

# 中国软珊瑚化学成分的研究(二)

赖作企 龙康侯 李瑞声  
(化学系)

## 摘 要

从 *sinularia fibrilla* sp. nov 软珊瑚—3 中分离出四种结晶: S301、S302、S303、S304。经光谱(紫外、红外、核磁、质谱)和化学方法鉴定: S301 为一种十四环二萜内酯, 11-dehydrosinulariolide; S302 为十六酸- $\alpha$ -鲨肝(醇)酯; S303 为十六酸十八(醇)酯。

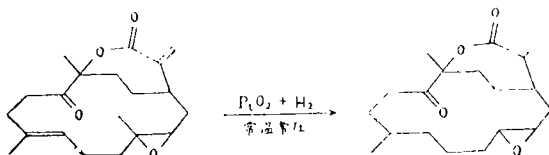
我们将我国海南岛崖县附近海面采集的一种软珊瑚 (*sinularia fibrilla* sp. nov., 编号 3), 用苯提取, 用硅胶柱层析和重结晶等方法分离得到 S301, S302, S303, S304 四种晶体。经元素分析、质谱、紫外、红外光谱、核磁共振谱、熔点和化学方法鉴定: S301 为 11-dehydrosinulariolide, 是国外近年新发现的十四环二萜内酯; S302 为十六酸  $\alpha$ -鲨肝(醇)酯; S303 为十六酸十八(醇)酯。S304 熔点 135.0—6.0°C, 分子式为  $C_{30}H_{50}O$ , 是一个甾族化合物, 其结构尚待进一步研究。

一、S301: 白色针状晶体, 熔点 119.9—120.3°C, 含量约 0.25%。

元素分析和质谱表明, 这个化合物的分子式为  $C_{20}H_{28}O_4$ , 不饱和度为七。根据光谱数据, 这个化合物存在环外共轭不饱和七元环或六元环内酯、环氧和三取代双键。

S301 在 Adams 催化剂存在下, 常温、常压加氢, 得到一个无色透明长方体状的晶体, 熔点 143.5—144.4°C; 每克分子 S301 正好加入二克分子氢气。加氢产物经质谱测定分子量为 336, 比原来增加 4。说明 S301 分子中存在两个不饱和碳碳双键, 这从加氢产物不再出现  $1620\text{cm}^{-1}$  峰得到证明, 同时加氢产物的红外光谱除了原来的  $1710\text{cm}^{-1}$  处的羰基峰外, 还增加了  $1745\text{cm}^{-1}$  峰, 说明 S301 分子中除存在环外共轭不饱和内酯的结构外, 还存在一个羰基, 两者的峰重合在一起。因为经过加氢后两个碳碳双键饱和了, 环外不饱和共轭内酯变成了饱和的内酯, 因此增加了  $1745\text{cm}^{-1}$  饱和七元环(或六元环)内酯的羰基峰。

根据以上光谱和加氢产物, 结合软珊瑚的有关资料<sup>[1]</sup>, 考虑软珊瑚代谢产物的共同性, S301 可能属 *sinulariolide* 类化合物, 其结构可能如 (I) 所示:



(I)

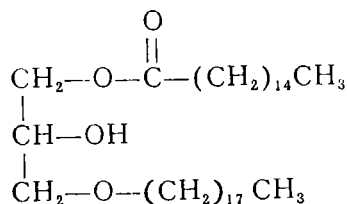
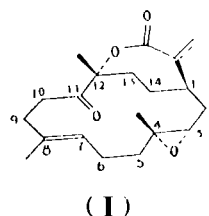
事实正如我们所预料, S301 所有的光谱数据包括紫外、红外、核磁、质谱和熔点都与 11-dehydrosinulariolide (1) 完全相符。而 11-dehydrosinulariolide 是 Herin 等<sup>(2)</sup>于 1976 年在印度尼西亚采集的软珊瑚 *sinularia Flexibilis* 中分离出来的新的双萜类化合物。它的立体结构如 (I) 所示。

二、S302: 白色晶体, 熔点 65.0—66.0°C, 含量约 0.05%。

它的熔点和红外光谱与文献报导的十六酸- $\alpha$ -鲨肝(醇)酯完全相符<sup>(3,4,5)</sup>。

将 S302 皂化得到白色固体。它的红外光谱与十六酸的标准红外光谱完全相符。

根据元素分析、红外、核磁、质谱、熔点和皂化产物鉴定, S302 为十六酸- $\alpha$ -鲨肝(醇)酯。其结构式如下:



三、S303: 白色闪光片状晶体, 熔点 53.5—54.0°C, 含量高达 2.5%。

红外光谱、核磁共振谱、质谱与十六酸十八(醇)酯<sup>(6,8)</sup>相符, 但文献报道<sup>(7)</sup>十六酸十八(醇)酯的熔点为 59°C。

根据元素分析、红外、核磁和质谱鉴定, S303 为十六酸十八(醇)酯。

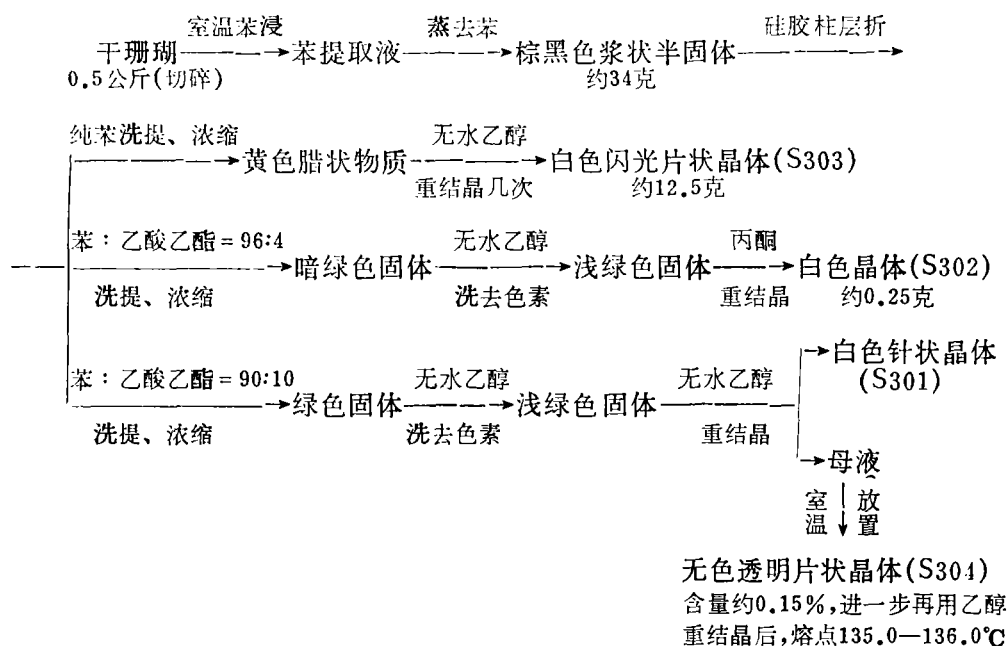
## 实 验 部 分\*

将 0.5 公斤晒干的软珊瑚\*\* *sinularia (fibrilla sp. nov. 编号 3)* 切碎, 放入 4000ml 玻璃瓶中, 加入苯, 室温浸提(共浸提四次, 每次浸 24 小时, 每次加入苯 1200ml)。合并苯提取液浓缩彻底蒸去苯, 得深棕黑色浆状半固体, 约 34 克\*\*\*, 用 1100 克 60—100 目硅胶(经 110°C 烘四小时)进行柱层析, 洗提时依次用苯: 乙酸乙酯 = 100:0, 98:2, 96:4, 94:6, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 0:100, 丙酮, 无

\*熔点未经校正。薄层层析硅胶 G 为广州化学试剂厂出品。柱层析用硅胶为上海五四农场化学试剂厂出品。紫外光谱用英国 SP-1800 型仪测定, 红外光谱用日本 IR-27G 型仪测定, 核磁共振谱用美国 EM-360 60MHz 型仪测定, 质谱用西德 MAT 311A 型仪测定。元素分析, M.S., IR 和 NMR 由广西医药研究所仪器室代做。紫外由中山大学 105 实验室林燕宜代做。

- • 1979 年 4 月由巫忠德等在海南岛崖县附近海面水深 4—6 米处采集, 太阳晒干。
- • • 此珊瑚明显分成两部分, 含量差别很大, 上面较软黑色部分提取物主要集中在这一部分, 下面较硬的黄褐色部分提取物甚少。

水乙醇洗提。分别收集各组分,用硅胶板薄层层析鉴定(碘或2%香兰素-硫酸显色)将同组分合并。用无水乙醇、丙酮重结晶或再过硅胶柱得到纯S301, S302, S303和S304四种晶体。



### S301

元素分析: C 72.58%, H 8.59% (按C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>计算: C 72.29%, H 8.50%)。M.S. m/e 332 (M<sup>+</sup>), 314。

UV  $\lambda_{\text{max}}^{10:1}$  213nm,  $\epsilon$  5852。

IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3010, 1710 ( >C=O ), 1620 ( >C=C-O ), 1448, 1265, 1232, 1132, 1108, 1063, 950, 875, 810 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>HNMR  $\delta_{\text{MS}}^{\text{CDCl}_3}$ : 6.35(1H,s), 5.50(1H,s), 为  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{CH}_2$ , 5.07(1H,bs),

1.65(3H,s)为  $-\text{CH}=\text{CCH}_3-$ , 2.76(1H,s)为  $\text{HC}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ , 1.50(3H,s)

为内酯环上的CH<sub>3</sub>, 1.20(3H,s)为  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ 。

催化加氢: 称90.6mg S301加入氧化铂12.1mg,在常温(23°C)常压下加氢,吸收16ml氢气。将反应液浓缩后得到一种透明长方体状的晶体,熔点143.5—144.4°C,

浓缩液在硅胶板上进行薄层层析(用苯展开,碘显色),只出现一个斑点。氢化产物经质谱测定分子量为336。它的红外光谱如下:

IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3010, 1745, 1710, 1470, 1405, 1385, 1313, 1262, 1234, 1192, 1145, 1130, 1060, 1038, 950, 888, 805 $cm^{-1}$

### S302

元素分析: C 75.67%, H 12.66% (按 $C_{37}H_{74}O_4$ 计算: C 76.29%, H 12.71%)。MS. m/e: 582, (M<sup>+</sup>)564, 386, 343, 326, 296, 283, 257.

IR,  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3400 (OH), 2920, 2845, 1730 ( $>C=O$ ), 1378, 1178 (C—O—C), 1118 (仲醇), 718 $cm^{-1}$

$^1H$ NMR,  $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ : 0.88(6H, t, J = 6.0Hz, 2CH<sub>3</sub>), 1.20(58H, s 29CH<sub>2</sub>), 1.80(1H, s 重水交换后消失, OH), 2.21(2H, bs -COCH<sub>2</sub>-), 3.46(4H, bs 2-CH<sub>2</sub>O-) 4.10(3H, t, J = 6.0Hz -COO-CH<sub>2</sub>-, -CH-O-)

皂化: 将500mg S302放入50ml圆底烧瓶中,加入10ml乙醇和100mg 固体氢氧化钠,接上冷凝管回流6小时。加入10ml水,用20ml苯提取4次。将水层用稀盐酸酸化,得到白色固体。用苯重结晶,得白色晶体。此晶体的红外光谱如下:

IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 2650, 1710, 1418, 1350-1180有七个间距差不多相等的峰, 1100, 945, 722.  $Cm^{-1}$

### S303

元素分析: C 80.43%, H 13.42% (按 $C_{34}H_{68}O_2$ 计算: C 80.32%, H 13.49%)。MS, m/e 508, (M<sup>+</sup>)312, 257(基峰), 239.

IR,  $\nu_{max}^{KBr}$ : 2920, 2850, 1732 ( $>C=O$ ), 1375, 1180 (C—O—C), 720 $cm^{-1}$ .

$^1H$ NMR,  $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ : 0.85(6H, t, J = 6.0Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 1.20(58H, s 29-CH<sub>2</sub>-), 2.25(2H, s, CO-CH<sub>2</sub>-), 4.05(2H, t, J = 6Hz, -COOCH<sub>2</sub>-).

## 参 考 文 献

- [1] B. Tursch et al., *Tetrahedron*, 31 (1975), 129-133.
- [2] M. Herin and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 85 (1976), 707-719.
- [3] Edward O. Oswald et al., *Chem Phys. Lipids*, 1 (1967), 3, 270-281.
- [4] P.E. Verkade et al., *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc.*, 57B (1954), 441-451; *C. A.*, 50, 176h.
- [5] L.J. Stegerhoek et al., *Rec. Trav. Chim.*, 75 (1956), 143-163; *C. A.*, 50, 11994bc
- [6] *Sadtler Standard Spectra*.
- [7] I.V. Heilbron, *Dictionary of Organic Compounds*, 4th Ed., 1965.
- [8] F.W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, 441.

## Studies on the Chinese Soft Coral ( II )

*Lai Zuqi    Long Kanghou    Li Ruisheng*

### Abstract

The soft coral-3\* (*sinularia fibrilla* sp nov.) was collected from the South China Sea near Ya-Xian in August 1979. We isolated out four crystalline compounds from it: S301-C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, m.p. 119.9-120.3°C, S302-C<sub>37</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>, m.p.65.0-66.0°C, S303-C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub>, m.p. 53.5-54.0°C. S304-C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, m.p. 135.0-136.0°C. Based on the spectroscopic data and the chemical means, we were able to identify that S301, S302 and S303 were 11-dehydrosinulariolide (a tetradeca cyclic diterpene lactone), batyl- $\alpha$ -palmitate and octadecyl palmitate respectively, S304 was a steroid, its structure has not yet been determined.

---

\*3 refers to the system number of the specimen taken for extraction.