

棒叶蕨藻的化学成分研究[△]

暨南大学化学系(广州 510632) 徐石海*

中山大学化学系

曾陇梅

摘要 从棒叶蕨藻 *Caulerpa sertularioides* 中分得 3 个结晶化合物:神经酰胺(I),红色素(II)和正三十一碳醇(III),经¹H、¹³C、2DNMR、DEPT 鉴定其结构,其中 I 为新化合物,命名为 sertularamide。

关键词 海藻 神经酰胺 红色素

海藻是海洋常见的植物,能产生很有特色的代谢物,这些代谢物中许多具有抗癌,抗肿瘤,抗病毒等生理活性。如从海藻 *L. majuscula* 分离得到去溴海兔毒素,它对 P₃₈₈ 白血病小鼠作活性试验,剂量为 1.5 μg/只,存活期可延长 67%^[1]。从网地藻棕叶藻获得一个红色结晶,它对海胆分裂有强抑制作用。对艾氏腹水瘤细胞的初步活体试验剂量为 100 mg/kg 有抑制作用,此剂量在 24 h 内对小鼠无急性毒性,对 P₃₈₈ 白血病小鼠存活期延长 42%^[2]。棒叶蕨藻 *Caulerpa sertularioides* 属于绿藻,绿藻的代谢物具有广谱的抗菌活性,其中有些能抑制海胆的细胞分裂,也有些对草食动物有毒性^[3]。本文首次对棒叶蕨藻的化学成分进行了系统的研究,从中分离得到 3 个结晶化合物,神经酰胺(I),红色素 caulerpin(II),正三十一碳醇(III)。结晶 I 为一新化合物,命名为 sertularamide。

结晶 I:白色无定形结晶,溶于氯仿、乙醇,能使溴水退色,红外图谱峰形与鞘氨醇很类似^[4]。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400 (-OH), 3310, 3100, 1630(酰胺 I), 2950(饱和氢), 1570, 1550(酰胺 II), 1470(C=C), 结晶 I 具有鞘氨醇的基本结构。FABMS 指出分子量为 635,元素分析 C:76.81%, H:13.38%, N:2.12%, 理论值 C:76.41%, H:12.57%, N:2.

11%。确定 I 的分子式为 C₄₁H₈₁NO₃。[α]_D²⁵-6.52。(c, 0.09, CHCl₃), ¹H NMR (δppm): 6.39(1 H, d, J=7.4 Hz), ¹³C NMR (δppm): 173.65(s), 53.69(d) 可以推导出分子中含有酰胺片段; ¹H NMR (δppm): 2.86(1 H), 2.81(1 H) 均可氘代, ¹³C NMR δppm: 74.79(d), 62.55(t) 显示出 2 个 -OH 存在; ¹H NMR (δppm): 5.35(1 H, dd, J=14.1, 5.4 Hz), 5.57(1 H, dd, J=14.1, 8.4 Hz); ¹³C NMR δppm: 129.47(d), 128.95(d) 显示出有一个双键; ¹H NMR 双照射去偶显示出分子中含有基团 HO—CH—CHCH₂—; ¹H NMR 中有 2 个等价的质子信号 0.88(6 H), ¹³C NMR 中只有一种甲基信号 14.13(q), 指出分子中只有 2 个甲基,说明长链没有分支。DEPT 谱指出分子中有 33 个 CH₂, 2 个 CH; EIMS 图谱出现系列特征峰 337(醛基 α 裂解), 396, 426, 据此,确定结晶 I 的化学结构见图 1。

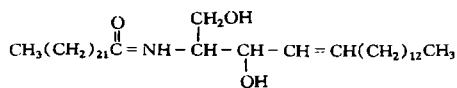


图 1 晶 I 的化学结构式

晶 I 是一个新化合物,命名为 sertularamide。药理实验表明, I 具有抗菌、抗炎等生理活性,药理活性另文报道。

结晶 II:红色立方晶体, FABMS 指出分

* Address: Xu Shihai, Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou
徐石海 男,讲师,博士,从事海洋药物的研究。从海洋生物体中分离鉴定 39 个化合物,其中 6 个新化合物。有 4 个化合物是有较好的生理活性,现正进一步研究。近年来发表论文 10 余篇,本人现于暨南大学化学系应用化学教研室工作,继续从事天然药物的研究工作。

[△]国家自然科学基金(29372088)、博士点基金资助项目

子量为 398, 结合元素分析确定 II 的分子式为 $C_{24}H_{18}N_2O_4$ 。 ^{13}C NMR 中只显示 12 种碳原子信号, 表明 II 是一个对称性分子, 其空间群有一个 C_2 对称轴, 1H NMR (δ ppm): 7.09, 7.25, 7.38, 7.45 是典型的邻位二取代苯环上的 4 个氢的特征峰; 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相符合, 从分子对称性考虑 II 是类似吲哚丙烯酸二聚体。红外光谱 1253, 1677 cm^{-1} 以及 δ_c 188.89, 52.55; δ_H 3.91 (s, 3H) 均表明有共轭羧酸甲酯基团存在。至此, 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结构; 通过 HMQC 和 HMBC 确定结晶 II 的结构为 caulerpin, 晶 II 的化学结构式见图 2。

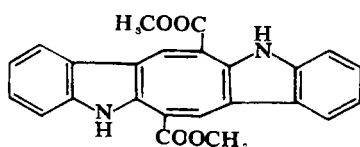


图 2 晶 II 的化学结构式

药理实验表明它具有镇痛, 抗肿瘤作用。生物活性测定表明 II 对小麦芽鞘生长, 黄瓜子叶生根和扩张有突出的促进作用, 生理活性另文报道。

1 材料与仪器

1.1 材料: 1993-03 采集于中国南海西沙群岛, 经中国科学院海洋研究所夏邦美教授鉴定为: *C. sertularioides*。

1.2 仪器: 红外光谱用 DS-301 型红外光谱仪, NMR 数据用 Bruker Ac-P200 MHz 超导脉冲傅立叶变换核磁共振仪测定, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标。质谱用岛津 MS 7070 E 型质谱仪测定, EI 源 70eV 直接进样。

2 提取和分离

将新鲜的海藻用乙醇浸泡, 乙醇抽提物经乙酸乙酯萃取, 萃取物经硅胶 H (10~40 μ) 减压柱层析, 以乙酸乙酯-石油醚为洗脱液进行梯度淋洗, 以 5% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得一固体物, 经丙酮重结晶得白色无定形结

晶 III; 从 40%~50% 乙酸乙酯-石油醚得一红色固体, 3 次加压柱层析, 丙酮重结晶得立方红色晶体 I; 从 60%~70% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得一粘稠固体, 再经 4 次快速柱层析, 丙酮重结晶, 得白色无定形结晶 I。

3 鉴定

晶 I: 白色无定形结晶, 可溶于氯仿、乙醇。mp 95 $^{\circ}C$ ~96 $^{\circ}C$, FABMS 636 ($M^+ + 1$), EIMS (m/z): 635, 575, 426, 396, 337, 309, 298, 280, 268, 250, 60, 43; $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3400, 3310, 3100, 2950, 2920, 2854, 1640, 1630, 1570, 1550, 1470, 1380, 1050, 965, 720; 1H NMR δ ppm: 0.88 (2 $\times$ CH_3), 1.25 [-(CH_2) $_n$], 2.81 (OH, 可氘代), 2.86 (OH, 可氘代), 3.71~3.81 (1 H, m), 4.02 (1 H, dd, J = 11.0, 5.4 Hz, =CH-CHOH), 5.35 (1 H, dd, J = 14.1, 8.4 Hz), 5.57 (1 H, dd, J = 14.1, 5.4 Hz), 6.39 (1 H, d, J = 7.50 Hz); ^{13}C NMR δ ppm: 173.65 (s), 129.47 (d), 128.95 (d), 74.29 (d), 62.55 (t), 53.69 (d), 32.00 (t), 29.69 (t), 22.71 (t), 14.31 (q)。

晶 II: 红色立方结晶, 溶于氯仿, mp 319.5 $^{\circ}C$; $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3369 (s), 3302 (m), 1677 (s), 1600 (w), 1551 (w), 1481 (m), 1253 (s), 1051 (s), 915 (m), 772 (s), 745 (m); EIMS: 398 (M^+), 306, 279, 251, 199, 139, 77, 59; 1H NMR δ ppm: 3.91 (2 $\times$ CH_3 , s), 7.09~7.45 (8 H, m), 8.06 (2 H, s), 9.20 (2 H, s); ^{13}C NMR δ ppm: 52.50, 112.53, 118.08, 120.77, 123.41, 125.51, 128.21, 132.21, 132.90, 137.75, 142.78, 188.89。

晶 III: 白色无定形固体, 溶于氯仿, mp 35 $^{\circ}C$ ~37 $^{\circ}C$; $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3320, 2918, 2849, 1467, 1066, 724; EIMS m/z : 434 ($M^+ - H_2O$), 406, 392, 392-/4n ($n=1, 2, \dots, 24$), 55; 1H NMR δ ppm: 3.64 (2 H, t, J = 6.4 Hz), 1.67 (1 H, s, 可氘代), 1.26 (58 H, m), 0.88 (3 H, t); ^{13}C NMR δ ppm: 62.97 (t), 31.98 (t), 25.8 (t), 29.92 (t), 29.65 (t), 22.72 (t), 14.11 (q); 确定晶 III 的结构式为正三十一碳

植物 *Fraxinus griffithii* 的化学成分研究

新疆医学院药理学系(乌鲁木齐 830054)

帕丽达

日本神户药科大学

棚桥孝雄

木犀科植物,中国药典^[1]收载的 *Fraxinus* L. 属的 3 个品种的化学成分已有报道,近年来国外从同属的植物中提取的七叶灵和七叶亭具有阻止血液凝固、促进血液循环作用,作为血管药物已用于临床^[2],我们对台湾产的同属植物白鸡油 *F. formosana* Hay 化学成分系统报道的基础上又对同属的 *F. griffithii* C. B. Clarke 所含成分进行了系统的提取分离和鉴定,从其中分得 9 个化合物,经理化常数和光谱分析鉴定为对羟基苯乙醇(p-hydroxyphenethyl alcohol, I)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxyphenethyl alcohol II)、水杨甙(salidoside, III)、七叶树内酯(esculetin, IV)、东莨菪素(scopolletin, V)、野葛苳甙(cichorinn, VI)、橄榄苦甙(oleuropein, VII)、ligstroside (VIII) 和 oleoside 7, 11-dimethyl ester (IX)。其中除 VIII 外其余均为首次从该植物中分得。

1 提取和分离

取 *F. griffithii* 叶 790g,用甲醇回流提取,提取液减压浓缩除去叶绿素,再用水提 3 次,水提取液用氯仿萃取,得氯仿提取物 A。水相继用正丁醇萃取,得正丁醇提取物 B。

A 部分进行 Wakogel FC 闪柱柱层析,以乙酸乙酯-苯(4:1)洗脱,得化合物 II (6.9 mg)。B 部分经硅胶柱层析,①以乙酸乙酯-苯(4:1)洗脱,再经 PTLC 氯仿-甲醇(7:3)展开得到化合物 I (298.1 mg)、N (3.6 mg)、V (60.8 mg);②以乙酸乙酯-苯-乙醇以不同浓度梯度洗脱,再经 PTLC 和 PHTLC 得到化合物 VII (6.1 mg)、VIII (6.8 mg)、VI (16.6 mg)、IX (5.0 mg) 和 III (200 mg)。

3 鉴定

化合物 I: mp91℃~92℃(MeOH), IR、UV、¹H NMR 数据与文献^[3]报道的对羟基苯乙醇一致,故鉴定为对羟基苯乙醇。

化合物 II: 无定形粉末, IR、UV、¹H NMR 数据与文献^[4]报道的 3,4-二羟基苯乙醇一致,故鉴定为

3,4-二羟基苯乙醇。

化合物 III: mp160℃~162℃(MeOH), $[\alpha]_D^{25} - 39^\circ$ (c, 0.83, MeOH), IR、UV、¹H NMR 数据与文献^[5]报道的水杨甙一致,故鉴定为水杨甙。

化合物 IV: mp270℃~272℃(EtOH), IR、UV、¹H NMR 与文献^[6]报道的七叶树内酯一致,故鉴定为七叶树内酯。

化合物 V: mp205℃~207℃(EtOH), IR、UV、MS, ¹H NMR 与文献^[5]报道的东莨菪素一致,故鉴定为东莨菪素。

化合物 VI: mp199℃~201℃(MeOH), $[\alpha]_D^{25} - 132^\circ$ (c, 0.3, MeOH), IR、UV、MS, ¹H NMR 与文献^[5]报道的野葛苳甙一致,故鉴定为野葛苳甙。

化合物 VII: 无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 165^\circ$ (c, 0.97, MeOH), IR、UV、¹H NMR 与文献^[5]报道的橄榄苦甙一致,故鉴定为橄榄苦甙。

化合物 VIII: 无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 176^\circ$ (c, 0.24, MeOH), IR、UV、¹H NMR 与文献^[7]报道的 ligstroside 一致,故鉴定为 ligstroside。

化合物 IX: 无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 119^\circ$ (c, 0.23, MeOH), IR、UV、¹H NMR 与文献^[8]报道的 oleoside 7, 11-dimethyl ester。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典, 1997, 147
- 2 CA 1970, 73:91256g
- 3 Inoaye H, et al. Tetrahedron, (28):431
- 4 Girolami V, et al. Ent Exp Appl, 1981(129):177
- 5 Shafizadeh F A, et al. Phytochem, 1984(19):1311
- 6 Znouye H, et al. Tetrahedron, 1974(3):209
- 7 Asaka Y, et al. Chemistry Letters, 1972:141
- 8 Gaiboldi P, et al. Phytochem, 1986(25):865
- 9 Tshikamoro H, et al. Chem Pharm Bull, 1985, 33(9):4069
- 10 Kuwajima H, et al. Phytochem, 1993(13):397

(1996-07-15 收稿)

醇。

参考文献

- 1 Mynderse JS, et al. Science, 1977, 196:538
- 2 Blackman AJ, et al. Tetrahedron, 1978:3063

- 3 Paul VJ, et al. Tetrahedron Lett, 1982, 23:5017
- 4 Carter HE. J Biol Chem, 1974, 170:285

(1996-10-30 收稿)