

中国南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 化学成分研究

梁林富^{1,2}, 李玉芬², 郑亭亭¹, 姚励功², 郭跃伟^{2*}

1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004

2. 中国科学院上海药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 201203

摘要: 目的 研究采自中国南海的短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等方法进行分离纯化, 并根据 MS、NMR 等波谱数据对化合物的结构进行鉴定。结果 从短指软珊瑚的乙醚提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为胆固醇 (1)、3 β -羟基胆甾-5-烯-7-酮 (2)、3 β -羟基麦角甾-5,24(28)-二烯-7-酮 (3)、菜油甾醇 (4)、24-亚甲基胆固醇 (5)、过氧化麦角甾醇 (6)、axinysterol (7)、麦角甾醇 (8)、(3 β ,4 α ,5 α ,8 β)-4-甲基麦角甾-24(28)-烯-3,8-二醇 (9)、花生四烯酸 (10)、花生四烯酸甲酯 (11)。结论 化合物 1~9 属于 3 种不同类型的甾醇, 而化合物 10 和 11 属于不饱和脂类。其中, 化合物 7 和 11 为首次从该属中分离得到。

关键词: 软珊瑚; *Sinularia* sp.; 甾醇; 脂类; axinysterol; 花生四烯酸甲酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)05-0868-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.05.005

Chemical constituents from South China Sea soft coral *Sinularia* sp.

LIANG Lin-fu^{1,2}, LI Yu-fen², ZHEN Ting-ting¹, YAO Li-gong², GUO Yue-wei²

1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China

2. State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of South China Sea soft coral *Sinularia* sp. **Methods** Compounds were isolated and purified by column chromatography on silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were identified on the basis of mass (MS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectral data. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as cholesterol (1), 3 β -hydroxycholest-5-en-7-one (2), 3 β -hydroxyergosta-5,24(28)-dien-7-one (3), campesterol (4), 24-methylenecholesterol (5), ergosterol peroxide (6), axinysterol (7), ergosterol (8), (3 β ,4 α ,5 α ,8 β)-4-methylergost-24(28)-ene-3,8-diol (9), arachidonic acid (10), and methyl arachidonate (11). **Conclusion** Compounds 1—9 belong to sterols with three different types, while compounds 10 and 11 are unsaturated lipids. Moreover, compounds 7 and 11 are obtained from the soft corals of genus *Sinularia* sp. for the first time.

Key words: soft coral; *Sinularia* sp.; sterol; lipid; axinysterol; methyl arachidonate

软珊瑚是海洋低等无脊椎动物, 生物分类学上属于腔肠动物门(Coelenterata)珊瑚虫纲(Anthozoa)八放珊瑚亚纲(Octocorallia)软珊瑚目(或称海鸡冠目, Alcyonacea)。该类生物富含结构新颖、活性多样的次级代谢产物, 是获取海洋活性先导化合物的重要资源宝库^[1-2]。我国南海生态环境保存完整,

物种多样性丰富, 具有独特的软珊瑚资源, 其中的短指软珊瑚到处可见^[3]。多年来, 短指软珊瑚一直是海洋天然产物研究的热点, 其次级代谢产物涉及脂类、甾醇、萜类等不同新颖结构类型的化合物。而且体外活性筛选实验表明, 这些化合物具有抗炎、抗菌、抗氧化、抗肿瘤等多方面的生物活性^[2,4]。

收稿日期: 2016-08-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41506187, 21672230, 81520108028); 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ3176); 中国博士后科学基金资助项目(2016M601677); 中国科学院国家新药研究重点实验室项目(SIMM1501ZZ-03); 中国科学院药物创新研究院自主部署科研项目(CASIMM0120152039)

作者简介: 梁林富(1985—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为天然药物化学。

Tel: (0731)85623309 Fax: (0731)85623038 E-mail: lianglinfu@aliyun.com

*通信作者 郭跃伟(1958—), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 研究方向为天然药物化学和新药研制。

Tel/Fax: (021)50805813 E-mail: ywguo@simm.ac.cn

为了开发利用我国的海洋生物资源,从中寻找更多具有生物活性及药用前景的海洋天然产物^[5-9],本课题组对采自我国南海的短指软珊瑚的化学成分开展了前期研究,从中发现了多羟基甾醇、倍半萜、二萜等多种新颖结构类型的次级代谢产物,而且其中一些化合物具有抑制人蛋白酪氨酸酶、抗菌、神经保护等多种显著的生物活性^[10-13]。本实验对短指软珊瑚 *Simularia* sp. 开展进一步的化学成分研究,发现了 11 个化合物

(图1), 分别鉴定为胆固醇(1)、3 β -羟基胆甾-5-烯-7-酮(2)、3 β -羟基麦角甾-5,24(28)-二烯-7-酮(3)、菜油甾醇(4)、24-亚甲基胆固醇(5)、过氧化麦角甾醇(6)、axinysterol(7)、麦角甾醇(8)、(3 β ,4 α ,5 α ,8 β)-4-甲基麦角甾-24(28)-烯-3,8-二醇(9)、花生四烯酸(10)、花生四烯酸甲酯(11)。其中化合物1~9属于3种不同类型的甾醇, 化合物10、11属于不饱和脂类。化合物7和11为首次从短指软珊瑚属中分离得到。

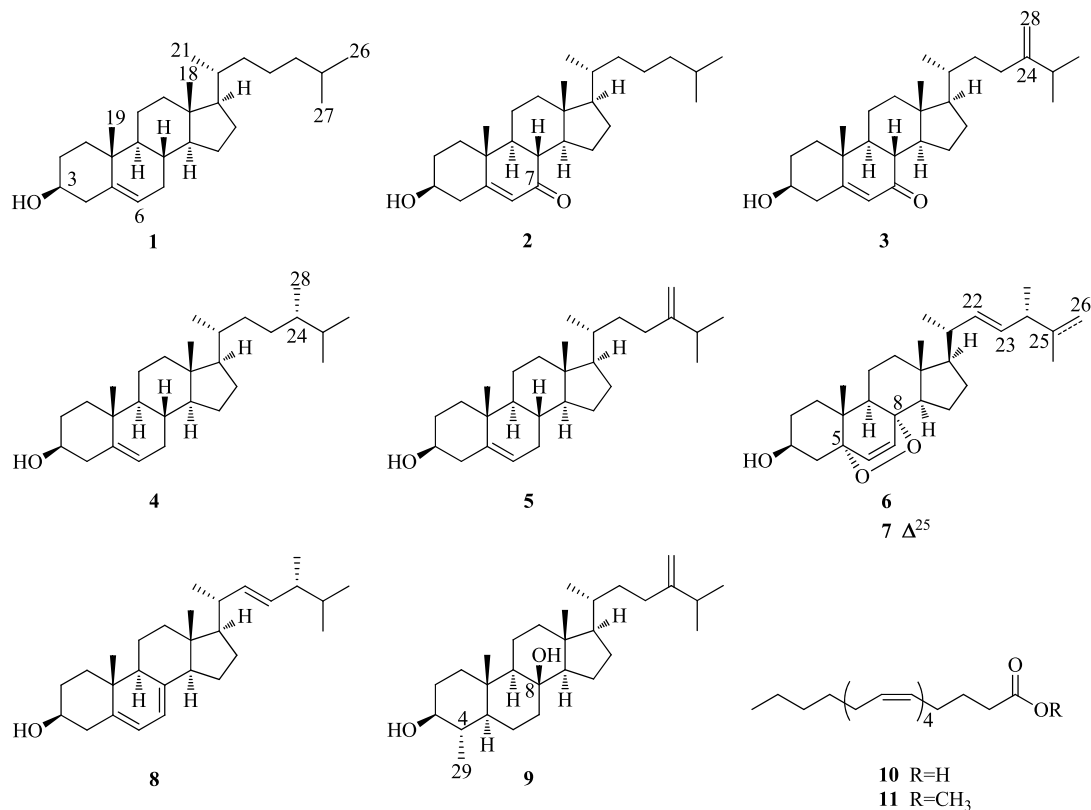


图 1 化合物 1~11 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—11

1 仪器与材料

Bruker DRX-400 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Finnigan-MAT-95 型质谱仪 (美国 Finnigan 公司); Q-TOF Micro LC-MS 质谱仪 (美国 Waters 公司); Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱仪 (日本岛津制作所); Shimadzu SPD-20A 紫外检测器 (日本岛津制作所); Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); 柱色谱硅胶 (200~300、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 色谱级甲醇、乙腈为 DiKMA 有限公司产品; 其他有机试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

实验材料于2011年9月采自我国海南陵水海域水下15 m处,采集后立即冷冻备用。由中国科学院南海海洋研究所的黄晖教授鉴定为南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp.。样品标本(LS-179)保存在中国科学院上海药物研究所国家新药研究重点实验室。

2 提取与分离

冷冻的软珊瑚样品 LS-179 (干质量 75 g) 切碎后于室温下用丙酮超声提取 5 次, 每次 15 min, 提取液减压浓缩除去有机溶剂, 得到棕色总浸膏。将总浸膏加水混悬, 用等体积的乙醚及正丁醇各萃取 3 次, 收集有机相萃取液, 减压浓缩分别得乙醚粗浸膏 1.1 g 和正丁醇粗浸膏 500 mg。乙醚粗浸膏经

硅胶(200~300目)柱色谱,石油醚-乙醚(乙醚0→100%)梯度洗脱,分为A~E共5个部位。采取与前期研究相同的分离手段^[10],组分C先后经过凝胶Sephadex LH-20柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇2:1:1)和硅胶(300~400目)柱色谱(石油醚-乙醚25:1、10:1),得到化合物**1**(8.9 mg)、**9**(31.1 mg)、**10**(211.9 mg)、**11**(68.5 mg)和亚组分C1。C1经高效液相分离(甲醇-水95:5, 2.0 mL/min)得到化合物**2**(45.0 mg)和**3**(3.6 mg)。组分D先后经过凝胶Sephadex LH-20柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇2:1:1)和硅胶(300~400目)柱色谱(石油醚-乙醚10:1、6:1),得到化合物**4**(11.6 mg)、**5**(3.9 mg)、**6**(2.7 mg)、**7**(1.3 mg)和**8**(4.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色针晶(石油醚-乙醚25:1), 分子式为 $C_{27}H_{46}O$ 。EI-MS m/z : 386 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.33 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.86 (6H, $J = 6.6$ Hz, H-26, 27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 35.8 (C-20), 18.7 (C-21), 36.2 (C-22), 23.8 (C-23), 39.6 (C-24), 28.3 (C-25), 22.6 (C-26), 22.8 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[14-15], 故鉴定化合物**1**为胆固醇。

化合物**2**: 白色固体, 分子式为 $C_{27}H_{44}O_2$ 。ESI-MS m/z : 423.3 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.69 (1H, s, H-6), 3.68 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.87 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.3 (C-1), 31.3 (C-2), 70.5 (C-3), 41.9 (C-4), 165.1 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.5 (C-8), 50.0 (C-9), 38.4 (C-10), 21.3 (C-11), 38.8 (C-12), 41.8 (C-13), 50.0 (C-14), 28.6 (C-15), 26.4 (C-16), 54.8 (C-17), 12.0 (C-18), 17.3 (C-19), 35.8 (C-20), 18.9 (C-21), 36.4 (C-22), 23.9 (C-23), 39.6 (C-24), 28.1 (C-25), 22.9 (C-26), 22.6 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物**2**为3 β -羟基胆甾-5-烯-7-酮。

化合物**3**: 白色固体, 分子式为 $C_{27}H_{44}O_2$ 。

ESI-MS m/z : 435.3 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.69 (1H, s, H-6), 4.72 (1H, brs, H-28a), 4.66 (1H, brs, H-28b), 3.68 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 1.03 (6H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26, 27), 0.96 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-21), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.3 (C-1), 31.2 (C-2), 70.5 (C-3), 41.9 (C-4), 165.1 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.5 (C-8), 50.0 (C-9), 38.4 (C-10), 21.3 (C-11), 38.8 (C-12), 43.2 (C-13), 50.0 (C-14), 26.4 (C-15), 28.6 (C-16), 54.8 (C-17), 12.0 (C-18), 17.3 (C-19), 35.8 (C-20), 18.9 (C-21), 34.6 (C-22), 31.0 (C-23), 156.8 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 106.0 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[18-19], 故鉴定化合物**3**为3 β -羟基麦角甾-5,24(28)-二烯-7-酮。

化合物**4**: 白色针晶(石油醚-乙醚10:1), 分子式为 $C_{28}H_{48}O$ 。EI-MS m/z : 400 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.86 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26, 27), 0.78 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-28), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.7 (C-2), 71.7 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.6 (C-6), 31.8 (C-7), 31.6 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.0 (C-11), 39.7 (C-12), 46.0 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.7 (C-17), 11.8 (C-18), 19.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.8 (C-21), 33.6 (C-22), 31.6 (C-23), 39.0 (C-24), 33.8 (C-25), 19.0 (C-26), 18.9 (C-27), 15.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[20-21], 故鉴定化合物**4**为菜油甾醇。

化合物**5**: 白色针晶(石油醚-乙醚10:1), 分子式为 $C_{28}H_{46}O$ 。EI-MS m/z : 398 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 4.70 (1H, brs, H-28a), 4.65 (1H, brs, H-28b), 3.50 (1H, m, H-3), 1.02 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26, 27), 1.01 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.9 (C-2), 71.9 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.6 (C-6), 31.8 (C-7), 35.7 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.0 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.4 (C-19), 35.0 (C-20), 18.8 (C-21), 33.8 (C-22), 31.8 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.8 (C-26), 22.0 (C-27), 106.0 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[22],

故鉴定化合物 **5** 为 24-亚甲基胆固醇。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$ 。EI-MS m/z : 428 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.22 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.20 (1H, dd, $J = 15.2, 7.6$ Hz, H-22), 5.15 (1H, dd, $J = 15.2, 7.6$ Hz, H-23), 3.95 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.90 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.87 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.79 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.6 (C-1), 30.1 (C-2), 66.5 (C-3), 36.9 (C-4), 82.1 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.0 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.5 (C-13), 51.6 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.1 (C-17), 12.8 (C-18), 18.1 (C-19), 39.7 (C-20), 20.8 (C-21), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 42.7 (C-24), 33.0 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **6** 为过氧化麦角甾醇。

化合物 **7**: 白色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{42}O_3$ 。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.23 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.25 (1H, dd, $J = 15.0, 7.5$ Hz, H-22), 5.23 (1H, dd, $J = 15.0, 7.5$ Hz, H-23), 4.69 (2H, brs, H-26), 3.96 (1H, m, H-3), 2.69 (1H, m, H-24), 1.66 (3H, brs, H-27), 1.07 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28), 0.99 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.7 (C-1), 30.1 (C-2), 66.4 (C-3), 37.0 (C-4), 82.1 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.0 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.6 (C-13), 51.6 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.1 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.6 (C-20), 20.6 (C-21), 135.3 (C-22), 131.9 (C-23), 43.6 (C-24), 149.7 (C-25), 108.9 (C-26), 20.6 (C-27), 18.8 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[24-25], 故鉴定化合物 **7** 为 axinysterol。

化合物 **8**: 白色固体, 分子式为 $C_{28}H_{44}O$ 。EI-MS m/z : 396 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.56 (1H, m, H-6), 5.38 (1H, m, H-7), 5.22 (1H, dd, $J = 15.0, 7.3$ Hz, H-22), 5.17 (1H, dd, $J = 15.0, 7.3$ Hz, H-23), 3.64 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.94 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.63 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100

MHz, $CDCl_3$) δ : 38.4 (C-1), 32.0 (C-2), 70.4 (C-3), 40.8 (C-4), 139.8 (C-5), 19.6 (C-6), 116.3 (C-7), 141.3 (C-8), 46.2 (C-9), 37.0 (C-10), 21.3 (C-11), 39.1 (C-12), 42.8 (C-13), 54.6 (C-14), 23.0 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 12.1 (C-18), 16.3 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 135.5 (C-22), 132.0 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.9 (C-26), 19.6 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[26-27], 故鉴定化合物 **8** 为麦角甾醇。

化合物 **9**: 白色固体, 分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$ 。EI-MS m/z : 430 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.70 (1H, brs, H-28a), 4.64 (1H, brs, H-28b), 3.07 (1H, dt, $J = 9.2, 4.7$ Hz, H-3), 1.02 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26, 27), 1.00 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-21), 0.95 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.5 (C-1), 30.5 (C-2), 76.7 (C-3), 38.5 (C-4), 51.5 (C-5), 20.0 (C-6), 39.8 (C-7), 73.6 (C-8), 56.3 (C-9), 36.3 (C-10), 19.0 (C-11), 41.0 (C-12), 43.0 (C-13), 59.4 (C-14), 18.3 (C-15), 27.7 (C-16), 56.7 (C-17), 13.6 (C-18), 13.5 (C-19), 35.1 (C-20), 18.3 (C-21), 34.3 (C-22), 30.9 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.8 (C-26), 22.0 (C-27), 106.0 (C-28), 15.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 (3 β ,4 α ,5 α ,8 β)-4-甲基麦角甾-24 (28)-烯-3,8-二醇。

化合物 **10**: 无色油状物, 分子式为 $C_{20}H_{32}O_2$ 。EI-MS m/z : 304 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.45~5.30 (8H, m, H-5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15), 2.90~2.73 (6H, br, H-7, 10, 13), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.14~2.08 (2H, m, H-4), 2.07~2.01 (2H, m, H-16), 1.71 (2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-3), 1.40~1.20 (6H, br, H-17~19), 0.86 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-20); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 176.9 (C-1), 33.2 (C-2), 24.6 (C-3), 26.5 (C-4), 128.9 (C-5), 128.2 (C-6), 25.6 (C-7), 128.8 (C-8), 127.9 (C-9), 25.6 (C-10), 128.1 (C-11), 128.6 (C-12), 25.6 (C-13), 127.5 (C-14), 130.5 (C-15), 27.2 (C-16), 29.3 (C-17), 31.5 (C-18), 22.6 (C-19), 14.0 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[28-29], 故鉴定化合物 **10** 为花生四烯酸。

化合物 **11**: 无色油状物, 分子式为 $C_{21}H_{34}O_2$ 。EI-MS m/z : 318 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.48~5.29 (8H, m, H-5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15), 3.66 (3H, s, H-1'), 2.90~2.73 (6H, br, H-7, 10, 13), 2.33

(2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.14~2.08 (2H, m, H-4), 2.07~2.01 (2H, m, H-16), 1.71 (2H, quintet, $J = 7.6$ Hz, H-3), 1.40~1.20 (6H, brd, H-17, 18, 19), 0.86 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-20); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.0 (C-1), 33.4 (C-2), 24.8 (C-3), 26.5 (C-4), 128.9 (C-5), 128.2 (C-6), 25.6 (C-7), 128.8 (C-8), 127.9 (C-9), 25.6 (C-10), 128.1 (C-11), 128.6 (C-12), 25.6 (C-13), 127.5 (C-14), 130.5 (C-15), 27.2 (C-16), 29.3 (C-17), 31.5 (C-18), 22.6 (C-19), 14.0 (C-20), 51.3 (C-1'). 以上数据与文献报道一致^[29-30], 故鉴定化合物 **11** 为花生四烯酸甲酯。

4 讨论

通过对中国南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 的化

学成分研究, 从中分离得到 11 个化合物, 包含 9 个甾醇和 2 个不饱和脂类。其中, 化合物 **7** 和 **11** 为首次从该属软珊瑚中分离得到。

甾醇类化合物在海洋生物中普遍存在, 其生物学意义现在还未研究清楚, 但不可否认的是其对海洋生物的生长、繁殖、防御等生命活动具有重要影响^[31]。本实验得到的一系列甾醇类化合物可分为 3 种类型: 胆甾烷型 (化合物 **1**、**2**)、麦角甾烷型 (化合物 **3**~**8**)、4-甲基甾烷型 (化合物 **9**)。参考本课题组对南海软珊瑚 *Scleronephthya* sp. 化学成分生源关系的探讨^[32], 对短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 的化学成分中甾醇类化合物 **1**~**9** 可能产生的生源途径进行初步推测, 可能的生源关系如图 2 所示。

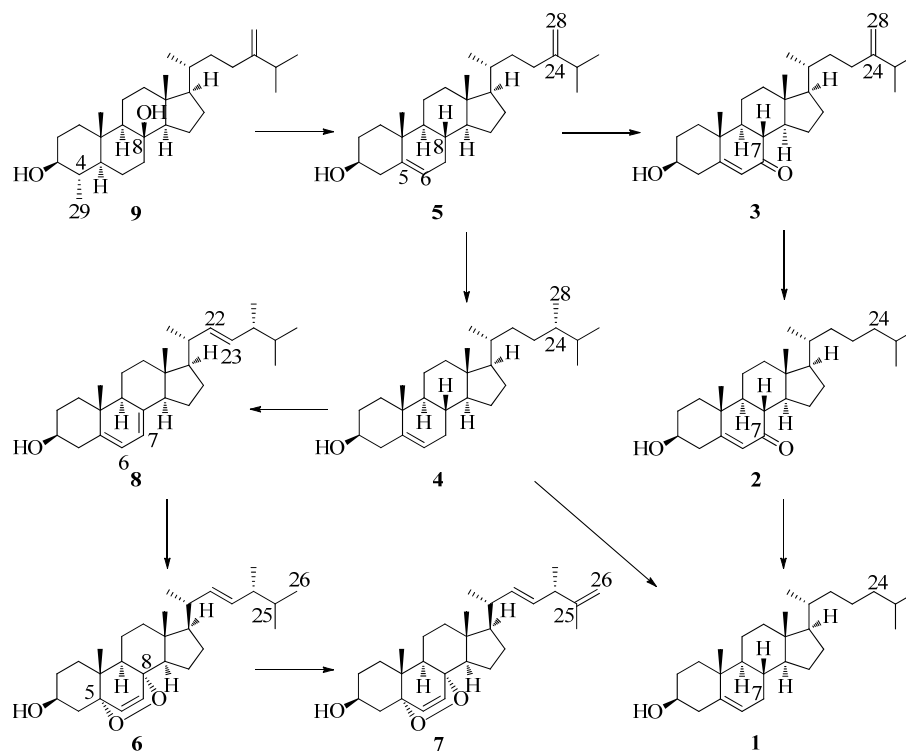


图 2 化合物 **1**~**9** 的生源关系推测

Fig. 2 Possible biosynthesis of compounds **1**—**9**

在体内生物酶的作用下, 4-甲基甾烷型化合物 **9** 经过脱甲基、脱羟基、脱氢等一系列生物转化, 得到麦角甾烷型化合物 **5**。麦角甾烷型化合物 **3** 由 **5** 经 C-7 位生物氧化得到, 其 C-24 位还原、脱甲基后生成 **2**, **2** 再经还原生成 **1**。甾醇 **1** 也可由 **5** 的 C-24 位还原产物 **4** 经脱甲基得到。麦角甾醇 **8** 是 **4** 的 C-7/8、C-22/23 脱氢衍生物, 其与活性氧分子的 Diels-Alder 加成反应得到 **6**, 该产物经 C-25/26 脱氢衍生出 **7**。

上述研究结果进一步丰富了短指软珊瑚的化学成分多样性, 为软珊瑚的药效物质的探索提供参考。

参考文献

- [1] Liang L F, Guo Y W. Terpenes from the soft corals of the genus *Sarcophyton*: chemistry and biological activities [J]. *Chem Biodivers*, 2013, 10(12): 2161-2196.
- [2] 梁林富, 李玉芬, 刘海利, 等. 短指软珊瑚属次级代谢产物化学成分及其生物活性研究进展 [J]. *国际药学研究杂志*, 2013, 40(6): 643-649.
- [3] 郭跃伟. 海洋天然产物和海洋药物研究的历史、现状和

- 未来 [J]. 自然杂志, 2009, 31(1): 27-32.
- [4] Chen W T, Li Y, Guo Y W. Terpenoids of *Sinularia* soft corals: chemistry and bioactivity [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2012, 2(3): 227-237.
- [5] Jiang C S, Müller W E G, Schröder H C, *et al.* Disulfide- and multisulfide-containing metabolites from marine organisms [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(4): 2179-2207.
- [6] Liang L F, Kurtán T, Mándi A, *et al.* Unprecedented diterpenoids as a PTP1B inhibitor from the Hainan soft coral *Sarcophyton trocheliophorum* Marenzeller [J]. *Org Lett*, 2013, 15(2): 274-277.
- [7] Liang L F, Wang T, Cai Y S, *et al.* Brominated polyunsaturated lipids from the Chinese sponge *Xestospongia testudinaria* as a new class of pancreatic lipase inhibitors [J]. *Eur J Med Chem*, 2014, 79: 290-297.
- [8] Zhou Z F, Menna M, Cai Y S, *et al.* Polyacetylenes of marine origin: chemistry and bioactivity [J]. *Chem Rev*, 2015, 115(3): 1543-1596.
- [9] Huang R Y, Chen W T, Kurtán T, *et al.* Bioactive isoquinolinequinone alkaloids from the South China Sea nudibranch *Jorunna funebris* and its sponge-prey *Xestospongia* sp. [J]. *Future Med Chem*, 2016, 8(1): 17-27.
- [10] Liang L F, Wang X J, Zhang H Y, *et al.* Bioactive polyhydroxylated steroids from the Hainan soft coral *Sinularia depressa* Tixier-Durivault [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2013, 23(5): 1334-1337.
- [11] Chen W T, Liu H L, Yao L G, *et al.* 9,11-Secosteroids and polyhydroxylated steroids from two South China Sea soft corals *Sarcophyton trocheliophorum* and *Sinularia flexibilis* [J]. *Steroids*, 2014, 92: 56-61.
- [12] Jiang C S, Li Y, Han G Y, *et al.* Further casbane-type diterpenes from the soft coral *Sinularia depressa* [J]. *Chin J Nat Med*, 2014, 12(11): 853-856.
- [13] Chen W T, Li J, Wang J R, *et al.* Structural diversity of terpenoids in the soft coral *Sinularia flexibilis*, evidenced by a collection from the South China Sea [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(30): 23973-23980.
- [14] 曹馨, 唐旭利, 李平林, 等. 中国南海短指软珊瑚化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2012, 31(2): 38-42.
- [15] 刘艳萍, 黄立刚, 李科凯, 等. 玫瑰树中非生物碱类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 798-802.
- [16] Notaro G, Piccialli V, Sica D. New steroidal hydroxyketones and closely related diols from the marine sponge *Cliona copiosa* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1588-1594.
- [17] 雷辉, 周雪峰, 杨亚玲, 等. 南海多室草苔虫甾醇类化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(2): 180-183.
- [18] Guerriero A, D'Ambrosio M, Pietra F, *et al.* Pteridines, sterols, and indole derivatives from the lithistid sponge *Corallistes undulatus* of the Coral Sea [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(11): 1962-1970.
- [19] 李婷, 廖小建, 徐石海. 丛柳珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(6): 420-422.
- [20] 姚宗仁, 钟惠民. 豆莢软珊瑚 (*Lobophytum* sp.) 化学成分的研究 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(2): 135-137.
- [21] Abou-Hussein D R, Badr J M, Youssef D T A. Dragmacidoside: a new nucleoside from the Red Sea sponge *Dragmacidon coccinea* [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(15): 1134-1141.
- [22] Lu W, Zhang C, Zeng L, *et al.* Synthesis of polyhydroxysterols (V): efficient and stereospecific synthesis of 24-methylene-cholest-5-ene-3 β ,7 α -diol and its C-7 epimer [J]. *Steroids*, 2004, 69(13/14): 803-808.
- [23] 邵志宇, 郭跃伟, 于嘉陵, 等. 南海海绵 *Dysidea* sp. 的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(1): 19-22.
- [24] 李震宇, 郭跃伟. 南海海绵 *Axinyssa* sp. 的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(3): 183-185.
- [25] Iguchi K, Shimura H, Yang Z, *et al.* A new 5 α ,8 α -epidioxy sterol from the Okinawan marine sponge of the *Axinyssa* genus [J]. *Steroids*, 1993, 58(9): 410-413.
- [26] 贾睿, 郭跃伟, 黄才国. 两种中国南海海绵的化学成分和生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(6): 767-771.
- [27] 张庆华, 田峰, 李谦, 等. 红海榄内生真菌 BGD22 抑菌活性成分的初步研究 [J]. 中国新药杂志, 2010, 19(24): 2331-2335.
- [28] Jyothirmayi N, Ramadoss C S, Divakar S. Nuclear magnetic resonance studies of cyclodextrin complexes of linoleic acid and arachidonic acid [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39(12): 2123-2127.
- [29] Januar H I, Chasanah E, Motti C A, *et al.* Cytotoxic cembranes from Indonesian specimens of the soft coral *Nephthea* sp. [J]. *Mar Drugs*, 2010, 8(7): 2142-2152.
- [30] Rui F, Boland W. Algal pheromone biosynthesis: stereochemical analysis and mechanistic implications in gametes of *Ectocarpus siliculosus* [J]. *J Org Chem*, 2010, 75(12): 3958-3964.
- [31] Sarma N S, Krishna M S, Pasha S G, *et al.* Marine metabolites: the sterols of soft coral [J]. *Chem Rev*, 2009, 109(6): 2803-2828.
- [32] 严小红, 郭跃伟, 朱兴族, 等. 中国南海软珊瑚 *Scleronephthya* sp. 化学成分的研究 [J]. 有机化学, 2004, 24(10): 1233-1238.