

· 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: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)01-0007-03

Chemical constituents of *Hypnea charoides*

L AO 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'-hydroxyethyl-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* Lamour.; 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 Finnigan 公司), NOVA 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), VG ZAB-MS 质谱仪。

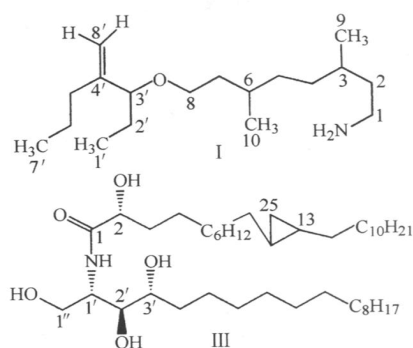


图1 化合物I和III的结构式

Fig. 1 Structures of compounds I and III

分离用硅胶材料(青岛海洋化工厂), Lichro-prep 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(2006AA09Z408); 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]⁺ (计算值为306.277 3),结合波谱数据确定化合物分子式为C₁₈H₃₇NO,不饱和度为1。EIMS (m/z): 283, 254, 240, 212, 198, 170, 156, 142, 100, 87, 72, 45。NMR 信号 δ 148.9 (s)、110.6 (t) 及 δ 5.06 (1H)、4.91 (1H) 表明分子中存在一个双取代的端基双键。 δ 75.1 (d), 65.7 (t), 及 δ 4.13, 3.65, 3.49 信号表明分子中有-CH-O-CH₂-结构片断的存在,且在EIMS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¹³C-NMR谱、¹H-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连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)。EIMS谱中,碎片离子峰 m/z 254 [M - C₂H₅]⁺, 156 [M - C₈H₁₅O]⁺, 87 [C₅H₁₁O]⁺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 - C₈H₁₅O - C₄H₈]⁺和碎片峰 m/z 87进一步说明了-CH₃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-CH₃连在C-3上以及-NH₂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~

表1 化合物I的¹³C-NMR、¹H-NMR谱及H-HCOSY、HMBC谱的主要相关数据(500 MHz, pyridine-d₅)

Table 1 Data of ¹³C-NMR, ¹H-NMR, H-HCOSY, and HMBC of compound I (500 MHz, pyridine-d₅)

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

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

255.232 6 [M - R]⁻和给出的分子式C₁₆H₃₁O₂,结合碎片峰329.3 [M + Cl]⁻,推测该化合物可能为棕榈酸钾盐。与棕榈酸钾对照品对照R_f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

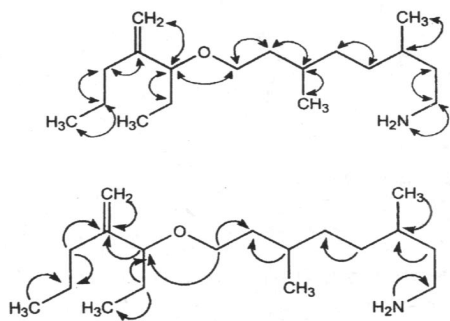


图2 化合物I的H-HCOSY和HMBC(H→C)的主要相关关系

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^o。FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z : 696 $[M + 1]^+$, 即该化合物相对分子质量为 695, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 EIMS 的数据分析, 确定化合物III的分子式为 $\text{C}_{43}\text{H}_{85}\text{NO}_5$, 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: δ_{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); δ_{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

的酰胺。根据 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 16.3 (2C, d), 11.4 (t) 和 $^1\text{H-NMR}$ δ 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^[1]。另外NMR谱显示2个甲基 δ 14.4 (2C, q), δ_{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(2R, 1S, 2S, 3R)-N-[1⁴(β D-葡萄糖甲苷)-2', 3⁴二羟基十七烷基]-2-羟基-12, 13-亚甲基二十四脂肪酰胺的波谱数据^[2], 化合物III除缺少糖基部分数据以外, 其他数据基本一致。EIMS 碎片离子峰 m/z : 696 $[M + 1]^+$, 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(2R, 1S, 2S, 3R)-N-[1⁴羟甲基-2', 3⁴二羟基十七烷基]-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 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱、 $^1\text{H-NMR}$ 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 KBr (cm^{-1}): 3 338, 3 223, 2 919, 2 850, 1 622, 1 542, 1 466, 1 071, 722。EIMS (m/z): 678, 660, 463, 420, 408, 394, 384, 339, 280, 225。FAB-MS (m/z): 696 $[M + 1]^+$ 。

表2 化合物III的 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 谱及H-HCOSY和HMBC的主要相关信息(500 MHz, pyridine- d_5)

Table 2 Data of $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, H-HCOSY, and HMBC of compound III (500 MHz, pyridine- d_5)

C 位	δ_{C}	$\delta_{\text{H}}(J/\text{Hz})$	$^1\text{H}-^1\text{H COSY}$	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 ₂)	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 ₂)	2.26 (m), 1.94 (m)	H-3', H-5'	C-2', H-4'
5'	25.9 (CH ₂)	1.96 (m), 1.68 (m)		C-3', C-5'
2	72.5 (CH)	4.51 (br)	H-3	
3	35.8 (CH ₂)	2.06 (m), 1.98 (m)	H-2, H-4	C-1, C-3
4	26.7 (CH ₂)	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 ₂)	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 ₃)	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*

[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.