

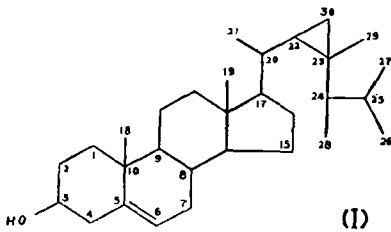
中国软珊瑚化学成分的研究 (七)

李瑞声 赖作企 龙康侯*
(化学系)

摘要

Sarcophyton 属软珊瑚**中分离得四种结晶。它们的结构主要通过¹H NMR、MS、IR 等鉴定。其中 S904具有细胞毒性,其结构定为(I)式,即柳珊瑚甾醇(gorgosterol); S903为鲨肝醇;S902为十八酸;S901为十八酸十八醇酯。

将在我国海南岛崖县附近海域水深5—6米采集的编号为9号(Sarcophyton属)的软珊瑚晒干,切碎,用石油醚(60—90°C)浸提,通过硅胶柱层析,单离出四种结晶化合物。其中, S901为十八酸十八醇酯; S902为十八酸; S903为鲨肝醇; S904为含环丙烷支链的甾醇类化合物,结构如(I)式,经精原法初步试验显示有细胞毒性。



Kishan⁽¹⁾等和 Hale⁽²⁾等先后报导了从柳珊瑚和软珊瑚中获得这种结构的化合物。

从S904的红外光谱分析(ν_{\max} 3400, 840, 800 cm^{-1})推定为 3β -羟基- Δ^5 -甾醇类化合物⁽³⁾。3080 cm^{-1} 峰和1380 cm^{-1} 双峰分别表明了环丙烷基和胞二甲基的存在。

在¹H NMR谱(400MHz)中,高磁场方面化学位移有 δ 0.25(2H, m)及 δ -0.11(1H, dd, $J=6, 4.5$ Hz),明显地表明了环丙烷基团的存在。三个甲基单峰(δ 0.685, 1.07, 0.93)和四个甲基双峰(δ 0.89, 3H, d, $J=6.5$; 1.02, 3H, d, $J=6$ Hz; 1.03, 3H, d, $J=7$ Hz; 1.10, 3H, d, $J=6$ Hz)表明共有7个甲基存在。在高磁场方面还有 δ 0.45(1H, dd, $J=9.2, 4.5$ Hz),定为 C_{24} 上的H(因为 C_{24} 附近甲基的影响,屏蔽效应大,偶合常数也较大, $J=9.2$ Hz)。 ¹H NMR谱中还有 δ 5.37(1H, br, d, C_6 -H)及 δ 3.54(1H, m, C_3 -H),前者为 Δ^5 上的 C_6 -H,后者为带有羟基 C_3 上的

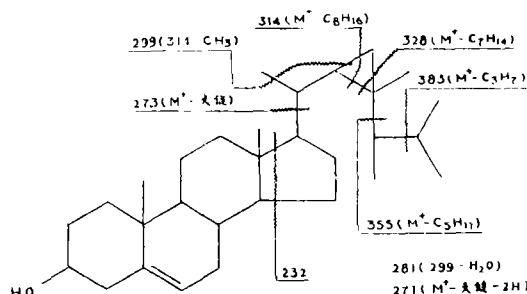
● 400 MHz NMR, 200 MHz NMR 和 MS由加拿大Alberta大学化学系 Mr T. BHsbane 和 Mrs Lai-Chu Kong 代做。元素分析、红外光谱、部分质谱(MaT-311型)、核磁共振谱(60MHz)由广西医药研究所做。

●● 试验所用的软珊瑚种属由南海海洋研究所李楚珏鉴定。

H⁽¹⁾。重水交换 δ 1.5峰消失。进一步推定S904为 3β -羟基- Δ^5 甾醇化合物。

化合物的比旋光度 $[\alpha]_D^{23} -43^\circ$ (C=0.7 CHCl₃)也支持了它为 3β -羟基- Δ^5 甾醇类型化合物⁽⁵⁾。

S904质谱的主要碎片(详见实验部分)峰,也表明为带11个碳的支链的甾醇。强烈的 m/e 314 峰及 m/e 328 峰被认为是环丙烷断裂的结果,推测环丙烷基位于支链上的 C₂₂ 和 C₂₃ 位置上。m/e 273 指出甾醇是带 C₁₁ 支链的化合物, m/e 355 说明支链上有 C₅ 末端, m/e 383 和 43 表明有胞二甲基。其碎片过程如右图所示。



综合以上波谱分析,可将化合物S904的结构表示为(I)式。

通过红外光谱、核磁共振谱(¹H NMR)、质谱及元素分析推定 S901为十八酸十八醇酯, S902为十八酸, S903为鲨肝醇。

实验部份

本文中的熔点未经校正, S904 质谱数据用 MS50型超高分谱仪, S903、S902、S901用MaT311型谱仪测定。核磁共振 S904用 BrukerWH—400High field cryospectrometer 测定, 频率 400MHz、200MHz; S903、S902、S901用 EM—360 型、频率 60MHz 测定。以上核磁共振谱数据用 CDCl₃ 作溶剂、四甲基硅作内标。红外光谱用 IR—27G型谱仪测定。

软珊瑚—9号, 晒干切碎, 取样500克, 于室温用60—90°C石油醚浸提, 直至浸提液无色, 蒸去溶剂, 得到棕色半固体状物约25克。将抽提物用硅胶(上海五四农场化学试剂厂, 1000克, 60—100目, 于120°C烘4小时)柱层分离, 用不同比例的石油醚(60—90°C, 以下同): 乙酸乙酯[100:0, 98:2, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20]洗脱。

流份	溶剂 石油醚—乙酸乙酯	洗脱体积 (毫升)	粗产物 (克)	主要成份
20—48	95:5	1500	6	S901 及其他组分
49—146	85:15	2000	4	S902、S904 为主
147—179	75:25	1000	1	S903及少量 S902、S904

合并20—48流份, 再用硅胶柱层析, 用不同比例的石油醚—乙酸乙酯洗脱, 在5%乙酸乙酯部分收集的固体, 经乙醇几次重结晶, 获得化合物S901的片状结晶。

合并49—146流份,再用硅胶柱层析,从85—15%石油醚—乙酸乙酯洗脱液中得S904和S902混合物,再经硅胶柱层析,用苯洗脱,先收集S902,后收集S904,前者用乙醇多次重结晶得纯S902,含量为干珊瑚总量0.08%。

合并147—179流份,再用硅胶柱层析,用10—90%乙酸乙酯—苯洗脱,收集到的固体,经乙酸乙酯反复重结晶,得S903的纯片状结晶。

从S902实验部分,苯洗脱收集的后部分为S904。再经硅胶柱层析二次,用苯洗脱,用乙醇多次重结晶得片状结晶(用丙酮结晶为针状体),得率为干珊瑚总量的0.10%,熔点176—178.5°C(乙醇), $[\alpha]_D^{23} = -43$ ($C = 0.7$ CHCl_3)。由高分辨质谱仪确定分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。

IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400, 3050, 1640, 1380, 840, 800 cm^{-1} ;

^1H NMR (400MHz) (CDCl_3 , δ) 0.25 (2H, m)、-0.11 (1H, dd, $J = 6, 4.5$ Hz) 为环丙烷基化学位移。0.685 (3H, s, $\text{C}_{18}\text{-CH}_3$), 1.07 (3H, s, $\text{C}_{10}\text{-CH}_3$), 0.93 (3H, s, $\text{C}_{29}\text{-CH}_3$), 0.89 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{C}_{26}\text{-CH}_3$), 1.02 (3H, d, $J = 6$ Hz, $\text{C}_{28}\text{-CH}_3$), 1.03 (3H, d, $J = 7$ Hz, $\text{C}_{27}\text{-CH}_3$), 1.10 (3H, d, $J = 6$ Hz, $\text{C}_{21}\text{-CH}_3$), 0.45 (1H, dd, $J = 9.6, 4.5$ Hz, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 5.37 (1H, d, $\text{C}_6\text{-H}$), 3.54 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$)。重水交换 $\delta 1.5$ 峰消失。

MS: m/e 426.3854 [25.21%, (M^+)], 383.3499 [19.88%, ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$)], 355.2996 [8.97%, ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$)], 328.2763 [4.93%, ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}$)], 314.2618 [64.47%, ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}$)], 299.2374 [23.24%, ($\text{M}^+ - 314 - \text{CH}_3$)], 281.2263 [23.17%, ($299 - \text{H}_2\text{O}$)], 273.2206 [35.17%, ($\text{M}^+ - \text{支链}$)], 271.2060 [77.05%, ($\text{M}^+ - \text{支链} - 2\text{H}$)], 43 [100% - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 同时还有 232, 229, 213, 107, 95, 83, 81, 69, 55等峰。

参 考 文 献

- [1] Kishan C. Gupta and Paul. J. Scheuer, *Steroids*, (1969), 4, 343.
- [2] R. L. Hale et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970), 2179—2180.
- [3] a) K. C. Gupta and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 24 (1968), 17, 5831—5837.
b) D. R. Idler, L. M. Safe and E. F. MacDonld, *Steroids*, 18 (1971), 5, 545.
- [4] a) Michel Rohmer, W. C. M. C. Kokke, William Fenical and Carl Djerassi, *Steroids*, 35 (1980), 2, 219—231.
b) Masaru Kobayashi, Atsushi Tomioka, and Hiroshi Mitsunashi, *Steroids*, 34 (1979), 3, 273—284.
- [5] W. Bergmann, in *Comparative Biochemistry*. Edited by M. Florkin and H. S. Mason, vol. I, A, p.113, Academic Press, New York, (1962).
- [6] C. Albert Kind and Werner Bergmann, *J. Org. Chem.*, 7 (1942), 424.
- [7] R. G. Sinclair et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952), 2570.
- [8] *C.A.*, 59, 1476b

Studies on the Chinese Soft Coral (VII)

Li Ruisheng Lai Zaoqi Long Kanghou.

Abstract

The soft coral of genus *Sarcophyton* was collected from South China Sea near Ya-Xian in August 1979. Four crystalline compounds-S901, S902, S903, S904 have been isolated from it. The compound S904 $C_{30}H_{50}O$, m.p. 175-178°C (ethanol) was a sterol with a side chain containing a cyclopropane ring, its chemical structure was identified as (I).

Preliminary bio-assayings showed that it exhibited cytotoxic activity. Elucidation of the structure was mainly based on spectroscopic data— 1H NMR, IR MS and chemical analyses.

The other three crystals compounds S903, S902, S901 are shown to be batyl alcohol, stearic acid, stearic acid octadecyl stearate respectively.