

西沙群岛软珊瑚 *Lemnalia* sp. 倍半萜类 次级代谢产物研究

刘明钰¹, 韩晓晖¹, 唐旭利², 李平林^{1*}, 李国强^{1*}

(1. 中国海洋大学海洋药物教育部重点实验室, 医药学院, 山东 青岛 266003;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 目的 对西沙群岛软珊瑚样品 *Lemnalia* sp. 进行萜类次级代谢产物的化学结构研究。方法 利用薄层色谱、硅胶柱层析、高效液相色谱和中压制备液相色谱等分离手段对软珊瑚提取物中的化合物进行分离、纯化; 运用核磁共振、质谱等现代波谱学方法, 通过与报道的数据进行对比, 对化合物的化学结构进行鉴定。结果 从西沙群岛软珊瑚 *Lemnalia* sp. 中分离鉴定 10 个倍半萜类化合物, 分别为 4-acetoxy-2,8-neolemnadien-5-one (1)、paralemnolin E (2)、paralemnolin H (3)、paralemnolin L (4)、paralemnolin J (5)、2-deoxy-7-*O*-methyllemnacarnol (6)、parathyroidin D (7)、(1a*S*,4*S*,4a*S*,5*S*,8a*R*)-5-acetyl-4,4a-dimethyloctahydro-6*H*-naphtho[1,8a-*b*]oxiren-6-one (8)、paralemnolin K (9) 和 paralemnolin P (10)。结论 从软珊瑚 *Lemnalia* sp. 中分离得到 10 个已知的倍半萜类化合物, 化学结构类型分别属于 neolemnane 型、nardosinane 型和 nornardosinane 型, 其中, 化合物 2~10 为首次从 *Lemnalia* 属软珊瑚中得到。

关键词: *Lemnalia* sp.; 次级代谢产物; 倍半萜; 结构鉴定

中图分类号: R931.77

文献标志码: A

文章编号: 1002-3461(2021)06-044-05

Sesquiterpenoids from a Xisha soft coral *Lemnalia* sp.

LIU Ming-yu¹, HAN Xiao-hui¹, TANG Xu-li², LI Ping-lin^{1*}, LI Guo-qiang^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Drugs, Chinese Ministry of Education,

School of Medicine and Pharmacy, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Objective Investigating the chemical structures of sesquiterpenoids isolated from a soft coral *Lemnalia* sp. collected from the Xisha Islands. **Methods** A variety of chromatographic separation techniques were used to isolate secondary metabolites, including TLC, silica gel column chromatography, HPLC, and MPLC. Various modern spectroscopy technologies (NMR spectroscopy, MS, etc.) and comparison with the reported data were carried out to identify the structures of the compounds. **Results** Ten sesquiterpenoids were isolated from *Lemnalia* sp. and were identified as 4-acetoxy-2,8-neolemnadien-5-one (1), paralemnolin E (2), paralemnolin H (3), paralemnolin L (4), paralemnolin J (5), 2-deoxy-7-*O*-methyllemnacarnol (6), parathyroidin D (7), (1a*S*,4*S*,4a*S*,5*S*,8a*R*)-5-acetyl-4,4a-dimethyloctahydro-6*H*-naphtho[1,8a-*b*]oxiren-6-one (8), paralemnolin K (9) and paralemnolin P (10). **Conclusion** Ten known sesquiterpenoids with neolemnane, nardosinane, and nornardosinane-type skeletons, were isolated from the soft coral *Lemnalia* sp. Compounds

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41876161)资助

作者简介: 刘明钰(1995-), 女, 硕士研究生。

* 通讯作者: 李国强, 男, 教授, 博士生导师。Tel: 0532-82032323; E-mail: liguoqiang@ouc.edu.cn

李平林, 男, 教授, 博士生导师。E-mail: lipinglin@ouc.edu.cn

收稿日期: 2021-02-01

2-10 were obtained from soft corals of the genus *Lemnalia* for the first time.

Key words: *Lemnalia* sp.; secondary metabolites; sesquiterpenoids; structural characterization

软珊瑚是海洋生物的重要组成部分,也是目前被广泛进行次级代谢产物研究的海洋生物之一^[1]。从 *Lemnalia* 属软珊瑚在分类学上属于刺胞动物门 (Cnidaria)、珊瑚虫纲 (Anthozoa)、八放珊瑚亚纲 (Octocorallia)、软珊瑚目 (Alcyonacea)、穗珊瑚科 (Nephtheidae)。目前对该属软珊瑚物种及其次级代谢产物的研究仍较少。迄今为止,从 *Lemnalia* 属软珊瑚中已鉴定确定了 36 个物种,而天然产物研究仅覆盖了其中的 9 个物种 (*L. africana*、*L. bournei*、*L. carnosa*、*L. cervicornis*、*L. flava*、*L. humesi*、*L. laevis*、*L. philippinensis* 和 *L. tenuis*) 和几个未确定种名的 *Lemnalia* 属软珊瑚^[2-3]。*Lemnalia* 属软珊瑚的次级代谢产物以萜类化合物为主:倍半萜类化合物数量庞大且结构类型丰富多样,包括以 6/6 和 6/6/5 环为特征的 nardosinane 型和 nornardosinane 型、以 6/8 环为特征的 neolemnane 型和单六元环的

6, 7-seconardosinane 型等;二萜类化合物数量较少,骨架类型主要为 biflorane 和 cembrane 型。这些次级代谢产物中的大部分具有新颖的化学结构,如新的碳原子连接方式和新的取代基连接方式^[4]。许多化合物展示出多种多样的生物活性,如细胞毒、抗病毒、抗炎、神经保护活性等^[5-7]。

本文对 1 个采自西沙群岛的 *Lemnalia* 属软珊瑚进行了次级代谢产物研究,从中得到 10 个倍半萜类化合物,分别为 4-acetoxy-2, 8-neolemnadien-5-one (1)、parelemnolin E (2)、parelemnolin H (3)、parelemnolin L (4)、parelemnolin J (5)、2-deoxy-7-*O*-methyllemnacarnol (6)、parathyrsoidin D (7)、(1*aS*, 4*S*, 4*aS*, 5*S*, 8*aR*)-5-acetyl-4, 4a-dimethyloctahydro-6*H*-naphtho [1,8*a-b*]oxiren-6-one (8)、parelemnolin K (9) 和 parelemnolin P (10) (见图 1)。

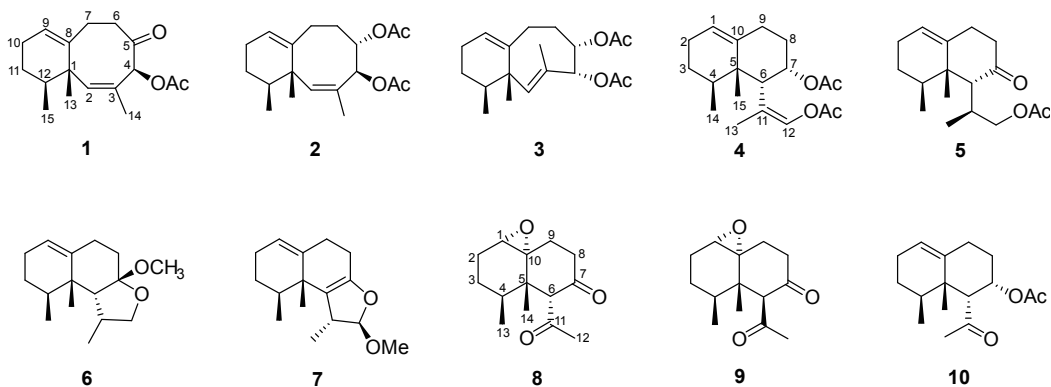


图 1 来源于 *Lemnalia* sp. 的化合物 1~10 的化学结构

Fig.1 The chemical structures of compounds 1-10 from *Lemnalia* sp.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振仪 Pro pulse 500 MHz (TMS 为内标), Agilent 1100 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Waters 2695 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); 液相色谱柱 (YMC-Pack C₈: 250 mm × 10 mm, 5 μm; YMC-Pack Pro C₁₈: 250 mm × 10 mm, 5 μm, YMC 有限公司); JASCO P-1020 型旋光仪 (日本分光株式会社); 旋转蒸发仪 (德国 Heidoph 公司); 柱层析硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 高效液相色谱用甲醇为色谱纯, 常用有

机试剂甲醇、乙醇、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、丙酮均为分析纯 (天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 样品来源及鉴定

软珊瑚 *Lemnalia* sp. 样品于 2012 年采集于中国南海西沙群岛永兴岛附近海域水深 5~15 m 处, 保存于中国海洋大学医药学院天然产物一室, 样品编号为 XS-2012-1, 其种属名由荷兰国家自然历史博物馆的 Leen van Ofwegen 教授鉴定。

1.3 化合物的提取分离

将冷冻保存的软珊瑚样品 (湿质量 4.5 kg) 粉碎, 常温下甲醇浸泡提取 6 次 (共 16 d), 合并

提取液并于旋转蒸发仪中浓缩,脱盐4次,得粗浸膏165.0 g。经减压柱层析(填充200~300目正相硅胶)初步分离,流动相比比例为石油醚-丙酮(体积比1:0~1:1)和二氯甲烷-甲醇(体积比10:0~1:1),共得到9个一级部位(L1~L9)。将L3部分(19.0 g)用300~400目正相硅胶为填料、以石油醚-丙酮为流动相(体积比300:1~0:1)进行梯度洗脱,得到10个二级部位L3-1~L3-10,通过半制备高效液相色谱,以80%甲醇水溶液为流动相,从L3-4(4.2 g, YMC-Pack C₈: 250 mm × 10 mm, 5 μm)中分得化合物**1**(2.7 mg、*t_R* = 10 min)、**2**(3.0 mg、*t_R* = 13 min)、**4**(1.8 mg、*t_R* = 15 min)和**6**(12.0 mg、*t_R* = 30 min)。将L4部分(13.9 g)用300~400目正相硅胶为填料、以石油醚-丙酮为流动相(体积比100:1~0:1)进行梯度洗脱,得到10个二级部位L4-1~L4-10,并通过半制备高效液相色谱,以68%甲醇-水溶液为流动相,从L4-5(4.3 g, YMC-Pack Pro C₁₈: 250 mm × 10 mm, 5 μm)中分得化合物**3**(9.0 mg、*t_R* = 120 min)、**5**(48.0 mg、*t_R* = 42 min)和**10**(2.5 mg、*t_R* = 56 min)。将L5部分(15.0 g)用300~400目正相硅胶为填料,以石油醚-乙酸乙酯为流动相(体积比200:1~0:1)进行梯度洗脱,得到10个二级部位L5-1~L5-10,并通过半制备高效液相色谱,以60%甲醇-水溶液为流动相,从L5-7(3.2 g, YMC-Pack Pro C₁₈: 250 mm × 10 mm, 5 μm)中分得化合物**7**(5.2 mg、*t_R* = 82 min)、**8**(6.0 mg、*t_R* = 20 min)和**9**(1.1 mg、*t_R* = 22 min)。

2 化合物的结构鉴定

化合物**1**: 无色油状物,分子式C₁₇H₂₄O₃,相对分子质量276, $[\alpha]_D^{20} = +83.4$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 6.41 (1H, s, H-4), 5.68 (1H, t, *J* = 3.9 Hz, H-9), 5.47 (1H, s, H-2), 2.62 (1H, dd, *J* = 5.1, 2.6 Hz, H-6), 2.61 (1H, m, H-6), 2.39 (1H, m, H-7), 2.17 (2H, m, H-10), 2.11 (1H, m, H-7), 2.10 (3H, s, -OAc), 1.90 (1H, ddd, *J* = 11.1, 6.9, 4.3 Hz, H-12), 1.67 (3H, s, H-14), 1.53 (2H, m, H-11), 1.01 (3H, s, H-13), 0.94 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-15); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 203.3 (C-5), 170.4 (-Ac),

144.8 (C-8), 139.7 (C-2), 126.5 (C-3), 124.4 (C-9), 76.5 (C-4), 44.6 (C-6), 43.9 (C-1), 39.2 (C-12), 28.6 (C-7), 27.2 (C-11), 25.5 (C-10), 22.8 (C-13), 20.8 (-Ac), 18.5 (C-14), 17.2 (C-15)。以上核磁数据与文献[4]所报道的数据基本一致,因此鉴定化合物**1**为4-acetoxy-2,8-neolemnadien-5-one。

化合物**2**: 无色油状物,分子式C₁₉H₂₈O₄,相对分子质量320, $[\alpha]_D^{20} = +73.6$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 6.73 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-4), 5.63 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-9), 5.25 (1H, s, H-2), 5.11 (1H, ddd, *J* = 9.7, 4.8, 3.0 Hz, H-5), 2.34 (1H, m, H-7α), 2.30 (1H, m, H-7β), 2.09 (2H, m, H-10), 2.06 (3H, s, -OAc), 2.04 (1H, m, H-6α), 2.01 (3H, s, -OAc), 1.83 (1H, m, H-11α), 1.80 (1H, m, H-6β), 1.74 (1H, m, H-12), 1.58 (3H, m, H-14), 1.40 (1H, m, H-11β), 1.03 (3H, s, H-13), 0.88 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 170.9 (-OAc), 170.5 (-OAc), 141.2 (C-8), 139.0 (C-2), 129.1 (C-3), 126.6 (C-9), 74.2 (C-5), 72.7 (C-4), 43.2 (C-1), 38.4 (C-12), 31.1 (C-7), 28.8 (C-6), 26.4 (C-11), 23.5 (C-10), 23.3 (C-13), 21.4 (-OAc), 20.9 (-OAc), 20.2 (C-14), 15.1 (C-15)。以上核磁数据与文献[8]中所报道的数据基本一致,因此可以确定化合物**2**为paralemnolin E。

化合物**3**: 分子式C₁₉H₂₈O₄,相对分子质量320, $[\alpha]_D^{20} = -103.9$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 5.38 (1H, dd, *J* = 4.9, 2.6 Hz, H-9), 5.26 (1H, s, H-2), 5.24 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-4), 4.90 (1H, dt, *J* = 10.4, 2.6 Hz, H-5), 2.21 (1H, m, H-7α), 2.12 (3H, s, -OAc), 2.05 (2H, m, H-10), 1.99 (3H, s, -OAc), 1.96 (3H, d, *J* = 1.8 Hz, H-14), 1.72 (1H, m, H-12), 1.71 (2H, m, H-6), 1.69 (1H, m, H-7β), 1.45 (2H, m, H-11), 1.13 (3H, s, H-13), 0.90 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 170.2 (-OAc), 170.0 (-OAc), 147.9 (C-8), 135.8 (C-2), 129.4 (C-3), 124.1 (C-9), 77.5 (C-4), 77.2 (C-5), 50.1 (C-1), 39.6 (C-12), 32.2 (C-7), 31.9 (C-6), 26.2 (C-10), 25.1 (C-11), 21.4 (-OAc), 21.3 (-OAc), 18.5 (C-15), 18.4 (C-14), 17.5 (C-13)。以上核磁数据与文献[8]所报道的数据基本一致。立体构型方面,鉴于

NOESY 谱图中存在 H₃-14 与 H₂-6、H₂-7 的相关信号,可确定 2,3 位双键为 *E* 构型;鉴于 NOESY 谱图中存在 H-4 与 H-5 的相关信号,可确定其位于同侧。因此鉴定化合物 **3** 为 *paralemnolin H*。

化合物 **4**: 无色油状物, 分子式 C₁₉H₂₈O₄, 相对分子质量 320, $[\alpha]_D^{20} = -201.6$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 6.92 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-12), 5.42 (1H, t, *J* = 2.7 Hz, H-1), 5.31 (1H, m, H-7), 3.55 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6), 2.53 (1H, m, H-9b), 2.22 (1H, ddd, *J* = 14.9, 5.3, 2.9 Hz, H-9a), 2.09 (3H, s, -OAc), 1.96 (2H, m, H-2), 1.93 (3H, s, -OAc), 1.82 (2H, m, H-8), 1.74 (3H, d, *J* = 1.4 Hz, H-13), 1.64 (1H, m, H-4), 1.38 (2H, m, H-3), 1.14 (3H, s, H-15), 0.77 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-14); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 170.6 (-OAc), 168.5 (-OAc), 140.0 (C-10), 134.4 (C-12), 122.6 (C-1), 120.5 (C-11), 71.5 (C-7), 43.6 (C-6), 41.0 (C-5), 35.7 (C-4), 30.3 (C-9), 28.7 (C-8), 26.9 (C-3), 26.0 (C-2), 21.4 (-OAc), 21.2 (C-15), 20.8 (-OAc), 17.9 (C-13), 15.5 (C-14)。以上核磁数据与文献 [9] 所报道的数据基本一致,因此鉴定化合物 **4** 为 *paralemnolin L*。

化合物 **5**: 无色油状物, 分子式 C₁₇H₂₆O₃, 相对分子质量 278, $[\alpha]_D^{20} = -135.1$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 5.58 (1H, m, H-1), 4.54 (1H, dd, *J* = 10.7, 3.2 Hz, H-12a), 3.70 (1H, t, *J* = 10.4 Hz, H-12b), 2.66 (1H, m, H-9b), 2.48 (1H, m, H-9a), 2.41 (1H, m, H-8b), 2.35 (1H, m, H-6), 2.30 (1H, m, H-8a), 2.18 (1H, m, H-11), 2.15 (1H, m, H-2b), 2.07 (1H, m, H-4), 2.03 (3H, s, -OAc), 1.97 (1H, m, H-2a), 1.49 (1H, m, H-3a), 1.44 (1H, m, H-3b), 0.96 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-13), 0.91 (3H, s, H-15), 0.84 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-14); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 213.2 (C-7), 171.0 (-OAc), 137.9 (C-10), 124.2 (C-1), 66.5 (C-12), 62.3 (C-6), 43.1 (C-5), 40.9 (C-8), 33.2 (C-4), 31.7 (C-11), 30.9 (C-9), 27.0 (C-3), 25.9 (C-2), 21.9 (C-15), 21.1 (-OAc), 18.0 (C-13), 15.4 (C-14)。以上核磁数据与文献 [9] 所报道的数据基本一致,因此鉴定化合物 **5** 为 *paralemnolin J*。

化合物 **6**: 无色油状物, 分子式 C₁₆H₂₆O₂, 相对分子质量 250, $[\alpha]_D^{20} = -39.3$ (*c* 0.2, MeOH);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 5.46 (1H, s, H-1), 3.86 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-12b), 3.37 (1H, dd, *J* = 9.8, 8.3 Hz, H-12a), 3.29 (1H, s, -OAc), 2.33 (1H, m, H-9b), 2.20 (1H, m, H-9a), 1.98 (2H, m, H-2), 1.93 (1H, m, H-8b), 1.90 (1H, m, H-11), 1.87 (1H, m, H-6), 1.84 (1H, m, H-8a), 1.71 (1H, m, H-4), 1.48 (1H, m, H-3a), 1.42 (1H, m, H-3b), 1.07 (3H, s, H-14), 1.06 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-13), 0.84 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-15); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 139.5 (C-10), 122.7 (C-1), 110.8 (C-7), 72.7 (C-12), 58.0 (C-6), 48.8 (-OAc), 40.4 (C-5), 37.4 (C-11), 35.0 (C-4), 29.9 (C-8), 26.9 (C-9), 26.9 (C-3), 25.6 (C-2), 21.8 (C-14), 18.2 (C-13), 16.5 (C-15)。以上核磁数据与文献 [10] 所报道的数据基本一致,因此鉴定化合物 **6** 为 *2-deoxy-7-O-methyllemnacarnol*。

化合物 **7**: 无色油状物, 分子式 C₁₆H₂₄O₂, 相对分子质量 248, $[\alpha]_D^{20} = -42.6$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 5.37 (1H, s, H-1), 4.82 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-12), 3.40 (3H, s, -OAc), 2.81 (1H, m, H-11), 2.51 (1H, m, H-9b), 2.17 (2H, m, H-8), 2.00 (1H, m, H-9a), 1.96 (1H, m, H-2a), 1.91 (1H, m, H-2b), 1.68 (1H, m, H-4), 1.44 (1H, m, H-3a), 1.37 (1H, m, H-3b), 1.22 (3H, d, *J* = 7.1 Hz, H-13), 1.10 (3H, s, H-14), 1.04 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-15); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ_C): 149.4 (C-7), 142.5 (C-10), 120.9 (C-1), 118.8 (C-6), 112.3 (C-12), 55.3 (-OAc), 46.1 (C-11), 39.0 (C-5), 37.6 (C-4), 29.6 (C-9), 28.8 (C-3), 25.9 (C-8), 25.6 (C-2), 21.4 (C-14), 19.7 (C-13), 18.9 (C-15)。以上核磁数据与文献 [11] 所报道的数据基本一致,因此鉴定化合物 **7** 为 *parathyrsoidin D*。

化合物 **8**: 无色油状物, 分子式 C₁₄H₂₀O₃, 相对分子质量 236, $[\alpha]_D^{20} = -76.9$ (*c* 0.2, MeOH); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, δ_H): 3.74 (1H, s, H-6), 3.19 (1H, td, *J* = 13.7, 7.8 Hz, H-8a), 2.97 (1H, m, H-1), 2.46 (1H, m, H-9b), 2.39 (1H, m, H-8b), 2.28 (3H, s, H-12), 2.12 (1H, qd, *J* = 11.7, 9.1, 3.3 Hz, H-4), 1.99 (1H, m, H-2a), 1.91 (1H, m, H-2b), 1.50 (1H, dd, *J* = 14.1, 7.5 Hz, H-9a), 1.27 (2H, m, H-3), 0.96 (3H, s, H-14), 0.81

(3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ_{C}): 206.8 (C-11), 202.3 (C-7), 73.4 (C-6), 62.0 (C-10), 57.3 (C-1), 43.8 (C-5), 36.9 (C-8), 32.8 (C-12), 30.8 (C-9), 29.4 (C-4), 24.7 (C-3), 22.0 (C-2), 17.9 (C-14), 15.9 (C-13)。以上核磁数据与文献 [12] 所报道的数据基本一致, 因此鉴定化合物 **8** 为 (1aS, 4S, 4aS, 5S, 8aR)-5-acetyl-4,4a-dimethyloctahydro-6H-naphtho[1, 8a-b]oxiren-6-one。

化合物 **9**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 相对分子质量 236, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -212.8$ (c 0.2, MeOH); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ_{H}): 3.73 (1H, s, H-6), 3.16 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-1), 2.71 (1H, td, $J = 15.4, 7.2$ Hz, H-8a), 2.46 (1H, m, H-8b), 2.44 (1H, m, H-9b), 2.20 (3H, s, H-12), 1.99 (1H, m, H-2a), 1.96 (1H, m, H-2b), 1.95 (1H, m, H-4), 1.36 (1H, dd, $J = 13.0, 7.2$ Hz, H-9a), 1.25 (1H, m, H-3a), 1.21 (3H, s, H-14), 1.21 (1H, m, H-3b), 0.66 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ_{C}): 207.6 (C-11), 206.3 (C-7), 69.6 (C-6), 65.4 (C-10), 62.2 (C-1), 45.4 (C-5), 38.8 (C-8), 34.4 (C-4), 34.3 (C-12), 30.3 (C-9), 25.8 (C-3), 22.6 (C-2), 18.4 (C-13), 14.5 (C-14)。以上核磁数据与文献 [13] 所报道的数据基本一致, 因此鉴定化合物 **9** 为 *paralemnolin K*。

化合物 **10**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 相对分子质量 236, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -134.4$ (c 0.2, MeOH); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ_{H}): 5.51 (1H, m, H-1), 5.29 (1H, dt, $J = 12.5, 5.2$ Hz, H-7), 3.36 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6), 2.41 (1H, m, H-9a), 2.26 (1H, ddd, $J = 14.9, 5.4, 2.3$ Hz, H-9b), 2.16 (3H, s, H-12), 2.02 (3H, s, -OAc), 1.97 (1H, m, H-2a), 1.91 (1H, s, H-8a), 1.87 (1H, m, H-2b), 1.77 (1H, m, H-8b), 1.55 (1H, m, H-4), 1.37 (2H, m, H-3), 1.07 (3H, s, H-14), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ_{C}): 210.2 (C-11), 170.4 (-OAc), 137.6 (C-10), 122.8 (C-1), 72.1 (C-7), 58.3 (C-6), 42.3 (C-5), 35.8 (C-4), 35.1 (C-12), 30.1 (C-9), 26.8 (C-3), 26.7 (C-8), 25.5 (C-2), 21.4 (-OAc), 20.0 (C-14), 16.0 (C-13)。以上核磁数据与文献 [9] 所报道的数据基本一致, 因此鉴定化合物 **10** 为 *paralemnolin P*。

3 结果与讨论

本研究对 1 个西沙群岛软珊瑚 *Lemnalia* sp. 样品的萜类次级代谢产物进行了分离纯化与结构鉴定, 共得到了 10 个倍半萜类化合物, 分别属于 neolemnane 型 (化合物 **1**、**2**、**3**)、nardosinane 型 (化合物 **4**、**5**、**6**) 和 nornardosinane 型 (化合物 **7**、**8**、**9**), 其中, 化合物 **2**~**10** 为首次从该属软珊瑚中发现, 该研究丰富了 *Lemnalia* 属软珊瑚天然产物的化学结构多样性。

参考文献

- [1] 严小红, 郭跃伟. 软珊瑚化学成分和生物活性的研究进展 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 65-73.
- [2] WU Q H, SUN J D, CHEN J W, et al. Terpenoids from marine soft coral of the genus *Lemnalia*: chemistry and biological activities[J]. Mar Drugs, 2018, 16(9): 1-15.
- [3] LIU M Y, LI P L, TANG X L, et al. Lemnardosinanes A-I: new bioactive sesquiterpenoids from soft coral *Lemnalia* sp.[J]. J Org Chem, 2021, 86(1): 970-979.
- [4] JUREK J, SCHEUER P J. Sesquiterpenoids and norsesquiterpenoids from the soft coral *Lemnalia Africana*[J]. J Nat Prod, 1993, 56(4): 508-513.
- [5] LU Y, LI P J, HUNG W Y, et al. Nardosinane sesquiterpenoids from the Formosan soft coral *Lemnalia flava*[J]. J Nat Prod, 2011, 74(2): 169-174.
- [6] XIO Y J, SU J H, CHEN B W, et al. Oxygenated ylangene-derived sesquiterpenoids from the soft coral *Lemnalia philippinensis*[J]. Mar Drugs, 2013, 11(10): 3735-3741.
- [7] IZAC R R, FENICAL W, TAGLE B, et al. Neolemnane and eremophilane sesquiterpenoids from the pacific soft coral *Lemnalia Africana*[J]. Tetrahedron, 1981, 37(15): 2569-2573.
- [8] HUANG H C, CHAO C H, SU J H, et al. Neolemnane-type sesquiterpenoids from a formosan soft coral *Paralemnalia thyrsoides*[J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55(48): 876-880.
- [9] WANG G H, HUANG H C, SU J H, et al. Paralemnolins J-P, new sesquiterpenoids from the soft coral *Paralemnalia thyrsoide*[J]. Chem Pharm Bull, 2010, 41(26): 30-33.
- [10] KAPOJOS M M, MANGINDAAN R E P, NAKAZAWA T, et al. Three new nardosinane type sesquiterpenes from an Indonesian soft coral *Nephthea* sp.[J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(3): 332-334.
- [11] TSENG Y J, LEE Y S, WANG S K, et al. Parathyrsoidins A-D, four new sesquiterpenoids from the soft coral *Paralemnalia thyrsoides*[J]. Mar Drugs, 2013, 11(7): 2501-2509.
- [12] IZAC R R, SCHNEIDER P, SWAIN M, et al. New norsesquiterpenoids of apparent nardosinane origin from the pacific soft-coral *Paralemnalia thyrsoides*[J]. Tetrahedron Lett, 1982, 23(8): 817-820.
- [13] CHENG S Y, LIN E H, HUANG J S, et al. Ylangene-type and nardosinane-type sesquiterpenoids from the soft corals *Lemnalia flava* and *Paralemnalia thyrsoides*[J]. Chem Pharm Bull, 2010, 58(3): 381-385.