

化合物 的碱水解: 化合物 (52.8 mg), 溶于 3 mL 甲醇和 3 mL 1 mol/L NaOH 溶液中, 室温搅拌 2 h, 反应混合物通过阳离子交换树脂 (IR-120 B), 再用制备薄层层析纯化, 得到化合物 (phlorin, 21.8 mg) 和反式-对羟基肉桂酸 (9 mg)。

化合物 的酶解: 化合物 (21.8 mg) 和 β -葡萄糖纤维素酶 (30 mg) 溶于柠檬酸缓冲溶液中 (20 mL), 37 °C 搅拌 7 h, 反应混合物再用乙醚萃取, 乙醚萃取物蒸干, 得到间苯三酚 (4.9 mg)。水层吸附于 Sepabeads SP-207 柱层析上, 用水洗脱, 再用 10% 甲醇-水洗脱, 得到 *D*-葡萄糖 (6.7 mg), 经与标准品 *D*-葡萄糖比较, $[\alpha]_D$, 薄层层析 R_f 值完全一致。

化合物 : 黄色粉末, IR, HR-FAB MS, ^1H , ^{13}C -NMR 数据与文献报道山柰素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷一致^[2], 故化合物 确定为山柰素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 : 黄色粉末, ^1H , ^{13}C -NMR 数据与文献报道山柰素-3-*O*- β -*D*-半乳吡喃糖苷一致^[3], 故化合物 确定为山柰素-3-*O*- β -*D*-半乳吡喃糖苷。

化合物 : 白色粉末, ^1H , ^{13}C -NMR 数据与文献报道 (+)-儿茶素一致^[4], 故化合物 确定为 (+)-儿茶素。

化合物 : 白色粒晶, mp 136 ~ 138 °C, ^1H , ^{13}C -NMR 数据与文献报道 3, 5-二羟基苯基- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷一致^[5], 故化合物 确定为 3, 5-二羟基苯基- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 : 黄色粉末, 经与槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖 (6-1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷标准品比较, IR, TLC, ^1H , ^{13}C -NMR 数据完全一致, 故化合物 确定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖 (6-1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷。

化合物 : 黄色粉末, 与山柰素素-3-*O*- β -*D*-半乳 (6-1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷标准品比较, IR, TLC, ^1H , ^{13}C -NMR 数据完全一致, 故化合物 确定为山柰素素-3-*O*- β -*D*-半乳 (6-1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷。

致谢: 本研究得到日本安寿元制药株式会社水野昌典会长和日本岐阜药科大学水野瑞夫名誉教授的大力支持。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1995: 41, 62
- 2 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1975: 831
- 3 南京药学院中草药学编写组. 中草药学. 中册. 南京: 江苏人民出版社, 1976: 467
- 4 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 2306
- 5 谢 蕾, 等. 广东医学院学报, 1986, (2): 78
- 6 杨其 , 等. 广东医学院学报, 1986, 31(2): 128
- 7 吕华冲, 等. 中草药, 1995, 26(5): 180
- 8 文东旭, 等. 中草药, 1999, 30(4): 252
- 9 Pant P, et al. Phytochemistry, 1997, 16: 1787
- 10 Seo S, et al. Tetrahedron Lett, 1975, (1): 7
- 11 Hidaka R, et al. Phytochemistry, 1987, 26: 2023
- 12 Markham K, et al. Tetrahedron, 1978, 34: 389
- 13 Barbera O, et al. Phytochemistry, 1986, 25: 2361
- 14 Nonaka G, et al. Phytochemistry, 1983, 22: 1659
- 15 Foo L, et al. Phytochemistry, 1989, 28: 1237
- 16 Yasakawa K, et al. Phytochemistry, 1987, 26: 1224

(1999-03-15 收稿)

软珊瑚膨胀柱虫变种化学成分的研究

华南师范大学化学系 (广州 510631)

曾 志*

中山大学化学系

符 雄 曾陇梅

摘 要 对采自我国南海的软珊瑚膨胀柱虫变种 *Clavularia inflata* Scherk var. *luzoniama* 的化学成分进行了研究, 从中分离出化合物 , 应用波谱和 X-射线单晶衍射分析等方法确定 的结构为 (3*E*, 5*S*, 7*E*, 11*S*, 12*S*, 14*Z*)-11-甲基-15-降 dolabella-3, 7, 14-三烯-5-醇, 它属于具有变形 dolabellane 碳架的双环二萜醇。

关键词 软珊瑚 化学成分 二萜

* Address: Zeng Zhi, Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou

曾 志 男, 1962年3月生。博士, 副教授。先后于1982年、1988年和1993年分别获学士、硕士和博士学位。主要从事天然产物化学、药物化学和精细化工等领域的研究。先后参加了国家“八·五”攻关项目: 南沙群岛及其邻近海区海洋生物活性物质研究; 国家自然科学基金重点项目: 我国边远地区和海洋独特天然产物的研究; 原国家教委博士点基金项目: 广东省自然科学基金项目和广东省自然科学基金青年项目的研究。在核心刊物上发表论文20多篇。E-mail: Zhizeng@scnu.edu.cn。
国家自然科学基金和华南师大博士启动资金资助项目

Studies on the Chemical Constituents of the Soft Coral

(Clavularia inflata Scheuk var. *luzoniana*)

Department of Chemistry, South China Normal University (Guangzhou 510631) Zeng Zhi

Department of Chemistry, Sun Yat-sen University Fu Xiong and Zeng Longmei

Abstract The chemical constituents of the soft coral, *Clavularia inflata* Scheuk var. *luzoniana* collected from the South China sea were studied. A compound (), isolated from the soft coral, was found to be a bicyclic diterpene alcohol with a rearranged dolabellane skeleton. The structure was determined by spectroscopic methods and x-ray single crystal analysis as (3*E*, 5*S*, 7*E*, 11*S*, 12*S*, 14*Z*)-11-methyl-15-nordolabella-3, 7, 14-trien-5-ol.

Key words soft coral chemical constituent nordolabellane

我国南海海域 *Clavularia* 属软珊瑚富含 dolabellane 型二萜化合物^[1,2]。在进一步研究南海海洋生理活性物质时,我们对采自南沙群岛海域的软珊瑚 *Clavularia inflata* Scheuk var. *luzoniana* 的化学成分进行了研究。在对该软珊瑚的氯仿-甲醇抽提物进行层析分离时,分到化合物 。应用波谱和 X-射线单晶衍射分析等方法确定 为具有变形 dolabellane 型碳架的双环二萜醇:(3*E*, 5*S*, 7*E*, 11*S*, 12*S*, 14*Z*)-11-甲基-15-降 dolabella-3, 7, 14-三烯-5-醇(图 1)。对其它组分经 IR, ¹HNMR 谱进行了初步研究,并初步确定含有长链脂肪酸酯,长链脂肪酸和含胆甾核的甾醇类化合物。

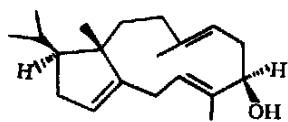


图 1 化合物 的化学结构式

化合物 为无色结晶, mp 178 ~ 179 (丙酮), $[\alpha]_D^{25}$: + 12 (c, 0.5, CHCl₃)。的 EIMS(*m/z*) 出现 288 (*M*⁺, 50%) 的分子离子峰, 结合 ¹³CNMR 和 DEPT 实验, 确定其分子式与 C₂₀H₃₂O, 不饱和度为 5。

的 ¹³CNMR 和 DEPT 谱中显示出 6 个 SP² 杂化碳信号, δ_c : 150.2 (C), 140.1 (C), 135.0 (C), 127.2 (CH), 125.9 (CH), 123.1 (CH); ¹HNMR 谱中显示出 3 个烯质子信号, δ_H : 5.38 (1H), 5.05 (1H), 4.74 (1H)。这些波谱数据表明 中有 3 个三取代双键。¹³CNMR 和 DEPT 实验, 显示出 2 个与三取代双键相连的甲基 δ_c : 19.1, 11.1。这 2 个与三取代双键相连的甲基 δ_c 在低场 20 以上出现, 说明这 2 个双键为 *E* 构型。根据其不饱和度 5, 确定 为双环碳架结构。

的 IR_{max}^{CHCl₃} (cm⁻¹) 在 3300 处有 -OH 吸收峰;

¹HNMR δ : 4.19 (1H, dd, *J* = 8, 6 Hz); ¹³CNMR 和 DEPT δ : 78.4 显示 1 个连氧碳信号 (> CH-O-); EIMS 出现失水峰 [*M* - 18]⁺, 270 (9%)。这些数据说明 中含有 1 个羟基并为仲醇结构。的 ¹HNMR δ : 0.88 (3H, d, *J* = 6 Hz), 0.92 (3H, s), 0.97 (3H, d, *J* = 6 Hz), 1.52 (3H, s), 1.54 (3H, s); ¹³CNMR 和 DEPT δ : 22.5 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 19.1 (CH₃), 11.1 (CH₃) 显示 中有 5 个甲基。根据甲基的 ¹HNNR 化学位移和偶合情况, 表明有 1 个甲基与 SP³ 杂化的季碳相连; 2 个甲基与 SP² 杂化的季碳相连; 另外 2 个甲基则与 CH 相连。其中与 CH 相连的 2 个甲基应为前文提及的与三取代双键相连的甲基。根据 EIMS 碎片峰 [*M* - 43]⁺, 245 (45%), 结合 2 个与 SP² 杂化的季碳相连的甲基, 说明 中含有异丙基结构单元。¹³CNMR 和 DEPT 在 δ 51.4 还显示出 1 个 SP² 杂化的季碳信号。

的波谱数据类似于具有五员和十一员的稠环碳架的 dolabellane 型二萜化合物。经检索文献, 发现的波谱数据与 Bowden 等^[3,4]报道的 a 的波谱数据相一致(见表 1)。在文献^[5]中, a 的立体化学曾误为 (5*R*, 7*R*, 12*R*) 构型。比较化合物 与 a 的波谱数据, 从而确定 I 的化学结构和立体化学 a 与一致, 根据 IUPAC 命名法, I 为 (3*E*, 5*S*, 7*E*, 11*S*, 12*S*, 14*E*)-11-甲基-15-降 dolabella-3, 7, 14-三烯-5-醇。

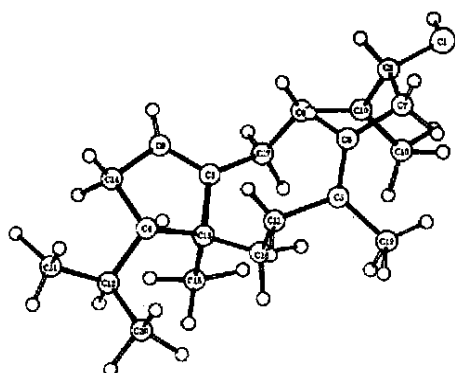
我们对化合物 进行了 X-射线单晶衍射实验, 获得了 的单一分子的计算机产生的透视图(未收集晶体学数据)如图 2。从图 2 可以看出 的结构。在 dolabellane 型二萜化合物中, C-1 上有 1 个甲基, C-11 上无甲基。而在化合物 中, C-1 上无甲基, 该甲基移位到了 C-11 位。

1 仪器

Nicolet 205 FT-IR 光谱仪; Kratos MS 50 型质谱仪; JEOL FX-90Q, Bruker AC-400 型和 AMX-

表 1 化合物 I 和 a 的光谱数据比较

| IR $\nu_{max}(\text{cm}^{-1})$ | EIMS m/z (%) | ¹ HNMR δ | ¹³ CNMR (DEPT) δ | IR $\nu_{max}(\text{cm}^{-1})$ | EIMS m/z (%) | ¹ NMR δ | ¹³ CNMR δ |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|
| 3 300 | 288(50) | 0.88(3H, d) | 150.2(C) | 3 250 | 288(46) | 0.88(3H, d) | 149.6(s) |
| 2 960 | 270(9) | 0.92(3H, s) | 140.1(C) | 1 070 | 245(37) | 0.95(3H, s) | 135.9(s) |
| 2 870 | 245(45) | 0.97(3H, d) | 135.0(C) | 1 030 | 227(22) | 0.97(3H, d) | 134.3(s) |
| 1 450 | 227(26) | 1.52(3H, s) | 127.2(CH) | | 205(76) | 1.50(3H, s) | 125.4(d) |
| 1 360 | 207(37) | 1.54(3H, s) | 125.9(CH) | | 163(59) | 1.54(3H, s) | 124.9(d) |
| 1 330 | 205(75) | 2.56(1H, dd) | 123.1(CH) | | 145(62) | 2.50(1H, dd) | 122.8(d) |
| 1 070 | 189(61) | 2.76(1H, dd) | 78.4(CH) | | 121(93) | 2.95(1H, dd) | 77.1(d) |
| 1 040 | 163(61) | 4.19(1H, dd) | 51.4(C) | | 105(63) | 4.07(1H, dd) | 50.6(s) |
| | 147(60) | 4.74(1H, t) | 49.5(CH) | | 91(68) | 4.89(1H, t) | 49.3(d) |
| | 145(68) | 5.05(1H, t) | 42.2(CH ₂) | | 81(76) | 5.12(1H, t) | 41.8(t) |
| | 133(58) | 5.38(1H, s) | 35.6(CH) | | 67(60) | 5.30(1H, s) | 34.8(d) |
| | 121(81) | | 35.4(CH ₂) | | 55(83) | | 34.8(t) |
| | 105(81) | | 32.4(CH ₂) | | 43(100) | | 33.2(t) |
| | 93(74) | | 29.8(CH) | | 41(94) | | 29.3(t) |
| | 91(69) | | 26.2(CH ₂) | | | | 26.7(t) |
| | 81(96) | | 22.5(CH ₃) | | | | 22.3(q) |
| | 55(88) | | 22.4(CH ₃) | | | | 22.3(q) |
| | 43(78) | | 22.2(CH ₃) | | | | 21.8(q) |
| | 41(100) | | 19.1(CH ₃) | | | | 18.2(q) |
| | | | 11.1(CH ₃) | | | | 10.9(q) |



(原子编号是用于晶体学上的顺序号)

图 2 化合物 的单一分子的立体透视图

浓缩。残留物用乙酸乙酯萃取。萃取液减压蒸馏得油状物 6.2 g。所得油状物用硅胶 H 真空液相层析 (VLC), 以石油醚-乙酸乙混合溶剂梯度洗脱得到不同的粗组分。5% 乙酸乙酯-石油醚洗脱出约 1 g 低熔点固体, 经 IR, ¹HNMR 谱初步鉴定为长链脂肪酸酯类化合物。10% 乙酸乙酯-石油醚洗脱出约 0.4 g 固体, 经 IR, ¹HNMR 谱初步鉴定为长链脂肪酸。20% 乙酸乙酯-石油醚洗脱出约 0.2 g 粗品, 经丙酮重结晶先获得化合物 ; 母液进一步结晶所得的固体经 IR, ¹HNMR 谱初步鉴定为含胆甾核的甾醇混合物。

致谢: 软珊瑚种属由中国科学院南海海洋研究所李楚璞同志鉴定。

参考文献

- 1 Su J, et al. J Nat Prod, 1991, 54: 380
- 2 Su J, et al. J Org Chem, 1991, 56: 2337
- 3 Bowden B F, et al. Aust J Chem, 1978, 31: 2039
- 4 Bowden B F, et al. Aust J Chem, 1980, 33: 927

(1999-03-26 收稿)

600 型核磁共振仪; X4 型国产显微熔点测定仪(熔点未经校正)。

2 提取和分离

将来自南沙群岛海区的膨胀柱虫变种软珊瑚(干重 148 g) 切碎, 在室温下用 CHCl₃-CH₃OH (2 : 1) 浸提 3 次, 每次 1 d, 然后在 65 °C 的水浴中用相同的溶剂抽提 2 h。合并所有抽提液, 用旋转蒸发仪减压

世纪之交, 《中草药》杂志编辑部全体工作人员向各界友人致以最亲切的问候, 并衷心祝愿您身体健康, 事业有成, 合家欢乐!