

硬棘软珊瑚醋酸乙酯部位的化学成分研究

于洋^{1,2,3}, 刘真³, 林文翰³, 季宇彬^{1,2*}

1. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 国家教育部抗肿瘤天然药物工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

3. 北京大学 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘要: 目的 研究硬棘软珊瑚醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用正、反相硅胶柱色谱以及半制备高效液相色谱进行分离, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离得到 11 个化合物, 其中 3 个环丁烯内酯类化合物, 分别鉴定为(S)-13-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸(1)、(S)-11-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十一烷酸(2)、羟基二氢博伏内酯(3); 1 个嘌呤类化合物, 鉴定为 1,3-二甲基黄嘌呤(4); 7 个甾体类化合物, 分别鉴定为孕甾-20-烯-3-酮(5)、孕甾-1,4,20-三烯-3-酮(6)、3 β -羟基-孕甾-20-烯(7)、3 β -羟基-孕甾-5,20-二烯(8)、20-羟基-孕甾-1,4-二烯-3-酮(9)、20-羟基-孕甾-1-烯-3-酮(10)、17 β -羟基-雄甾-1-烯-3-酮(11)。结论 环丁烯内酯类化合物是首次从该属软珊瑚中分离得到, 其中化合物 1 和 2 为新化合物, 而硬棘软珊瑚醋酸乙酯部位的化学成分主要为甾体类化合物。

关键词: 硬棘软珊瑚; (S)-13-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸; (S)-11-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十一烷酸; 羟基二氢博伏内酯; 环丁烯内酯类; 嘌呤类; 甾体类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2013)05-0011-05

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2014.01.003

Chemical constituents in ethyl acetate fraction from *Scleronephthya* sp.

YU Yang^{1,2,3}, LIU Zhen³, LIN Wen-han³, JI Yu-bin^{1,2}

1. Center of Research and Development on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

2. Engineering Research Center of Natural Antineoplastic Drugs, Ministry of Education, Harbin 150076, China

3. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the ethyl acetate fraction from *Scleronephthya* sp.. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography (silica gel, including reversed phase) and semi-preparative HPLC, and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Eleven compounds were separated, three of which were butenolides, identified as (S)-13-(2-hydroxy-3,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl) tridecanoic acid (1), (S)-11-(2-hydroxy-3,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl) undecanoic acid (2), and hydroxydihydrobovalide (3), one of which was purine, identified as 1,3-dimethylxanthine (4), seven of which were pregnane steroids, identified as pregna-20-en-3-one (5), pregna-1,4,20-trien-3-one (6), 3 β -hydroxy-pregna-20-ene (7), 3 β -hydroxy-pregna-5,20-diene (8), 20-hydroxy-pregna-1,4-dien-3-one (9), 20-hydroxy-pregna-1-en-3-one (10), and 17 β -hydroxy-androst-1-en-3-one (11). **Conclusion** Pregnane steroids are the main chemical constituents in ethyl acetate fraction of *Scleronephthya* sp., and compounds 1 and 2 are new compounds, while butenolides are obtained from *Scleronephthya* sp. for the first time.

Key words: *Scleronephthya* sp.; (S)-13-(2-hydroxy-3,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl) tridecanoic acid; (S)-11-(2-hydroxy-3,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl) undecanoic acid; hydroxydihydrobovalide; butenolides; purine; pregnane steroids

硬棘软珊瑚 *Scleronephthya* sp. 是软珊瑚目棘软珊瑚科动物。据文献报道^[1-8], 该属所分到的化合物主要为孕甾烷类, 部分化合物表现出细胞毒、抗炎、抗疟、抗菌和抗病毒的活性。本研究对硬棘软珊瑚

收稿日期: 2013-11-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2011AA090701)

作者简介: 于洋(1988—), 女, 硕士研究生, 从事海洋天然产物先导化合物的研究。Tel: (0451)84800297 E-mail: 15904602773@163.com

*通信作者 季宇彬, 男, 博士生导师, 哈尔滨商业大学副校长, 生命科学与环境科学研究中心主任。

的 95%乙醇提取物进行系统的化学成分研究, 从其提取物的醋酸乙酯部位分离得到 11 个化合物, 其中 3 个环丁烯内酯类化合物, 分别鉴定为(*S*)-13-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸 (**1**)、(*S*)-11-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十一烷酸 (**2**)、羟基二氢博伏内酯 (**3**); 1 个嘌呤类化合物, 鉴定为 1,3-二甲基黄嘌呤 (**4**); 7 个甾体类化合物, 分别鉴定为孕甾-20-烯-3-酮(**5**)、孕甾-1,4,20-三烯-3-酮 (**6**)、3 β -羟基-孕甾-20-烯 (**7**)、3 β -羟基-孕甾-5,20-二烯 (**8**)、20-羟基-孕甾-1,4-二烯-3-酮 (**9**)、20-羟基-孕甾-1-烯-3-酮 (**10**)、17 β -羟基-雄甾-1-烯-3-酮 (**11**)。环丁烯内酯类化合物是首次从该属中分离得到, 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 其结构式及主要 HMBC 相关见图 1, 而硬棘软珊瑚醋酸乙酯部位的化学成分主要为甾体类化合物。

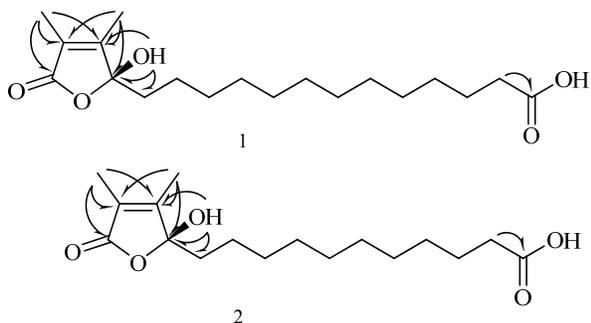


图 1 化合物 1、2 的主要 HMBC 相关

Fig. 1 HMBC correlations of compounds 1 and 2

1 仪器和材料

Rudolph Autopol III 型旋光仪; Nicolet Nexus 470 型红外光谱仪; Bruker Avance 400 型核磁共振仪; Bruker APEX IV 型质谱仪; 柱色谱硅胶 (160~200 目, 青岛海洋化工厂); 反相 ODS 填料 (50 μm , 日本 YMC 公司); 半制备型 Alltech 高效液相色谱仪 (包括 426 HPLC 泵、UV-Vis 200 检测器和 YMC-Pack C₈ 色谱柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μm)); 所用溶剂都为分析纯。

硬棘软珊瑚采自广西涠洲岛附近海域, 由荷兰阿姆斯特丹大学 Leen van Ofwegen 博士鉴定, 标本存放于北京大学医学部天然药物及仿生药物国家重点实验室, 编号 WGC-23。

2 提取分离

将冰冻的硬棘软珊瑚 (湿质量 2.30 kg) 剪碎, 匀浆, 用 95%乙醇提取 3 次, 每次 3 h, 减压浓缩。

甲醇溶解, 滤过得总浸膏 62.14 g, 悬浮于水中, 用醋酸乙酯萃取, 减压浓缩得浸膏 18.95 g。取其中 12.15 g, 经硅胶减压色谱柱石油醚-丙酮 (1:0~0:1) 梯度洗脱, 得到 7 个组分 Fr. A~G。Fr. A (2.85 g) 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (90:10) 洗脱, 再用硅胶柱色谱石油醚-二氯甲烷 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **5** (7.5 mg)。Fr. C (1.55 g) 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (90:10) 洗脱, 得到 14 个组分 Fr. C1~14, Fr. C6 (342.5 mg) 经硅胶柱色谱二氯甲烷-甲醇 (30:1) 洗脱, 得到化合物 **6** (169.0 mg); Fr. C9 (231.4 mg)、Fr. C10 (304.0 mg) 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (8:1) 洗脱, 分别得到化合物 **8** (40.9 mg)、**7** (252.1 mg)。Fr. D (2.23 g) 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (65:35~100:0) 梯度洗脱, 再经半制备型高效液相色谱乙腈-水 (50:50) 洗脱, 得到化合物 **3** (4.2 mg)、**9** (5.3 mg)、**10** (24.3 mg)、**11** (0.6 mg)。Fr. E (1.47 g) 经 ODS 柱色谱甲醇-水 (65:35~100:0) 梯度洗脱, 得到 11 个组分 Fr. E1~11, Fr. E7 (22.9 mg)、Fr. E10 (42.1 mg) 经半制备型高效液相色谱, 分别以乙腈-水 (45:55、60:40) 为流动相, 得到化合物 **2** (2.7 mg)、化合物 **1** (8.7 mg)。Fr. F (1.13 g) 甲醇溶解后滤过, 得到不溶物为化合物 **4** (220.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 5.6$ (c 0.82, CH₃OH)。CD λ_{max} nm ($\Delta\epsilon$): 214 (+0.03)、231 (+2.26)、265 (-0.64)。HR-ESI-MS m/z : 339.217 8 [M-H]⁻ (计算值 C₁₉H₃₁O₅, 339.225 0), 推测其分子式为 C₁₉H₃₂O₅, 不饱和度为 4。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 显示有 2 个甲基信号 δ 1.70 (3H, s)、1.85 (3H, s), 2 个活泼氢信号 δ 7.10 (1H, s)、11.94 (1H, br s) 提示结构中可能存在一个羧基; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 显示有 2 个羰基碳信号 δ 174.9 (s)、172.1 (s), 2 个烯季碳信号 δ 158.9 (s)、123.9 (s), 1 个双杂原子取代季碳信号 δ 107.7 (s) 和 2 个甲基信号 δ 11.0 (q)、8.5 (q), 进一步通过二维相关谱对碳氢进行归属, 确定其为环丁烯内酯类化合物。与文献报道^[9-10]的已知化合物(*S*)-13-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸甲酯比较后发现其波谱数据非常相似, 不同之处仅在于化合物 **1** 缺少了甲氧基信号, 而多了一个羧酸活泼质子信号。又由于二者相类似的旋光和 CD 谱 Cotton 效应, 所以化合物 **1** 中与羟基相连碳的绝对

构型也为S。因此确定化合物**1**为(S)-13-(2-羟基-3,4-二甲-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸,其碳氢信号全归属:¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.84(1H, m, H-5a), 1.65(1H, m, H-5b), 1.11(1H, m, H-6a), 1.03(1H, m, H-6b), 1.22(16H, m, 2×H-7~14), 1.47(2H, m, 2×H-15), 2.18(2H, t, *J*=7.3 Hz, 2×H-16), 1.70(3H, s, CH₃-18), 1.85(3H, s, CH₃-19), 7.10(1H, s, OH-4), 11.94(1H, br s, COOH-17);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.1(s, C-1), 123.9(s, C-2), 158.9(s, C-3), 107.7(s, C-4), 36.1(t, C-5), 23.0(t, C-6), 29.4~29.0(t, C-7~14), 25.0(t, C-15), 34.1(t, C-16), 174.9(s, C-17), 8.5(q, C-18), 11.0(q, C-19)。综上所述,化合物**1**鉴定为(S)-13-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十三烷酸,为新化合物。

化合物**2**: 无色油状。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 5.3$ (*c* 0.23, CH₃OH)。CD λ_{max} nm ($\Delta\epsilon$): 207(+0.31)、224(+0.48)、270(-0.23)。HR-ESI-MS *m/z*: 311.1864 [M-H]⁻(计算值 C₁₇H₂₇O₅, 311.1937), 推测该化合物分子式为C₁₇H₂₈O₅,与化合物**1**相比少了2个亚甲基(C₂H₄);其氢碳数据与化合物**1**非常相似,结合二维相关谱及旋光和CD谱 Cotton 效应,确定化合物**2**为(S)-11-(2-羟基-3,4-二甲-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十一烷酸,其碳氢信号全归属如下:¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.83(1H, m, H-5a), 1.65(1H, m, H-5b), 1.11(1H, m, H-6a), 1.03(1H, m, H-6b), 1.22(16H, m, 2×H-7~12), 1.47(2H, m, 2×H-13), 2.18(2H, t, *J*=7.1 Hz, 2×H-14), 1.70(3H, s, CH₃-16), 1.85(3H, s, CH₃-17), 7.11(1H, s, OH-4), 11.93(1H, br s, COOH-15);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.1(s, C-1), 123.9(s, C-2), 158.9(s, C-3), 107.7(s, C-4), 36.1(t, C-5), 23.0(t, C-6), 29.3~28.9(t, C-7~12), 24.9(t, C-13), 33.7(t, C-14), 174.9(s, C-15), 8.5(q, C-16), 11.0(q, C-17)。综上所述,化合物**2**鉴定为(S)-11-(2-羟基-3,4-二甲基-5-氧代-2,5-二氢呋喃-2-基)十一烷酸,为新化合物。

化合物**3**: 无色油状。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 6.1$ (*c* 0.42, CH₃OH)。EI-MS *m/z*: 198 [M]⁺。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.83(1H, m, H-5a), 1.66(1H, m, H-5b), 1.11(1H, m, H-6a), 1.05(1H, m,

H-6b), 1.23(4H, m, 2×H-7、8), 0.86(3H, t, *J*=6.8 Hz, CH₃-9), 1.70(3H, s, CH₃-10), 1.86(3H, s, CH₃-11), 7.11(1H, s, OH-4);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.1(s, C-1), 123.9(s, C-2), 158.9(s, C-3), 107.7(s, C-4), 36.1(t, C-5), 22.7(t, C-6), 31.5(t, C-7), 22.4(t, C-8), 14.3(q, C-9), 8.6(q, C-10), 11.0(q, C-11)。与文献数据对照^[11],确定化合物**3**为羟基二氢博伏内酯。

化合物**4**: 无色针状结晶(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 179 [M-H]⁻。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.54(1H, br s, H-9), 8.02(1H, s, H-8), 3.43(3H, s, CH₃-11), 3.22(3H, s, CH₃-10);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 154.9(s, C-6), 151.7(s, C-2), 148.4(s, C-4), 141.0(d, C-8), 106.8(s, C-5), 30.1(q, C-11), 28.2(q, C-10)。与文献数据对照^[12],确定化合物**4**为1,3-二甲基黄嘌呤。

化合物**5**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 13.6$ (*c* 0.23, CHCl₃)。EI-MS *m/z*: 300 [M]⁺;¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.76(1H, ddd, *J*=16.4、10.9、7.8 Hz, H-20), 4.97(1H, br d, *J*=10.9 Hz, H-21a), 4.96(1H, br d, *J*=16.4 Hz, H-21b), 1.01(3H, s, CH₃-19), 0.61(3H, s, CH₃-18);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 212.1(s, C-3), 139.7(d, C-20), 114.5(t, C-21), 55.5(d, C-14), 55.4(d, C-17), 54.1(d, C-9), 46.8(d, C-5), 44.7(t, C-4), 43.6(s, C-13), 38.6(t, C-1), 38.2(t, C-2), 37.4(t, C-12), 35.8(s, C-10), 35.5(d, C-8), 31.8(t, C-7), 29.0(t, C-6), 27.2(t, C-16), 24.8(t, C-15), 21.0(t, C-11), 12.9(q, C-18), 11.5(q, C-19)。与文献数据对照^[13],确定化合物**5**为孕甾-20-烯-3-酮。

化合物**6**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 32.4$ (*c* 1.43, CHCl₃)。EI-MS *m/z*: 296 [M]⁺;¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.04(1H, d, *J*=10.2 Hz, H-1), 6.20(1H, br d, *J*=10.2 Hz, H-2), 6.05(1H, br s, H-3), 5.72(1H, ddd, *J*=16.8、10.4、7.8 Hz, H-20), 4.96(1H, br d, *J*=10.4 Hz, H-21a), 4.95(1H, br d, *J*=16.8 Hz, H-21b), 1.21(3H, s, CH₃-19), 0.65(3H, s, CH₃-18);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 186.4(s, C-3), 169.0(s, C-5), 155.9(d, C-1), 139.3(d, C-20), 127.4(d, C-2), 123.8(d, C-4), 114.9(t, C-21), 55.1(d, C-17), 54.6(d,

C-14), 52.7 (d, C-9), 43.6 (s, C-10), 43.6 (s, C-13), 37.1 (t, C-12), 35.6 (d, C-8), 33.7 (t, C-7), 32.9 (t, C-6), 27.1 (t, C-16), 24.9 (t, C-15), 22.4 (t, C-11), 18.7 (q, C-19), 12.9 (q, C-18)。与文献数据对照^[14], 确定化合物 **6** 为孕甾-1,4,20-三烯-3-酮。

化合物 **7**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -17.8$ (c 1.25, CHCl_3)。EI-MS m/z : 302 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.75 (1H, ddd, $J=16.3$ 、11.1、7.7 Hz, H-20), 4.96 (1H, br d, $J=11.1$ Hz, H-21a), 4.94 (1H, br d, $J=16.3$ Hz, H-21b), 3.59 (1H, m, H-3), 0.81 (3H, s, CH_3 -19); 0.58 (3H, s, CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.9 (d, C-20), 114.4 (t, C-21), 71.3 (d, C-3), 55.7 (d, C-14), 55.4 (d, C-17), 54.7 (d, C-9), 44.9 (d, C-5), 43.6 (s, C-13), 38.2 (t, C-4), 37.5 (t, C-1), 37.0 (t, C-12), 35.7 (d, C-8), 35.6 (s, C-10), 32.2 (t, C-7), 31.5 (t, C-2), 28.7 (t, C-6), 27.2 (t, C-16), 24.8 (t, C-15), 20.9 (t, C-11), 12.9 (q, C-18), 12.4 (q, C-19)。与文献数据对照^[15], 确定化合物 **7** 为 3 β -羟基-孕甾-20-烯。

化合物 **8**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -40.7$ (c 1.31, CHCl_3)。EI-MS m/z : 300 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.76 (1H, ddd, $J=16.1$ 、11.3、7.7 Hz, H-20), 5.36 (1H, m, H-6), 4.98 (1H, br d, $J=11.3$ Hz, H-21a), 4.97 (1H, br d, $J=16.1$ Hz, H-21b), 3.53 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, CH_3 -19), 0.61 (3H, s, CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.8 (s, C-5), 139.8 (d, C-20), 121.6 (d, C-6), 114.5 (t, C-21), 71.8 (d, C-3), 55.9 (d, C-14), 55.3 (d, C-17), 50.4 (d, C-9), 43.4 (s, C-13), 42.3 (t, C-4), 37.4 (t, C-12), 37.3 (t, C-1), 36.6 (s, C-10), 32.0 (d, C-8), 32.0 (t, C-7), 31.7 (t, C-2), 27.2 (t, C-16), 24.9 (t, C-15), 20.7 (t, C-11), 19.4 (q, C-19), 12.7 (q, C-18)。与文献数据对照^[16], 确定化合物 **8** 为 3 β -羟基-孕甾-5,20-二烯。

化合物 **9**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +12.9$ (c 0.49, CHCl_3)。EI-MS m/z : 314 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.18 (1H, d, $J=10.1$ Hz, H-1), 6.10 (1H, br d, $J=10.1$ Hz, H-2), 5.97 (1H, br s, H-3), 3.46 (1H, m, H-20), 1.19 (3H, s, CH_3 -19), 1.07 (3H, d, $J=6.1$ Hz, CH_3 -21), 0.68 (3H, s,

CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 185.4 (s, C-3), 170.1 (s, C-5), 157.0 (d, C-1), 127.2 (d, C-2), 123.5 (d, C-4), 68.2 (d, C-20), 58.4 (d, C-17), 55.3 (d, C-14), 52.5 (d, C-9), 43.7 (s, C-10), 41.7 (s, C-13), 38.6 (t, C-12), 35.0 (d, C-8), 33.8 (t, C-7), 32.5 (t, C-6), 26.2 (t, C-16), 24.5 (q, C-21), 24.3 (t, C-15), 22.6 (t, C-11), 18.9 (q, C-19), 12.9 (q, C-18)。与文献数据对照^[17], 确定化合物 **9** 为 20-羟基-孕甾-1,4-二烯-3-酮。

化合物 **10**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -13.5$ (c 1.09, CHCl_3)。EI-MS m/z : 316 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.19 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-1), 5.74 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-2), 3.46 (1H, m, H-20), 2.35 (1H, dd, $J=17.5$ 、14.3 Hz, H-4a), 2.07 (1H, dd, $J=17.5$ 、3.6 Hz, H-4b), 1.08 (3H, d, $J=6.1$ Hz, CH_3 -21), 0.96 (3H, s, CH_3 -19), 0.63 (3H, s, CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 199.1 (s, C-3), 158.9 (d, C-1), 127.3 (d, C-2), 68.2 (d, C-20), 58.6 (d, C-17), 56.3 (d, C-14), 50.0 (d, C-9), 44.3 (d, C-5), 41.7 (s, C-13), 41.0 (t, C-4), 39.0 (t, C-12), 38.9 (s, C-10), 35.2 (d, C-8), 31.4 (t, C-7), 27.5 (t, C-6), 26.2 (t, C-16), 24.5 (q, C-21), 24.1 (t, C-15), 20.9 (t, C-11), 13.1 (q, C-19), 13.0 (q, C-18)。与文献数据对照^[18], 确定化合物 **10** 为 20-羟基-孕甾-1-烯-3-酮。

化合物 **11**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +47.6$ (c 0.05, CHCl_3)。EI-MS m/z : 288 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.22 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-1), 5.74 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-2), 3.44 (1H, dt, $J=3.9$ 、6.8 Hz, H-17), 2.36 (1H, dd, $J=17.5$ 、14.3 Hz, H-4a), 2.07 (1H, dd, $J=17.5$ 、3.8 Hz, H-4b), 0.97 (3H, s, CH_3 -19), 0.66 (3H, s, CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 199.3 (s, C-3), 159.1 (d, C-1), 127.2 (d, C-2), 80.4 (d, C-17), 50.9 (d, C-14), 50.2 (d, C-9), 44.4 (d, C-5), 43.2 (s, C-13), 41.0 (t, C-4), 39.1 (s, C-10), 36.9 (t, C-12), 35.7 (d, C-8), 31.0 (t, C-7), 30.3 (t, C-16), 27.4 (t, C-6), 23.5 (t, C-15), 20.8 (t, C-11), 13.2 (q, C-19), 11.9 (q, C-18)。与文献数据对照^[19], 确定化合物 **11** 为 17 β -羟基-雄甾-1-烯-3-酮。

参考文献

- [1] Kittakoop P, Suttisri R, Chaichantipyuth C, et al. Norpregnane glycosides from a Thai soft coral, *Scleronephthya pallida* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 318-320.
- [2] 严小红, 郭跃伟, 朱兴族, 等. 中国南海软珊瑚 *Scleronephthya sp.* 化学成分的研究 [J]. *有机化学*, 2004, 24(10): 1233-1238.
- [3] Yan X H, Liu H L, Guo Y W. Ximaosteroids A – D, new steroids from the Hainan soft coral *Scleronephthya sp.* [J]. *Steroids*, 2009, 74(13/14): 1061-1065.
- [4] Han L, Wang C Y, Huang H, et al. A new pregnane analogue from Hainan soft coral *Scleronephthya gracillimum* Kuenthal [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2010, 38(2): 243-246.
- [5] 霍娟, 汤华, 李玲, 等. 中国南海硬棘软珊瑚 *Scleronephthya sp.* 的活性成分研究 [J]. *第二军医大学学报*, 2011, 32(1): 21-24.
- [6] Sun X P, Shao C L, Wang C Y, et al. Steroids of soft coral *Scleronephthya sp.* from the South China Sea [J]. *Chem Nat Comp*, 2012, 48(2): 341-343.
- [7] Fang H Y, Liaw C C, Chao C H, et al. Bioactive pregnane-type steroids from the soft coral *Scleronephthya gracillimum* [J]. *Tetrahedron*, 2012, 68(47): 9694-9700.
- [8] Fang H Y, Hsu C H, Chao C H, et al. Cytotoxic and anti-inflammatory metabolites from the soft coral *Scleronephthya gracillimum* [J]. *Mar Drugs*, 2013, 11(6): 1853-1865.
- [9] Lee J, Wang W, Hong J, et al. A new 2,3-dimethyl butenolide from the brittle star *Ophiomastix mixta* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(3): 459-461.
- [10] Shi H, Yu S, Liu D, et al. Sinularones A – I, new cyclopentenone and butenolide derivatives from a marine soft coral *Sinularia sp.* and their antifouling activity [J]. *Mar Drugs*, 2012, 10(6): 1331-1344.
- [11] 苏丽丽, 唐旭利, 张婧, 等. 中国南海海底柏柳珊瑚化学成分研究 [J]. *中国海洋药物*, 2011, 30(5): 18-22.
- [12] Su J Y, Zhong Y L, Zeng L M, et al. A new *N*-carboxyindole alkaloid from the marine sponge *Rhaphisia pallida* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(5): 504-506.
- [13] Seo Y W, Jung J H, Rho J R, et al. Isolation of novel bioactive steroids from the soft coral *Alcyonium gracillimum* [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(9): 2497-2506.
- [14] Ciavatta M L, Gresa M P L, Manzo E, et al. New C₂₁ Δ²⁰ pregnanes, inhibitors of mitochondrial respiratory chain, from Indopacific octocoral *Carijoa sp.* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(41): 7745-7748.
- [15] Lorenzo M, Cueto M, D'Croz L, et al. Muriceanol, a 24(28)-epoxide sterol link in the carbon flux toward side-chain dealkylation of sterols [J]. *Eur J Org Chem*, 2006, 22(3): 582-585.
- [16] Dawe R D, Wright J L C. An improved route to pregna-5, 20-dien-3β-ol (muricin aglycone): Carbon and proton nuclear magnetic resonance assignments for the aglycone and a number of related pregnene derivatives [J]. *Can J Chem*, 1987, 65(3): 666-669.
- [17] Barton D H R, Day M J, Hesse R H, et al. Synthesis of 11-deoxy-18-hydroxycorticosterone and 18-hydroxycorticosterone 21-acetates [J]. *J Chem Soc Perkin I*, 1975, (22): 2252-2256.
- [18] Huang X P, Deng Z W, Zhu X B, et al. Krempenes A – D: A series of unprecedented pregnane-type steroids from the marine soft coral *Cladiella kremphi* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(9): 2020-2026.
- [19] Zhang H Y, Qiu Z B. An efficient synthesis of 5α-androst-1-ene-3,17-dione [J]. *Steroids*, 2006, 71(13/14): 1088-1090.