

褐藻羊栖菜化学成分的研究

王 威¹, 李红岩¹, 王艳艳¹, 夏 雪¹, 岡田嘉仁², 奥山徹²

(1. 吉林省中医药科学院, 吉林 长春 130021; 2. 明治药科大学, 日本 东京 204-8588)

摘要:目的 研究褐藻羊栖菜 *Sargassum fusiforme* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备液相色谱进行分离, 根据理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从羊栖菜乙醇提取物正己烷部位中分离得到 6 个甾醇类化合物和 2 个糖脂类化合物, 分别鉴定为岩藻甾醇(I)、24R, 28R-和 24S, 28S-环氧-24-乙基胆甾醇(II)、24-氢过氧基-24-乙烯基胆甾醇(III)、29-氢过氧基豆甾-5, 24(28)-二烯-3 β -醇(IV)、(24S)-5, 28-豆甾二烯-3 β , 24-二醇(V)、(24R)-5, 28-豆甾二烯-3 β , 24-二醇(VI)、1-O-十四碳酰基-3-O-(6'-硫代- α -D-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油(VII)、1-O-十六碳酰基-3-O-(6'-硫代- α -D-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油(VIII)。结论 化合物 IV、VI 和 VIII 为首次从马尾藻属海藻中分离得到, 化合物 II 和 III 为首次从羊栖菜中分离得到; 首次利用正相制备液相色谱技术从羊栖菜中分离得到马尾藻甾醇的 24S(V) 和 24R(VI) 异构体。

关键词: 羊栖菜; 甾醇类化合物; 糖脂类化合物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0657-05

Chemical constituents from brown alga *Sargassum fusiforme*WANG Wei¹, LI Hong-yan¹, WANG Yan-yan¹, XIA Xue¹, OKADA Yoshihito², OKUYAMA Toru²

(1. Jilin Academy of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica Science, Changchun 130021, China;

2. Meiji Pharmaceutical University, Tokyo 204-8588, Japan)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of brown alga *Sargassum fusiforme*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel chromatography, ODS chromatography, and preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic methods, including HR EI-MS, 1D and 2D NMR spectral techniques. **Results** Six sterols and two glycolipids were isolated from the *n*-hexane soluble part of ethanol extract of *S. fusiforme* and their structures were identified as fucosterol (I), 24R, 28R- and 24S, 28S-epoxy-24-ethylcholesterol (II), 24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol (III), 29-hydroperoxystigmasta-5, 24(28)-dien-3 β -ol (IV), (24S)-5, 28-stigmastadien-3 β , 24-diol (V), (24R)-5, 28-stigmastadien-3 β , 24-diol (VI), 1-O-myristoyl-3-O-(6'-sulfo- α -D-quinovopyranosyl) glycerol (VII), and 1-O-palmitoyl-3-O-(6'-sulfo- α -D-quinovopyranosyl) glycerol (VIII). **Conclusion** This is the first report for the isolation of IV, VI, and VIII from alga of *Sargassum* (Turn.) Ag., and compounds II and III from this alga. The isomers of saringosterols 24S (V) and 24R (VI) from this alga are obtained by preparative normal-phase HPLC for the first time.

Key words: *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch.; sterols; glycolipids

羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch. 为马尾藻科(Sargassaceae)马尾藻属植物, 习称“小叶海藻”, 又名海菜、海大麦等, 其干燥藻体入药, 称为海藻。味苦、咸, 性寒, 具有软坚散结, 消痰, 利水之功能。对其化学成分的研究主要集中在褐藻糖胶的分级纯化和结构分析上^[1], 而小分子化学成分的研究仅见从羊栖菜中分离鉴定岩藻甾醇、马尾藻甾醇、

2,4-dihydroxy-2,6-trimethyl- $\Delta^{1,4}$ -cyclohexanecarboxylic- γ -lactone 和雪松醇^[2,3]。笔者对大连产海藻化学成分和生理活性研究中, 对采自大连的羊栖菜化学成分进行了系统的研究, 从羊栖菜乙醇提取物正己烷部位中分离得到 6 个甾醇类化合物和 2 个糖脂类化合物, 分别鉴定为岩藻甾醇(I)、24R, 28R-和 24S, 28S-环氧-24-乙基胆甾醇(II)、24-氢过氧基-

收稿日期: 2007-10-30

基金项目: 吉林省中医药管理局科技项目(2004-056)

作者简介: 王 威(1972-), 男, 吉林省中药新药研究开发中心副主任, 药理学博士, 副主任药师, 硕士生导师, 主要从事天然药物化学和新药研究。 Tel: (0431)86816224 E-mail: w.w.wangwei@263.net

24-乙烯基胆甾醇(Ⅲ)、29-氢过氧基豆甾-5,24(28)-二烯-3 β -醇(Ⅳ)、(24*S*)-5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇(V)、(24*R*)-5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇(VI)、1-*O*-十四碳酰基-3-*O*-(6'-硫代- α -*D*-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油(VII)、1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-(6'-硫代- α -*D*-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油(VIII)。其中化合物Ⅳ、Ⅶ和Ⅷ为首次从马尾藻属海藻中分离得到,化合物Ⅰ和Ⅱ为首次从羊栖菜中分离得到;首次利用正相制备液相色谱技术从羊栖菜中分离得到马尾藻甾醇的24*S*(V)和24*R*(VI)异构体。

1 仪器与材料

Yanako 显微熔点测定仪(温度计未校正);JEOL AL-400 和 LA-500 型核磁共振谱仪;JEOL JMS-700 型质谱仪;HORIBA SEPA-300 型旋光仪。制备液相色谱输液泵 NPL-500,日本精密科学株式会社;示差折光检测器 RI-102,日本昭和电工株式会社。色谱柱: COSMOSIL Silica 5SL-Ⅰ Waters (250 mm $\times$ 20 mm), No. K37602; COSMOSIL Silica 5SL-Ⅰ Waters (250 mm $\times$ 10 mm), No. A37379; Senshu Pak PEGASIL ODS (250 mm $\times$ 20 mm) No. 0102071H, CDCl_3 , CD_3OD , TMS, 日本和光纯药工业株式会社。柱色谱用硅胶[silica gel 60 N(spherical, neutral), 100~210 μm], 日本关东化学株式会社;柱色谱用十八烷基键合硅胶[ODS(PEGASIL PREP ODS-5015-12A)], 柱色谱用大孔吸附树脂 Diaion HP-20, 日本三菱工业株式会社;薄层色谱用硅胶板(Silica gel 60 F_{254}), ODS板(RP-18 F_{254}), 德国 Merck 公司;显色剂, 10%~25% 硫酸-甲醇溶液。

羊栖菜 2003 年 4 月采集于大连沿海, 经大连大学姚子昂博士鉴定为褐藻门马尾藻科植物羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch.。标本存放于大连大学生物工程学院, 样品编号 20030402。

2 提取与分离

取羊栖菜 20.1 kg, 加 5 倍量乙醇回流提取 2 次, 每次 4 h, 滤过, 滤液减压回收乙醇得总提取物 3.7 kg。取总提取物 2.8 kg, 加水 4 000 mL 使溶解, 依次用正己烷、醋酸乙酯振摇提取 4 次, 每次 4 000 mL, 提取液减压回收, 得正己烷部位 264.3 g, 醋酸乙酯部位 18.4 g, 水层经大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱色谱, 以水和甲醇洗脱, 甲醇洗脱液减压回收, 得水部位 5.4 g。

取正己烷部位 100 g, 经硅胶柱色谱, 以正己烷-醋酸乙酯(9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1, 1:1)、醋酸乙酯、

醋酸乙酯-甲醇(4:1, 1:1, 1:1)、甲醇梯度洗脱, 得组分 Fr. 1~23。Fr. 7 经制备高效液相色谱(色谱柱: COSMOSIL 5SL-Ⅰ Waters, 250 mm $\times$ 20 mm; 流动相: 正己烷-醋酸乙酯 3:1; 体积流量: 2.0 mL/min; 检测器: 示差折光检测器 RI) 得化合物 I (359 mg)、Ⅰ (26.2 mg)、Ⅱ (106 mg)、Ⅳ (55.0 mg)。Fr. 13 经制备高效液相色谱(色谱柱: COSMOSIL 5SL Waters, 250 mm $\times$ 10 mm; 流动相: 正己烷-醋酸乙酯 6:1; 体积流量: 2.0 mL/min; 检测器: 示差折光检测器 RI) 得化合物 V (11.2 mg)、VI (7.4 mg)。Fr. 22 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 8:2 洗脱得 Fr. 22-1~22-13; Fr. 22-2 经制备高效液相色谱(色谱柱: PEGASIL ODS, 250 mm $\times$ 20 mm; 流动相: 甲醇-水 75:25; 体积流量: 2.0 mL/min; 检测器: 示差折光检测器 RI) 得化合物 VII (4.2 mg); Fr. 22-3 经制备高效液相色谱(色谱柱: PEGASIL ODS, 250 mm $\times$ 20 mm; 流动相: 甲醇-水 75:25; 体积流量: 2.0 mL/min; 检测器: 示差折光检测器 RI) 得化合物 VIII (28.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 121~123 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -36.8^{\circ}$ (c 0.1, CHCl_3)。Liebermann-Burchard 反应阳性, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱表现出甾醇类化合物的特征。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) 和 DEPT 谱显示 29 个碳信号, 其中 4 个季碳信号 [δ 146.78 (C-24), 140.57 (C-5), 42.43 (C-13), 36.60 (C-10)], 9 个次甲基碳信号 [δ 121.55 (C-6), 115.43 (C-28), 71.79 (C-3), 56.79 (C-14), 55.83 (C-17), 50.19 (C-9), 36.51 (C-20), 34.87 (C-25), 32.02 (C-8)], 10 个亚甲基碳信号 [δ 42.37 (C-4), 39.85 (C-12), 37.35 (C-1), 35.32 (C-22), 32.02 (C-2), 31.76 (C-7), 28.35 (C-16), 25.83 (C-23), 24.45 (C-15), 21.22 (C-11)], 6 个甲基碳信号 [δ 22.36 (C-27), 22.26 (C-26), 19.53 (C-19), 18.90 (C-21), 13.32 (C-29), 12.00 (C-18)]。HR EI-MS 显示 m/z 412.3704 确定分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ (计算值 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 相对分子质量 412.3705)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 谱显示 2 个甲基质子的单峰信号 [δ 1.01 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18)], 烯氢质子的宽双峰信号 δ 5.35 (1H, br d, $J=5.1$ Hz, H-6) 和次甲基质子的多重峰信号 δ 3.52 (1H, m, H-3) 为 Δ^5 -3 β -羟基甾体母核的典型特征^[4]。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 δ 5.18 (1H, q, $J=6.8$ Hz, H-28), 1.57 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-29), 2.20 (1H, m, H-25), 0.99 (3H, d, $J=6.4$

Hz, H-21) 质子信号推测侧链具有 *E* 构型 24(28) 位双键, 而 *Z* 构型 H-25 和 H-21 位质子信号分别出现在 δ 2.8 和 0.95^[5]。综合解析以上数据并和文献报道^[6,7]对照, 确定其结构为岩藻甾醇。

化合物 I: 白色粉末, mp 130~132 °C, $[\alpha]_D^{20} -26.4^\circ$ (c 0.1, CHCl₃)。Liebermann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱表现出甾醇类化合物的特征。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 和 DEPT 谱显示 29 个碳信号, 其中 4 个季碳信号 [δ 140.68 (C-5), 66.33/66.23 (C-24), 42.40 (C-13), 36.55 (C-10)], 9 个次甲基碳信号 [δ 121.61 (C-6), 71.80 (C-3), 56.75/56.53 (C-28), 56.95/56.80 (C-14), 55.90/55.62 (C-17), 50.14 (C-9), 36.42/36.28 (C-20), 32.54/32.13 (C-25), 31.96 (C-8)], 10 个亚甲基碳信号 [δ 42.34 (C-4), 39.81 (C-12), 37.30 (C-1), 31.72 (C-2), 31.96 (C-7), 31.64/31.33 (C-22), 28.32 (C-16), 25.53/25.28 (C-23), 24.35 (C-15), 21.14 (C-11)], 6 个甲基碳信号 [δ 19.46 (C-19), 18.76/18.69 (C-21), 18.51/18.26 (C-27), 18.08/17.86 (C-26), 14.35 (C-29), 11.92 (C-18)], HR EI-MS 显示 m/z 428.365 4 确定分子式为 C₂₉H₄₈O₂ (计算值 C₂₉H₄₈O₂ 相对分子质量 428.365 4)。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 428 [M]⁺ 和特征碎片峰 m/z 410 [M-H₂O]⁺, 314 [M-C₇H₁₃O-H]⁺ (C-22-C-23 键断裂), 271 [M-C₁₀H₁₉O-2H]⁺ (侧链断裂)。化合物 I 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱与化合物 I 比较, 推测具有相同的甾体母核, 而侧链不同。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) 谱显示 δ 2.901/2.897 (1H, q, $J=5.6$ Hz, H-28) 和 1.269/1.265 (3H, d, $J=5.6$ Hz, H-29) 质子信号, 结合 ¹³C-NMR 谱 δ 66.33/66.23 和 56.95/56.80 碳信号推测侧链具有 24, 28-环氧结构的异构体。C-29 碳信号出现在 δ 14.35 推测不对称碳的构型为 24*R*, 28*R*-和 24*S*, 28*S*-, 而 24*R*, 28*S*-和 24*S*, 28*R*-构型该碳信号出现在 δ 13.4; H-29, H-28, H-27, H-26 和 H-21 位质子信号分别出现在 δ 1.27, 2.90, 0.92, 0.90 和 0.94, 而 24*R*, 28*S*-和 24*S*, 28*R*-构型相应质子信号分别出现在 δ 1.29, 2.95, 1.05, 0.96 和 0.91^[8]。综合解析以上数据并和文献报道^[9]对照, 确定其结构为 24*R*, 28*R*-和 24*S*, 28*S*-环氧-24-乙基胆甾醇, 是一对难以拆分的异构体, 只有衍生为苯甲酸酯后方有可能经 HPLC 拆分。

化合物 II: 白色粉末, mp 146~148 °C, $[\alpha]_D^{20} -16.9^\circ$ (c 0.3, CHCl₃)。Liebermann-Burchard

反应阳性, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱表现出甾醇类化合物的特征。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 和 DEPT 谱显示 29 个碳信号, 其中 4 个季碳信号 [δ 140.53 (C-5), 89.02/88.96 (C-24), 42.40 (C-13), 36.57 (C-10)], 9 个次甲基碳信号 [δ 137.10/136.98 (C-28), 121.55 (C-6), 71.82 (C-3), 56.79 (C-14), 56.00/55.80 (C-17), 50.18 (C-9), 36.31/36.05 (C-20), 32.06/31.99 (C-25), 31.99 (C-8)], 11 个亚甲基碳信号 [δ 116.13/116.07 (C-29), 42.26 (C-4), 39.84 (C-12), 37.34 (C-1), 31.99 (C-2), 31.65 (C-7), 28.74/28.60 (C-22), 28.51 (C-23), 28.36 (C-16), 24.40 (C-15), 21.20 (C-11)], 5 个甲基碳信号 [δ 19.51 (C-19), 19.00 (C-21), 17.82 (C-27), 16.84/16.78 (C-26), 12.00 (C-18)]。HR EI-MS 显示 m/z 444.360 9 确定分子式为 C₂₉H₄₈O₃ (计算值 C₂₉H₄₈O₃ 相对分子质量 444.360 3)。化合物 II 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱与化合物 I 比较, 推测具有相同的甾体母核, 而侧链不同。EI-MS 谱显示特征碎片峰 m/z 426 [M-H₂O]⁺, 410 [M-H₂O₂]⁺, 367 [M-C₃H₉O₂]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) 谱显示 ABX 系统 δ 5.74/5.75 (1H, dd, $J=17.6, 11.6$ Hz, H-28), 5.27 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-29) 和 5.15 (1H, dd, $J=17.6, 1.6$ Hz, H-29) 推测侧链具有 24-氢过氧基-24-乙烯基。综合解析以上数据并和文献报道^[7]对照, 确定其结构为 24-氢过氧基-24-乙烯基胆甾醇。

化合物 N: 白色粉末, mp 134~136 °C, $[\alpha]_D^{20} -39.6^\circ$ (c 0.1, CHCl₃)。Liebermann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱表现出甾醇类化合物的特征。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 和 DEPT 谱显示 29 个碳信号, 其中 4 个季碳信号 [δ 154.92 (C-24), 140.55 (C-5), 42.45 (C-13), 36.60 (C-10)], 9 个次甲基碳信号 [δ 121.55 (C-6), 114.87 (C-28), 71.84 (C-3), 56.79 (C-14), 55.68 (C-17), 50.17 (C-9), 36.46 (C-20), 34.79 (C-25), 32.00 (C-2)], 11 个亚甲基碳信号 [δ 73.48 (C-29), 42.33 (C-4), 39.83 (C-12), 37.34 (C-1), 36.32 (C-22), 32.00 (C-8), 31.73 (C-7), 28.37 (C-16), 26.69 (C-23), 24.43 (C-15), 21.21 (C-11)], 5 个甲基碳信号 [δ 22.21 (C-27), 22.08 (C-26), 19.53 (C-19), 18.87 (C-21), 12.00 (C-18)]。HR EI-MS 显示 m/z 444.359 5 确定分子式为 C₂₉H₄₈O₃ (计算值 C₂₉H₄₈O₃ 相对分子质量 444.360 3)。化合物 N 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱与化合物 I 比较, 推测具有相同的甾体

母核,而侧链不同。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)谱显示 δ 5.30(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-28)和 4.55(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-29)质子信号,结合 HR EI-MS 推测侧链具有 29-氢过氧基。综合解析以上数据并和文献报道^[7]对照,确定其结构为 29-氢过氧基豆甾-5, 24(28)-二烯-3 β -醇。

化合物 V: 白色粉末, mp 168~169 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}-78.0^{\circ}$ (c 0.05, CHCl_3)。Liebermann-Burchard 反应阳性, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱表现出甾醇类化合物的特征。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz)和 DEPT 谱显示 29 个碳信号,其中 4 个季碳信号 [δ 140.68 (C-5), 77.70 (C-24), 42.34 (C-13), 36.55 (C-10)], 9 个次甲基碳信号 [δ 142.47 (C-28), 121.62 (C-6), 71.81 (C-3), 56.79 (C-14), 55.86 (C-17), 50.16 (C-9), 36.18 (C-25), 35.97 (C-20), 31.96 (C-8)], 11 个亚甲基碳信号 [δ 112.79 (C-29), 42.38 (C-4), 39.80 (C-12), 37.31 (C-1), 34.63 (C-23), 31.96 (C-2), 31.73 (C-7), 29.16 (C-22), 28.26 (C-16), 24.34 (C-15), 21.14 (C-11)], 5 个甲基碳信号 [δ 19.45 (C-19), 18.85 (C-21), 17.60 (C-27), 16.53 (C-26), 11.93 (C-18)]。HR EI-MS 显示 m/z 428.364 9 确定分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (计算值 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 相对分子质量 428.365 4)。化合物 V 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与化合物 I 比较,推测具有相同的甾体母核,而侧链不同。EI-MS 谱显示特征碎片峰 m/z 410 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}$] $^+$, 385 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$] $^+$ (C-24-C-25 键断裂), 367 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}_2\text{O}$] $^+$, 328 [$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}-\text{H}$] $^+$ (C-23-C-24 键断裂), 314 [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}-\text{H}$] $^+$ (C-22-C-23 键断裂), 271 [$\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}-2\text{H}$] $^+$ (侧链断裂); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)谱显示 ABX 系统 δ 5.793 (1H, dd, $J=17.6, 10.8$ Hz, H-28), 5.180 (1H, dd, $J=17.6, 1.6$ Hz, H-29), 5.127 (1H, dd, $J=10.8, 1.6$ Hz, H-29) 和 3 个甲基质子的双峰信号 δ 0.919 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 0.899 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27), 0.872 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-26) 推测侧链具有 24-羟基-24-乙烯基。综合解析以上数据,确定其结构为 (24S)5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇。

化合物 VI: 白色粉末, mp 167~168 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}-54.4^{\circ}$ (c 0.05, CHCl_3)。HR EI-MS 显示 m/z 428.365 7 确定分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (计算值 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 相对分子质量 428.365 4)。化合物 VI 的 EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与化合物 V 比较,推测具有相同的甾体母核,而侧链不对称碳的构型不同的异构体。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)谱显示 ABX 系统

δ 5.807 (1H, dd, $J=17.6, 10.8$ Hz, H-28), 5.186 (1H, dd, $J=17.6, 1.6$ Hz, H-29), 5.133 (1H, dd, $J=10.8, 1.6$ Hz, H-29) 和 3 个甲基质子的双峰信号 δ 0.924 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-21), 0.892 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27), 0.871 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-26)。通过比较 (24S)5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇和 (24R)5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇 $^1\text{H-NMR}$ 谱质子信号,综合解析以上数据并和文献报道^[9,10]对照,确定化合物 V 和 VI 结构分别为 (24S)5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇和 (24R)5,28-豆甾二烯-3 β ,24-二醇。首次利用正相制备液相色谱技术从羊栖菜中分离得到马尾藻甾醇的 24S 和 24R 异构体。

化合物 VII: 无色胶状物, FAB-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱表现出糖脂类化合物的特征。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz)谱显示 ABMXY 系统 δ 4.20 (1H, dd, $J=14.0, 6.4$ Hz, H-1), 4.09 (2H, m, overlap, H-1, 2), 4.05 (1H, dd, $J=10.8, 3.6$ Hz, H-3), 3.40 (1H, m, overlap, H-3), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz)谱 δ 70.53 (t, C-3), 69.75 (d, C-2), 66.45 (t, C-1) 碳信号推测具有 1,3-二取代甘油基^[11,12]。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示糖的端基氢和碳信号分别出现在 δ 4.70 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1') 和 100.07 (d, C-1'), $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示 δ 75.08 (d, C-3'), 74.90 (d, C-4'), 69.75 (d, C-5'), 54.27 (t, C-6') 碳信号结合 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 $J_{1',2'}=3.6$ Hz 和 $J_{3',4'}=9.6$ Hz 推测具有 6'-硫代- α -D-脱氧吡喃葡萄糖基^[12]。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 δ 2.36 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-2''), 1.61 (2H, m, H-3''), 1.28 (20H, br. s, H-4''~13''), 0.89 (3H, $J=6.8$ Hz, H-14'') 质子信号,结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱 δ 175.23 (s, C-1'') 碳信号推测具有饱和烷酰基。positive FAB-MS 显示准分子离子峰 m/z 551 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, negative FAB-MS 显示 m/z 527 [$\text{M}-\text{Na}$] $^-$, negative HR FAB-MS 显示 m/z 527.251 8 确定分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{O}_{11}\text{SNa}$ (计算值 $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{O}_{11}\text{S}$ 相对分子质量 527.252 6)。综合解析以上数据并和文献数据^[13]对照,确定其结构为 1-O-十四碳酰基-3-O-(6'-硫代- α -D-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油。

化合物 VIII: 无色胶状物, FAB-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与化合物 VII 比较,推测具有不同饱和烷酰基的糖脂类化合物。positive FAB-MS 显示准分子离子峰 m/z 579 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, negative FAB-MS 显示 m/z 555 [$\text{M}-\text{Na}$] $^-$, negative HR FAB-MS 显示 m/z 555.284 6 确定分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{O}_{11}\text{SNa}$ (计算值 $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{O}_{11}\text{S}$ 相对分子质量 555.283 9)。综合解析以上

数据并和文献报道^[12]对照,确定其结构为1-O-十六碳酰基-3-O-(6'-硫代- α -D-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油。

参考文献:

- [1] 马世昱,刘 峥,王 勤,等. 羊栖菜中褐藻糖胶的组分分离及分析[J]. 工业微生物, 2002, 32(4): 20-23.
- [2] 徐石海,岑颖洲,蔡利铃,等. 羊栖菜 *Sargassum fusiforme* 化学成分的研究[J]. 中药材, 2001, 24(7): 491-492.
- [3] 钱 浩,胡巧玲. 羊栖菜的化学成分研究[J]. 中国海洋药物, 1998, 17(3): 33-34.
- [4] Goswami P, Kotoky J, Chen Z N, et al. A sterol glycoside from leaves of *Clerodendron colebrookianum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 279-281.
- [5] Sheu J H, Wang G H, Sung P J, et al. New cytotoxic oxygenated fucosterols from brown alga *Turbinaria conoides* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 224-227.
- [6] Sheu J H, Sung P J. Isolation of 24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol and fucosterol from the brown alga *Turbinaria conoides* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1991, 38: 501-503.
- [7] Sheu J H, Wang G H, Sung P J, et al. Cytotoxic sterols from the formosan brown alga *Turbinaria ornate* [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 571-572.
- [8] Chen S M L, Nakanishi K, Awata N, et al. Stereospecificity in the conversion of fucosterol 24, 28-epoxide to desmosterol in the silkworm, *Bombyx Mori* [J]. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 5297-5299.
- [9] 汤海峰,易杨华,姚新生,等. 叶托马尾藻中的生物活性甾醇成分[J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(4): 262-265.
- [10] Catalan C A N, Kokke W C M C, Doque C, et al. Synthesis of (24R)-and (24S)-5, 28-stigmastadien-3 β -ol and determination of the stereochemistry of their 24-hydroxy analogue, the saringosterols [J]. *J Org Chem*, 1983, 48: 5207-5214.
- [11] Morimoto T, Murakami N, Nagatsu A, et al. Studies on glycolipids. VI. Isolation of two new sulfoquinovosyl diacylglycerols from the green alga *Chlorella vulgaris* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41: 1545-1548.
- [12] Sakamoto B, Hokama Y, Horgen F D, et al. Isolation of a sulfoquinovosyl monoacylglycerol from *Bryopsis* sp. (Chlorophyta); identification of a factor causing a possible species-specific ecdysis response in *Gambierdiscus toxicus* (Dinophyceae) [J]. *J Phycol*, 2000, 36: 924-931.
- [13] Hanashima S, Mizushina Y, Yamazaki T, et al. Synthesis of sulfoquinovosylacylglycerols, inhibitors of eukaryotic DNA polymerase α and β [J]. *Bioorg Med Chem*, 2001, 9: 367-376.

野拔子化学成分研究

来国防^{1,2},朱向东¹,罗士德¹,王易芬^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204;

2. 云南省食品药品检验所,云南 昆明 650011)

摘要:目的 研究野拔子的化学成分。方法 用硅胶、凝胶柱色谱等方法分离化合物,用波谱方法鉴定其结构。结果 从野拔子脂溶性部位中分离鉴定了12个化合物,利用核磁和质谱等光谱数据分析确定其分别为:4',5-二羟基-7-甲氧基黄酮(I)、5-羟基-4',6,7-三甲氧基黄酮(II)、5,6-二羟基-3',4',7,8-四甲氧基黄酮(III)、芹菜素(IV)、山奈酚(V)、槲皮素(VI)、1H-吲哚-3-羧酸(VII)、熊果酸(VIII)、齐墩果酸(IX)、麦角甾-7-烯-3 β -醇(X)、 β -谷甾醇(XI)和 β -胡萝卜苷(XII)。结论 化合物I~X为首次从该属植物中分离得到。

关键词:野拔子;香薷属;唇形科;黄酮;三萜

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)05-0661-04

Chemical constituents from *Elsholtzia rugulosa*

LAI Guo-fang^{1,2}, ZHU Xiang-dong¹, LUO Shi-de¹, WANG Yi-fen¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Yunnan Institute for Food and Drug Control, Kunming 650011, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Elsholtzia rugulosa*. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and MCI-gel CHP-20P. The structures were identified by means of NMR and MS analyses. **Results** Twelve compounds were isolated and their structures were identified as 4', 5-dihydroxy-7-methoxyflavone (I), 5-hydroxy-4', 6, 7-trimethoxyflavone (II), 5, 6-dihydroxy-3', 4', 7, 8-tetramethoxyflavone (III), apigenin (IV), kaempferol (V), quercetin (VI), 1H-indole-3-carboxylic acid (VII), ursolic acid (VIII), oleanolic acid (IX), ergosterol (X), β -sitosterol (XI) and β -carotene (XII). **Conclusion** Compounds I~X were first isolated from this genus.

收稿日期:2007-07-14

基金项目:云南省自然科学基金项目(2006C0045Q);植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室基金项目(P2004-14)

作者简介:来国防(1972-),男,河南商丘人,博士,主管药师,主要从事中药成分分离提取及药品质量控制的研究工作。

* 通讯作者 王易芬 Tel/Fax:(0871)5223097/5223038 E-mail:wangyifen@mail.kib.ac.cn

褐藻羊栖菜化学成分的研究

作者：[王威](#), [李红岩](#), [王艳艳](#), [夏雪](#), [同田嘉仁](#), [奥山徹](#), [WANG Wei](#), [LI Hong-yan](#),
[WANG Yan-yan](#), [XIA Xue](#), [OKADA Yoshihto](#), [OKUYAMA Toru](#)

作者单位：[王威, 李红岩, 王艳艳, 夏雪, WANG Wei, LI Hong-yan, WANG Yan-yan, XIA Xue](#)(吉林省中医药科学院, 吉林, 长春130021), [同田嘉仁, 奥山徹, OKADA Yoshihto, OKUYAMA Toru](#)(明治药科大学, 日本, 东京, 204-8588)

刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2008, 39(5)

被引用次数: 3次

参考文献(13条)

1. 马世昱;刘峥;王勤 [羊栖菜中褐藻糖胶的组分分离及分析](#)[期刊论文]-[工业微生物](#) 2002(04)

2. 徐石海;岑颖洲;蔡利铃 [羊栖菜Sargassum fusiforme 化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2001(07)

3. 钱浩;胡巧玲 [羊栖菜的化学成分研究](#) 1998(03)

4. Goswami P;Kotoky J;Chen Z N [A sterol glycoside from leaves of Clerodendron colebrookianum](#)[外文期刊] 1996(1)

5. Sheu J H;Wang G H;Sung P J [New cytotoxic oxygenated fucosterols from brown alga Turbinaria conoides](#)[外文期刊] 1999(2)

6. Sheu J H;Sung P J [Isolation of 24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol and fucosterol from the brown alga Turbinaria conoides](#) 1991

7. Sheu J H;Wang G H;Sung P J [Cytotoxic sterols from the formosan brown alga Turbinaria ornate](#)[外文期刊] 1997

8. Chen S M L;Nakanishi K;Awata N [Stereospecificity in the conversion of fucosterol 24,28-epoxide to desmosterol in the silkworm, Bombyx Mori](#)[外文期刊] 1975

9. 汤海峰;易杨华;姚新生 [叶托马尾藻中的生物活性甾醇成分](#)[期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2002(04)

10. Catalan C A N;Kokke W C M C;Doque C [Synthesis of \(24R\)-and\(24S\)-5,28-stigmastadien-3β-ol and determination of the stereochemistry of their 24-hydroxy analogue,the saringosterols](#) 1983

11. Morimoto T;Murakami N;Nagatsu A [Studies on glycolipids. VII. Isolation of two new sulfoquinovosyl diacylglycerols from the green alga Chlorella vulgaris](#) 1993

12. Sakamoto B;Hokanm Y;Horgen F D [Isolation of a sulfoquinovosyl monoacylglycerol from Bryopsis sp. \(Chlorophyta\):identification of a factor causing a possible species-specific ecdysis response in Gambierdiscus toxicus\(Dinophyceae\)](#)[外文期刊] 2000

13. Hanashima S;Mizushima Y;Yamazaki T [Synthesis of sulfoquinovosylacylglycerols, inhibitors of eukaryotic DNA polymerase α and β](#)[外文期刊] 2001(2)

本文读者也读过(8条)

1. [刘青](#), [刘珍伶](#), [田瑄](#), [LIU Qing](#), [LIU Zhen-ling](#), [TIAN Xuan](#) [羽裂蟹甲草中的甾醇类化合物](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#)2008, 33(9)

2. [陈晓梅](#), [杨峻山](#), [郭顺星](#), [CHEN Xiao-Mei](#), [YANG Jun-Shan](#), [GUO Shun-Xing](#) [石斛小菇中的甾醇类化合物](#)[期刊论文]-[药学报](#)2000, 35(5)

3. [王媛](#), [邹顺梅](#), [WANG Yuan](#), [ZOU Zhong-mei](#) [毛叶巴豆中甾醇类化合物的研究](#)[期刊论文]-[中国药学杂志](#)

4. 郑维发, 刘彤, 项小燕, 顾琪, ZHENG Wei-fa, LIU Tong, XIANG Xiao-yan, GU Qi 桦褐孔菌野生菌丝体和培养菌丝体的甾体类化合物组成[期刊论文]-药学学报2007, 42 (7)
5. 梁永波 小刺猴头菌子实体化学成分研究[学位论文]2006
6. 刘尊英, 毕爱强, 王晓梅, 王明珠, LIU Zun-ying, BI Ai-qiang, WANG Xiao-mei, WANG Ming-zhu 鼠尾藻多酚提取纯化及其抗果蔬病原菌活性研究[期刊论文]-食品科技2007, 32 (10)
7. 郭优勤, 胡寿荣, 魏桂林, GUO You-qin, HU Shou-rong, WEI Gui-lin 绵草藓中甾醇类的提取分离与鉴定方法[期刊论文]-中国现代药物应用2010, 4 (2)
8. 尹宝伟 木果楝种子的化学成分及抗肿瘤活性研究[学位论文]2009

引证文献(3条)

1. 李双波, 王梅芳, 孙成波, 王兵兵, 余祥勇 马氏珠母贝代谢产物对羊栖菜生长的影响[期刊论文]-热带生物学报 2012 (2)
2. 许福泉, 冯媛媛, 郭雷, 郭赣林, 阎斌伦 大叶海藻化学成分研究[期刊论文]-安徽农业科学 2013 (15)
3. 司晓喜, 袁智泉, 邱贺媛, 肖小华, 李攻科 海藻有效成分的提取分离研究进展[期刊论文]-延边大学学报: 自然科学版 2011 (2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805006.aspx