

1. 09;脯氨酸 1. 07

2. 6 β -消去反应确定糖肽链的连接方式: Le-3经碱处理后,在 240 nm处未出现新的吸收峰,说明在 Le-3中可能不存在 O-糖苷键。因为如有 O-糖苷键存在,由于形成 O-糖苷键的丝氨酸和苏氨酸经碱处理后分别生成 α -氨基丙烯酸和 α -氨基丁烯酸,这两种不饱和氨基酸会导致 240 nm处的光吸收增加^[8]。

为进一步确定 O-糖苷键是否存在,对 Le-3进行 β -消去反应。结果反应后 Le-3中丝氨酸和苏氨酸含量减少,其中丝氨酸为 1. 21,减少了 42. 9%;苏氨酸为 1. 08,减少 37. 2%,但丙氨酸未见有相应增加,这也说明了 Le-3中存在 O-糖苷键。但须指出,丝氨酸和苏氨酸经碱处理后,发生了何种反应,生成了什么物质,有关这方面的问题还需进一步研究。

Le-3中蛋白质、多糖、RNA三者的存在,使其结构变得尤为复杂,阐明三者的连接方式比较困难,本文只是对香菇子实体蛋白多糖 Le-3的结构性质

进行了初步研究,有待进一步的深入。

参考文献:

- [1] 杨娟,吴谋成,张声华. 香菇子实体多糖 Le-III的分离纯化及性质研究[J]. 华中农业大学学报,1999,18(2): 16-17.
- [2] 陈春英,丁玉强,Elmahadi E A,等. 箬叶多糖的分离纯化及其理化性质的研究[J]. 中国生物化学与分子生物学报,1998,14(4): 422-431.
- [3] 李铁林,吴昌贤,蒋挺大,等. 糖和糖醇的气相色谱分析,II. 单糖三甲基硅醚衍生物的气相色谱分析[J]. 分析化学,1981,9(3): 295-298.
- [4] 林颖,吴毓敏,吴雯,等. 天然产物中的糖含量测定方法正确性的研究[J]. 天然产物研究与开发,1996,8(3): 5-9.
- [5] Bitter T, Muir H M. A modified uronic acid carbazole reaction[J]. Anal Biochem, 1962, 4: 330-334.
- [6] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein binding[J]. Anal Biochem, 1976, 72: 248-254.
- [7] Takehara M, Toyomasu T, Mori K, et al. Isolation and antiviral activities of the doublestranded RNA from *Lentinus edodes* (Shiitake) [J]. Kobe J Med Sci, 1984, 30: 3-4.
- [8] Plantner J J, Carlson D M. Studies of mucin-type glycoproteins olefinic amino acids, products of the β -elimination reaction[J]. Anal Biochem, 1975, 65: 153-163.

一株产生萘醌类化合物的真菌的化学成分研究(I)

刘为忠¹,李维莉²,沈云修¹,陈远腾²,谢金伦²

(1. 滨州医学院 化学教研室,山东 滨州 256603; 2. 云南大学 发酵工程重点实验室,云南 昆明 650091)

摘要:目的 研究菌寄生菌属真菌(*Hypomyces* sp.)菌丝体的化学成分。方法 用丙酮提取,硅胶柱分离纯化,化学和波谱学方法进行结构鉴定。结果 从菌丝体中分得 5个化合物,分别鉴定为:竹红菌甲素(I),竹红菌丙素(II),痂囊腔菌素 C(III),1-吩嗪羧酸(IV)和 1,8-二羟基-9,10-蒽醌(V)。结论 化合物II~V为首次从该菌中分得。

关键词: 菌寄生菌属真菌;萘醌类化合物;发酵

中图分类号: R284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670-(2001)09-0771-03

Studies on chemical constituents of fungus producing perylenequinones I

LIU Wei-zhong¹, LI Wei-li², SHEN Yun-xiu¹, CHEN Yuan-teng², XIE Jin-lun²

(1. Department of Chemistry, Binzhou Medical College, Binzhou Shandong 256603, China; 2. Key Laboratory of Fermentation Engineering, Yunnan University, Kunming Yunnan 650091, China)

Abstract Object To study the chemical constituents in the mycelia of *Hypomyces* sp.. **Methods** The mycelia were extracted with acetone and the chemical constituents of the extract were isolated and purified on silica gel column. Chemical and spectral methods were used to determine the structures of the isolated compounds. **Results** Five compounds were obtained and identified as hypocrellin A (I), hypocrellin C (II), elsinochrome C (III), 1-phenazinecarboxylic acid (IV), and 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone (V). **Conclusion** Compounds II~V were obtained from the mycelia of *Hypomyces* sp. for the first time.

Key words *Hypomyces* sp.; perylenequinones; fermentation

含萜醌类化合物的植物^[1]和真菌的代谢产物^[2,3]在民间常用于治疗胃痛、风湿性关节炎和某些皮肤病。研究发现,萜醌类化合物不仅具有光敏杀伤肿瘤细胞^[4]和抑制艾滋病毒^[5]的作用,而且有望成为新型光电转化材料^[6]和光活化农药^[7],也是难得的研究分子内质子传递这一基本化学过程的实验对象^[8]。

我们从云南西北部山区采集到一株丝状真菌,鉴定为子囊菌纲、肉座菌科、菌寄生菌属真菌 [*Hypomyces* (Fr.) Tul. sp.] 用该菌固态发酵可生产多种萜醌类化合物,此项研究填补了国内空白。我们从其菌丝体中分得 5 个化合物,分别是:竹红菌甲素(I),竹红菌丙素(II),痂囊腔菌素 C(III),1-吩嗪羧酸(IV)和 1,8-二羟基-9,10-蒽醌(V),其中 II ~ V 为首次从该菌中分得。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点测定仪(温度计未校正); Perkin Elmer 577 型红外光谱仪; Lamdabio 紫外光谱仪; Bruker DRX-500 核磁共振仪(TMS 作内标); VG Auto Speco-3000 型质谱仪。

菌寄生菌属真菌 (*Hypomyces* sp.) 由云南大学生物系杨发蓉教授鉴定;菌丝体由该菌以大米:麦麸:玉米粉(2:1:1)为培养基发酵而得,60℃下烘干,暗中保存。

2 提取与分离

将 25 kg 菌丝体粉碎,用丙酮冷浸,减压浓缩,得浸膏 490 g;以石油醚、氯仿和甲醇作洗脱剂,经多次硅胶柱层析纯化后得化合物 I (5 g),II (2 g),III (20 mg),IV (10 mg) 和 V (8 mg)。

3 鉴定

化合物 I: $C_{30}H_{26}O_{10}$, 紫红色晶体,遇碱呈鲜绿色,加酸又变为红色 mp 222℃ ~ 224℃。FAB-MS m/z 547 [$M+1$]⁺; UV-vis $\lambda_{max}^{甲醇}$ nm (lg ϵ): 209 (4.68), 266 (4.52), 335 (3.68), 464 (4.37), 539 (4.06), 581 (4.07); IR $_{max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 455, 2 930, 1 715, 1 609, 1 526, 1 455, 1 280, 1 158, 996, 833; ¹HNM R (CDCl₃): 15.94 (1H, s, OH), 6.55 (1H, s, H-8), 6.51 (1H, s, H-5), 4.11 (3H, s, OCH₃-2 或 11), 4.08 (3H, s, OCH₃-11 或 2), 4.07 (3H, s, OCH₃-6 或 7), 4.05 (3H, s, OCH₃-7 或 6), 3.51 (1H, d, J= 12.0 Hz, H_A-15), 3.48 (1H, s, H-13), 2.64 (1H, d, J= 12.0 Hz, H_B-15), 1.90 (3H, s, H-18), 1.76 (1H, s, OH-14), 1.71 (3H, s, H-16); ¹³CNMR 207.3 (s, C-17), 180.2 (s, C-4 或 9), 179.7 (s,

C-9 或 4), 171.8 (s, C-3 或 10), 170.9 (s, C-10 或 3), 167.4 (s, C-6 或 7), 150.8 (s, C-2 或 11), 150.6 (s, C-11 或 2), 133.9 (s, C-12), 133.1 (s, C-1), 128.5 (s, C-12a), 127.6 (c, C-1a), 124.9 (s, C-3b 和 9b), 118.1 (s, C-6a 或 7a), 117.6 (s, C-7a 或 6a), 106.7 (s, C-3a 和 9a), 102.0 (d, C-5 和 8), 78.7 (s, C-14), 62.0 (d, C-13), 61.6 (q, OCH₃-2 或 11), 60.7 (q, OCH₃-11 或 2), 56.5 (q, OCH₃-6 或 7), 56.4 (q, OCH₃-7 或 6), 41.8 (t, C-15), 30.0 (q, C-18), 26.9 (q, C-16)。综合分析并结合文献^[9], 化合物 I 鉴定为竹红菌甲素 (hypocrellin A)。

化合物 II: $C_{30}H_{26}O_{10}$, 紫红色粉末,遇碱呈鲜绿色,加酸又变为红色 mp 264℃ ~ 266℃。FAB-MS m/z 547 [$M+1$]⁺; UV-vis $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm (lg ϵ): 267 (4.54), 341 (3.76), 471 (4.43), 544 (4.11), 586 (4.12); IR $_{max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 459, 2 940, 1 713, 1 609, 1 527, 1 453, 1 283, 1 159, 997, 834; ¹HNM R (CDCl₃): 15.90 (1H, s, OH), 15.73 (1H, s, OH), 6.42 (1H, s, H-5 和 8), 4.15 (3H, s, OCH₃-11), 4.04 (3H, s, OCH₃-2), 3.96 (6H, s, OCH₃-6 和 7), 3.65 (1H, s, H-13), 3.52 (1H, d, J= 13.8 Hz, H_A-15), 2.25 (1H, d, J= 13.8 Hz, H_B-15), 1.74 (3H, s, H-18), 1.68 (3H, s, H-16); ¹³CNMR 206.8 (s, C-17), 180.1 (s, C-4 或 9), 179.7 (s, C-9 或 4), 170.5 (s, C-3 和 10), 167.6 (s, C-6 或 7), 167.3 (s, C-7 或 6), 151.4 (s, C-2), 148.9 (s, C-11), 135.0 (s, C-1), 131.0 (s, C-12), 128.1 (s, C-12a), 127.5 (s, C-1a), 125.1 (s, C-3b 或 9b), 124.3 (s, C-9b 或 3b), 118.1 (s, C-6a 或 7a), 117.8 (s, C-7a 或 6a), 107.0 (s, C-3a 或 9a), 106.6 (s, C-9a 或 3a), 102.0 (d, C-5 或 8), 101.7 (d, C-8 或 5), 78.4 (s, C-14), 63.9 (d, C-13), 61.6 (q, OCH₃-2), 60.7 (q, OCH₃-11), 56.4 (q, OCH₃-6 和 7), 42.3 (t, C-15), 28.2 (q, C-18), 24.4 (q, C-16)。综合分析并结合文献^[9], 化合物 II 鉴定为竹红菌丙素 (hypocrellin C)。

化合物 III: $C_{30}H_{28}O_{10}$, 紫红色细针状晶体,遇碱变鲜绿色,加酸又变为红色 mp 244℃ ~ 245℃; FAB-MS m/z 549 [$M+1$]⁺; UV-vis $\lambda_{max}^{甲醇}$ nm (lg ϵ): 218 (4.68), 262 (4.47), 287 (4.62), 467 (4.44), 543 (4.05), 583 (4.16); IR $_{max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3 427, 2 968, 1 610, 1 581, 1 523, 1 458, 1 290, 1 220, 936, 832; ¹HNM R (CDCl₃): 16.36 (2H, s, OH-3 和 10), 6.89 (2H, s, H-5 和 8), 4.51 (6H, s, OCH₃-2 和 11), 4.47 (2H, d, J= 8.5 Hz, H-13 和 14), 4.37 (6H, s,

OCH₃-6和 7), 3. 88(2H, m, H-15和 17), 3. 58(2H, s, OH-15和 17), 1. 39(6H, d, J= 6. 0 Hz, H-16和 18); ¹³CNMR 179. 2(s, C-4和 9), 171. 3(s, C-3或 10), 167. 3(s, C-6和 7), 150. 6(s, C-2或 11), 134. 8(s, C-1和 12), 122. 6(s, C-1a, 3b, 9b和 12a), 118. 4(s, C-6a和 7a), 107. 2(s, C-3a和 9a), 102. 1(d, C-3和 8), 69. 3(d, C-15和 17), 61. 0(q, OCH₃-2和 11), 56. 3(q, OCH₃-6和 7), 42. 4(d, C-13和 14), 21. 7(q, C-16和 18)。综合分析并结合文献^[10], 化合物III鉴定为痂囊腔菌素 C(elsinochrome C)。

化合物IV: C₁₃H₈O₂N₂, 黄绿色细针状晶体, mp 239℃~ 240℃; FAB-MS m/z 225[M+ 1]⁺; UV-vis λ_{max}^{甲醇} nm (1 g/L): 202(4. 70), 251(4. 90), 364(4. 12); IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 422, 2 646(br), 1 740, 1 560, 1 523, 1 471, 1 459, 1 265, 862, 755; ¹HNMR(CDCl₃): 8. 93(1H, d, J= 7. 3 Hz), 8. 50(1H, d, J= 8. 7 Hz), 8. 31(1H, d, J= 9. 4 Hz), 8. 23(1H, d, J= 8. 4 Hz), 8. 02~ 7. 93(3H, m); ¹³CNMR 165. 7(s), 143. 7(s), 143. 0(s), 139. 7(s), 139. 6(s), 136. 8(s), 134. 7(d), 132. 8(d), 131. 4(d), 129. 9(d), 129. 7(d), 127. 7(d), 124. 9(s)。综合分析并结合文献^[11], 化合物IV鉴定为 1-吩嗪羧酸(1-phenazincarboxylic acid)。

化合物V: C₁₄H₈O₄, 橙黄色片状晶体, mp 192℃~ 193℃; FAB-MS m/z 240[M]⁺(100), 223[M-OH]⁺(9), 212[M-CO]⁺(24), 184(27), 155(13), 138(20), 128(15); UV-vis λ_{max}^{甲醇} nm (1 g/L): 203(4. 92), 224(4. 66), 258(4. 56), 428(4. 00); IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 443, 1 675, 1 625, 1 601, 1 574, 1 468, 1 453, 1 443, 1 281, 1 209, 846, 745; ¹HNMR(CDCl₃): 12. 07(2H, s, OH-1和 8), 7. 83(2H, d, J=

7. 2 Hz, H-4和 5), 7. 69(2H, t, J= 7. 2, 8. 4 Hz, H-3和 6), 7. 30(2H, d, J= 8. 4 Hz, H-2和 7); ¹³CNMR 193. 1(s, C-9), 181. 5(s, C-10), 162. 5(s, C-1和 8), 137. 3(s, C-3和 6), 133. 6(s, C-4a和 5a), 124. 6(s, C-2和 7), 120. 1(s, C-4和 5), 115. 9(s, C-1a和 8a)。综合分析, 化合物V鉴定为 1, 8-二羟基-9, 10-蒽醌(1, 8-dihydroxy-9, 10-anthraquinone)。

参考文献:

- [1] 朱晓薇. 贯叶金丝桃研究进展II——药代动力学、药效学和临床应用(续) [J]. 国外医药·植物药分册, 1998, 13(5): 210-214.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 万象义, 陈远腾. 一种新的光化学疗法药物——竹红菌甲素 [J]. 科学通报, 1980, 25(24): 1148-1149.
- [4] Vandenbogaerde A L, Geboes K R, Cuveele J F, *et al.* Antitumor activity of photosensitized hypericin on A431 cell xenografts [J]. Anticancer Res, 1996, 16(4A): 1619-1626.
- [5] Hudson J B, Zhou J, Chen J, *et al.* Hypocrellin, from *Hypocrella bambusae*, is phototoxic to human immunodeficiency virus [J]. Photochem Photobiol, 1994, 60(3): 253-255.
- [6] Li L M, Zhang Z Y, Wang D H, *et al.* The photoinduced electron transfer between hypocrellin and colloidal semiconductors I. Kinetics of photosensitized reduction in a colloidal CDS system with hypocrellin A as a sensitizer [J]. J Photochem Photobiol A Chem, 1997, 102: 279-284.
- [7] Jams R H, Kelsey R D. Light-activated pesticides [J]. ACS Symposium Series, 1987: 339-346.
- [8] Gai F, Fehr M J, Petrich J W. Role of solvent in excited-state proton transfer in hypericin [J]. J Phys Chem, 1994, 98(34): 8352-8358.
- [9] Kishi I, Tahara S, Taniguchi N, *et al.* New perylenequinones from *Shiraia bambusicola* [J]. Planta Med, 1991, 57: 376-379.
- [10] Kurobane I, Ving L C, McInnes A G, *et al.* Biosynthesis of elsinochromes C and D. Pattern of acetate incorporation determined by ¹³C and ¹H NMR [J]. Can J Chem, 1981, 59: 422-430.
- [11] Bretmaier E, Hollstein U. Carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shifts of substituted phenazines [J]. J Org Chem, 1976, 41: 2104-2107.

丝瓜根化学成分研究(I)

唐爱莲¹, 刘笑甫¹, 陈旭¹, 周潮¹, 李栋霖¹, 苏文生¹, 高妍¹, 唐祖年², 韦玉先², 梁勇感²

(1. 桂林医学院 天然药化教研室, 广西 桂林 541004; 2. 桂林医学院 药理教研室, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 研究丝瓜根的化学成分。方法 丝瓜根的水煮液经大孔树脂柱层析, 60%乙醇洗脱得到粗提物, 用硅胶柱层析, 以氯仿:氯仿-丙酮:氯仿-甲醇不同比例洗脱, 分别得到 11种成分。结果 经理化、TLG 光谱分析及标

收稿日期: 2000-10-31

基金项目: 广西区教育厅资助项目

作者简介: 唐爱莲 (1954-), 女, 广西人, 副教授。1977年毕业于沈阳药学院 (现沈阳药科大学), 现任桂林医学院药物研究所副所长, 中草药研究室主任, 药学中心实验室主任, 主要从事教学及天然药物的研究与开发。