

## 反柄紫芝中2个新三萜类化合物

彭惺蓉<sup>1,2</sup>, 刘接卿<sup>2</sup>, 夏建军<sup>1</sup>, 杨永红<sup>1</sup>, 邱明华<sup>2\*</sup>

1. 云南农业大学植物保护学院, 云南 昆明 650201

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

**摘要:** 目的 研究反柄紫芝 *Ganoderma cochlear* 子实体的化学成分。方法 利用硅胶和凝胶柱色谱及半制备 HPLC 进行分离纯化, 采用多种谱学技术(1D、2D NMR)并根据理化常数鉴定结构。结果 分离并鉴定了5个化合物, 分别为拱状灵芝素G(**1**)、拱状灵芝素H(**2**)、麦角甾醇(**3**)、 $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-6, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇(**4**)和( $22E, 24R$ )-7, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇(**5**)。结论 化合物**1**和**2**为新化合物, 其余化合物均为首次从灵芝属真菌中分离得到。

**关键词:** 反柄紫芝; 灵芝属; 拱状灵芝素G; 拱状灵芝素H;  $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-6, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)06-1045-05

## Two new triterpenoids from *Ganoderma cochlear*

PENG Xing-rong<sup>1,2</sup>, LIU Jie-qing<sup>2</sup>, XIA Jian-jun<sup>1</sup>, YANG Yong-hong<sup>1</sup>, QIU Ming-hua<sup>2</sup>

1. College of Plant Protection, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650201, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the sporophore of *Ganoderma cochlear*. **Methods** The methanol extracts of *G. cochlear* were treated by repeated silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative HPLC. Structures were identified by physicochemical data and 1D and 2D NMR technology. **Results** From the sporophore of *G. cochlear*, two new 3, 4-seco-trinorlanostane triterpenoids, named fornicatin G (**1**) and fornicatin H (**2**), together with three known ergostane sterols, named ergosterol (**3**),  $5\alpha, 8\alpha$ -epi-dioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol (**4**), and ( $22E, 24R$ )-ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -ol (**5**) were isolated.

**Conclusion** Compounds **1** and **2** are new and other compounds are isolated from this fungus of *Ganoderma* Karst. for the first time.

**Key words:** *Ganoderma cochlear* (Bl. et Nees) Bres.; *Ganoderma* Karst.; fornicatin G; fornicatin H;  $5\alpha, 8\alpha$ -epi-dioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol

反柄紫芝 *Ganoderma cochlear* (Bl. et Nees) Bres. 为层菌纲非褶菌目灵芝科灵芝属真菌。从形态学上看, 反柄紫芝的颜色和外形同紫芝相似, 但柄是背生的, 因此又称作背柄紫灵芝。反柄紫芝民间用于安神、改善睡眠、增强记忆力及延年益寿。而其化学成分的研究尚未见报道。本实验从反柄紫芝的干燥子实体中分离得到2个新的3, 4位开环的三降三萜类化合物, 分别鉴定为拱状灵芝素G(fornicatin G, **1**)和拱状灵芝素H(fornicatin H, **2**); 3个甾醇类化合物, 分别鉴定为麦角甾醇(ergosterol, **3**)、 $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-6, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -

醇( $5\alpha, 8\alpha$ -epi-dioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol, **4**)和( $22E, 24R$ )-7, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇[( $22E, 24R$ )-ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -ol, **5**], 且均为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Jasco P-1020型数字式旋光仪(Jasco公司); API QSTAR Plusar型质谱仪(德国); Bruker Tensor-27红外光谱仪(德国Bruker公司); Shimadzu UV-2401PC型紫外光谱仪(日本); Bruker AV-400, DRX-500型核磁共振仪(瑞士Bruker公司)。200~300目色谱硅胶(青岛海洋化工厂), 反相

收稿日期: 2012-02-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(81172940); 中国科学院知识创新项目(KSCX2-YW-G-038, KSCX2-YW-R-194, KZCX2-XB2-15-03); 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室自主项目基金(P2010-ZZ14)

作者简介: 彭惺蓉(1987—), 女, 硕士生。Tel: 15887237923 E-mail: pengxingrong211@yahoo.com.cn

\*通讯作者 邱明华 Tel: (0871)5223327 Fax: (0871)5223325 E-mail: mhchiu@mail.kib.ac.cn

网络出版时间: 2012-05-11 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120511.1546.014.html>

硅胶 RP-18(Merck 公司); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司), UPLC 色谱仪(德国 Knauer 公司); UPLC BEH C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 德国 Knauer 公司); 所用试剂均为 AR 级。

反柄紫芝子实体购自云南省昆明市菊花村中药材市场, 由中国科学院昆明植物研究所刘培贵教授鉴定为反柄紫芝 *Ganoderma cochlear* (Bl. et Nees) Bres.。

## 2 提取与分离

反柄紫芝子实体 25 kg, 粉碎, 95% 甲醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 提取液减压浓缩得到 1 kg 浸膏。将其悬浮于水中, 并分别用石油醚(40~60 °C)和三氯甲烷进行萃取, 合并三氯甲烷层浓缩得浸膏 200 g, 经硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱, 得到三氯甲烷, 三氯甲烷-甲醇 100:1、50:1、20:1 和 5:1 共 5 个部分。通过 TLC 检测, 将三氯甲烷部分同三氯甲烷-甲醇 100:1 部分合并得 25 g 样品。该部分经硅胶柱色谱, 石油醚-三氯甲烷梯度洗脱, 分别得到化合物 3 (123 mg)、4 (20 mg) 和 5 (38 mg)。其中三氯甲烷-甲醇 20:1 部分 (21 g) 取出 5 g 用凝胶处理, 甲醇洗脱得到 3 个部分。第 2 部分 (3 g) 经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 80:1、50:1、20:1、5:1 梯度洗脱得到 4 个组份(Frs. 3-1、3-2、3-3、3-4)。Fr. 3-3 再经反复硅胶(石油醚-丙酮)和 Sephadex LH-20 凝胶(甲醇)柱色谱, 得到化合物 2 (11 mg)。Fr. 3-4 部分经反相硅胶柱色谱处理, 甲醇-水 45%、55%、65%、75% 进行梯度洗脱, 甲醇-水比例洗脱至 65% 时, 得到白色粉末, 即化合物 1 (12 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{17} + 141.5$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR 光谱显示有羟基 (3344 cm<sup>-1</sup>)、羰基 (1734 cm<sup>-1</sup>) 和 α, β-不饱和酮 (1643 cm<sup>-1</sup>)。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 257, 说明存在 α, β-不饱和酮结构。HR-ESI-MS *m/z*: 489.313 8 [M+H]<sup>+</sup>(计算值为 489.317 1), 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据确定化合物 1 分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 8。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.03 (1H, s, H-28a), 4.92 (1H, s, H-28b), 4.71 (1H, m, H-7), 4.14 (2H, m, -CH<sub>2</sub>O), 3.12 (2H, m, H-23), 3.10 (2H, m, H-1), 3.01 (2H, m, H-15), 1.80 (3H, s, H-29), 1.44 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, s, H-30), 1.13 (3H, t, *J* = 6.8, 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O), 1.03 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 200.4 (C-11), 176.5 (C-24),

173.9 (C-3), 165.7 (C-8), 146.4 (C-4), 137.1 (C-9), 115.7 (C-28), 67.8 (C-7), 60.4 (-CH<sub>2</sub>O), 53.3 (C-14), 52.0 (C-12), 50.1 (C-17), 45.0 (C-5), 41.2 (C-10), 41.2 (C-13), 36.2 (C-20), 35.4 (C-6), 32.4 (C-16), 32.4 (C-23), 31.9 (C-15), 31.8 (C-1), 30.4 (C-2), 27.7 (C-22), 27.7 (C-30), 23.2 (C-29), 22.4 (C-19), 18.5 (C-21), 17.7 (C-18), 14.4 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 谱显示化合物 1 有 6 个甲基, 包括 4 个单峰甲基 ( $\delta_H$  1.80, 1.44, 1.32, 1.22), 1 个双重峰甲基 ( $\delta_H$  0.88, d, *J* = 5.2 Hz) 和 1 个三重峰甲基 ( $\delta_H$  1.13, t, *J* = 6.8, 7.2 Hz)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 谱则显示该化合物有 29 个碳, 其中有 6 个甲基; 10 个亚甲基(包括 1 个氧取代亚甲基和 1 个烯碳); 4 个次甲基(含有 1 个氧取代次甲基); 9 个季碳(包括 3 个烯碳, 1 个酮羰基, 1 个羧基和 1 个酯基)。这些数据表明化合物 1 的结构(图 1)与文献报道<sup>[1]</sup>的拱状灵芝素 B (fornicatin B) 结构相似, 都拥有 3, 4-seco-trinorlanostane 的骨架。从化合物 1 的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 上看, 季碳信号  $\delta_C$  146.4 和亚甲基信号  $\delta_C$  115.7,  $\delta_H$  5.03 (1H, s), 4.92 (1H, s) 说明了 4 位与 28 位之间末端双键的存在; 次甲基信号  $\delta_H$  4.71 (1H, m),  $\delta_C$  67.8 则说明 7 位羟基的存在。同时, 从 HMBC 谱中观察到 H-29 ( $\delta_H$  1.80) 与 C-4 ( $\delta_C$  146.4), C-28 ( $\delta_C$  115.7) 及 C-5 ( $\delta_C$  45.0) 相关; H-28 ( $\delta_H$  5.03, 4.29) 与 C-29 ( $\delta_C$  23.2), C-4 ( $\delta_C$  146.4), C-5 ( $\delta_C$  45.0) 相关; H-5 ( $\delta_H$  2.50) 与 C-4 ( $\delta_C$  146.4), C-28 ( $\delta_C$  115.7), C-6 ( $\delta_C$  35.4) 及 C-7 ( $\delta_C$  67.8) 相关。进一步说明化合物 1 的结构中同样存在 4, 28 位的末端双键和 7 位的羟基。

但比较化合物 1 与拱状灵芝素 B 的核磁数据, 发现化合物 1 的结构中多了 1 个氧取代亚甲基 ( $\delta_H$  4.14,  $\delta_C$  60.4) 和 1 个裂分为三重峰的甲基 ( $\delta_H$  1.13,  $\delta_C$  14.4)。同时, 对比二者的碳谱数据发现, 化合物 1 其中 1 个羧基碳的化学位移向高场移动至  $\delta_C$  173.9。由此, 可以推断其中 1 个羧基被乙酯化。这一推断可由二维谱(HMBC、HSQC、ROESY、COSY)加以佐证。从 HMBC 谱(图 2)中可以看到 H-1 ( $\delta_H$  3.10)、H-2 ( $\delta_H$  2.12, 2.67)、氧取代亚甲基上的氢 ( $\delta_H$  4.14) 及信号为  $\delta_H$  1.13 的甲基氢都与信号为  $\delta_C$  173.9 的羰基碳相关。ROESY 谱(图 2)中, H-5 ( $\delta_H$  2.50) 与 H-7 ( $\delta_H$  4.71) 存在相关性, 说明 C-7 上羟基的相对构型为 β 构型。所以, 化合物 1 的结构鉴定为 7β-hydroxy-11-oxo-3, 4-seco-25, 26, 27-

trinorlanosta-4(28), 8-dien-24-oic-3-acetyl ester, 为1个新化合物, 命名为拱状灵芝素G。

**化合物2:**白色粉末,  $[\alpha]_D^{21} +89.5 (c 0.1, \text{MeOH})$ ; Libermann-Burchard 反应呈阳性。HR-ESI-MS  $m/z$ : 505.308 7 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (计算值为 505.312 1), 推测化合物2的分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_7$ , 不饱和度为8。IR光谱显示含有羟基 ( $3432\text{ cm}^{-1}$ )、羰基 ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮 ( $1641\text{ cm}^{-1}$ )。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 256, 表明存在  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮结构。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.26 (2H, d,  $J=4.5\text{ Hz}$ , H-28), 3.66 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (3H, s, 24-OCH<sub>3</sub>), 3.35 (1H, s, H-7), 1.25 (6H, s, H-29, 19), 1.01 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, d,  $J=6.5\text{ Hz}$ , H-21); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 200.2 (C-11), 174.7 (C-3), 174.5 (C-24), 161.2 (C-8), 135.1 (C-9), 86.1 (C-4), 73.1 (C-7), 71.3 (C-28), 51.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 51.8 (24-OCH<sub>3</sub>), 50.8 (C-12), 50.6 (C-14), 50.0 (C-17), 48.4 (C-5), 45.2 (C-13), 41.1 (C-10), 36.6 (C-1), 36.0 (C-20), 32.5 (C-6), 31.3 (C-22), 31.0 (C-23), 29.9 (C-2), 29.5 (C-16), 29.3 (C-15), 25.3 (C-29), 24.9 (C-19), 23.8 (C-30), 18.1 (C-21), 17.8 (C-18)。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 谱显示6个单峰甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  3.67, 3.66, 1.25, 1.25, 1.01 和 0.97; 1个双重峰甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  0.88 (d,  $J=6.5\text{ Hz}$ ); 1个氧取代次甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  3.35 (m) 和1个氧取代的亚甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  4.25 (d,  $J=4.5\text{ Hz}$ )。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

谱给出了29个碳信号, 其中包括7个甲基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  51.9, 51.8, 25.3, 24.9, 23.8, 18.1 和 17.8; 2个烯碳信号  $\delta_{\text{C}}$  161.2, 135.1; 1个氧取代的季碳信号  $\delta_{\text{C}}$  86.1; 1个氧取代的亚甲基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  71.3; 1个氧取代的次甲基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  73.1; 1个酮羰基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  200.3 和2个酯羰基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  174.7, 174.5。经对比, 化合物2与文献报道<sup>[1]</sup>的拱状灵芝素A (fornicatin A, 4, 7 $\beta$ -epoxy-28-hydroxy-11-oxo-3, 4-seco-25, 26, 27-trinorlansta-8-en-3, 24-diolic acid) 的核磁数据较为接近。化合物2的碳谱中特征信号 ( $\delta_{\text{C}}$  86.1, 73.1, 71.3) 和HMBC谱中H-7 ( $\delta_{\text{H}}$  3.35)与C-4 ( $\delta_{\text{C}}$  86.1)的相关性说明了4位与7位成醚键, 28位连有羟基。

化合物2的HMBC谱(图2)显示, H-1 ( $\delta_{\text{H}}$  3.04, 2.23), H-2 ( $\delta_{\text{H}}$  2.57, 2.21), -OCH<sub>3</sub> ( $\delta_{\text{H}}$  3.66)与C-3 ( $\delta_{\text{C}}$  174.7)相关; H-22 ( $\delta_{\text{H}}$  2.45, 2.03), H-23 ( $\delta_{\text{H}}$  2.57, 1.45), -OCH<sub>3</sub> ( $\delta_{\text{H}}$  3.65)与C-24 ( $\delta_{\text{C}}$  174.5)相关, 证实了上述推断。而H-7 ( $\delta_{\text{H}}$  3.35)与H-30 ( $\delta_{\text{H}}$  0.97)之间的ROESY相关(图2)说明H-7为 $\alpha$ 构型; H-29 ( $\delta_{\text{H}}$  1.25)与H-19 ( $\delta_{\text{H}}$  1.25)及H-28 ( $\delta_{\text{H}}$  4.26)与H-5 ( $\delta_{\text{H}}$  2.55)之间的ROESY相关则说明C-29为 $\beta$ 构型, C-28为 $\alpha$ 构型。由此, 确定化合物2的结构如图1所示。鉴定其为4, 7 $\beta$ -epoxy-28-hydroxy-11-oxo-3, 4-seco-25, 26, 27-trinorlansta-8-en-3, 24-diester, 为1个新化合物, 命名为拱状灵芝素H。

**化合物3:**白色晶体(三氯甲烷-甲醇),  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ , mp 143~144 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.63

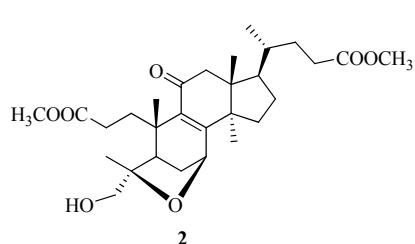
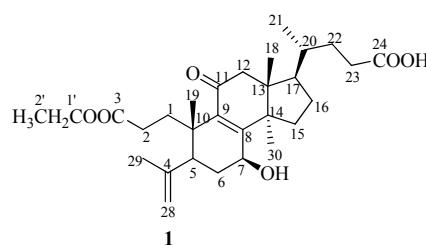


图1 化合物1和2的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1 and 2

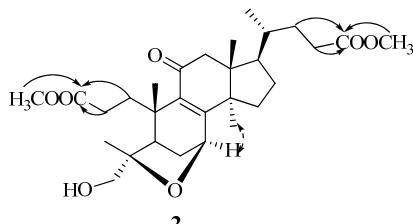
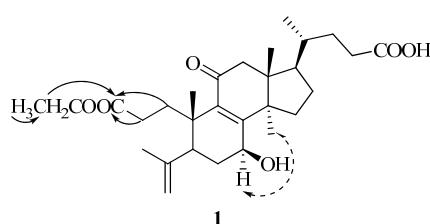


图2 化合物1和2的主要HMBC (→) 和ROESY (↔) 相关

Fig. 2 Key HMBC (→) and ROESY (↔) correlations of compounds 1 and 2

(1H, m, H-3), 1.02 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.92 (3H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-28), 0.83 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-26), 0.80 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-27), 0.62 (3H, s, H-19), 0.53 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.3 (C-8), 139.7 (C-5), 135.5 (C-22), 132.2 (C-23), 119.8 (C-6), 117.2 (C-7), 70.4 (C-3), 56.3 (C-17), 54.9 (C-14), 46.7 (C-9), 43.4 (C-24), 43.3 (C-13), 41.9 (C-4), 40.7 (C-20), 39.5 (C-12), 39.1 (C-1), 34.4 (C-10), 33.5 (C-25), 32.5 (C-2), 28.8 (C-16), 23.5 (C-15), 21.5 (C-11), 21.5 (C-21), 20.3 (C-28), 19.9 (C-27), 17.9 (C-26), 16.6 (C-19), 12.3 (C-18)。对比文献数据<sup>[2]</sup>, 鉴定化合物 3 为麦角甾醇。

**化合物 4:** 白色晶体 (三氯甲烷-甲醇),  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.50 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7), 6.27 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 5.22 (1H, m, H-23), 5.14 (1H, m, H-22), 3.97 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.90 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-28), 0.83 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-27), 0.81 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-26), 0.87 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 135.4 (C-7), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 130.4 (C-6), 82.1 (C-8), 79.4 (C-5), 66.4 (C-3), 56.2 (C-17), 51.6 (C-14), 44.7 (C-13), 42.7 (C-24), 39.9 (C-4), 39.6 (C-1), 39.6 (C-12), 39.3 (C-20), 36.8 (C-10), 34.6 (C-9), 33.0 (C-25), 30.0 (C-2), 28.6 (C-16), 23.4 (C-15), 20.8 (C-28), 20.6 (C-11), 19.9 (C-27), 19.6 (C-21), 18.1 (C-19), 17.5 (C-26), 12.8 (C-18)。对比文献数据<sup>[3]</sup>, 鉴定化合物 4 为  $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-6, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇。

**化合物 5:** 白色晶体 (三氯甲烷-甲醇),  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.26 (1H, m, H-7), 5.18 (1H, m, H-23), 5.17 (1H, m, H-22), 3.57 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.95 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-28), 0.84 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-27), 0.83 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-26), 0.79 (3H, s, H-19), 0.54 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.6 (C-8), 135.7 (C-22), 132.0 (C-23), 117.5 (C-7), 71.1 (C-3), 56.2 (C-17), 55.2 (C-14), 49.6 (C-9), 43.1 (C-13), 42.9 (C-24), 40.4 (C-20), 40.3 (C-5), 39.6 (C-12), 38.1 (C-4), 37.3 (C-1), 33.3 (C-10), 33.1 (C-25), 31.6 (C-2), 29.7 (C-6), 28.0 (C-16), 23.0 (C-15), 21.6 (C-11), 21.1 (C-21), 19.9 (C-28), 19.6 (C-27), 17.6 (C-26), 13.0 (C-19), 12.1 (C-18)。对比文献数据<sup>[4]</sup>, 鉴定化合物 5 为  $(22E, 24R)$ -7, 22-麦角甾二烯-3 $\beta$ -醇。

#### 4 讨论

本实验从反柄紫芝子实体中分离得到 5 个化合物, 其中化合物 1 和 2 是新的 3, 4 位开环的降三萜。通过各种谱学技术确定化合物 2 是拱状灵芝素 A 的二甲酯衍生物。由于在实验过程中大量使用甲醇, 而且从反柄紫芝中分到大量的拱状灵芝素 A, 故猜测化合物 2 可能是反柄紫芝在用甲醇处理过程中产生的。为了确定化合物 2 是否为人工产物, 实验称取 2 g 反柄紫芝子实体, 粉碎后浸泡于 70% 的丙酮水溶液中, 超声提取。提取液减压浓缩后悬浮于水中, 分别用石油醚、三氯甲烷进行萃取, 其中三氯甲烷层浓缩得到浸膏作为样品, 以化合物 2 作对照, TLC 检测。检测发现样品中不含化合物 2, 初步推测化合物 2 是反柄紫芝在用甲醇回流提取过程中产生的二甲酯衍生物。为了进一步确证, 采用 UPLC 法对化合物 2、样品和加了内标的样品进行检测。以化合物 2 为内标物, 流动相为乙腈-水 (45%→100%), 梯度洗脱, DAD 检测器检测 (检测波长为 256 nm), 结果见图 3, 在未加内标物的样品中检测到拱状灵芝素 H, 而加了内标物后相同保留时间处的峰吸光度增加, 由此, 可以确定化合物 2 不是人工产物。

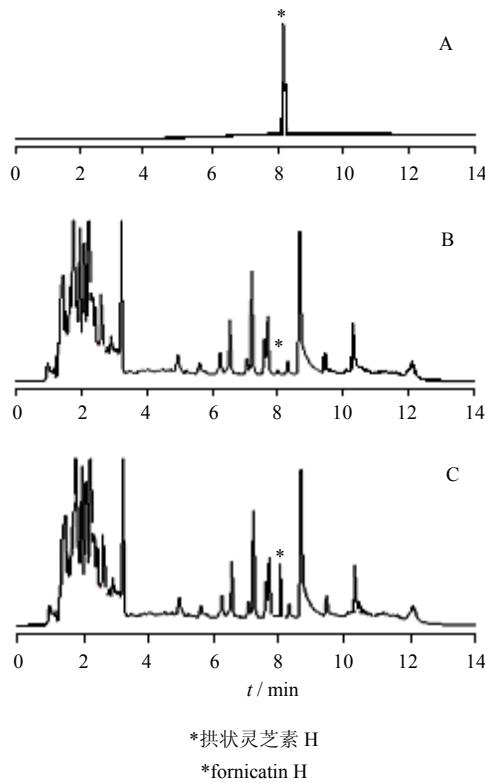


图 3 内标物 (A)、样品 (B) 及样品+内标物 (C) 的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of internal standard (A), sample (B), and sample + internal standard (C)

## 参考文献

- [1] Niu X M, Qiu M H, Li Z R, et al. Two new 3, 4-seco-trinorlanstane triterpenoids isolated from *Ganoderma fornicateum* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(14): 2989-2993.
- [2] Matsumori N, Tahara K, Yamamoto H, et al. Direct interaction between amphotericin B and ergosterol in lipid bilayers as revealed by 2H NMR spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(33): 11855-11860.
- [3] Wang F, Liu J K. The chemical constituents of basidiomycete *Calodon suaveolens* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2004, 16(3): 204-206.
- [4] Bok J W, Lermer L, Chilton J, et al. Antitumor sterol from the mycelia of *Cordyceps sinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(7): 891-898.

**2012海峡两岸暨CSNR全国第十届中药及天然药物资源学术研讨会通知(第2轮)**

为了促进中药及天然药物资源科学利用与可持续发展,由中国自然学会天然药物资源专业委员会、中药材GAP研究促进会(香港)和甘肃省人民政府共同主办的“2012海峡两岸暨CSNR全国第十届中药及天然药物资源学术研讨会”拟定于2012年8月14~18日在甘肃省兰州市召开。

**一、会议时间:** 2012年8月14日全天报到,8月15~16日会议学术交流,8月17~18日赴中药材GAP基地考察。

**二、会议地点:** 西北宾馆(兰州军区司令部),甘肃省兰州市南昌路289号。

**三、会议日程:** (1)8月14日晚19:30,召开大会预备会。(2)8月15日上午,大会开幕式、特邀报告;下午大会报告。(3)8月16日上午,分会场报告;下午分会场报告及大会闭幕式。(4)8月17、18日GAP基地考察。

**四、学术研讨会主题及分会场**

(1)会议主题: 中药及天然药物资源的科学利用与可持续发展—甘肃陇药资源研究及中医药文化产业论坛

(2)分会场

**第一分会场: 中药及天然药物资源调查研究与保护**

交流内容: 1、中药及天然药物资源调查研究; 2、中药及天然药物资源保护

**第二分会场: 中药材规范化生产(GAP)与中药资源科学利用**

交流内容: 1、中药材规范化生产(GAP); 2、中药及天然药物资源化学与科学利用

**第三分会场: 中医药文化产业与中药资源学科建设**

交流内容: 1、中医药文化传播与产业化; 2、中药及天然药物资源学科建设与人才培养

**五、会议注册费:** 1、会议注册费: 1000元/人(研究生凭有效学生证500元/人),包括会务费、材料费及会议期间餐费。费用由南京中医药大学开具事业单位收据。请于6月30日前汇入以下账户:

账号户名: 南京中医药大学 开户行: 南京市工商银行汉中门支行

账 号: 4301010109001027264 汇款用途请注明: 2012资源学会研讨会

**六、会议重要事项提示:** (1)论文及摘要报送6月30日截止。论文将收载入本次大会论文集,如作者同意,将择优推荐至《中国现代中药》杂志并优先录用。论文集将被中国知网全文收录。(2)代表回执报名6月30日截止。(3)大会报告和分会场交流的代表请将PPT电子稿7月10日发至会务组。(4)8月14日全天报到。

**七、会务组联系方式**

联系地址: 江苏省南京仙林大学城仙林大道138号(邮政编码: 210046)

南京中医药大学药学院 CSNR天然药物资源专业委员会办公室

Tel: (025)85811519 (025)85811514 Fax: (025)85811524

联系人: 单鸣秋 15951802806 严 辉 13512537853 E-mail: tryw2010@126.com

会议通知将在天津中草药杂志社网站([www.tiprpress.com](http://www.tiprpress.com); [www.中草药杂志社.中国](http://www.中草药杂志社.中国))上全文发布。