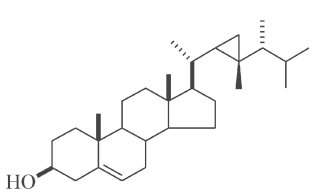
南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 次生代谢物质研究*

蓝文健，苏镜娱，曾陇梅
（中山大学 化学与化学工程学院，广东 广州 510275）

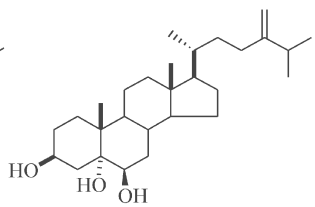
摘 要：从海南三亚附近海域采集的一种短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 中分离到 5 种次生代谢产物，通过物理常数对照和波谱分析鉴定，它们分别为柳珊瑚甾醇、麦角甾-24(28)-烯-3β，5α，6β-三醇、鲨肝醇、胸腺嘧啶和尿嘧啶。

关键词：软珊瑚；柳珊瑚甾醇；麦角甾-24(28)-烯-3β，5α，6β-三醇
中图分类号：O629.6 文献标识码：A 文章编号：0529-6579（2003）03-0105-03

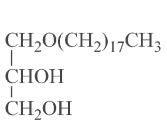
软珊瑚是热带、亚热带海洋中广泛分布的一种低等海洋动物，因其次生代谢产物中含有独特的化学防御物质一直受到广泛的关注。作为对软珊瑚次生代谢产物系统的研究，最近从采自海南三亚附近海域的一种短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 中分离到 5 种次生代谢产物。通过物理常数对照和波谱分析鉴定它们分别为柳珊瑚甾醇（**1**）、麦角甾-24(28)-烯-3β，5α，6β-三醇（**2**）、鲨肝醇（**3**）、胸腺嘧啶（**4**）和尿嘧啶（**5**）。本文简要报道 **1** 和 **2** 的分离、鉴定。



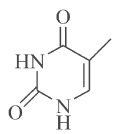
1



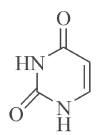
2



3



4



5

1 结果与讨论

柳珊瑚甾醇 **1**，无色针状结晶，θ_{mp} 为 185～187 ℃（乙酸乙酯）。Liebermann-Burchard 试验呈甾醇特征颜色反应。从 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱表明其含有 $7CH_3$，$9CH_2$，10CH 和 4C。^{1}H NMR δ1.58(1H，D_2O 可交换)和 ^{13}C NMR δ71.8(d) 表明分子中含有 1 个仲羟基，FABMS *m*/*z* 427 (M^++1)，显示其相对分子质量为 426，结合上述 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 的数据分析，可确定其分子式为 $C_{30}H_{50}O$，不饱和度为 6。δ_C140.8(s)，121.7(d)和 δ_H 5.36(1H，m)表明分子中只含有 1 个三取代双键。δ_H 0.23(1H，m)，0.19(1H，m)，−0.13(1H，m)是环丙烷环上质子的特征信号，表明此甾醇支链上还应有 1 个环丙烷环，将化合物 **1** 的 ^{13}C NMR，^{1}H NMR 数据与柳珊瑚甾醇[1,2] 的比较，二者一致，鉴定化合物 **1** 为柳珊瑚甾醇。

麦角甾-24(28)-烯-3β，5α，6β-三醇（**2**），无色片状结晶，θ_{mp} 为 248～250 ℃，Liebermann-Burchard 试验呈甾醇的特征颜色反应。由 FABMS *m*/*z* 433 (M^++1) 可知相对分子质量为 432；从 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱可知化合物 **2** 含有 $5CH_3$，$11CH_2$，8CH 和 4C；^{1}H NMR δ4.47(1H，br s)，4.66(1H，br s)和 ^{13}C NMR δ153.6(s)，104.3(t)信号表明分子中有一末端双键。另外，从 δ 76.3(d)，67.4(d)和 75.9(s)可知分子中还含有 2 个仲羟基和 1 个叔羟基，由此可推定化合物 **2** 的分子式为 $C_{28}H_{48}O_3$，不饱和度为 5。在以吡啶为溶剂的 ^{1}H NMR 谱中，H−3α 和 19−Me 的信号分别明显地向低场位移至 5.21 和 1.66，提示分子中可能含有 5α−OH 和 6β−OH（吡啶溶剂的位移效应）[3]。将化合物 **2** 的波谱数据与文献[4] 中麦角甾-24(28)-3β，5α，6β-三醇的比较，二者一致，鉴定化合物 **2** 为麦角甾-24(28)-3β，5α，6β-三醇。**2** 首次由 Bortolotto 等[5] 从软珊瑚 *Sinularia dissecia* 中发现，它具有优良的抗污性能，而且在自然界很容易被分解。

另外，化合物 **3**，**4** 和 **5** 的熔点、^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据分别与文献中鲨肝醇[6]、胸腺嘧啶[7]、尿嘧啶[7] 完全一致。鉴定化合物 **3** 为鲨肝醇，化合物 **4** 为胸腺嘧啶、化合物 **5** 为尿嘧啶。

2 实验部分

2.1 样 品 研究用的短指软珊瑚 *Sinularia* sp.

* 收稿日期：2002−11−10
基金项目：国家自然科学基金资助项目（29932030）；国家高科技发展（海洋 863）项目（2001AA620403）
作者简介：蓝文健（1976 年生），女，博士研究生；通讯联系人：曾陇梅；E-mail：ceszlm@zsu.edu.cn

于2000年5月采集与海南岛三亚海域水深约 8 m 处，样品保存中山大学天然产物研究中心。

2.2 仪器和试剂 熔点由 5X-北京电子仪器厂显微熔点仪测定；红外光谱由 EQUINOX-55 型红外光谱仪测定；核磁共振谱由 VARIAN UNITY INOVA 500 MHz 和 125 MHz；TMS 做内标；质谱在 VG-ZAB-HS 质谱仪上测试；层析硅胶（200～300 目），青岛海洋化工厂生产；试剂为分析纯。

2.3 提取分离 将采自海南三亚的短指软珊瑚切碎，用 φ=95%乙醇浸提 4 次，提取液合并，减压浓缩得到棕褐色黏稠状浸膏。粗抽提物依次用石油醚、乙酸乙酯萃取，分别合并抽提液并减压浓缩。首先将石油醚提取物用硅胶进行柱层析，用 EtOAc/石油醚梯度洗脱分离，从 EtOAc/石油醚（体积比为 1∶9）洗脱液中得白色固体，后者再经 2 次加压快速柱层析，EtOAc/石油醚（体积比为 1∶9）洗脱得到的晶体，经乙酸乙酯重结晶后得到无色片状结晶（**1**）。从 EtOAc/石油醚（体积比为 15∶85）洗脱部分得一白色固体，用丙酮重结晶得到无色针状晶体（**2**）。EtOAc/石油醚（体积比为 1∶1）洗脱得一白色固体，丙酮重结晶 2 次得到无色针状结晶（**3**）。乙酸乙酯提取物同样用硅胶进行柱层析，用 EtOAc/石油醚梯度洗脱，从 EtOAc/石油醚（体积比为 4∶6）洗脱得淡黄色结晶（**4**）。从 EtOAc/石油醚（体积比为 45∶55）洗脱得淡黄色结晶（**5**）。

2.4 物理常数与波谱数据

化合物 **1**，无色片状结晶，θ_{mp} 为 185～187 ℃；分子式 $C_{30}H_{50}O$；FABMS m/z 427(M^++1)；

IR(KBr) ν_{max}/cm^{-1}：3 420，2 918，1 636，1 390，1 047；

^{1}H NMR($CDCl_3$) δ：5.35（1H，br d，6—H），3.53（1H，m，3—H），1.58（1H，s，—OH，D_2O 可交换），1.01（3H，s，19—CH_3），0.66（3H，s，18—CH_3），0.45（1H，m，30—H），0.12～0.35（2H，m，20—H，22—H），—0.13（1H，m，30—H）；

^{13}C NMR($CDCl_3$) δ：37.2(CH_2，C—1)，31.7(CH_2，C—2)，71.8(CH，C—3)，42.3(CH_2，C—4)，140.8(C，C—5)，121.7(CH，C—6)，31.9(CH_2，C—7)，32.0(CH，C—8)，50.2(CH，C—9)，36.5(C，C—10)，21.2(CH_2，C—11)，39.9(CH_2，C—12)，42.8(C，C—13)，56.6(CH，C—14)，24.6(CH_2，C—15)，28.2(CH_2，C—16)，58.0(CH，C—17)，11.9(CH_3，C—18)，19.4(CH_3，C—19)，35.2(CH，C—20)，22.3(CH_3，C—21)，32.2(CH，C—22)，25.8(C，C—23)，50.8(C，C—24)，32.2(CH，C—25)，21.1(CH_3，C—26)，21.5(CH_3，C—27)，14.3(CH_3，C—28)，15.4(CH_3，C—29)，21.2(CH_2，C—30)。

化合物 **2**，无色片状晶体，θ_{mp} 为 248～250 ℃，分子式 $C_{28}H_{48}O_3$，FABMS m/z 433(M^++1)；

^{1}H NMR(pyridine) δ：4.86（1H，brs，3—H），4.85（1H，brs，28—H），5.30（1H，brs，28—H），4.17（1H，6α—H），2.99（1H，m，4β—H），1.66（3H，s，19—CH_3），1.06（3H，s，26—CH_3），1.06（3H，s，27—CH_3），1.01（3H，s，21—CH_3），0.74（3H，s，18—CH_3）；

^{13}C NMR(pyridine) δ：33.3(CH_2，C—1)，32.5(CH_2，C—2)，67.4(CH，C—3)，42.9(CH_2，C—4)，75.9(C，C—5)，76.3(CH，C—6)，35.7(CH_2，C—7)，31.2(CH，C—8)，45.9(CH，C—9)，39.2(C，C—10)，22.0(CH_2，C—11)，40.7(CH_2，C—12)，43.1(C，C—13)，56.6(CH，C—14)，24.6(CH_2，C—15)，28.6(CH_2，C—16)，56.5(CH，C—17)，12.4(CH_3，C—18)，17.2(CH_3，C—19)，36.1(CH，C—20)，18.9(CH_3，C—21)，35.1(CH_2，C—22)，31.4(CH_2，C—23)，156.8(C，C—24)，34.1(CH，C—25)，22.0(CH_3，C—26)，21.8(CH_3，C—27)，106.8(CH_2，C—28)。

化合物 **3**，无色针状晶体，θ_{mp} 为 69～71 ℃(EtOH)；

IR(KBr) ν_{max}/cm^{-1}：3 420，3 380，1 460，1 135，1 050，730；

^{1}H NMR($CDCl_3$) δ：3.2～4.0(m，7H)，2.68(m，1H)，2.31(m，1H)，1.11～1.82(br s，32H)，0.92(br t，3H)；

^{13}C NMR($CDCl_3$) δ：64.40(t)，70.50(d)，72.60(t)，72.00(t)，29.35(t)，26.15(t)，29.70(t，C_4～C_{16})，31.95(t)，22.65(t)，14.10(q)。

化合物 **4**，淡黄色晶体，θ_{mp} 为 296～297 ℃(EtOH)；FABMS m/z：127(M+1)$^+$；分子式 $C_5H_6O_2N_2$(计算值：C 47.62，H 4.76，N 22.22；实测值：C 47.59，H 4.81，N 22.22)；

IR(KBr) ν_{max}/cm^{-1}：3 203，1 735，1 680；

^{1}H NMR(DMSO-d_6) δ：10.94(brs，1H)，10.52(brs，1H)，7.22(brs，1H)，1.71(s，3H)；

^{13}C NMR(DMSO-d_6) δ：164.56(s)，151.20(s)，137.27(d)，107.50(s)，11.52(q)。

化合物 **5**，淡黄色晶体，分子式 $C_4H_4O_2N_2$；θ_{mp} 为 290～292 ℃(EtOH)；FABMS m/z：113(M+1)$^+$；

IR(KBr) ν_{max}/cm^{-1}：3 400，3 345，3 170，3 110，3 045，1 715，1 663；

^{1}H NMR(DMSO-d_6) δ：10.81(br s，1H)，10.62

(br s, 1H), 7.35(dd, 1H), 5.40(dt, 1H);

^{13}C NMR (DMSO-d_6) δ: 164.0(s), 151.2(s), 141.6(d), 100.0(d)。

参考文献:

[1] LING N C, HALE R I, DJERASSI C. The Structure and absolute configuration of the marine sterol gougosterol[J]. J Am Chem Soc, 1970, 92(17): 5281—5282.

[2] HALE R I, et al. Demonstration of a biogenetically unprecedented side chain in the marine sterol, gorgosterol[J]. J Am Chem Soc, 1970, 92(7): 2179—2180.

[3] DEMARCO P V, FARKAS E, DODDRELL D, et al. Pyridine-induced solvent shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of hydroxylic compounds[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90(20): 5480—5486.

[4] ANJANEYULU A S R, MURTHY K M V R. Two new terpenoid derivatives from a new soft coral species of the Nephthea genus of the Indian Ocean[J]. Indian J Chem, 2000, 39B(1): 42—56.

[5] MIZOBUCHI S, MIKI W J. P 05 310 515, 1993.

[6] 王贵阳生, 刘青, 曾陇梅. 中国南海软珊瑚 *Cladielladensa* 的化学成分研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(1): 110—113.

[7] WONG J L, FUSHS D S. Competitive isomerization and dealkylation of 2, 4-dialkoxypyrimidines in aqueous and nonaqueous media[J]. J Org Chem, 1970, 35(11): 3786—3791.

Studies on the Secondary Metabolites of the Soft Coral, *Sinularia* sp. Collected from the South China Sea

LAN Wen-jian, SU Jing-yu, ZENG Long-mei

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

Abstract: The secondary metabolites of the soft coral, *Sinularia* sp. collected from the South China Sea were studied. Five crystalline compounds were obtained. They were identified as gorgosterol, ergost-24(28)-en-3β, 5α, 6β-triol, batyl alcohol, thymine and uracil based on the physical constants and spectroscopic methods. Herein, the isolation and identification of gorgosterol and ergost-24(28)-en-3β, 5α, 6β-triol were reported.

Key words: soft coral; *Sinularia* sp.; gorgosterol; ergost-24(28)-en-3β, 5α, 6β-triol