

- [5] LI J, DONG X B, JIANG Y, *et al.* HPLC Determination of the total saponins in Radix Polygalae [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2007, 27 (9): 1329-1332.
- [6] MIYASE T, NOGUCHI H, CHEN X M. Sucrose esters and xanthone C-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62 (7): 993-996.
- [7] IKEYA Y, SUGAMA K, OKADA M, *et al.* Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39 (10): 2600-2605.
- [8] SAKUMA S, SHOJI J. Studies on the constituents of the root of *Polygala tenuifolia* Willdenow. II On the structures of onjisaponins A, B and E [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30 (3): 810-821.
- [9] JIANG Y, ZHANG N, CUI Z, *et al.* Fingerprint of *Polygala tenuifolia* by high performance liquid chromatography [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2006, 41 (2): 179-183.

(收稿日期: 2011-07-29)

黄海海燕的化学成分研究

彭燕^{1,2,3}, 刘永宏^{1*} (1. 中国科学院南海海洋研究所海洋生物资源可持续利用重点实验室, 广州 510301; 2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510641; 3. 广东石油化工学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 目的 研究黄海海燕(*Asterina pectinifera*)的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、薄层制备色谱(TLC)和重结晶等方法对化学成分进行分离纯化,根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从黄海海燕(*Asterina pectinifera*)中分离鉴定了8个化合物,分别为:苏-脯环二肽(1)、1-O-十六烷酰基-3-O-β-D-吡喃半乳糖基-丙三醇(2)、3β-羟基-(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯(3)、胆甾醇(4)、苯丙氨酸(5)、豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、鲨肝醇(7)、硬脂酸(8)。结论 化合物1为首次从该属动物中分离得到,化合物2,3,6,8为首次从该种动物中分离得到。

关键词: 海燕; 海星; 化学成分

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2011)24-1883-03

Chemical Constituents of Starfish *Asterina pectinifera* from Yellow Sea

PENG Yan^{1,2,3}, LIU Yong-hong^{1*} (1. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. School of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Chemistry and Life Science College, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of starfish *Asterina pectinifera* from Yellow Sea. **METHODS** The compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques such as silica gel chromatography, Sephadex LH-20 gel chromatography, preparative thin layer chromatography and recrystallization, and the structure elucidations were aided by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eight compounds were isolated and identified as cyclo-(Pro-Thr) (1), 1-O-hexadecanoyl-3-O-β-D-galactopyranosyl glycerol (2), 3β-hydroxy (22E,24R)-ergosta-7,22-dien (3), cholesterol (4), phenylalanine (5), stigmaterol-3-O-β-D-glucopyranoside (6), batyl alcohol (7) and octadecanoic acid (8). **CONCLUSION** Compound 1 from the *Asterina* genus and starfish *Asterina pectinifera* and compounds 2, 3, 6 and 8 from the starfish *Asterina pectinifera* are obtained for the first time.

KEY WORDS: *Asterina pectinifera*; starfish; chemical constituents

海燕(*Asterina pectinifera*),俗称王角星、海王星,味咸,性温,属海星纲、有棘目、海燕科海燕属动物,在北太平洋海域广泛分布,其中中国的黄海、渤海海域也有分布^[1]。海燕具有补肾、祛风湿、制酸止痛的功能,可用于治疗阳痿、风湿、腰腿痛、胃痛等多种疾病^[2]。自20世纪60年代研究者对海燕进行

研究以来,目前已从该种海星体内分离得到皂苷、多羟基甾醇及衍生物等多种活性成分^[3]。本实验从黄海海燕(*Asterina pectinifera*)体内分离得到8个化合物,经理化性质和波谱分析鉴定为:苏-脯环二肽(1)、1-O-十六烷酰基-3-O-β-D-吡喃半乳糖基-丙三醇(2)、3β-羟基-(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯(3)、

作者简介: 彭燕,女,博士,讲师 研究方向: 海洋生物资源综合利用
Tel: (020) 89023244 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

* 通讯作者: 刘永宏,男,研究员 研究方向: 海洋生物活性物质研究

胆甾醇(4)、苯丙氨酸(5)、豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、鲨肝醇(7)、硬脂酸(8)。其中化合物1为首次从该属动物中分离得到,化合物2、3、6、8为首次从该种动物中分离得到。

1 材料与仪器

XT5 显微熔点测定仪(未校正,上海光学仪器厂),Bruker vector 33 红外光谱仪(KBr 压片),Brucker Avance 500 型核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司,TMS 作为内标),ESI-MS 质谱仪(Agilent 1200 LC-MS 美国 Htermo 公司),薄层色谱硅胶与柱色谱硅胶(100~200 目,200~300 目,青岛海洋化工有限公司),Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech,Sweden),其余试剂均为分析纯。

海燕(*Asterina pectinifera*)样品于2008年3月采集于大连黄海海域,经中国科学院南海海洋研究所陈清朝教授鉴定为 *Asterina pectinifera*,标本(A200803)存放于中国科学院南海海洋研究所广东省海洋药物重点实验室。

2 提取分离

干燥海燕全体 10 kg,剪碎,用体积分数 95% 乙醇浸泡提取 3 次,每次 7 d,合并提取液,减压浓缩得浸膏 300 g,浓膏先用约 5 倍水混悬,然后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,萃取液减压浓缩得石油醚部分(A,20.0 g)、乙酸乙酯部分(B,18.0 g)和正丁醇部分(C,75.5 g)3 部分浸膏。B 部分上硅胶柱,经石油醚-乙酸乙酯体系和丙酮-甲醇体系梯度洗脱,TLC 检测,合并 R_f 值相同的部分,得到 5 个馏分,第 2 馏分经多次硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化,得到化合物 1(6.0 g)。C 部分上硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(40:1~0:1)梯度洗脱,TLC 检测,合并 R_f 值相同的部分,得到 20 个馏分,第 8、9、12 和 16 馏分分别经多次硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化,最后经重结晶和薄层制备(PTLC)色谱进一步纯化得到化合物 2(10.0 g)、3(20.0 g)、4(6.0 g)、5(6.0 g)、6(12.0 g)、7(10.0 g)、8(6.0 g)。

3 结构鉴定

化合物 1: mp 233~234 °C,茚三酮反应呈阴性,6 mol·L⁻¹ HCl 水解后与茚三酮反应呈阳性,ESI-MS *m/z* 199 [M+H]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ : 4.32(1H, d, *J* = 6.6, 2.7 Hz, H-9), 4.23

(1H, t, *J* = 7.1 Hz, H-6), 4.00(1H, d, *J* = 0.9 Hz, H-10), 3.65(1H, m, H-3a), 3.50(1H, m, H-3b), 2.33(1H, m, H-5a), 2.03(1H, m, H-5b), 2.05(1H, m, H-4a), 1.94(1H, m, H-4b), 1.35(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-11); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ : 166.9(C-1), 46.2(C-3), 23.3(C-4), 29.5(C-5), 60.2(C-6), 171.9(C-7), 66.9(C-9), 61.3(C-10), 20.3(C-11)。以上数据与文献^[4]报道的苏-脯环二肽基本一致。

化合物 2: 白色粉末(甲醇), mp 112~113 °C, IR(KBr) 光谱显示出羟基(3 543 cm⁻¹)和酯羰基(1 748 cm⁻¹)吸收峰。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ : 4.08(2H, dd, *J* = 11.5, 6.5 Hz, H-1), 3.94(1H, m, H-2), 3.70(2H, dd, *J* = 11.0, 5.0 Hz, H-3), 2.30(2H, m, H-2'), 1.57(2H, m, H-3'), 1.23(24H, brs, H-4'~15'), 0.85(3H, t, *J* = 4.5 Hz, H-16'), 3.45(3H, m), 3.61(1H, m), 3.77(1H, brd, *J* = 1.5 Hz), 3.86(1H, m), 4.17(1H, d, *J* = 7.5 Hz); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ : 66.6(C-1), 70.3(C-2), 71.8(C-3), 175.5(C-1'), 35.0(C-2'), 26.0(C-3'), 30.4~30.8(C-4'~13'), 33.1(C-14'), 23.7(C-15'), 14.4(C-16'), 105.3(C-1''), 72.6(C-2''), 74.9(C-3''), 69.6(C-4''), 76.8(C-5''), 62.5(C-6'')。以上数据与文献^[5-6]报道的 1-O-十六烷酰基-3-O- β -D-吡喃半乳糖基-丙三醇基本一致。

化合物 3: 无色针晶(甲醇), mp 142~146 °C, 与香草醛硫酸溶液反应显紫色, Libermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ : 3.55(1H, m, H-3), 5.36(1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-7), 1.31(3H, s, H-19), 0.58(3H, s, H-18), 0.98(3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 5.41(2H, m, H-22, 23), 0.94(3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-26), 0.90(3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-27), 1.01(3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-28); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ : 37.1(C-1), 31.5(C-2), 71.9(C-3), 38.0(C-4), 40.3(C-5), 29.6(C-6), 117.5(C-7), 139.6(C-8), 34.2(C-9, 10), 21.6(C-11), 39.5(C-12), 43.3(C-13), 55.1(C-14), 23.0(C-15), 27.9(C-16), 55.9(C-17), 11.8(C-18), 13.0(C-19), 40.6(C-20), 21.1(C-21), 132.3(C-22), 135.9(C-23), 39.6(C-24), 33.2(C-25), 19.7(C-26), 20.1(C-27), 18.2(C-28)。以上数据与文献^[7]报道的 3 β -羟基-(22*E*, 24*R*)-麦角甾-7, 22-二烯基本一致。

化合物 4: 无色针晶(三氯甲烷), mp 147~149 °C, 与香草醛硫酸溶液反应显紫色, Libermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 3.53

(1H, m, H-3) δ 5.35 (1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-6) δ 0.54 (3H, s, H-18) δ 1.01 (3H, s, H-19) δ 0.93 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21) δ 0.88 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-26) δ 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.1 (C-1), 31.5 (C-2), 71.6 (C-3), 42.2 (C-4), 140.6 (C-5), 121.6 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.1 (C-9), 36.2 (C-10), 21.4 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.2 (C-17), 11.8 (C-18), 19.3 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 36.1 (C-22), 23.9 (C-23), 39.6 (C-24), 28.4 (C-25), 22.8 (C-26), 22.8 (C-27)。以上数据与文献^[8]报道的胆甾醇基本一致。

化合物5: 白色粉末(甲醇),与茚三酮反应显橘红色。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 ~ 7.36 (5H, m, H-5 ~ 9), 3.30 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-2), 3.74 (1H, dd, $J = 4.0$, 4.0 Hz, H-3a), 2.98 (1H, dd, $J = 9.0$, 8.5 Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 175.0 (C-1), 57.3 (C-2), 37.5 (C-3), 139.5 (C-4), 131.5 (C-5), 130.7 (C-6), 129.5 (C-7)。以上数据与文献^[9]报道的苯丙氨酸基本一致。

化合物6: 白色粉末(三氯甲烷-甲醇),Liebermann-Burchard 反应阳性。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.33 (1H, brs, H-6) δ 5.17 (1H, m, H-22) δ 5.12 (1H, m, H-23) δ 4.82 ~ 4.87 (1H, dt, $J = 4.5$, 7.6 Hz, H-1') δ 3.01 ~ 4.41 (7H, m, H-3, 2' ~ 6') δ 2.90 (1H, m, H-4) δ 2.12 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-2) δ 0.90 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21) δ 0.85 (3H, d, $J = 2.5$ Hz, H-26) δ 0.84 (3H, t, $J = 2.0$ Hz, H-29) δ 0.83 (3H, d, $J = 2.5$ Hz, H-27) δ 0.79 (3H, s, H-19) δ 0.65 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 37.6 (C-1), 30.3 (C-2), 76.9 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 119.4 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 20.0 (C-11), 39.9 (C-12), 42.6 (C-13), 61.0 (C-14), 24.6 (C-15), 29.4 (C-16), 56.0 (C-17), 12.6 (C-18), 19.5 (C-19), 40.8 (C-20), 21.5 (C-21), 138.9 (C-22), 129.5 (C-23), 51.5 (C-24), 29.6 (C-25), 19.3 (C-26), 21.3 (C-27), 25.7 (C-28), 12.2 (C-29), 100.7 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.2 (C-5'), 64.9 (C-6')。以上数据与文献^[10]报道的豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷基本一致。

化合物7: 白色固体(三氯甲烷), mp 69 ~ 73 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.72 (1H, dd, $J = 3.5$, 3.5 Hz, H-1a), 3.66 (1H, dd, $J = 4.5$, 4.5 Hz, H-1b), 3.86 (1H, m, H-2), 3.45 ~ 3.56 (4H, m, H-3, 1') δ 1.58 (2H, m, H-2') δ 1.26 (30H, brs, H-3' ~ 17') δ 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 64.3 (C-1), 70.4 (C-2), 72.5 (C-3), 71.9 (C-1'), 22.7 ~ 31.9 (C-2' ~ 17'), 12.1 (C-18')。以上数据与文献^[11]报道的鲨肝醇基本一致。

化合物8: 白色蜡状固体(三氯甲烷)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.34 (2H, m, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (28H, brs, H-4 ~ 17) δ 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.8 (C-1), 23.0 ~ 34.3 (C-2 ~ 17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献^[12]报道的硬脂酸基本一致。

REFERENCES

- [1] HUANG Z G. *China Marine Species and Distribution* (中国海洋生物种类与分布) [M]. Beijing: Ocean Press, 1994: 635-637.
- [2] JIANG F W, ZHANG Y S. *Dictionary of Chinese Marine Medicinal Plants* (中国海洋药物辞典) [M]. Beijing: Ocean Press, 1994: 271-271.
- [3] GUO W C, LIU L J, ZHANG C X, et al. Saponins and polyhydroxysteroids from starfish [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2005, 17 (1): 108-113.
- [4] XU S H, LIAO X J, LI Y H. Compounds with nitrogen from the sponge *Hyatella* sp [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2009, 21 (1): 63-65.
- [5] YUAN J, HU W Y. Studies on ^{13}C , ^1H -NMR spectra of glycerine-ester of 3'-long-straight-chain saturated carboxylic acid [J]. *Chinese J Magn Reson* (波谱学杂志) 1993, 10 (2): 185-188.
- [6] BIOERKLING F, GODTFREDSSEN S E. New enzyme catalyzed synthesis of monoacyl galactoglycerides [J]. *Tetrahedron*, 1988, 44 (10): 2957-2962.
- [7] ZHENG W F, LIU T, XIANG X Y, et al. Sterol composition in field-grown and cultured mycelia of *Inonotus obliquus* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报) 2007, 28 (7): 750-756.
- [8] WANG W, XU S H, LIAO X J. Isolation and structure identification of several chemical constituents in gorgonian *Verrucella* sp [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志) 2010, 45 (3): 172-174.
- [9] DUAN L, FANG Y C, ZHU W M, et al. Studies on the chemical constituents of the sea pen *Cavernularia* sp [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物杂志) 2006, 25 (4): 22-25.
- [10] FAN J D, LONG Q D, YANG J, et al. Studies on the chemical constituents of *Clerodendrum serratum* (L.) moon [J]. *Med J Chin Peop Heal* (中国民康医学) 2007, 19 (6): 423-446.
- [11] LI T, LIAO X J, XU S H. Chemical constituents of Gorgonian Coral *Paraplexaura* sp. from South China Sea [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志) 2010, 45 (6): 420-422.
- [12] PI H F, YANG X X, RUAN H L, et al. Chemical constituents of *Peristrophe japonica* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2008, 20 (2): 269-270.

(收稿日期: 2011-04-25)