

## · 化学成分 ·

## 长枝沙菜的化学成分研究

廖小建,徐石海\*,杨剑萍,郭书好\*  
(暨南大学 化学系,广东 广州 510632)

**摘要:**目的 对长枝沙菜乙醇提取物的化学成分进行研究。方法 用化学和色谱方法进行分离,用 IR MS NMR 等方法鉴定化合物的结构。结果 分离得到3个化合物,分别为3,6-二甲基-8-(4-亚甲基-3-庚氧基)-1-辛胺(I)、棕榈酸钾(II)、(2*R*, 1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-*N*-(1'-羟甲基-2', 3'-二羟基十七烷基)-2-羟基-12, 13-亚甲基二十四脂肪酰胺(III)。结论 其中化合物I、III为新化合物,分别命名为沙菜胺和沙菜酰胺。

**关键词:**长枝沙菜;红藻;沙菜胺;沙菜酰胺

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)01-0007-03

Chemical constituents of *Hypnea charoides*

LIAO Xiao-jian, XU Shi-hai, YANG Jian-ping, GUO Shu-hao  
(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract Objective** To investigate the chemical constituents of red algae *Hypnea charoides*. **Methods** The constituents were isolated by column chromatography and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Three compounds were isolated and their structures were identified as 3, 6-dimethyl-8-(4-methyleneheptan-3-yloxy) octane-1-amine (I), palmitate-K (II), and (2*R*, 1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-*N*-(1'-hydroxymethyl-2', 3'-dihydroxy-heptadecenyl)-2-hydroxy-12, 13-methylene-tetracosanamide (III). **Conclusion** Compounds I and III are new compounds named as charoidesine and charoidesamide.

**Key words** *Hypnea charoides* Lamx.; red algae; charoidesine; charoidesamide

长枝沙菜属于海藻门红藻纲杉藻目沙菜科沙菜属红藻,生长在低潮线附近岩石上,分布南麂等地。本研究从中国南海采集的长枝沙菜的乙醇提取物中分离得到3个化合物,分别为3,6-二甲基-8-(4-亚甲基-3-庚氧基)-1-辛胺(I)、棕榈酸钾(II)、(2*R*, 1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-*N*-(1'-羟甲基-2', 3'-二羟基十七烷基)-2-羟基-12, 13-亚甲基二十四脂肪酰胺(III)。化合物I和III均为新化合物,分别命名为沙菜胺和沙菜酰胺。结构式见图1。

## 1 仪器与材料

5-X国产显微熔点测定仪, Trace GC-MS气质联用仪(美国 Finnin公司), INOVA 500NB超导核磁共振仪(美国 Varian公司), EQUINOX 55红外吸收光谱仪(德国 Bruker公司), VGZAB- HS质谱仪。

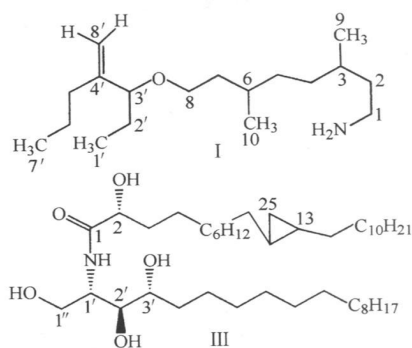


图1 化合物I和III的结构式

Fig. 1 Structures of compounds I and III

分离用硅胶材料(青岛海洋化工厂), Lichroprep RP-18(德国 Merck公司), 葡聚糖凝胶 LH-20(上海亚东核级树脂公司)。长枝沙菜采自中国南海。

\* 收稿日期: 2007-05-21

基金项目: 国家 863 基金资助项目 (2006 AA09Z408); 广东省自然科学基金资助项目 (39120); 广东省科学计划基金资助项目 (2004B30101011)。

\* 通讯作者: 徐石海 E-mail: txush@jnu.edu.cn

西沙群岛,由中国科学院南海海洋研究所蒋福康鉴定为长枝沙菜 *Hypnea charoides* Lamour.

### 2 提取和分离

将 3.8 kg 长枝沙菜粉碎,用 95% 乙醇在室温下浸泡 4 次,每次 15 d 浸泡液减压浓缩,得到深褐色粗提物。粗提物用醋酸乙酯反复萃取,浓缩萃取液,得浸膏。干燥后进行硅胶柱色谱分离,先以醋酸乙酯-石油醚为洗脱剂进行梯度洗脱,再换用甲醇-氯仿梯度洗脱。从 30% 醋酸乙酯-石油醚部分洗脱得混有色素的固体物,先通过反相柱 Lichroprep RP-18 除色素,再进行硅胶柱色谱分离,分离得到化合物 I、II。从 6% 甲醇-氯仿部分洗脱得固体样物质,先通过反相柱 Lichroprep RP-18 除色素,再分别经过葡聚糖凝胶 LH-20 凝胶柱、硅胶柱色谱分离得到化合物 III。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 无色油状物,易溶于氯仿;由 TOF-MS-ES+ 显示碎片离子峰  $m/z$ : 306.277 4 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值为 306.277 3),结合波谱数据确定化合物分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO,不饱和度为 1。EI-MS ( $m/z$ ): 283, 254, 240, 212, 198, 170, 156, 142, 100, 87, 72, 45。NMR 信号  $\delta$ : 148.9 (s), 110.6 (t) 及  $\omega$ <sub>H</sub>

表 1 化合物 I 的 <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR 谱及 H-HCOSY, HMBC 谱的主要相关数据 (500 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)

Table 1 Data of <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, H-HCOSY, and HMBC of compound I (500 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)

C 位	$\delta$ <sub>C</sub>	$\omega$ <sub>H</sub> (J in Hz)	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY	HMBC (H <sup>+</sup> -C)
4'	148.9 (C)			
8'	110.6 (CH <sub>2</sub> )	a 5.06 (s) b 4.91 (s)	H-3', H-5' H-3', H-5'	C-4', C-3', C-5' C-2, C-3, C-12
5'	33.0 (CH <sub>2</sub> )	1.80 (2H, m)	H-8', H-6'	C-8', C-4', C-6'
6'	16.1 (CH <sub>2</sub> )	1.255 (2H, m)	H-5', H-7'	C-5', C-7'
7'	19.7 (CH <sub>3</sub> )	0.788 (3H)	H-6'	C-6'
3'	75.1 (CH)	4.13 (dd, 3.0, 7.05)	H-8', H-8	C-8', C-4'
8	65.7 (CH <sub>2</sub> )	a 4.63 (dd, 3.4, 11.1) b 3.49 (m)	H-3', H-7 H-3', H-7	C-4', C-3' C-4', C-3'
7	37.4 (CH <sub>2</sub> )	1.19 (2H, m)	H-8, H-6	C-8, C-6
6	32.8 (CH)	1.32 (2H, m)	H-5, H-7, H-10	C-5, C-10
5	37.3 (CH <sub>2</sub> )	0.98 (2H, m)	H-4, H-6	C-4, C-6
4	25.6 (CH <sub>2</sub> )	1.43 (2H, m)	H-3, H-5	C-3, C-5
3	28.0 (CH)	1.45 (1H, m)	H-2, H-4	C-2, C-4
2	36.8 (CH <sub>2</sub> )	1.34, 1.09	H-1, H-3, H-9	C-1, C-3, C-9
1	39.4 (CH <sub>2</sub> )	2.10 (2H, m)	H-2, H-N	C-2
2'	24.8 (CH <sub>2</sub> )	1.32 (2H, m)	H-1'	C-1', C-3'
1'	19.7 (CH <sub>3</sub> )	0.78 (3H)	H-2'	C-2'
9	22.6 (CH <sub>3</sub> )	0.79 (3H)	H-3	C-3
10	22.7 (CH <sub>3</sub> )	0.80 (3H)	H-6	C-6

123℃,难溶于氯仿、丙酮,只溶于吡啶、DMSO。IR 谱在 1 540.6 cm<sup>-1</sup>处的高强伸缩振动峰以及 731.2 cm<sup>-1</sup>处的变形振动吸收峰是羧酸负离子的特征吸收峰。根据 TOF-MS-ES 给出的分子离子负峰

5.06(1H), 4.91(1H)表明分子中存在一个双取代的端基双键。 $\omega$ : 75.1(d), 65.7(t), 及  $\omega$ <sub>H</sub>: 4.13, 3.65, 3.49 信号表明分子中有 -CH-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 结构片断的存在,且在 EI-MS 谱中亦有烷基醚碎片峰  $m/z$  87 的存在。此外 DEPT 谱显示还有 4 个甲基, 2 个次甲基, 9 个亚甲基。根据 <sup>13</sup>C-NMR 谱, <sup>1</sup>H-NMR 谱、HSQC 谱对化合物 I 的 C-H 信号分别进行相对应的归属(表 1)。根据 H-HCOSY 和 HMBC 谱中的相关关系把相关联的结构片断连接起来,确定化合物为 3,6-二甲基-8-(4-亚甲基-3-庚氧基)-1-辛胺(图 2)。EI-MS 谱中,碎片离子峰  $m/z$  254 [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 156 [M-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup>, 87 [(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sup>+</sup> 基峰],这些脂肪醚的特征裂解峰也进一步辅证了醚键是连在 C-8~C-3。碎片峰  $m/z$  100 [M-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> 和碎片峰  $m/z$  87 进一步说明了 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 连在 C-6 上。而碎片峰  $m/z$  72, 43 则是碎片离子在此碎片离子支链 C-2~C-3 处断裂的烷基伯胺系列碎片峰,这也表明了 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 连在 C-3 上以及 -NH<sub>2</sub> 连在 C-1 上。由此推断化合物 I 为 3,6-二甲基-8-(4-亚甲基-3-庚氧基)-1-辛胺。通过 CA 计算机检索,化合物 I 未见文献报道,为新化合物,命名为沙菜胺。

化合物 II: 白色粉末状固体,熔点 mp 120~

255.232 6 [M-R]<sup>-</sup> 和给出的分子式 C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>,结合碎片峰 329.3 [M+Cl]<sup>+</sup>,推测该化合物可能为棕榈酮钾盐。与棕榈酮钾对照品对照 R<sub>f</sub> 值和显色行为一致,混合后熔点不下降,鉴定化合物 II 为棕榈

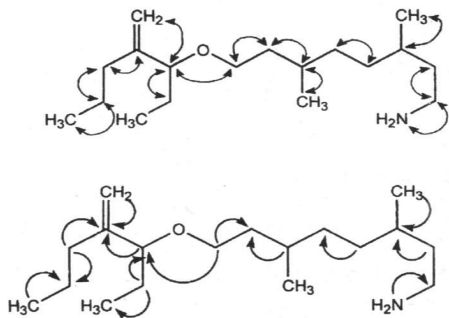


图 2 化合物 I 的 H-HCOSY 和 HMBC(H→C) 的主要相关关系

Fig. 2 Relationship of H-HCOSY, and HMBC of compound I

酸钾

化合物 III: 白色粉末状固体, mp 147 °C。FAB-MS 给出准分子离子峰  $m/z$ : 696 [M+ 1]<sup>+</sup>, 即该化合物相对分子质量为 695, 结合 <sup>1</sup>H-NMR <sup>13</sup>C-NMR 和 EI-MS 的数据分析, 确定化合物 III 的分子式为 C<sub>43</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>5</sub>, 不饱和度为 2。根据 IR 谱显示的吸收峰 3 337, 1 070, 1 621, 1 544, 1 467 和 NMR 共振信号:  $\delta_{\text{H}}$  8. 51 (1H, d,  $J$ = 9. 3 Hz), 4. 54 (1H, d,  $J$ = 10. 8 Hz), 4. 26 (1H, dd,  $J$ = 5. 8, 11. 4 Hz), 4. 16 (1H, br);  $\delta_{\text{C}}$  175. 3 (s), 72. 5 (d), 76. 8 (d), 73. 0 (d), 62. 1 (t), 53. 0 (d), 推断该化合物为含有 4 个羟基

表 2 化合物 III 的 <sup>13</sup>C-NMR <sup>1</sup>H-NMR 谱及 H-HCOSY 和 HMBC 的主要相关信息 (500 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)

Table 2 Data of <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, H-HCOSY, and HMBC of compound III (500 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)

C 位	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$ ( $J$ / Hz)	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY	HMBC (H→C)
1	175. 3			
1'	53. 0 (CH)	5. 12 (ddd, 4. 4, 9. 2, 13. 4)	H-1'', H-2'	C-1'', C-2'
1''	62. 1 (CH <sub>2</sub> )	a 4. 63 (dd, 3. 8, 10. 8) b 4. 43 (dd, 6. 0, 10. 6)	H-1' H-1'', H-N, H-2'	C-1', C-2' C-1', C-2'
2'	76. 8 (CH)	4. 36 (dd, 5. 6, 11. 2)	H-1', H-3'	C-1', C-1''
3'	73. 0 (CH)	4. 29 (br)	H-2', H-4'	C-3'
4'	34. 2 (CH <sub>2</sub> )	2. 26 (m), 1. 94 (m)	H-3', H-5'	C-2', H-4'
5'	25. 9 (CH <sub>2</sub> )	1. 96 (m), 1. 68 (m)		C-3', C-5'
2	72. 5 (CH)	4. 51 (br)	H-3	
3	35. 8 (CH <sub>2</sub> )	2. 06 (m), 1. 98 (m)	H-2, H-4	C-1, C-3
4	26. 7 (CH <sub>2</sub> )	1. 76 (m), 1. 73 (m)		C-1, C-2
12	16. 3 (CH)	0. 74 (br)	H-11, H-25	C-13, C-25
13	16. 3 (CH)	0. 74 (br)	H-25	C-12, C-25
25	11. 4 (CH <sub>2</sub> )	a 0. 68 (ddd, 3. 9, 7. 6, 12. 1) b 0. 20 (dd, 4. 8, 9. 0)	H-12, H-13 H-12, H-13	C-12, C-13 C-12, C-13
24	14. 4 (CH <sub>3</sub> )	0. 87 (6H, t, 5. 0)		

参考文献

[1] Masanori I, Ryuichi I, Yasuhiro K. Isolation and structure of three new ceramides from the starfish *Acanthaster planci*

的酰胺 根据 <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  16. 3 (2C, d), 11. 4 (t) 和 <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  0. 74 (2H, br), 0. 68 (1H, ddd,  $J$ = 3. 9, 7. 6, 12. 1 Hz), - 0. 20 (1H, dd,  $J$ = 4. 8, 9. 0 Hz) 信号, 表明酰胺的支链上有三元环的存在<sup>[1]</sup>。另外 NMR 谱显示 2 个甲基  $\delta$ : 14. 4 (2C, q),  $\delta_{\text{H}}$  0. 87 (6H, t,  $J$ = 5. 0 Hz), 说明酰胺部分存在两条没有分支的长碳链。对照化合物 III 与报道过的 (2*R*, 1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-*N*-[1'-( $\beta$ -*D*-葡萄糖甲苷)-2', 3'-二羟基十七烷基]-2-羟基-12, 13-亚甲基二十四脂肪酰胺的波谱数据<sup>[2]</sup>, 化合物 III 除缺少糖基部分数据以外, 其他数据基本一致。EI-MS 碎片离子峰  $m/z$ : 696 [M+ 1]<sup>+</sup>, 678, 463, 420, 225, 说明化合物 III 的两条链长及三元环的位置亦与对照化合物一样。可能由于物种在其代谢过程中会产生相关联的代谢产物, 由此推断化合物 III 结构为 (2*R*, 1'*S*, 2'*S*, 3'*R*)-*N*-[1'-羟甲基-2', 3'-二羟基十七烷基]-2-羟基-12, 13-亚甲基二十四脂肪酰胺。通过 CA 计算机检索, 化合物 III 未见文献报道, 为新化合物, 命名为沙菜酰胺。其含有一个三元环的结构是这个化合物的新颖之处。根据 <sup>13</sup>C-NMR 谱, <sup>1</sup>H-NMR 谱, HSQC 谱对化合物 III 的 C-H 信号分别进行相对应的归属 (表 2)。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 338, 3 223, 2 919, 2 850, 1 622, 1 542, 1 466, 1 071, 722。EI-MS ( $m/z$ ): 678, 660, 463, 420, 408, 394, 384, 339, 280, 225。FAB-MS ( $m/z$ ): 696 [M+ 1]<sup>+</sup>。

[J]. *Eur J Org Chem*, 1998(1): 129-131.

[2] 徐石海, 杨剑萍. 海藻 *Hypnea charoides* 中新鞘脂糖苷的提取与分离 [J]. *中药材*, 2006, 29(7): 673-675.