

中国柳珊瑚化学成分的研究 (VI)

Junceella squamata中一个新的多乙酰氧基
含氯二萜Junceellin B龙康侯 林永成 黄伟雄*
(化学系)

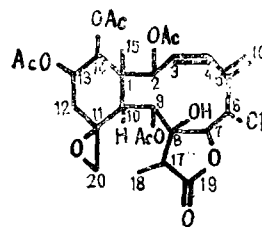
摘 要

从鳞丁心柳珊瑚*Junceella squamata*中分离出一个新的具有Briarein A骨架的含氯二萜,命名为Junceellin B。它带有四个乙酰氧基,两个双键,一个三元环氧基和一个羟基。分子式 $C_{26}H_{35}O_{12}Cl$,熔点 $228-230^{\circ}$,比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -13.48^{\circ}$ 。通过IR, 1H NMR, ^{13}C NMR和 M_s 推导出结构。

关键词 柳珊瑚, 二萜, 化学成分

鳞丁心柳珊瑚*Junceella squamata*采自海南岛陵水县附近海域,体株呈白色鞭状,无分枝,长达两米以上,内含多种结构独特的化合物。前已报道了含氯二萜Junceellin A和Praelolide⁽¹⁾。本文报道另一个新的这类型化合物,命名为Junceellin B(1)。这三个化合物同存在于一种柳珊瑚中,而且都含有四个乙酰氧基,都在C-11和C-20上被取代,这些一致性暗示了它们之间的生源关系。

1是无色长针状晶体,溶于氯仿、丙酮和乙酸乙酯,难溶于石油醚和甲醇。高分辨质谱分子离子峰598.173398,分子式 $C_{26}H_{35}O_{12}Cl$,不饱和度为11。通过x射线能谱,IR谱 1H NMR和双共振技术, ^{13}C NMR和DEPT技术,以及高、低分辨率质谱等数据推导出它的结构。



Junceellin B

本文1986年8月收到

*86届本科毕业生

结 果 与 讨 论

1. 分子中基团的确定

氯原子 分子中的氯原子由质谱和 x 射线能谱确定。其氯碳键伸展振动的红外吸收在 758cm^{-1} ，这是仲碳上氯碳键的吸收，伯碳和叔碳上的氯碳键伸展振动吸收不超过 730cm^{-1} [2]。因此分子中有 >CHCl 存在。

四个乙酰氧基 1 的 $^1\text{HNMR}$ 谱有四个甲基尖单峰， $\delta 2.18(\text{s}, 3\text{H})$ ， $2.11(\text{s}, 3\text{H})$ ， $2.02(\text{s}, 3\text{H})$ ， $1.98(\text{s}, 3\text{H})$ ，通常乙酰氧基的甲基化学位移处于这一范围内。从质谱中可发现连续失去四个乙酸的碎片 $538(\text{M}-60)$ ， $478(\text{M}-2\times 60)$ ， $418(\text{M}-3\times 60)$ ， $358(\text{M}-4\times 60)$ ，这又表明了四个乙酰氧基的存在。IR 谱的 1745 和 1235cm^{-1} 强而宽的吸收进一步证实 1 含有四个乙酰氧基。

一个羟基 IR 谱在 3460cm^{-1} 处有较强的吸收暗示了羟基的存在。这个羟基在 $^1\text{HNMR}$ 谱中的信号是一尖单峰， $\delta 3.08$ ，重水交换时消失，这不但证明了羟基的存在而且还表明这个羟基是连在季碳上的。

两个双键 从 1 的 DEPT $^{13}\text{CNMR}$ 谱可以看出分子中含有两个双键，其一是末端双键， $\delta 141.413$ (季碳) $\delta 116$ ， $168(\text{CH}_2)$ 。另一个是 1,2-二取代双键， $\delta 133.774(\text{CH})$ ， $129.007(\text{CH})$ 。两个双键质子的 $^1\text{HNMR}$ 吸收分别是 $\delta 5.30(\text{brs}, 1\text{H})$ ， $5.13(\text{brs}, 1\text{H})$ ， $\delta 6.85(\text{d}, J_{15,87}\text{Hz}, 1\text{H})$ ， $\delta 6.11(\text{dd}, J_{9,76}, 15.87\text{Hz}, 1\text{H})$ 。

γ -内酯基 1 的 IR 谱有 1795cm^{-1} 的吸收峰，这是 γ -内酯羟基的吸收。在 $^1\text{HNMR}$ 谱中有一个甲基信号， $\delta 1.27(\text{d}, J_{7,08}\text{Hz}, 3\text{H})$ 它是双峰，与 $\delta 2.90(\text{g}, J_{7,08}\text{Hz}, 1\text{H})$ 偶联，这些数据与 Juncellin A 非常接近，可推断含有 α -位带甲基的 γ -内酯。

七个连杂原子的碳 在 $^{13}\text{CNMR}$ 谱中，从 $\delta 60-85$ 的范围内有 7 个信号，DEPT 技术指出， $\delta 82.579$ (季碳)， $80.954(\text{CH})$ ， $75.591(\text{CH})$ ， $73.045(\text{CH})$ ， $72.666(\text{CH})$ ， $67.411(\text{CH})$ ， $63.781(\text{CH})$ 。这些 δ 值表明分子中含有 6 个 >CH-Y ，一个 >C-Y ，这里 $\text{Y}=\text{O}$ 或 Cl 。如上所述存在一个连在季碳上的羟基，故此 $\delta 82.579$ 应是这个季碳。连氯次甲基的碳 δ 比连氧的小，通常在 $\delta 65$ 以下，这样可把 $\delta 63.781$ 归属为 CH-Cl 。又因为 γ -内酯的 γ -碳比普通的酯基连接的碳 δ 要高，所以又可指定 $80.954(\text{CH})$ 为 γ -内酯的 γ -碳。其余 4 个信号则属于乙酰氧基相连的碳。在 $^1\text{HNMR}$ 谱中这 6 个次甲基氢是 $\delta 4.13$ ， 5.08 ， 5.16 ， 5.33 ， 5.32 ， 5.48 。通常氯原子的屏蔽常数比乙酰氧基小， γ -内酯与氯的相近。这样可把 δ 小的两个信号 4.13 和 5.08 归属为 γ -内酯的 γ -氢和连氯次甲基氢。双共振试验证明这两个信号互相偶联，偶合常数为 3.6Hz ，因此它们是互为邻位，又因为都是尖双峰，所以它们所在碳应连在季碳上，即 C-5 和 C-8 应是季碳 (结构 A)。

环氧基团 分子中除了乙酰氧基，羟基和内酯共 11 个氧外，还剩下一个氧，这个氧应以醚键形式存在。因为在 $^{13}\text{CNMR}$ 谱中 $\delta 60-85$ 范围内的信号都已有了归属，所以这对醚键碳的吸收信号只能在 $\delta 60$ 以下，处于这样高场的连氧碳最有可能是三元环氧。IR 谱揭示了环氧的存在，在 825 、 1160 和 1235cm^{-1} 的峰正是环氧基团的三个特征吸收。

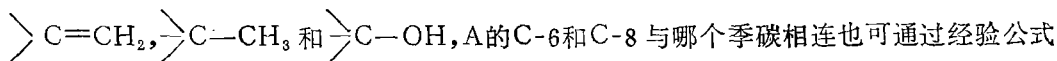
这对环氧碳的 δ 分别是55.38 (季碳), 50.18(CH₂), 从而证明了分子中含有不对称双取代三元环氧基团的存在。

2. 分子结构推导

1 的分子结构可通过¹H NMR双共振技术推导出来。

当照射 1, 2-双取代双键的质子 δ 6.11时, δ 6.85和5.48均由双峰变为单峰, 照射 δ 6.85时, δ 6.11由双二重峰变双峰, δ 5.48的双峰变尖高; 再照射 δ 5.48, δ 6.11变双峰, 6.85变尖高, 由此可见存在结构B。根据 δ 5.48和 δ 6.85都是双峰, B的两端应与季碳相连。在照射 δ 6.85时还发现末端双键的质子 δ 5.30和5.13变尖高, 反过来照射5.30, 6.85明显变尖高, 显然B的一端(C-4)与末端双键相连, δ 6.85质子与末端双键的质子产生远程偶合, 从而得到结构C。根据经验公式 $\delta = 5.23 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}^{(3)}$ 可计算 C-5 的取代情况。假设C-5连CH₂-C和CH-Y两种情况, 计算H_a和H_b的 δ 值。若CH₂-C, 计算值与实验值相差较大, 而若CH-Y(Y=O或Cl), 计算值与实验值都很接近, 故此C-5的一端应连接带负电性基团的碳。

如前述, A的C-6和C-8要求连季碳。DEPT ¹³C NMR 谱指出, 1 只有 3 个季碳:

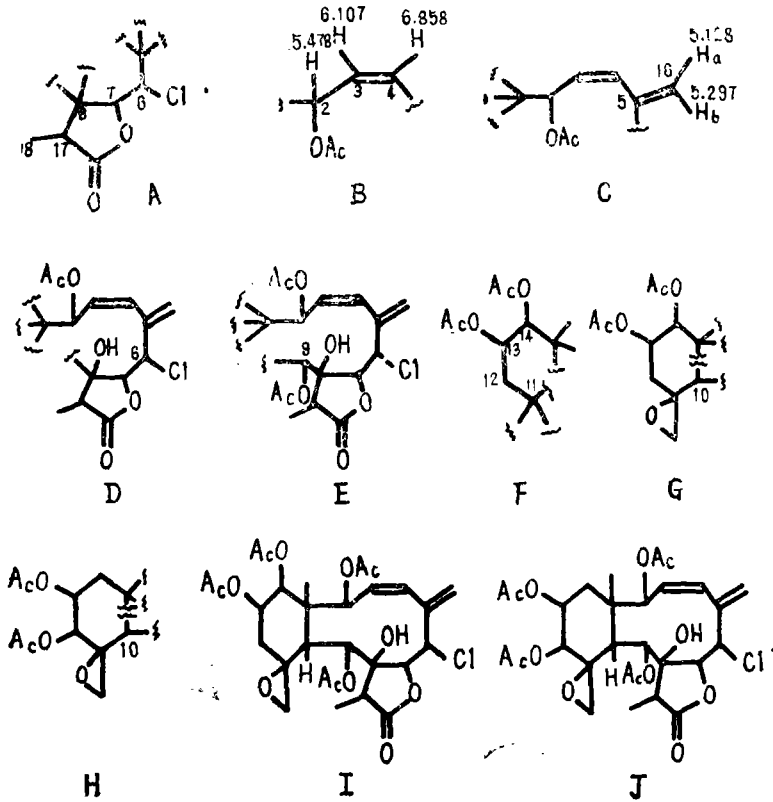


$\delta = 0.933 + Z\sigma_i^{(3)}$ 计算来说明, 对 4 种可能结构分别计算C-6上氢的 δ 值, 结果表明只有结构D的计算值与实验值最接近。这一结构与 Briarin A 是一致的。高分辨质谱提供了一个佐证, 碎片峰163.02002, 其元素组成是C₆H₇O₃Cl与A+1相同。另一个是286.06078, C₁₃H₁₅O₆Cl, 与D相同。还有一个较强的峰358, 刚好是D+CH-OAc, 因在D中C-2上的氢是双峰, 要求连季碳, 故CHOAc不能连在C-2上, 只能连在C-8上, 这样又可得结构E。

分子中还有两个CHOH, CH₃-C<, CH₂, CH和环氧部分没连起来。由不饱和度

知道1含有4个环(包括内酯和环氧), 这些部分必须构成一个环系。¹H NMR显示CH₂两个氢的 δ 1.40(dd; J3.6, 12.6Hz, 1H), 2.42(ddd, J12.6, 12.8, 2.8Hz, 1H), 它们的化学环境不同, 可能处于环上, 偶合常数12.6Hz, 与环己体系一致, 而上述的结构部分能构成环系的刚好只有6个碳, 所以1存在一个环己烷体系。当照射 δ 1.40时除了2.42变成双二重峰外, δ 5.16, (ddd, J12.8, 6.8, 3.6Hz, 1H)也变成双二重峰(dd, J6.8, 12.8Hz), 这说明CH₂与带乙酰氧基的次甲基相连: ⁻¹²CH₂-¹³CH(OAc)-。因为 δ 1.40是双二重峰, 2.42是双双二重峰, 其中一个偶合常数是2.8Hz属于远程偶合, 因此可以判断C-12的另一端应连季碳。另外还有一个尖二重峰 δ 5.33(d, J6.8 Hz, 1H)在照射任何其它峰时都不发生变化, 显然它是C-13的邻位, (结构F), 由于两个氢 δ 靠得很近不能用双共振技术显示它们的偶合情况。现在分子中只余下环氧和连甲基的季碳, 它们只有两种连接方法。详细分析照射环氧质子 δ 2.57和2.68时其它峰的变化, 发现 δ 3.21(s, 1H)的质子单峰变尖高, 这提示两组质子存在远程偶合, 因此丙

种可能结构可伸延多一个CH得结构G和H。此外又发现,当照射结构部分E的C-9上的氢 δ 5.32时,C-10上的氢明显变尖高,它们不可能存在远程偶合,只能直接相连,偶合常数小是双面夹角接近 90° 所致。这样可把E和G或H连接起来得结构I或J。I和J的差别实际上只是乙酰氧基在C-12还是C-14位置上的问题。即C-12是 CH_2 还是C-14是 CH_2 。为了解决这个问题,我们首先决定C-13上OAc的构型。已知C-13上的氢与 CH_2 两个氢偶合常数分别为12.8和3.6Hz,形成Haa和Hae的偶合,由此可推断C-13的氢是直立键,即OAc是平展键。此外,C-13的氢与另一个连乙酰氧基的次甲基上的氢偶合常数是6.8Hz,属Hae偶合,即这个次甲基的氢是平展键,OAc为直立键。对于环己体系的 CH_2 来说,经验规律表明在没有复杂因素的影响下,邻位若引进一个平展取代基(如OH, OAc, SH等)一般使Ha, He均减少0.3ppm,若取代基与某一氢成1,3关系并均为直立,则空间上的接近可使氢的 δ 值增加0.3—0.5之多^[8]。根据这一规律计算1的 CH_2 两个氢 δ 之差,不超过0.3ppm。但是实验值的差却达1ppm之多,这意味着 CH_2 是连在C-11环氧旁边,其中平展氢(δ 1.40)受环氧环的屏蔽移向高场。同时也证明了环氧是处于 β 构型的。结果证明了1是Junceellin B的真实结构。



实 验 部 分

仪器 x射线能谱仪HITAS-520; EDAX9100/65型, 5DXFTIR 红外光谱仪; JEOL FX90QFT核磁共振仪。

ZAB VG-ANAIY有机质谱仪; 美国Perkin Elmer241型旋光仪; 国产显微熔点测定仪。

提取和分离 鳞丁心柳珊瑚采自中国海南岛陵水县附近海域, 水深约20米。切断晒干, 取皮粉碎, 先用乙醇后用氯仿提取, 经硅胶反复柱层析, 用40%乙酸乙酯石油醚洗提, 在氯仿中重结晶得纯的晶体JunceellinB。熔点 228—230° (未校正), $[\alpha]_D^{25} -13.48^\circ$ (c0.8, CHCl₃), 高分辨Ms测得分子量598.173398, 分子式C₂₈H₃₆O₁₂Cl (计算值598.18165, 误差0.0084)。

谱图数据 Ms(EI) 587(M⁺), 600(M+2, 强度1/3M⁺), 563(M-35), 556(M-42), 538(M-60), 521, 504, 496, 479, 461, 435, 418, 401, 376, 358, 351, 323, 311, 275, 287, 286, 285, 267, 243, 209, 193, 175, 163, 149, 133, 121, 109, 105, 95, 79, 69, 57。

¹HNMR(CHCl₃, TMS) δ (ppm) 5.48 (d, J9.76Hz, 1H, c-2), 6.11 (dd, J9.76, 15.87Hz, 1H, c-3), 6.85(d, J15.87Hz, 1H, c-4), 4.13 (d, J6.6Hz, 1H, c-6), 5.08 (d, J3.6 Hz, 1H, c-7), 5.32 (s, 1H, c-9), 3.21 (brs, 1H, c-10), 1.40(dd, J12.6, 3.6Hz, 1H, c-12), 2.42 (ddd, J12.6, 12.8, 2.8Hz, 1H, c-12), 5.16(ddd, J12.8, 3.6, 6.8Hz, 1H, c-13), 5.33 (d, J6.8Hz, 1H, c-14), 1.26 (s, 3H, c-15), 5.30 (brs, 1H, c-16), 5.13 (brs, 1H, c-16), 2.90(q, J7.08Hz, 1H c-17), 1.27 (d, J7.08Hz, 3H, c-18), 2.68(m, 1H, c-20), 2.57(m, 1H, c-20), 2.18(s, 3H, OAc), 2.11 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 1.98(s, 3H, OAc), 3.08 (s, 1H, OH)。

¹³CNMR和DEPT ¹³CNMR (CHCl₃, TMS, 22.45MHz) δ (ppm) 174.789 (季碳, c-19), 170.180(季碳, 4×OAc), 133.774(CH, c-4), 141.413(季碳, c-5), 129.007(CH, c-3), 116.168(CH₂, c-16), 82.579(季碳, c-8), 80.954(CH, c-7), 75.591(CH, c-2), 73.045(CH, c-9), 72.666(CH, c-13) 67.411(CH, c-14), 63.781(CH, c-6), 55.383 (季碳, c-11), 50.508(CH, c-10), 50.183(CH₂, c-20), 48.341(季碳, c-1), 38.646 (CH, c-17), 35.287(CH₂, c-12), 21.309(CH₃, OAc×3), 20.875(CH₃, OAc), 15.028(CH₃, c-15), 7.551 CH₃, c-18)。

表 1 1的¹HNMR双共振实验结果

Tab.1. The Double Resonance Experiments of 1

照射 irr.	信 号 变 化
6.85 (C-4)	6.11dd→d(J9.76Hz), 5.48d→尖, 5.30, 5.13→尖
6.11 (C-3)	6.85d→S, 5.48d→S
5.48 (C-2)	6.85d→尖, 6.11dd→d(J15.87Hz)
5.32 (C-9)	3.21drs→尖
5.30 (C-16)	6.85d→尖

- 5.16 (C-13) 1.40dd→d(J12.6Hz), 2.42ddd→dd(J12.6, 2.8Hz)
 5.08 (C-7) 4.13d→S
 4.13 (C-6) 5.08d→S
 2.57 (C-20) 3.21brs→尖
 2.68
 2.42 (C-12) 1.40dd→d(J.3.6Hz), 5.16→变化
 1.40 (C-12) 2.42ddd→dd(J12.8, 2.8Hz) 5.16ddd→dd(J6.8 12.8Hz)
 2.90 (C-17) 1.27d→S

IR (KBr) 3460cm⁻¹, 3020, 3000. 2940, 1795, 1745, 1635. 1235, 1160, 1048, 1018 .
 990, 955. 910. 825, 760.

参 考 文 献

- 〔1〕 林永成、龙康侯, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 2, 46.
 〔2〕 L.J.Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* Chapman and Hall London 3Ed; 1975, 368.
 〔3〕 梁晓天, 核磁共振-高分辨氢谱的解释和应用, 科学出版社, 1976, 195, 194, 234.

Studies on the Chemical Constituents of the Chinese *Gorgonia* Ⅴ

—Junceellin B, a New Chlorine-containing Diterpenoid
 from *Junceella Squamata*

Long Kanghou Lin Yongcheng Huang Weixiong

Abstract

A new chlorine-containing diterpenoid, designated as Juceellin B, was isolated from *Junceella squamata* collected from the South China Sea. Its molecular formula is C₂₈H₃₅O₁₂Cl, mp. 228-230°C(uncorr.), [α]_D²⁵-13.48°(c 0.85, CHCl₃). It has a skeleton as Briarein A and bears four acetoxy groups, two double bonds, a γ-lactone ring, one epoxy group and one hydroxy group. Its structure was elucidated by Ms, ¹HNMR, ¹³CNMR and IR spectra.

Keywords gorgonia, diterpenoid, chemical constituent