

中国软珊瑚化学成分的研究(三)*

巫忠德 龙康侯

(化学系)

软珊瑚的代谢产物包含多种结构新颖的萜类、甾醇等有机化合物，其中不少具有抗菌、抗癌等生理活性^(1,2)。

本文报道中国南海软珊瑚(*Sinularia ramulosa*)存在的一种具有新型烷基侧链的甾醇化合物的结构。

软珊瑚的石油醚提取物经丙酮沉淀多次，其溶解物经层析得到具有新型侧链的C₃₀-甾醇(1)；其不溶物主要为直链的酯类，其中主要为十六酸十八醇酯(2)。

化合物(1)熔点130—132°C(石油醚)，含量0.01%，根据质谱和元素分析数据，

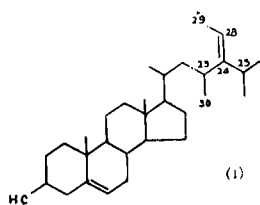


图 1

确定分子式为C₃₀H₅₀O。它与浓硫酸-醋酸酐反应，呈阳性Liebermann试验；与毛地黄皂甙在95%乙醇中能生成沉淀，从红外光谱1055, 798, 3410和1636cm⁻¹等特征吸收，可以指出它为一种具有3β-羟基-5.6-双键的甾醇化合物^(3,4)。它的分子离子M⁺为426(m/e; 24.6%，相对强度，以下同)。从碎片离子301(16.9), 300(37.3), 299(22.4), 273(17.0), 272(37.5), 271(71.5), 255(34.5)等一系列数据，可以肯定它具有正常的甾体骨架⁽⁵⁾。强峰271(71.5, M⁺-侧链-2H)的出现，证实含有十一个碳原子和一个双键的侧链的存在，强

侧链结构	C ₃₅ -H化学位移PPm
(3)	220
(4)	280
(5)	220
(6)	280

图 2

*实验用软珊瑚为李东生等采集；光谱数据承广西南宁药物研究所等单位测定。

峰314(95.0)则指出双键位于 C_{24} 上⁽⁶⁾。碎片离子383(10.7)和398(34.2)对于确定侧链的结构起了关键的作用, m/e 383($M^+ - 43$)是侧链末端存在异丙基的有力证据, m/e 398($M^+ - 28$)则指出亚乙基的存在, 这是由于 $\Delta^{24(28)}$ 双键移位并失去乙基的结果。最后, 侧链上剩下的一个甲基只能位于 C_{29} 上, 任何其他排列方式都与质谱不符。因此, 这种新的 C_{30} -甾醇具有如(1)式所示的结构, 并得到高分辨核磁共振数据的进一步证实。

$C^{24(28)}$ 双键的构型与 C_{26} -质子的化学位移密切相关, 通过比较一系列 $3\beta - \Delta^{5(6)}$ -甾醇(3)~(6)的核磁共振特性^(7,8), 可以肯定化合物(1)的 $C^{24(28)}$ 双键具有与化合物(3)和(5)相同的构型。因此, 本文报道的 C_{30} -甾醇为23-甲基岩藻甾醇(23-methylfucosterol), 这种具有新型侧链的甾醇, 未见文献报道。

化合物(2), 熔点53—54°C(丙酮), 含量0.5%, 红外光谱1730, 720及1300—1200之间特征的吸收指出这是一种长链脂肪族酯类, 从质谱 m/e 508(M^+), 239, 211, 197等数据, 可以确定为十六酸十八醇酯, 通过与已知化合物的比较得到证实。

实 验 部 分

一、材料

软珊瑚(*Sinularia ramulose*)于1979年8月采自海南岛三亚附近水深3—5米的海滩, 采后切碎, 晒干备用。

二、化合物(1)和(2)

把晒干的软珊瑚用四倍重量的石油醚(60—90°C)分两次水浴加热回流提取, 将所得棕黑色粘状提取物溶于丙酮, 冰箱放置过夜, 得灰色析出物和黑色丙酮母液, 将丙酮液蒸至近干, 再溶于丙酮, 重复操作两次。

化合物(1)

将丙酮母液蒸干, 所得残渣干燥后经硅胶柱层析, 用不同比例的石油醚-二氯甲烷-乙酸乙酯洗脱, 在10:10:1的洗脱部分得到化合物(1), 熔点130—132°C(石油醚), 含量0.01%, 其光谱数据如下:

IR: 3410, 1636, 1055, 1021, 955, 885, 840, 798 cm^{-1} ;

MS(EI): 426(M^+ , 24.6%), 398(34.2), 383(10.7), 337(10.2), 329(0.6), 328(4.2), 314(95.0), 301(16.9), 300(37.3), 299(22.4), 283(14.8), 282(4.9), 281(17.0), 273(17.0), 272(37.5), 271(71.5), 257(3.5), 256(7.1), 255(34.5), 231(12.6), 230(5.8), 229(19.5), 28(100);

NMR(400MHz, $CDCl_3$, δ): 0.68(单峰, C_{18} -甲基), 1.02(单峰, C_{19} -甲基), 1.04(双峰, $J=8$, C_{21} -甲基或 C_{30} -甲基), 0.87(双峰, $J=8$, C_{30} -甲基或 C_{21} -甲基), 0.96(双峰, $J=7$, C_{28} -或 C_{27} -甲基), 0.98(双峰, $J=7$, C_{27} -或 C_{28} -甲基), 1.56(C_{29} -甲基), 2.27(多重峰, C_{26} -质子), 3.55(多重峰, 1H, 32-质子), 4.70(1H, C_{28} -质子), 5.37(1H, C_6 -质子)。

元素分析: 实验值: C 84.07%, H 11.88%; 计算值(对 $C_{30}H_{50}O$): C 84.50%, H 11.76%.

化合物(2)

将上述的丙酮析出物经丙酮多次重结晶, 得到化合物(2), 熔点 $53-54^{\circ}C$, 含量0.5%,

IR: 1730, 720, 1310, 1280, 1260, 1240, 1220, $1200cm^{-1}$;

MS(70ev): 508(M^+), 239, 211, 197.

化合物(2)与十六酸十八醇酯的混合熔点未下降, 在TLC上具有与十六酸十八酯相同的 R_f 值.

参 考 文 献

- [1] Tursch, *Pure and Appl. Chem.*, 48(1978), 1.
- [2] Schmitz, *Tetrahedron Lett.*, (1979), 3387.
- [3] Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74(1952), 5571.
- [4] Hirschmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74(1952), 5357.
- [5] Wyllie et al., *J. Org. Chem.*, 33(1968), 305.
- [6] Massey et al., *J. Org. Chem.*, 44(1979), 2448.
- [7] Bates et al., *Tetrahedron Lett.*, (1968), 6163.
- [8] Rohmer et al., *Steroids*, 35(1980), 219.

Studies on Chinese Soft Corals (II)

Wu Zhongde Long Kanghou

Abstract

A novel C_{30} -steroid was isolated from a soft coral (*Sinularia ramulosa*) collecting in the Chinese's South Sea. On the basis of spectroscopic data, the structure is assigned and through comparing the nuclear magnetic resonance of this new steroid with those of some known compounds, the stereochemistry of the $\Delta^{24(28)}$ double bond is determined, thus, the steroid is reported to be 23-methyl-fucosteroid.