

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0118-03

长纹海鞘(*Ascidia longistriata*)的化学成分研究^{*}

王艳红, 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: 从长纹海鞘(*Ascidia longistriata*)的氯仿提取物中分离得到 2 个化合物, 经 IR, MS 和 NMR 等波谱方法鉴定, 这 2 个化合物为胆甾-7-烯-3 β -醇和神经酰胺十八碳酰基鞘氨醇。

关键词: 海鞘; 长纹海鞘; 结构鉴定; 胆甾醇; 神经酰胺

中图分类号: O 624.421 **文献标识码:** A

海鞘动物为脊索动物门 (Chordata) 海鞘纲 (Ascidia) 生物, 是一类非常特殊的海洋动物, 其生理活性成分的研究正受到越来越多研究者的关注^[1]。如从加勒比海域 *Trididemnum* 属海鞘中得到的具抗癌、抗病毒以及免疫抑制活性的环肽物质膜海鞘素 B (Didemnin B)^[2], 目前正在临床实验。此外, 从海鞘中分离得到的许多新型大环内酯^[1], 生物碱^[3]等代谢产物, 也都具有强烈的生理活性。在我国南海中存在多种海鞘, 但国内对海鞘化学成分的研究, 除关于红贺复海鞘 (*Herdmania momus*) 的化学成分研究外^[4], 一直鲜见报道。

长纹海鞘 (*Ascidia longistriata*) 属于简鳃亚目海鞘科海鞘属动物, 目前尚未见到对其化学成分的研究报道。我们在对采自福建东山的长纹海鞘的分离中, 从其氯仿提取物里分离得到 2 个化合物 **1** 和 **2**, 并利用 IR、MS 和 NMR 等方法鉴定了它们的结构。

1 结果与讨论

1.1 化合物 **1**

(1) 分子式的确定。 **1** 的分子离子峰 (EIMS) 为 386, 其 ¹³C NMR 和 DEPT 谱显示有 27 个碳信号 (其中有 5 个甲基, 11 个亚甲基, 8 个次甲基和 3 个季碳), 同时在 ¹³C NMR 和 DEPT 谱中, 只有 1 个连氧的次甲基碳 (δ 71.8), 说明分子中可能含有 1 个羟基, 由此, 推断 **1** 的分子式为 C₂₇H₄₆O, 不饱和度为 5。

(2) 官能团的判定。在 **1** 的 IR 中, 3 378 (ν (O—H)) 和 1 044 cm⁻¹ (ν (C—O)) 处的红外吸收, 说明分子中可能存在羟基, 在 ¹H NMR 谱中, δ 3.47 (1H, 包峰) 的信号, 以及 ¹³C NMR 和 DEPT 谱中 71.8 次甲基碳信号的出现, 进一步说明分子中存在羟基。

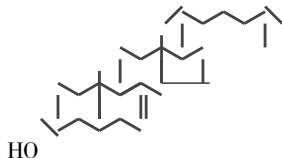
1 的 IR 中, 存在 1 628 (ν (C=C)) 及 831 和 795 cm⁻¹ 的吸收, 说明分子中可能存在三

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29572088); 广东省博士后基金资助项目; 中山大学冼为坚基金会基金资助项目

收稿日期: 1998-06-01 作者简介: 王艳红, 男, 1969 年生, 副教授 通讯联系人: 苏镜娱

取代的双键; ^1H NMR 谱中, 出现烯质子的信号 5.31 (1H, br. d), 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 140.8 (季碳) 和 121.7 (次甲基碳) 信号的存在, 进一步证明了双键在分子中的存在。

(3) 由以上论证, 知(1)的不饱和度为 5, 含 1 个羟基和 1 个双键的化合物。结合其质谱中, m/z 255, 147 处的信号; ^1H NMR 中, 5.31 (1H, br. d, H-7), 3.56 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, Me-19) 和 0.88 (3H, s, Me-18) 的氢信号, 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中 140.8 (s, C-8), 121.7 (d, C-7) 和 71.8 (d, C-3) 的碳信号; 并与已知物胆甾-7-烯-3 β -醇的波谱数据^[5] 进行比较, 发现二者具有一致性, 至此, 推定 **1** 的结构为: 胆甾-7-烯-3 β -醇,



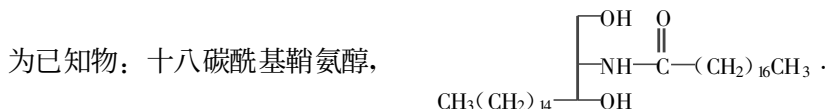
1.2 化合物 2

(1) 官能团的判定. **2** 的红外光谱中, 可以清楚地看到其所含酰胺键的吸收峰: 在 $3\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 处的尖峰为仲酰胺中 N—H 的伸缩振动吸收峰, 另外, $1\ 615$ 、 $1\ 532$ 和 $1\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收, 分别表明酰胺键的吸收 I 带、II 带、III 带。此外, 在 ^1H NMR 谱中, 6.35 (d, 1H) 信号, 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 173.9 (s) 羰基碳信号的出现, 进一步证实了仲酰胺基团的存在。另外, 在 ^{13}C NMR 中, 54.5 (d) 碳信号的存在, 表明在 **2** 中, 与 N 相连的是 1 个次甲基。

2 的红外光谱中, $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽信号峰, 以及 $1\ 076$ 和 $1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ (ν (C—O)) 处的强吸收峰, 表明分子中有羟基存在。另外, ^1H NMR 谱中, 2.30 (2H, br. d) 的信号, 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 显示 74.7 (d) 和 62.4 (t) 的碳信号, 也进一步证明了 (**2**) 中 2 个羟基的存在, 并从峰形可推断其分别为 1 个伯羟基和 1 个仲羟基。

2 的 ^1H NMR 谱中, 在 1.26 处, 存在 1 个极强的氢信号, 同时, ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 在 29.4 处, 显示有多个亚甲基碳的重叠信号; 其 IR 谱中, 在 $2\ 800 \sim 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 区域有强的吸收峰; 而从 **2** 的 EIMS 中, 也可以清楚地看到长链烷基断裂时的 m/z 298, 281, 267 和 239 的典型信号峰, 由此判定出 **2** 中有长链烷基存在。

(2) 结构式的推断. 将 **2** 的以上结构特征, 结合其 IR、MS 和 NMR 数据分析, 并与神经酰胺^[6] 类化合物相比较, 初步确定 **2** 为神经酰胺类化合物。在化合物中, 其 EIMS 显示有 m/z 298 和 281 的碎片峰, 说明分子中鞘氨醇部分含有通常的十八碳链; 而 m/z 267 和 239 的碎片离子峰, 则进一步证实了酰基部分为十八碳酰基。至此, 可以确定出 **2** 的结构



2 实验部分

2.1 仪器和试剂 熔点用显微熔点仪测定, 温度计未做校正; 核磁共振谱用 Bruker-200 型超导核磁仪测试, 分别用 CDCl_3 和 CD_3OD 做溶剂, TMS 和 DSS 为内标; 质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测试; 红外光谱使用岛津-IR 型分光光度仪测试, 采用 KBr 压片法。

实验中, 采用 $\varphi=30\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ 溶液和碘蒸气显色来检测; 所用溶剂为市购 CP 和 AR, 经重蒸后使用; 硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品。

2.2 样品来源 长纹海鞘 (*Ascidia longistriata*) 样品于 1996 年 5 月, 采自福建省东山岛水域. 生物样品由中国海洋局第三海洋研究所的黄宗国研究员和郑成兴同志鉴定. 标本存于第三海洋研究所和中山大学化学化工学院天然物研究室.

2.3 提取和分离 将湿质量为 1 150 g 长纹海鞘冷冻后, 在冻干机上冷冻干燥, 得到干质量为 110 g 的样品. 将其在室温条件下 (约 25~30 °C), 用 $V(\text{MeOH}) : V(\text{CHCl}_3)$ 为 2 : 1 的混合溶剂 (1 500 mL) 浸泡, 然后过滤并减压浓缩母液, 共提取 3 次, 每次浸泡时间 3~4 d, 最后得浸膏为 23 g.

将粗提物用 150 mL CHCl_3 浸润 3 次, 得 CHCl_3 浸膏为 7.5 g, 然后, 将其用 Al_2O_3 (100 g, 200~300 目) 层析, CHCl_3 淋洗, 得浸膏为 5.5 g. 再将所得浸膏用硅胶 H 减压层析, 用 $V(\text{石油醚}) : V(\text{丙酮})$ 为 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3 的溶剂依次淋洗, 然后分别再进行多次柱层析, 最后从 9 : 1 部分得到 **1**, 从 8 : 2 部分得到 **2**.

2.4 化合物的物理常数和波谱数据 **1**, 无色针状晶体, IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 378, 2 916, 1 628, 1 463, 1 373, 1 043, 831, 795; ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 5.31 (1H, br. d, H-7), 3.56 (1H, m, H-3), 0.98 (3H, s, Me-25), 0.88 (3H, s, Me-26); ^{13}C NMR: 140.8 (s, C-8), 121.7 (d, C-7), 71.8 (d, C-3).

2, 白色粉末, IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 280, 2 908, 1 615, 1 532, 1 465, 1 076, 1 034, 718; EMS m/z : 591, 298, 281, 267, 239; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 见文中.

参考文献:

- [1] FAULKNER D J. Marine natural product[J]. Nat Prod Rep, 1997, 14(3): 259~302.
- [2] RINEHART K L, KISHORE V J, NAGARAJAN S et al. Total synthesis didemnins A, B and C[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109: 6846~6850.
- [3] KOBAYASHI J, CHENG J F, WALCHLI M R et al. Cystodytins A, B and C, novel tetracyclic aromatic alkaloids with potent antineoplastic activity from the okinawan tunicate *Cystodytes dellechiaiei*[J]. J Org Chem, 1988, 53: 1800~1804.
- [4] 程杰飞, 李榕, 林国强. 大亚湾产红贺复海鞘 *Herdmania momus* 化学成分研究[J]. 有机化学, 1995, 15: 445~448.
- [5] TSUDA M, Jr SCHROEPFER G J. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of C27 sterol precursors of cholesterol[J]. J Org Chem, 1979, 44(8): 1290~1293.
- [6] 苏镜娱, 李艳, 余小强. 中国软珊瑚化学成分的研究(二十)软珊瑚中的神经酰胺[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1989, 28(2): 33~38.

The Chemical Constituents of *Ascidia longistriata*

Wang Yan-hong^{*}, Yan Su-jun, Su Jing-yu, Zeng Long-mei

Abstract: Two compounds **1** and **2** were isolated from CHCl_3 extracts of *Ascidia longistriata*, which was collected in Dongshan island, Fujian Province, China. The structures of compound **1** and **2** were elucidated as cholest-7-en-3-ol and C_{18} -ceramide on the basis of IR, MS and NMR spectroscopic methods, respectively.

Keywords: ascidian; *Ascidia longistriata*; elucidation; cholest-7-en-3-ol; ceramide

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China