

中国柳珊瑚化学成分的研究(I)

巫忠德 姚仲年 龙康侯

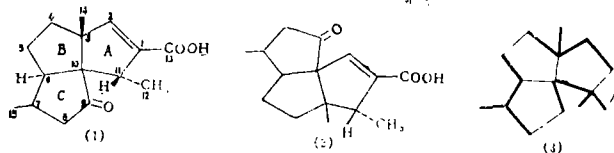
(化学系)

在中国南海珊瑚化学成分的研究中,我们从一种南海柳珊瑚(种、属未定)分离到一种呈立方晶形化合物,熔点 $200-202^{\circ}\text{C}$,分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$,含量为柳珊瑚全株干重的 0.11% 。根据光谱数据、化学转变和萜类化合物的生源理论,确定了这种海洋天然产物的结构。

光谱数据表明,这种天然产物存在一个三取代双键(IR: 1650cm^{-1} ; ^1H NMR: 6.35ppm , 1H ; ^{13}C NMR: 152.23ppm , d , 136.77ppm , s),一个羰基(IR: 1735cm^{-1} ; ^{13}C NMR: 217ppm)和一个羧基(IR: $3400-2400\text{cm}^{-1}$, 1690cm^{-1} ; ^{13}C NMR: 169.77ppm)。此外,没有其它官能团存在。这种天然产物的 ^1H NMR清晰地显示了三个甲基的信号,其化学位移分别为 $1.20\text{ppm}(d)$, $1.15\text{ppm}(s)$ 和 $0.73\text{ppm}(d)$,指出了分子中存在两个二级碳原子上的甲基和一个三级碳原子上的甲基。 ^{13}C NMR中,化学位移为 23 , 19 和 17ppm 的三个四重峰也充分证实了三个甲基的存在。

从不饱和度的概念可知,这种天然产物必是三环的,由于三个甲基和一个羧基不可能是碳环的组成部分,因此,构成三环体系的碳原子只有十一个。 ^{13}C NMR高场范围的两个单峰,其中一个为带甲基的叔碳原子的信号,另一个单峰的出现,暗示着三环体系必通过桥合的方式形成了另一个叔碳原子。

在光谱分析和生源理论的基础上,提出了这种天然产物的结构,如(1)式所示。



(1)式中A环的部分结构可通过 ^1H NMR的去偶联方法而得到证实。当照射化学位移为 2.92ppm 处的四重峰时, C_{12} -甲基的双峰即变为单峰, 6.35ppm 处的双峰也变为单峰,这一实验事实说明 $\text{C}_{11}-\text{H}$ 与 C_{12} -甲基相邻,因而发生偶合。同时, $\text{C}_{11}-\text{H}$ 是丙烯型的,此外, $\text{C}_{11}-\text{H}$ 的邻位没有其它质子存在。当照射烯质子时,除丙烯型质子的信号稍加尖外,其余的信号没有发生变化,这说明烯质子的邻位没有质子存在。能够符

● 光谱数据测定由广东省测试所协助完成。

合这些光谱数据的还有如(2)式所示的结构,但是,这种排列方式不符合萜类化合物的生源异戊二烯规则,因此,排除了这种结构的可能性。

^{13}C NMR偏共振谱的二级效应常使共振信号复杂化,造成图谱解释的困难,但在本研究中,二级效应却为B环部分结构的指定提供了有力的证据,由于 C_4 、 C_6 两个亚甲基构成了AA'BB'体系,故使 C_4 、 C_6 的信号分裂异常^[1]。

C环上羰基的存在为化学转变所证实,当将化合物(1)用 LiBH_4 还原时,还原产物的 ^1H NMR增加了4.6ppm(1H, OH)和4.2ppm(1H, $>\text{CH}-$)两个信号,也为 ^{13}C NMR 217ppm这一信号的出现所证实。羰基的位置则是通过重氢交换生成8,8'-二氘衍生物的 ^{13}C NMR确定的。羰基 α -位氢具有微弱的酸性,当在砷催化下,能与重氢发生交换,生成 α, α' -氘代产物,这种氘代产物的 ^{13}C NMR,由于重氢的偶合作用,能使氘代碳原子的 ^{13}C NMR信号强度显著减弱以至完全消失^[1]。在本研究中,当比较化合物(1)及其氘代产物的 ^{13}C NMR时,发现在氘代产物的 ^{13}C NMR中,化学位移为49ppm的信号完全消失了,其余的信号则没有发生变化,这指出只有羰基一侧的氢发生了氘代,因此,羰基只能在 C_8 上。若羰基在 C_9 上,则两侧的氢都可氘代,这显然与实验事实不符。

C_{16} -甲基的位置是根据生源异戊二烯规则指定的。

环A、B、C的相对立体化学是根据 ^1H NMR的溶剂效应推断出来的,在羰基化合物中,羰基邻近的基团的化学位移随溶剂的变化已总结出一系列的规律性,由于 C_{12} -甲基的溶剂效应 $\Delta(\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{C}_6\text{D}_6}) = -0.1$,这指出羰基偶极对 C_{12} -甲基的影响极微,因此,环A、B、C及 C_{11} 的相对立体化学如(1)式所示,否则将出现显著的溶剂效应^[2]。

化合物(1)的生源合成,是甲基重排的结果, C_{11} 原来可能存在胞二甲基,如(3)所示(实线表示异戊二烯单位),由于一个甲基发生移位,便形成了(1)的骨架。这种解释已在结构有关的倍半萜化合物中,得到实验事实的支持^[3]。

这类具有三环十一烷骨架的天然产物是十分罕见的。1977年,Zalkow和Bohlmann各自发现了具有这种独特骨架的倍半萜^[4,5]。化合物(1)这种具有独特结构的倍半萜羧酸,文献未见报道,是海洋天然产物中第一个具有三环十一烷(Cyclopentapentane)骨架的例子。

实验部分

一、化合物(1)的提取分离

将晒干柳珊瑚切碎,用2倍重量的甲醇回流提取八小时,倒出提取液,重复操作一次,将两批提取液合并浓缩,所得浓缩物先经硅胶分配层析,不同比例的石油醚-乙酸乙酯为流动相,乙酸乙酯洗脱部分为化合物(1)的粗品。再将粗产物经硅胶吸附层析,不同比例的己烷-苯-乙酸乙酯为洗脱剂,苯-5%乙酸乙酯洗脱部分得到化合物(1),熔点200—202℃(苯), $[\alpha]_D - 139^\circ$,含量为珊瑚全株干重的0.09—0.12%,

IR: 3300—2500, 1735, 1690, 1650 cm^{-1} 。

MS (70ev): 248(M^+ , 52.6%), 230(100%), 202(37.7%), 178(61.2%),

133(67%), 119(57%), 91(80%).

$^1\text{H NMR}$ (80MHz, C_6D_6 , ppm): 10.2(-COOH), 6.35(d), 2.92(q), 1.21(d), 1.15(s), 0.73(d).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 8.5(-COOH), 6.43(d), 2.95(q), 1.21(s), 1.18(d), 1.12(d).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 217.83(s), 169.77(s), 152.23(d), 136.77(s), 68.63(s), 62.77(d), 61.81(s), 51.78(d), 49.88(t), 38.34(t), 33.48(d), 28.39(t), 23.41(q), 19.91(q), 17.72(q).

二、氘代产物的制备

称120mg化合物(1), 加重水1.5ml, NaOD 100mg, 室温反应四天, 最后水浴加热10小时, 反应液呈微黄色, 用稀HCl中和至pH2, 水层用苯提取, 苯层水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去苯, 得到结晶状的氘代产物, 薄层层析只显一个斑点, 所测得 $^{13}\text{C NMR}$, 信号为49.88ppm的共振信号完全消失, 其余信号未变。

参 考 文 献

- [1] Wehrli, F. W. et al., *Interpretation of Carbon-13NMR Spectra*, 1976.
- [2] 梁晓天, 核磁共振, 科学出版社, 1976.
- [3] Seto, H., *Tetrahedron Lett.*, (1978), 923.
- [4] Zalkow, L. H., *Chem. Commun.*, (1977), 456.
- [5] Bohlmann, F., *Ber.*, 110 (1977), 3777.

Studies on the Chemical Constituents of the Chinese Gorgoniae (I)

Wu Zhongde Yao Zhongnian Long Kanghou

Abstract

A novel sesquiterpene compound, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, melting at 200-202°C, was found in an unidentified Gorgonia collected from the South China Sea. On the basis of the spectral data, chemical conversions and biogenesis, this sesquiterpene has been assigned the structure as (1).

This constituent is claimed to be the first terpene with unique cyclopentanalane skeleton ever discovered in the marine natural products.