

海绵 *Ircinia Mutans Wilsion* 的化学成分^①

庞惠丹 廖小建 徐石海^② 熊 盛
(暨南大学生命科学技术学院 广州市天河区黄埔大道西 601 号 510632)

摘 要 从中国南海海绵 *Ircinia mutans wilsion* 中首次分离得到的 5 个化合物, 其结构确定为(32S, 33R, 34R) -Bacteriohopanetetrol(1) , 3-吡啶甲醛(2) , 3-羟基十一酸(3) , 胸腺嘧啶(4) , 对羟基苯甲酸乙酯(5) 。

关键词 海绵; *Ircinia mutans wilsion*; (32S, 33R, 34R) -Bacteriohopanetetrol; 3-吡啶甲醛; 3-羟基十一酸; 对羟基苯甲酸乙酯

中图分类号: O 655. 4; O657. 61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009) 03-0718-03

1 前言

海绵是原始多细胞海洋动物, 含有多种生理活性良好及化学结构新颖化合物, 是新药先导化合物的重要来源。我们对采自中国南海湛江硇洲岛的海绵 *Ircinia mutans wilsion* 进行研究, 本文报道从中分离鉴定的 5 个单体化合物: (32S, 33R, 34R) -Bacteriohopanetetrol(1) 、3-吡啶甲醛(2) 、3-羟基十一酸(3) 、胸腺嘧啶(4) 、对羟基苯甲酸乙酯(5) 。

2 仪器与材料

INOVA 500NB 超导核磁共振仪(美国 Varian 公司); EQU INOX 55 红外吸收光谱仪(德国 Bruker 公司); ZAB-HS 质谱仪(英国 VG 公司); 5-X 国产显微熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司), 温度计未校正; 分离用硅胶材料(青岛海洋化工厂); Lichroprep RPC18 反相材料(德国 Merch 厂); 凝胶材料 LH-20 (上海亚东核级树脂公司), 实验所用试剂均为分析纯(广州化学试剂厂)。海绵 *Ircinia mutans wilsion* 2001 年 5 月采集于中国湛江硇洲岛编号为 2002-03。其种属由荷兰阿姆斯特丹大学动物学博物院 Rob van Soest 博士鉴定。

3 提取与分离

将海绵 *Ircinia mutans wilsion*(湿重 4. 0kg) 均匀剪碎, 用 95% 的乙醇浸泡 3×10d, 合并浸提液, 减压浓缩得深褐色浸提物, 等体积的乙酸乙酯-水分配 10 次, 合并乙酸乙酯部分并减压浓缩得粗提物 21. 4g。粗提物用 75—150μm 硅胶进行柱层析, 用极性不断增加的乙酸乙酯-石油醚混合液梯度洗脱, 65% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得到组分 A, 组分 A 经过反复柱层析和 LH-20 凝胶柱层析分离得到化合物 1; 36% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得到组分 B, 组分 B 以甲醇-水为洗脱剂, 经 RPC-18 反相中

① 863 基金(2006AA09Z408) 、国家自然科学基金(20772048) 和广东省科学计划项目(32206012) 资助; 核磁共振氢谱和碳谱系中国科学院南海海洋所测定。
② 联系人, 电话: (020) 85221346(办); E-mail: txush@jnu. edu. cn
作者简介: 庞惠丹(1982—), 女, 广东省化州市人, 在读硕士, 研究方向: 天然产物的分离与分析工作。
收稿日期: 2009-03-11(接受日期: 2009-04-03)

压液相柱层析分离得到化合物 2 和化合物 3; 85% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得到组分 C, 组分 C 经 RPC-18 反相中压液相柱层析分离得到化合物 4; 95% 乙酸乙酯-石油醚洗脱得到组分 D, 组分 D 经 RPC-18 反相中压液相柱层析分离得到化合物 5。

4 结构鉴定

化合物 1: 白色片状固体, m. p. 234. 2—235°C (乙酸乙酯); HREIMS 显示分子式为 $C_{35}H_{62}O_4Na$ ($[M+Na]^+$ 为 569. 4603, 计算值为 569. 4643), 不饱和度为 5。Liebermann Burchard 反应与 Molish 反应均为阳性, 表明该化合物为三萜或甾醇类。 ^{13}C NMR DEPT 中显示该化合物总共有 35 个碳, 其中 7 个 $-CH_3$ 、14 个 $-CH_2-$ 、9 个 $-CH-$ 、5 个季碳。 δ_c : 65. 11(t), 74. 23(d), 75. 08(d), 76. 22(d) 显示分子中含有 4 个连氧碳, 结合 EI-MS 显示 4 个失水的特征碎片离子, 表明该化合物含有 4 个羟基。将该化合物 1H NMR 与 ^{13}C NMR 数据与文献比较确定该化合物的母核结构^[1]。EI-MS 显示分子离子峰失去侧链碎片峰 m/Z 369 ($M^+ - C_8H_{17}O_4$), 母核 B 环和 D 环很少裂解, 主要裂解是 C 环两种裂解方式, 其方式一: C8—C14, C9—C11 键裂解, 得到含 A, B 环的离子, 产生失去一个氢原子特征碎片离子峰 m/Z 191; 其方式二: C8—C14 键, C12—13 键的裂解, 得到含 D, E 环的特征碎片离子峰 m/Z 149, 经与文献比较^[2], 该化合物的母核与何帕烷型五环三萜类的母核类似, 进一步确定其母核结构。除去母核碳氢外, 支链 $C_8H_{17}O_4$ 的结构可由 1H - 1H COSY 和文献比较确定, 从而得出化合物 1 为 (32S, 33R, 34R)-Bacteriohopanetetrol。

化合物 1 的部分光谱数据为: 1H NMR (Pyr/TMS) δ_H 4. 54(1H, q, $J=4.9$), 4. 35(1H, m), 4. 32(1H, dd, $J=10.0, 5.4$ Hz), 4. 19(1H, t, $J=6.1$ Hz), 4. 13(1H, dd, $J=10.0, 3.9$ Hz), 1. 88(3H), 1. 73—1. 80(2H), 1. 68(1H), 1. 64(2H), 1. 55—1. 58(2H), 1. 48—1. 53(4H), 1. 4—1. 45(2H), 1. 35—1. 40(3H), 1. 31—1. 35(2H), 1. 30(1H), 1. 26(2H), 1. 20—1. 23(3H), 1. 13(1H), 1. 05(3H), 0. 95(3H), 0. 94(3H), 0. 82(3H), 0. 81(3H), 0. 71—0. 79(3H), 0. 69(3H); ^{13}C NMR (Pyr/TMS) δ_c 76. 2(d), 75. 1(d), 74. 2(d), 65. 1(t), 56. 3(d), 54. 6(d), 50. 6(d), 49. 5(d), 46. 7(d), 44. 5(s), 42. 2(t), 41. 9(t), 41. 8(s), 41. 8(s), 40. 4(t), 37. 5(s), 37. 2(d), 33. 9(t), 33. 5(q), 33. 4(t), 33. 3(s), 32. 4(t), 30. 3(t), 27. 9(t), 24. 2(t), 23. 1(t), 21. 7(q), 21. 1(t), 20. 5(q), 18. 9(t), 18. 9(t), 16. 7(q), 16. 6(q), 16. 1(q), 16. 0(q); EI-MS m/Z : 546, 369, 191, 189, 149。

化合物 2: 针状透明晶体, m. p. 198—199°C (乙酸乙酯), ESI-MS 给出特征碎片离子峰 m/Z 145 (M^+)、144 ($M^+ - H$, 100%)、116 ($M^+ - CHO$); 1H NMR 10. 86(1H, s) 为吡啶氮上的质子, 9. 61(1H, s) 为醛上质子; 芳香质子信号 7. 76(1H), 7. 48(1H), 7. 17(2H, m) 表明分子中有邻二取代苯环; IR 显示 3445 有较强的宽带, 表明氨基的存在, 1635 强吸收表明分子中有羰基存在, 将波谱数据与文献对照确定化合物 2 的结构 3-吡啶甲酰^[3]。

化合物 2 的部分光谱数据为: 1H NMR (Pyr/TMS) δ_H 10. 86(1H, s), 9. 61(1H, s), 7. 76(1H), 7. 48(1H), 7. 31(1H), 7. 17(2H, m); ^{13}C NMR (Pyr/TMS) : 187. 9(s), 136. 6(s), 128. 3(s), 124. 2(d), 122. 4(d), 121. 2(d), 120. 4(d), 113. 1(d), 102. 8(s); EI-MS (m/Z): 145 (M^+)、144 ($M^+ - H$, 100%)、116 ($M^+ - CHO$)。

化合物 3: 白色粉末状固体, m. p. 58. 5—59. 0°C (氯仿); IR (ν_{KBr}^{max}) cm^{-1} : 3428、1715 显示羧酸存在, 推测该化合物为脂肪酸。 ^{13}C NMR (DEPT) 显示化合物有 11 个碳, 1 个羰基碳 177. 6(s), 1 个连氧碳 δ_c 68. 0(d), 8 个仲碳 $-(CH_2)-$, 1 个 $-(CH_3)$, 14. 1(q), 波谱数据与文献对照确定化合物 3 为 3-羟基十一酸^[4]。

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
化合物 3 的部分光谱数据为: 1H NMR (CDCl₃/TMS) δ_H : 11. 01(1H), 4. 02(1H, m), 2. 56(2H,

t), 1.26(14H, m), 0.88(3H); ^{13}C NMR (CDCl_3/TMS) δ : 177.6(s), 68.0(d), 41.2(t), 36.5(t), 31.9(t), 29.5(w), 22.7(t), 14.12(q); IR (KBr^{max}) cm^{-1} : 3428, 2923, 2853, 1715, 1464, 1402, 1298, 871, 673.

化合物 4: EI-MS 显示出 m/Z 126(M^+), 结合 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR(DEPT) 谱确定分子组成为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$. IR 谱显示仲酰胺基的吸收峰 3207, 3062 及酰胺 I 峰 1746 和酰胺 II 峰 1682; ^{13}C NMR 上存在典型的尿基及不饱和酰胺中羰基 151.46(s)、165.02(s) 和 137.71(s)、107.88(d) 双键, 分子中只有一个甲基信号 11.86(q), 结合其对应的 ^1H NMR 信号 1.70(s) 是一个单峰, 可推断此甲基连在烯键的季碳上, 波谱数据与文献对照确定化合物 4 为胸腺嘧啶^[5]。化合物 4 的部分光谱数据为: 淡黄色阵状晶体, m. p. > 300°C; ^1H NMR (CDCl_3/TMS): δ 10.92(1H, s), 10.52(1H, s), 7.20(1H, s), 1.70(3H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3/TMS): δ 165.02(s), 151.46(s), 137.71(s), 107.88(d), 11.86(q)。

化合物 5: EI-MS 显示 m/Z : 166(M^+), 138, 121, 93, 65, 39, 与对羟基苯甲酸乙酯标准 EI-MS 谱图基本一致, 将其它光谱数据与文献比较确定该化合物为对羟基苯甲酸乙酯。

化合物 5 的部分光谱数据为: m. p. 114.5—116°C(氯仿)。 ^1H NMR (CDCl_3/TMS): 7.8(2H), 6.84(2H), 5.0(1H), 4.29(2H), 1.3(3H); ^{13}C NMR (CDCl_3/TMS): 167.0(s), 161.6(s), 131.1(d), 115.6(d), 59.1(t), 13.6(q); EI-MS(m/Z): 166(M^+), 138, 121, 93, 65, 39。

参考文献

- [1] Valeria C, Ernesto F. A Biosynthetically Significant New Bacterio-Hopanoid Present in Large Amounts in the Caribbean Sponge Plakortis Simplex[J]. *Tetrahedron*, 2001, **57**(10): 4045.
- [2] Philippe B, Michel R. Determination of the Absolute Configuration of Bacteriohopanetetrol Side Chain by Hemisynthesis of Its Diastereoisomers[J]. *J. Org. Chem.*, 1989, **54**(12): 2959.
- [3] 李文林, 毛士龙, 易杨华等. 丰头皮海绵化学成分研究[J]. *中国海洋药物*, 2000, **75**(3): 1.
- [4] Zhang B, Carlson R. Engineering the Monomer Composition of Polyhydroxyalkanoates Synthesized in *Saccharomyces Cerevisiae*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, **72**(1): 536.
- [5] 饶志刚, 邓松之, 李凤英等. 南海软珊瑚 *Sarcophyton molle* 化学成分研究[J]. *有机化学*, 1997, **17**(3): 252.

Studies on Chemical Constituents from *Ircinia Mutans Wilsion*

PANG Hui-Dai LIAO Xiao-Jian XU Shi-Hai XIONG Sheng

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

Abstract Five compounds have been isolated from the *Ircinia mutans wilsion* collected from NaoZhou island of Zhan Jiang in China, and their chemical structures have been identified as (32S, 33R, 34R)-Bacteriohopanetetrol (1), 3-indolyl aldehyde (2), 3-hydroxy-undecanoic acid (3), 5-methyl uracil (4), ethyl *p*-hydroxybenzoate (5), respectively, based on the spectral data of MS, ^1H NMR, and ^{13}C NMR.

Key words Sponge; *Ircinia Mutans Wilsion*; (32S, 33R, 34R)-Bacteriohopanetetrol; 3-Indolyl Aldehyde; 3-Hydroxy-Undecanoic Acid; 5-Methyl Uracil; Ethyl *p*-Hydroxybenzoate