

中国柳珊瑚化学成分的研究(v)

——疏枝刺甾醇的分离及鉴定

苏镜娱 龙康侯 简志刚

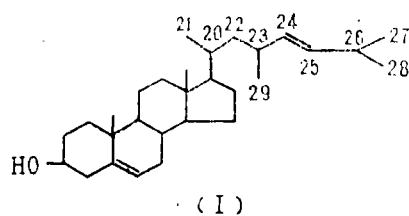
(化学系)

摘 要

从疏枝刺柳珊瑚*Echinogorgia Pseudossapo* (Kölliker) 中分离出两个结晶物质。其中一个新的甾醇, $C_{29}H_{48}O$, 命名为疏枝刺甾醇。根据IR, 1H NMR和 ^{13}C NMR推定, 它有 $\Delta^5,6-3\beta-OH$ 甾核及含二取代双键的 $C_{10}H_{19}$ 支链。根据MS谱分析, 可确定其结构为I式。另一个化合物鉴定为咖啡碱。

从中国珊瑚中已发现一些新的甾醇和萜类化合物^[1]。我们从疏枝刺柳珊瑚*Echinogorgia Pseudossapo*(Kölliker) 中分离到一种新的甾醇, 国内外尚未见报导, 命名为疏枝刺甾醇(Echissaposterol), 代号G101。

疏枝刺珊瑚采集于碇洲岛附近海域。干体呈暗红色树枝状。本工作是以干体的外皮为研究材料。将捣碎的生物材料用甲醇浸提、浓缩, 经硅胶柱层析, 获得晶状物质。反复重结晶, 得无色针状结晶(G101), 熔点 $137-138^\circ C$ (乙酸乙酯)。由高分辨质谱确定分子式为 $C_{29}H_{48}O$, 分子量为412.3708。根据表I、II、III及MS的有关波谱数据的分析, 可推定G101的化学结构为(I)。



下面主要讨论疏枝刺甾醇的结构测定。

一、官能团的确定

1. 羟基: G101的IR吸收峰 $3470cm^{-1}$, $1050cm^{-1}$ (见表I)显示羟基的存在。另外, 表II中 1H NMR的 δ 2,02(1H, s, D_2O 交换后消失)的信号以及 ^{13}C NMR的 δ 71.79(d)信号(见表III)也均确证羟基的存在。

2. 双键: G101红外光谱的 $1650cm^{-1}$ 吸收峰揭示双键的存在。 1H NMR谱中共有三个烯质子信号: δ 5.18(2H, m), 5.36(1H, m), 结合红外光谱中的 840 、 $800cm^{-1}$ 以及

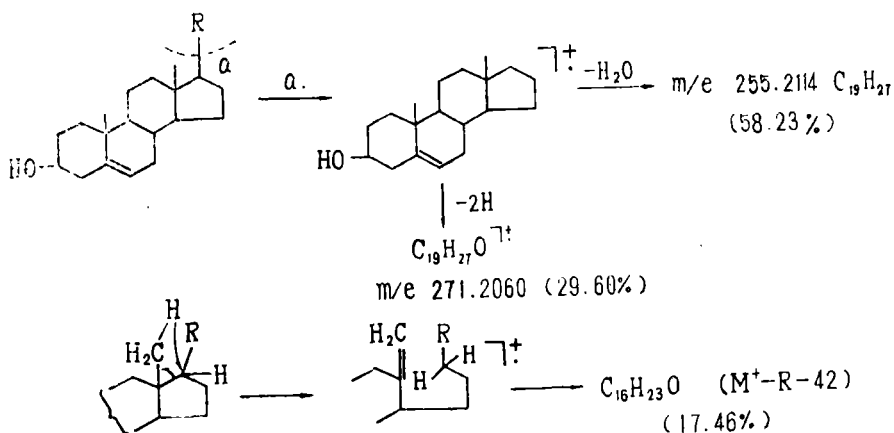
本文1983年7月收到。珊瑚的分类鉴定由南海海洋研究所邹仁林进行, 作者之一简志刚现在华中师范大学。

960 cm^{-1} 分别指出分子中具有一个三取代双键和一个反式二取代双键。 ^{13}C NMR 谱也明确地显示分子中有两个双键, 其中一个为三取代: $\delta 140.86(\text{s}), 121.69(\text{d})$; 另一个为二取代双键: $\delta 136.10(\text{d}), 131.92(\text{d})$ ^[2,3]。

二、甾核的确定

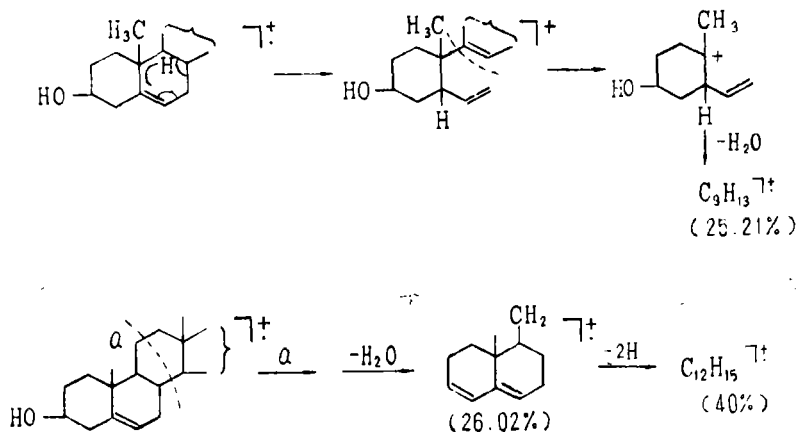
G101 对 Liebermann-Burchard 反应及 Salkowski 反应检验均呈甾醇的正性反应。结合上述的分子中含羟基及三取代双键的判断, 它可能具有 Δ^5-3 -羟基的甾核结构。

高分辨质谱中几个重要的碎片峰 $m/e 271.2060$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}$), 255.2114 ($\text{C}_{19}\text{H}_{27}$), 231.1750 ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}$) 等均可证明甾核的存在。



上述的碎裂过程是甾醇类化合物的特征。由碎片的组成还可旁证甾核上含有一个双键。

将G101的 ^{13}C NMR谱与胆甾醇的 ^{13}C NMR^[2]对比, 两者的甾核部分的谱几乎完全一致。红外光谱中的1050 cm^{-1} 吸收峰以及G101极易乙酰化(在室温下与乙酸酐-吡啶试剂放置过夜)均说明羟基为 3β 构型。此外, ^1H NMR谱中 $\delta 3.53$ (1H, m)也可推定 C_3 -H为 α -构型^[4]。质谱的其他重要碎片也可为 $\Delta^5, 3\beta$ -OH结构提供证据。



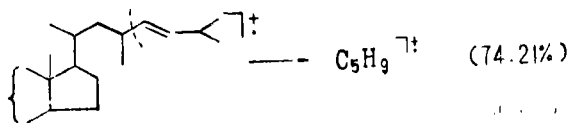
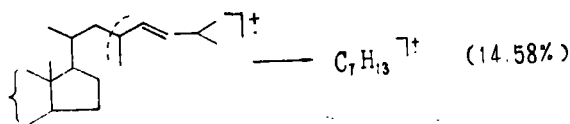
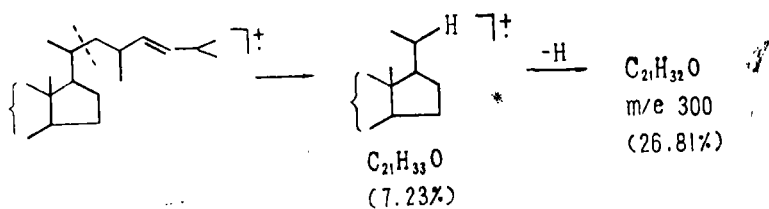
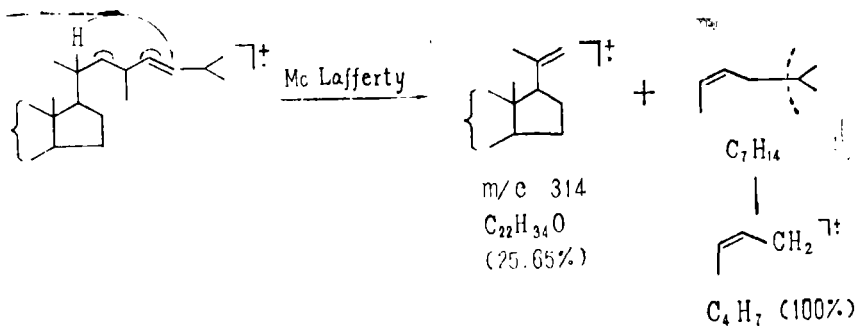
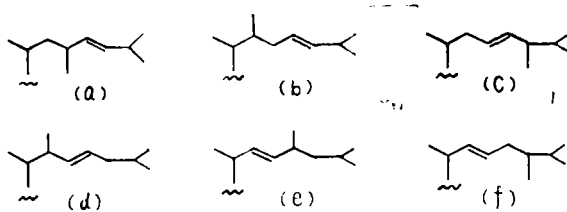
三、支链的结构

G101 分子式为 $C_{20}H_{36}O$ ，红外光谱不显示末端双键。既然甾核的部分含有一个三取代双键，则二取代双键应在支链上。故此支链片断的组成应为含反式二取代双键的 $C_{10}H_{18}$ 。

G101的 1H NMR 及 ^{13}C NMR 均显示分子中共含有六个甲基，除去甾核上的两个角甲基， C_{18} ， C_{19} [1H NMR, $\delta 0.69(3H,s)$, $1.00(3H,s)$; ^{13}C NMR, $\delta 11.94(q)$, $19.46(q)$]外，支链上还应四个甲基。红外光谱中的 1380 及 $1370cm^{-1}$ 双峰显示胞二甲基的存在，因此其中两个甲基含于异丙基中。

根据上述信息，能符合 1H NMR 裂分类型的，和含有如此四个甲基及二取代双键的支链结构可能有右列几种。

通过质谱分析可对支链的结构作出合理的判断。质谱中的 $m/e 55$ 峰(C_4H_7)是基峰。能够



产生此碎片的只有(a), (d)和(e), 因而可以排除(b), (c)及(f)的可能性。G101的质谱中还含有较强的碎片峰 $m/e314$ ($C_{22}H_{34}O$, 25.65%) 和 $m/e300$ ($C_{21}H_{32}O$, 26.8%), 但是(d)和(e)的结构都只能产生 $m/e300$ 峰而不能解释 $m/e314$ 峰的出现。相反, 按(a)式的结构, 则对 $m/e314$ 和 $m/e300$ 峰的产生均可得到合理的解释。此外, C_7H_{13} (14.58%)及 C_6H_8 (74.21%)等碎片峰的存在也进一步证明(a)是唯一可能的支链结构。

综上所述, 可以确定疏枝刺留醇的结构如(I)所示。

表 I G101的红外光谱

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3470, 2960, 2880, 1650, 1388, 1370, 1050, 960, 840, 800.

表 II G101的 ^1H NMR, Bruker WH-400 MHz, CDCl_3 , TMS, (ppm).

0.69(3H, s), 0.89 (3H, d), 0.91 (3H, d), 1.00(3H, s), 1.03 (2x3H, d), 1.09~2.32(25H, m), 2.02 (1H, s, D_2O 交换后消失), 3.53 (1H, m), 5.18(2H, m), 5.36 (1H, m).

表 III G101的 ^{13}C NMR, Bruker WH-200, CDCl_3 , TMS, (ppm).

碳原子编号	(ppm)	碳原子编号	(ppm)
1.	37.37(t)	16.	38.89(t)
2.	31.78(t)	17.	56.84(d)
3.	71.79(d)	18.	11.94(q)
4.	42.38(t)	19.	19.46(q)
5.	140.86(s)	20.	35.85(d)
6.	121.69(d)	21.	18.81(q)
7.	31.72(t)	22.	36.29(t)
8.	33.28(d)	23.	31.99(d)
9.	52.27(d)	24.	136.10(d)
10.	36.58(s)	25.	131.92(d)
11.	21.17(t)	26.	33.28(d)
12.	28.30(t)	27.	22.63(q)
13.	42.38(s)	28.	22.86(q)
14.	56.94(d)	29.	21.17(q)
15.	24.37(t)		

我们从疏枝刺柳珊瑚中还分离到另一种结晶物质。

将上述的甲醇提取物溶于水, 先后用乙醚和正丁醇萃取。动物试验指出, 正丁醇萃取物含有显著降压作用的成分。从此提纯得到一个柔软性针状结晶, 熔点 276°C (能

升华)。红外光谱 $\nu_{\text{mra}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3500, 3115, 2970, 1710, 1670, 1600, 1435, 740, 紫外光谱 λ_{max} (nm): 212, 264。此结晶除具有显著的降压效应外(5mg/kg., 降压效应—39.31%)还具有非常明显地减慢心率的作用。

奇怪的是这个化合物的¹HNMR谱极为简单, 只有四个都不处于高场单峰: δ 3.99 (3H, s), δ 3.59 (3H, s), δ 3.14 (3H, s), δ 7.26 (1H, s)。此四组氢相互之间完全没有偶合。查对MS谱, 发现明显地存在M—17峰, 因此推测分子可能含氮。从高分辨质谱可确定其分子式为C₈H₁₀N₄O₂, 分子量为194.0801。进一步查对NMR及MS标准图谱^[6], 发现均与1, 3, 7—三甲基黄嘌呤, 即咖啡碱的标准谱完全一致, 由此可确证这个化合物为咖啡碱。咖啡碱过去只是从陆地的咖啡、茶叶等植物分离得到, 现从海洋动物中获得, 这一发现是饶有兴趣的。

致谢 ¹HNMR和¹³CNMR由加拿大Alberta大学Dr. T. Nakashima和Mr. G. Bigam协助测定。质谱由Dr. A. Hogg及Mr. A. Budd和北京药物研究所丛浦珠测定, 特表谢意。

参 考 文 献

- [1] 龙康侯等, 中山大学学报, 1981 4, 105—109, 1982, 4, 65—69.
- [2] L. F. Johnson and W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra* A Wiley-Interscience publication (1976), 494.
- [3] W. W. Simons and M. Zanger, *The Sadtler Guide to NMR Spectra*, Sadtler Research Lab. (1972).
- [4] L. M. Jackman, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry* (1959), 55-60.
- [5] a, Sadtler, *Standard NMR Spectra*, Sadtler Research Lab. b, Fred W. McLafferty, *Registry of Mass Spectral Data*, vol. 2, 913.

Studies on the Chemical Constituents of the Chinese Gorgonia(V)

—A new marine C₂₉-sterol from *Echinogorgia pseudossapo*(Kölliker)

Su Jingyu Long Kanghou Jian Zhigang

Abstract

A new marine C₂₉-sterol Echissaposterol (G101) was isolated from a Chinese Gorgonia *Echinogorgia pseudossapo* (Kölliker). On the basis of spectral data, the structure of G101 was assigned as (I). The second compound was identified as caffeine. It is of great interest to note that caffeine has been known as a component of coffee and tea for a long time and now is found to be a marine natural product as well.