

绣球多棘软珊瑚化学成分的研究^{*}

王明焱, 姚 卫, 曾陇梅, 苏镜娛

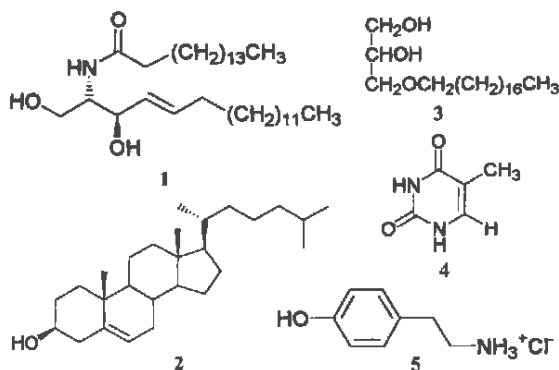
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 从采自海南三亚鹿回头海域的绣球多棘软珊瑚 *Spongodes studeri* Ridley 的乙醇提取物中分离得到了5个纯化合物. 经光谱分析及化学降解等方法确定它们的结构为: N-正十六烷酰基-十八碳-4 (*E*)-烯神经鞘氨酯, 胆甾醇, 鲨肝醇, 胸腺嘧啶, 对-羟基苯乙铵盐酸盐.

关键词: 绣球多棘软珊瑚 *Spongodes studeri* Ridley; 神经酰胺; 分离; 光谱分析

中图分类号: O629.38 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0112-03

多棘软珊瑚 *Spongodes* 属于腔肠动物门 Coelenterata 海鸡冠目 Alcyonacea, 是一种在热带与亚热带较常见的海洋生物. 迄今为止, 尚没有该属软珊瑚化学成分的文献报道. 我们首次对采自海南三亚鹿回头海域的绣球多棘软珊瑚 *S. studeri* Ridley 的化学成分进行了研究, 从中分离得到了5个纯化合物. 经光谱分析及化学降解等方法鉴定了它们的结构分别为: N-正十六烷酰基-十八碳-4 (*E*)-烯神经鞘氨酯 (1), 胆甾醇 (2), 鲨肝醇 (3), 胸腺嘧啶 (4), 对-羟基苯乙铵盐酸盐 (5).



神经酰胺普遍有抗真菌、抗细菌及细胞毒性等活性^[1-3]. 最近的研究又发现其还可抑制乙酰胆碱转化蛋白酶, 从而为研制动脉粥样硬化等心血管疾病的治疗药物提供了一种可选择的导向化合物^[4]. 而鲨肝醇 3 则具有抗放射和升高白血球的作用, 临床上早已用于治疗白细胞减少的疾病^[5].

1 结果与讨论

化合物 1 为白色粉末状固体 (丙酮), θ_{mp} 97 ~ 98 °C, 其 FABMS 高质量区出现 m/z 538 $[MH]^+$, 元素分析 (w/%): C 75.81, H 12.64, N 2.57 (计算值: C 75.92, H 12.55, N 2.60). 由此确定其分子式为 $C_{34}H_{66}NO_3$, 不饱和度为 3.

IR ν/cm^{-1} : 3 305, 1 644, 1 550, 1H NMR δ : 6.26 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, NH), ^{13}C NMR δ : 173.9 (s), 表明分子中仲酰胺片段 ($-CO-NH-$) 的存在. 1H NMR δ : 2.70 (2×OH), ^{13}C NMR δ : 74.6 (d), 62.5 (t) 显示分子中存在一个伯羟基和一个仲羟基. 1H NMR δ : 5.78 (1H, dt, 15.5, 6.0, H-5), 5.54 (1H, dd, 15.5, 9.0, H-4), ^{13}C NMR δ : 134.3 (d, C-5), 128.8 (d, C-4), 说明分子中有 1 个二取代的碳碳双键. 其偶合常数较大, 表明这个双键为 *E* 构型. 1H NMR 谱中的 2 个甲基峰 δ 0.88 (2×3H, m) 和 1.26 (42H, brs) 的强共振峰, 以及 ^{13}C NMR 的 δ 14.1 (q) 和 29.1 ~ 29.7 (nC , t), 表明分子中存在着 2 个长而没有分支的碳链.

1H 1H COSY 显示 δ 6.26 (NH) 与 δ 3.90 (CH) 相关, 而后者又与 δ 4.32 (CH)、3.94 及 δ 3.70 (CH_2) 相关, 表明分子中神经鞘氨酯特征结构片段的的存在; δ 4.32— δ 5.54— δ 5.78— δ 2.06 的相关信号, 又说明了分子中的双键与 $CH-OH$ 相连.

EMS 出现高丰度的 (m/z) / % 298 (40)

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29932030)

收稿日期: 2001-04-09; 作者简介: 王明焱 (1972-), 男, 博士, 讲师; 通讯联系人: 苏镜娛.

和 281 (76) 峰, 是十六酰氧存在的特征^[7]. 用 2 mol/L H₂SO₄/MeOH^[6] 将化合物 **1** 甲醇解, 醇解产物经正己烷萃取后用 GC-MS 进行测定. GC-MS 分析表明只含正十六烷酸甲酯 (M^+ : 270) 的单一成分, 进而确证分子中正十六烷酰基的存在. 根据上述分析和推导, 确定化合物 **1** 为 N-正十六烷酰基-十八碳-4 (*E*)-烯神经鞘氨酯. 这一化合物首先由 Shin 等从柳珊瑚 *Acabaria undulata* 中发现^[6].

化合物 **2** 为无色片状结晶 (丙酮), θ_{mp} 146 ~ 146.5 °C, 其 FABMS 高质量区出现 m/z 387 $[MH]^+$. 结合 ¹³C NMR DEPT 确定该化合物分子式为 C₂₇H₄₆O, 不饱和度为 5.

¹H NMR δ 0.68 (3H, s), 1.01 (3H, s) 是典型甾醇的 18-CH₃ 和 19-CH₃ 质子信号. IR 3 424, 1 057 cm⁻¹ 及 ¹³C NMR δ 71.8 (d) 说明仲醇羟基的存在. ¹H NMR δ 3.50 (1H, m) 表明这个羟基为 3 β 构型. ¹³C NMR δ 140.8 (s), 121.7 (d) 及 ¹H NMR δ 5.35 (1H, dd) 表明分子中 5 (6)-双键的存在. 化合物 **2** 与胆甾醇^[7] 的 ¹³C NMR 进行比较, 两者一致, 由此确定该化合物为胆甾醇.

化合物 **3** 的 EIMS 高质量区出现 (m/z) / % 344 $[M]^+$, 313 $[M-CH_2OH]^+$, 283 $[M-CH(OH)CH_2OH]^+$, 253 $[M-甘油+H]^+$. ¹³C NMR 有 4 个连氧碳, 其中 3 个亚甲基 (δ 72.5, 71.9, 64.3)、1 个次甲基 (δ 70.4), 高场区有长碳链的特征 (δ 29.7 ~ 29.3, nCH_2). 与之相对应, ¹H NMR 则在 δ 3.46 ~ 3.86 有 9 个质子, 在 δ 1.26 (30H, br s) 有 1 个长碳链信号. 该化合物为 α -正十八烷基甘油醚 (鲨肝醇). 其 ¹H NMR 与标准谱图一致^[8].

化合物 **4** 的 ¹H NMR 数据与胸腺嘧啶的文献值^[9] 一致. 化合物 **5** 与 AgNO₃ 溶液反应生成白色沉淀, 其 ¹³C NMR 数据与对 4-羟基苯乙胺盐酸盐的标准谱图^[10] 一致.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 国产 5X 熔点测定仪; VARIAN XL-500 型傅立叶变换超导核磁共振仪, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 的工作频率分别为 500 MHz 和 125 MHz, TMS 做内标; EQUINOX 55 型红外吸收光谱; VG ZAB-HS 型质谱仪; 硅胶 H (10 ~ 40 μ m) 由青岛海洋化工厂出品; 所有试剂均为

重蒸分析纯.

2.2 实验生物材料 绣球多棘软珊瑚 *S. studeri* Ridley 于 1998 年 6 月采自海南三亚鹿回头海域, 种属由中国科学院南海海洋研究所李楚璞鉴定. 样品编号为 98-SY-30, 标本存放于中山大学化学与化学工程学院有机天然物研究室.

2.3 提取分离 将新鲜软珊瑚约 3 kg 以 φ = 95% 乙醇浸泡提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得褐色浸膏 45 g. 浸膏以乙酸乙酯/水和正丁醇/水分别萃取 3 次, 萃取液浓缩得乙酸乙酯相 14 g, 正丁醇相 9 g. 乙酸乙酯相以乙酸乙酯/石油醚为溶剂, 正丁醇相以甲醇/氯仿为溶剂进行梯度洗脱, 先后经硅胶 H 减压柱层析、加压柱层析进行分离. 从 $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚}) = 50/50$ 的洗脱液中得到白色粒状固体 **1** (60 mg, 丙酮), $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚}) = 15/85$ 时得到的无色片状晶体 **2** (200 mg, 丙酮), $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚}) = 35/65$ 时得到的白色粉末状固体 **3** (150 mg, 丙酮), $V(\text{甲醇})/V(\text{氯仿}) = 10/90$ 时得到的无色针状晶体 **4** (10 mg, 甲醇), $V(\text{甲醇})/V(\text{氯仿}) = 40/60$ 时得到的无色片状晶体 **5** (60 mg, 甲醇).

2.5 物理常数及波谱数据 化合物 **1**, 白色粉末状固体 (丙酮), θ_{mp} 97 ~ 98 °C, IR ν_{max}/cm^{-1} (KBr): 3 305, 2 919, 2 850, 1 644, 1 550, 1 467, 1 378, 1 051, 722; ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.26 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, 可交换, NH), 5.78 (1H, dt, 15.5, 6.0, H-5), 5.54 (1H, dd, 15.5, 9.0, H-4), 4.32 (1H, m, H-3), 3.94 (1H, dd, 11.5, 3.7, H-1a), 3.70 (1H, dd, 11.5, 3.0, H-1b), 3.90 (1H, m, H-2), 2.70 (2 $\times$ OH), 2.23 (2H, t, 7.5, H-2'), 2.06 (2H, m, H-7), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.26 (42H, br s, 21 $\times$ CH₂), 0.88 (6H, t, 7.0, 2 $\times$ CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 173.9 (s, C-1'), 134.3 (d, C-5), 128.8 (d, C-4), 74.6 (d, C-3), 62.5 (t, C-1), 54.5 (d, C-2), 36.9 (t, C-2'), 32.6 (t, C-6), 2 (31.9 (t, C-8, C-4')), 29.7 ~ 29.1 (n C, t), 25.8 (t, C-3'), 2 (22.7 (t, C-17, C-15'), 2 (14.1 (q, C-18, C-16')). FABMS (m/z) / %: 538 $[MH]^+$. 元素分析 ($w/\%$): C 75.81, H 12.64, N 2.57

(计算值: C 75. 92, H 12. 55, N 2. 60%) .

化合物 **2**, 无色片状结晶 (丙酮), θ_{mp} 146 ~ 146. 5 °C, FABMS (m/z) / %: 387 (MH^+) .

化合物 **3**, 白色粉末状固体 (丙酮), θ_{mp} 69 ~ 70 °C, EMS m/z / %: 344 [M]⁺, 313, 283, 253.

化合物 **4** 为无色针状晶体 (甲醇), θ_{mp} 230 °C (升华), FABMS (m/z) / %: 127 (MH^+) .

化合物 **5** 为无色丝状晶体 (甲醇/乙醚), θ_{mp} 264 ~ 266 °C, FABMS (m/z) / %: 138 (100), 137, 121, 107, 89, 77, 51.

参考文献:

- [1] HIRSCH S, KAXHMAN Y. New glycosphingolipids from marine organisms[J]. Tetrahedron, 1989, 45: 3897—3906.
- [2] JIN W, RINEHART K L, JARES E E A. Ophidiacerebrosides: cytotoxic glycosphingolipids containing a novel sphingosine from a sea star[J]. J Org Chem, 1994, 59: 144—147.

- [3] CARTER G T, JR RINEHART K L. Aplidiasphingosine, an antimicrobial and anti tumor terpenoid from an *Aplidium* sp. (marine tunicate)[J]. J Am Chem Soc, 1978, 100: 7441—7442.
- [4] VENKATESWARLU Y, REDDY N S R. New ceramides from the sponges of gulf of mannar[J]. Ind J Chem, 1998, 37B: 1264—1268.
- [5] 关美君, 丁源. 我国海洋药物主要成分研究概况(IV)[J]. 中国海洋药物, 2000(1): 38—42.
- [6] SHIN J, SEO Y. Isolation of new ceramindes from the gorgonian *Acabaria undulata*[J]. J Nat Prod, 1995, 58 (6): 948—953.
- [7] 钟永利, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 中国南沙群岛卡拉凹顶藻化学成分研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17 (2): 249—251.
- [8] The sadtler standard spectra[M]. USA: Sadtler Research Lab Inc, 1981. 3368M.
- [9] TARPLEY A. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of uracil thymine and 5-halouracils[J]. J Am Chem Soc, 1971, 93: 3573—3578.
- [10] The sadtler standard spectra[M]. USA: Sadtler Research Lab Inc, 1981. 20182.

Chemical Studies on the Soft Coral *Spongodes studeri* Ridley

WANG Ming yan, YAO Wei, ZENG Long mei, SU Jing yu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Five compounds were isolated from the ethanol extract of the soft coral *Spongodes studeri* Ridley, collected from the Hainan Island. By spectroscopic analysis, their structures were identified to be N palmitoyl-octadecasphinga 4 (*E*) ene, cholesterol, batyl alcohol, thiamine and 4 hydroxy phenyl ethylamine chloride.

Keywords: *Spongodes studeri*; ceramide; isolation; spectroscopic analysis

(上接第 111 页)

The Flavonoids from *Litsea coreana*

YU Jian-ping¹, YE Hui², GU Lian-quan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Institute of Biochemistry and Nutrient, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Three flavonoids are isolated from the leaves of *Litsea coreana*. The structures of kaempferol, kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside and quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside are identified by spectroscopic and chemical methods studies.

Keywords: *Litsea coreana*; isolation; flavonoids