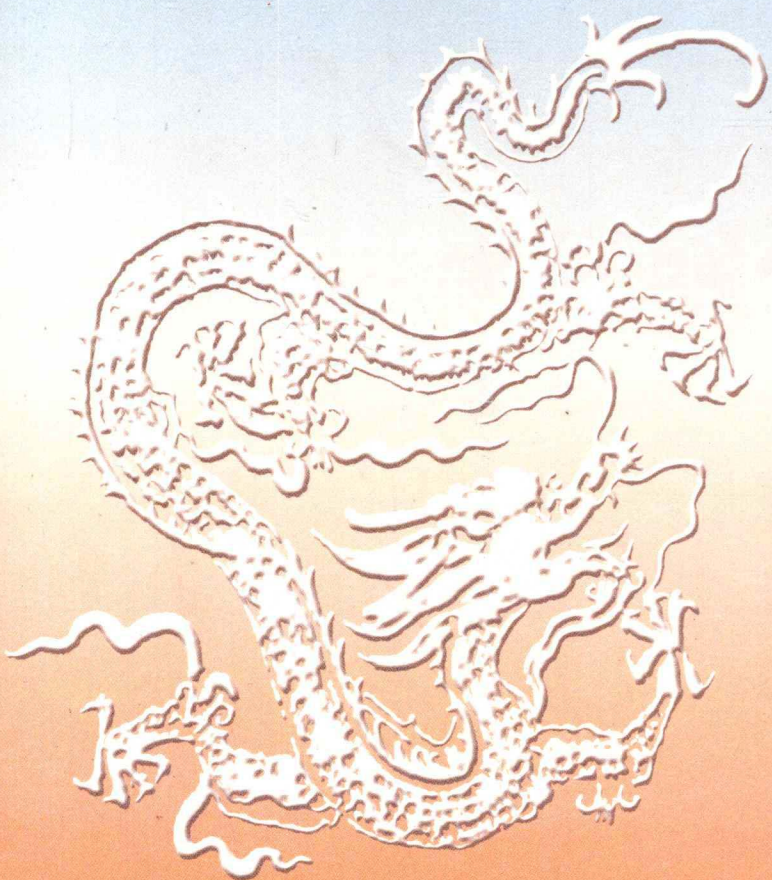


管华诗 王曙光 主编

中华海洋本草

海洋天然产物

上



化学工业出版社

上海科学技术出版社

中华海洋本草

海洋植物



中国科学院植物研究所
海洋植物研究所

管华诗 王曙光 主编

中华海洋本草

宋健

海洋天然产物

—上—

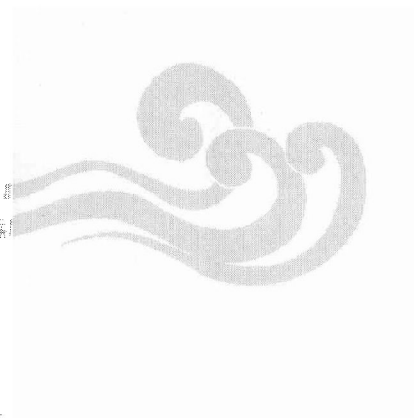
Q178.53
G566



化学工业出版社

上海科学技术出版社

·北京·



本书是在搜集、提取、整理庞大的国内外海洋天然产物研究数据信息基础上，整编而成的海洋天然产物大型图书。本书编者为我国海洋天然产物、海洋药物、海洋生物、化学等领域的著名专家。全书收录了现代海洋天然产物研究获得的近2万种化合物的数据信息，堪称海洋天然产物大全。

本书按化合物结构分章。每一种化合物编写内容包括：**【命名】**、**【来源】**、**【分子式、相对分子质量、元素百分比】**、**【结构式】**、**【物理性质】**、**【波谱数据】**、**【功效与活性】**、**【参考文献】**等。

本书适用于从事天然产物、药物、海洋生物及其他海洋化学领域的研究人员，也可供大专院校相关专业的师生和有关企业的技术人员使用和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

中华海洋本草：海洋天然产物（上、中、下）/管华诗，王曙光主编．—北京：化学工业出版社；上海：上海科学技术出版社，2009.9

ISBN 978-7-122-06012-9

I. 中… II. ①管…②王… III. 海洋生物 IV. Q178.53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 100669 号

责任编辑：杨燕玲 余晓捷 孙小芳
责任校对：郑捷 王素芹 顾淑云

装帧设计：韩飞 戚永昌

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限公司

880mm×1230mm 1/16 印张140¼ 字数5838千字 2009年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：660.00 元

版权所有 违者必究

《中华海洋本草》顾问委员会

总顾问 周光召 宋 健

顾 问 (以姓氏笔画为序)

丁 源 王永炎 毛文涛 伍汉霖 刘瑞玉 刘德培 关美君 孙志辉 杨绥华
肖培根 吴德星 张礼和 张吉德 张伯礼 张登义 陈可冀 陈连增 陈凯先
陈宜瑜 周伟斌 郑守仪 赵尔宓 胡之璧 姜凤梧 徐 洵 唐启升

《中华海洋本草》编纂委员会

主任委员 管华诗 王曙光

常务副主任委员 王长云 钱树本 武云飞 吴元熙

执行副主任委员 王长云

副主任委员 (以姓氏笔画为序)

丁 健 王春波 田景振 兰克信 曲京峰 应小雄 林永成 欧阳兵 郝小江
焦炳华 缪辉南 滕佳林

委 员 (以姓氏笔画为序)

丁 健 于广利 王 军 王长云 王月华 王均宁 王明伟 王春波 王振国
王梁华 王斌贵 王曙光 毛文君 仇顺海 方旭东 厉建强 石建功 叶波平
田景振 兰 东 兰克信 曲京峰 朱伟明 伍汉霖 仲伟珍 向 华 刘永宏
刘红兵 刘更生 刘德绩 池振明 孙世春 孙秀梅 杜冠华 杨静玉 李旭霞
李志勇 李国强 李越中 李锦和 李新正 肖 湘 吴元熙 吴春福 吴强明
何培民 余志刚 应小雄 沈先荣 张 偲 张学兰 陈 波 陈兴群 陈海生
陈道海 邵长伦 武云飞 林 昱 林文翰 林永成 林桂涛 林翠梧 欧阳兵
罗晓东 周凤琴 庞冀燕 郝小江 钟惠民 耿 波 耿美玉 顾谦群 钱树本
徐凤山 郭跃伟 郭瑞华 黄小平 韩庆喜 韩彦弢 焦炳华 曾晓起 裴月湖
管华诗 漆淑华 谭仁祥 缪辉南 滕佳林 穆 军 穆 青 戴好富

《中华海洋本草》编审委员会

主任委员 吴元熙

副主任委员 王长云 焦炳华 林永成 钱树本 武云飞 王春波

委 员 (以姓氏笔画为序)

马 勇 王 军 王 毓 王长云 王永良 王如才 王克行 王春波 孔晓瑜
艾庆辉 厉建强 卢太春 伍汉霖 刘 静 刘光兴 刘红兵 刘剑华 刘德绩
池振明 孙世春 李孝刚 李国强 李锦和 吴元熙 吴强明 余志刚 汪文娟
张春光 张素萍 邵长伦 武云飞 林永成 周凤琴 庞冀燕 胡维兴 钟惠民
耿 波 夏邦美 顾谦群 钱树本 徐凤山 唐质灿 陶建生 焦炳华 曾晓起
廖玉麟

**《中华海洋本草》
海洋天然产物专业委员会**

主任委员 林永成 王长云

副主任委员 余志刚 庞冀燕 王 军 方旭东 缪辉南

委 员 (按姓氏笔画排序)

王 军 王长云 王映红 仇顺海 方旭东 甘辉亮
吕传祿 刘 岚 李旭霞 吴元熙 余志刚 张建平
张承伟 邵长伦 庞冀燕 林永成 胡谷平 缪辉南
蔡小玲

序

中国有着悠久的海洋本草应用历史。公元前 1600 年的夏、商时期,《山海经》就有将海洋生物用作药物的记载。至秦、汉,《神农本草经》对海洋本草的应用有了更多的认识。经过盛唐和宋代本草学的发展,到明清时期,中国古代海洋本草得到了较大发展。历代医药典籍《黄帝内经》、《神农本草经》、《新修本草》、《本草纲目》、《本草纲目拾遗》等记载的海洋药物达百余种。海洋本草作为中国医药宝库中的重要组成部分,为中华民族的繁衍生息作出了重大贡献。

进入 20 世纪以来,随着生命科学及其相关学科的飞速发展,众多学科领域的研究思路、技术和方法逐步渗透到海洋药物的研究开发中。特别是由于分离纯化技术和分析检测技术的长足进步,在深度与广度上推动了人们对海洋药用生物的认识。这一时期,人们对海洋药用生物资源及其活性物质的研究和开发更为重视。新的海洋药用生物种类不断被发现,收录的海洋药用生物种类明显增加,已由原先的百余种,发展到今天的千余种。特别是大量海洋活性天然产物的发现,为癌症、心脑血管疾病、糖尿病、感染性疾病等重大疾病创新药物的研制提供了先导化合物及分子模型。由于海洋药用生物的生活环境——海洋的特殊性,决定了其体内含有陆生生物所没有的具有独特结构和特殊药理活性的天然产物,这使得海洋中药在中医药宝库中的地位不可替代。海洋中药在中医药学的发展史上起着独特而重要的作用,也更加显现出海洋本草在博大精深的本草学中的重要地位。

但是,数千年来,传统海洋本草的知识多散见于浩瀚的古籍、方志、医籍和本草专著中,至今缺乏系统的整理和研究;现代海洋药物,特别是海洋天然产物研究始于 20 世纪初叶,经过近一个世纪各国科学家的研究,积累了大量文献、数据和信息,这些宝贵资料也散见于国内外各类图书、学术刊物和数据库中。这一状况大大影响了海洋中药和现代海洋药物的研究、开发和应用的进程。因此,集成、梳理和整编国内外海洋药物研究的相关信息和研究成果,实为该领域科学研究与开发应用所急需。

令人欣慰的是,在国家“908”专项支持下,由国家海洋局主持,组织国内中医药和海洋药物等领域的专家学者,首次开展了我国大规模海洋药物资源系统全面的调查与评价,分析了我国海洋药物资源状况;以此为基础,结合大量历史典籍和现代科学资料,由 300 余名专家历时 5 年,经过系统整理和研究,编纂成《中华海洋本草》主篇和副篇。

《中华海洋本草》主篇是在合理继承传统中医药理论精髓的基础上,对几千年浩瀚的历史典籍和文献、历次全国海洋调查成果和资料进行系统梳理,运用生物学、化学、药学等现代科学理论和研究技术,对海洋药用生物物种进行分类鉴定,加以纠偏验证,补充完善,进行科学阐释编纂而成。

副篇为《海洋药源微生物》和《海洋天然产物》。《海洋药源微生物》涉及具有巨大药用开发潜力的海洋微生物资源,介绍和展望了海洋药源微生物开发等技术,为未来海洋药物研究开发拓展了资源领域。《海洋天然产物》则是在搜集、提取、整理庞大的国内外海洋天然产物研究数据基础上编辑而成的,它汇集 20 世纪初以来国内外现代海洋天然产物研究获得的 2 万余种化合物及其生物活性研究的全部信息,可谓国内外海洋天然产物之大全。

《中华海洋本草》还将滨海湿地药用生物(包括红树林等)列入编纂内容,拓展了现代海洋药物开发的药源范围。还记录了海洋药用生物资源的养殖、采集、加工、储藏、炮制、制剂等技术,这对“蓝海经济”的发展也将具有重要的借鉴作用。

总之,《中华海洋本草》全面系统地反映了海洋药物应用、研究的历史和现状,也客观反映了海洋药用资源的现状,可为海洋中药及现代海洋药物的研究和开发提供基础性科学资料,是海洋药物领域首部具有系统性、科学性、先进性和实用性等特色的大型工具书。

《中华海洋本草》继承和发展了中国传统药学,综合集成了国内外最新科研成就,展示了海洋药物未来发展前景,它的问世,必将在海洋药物研究与开发、海洋生物资源的高值化利用、海洋环境的保护和优化等方面发挥重要的促进作用。

周光召

2009 年 5 月

前言

《海洋天然产物》作为《中华海洋本草》的一个副篇，是《中华海洋本草》继承中国传统特色使之融入现代科学技术的一个交汇点，是《中华海洋本草》的现代性，科学性和先进性的具体体现。

《海洋天然产物》副篇是有关各种海洋生物巨大的天然化合物的数据信息工具书。

天然产物 (Natural products) 是指从生物 (包括植物, 动物和微生物) 中分离出来的有机化合物, 主要是次级代谢产物。天然产物是有机化学的源头, 有机分离, 有机结构, 有机反应和有机合成化学最早都是由天然产物发展起来的。历史上人类寻找治病的药物也始于天然产物。今天利用天然产物作为新结构的资源, 而不是最终的药物实体, 仍有旺盛的生命力。陆地天然产物研究历史已有近 200 年之久, 而海洋天然产物化学则相对较晚。一个学科的发展取决于内因和外因, 海洋天然产物化学的发展是一个很好的例子。早期, 人们获取海洋生物远没有陆地生物那么容易, 因而其研究鲜见记载。直至 20 世纪 30 年代, 尽管潜水艇和大型船只的制造和航海技术的迅速发展, 使得世界海洋可接触范围大为扩大。海洋天然产物发展的内部条件已经成熟, 但是仍然未取得引起足够关注的发展。历史分析显示, 当时有机合成化学取得了骄人的成果, 大量的合成产品 (如磺胺类抗菌药等) 疗效极好, 成本价格很低, 使得合成化学成了时代的宠儿而其他有机学科则相对失色。到了 60 年代, 人们发现, 有严重副作用的合成品的例子越来越多, 例如致癌和致畸胎等, 这引起了很大的惊慌, “回归自然” 成了一种世界潮流。由于海洋天然产物有着明显的和独特的优势也就很快成了科学家研究的焦点, “闸门” 一旦打开, 随即就一泻千里了。众所周知, 海洋占地球面积 70% 以上; 与陆地生物相比, 海洋生物资源更丰富, 估计有生物 (500~5000) 万种, 有记载的 140 万种。占地球的约 80%。海洋环境和陆地环境 (包括水, 盐, 压力, 温度, 光照等) 的巨大差异导致海洋生物有独特的代谢方式, 从而产生大量结构新颖的化合物和新的生化过程。从本书所描述的近 2 万个天然产物可以看出, 海洋生物是一个多么巨大的资源宝库。在这个宝库里, 有形形色色结构珍奇的新化合物, 很多具有独特的和强烈的各种各样的生物活性: 其中有目前世界上已知最毒的非蛋白毒素海葵毒素 Palytoxin; 分子质量最大的天然产物刺鱼尾毒素 Maitotoxin (分子质量 3424Da); 最强的抗癌物质海兔毒素 dolastatin。来自海洋蠕虫的头孢素 cephalostatin 是一个极为重要的例子, 它对 Ps 细胞株有很强的毒性 ($ED_{50} = 10^{-9} \sim 10^{-7} \mu\text{g/ml}$), 而且特异性非常高, 对不同细胞其活性相差 1 万倍, 成为对选择性敏感的人瘤细胞进行详细体内药理学评价的重要模型; 从海绵分离出的海绵脲苷 (spongouridine) 经构效关系研究和结构改造获得的阿糖胞苷 (Ara-C) 有强的抗癌作用, 成为抗白血病的主要药物, 这是以海洋天然产物为先导化合物获得临床新药的一个典范。以沙蚕毒素为模型改造得到海洋农药巴丹则是又一个成功的例子, 该产品已在世界市场广泛销售, 这也表明海洋天然产物在药物开发之外的广泛用途。

海洋微生物代谢产物是海洋天然产物的一个分支, 这是一个新兴的领域, 所取得的丰硕成果特别引人注目。海洋微生物资源极为丰富, 美国“国际海洋微生物普查”项目首席科学家米切尔·索金最近公布, 海洋微生物的总量应在 (500~1000) 万种, 远远超出原来 20 万种的估计, 也远远超出全球动植物种类的总和。其开发研究是可持续发展的, 利用现代发酵工程技术再生产, 无原料后顾之忧, 不会破坏生态平衡, 易于实现产业化, 更容易利用基因工程技术获得新的高产菌株等。从海洋微生物已发现大量有特殊药理活性的新化合物, 例如近年从蓝细菌 *Symploca hydroides*, 发现的非常强的抗癌物质其抗 P-388、A-549 和 HT-29 的 IC_{50} 达 0.2~0.5ng/ml; 从细菌 *Bacillus cereus* QN03323 分离得到的两个新的抗菌素, 其抗 *staphylococci* 和 *enterococci* 的 MIC 分别达 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 和 1.56 $\mu\text{g/ml}$ 。来自海洋真菌 *Myrothecium* 属的化合物 299 抑制酪氨酸酶 IC_{50} 为 6.6 $\mu\text{mol/L}$, 比目前使用的 kojic acid (IC_{50} , 7.7 $\mu\text{mol/L}$) 还高, 从海洋红树真菌 *Xylaria* sp. 获得的系列结构新奇的、几乎无毒性的缩酮化合物 xylketals 有强的阻滞钙离子通道、调节血管内皮功能等活性。

从海洋真菌发现头孢菌素 C 是海洋微生物药物研究一个特别重大的成果。头孢菌素 C 具有与青霉素不同的作用机理, 经过结构修饰, 发展到现在第 4 代几十个临床使用的抗生素, 成了目前最重要的一大类抗生素, 广泛用于临床, 为人类与致病微生物的斗争做出了巨大的贡献。对头孢菌素的研究仍然连续

不断，2001年美国FDA又批准了新一代广谱口服头孢菌素上市（ME1207）。头孢菌素药物是从海洋微生物乃至海洋生物开发临床药物最成功的一个例子。

近年，生物技术在海洋天然产物研究的应用越来越多，尤其在研究天然产物的生源合成方面，可以获得大量的天然产物，也可以产生很多新的非天然天然产物，为得到多样化的新化合物以及解决药源的瓶颈问题带来了希望；用宏基因组技术研究不可培养（uncultivable）海洋微生物对开发这类微生物包括深海和极端环境的微生物具有重要价值。

在海洋生物大分子研究方面也取得令人非常振奋的成果，水母素和水母绿色荧光蛋白是2008年的热门话题。1962年，下村脩等人在一种水母（*Aequorea victoria*）中发现了荧光蛋白，它与一般的荧光素遇氧发光不同，水母蛋白被 Ca^{2+} 激活而发出蓝色荧光，后来水母素成为第一个有空间分辨能力的钙离子检测方法，是目前最广泛应用的一种 Ca^{2+} 生物发光指示剂。与此同时，下村脩还发现了另一种绿色荧光蛋白（GFP）。1992年，普腊石研究获得了GFP的基因。水母素和GFP都有重要的应用。但水母素发光需要荧光素，仍是荧光酶的一种。而GFP荧光是生物细胞的自主功能，荧光的产生不需要任何外源反应底物，在发光原理上有重大突破。因此GFP作为一种广泛应用的活体报告蛋白，其作用是任何其它酶类报告蛋白无法比拟的。1994年，华裔美国科学家钱永健对GFP进行多种改造研究，包括其发光颜色和发光强度，并发明更多应用方法，阐明发光原理等等。现在世界上应用的GFP，大多由他的发明而来。2008年诺贝尔化学奖实至名归地授予了这些研究GFP的科学家。GFP的发现和改造完全可以与显微镜的发明相媲美，成为当代生物科学研究中最重要的工具之一。这些科学家在海洋天然产物研究中把生物技术的应用发挥得淋漓尽致。

此外俄国科学院生物有机化学研究所Sergey A. Lukyanov实验室从珊瑚里发现其他荧光蛋白，包括红色荧光蛋白；从海肾（sea pansy）中也发现绿色荧光蛋白。海洋多糖的研究取得长足的进步，很多的海洋多糖被发现，并进行了深入的药理活性试验，已在临床应用的海藻硫酸多糖PSS就是一个例子。对于这些，本书也作了描述。

海洋天然产物的这些辉煌成就使得人们对从海洋生物中寻找新的功能分子和特效药物充满无限的期望。

作者正是怀着对这些辉煌成就的激情，不惜花费大量的精力收集了2008年以前发现的海洋天然产物的尽可能多的资料。描述了化合物的分类，名称，分子式，结构，来源，物理数据和波谱数据，合成，衍生物，药理活性和参考文献等等。我们希望与读者共享这些成果，并希望本书对各方面的读者都能有所帮助。例如，有兴趣研究海洋天然产物历史和发展的读者，通过统计分析这些天然产物及其参考文献发表的年代，可以掌握其发展动态和趋势；对于研究新的海洋天然产物的读者，可利用书中化合物的物理和波谱数据进行对照，加快对未知化合物的结构鉴定和证明；那些珍奇的新结构将会给有机化学家提供合成的灵感；另一个重要价值是，作为丰富的资源，药物学家可以根据药理活性数据去寻找作为新药先导化合物的研究对象；此外本书对研究海洋生物化学分类学，生态学以及代谢产物的生源学也可能是有用的。总之，本书并不是单纯的数据手册，它将能给广大的读者多方面的启迪，从而充分发挥其更大的作用并推动学科的发展。本书可供从事海洋生物，海洋药物研究开发的科技工作者和有关专业的大专院校师生参考，对有关企业的技术人员也有一定的参考价值。

本书在前期的工作中，刘晓红、李厚金、宋晓虹、杨瑞云、陈东森、陈光英、陈海燕、邵长伦、赵丽冰、胡志勇、黄华容、温露、曾晓波、许芳、谢坤山等做了很多的工作，本书主要得到国家海洋局“中国近海海洋综合调查与评价专项”（国家“908”专项908-01-ST12；908-02-05-04）；国家科技基础性工作专项（2007FY210500）的资助，也得到了863计划项目（2007FY210600，2007AA09Z431），国家自然科学基金（20772162，20572136，409760077，30901879，40776073）和广东省自然科学基金（2007A032 600001）的资助，在此对所有支持过本书写作和出版的单位和人士一并致谢。

由于资料浩繁，早期资料也难于收集齐全，编务工作量巨大，错误在所难免，敬请读者指正。

林永成 王长云
2009年7月

使用说明

1. 本书基本上按化合物生源分类, 例如萜, 生物碱, 甾体类等。这符合一般天然产物的研究规律。对于了解代谢产物的生源合成关系也是有帮助的。由于有些化合物分类并不是非常清晰的, 例如混合生源合成的肽生物碱, 只能将其放在其中一类中。有些化合物, 距离最初生源合成类型很远, 例如长链炔类和连烯类, 最初来自聚酮, 但已经过很多步的演变, 我们把这些化合物放在其他类型。

2. 书中化合物的信息包括

命名 目前大多海洋生物活性物质尚无中文名称。书中化合物名称大部分采用原始参考文献中的命名, 便于读者查阅文献。少量文献没有命名的, 例如以“sterol-1”或“compound-1”命名的化合物, 按 Chem Office 2002 给出标准英文命名。

来源 列出化合物的生物来源, 并尽量列出有关参考文献。

分子式、相对分子质量、元素百分比 分子式的元素按 Hill 方式列出 (C, H, 然后其他元素按英文字母顺序排列)。

结构式 列出化合物结构式, 有关缩写参见下文。

物理性质 纯化合物的性状、熔点、旋光度, 有关缩写参见下文。

波谱数据 包括紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR)、质谱、核磁共振谱等。

紫外光谱 λ_{\max} 之后的括号内为溶剂, 如 λ_{\max} (MeOH) 表示溶剂为甲醇。

质谱数据 MS (FAB) 之后的括号内表示质谱的离子类型以及使用的基质, 如 Ms(FAB)(positive ion, glycerol matrix) 表示是 FAB 正离子质谱, 使用甘油作为基质, 由于有些文献未提供 FAB 质谱所使用的基质故部分 MS (FAB) 之后没有标注; 质谱数据后括号内数值表示相对丰度 (relative intensity), 如 263 (30) 表示质荷比为 263 的相对丰度为 30%。

核磁共振谱 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 之后的括号一般表示介质和频率, 如 ^1H NMR (CDCl_3 , 360MHz) 表示介质为 CDCl_3 , 测定频率为 360MHz; 在化学位移后面的括号表示峰形, 偶合常数和碳的编号, 例如, ^1H NMR δ 6.7 (brt, $J=6.4\text{Hz}$, H-3) 表示 3 号碳上的氢的化学位移是 6.7, 宽阔的三重峰, 偶合常数为 6.4Hz, 其中“ $J=$ ”的符号及其单位只出现在第一个数据中, 随后的数据中省略; 也可能出现化学位移后直接接峰型的情况, 如 6.9s 表示化学位移 6.9 的为单峰。

有关缩写及其含义见后。

类似物 包括类似物的名称、理化数据以及简单的光谱数据。

功效与活性 标题化合物及其衍生物的体内、体外活性。

合成 提供化合物的合成信息及可以追溯的参考文献。

参考文献 所涉及参考文献。

3. 书中的缩写及其含义

Me 甲基, CH_3

Ac 乙酰基, CH_3CO

Tol 甲基苯基

Pr 正丙基

Mp 熔点

$[\alpha]_D^{25}$ 旋光度, 上角表示测定温度

UV 紫外光谱

λ_{\max} 最大吸收波长

ϵ 摩尔吸收系数

$\lg\epsilon$ 摩尔吸收系数的对数值

IR 红外光谱

ν_{\max} 最大振动频率

MS 质谱

EI 电子撞击法

HREI 高分辨率电子撞击法

FAB 快速原子轰击法

HRFAB 高分辨率快速原子轰击法

FD 场解吸法

MALDI-TOF 激光解吸电离飞行时间法

LRDCI 低分辨化学电离质谱

MS(CI)-NH 氨基质的化学电离法

SP-SI 液相二次离子法

ve ES 电子电离法

+ve MLDI 正离子基质辅助激光解吸电离法

+ve HRMALDI 正离子高分辨基质辅助激光解吸电离法

APIES 大气压电离法

HRSI 高分辨二级离子法

LREI 低分辨 EI 源质谱

DCI 解析化学电离法

LSI 液相次级离子法

HRLSI 高分辨液相次级离子法

MALDI-HR 基质辅助激光解吸电离高分辨法

HRDCI 高分辨化学电离法

ESI-FT 傅里叶变换电子电离法

FABCIDMS/MS FAB-CID 的串联质谱

MS(HRFT) 高分辨傅里叶变换质谱

FT-IR(film) 傅里叶变换红外光谱

m/z 质荷比

rel int. relative intensity, 相对丰度

¹H NMR 核磁共振氢谱

δ 化学位移

J 耦合

表示峰型:

| 符号 | 意义 |
|-------|----|
| s | 单峰 |
| d | 双峰 |
| t | 三峰 |
| q | 四峰 |
| quint | 五峰 |
| sext | 六峰 |
| m | 多峰 |
| br | 宽峰 |

¹³C NMR 核磁共振碳谱

IC₅₀ 半数抑制浓度

LD₅₀ 半数致死量

GI₅₀ 半数生长抑制浓度

CC₅₀ 细胞毒性的半数有效浓度

目录

| | |
|------------------------|------|
| • 第一章 萜类化合物 | 1 |
| • 第二章 甾体及甾体皂苷 | 655 |
| • 第三章 生物碱 | 889 |
| • 第四章 缩酮类和多醚类化合物 | 1298 |
| • 第五章 醌类和酚类化合物 | 1485 |
| • 第六章 内酯类化合物 | 1615 |
| • 第七章 肽类化合物 | 1735 |
| • 第八章 生物大分子 | 1882 |
| • 第九章 其他 | 1890 |
| • 化合物名称索引 | 2041 |
| • 拉丁物种名索引 | 2119 |
| • 分子式索引 | 2143 |
| • 相对分子质量索引 | 2179 |

第一章 萜类化合物

萜类化合物是由异戊二烯结构单元相连而成的化合物。

在生物体内,异戊二烯可以头头相连,头尾相连等方式以不同的数目连接,再加上各种不同基团的修饰,构成了结构多样性的一大类天然产物,按碳原子的数目可以分为单萜(C₁₀)、倍半萜(C₁₅)、二萜(C₂₀)、三萜(C₃₀)和多萜等,由于多数萜类化合物分子中具有不同的碳环数,因此又可分为链萜、单环萜、双环萜和三环萜等。

人类对陆地植物萜类化合物的研究有100多年的历史。海洋天然产物的先驱 Leon Ciereszko 出于对珊瑚 gorgonians 发出的气味的好奇,在1960年从珊瑚中发现了第一个海洋萜类化合物。海洋萜类化合物是海洋天然产物中最大的一类化合物,几乎达海洋天然产物的1/3以上,在各种海洋生物中都能找到,主要分布在海洋植物藻类、海洋无脊椎动物海绵和珊瑚等中。

海洋生物产生的萜类化合物结构有丰富的多样性,能产生陆地植物常见的各种萜类结构,海洋萜类化合物常见的结构有 cembrane、amphilectane 型的二萜, chamigrene 型的螺环倍半萜等,陆地植物以倍半萜为常见的萜,海洋生物以大分子的二萜、三萜结构为主,还有罕见的二倍半萜、四萜结构,其中许多萜类化合物有完全不同于陆地植物产生的萜类化合物的骨架类型。海洋萜类与陆地植物萜类化合物最大的不同是分子中带有极罕见的取代基,如氯、溴等卤素,异腈、异硫代氰酸酯、异氰酸酯等基团。从海红头属红藻植物中常常会找到高度卤化的环状单萜和链状单萜,软骨凹顶藻属植物中常常会找到高度卤化的螺环倍半萜,海绵和裸鳃动物中常常找到含氰基的萜类。海洋环境中次级代谢最明显的不同是萜类的生源合成途径不同,陆地上环萜的生成是由氢离子诱发的重排,海洋环境中则是由卤离子,特别是溴离子诱导环合。

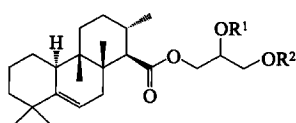
海洋萜类化合物具有广泛的生理活性,细胞毒性、抗肿瘤活性、杀菌、杀线虫、杀疟原虫、止痛、抑制血小板聚集、抗肿瘤、降压、调整心率失常等活性。一些海洋萜类化合物,如 eleutherobin、sarcodictyin、contignasterol 等已进入临床研究。

【命名】 Verrucosin-A

【来源】 由在意大利南部的那不勒斯海湾采集到的 dorid 裸鳃亚目动物 *Doris verrucosa* 的丙酮提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₂₅H₄₀O₅。相对分子质量 420.58。C 71.39%, H 9.59%, O 19.02%。

【结构式】



R¹=H; R²=COCH₃; Verrucosin-A

R¹=COCH₃; R²=H; Verrucosin-B

【物理性质】 [α]_D+37.3°(c 1.1, CHCl₃)。

【波谱数据】 IR(liquid film): ν_{max}(cm⁻¹) 1725。MS(EI): m/z 420(5.1), 377(1.7), 347(3.4), 286(100), 271(20.3), 258(28.8), 243(40.7)。MS(HR): m/z 286.2293(M⁺-acylglycerol)。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): δ 0.70(s, 3H), 0.79(d, J=6.3Hz, 3H), 1.01(s, 3H), 1.05(ddt, J=3.7, 11.9, 13.0Hz, 1H), 1.06(s, 3H), 1.08(s, 3H), 1.20(m, 2H), 1.40(m, 1H), 1.40(m, 2H), 1.50(dd, J=6.4, 18.0Hz, 1H), 1.55(m, 2H), 1.62(m, 2H), 1.70(m, 1H), 1.98(m, 1H), 2.00(br d, J=18.0Hz, 1H), 2.09(s, 3H), 2.35(d, J=12.0Hz, 1H), 2.37(br d, J=12.1Hz, 1H), 4.05(m, 1H), 4.09(dd, J=5.8, 11.5Hz, 2H), 4.15(m, 2H), 5.38(d, J=6.4Hz, 1H)。¹³C NMR(CDCl₃, 62.9MHz): δ 18.1(q), 18.7(q), 20.7(q), 21.4(q), 22.8(t), 28.3(q), 28.4(t), 29.0(d), 29.6(q), 29.7(t), 29.7(t), 35.0(t), 36.1(d), 36.3(s), 37.3(s), 38.0(s), 40.8(t),

51.7(d), 64.3(t), 65.3(t), 68.4(d), 113.9(d), 144.9(s), 170.9(s), 175.2(s)。

【类似物】 Verrucosin-B。C₂₅H₄₀O₅。420.58。白色晶体。Mp 118~120°C。在鱼类毒性实验中 Verrucosin-B 在 0.1μg/ml 浓度时在 90min 内受试鱼的死亡率为 100%。

【功效与活性】 在鱼类毒性实验中 Verrucosin-A 在 1.0μg/ml 浓度时在 45min 内受试鱼的死亡率为 100%。

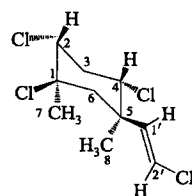
【参考文献】 [1] G Cimino. *Tetrahedron*, 1988, 44(8), 2301~2310。

【命名】 (1R*, 2R*, 4S*, 5R*, 1'E)-1, 2, 4-Trichloro-5-(2'-chloroethyl)-1, 5-dimethyl-cyclohexane

【来源】 由在澳大利亚的敦斯维尔采集到的红藻 *Plocamium hamatum* 的石油醚和氯仿的提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₁₀H₁₄Cl₄。相对分子质量 276.03。C 43.51%, H 5.11%, Cl 51.38%。

【结构式】



【物理性质】 无色晶体。Mp 86~88°C。[α]_D+9.4°(c 0.01, CHCl₃)。

【波谱数据】 IR(Nujol): ν_{max}(cm⁻¹) 2920, 1450, 940, 820。MS(HREI): m/z 273.985; MS: m/z 274(3), 276(4), 278(1),

280(>1), 241(23), 203(54), 167(91), 149(15), 136(89), 127(100), 115(44), 102(31), 89(82), 77(59), 65(45)。¹H NMR: (CDCl₃, 300MHz); δ 1.23(s, 3H), 1.77(s, 3H), 2.20(d, J = 14.5Hz, 1H), 2.25(ddd, J = 12.5, 12.6, 13.9Hz, 1H), 2.37(d, J = 14.5Hz, 1H), 2.53(ddd, J = 4.2, 4.3, 13.9Hz, 1H), 3.85(dd, J = 4.2, 12.5Hz, 1H), 4.18(dd, J = 4.3, 12.6Hz, 1H), 5.88(d, J = 13.6Hz, 1H), 6.08(d, J = 13.6Hz, 1H)。¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz); δ 18.7(q), 26.1(q), 39.8(t), 43.6(s), 52.7(t), 62.8(d), 66.6(d), 70.5(s), 119.1(d), 140.5(d)。

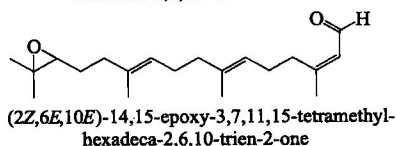
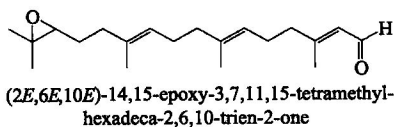
【参考文献】 [1] J C Coll. Aust J Chem, 1988, 41, 1743~1753。

【命名】 (2E, 6E, 10E)-14, 15-epoxy-3, 7, 11, 15-trimethylhexadeca-2, 6, 10-trienal

【来源】 由在澳大利亚南部的 West 岛或 Second 流域采集到的褐藻 *Cystophora moniliformis* 的丙酮提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₂₀H₃₂O₂。相对分子质量 304.47。C 78.90%, H 10.59%, O 10.51%。

【结构式】



【物理性质】 无色油状物。[α]_D -17°(c 0.98)。

【波谱数据】 UV (MeOH): λ_{max} 236nm (ε 13000)。IR (CHCl₃): ν_{max} (cm⁻¹) 2910, 1665, 1440, 1379, 1122, 865。MS (EI): m/z 304(0.5), 286(1), 235(4), 222(4), 219(5), 190(6), 159(6), 153(17), 135(28), 109(17), 107(25), 95(33), 93(30), 81(100), 71(78), 55(38), 43(80); MS (FAB): m/z 304.2402。¹H NMR(CDCl₃, 300MHz); δ 1.26(s, 3H), 1.31(s, 3H), 1.62(br s, 6H), 1.67(m), 2.09(m), 2.17(s, 3H), 2.23(br s), 2.71(t, J = 6.2Hz, 1H), 5.09(m, 1H), 5.18(m, 1H), 5.87(d, J = 8.0Hz, 1H), 10.0(d, J = 8.0Hz, 1H)。¹³C NMR (CDCl₃, 75.4MHz); δ 15.8(q), 15.9(q), 17.4(q), 18.6(q), 24.7(q), 25.5(t), 26.3(t), 27.3(t), 36.1(t), 39.3(t), 40.4(t), 58.1(s), 63.9(d), 122.4(d), 124.4(d), 127.2(dd), 134.0(s), 136.2(s), 163.6(s), 191.0(d)。

【类似物】 (2Z, 6E, 10E)-14, 15-epoxy-3, 7, 11, 15-trimethylhexadeca-2, 6, 10-trienal。C₂₀H₃₂O₂。无色油状物。

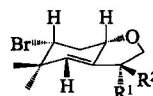
【参考文献】 [1] L A V Altena. Aust J Chem, 1988, 41, 49~56。

【命名】 (2R*, 3(8)E, 4S*, 6R*)-6-Bromo-2-chloro-1, 4-oxido-3(8)-octodene

【来源】 由在澳大利亚的敦斯维尔采集到的红藻 *Chondrococcus hornemannii* 的二氯甲烷提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₁₀H₁₄BrClO。相对分子质量 265.57。C 45.23%, H 5.31%, Br 30.09%, Cl 13.35%, O 6.02%。

【结构式】



R¹ = H, R² = Cl (2R*, 3(8)E, 4S*, 6R*)-6-Bromo-2-chloro-1, 4-oxido-3(8)-octodene

R¹ = Cl, R² = H (2S*, 3(8)E, 4S*, 6R*)-6-Bromo-2-chloro-1, 4-oxido-3(8)-octodene

【物理性质】 黄色流动性油状物。[α]_D +7.8°(c 0.034, CHCl₃)。

【波谱数据】 IR (KBr): ν_{max} (cm⁻¹) 2960, 2865, 1725, 1685, 1455, 1365, 1275, 1225, 1165, 1090, 1065, 1025, 820, 760, 680。MS (HR): m/z 248.9682(M⁺ - CH₃); MS: m/z 266(<1), 264(<1), 253(<1), 251(<1), 249(<1), 231(52), 229(52), 187(14), 185(41), 149(67), 133(24), 131(41), 121(71), 119(50), 107(67), 105(88), 95(57), 93(62), 91(100)。¹H NMR(CDCl₃, 300MHz); δ 1.14(s, 3H), 1.17(s, 3H), 2.02(ddd, J = 9.9, 11.9, 13.4Hz, 1H), 2.64(ddd, J = 2.8, 6.1, 11.9Hz, 1H), 3.98(dd, J = 3.1, 10.4Hz, 1H), 4.07(dd, J = 2.8, 13.4Hz, 1H), 4.30(dd, J = 5.6, 10.3Hz, 1H), 4.49(m, 1H), 4.68(m, 1H), 5.73(d, J = 1.0Hz, 1H)。¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz); δ 24.8(q), 27.6(q), 37.0(t), 38.4(s), 56.5(d), 56.8(d), 74.7(d), 76.0(t), 132.4(d), 137.5(s)。

【类似物】 (2S*, 3(8)E, 4S*, 6R*)-6-bromo-2-chloro-1, 4-oxido-3(8)-octodene。C₁₀H₁₄BrClO。263.99。澄清的流动性油状物。

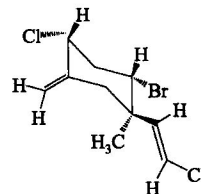
【参考文献】 [1] J C Coll. Aust J Chem, 1987, 40, 1893~1900。

【命名】 (2R*, 4S*, 5R*, 1'E)-4-Bromo-2-chloro-5-(2'-chloroethenyl)-5-methyl-1-methylenecyclohexane

【来源】 由在澳大利亚的敦斯维尔采集到的红藻 *Plocamium hamatum* 的石油醚和氯仿的混合溶剂的提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₁₀H₁₃BrCl₂。相对分子质量 284.02。C 42.29%, H 4.61%, Br 28.13%, Cl 24.96%。

【结构式】



【物理性质】 澄清的流动性油状物。[α]_D -34°(c 0.008, CHCl₃)。

【波谱数据】 IR (KBr): ν_{max} (cm⁻¹) 2910, 1655, 1610, 1435, 1005, 940。MS (EI): m/z 282, 284, 286(1), 247, 249, 251(3), 203(38), 205(26), 167(53), 169(24), 131(32), 115(100), 95(24); MS (HREI): m/z 283.955。¹H NMR(CDCl₃, 300MHz); δ 1.12(s, 3H), 2.27(ddd, J = 12.1, 12.6, 13.1Hz, 1H), 2.33(d, J = 13.8Hz, 1H), 2.47(d, J = 13.8Hz, 1H), 2.76(ddd, J = 4.8, 4.8, 13.1Hz, 1H), 4.02(dd, J = 4.8, 12.6Hz, 1H), 4.28(dd, J = 4.8, 12.1Hz, 1H), 4.98(br s, 1H), 5.37(br s, 1H), 5.93(d, J = 13.6Hz, 1H), 6.06(d, J = 13.6Hz, 1H)。¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz); δ 17.4(q), 43.7(t), 43.7(s), 45.1(t), 56.4(d), 58.6(d), 113.4(t), 118.6(d), 140.2(s), 140.5(d)。

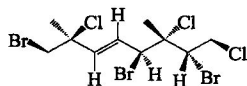
【参考文献】 [1] J C Coll. *Aust J Chem*, 1988, 41, 1743~1753.

【命名】 (2*S*, 3*E*, 5*S*, 6*S*, 7*S*)-1, 5, 7-Tribromo-2, 6, 8-trichloro-2, 6-dimethyloct-3-ene

【来源】 由在澳大利亚的敦斯维尔采集到的红藻 *Plocamium hamatum* 的石油醚和氯仿的混合溶剂的提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{10}H_{14}Br_3Cl_3$ 。相对分子质量 480.29。C 25.01%, H 2.94%, Br 49.91%, Cl 22.14%。

【结构式】



【物理性质】 无色晶体。Mp 92.5~94.0°C。 $[\alpha]_D -118^\circ$ (c 0.017, $CHCl_3$)。

【波谱数据】 IR(KBr): ν_{max} (cm^{-1}) 2920, 1510, 1370, 1300, 1020, 950。MS: m/z 441, 443, 445, 447, 449, 451, (1), 397, 399, 401, 403, 405, 407, (10), 361, 363, 365, 367(1), 319(1), 275(4), 231(12), 183(9), 69(100)。¹H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 1.85(s, 3H), 1.86(s, 3H), 3.71(s, 2H), 3.94(dd, $J=8.3, 12.5$ Hz, 1H), 4.15(dd, $J=3.7, 12.5$ Hz, 1H), 4.68(dd, $J=3.7, 8.3$ Hz, 1H), 5.15(dd, $J=2.8, 5.6$ Hz, 1H), 6.04(d, $J=2.8$ Hz, 1H), 6.05(d, $J=5.6$ Hz, 1H)。¹³C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): δ 23.5(q), 27.8(q), 41.6(t), 46.5(t), 59.8(d), 62.8(d), 67.1(s), 73.3(s), 127.2(d), 138.7(d)。

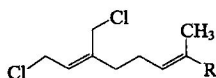
【参考文献】 [1] J C Coll. *Aust J Chem*, 1988, 41, 1743~1753.

【命名】 (2*Z*, 6*E*)-1, 8-Dichloro-3-chloromethyl-7-methylocta-2, 6-diene

【来源】 由在澳大利亚敦斯维尔采集到的红藻 *Chondrococcus hornemannii* 的二氯甲烷提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{10}H_{15}Cl_3$ 。相对分子质量 241.58。C 49.72%, H 6.26%, Cl 44.03%。

【结构式】



R= CH_2Cl (2*Z*, 6*E*)-1, 8-Dichloro-3-chloromethyl-7-methylocta-2, 6-diene
R= CH_3 (Z)-1-Chloro-3-chloromethyl-7-methylocta-2, 6-diene

【物理性质】 澄清的流动性油状物。

【波谱数据】 IR(KBr): ν_{max} (cm^{-1}) 2920, 2850, 1710, 1650, 1440, 1265, 1250, 680。MS(EI): m/z 244(2), 242(9), 240(8), 209(2), 208(2), 207(15), 206(10), 205(22), 204(16), 193(30), 191(43), 171(15), 169(50), 165(16), 163(33), 157(14), 155(48), 129(36), 119(38), 105(61), 104(44), 103(100), 102(78), 93(54), 91(42), 79(49), 77(53), 75(52); MS(HREI): m/z 205.0551 ($C_{10}H_{15}^{35}Cl_2$)。¹H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 1.75(d, $J=0.4$ Hz, 3H), 2.25(m, 4H), 4.01(s, 1H), 4.09(s, 2H), 4.12(d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.50(dt, $J=0.4, 6.3$ Hz, 1H), 5.64(t, $J=8$ Hz, 1H)。¹³C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): δ 14.3(q), 26.2(t), 34.4(t), 39.0(t), 40.6(t), 52.0(t), 126.3(d), 129.0(d), 133.0(s), 140.5(s)。

【类似物】 (Z)-1-Chloro-3-chloromethyl-7-methylocta-2, 6-diene。 $C_{10}H_{16}Cl_2$ 。206.06。澄清的流动性油状物。

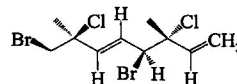
【参考文献】 [1] J C Coll. *Aust J Chem*, 1987, 40, 1893~1900。

【命名】 (3*R**, 4*S**, 5*E*)-4, 8-Dibromo-3, 7-dichloro-3, 7-dimethylocta-1, 5-diene

【来源】 由在澳大利亚的敦斯维尔采集到的红藻 *Plocamium hamatum* 的石油醚和氯仿的混合溶剂的提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{10}H_{14}Br_2Cl_2$ 。相对分子质量 364.93。C 32.91%, H 3.87%, Br 43.79%, Cl 19.43%。

【结构式】



【物理性质】 澄清的流动性油状物。 $[\alpha]_D -7^\circ$ (c 0.006, $CHCl_3$)。

【波谱数据】 UV: λ_{max} (EtOH) 205nm (ϵ 5600)。IR (film) ν_{max} (cm^{-1}): 2930, 1445, 1405, 1375, 965, 935。MS(HR): m/z 332.9083 ($M^+ - Cl$)。MS: m/z 362(>1), 364(>1), 366(>1), 327(3), 329(11), 331(6), 333(>1), 283(13), 285(16), 287(6), 239(11), 241(21), 243(13), 213(6), 203(9), 183(17), 167(29), 159(46), 161(46), 133(29), 115(69), 105(40), 91(100), 89(100)。¹H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 1.83(s, 3H), 1.90(s, 3H), 3.70(s, 2H), 4.64(d, $J=9.3$ Hz, 1H), 5.28(d, $J=10.7$ Hz, 1H), 5.39(d, $J=17.1$ Hz, 1H), 5.92(d, $J=15.3$ Hz, 1H), 6.07(dd, $J=9.3, 15.3$ Hz, 1H), 6.06(dd, $J=10.7, 17.1$ Hz, 1H)。¹³C NMR ($CDCl_3$, 75MHz): δ 25.7(q), 27.8(q), 41.6(t), 60.7(d), 67.0(s), 71.4(s), 116.3(t), 128.7(d), 135.6(d), 136.7(d)。

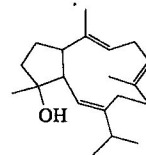
【参考文献】 [1] J C Coll. *Aust J Chem*, 1988, 41, 1743~1753。

【命名】 (4*E*, 7*E*, 11*E*)-11-Isopropyl-1, 4, 8-trimethyl-1, 2, 3, 3a, 6, 9, 10, 12 α -octahydrocyclopentacycloundecen-1-ol

【来源】 从软珊瑚 *Cespitularia species* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{20}H_{32}O$ 。288.47。C 83.27%, H 11.18%, O 5.55%。

【结构式】



【物理性质】 油状物。

【波谱数据】 IR: ν_{max} 3440, 1460, 1380, 1110, 920, 870, 730 cm^{-1} 。MS: m/z 288(100), 270(70), 255(7), 245(10), 227(20)。¹H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 4.9(d, $J=10$ Hz), 4.9(m), 4.8(m), 2.9(bm), 2.5(bm), 2.26(sept, 7), 2.22(bm), 2.05(bm), 1.93(t, 10), 1.63(s, 3H), 1.58(s, 3H), 1.16(s, 3H), 1.07(d, 7, 3H), 1.04(d, 7, 3H)。¹³C NMR (15MHz, $CDCl_3$): δ 147.0(s), 132.2(s), 131.9(s), 124.0(d), 122.8(d), 80.4(s), 57.7(d), 54.9(d), 41.2(t), 37.4(t), 31.7(d), 29.2(t), 27.5(t), 24.8(q, q, t), 21.8(q), 17.8(q), 15.5(q)。

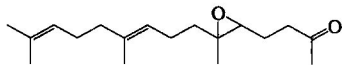
【参考文献】 [1] B F Bowden, J C Coll, et al. *Aust J Chem*, 1986, 39, 803。

【命名】 (5*E*, 9*E*)-5, 6-Epoxy-6, 10, 14-trimethylpentadeca-9, 13-dien-2-one

【来源】由在澳大利亚南部的 West 岛或 Second 流域采集到的褐藻 *Cystophora moniliformis* 的丙酮提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{18}H_{30}O_2$ 。相对分子质量 278.43。C 77.65%，H 10.86%，O 11.49%。

【结构式】



【物理性质】无色油状物。

【波谱数据】 IR(KBr): ν_{max} (cm^{-1}) 2900, 1710, 1440, 1370, 1155, 1100, 1060, 1010, 860, 830。MS(EI): m/z 278(9), 263(8), 235(1), 220(4), 209(3), 195(7), 177(9), 151(10), 128(41), 115(99), 84(76)。69(100), 55(40), 43(76)。MS(HR): m/z 278.2246。¹H NMR($CDCl_3$, 80MHz): δ 1.30(s, 3H), 1.64(br s, 3H), 1.73(s, 3H), 2.08(br s, 1H), 2.23(s, 3H), 2.67(m, 4H), 5.17(br t, 2H)。¹³C NMR($CDCl_3$, 20MHz): δ 16.0(q), 16.6(q), 17.7(q), 22.9(t), 23.7(t), 25.7(q), 26.7(t), 29.9(q), 38.7(t), 39.7(t), 40.3(t), 61.3(s), 62.6(d), 123.4(d), 124.2(d), 131.4(s), 135.6(s), 207.7(s)。

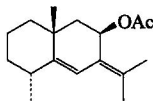
【参考文献】 [1] L A V Altena. *Aust J Chem*, 1988, 41, 49~56。

【命名】 (+)-Coralloidin-A

【来源】从地中海 alcyonacean *Alcyonium coralloides* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{17}H_{26}O_2$ 。262.39。C 77.82%，H 9.99%，O 12.20%。

【结构式】



【物理性质】半固状油状物。 $[\alpha]_D^{25} + 225^\circ$ (c 0.08, cyclohexane)。

【波谱数据】 UV: λ_{max} (cyclohexane) 249(nm), (ϵ 22500)。IR(liquid film): ν_{max} 2917, 1457, 1244, 1030, 760 cm^{-1} 。MS: m/z 262(M^+ , 4), 202(79), 187(100), 173(8), 159(25), 145(41), 131(67), 119(13), 105(23), 91(23), 77(8), 55(8), 43(33)。MS(HR): m/z 262.1939。¹H NMR(80MHz, C_6D_6): δ 6.19(1H, s, H-6), 6.15(1H, X part of ABX, as dd, $J = 2.6, 2.5$ Hz, H-8), 2.18(1H, m, H-4), 2.12(1H, A part of ABX, as dd, 14.6, 2.5, H_β -9), 1.75, 1.67(each 3H, s, H_3 -12, H_3 -13), 1.73(3H, s, acetyl methyl), 1.50(1H, B part of ABX, as dd, 14.6, 2.5, H_α -9), 1.25(3H, s, H_3 -15), 1.05(3H, d, 6.4, H_3 -14), 1.7~1.1(6H, series of m, H_2 -1, H_2 -2, H_2 -3)。¹³C NMR(C_6D_6): δ 169.5(s, C=O), 147.3(s, C-5), 131.4(s, C-7), 127.4(s, C-11), 115.4(d, C-6), 67.9(d, C-8), 44.2(t, C-9), 43.0(t, C-1), 37.5(t, C-3), 34.3(s, C-10), 33.6(d, C-4), 25.2(q, C-12), 22.1(t, C-2), 21.0(q, acetyl methyl), 20.6(q, C-15), 19.9(q, C-14), 18.9(q, C-13)。

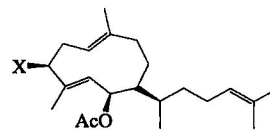
【参考文献】 [1] A Guerriero, B Cematte, et al. *J Nat Prod*, 1986, 49, 608。

【命名】 3-Hydroxyacetyldilophol

【来源】从褐色海藻 *Pachydictyon coriaceum* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{22}H_{36}O_3$ 。348.52。C 75.82%，H 10.41%，O 13.77%。

【结构式】



3-Hydroxyacetyldilophol X=OH

Dilophol acetate X=H

【物理性质】 $[\alpha]_D - 7.2^\circ$ (c 0.64, $CHCl_3$)。

【波谱数据】 IR($CHCl_3$): ν_{max} 3600, 1730, 1240 cm^{-1} 。MS: m/z 348(M^+), 306, 288, 270, 177, 159, 109, 69(base)。

【类似物】 Dilophol acetate^[1]。 $C_{22}H_{36}O_2$ 。332.3。 $[\alpha]_D - 30.9^\circ$ (c 0.57, $CHCl_3$)。

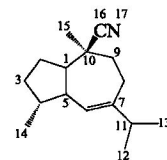
【参考文献】 [1] M Ishitsuka, T Kusumi, et al. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27, 2639。

【命名】 7-Isopropyl-1,4-dimethyl-1,2,3,3 α ,4,5,6,8 α -octahydro-azulene-4-carbonitrile

【来源】由一种未经鉴别的海绵的二氯甲烷的提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{16}H_{25}N$ 。相对分子质量 231.38。C 83.06%，H 10.89%，N 6.05%。

【结构式】



【物理性质】晶体。Mp 57~59 $^\circ C$ 。 $[\alpha]_D - 60.1^\circ$ (c 0.4, $CHCl_3$)。

【波谱数据】 IR(KBr): ν_{max} (cm^{-1}) 2120。MS(EI) m/z : 231, 205, 188。¹H NMR: δ 0.97, 0.98, 1.06, 1.36, 2.26, 5.17。

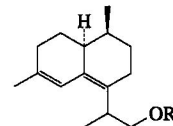
【参考文献】 [1] H Tada, *J Org Chem*, 1988, 53, 3366~3368。

【命名】 12-Acetoxyzonarene

【来源】从软珊瑚 *Lemnalina cervicornis* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 $C_{17}H_{26}O_2$ 。262.39。C 77.82%，H 9.99%，O 12.20%。

【结构式】



12-Acetoxyzonarene R=Ac

12-Hydroxyzonarene R=H

【物理性质】透明油状物。 $[\alpha]_D + 241.8^\circ$ (c 0.75, $CHCl_3$)。

【波谱数据】 IR(film): ν_{max} 1730, 1640, 1605, 1450, 1365, 1230, 910 cm^{-1} 。UV: λ_{max} (EtOH) 245(nm) (ϵ 14925)。MS: m/z 262(55), 220(35), 202(100), 189(65), 187(95), 161(30), 159(70), 145(50), 131(40), 118(50), 105(65), 91(55), 81(60), 18(100)。¹H NMR(300MHz, $CDCl_3$): δ 6.25(1H, brs), 4.05(1H, dd, $J = 10.6, 7.4$ Hz), 3.91(1H, dd, $J = 10.6, 7.7$ Hz), 3.26(1H, ddq, 7.7Hz, 7.4Hz, 6.9Hz), 2.17(2H, m), 2.01(3H, s), 1.77(3H, brs), 1.00(3H, d, 6.9Hz), 0.78(3H, d, 7.0Hz)。¹³C NMR(100MHz, $CDCl_3$): δ 171.1(s), 136.6(s), 129.5(s), 128.2(s), 120.5(d), 67.5(t), 38.9(d), 33.1

(d), 31.2(t), 30.4(d), 29.4(t), 27.7(t), 24.3(q), 21.0(q), 20.4(t), 15.0(q), 12.5(q).

【类似物】 12-Hydroxyzonarene^[1]. C₁₅H₂₄O. 220.4, 透明油状物。

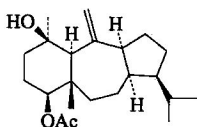
【参考文献】 [1] B F Bowden, J C Coll, *et al.* *Aust J Chem*, 1986, 39, 103.

【命名】 Chromophycadiol monoacetate

【来源】 从在 Canary 群岛收集到的一个系列的脆弱网地藻 *Dictyota* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₂₂H₃₆O₃. 348.52. C 75.82%, H 10.41%, O 13.77%.

【结构式】



【物理性质】 Mp 137~139°C. $[\alpha]_D + 26.5^\circ$ (c 0.65, CHCl₃).

【波谱数据】 IR (KBr): ν_{\max} 3420, 1740, 1630, 1450, 1365, 1250, 1110, 1040, 970, 910 cm⁻¹. MS: m/z 348.2668 (calc. for C₂₂H₃₆O₃ 348.2664). ¹H NMR: δ (CDCl₃) 0.82, 0.85 (d, J = 6 Hz, 均为 3H), 1.09, 1.14, 2.02 (s, 均为 3H), 2.62 (m, 1H), 4.54 (dd, J = 12, 3.5 Hz, 1H), 5.11 (s, 1H), 5.49 (t, J = 1.5 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 5* Me, δ 22.3, 22.1, 21.5, 15.5, 15.4; 7* CH₂; δ 113.3, 66.0, 45.9, 39.9, 28.8, 26.8, 23.6; 6* CH; δ 83.4, 55.4, 53.4, 52.3, 46.6, 30.1; 4* quaternary C; δ 171.1, 149.1, 72.6, 40.8.

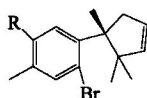
【参考文献】 [1] J Clardy, *et al.* *J Am Soc, Chem Common*, 1987, 767.

【命名】 Cupalaurenol

【来源】 从海兔 *Aplysiu dactylomela* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₁₅H₁₉BrO. 295.21. C 61.03%, H 6.49%, Br 27.07%, O 5.42%.

【结构式】



Cupalaurenol R=OH
Cupalaurenol acetate R=OAc

【物理性质】 无色油状物。 $[\alpha]_D + 87.9^\circ$ (c 1.0, CHCl₃).

【波谱数据】 UV: λ_{\max} (EtOH) 206 (ϵ 1400), 224 (sh) (6550), 282 (nm) (1530). IR (CCl₄): ν_{\max} 3520, 3050, 2970, 1480, 1375, 1275, 1200, 1170, 1145, 880 cm⁻¹. MS (LR): m/z 296(17), 294(M⁺, 16), 281(6), 279(6), 240(5), 238(5), 215(22), 200(41), 185(22), 173(100), 159(20), 158(12), 155(8), 145(8), 115(8), 91(9), 77(11).

【类似物】 Cupalaurenol acetate^[1]. C₁₇H₂₁BrO₂. 337.3. $[\alpha]_D + 65.1^\circ$ (c 1.0, CHCl₃).

【功效与活性】 Cupalaurenol 和 cupalaurenol acetate 对 *Bacillus subtilis* 表现出抗菌活性。它们对于 *Aspergillus* sp. 具有抗真菌活性, 同时, Cupalaurenol 对于 *Trichoderma* sp. 也具有活性。Cupalaurenol 和 cupalaurenol acetate 在浓度为 5~10 ppm 时, 对 guppies 具有鱼毒性。

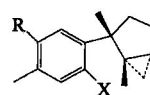
【参考文献】 [1] T Ichiba, T Higa, *J Org Chem*, 1986, 51, 3364.

【命名】 Cyclolaurene

【来源】 从海兔 *Aplysiu dactylomela* 中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₁₅H₂₀. 200.32. C 89.94%, H 10.06%.

【结构式】



Cyclolaurene R=X=H
Cyclolaurenol R=OH, X=Br
Cyclolaurenol acetate R=OAc, X=Br

【物理性质】 无色油状物。 $[\alpha]_D - 9.0^\circ$ (c 0.22, CHCl₃).

【波谱数据】 IR (CCl₄): ν_{\max} 3045, 3025, 2965, 2935, 2875, 1445, 1380, 1365, 1065, 1015 cm⁻¹. MS (HR): m/z 200.1573. MS (LR): m/z 200 (M⁺, 54), 185 (52), 159 (61), 157 (54), 144 (17), 143 (30), 142 (12), 132 (100), 131 (12), 129 (19), 128 (13), 119 (14), 117 (18), 115 (14), 105 (38), 93 (15), 91 (18). ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃): δ 7.38 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.12 (2H, d, J = 8.8 Hz), 2.24 (3H, s), 2.02~1.44 (4H, m), 1.31 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.00 (1H, m), 0.67~0.26 (2H, m).

【类似物】 Cyclolaurenol^[1]. C₁₅H₁₉BrO. 295.2. 晶状物。 Mp 109~109.5°C. $[\alpha]_D - 9.3^\circ$ (c 4.04, CHCl₃).

Cyclolaurenol acetate^[1]. C₁₇H₂₁BrO₂. 337.3. $[\alpha]_D - 9.2^\circ$ (c 0.82, CHCl₃).

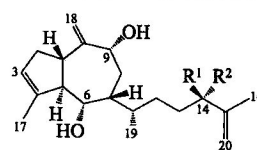
【参考文献】 [1] T Ichiba, T Higa, *J Org Chem*, 1986, 51, 3364.

【命名】 Dictyotriol C

【来源】 由在 Canary 岛采集到的一种未鉴定的海藻 *Dictyota* sp. 的丙酮提取物中分离得到^[1]。

【分子式、相对分子质量、元素百分比】 C₂₀H₃₂O₃. 相对分子质量 320.47. C 74.96%, H 10.06%, O 14.98%.

【结构式】



Dictyotriol C R¹=OH, R²=H
Dictyotriol D R¹=H, R²=OH

【物理性质】 固体。 Mp 165~167°C. $[\alpha]_D 77.4^\circ$ (c 0.4, CHCl₃).

【波谱数据】 IR (CHCl₃): ν_{\max} (cm⁻¹) 3600, 3420, 3000, 2920, 1450, 1380, 905. MS (EI): m/z 302 (0.6, M⁺ - H₂O), 284 (4.1, M⁺ - 2H₂O), 266 (2.5, M⁺ - 3H₂O), 257 (6.1), 202 (2.8), 199 (15.2), 185 (17.8), 157 (100.0). MS (HR): m/z 302.2244. CD: benzoate in R² of dictyotriol C, $\lambda_{\text{ext}} = 236$ nm ($\Delta\epsilon = -3.4$). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 1.00 (d, J = 6.0 Hz, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 3.97 (m, 2H), 4.10 (t, J = 6.0 Hz, 1H), 4.83 (s, 1H), 4.94 (br s, 2H), 5.17 (s, 1H), 5.32 (br s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ 43.0 (d), 33.9 (t), 124.0 (d), 141.3 (s), 61.0 (d), 74.4 (d), 44.6 (d), 29.6 (t), 76.5 (d), 154.7 (s), 34.1 (d), 33.9 (t), 32.0 (t), 74.9 (s), 147.9 (s), 18.1 (q), 15.8 (q), 104.1 (t), 17.9 (q), 110.8 (t).

【类似物】 Dictyotriol D. C₂₀H₃₂O₃. 320.47. 固体。 Mp 164~166°C.

【参考文献】 [1] J T Vázquez, *J Org Chem*, 1988, 53, 4797~4780.