

扁窦形短指软珊瑚 *Sinularia depressa* 的甾醇和甾醇甙*

张广文, 马祥全, 苏镜媛, 曾陇梅
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 首次报道采自海南三亚附近海域的扁窦形短指软珊瑚 *Sinularia depressa* Tixier-Durivault 的化学成分, 从中分离鉴定出 5 种甾醇化合物经波谱分析确定它们分别为豆甾-5-烯-3 β -醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖甙, (24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇, 柳珊瑚甾醇, 此外还有胸腺嘧啶和鲨肝醇。

关键词: 软珊瑚; 扁窦形短指软珊瑚 *Sinularia depressa*; 甾醇; 甾醇甙

中图分类号: O629.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0056-03

软珊瑚属腔肠动物门 Coelenterata, 海鸡冠目 Alcyonacea 中一种在热带及亚热带常见的低等海洋生物。20 世纪 70 年代以来, 通过对珊瑚的生理活性的研究, 已经发现了许多结构新颖的生理活性物质。其中主要为萜类化合物、多羟基化合物、酯类化合物、前列腺素和神经酰胺^[1]。

在对软珊瑚生物活性物质的系列研究中, 我们首次研究了从采自海南三亚附近海域的扁窦形短指软珊瑚 *Sinularia depressa* Tixier-Durivault 的化学成分, 从中分离鉴定出三种甾醇化合物豆甾-5-烯-3 β -醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖甙 (1), (24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇 (2), 柳珊瑚甾醇 (3), 此外还有胸腺嘧啶 (4) 和鲨肝醇 (5)。

1 实验部分

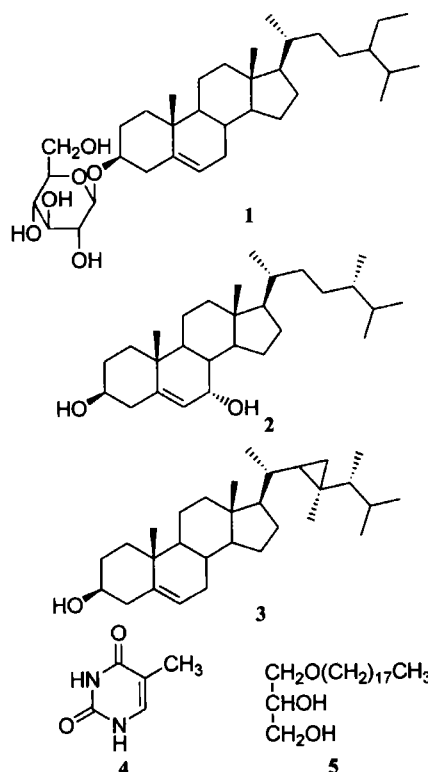
1.1 样 品

扁窦形短指软珊瑚于 2000 年 10 月采自海南三亚海域, 由中国科学院海洋研究所唐质灿研究员进行分类鉴定, 标本 (编号: 00-MZ-33) 存放于广州中山大学化学与化工学院有机天然物研究室。

1.2 仪器与试剂

熔点用北京泰克光学仪器有限公司 X-6 型显微熔点仪测定 (温度未校正); 红外光谱用 Bruker EQUINOX-55 红外仪测定 (KBr 压片); 质谱由 VG ZAB-HS 质谱仪测得; 核磁共振光谱 (¹H, ¹³C, DEPT) 在 Varian Unity INOVA-500 核磁共振仪上测定, 内标为 TMS。

薄层色谱 (TLC) 用预制硅胶 60 F254 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的分析纯产品。

1.3 提取与分离

将新鲜的软珊瑚 (干质量 1.2 kg) 用 $\varphi = 95\%$ 的乙醇在室温下浸泡 3 次, 每次 2 周, 合并提取液, 减压浓缩后得到深褐色浸膏 45 g。浸膏用 $\varphi = 30\%$ 的甲醇溶解后, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇分配萃取各 3 次, 每次 1 L, 乙酸乙酯提取液

* 收稿日期: 2002-09-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29932030)

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

合并后经减压浓缩后得棕黑色浓缩物 25 g。经真溶液相层析 (VLC), 以石油醚/乙酸乙酯溶剂梯度洗脱, 从 $\varphi = 15\%$ 的乙酸乙酯中得到 **3** (20 mg), 从 $\varphi = 25\%$ 的乙酸乙酯中得到 **2** (30 mg), 从 $\varphi = 35\%$ 的乙酸乙酯中得到 **5** (70 mg), 从 $\varphi = 70\%$ 的乙酸乙酯中得到 **4** (15 mg) 和从 $\varphi = 80\%$ 的乙酸乙酯中得到 **1** (20 mg)。

1.4 物理常数与波谱数据

化合物 **1**, 为白色粉末, θ_{mp} 271 ~ 273 °C (丙酮), FAB-MS m/z : 577 $[M+H]^+$ 。

1H NMR ($CDCl_3$) δ : 5.35(1H, dd, $J = 2.0, 2.5$ Hz, H-6), 5.07(1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.57(1H, dd, $J = 2.5, 11.5$ Hz, H-6'), 4.40(1H, dd, $J = 6.5, 11.5$ Hz, H-6'), 4.30(1H, m, H-3'), 4.30(1H, m, H-4'), 4.06(1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 3.94(1H, m, H-5'), 3.94(1H, m, H-3), 0.99(3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-21), 0.95(3H, s, Me-19), 0.89(3H, d, $J = 5.0$ Hz, Me-29), 0.88(3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-27), 0.85(3H, s, Me-26), 0.67(3H, s, Me-18)。

^{13}C NMR (Pyridine- d_5) δ : 37.5(t, C-1), 30.3(t, C-2), 78.2(d, C-3), 40.0(t, C-4), 141.0(s, C-5), 121.9(d, C-6), 32.1(d, C-7), 32.2(t, C-8), 50.4(d, C-9), 37.0(s, C-10), 21.3(t, C-11), 39.4(t, C-12), 42.5(s, C-13), 56.9(d, C-14), 24.5(t, C-15), 28.6(t, C-16), 56.3(d, C-17), 12.0(q, C-18), 19.4(q, C-19), 36.4(d, C-20), 19.0(q, C-21), 34.3(t, C-22), 26.5(t, C-23), 46.1(d, C-24), 29.5(d, C-25), 19.2(q, C-26), 20.0(q, C-27), 23.4(t, C-28), 12.2(q, C-29), 102.6(d, C-1'), 71.7(d, C-2'), 75.3(d, C-3'), 78.5(d, C-4'), 78.6(d, C-5'), 62.9(t, C-6')。

化合物 **2** 为无色针状结晶, θ_{mp} 216 ~ 218 °C (丙酮), FABMS m/z : 416 $[M]^+$ 。

1H NMR ($CDCl_3$) δ : 5.61(1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6), 3.86(1H, br s, H-7 β), 3.58(1H, m, H-3 α), 2.34(1H, ddd, $J = 2.0, 5.5, 13.0$ Hz, H-4 α), 2.28(1H, br dd, $J = 11.0, 13.0$ Hz, H-4 β), 1.00(3H, s, Me-19), 0.93(3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-21), 0.85(3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-26), 0.78(3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-27), 0.77(3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-28), 0.70(3H, s, Me-18)。

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 37.9(t, C-1), 31.9(t, C-2), 71.4(d, C-3), 42.0(t, C-4), 146.8(s, C-5), 125.9(d, C-6), 65.4(d, C-7), 38.5(d, C-8), 42.3(d, C-9), 37.4(s, C-10), 21.3(t, C-11), 39.1(t, C-12), 42.2(s, C-13), 49.8(d, C-14), 24.3(t, C-

15), 28.7(t, C-16), 55.7(d, C-17), 18.6(q, C-18), 11.6(q, C-19), 36.4(d, C-20), 19.9(q, C-21), 33.7(t, C-22), 30.4(t, C-23), 39.2(d, C-24), 31.5(d, C-25), 17.6(q, C-26), 20.7(q, C-27), 15.5(q, C-28)。

化合物 **3** 为无色针状结晶, θ_{mp} 185 ~ 187 °C (乙酸乙酯); EIMS m/z : 426 ($[M]^+$, 60%), 4.8, 383, 355, 328, 314 (95%), 299, 283, 281, 273, 271 (100%), 255, 241, 232, 229, 213。

1H NMR ($CDCl_3$) δ : 5.37(1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6), 3.53(1H, m, H-3 α), 1.01(3H, s, Me-19), 1.01(3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-21), 0.95(3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-27), 0.94(3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-26), 0.90(3H, s, Me-29), 0.86(3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-28), 0.66(3H, s, Me-18), 0.45(1H, dd, $J = 4.0, 9.0$ Hz, H-24), 0.25(1H, m, H-30a), 0.18(1H, m, H-22), -0.12(1H, dd, $J = 4.5, 6.0$ Hz, H-30b)。

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 37.2(t, C-1), 35.8(t, C-2), 71.7(d, C-3), 42.4(t, C-4), 140.8(s, C-5), 121.7(d, C-6), 31.8(t, C-7), 31.9(d, C-8), 50.1(d, C-9), 36.5(s, C-10), 21.2(t, C-11), 39.8(t, C-12), 42.6(s, C-13), 56.6(d, C-14), 24.6(t, C-15), 28.2(t, C-16), 56.0(d, C-17), 12.0(q, C-18), 19.4(q, C-19), 35.7(d, C-20), 22.4(q, C-21), 32.3(d, C-22), 23.9(s, C-23), 50.8(d, C-24), 32.3(d, C-25), 22.4(q, C-26), 21.4(q, C-27), 14.3(q, C-28), 15.3(q, C-29), 21.2(t, C-30)。

2 结果与讨论

化合物 **1** 为白色无定形粉末, θ_{mp} 271 ~ 273 °C。由 FAB-MS m/z 577 $[M+H]^+$ 得知相对分子质量为 576, 结合 ^{13}C NMR、DEPT 谱推断出该化合物的分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$, 不饱和度为 6。Libermann-Burckhand 反应呈墨绿色, Molish 实验呈现紫色环, 表明为甾体甙。 1H NMR 谱中 δ 0.99(3H, d), 0.95(3H, s), 0.89(3H, d), 0.88(3H, d), 0.85(3H, s), 0.67(3H, s) 和 ^{13}C NMR 谱中 δ 20.0(q), 19.4(q), 19.2(q), 19.0(q), 12.2(q), 12.0(q) 是典型的甾醇特征。 1H NMR 谱 δ 3.94(1H, m), 5.35(1H, br d $J = 5.0$ Hz) 为 Δ^5 -3 β -OH-甾醇的特征信号, ^{13}C NMR δ 141.0(t), 121.9(d) 证实了双键的存在。经对照, 化合物 **1** 的 ^{13}C 谱与谷甾醇十分相似, 推断该化合物的甾元部分是一个谷甾醇。化合物 (**1**) 除去甾体部分还多出 $C_6H_{11}O_6$, 应为一个六碳糖, ^{13}C NMR 谱显示除了谷甾

醇部分,还有6个连氧的碳信号 δ 102.6(d), 78.6(d), 78.5(d), 75.3(d), 71.7(d), 62.9(t), 结合 ^1H NMR 异头碳上氢信号 δ 5.07(1H, d, $J=7.5$ Hz)及 δ 4.57(1H, dd, $J=2.5, 11.5$ Hz), 4.40(1H, dd, $J=6.5, 11.5$ Hz), 4.30(2H, m), 4.06(1H, t), 3.94(1H, m), 证明该糖元是一个 β -D-吡喃葡萄糖。

因此推测该化合物为豆甾-5-烯-3 β -醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖甙。该化合物的 ^{13}C NMR 数据与文献[2]的基本一致, 确定为豆甾-5-烯-3 β -醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物2为无色针状结晶, θ_{mp} 216 ~ 218 $^{\circ}\text{C}$, 对 Lieberman-Burchard 试剂呈正性反应, 初步表明它是甾醇类化合物, MS m/z 416 $[\text{M}]^+$, 而其 ^{13}C NMR 显示有28个碳, 再结合 DEPT 显示的6个甲基, 9个亚甲基和10个次甲基, 可确定其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$, 不饱和度为5。在 ^1H NMR 谱中除 δ 0.70(3H, s, Me-18), 1.00(3H, s, Me-19) 2个角甲基信号外, 还有2个异丙甲基信号 δ 0.78(3H, d, $J=7.0$ Hz), 0.85(3H, d, $J=7.0$ Hz), 2个叔甲基 δ 0.77(3H, d, $J=7.0$ Hz, Me-28), 0.93(3H, d, $J=6.5$ Hz), ^1H NMR δ 3.58(1H, m), 3.86(1H, br s) 和 ^{13}C NMR δ 71.4(d), 65.4(d) 表明化合物有2个与羟基相连的叔碳。 ^1H NMR 谱中 δ 5.61(1H, d) 和 ^{13}C NMR 谱中 δ 146.8(s), 125.9(d) 显示分子中有1个三取代双键。推测其为(24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇。将 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献[3]对比, 基本一致。确定该化合物为(24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇。

化合物3为无色针状结晶, θ_{mp} 185 ~ 187 $^{\circ}\text{C}$ (乙酸乙酯), 对 Lieberman-Burchard 试剂呈正性反应, 表明它是甾醇类化合物。EIMS 显示相对分子质量为426 ($[\text{M}]^+$, 60%), 结合 ^{13}C NMR DEPT 可确定其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, 不饱和度为6。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.01(3H, s), 0.66(3H, s) 是典型的甾醇的

19位甲基和18位甲基的质子信号, δ 3.53(1H, m) 表明有3 β 羟基, 该化合物与胆甾醇的甾核 ^1H NMR 数据一致, ^{13}C NMR δ 140.8(s), 121.7(d) 表明分子中有双键的存在, 其侧链上尚余5个甲基和1个环。 ^1H NMR δ 0.25(1H, m), 0.18(1H, m), -0.12(1H, dd, $J=6.0, 4.5$ Hz) 表明分子中含有环丙烷结构特征。该化合物的 ^{13}C NMR 数据与柳珊瑚甾醇^[4]的完全一致。

化合物4为无色针状结晶, θ_{mp} 297 ~ 299 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇)。其 MS, IR, NMR 等波谱数据与胸腺嘧啶^[5]的完全一致, 鉴定该化合物为胸腺嘧啶。

化合物5为无色鳞片状结晶, θ_{mp} 68 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮)。TLC 显示它与鲨肝醇标准品 R_f 值一致且与鲨肝醇标准样品混合熔点不下降。所有的波谱数据也与文献中鲨肝醇的波谱数据^[6]一致, 鉴定该化合物为鲨肝醇。

参考文献:

- [1] 曾陇梅. 海洋天然产物研究新进展[J]. 有机化学, 1989, 9: 402.
- [2] ADOLFO M I, ALICIA P. Components of baichinia candicans [J]. J Nat Prod, 1983, 46(5), 752 - 753.
- [3] KOBAYASHI M, KRISHNA M M, HARIBABU B, et al. Marine sterols. X X V. Isolation of 23-demethylgorgost-7-ene-3 β , 5 α , 6 β -triol and (24S)-ergostane-3 β , 5 α , 6 β , 7 β , 15 β -pentol from soft corals of the Andaman and Nicobar Coasts [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(1): 87 - 89.
- [4] 李瑞声, 赖作企, 龙康侯. 中国软珊瑚化学成分的研究(七)[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1982, 21(1): 78 - 81.
- [5] 孟艳辉, 苏镜娉, 曾陇梅. 南海软肉珊瑚的化学成分研究[J]. 中国海洋药物, 1999, 71(3): 1.
- [6] 王贵阳生, 刘青, 曾陇梅. 中国南海软珊瑚 *Cladiella densa* 的化学成分研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(1): 110.

Sterols from the Soft Coral *Sinularia depressa* Tixier-Durivault

ZHANG Guang-wen, MA Xiang-quan, SU Jing-yu, ZENG Long-mei

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

Abstract: Five sterols were isolated and identified from the soft coral *Sinularia depressa* Tixier-Durivault collected from Sanya bay in Hainan province China. On the basis of spectroscopic data, their chemical structures were elucidated as stigmast-5-en-3 β -ol-3-O- β -D-glucopyranoside, (24S)-ergost-5-en-3 β , 7 α -diol, gorgosterol, thymine and batyl alcohol.

Key words: soft coral; *Sinularia depressa*; sterols