

## 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 $\beta$ -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<sup>[1]</sup>。

目前, 海洋水螅虫化学成分的研究报道不是太多。

Fusetani<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> 等在海洋水螅虫 (*Aglaophenia plum*) 的脂溶性成分中分离出三种溴代  $\beta$ -咔啉化合物。Lindquist<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>。

Lindquist 等<sup>[7]</sup> 从海洋水螅虫 (*Condendrium patasiticum*) 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 Rf 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<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C 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。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)化学位移 δ数据为:5.43(m, 2 H, 烯氢), 0.85(m, 6 H, 2个-CH<sub>3</sub>), 1.1~2.3是多个CH<sub>2</sub>共同形成的峰。<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)化学位移 δ数据为:130.2, 130.0是两个不饱和C, 14.35是两个-CH<sub>3</sub>, 没有确定不饱和键的位置。

化合物2,白色片状结晶,其<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)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-CH<sub>3</sub>), 0.64(s, 3 H, 18-CH<sub>3</sub>), 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。<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)化学位移 δ数据见表1, δ141.0和122.0分别为5位和6位烯C, δ72.0为3位与羟基相连的C,此<sup>13</sup>C NMR数据与文献数据基本一致<sup>[2]</sup>。可以确定此化合物为胆甾-5-烯-3β-醇(cholest-5-en-3β-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)。

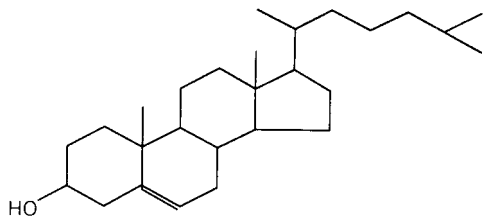


图1 化合物2的结构

Fig.1 The structure of compound 2

化合物3,白色固体,其<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)数据为:

表1 化合物2的<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)数据

Tab.1 <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>) 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

δ0.88(3 H, t, CH<sub>3</sub>), 1.25(14 H, br, 7个CH<sub>2</sub>), 1.57(2 H, m, CH<sub>2</sub>), 2.10(2 H, -OH), 3.5~5.0(7 H, 与O相连的3个CH<sub>2</sub>和一个CH), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)数据为: δ72.8(CH<sub>2</sub>, C3), 72.1(CH<sub>2</sub>, C1), 70.6(CH, C2), 64.6(CH<sub>2</sub>, 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。

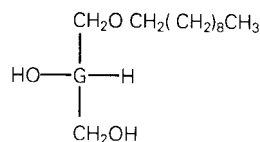


图2 化合物3的结构

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<sup>13</sup>C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  $\beta$ -carboline from the marine hydroid *Aglaophenia pluma*, *Tetrahedron*, 1987, **43**(24):5 929
- 5 Lindquist N., Lobkovsky E. And Clardy J.. Tridentatols A-C, 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 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and DEPT, which are hemicosene, cholest-5-en- $\beta$ -ol and 1-nonyl glycerylether. (本文编辑:刘珊珊)