

中国软珊瑚化学成分的研究(八)*

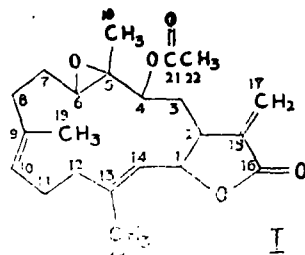
苏镜娱 简志刚 龙康侯**

(化学系)

摘要

从豆荚软珊瑚(*Lobophytum* s.p.)中分离得一种十四元环二萜内酯, L402, $C_{22}H_{30}O_5$ 。根据L402及其氢化产物的各种波谱数据测定其化学结构, 并推测它是L403^[1]的生源前身。

前文^[1]报道从豆荚软珊瑚(*Lobophytum* s.p.)中分离得一种十四元环二萜内酯, L402, 高分辨质谱确定其分子量374.2089, $C_{22}H_{30}O_5$, 理论值374.2093, 熔点185—8°C, $[\alpha]_D^{20} + 62$ (c, 0.49, $CHCl_3$)。不饱和度为8。¹³C NMR及¹H NMR谱显示其分子中有两个羰基碳[171ppm s(内酯), 169.9ppm, s(乙酸酯)], 两个环氧基碳(61 s, 60d, ppm), 和六个烯键碳(119d, 120dd, 125.6d, 134s, 138s, 143s, ppm, 因此除内酯环和环氧环外, 分子中应有一个碳环, 推测其结构如I式所示。



一、 α, β -不饱和 γ -内酯结构片段

L402的红外光谱: 1760, 1670 cm^{-1} , 为共轭 γ -内酯的特征; 紫外吸收 λ_{max} : 220nm(ϵ 7700)证明共轭酯的存在。质磁共振谱: δ 6.27 (1H, d, J 3.4, 17-H_a), δ 5.52 (1H, d, J 3.4, 17-H_b) 为环外亚甲基上的两个烯质子信号。¹³C NMR: δ 143.7 (s, 5-C=), δ 171 (s, 16-C=O), 足以证明存在这种结构片段。氘去偶实验中, 照射 δ 2.99的对称多重峰时, 发现它与环外亚甲基有远程偶合, δ 6.27 和 δ 5.52的质子信号由d峰变为尖的单峰, 因此 δ 2.99的质子是环外亚甲基旁的2号碳原子上。此外, δ 1.84 (1H, m) 和 1.42 (1H, m) 的两个质子也有去偶变化, 可以推定它的旁边应有一个亚甲基(C-3)。同时 δ 5.42的信号由dd峰(J 10.5, 8.5)变为d峰(J10.5), 因此 δ 5.42是内酯甲川基的质子的信号。

● 收稿日期: 1981年8月31日

● ● 400MHz NMR谱, ¹³C NMR谱, MS承加拿大 Alberta大学化学系Dr. T. Nakashima, Mr. A. Budd和Dr. A. Hogg代做, 谨此致谢。

表1 L402的¹H NMR和¹³C NMR谱各峰的归属

碳原子	¹ H NMR	¹³ C NMR	碳原子	¹ H NMR	¹³ C NMR
1	5.42dd J10.5, 8.5	77.2d	11	2.3m	27.2t
2	2.99m	38.4d	12 ^a	2.18, 2.16m	39.9, (36.8)t
3 ^a	1.84, 1.42m	24.6, (23.6)t	13	—	138s
4	4.98dd J12, 1.5	71.0d	14	4.94d(J10.5)	125.6d
5	—	61.0s	15	—	143s
6	2.79dd J9.8, 2.5	60.0d	16	—	171s
7 ^a	1.97, 1.52m	24.6, (23.6)t	17	6.27, 5.52d J 3.4	120dd
8 ^a	2.16, 2.18m	39.9, (36.8)t	18	1.16s	15.5q
9	—	134s	19 ^a	1.6, (1.88)s	15.3q
10	4.95	119d	20 ^a	1.88, (1.6)s	15.3q
			21	—	169.9s
			22	2.2s	20q

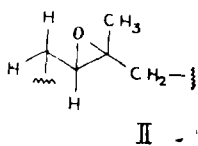
^a 这几个碳或氢的归属难以作肯定的划分。

二、乙酰氧基的结构片段

L402 红外光谱: 1735cm⁻¹; 质谱: m/e 314.1878 (M⁺ - CH₃COOH); ¹³C NMR, 169.9ppm(s)证明乙酰氧基的存在。¹H NMR 中的δ4.98的 dd 峰是连接氧的甲川基的质子⁽²⁾。当照射此质子时, 可看到δ1.84, 1.42的信号有去偶变化, 这表明乙酰氧基应位于C-3旁边C-4上。

三、环氧基的结构片段

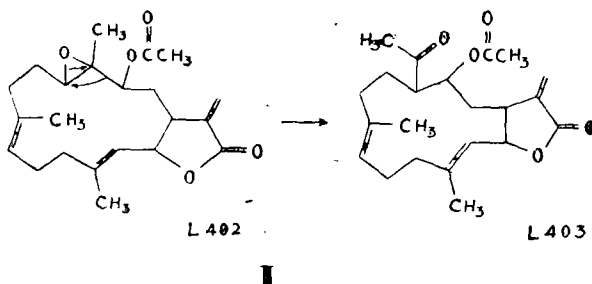
L402分子含五个氧原子, 两个属于内酯基, 两个属于乙酰氧基, 还剩一个氧。由于红外光谱中没有除1760cm⁻¹(内酯), 1735cm⁻¹(乙酸酯)以外的任何高于1700cm⁻¹的吸收峰, 也没有羟基峰, 所以第五个氧应以醚键的形式存在。从1250(8μ), 895(11μ)和820(12μ)cm⁻¹所指示环氧的结构特征可获得证明。其次, ¹³C NMR谱 δ61(s, C-5), δ60(d, C-6)表明存在着三取代的环氧结构。¹H NMR谱中δ2.79(dd, J 9.8, 2.3)说明三取代环氧结构的邻位上必有两个质子与之偶合。氢去偶实验发现这两个质子分别为δ1.97(1H, m), 1.52(1H, m)。照射δ2.79时, 可发现δ1.97和δ1.52有明显的去偶变化。进一步, ¹H NMR中的δ1.16(3H, s)应属于环氧碳(C-5)上的甲基。此甲基的¹³C NMR的化学位移值较低(15.5ppm), 推测此环氧有反式构型⁽³⁾。所以L402分子中应存在如II式所示的环氧基的结构片段。



四、碳碳双键及其位置的确定

L402 ¹³C NMR谱有六个峰(119d, 120dd, 125.6d, 134s, 138s, 143s ppm)^[4], 说明分子中有组成三个烯键的六个sp²碳。但催化氢化时, 吸收了四摩尔氢, 生成一个八氢衍生物, C₂₂H₃₈O₈, MS, m/e 382 (M⁺) 其¹H NMR谱与L402的比较, δ6.27及5.52dd峰消失, 氢化前δ4.94~4.98有三个氢, 氢化后只剩下一个。红外光谱原有的1695, 965cm⁻¹反式双键的特征亦消失, 而增加了3300—2500cm⁻¹的宽峰。¹H NMR出现δ8.20(1H, s)单峰, 重水交换后消失, 可见该八氢化物是个羧酸。推测是在氢化过程中γ-内酯发生氢解开环所致。所以除了环外双键, 分子的大环上还应有两个三取代的碳碳双键。它们的排布是根据氢去偶的结果和臭氧化而确定的。当照射内酯甲基的质子δ5.42时, 除δ2.79的多重峰去偶外, δ4.94的烯质子d峰也简化为单峰。同样, 照射δ4.94则δ5.42dd峰亦简化为d峰(J 8.5)。这表明内酯氧的甲川基与这个烯质子偶合。L402微量臭氧化产生一克分子乙酰丙醛(CH₃COCH₂CH₂CHO)。因为它不可能由内酯环上的末端双键产生, 所以可确定环上两个双键的位置如I式所示。¹³C NMR谱中属于烯甲基的甲基化学位移值较低(15.3ppm), 所以这两个双键均具有反式构型^[3]。

根据上述各种波谱资料, 结合萜类的生源合成规则, 确定L402具有I式的结构。同时我们推测L402可能是L403^[1]的生源前身。



本工作完成后, 从近期文献[*Chem. Pharm. Bull.*, **28** (1980), **7**, 2035—38.]见到Yamada等人也分离得这种成分。

实验部分

文中熔点未经校正。IR谱用Unicam SP1100红外光谱仪, UV谱用Unicam SP1800紫外光谱仪, ¹H NMR谱用Bruker—WH—400核磁共振仪, ¹³C NMR谱用Bruker HFX—90仪, MS谱用MS50超高分辨质谱仪测定。

L402

L402为粗针状结晶(乙醇), 熔点185—8°C。IR, ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 1760, 1735, 1670。UV, λ_{max} 220nm (ε 7700)。MS, m/e (%): 374.2089 (11.25, M⁺), 315.1954 (15.73, M⁺ - CH₃COOH), 299.1647 (4.19), 246.1254 (14.45),

203.1072 (21.59). ^1H NMR及 ^{13}C NMR谱见表 I.

L402的催化氢化

L402 (100毫克)用Adams催化剂 (23.7毫克)于乙醇 (20毫升)中在室温常压下氢化5小时,吸收氢气24毫升 (标准状况). 过滤,在真空下挥去溶剂,通过硅胶柱层析提纯 (硅胶15克,60—100目),得一油状物,为八氢化物,MS, m/e 382 (M^+), 337 ($\text{M}^+ - \text{COOH}$); IR, ν_{max} (nujol) (cm^{-1}): 3300—2500, 1740, 1710; ^1H NMR: δ 8.2 (1H, s) 5.01 (1H, m), 2.89 (1H, m), 2.65 (1H, m), 2.08 (3H, s) 重水交换后 ^1H NMR谱中的 δ 8.2的单峰消失.

L402微量臭氧化

L402 (18.7毫克, 0.05毫摩尔)溶于乙酸乙酯 (10毫升)中. 取1毫升溶液于冰盐浴中进行臭氧化. 通臭氧直至淀粉— I_2 指示液出现蓝色. 用氮气逐去多余的臭氧. 加入三苯基膦, 塞紧, 放置15分钟. 用GC检测臭氧化产物. 柱直径2 mm, 长2 m. 填充物为5%聚乙二醇二万涂于101白色担体. 柱温170 $^\circ\text{C}$, 检测温度208 $^\circ\text{C}$, 气化温度270 $^\circ\text{C}$, 载气 (N_2) 流速每分钟40毫升. 臭氧化产物的保留时间为2分25秒, 与角鲨烯 (5.3毫克, 0.0125毫摩尔)在同样条件下的臭氧化产物的保留时间一致, 两者峰面积比为1:1.

参 考 文 献

- [1] 龙康侯、苏镜娉、简志刚, 中山大学学报, (1981), 2, 8—13.
 [2] Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler, and Terence C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, New York, (1974).
 [3] B.N. Ravi and D. John Faulkner, *J. Org. Chem.*, 43 (1978), 11, 2127—31.
 [4] L. F. Johnson, W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR spectra*, John Wiley, New York, (1972).

Studies on the Chinese Soft Corals (VIII)

Su Jingyu Jian Zhigang Long Kanghou

Abstract

The structure of compound L402, a cembranoid diterpene isolated from a species of soft coral (*Lobophytum* s.p.), was elucidated from spectral data and chemical reactions. The stereochemistry about the epoxide and the double bonds in compound L402 is discussed with the help of the ^{13}C NMR spectrum.