

海筒蛄中 3 种化学成分的分 离鉴定*

张立新 范 晓**

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 海筒蛄 (*Tubularia marina*) 的 94% 乙醇提取物, 在水中混悬后, 用石油醚萃取, 石油醚相中的提取物经反复硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH20 凝胶柱色谱分离, 得到三个纯净的化合物。经 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 和 DEPT 谱鉴定, 分别确定为二十一碳一烯胆甾-5-烯-3 β -醇和 1-壬基-甘油醚。

关键词 海筒蛄 (*Tubularia marina*), 甾醇, 甘油醚

海筒蛄 (*Tubularia marina*) 是海洋水螅虫中的一种, 属于腔肠动物门 (Coelenterata), 水螅纲 (Hydrozoa)。本纲动物一般都是群体生活, 群体固着在水中的某些物体上, 在它上面生出藤状的水平分枝即螅根, 每隔相当距离生出竖起的分枝即螅茎, 螅茎向两侧交互生出短的侧枝, 其末端有一水螅体或生殖体。螅根、螅茎和侧枝均由两部分所构成: 外边是透明无生命的角质围鞘, 里边是共肉^[1]。

目前, 海洋水螅虫化学成分的研究报道不是太多。

Fusetani^[3] 等人曾在海洋水螅虫 (*Solanenia decurda*) 中分离并鉴定出三种有溶血活性的磷酸甘油醚类化合物。Aiello^[4] 等在海洋水螅虫 (*Aglaophenia plum*) 的脂溶性成分中分离出三种溴代 β -咔啉化合物。Lindquist^[5] 在海洋水螅虫 (*Tridentata marginata*) 二氯甲烷/ 甲醇提取液中分离出三种新物质 Tridentatol A-C, 并研究发现 tridentatol A 有比维生素 E 更强的抑制脂类过氧化作用^[6]。

Lindquist 等^[7] 从海洋水螅虫 (*Condendrium patrisiticum*) 中提取分离到两个新的次级代谢物 corydendramines A and B, 研究证明这两种化合物可以帮助水螅虫阻碍鱼类对它们的捕食。

海筒蛄是青岛地区十分常见的一种海洋水螅虫, 在养殖扇贝等海产品的架子上常常布满海筒蛄, 看上去像是海藻, 实际是动物, 渔民将其称为“海虫子”, 作为有害杂物除去。

我们曾对海筒蛄进行过活性筛选测定, 将 94% 乙醇提取液减压回收溶剂后, 浸膏混悬在水中, 分别用石油醚和乙酸乙酯萃取, 萃取液和水层分别减压蒸干后, 做抑菌和抗肿瘤试验。这三个部分对金黄色葡

萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌的最低抑菌浓度都大于 20 ng/L, 没有明显的抑菌活性。但对人白血病细胞 HL-60 和人肺腺癌细胞 A549 都有一定的抑制活性, 特别是石油醚部分, 在浓度为 63 ng/L 时对 HL-60 的抑制率可达 35.3%, 所以我们对这一部分进行了进一步的分离, 得到了三个纯净的化合物。

1 材料与方 法

1.1 材 料

海筒蛄于 2001 年 7 月采自青岛市石老人海域养殖扇贝的网兜上, 阴干后粉碎备用。

1.2 仪 器 与 试 剂

Mercury 300 型核磁共振仪 (Varian 公司), RE52-98 型真空旋转蒸发仪, SHB3 循环水多用真空泵。

粗提取用乙醇是食用级 94% 乙醇, 氯仿、二氯甲烷、甲醇等试剂均为分析纯, 100~200 目柱层析硅胶和 0.20 mm GF 254 薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂生产。

1.3 方 法

海筒蛄粉末用约 94% 的食用酒精浸泡提取, 共

* 国家 863 计划资助项目 2001 AA620403 号和国家自然科学基金重点基金 29932030 号。

** 通讯作者。

第一作者: 张立新, 出生于 1968 年, 博士在读, 青岛大学化学系副教授。

收稿日期: 2002-07-03; 修回日期: 2002-07-16

提取三次, 提取液减压浓缩为浸膏, 浸膏混悬在水中用石油醚萃取 5 次, 石油醚萃取液减压浓缩后上硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯进行梯度洗脱, 共分为 A~H 共 8 个部分。B 部分上硅胶柱, 用石油醚: 丙酮 (9: 1) 洗脱, 洗脱液共分 5 部分, 第 2 部分上 Sephadex LH20 凝胶柱, 用二氯甲烷: 甲醇 (2: 3) 洗脱, 共得到 7 个部分, 第 5 部分减压浓缩后析出化合物 1。

D 部分上 Sephadex LH20 凝胶柱, 用石油醚: 氯仿: 甲醇 (5: 5: 1) 洗脱, 共分为 3 个部分, 第 1 部分再上硅胶柱, 氯仿: 甲醇 (9: 1) 洗脱, 洗脱液中 R_f 值 (与洗脱剂同样的展开系统) 为 0.25 的部分收集在一起, 经石油醚丙酮重结晶, 得到化合物 2。

G 部分上硅胶柱, 氯仿甲醇梯度洗脱, 氯仿: 甲醇 (9: 1) 洗脱部分经反复 Sephadex LH20 凝胶柱层析和硅胶柱层析, 得化合物 3。

2 结果与讨论

化合物 1, 白色固体, 根据其 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据可以确定此化合物为含有一个不饱和键的二十一碳烯。¹H NMR (CDCl₃) 化学位移 δ 数据为: 5.43 (m, 2 H, 烯氢), 0.85 (m, 6 H, 2 个 -CH₃), 1.1 ~ 2.3 是多个 CH₂ 共同形成的峰。¹³C NMR (CDCl₃) 化学位移 δ 数据为: 130.2, 130.0 是两个不饱和 C, 14.35 是两个 -CH₃, 没有确定不饱和键的位置。

化合物 2, 白色片状结晶, 其 ¹H NMR (CDCl₃) 化学位移 δ 数据为: 5.36 (d, 1 H, 5-H), 3.52 (m, 1 H, 3-H), 1.01 (s, 3 H, 19-CH₃), 0.64 (s, 3 H, 18-CH₃), 0.80 ~ 2.40 (br, 38 H), 此复杂的系列共振信号, 是甾醇骨架上为数众多的亚甲基和次甲基信号相互重叠的结果。¹³C NMR (CDCl₃) 化学位移 δ 数据见表 1, δ 141.0 和 122.0 分别为 5 位和 6 位烯 C, δ 72.0 为 3 位与羟基相连的 C, 此 ¹³C NMR 数据与文献数据基本一致^[2]。可以确定此化合物为胆甾-5-烯-3-β-醇 (cholest-5-en-3-β-ol), 是海洋无脊椎动物中很常见的一种甾醇类化合物 (结构见图 1)。

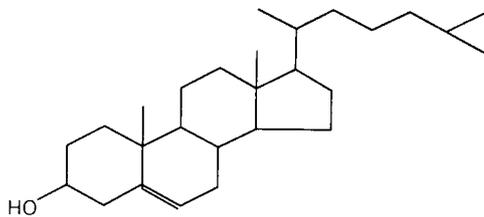


图 1 化合物 2 的结构

Fig. 1 The structure of compound 2

化合物 3, 白色固体, 其 ¹H NMR (CDCl₃) 数据为:

表 1 化合物 2 的 ¹³C NMR (CDCl₃) 数据

Tab. 1 ¹³C NMR (CDCl₃) of compound 2

C	δ
1	37.5
2	31.9
3	72.0
4	42.5
5	141.0
6	122.0
7	32.1
8	32.1
9	50.3
10	36.7
11	21.3
12	39.7
13	42.5
14	57.0
15	24.1
16	28.5
17	56.5
18	12.1
19	19.6
20	36.0
21	18.9
22	36.5
23	24.5
24	21.3
25	28.2
26	22.8
27	23.1

δ 0.88 (3 H, t, CH₃), 1.25 (14 H, br, 7 个 CH₂), 1.57 (2 H, m, CH₂), 2.10 (2 H, -OH), 3.5 ~ 5.0 (7 H, 与 O 相连的 3 个 CH₂ 和一个 CH), ¹³C NMR (CDCl₃) 数据为: δ 72.8 (CH₂, C3), 72.1 (CH₂, C1), 70.6 (CH, C2), 64.6 (CH₂, C1'), 32.2 (C2'), 29.8 (5 C, 3' ~ 7' C), 26.3 (C8'), 22.9 (C9'), 14.5 (C10'), 此化合物为 1-癸基-甘油醚, 结构如图 2 所示。

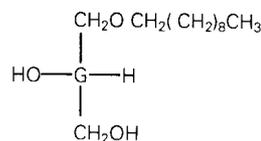


图 2 化合物 3 的结构

Fig. 2 The structure of compound 3

海筒螅是青岛地区十分常见的一种海洋水螅虫,

生物量十分可观,国内以前没有人报道过对水螅虫化学成分的研究。目前人们对海洋中其它腔肠动物的研究比较多,如柳珊瑚、软珊瑚、海葵等等,发现了许多有生物活性的新化合物。我们对海筒螅的活性筛选也发现了它的抗肿瘤等作用,其它化学成分的研究正在进行之中。这些数据可以为进一步的开发利用这种丰富的生物资源奠定基础。

参考文献

- 1 江静波等编著。无脊椎动物学。北京:高等教育出版社,1982。101
- 2 龚运涯编著。天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移。昆明:云南科技出版社,1986。
- 3 Fusetani N., Yasukawa K., Matsunaga S. and Hashimoto K.. Isolation and identification of three Hemolysins from the

hydroid *Solaneria secunda*, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1986, **83B**(3):511

- 4 Aiello A., Fattorusso E., Silvana M. And Mayd L.. Brominated β -carboline from the marine hydroid *Aglaophenia pluma*, *Tetrahedron*, 1987, **43**(24):5 929
- 5 Lindquist N., Lobkovsky E. And Clardy J.. Tridentatols AC, novel natural products of the marine hydroid *Tidentata marginata*, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**(51):9 131
- 6 Johnson M. K., Alexander K.E., Lindquist N. and Loo G.. Potent antioxidant activity of a dithiocarbamate related compound from a marine hydroid, *Biochemical Pharmacology*, 1999, **58**:1 313
- 7 Lindquist N., Shigematsu N. and Pannell L.. Corynedramines A and B, Defensive Natural Products of the Marine Hydroid *Corydendrium pamsiticum*, *J. Nat. Prod.*, 2000, **63**:1 290

THE SEPERATION AND IDENTIFICATION OF THREE COMPONENTS OF *Tubuaria marina*

Zhang Lixin Fan Xiao

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Received: Jul., 3, 2002

Key Words: *Tubuaria marina*, Sterol, Glycerylether

Abstract

Three pure compounds have been isolated from the marine hydroid *Tubuaria marina*. The structures of the compounds were determined by interpretation of spectral data of ¹H NMR, ¹³C NMR and DEPT, which are hemicosene, cholest-5-en- β -ol and 1-nonyl glycerylether. (本文编辑:刘珊珊)