

中国软珊瑚化学成分的研究(十三)

——从复瓦葡球*Capnella imbricata*软珊瑚分离出 一种新三环倍半萜烯化合物

李瑞声 赵洁微* 龙康侯

(中山大学化学系)

方振生 张明毅

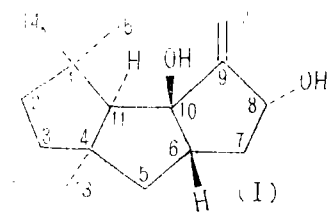
(中国科学院南海海洋研究所)

摘 要

从中国西沙群岛附近海域采集的复瓦葡球*Capnella imbricata*软珊瑚分离出一种新三环倍半萜烯化合物 Δ^9 (¹²)—Capnellene—8 α ,10 β —diol(I),根据它的红外、质谱,¹H NMR和¹³C NMR等波谱数据,确定了它的结构。

从海洋生物如海藻、海绵和腔肠动物等分离出某些新颖结构的甾醇、萜类等有机化合物,其中不少具有显著的生理活性。从珊瑚中分离出的有机物中,有些对珊瑚本身具有自卫性能、可防卫毛蚶和原生物的寄生^(1,2)。

本文报导从中国南海西沙群岛采集的复瓦葡球*Capnella imbricata*软珊瑚中分离出一种新的三环倍半萜烯化合物—— Δ^9 (¹²)—Capnellene—8 α ,10 β —diol(I)。这种构型的化合物尚未见报导。



Δ^9 (¹²)—Capnellene—8 α ,10 β —diol

化合物(I)为六边形片状透明结晶,熔点为114—114.5°C(乙酸乙酯)[α]_D¹⁸—39.6。元素分析及高分辨质谱表明分子量为236.1780,分子式C₁₆H₂₄O₂,¹³C NMR谱为15条线、故无对称性,不饱和度为4。

下面分别证明各种基团的存在及其结构的推导。

本文1984年11月收到

• 化学系毕业生

¹H NMR、¹³C NMR、MS及元素分析为加拿大ALBERTA大学化学系测定

1. 环外末端双键

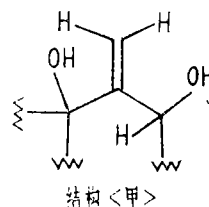
IR(KBr)有3030、1675、910 cm^{-1} , 以及 ^{13}C NMR有两个 SP^2 杂化碳, 即162.2492 ppm(C=)和109.5052ppm($\text{CH}_2=$), ^1H NMR中有 $\delta 5.30$ 、 $\delta 5.32(\text{dd}, J=2.0, 2.0 \text{ Hz}$ 各1 H), 说明(I)有一个环外末端双键的存在。

2. 三个甲基

^1H NMR有 $\delta 1.09, 1.16, 1.30(\text{s}, \text{各}3\text{H})$; ^{13}C NMR 有三条线分别为 $\delta 24.0807(\text{q})\text{ppm}$, $\delta 31.3998(\text{q})\text{ppm}$, $\delta 32.7099(\text{q})\text{ppm}$. 这三条线的偏共振显示为四重峰, 表明分别为甲基峰。同时, IR(KBr)1386, 1380 cm^{-1} 处有明显的吸收, 判断为胞二甲基峰, 因此, (I)分子中三个甲基中有二个甲基是共连于一个碳上, 而且这个碳很可能是四级碳。

3. 烯丙醇基的存在

IR(KBr)3410 cm^{-1} 为羟基吸收峰; ^{13}C NMR中找到二个含氧碳, 分别为 $\delta 90.1323(\text{s})$ 、 $\delta 73.5079(\text{d})$, 前者为烯丙醇基中带羟基的四级碳, 后者为烯丙醇基中带羟基的三级碳; 从 ^1H NMR中也发现有烯丙醇基带羟基碳上的质子化学位移 $\delta 4.80(\text{m}, 1\text{H})$ 。上面数据表明化合物(I)中含有一个烯丙三级醇基和一个烯丙二级醇基的存在。由(1.)的分析, 化合物(I)中只含一个环外末端双键, 所以这两个羟基与这个环外末端双键共形成两个烯丙醇基存在于分子中。如结构(甲)所示。



4. 化合物(I)的结构推导

^{13}C NMR有15条线, ^{13}C NMR偏共振结果可知有三个甲基(CH_3-) $\delta 24.0807(\text{q})$ 、 $\delta 31.3998(\text{q})$ 、 $\delta 32.7099(\text{q})$; 五个亚甲基($-\text{CH}_2-$) $\delta 41.9760(\text{t})$ 、 $\delta 43.1762(\text{t})$ 、 $\delta 46.2256(\text{t})$ 、 $\delta 37.8835(\text{t})$ 、 $\delta 109.5052(\text{t})$, 其中包括一个环外末端双键的亚甲基 $\delta 109.5052(\text{t})$; 三个次甲基($\equiv\text{C}$), $\delta 49.6138(\text{d})$ 、 $\delta 73.5079(\text{d})$ 、 $\delta 65.6755(\text{d})$, 其中包括一个烯丙二级醇基带羟基的碳 $\delta 73.5079(\text{d})$; 四个四级碳 $\delta 43.9392(\text{s})$ 、 $\delta 49.9410(\text{s})$ 、 $\delta 162.2492(\text{s})$ 、 $\delta 90.1323(\text{s})$, 其中有两个是烯丙三级醇基中带羟基碳 $\delta 90.1323(\text{s})$ 和环外末端双键中环上的碳。上面数据可知分子中含有二个含氧碳, 其中一个为烯丙三级醇基碳 $\delta 90.1323(\text{s})$ 、另一个为烯丙二级醇基碳 $\delta 73.5079$ 。

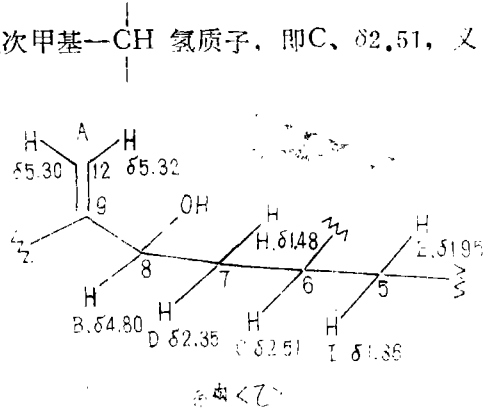
化合物(I)的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 不饱和度为4, 除去一个环外末端双键之外, 还应有三个不饱和键或环存在, 但该分子共有15个碳, 只有一个双键, 除三个叔甲基和一个环外亚甲基的碳外, 则剩余的九个碳应以三个环形式存在, 同时从 ^{13}C NMR 偏共振谱中四级碳有4个, 故这个包括九碳的三环结构很可能是三个五元环。

利用高分辨的 ^1H NMR双共振推导化合物(I)的结构是有效和方便的。先得知环外亚甲基C—12上的两个氢质子A的化学位移 $\delta 5.32(\text{d}, J=2.0\text{Hz}, 1\text{H})$ 、 $\delta 5.30(\text{d},$

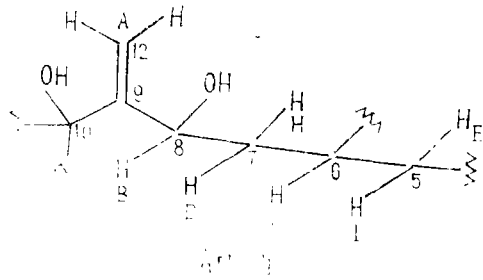
$J = 2\text{Hz} \cdot 1\text{H}$)。当照射这两组峰A时,烯丙醇基上带羟基的甲川质子B、 $\delta 4.80(\text{m}, 1\text{H})$ 变为dd峰;照射B、 $\delta 4.80$ 时A的dd峰变成d峰,同时C—7上的D、 $\delta 2.35(\text{ddd}, 1\text{H})$ 和H、 $\delta 1.48(\text{ddd}, 1\text{H})$ 均变成dd峰,可见C—8 B、 $\delta 4.80$ 除和环外亚甲基两个氢质子有远程偶合外,其邻位C—7上还有两个氢质子与之偶合,其中一个为D、 $\delta 2.35$,另一个为H、 $\delta 1.48$ 。

当照射D、 $\delta 2.35$ 时,除B、 $\delta 4.80$ 由m峰变为ddd峰外,C—6上的氢质子C、 $\delta 2.51$ 由m峰变为ddd峰,峰形收缩变高。如照射H、 $\delta 1.48$ 时,C、 $\delta 2.51$ 也有同样变化。由此可知C—7上的亚甲基— CH_2 —相邻有C—6上次甲基— CH —氢质子,即C、 $\delta 2.51$,又以

C、 $\delta 2.51$ 是m峰,可见C—6除了相邻C—7亚甲基— CH_2 —外,旁边还有C—5的另一个亚甲基,其氢质子为E、 $\delta 1.95$ 和I、 $\delta 1.36$,因为照射C、 $\delta 2.51$ 时,除了C—7上的D、 $\delta 2.35$ 和H、 $\delta 1.48$ 均由ddd峰变dd峰外,E、 $\delta 1.95$ 、I、 $\delta 1.36$ 也都由dd峰变为d峰,如结构(乙)。

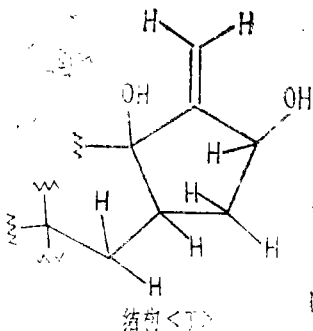


综合分析一下碎片结构(乙),上面谈到本分子中只含一个双键,这个双键与二个羟基共同形成二个烯丙醇基(见结构甲),那末,分子中应有(丙)的结构碎片。



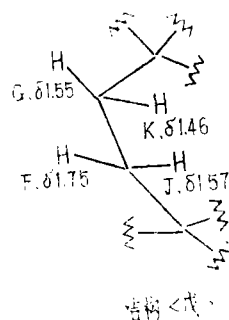
C—6上的C、 $\delta 2.51$ 是m峰,可能有4个质子与之偶合,已知一个是C—7上的D、 $\delta 2.35$,一个是H、 $\delta 1.48$,所以C—6另旁应有二个氢质子,双共振实验也发现了这两个质子,即C—5亚甲基的二个质子E、 $\delta 1.95$ 和I、 $\delta 1.36$,因此,C—6只带有一个氢质子,其本身是一个三级碳。

从(3.)分析烯醇基时,两个共用一个环外末端双键的烯丙醇基中,其两个带羟基的碳中,一个为三级碳,即C—8,另一个为四级碳,即C—10,从结构(丙)分析,三级碳C—6应与四级碳C—10相连较为合理,这样就形成一个带环外双键和二烯丙醇基的五元环,如结构(丁)。



现在推导另一碎片,从化合物(I)的 ^1H NMR谱中,除上述A、B、C、D、E、H、I、氢质子峰外,还发现有四个质子峰,即G、 $\delta 1.55$, F、 $\delta 1.75$, K、 $\delta 1.46$ 和J、 $\delta 1.57$ 。它们都是m

峰,分别照射其中之一,其他三个峰均有变化,由m峰变ddd峰,说明这四个峰是两个相邻的亚甲基上的四个氢质子峰,除了这四个氢子互相偶合之外,找不出其他有偶合的氢质子,即C—2亚甲基和C—3亚甲基相连之外,他们另一旁分别所连的都是四级碳,如结构(戊)。



从 ^{13}C NMR偏共振谱中(表4)得知此化合物有15个碳,其中三个甲基碳(CH_3-)、五个二级碳($-\text{CH}_2-$),其中一个环外亚甲基,三个三级碳($\equiv\text{C}$),其中一个为带羟基甲川基,还有四个四级碳。从结构(丁)和(戊)已找足了15个碳,可确定的有五个二级碳(其中一个为环外亚甲基碳, $=\text{CH}_2$),二个三级碳(其中一个为带羟基甲川基 $\text{HC}\equiv$),以及二个四级碳,共九个碳。现在还有三个叔甲基碳的定位和一个三级碳、二个四级碳共六个碳未定位。

^1H NMR谱中有一个单峰(s)的氢质子未被利用,这个氢质子必然是连于这个未定位的三级碳上的氢,即与这个三级碳相邻的碳均为四级碳。这个三级碳也只能连于C—10旁边,且其两旁也应为四级碳。因此,化合物(I)只能有如下结构。因此确立这种海洋天然产物的结构为(I)是合理的。

化合物(I)的构型为X—光衍射分析所确定(另文发表)。

C. Djerassi和Y. M. Sheikh等从印尼Leti岛采集的软珊瑚 *Capnella imbricata* 分离得到 $\Delta^9(12)-\text{Capnellene}-8\beta, 10\alpha\text{-diol}^{(2)}$ 。

已见报导,三个五元环倍半萜烯类化合物具有抗菌、抗肿瘤活性 $^{(3)}$ 。化合物(I)的生理活性研究正在进行。

实 验

熔点(显微法)未经校正。柱层折硅胶60—140目,薄层硅胶G200目,120 $^\circ\text{C}$ 烘干小时,红外光谱用5DX红外光谱仪。 ^1H NMR谱、 ^{13}C NMR用Bruker—WH400和FT—80A核磁共振仪。MS用MAT711A及 MS_{60} 型超高分辨质谱仪。熔点测定用PHMK显微熔点测定仪。

所用软珊瑚为1983年5月从南中国海西沙群岛附近采集的。称取晒干样品一公斤,切碎,用丙酮冷浸提,去溶剂得红棕色稠状物15克,经硅胶柱层折,用不同比例石油醚(60—90 $^\circ\text{C}$)和丙酮混合液冲洗,在10—15%丙酮的石油醚溶液部分收集得到化合物(I)1.5克,为干珊瑚的0.15%。另外,在不同比例溶剂部分得到其他七种结晶,其中部分结晶已鉴定,待整理。

化合物(I)用乙酸乙酯多次重结晶,得六角形片状透明结晶,熔点114~114.5 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{18} - 39.6$ ($C = 0.26$), R_f 值0.65 (20%乙酸乙酯的苯溶剂展开)。

其红外光谱、核磁共振谱、质谱及元素分析结果列表于下:

表1 IR 数据:

IR(KBr) (cm ⁻¹)
3410、3030、2940、2870、 1675、1460、1400、1386、 1380、1310、1050、990、 910、805、740、670

表2 ¹H NMR 数据

编号	δ (ppm)	J(Hz)	编号	δ (ppm)	J(Hz)
A	δ 5.32	(d J=2.0 1H)	H	δ 1.48	(ddd J=15.2, 9.0, 4.8 1H)
	δ 5.30	(d J=2.0 1H)			
B	δ 4.80	(m 1H)	I	δ 1.36	(dd J=7.4, 6.0 1H)
C	δ 2.51	(m 1H)	J	δ 1.57	(m 1H)
D	δ 2.35	(ddd J=10.0, 6.0, 2.6 1H)	K	δ 1.46	(m 1H)
				δ 1.88	(s 1H)
E	δ 1.95	(dd J=9.0, 4.5 1H)		δ 1.35	(s 3H)
F	δ 1.75	(m 1H)		δ 1.26	(s 3H)
G	δ 1.55	(m 1H)		δ 1.09	(s 3H)

表3 ¹³C NMR数据(ppm)

碳号	信号	碳号	信号	碳号	信号
1	43.9392(s)	6	49.6138(d)	11	65.6935(d)
2	43.1762(t)	7	37.8835(t)	12	109.5052(t)
3	41.9760(t)	8	73.5079(d)	13	32.7099(q)
4	49.9410(s)	9	162.2492(s)	14	31.3998(q)
5	46.2256(t)	10	90.1323(s)	15	24.0807(q)

表4 MS 数据 m/e(%)

236.1780	(0.87)	221.1546	(12.39)	203.1437	(15.22)
200.1568	(4.18)	218.1688	(12.49)	185.1327	(2.95)
131.0860	(5.33)	143.0863	(1.17)	131.0860	(5.33)
129.0701	(1.73)	128.0617	(1.03)	126.0688	(39.12)
123.1170	(16.41)	121.1015	(4.02)	112.0512	(97.62)
111.0429	(26.36)	109.0999	(100.00)	108.0564	(33.31)
107.0479	(3.37)	97.0648	(12.87)	96.0575	(10.71)
95.0862	(15.85)	91.0550	(12.18)	81.0736	(11.70)
79.0583	(13.19)	77.0426	(10.70)	69.0710	(32.65)
67.0550	(16.13)	55.0441	(24.82)	53.0249	(10.82)
43.0122	(11.55)	41.0371	(28.66)		

表5 元素分析数据

	I	II	平均值
取样量	27.2微克	17.09微克	
C(%)	77.27	75.61	75.44
H(%)	10.16	10.19	10.75
取样量	17.88微克	20.68微克	
O(%)	13.75	13.29	13.52

计算结果含氧:碳:氢=1:7.47:11.9

推出分子式 $C_{15}H_{24}O_2$

参 考 文 献

- [1] J.E.Burks et al., *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 1977, 704.
 [2] Y.M. Sheikh, C.Djerassi, et al., *Tetradron*, 32 1976, 1171-78.
 [3] T. Takeuchi, et al., *J. Antibiotics*, 22 1969, 215.
 T. takeuchi, et al., *J. Antibiotics*, 24 1971, 631.
 T. Takeuchi, et al., *Tetrahedron Letters*, 1971, 1955.

Studies on Chemical Constituents of the Chinese Soft Corals

—Isolation and Identification of a New Sesquiterpene Compound from
Capnella Imbricata—

Li Ruisheng Long Kanghou Fang Zhengsheng Zhang Mingyi

Abstract

A new marine sesquiterpene, delta superscript $\Delta^9(12)$ -capnellene-8 α , 10 β -diol, was isolated from a chinese soft coral. Its structure has been assigned by IR, NMR, MS spectra, and X-ray diffraction.