

# 中国软珊瑚化学成分的研究\* (十八)

*Lochmodoside*, 从 *Sinularia Lochmodes Kolonko*

分出的一种新甙

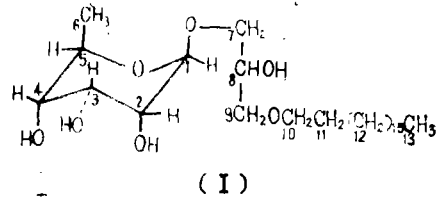
龙康侯 林永成 梁 坚  
(化学系)

## 摘 要

从中国软珊瑚 *Sinularia lochmodes Kolonko* 分离到一种新的甙类化合物, 命名为 *Lochmodoside*, 熔点  $131\sim 132^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 78.6^{\circ}$  (c 0.112, EtOH), 分子量 490, 是一种 6-脱氧- $\beta$ -D-六碳吡喃糖鲨肝醇甙, 通过波谱数据和化学降解推导出它的结构, 并讨论了它的反椅式构象。

**关键词** 软珊瑚, 鲨肝醇甙, 化学成分

甙类化合物是一类在生理上相当活泼的物质, 大都有一定的生理效应, 例如抗癌、抗菌、抗病毒、强心和溶血作用等。海洋甙类绝大多数来自海星和海参, 是一些三萜和甾体的甙类<sup>[1]</sup>, 从其它生物发现的甙类很少。最近有报道从珊瑚中分离到几个二萜和氢醌甙<sup>[2,3]</sup>。本文报道的是从软珊瑚 *Sinularia lochmodes kolonko* 分离出的一种新型海洋甙类, 命名为 *Lochmodoside* (I)。它的结构很有特色, 由一个 6-脱氧六碳糖和鲨肝醇构成, 以鲨肝醇为甙元的甙还未见文献报导过, 1 在氯仿溶液中以 1c 构象存在也是少见的, 这在立体化学方面很有意义, 其结构如图式 1。



图式1

## 1 结果与讨论

### 1.1 分子中基团的确定

本文1987年12月收到

\* 国家自然科学基金资助项目

长链亚甲基 I 的IR谱有强的吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )2860, 2920和720, 这是长链亚甲基的特征吸收。在 $^1\text{H}$  NMR中 $\delta(\text{ppm})$ 1.29处有一强峰也证明长链亚甲基的存在, $^{13}\text{C}$  NMR谱指出这些亚甲基分别是 $\delta$ 21.5, 25.4, 28.7和30.9, 其中28.7峰特别强大。

八个连氧碳  $^{13}\text{C}$  NMR DEPT谱显示有3组 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\delta$ 分别是71.5, 70.3和69.0, 4组 $-\overset{|}{\text{C}}\text{HO}-$ ,  $\delta$ 71.5, 69.6, 68.2和65.7, 由于 $^1\text{H}$  NMR中 $\delta$ 3.40~4.10范围内共有11个质子, 故此, $^{13}\text{C}$  NMR谱应有5个 $-\overset{|}{\text{C}}\text{HO}-$ 的信号, 谱中 $\delta$ 68.2峰特别宽和高, 必定是由两个CH重叠的。

两个甲基 I 的 $^{13}\text{C}$  NMR DEPT表明有2个甲基碳,  $\delta$ 13.3和16.0, 在 $^1\text{H}$  NMR中, 一个出现在 $\delta$ 0.88(t,  $J$ 6.5Hz, 3H), 这是一个典型的长链烷基末端甲基峰; 另一个出现在 $\delta$ 1.31(d,  $J$ 0.9Hz, 3H), 双共振实验显示, 它与 $\delta$ 4.02(q,  $J$ 7.9Hz, 1H)相偶合, 故有 $\text{CH}_3\text{CHC}-$ 。

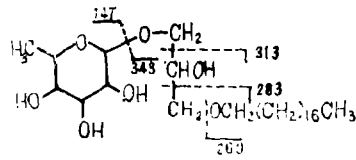
缩醛基 I 的 $^1\text{H}$  NMR谱有一组峰在 $\delta$ 4.91(d,  $J$ 2.2Hz, 1H)处, $^{13}\text{C}$  NMR DEPT谱中在 $\delta$ 99.1处有CH信号, 这些都表明分子中含有缩醛基, 而且与一般的糖甙C-1上的数据相对应。

四个羟基 I 的 $^1\text{H}$  NMR谱 $\delta$ 1.58处有一组宽峰, 含4H, 重水交换消失, 说明分子中含有4个羟基, IR谱中3290处强而宽的峰和950~1200 $\text{cm}^{-1}$ 处多个强峰都证明了羟基的存在。

## 1.2 分子结构推导

综上所述, I 分子中存在如下基团: 3个 $-\text{CH}_2\text{O}-$ , 1个 $\text{CH}_3\overset{|}{\text{C}}\text{HO}-$ , 5个 $-\overset{|}{\text{C}}\text{HO}-$ , 1个 $-\overset{|}{\text{O}}\text{CHO}-$ 和一条长烷链。利用高分辨(400MHz) $^1\text{H}$  NMR双共振技术可以确定基团的连接方式。当照射 $\delta$ 3.96时,  $\delta$ 3.75(dd,  $J$ 6.0, 10.2Hz, 1H)和3.66(dd,  $J$ 10.2, 3.9 Hz, 1H)都简化为d峰, 偶合常数为10.2Hz, 变成典型的AB系统, 故这三组峰组成ABX系统 $-\text{OCH}-\text{CH}_2\text{O}-$ 。此外, 在照射 $\delta$ 3.96时,  $\delta$ 3.49(dd,  $J$ 5.0, 9.0Hz, 1H)和 $\delta$ 3.45(dd,  $J$ 3.2, 9.0Hz, 1H)也都变成了双峰( $J$ 9.0Hz), 由此可知, 这3个质子也组成了ABX系统, 故有 $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-$ 。这一片段显然是丙三醇的结构, 因为分子中有长烷链, 故I可能存在鲨肝醇结构部分。分子内还有缩醛基, 几个羟基, 据此我们推测I很可能是鲨肝醇的糖甙。这一假定被后来的水解反应所证明, I在乙醇中以2NHCl加热水解, 所得产物非水溶性部分经TLC和 $^1\text{H}$  NMR谱证明为鲨肝醇, 水溶性部分通过经典方法鉴定是糖类。I的FD质谱分子离子峰为491( $M+1$ ), 减去鲨肝醇部分, 余下147, 刚好是一个脱氧六碳糖部分的质量数。I的Ms谱碎裂图相也证明了这一点, 基础峰是147, 另外还有343, 313, 283, 269, 253等碎片, 这些都是鲨肝醇的特征碎片峰(图式2)。因为糖部分含有 $\text{CH}_3\overset{|}{\text{C}}\text{HO}-$ , 故应是6-脱氧糖。这一结构与 $^{13}\text{C}$  NMR和 $^1\text{H}$  NMR的所有数据相吻合。

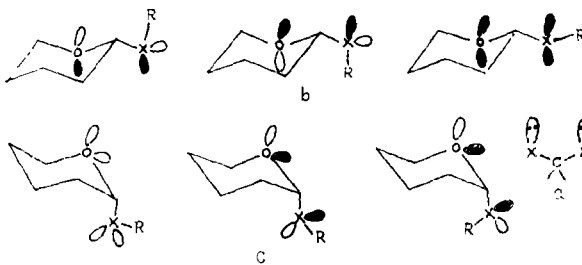
脱氧糖的立体化学由高分辨 $^1\text{H}$  NMR和旋光数据阐明。当照射C-5的质子 $\delta 4.02$ 时,发现 $\delta 3.77\sim 3.80$ 的强峰发生变化,反过来照射 $\delta 3.77\sim 3.80$ 时, $\delta 4.02$ 的q峰变尖高,故C-4的质子在 $\delta 3.77\sim 3.80$ 处,它们的偶合常数小于2Hz,应是Hee偶合,则C-5和C-4的氢都是e键的。另一方面,照射 $^13\text{C}$ -1上



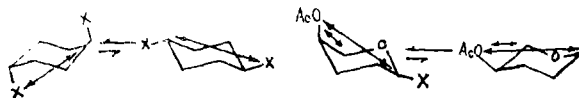
图式 2

的质子 $\delta 4.91$ (d,  $J_{2,2}\text{Hz}$ , 1H),  $\delta 3.77\sim 3.80$ 变尖高,反过来照射 $\delta 3.77\sim 3.80$ ,  $\delta 4.91$ 变尖单峰,由此可知C-2上的质子也在 $\delta 3.77\sim 3.80$ 处,它们的偶合常数为2.2,亦属Hee偶合,都是e键。因为 $\delta 3.77\sim 3.80$ 处含有3个氢,最后一个未指定的氢, C-3上的氢必在此处,它与C-2, C-4的氢重叠在一起,我们的 $^1\text{H}$  NMR技术不能确定其构型。至此,推定I只有两种可能结构,如果C-3上的质子是a键时, I是 $\beta$ -6-脱氧-阿洛糖甙,如C-3上的质子是e键时, I是 $\beta$ -6-脱氧葡萄糖甙。由于没有标准品对照,本文暂未最后鉴定,然而根据 $^{13}\text{C}$  NMR数据比较, I的数据更接近于阿洛糖的。I的比旋光度为 $-78.6$ , 鲨肝醇的分子旋光度为 $+3.9$ , 根据Klyne<sup>[4]</sup>规则算得糖的克分子旋光度为 $-388.9^\circ$ , 这表明I是 $\beta$ -6-脱氧-D-六碳吡喃糖鲨肝醇甙(图式1)。

I的结构提出了一个很有意义的立体化学问题,它在氯仿溶液中呈 $1\text{C}$ 构象(反椅式),在空阻上似乎是不稳定的,这一现象用端基电子效应(anomeric effect)<sup>[5]</sup>可以得到解释。端基效应由两部分组成,一部分是电荷排斥,另一部分是电吸引。图式3 a中两对弧对电子对互相排斥,称之为“兔耳效应”(rabbit-ear effect),在糖的六元环中也有这种效应,当C-1的X处于e键时有1~2对兔耳效应,而处于a键时只有一对或无兔耳效应,如图式3 b, c(涂黑的弧对电子有兔耳效应)。从电荷排斥方面来看, C-1在上的a键比e键的稳定。除了排斥作用外,还存在电荷吸引<sup>[6]</sup>(图式4)。



图式 3



图式 4

图中电负性大的X和带正电荷的碳原子相互吸引, x处于a键的比e键的距离更短, 距离的缩短抵消了空阻效应, 因此从电荷吸引方面考虑也是a键比e键的稳定。端基效应受溶剂效应影响非常大, 因为极性大的溶剂如水或醇会与糖中的极性基团生成氢键, 大大减少了端基效应, 正由于这个原因, 有人把糖的羟基酯化, 增大其酯溶性, 然后在 $\text{CDCl}_3$ 中测定其 $^1\text{H}$  NMR谱, 希望能得到1C构象, 但由于酯化后空阻增大, 其端基效应不足以抵消空阻的影响而没有成功<sup>[7]</sup>。我们发现的I能溶于 $\text{CDCl}_3$ , 且空阻不大, 所以能以1C构象存在, 这一事实为糖的端基效应提供了很好的证明。

## 2 实验部分

**仪器** EDA×9100 165型5D×FTIR红外光谱仪; JEOLFX90QFT核磁共振仪; XL-400Uarian核磁共振仪; ZAB VG-ANAIY有机质谱仪; 国产显微熔点仪; Perkin Elmer 241型旋光仪。

**提取和分离** 丛生短指软珊瑚采自海南陵水县附近海域, 切碎晒干, 用95%乙醇浸泡3次, 每次8天, 浓缩液分层, 下层是盐和橙色水溶液, 上层液体减压蒸去水分, 残余物进行硅胶柱层析, 并在甲醇中重结晶, 得白色小针状晶体I。熔点131~132°(在校正),  $[\alpha]_D^{25} -78.8^\circ$  (C 0.112 EtOH), 稍溶于氯仿和丙酮中, 加热易溶于多种有机溶剂中, 不溶于水。

**水解和鉴定** 约4mg I, 用1ml乙醇溶解, 加入1ml 2N HCl, 水浴回流, 约5小时后出现淡黄色油珠浮于溶液上面, 8小时后停止加热, 减压蒸去溶剂, 得淡色残渣, 把它分配于3ml  $\text{H}_2\text{O}$ 和3ml  $\text{CHCl}_3$ 中, 吸出 $\text{CHCl}_3$ 层, 再用 $\text{CHCl}_3$  2ml萃取水层两次, 合并 $\text{CHCl}_3$ 液, 减压蒸干, 产物用硅胶TLC, 展开剂是80%乙酸乙酯石油醚溶液, 与标准品鲨肝醇对照, 其 $R_f$ 都是0.6。它的 $^1\text{H}$  NMR数据也与标准品一致。

水溶液置于蒸发皿吹干, 加入磷酸2滴, 加热, 用浸过苯胺的稀醋酸溶液的滤纸盖住蒸发皿, 片刻, 滤纸变红。

### 波谱数据

IR( $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}, \text{cm}^{-1}$ ) 3300, 2920, 2860, 1480, 1350, 1170, 1130, 1090, 1040, 995, 975, 813, 780, 720.

MS, m/e(FD) 491, 355, 345, 343, 147, 93, 61, 53, 43, 29: (EI) 472, 441, 386, 373, 355, 345, 343, 327, 313, 297, 283, 269, 253, 241, 222, 207, 189, 159, 147, 129, 117, 111, 103, 93, 85, 75, 57.

$^1\text{H}$ , NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS),  $\delta$ (ppm) 4.91 (d, J2.2Hz, 1H, C-1), 4.02 (q, J7.9Hz, 1H C-5), 3.96(m, J4.4, 5.0, 3.6, 5.9Hz, 1H, C-8), 3.77~3.80 (m, 3H, C-2, C-3, C-4), 3.75(dd, J10.2, 6.0Hz, 1H, C-7), 3.66 $\bar{2}$ (dd, J10.2, 3.9Hz, 1H, C-7) 3.49, (dd, J5.0, 9.0Hz, C-9), 3.47 (t, J6.5Hz, 2H, C-10), 3.45(dd, J3.2, 9.0Hz, 1H, C-9), 1.58 (brs, 4个OH), 1.58(m, 2H, C-11), 1.31(d, J7.9Hz, 3H, C-6), 1.29(s, C-12) 0.88(t, J6.5Hz, 3H, C-13).

$^{13}\text{C}$  NMR和DEPT(DMSO, TMS),  $\delta$ (ppm) 99.1(CH, C-1), 71.5(CH, C-2), 71.5

(CH<sub>2</sub>,C-7), 70.3(CH<sub>2</sub>,C-9), 69.6(CH,C-8), 69.0(CH<sub>2</sub>,C-10), 68.2(CH,C-3和C-4), 65.7(CH,C-5), 30.9(CH<sub>2</sub>,C-11), 28.7(CH<sub>2</sub>,C-12), 25.4(CH<sub>2</sub>,C-12), 21.5(CH<sub>2</sub>,C-12), 16.0(CH<sub>3</sub>,C-6), 13.3(CH<sub>3</sub>,C-13).

水解产物鲨肝醇的 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, NMS), δ (ppm) 0.88, 1.27, 2.18, 3.46, 3.52, 3.68, 3.82.

### 参 考 文 献

- [1] 龙康侯、林永成, 有机化学, 5(1985), 369.  
 [2] Fusetani et al., *Tetrahedron Lett.*, 26(1985), 52, 369.  
 [3] Look, Sally A. et al., *J. Org. Chem.*, 51(1986), 26, 5140.  
 [4] Capon, B. et al., *Adv. Carbohydrate Res.*, 13(1960), 15, 11  
 [5] Lemieux, R. U. et al., *Carbohydrate Res.*, 13(1970), 139.  
 [6] Wood, G. et al., *Can. J. Chem.*, 47(1969), 429.  
 [7] Eliel, E. L., *J. Org. Chem.*, 33(1968), 3754.

## Studies on the Chemical Constituents of the Chinese Soft Corals(18)

Lochmodeside, a New Glycoside from *Sinularia lochmodes* Kolonko

Long Kanghou    Lin Yongcheng    Lian Jian

### Abstract

A new glycoside, isolated from *Sinularia lochmodes* Kolonko collected from the South China Sea, was designated Lochmodeside (I), mp. 131~132°C (uncorr.),  $[\alpha]_D^{25} -78.6$  (c 0.112, EtOH), MW. 490. It is a batyl alcohol 6-deoxy-β-D-hexapyranoside. Its structure was elucidated on the basis of data of MS, IR, NMR and some chemical reactions. The unique conformation of (I) was discussed.

**Keywords** soft coral, batyl alcohol glycoside, chemical constituent