

中国软珊瑚化学成分的研究(十九)

威氏豆荚软珊瑚的化学成分*

李瑞声 邱力 龙康侯
(化学系)

摘要

本文报导一种新C₁₂-四酰胺(L₇), 命名为威氏豆荚酰胺(Chevalieramide)和内消旋赤藓醇(L₁)(meso-erythritol), 通过IR, MS, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 及元素分析确定了它们的结构。

关键词 天然产物, 威氏豆荚酰胺, 内消旋赤藓醇

1 结果讨论

从我国南海威氏豆荚软珊瑚(*Lobophytum Chevalieri*)的天然代谢产物中, 单离到十五种结晶物质。前文^[1]报导了其中的两个化合物的鉴定, 分别是四羟基甾醇单酯(L₄), 柳珊瑚甾醇(L₁₄), 均是甾醇类化合物。现报导另两个化合物, 即C₁₂-四酰胺(L₇), 命名为威氏豆荚酰胺(Chevalieramide)和内消旋赤藓醇(L₁)(meso-erythritol), 通过IR MS、¹H和¹³C NMR元素分析确定了它们的结构。

1.1 C₁₂-四酰胺L₇

用85%甲醇/丙酮冲出一棕色的结晶。重结晶后, 得白色棱柱状结晶L₇。熔点为243.0-243.5°C(无水乙醇)。

L₇元素分析结果(C:H:N:O = 1:1.38:0.33:0.38)表明是一个含氮化合物, 由L₇的波谱数据(见表1)可知该化合物的分子含有两个与杂原子相连的甲基: ¹H NMR (CD₃OD/TMS); δ_{4.11}(3H, S), δ_{3.96}(3H, S)。这二个甲基在¹³C NMR波谱中的信号: ¹³C NMR(D₂O/TMS): 36.73(q), 36.84(q)表明它们不可能是与氧原子相连而

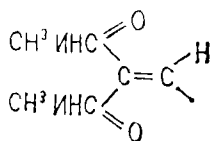
本文1988年4月25日收到

●国家自然科学基金资助项目

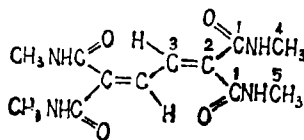
应是与氮原子相连, 否则甲基碳原子的 δ 值应在更低场 ($\sim 60\text{ppm}$)。波谱数据还表明分子中唯一的羰基 ^{13}C NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$): 164.37(s), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1630 cm^{-1} , 只能是酰胺羰基。由 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3500 cm^{-1} 和 ^1H NMR 中部分氘代的质子信号可知氮原子上应含有质子。

因此得出分子中应含有两个 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$ 片断。除此之外, 分子中还含有的另一个片断是三取代键 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, ^{13}C NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$): 131.86 (s)、127.32(d); ^1H

NMR($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$): 7.69(s)。可以推定分子中只含有上述两个片断。 ^1H NMR 表明双键上的质子(7.77ppm)与两个甲基质子(4.08, 3.90)的比例为1:3:3。因此可以确定 L_7 是由如 I 的结构单元组成。这样, L_7 的结构只可能是 II,

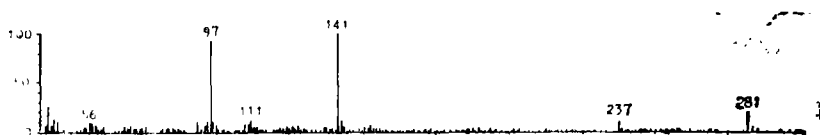


I



II

其分子量为282, 在FAB质谱中对应于281(M-1)峰, 见图1。

图1 L_7 的质谱Fig. 1 Mass spectrum of L_7

至今未发现文献对 L_7 的报导, 它是一个新的 C_{12} -四酰胺, 命名为威氏豆荚酰胺。对它的生理活性的研究正在进行中。

表1 L_7 的 ^{13}C NMR、 ^1H NMR、IR数据
Tab. 1 Data of ^{13}C NMR ^1H NMR and IR for L_7

碳数	^{13}C NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$) $\delta(\text{ppm})$	^1H NMR($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$) $\delta(\text{ppm})$	IR cm^{-1}
1	164.40(s)	8.77(br-s部分 <div style="text-align: center;"> O \parallel 氘代-(NHC-) </div>	3500 1450 940
2	131.90(s)	—	2960 1420 825
3	127.30(d)	7.69(2H, s)	1630 1390 780
4	36.83(g)	4.08(6H, s)	1570 1360 740
5	36.73(g)	3.90(6H, s)	1475 1175 615

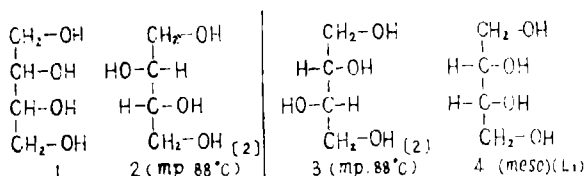
a. 碳的类型通过全不去偶定出

1.2 内消旋赤藓醇L₁(meso-erythritol)

用丙酮冲洗出一结晶,反复重结晶后得熔点为120—121°C(甲醇)的白色棱锥状结晶,旋光度 $[\alpha]_{30}^{\alpha} = 0$ (H₂O, C. 0.63)。从波谱数据(见表2)

¹³C NMR(DMSO/TMS):72.6(d),63.39(t)表明分子中只含有两种类型的碳,即—CH₂O—和—CHO—。¹H NMR(DMSO/TMS):4.44(d, J_{4,2}, 重水交换消失),4.32(t, J_{4,1}, 重水交换消失),3.54—3.26(m),说明只存在着—CH₂O—和 $\begin{matrix} > \\ \diagup \end{matrix}$ CHOH片断。

由此推定分子由HOCH₂—CH—OH基元组成。所以L₁只可能是丁四醇-1,2,3,4(1)。丁四醇有3种旋光异构体(2)、(3)和(4):



从所测的旋光度为0可知其可能是外消旋化合物,也可能是内消旋化合物4,文献报导内消旋丁四醇的熔点为120.5°C^[2a],与实验值相符。

所以L₁是内消旋赤藓醇。L₁的波谱数据与文献报导的内消旋赤藓醇IR^[5]、¹H NMR^[3]、¹³C NMR^[4]对照,进一步支持这一结论。

内消旋赤藓醇比蔗糖甜两倍,有毒,普遍存在于草、藻类、苔藓等植物^[2b]中。本研究表明它还存在于海洋生物软珊瑚这种腔肠动物中。

表2 L₁的¹³C NMR和¹H NMR的化学位移^a及IR数据

Tab. 2 Data of ¹H NMR, ¹³C NMR, and IR for L₁

碳数	¹³ C NMR δ (ppm) ^b	¹ H NMR δ(ppm)	IR. ν_{max}^{KBr} cm ⁻¹
1	63.39(t)	4.32(t, J _{4,1} 可交换) 3.54—3.26(m)	3300 1260 970 2970 1250 875 2920 1215 850
2	72.60(d)	4.44(d, J _{4,2} 可交换)	1420 1080 700 1370 1050

a. 溶剂, DMSO-d₆, 内标, TMS, b. 碳原子的类型通过偏共振方法定出

2 实验部分

2.1 仪器 核磁共振仪-TEOL公司, FX-90Q, 红外光谱仪-美国 NICOLET 公司, 5DX-FT, IR光谱仪, 紫外光谱仪-日本岛津 UV-240型。质谱仪-英国 VG公司, ZAB-HS型质谱仪, 旋光仪-上海物理光学仪器厂 WZZ-TI 型光谱仪熔, 点用微量 熔点

仪测定未经校正。

2.2 分离 将在我国南海三亚采集戚氏豆荚软珊瑚 *Lobophytum chevalieri* (Tixier Durivault) 晒干, 丙酮, 95%乙醇冷提取, 合并提取液, 除盐, 得红棕色粘稠浓缩物, 用硅胶装柱, 依次用石油醚(60—90℃)-乙酸乙酯, 乙酸乙酯-丙酮, 丙酮-甲醇的洗释溶剂系统进行粗分, 然后对组分分别进行反复硅胶柱层析, 并结合重结晶进行纯化。

2.2.1 C_{12} -四酰胺(L_7) 粗分离中, 用80%甲醇/丙酮冲洗得一棕色针状结晶, 反复硅胶柱层析和用无水乙醇重结晶得棱柱状结晶 L_7 。含量为软珊瑚干重0.002%。

2.2.2 内消旋赤藓醇(L_1) 用丙酮冲洗出大量的黄色结晶, 甲醇重结晶后得白色棱锥状结晶 L_1 。TLC用碘蒸气不显色, 用荧光塑料硅胶板测得 $R_f = 0.45$ (60% 甲醇/氯仿)。含量为软珊瑚干重0.1%。

参 考 文 献

- [1] 李瑞声等, 中山大学学报(自然科学版), 1988, 2, 69
 [2] a) Robert C. Weast, *Handbook of Chemistry and physics*, 58th Ed, CRC press, Inc, 1977, 289-290
 b) M. Windholz et al, *The Merck Index*, 18th Ed, Merck & Co. Inc, 1983, 530
 [3] William W. Simons, *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, Phila., Sadtler, illus, (1978), 1861
 [4] E. Breitmaier et al., *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, London, 2 (1979), 1207
 [5] J. Charles, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, U.P., Aldrich Chemical Co., illus, (1970)

Studies on the Chemical Constituents of Chinese Soft Coral ——*Lobophytum chevalieri* (Tixier Durivault) (XIX)

Li Ruisheng* Di Li Long Kanghou

Abstract

Two compounds, i.e., chevalieramide(L_7) and meso-erythritol(L_1) were isolated from a new species of Chinese soft coral *Lobophytum chevalieri* (Tixier Durivault). Their structures were identified respectively, based on the data of 1H NMR, ^{13}C NMR, MS and IR. L_7 is a new C_{12} -tetra-amide and L_1 is firstly found to exist in the soft coral studied.

Keywords natural product, chevalieramide, meso-erythritol

*Department of Chemistry