

1.1.1 官能团的确定

(1) 酰胺基: 1 的 IR 显示酰胺基的吸收峰 (ν/cm^{-1}): 3322(酰胺), 1642(酰胺 I), 1548(酰胺 II) 与 1275(酰胺 III); ^{13}C NMR 中的信号 W_{C} 174.3(s) 为酰胺基上碳的信号; ^1H NMR 中的 W_{H} 6.32(1H, brd, D_2O 部分交换) 酰胺基上氢的信号, 因此推断 1 中含有 -CONH- 基团。

(2) 羟基: IR(ν/cm^{-1}) 中的 3450, 1129, 1085 吸收及 ^1H NMR 显示的 3 个可被氘代的氢原子信号 [W_{H} 1.60(2H, brs), 1.90(1H, m)] 表示 1 中含有羟基, ^{13}C NMR(DEPT) 显示的 3 个连氧碳信号 [W_{C} 75.49(d), 72.99(d), 62.04(t)] 表明 1 中的羟基有 1 个 -CH₂OH 和 2 个 >CH-OH。

(3) 双键: 在 1 的 ^{13}C NMR(DEPT) 谱上除了酰胺基上的碳信号外, 无任何 sp^2 碳信号, 判断 1 中无双键, 是一饱和化合物。

(4) 饱和的长链烷基: 1 的 ^{13}C NMR(DEPT) 在低场给出 2 个甲基信号: W_{C} 14.05(q), 19.25(q), 表明 1 中含有 2 条饱和的长链。

1.1.2 分子式及结构式的确定 1 的 ^{13}C NMR(DEPT) 中除了两个连氧的次甲基信号 [W_{C} 75.49(d), 72.99(d)] 外, 还有一个次甲基信号 W_{C} 53.34(d), 这通常是 N 酰基神经鞘氨醇中与亚氨基相连的次甲基信号^[3], 结合上面官能团的推断初步断定 1 是一个饱和的含多羟基的 N-酰基神经鞘氨醇。1 的 EIMS 在高质量区给出的碎片离子峰 m/z 677($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$) 说明含单数个氮原子, 结合 ^{13}C NMR 推出 1 的分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{89}\text{NO}_4$, 不饱和度为 1。

1 的 EIMS 碎片离子峰 m/z 323 是酰胺键 α 断裂的碎片(图 1), 结合碎片离子峰 m/z 295 确定 1 中酰基部分的碳链是 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}$; 碎片离子峰 m/z 382, 364, 351, 313 可以确定神经鞘氨醇部分 C2-C3 的连接形式; 碎片离子峰 m/z 337 可以确定分子中的亚胺基与 C2 之间的连接形式; 神经鞘氨醇部分 C2-C3 断裂而产生的碎片离子峰 m/z 313, 由于很快失去了 -CH₂OH 基团而产生的碎片离子峰 m/z 283, 证明了鞘氨醇部分的 C3 与连有羟基的 C4 相连; 碎片离子峰 m/z 253 则证明了鞘氨醇其它碳链部分为 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 。这样, 1 的结构就被确定下来, 它是一个饱和的含 3 个羟基的 N-酰基神经鞘氨醇, 1 未见文献报导。

一般天然的 N 酰基神经鞘氨醇都含有一个羟基位于 C1 位; 一个羟基位于 C3 位及一个位于 C4-C5 位的双键。本文所报道的化合物 1 中含有第三个羟基, 根据上述的推断把它定在 C4 位上, 从生源的角度来说是合理的, 很可能是天然的 N 酰基神经鞘氨醇在代谢过程中进行了水合作用。而我们过去以同样条件进行分离的 N 酰基神经鞘氨醇不少含有 C4-C5 双键^[3], 说明第三个羟基不是分离过程中所发生的人工变化, 而是海绵体本身水合作用的结果, 这在别种海绵中是少见的。

图 1 1 的质谱裂过程

Fig. 1 Mass fragmentation of 1

1.2 2 的结构确定

40% 乙酸乙酯的石油醚溶液洗脱出的组分经硅胶加压柱层析及丙酮重结晶得化合物 2, 为白色粉末状固体, θ_{mp} 108~ 109°C (丙酮).

(1) 伯酰胺基的确定: 2 的 IR 吸收峰 (ν/cm^{-1}) 3 395, 3 310, 3 198 为伯酰胺中氮上氢的 2 种不同类型的吸收; 1 651 cm^{-1} 为伯酰胺中的羰基吸收峰; 1H NMR 中所给出的信号 δ 5.62 (2H, brs, 可氘代) 为伯酰胺氮上氢的信号, 因此推断 2 中含有一 $CO-NH$ 基团.

(2) 饱和链的确定: ^{13}C NMR (DEPT) 中只给出一个甲基信号 δ 14.0 (q) 及一系列亚甲基信号而无次甲基信号, 而且除了伯酰胺基中碳的信号外, 无任何 sp^2 碳信号, 推断 2 为一饱和直链伯酰胺.

(3) 分子式及结构式的确定: 2 的 FAB MS 在高质量区给出分子离子峰 367 (M^+), 结合 ^{13}C NMR (DEPT) 数据, 确定 2 的分子式为 $C_{24}H_{49}NO$, 是正二十四酰胺.

2 的 EIMS 给出的麦氏重排碎片离子峰 m/z 59 及一系列 T 断裂而产生的碎片离子峰 m/z 353 ($M^+ - 2CH_2$), 334 ($M^+ - CH_2 - CH_2$), 296 ($M^+ - CH_2 - 4CH_2$), 128 ($M^+ - CH_2 - 16CH_2$), 113 ($M^+ - CH_2 - 17CH_2$), 72 ($M^+ - CH_2 - 20CH_2$), 证明了结构推断的正确性.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

5 X 国产显微熔点测定仪, 温度计未校正; 美国 NICO LET 5D X- FT 红外光谱仪; JOEL FX- 90 Q 核磁共振仪; VG ZAB- HS 质谱仪. 薄层层析用硅胶 H (40 μm) 为青岛海洋化工厂出品.

2.2 实验生物材料

星骨海绵 *Stelletta tenuis* (Lindgren) 于 1991 年 5 月采自中国海南岛, 由中科院南海海洋研究所李锦和教授鉴定. 标本存放于广州中山大学化学系天然物研究室.

2.3 提取分离

星骨海绵经晒干后 (干重 2.2 kg), 用乙醇浸泡提取 3×14 d, 合并提取液减压浓缩得深色焦油状物 (276 g), 将此焦油状物用水和乙酸乙酯分配, 合并乙酸乙酯提取液用水洗去无机盐, 减压浓缩得黑色油状物 (66.3 g), 将此油状物用 40 μm 硅胶 H 进行快速柱层析, 用极性不断加大的石油醚-乙酸乙酯混合液洗脱, 40% 乙酸乙酯的石油醚溶液洗脱出组分 A; 50% 乙酸乙酯的石油醚溶液洗脱去组分 B. 将组分经 40 μm 硅胶 H 加压柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯 (1: 1) 洗脱出一白色固体, 将此固体用丙酮重结晶 2 次, 得白色粉末 2 (8 mg), 将组分 B 经 40 μm 硅胶 H 加压柱层析分离, 石油醚: 丙酮 (5: 2) 冲洗得一无定形固体, 将此固体用丙酮重结晶两次, 得白色粉末 1 (8 mg).

2.4 光谱数据

化合物 1, 白色粉末, θ_{mp} 105~ 107°C (丙酮), IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 450, 3 322, 2 919, 2 851, 1 642, 1 548, 1 467, 1 414, 1 275, 1 129, 1 085, 810; 1H NMR (90 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.

89(6H, t), 1.28(70H, S), 1.60(2H, brs), 1.64(2H, t), 1.90(1H, m), 2.2(2H, t) 3.64(1H, dd, $J=8.4\text{Hz}$), 3.88(1H, m), 3.98(1H, dd, $J=8.4\text{Hz}$), 4.12(1H, m), 4.22(1H, m), 6.32(1H, brd); ^{13}C NMR (90 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 28.05, 19.25; 53.34, 72.99, 75.59; CH_2 (25.75, 27.16, 27.43, 29.38(m 个 CH_2), 29.98(n 个 CH_2), 30.09, 31.93, 36.75, 39.13, 61.99); C(174.3); MS(EI, 70 eV) m/z : 677($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 660(5), 645(10), 631(9), 617(14), 602(6), 588(5), 422(12), 392(17), 364(18), 337(30), 323(13), 308(5), 294(6), 278(10), 141(9), 128(12), 111(13), 97(29), 83(39), 69(48), 57(100).

化合物 2, 白色无定形粉末, $\theta_{\text{mp}} 108\sim 109^\circ\text{C}$ (丙酮); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 3395, 3310, 3198, 2917, 2846, 1651, 1468, 1419, 1124, 807; ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.84(3H, t), 1.21(s, 38H), 1.44(4H, m), 2.18(2H, t), 5.62(2H, brs); ^{13}C NMR (90 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.0(q), 22.61(t), 25.49(t), 29.33(t), 29.49(t), 29.65(t), 29.98(t), 31.93(t), 35.99(t), 175.38(s); MS(EI, 70 eV) m/z : 367(M^+), 353(15), 339(37), 328(8), 310(7), 296(9), 278(5), 264(t), 250(4), 237(4), 222(4), 208(3), 184(4), 142(3), 128(14), 114(12), 97(11), 83(10), 72(58), 59(100).

参 考 文 献

- 1 Gunawardana G P, Kohmoto S, Burres N. New cytotoxic acridine alkaloids from two deep water marine sponge of the family pachastrellider. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30(33): 4359~ 4362
- 2 Su J Y, Meng Y H, Zeng L M, Stelletin A, a new triterpenoid pigment from the marine sponge *Stelletta tenuis*. *J Nat Prod.* 1994, 57(10): 1450~ 1451
- 3 苏镜娱, 李艳, 余小强. 中国软珊瑚化学成分研究 (20). 中山大学学报 (自然科学版), 1989, 28(2): 33~ 37

Chemical Constituent Studies on the Marine Sponge *Stelletta tenuis* (Lindgren)

Meng Yanhui Su Jingyu* Zeng Longmei

Abstract A number of metabolites have been isolated from the sponge *Stelletta tenuis* (Lindgren) collected off Hainan Island. Two secondary metabolites **1** and **2** were reported in the paper. Based on the spectral data, the structures of **1** and **2** were determined as a new N-acyl sphingosine and a saturated amide, respectively.

Keywords sponge, N-acyl sphingosine, amide

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275