

• 化学成分 •

大炭角菌子实体化学成分的研究

王兴娜¹, 黄午阳¹, 刘吉开², 谭仁祥³, 李春阳^{1*}

1. 江苏省农业科学院农产品加工所, 江苏 南京 210014

2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204

3. 南京大学生命科学院, 江苏 南京 210093

摘要: 目的 研究大炭角菌 *Xylaria euglossa* 子实体的化学成分。方法 通过硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离化合物, 运用氢谱、碳谱、二维核磁共振 (¹H-¹H COSY、HMOC、HMBC、NOESY)、高分辨质谱等光谱学方法鉴定化合物结构。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为炭角菌酮 (1)、3, 9-二羟基-3-甲基-6, 8-二甲氧基-二氢蒽酮 (2)、1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基蒽醌 (3)、炭角菌内酰胺 (4)、neoechinulin A (5)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (6)、麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮 (7)、22 E -麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇 (8)、棕榈酸 (9)、(2 S , 2' R , 3 S , 4 R)-2-(2'-羟基-十八碳酰胺) 二十二碳烷-1, 3, 4-三醇 (10)。结论 所有化合物均为大炭角菌中首次分离得到。其中化合物 1 和 4 为新化合物。

关键词: 大炭角菌; 子实体; 蒽酮; 炭角菌酮; 炭角菌内酰胺

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)12-2327-06

Chemical constituents in sporophore of *Xylaria euglossa*WANG Xing-na¹, HUANG Wu-yang¹, LIU Ji-kai², TAN Ren-xiang³, LI Chun-yang¹

1. Institute of Farm Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

3. College of Biology, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in sporophore of *Xylaria euglossa*. **Methods** The chemical constituents were isolated by chromatography on repeated silica gel and Sephadex LH-20 columns. Their structures were elucidated by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR (¹H-¹H COSY, HMOC, HMBC, and NOESY), HR-ESI-MS, and so on. **Results** Ten compounds were isolated and identified as xylarinone (1), 3, 9-dihydroxy-3-methyl-6, 8-dimethoxy-dihydroanthracenone (2), 1-hydroxy-6, 8-dimethoxy-3-methylanthraquinone (3), xylactam (4), neoechinulin A (5), 5 α , 8 α -epidioxy-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol (6), ergosta-4, 6, 8(14), 22-tetraen-3-one (7), 22 E -ergosta-7, 22-dien-3 β , 5 α , 6 β -triol (8), palmitic acid (9), and (2 S , 2' R , 3 S , 4 R)-2-(2'-hydroxy-stearamide) docosane-1, 3, 4-triol (10). **Conclusion** All compounds are isolated from this fungus for the first time. Compounds 1 and 4 are new compounds.

Key words: *Xylaria euglossa* Fr.; sporophore; anthracenone; xylarinone; xylactam

大炭角菌 *Xylaria euglossa* Fr. 属于子囊菌亚门 (Ascomycotina) 炭角菌科 (Xylariaceae), 是一种营腐木生的稀少的高等真菌, 生长在林中的树桩及掉落的枝条上, 在中国主要分布于西南各省, 数量少。大炭角菌在当地山区也有药用^[1]。

目前尚没有关于大炭角菌化学成分的报道。本实验采用氯仿-甲醇 (1:1) 浸泡大炭角菌, 研究其化学成分, 从所得浸膏中分离得到 10 个化合物, 分

别鉴定为炭角菌酮 (xylarinone, 1)、3, 9-二羟基-3-甲基-6, 8-二甲氧基-二氢蒽酮 (3, 9-dihydroxy-3-methyl-6, 8-dimethoxy-dihydroanthracenone, 2)、1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基蒽醌 (1-hydroxy-6, 8-dimethoxy-3-methylanthraquinone, 3)、炭角菌内酰胺 (xylactam, 4)、neoechinulin A (5)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol, 6)、麦角甾-4, 6, 8(14), 22-

收稿日期: 2012-05-14

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金[(CX(12)5028)]

作者简介: 王兴娜 (1978—), 女, 博士, 研究方向为植物化学。E-mail: xingnawang.nn@163.com

*通讯作者 李春阳 E-mail: lichunyang968@126.com

四烯-3-酮 [ergosta-4, 6, 8(14), 22-tetraen-3-one, 7], 22E-麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇 (22E-ergosta-7, 22-dien-3 β , 5 α , 6 β -triol, 8)、棕榈酸 (palmitic acid, 9)、(2S, 2'R, 3S, 4R)-2-(2'-羟基-十八碳酰胺) 二十二碳烷-1, 3, 4-三醇 [(2S, 2'R, 3S, 4R)-2-(2'-hydroxy-stearamide) docosane-1, 3, 4-triol, 10]。所有化合物均为大炭角菌中首次分离得到。其中化合物 1 和 4 为新化合物。

1 仪器与材料

Boetius 型显微熔点仪; Horiba SEPA—300 数字旋光仪; CDJ—801 圆二色谱仪; Shimadzu UV—2401PC 光谱仪; Bruker Tensor—27 光谱仪; Bruker AV—400 型和 Bruker AM—500 型核磁共振仪; VG Autospec—3000 质谱仪; 柱色谱用硅胶和 Sephadex LH-20。薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶板为青岛海洋化工厂产品。

新鲜的大炭角菌子实体 2003 年收集于云南哀牢山, 干燥后保存。由中国科学院昆明植物研究所臧穆研究员鉴定为 *Xylaria euglossa* Fr. 的子实体, 标本 (标本号: 912) 存放在中国科学院昆明植物研究所标本馆。

2 提取与分离

风干粉碎的大炭角菌子实体 (0.5 kg) 用氯仿-甲醇 (1:1) 混合溶剂提取 3 次, 每次冷浸 24 h, 合并提取液并减压浓缩得 25 g 浸膏。将浸膏置于水和氯仿中悬浮分层, 氯仿层 (17 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱得 7 个组分 (组分 A~G)。组分 B (氯仿-甲醇 100:1) 放置后有大量无色晶体析出, 得化合物 6。将剩余部分经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 石油醚-丙酮 (95:5) 洗脱部分, 经制备薄层色谱, 得化合物 3; 石油醚-丙酮 (85:15) 洗脱部分, 经 Sephadex LH-20 色谱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 得化合物 7。组分 C (氯仿-甲醇 100:2) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 在石油醚-丙酮 (95:5) 洗脱部位得到化合物 9。在石油醚-丙酮 (85:15) 洗脱部位得到化合物 2 (32 mg) 和化合物 5。组分 E (氯仿-甲醇 100:8) 放置后出现絮状沉淀, 得化合物 10。剩余部分先用 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 纯化, 氯仿-甲醇重结晶后得化合物 8。组分 F (氯仿-甲醇 100:15) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱; 在 254 nm 荧光下有强烈黄色和蓝白色荧光的部分继续用石油醚-丙酮硅胶柱色谱, 从 85:15 部分得到化合物 1 (15 mg)。组分 G

(氯仿-甲醇 80:20) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 在 254 nm 荧光下有强烈黄色和蓝白色荧光的部分继续用石油醚-丙酮硅胶柱色谱, 从石油醚-丙酮 (70:30) 部分得到化合物 4 (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄绿色粉末, $[\alpha]_D^{25}$ 91.65 (c 0.57, CHCl₃)。分子式为 C₃₄H₃₄O₁₀ ($[M+H]^+$, 准分子离子峰 603.223 0, 计算值 603.223 0)。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm⁻¹): 3 442, 2 962, 2 930, 2 851, 1 612; UV $\lambda_{\max}^{MeOH}$ (nm): 278, 206, 388, 317; EI-MS m/z : 602 ($[M]^+$, 100), 584 ($[M-H_2O]^+$, 45), 566 ($[M-2H_2O]^+$, 10); FAB-MS m/z : 601 $[M-H]^-$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.87 (2H, m, H-2), 3.12 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-4a), 3.17 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-4b), 6.95 (1H, s, H-5), 7.06 (1H, s, H-10), 1.50 (3H, s, 3-CH₃), 3.77 (3H, s, 6-OCH₃), 3.45 (3H, s, 8-OCH₃), 14.93 (1H, s, 9-OH), 2.82 (2H, m, H-2'), 2.58 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-4'a), 2.90 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-4'b), 6.16 (1H, s, H-5'), 6.46 (1H, s, H-7'), 1.28 (3H, s, 3'-CH₃), 4.01 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.61 (3H, s, 8'-OCH₃), 15.47 (1H, s, 9'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 202.4 (C-1), 52.0 (C-2), 70.9 (C-3), 43.7 (C-4), 102.6 (C-5), 160.0 (C-6), 121.8 (C-7), 158.7 (C-8), 164.8 (C-9), 117.3 (C-10), 136.6 (C-4a), 113.9 (C-8a), 109.6 (C-9a), 141.3 (C-10a), 29.0 (3-CH₃), 56.0 (6-OCH₃), 61.7 (8-OCH₃), 202.4 (C-1'), 51.4 (C-2'), 70.5 (C-3'), 41.8 (C-4'), 98.3 (C-5'), 164.7 (C-6'), 97.5 (C-7'), 162.0 (C-8'), 165.9 (C-9'), 119.8 (C-10'), 135.4 (C-4'a), 110.6 (C-8'a), 110.0 (C-9'a), 141.8 (C-10'a), 28.9 (3'-CH₃), 56.2 (6'-OCH₃), 55.1 (8'-OCH₃)。从 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 可以推测化合物 1 是二聚体, 包含了 2 对甲氧基、1 对有强缔合的酚羟基、2 对有耦合的亚甲基、1 对不饱和的酮羰基和 2 对耦合的芳香氢。该二聚体通过 C-7 和 C-10'相连。H-5 (δ 6.95) 为单峰, 这表明与 H-5 耦合的 H-7 被取代了。而且, 在化合物 1 的 HMBC 谱上 (图 1), H-4'与 2 个芳香季碳 C-4'a、C-9'a 和 1 个芳香次甲基 C-10'相关, 推测化合物 1 中 C-10'上的氢被取代, 故推断二聚体是通过 C-7 和 C-10'连接。

化合物 1 的 CD 谱表现为长波长处是负 Cotton 效应, 短波长处是正的 Cotton 效应, CD: 200 (0.03), 203 (0), 213 (-6.07), 223 (0), 230 (5.73), 240 (2.36), 250 (1.82), 257 (2.36), 268 (6.07), 275 (0), 283 (-6.07),

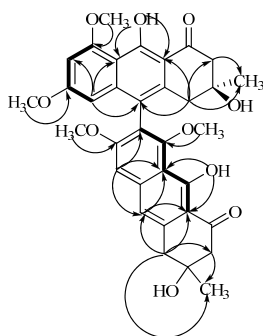
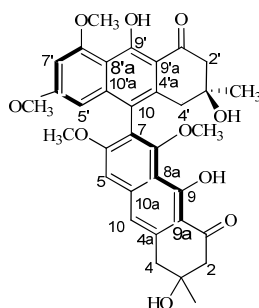
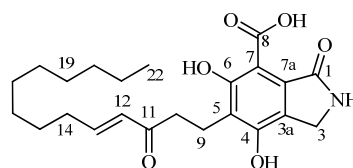


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 谱

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound 1



化合物 1



化合物 4

图 2 化合物 1 和 4 的结构图

Fig. 2 Structures of compounds 1 and 4

化合物 4: 白色粉末, 正离子高分辨质谱显示其分子式为 $C_{23}H_{31}NO_6$, 准分子离子峰 m/z 418.221 1 ($[M+H]^+$, 计算值 418.222 9), 不饱和度为 9。

^{13}C -NMR (DEPT) 显示 23 个碳信号, 9 个季碳、2 个次甲基、11 个亚甲基、1 个甲基, 包括 3 个羰基 (δ 204.0、172.4、173.5) 以及 6 个芳香季碳 (δ 102.5、120.8、125.9、128.2、155.0、164.8)。根据分子式可以推出, 结构中含有 1 个苯环, 3 个羰基分别是 $-COOH$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 。 1H -NMR 在 δ 13.7 和 10.0 表明有 2 个缔合的酚羟基存在。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1。

根据 DEPT 和分子式, 可以推测出有 8 个脂肪族亚甲基和 1 个脂肪族甲基存在, 而且 H-14 (δ 2.20) 与 C-12 (δ 129.0) 和 C-13 (δ 151.4) 相关。已经有 7 个不饱和度, 于是推测还有 1 个双键存在, 1H -NMR 谱中 δ 6.13 ($J=16$ Hz) 和 7.02 表明有一个反式双键存在。 1H -NMR 谱中 δ 2.97 (CH_2) 和 3.12 (CH_2) 表明一个 A_2B_2 系统存在, 而且 H-9 (δ 2.97)、H-10 (δ 3.12)、H-12 (δ 6.13)、H-13 (δ 7.02) 都与 C-11 (δ 204.0) 相关。从以上信息可以得到 $CH_3(CH_2)_8CH=CHCO-CH_2CH_2-$ 的长链结构。 1H -NMR 谱上 δ 6.81

290 (-1.68), 320 (0), 333 (0.88), 350 (0)。根据 Prelog-Helmchen 规则, 化合物 1 被定为 (P) 型轴向构型, 如图 1 所示。

根据 Oertel 规则^[2], 化合物 1 中 C-4' 位亚甲基 2 个质子化学位移值的差值 $\Delta\delta=0.32\geq 0.08$, 因此化合物 1 的 C-3' 位的绝对构型为 S 型; C-4 位亚甲基 2 个质子化学位移值的差值 $\Delta\delta<0.08$, C-3 的绝对构型被定为 R 型。综上, 鉴定化合物 1 为 (3R, 3'S, P)-2, 2', 3, 3'-tetrahydro-3, 3', 9, 9'-tetrahydroxy-6, 6', 8, 8'-tetramethoxy-3, 3'-dimethyl-[7, 10'-bianthracene]-4, 4'-(1H, 1'H)-dione, 命名为炭角菌酮, 结构见图 2。

处有一个 NH 的活泼氢信号, ^{13}C -NMR 谱上有与氨基相连接的羰基 C-1 (δ 173.5) 和亚甲基 C-3 (δ 44.6) 信号。HMBC 谱上 NH (δ 6.81) 和 C-3a (δ 125.9)、C-7a (δ 128.2) 相关, 可见 NH、C-1、C-3 与苯环通过 C-3a、C-7a 连接。6-OH (δ 13.7) 与芳香碳 C-5、C-6、C-7 有远程相关, 4-OH (δ 10.0) 与芳香碳 C-4、C-5、C-3a 有远程相关, 由此可以确定两个羟基是直接连与苯环相连的。由 H-9 与 C-4、C-6 相关, 可以确定 $CH_3(CH_2)_8CH=CHCO-CH_2CH_2-$ 与苯环的连接位置。根据 C-8 (δ 172.4) 化学位移值可以得出 C-8 与剩余的 1 个芳香碳直接相连。在 HMBC 谱上 H-3 (δ 4.48) 与 C-1、C-7a、C-4 相关, 从而明确了 NH、C-1、C-3 的位置。从 1H - 1H -COSY 图谱可以看到, H-12 与 H-13, H-13 与 H-14, H-14 与 H-15, H-21 与 H-22 相关, 这也与推测的结构一致。故鉴定化合物 4 为 4, 6-dihydroxy-1-oxo-5-[(4E)-3-oxotetradec-4-en-1-yl]-1, 3-dihydro-2-benzopyrrole-4-carbaldehyde, 为一新化合物, 命名为炭角菌内酰胺。结构见图 2。

化合物 2: 橘黄色棒状晶体 ($CHCl_3$), mp 213~214 $^{\circ}C$, 在可见光下也有较强荧光, 365 和 254 nm

表 1 化合物 4 的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 HMBC 图谱数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and HMBC spectral data of compound 4

碳 位	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	HMBC
1		173.5 (C)	
2	6.81 (1H, s)		C-3a, C-7a
3	4.48 (2H, s)	44.6 (CH_2)	C-1, C-4, C-7a
3a		125.9 (C)	
4		155.0 (C)	
5		120.8 (C)	
6		164.8 (C)	
7		102.5 (C)	
7a		128.2 (C)	
8		172.4 (C)	
9	2.97 (2H, t, $J = 5.2$ Hz)	16.8 (CH_2)	C-4, C-6, C-11
10	3.12 (2H, t, $J = 5.2$ Hz)	39.3 (CH_2)	C-5, C-11
11		204.0 (C)	
12	6.13 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	129.0 (CH)	C-11, C-14
13	7.02 (1H, m)	151.4 (CH)	C-11, C-14, C-15
14	2.20 (2H, m)	32.6 (CH_2)	C-12, C-13
15	1.42 (2H, m)	27.8 (CH_2)	C-13
16~19	1.24 (2H, m)	29.1~29.4 (CH_2)	
20	1.24 (2H, m)	31.8 (CH_2)	
21	1.24 (2H, m)	22.6 (CH_2)	
22	0.84 (3H, t, $J = 6.0$ Hz)	14.1 (CH_3)	C-20
4-OH	10.02 (s)		C-5, C-3a, C-4
6-OH	13.78 (s)		C-5, C-7, C-6

下显青白荧光。硫酸乙醇显黄红色, 香草醛-硫酸显黄色。EI-MS m/z : 302 ($[\text{M}]^+$, 100), 284 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 15), 269 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$, 30)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.59 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2 α), 2.63 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2 β), 2.82 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-4 α), 2.86 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-4 β), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 6.70 (1H, s, H-10), 1.17 (3H, s, 3- CH_3), 3.71 (3H, s, 6- OCH_3), 3.76 (3H, s, 8- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 202.6 (C-1), 48.9 (C-2), 69.7 (C-3), 43.1 (C-4), 98.8 (C-5), 161.9 (C-6), 97.7 (C-7), 160.8 (C-8), 164.7 (C-9), 117.0 (C-10), 136.9 (C-4a), 109.4 (C-8a), 109.8 (C-9a), 141.8 (C-10a), 27.6 (3- CH_3), 55.0 (6- OCH_3), 55.6 (8- OCH_3), 根据参考文献报道^[3], 鉴定化合物 2 为 3, 9-二羟基-3-甲基-6, 8-二甲氧基-二氢蒽酮。

化合物 3: 黄色粉末, 365 nm 下显黄红色, 254 nm 下较暗, 硫酸乙醇显粉红色, 碘显黄色, 香草醛-硫酸显粉红色。EI-MS m/z : 298 ($[\text{M}]^+$, 100), 280

($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 45)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.05 (1H, s, H-2), 7.54 (1H, s, H-4), 7.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 2.41 (3H, s, 3- CH_3), 4.01 (3H, s, 6- OCH_3), 3.97 (3H, s, 8- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.9 (C-1), 124.8 (C-2), 146.9 (C-3), 120.0 (C-4), 103.9 (C-5), 162.6 (C-6), 104.7 (C-7), 165.2 (C-8), 187.4 (C-9), 183.0 (C-10), 146.9 (C-4a), 115.2 (C-8a), 114.7 (C-9a), 137.7 (C-10a), 21.9 (C-3), 56.6 (6- OCH_3), 56.0 (8- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 3 为 1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基蒽酮。

化合物 5: 黄红色粉末, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$, 香草醛-硫酸显绿色, 硫酸乙醇显黄色。EI-MS m/z : 323 ($[\text{M}]^+$, 92), 308 (10), 280 (21), 254 (100); FAB-MS m/z : 322 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.35 (1H, s, N-H-1), 6.05 (1H, m, H-2b), 5.18 (2H, dd, $J = 15.6, 7.4$ Hz, H-2c), 1.51 (3H, s, H-2d), 7.18 (1H, s, H-3a), 7.46 (1H, s, N-H-3d), 4.28

(1H, m, H-3e), 6.72 (1H, s, N-H-3g), 1.58 (3H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3h), 7.25 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.7 (C-2), 39.2 (C-2a), 144.3 (C-2b), 113.3 (C-2c), 27.3 (C-2d), 102.9 (C-3), 111.9 (C-3a), 124.5 (C-3b), 159.8 (C-3c), 51.6 (C-3e), 165.7 (C-3f), 20.8 (C-3h), 118.8 (C-4), 121.0 (C-5), 122.3 (C-6), 111.2 (C-7), 126.0 (C-8), 134.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为 neoechinulin A。

化合物 **6**: 无色针晶 (CHCl_3), $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$, 香草醛-硫酸显蓝黑色, 硫酸乙醇显绿色, 碘显黄色, 365 nm 紫外光下无荧光, 254 nm 下有淡荧光。EI-MS m/z : 428 ($[\text{M}]^+$, 5), 395 (100), 362 (30)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.92 (1H, m, H-3), 6.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.46 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.25 (1H, dd, $J = 15.3, 7.4$ Hz, H-22), 5.13 (1H, dd, $J = 15.3, 7.4$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 34.8 (C-1), 30.2 (C-2), 66.4 (C-3), 37.0 (C-4), 79.4 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 82.1 (C-8), 51.2 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.4 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 28.6 (C-15), 23.4 (C-16), 56.3 (C-17), 12.97 (C-18), 18.1 (C-19), 39.6 (C-20), 20.9 (C-21), 135.2 (C-22), 132.4 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。根据文献报道^[6], 鉴定化合物 **6** 为 5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇。

化合物 **7**: 黄绿色晶体 (CHCl_3), 365 和 254 nm 紫外光下均显示为青白色荧光, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}$, EI-MS m/z : 392 ($[\text{M}]^+$, 20), 267 (100)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.57 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-7), 5.99 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 5.71 (1H, s, H-4), 5.25 (2H, m, H-22, 23); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.2 (C-3), 164.2 (C-5), 155.9 (C-14), 135.0 (C-22), 133.9 (C-7), 132.7 (C-23), 124.6 (C-6), 124.5 (C-8), 123.1 (C-4), 55.9 (C-17), 44.5 (C-9), 44.1 (C-13), 42.9 (C-24), 39.2 (C-20), 36.8 (C-10), 35.7 (C-12), 34.2 (C-1), 34.1 (C-2), 33.1 (C-25), 27.6 (C-16), 25.4 (C-15), 21.2 (C-21), 19.9 (C-27), 19.6 (C-26), 19.0 (C-11), 18.9 (C-18), 17.6 (C-28), 16.7 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮。

化合物 **8**: 白色固体, 溶于氯仿-甲醇, 365 和 254 nm 紫外光下无荧光, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$, 硫酸显紫红色, 香草醛-硫酸显灰黑色, EI-MS m/z : 412 ($[\text{M} -$

$\text{H}_2\text{O}]^+$, 14), 394 (12), 379 (22), 251 (35), 69 (100), FAB-MS m/z : 430 ($[\text{M}]^+$, 5), 412 (18), 395 (100), 377 (65)。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.03 (1H, m, H-6), 3.72 (1H, m, H-3), 5.07 (1H, brd, $J = 2.4$ Hz, H-7), 0.53 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.15 (1H, dd, $J = 15.3, 7.9$ Hz, H-22), 5.22 (1H, dd, $J = 15.3, 7.0$ Hz, H-23), 0.79 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.78 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.87 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 31.2 (C-1), 32.5 (C-2), 66.0 (C-3), 40.0 (C-4), 74.5 (C-5), 72.2 (C-6), 119.5 (C-7), 139.8 (C-8), 42.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.4 (C-11), 39.0 (C-12), 43.0 (C-13), 54.2 (C-14), 22.6 (C-15), 37.8 (C-16), 55.4 (C-17), 12.1 (C-18), 17.6 (C-19), 40.1 (C-20), 21.0 (C-21), 135.4 (C-22), 131.4 (C-23), 42.1 (C-24), 32.5 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.3 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 22 E -麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇。

化合物 **9**: 白色粉末, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, EI-MS m/z : 256。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.32 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.24 (26H, m, H-4~15), 0.85 (3H, q, $J = 6.3$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 179.8 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0~29.6 (C-4~13), 31.9 (C-14), 22.7 (C-15), 14.0 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为棕榈酸。

化合物 **10**: 白色粉末, 365 和 254 nm 紫外光下无荧光。FAB-MS m/z : 655 ($[\text{M}]^+$), 396。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.60 (1H, dd, $J = 10.5, 4.5$ Hz, H-1a), 4.38 (1H, dd, $J = 10.5, 4.5$ Hz, H-1b), 5.01 (1H, m, H-2), 4.28 (1H, dd, $J = 6.5, 4.5$ Hz, H-3), 4.24 (1H, m, H-4), 1.92 (2H, m, H-5), 1.72 (2H, m, H-6), 1.30~1.50 (18H, m, H-7~15), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16), 4.57 (1H, $J = 7.6, 3.7$ Hz, H-2'), 2.21 (2H, m, H-3'), 1.76 (2H, m, H-4'), 1.30~1.50 (36 H, m, H-5'~22'), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-23'), 8.56 (1H, s, -NH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 62.2 (C-1), 53.2 (C-2), 77.0 (C-3), 73.1 (C-4), 35.8 (C-5), 29.6 (C-6), 29.7~30.4 (C-7~21), 14.2 (C-22), 175.3 (C-1'), 72.6 (C-2'), 35.7 (C-3'), 26.6 (C-4'), 30.0~30.4 (C-5'~17'), 14.2 (C-18')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **10** 为 (2 S , 2' R , 3 S , 4 R)-2-(2'-羟基-十八碳酰胺) 二十二碳烷-1, 3, 4-三醇。

4 讨论

从大炭角菌子实体中分离鉴定了 10 个化合物,其特征化学成分是蒽酮类和内酰胺类。虽然已经有很多蒽酮类色素从担子菌中分离出来,但这是首次从子囊菌中分离到^[10]。化合物 **1** 的类似物 vismione H 显示了相当好的抗疟原虫活性^[11]。化合物 **5** 是包含 1 个色氨酸的二酮吡嗪^[12]化合物,是潜在的癌症治疗药物^[13]。化合物 **4** 是 1 个二氢异吲哚酮类的内酰胺化合物,与从多形炭角菌 *X. polymorpha* 分离得到的 xylaral^[14]结构具有惊人的相似性,这在一定程度证明大炭角菌和多形炭角菌有很近的种属关系。

参考文献

- [1] 卯晓岚. 中国大型真菌 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2000.
- [2] Elsworth C, Gill M, Gimenez A, *et al.* Pigments of fungi, Part 50. Structure, biosynthesis and stereochemistry of new dimeric dihydroanthracenones of the phlegmacin type from *Cortinarius sinapicolor* Cleland [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1999, 2: 119-126.
- [3] Steglich W, Oertel B. Untersuchungen zur constitution und verbeitung der farbstoffe von Cortinarius, untergattung phlegmacium [J]. *Sydowia Annales Mycologic*, 1984, 37: 284-295.
- [4] Kesava Rao B, Hanumaiah T, Rao P, *et al.* Anthraquinones in *Ventilago* species [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2583-2585.
- [5] Nagasawa H, Isogai A, Suzuki A. ¹³C-NMR spectra and stereochemistry of isoechinulins A, B and C [J]. *Agric Biol Chem*, 1979, 43: 1759-1763.
- [6] 杜建厂, 王兴娜, 谭仁祥, 等. 担子菌亮光钹菌化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1297-1300.
- [7] Kobayashi M, Krishna M M, Ishida K, *et al.* Marine sterols XXI, occurrence of 3-oxo-4, 6, 8(14)-triunsaturated steroids in the sponge *Dysidea herbacea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 72-74.
- [8] 王兴娜, 杜建厂, 谭仁祥, 等. 担子菌黄卷缘齿菌化学成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1126-1130.
- [9] Inagaki M, Isobe R, Kawano Y, *et al.* Isolation and structures of three new ceramides from the *Starfish acanthasterplanci* [J]. *Eur J Org Chem*, 1998, 1: 129-131.
- [10] Wang X, Tan R, Wang F, *et al.* The first isolation of a phlegmacin type pigment from the ascomycete *Xylaria euglossa* [J]. *Z Naturforsch*, 2005, 60b: 333-336.
- [11] Francois G, Steenackers T, Assi L A, *et al.* Vismione H and structurally related anthranoid compounds of natural and synthetic origin as promising drugs against the human malaria parasite *Plasmodium falciparum*: structure-activity relationships [J]. *Parasitol Res*, 1999, 85: 582-588.
- [12] Nakatsuka S, Miyazaki H, Goto T. Total synthesis of (±)-neoechinulin A, an indole alkaloid containing oxidized diketopiperazine [J]. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21: 2817-2820.
- [13] Santamaría A, Cabezas N, Avendaño C. Synthesis of tryptophan-dehydrobutyrine diketopiperazines and analogues [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(4): 1173-1186.
- [14] Gunawan S, Steffan B, Steglich W. Xylaral, ein hydroxyphthalid-derivat aus fruchtkoerpern von *Xylaria polymorpha* (Ascomycetes) [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1990(8): 825-827.