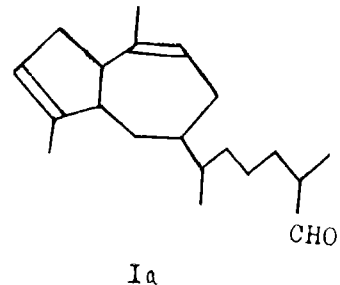
1个醛基和支链相连。而IR谱表明没有胞二甲基存在, 故有结构 $\text{—CH(Me)CHO}$ ,

$\text{—CHMe}$ 和1条支链。

IR谱的1670和1650 $\text{cm}^{-1}$ 尖峰是甲基取代的环庚烯和环戊烯的特征吸收<sup>[33]</sup>, 说明环系是由甲基取代的五、七员环烯构成。 $\text{I}_a$ 的2个质谱主要峰( $m/e$ ) 159(70), 161(40)是分子失去 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ 的碎片, 也说明甙元分子 $\text{I}_a$ 失去1条含8个碳的支链。结合高分辨 $^1\text{H}$  NMR, 二维相关谱和萜类的生源规则推导出 $\text{I}_a$ 的化学结构如下:

## 1.2 二萜甙I的结构

二萜甙I是由1分子D-葡萄糖和1分子甙元 $\text{I}_a$ 组成。前面已提出I存在2个缩醛基, 表明糖与甙元的醛基相连。分子的不饱和度为6, 甙元部分含2个双键和2个环, 糖部分含1个吡喃环, 可见还要有1个环。从二萜甙的 $^{13}\text{C}$  NMR谱知道,  $\text{C}'\text{—6}$ ( $\delta 67.8\text{ppm}$ , t)不可能与游离羟基相连, 而只能是通过醚键与甙元部分的缩醛基相连, 构成一个七员环, 即得化合物I。



从结构式知道I只存在3个游离羟基, 这一点经乙酰化反应产物Ib含3个乙酰基得到证实: $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 2.04(6H, s), 2.08(3H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) 170.1(s), 169.7(s), 169.4(s), 22.8(q), 20.8(q), 18.1(q),

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

熔点用毛细管法测定,未校正.红外光谱用Nicolet 5DX-FTIR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VG ZAB-HS型质谱仪测定;元素分析用Perkin-Elmer 240L型元素分析仪测定;旋光是用Perkin-Elmer 241型旋光仪测定.

### 2.2 波伦鳞花甙 I

将从中国南海采集到的波伦鳞花软珊瑚晒干,用95%乙醇提取,经硅胶柱层析,单离到无色晶体 I, m.p.: 90~90.5°C (乙酸乙酯),  $[\alpha]_D^{22.5} + 33.3^{\circ}$  (0.030, EtOH).

IR  $\nu_{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$  1640, 1550, 1450, 1380, 1150, 1115, 1050 Ms. (m/e, 半度) 450( $\text{M}^+$ , 6), 432(2), 414(1), 288(31), 189(20), 161(73), 145(19), 119(33), 105(100), 91(34). 元素分析: C:H:O = 69.50:9.60:20.78 (分子式为  $(\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_6)$ ).  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3, \text{TMS})\delta_{\text{ppm}}$ : 5.54(1H, br, C-9), 5.42(1H, brs, C-3), 4.88(1H, d, C-20), 4.63(1H, d, C'-1), 4.42(1H, dd, C'-2), 4.28(1H, brd, C'-3), 3.96(1H, br, C'-4), 3.80(1H, m, C'-5), 3.54(2H, d, C'-6), 2.02(2H, br, C-8), 1.98(1H, s, C-1), 1.93(1H, br, C-5), 1.83(1H, m, C-11), 1.80(3H, br, C-17), 1.69(6H, m, C-2, 15, 18), 1.52(1H, m, C-7), 1.42(2H, m, C-13), 1.28(2H, m, C-6), 1.21(2H, br, C-12), 1.12(2H, br, C-14), 0.92(3H, d, C-16), 0.84(3H, d, C-19).  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\delta_{\text{ppm}}$ : 136.2(s, C-4), 134.4(s, C-10), 124.0(d, C-9), 121.6(d, C-3), 102.0(d, C-20), 101.3(d, C'-1), 80.7(d, C'-5), 77.0(d, C'-2), 76.7(d, C'-3), 67.8(t, C'-6), 66.6(d, C'-4), 39.8(d, C-1), 39.2(d, C-5), 38.3(d, C-15), 36.7(d, C-7), 36.5(t, C-2), 32.6(t, C-6), 31.9(d, C-11), 31.2(t, C-8), 25.7(t, C-14), 25.2(t, C-12, 13), 24.1, 21.9, 14.6, 13.8(q, C-16, 17, 18, 19).

### 2.3 D-吡喃葡萄糖油和甙元 Ia

260mg I 溶于10ml二氧六环中,加入10ml1.0N硫酸,加热回流4h.反应混合物用 $\text{CHCl}_3$ 萃取.水层加入 $\text{BaCO}_3$ 固体,边加搅拌,加至无气泡冒出为止,此时pH=7,减压蒸去水,干燥后得到一种浅黄色固体.  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{O}, \text{DSS})\delta_{\text{ppm}}$ : 5.24(d), 5.00(s), 3.80, 3.68, 3.44ppm.  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{O}, \text{dioxane})\delta_{\text{ppm}}$ : 98.96( $1\beta$ ), 95.17( $1\alpha$ ), 79.05( $5\beta$ ), 78.82( $3\beta$ ), 77.24( $2\beta$ ), 76.08( $2\alpha$ ), 74.53( $3\alpha, 5\alpha$ ), 72.53( $4\alpha, 4\beta$ ), 63.86( $6\beta$ ), 63.70( $6\alpha$ ).

氯仿层减压蒸干,硅胶柱层析得到无色油状物Ia. IR  $\nu_{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3070, 2930, 1720, 1670, 1650, 1500, 1380, 915. MS(m/e, 丰度): 288( $\text{M}^+$ , 5), 187(15), 175(18), 161(40), 159(70), 145(23), 119(43), 105(100), 91(64).  $^1\text{H NMR}(\text{COCl}_2, \text{TMS})\delta_{\text{ppm}}$ : 9.62(1H, d, C-20), 5.48(1H, br, C-9), 5.40(1H, br, C-3), 1.99

(2H, br, (-8), 1.92(1H, br, C-1), 1.90(1H, m, C-5), 1.80(1H, br, C-11), 1.72(3H, brs, C17), 1.69(6H, m, C-2, 15, 18), 1.40(C3H, m, C-7, 13), 1.30(2H, m, C-6), 1.24(2H, m, C-12), 1.17(2H, m, C-14), 1.07(3H, d, C-16), 0.79(3H, d, C-19).  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ ppm: 205.1(d, C-20), 136.3(s, C-4), 134.4(s, C-10), 123.6(d, C-9), 121.2(d, C-3), 46.2(d, C-15), 39.4(d, C-1), 38.9(d, C-5), 36.3(d, C-7), 35.6(t, C-2), 31.5(t, C-6), 30.7(d, C-11), 24.9(t, C-8), 24.5(t, C-13, 14), 23.8(t, C-12, q, G8), 21.6(q, C-17), 13.2(q, C-16, C-19).

## 2.4 三乙酰化波伦鳞花武 lb

150mg 溶于 3ml 无水吡啶中, 加入 2ml 乙酸酐, 加热回流 5min, 放置过夜. 反应混合物加 20ml 水, 有沉淀析出, 过滤后沉淀物用 0.5mol/L 盐酸和水洗, 用 EtOH 重结晶得无色固体 lb. 波谱数据与 l 比较多出 3 个乙酰基:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ ppm 2.04(6H, s), 2.08(3H, s),  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , TMS) $\delta$ ppm 170.1(s), 169.7(s), 169.4(s), 22.8, 20.8, 18.1(q).

## 参 考 文 献

- [1] Faulkner D J, *Nat. Prod. Rep.*, 1 (1984), 251, 551; 3 (1986), 1; 4 (1987), 541
- [2] 龚运淮, 天然有机物的  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移, 云南科技出版社, 1987, 396
- [3] 谢晶曦, 红外光谱——在有机化学和药物化学中的应用, 科学出版社, 1987, 121

# Studies on the Chemical Constituents of Chinese Soft Corals (xxv)

## —The Structure of a Novel Glycoside Lemnabourside

Long Kanghou\* Zhang Min

### Abstract

A novel glycoside, Lemnabourside,  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , m.p. 90.0~90.5°C,  $[\alpha]_D^{22.5} + 33.3^\circ$  (c 0.030, EtOH), was isolated from *Lemnalia bournei* collected from the South China Sea. On the basis of the spectral data, chemical conversions and biogenesis, its structure has been assigned.

**Keywords** Lemnalia bournei, soft coral, glycoside

\* Department of Chemistry