

有效成分

# 桦褐孔菌化学成分的研究

何 坚,冯孝章

(中国医学科学院,中国协和医科大学药物研究所,北京 100050)

**摘要:**目的 对桦褐孔菌 *Fuscoporia obliqua* Fr. Te. Iá T 的化学成分进行系统研究。方法 采用硅胶柱层析进行分离,通过理化常数测定和波谱( MS <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> CNM R IR)技术进行结构鉴定。结果 分析鉴定了 9 个化合物,它们分别为: 桦褐孔菌素 (fuscoporine, I ) lanosterol(II ) β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-al(III) ) β, 21-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene(IV) ) β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-acid(V) ) β, 22R-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene(VI) ) ergosterol peroxide(VII) ) analog of sphingin(VIII)和 mannitol(IX) )。结论 化合物 I 为一新化合物,命名为桦褐孔菌素

**关键词:** 真菌;桦褐孔菌;桦褐孔菌素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0004-03

## Studies on chemical constituents of *Fuscoporia obliqua*

HE Jian, FEN G Xiao-zhang

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

**Abstract Object** A systematic study on the chemical constituents of *Fuscoporia obliqua* Fr. Te. Iá T was carried out. **Methods** The constituents were isolated on silica gel column chromatography, identified by physico-chemical properties and structurally elucidated by spectral analysis (MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR and IR).

**Results** 9 compounds were identified, namely fuscoporine (I), lanosterol (II), β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-al (III), β, 21-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene (IV), β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-acid (V), β, 22R-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene (VI), ergosterol peroxide (VII), analog of sphingin (VIII) and mannitol(IX). **Conclusion** Compound I is a new pigment and named as fuscoporine.

**Key words** fungi; *Fuscoporia obliqua* Fr. Te. Iá T; fuscoporine

桦褐孔菌 *Fuscoporia obliqua* Fr. Te. Iá T 属担子菌纲多孔菌科<sup>[1]</sup>,分布于我国东北等地,常寄生在桦树上,日本学者曾报道其水提取物能抑制艾滋病病毒<sup>[2]</sup>。有关文献报道该菌中主要含三萜类化合物<sup>[3-5]</sup>,并曾获得一些由色素通过化学降解产生的取代苯甲酸的碎片,但没有得到过单体<sup>[5]</sup>。为了寻找新的化合物和生理活性成分,我们对该菌进行了比较系统的研究,从中分离并鉴定了的化合物分别是:桦褐孔菌素 (fuscoporine, I ) lanosterol (II ) β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-al (III) ) β, 21-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene(IV) ) β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-acid (V) ) β, 22R-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene (inotodiol)(VI) ) ergosterol peroxide(VII) ) analog of sphingin(VIII)和 mannitol(IX) ) ,其中化合物I 为一新化合物,命名为桦褐孔菌素 (fuscoporine) 。本文阐述这些化合物的分离和结构鉴定,同时,首次对化

物III、IV和VI的碳谱进行了归属

化合物I :黄褐色固体, mp > 300°C (分解), FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性。IR谱示有羟基 (3 419 cm<sup>-1</sup>), 酯羰基 (1 739 cm<sup>-1</sup>), 共轭羰基 (1 668 cm<sup>-1</sup>), 芳环 (1 600, 1 580, 1 550, 1 515 cm<sup>-1</sup>)。FAB MS 给出相对分子质量 399(M+ H), 421(M+ Na), 表明分子量为 398。HREI MS 显示 M- H<sub>2</sub>O 峰 380.053 1(计算值 380.053 2), 故推出分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, 不饱和度 14。<sup>1</sup>H NMR (DM SO-d<sub>6</sub>) 谱示有四组峰, 积分值表明有 8 个质子, 分别是: δ 8.34(1H, s) 和 δ 6.72(1H, s), δ 7.07(1H, s) 和 δ 7.52(1H, s), 表明为两组对位取代芳氢, δ 6.99(1H, d, J = 8.15 Hz) 和 δ 6.78(1H, d, J = 8.15 Hz) 显示为相互偶合裂分的一对邻位芳氢, 以及 δ 7.28(1H, d, J = 15.9 Hz) 和 δ 6.78(1H, d, J = 15.9 Hz) 的一对反式烯氢。当在 CD<sub>3</sub>OD 中测定该化合物的<sup>1</sup>H NMR 谱时, 相互重叠的邻位芳氢和

反式烯氢分别为:  $\delta$  6.94, 6.73和  $\delta$  7.36, 6.66 以上说明此化合物为萘乙烯类化合物,结合 FAB MS碎片  $m/z$  381(M- 18 H)和 246(M- 153 H),可知分子中存在两个大的碎片 A( $m/z$  245)和 B( $m/z$  153),再根据  $^{13}$ CNMR, DEPT谱可知(两个羰基季碳未出现):分子中含有两个烯氢碳(135.8, 110.4), 6个连氢芳碳(98.9, 114.0, 114.4, 115.4, 115.7, 120.6), 10个季芳碳(98.7, 111.4, 126.6, 126.9, 146.8, 147.7, 158.4, 158.6, 159.4, 160.7)。因此推

得该化合物结构可能是 1或 2式: HREIMS中: 根据 1式: 推测  $m/z$  260应当由 2'位基重排产生,  $m/z$  181的碎片峰则是由羰基的简单断裂得到的。故 1式较符合。

进一步由质子化学位移的经验计算公式可知: 只有 1式 6'位的质子化学位移才能达到  $\delta$  8.34(1H, s)且烯氢的化学位移也较符合。

根据以上分析,确定化合物I 的结构应如图 1所示,并命名为桦褐孔菌素(fuscoporine)。

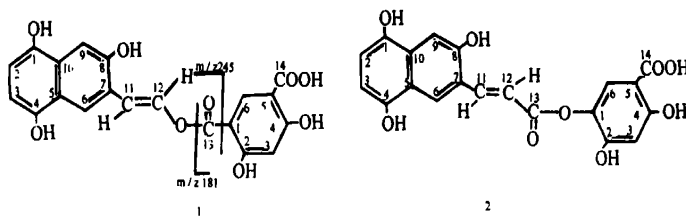


图 1 化合物I 的化学结构式

### 1 仪器和材料

X4显微熔点仪,未校正。核磁共振用 AM-500型核磁共振仪测定,红外光谱采用 Perkin-Elmer 683型红外光谱仪测定,质谱用 VG ZAB-2F型质谱仪。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品,实验药材由本所生物合成室程克棣老师提供并由吉林省长白山保护局研究所王柏鉴定。

### 2 提取和分离

桦褐孔菌 1.35 kg,粉碎,用石油醚经索氏提取反复提取得提取物① 16.3 g,残渣中加入甲醇,经索氏提取器提得褐色膏状提取物② 40 g,提取物②加水充分分散,用 Et<sub>2</sub>O(200 mL × 3)萃取得褐色萃取物③ 10 g 水相蒸干得粘稠物④ 7 g 将①进行硅胶柱层析(200~ 300目),石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得化合物II~ VI,将②进行低压柱层析(硅胶H),洗脱剂为 CHCl<sub>3</sub>-MeOH梯度洗脱,每 80 mL 收集 1份,根据 TLC合并相同的流分,得化合物I、VII和VIII,采用常压柱层析,CHCl<sub>3</sub>-MeOH为洗脱剂,从

⑤中得到IX。

### 3 结构鉴定

化合物I: 黄褐色粉末, mp > 300°C (dec.) IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3 400 (brs), 3 091.7, 1 739.7 (s), 1 668.3 (s), 1 620 (m), 1 600, 1 580, 1 550, 1 519.8, 1 244.0, 1 139.9, 966.3  $^1$ H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)和  $^{13}$ CNMR(DMSO-d<sub>6</sub>)见表 1 FAB-MS  $m/z$  399(M+ 1), 421(M+ Na), 437(M+ 39), 381(M+ 1 - H<sub>2</sub>O), 246(M+ 1 - 153)。HREIMS  $m/z$  380.053 146(M- H<sub>2</sub>O, 100%), calc. 380.053 218,  $m/z$  364(M+ H- H<sub>2</sub>O- OH, 10.1%), 352(M- 18 - 28, 4.2%), 260(6.2%), 181(M- 217, 11.4%)。

化合物II: 白色针状晶体, mp 139°C~ 141°C, MS,  $^{13}$ CNMR, DEPT,  $^1$ H NMR数据与 lanosterol一致。

化合物III: 白色针状晶体, mp, MS,  $^{13}$ CNMR数据(见表 2)与  $\beta$ -hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-al一致。

表 1 化合物I 的  $^1$ H和  $^{13}$ CNMR光谱数据(在 DMSO-d<sub>6</sub> 中)

No	$^{13}$ CNMR	$^1$ H NMR	No	$^{13}$ CNMR	$^1$ H NMR
1	158.4		10	111.4	
2	114.4	6.78d(1H, J= 8.15 Hz)	11	110.4	6.78d(1H, J= 15.9 Hz)
3	114.0	6.99d(1H, J= 8.15 Hz)	12	135.8	7.28d(1H, J= 15.9 Hz)
4	158.6		1'	126.9	
5	98.7		2'	160.7	
6	115.7	7.52(1H, s)	3'	98.9	6.72(1H, s)
7	146.8		4'	159.4	
8	147.7		5'	126.6	
9	115.4	7.07(1H, s)	6'	120.6	8.34(1H, s)

\* : 13, 14(carbonyl carbon) signals didn't appear.

表 2 化合物III~ VI的<sup>13</sup>CNMR光谱数据(在吡啶中)

No	I	IV	V	VI	No	I	IV	V	VI
1	36.1	36.2	36.1	36.2	16	27.1	28.1	27.5	27.8
2	28.7	28.7	28.7	28.8	17	45.2	45.6	47.7	43.7
3	78.0	78.1	78.0	78.1	18	17.1	16.3	16.3	16.0
4	39.5	39.6	39.5	39.6	19	19.4	19.5	19.4	19.6
5	50.9	50.9	50.9	51.0	20	55.9	43.9	49.0	47.9
6	18.7	18.8	18.7	18.8	21	205.9	62.0	178.6	13.3
7	26.8	26.9	26.6	26.9	22	34.9	31.3	33.3	73.4
8	135.8	135.8	135.2	135.3	23	25.7	25.8	26.7	39.6
9	134.2	134.2	134.6	134.4	24	124.4	123.8	124.9	124.3
10	37.4	37.4	37.4	37.5	25	132.2	130.8	131.6	131.8
11	21.2	21.5	21.3	21.5	26	25.6	25.6	25.8	26.1
12	29.4	30.0	29.4	27.8	27	17.8	17.8	17.7	18.1
13	44.7	44.8	44.9	45.2	28	28.6	28.8	28.6	28.7
14	49.8	50.2	49.9	49.8	29	16.4	16.4	16.4	16.5
15	30.9	30.9	30.9	30.2	30	24.3	24.6	24.5	24.6

化合物IV: 白色针状晶体, mp, MS, <sup>13</sup>CNMR和DEPT数据(见表 2)与 β, 21-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene一致

化合物V: 白色针状晶体, mp 258℃~ 260℃, MS, <sup>13</sup>CNMR和DEPT数据(见表 2)与 β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-acid一致。

化合物VI: 白色针状晶体, mp 191℃, MS, <sup>13</sup>CNMR, DEPT和<sup>1</sup>HNMR数据(见表 2)与 β, 22R-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene (inotodiol)一致。

化合物VII: 白色针状晶体, mp 178℃, MS, <sup>13</sup>CNMR和<sup>1</sup>HNMR数据与 ergosta peroxide一致。

化合物VIII: 白色固体, mp 179℃, IR,乙酰化物的IR, <sup>13</sup>CNMR, DEPT, FABMS和EIMS表明该

化合物为鞘氨醇类似物,与文献报道<sup>[6]</sup>的一致。

化合物IX: 白色针状晶体, mp 162℃, MS, <sup>13</sup>CNMR和<sup>1</sup>HNMR数据与 mannitol一致

参考文献:

[1] 戴芳澜. 中国真菌总汇 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.  
 [2] Sakuma K. Aids virus multiplication inhibitor and method of culturing active ingredient thereof [P]. JP 93/159, 946, 1993-07-07.  
 [3] Lemont K B. Triterpenes of *Poria oblique* [J]. J Pharm Sci, 1961, 50 471-474.  
 [4] Winter J H, Becker C H, Lanter W M. Comparative phytochemical study of Polish and American varieties of *Poria oblique* [J]. Econ Botany, 1960, 14 225-231.  
 [5] Bu 'Lock J D, Walker D C. On chagi [J]. J Chem Soc, 1967, 5 336-337.  
 [6] Moon D, Hwang K, Choi K, et al. Some peroxysterols and ceramides from *Phellinus ribis*, a Korean wild mushroom [J]. Anal Sci Technol, 1995, 8 901-906.

## 筒鞘蛇菰的三萜及甾醇成分研究

夏新中<sup>1</sup>, 韩宏星<sup>2</sup>, 屠鹏飞<sup>2</sup>

(1. 湖北职工医学院, 湖北 荆州 434000 2 北京大学药学院, 北京 100083)

摘要: 目的 研究蛇菰科筒鞘蛇菰 *Balanophora involicrata* Hook. f. 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从筒鞘蛇菰的石油醚和乙酸乙酯萃取部分共分得 8 个化合物, 鉴定了其中的 6 个, 即: 熊果烷-12烯-11羰基-3醇正二十八酸酯 (ursa-12-ene-11-one-3-ol octocosate, I), β-香树酯醇正十六酸酯 (β-amyrin hexadecanate, II), β-香树脂醇 (β-amyrin, III), 羽扇豆醇 (lupeol, IV), β-谷甾醇 (β-sitosterol, V) 和β-谷甾醇葡萄糖苷 (β-sitosterol glucoside, VI)。结论 除V外, 各化合物均为首次从该植物中分得, 其中化合物I 为新化合物。

关键词: 蛇菰科; 筒鞘蛇菰; 熊果烷-12烯-11羰基-3醇正二十八酸酯

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0006-04