

## 珊瑚状猴头菌子实体化学成分研究 (I)

张 鹏<sup>1,2</sup>, 包海鹰<sup>1,2</sup>, 图力古尔<sup>2\*</sup>

1. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

2. 吉林农业大学 教育部食用菌工程研究中心, 吉林 长春 130118

**摘 要:** 目的 研究珊瑚状猴头菌 *Hericium coralloides* 子实体的化学成分。方法 采用柱色谱手段, 结合波谱方法 (MS、NMR) 分离鉴定珊瑚状猴头菌子实体的化学成分。结果 从珊瑚状猴头菌子实体的石油醚和氯仿部分分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 9, 12-十八烷二烯酸甲酯 (1)、麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -棕榈酸酯 (2)、麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮 (3)、麦角甾醇过氧化物 (4)、麦角甾醇 (5)、麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -醇 (6)、hericenone J (7)、啤酒甾醇 (8)、麦角甾-7, 22-二烯-3-酮 (9)、 $\beta$ -谷甾醇 (10)、hericene A (11)、hericene C (12)。结论 所有化合物均为首次从珊瑚状猴头菌子实体中分离得到。

**关键词:** 珊瑚状猴头菌; 9, 12-十八烷二烯酸甲酯; 麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -棕榈酸酯; 麦角甾醇过氧化物; 啤酒甾醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)12-2356-05

## Chemical constituents from sporophore of *Hericium coralloides* (I)

ZHANG Peng<sup>1,2</sup>, BAO Hai-ying<sup>1,2</sup>, Tolgor<sup>2</sup>

1. College of Chinese Medicinal Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. Engineering Research Center of Edible and Medicinal Fungi, Ministry of Education, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the sporophore of *Hericium coralloides*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by chromatographic methods after solvent extraction and were identified by spectroscopic analyses (MS and NMR). **Results** Twelve compounds were isolated from PE and CHCl<sub>3</sub> fractions in the sporophore of *H. coralloides* and were identified as 9, 12-octadecadienoic acid methyl ester (1), ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -yl palmitate (2), ergosta-4, 6, 8(14), 22-tetraen-3-one (3), ergosterol peroxide (4), ergosterol (5), ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -ol (6), hericenone J (7), cerevisterol (8), ergosta-7, 22-dien-3-one (9),  $\beta$ -sitosterol (10), hericene A (11), and hericene C (12). **Conclusion** All of these compounds are separated from the sporophore of *H. coralloides* for the first time.

**Key words:** *Hericium coralloides* (Scop. ex Fr.) Pers. ex Gray; 9, 12-octadecadienoic acid methyl ester; ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -yl palmitate; ergosterol peroxide; cerevisterol

珊瑚状猴头菌 *Hericium coralloides* (Scop. ex Fr.) Pers. ex Gray 为猴头菌科 (Hericiaceae) 猴头菌属 *Hericium* Pers. ex Gray 真菌, 又名玉髯, 吉林省长白山地区称其为松花<sup>[1-2]</sup>。主要分布于我国东北三省、陕西、四川、云南、新疆、西藏等地<sup>[3]</sup>, 具有利五脏、滋补、助消化等功效, 主治神经衰弱、胃溃疡等疾病<sup>[4]</sup>。其同属真菌猴头菌含有多种萜类、酚类、甾体类、吡喃酮类、脂肪酸类成分<sup>[5]</sup>, 然而国内外对珊瑚状猴头菌子实体小分子化学成分的研究尚属空白。为明确该菌药效物质基础, 更合理地

开发和利用该药用资源, 本实验对珊瑚状猴头菌子实体石油醚和氯仿提取物的化学成分进行了研究, 分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 9, 12-十八烷二烯酸甲酯 (9, 12-octadecadienoic acid methyl ester, 1)、麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -棕榈酸酯 (ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -yl palmitate, 2)、麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮 [ergosta-4, 6, 8(14), 22-tetraen-3-one, 3]、麦角甾醇过氧化物 (ergosterol peroxide, 4)、麦角甾醇 (ergosterol, 5)、麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -醇 (ergosta-7, 22-dien-3 $\beta$ -ol, 6)、hericenone J (7)、啤酒甾醇

收稿日期: 2012-05-06

基金项目: “重要菌物资源保育与可持续利用”教育部创新团队项目 (IRT1134); 吉林省自然科学基金资助项目 (201115192)

作者简介: 张 鹏, 男, 硕士研究生, 主要从事菌物生药学研究。

\*通讯作者 图力古尔 E-mail: junwusuo@126.com

(cerevisterol, **8**)、麦角甾-7, 22-二烯-3-酮(ergosta-7, 22-dien-3-one, **9**)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **10**)、hericenens A (**11**)、hericenens C (**12**)。所有化合物均为首次从珊瑚状猴头菌子实体中分离得到。

### 1 仪器与材料

Finnigan—MAT LCQ 质谱仪(美国 Finnigan 公司); Bruker AM—400 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); 薄层色谱(GF254)及柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯(北京化工厂)。

珊瑚状猴头菌 *Hericium coralloides* (Scop. ex Fr.) Pers. ex Cray 子实体由长白山科学研究院范宇光研究员栽培提供, 经吉林农业大学菌物研究所图力古尔教授鉴定为正品, 保存于吉林农业大学菌物研究所标本馆(标本号 HMJAU-23937)。

### 2 提取与分离

珊瑚状猴头菌子实体的干燥粗粉 2.0 kg (过 20 目筛), 用 5 000 mL 石油醚(30~60 °C)于 35 °C 回流提取 3 次, 每次 8 h, 减压回收溶剂, 得到浸膏 60.8 g。经正相硅胶柱色谱, 石油醚(60~90 °C)-丙酮(500:1→1:1)梯度洗脱, 得到 10 个流分, 流分 5 经过石油醚(60~90 °C)-丙酮(50:1→10:1)梯度洗脱得到化合物 **1** (21 mg) 和 **2** (45 mg)。流分 6 经二氯甲烷-醋酸乙酯(35:1→1:1)梯度洗脱得到化合物 **3** (53 mg)、**4** (28 mg)、**5** (112 mg)、**6** (33 mg)、**7** (19 mg)。经石油醚提取后的残渣再用 4 500 mL 氯仿回流提取 3 次, 每次 8 h, 减压回收氯仿, 得到浸膏 80.3 g。采用减压硅胶柱色谱法分离, 石油醚(60~90 °C)-丙酮(100:1→1:1)梯度洗脱, 得到 5 个流分, 流分 5 经石油醚(60~90 °C)-丙酮(5:1→1:1)梯度洗脱得到化合物 **8** (44 mg); 流分 3 经石油醚(60~90 °C)-醋酸乙酯(30:1→1:1)梯度洗脱得到化合物 **9** (36 mg)、**11** (52 mg)、**12** (122 mg); 流分 4 经石油醚(60~90 °C)-丙酮(10:1→5:1)梯度洗脱得到化合物 **10** (15 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, 分子式为  $C_{19}H_{34}O_2$ ; 薄层板于紫外灯下观察无荧光, 用 10%  $H_2SO_4$  溶液显色后斑点为深紫色, 放置 3 h 后斑点颜色无明显变化; EI-MS  $m/z$ : 294  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.89 (3H, t,  $J = 6.9$  Hz, H-1), 1.25 (2H, m, H-2), 1.26 (2H, m, H-3), 1.30 (2H, m, H-4), 1.33 (2H,

m, H-5), 1.35 (2H, m, H-6), 1.37 (2H, m, H-7), 2.05 (4H, dd,  $J = 14.1, 13.7$  Hz, H-8, 14), 5.31 (1H, m, H-9), 5.40 (1H, m, H-10), 2.77 (2H, t,  $J = 6.4$  Hz, H-11), 5.40 (1H, m, H-12), 5.31 (1H, m, H-13), 1.39 (2H, m, H-15), 1.62 (2H, m, H-16), 2.30 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-17), 3.66 (3H, s, H-19);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.0 (C-1), 22.6 (C-2), 27.2 (C-3), 29.1 (C-4), 29.3 (C-5, 6), 29.6 (C-7), 31.5 (C-8), 130.0 (C-9), 127.9 (C-10), 34.1 (C-11), 128.0 (C-12), 130.2 (C-13), 31.5 (C-14), 25.6 (C-15), 24.9 (C-16), 31.5 (C-17), 174.3 (C-18), 51.4 (C-19)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 9, 12-十八烷二烯酸甲酯。

化合物 **2**: 白色粉末(石油醚 60~90 °C), mp 92~94 °C, 分子式为  $C_{44}H_{76}O_2$ ; EI-MS  $m/z$ : 659.4  $[M+Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.64 (1H, s, H-7), 0.57 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-21), 5.17 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.1$  Hz, H-22), 5.22 (1H, dd,  $J = 15.2, 7.4$  Hz, H-23), 0.82 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.83 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 36.9 (C-1), 27.6 (C-2), 73.2 (C-3), 33.9 (C-4), 40.1 (C-5), 29.7 (C-6), 117.3 (C-7), 139.5 (C-8), 49.3 (C-9), 34.8 (C-10), 21.5 (C-11), 39.4 (C-12), 42.8 (C-13), 55.1 (C-14), 22.9 (C-15), 28.1 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 13.0 (C-19), 40.5 (C-20), 21.1 (C-21), 135.7 (C-22), 131.9 (C-23), 42.8 (C-24), 29.0 (C-25), 21.5 (C-26), 20.1 (C-27), 17.6 (C-28), 173.5 (C-1'), 34.4 (C-2'), 25.1 (C-3'), 22.9~31.9 (C-4'~15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -棕榈酸酯。

化合物 **3**: 淡黄绿色晶体(氯仿), mp 112~114 °C, 分子式为  $C_{28}H_{40}O$ 。薄层色谱硫酸-乙醇溶液显亮黄色; 365 nm 紫外灯下显很强的黄绿色荧光, 提示有共轭体系。EI-MS  $m/z$ : 393.41  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.74 (1H, s, H-4), 6.03 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-6), 6.60 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-7), 0.96 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-21), 5.20 (1H, dd,  $J = 7.9, 15.2$  Hz, H-22), 5.25 (1H, dd,  $J = 7.3, 15.2$  Hz, H-23), 0.82 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-26), 0.84 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-27), 0.92 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-28);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 34.1 (C-1), 34.1 (C-2), 199.5 (C-3), 123.0

(C-4), 164.5 (C-5), 124.5 (C-6), 132.5 (C-7), 124.5 (C-8), 44.3 (C-9), 36.8 (C-10), 19.0 (C-11), 35.6 (C-12), 44.0 (C-13), 156.1 (C-14), 25.4 (C-15), 27.7 (C-16), 55.7 (C-17), 19.0 (C-18), 16.6 (C-19), 39.3 (C-20), 21.2 (C-21), 135.0 (C-22), 134.1 (C-23), 42.9 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 20.0 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮。

化合物 **4**: 无色细毛状晶体 (醋酸乙酯), mp 178~179 °C, 分子式为  $C_{28}H_{44}O_3$ , 薄层色谱用 10%  $H_2SO_4$  溶液显色斑点为墨绿色, 放置 3 h 后斑点颜色无明显变化。EI-MS  $m/z$ : 428  $[M]^+$ , 410  $[M-H_2O]^+$ , 396  $[M-2O]^+$  (100), 363, 349, 337, 311, 253 (18), 251。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.23 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-6), 6.49 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-7), 5.14 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.1$  Hz, H-22), 5.23 (1H, dd,  $J = 15.2, 7.4$  Hz, H-23), 0.82 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 36.9 (C-1), 30.1 (C-2), 66.4 (C-3), 34.7 (C-4), 82.1 (C-5), 135.2 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.1 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.2 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.7 (C-20), 20.9 (C-21), 135.4 (C-22), 132.3 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为麦角甾-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -环二氧-6, 22-二烯-3 $\beta$ -醇, 即麦角甾醇过氧化物。

化合物 **5**: 无色针晶 (氯仿), mp 153~155 °C, 分子式为  $C_{28}H_{44}O$ 。薄层色谱用 10%  $H_2SO_4$  溶液显色后斑点为紫红色, 放置 3 h 后斑点颜色无明显变化。EI-MS  $m/z$ : 396  $[M]^+$ 。  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.64 (1H, m, H-3), 5.57 (1H, m, H-6), 5.38 (1H, m, H-7), 0.63 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 5.17 (1H, m, H-22), 5.23 (1H, m, H-23), 1.87 (1H, m, H-24), 1.48 (1H, m, H-25), 0.82 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.80 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 39.1 (C-1), 32.0 (C-2), 70.5 (C-3), 40.8 (C-4), 139.8 (C-5), 119.6 (C-6), 116.3 (C-7), 141.4 (C-8), 46.3 (C-9), 37.0 (C-10), 21.3 (C-11), 38.4 (C-12), 42.8 (C-13), 54.6 (C-14), 23.0 (C-15), 28.3 (C-16), 55.8 (C-17), 12.0

(C-18), 16.3 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 131.9 (C-22), 135.6 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为麦角甾醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (氯仿-甲醇 1:1), 分子式为  $C_{28}H_{46}O$ , mp 171~173 °C。薄层色谱于紫外灯下观察无荧光现象, 碘蒸气显色, 用 10%  $H_2SO_4$  溶液呈蓝紫色。EI-MS  $m/z$ : 398  $[M]^+$ 。  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.60 (1H, m, H-3), 5.24 (1H, m, H-7), 0.54 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, s, H-19), 2.01 (1H, m, H-20), 1.04 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 5.17 (1H, m, H-22), 5.20 (1H, m, H-23), 1.80 (1H, m, H-24), 1.48 (1H, m, H-25), 0.83 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.80 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.1 (C-1), 31.5 (C-2), 71.1 (C-3), 40.3 (C-4), 39.5 (C-5), 29.6 (C-6), 117.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.5 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 37.9 (C-12), 42.8 (C-13), 55.1 (C-14), 28.1 (C-15), 22.9 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.0 (C-19), 40.5 (C-20), 21.1 (C-21), 131.9 (C-22), 135.7 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为麦角甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ -醇。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇), 分子式为  $C_{19}H_{24}O_4$ , 薄层色谱于紫外灯下观察无荧光, 碘蒸气显色, 10%  $H_2SO_4$  溶液呈蓝紫色。  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.24 (2H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-4), 3.91 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.35 (2H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 5.17 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-2'), 1.95 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-4'), 2.04 (2H, m, H-5'), 5.04 (1H, t,  $J = 6.7$  Hz, H-6'), 1.63 (3H, s, H-8'), 1.77 (3H, s, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.57 (3H, s, 7'-CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 172.8 (C-1), 70.4 (C-3), 145.9 (C-3a), 96.0 (C-4), 164.8 (C-5), 117.5 (C-6), 154.5 (C-7), 104.4 (C-7a), 56.1 (5-OCH<sub>3</sub>), 21.6 (C-1'), 121.3 (C-2'), 135.9 (C-3'), 39.8 (C-4'), 26.7 (C-5'), 124.3 (C-6'), 131.2 (C-7'), 25.7 (C-8'), 16.1 (3'-CH<sub>3</sub>), 17.6 (7'-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 hericenone J。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇-醋酸乙酯), 分子式为  $C_{28}H_{46}O_3$ , mp 238~240 °C。EI-MS  $m/z$ : 430  $[M]^+$ , 394, 376, 361, 337, 269, 251。  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 4.70 (1H, m, H-3), 4.28 (1H, s,

H-6), 5.72 (1H, dd,  $J = 5.0, 2.4$  Hz, H-7), 1.52 (3H, s, H-19), 1.07 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 5.18 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.1$  Hz, H-22), 5.22 (1H, dd,  $J = 15.2, 7.4$  Hz, H-23), 0.86 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.86 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.94 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28), 0.65 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 34.7 (C-1), 33.4 (C-2), 68.7 (C-3), 42.1 (C-4), 77.3 (C-5), 74.6 (C-6), 119.4 (C-7), 144.1 (C-8), 44.7 (C-9), 38.5 (C-10), 23.3 (C-11), 40.8 (C-12), 45.0 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 29.5 (C-16), 57.7 (C-17), 13.1 (C-18), 19.2 (C-19), 41.0 (C-20), 21.9 (C-21), 137.3 (C-22), 133.6 (C-23), 44.7 (C-24), 34.2 (C-25), 20.8 (C-26), 20.4 (C-27), 18.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为啤酒甾醇。

化合物 **9**: 无色片状结晶 (氯仿), 薄层色谱后置于黑室中紫外灯下观察无荧光, 用 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液显色, 边缘显紫色中心显橙色, 放置 3 h 后斑点颜色无明显变化。mp 126~128 °C, 分子式为  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ 。EI-MS  $m/z$ : 396  $[\text{M}]^+$ , 381  $[\text{M}-\text{Me}]^+$ , 353  $[\text{M}-\text{Me}-\text{CO}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.64 (1H, s, H-7), 0.57 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-21), 5.17 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.1$  Hz, H-22), 5.22 (1H, dd,  $J = 15.2, 7.4$  Hz, H-23), 0.82 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-26), 0.84 (3H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-28);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.1 (C-1), 42.9 (C-2), 211.8 (C-3), 44.2 (C-4), 38.8 (C-5), 30.1 (C-6), 116.9 (C-7), 139.5 (C-8), 48.9 (C-9), 34.4 (C-10), 21.7 (C-11), 39.3 (C-12), 44.2 (C-13), 55.0 (C-14), 22.9 (C-15), 28.1 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 12.4 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 135.6 (C-22), 132.1 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为麦角甾-7, 22-二烯-3-酮。

化合物 **10**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 138~139 °C, 分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液显色呈紫红色, 薄层检测在不同的溶剂系统下展开, 再经磷钼酸显色, 与  $\beta$ -谷甾醇对照品 Rf 值及显色均一致, 并且混合熔点不下降。EI-MS  $m/z$ : 414  $[\text{M}]^+$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 30.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.7 (C-8), 50.1 (C-9), 36.1 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14),

24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **11**: 白色片状晶体 (氯仿), 分子式为  $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_5$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液显色呈蓝紫色。EI-MS  $m/z$ : 579.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 300, 257。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-6), 5.32 (2H, s, H-7), 10.10 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, H-9), 12.35 (1H, s, 3-OH), 3.34 (2H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 5.16 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-2'), 1.95 (2H, m, H-4'), 2.03 (2H, m, H-5'), 5.05 (1H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-6'), 1.63 (3H, s, H-8'), 1.59 (3H, s, H-9'), 1.76 (3H, s, H-10'), 2.32 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2''), 0.88 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-16'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.4 (C-1), 112.9 (C-2), 162.9 (C-3), 118.1 (C-4), 163.5 (C-5), 105.6 (C-6), 62.9 (C-7), 193.1 (C-8), 55.9 (C-9), 21.4 (C-1'), 121.2 (C-2'), 131.2 (C-3'), 39.8 (C-4'), 26.7 (C-5'), 124.4 (C-6'), 135.7 (C-7'), 25.6 (C-8'), 17.6 (C-9'), 16.1 (C-10'), 173.2 (C-1''), 34.2 (C-2''), 31.9~22.7 (C-3''~15''), 14.1 (C-16'')。以上数据与文献报道数据一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 hericenens A。

化合物 **12**: 无色油状物, 分子式为  $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{O}_5$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液显色呈蓝紫色。EI-MS  $m/z$ : 607.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-6), 5.32 (2H, s, H-7), 10.10 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, H-9), 12.35 (1H, s, 3-OH), 3.34 (2H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 5.16 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-2'), 1.95 (2H, m, H-4'), 2.03 (2H, m, H-5'), 5.05 (1H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-6'), 1.63 (3H, s, H-8'), 1.59 (3H, s, H-9'), 1.76 (3H, s, H-10'), 2.32 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2''), 0.88 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-16'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.4 (C-1), 112.8 (C-2), 162.9 (C-3), 118.1 (C-4), 163.4 (C-5), 105.5 (C-6), 62.9 (C-7), 193.1 (C-8), 55.9 (C-9), 21.4 (C-1'), 121.2 (C-2'), 131.2 (C-3'), 39.7 (C-4'), 26.6 (C-5'), 124.4 (C-6'), 135.7 (C-7'), 25.6 (C-8'), 17.6 (C-9'), 16.1 (C-10')。支链上的碳信号为  $\delta$ : 173.2 34.2, 31.9, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.7, 24.9, 22.7, 14.2。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 hericenens C。

#### 参考文献

- [1] Kirk P M, Cannon P F, Minter D W, *et al.* Dictionary of

- the Fungi* [M]. 10<sup>th</sup> Edition. Wallingford: CAB International, 2008.
- [2] 徐静彬, 李安琪. 长白山野生食用菌——玉髯 [J]. 食用菌, 1984(4): 6.
- [3] 戴玉成, 图力古尔. 中国东北野生食药真菌图志 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 卯晓岚. 中国大型真菌 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2000.
- [5] 张 鹏, 图力古尔, 包海鹰. 猴头菌属真菌化学成分及药理活性研究概述 [J]. 菌物研究, 2011, 9(1): 54-62.
- [6] 朱 珠, 马 琳, 朱海燕, 等. 民族药朱芽艾麻化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(1): 223-225.
- [7] Lin C N, Tome W P, Won S J. A lanostanoid of Formosan *Ganoderma lucidum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(2): 673-675.
- [8] Chobot V, Opletal L, Jahodář L, *et al.* Ergosta-4, 6, 8, 22-tetrane-3-one from the edible fungus, *Pleurotus ostreatus* (oyster fungus) [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(8): 1669-1671.
- [9] 张晓琦, 戚 进, 叶文才, 等. 苍耳茎化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(5): 404-405.
- [10] 万 辉. 褐圆孔牛肝菌化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(5): 328-330.
- [11] 何 坚, 冯孝章. 云杉针层孔菌化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(6): 33-36.
- [12] Ueda K, Tsujimori M, Kodani S, *et al.* An endoplasmic reticulum (ER) stress-suppressive compound and its analogues from the mushroom *Hericium erinaceum* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16(21): 9467-9470.
- [13] 刘玉红, 徐凌川, 王建平, 等. 茶藨子叶孔菌化学成分的研究 [J]. 中药材, 2005, 28(11): 998-999.
- [14] 王雪芹, 孙隆儒. 中药脱皮马勃的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(5): 809-810.
- [15] 黄 帅, 周先礼, 王洪燕, 等. 西昌万寿菊花中化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(6): 57-59.
- [16] Arnone A, Cardillo R, Nasini G, *et al.* Hericenones A—C and erinapyrone C, new metabolites produced by the fungus *Hericium erinaceus* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(5): 602-606.