

# 中国软珊瑚化学成分的研究(二十二)\*

## ——小棒短指软珊瑚(*Sinularia microclavata*)的化学成分

李瑞声 黄志纾\*\*

方振生 刘钊全

(化学系天然有机研究室)

(中国科学院南海海洋研究所)

### 摘 要

从中国小棒短指软珊瑚(*Sinularia microclavata*)的天然代谢产物,分离出10个结晶化合物。本文对 $3\beta$ 、 $5\alpha$ 、 $6\beta$ -三羟基,24-亚甲基胆甾烷(24-methylene cholestane- $3\beta$ 、 $5\alpha$ 、 $6\beta$ -triol)、24-亚甲基胆甾醇(24-methylenecholesterol)和柳珊瑚甾醇(gorgosterol)3个化合物进行了波谱和化学分析,并推导了它们的结构。

**关键词** 天然产物,胆甾醇,柳珊瑚甾醇

## 1 结果讨论

从中国南海小棒短指软珊瑚(*Sinularia microclavata*)的天然代谢产物,已分离到10个结晶性物质,包括新 $3\beta$ 、 $5\alpha$ 、 $6\beta$ -三羟基24-亚甲基胆甾醇(SM8), $1\alpha$ 、 $3\beta$ 、 $5\alpha$ 、 $6\beta$ -四羟基,24-亚甲基胆甾醇(SM9),新 $1\alpha$ 、 $3\beta$ 、 $5\alpha$ -三羟基,24-亚甲基胆甾醇-6-酮(SM5),24-亚甲基胆甾醇(SM1),柳珊瑚甾醇(SM2),小棒三环降二萜(SM6),新饱和神经酰胺(SM4),7-羟基-8-甲氧基-4(H)-喹啉酮(SM10)和鲨肝醇(SM3)等。本文论述了SM8、SM1和SM2 3个甾醇化合物。

### 1.1 新 $3\beta$ 、 $5\alpha$ 、 $6\beta$ -三羟基,24-亚甲基胆甾醇(SM8)

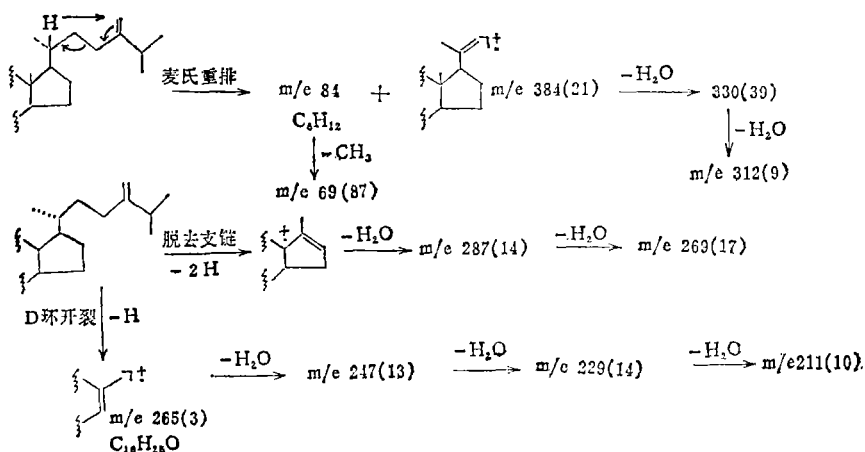
用70%的乙酸乙酯-石油醚(60~90°C)冲洗出一白色固体,丙酮重结晶得纯的SM8。 $m.p.$  248~252°C,  $[\alpha]_D^{25} = -5^\circ$  (EtOH c.0.02)。分子量经MS、EI<sup>+</sup>及FAB源指出是432。结合<sup>13</sup>C NMR确定分子式是C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>,不饱和度为5。通过IR(表2)、<sup>1</sup>H NMR(表1)、<sup>13</sup>C NMR(表3)及MS(表2)等波谱数据推定其结构是 $3\beta$ 、 $6\alpha$ 、 $6\beta$ -三羟基,24-亚甲基胆甾醇,此化合物尚未见报道过。

1.1.1 化合物类型 SM8显示甾醇的Liebermann-Burchard试验的特征颜色反应。MS的两组关键的碎片峰: $m/e$  305、287、269和 $m/e$  247、229、211是3羟基甾醇的典型碎片峰<sup>[1,2,3]</sup>。因此可推断SM8是一甾体化合物。

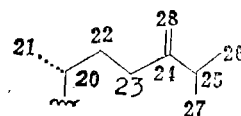
本文1989年10月9日收到

\* 国家重大自然科学基金资助项目

\*\* 1989届硕士研究生



1.1.2 支链结构 <sup>1</sup>H NMR 谱中, δ4.47(H1,br,s), 4.66 (1H,br,s)和 <sup>13</sup>C NMR 中 δ153.6(s)、104.3(t)的信号表明分子中有一末端双键. MS 中m/e305 碎片是分子 脱去支链(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)并伴随 2 个质子转移的峰<sup>[3]</sup>, 所以末端双键在支链上. IR 中1383cm<sup>-1</sup> 双峰, <sup>1</sup>H NMR 谱中 δ1.02(6H,d, J=6.8Hz)的信号表明胞二甲基的存在, 而 MS中 m/e348(M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)、333(M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>)、330(M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O)的峰是24-亚甲基甾醇化合物进行麦氏重排后形成的典型碎片峰<sup>[4]</sup>. 因而确定了SM8的支链结构如右式所示.



1.1.3 甾核中羟基的位置及分子结构 IR中3428cm<sup>-1</sup>处的强吸收表示多羟基的存在, <sup>1</sup>H NMR 谱中 δ1.60(br,s)处有 3 个可交换的H, <sup>13</sup>C NMR 谱中可观察到 3 个连氧的 sp<sup>3</sup>碳[δ72.50(d),72.46(s), 63.94(d)], 而MS谱中有失去 2 个或 3 个水分子的碎片峰 (m/e 330、312; 287, 269; 247, 229, 211), 这些都表明分子中有 3 个羟基, 并从 <sup>13</sup>C NMR 谱中碳类型可知其中 1 个为叔羟基, 2 个为仲羟基. MS 中 m/e 265、247、229、211这组峰还表明这 3 个羟基只能出现在D环以外的甾核上.

将SM8的 <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub> 和 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>N) 与一些已知的多羟基甾醇(1)、(2)、(3)<sup>[4,5]</sup>的 <sup>1</sup>H NMR比较(表1), 可以推定SM8的<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)谱中δ3.53(1H,br,s)的信号是6α-H的信号, δ4.04(1H,m)的信号是3α-H的信号<sup>[6]</sup>. 而叔羟基则在 5α位置上, 因此, SM8的分子结构为3β, 5α, 6β-三羟基, 24-亚甲基胆甾醇.

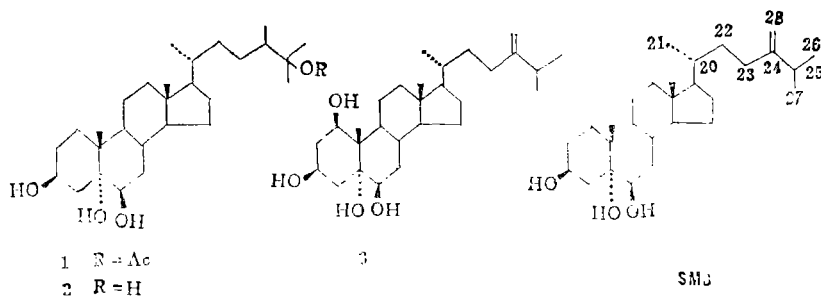


表1 化合物1、2、3和SM8在不同溶剂中的 $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ )数据  
 Tab. 1  $^1\text{H}$  NMR( $\delta\text{ppm}$ ) of compounds 1, 2, 3 and SM8 in different solvents

原子类型	$\text{CDCl}_3$				$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$		
	1	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	SM8	1	2	SM8
18-CH <sub>3</sub> (s)	0.67	0.72	0.72	0.69	0.75	0.74	0.72
19-CH <sub>3</sub> (s)	1.17	1.17	1.13	1.18	1.67	1.66	1.62
21-CH <sub>3</sub> (d)	0.92	0.97	0.96	0.91	1.00	1.03	0.96
26,27-CH <sub>3</sub> (d)	1.38	1.13	1.03	1.02	1.51	1.39	1.06
3 $\alpha$ -H(m)	3.8~4.3	4.00	3.88	4.04	4.6~5.1	4.8~5.1	4.6~5.1
6 $\alpha$ -H(br,s)	3.53	3.46	3.43	3.53	4.19	4.16	4.18
4 $\beta$ -H(br,t)	—	—	—	—	2.95	2.95	2.96

a 溶剂为 $\text{CD}_3\text{OD}$

表2 SM8的IR和MS数据  
 Tab.2 IR and MS of SM8

IR. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \cdot \text{cm}^{-1}$				MS. m/e (%)		
3428	2950	2871	1635	432(M <sup>+</sup> , 6)	305(34)	229(14)
1469	1450	1383	1291	417(M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> , 9)	289(14)	211(10)
1244	1157	1044	965	414(M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O, 8)	271(20)	69(87)
892				348(21)	269(17)	55(100)
				330(39)	265(3)	
				312(9)	247(13)	

表3 SM8的 $^{13}\text{C}$  NMR(DMSO,  $\delta\text{ppm}$ )数据  
 Tab.3  $^{13}\text{C}$  NMR data (DMSO,  $\delta\text{ppm}$ ) of SM8

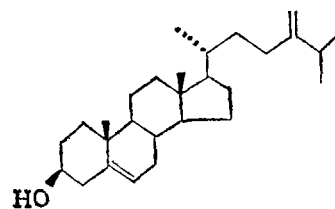
碳号	SM8	2 <sup>a</sup> [ <sup>4</sup> ]	碳号	SM8	2 <sup>a</sup>
1	29.3(t)	32.5	15	22.0(t)	24.6
2	30.2(t)	33.3	16	26.0(t)	28.4
3	63.9(d)	67.4	17	53.9(d)	56.5
4	39.0(t)	42.8	18	10.4(g)	12.4
5	72.4(s)	75.9	19	14.4(g)	17.3
6	72.5(d)	76.3	20	33.4(d) <sup>b</sup>	36.8
7	32.5(t)	35.5	21	16.6(q)	19.3
8	28.1(d)	31.2	22	32.5(t)	35.7
9	42.7(d)	46.0	23	28.8(t)	28.6
10	36.9(s)	39.1	24	153.6(s)	46.0
11	19.0(t)	21.8	25	31.3(d)	72.2
12	38.0(t)	40.6	26	19.7(q)	26.6
13	41.1(s)	43.0	27	19.8(q)	28.1
14	53.9(d)	56.4	28	104.3(t)	15.1

a. 溶剂为 $\text{CD}_3\text{OD}$ , b. 支链碳的归属参考文献[13][14]

## 1.2 24-亚甲基胆甾醇(SM1)

SM1 早在1955年已从海洋贝类牡蛎和蛤中分离到<sup>[7~9]</sup>。近期研究<sup>[10]</sup>表明它具有降血压、减慢心率、抗心律失常,解血管条痉挛的作用,对实验动物具有耐缺氧作用,对离体回肠平滑肌同样也有解痉挛的生理活性。

从10%丙酮-石油醚(60~90°C)的洗脱液中得到一个细针状晶体,丙酮多次重结晶得到无色针状结晶(SM1)。m.p. 138~138.5°C, 分子量为398, 分子式为C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O, 不饱和度为5, 经波谱分析(表4、5)推定SM1的结构为24-亚甲基胆甾醇。



SM1

表4 SM1的IR, MS和<sup>1</sup>H NMR数据Tab. 4 IR, MS and <sup>1</sup>H NMR data of SM1

IR. $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm <sup>-1</sup>	3460, 2940, 2860, 1640, 1460, 1375, 1055, 960, 885, 840, 800
MS. m/e (%)	398(M <sup>+</sup> , 22), 314(100), 299(26), 271(55), 255(17), 213(19)
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ ppm)	5.35(1H, br-d, H-6), 4.71(1H, br-s, H <sub>28</sub> ), 4.66(1H, br-s, H-28) 3.52(1H, m, 3 $\alpha$ -H), 1.69(1H, s, 3 $\beta$ -OH), 1.00(3H, s, 19-CH <sub>3</sub> ) 1.02(6H, d, J <sub>6,8</sub> , 26, 27-CH <sub>3</sub> ), 0.95(3H, d, J <sub>6,21</sub> , -CH <sub>3</sub> ) 0.68(3H, s, 18-CH <sub>3</sub> )

表5 SM1的<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)谱数据<sup>a</sup>Tab. 6 <sup>13</sup>C NMR data (CDCl<sub>3</sub>) of SM1

碳号	$\delta$ ppm	碳号	$\delta$ ppm	碳号	$\delta$ ppm	碳号	$\delta$ ppm
1	37.2	8	31.9	15	24.2	22	31.0
2	31.6	9	50.1	16	28.2	23	34.6
3	71.6	10	36.4	17	55.9	24	156.7
4	42.2	11	21.0	18	11.8	25	33.7
5	140.7	12	39.7	19	19.4	26	21.8
6	121.6	13	42.2	20	35.7	27	22.0
7	31.9	14	56.7	21	18.6	28	105.9

a. 碳的归属主要参考胆甾醇的<sup>13</sup>C NMR数据<sup>[12]</sup>

b. 支链上碳的归属参看文献<sup>[13,14]</sup>

**1.2.1 甾核的确定** 在 Liebermann-Burchard 试验中, 呈甾醇特征颜色反应。从 SM1 的波谱数据: IR.  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>) 3460(OH), 1640(C=C), 1055(C-O), 885(C-H<sub>2</sub>面外)。MS m/e 273(10), 271(55), 255(17), 253(7); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 5.35(1H, br, d, C<sub>6-H</sub>), 3.52(1H, m, C<sub>3 $\alpha$ -H</sub>), 1.69(1H, s, C<sub>3 $\beta$ -OH</sub>), 1.00(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.68(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm):  $\delta$ 140.7 (s, C<sub>5</sub>), 121.6 (d, C<sub>6</sub>), 71.6 (d, C<sub>3</sub>)。上述数据可以确定 SM1 是一个具有 3 $\beta$ -羟基- $\Delta^5$ -甾核结构的

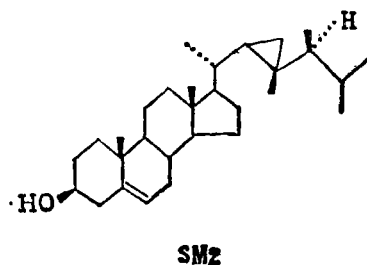
甾醇。

1.2.2 支链的结构  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3 \cdot \delta_{\text{ppm}})$ :  $\delta_{4.71}(1\text{H}, \text{br}, \text{s})$ ,  $4.66(1\text{H}, \text{br}, \text{s})$ ;  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3 \cdot \delta_{\text{ppm}})$ :  $\delta_{156.7}(\text{s})$ ,  $105.9(\text{t})$ , 表明分子中有 1 个末端双键, MS  $m/e$ :  $314(\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}, 100)$ ,  $299(\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CH}_3)$ ,  $296(\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O})$ ,  $217(\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17} - 2\text{H}, 55)$ 等碎片峰的存在以及  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3 \cdot \delta_{\text{ppm}})$ :  $\delta_{1.02}(6\text{H}, \text{d}, J = 6.8\text{Hz})$ 的信号指出支链的结构同SM8。

综上所述, 推定SM1的结构为24-亚甲基胆甾醇。

### 1.3 柳珊瑚甾醇SM2

从10%丙酮-石油醚(60~90°C)洗脱液中, 通过分步结晶方法得到一个白色粗针状晶体, 多次丙酮重结晶得到长片状透明结晶SM2。m. p. 184~185°C, 分子量426, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , 不饱和度为6。经波谱分析, 推定出SM2的结构为我们早期报道的柳珊瑚甾醇<sup>[11]</sup>, 并以非衍生物X-光衍射实验证实了它的结构(另文发表)。



## 2 实验部分

### 2.1 仪器

核磁共振仪: FX-90Q(TEOL公司), 红外光谱仪: 5DX-FT IR光谱仪(美国NICOLET公司), 紫外光谱仪: UV-240型(日本岛津), 质谱仪: 2AB-HS型质谱仪(英国VG公司), 旋光仪: PERKIN-ELMER 241型旋光仪, 元素分析用PERKIN-ELMER 240元素分析仪, 熔点用微量熔点仪测定, 未经校正。

### 2.2 分离

将我国南海采集的小棒短指软珊瑚晒干, 切碎, 用乙醇冷浸, 减压去溶剂得棕黑色粘稠物。除盐后拌以60~100目硅胶, 冷风吹干碾碎, 使样品松散均匀, 硅胶(60~100目)柱层分离, 依次用石油醚(60~90°C)-丙酮-乙醇溶剂洗脱系统进行粗分。然后分别对粗组分用石油醚(60~90°C)-乙酸乙酯-乙醇溶剂洗脱系统进行反复硅胶柱层折。

2.2.1 SM8的分离提纯 40%丙酮-石油醚洗脱出的粗组分进一步用乙酸乙酯-石油醚系统进行柱层, 从70%乙酸乙酯-石油醚洗脱液中得到一种白色固体, 丙酮重结晶得到纯的SM8。  $R_f = 0.22$  (石油醚: 乙酸乙酯 = 1:3)。

2.2.2 SM1和SM2的单离提纯 10%丙酮-石油醚洗脱出的粗组分浓缩物用丙酮溶解。先后析出2种不同的晶体, 多次分步结晶, 分别得到2种纯晶体, 细针状结晶为SM1(先析出), 片状结晶为SM2(后析出),  $R_{f, \text{SM}2} = 0.70$  (石油醚-乙酸乙酯 = 2:1),  $R_{f, \text{SM}1} = 0.74$  (石油醚-乙酸乙酯 = 2:1)。

## 参 考 文 献

- [1] Moldowan J M et al., *Steroids*, 26 (1975),107  
[2] Djerass C et al., *Pure Appl. Chem.*, 21 (1970),205  
[3] 苏镜娱等, 中山大学学报(自然科学版), (1987), 1,71  
[4] Yasuji Yamado et al., *Chem. Pharm. Bull.*, 28 (1980), 473  
[5] Masaru Kobayashi et al., *Steroids*, 34 (1979),285  
[6] Bridgeman J E. *J. Chem. Soc.*, (c),1970,250  
[7] Idler D R et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957), 1988  
[8] Idler D R et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955),4142  
[9] Fagerlund U H M, *J. Org. Chem.*, 21 (1956), 372  
[10] 方振生等, 热带海洋, 3 (1989),36  
[11] 李瑞声等, 中山大学学报(自然科学版), (1982), 1, 78  
[12] 龚运准, 天然有机化合物的<sup>13</sup>C核磁共振化学位移, 云南科技出版社, 昆明,1986, 244  
[13] Jagodzinska B M et al., *J. Org. Chem.*, 50(1985),1435  
[14] Piccialli V et al., *J. Nat. Prod.*, 49 (1986),779

## Studies on the Chemical Coustituents of the Chinese Soft Coral *Sinularia Microclavata*(XXII)

Li Ruisheng\* Huangzhishu Fang zhensheng Lin xijin

### Abstract

10 crystalline compounds have been isolated from a soft coral *Sinularia Microclavata* collected from the South China Sea. 3 of them have been shown to be 24-methylenecholestane-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -triol, 24-methylenecholesterol, and gorgosterol respectively based on their spectral data of UV, IR, MS, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR, elemental analysis and other chemical methods.

**Keywords** natural product, cholesterol, gorgosterol

\* Department of Chemistry