

海绵 *Phyllospongia foliascens* 中的代谢物^{*}

万 一 千 苏 镜 娱 曾 陇 梅^{**} 刘 青
(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275) (广东省商检局)

摘 要 运用色谱方法和现代分析方法从南中国海采集到的海绵 *Phyllospongia foliascens* 中分离鉴定了 2 个新的二倍半萜化合物 Phyllofolactone **F** 和 Phyllofolactone **G**. 同时也分离得到了 2 个已知的二倍半萜类化合物 Phyllactone **D** 和 Phyllactone **E**.

关键词 二倍半萜, 海绵, 高压液相

分类号 O 629. 2

1 结果和讨论

已往的研究表明海绵 *Phyllospongia* 是 Scalarane-型二倍半萜的丰富资源库. 从该属海绵中已经分离得到了许多二倍半萜化合物, 它们属于 20, 24 双高和 20, 24 双高-25 降 Scalarane-型二倍半萜^[1-5]. 为进一步系统研究南中国海 *Phyllospongia* 化学成分的一部分, 本文报道 4 个 Scalarane-型二倍半萜化合物 (1~ 4) 的分离及初步结构鉴定.

干燥 *Phyllospongia foliascens* 的乙醇浸提物真空浓缩后以乙酸乙酯-水分配, 酯相真空去除溶剂后分别硅胶-氧化铝快速柱层析, 最后硅胶制备薄板层析得到 1~ 4.

1 和 2, 无色针状晶体, θ_{mp} 234~ 235 $^{\circ}\text{C}$. TLC 显示 1 个斑点, HPLC 显示十分接近的 2 个峰, 运用二极管阵列检测器进行紫外扫描发现这 2 个色谱峰有基本相同的吸收曲线参见图 1 和图 2. 结合¹³C NMR 谱图中出现的可辨认的化学位移非常接近的成对峰 (表 1) 表明, 这是一对表异构体化合物. 其¹³C NMR DEPT 谱给出 27 种碳共振信号, 元素分析 $w\%$ (括号里为理论值): C 78. 42 (78. 21), H 9. 91 (10. 21). 结合 FAB/MS 分子离子峰 415 ($M+1$)⁺ 可得出化合物的分子式为 C₂₇H₄₂O₆. 红外光谱在 ν_{max}^{KBr} 3 388, 1 707, 1 651 cm⁻¹ 的吸收, ¹³C NMR δ 75. 61 (75. 51), 174. 90, 166. 01, 135. 58 (135. 41) 结合¹H-¹H COSY 在 δ 4. 85 的 1 个低场四重峰 ($J=6.5$ Hz) 表明该化合物含有 1 个 α, β -不饱和 γ -内酯结构单元. 紫外光谱 (MeOH) λ_{max} 220 nm ($\lg \epsilon$ 4. 10) 处的最大吸收也与这一结构相一致. 由于不再有不饱和碳的共振信号, 这样可以进一步推断 1 和 2 是 1 个五环结构的化合物. 化合物的 NMR 和 MS 都显示 20, 24 双高-Scalarane-型二倍半萜的特征^[1]. ¹H NMR 在高场显示 δ 0. 91, 0. 87, 0. 84 和 1. 25 的 4 个单峰信号分别对应 4 个甲基. 另外通过¹H-¹H COSY 可以确定 δ 0. 74 三重峰是 1 个乙基上的甲基信号, δ 1. 51 这个双重峰则是联在 γ -

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金 (199572077) 资助项目 ** 通讯联系人

收稿日期: 1997-09-25 万一千, 男, 36 岁, 副教授

内酯中连氧碳上的甲基共振信号. ^{13}C NMR 谱在 28.55 (28.53), 16.77 (16.76), 16.85, 17.21, 8.63 和 18.4 与氢谱的结果一致. m/z 205, 219, 137, 123, 109, 是 20, 24-双高-scalarane 型二倍半萜 C 环开裂特征碎片峰^[6]. 羟基定位于 12 位碳, 它的立体化学通过与文献相应化合物的 NMR 数据的比较及结合生源关系而确定. 从 H-12 的 W_H 3.96 (dd, 11, 4 Hz) 可以得出 H-12 为 α 构型. 从西沙群岛海区的海绵中分离得到的 Scalarane 型二倍半萜的 12 位羟基是 α 型^[2], 而从南沙群岛海区的海绵中分离的这种类型的二倍半萜的 12 羟基则是 β 构型. C-24 的构型正在研究中. 其它位置的 ^{13}C NMR 数据指定通过对比文献值而确定.

3 和 4, 无色针状晶体, θ_{mp} 221~222 $^{\circ}\text{C}$. 高分辨质谱 551.332 0 ($M + \text{Na}$) $^{+}$, 529.352 3 ($M + \text{H}$) $^{+}$, ($M + 1$) $^{+}$, 可得出该化合物的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$. 紫外光谱 (MeOH) $\lambda_{\max}$ 290 nm ($\lg \epsilon$ 3.78). 从该化合物的质谱碎裂方式及 ^1H NMR 数据可以明确其 Scalarane 型二倍半萜化合物特征. 由于其 ^1H NMR, ^{13}C NMR 及其它物理数据与文献报道一致, 依次确定 3 和 4 为 Phyllactone D, E^[5].

2 实验部分

2.1 仪器药品

X4 微量熔点仪 (温度计未经校正), NICOLET-5DX-FT IR 光谱仪, PERKIN-ELMER LAMBDA 3 UV/VIS 紫外分析仪, VG-ZAB-HS 质谱计, JOEL-FX-90 Q 型核磁共振仪和 VXR-400 型核磁共振仪. WATERS 616 型高压液相色谱仪, PDA 检测器, Shimadzu CLC-SIL(m), 柱长 150 mm, 柱直径 4.6 mm, 流动相为正己烷-异丙醇 (h₉₅:5), 流速: 1 mL/min.

硅胶 H, 青岛海洋化工厂产; 石油醚 (60~90 $^{\circ}\text{C}$) 和其余溶剂均为 AR 级试剂.

实验生物材料: *Phyllospongia foliascens* 于 1993 年 4 月采自南海南沙群岛附近海域 (编号 93-13), 现存于广州中山大学天然有机产物研究中心.

2.2 提取和分离

约 350 g 晒干的海绵样品用酒精冷浸提取, 提取液减压浓缩后以乙酸乙酯和水分配提取. 乙酸乙酯部分减压浓缩后硅胶柱层析, h(乙酸乙酯)为 25% 的乙酸乙酯-石油醚梯度

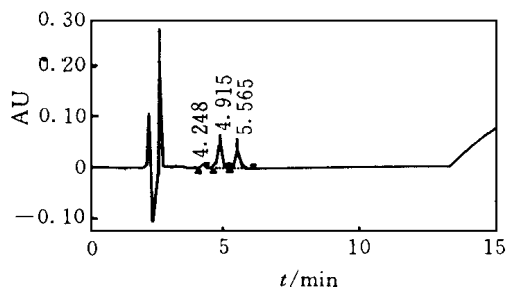


图 1 1 和 2 的 HPLC 色谱

Fig. 1 The HPLC chromatogram of 1 and 2

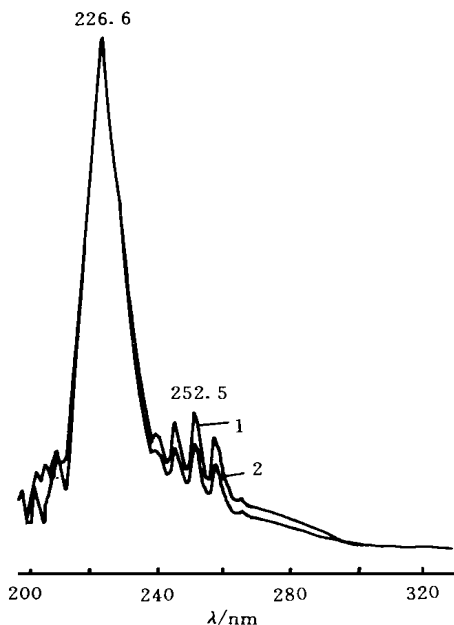


图 2 1 和 2 的 PDA 谱

Fig. 2 The PDA spectrum plot of mixtures 1 and 2

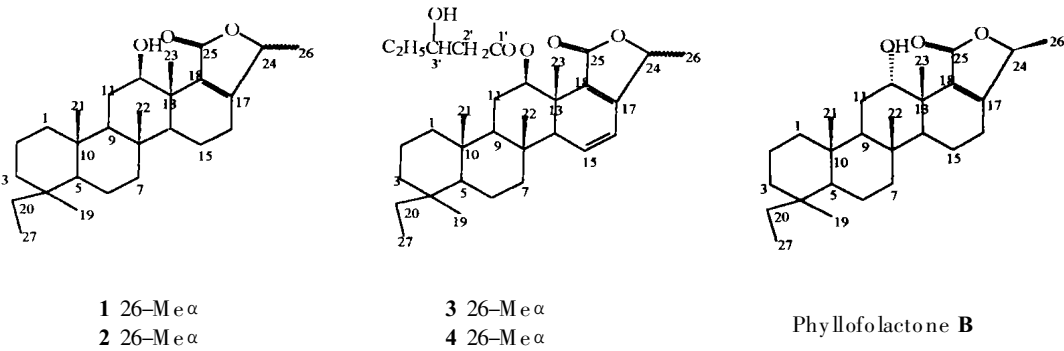


图 3 1~ 4和 Phyllofolactone B的结构

Fig. 3 Structure of compounds 1~ 4 and Phyllofolactone B

表 1 1~ 4和对照物的 ¹³C NMR数据

Tab. 1 ¹³C NMR data of 1~ 4, Phyllofolactone B (a^[1]) and Phyllactone D, E (b, c^[5])

碳号	1	2	a	b	3	4	c
C-1	40. 15	40. 15	39. 9	40. 1	40. 0	40. 0	40. 1
C-2	18. 17	18. 13	18. 1	17. 9	17. 7	17. 7	17. 9
C-3	36. 66	36. 63	36. 6	36. 8	36. 6	36. 6	36. 8
C-4	36. 06	36. 00	36. 0	36. 3	36. 2	36. 2	36. 3
C-5	58. 73	58. 42	58. 4	58. 8	58. 6	58. 6	58. 8
C-6	18. 42	18. 30	18. 3	18. 3	18. 2	18. 2	18. 3
C-7	41. 99	41. 96	41. 7	42. 2	42. 3	42. 0	41. 0
C-8	37. 48	37. 48	37. 6	37. 0	36. 9	36. 9	37. 0
C-9	54. 98	54. 98	52. 4	58. 5	58. 4	58. 4	58. 5
C-10	37. 28	37. 28	37. 6	37. 6	37. 5	37. 5	37. 6
C-11	24. 48	24. 41	24. 3	24. 3	24. 2	24. 2	24. 3
C-12	75. 61	75. 51	70. 1	75. 1	75. 4	75. 7	75. 8
C-13	40. 15	40. 15	40. 3	42. 4	42. 3	40. 1	41. 1
C-14	55. 18	54. 98	49. 9	57. 2	57. 1	56. 8	57. 1
C-15	24. 48	24. 42	24. 0	139. 6	139. 6	139. 3	139. 3
C-16	16. 54	16. 36	16. 6	119. 6	119. 5	119. 2	119. 3
C-17	135. 58	135. 41	133. 4	158. 6	158. 4	158. 4	158. 6
C-18	166. 01	166. 01	165. 3	132. 1	132. 0	132. 0	132. 1
C-19	28. 55	28. 53	28. 5	28. 9	28. 7	28. 6	28. 7
C-20	25. 57	25. 77	24. 4	24. 7	24. 6	24. 8	24. 7
C-21	16. 77	16. 76	16. 8	16. 8	16. 6	16. 6	16. 8
C-22	16. 85	16. 85	16. 9	18. 9	18. 8	18. 8	18. 9
C-23	17. 21	17. 21	21. 7	12. 7	12. 6	12. 6	12. 7
C-24	79. 47	79. 09	78. 6	103. 1	102. 8	102. 8	103. 1
C-25	174. 9	174. 9	172. 6	168. 6	168. 4	167. 8	167. 9
C-26	18. 4	18. 3	18. 4	24. 1	24. 0	24. 1	24. 2
C-27	8. 63	8. 63	8. 6	8. 8	8. 6	8. 6	8. 8
C-f				172. 8	173. 5	172. 8	173. 5
C-2				42. 3	42. 5	42. 3	42. 2
C-3				69. 8	69. 8	69. 8	69. 8
C-4				29. 4	29. 6	29. 4	29. 6
C-5				9. 8	10. 1	9. 8	10. 1

淋洗，洗脱部分再经氧化铝柱层析，最后高效薄板制备色谱分离得到无色针状晶体 1~ 4。

2.3 波谱数据

Phyllofolactones **F** (**1**) 和 **G** (**2**): 无色针状结晶 ($M_{\text{e}}CO$), θ_{mp} 234~ 235 $^{\circ}\text{C}$. 元素分析 $w\%$ (括号里为理论值): C 78.42 (78.21), H 9.91 (10.21). 紫外光谱 ($MeOH$) λ_{max} 220 nm ($\lg \epsilon$ 4.10). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{cm}^{-1}$: 3 388, 2 931, 2 853, 1 707, 1 651, 1 525, 1 447, 1 384, 1 328, 1 285, 1 243, 1 166, 1 096, 1 060, 1 025, 793, 646. FABMS m/z : 415(15) ($M+H$) $^{+}$, 397(26), 219(16), 205(12), 191(10), 109(28), 95(47), 55(100). W_{H} ($CDCl_3$): 6.02(s), 5.99(s), 4.85(q, 6.5), 3.96(dd, 11, 4), 2.42~ 2.30(m), 2.23~ 2.11(m), 1.94~ 1.72(m), 1.51(d, 6.4), 1.46~ 1.35(m), 1.25(s), 1.17~ 1.08(m), 0.91(s), 0.90~ 0.81(m), 0.87(s), 0.84(s), 0.74(t, 7.5). W_{C} ($CDCl_3$) 见表 1.

Phyllactone **D** (**3**) 和 **E** (**4**): 无色针状结晶 ($M_{\text{e}}CO$), θ_{mp} 221~ 222 $^{\circ}\text{C}$. 紫外光谱 ($MeOH$) λ_{max} 290 nm ($\lg \epsilon$ 3.78). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{cm}^{-1}$: 3 400, 1 755, 1 712 cm^{-1} . HRFABMS 551.332 0($M+Na$) $^{+}$, 529.352 3(M) $^{+}$, FABMS m/z 551(20) ($M+Na$) $^{+}$, 529(19) ($M+H$) $^{+}$, 412(39), 393(45), 219(10), 205(14), 191(50), 175(30), 161(31), 154(48), 55(100). W_{H} ($CDCl_3$): 6.48(dd, 10, 2), 6.40(dd, 10, 2), 6.35(dd, 10, 3.5), 6.31(dd, 10, 3.5), 5.20(m), 4.00(m), 2.50(s), 2.21(s), 2.19(s), 1.90(m), 1.65~ 1.62(m), 1.65(s), 1.55(s), 1.09(s), 1.07~ 0.74(m), 0.85(s), 0.75(s), 0.96(t, 7). W_{C} ($CDCl_3$) 见表 1.

参 考 文 献

- 1 Zeng L M, Fu X, Su J Y, et al. Novel bishomosclarane sesterterpenes from the sponge *Phyllospongia foliascens*. J Nat Prod, 1991, 54 (2): 421~ 427
- 2 Fu X, Zeng L M, Su J, et al. Two new sesterterpenes from a South China Sea sponge. J Nat Prod, 1993, 56 (11): 1985~ 1988
- 3 符雄, 苏镜娉, 曾陇梅. 双高二倍半萜 Phyllohemiketal A 的光谱研究. 分析测试学报, 1993, 12 (6): 29~ 33
- 4 Peter F B, Ronald J Q, David J T. Structural elucidation of a novel Scalarane derivative by using high-field (14.1 T) NMR spectroscopy. Aust J Chem, 1991, 44 995~ 999
- 5 Fu X, Zeng L M, Su J Y, et al. Scalarane-type bishomosesterterpenes from the sponge *Phyllospongia foliascens*. J Nat Prod, 1992, 55: 1607~ 1613
- 6 万一千, 苏镜娉, 曾陇梅, 等. 海绵 *Phyllospongia* sp. 中两个新的 Scalarane 型二倍半萜. 高等学校化学学报, 1996, 17 (11): 1747~ 1749

The Secondary Metabolites of Marine Sponge *Phallospongia foliascens*

Wan Yiqian* Li Qing Zeng Longmei Su Jingyu

Abstract Four scalarane type sesterterpenes **1**~ **4** were isolated from the *Phallospongia foliascens* collected in South China Sea. Their structures were elucidated by spectral data and compared with the set of compounds reported in literatures.

Keywords sponge, HPLC, sesterterpene