

· 研究简报 ·

海绵 *Hircinia variabilis* 化学成分研究

孟艳辉 苏镜娱 曾陇梅
(化学系)

摘要 应用波谱及 GC-MS 等方法从海绵 *Hircinia variabilis* 中分离鉴定出胆甾醇、24-甲基胆甾醇及24, 26-二甲基胆甾醇等3种甾醇。

关键词 海绵, 甾醇, 色-质-计算机

海绵是生长在海洋中的原生动物, 种类繁多, 含有多种多样的生理活性物质⁽¹⁾。本文报道海绵 *H. variabilis* 中甾醇类化合物的研究结果。

1 结果与讨论

1.1 胆甾醇(1)的鉴定 将海绵的乙醇抽提物用硅胶进行减压层析, 将乙酸乙酯-石油醚(2:8)洗脱部分应用快速层析法在硅胶柱上层析2次, 得白色晶状固体, 再用丙酮重结晶2次, 得无色针状晶体1, m.p. 148.5~149.5°C。¹H NMR δ 0.68(3H, s), 1.01(3H, s)显示2个典型的甾醇甲基18-CH₃及19-CH₃的吸收信号, 表明1为甾醇化合物。从1的¹H NMR δ 1.55(1H, s, 可氘代), 3.47(1H, m), 5.34(1H, m); ¹³C NMR δ 71.85(CH), 121.71(CH), 140.78(C)可知1分子中含有1个仲羟基及1个三取代双键。EIMS m/z 387(M⁺+1), 273, 271, 255, 231, 213。从熔点及波谱数据鉴定1为胆甾醇。

1.2 24-甲基胆甾醇(2)和24, 26-二甲基胆甾醇(3) 将乙酸乙酯-石油醚(2:8)的后面洗脱部分应用快速层析法进一步提纯并用丙酮重结晶, 得无色针状结晶(M)。TLC显示1个斑点, 但熔点间度较大(146.5~149.5°C), 同时M的质谱显示含若干个相差14个质量单位的分子离子峰 m/z 415(M⁺+1), 401(M⁺+1), 387(M⁺+1)。M对Liebermann-Burchard试验呈正性甾醇反应, 表明M是甾醇混合物。

应用GC-MS法对M各组分进一步研究, 获得分子量依次为386, 400及414(相应的分子式为(C₂₇H₄₆O, C₂₈H₄₈O, C₂₉H₅₀O)的3个甾醇M₁, M₂及M₃的质谱。这3个甾醇都有共同的碎片离子峰m/z 273, 271, 255, 231, 213以及在高质量区还有M⁺-CH₃, M⁺-H₂O, M⁺-H₂O-CH₃, M⁺-H₂O-C₆H₇, M⁺-H₂O-C₇H₉, M⁺-H₂O-C₈H₁₃等碎片峰(表1), 表明这3个甾醇都含有共同的甾核而且支链部分是饱和的。

本文1992年4月8日收到

· 国家教委博士点基金及中山大学科研基金资助项目

M的NMR只显示1个仲羟基: $^1\text{H NMR } \delta$ 1.55 (1H, s, 可被 D_2O 交换), $^{13}\text{C NMR } \delta$ 71.85(d)和1个三取代双键: δH 5.34 (1H, m), δc 121.71 (CH), 140.78(C)。由此可进一步推出**M**的3个甾醇都具有胆甾核的碳架, 差别仅在于支链结构的不同。将**M**₁, **M**₂及**M**₃的质谱与有关的已知甾醇的质谱^[2]相比较, 鉴定出**M**₁是胆甾醇**1**, **M**₂则是24-甲基胆甾醇**2**, **M**₃是24, 26-二甲基胆甾醇**3**。

表1 侧链饱和甾醇的特征碎片

Tab.1 Characteristic fragment ion peaks of saturated sterols on side chains

	Compounds	
	M ₂	M ₃
M ⁺	400	414
M ⁺ -CH ₃	385	399
M ⁺ -H ₂ O	382	396
M ⁺ -H ₂ O-CH ₃	367	381
M ⁺ -H ₂ O-C ₅ H ₇	315	329
M ⁺ -H ₂ O-C ₇ H ₉	289	303
M ⁺ -H ₂ O-C ₉ H ₁₃	261	275

2 实验部分

2.1 仪器及试剂 美国NICOLET公司5DX-FT红外光谱仪, JOEL公司EX-90Q核磁共振仪, 英国VG公司ZAB-HS质谱仪, GC-MS联用仪为Finnigan-MAT 4515型, 数据收集和处理使用INCOS系统, 国产5X显微熔点测定仪。NMR所用溶剂为 CDCl_3 , 内标TMS。

2.2 提取分离 将采集自海南岛水域的新鲜海绵(约5kg)用95%乙醇浸提3次, 减压浓缩, 糖浆状残留物用乙酸乙酯萃取, 减压蒸去乙酸乙酯后得棕色油状物84g, 将此油状物在硅胶吸附剂上进行减压层析, 用乙酸乙酯-石油醚梯度洗脱, 分部收集。按TLC指示合并洗脱液, 乙酸乙酯/石油醚(2:8)的洗脱液可分为20-A和20-B两部分。将20-A在硅胶柱上用快速层析法进一步分离提纯, 乙酸乙酯-石油醚梯度洗脱, 由乙酸乙酯-石油醚(15:85)的洗脱液中获得1浅黄色固体, 再按上述条件快速层析1次, 得浅黄色针状晶体。用丙酮重结晶2次, 得无色针状晶体**1**, m.p. 148.5~149.5°C。取20-B参照上述方法快速柱层析2次, 得结晶状固体, 用丙酮重结晶1次, 得无色针状结晶**M**, m.p. 146.5~149.5°C。

2.3 波谱数据 1: IR(KBr): 3460, 2940, 2840, 1630, 1450, 1380, 1057, $^1\text{HNMR}$: δ 0.68(s, 18-CH₃), 1.01(s, 19-CH₃), 1.55(OH, s 可氘代), 3.47(m, >CHOH), 5.34(m, 1H, 烯质子); $^{13}\text{C NMR}$: δ 37.35(C-1), 31.77(C-2), 71.85(C-3), 42.32(C-4), 140.82(C-5), 120.69(C-6), 31.98(C-7), 31.98(C-8), 50.24(C-9), 36.59(C-10), 21.15(C-11), 39.89(C-12), 42.38(C-13), 56.85(C-14), 24.34(C-15), 28.24(C-16), 56.25(C-17), 11.80(C-18), 19.41(C-19), 35.83(C-20), 18.76(C-21), 36.26(C-22), 23.86(C-23), 39.57(C-24), 28.03(C-25),

22.56(C-26), 22.77(C-27)。MS (EI, 70eV)m/z (相对强度): 387 ($M^+ + 1$), 372 (7), 369(10), 354(10), 302(20), 275(25), 255 (22), 231(17), 213 (29), 199(15), 185(12), 173(19), 159(38), 145(55), 133(40), 121(30), 107(57), 95(58), 81(69), 69(71), 55(100)。

M: IR(KBr): 3460, 2936, 2866, 1634, 1465, 1378, 1057. $^1\text{H NMR}$: δ 0.68 (s, 18- CH_3), 1.01(s, 19- CH_3), 1.55(OH, s, 可氘代), 3.47(m, 1H, $> \text{CHOH}$), 5.34(m, 1H, 烯质子); $^{13}\text{C NMR}$: δ 37.31(C-1), 31.71 (C-2), 71.80(C-3), 42.32 (C-4), 140.76(C-5), 121.63(C-6), 31.95(C-7), 31.95(C-8), 50.20(C-9), 36.53 (C-10), 21.20(C-11), 39.82(C-12), 42.32(C-13), 56.79(C-14), 24.32(C-15), 28.20(C-16), 56.20(C-17), 11.88(C-18), 19.37(C-19)。

2.4 GC-MS分析

条件: 柱, DB₅, 30m \times 0.25mm; EI, 70eV; 起始温度90 $^\circ\text{C}$, 最终温度290 $^\circ\text{C}$, 升温速度3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

甾醇 M_1 : m/z (相对强度): 386(M^+)(65), 371(22), 368(30), 353(20), 341(1), 301(45), 275(69), 273(25), 271(10), 255 (26), 247(15), 231 (25), 213(45), 199(18), 185(15), 173(20), 159(45), 145(60), 133(40), 119(50), 107(80), 95(84), 91(60), 81(88), 69(57), 55(100)。

甾醇 M_2 : m/z (相对强度): 400(M^+)(20), 385(5), 382(8), 367(6), 357(1), 315(15), 289(10), 273(10), 271(35), 261(3), 255(15), 231(16), 213(34), 199 (16), 187(17), 173(18), 159(36), 145(40), 133(36), 119(35), 105(60), 95(60), 81(70), 69(55), 55(100)。

甾醇 M_3 : m/z (相对强度): 414(M^+)(100), 399(28), 396(42), 381(18), 329 (44), 303(24), 275(11), 273(33), 271(17), 255(24), 231(22), 213(33), 199(6), 185(6), 173(27), 159(30), 145(66), 133(33), 119(39), 107(61), 105(58), 95(55), 81(64), 69(44), 55(17), 43(78)。

参 考 文 献

- 1 Faulkner D J. Natural Product Reports, 1990, 7:269
- 2 曾陇梅, 符雄, 苏镜娱. 中山大学学报论丛(自然科学), 1990, 9(3):87

Studies on the Marine Sponge *Hircinia variabilis*

Meng Yanhui Su Jingyu Zeng Longmei*

Abstract The chemical constituents of marine sponge *Hircinia variabilis* collected from Hainan Island have been studied. This paper reports the isolation and identification of three sterols, i.e., cholesterol, 24-methyl-cholesterol and 24,26-dimethyl cholesterol by means of spectroscopies and GC-MS.

Keywords sponge, sterol, GC-MS-DS

* Department of Chemistry, Zhongshan University