

中国柳珊瑚化学成分的研究(IV)

从 *Junceella squamata* 分离出新的含氯二萜内酯

林永成 龙康侯

(化学系)

摘要

从中国柳珊瑚 *Junceella squamata* 分离出两个含氯二萜内酯化合物 (I) 和 (II)。 (I) 是新的化合物, 命名为 *Junceellin*, 它的分子式为 $C_{28}H_{35}O_{11}Cl$, 分子量为 582, 熔点 $272-274^{\circ}C$ (未校正)。根据它的 IR, NMR 和 MS 谱推知它具有 *briarein-A* 的骨架, 含有四个乙酰氧基, 两个末端双键, 一个六元环醚, 一个 γ -内酯。这一结论也被 X 光衍射分析所证实。化合物 (II) 根据波谱数据的对照被认为是与“中国柳珊瑚化学成分的研究(III)”所报道的化合物 *praeloide* 相同, (I) 很可能是 (II) 的前身。

从中国珊瑚已分离出多种具有异乎寻常侧链结构的新甾醇和结构独特的萜类化合物, 其中包括西松烷型 (*cembrane*) 二萜内酯, 三环倍半萜酸和具有 *briarein-A* 骨架的含氯二萜内酯, 这些化合物大都具有强烈的生理活性和毒性。

本文报道的是对南海柳珊瑚 *Junceella squamata* 化学成份的研究, 从 *J. squamata* 已分离出几种结晶化合物, 其中两个是含氯二萜内酯 (I) 和 (II)。 (I) 是一种新化合物, 国内外未见报导过, 将它定名为 *Junceellin*。

(I) 的质谱分子离子峰为 581.9529, 分子式 $C_{28}H_{35}O_{11}Cl$ 。 ($M+2$) 同位素峰的丰度是分子离子峰的 $\frac{1}{2}$, 从其它一些碎片峰如 540, 522, 480 等近旁都有多两个单位的相对强度 $\frac{1}{2}$ 的同位素峰, 可知 (I) 含有一个氯原子。因为质谱中没有发现 m/e 49 碎片峰, 这个氯原子不可能连在伯碳上, 比较可能的是在仲碳上。

(I) 的 HNMR 谱显示有四个尖单峰, 化学位移是 1.98 (S, 3H), 2.03 (S, 3H), 2.06 (S, 3H), 2.30 (S, 3H) 这是四个乙酰氧基的甲基峰, 在 ^{13}C NMR 谱中有相应的吸收, 四个乙酰氧基羰基 SP^2 碳分别在 169.872, 169.628, 170.072, 170.472, 它们的四个甲基 sp^3 碳在 21.042 (2C), 20.462 (2C)。 IR 谱在 1250Cm^{-1} 区域有极强而宽的吸收。质谱中可找到分子量减去一到四个乙酸的碎片峰。这些都证明 (I) 含有四个乙酰氧基。

从 (I) 的 IR 谱中很强的 1800cm^{-1} 峰可知其分子中有 γ -内酯基团, 其羰基的 sp^2 碳在 ^{13}C NMR 谱中的化学位移是 176.701。

(I) 的 ^{13}C NMR 谱有两对烯键的 sp^2 碳: 119.428, 134.706 和 111.818, 147.195。这表明 (I) 有两个末端双键, IR 谱的 1650 和 910 (很强) 也证明末端双键的存在。

^{13}C NMR 谱在 60~83 ppm 区域内有七个信号, 即 63.821, 72.914, 74.399, 74.489,

本文于 1982 年 12 月收到, 柳珊瑚的鉴定工作由南海海洋研究所邹仁林同志完成。

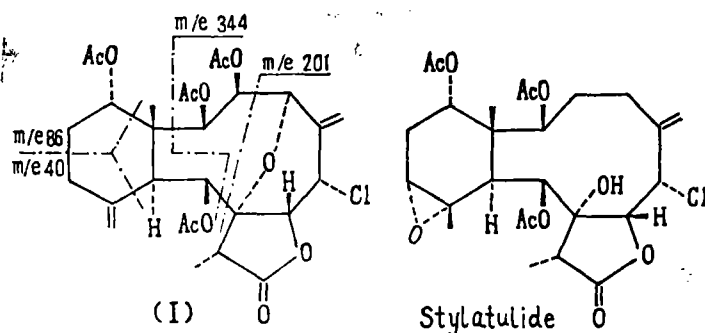
78.930, 79.149, 82.720, 这些都是连氧的 sp^3 碳的吸收. 说明分子中有七个连氧的 sp^3 碳. 因为(I)的分子中有十一个氧, 七个连氧 sp^3 碳, 除了四个乙酸酯和一个 γ -内酯所包含的十个氧原子和五个连氧的 sp^3 碳, 还有一个氧与两个连氧 sp^3 碳, 因而这个氧很可能是醚氧.

根据 $^1\text{H NMR}$ 谱得知, 分子中有两个甲基, 其中一个 $\delta 1.1$ (s, 3H), 因为是尖单峰, 故必是连在季碳上. 另一个 $\delta 1.27$ (d, 7, 3H), 它是尖双峰, 应是连在仲碳上. 据偶合常数可判断这个仲碳质子是 $\delta 2.73$ (q, 7, 1H). 它是四重峰, 表明这个仲碳另两端的邻碳是无氢的. 鉴于这个质子 $\delta 2.73$ 处于较低场, 可以认为它至少有一个邻碳是羰基, 在(I)的情况下只可能是 γ -内酯的羰基.

上述事实及其它一些光谱数据与已报道的柳珊瑚几个含氯二萜内酯 briarein-A⁽¹⁾和 stylatulide⁽²⁾等是很相似的, 例如 stylatulide, 也含有连在仲碳上的氯原子, 一个 γ -内酯, 一个末端双键, 三个乙酰氧基, 它的1位碳上的甲基是尖单峰, $\delta 1.1$ (s, 3H), 与(I)中的 $\delta 1.1$ 甲基完全相同. 另一个连 γ -内酯 α 位上的甲基 $\delta 1.31$ (d, 7, 3H)与(I)的 $\delta 1.27$ (d, 7, 3H)很接近. 它10位碳上的氢是 $\delta 3.04$ (s, 1H), (I)也有 $\delta 3.10$ (s, 1H)单峰. 此外, stylatulide的其它一些质子在(I)的谱中也可找到相应的很接近的吸收峰. 根据这些相似的事实和考虑到生源合成原则, 我们设想(I)是一个具有 stylatulide骨架的相类似的化合物. 它们的区别在于: 1. (I)少了一个甲基, 但多了一个末端双键, 这个末端双键唯一可能的位置是在 C_{11} 上, 因为1位碳的甲基 δ_{11} 不可能改变为末端双键; 如果在 C_{17} 位上则会把 γ -内酯变成 α, β -不饱和, 其吸收不会在 1800cm^{-1} 处而与IR谱相矛盾. 2. (I)没有环氧乙烷基的特征吸收, 也没有羟基, 但有一个醚氧, 如上所述, (I)有七个连氧 sp^3 碳, 但氢谱中只有六个连氧甲川基质子—显然有一个连氧碳是无氢的. 另一方面, (I)分子式表明其不饱和度为11, 除了双键和酯羰基的不饱和度外, 还余下4, 所以(I)是四环化合物(包括 γ -内酯环), 据此可以推断这个醚氧一端很可能在 stylatulide的羟基位置, 另一端连在环上构成环醚.

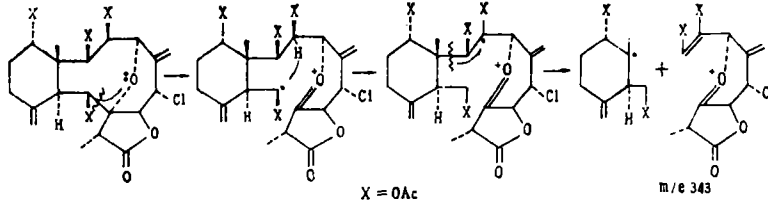
从(I)的 $^1\text{H NMR}$ 谱还得到另一个重要的信息, 有三个连氧甲川基质子 $\delta 5.42$ (d, 7, 1H), $\delta 6.13$ (dd, 11, 7, 1H), $\delta 4.47$ (d, 11, 1H), 它们是互相偶合的, 说明这三个连氧甲川基互为邻位.

根据对质谱的 $m/e 86$, 强大的碎片峰 40 和 41 , 以及含氯碎片峰 $m/e 343$, 243 , 241 , 201 等的分析, 得出(I)的结构如下:



(I)质谱的 $m/e 86$ 峰是 $C_{12}-C_{13}$ 和 $C_{14}-C_1$ 两个 σ 键断裂得到的碎片, $m/e 40$ 是由 $C_{12}-C_{13}$ 和

$C_{10}-C_{11}$ 断裂得到 (C 的编号与文献[1]相同), 如果在断裂过程中伴随着一个氢的转移, 则得到41峰。根据同位素峰情况判断, 这几个碎片都不含氯。质谱的另一碎片峰是 $m/e343$, 它很可能经下述裂分途径得到:



当 $m/e343$ 继续裂分失去 $CH_2=C=O$ (42) 和 CH_3COOH (60) 时则得到 $m/e241$ 峰。如果在上述断裂中无氢转移并且同时失去 $CH_2=C=O$ (42) 和 CH_3COO (59) 时得 243 峰 (100%), 它是基础峰。 $m/e343, 243, 241, 201$ 峰都有 $m/e+2$ 的 $\frac{1}{2}$ 强度的同位素峰, 可知是含氯的。

质谱的高质量端的碎片几乎都是失去功能基的碎片, 其可能途径如图 1 所示。

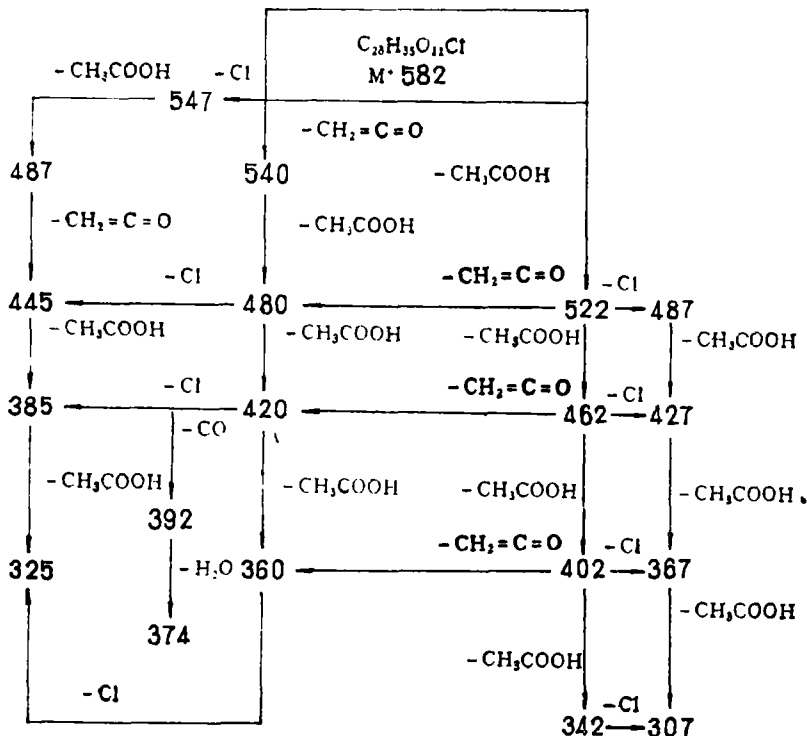
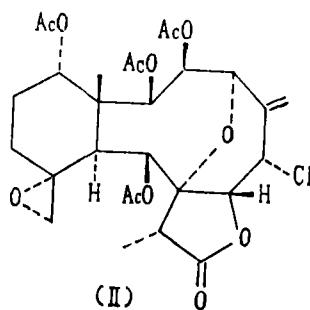


图 1

化合物 (II) 也是一种六角形无色透明的晶体, 分子量 598, 分子式 $C_{28}H_{36}O_{12}Cl$, 熔点 $264-266'$, 质谱也有明显的 $(M+2)$ 同位素峰, 其强度是 M^+ 的 $\frac{1}{2}$, IR, NMR 谱证明它也有四个乙酰氧基, 一个 γ -内酯基, 一个末端双键, 一个环氧乙烷基, 和一个醚氧。据波谱数据的对照, 发现它与罗允康等从另一种柳珊瑚获得的 Praeloide⁽³⁾ 是相同的化

合物。比较(I)和(II)的波谱数据是很有意义的。(II)的分子量比(I)多16,分子式只差一个氧原子。它们之间的差别在于环氧乙烷环和末端双键。在(I)的各种波谱中都找不到环氧环的特征吸收,例如(II)的IR谱中的838和820峰;¹³CNMR中的56.208,和51.289以及¹HNMR中的2.47和2.68质子,在(I)中都消失了,但却增加了末端双键的特征吸收。例如IR中的910和1650明显增强,¹³CNMR中多了111.818和147.195,¹HNMR中多了4.77(s,1H)和5.09(s,1H)峰。诚然,由于末端双键与环氧环对附近原子的影响的不同,可能还有立体因素,使得C₁₀, C₁₂, C₁₃和C₁的化学位移都比(II)的稍大, C₆和C₁₀上的氢位移也比(II)大些。



在(I)的质谱中m/e86峰,还有强大的m/e40和41,而(II)却缺乏这些峰,或者极弱,这可能代表了它们结构上的差异。另一方面,它们都有基础峰243峰,这个峰则很可能代表了它们结构上相同的部分。

(I)的结构也为X-射线衍射实验所证实^[5]

有趣的是,在同一样品Junceella squamata分离得到结构极相似的(I)和(II),这揭示了它们之间的生源关系,(I)很可能是(II)的前身,经双键环氧化而成。国外已报道的几个从柳珊瑚得到的含氯二萜内酯,都有强烈的生理活性,例如有毒性或抑制乙酰胆碱酯酶,血清胆碱酯酶等作用^{[1][4]}。(I)和(II)的生理活性研究正在进行。

实验部分

提取与分离

柳珊瑚采自中国海南岛陵水县附近海域。把样品晒干,取皮切碎(半径0.5cm),用丙酮浸取,浓缩,然后反复经硅胶柱层析,用30%乙酸乙酯石油醚液洗提,先冲出(I),然后是(II)。粗晶体在丙酮中重结晶几次,得纯的(I)和(II)。两者皆六角形无色透明晶体,易溶于氯仿和丙酮中。在硅胶薄层层析,用30%乙酸乙酯石油醚展开,(I)的R_f0.65,(II)是0.38。

化合物(I)

(I)的熔点272—274℃(未校正),IR(KBr)3000, 2960, 2860, 1800, 1750, 1650, 1465, 1380, 1250, 1100, 950, 910, 850, 800, 735; Ms: M⁺581.9529, m/e584, 547, 540, 522, 505, 487, 480, 462, 445, 427, 420, 402, 392, 385, 374, 367, 360, 343, 342, 325, 321, 307, 285, 251, 243, 241, 221, 209, 201, 197, 195, 179, 159, 149, 137, 121, 105, 95, 91, 86, 77, 56, 43, 41, 40。

(I)的NMR谱见表2。

化合物(II)

(II)的熔点264—266℃(未校正)。IR(KBr) 1650, 910比(I)弱,多了838,

828 和 712 峰, 其余与 (I) 同。Ms, M^+ 598, m/e 600, 582, 564, 548, 539, 523, 488, 461, 462, 420, 408, 401, 385, 360, 321, 325, 285, 243, 241, 135, 121, 105, 79, 77, (I) 的 NMR 谱见表 1。

仪器

柱层析硅胶60—140目, 薄层层析硅胶G200目, 120°烘干2小时。SP1000 红外光谱仪, XL100型核磁共振仪, ^1H NMR用100MHZ, ^{13}C NMR25.2MHZ。国产显微熔点测定仪, VG ZAB—2F质谱仪。

表1.

碳号	^1H NMR			^{13}C NMR	
	(I)	(I)	stylatulide	(I)	(I)
1				47.562	46.886
2	4.47(d,11,1H)	4.48(d,11,1H)	5.93(d,J=9,1H)	78.930*	78.881*
3	6.13 (dd,11,7,1H)	6.17 (dd,11,7,1H)	1.70(m,1H) 2.59(m,1H)	74.498*	73.944*
4	5.42(d,J=7,1H)	5.41(d,J=7,1H)	2.40(m,2H)	63.821*	63.962*
5				134.706	134.228
6	4.97 (ddd-3,2,2,1H)	4.99 (ddd,3,2,2,1H)	4.63(m,1H)	53.965	53.922
7	4.50(d,3,1H)	4.40(d,3,1H)	4.71(d,4,1H)	79.149*	79.079*
8			3.36(s,1H)	82.770	82.891
9	5.93(brs,1H)	5.59(brs,1H)	5.50(s,1H)	72.914*	72.871*
10	3.10(brs,1H)	2.80(brs,1H)	3.04(s,1H)	49.940	49.511
11				111.818	56.208
12	1.58(m,2H)	2.20(m,1H) 1.29(m,1H)	2.97(d,4,1H)	32.698	29.768
13	1.80(m,2H)	1.94(m,2H)	2.10(d,4,1H) 2.27(m,1H)	27.605	24.705
14	5.02(dd,4,3,1H)	5.00(dd,4,3,1H)	4.90(d,6,5,1H)	74.399*	70.944*
15	1.10(s,3H)	1.23(s,3H)	1.10(s,3H)	15.121	15.913
16	5.34(d,2,1H) 5.57(d,2,1H)	5.37(d,2,1H) 5.59(d,2,1H)	5.79(brs,1H) 6.00(brs,1H)	119.428	119.358
17	2.73(q,6,8,1H)	2.79(q,7,1H)	3.18(q,7,1H)	44.116	41.032
18	1.27(d,6,8,3H)	1.33(d,7,3H)	1.31(d,7,3H)	7.206	7.289

19				176.701	173.981
20	4.77(brs,1H) 5.09(brs,1H)	2.44(dd,4,2,1H) 2.68(dd,4,1,1H)	1.29(s,3H)	147.195	51.289
乙	1.98(s,3H)	1.98(s,3H).	1.95(s,3H)	21.042(2c)	20.409.20.476
酸	2.03(s,3H)	2.04(s,3H)	2.00(s,3H)	20.462(2c)	20.992 21.141
	2.06(s,3H).	2.09(s,3H).	2.27(s,3H)	169.872.169.628	169.737 169.697
酯	2.30(s,3H)	2.32(s,3H)		170.072.170.472	170.013 170.100

• 归属未完全确定

参 考 文 献

- (1) Scott, J. Selover, et al., *J. Org. Chem.*, 46(1981), 964.
- (2) Stephen, J. Wratten et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99(1977), 2824,
- (3) 罗允康等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 1, 83.
- (4) Stephen, J. Wratten et al., *Tetrahedron Lett.*, 18(1977), 1559.
- [5] 未发表。

Studies of the Chemical Constituents of the Chinese Gorgonia (IV)

—Junceella, a New Chlorine-Containing Diterpenoid from Junceella Squamata

Lin Youngcheng Long Kanghou

Abstract

Two chlorine-containing diterpenoids, (I) and (II), have been isolated from the Chinese gorgonian *Junceella squamata* collected from the South China Sea. (I) is a new compound, designated as "junceellin", with a molecular weight of 582, molecular formula $C_{28}H_{35}O_{11}Cl$, m. p. 272-274°C, (uncorr.). (I) has a briarein-A skeleton and contains four acetoxy groups, two terminal double bonds, a γ -lactone ring and a six-membered cycloether ring. Its structure was determined by MS, 1H nmr, ^{13}C nmr and IR spectra, finally confirmed by X-ray diffraction analysis. The 1H nmr and ^{13}C nmr and MS spectra of (II) were quite alike to those of the praeuloide stated in "Studies On the Chinese Gorgonian (third report)". The occurrence of both (I) and (II) in *J. squamata* implies that there might be a biogenetic relationship between (I) and (II), and (I) may probably be the precursor of (II).