

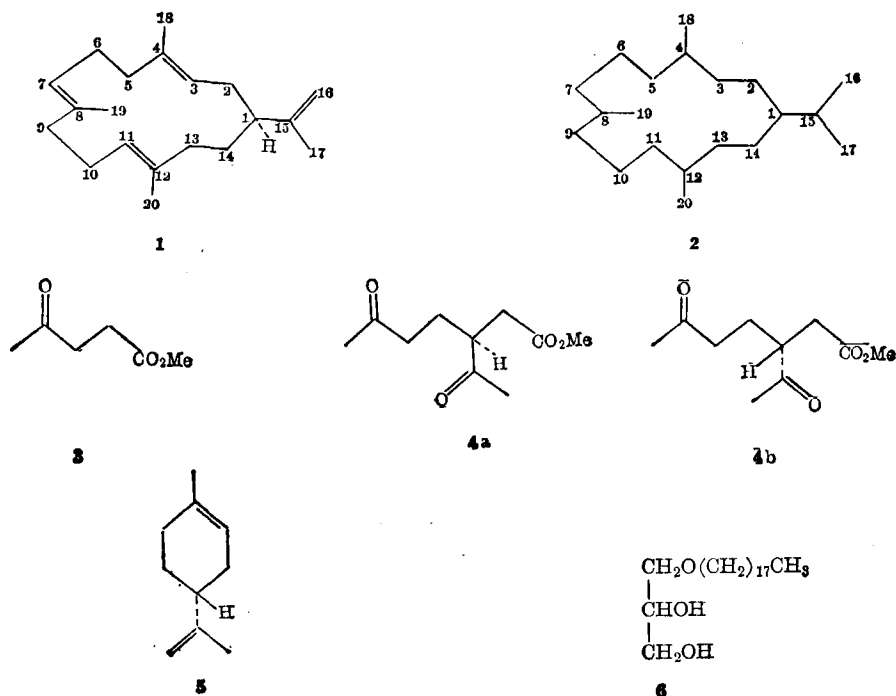
海洋软珊瑚群柱虫化学成分的分与鉴定

黄金城* 李金翠 仲同生

(中国科学院上海有机化学研究所)

海洋软珊瑚中已发现了许多具有强烈生理活性和化学结构特殊的化合物。本文报道软珊瑚群柱虫(*clavularia* sp*)的化学成分研究。采得之样品,一部分浸泡于95%乙醇中(以下称湿品),一部分晒干(以下称干品)。各按实验部分所述的方法提取分离,可得到化合物**1**和**6**及一些酯类混合物,兹分述于下:

(一)化合物**1**为无色透明液体,分子式 $C_{20}H_{32}$, $[\alpha]_D^{25} + 20.4^\circ$ (c 0.225, $CHCl_3$)。UV 210 nm 以上无吸收,表明无共轭双键。 ν_{max} : 3050, 1640, 885 cm^{-1} ; δ_H : 5.19(1H, t, $J=7$ Hz), 5.07(1H, t, $J=7$ Hz), 4.99(1H, t, $J=7$ Hz) ppm, 分别为三个三取代双键的氢。 4.72(1H, s), 4.66(1H, s) ppm 为 $C=CH_2$ 的两个氢。 1.66(3H, s), 1.59(3H, s), 1.57(6H, s) ppm 为四个连接在双键上的甲基。 **1** 以 PtO_2-H_2 常压氢化, 吸收四摩尔当量的 H_2 生成饱和化合物**2**, 分子式 $C_{20}H_{40}$, $[\alpha]_D^{25} + 0.6^\circ$ (c 1.71, $CHCl_3$)。含有一个碳环。 **1** 经臭氧化、铬酸氧化后用重氮甲烷甲酯化^[1], 得**3**和**4a**。 **3** 的 IR 示出酯羰基(1740 cm^{-1})和酮基(1720 cm^{-1})。 1H NMR 示出 $CH_3C=O$ 2.16(3H, s)和 $C(O)OCH_3$ 3.68(3H, s) ppm。 MS 分子离子峰为 130, 故确定为 3-乙酰基丙酸甲酯^[1]。 **4a**, $[\alpha]_D^{25} - 8.7^\circ$ (c 0.07, $CHCl_3$)。其 IR 出现酯羰基(1733 cm^{-1})和酮基(1714 cm^{-1})吸收峰。 1H NMR 示出两个 CH_3CO , 分别位于 2.08 和 2.18 ppm,



1983年7月29日收到。修改稿于1984年7月25日收到。

* 通讯联系人。

* 中国科学院青岛海洋研究所唐质灿副教授鉴定。

并有 $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 3.63 ppm. 分子离子峰为 200, 故推定为 3-乙酰基-6-酮-庚酸甲酯^[1]. 由 **1** 生成 **3** 和 **4a** 的摩尔比为 2:1, 从而推断 **1** 为新松烯. 由于 **4a** 与 *R*(+)-柠檬烯(**5**)经同法臭氧化所得之 **4b**, $[\alpha]_D^{25} + 9.0^\circ$ (c 0.816, CHCl_3) 的旋光值相同而符号相反, 从而推定 **1** 的 C(1) 应为 *S* 构型. **1** 的双键上甲基的 ^{13}C NMR δ_c 分别为 18.02, 15.52, 15.29 和 19.28 ppm, 前三个为环上三个 *E* 型双键的甲基, 最后一个为异丙烯基上的甲基^[9]. Patil 等已报道从陆地动植物^[1,3,4] 或从其他海洋软珊瑚^[5,6] 得到的新松烯均为 *R* 构型, 我们得到的新松烯 **1** 则是 *S* 构型.

(二) 化合物 **6** 与鲨肝醇^[7] 的 m. p., IR 和 MS 均相同.

(三) 高级羧酸与高级醇酯的混合物为白色结晶, IR 显示有酯羰基, 在 MS 上显示存在十六酸十六醇酯、十六酸十八醇酯、十八酸十六醇酯和十八酸十八醇酯的分子离子峰和它们的特征碎片峰. 此混合物用甲醇进行酯交换反应后再进行 GC 和 GC-MS 分析, 得到十六醇、十八醇、十六酸甲酯和十八酸甲酯的四个峰, 从而确定此结晶实为四个酯的混合物. 此外尚有甾醇混合物等正在分离鉴定中, 结果将另文报道.

实 验

旋光用 Rudolph Research Autoplo III 型自动旋光仪测定. IR 用 UR-10 型红外光谱仪测定. ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Varian XL-200 型和 Varian EM-360 型核磁共振仪测定. MS 用 F-innigan-4021 型质谱仪测定. GC 用上海分析仪器厂 102 型及 103 型气相色谱仪测定.

群柱虫是 1980 年 5 月在西沙群岛采集的.

新松烯的提取分离与鉴定

群柱虫采集后现场浸泡在 95% 乙醇中. 倾出棕红色浸泡液, 取出 12.3 kg 样品(湿品) 剪碎, 加入适量 95% 乙醇置于组织捣碎机中捣碎. 装入下部有活塞的大玻璃柱中, 加入 95% 乙醇浸泡, 控制流出速度, 使样品保持浸在溶剂中, 至流出液无色为止. 合并流出液与原浸液, 先在常压下蒸去大部分乙醇, 然后减压浓缩. 残余物用石油醚提取, 提取液蒸去溶剂后得 225 g (1.83%) 棕褐色粘稠物. 用 2.5 kg 硅胶进行柱层析分离, 从石油醚洗脱液中得 83 g 橙黄色液体组分 A. 9:1 石油醚-乙酸乙酯洗脱液中得 68 g 组分 B. 8:2 石油醚-乙酸乙酯得组分 C. 2 kg 干品经石油醚洗脱得 2.2 g 黄色油液组分 A; 8:2 石油醚-乙酸乙酯洗脱得 2.5 g 淡黄色固体组分 B; 6:4 石油醚-乙酸乙酯洗脱得 0.65 g 白色固体组分 C, 还从 98:2 的石油醚-乙酸乙酯的洗脱液中得 0.51 g 白色固体组分 D. 将 83 g 组分 A 用 2.5 kg 硅胶进行柱层析分离, 从石油醚洗脱液中得 42 g 无色透明液体, 再用 1 kg 硅胶层析, 得 40 g 单一组分的无色透明液体, 从中取 1.64 g 用 170 g 硅胶进行上行法柱层析分离, 正己烷洗脱, TLC 和 GC 检测, 得 1.43 g 化合物 **1** (此化合物不甚稳定, 所有数据都是用新分离的样品测试). $[\alpha]_D^{25} + 20.4^\circ$ (c , 0.225, CHCl_3), $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (计算值: C, 88.16; H, 11.84. 实测值: C, 88.39; H, 11.96). δ_c : 15.29 (q, 20- CH_3), 15.52 (q, 19- CH_3), 18.02 (q, 18- CH_3), 19.28 (q, 17- CH_3), 23.75 (t, 10- CH_2), 24.90 (t, 6- CH_2), 28.32 (t, 14- CH_2), 32.42 (t, 2- CH_2), 33.95 (t, 13- CH_2), 38.95 (t, 5- CH_2), 39.42 (t, 9- CH_2), 45.97 (d, 1-CH), 110.4 (t, 16- $\text{CH}_2=\text{CH}$), 121.82 (d, 3- $\text{CH}=\text{CH}$), 124.04 (d, 7- $\text{CH}=\text{CH}$), 125.92 (d, 11- $\text{CH}=\text{CH}$), 133.37 (s, 12-C \equiv), 133.85 (s, 4-C \equiv), 134.76 (s, 8-C \equiv), 149.21 (s, 15-C \equiv) ppm. m/z : 272 (M^+), 257 ($M^+ - \text{CH}_3$), 68 (异戊二烯, 基峰).

化合物 1 的氢化 200 mg (0.73 mmol) **1** 溶于 15 mL 乙醇和 5 mL 四氢呋喃混合液中, 用 400 mg $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂, 按常法室温氢化。24 h 共吸氢 74 mL (3.03 mmol)。TLC 表明 **1** 已全部氢化。滤去催化剂, 减压抽去溶剂得 200 mg **2**。 $[\alpha]_D^{25} + 0.6^\circ$ (c 1.71, CHCl_3)。 ν_{\max} : 2940, 2905, 2850, 1460, 1380 cm^{-1} 。 δ_{H} : 0.80 (6H, br), 0.90 (9H, br) ppm。 m/z : 280 (M^+), 236, 111, 97, 71, 57。

化合物 1 的氧化降解^[1] 1.23 g **1** 溶于 150 mL 二氯甲烷, -78°C 通入含 O_3 的氧至反应液呈蓝色。移去冷浴使反应物升至室温。减压抽去溶剂, 残留物溶于 25 mL 丙酮, 冷却至 0°C , 搅拌、滴加 $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 液 (11.5 mL 浓硫酸溶于 38.5 mL 水, 冷却后加入 13.3 g CrO_3), 使反应液由深蓝色变成红棕色, 室温放置过夜。减压抽去丙酮, 残留物用乙醚提取, 乙醚液用饱和食盐水洗 2 次, 醚液用 10% Na_2CO_3 水溶液提出酸性产物。 Na_2CO_3 提取液用 5% HCl 酸化至 $\text{pH}=2$, 用乙醚提取析出的酸性产物。乙醚提取液用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸去乙醚。残留物溶于 20 mL 无水乙醚, 冷至 0°C , 搅拌、滴加冷却至 0°C 的重氮甲烷乙醚液, 置冰箱中过夜。次日减压抽去乙醚和过量的重氮甲烷, 得 1.46 g 黄色粘稠物。用 150 g 硅胶进行柱层析分离, 以等体积的乙酸乙酯-己烷洗脱, 先得 150 mg (1.04 mmol) **3**, 后得 100 mg (0.5 mmol) **4a**。

3, $[\alpha]_D^{20}$, m/z : 130 ($M^+ + 1$), 99, 115, 88, 71, 59, 57, 55。

4a, m/z : 201 (M^+), 182, 169, 151, 125, 111, 101, 100, 98。

R(+)-柠檬烯 (5) 的降解^[1] 1.2 g **R(+)-柠檬烯** ($[\alpha]_D^{18} + 106.6^\circ$, c 1.13, CHCl_3), 按上述方法经 O_3 , 铬酸氧化和重氮甲烷甲酯化, 得 **4b**, $[\alpha]_D^{16} + 9.0^\circ$ (c 0.816, CHCl_3)。IR, ^1H NMR, MS 均与 **4a** 一致。

鲨肝醇 (6) 的分离与鉴定

将上述组分 C 用硅胶柱层析纯化, 可得白色固体, m. p. $69.5 \sim 71^\circ\text{C}$ 。 $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (计算值: C, 73.26; H, 12.79; O, 13.95。实测值: C, 73.29; H, 12.98; O, 14.01)。 ν_{\max} : 3400, 1140, 1085, 1050, 720 cm^{-1} 。 m/z : 345 ($M^+ + 1$)。与鲨肝醇标准品混熔不降。

混合脂肪酸酯的分离与鉴定

将上述组分 D (510 mg) 用乙酸乙酯重结晶, 得无色晶体 310 mg, m. p. $50 \sim 51^\circ\text{C}$ 。 ν_{\max} : 1730, 1170, 1190, 730 cm^{-1} 。 m/z : 536 (M^+ , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), 508 (M^+ , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), 480 (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$), 312 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CO}_2\text{CH}_3$), 284 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{CH}_3$), 270 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$), 256 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$), 252 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CH}=\text{CH}_2$), 224 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CH}=\text{CH}_2$), 196 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}=\text{CH}_2$)。

取 0.1 mg 上述样品, 加入 0.05 mL 0.5 M $\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液, 室温放置 30 min., 用 0.1 M HCl 溶液中和, 正己烷提取, 提取液进行 GC 及 GC-MS 分析。

GC: 2 m \times 3 mm 玻璃柱, 5% OV-1 涂于 Gaschrom Q (80~100 目) 担体上, 柱温 180°C , 氮气流量 75 mL/min, 保留时间正十六碳醇 4.2 min; 正十八碳醇 9.0 min; 正十六碳酸甲酯 5.0 min; 正十八碳酸甲酯 10.5 min (与标准样品的保留时间完全一致)。

GC-MS: GC 用 3 m 弹性石英毛细管柱, SE-30, 柱温 180°C 。MS 采用 EI 源。GC-MS 保留时间-6.18 min, m/z : 224 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}-18$); 7.10 min, m/z : 270 ($\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{CH}_3$); 74 [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$]; 11.0 min, m/z : 252 ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}-18$); 12.36 min, m/z : 298 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{CH}_3$), 74 [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$]。

中国科学院南海海洋所, 中国人民解放军药物化学所协助采集样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Patil, V.D.; Nayak, U. R.; Dev, S. , *Tetrahedron*, **1973**, *29*, 341.
- [2] Ravi, B. N.; Faulkner, D. J., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2127.
- [3] Birch, A. J.; Broun, W. V.; Corrie, J. E. T.; Moore, B. P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1972**, *1*, 2653.
- [4] Wiemer, D. F.; Meinwald, J.; Prestwich, G. D.; Miura, I., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2950.
- [5] Vanderah, D. J.; Rutledge N.; Schmitz, F. J.; Ciereszko, L. S., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 1614.
- [6] Herin, M.; Tursch B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1976**, *85*, 707.
- [7] Kind, C. A.; Bergmann W., *J. Org. Chem.*, **1942**, *7*, 424.

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF SOME CHEMICAL CONSTITUENTS FROM A SOFT CORAL (*CLAVULARIA* SP.)

HUANG JIN-CHENG* LI JIN-CUI ZHONG TONG-SHENG

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

S-(+)-Cembrene-A(**1**), batyl alcohol **6** and a mixture of saturated fatty acid esters have been isolated from soft coral (*Clavularia* sp.). The structure of *S*-(+)-cembrene-A(**1**) was elucidated by means of spectral data and chemical degradation. Cembrene-A(**1**) with *S*-configuration was first discovered in the soft corals.