

软珊瑚 *Sinularia papillosa* 次生代谢物质研究*

张翠仙, 陆伟刚, 闫素君, 苏镜娱, 曾陇梅

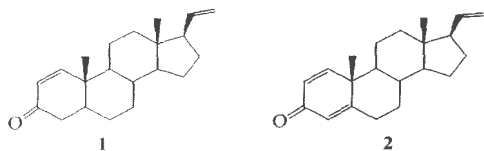
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 从采自海南三亚附近海域的短指软珊瑚 *Sinularia papillosa* 中首次分离得共轭甾酮。经波谱分析, 鉴定它们分别为(5 α)-孕甾-1, 20-二烯-3-酮和孕甾-1, 4, 20-三烯-3-酮。

关键词: 软珊瑚; *Sinularia papillosa*; 孕甾烷; 孕甾酮

中图分类号: O629.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 06-0134-03

从海南三亚附近海域采集的短指软珊瑚 *Sinularia papillosa* 的乙醇提取物中分离得2个棱柱状结晶性化合物, 经波谱分析和物理常数对照等方法鉴定它们分别为(5 α)-孕甾-1, 20-二烯-3-酮(1)和孕甾-1, 4, 20-三烯-3-酮(2), 化合物1和2是首次从短指软珊瑚中分离到。1和2的发现对认识海洋生物中甾类化合物的生源有一定的理论意义。



1 实验部分

1.1 样品 短指软珊瑚 *Sinularia papillosa* 于2002年采自海南三亚海域, 由中国科学院南海海洋研究所李楚璞教授鉴定, 标本(编号: 02-MZ-24)存放于广州中山大学化学与化工学院有机天然物实验室。

1.2 仪器与溶剂 熔点用北京泰克光学仪器厂 X-6型熔点仪(温度未校正); 红外光谱仪 Bruker EQUINOX 55 红外光谱测定仪(KBr压片); 质谱由 VG ZAB HS 质谱仪测得; 核磁共振波谱在 Varian Unity INOVA 500 核磁共振仪上检测, 溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS; 薄层色谱(TLC)用预制硅胶 GF254 玻璃片和层析用硅胶 H 均为青岛海洋化工集团公司产品。所有溶剂均为广州化学试剂厂产品。

1.3 提取与分离 将软珊瑚(干质量 1.8 kg)用 $\varphi=95\%$ 乙醇在室温浸提、减压浓缩得褐色浸膏(280 g)。此浸膏依次用 CH₂Cl₂/H₂O 和 EtOAc/H₂O 溶剂体系进行分配。CH₂Cl₂ 相减压浓缩后得到的提取物在硅胶 H 柱上减压层析, 以乙酸乙酯/石油

醚溶剂体系梯度洗脱。从 $\varphi=25\%$ 的乙酸乙酯洗脱溶剂中依次得到化合物 1 (300 mg) 和化合物 2 (60 mg)。

1.4 物理常数

化合物 1: (5 α)-孕甾-1, 20-二烯-3-酮, C₂₇H₄₄O, 无色柱状晶体, θ_{mp} 127~128 °C (丙酮), FAB MS m/z : 299 ([M+H]⁺, 100%)。IR KBr, λ_{max} / cm⁻¹: 1 675.5, 1 634.0;

¹H NMR(CDCl₃) δ : 7.16(1H, d, $J=10.5$ Hz), 5.85(1H, d, $J=10.5$ Hz), 5.76(1H, m, $J=17.0, 10.5, 8.0$ Hz), 5.00(1H, dd, $J=4.0, 1.0$ Hz), 4.95(1H, dd, $J=10.5, 1.0$ Hz), 2.37(1H, dd, $J=14.5, 17.5$ Hz), 2.24(1H, d, $J=4.5, 17.5$ Hz), 1.93(1H, m), 0.99(3H, s), 0.61(3H, s);

¹³C NMR(CDCl₃) δ : 200.2(s), 158.5(d), 139.7(d), 127.3(d), 114.6(t), 55.6(d), 55.3(d), 50.3(d), 44.4(d), 43.7(s), 40.9(t), 37.3(t), 31.4(t), 27.6(t), 27.2(t), 24.6(t), 20.8(t), 13.0(q)。

化合物 2: 孕甾-1, 4, 20-三烯-3-酮, C₂₇H₄₂O, 无色柱状晶体。 θ_{mp} 167~168 °C (丙酮)。FAB MS m/z : 297([M+H]⁺, 100%)。

¹H NMR(CDCl₃) δ : 7.06(1H, d, $J=10.5$ Hz), 6.20(1H, d, $J=10.5$ Hz), 6.07(1H, s), 5.57(1H, ddd, $J=17.5, 10.5, 8.0$ Hz), 4.09(1H, dd, $J=4.0, 1.0$ Hz), 4.95(1H, m), 2.50(1H, m), 2.38(1H, m), 1.98(1H, m), 1.24(3H, s), 1.06(1H, m), 0.67(3H, s);

¹³C NMR(CDCl₃) δ : 186.3(s), 169.2(s), 155.9(d), 139.6(d), 127.4(d), 123.8(d), 114.6(t), 55.1(d), 54.6(d), 52.7(d), 43.6(s), 37.1(t), 35.7(t), 33.7

* 收稿日期: 2005-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29932030)

作者简介: 张翠仙(1975年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 曾陇梅; E-mail: ceszlm@zsu.edu.cn

(t), 32.9(t), 27.1(t), 24.9(t), 22.5(t), 18.7(q), 12.9(q)。

2 结果与讨论

化合物 1 无色柱状晶体, θ_{mp} 127 ~ 128 °C (丙酮), FAB MS m/z 299 (100%) $[M+H]^+$; 结合 FAB MS 分子离子峰 m/z 299 $(M+H)^+$ 和 ^{13}C NMR DEPT 谱确定分子式为 $C_{21}H_{30}O$, 不饱和度为 7。 1H NMR 中 0.61(s, 3H, Me-19)和 0.99(s, 3H, Me-18) 呈现出典型的 2 个角甲基信号, 暗示 1 为甾醇类化合物。 NMR δ 5.76(ddd, 17.0, 10.5, 8.0, 1H), 5.00(dd, 4.0, 1.0), 4.95(dd 10.5, 1.0); δ -C 114.6(t), δ 139.7(d)表明含有单取代末端双键。 IR 1 675, 1 634 cm^{-1} 及 1H NMR δ 7.16(d, 1H), 5.85 (d, 1H); δ 200.2(s), 158.5(d), 127.3(d)表明分子中含有共轭烯酮官能团。 根据以上分析, 推测化合物 1 可能为孕甾 1, 20-二烯 3 酮。 化合物 1 的 1H 和 ^{13}C NMR

数据 (表 1) 与文献 [1—3] 中的一致, 进一步确证该化合物 1 为(5 α) 孕甾 -1, 20-二烯 3 酮。

化合物 2 无色柱状晶体, θ_{mp} 167 ~ 168 °C (丙酮); 从 FAB MS m/z 297 $(M+H)^+$ 和 ^{13}C NMR DEPT 谱确定其分子式为 $C_{21}H_{28}O$, 不饱和度为 8。 NMR 谱显示化合物 2 的分子中含有 1 个共轭酮基 [δ 186.3 (s)], 1 个单取代末端双键[δ 114.6(t), 139.6(d); δ 5.57(1H), 4.95(1H), 4.99(1H)], 1 个二取代双键[δ 155.9(d), 127.4(d); δ 7.06(1H), 6.22(1H)] 和 1 个三取代双键[δ 123.8(d), 169.2 (s); δ 6.07(1H)]。 由于酮基的化学位移明显向高场位移, 推测新增加的三取代双键亦与酮基共轭, 位于 C-4, C-5。 从以上分析, 可推知 2 的结构可能为孕甾 -1, 4, 20-三烯 3 酮。 化合物 2 的 1H 和 ^{13}C NMR 数据(表 1)与文献[2, 4] 的一致, 确证化合物 2 为孕甾 -1, 4, 20-三烯 3 酮。

表 1 化合物 1 和 2 的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱($CDCl_3$)¹⁾

Tab 1 1H NMR and ^{13}C NMR data of compounds 1 and 2

C/H	1		2	
	^{13}C NMR(mult)	1H NMR(J /Hz)	^{13}C NMR(mult)	1H NMR(J /Hz)
1	158.5 d	7.16, d 10.5	155.9 d	7.06 d, 10.5
2	127.3 d	5.85, d 10.5	127.4 d	6.22 d, 10.5
3	200.2 s		186.3 s	
4a	40.9 t	2.37, dd 14.5, 17.5	123.8 d	6.07 s
4b		2.24, dd, 4.5, 17.5		
5	44.4 d	1.93, m	169.2 s	
6a	27.6 t	1.78, m	33.7 t	1.98 m
6b		1.55, m		1.06 m
7a	31.4 t	1.74, m	32.9 t	2.50 m
7b		0.99, m		2.38 m
8	35.7 d	1.45, m	35.7 t	1.65 m
9	50.3 d	0.97, m	52.7 d	1.01, m
10	39.0 s		43.6 s	
11a	20.8 t	1.45, m	22.5 t	1.73 m
11b		1.40, m		1.65 m
12a	37.3 t	1.76, m	37.1 t	1.75 m
12b		1.07, m		1.08 m
13	43.7 s		43.6 s	
14	55.6 d	1.08, m	55.1 d	1.96 m
15a	24.6 t	1.76, m	24.9 t	1.70 m
15b		1.42, m		1.26 m
16a	27.2 t	1.66, m	27.1 t	1.57 m
16b		1.18, m		1.25 m
17	55.3 d	1.95, m	54.6 d	1.05 m
18	13.0 q	0.99, s	12.9 q	0.67 s
19	13.0 q	0.61, s	18.7 q	1.24 s
20	139.7 d	5.76, ddd 17.0, 10.5, 8.0	139.6 d	5.57, ddd 17.0, 10.5, 8.0
21a	114.6 t	5.00, dd 4.0, 1.0	114.6 t	4.99, dd 4.0, 1.0
21b		4.95, dd 10.5, 1.0		4.95, dd 10.5, 1.0

1) 1H 和 ^{13}C 的指派通过 HMQC 实验确定

参考文献:

- [1] MARTIN D H, AULKNER D J. (5 α) -pregna-1, 20-dien-3-one and related compounds from a soft coral[J]. Steroids, 1977, 30(3): 379—388.
- [2] 张广文, 马祥全, 曾陇梅, 等. 南海短足软珊瑚 *Cladiella* sp. 中的化学成分分析[J]. 应用化学, 2003, 20: 1021—1024.
- [3] HOPPER G J, DAVIES-COLEMAN M T. New metabolites from the soft coral *Capnella thyrseidea*[J]. Tetrahedron, 1995, 51(36): 9973—9984.
- [4] KINGSTON J F, GERGORY B, FALLIS A G. Pregna-1, 4, 20-trien-3-one, a novel marine steroid from the sea Raspberry *Gersenia rubifomis*[J]. Tetrahedron Letters, 1977, 49: 4261—4264.

Studied on the Secondary Metabolites of the Soft Coral *Sinularia papillosa*

ZHANG Cui xian, LU Wei gang, YAN Su jun, SU Jing yu, ZENG Long mei

(School of Chemical and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two secondary metabolites **1** and **2** were isolated from the soft coral *Sinularia papillosa* collected from Weizhou Islandin, Guangxi province, China. On the basis of spectroscopic methods, their structure were identified as 5 α -pregna-1, 20-dien-3-one (**1**) and pregna-1, 4, 20-trien-3-one (**2**). Compounds **1** and **2** were first found from the genus *Sinularia*.

Key words: soft coral; *Sinularia papillosa*; pregnane; pregnanone

(上接第 126 页)

- [5] VENKATESAN M I, KAPLAN I R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediment of the Alaskan Outer Continental shelf[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46 (3): 2135—2149.
- [6] KENNICUTT M C, BROOKS J M, MCDONALD T J. Origins of hydrocarbons in Bering Sea sediments — I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence[J]. Org Geochem, 1991, 17 (1): 75—83.
- [7] 唐运千, 郑士龙, 龚敏, 等. 南海和冲绳海槽沉积物的生物标记化合物[J]. 热带海洋, 1993, 12(1): 57—63.
- [8] 吴莹, 张经, 唐运千. 南海表层沉积物中有机质分布研究[J]. 热带海洋, 1998, 17(3): 43—51.

Geochemical Characteristics and Source of Hydrocarbon in Recent Sediments from Deep Sea Area of the South China Sea

LIN Wei dong¹, ZHOU Yong zhang¹, SHEN Ping², HAO Yin quan², FU Shan ming¹

(1. Center for Earth Environment and Resources, Sun Yat sen university, Guangzhou 510275, China;

2. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences Lanzhou, Gansu 730000, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Petrochina, Beijing 100083, China)

Abstract: Saturated hydrocarbon of six recent sediment samples from deep sea water area of middle South China Sea was analyzed to elucidate sources of organic matter in recent marine sediments. The low ($nC_{14} \sim nC_{20}$) high ($nC_{21} \sim nC_{33}$) molecular weight $n \sim$ alkane is generally smaller than 0.6, suggesting the major source of hydrocarbon may be continental plant wax. Acyclic isoprenoid alkane iC_{16} , iC_{18} , phytane, pristane and the relative high concentration of UCM (unresolved complex mixture) were detected. Geological hopane and sterane which show more maturity information are predominant compounds among triterpenoids. All those show the interfusion of petroleum hydrocarbon in recent sediments, which probably comes from human being activities and natural seepage.

Key words: South China Sea; recent sediments; saturated hydrocarbon; petroleum hydrocarbon; origin