

海藻 *Caulerpa sertularioides* 中的甾醇化合物^{*}

徐石海 曾陇梅 苏镜娱 邹世春

(中山大学 化学系, 广州 510275)

摘 要 报道应用 GC-MS 技术从海藻 *Caulerpa sertularioides* 中分离鉴定出 7 种甾醇: 胆甾醇, 胆甾烷醇, 24 甲基-胆甾-5, 22 二烯- β -醇, 24 甲基-胆甾醇, 24 乙基-胆甾醇, 24 甲基-胆甾-5, 7, 22 三烯- β -醇, 24 乙基-胆甾-5, 23 二烯- β -醇. 3 种甾酮: 24 乙基-胆甾-4 烯-3-酮, 24 甲基-胆甾-5, 7 二烯-3-酮, 24 甲基-胆甾-5, 22 二烯-3-酮.

关键词 海藻, 甾醇, 色谱-质谱联用

分类号 O 629. 21

海藻种类繁多, 从海藻中发现许多结构新奇且具有强烈生理活性物质^[1], 甾醇是海藻重要的次生代谢产物. 随着近代分离技术的发展, 特别是色谱-质谱联用技术的应用, 大量结构新颖的甾醇和甾酮得以分离和鉴定. 本文报道海藻 *Caulerpa sertularioides* 的甾醇和甾酮成份. 利用 GC-MS 技术鉴定 7 种甾醇和 3 种甾酮, 这些分离鉴定未见文献报导.

1 实验部分

1.1 提取分离 *Caulerpa sertularioides* 1993 年 4 月采集于西沙群岛, 用 95% 乙醇浸提 3 次, 减压浓缩, 再用乙酸乙酯提取, 浓缩, 回收溶剂, 经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮溶剂洗脱, 10% 丙酮-石油醚洗脱得针状晶体 D, TLC D 为一圆点, $R_f = 0.7$ (乙酸乙酯: 石油醚 = 1: 9), θ_{mp} 130~135°C (丙酮/石油醚), 从熔点及 $^1\text{H NMR}$ 等可推测 D 为一混合物, $^1\text{H NMR}$ (TMS/ CDCl_3) δ /ppm 5.34 (m), 3.50 (m), 1.01 (s), 0.68 (s) 等以及 $^{13}\text{C NMR}$ (TMS/ CDCl_3) δ /ppm 140.8, 121.5, 71.4 等推测 D 可能为 Δ^5 , β -OH 甾醇混合物.

1.2 TLC 板制备在硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂 10~40 μm) 中加入适量的 1% CMC 溶液, 调匀, 然后分别倒在 2.5 cm $\times$ 7.5 cm 的小玻片上. 轻轻振动, 使之均匀, 凝固, 放置过夜, 105~110°C 干燥 30 min.

1.3 GC-MS 分析条件 用美国 FINNIGAN 公司 GC-MS-4515 色谱-质谱联用仪进行 GC-MS 分析, 电离源 70 eV, 离子流 250 μA , 柱 DB5 (50 mm $\times$ 0.25 mm), 程序升温 85~150°C 中, 10°C/min, 150~290°C 中, 4°C/min, 从 GC 图谱上可以看出有 10 个化合物. 所得化合物用计算机检索^[2,3].

2 结果与讨论

晶体 D 的总离子流谱图如图 1.

* 国家自然科学基金 (29372088)、国家教委博士点基金和马灿安基金资助项目

收稿日期: 1995-11-27 徐石海, 男, 29 岁, 博士生

所得各化合物的质谱经计算机检索和解析鉴定各个甾醇的结构 (表 1和图 2).

从表 1晶体 D各种化合物 GC相对保留时间及总离子流谱图可以看出 (1), (2) 含量较多, (6) 含量最多, (7), (8), (9), (10) 含量较少. 用 TEOL公司 FX- 90核磁共振仪分析晶体 D ¹H NMR (TMS/CDCl₃) W/ppmr 5. 34 (m), 2. 31 (m), 1. 01 (s), 0. 68 (s)^[4,5]. 综合上述, 化合物 (1) ~ (7) 为甾醇, (8) ~ (10) 为甾酮. 化合物 (2) 是 10种化合物中唯一饱和甾醇.

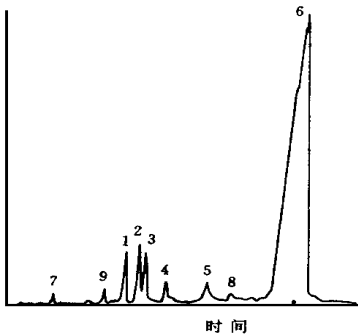


图 1 晶体 D的总离子流谱图
Fig. 1 The total ion-current chromatograms of crystal D

表 1 各甾醇的 *m/z* 和 GC-RRT
Tab. 1 *m/z* and GC-RRT of all kinds of sterol

化合物	<i>m/z</i>	GC- RRT
1	386, 371, 368, 353, 329, 301, 275, 255, 213	0. 523
2	388, 373, 355, 331, 315, 301, 275, 262, 233, 215	0. 495
3	398, 383, 380, 365, 337, 300, 282, 271, 255, 231, 213	0. 385
4	400, 385, 382, 357, 331, 327, 302, 281, 273, 255, 231, 213	0. 395
5	412, 397, 369, 351, 327, 314, 300, 281, 271, 255, 231, 213	0. 645
6	414, 399, 396, 381, 353, 329, 303, 273, 255, 231, 213	1. 938
7	396, 381, 354, 288, 275, 255, 231, 213	0. 283
8	412, 397, 370, 281, 229, 207	0. 400
9	396, 381, 327, 282, 275, 255, 231, 213	0. 392
10	396, 381, 288, 275, 255, 231, 213	0. 245

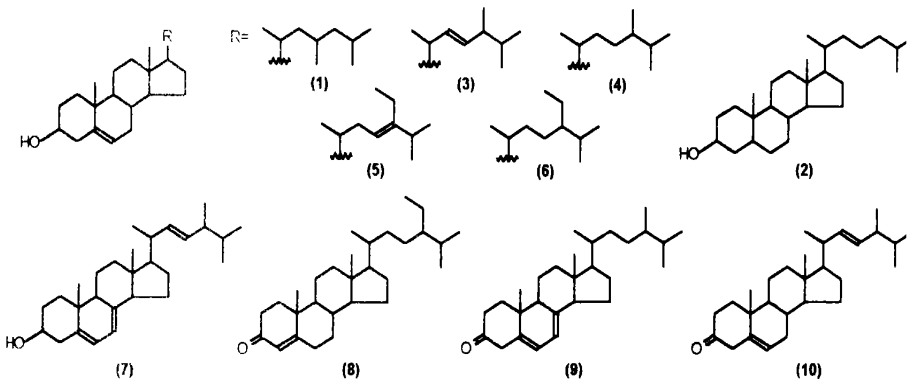


图 2 海藻 *Culerpa sertularioides*中所含甾醇和甾酮

Fig. 2 Sterols and steroidione in the alga *Caulerpa sertularioides*

1胆甾醇; 2胆甾烷醇; 3 24-甲基-胆甾-5, 22-二烯- β -醇; 4 24-甲基-胆甾醇; 5 24-乙基胆甾醇; 6 24-乙基-胆甾-5, 23-二烯- β -醇; 7 24-甲基-胆甾-4烯- β -醇; 8 24-乙基-胆甾-4烯-3酮; 9 24-甲基-胆甾-5, 7-二烯-3酮; 10 24-甲基-胆甾-5, 22-二烯-3酮

参 考 文 献

- 1 龙康侯. 海洋天然产物化学 (第一卷). 北京: 科学出版社, 1983
- 2 EPA/NIH. Mass Spectra Data Base. 1980
- 3 丛涌珠. 质谱学在天然有机化学应用. 北京: 科学出版社, 1987. 754- 756
- 4 Rohmer M Isolation of two new C_{30} sterols (24E)-24-N-Propylidenecholesterol and 24E-N-propylcholesterol from a cultured Marine Chrysophyte. Steroids, 1980, 35 (2): 219
- 5 Bohlin L. Eusebio Juaristi Lucia Valle, Coralía Mora-Uzeta Bertha A Valenzuela. Pedro. Joseph-Nathan. J Org Chem, 1982, 47 (1): 5039

Sterols in the Alga *Caulerpa sertularioides*

Xu Shihai* Zeng Longmei Su Jingyu Ziao Sichun

Abstract Seven sterol and three steroidone from alga *Caulerpa sertularioides* were identified by GC-MS technique. They are cholesterol, cholestanol, 24-methyl-cholesta-5, 22-diene- β -ol, 24-methyl-cholesta, 24-methyl-cholesta-5, 23-dien- β -ol, 24-ethyl-cholesterol, 24-methyl-cholesta-5, 7, 22-triene- β -ol, 24-methyl-cholesta-4-en-3-one, 24-methyl-cholesta-5, 7-dien-3-one, 24-methyl-cholesta-5, 22-dien-3-one.

Keywords marine, alga, sterol, GC-MS analysis

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275