

子式为 $C_{24}H_{28}O_9$ 。 1H -NMR(C_5D_5N) δ : 5.13(1H, br d, $J=11.0$ Hz, H-2), 2.15(1H, ddd, $J=1.5, 11.0, 16.5$ Hz, H-3 $_{ax}$), 2.38(1H, dd, $J=1.5, 16.5$ Hz, H-3 $_{eq}$), 5.36(1H, d, $J=2.9$ Hz, H-4), 2.62(3H, s, 6-Me), 2.52(3H, s, 8-Me), 7.34(2H, dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.01(2H, dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 3.70(3H, s, 4'-OMe), 5.67(1H, d, $J=8.3$ Hz, Glu-1''), 5.10(1H, d, $J=7.8$ Hz, Glu-1'''). ^{13}C -NMR(C_5D_5N) 数据见表1。以上波谱数据与文献报道^[6]的5,7-dihydroxy-4'-methoxy-6,8-dimethyl-2'',4(S)-oxido-2(R)-flavary-5 β -D-glucopyranoside(eruberin A)基本一致,因此化合物4鉴定为5,7-二羟基-4'-甲氧基-6,8-二甲基-2'',4(S)-氧-2(R)-黄烷-5 β -D-葡萄糖苷。

化合物5: ESI-MS⁺ m/z 303[$M+H$]⁺ 推测分子式为 $C_{16}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR(CD_3OD) δ : 2.85(1H, dd, $J=3.7, 17.2$ Hz, H-3 $_{ax}$), 2.96(1H, dd, $J=12.2, 17.2$ Hz, H-3 $_{eq}$), 5.67(1H, dd, $J=3.7, 12.2$ Hz, H-2), 6.04(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.09(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 3.81(3H, s, 3'-OMe), 6.94(1H, d, $J=2.7$ Hz, H-2'), 6.68(1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 6.63(1H, d, $J=2.7, 8.7$ Hz, H-6')。 ^{13}C -NMR(CD_3OD) δ : 76.1(C-2), 43.2(C-3), 198.5(C-4), 104.1(C-10), 165.3(C-5), 95.9(C-6), 169.6(C-7), 95.1(C-8), 165.0(C-9), 127.5(C-1'), 114.1(C-2'), 151.5(C-3'), 148.1(C-4'), 116.9(C-5'), 117.2(C-6'), 56.4(3'-OMe)。以上波谱数据与文献报道^[8]基本一致,因此化合物5鉴定为高圣草素(homoeriodictyol)。

化合物6: ESI-MS⁺ m/z 163[$M+H$]⁺ 推测分子式为 $C_{10}H_{10}O_2$ 。 1H -NMR($CDCl_3$) δ : 9.65(1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1), 6.64(1H, dd, $J=7.7, 15.8$ Hz, H-2), 7.40(1H, dd, $J=7.7, 15.8$ Hz, H-3), 7.52

(2H, dd, $J=2.7, 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, dd, $J=2.7, 8.7$ Hz, H-3', 5'), 3.86(3H, s, 4'-OMe)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ : 193.7(C-1), 126.6(C-2), 152.7(C-3), 126.8(C-1'), 130.3(C-2', 6'), 114.6(C-3', 5'), 162.3(C-4'), 55.5(4'-OMe)。以上波谱数据与文献报道^[9]一致,故化合物6鉴定为对-甲氧基桂皮醛。

4 细胞毒活性

按文献报道方法^[10]测试化合物的细胞毒活性。化合物3、4对L929及HeLa细胞的IC₅₀值分别为13.05、24.75 μ g/mL, 25.11、18.32 μ g/mL。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] Zhao Z X, Jin J, Ruan J L, *et al*. Flavary-4-ol glycosides from the rhizomes of *Abacopteris penangiana* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(2): 265-268.
- [3] Zhao Z X, Jin J, Ruan J L, *et al*. Antioxidant flavonoid glycosides from aerial parts of the fern *Abacopteris penangiana* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(10): 1683-1686.
- [4] 赵忠祥, 阮金兰. 披针新月蕨中两个新黄烷苷[J]. 药学报, 2008, 43(4): 392-395.
- [5] Fang J B, Chen J C, Duan H Q. Two new flavary-4-ol glycosides from *Abacopteris penangiana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(5): 355-359.
- [6] Tanaka N, Sada T, Murakami T, *et al*. Chemische und chemotaxonomische untersuchungen der pterophyten XLV. chemische untersuchungen der inhaltsstoffe von *Glaphyroidopsis erubescens* (Wall.) Copel [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(2): 490-496.
- [7] Tanaka N, Murakami T, Wada H, *et al*. Chemical and chemotaxonomical studies of filices. LXI. chemical studies on the constituents of *Pronephrium triphyllum* Holtt [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(12): 5231-5238.
- [8] 王学贵, 沈润海, 曾芸芸, 等. 珍珠莲中的黄酮类化学成分[J]. 中草药, 2010, 41(4): 526-529.
- [9] Battistuzzi G, Cacchi S, Fabrizi G, *et al*. An efficient palladium catalyzed synthesis of cinnamaldehydes from acrolein diethyl acetal and aryl iodides and bromides [J]. *Org Lett*, 2003, 5(5): 777-780.
- [10] 张彦龙, 付海燕, 张莹莹, 等. 香鳞毛蕨的化学成分及其细胞毒活性[J]. 中草药, 2008, 39(5): 648-651.

绒白乳菇子实体的化学成分研究

赵丽艳¹, 左伟², 付琪斌², 赵丽君³, 朱文粮², 罗都强^{2*}

(1 石药集团中奇制药技术(石家庄)有限公司, 河北 石家庄 052160; 2 河北大学 生命科学学院, 河北 保定 071002; 3 河北大学药学院, 河北 保定 071002)

摘要: 目的 研究绒白乳菇 *Lactarius vellereus* 的化学成分。方法 用 Sephadex LH-20、LH-60, 硅胶以及

①收稿日期: 2010-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30671385)

作者简介: 赵丽艳(1982—), 女, 河北省石家庄市人, 硕士, 石药集团中奇制药技术(石家庄)有限公司。E-mail: zhaoliyanjch@163.com

* 通讯作者 罗都强 E-mail: duqiangluo@163.com

HPLC 等色谱方法分离绒白乳菇的乙醇提取物,并根据化合物的光谱数据(UV、IR、MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)和 X 晶体衍射确定其结构。结果 从绒白乳菇子实体中共分离得到 11 个化合物,分别为 isolactarorufin (1)、3-*O*-ethyl lactarolide A (2)、7 α , 8 α , 13-trihydroxy-marasmiolide acid γ -lactone (3)、velleratetraol (4)、leptosphaepin (5)、7 α , 8 β , 13-trihydroxy-marasmiolide acid γ -lactone (6)、lactarolide A (7)、*D*-阿洛醇(8)、bis(2-ethylhexyl) phthalate (9)、硬脂酸(10)、硬脂酸甲酯(11)。经光谱分析鉴定化合物 1~4 和 6,7 为倍半萜类化合物,化合物 5 为生物碱类化合物,化合物 8~11 为常见化合物。结论 化合物 1,2,4,5 为首次从该菌中发现的化合物。化合物 4 拥有高度氧化的新型倍半萜骨架;化合物 5 为首次从陆生生物中分离得到的一种生物碱类化合物,对研究海洋生物和陆生生物之间的进化关系具有重要的意义。

关键词: 绒白乳菇; 高等真菌; 倍半萜; 生物碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)10-1604-05

Chemical constituents from fruit body of *Lactarius vellereus*

ZHAO Li-yan¹, ZUO Wei², FU Qi-bin², ZHAO Li-jun³, ZHU Wei-liang², LUO Du-qiang²

(1. China Shijiazhuang Pharmaceutical Group Co., Ltd., (CSPC) Zhongqi Pharmaceutical Technology (Shijiazhuang)

Co., Ltd., Shijiazhuang 052160, China; 2. College of Life Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

3. College of Pharmaceutical Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in *Lactarius vellereus*. **Methods** The compounds were extracted with ethanol and isolated by repeated column chromatography on Sephadex LH-20, LH-60, silica gel, and HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic methods (UV, IR, MS, $^1\text{H-NMR}$, and $^{13}\text{C-NMR}$) and single-crystal X-Ray. **Results** Eleven compounds isolated from the extract of *L. vellereus* were isolactarorufin (1), 3-*O*-ethyl lactarolide A (2), 7 α , 8 α , 13-trihydroxy-marasmiolide acid γ -lactone (3), velleratetraol (4), leptosphaepin (5), 7 α , 8 β , 13-trihydroxy-marasmiolide acid γ -lactone (6), lactarolide A (7), *D*-allitol (8), bis(2-ethylhexyl) phthalate (9), stearic acid (10), and methyl stearate (11). Compounds 1-4, 6, and 7 were identified as sesquiterpenes, and compound 5 was an alkaloid, and compounds 8-11 were common compounds. **Conclusion** Compounds 1, 2, 4, and 5 are isolated from this species for the first time. Especially, compound 4 has specially high oxidation skeleton and compound 5 is an alkaloid which is firstly separated from terrestrial biota. This is very important to study the evolution relationship between the marine life and terrestrial biota.

Key words: *Lactarius vellereus* Fr.; higher fungi; sesquiterpenes; alkaloid

高等真菌属于“创造系数”很高的生物资源,其所含的次生代谢产物化学结构多样且新颖,这种化学结构的多样性对于现代医药和农药先导化合物的发现至关重要。

绒白乳菇 *Lactarius vellereus* Fr. 属红菇科乳菇属,常与栎属植物形成外生菌根。目前从该属真菌中分离出的化合物主要有倍半萜^[1]、色烯类^[2]、= 牛儿酚类^[3]、生物碱类^[4]、甾醇^[5]、氨基酸、脂肪酸及其酯类、游离糖、烃类及芳香挥发性成分。其中,倍半萜类化合物是乳菇属真菌的主要次生代谢产物,并且具有很多生物活性。本实验从绒白乳菇子实体的乙醇提取物中分离了 11 个化合物,化合物 1~4、6,7 为倍半萜,8~11 为真菌中常见的化合物。化合物 5 第一次发现是在 20 世纪 90 年代,从一种海洋真菌 *Lep tospheeria oraemaris* Fr. 中分离出来的,自此再没有从自然界中得到该化合物。从陆生高等

真菌中分离到此化合物实属首次,这个发现能否说明这两种真菌在某些方面有着相似的代谢途径,能否说明陆生高等真菌和水生高等真菌存在着进化的同源性,这些问题还有待于进一步的研究。

1 仪器与材料

旋光由 Horiba SEPA-300 旋光仪测定;UV 由 Shimadzu UV-2401PC 型分光光度计测定;IR 由 TENSOR 27 型红外光谱仪测定;NMR 由 Bruker AM-400 和 DRX-500 测定,TMS 为内标;ESI 和 HR-ESI-MS 由 API QSTAR Pulsar I 质谱仪测定。柱色谱材料和薄层色谱材料由烟台江友硅胶开发有限公司生产;Sephadex LH-20 和 LH-60 由瑞典 Amersham Biosciences 公司生产。显色方法为 254,365 nm 荧光,10% 硫酸-乙醇溶液和硫酸-香草醛处理后加热显色及碘蒸气显色。

绒白乳菇新鲜子实体于 2006 年 8 月采于云南

的哀牢山,标本由中国科学院昆明植物研究所分类室鉴定为 *Lactarius vellereus* Fr., 真菌标本收藏于昆明植物研究所隐花植物标本馆。

2 提取与分离

干燥的绒白乳菇子实体(8 kg)经粉碎后用乙醇室温浸泡提取,滤过,合并滤液,减压回收溶剂,得到浸膏500 g。加水悬浮,用醋酸乙酯萃取,减压浓缩得220 g 提取物。样品进行硅胶柱分离,以氯仿-甲醇系统梯度洗脱。在氯仿-甲醇(95:5)洗脱部分,经反复硅胶柱色谱和氯仿-甲醇(1:1)洗脱的凝胶 LH-60 纯化,得到化合物 **3**(100 mg),再经重结晶得到化合物 **1**(100 mg)、**2**(150 mg)、**6**(20 mg)和**7**(100 mg),经反复色谱得到化合物 **8**(200 mg)、**9**(152 mg)、**10**(176 mg)、**11**(265 mg),这几种化合物在真菌界普遍存在。在氯仿-甲醇(90:10)洗脱部分,经过反复硅胶柱色谱和氯仿-甲醇(1:1)洗脱的凝胶 LH-20,重结晶得到化合物 **4**(100 mg)、**5**(300 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**(isolactarorufin): 由内酯环构成的四环倍半萜,分子式 $C_{15}H_{22}O_4$,无色块状晶体。由波谱数据和 X 晶体衍射确定其结构。 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 1.66(2H, s, H-1), 1.23(1H, d, J =10.1 Hz, H-5a), 1.51(1H, d, J =8.1 Hz, H-5b), 2.05(1H, m, H-9), 1.20(1H, d, J =10.5 Hz, H-10b), 1.67(1H, d, J =11.1 Hz, H-10b), 1.82(3H, s, H-12), 4.33(2H, m, H-13), 1.10(3H, s, H-14), 0.94(3H, s, H-15)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 40.0(t, C-1), 46.1(d, C-2), 71.3(s, C-3), 175.9(s, C-4), 18.0(t, C-5), 33.2(s, C-6), 37.9(s, C-7), 75.2(d, C-8), 43.5(d, C-9), 47.1(t, C-10), 38.7(s, C-11), 25.1(q, C-12), 72.1(t, C-13), 28.8(q, C-14), 26.8(q, C-15)。以上波谱数据与文献值^[6]一致,化学结构式和其晶体结构见图1。

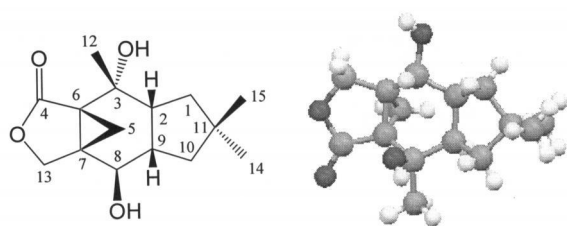


图1 化合物 **1** 的化学结构式和晶体 X 衍射结构

Fig 1 Chemical structure and single crystal X ray structure of compound **1**

化合物 **2**(3-*O*-ethylactarolide A): 高度氧化的 lactaranes 型倍半萜,无色块状晶体,分子式为

$C_{17}H_{26}O_5$, 相对分子质量为 310。 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 2.50(1H, d, J =1.8 Hz, H-4), 2.75(1H, d, J =1.8 Hz, H-4), 4.30(1H, d, J =1.2 Hz, H-8), 1.25(3H, s, H-12), 6.19(1H, s, H-13), 1.04(3H, s, H-14), 1.00(3H, s, H-15), 3.54(2H, m, H-15), 1.17(3H, m, H-16)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 45.4(t, C-1), 48.4(d, C-2), 80.8(s, C-3), 29.0(t, C-4), 172.2(s, C-5), 125.2(s, C-6), 159.2(s, C-7), 65.7(d, C-8), 46.2(d, C-9), 45.1(t, C-10), 36.7(s, C-11), 24.8(q, C-12), 96.4(d, C-13), 29.2(q, C-14), 27.2(q, C-15), 57.1(t, C-16), 15.4(q, C-17)。以上波谱数据与文献值^[7]一致。

化合物 **3**(7a, 8a, 13-trihydroxy-marasnr 5-oic acid γ -lactone): 四环倍半萜,与化合物 **1** 很相似,分子式为 $C_{15}H_{22}O_4$,针状晶体。同样由 X-晶体衍射确定其结构。mp 170~172 °C。FAB⁺-MS m/z : 267(100, $[M+H]^+$)。 1H -NMR(CD_3OD , 400 MHz) δ : 1.01(1H, s, H-1a), 0.92(1H, s, H-1b), 2.16(1H, m, H-2), 1.40(2H, s, H-4), 2.25(1H, dd, J =10.0, 20.4 Hz, H-8), 1.44(1H, m, H-9), 1.01(1H, s, H-10a), 0.92(1H, s, H-10b), 0.74(3H, s, H-12), 3.66(2H, m, H-13), 0.91(3H, s, H-14), 1.01(3H, s, H-15)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD , 100 MHz) δ : 49.6(t, C-1), 44.0(d, C-2), 27.9(s, C-3), 26.4(t, C-4), 179.5(s, C-5), 32.6(s, C-6), 79.6(s, C-7), 73.4(d, C-8), 44.2(d, C-9), 45.9(t, C-10), 37.4(s, C-11), 16.8(q, C-12), 75.3(t, C-13), 28.6(q, C-14), 26.0(q, C-15)。以上波谱数据与文献值^[8]一致。

化合物 **4**(velleratetraol): 四环倍半萜,分子式为 $C_{15}H_{24}O_6$,无色针晶,mp 190~192 °C(MeOH), $[\alpha]_D^{20}$ -17.5(c 0.30, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 243, 204。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3481, 2959, 2925, 2881, 1638, 1445, 1388, 1297, 1273, 1045, 968, 900。HR-ESI-MS (positive) m/z : 318.1911($C_{15}H_{24}O_6NH_4$), 0.2 mmu 的误差。 1H -NMR(CD_3OD , 400 MHz) δ : 2.23(1H, m, H-2), 2.18(1H, m, H-3), 3.73(1H, d, J =11.8 Hz, H-4), 2.43(1H, d, J =13.5 Hz, H-7a), 1.73(1H, d, J =13.5 Hz, H-7b), 1.27(3H, s, H-8), 1.37(d, J =13.1 Hz, H-9), 1.45(dd, J =6.7, 12.6 Hz, H-9), 1.53(1H, dd, J =9.2, 13.9 Hz, H-11a), 2.18(1H, m, H-11b), 1.03(3H, s, H-12), 1.12(3H, s, H-13), 5.35(1H, s, H-14), 5.55(1H, s, H-15)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD , 100 MHz) δ : 88.4(s, C-1), 52.3(d, C-2),

42.7(d, C-3), 71.2(d, C-4), 85.0(s, C-5), 82.0(s, C-6), 40.4(t, C-7), 29.5(q, C-8), 44.2(q, C-9), 35.9(s, C-10), 43.5(t, C-11), 31.6(q, C-12), 31.8(q, C-13), 99.3(d, C-14), 112.9(d, C-15)。以上波谱数据与文献值^[9]一致。化学结构式和其晶体结构见图2。

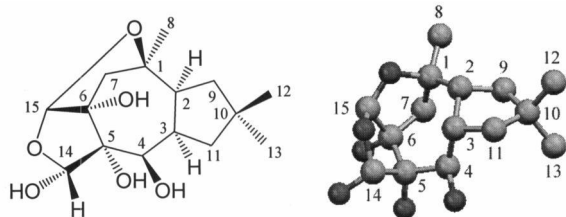


图2 化合物4的化学结构式和晶体X衍射结构

Fig 2 Chemical structure and single crystal X ray structure of compound 4

化合物5 (leptosphaepin): 由晶体衍射确定其分子式为 $C_8H_{11}NO_5$, $[\alpha]_D^{25} + 38.8$ (c 0.12, H_2O); MS m/z : 201(< 1), 141(63), 123(100), 112(8), 99(35), 67(25), 43(35)。UV λ_{max}^{MOH} nm: 246; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3435, 3355, 3290, 1745, 1670, 1640, 1540, 1340, 1260, 1140, 1075, 1035, 870和780。 1H -NMR (acetone, 400 MHz) δ : 7.45(1H, d, $J = 2$ Hz, H-3), 5.00(1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-4), 3.90(1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-5), 4.28(1H, m, H-6a), 4.09(1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6b), 2.15(3H, s, H-8)。 ^{13}C -NMR (acetone, 100 MHz) δ : 170.1(s, C-1), 128.0(s, C-2), 127.0(d, C-3), 81.9(d, C-4), 76.8(d, C-5), 66.1(t, C-6), 169.5(s, C-7), 23.2(q, C-8)。以上波谱数据与文献值^[10]一致。化学结构式和其晶体结构见图3。

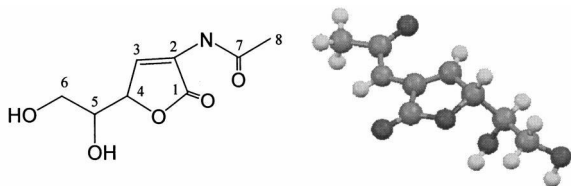


图3 化合物5的化学结构式和晶体X衍射结构

Fig 1 Chemical structure and single crystal X ray structure of compound 5

化合物6 (7 α , 8 β , 13-trihydroxy-marasmiolide γ -lactone): 四环倍半萜, 与化合物3是同分异构体, 分子式也为 $C_{15}H_{22}O_4$, 针状晶体。ESI显示相对分子质量为267.1591 ($[M + H]^+$), 误差为 7×10^{-7} 。FAB⁻ - MS m/z : 264.9 ($[M - H]^-$); FAB⁺ - MS m/z : 267.0 ($[M + H]^+$)。EFMS

m/z : 266(< 1), 248(13, $M - H_2O$), 233(26), 175(16), 153(20), 136(18), 135(100), 123(36)。 1H -NMR (acetone, 400 MHz) δ : 1.10(1H, s, H-1a), 1.02(1H, s, H-1b), 1.83(1H, m, H-2), 1.25(2H, s, H-4), 1.86(1H, m, H-8), 1.48(1H, dd, $J = 6.4$, 14.4 Hz, H-9), 1.10(1H, s, H-10a), 1.02(1H, s, H-10b), 1.00(3H, s, H-12), 3.51(1H, dd, $J = 7.2$, 12 Hz, H-13a), 4.39(1H, dd, $J = 12.8$, 22.8 Hz, H-13b), 1.02(3H, s, H-14), 1.25(3H, s, H-15)。 ^{13}C -NMR (acetone, 100 MHz) δ : 45.0(t, C-1), 39.9(d, C-2), 31.3(s, C-3), 24.5(t, C-4), 177.7(s, C-5), 35.6(s, C-6), 75.3(s, C-7), 73.4(d, C-8), 46.7(d, C-9), 42.5(t, C-10), 37.4(s, C-11), 17.6(q, C-12), 81.1(t, C-13), 32.6(q, C-14), 32.5(q, C-15)。以上波谱数据与文献值^[11]一致。

化合物7 (lactarolide A): 一个高度氧化的lactaranes型倍半萜, 无色块状晶体, 分子式为 $C_{15}H_{22}O_5$, 相对分子质量为282, mp 153~155 $^{\circ}C$ 。MS m/z : 264(8), 246(32), 231(24), 228(28), 217(46), 203(98), 190(68), 167(50), 162(40), 125(40), 107(32), 95(44), 69(38), 55(30), 45(44), 43(100), 41(38)。 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 2.69(2H, dd, $J = 10.8$, 14.4 Hz, H-4), 4.38(1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 1.24(3H, s, H-12), 5.87(1H, s, H-13), 1.03(3H, s, H-14), 1.00(3H, s, H-15)。 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 46.3(t, C-1), 51.1(d, C-2), 75.0(s, C-3), 38.5(t, C-4), 173.8(s, C-5), 130.2(s, C-6), 161.2(s, C-7), 65.9(d, C-8), 47.3(d, C-9), 46.4(t, C-10), 37.9(s, C-11), 31.4(q, C-12), 99.6(d, C-13), 29.3(q, C-14), 26.6(q, C-15)。以上波谱数据与文献值^[7]一致。

化合物8 (D-阿洛醇): 无色针晶, $C_6H_{14}O_6$, 微甜, mp 154.5~156 $^{\circ}C$ 。 $[\alpha]_D^{21}$ 0 为内消旋, 无光学活性。EFMS (70 eV) m/z : (183 $[M + H]^+$, 36.4), 146(15.2), 133(70.2), 115(25.5), 103(73), 93(53), 55(49), 74(100), 61(90)。 1H -NMR ($C_5D_5N_3$, 400 MHz) δ : 4.36(4H, m), 4.54(7H, m), 4.56(3H, d); ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, 100 MHz) δ : 73.45(d, C-3, 4), 72.33(d, C-2, 5), 65.23(t, C-1, 6)。以上数据与文献中D-阿洛醇数据完全一致^[12]。

化合物9 (bis(2-ethylhexyl) phthalate): 无色油状液体, 分子式为 $C_{24}H_{38}O_4$, 相对分子质量为390。 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 7.70(2H, m, H-2),

7. 54(2H, m, H-3), 4.22(4H, m, H-1'), 1.67(2H, m, H-2'), 1.25~1.46(16H, m, H-3', 4, 5, 7), 0.89(6H, m, H-6'), 0.92(6H, m, H-26, 8')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 67.7(s, CO), 132.5(s, C-1), 128.8(d, C-2), 130.9(d, C-3), 68.1(t, C-1'), 38.7(d, C-2'), 30.6(t, C-3'), 28.9(t, C-4'), 23.0(t, C-5'), 14.0(q, C-6'), 23.7(t, C-7'), 11.0(q, C-8')。此化合物的波谱数据与文献值^[13]完全一致,所以可以确定其结构。

化合物 10: 白色片状晶体, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 经薄层色谱、物理形态对比分析及质谱数据 EIMS m/z : 284[M]⁺(94), 185(100), 129(95), 鉴定此化合物为硬脂酸^[13]。

化合物 11: 白色片状晶体, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 经薄层色谱、物理形态对比分析及质谱数据 EIMS m/z : 298[M]⁺, 鉴定为硬脂酸甲酯^[14]。

参考文献:

- [1] Sterner O, Bergman R, Kihlberg J, *et al*. The sesquiterpene of *Lactarius vellereus* and their role in a proposed chemical defense system [J]. *J Nat Prod*, 1985, 48: 279-288
- [2] Conca E, Bernardi M D, Vità Finzi P, *et al*. New chromenes from *Lactarius fuliginosus* Fries and *Lactarius picipinus* Fries [J]. *Tetrahedron Lett*, 1981, 22: 4327-4330.
- [3] Takahashi A, Kusano G, Nozoe S, *et al*. The chemical constituents of *Lactarius flavidulus* Imazeki [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2366-2370.

- [4] Klamann J D, Fugmann B, Steglich W. Alkaloidal pigments from *Lactarius necator* and *L. atroviridis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3519-3522
- [5] Yaolta Y, Endo M, Kikuchi M. Sterol constituents from seven mushrooms [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(6): 847-851
- [6] Daniewski W M, Kocór M, Thorén S. Constituents of higher fungi Part III(1). Isolactarorufin, a novel tetracyclic sesquiterpene lactone from *Lactarius rufus* [J]. *Heterocycles*, 1976, 5: 77-84
- [7] De Bernardi M, Fronza G, Mellerio G, *et al*. New sesquiterpene hydroxylactones from *Lactarius* species [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18: 293-298
- [8] Daniewski W M, Gumulka M, Ptaszynska K, *et al*. Marasmane lactones from *Lactarius vellereus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 913-915
- [9] Luo D Q, Zhao L Y, Liu J K, *et al*. Vellatetretranol, an unusual highly functionalized lactarane sesquiterpene from *Lactarius vellereus* [J]. *J Antibiotic*, 2009, 62: 129-132
- [10] White J D, Badger R A, Kezar H S, *et al*. Structure, synthesis and absolute configuration of leptosphaerin, a metabolite of the marine ascomycete *Leptosphaeria oraemaris* [J]. *Tetrahedron*, 1989, 45(21): 6631-6644
- [11] Daniewski W M, Gumulka M, Skibicki P, *et al*. Constituents of higher fungi 19 new sesquiterpenoid lactone of marasmane skeleton from *Lactarius vellereus* [J]. *Bull Acad Polon Sci, Ser Sci Chim*, 1987, 35: 251-254
- [12] 高锦明, 沈杰, 杨雪, 等. 黄白红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 385-393
- [13] 詹合琴, 郭兰青, 崔建敏, 等. 高翅果菊化学成分及 lactur-side 的抗脑缺血活性研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 692-698
- [14] *The Aldrich Library of Infrared Spectra* [S]. 1970.

欧洲千里光化学成分的研究

刘永衡, 张自萍*, 王永利

(宁夏大学生命科学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 目的 研究欧洲千里光 *Senecio vulgaris* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从欧洲千里光甲醇提取物中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为环阿尔廷-23Z-烯-3 β , 25-二醇 (cycloart-23Z-ene-3 β , 25-diol, **1**)、1 β , 6 α -二羟基桉烷-4(15)-烯 (1 β , 6 α -dihydroxyeudesn-4(15)-ene, **2**)、黑麦草内酯 (loliolide, **3**)、1 β , 5 α -二当归酰氧基桉烷-4(15)-烯 (1 β , 5 α -diangeloyloxyeudesn-4(15)-ene, **4**)、1 β , 7 α -二羟基桉烷-4(15)-烯 (1 β , 7 α -dihydroxyeudesn-4(15)-ene, **5**)、刺参酮 (oplopanone, **6**)、1-羟基-4-氧代-2, 5-环己二烯-1-醋酸甲酯 (蓝花楸酮, jacaranone, **7**)、1-羟基-2'-甲氧基-4-环己烯-醋酸甲酯 (1-hydroxy-2'-methoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl, **8**)、4-(醋酸甲酯)-4-羟基-环己酮 (4-carbomethoxymethyl-4-hydroxycyclohexanone, **9**)、1-羟基-2, 6-二甲氧基-4-环己烯-醋酸甲酯 (1-hydroxy-2, 6-dimethoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl, **10**)、2-[2, 2-二甲基-6-氧-7-二氢-1, 3-苯并二氧戊环-3(6-氢)-基]-醋酸甲酯 (2-[2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxo-3(6H)-yl]-acetate methyl, **11**)。结论 11 个化合物均是首次从欧洲千里光中分离得到。

关键词: 欧洲千里光; 千里光属; 环阿尔廷-23E-烯-3 β , 25-二醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)10-1608-05

①收稿日期: 2010-03-17

作者简介: 刘永衡 (1985-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事天然产物研究与开发工作。

Tel: 13519512834 E-mail: dragon5217@163.com

* 通讯作者 张自萍 Tel: (0951) 2062813 Fax: (0951) 2062803