

Caulerpin 的分离鉴定及生物活性*

徐效华 苏镜娱

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 从海藻 *Caloglossa leprieurii*, *Laurencia majuscula*, *Hypnea concornis* 分离得 caulerpin 1, 水解得化合物 2. 经波谱分析确证其结构. 生物活性测定表明: caulerpin 具有较强的植物生长作用.

关键词 海藻, caulerpin, 波谱分析, 植物生长激素

分类号 O656.4

海藻是海洋中常见植物, 近年来研究结果表明海藻中存在着大量结构新颖和具有生理活性的化合物. 本文从 *Caloglossa leprieurii*, *Laurencia majuscula* 和 *Hypnea concornis* 中都分离到一种红色结晶, caulerpin 1. 用酸将 1 水解得化合物 2. 采用波谱方法阐明化合物 1 的结构, 同时研究了 1 和 2 的生物活性.

1 结果与讨论

1.1 结构分析 根据化合物 1 的 FABMS 分子离子峰 $m/z \approx 399 (M+H)^+$, EIMS 高质区出现 $m/z \approx 398 (M^+)$, 元素分析和 ^{13}C NMR 可确定其分子式为 $C_{24}H_{18}N_2O_4$. 但碳谱中只显示 12 种碳原子的信号, 表明 1 是一个对称性分子, 其空间群有一个 C_2 对称轴. 红外光谱 1253 (s), 1677 cm^{-1} 以及 δ_c 188.89, 52.50; δ_H 3.91 (s, 3H) 均表明有共轭羧酸甲酯基团存在. 对照吲哚的 1H 和 ^{13}C NMR, 除 C-6 差别较大外, 其它碳的信号的化学位移基本符合. 从分子对称性考虑, 化合物 1 是类似吲哚丙烯酸二聚体. 碳谱中尚有 2 个 δ_c 132.90, 142.78 的芳环碳或者 2 个烯碳未有归属. 显然 2 个吲哚基团是通过这 2 个碳原子连接起来, 形成环辛四烯环结构. 至于羧酸甲酯的连接位置, 可以通过醇解而确定. 水解后发现 1 的活泼氢的化学位移向高场移动, 由 $\delta 9.20$ 移至 3.20 ppm. 说明在溶液态此氢与酯基上的羰基形成了氢键. 氢键成环过渡态有两种可能, 即六元环、七元环过渡态. 从能量稳定性考虑, 六元环更趋于稳定, 所以 1 在溶液过渡态应为 1a. 综合起来, caulerpin 结构应为 1b^[1].

1.2 生物活性测定^[2] 将 1 和 2 进行生物活性测定. 杀虫活性测定用美洲大蠊成虫点滴法, 初孵虫药膜法, 在 500 mg/kg 下无效. 对蚊子、蚜虫、粘虫、红叶螨均不作用. 杀

* 国家自然科学基金和南开大学元素有机化学重点实验室资助项目

收稿日期: 1994-11-16 徐效华, 男, 31 岁, 博士研究生

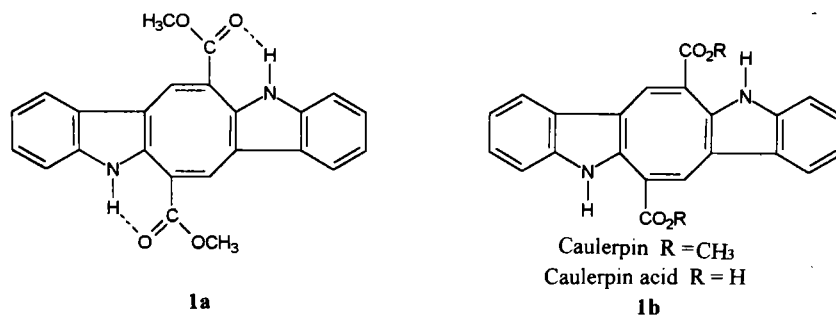


图 1 Caulerpin 的结构

Fig. 1 The structure of caulerpin

a. 在溶液状态的结构 b. caulerpin 及其水解产物的结构

虫活性用离子平衡法测定, 结果表明, 对小麦赤霉、棉花立枯、苹果轮纹菌, 芦笋基枯无效. 植物生长激素活性测定表明化合物 1 和 2 对小麦芽鞘长、黄瓜子叶生根和扩张有突出的促进作用 (表 1).

2 实验部分

2.1 测试仪器 红外光谱用 DS-301 型红外光谱仪 (KBr 压片) 测定; NMR 数据用 Bruker Ac-P 200 MHz 超导脉冲傅立叶变换核磁共振仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; 质谱用岛津 MS 7070E 型质谱仪测定, EI 源, 70 eV, 直接进样.

2.2 分离和鉴定 3 种海藻于 1993 年 4 月采集于我国南海西沙群岛海域. 将新鲜的藻体用乙醇浸泡, 乙醇抽提物经乙酸乙酯萃取. 萃取物经硅胶减压柱层析, 用硅胶 H (10~40 μm), 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯, 梯度淋洗. 再经硅胶 H 柱快速层析, 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯=7/3, 得红色结晶. 用乙醚重结晶提纯, 得纯 caulerpin 1.

化合物 1 为红色晶体, mp 319.5 C, C₂₄H₁₈O₄N₂ (实测值 C: 72.20%, H: 4.70%, N: 6.92%; 计算值 C: 72.30%, H: 4.56%, N: 7.01%). ν_{max}: 3369 (s), 3302 (m), 1677 (s), 1600 (w), 1551 (w), 1481 (m), 1253 (s), 1051 (s), 915 (m), 772 (s), 745 (m) cm⁻¹. m/z: 398 (37.2), 306 (13.8), 279 (50.8), 251 (16.5), 199 (5.1), 139 (21.1), 77 (6.9), 59 (100). δ_H (ppm): 3.91 (6H, s), 7.09~7.45 (8H, m), 8.06 (2H, s), 9.20 (2H, s). δ_C (ppm): 52.50, 112.53, 118.08, 120.77, 123.41, 125.51, 128.21, 132.90, 137.75, 142.78, 188.89.

2.3 醇解及化合物 2 50 mg 溶于 30 mL 乙醇中, 加入 1 g KOH, 搅拌回流 2 h. 将反应液浓缩至 10 mL 左右, 加入 1 mol/L H₂SO₄ 50 mL, 有褐色固体浮于液面, 过滤, 用甲醇重结晶, 得 39.6 mg 褐色结晶 2, 产率 85.2%.

化合物 2 为褐色透明晶体, mp > 300 C, C₂₂H₁₄O₄N₂, 实测值 C: 71.24%, H: 3.68%,

表 1 化合物 1, 2 对植物生长的促进作用

Tab. 1 Plant growth promotion activity of compounds 1 and 2 / (%)

	小麦芽 鞘伸长	黄瓜子 叶生根	黄瓜子 叶扩张
化合物 1	42	68	40
化合物 2	45	48	45

N: 7.47%; 计算值 C: 71.33%, H: 3.80%, N: 7.56%. δ_{H} (ppm): 3.20 (2H, s), 7.03~7.49 (8H, m), 8.25 (2H, s), 10.48 (2H, s).

致谢: 3 种海藻的种属由中国科学院海洋研究所夏邦美教授鉴定.

参 考 文 献

- 1 Maiti B C, Thomson R H, Mahendllina M. The strucutre of caulerpin, a pigment from Caulerpa algae. J Chem Res (s) 1978, (4): 126~127
- 2 Alonzo C Thompson, Gilles F, Daniel F Pope. Indolalkylamines of Desmanthus illinoensis and their growth inhibition activity. J Agric Food Chem, 1987, 35: 361~365

The Separation, Identification and Bioassay of Caulerpin

Xu Xiaohua* Su Jingyu

Abstract Caulerpin 1 was isolated from Algae *Calogassa leuprieuii*, *Laurencia majuscula* and *Hypnea concornis*, compound 2 upon hydrolyzation of compound 1 was obtained as brown crystals. Their structures were confirmed by spectral analysis. Bioassay showed that caulerpin is an effective plant growth regulator.

Keywords algae, caulerpin, spectral analysis, plant growth regulator

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275