

• 化学成分 •

高等真菌臭红菇化学成分的研究

王兴娜¹, 刘吉开²

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

摘要: 目的 研究臭红菇 *Russula foetens* 子实体的化学成分。方法 通过硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离其子实体中的化合物, 运用氢谱、碳谱、二维核磁共振 (¹H-¹H COSY、HMQC、HMBC、NOESY)、高分辨质谱、红外等波谱学方法鉴定化合物结构。结果 共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 6 个倍半萜 (1~6): 8β, 13-二羟基-小皮伞烷-5β-甲氧基 γ-乙缩醛 (1)、13-羟基-小皮伞烷-7(8)-烯-5-甲氧基 γ-乙缩醛 (2)、8β, 13-二羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ-内酯 (3)、8β, 13, 14-三羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ-内酯 (4)、7, 8, 13-三羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ-内酯 (5)、lactapiperanol A (6), 3 个甾醇 (7~9): (22E, 24R)-麦角甾-7, 22-二烯-3, 5, 6-三醇 (7)、麦角甾-5, 7, 22-三烯-3-醇 (8)、3-羟基-5, 8-过氧麦角甾-6, 22-二烯 (9), 尿嘧啶核苷 (10)、D-阿洛糖醇 (11)。结论 化合物 1~4 是从臭红菇中分离得到的新化合物, 分别命名为红菇醛萜、红菇醛萜烯、红菇酮萜、红菇酮萜醇。化合物 7、8、10、11 为首次从臭红菇中分离得到。

关键词: 臭红菇; 红菇醛萜; 红菇醛萜烯; 红菇酮萜; 红菇酮萜醇; (22E, 24R)-麦角甾-7, 22-二烯-3, 5, 6-三醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)24-3515-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.24.002

Chemical constituents of higher fungus *Russula foetens*WANG Xing-na¹, LIU Ji-kai²

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

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Russula foetens*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were elucidated by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR (¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY), HR-MS, CD, and IR. **Results** Eleven compounds were isolated from the fruiting bodies of *R. foetens*. Of which, six marasmane sesquiterpenes: 8β, 13-dihydroxy-marasm-5β-methoxy γ-acetal (1), 13-hydroxy-marasm-7(8)-en-5-methoxy γ-acetal (2), 8β, 13-dihydroxy-marasm-5-oic acid γ-lactone (3), 8β, 13, 14-trihydroxy-marasm-5-oic acid γ-lactone (4), 7, 8, 13-trihydroxy-marasm-5-oic acid γ-lactone (5), and lactapiperanol A (6); three steroids: (22E, 24R)-ergosta-7, 22-dien-3, 5, 6-triol (7), ergosta-5, 7, 22-trien-3-ol (8), 3-hydroxy-5, 8-epidioxy-ergosta-6, 22-dien (9); and uridine (10), D-allitol (11) were identified. **Conclusion** Compounds 1—4, named as russacetal, russacetalen, russunone, and russunoneol respectively, are new compounds isolated from *R. foetens*. Compounds 7, 8, 10, and 11 in this fungus are first reported.

Key words: *Russula foetens* (Pers.) Fr.; russacetal; russacetalen; russunone; russunoneol; (22E, 24R)-ergosta-7, 22-dien-3, 5, 6-triol

臭红菇 *Russula foetens* (Pers.) Fr. 属于红菇科 (Russulaceae) 红菇属, 夏秋季针阔叶林中散生或群生, 与栎、云杉、榛等树形成外生菌根, 已经证明臭红菇接种对辽东栎幼苗生长有明显促进作用。臭红菇是一种有毒菌, 有腐臭气, 误食半小时后即发病, 出现恶心、呕吐、腹泻、腹痛等症状, 严重时伴有头晕、精神错乱、面部抽搐、昏睡、视力减弱

等症状。但一般病程较短, 即使不治疗, 1~2 d 亦可康复, 死亡率甚低。入药有追风散寒、舒筋活络的功效, 是中成药“舒筋丸”的组方之一, 但不可单用, 而且其用量不得大于其他原料总量的千分之一。其子实体提取物对小白鼠肉瘤 S180 及艾氏癌的抑制率均为 70%^[1]。

目前对臭红菇的认识和开发利用都有限, 对于

收稿日期: 2014-05-06

基金项目: 江苏省自主创新基金 [CX (12) 5028]

作者简介: 王兴娜 (1978—), 女, 山东沂水人, 副研究员, 博士, 主要从事天然产物研究与开发。E-mail: xingnawang.nn@163.com

其化学成分只有韩国的 Kim 等^[2]有过报道。本研究从臭红菇子实体中分离鉴定 11 个化合物, 包括 6 个倍半萜(1~6)类化合物: 8 β , 13-二羟基-小皮伞烷-5 β -甲氧基 γ -乙缩醛 (8 β , 13-dihydroxy-marasm-5 β -methoxy γ -acetal, 1)、13-羟基-小皮伞烷-7(8)-烯-5-甲氧基 γ -乙缩醛 (13-hydroxy-marasm-7(8)-en-5-methoxy γ -acetal, 2)、8 β , 13-二羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ -内酯 (8 β , 13-dihydroxy-marasm-5-oic acid γ -lactone, 3)、8 β , 13, 14-三羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ -内酯 (8 β , 13, 14-trihydroxy-marasm-5-oic acid γ -lactone, 4)、7, 8, 13-三羟基-小皮伞烷-5-羧基 γ -内酯 (7, 8, 13-trihydroxy-marasm-5-oic acid γ -lactone, 5)、lactapiperanol A (6); 3 个甾醇类化合物: (22 E , 24 R)-麦角甾-7, 22-二烯-3, 5, 6-三醇 [(22 E , 24 R)-ergosta-7, 22-dien-3, 5, 6-triol, 7]、麦角甾-5, 7, 22-三烯-3-醇 (ergosta-5, 7, 22-trien-3-ol, 8)、3-羟基-5, 8-过氧麦角甾-6, 22-二烯 (3-hydroxy-5, 8-epidioxy-ergosta-6, 22-dien, 9); 尿嘧啶核苷 (uridine, 10)、*D*-阿洛糖醇 (*D*-allitol, 11)。化合物 1~4 是从臭红菇中分离得到的新化合物, 分别命名为红菇醛萜、红菇醛萜烯、红菇酮萜、红菇酮萜醇。化合物 7、8、10、11 为首次从臭红菇中分离得到。

1 仪器与材料

VG Autospec—3000 质谱仪 (英国 VG 公司), Shimadzu UV—2401PC 紫外光谱仪 (日本 SHIMADZU 公司), Nexus 870 FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片, 美国 Nicolet 仪器公司), Bruker AV—400 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), API QSTAR Pulsar 1 高分辨质谱仪 (美国 PE Biosystems 公司), 硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工公司)。

新鲜蘑菇子实体 2009 年 7 月收集于云南哀牢山, 由中国科学院昆明植物研究所臧穆研究员鉴定为臭红菇 *Russula foetens* (Pers.) Fr., 标本 (963) 存放在中国科学院昆明植物研究所的标本馆内。

2 提取与分离

新鲜臭红菇子实体干燥粉碎后 (766 g) 用 2 L 氯仿-甲醇混合溶剂 (1:1) 在室温下每次浸泡 24 h, 共浸泡 5 次。合并浸提液减压浓缩得浸膏 79 g。经硅胶柱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱后得到 6 个组分 (A~F)。组分 B (氯仿-甲醇 95:5, 13 g) 继续上硅胶柱, 氯仿-丙酮 (100:0→50:50) 系统洗脱, 得到 4 个组分, 组分 B-1 (氯仿-丙酮 98:2, 2 g)

再经硅胶柱色谱, 继续用石油醚-丙酮洗脱, 在石油醚-丙酮 (100:1) 处得化合物 2 (6 mg); 在石油醚-丙酮 (90:10) 处得到化合物 1 (6 mg) 和 9 (42 mg); 组分 B-3 (氯仿-丙酮 70:30, 3 g) 中分离得到化合物 8 (48 mg); 组分 B-4 (氯仿-丙酮 50:50, 4 g) 继续用氯仿-丙酮冲洗, 在氯仿-丙酮 (50:50) 处得到化合物 4 (10 mg) 和 5 (8 mg)。组分 C (氯仿-甲醇 90:10, 15 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 得到 4 个组分, 组分 C-1 (氯仿-甲醇 98:1, 2 g) 再经硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (100:0→70:30) 继续洗脱得到化合物 3 (9 mg); 组分 C-2 (氯仿-甲醇 98:2, 3 g) 通过薄层色谱 (氯仿-甲醇 100:5) 得到在 365 nm 处具有很强荧光的化合物 6 (8 mg); 从组分 C-3 (氯仿-甲醇 98:5, 5 g) 中析出固体, 经纯化后得到化合物 7 (30 mg)。从组分 D (氯仿-甲醇 80:20, 23 g) 直接析出化合物 10 (20 mg) 晶体。组分 F (氯仿-甲醇 0:100, 7 g) 中有晶体析出, 依次用氯仿、醋酸乙酯洗涤后得到化合物 11 (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状物, 254 nm 和 365 nm 紫外光下无荧光, 香草醛-硫酸显暗紫褐色。 $[\alpha]_D^{25} + 24.5^\circ$ (c 0.03, CHCl_3)。HR-ESI-MS m/z : 235.172 4 ($[\text{M}-\text{OMe}]^+$, 计算值 235.169 3), 结合核磁共振谱, 确定分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$, 不饱和度为 4。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.42 (1H, dd, J = 13.0, 12.9 Hz, H-1a), 1.56 (1H, dd, J = 12.9, 6.7 Hz, H-1b), 2.54 (1H, ddd, J = 13.1, 6.7, 6.6 Hz, H-2), 0.65 (2H, m, H-4), 4.57 (1H, s, H-5), 1.91 (1H, brt, J = 7.9 Hz, H-7), 3.11 (1H, dd, J = 7.9, 11.7 Hz, H-8), 1.52 (1H, m, H-9), 1.65 (1H, dd, J = 11.9, 5.5 Hz, H-10a), 1.53 (1H, dd, J = 11.9, 1.6 Hz, H-10b), 1.02 (3H, s, H-12), 4.20 (1H, dd, J = 8.2, 9.0 Hz, H-13a), 3.99 (1H, dd, J = 1.4, 9.0 Hz, H-13b), 1.08 (3H, s, H-14), 0.99 (3H, s, H-15), 3.31 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 45.1 (C-1), 44.7 (C-2), 20.6 (C-3), 21.9 (C-4), 105.9 (C-5), 36.3 (C-6), 49.3 (C-7), 72.5 (C-8), 44.1 (C-9), 42.2 (C-10), 37.0 (C-11), 21.6 (C-12), 69.9 (C-13), 32.1 (C-14), 31.5 (C-15), 54.4 ($-\text{OCH}_3$)。

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据中 δ_{H} 4.6 (H-5)、 δ_{C} 105.9 (C-5) 显示 1 个乙缩醛基, δ_{H} 3.11 (H-8)、 δ_{C} 72.5 (C-8) 表明 1 个与氧相连的次甲基, δ_{H} 4.20 (H-13a), 3.99 (H-13b)、 δ_{C} 69.9 (C-13) 表明 1 个与氧

相连的亚甲基, δ_{H} 3.31、 δ_{C} 54.4 表明 1 个甲氧基, δ_{H} 1.02 (H-12), 1.08 (H-14), 0.99 (H-15) 与 δ_{C} 21.6 (C-12), 32.1 (C-14), 31.5 (C-15) 表明 3 个呈单峰的甲基, δ_{H} 0.65 (H-4)、 δ_{C} 21.9 (C-4) 表明 1 个环丙烷环上的亚甲基, δ_{H} 1.42 (H-1a), 1.56 (H-1b), 1.65 (H-10a), 1.52 (H-10b) 与 δ_{C} 45.1 (C-1), 42.2 (C-10) 表明 2 个亚甲基, δ_{H} 2.54 (H-2), 1.91 (H-7), 1.52 (H-9); δ_{C} 44.7 (C-2), 49.3 (C-7), 44.1 (C-9) 表明 3 个次甲基。因为没有双键存在, 化合物 **1** 应该是 1 个具有 4 环结构的倍半萜。 ^1H - ^1H COSY 表明, H-7 与 H-8、H-13 相连; H-2 与 H-1、H-9 相连; H-9 与 H-8、H-10 相连, HMBC 谱表明 -OCH₃ 与 C-5, H-13 与 C-5、6、7、8, H-5 与 C-3、6、7、13, H-4 与 C-2、5、7、12, H-14 与 C-1、10、11、15, H-15 与 C-1、10、11、14 存在远程相关 (图 1)。化合物基本骨架表明化合物 **1** 是 1 个小皮伞型倍半萜。

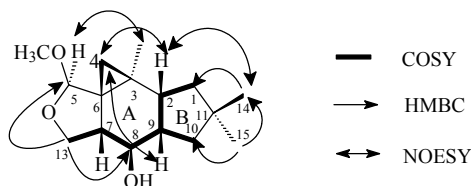


图 1 化合物 **1** 重要的相关关系

Fig.1 Key NMR correlations of compound **1**

化合物 **1** 的 NOESY 谱 (图 1) 表明 H-4b 与 H-2, H-4b 与 H-9, H₃-14 与 H-2 有 NOE 相关, 这说明 A/B 环顺式相接, 环丙烷环上的 H₂-4、H-2、H-9、H₃-14 在环的同一面 (β 面), 相应 H₃-12 是 α 构型。H₃-12 和 H-5 相关, 说明 5 位碳上的 -OCH₃ 是 β 构型。H-8 与 H-13 α 相关, 而且 H-8 与 H-9 没有 NOE 相关, 推测 H-8 和 H-9 不在一个平面上。H-7 与 H-4 β 相关, 说明 H-7 为 β 构型, 而 H-7 与 H-8 也没有 NOE 相关, 这进一步说明 8 位碳上的羟基是 β 构型。根据上面的推理, 确定了化合物 **1** 的相对构型。化合物 **1** 结构为 8 β , 13-二羟基-小皮伞烷-5 β -甲氧基 γ -乙缩醛, 见图 2, 该化合物为从臭红菇中分离得到的新化合物, 命名为红菇醛萜。

化合物 **2**: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +50.1^\circ$ (c 0.003, CHCl₃)。HR-EI-MS m/z : 248.176 9 ($[\text{M}]^+$, 计算值 248.177 6), 分子式为 C₁₆H₂₄O₂, 不饱和度为 5。EI-MS m/z : 248, 233, 216 (100), 201, 188, 145, 133。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.31 (1H, dd, J = 5.2, 12.1 Hz, H-1a), 1.51 (1H, m, H-1b), 2.40 (1H, m, H-2), 0.77 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-4a), 0.93 (1H, d, J =

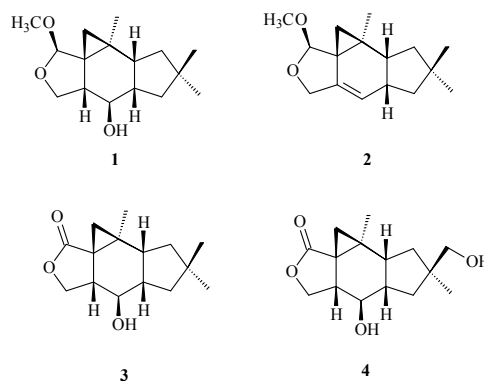


图 2 化合物 **1**~**4** 的结构

Fig. 2 Structures of compounds **1**—**4**

3.7 Hz, H-4b), 4.80 (1H, s, H-5), 4.84 (1H, m, H-8), 2.45 (1H, m, H-9), 1.78 (1H, dd, J = 13.3, 6.5 Hz, H-10a), 1.53 (1H, dd, J = 13.3, 10.3 Hz, H-10b), 1.20 (3H, s, H-12), 4.55 (2H, m, H-13), 1.01 (3H, s, H-14), 0.99 (3H, s, H-15), 3.34 (3H, s, -OCH₃)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 44.2 (C-1), 42.4 (C-2), 34.5 (C-3), 26.1 (C-4), 109.0 (C-5), 24.9 (C-6), 139.1 (C-7), 115.2 (C-8), 39.1 (C-9), 48.2 (C-10), 37.4 (C-11), 21.3 (C-12), 69.0 (C-13), 31.9 (C-14), 32.0 (C-15), 54.5 (-OCH₃)。从 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据可见, 化合物 **2** 也是 1 个小皮伞烷型的倍半萜, δ_{H} 3.34 (3H, s)、 δ_{C} 54.5 提示有 1 个甲氧基存在, 7 和 8 位 δ_{C} 分别为 139.1 和 115.2, 7 位没有氢信号, 8 位 δ_{H} 为 4.84 (1H, m), 提示 7 位和 8 位存在 1 个双键。综合各数据, 确定化合物 **2** 的结构为 13-羟基-小皮伞烷-7(8)-烯-5-甲氧基 γ -乙缩醛, 见图 2, 为 1 个新化合物, 命名为红菇醛萜烯。

化合物 **3**: 黄色油状物。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +42.2^\circ$ (c 0.005, CH₂Cl₂)。HR-EI-MS m/z : 250.157 4 ($[\text{M}]^+$, 计算值 250.156 9), 分子式为 C₁₅H₂₂O₃, EI-MS m/z : 250 ($[\text{M}]^+$, 232 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 217 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$, 135 (100)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 423, 2 925, 2 867, 1 758。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.68 (1H, dd, J = 6.8, 14.0 Hz, H-1a), 1.47 (1H, dd, J = 13.4, 14.0 Hz, H-1b), 2.63 (1H, ddd, J = 6.7, 6.8, 13.4 Hz, H-2), 1.36 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-4a), 0.96 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-4b), 2.40 (1H, ddd, J = 9.2, 9.2, 9.3 Hz, H-7), 3.27 (1H, dd, J = 10.2, 9.9 Hz, H-8), 1.59 (1H, m, H-9), 1.66 (1H, dd, J = 14.3, 1.0 Hz, H-10a), 1.58 (1H, dd, J = 14.3, 7.3 Hz, H-10b), 1.29 (3H, s, H-12), 4.18 (1H, dd, J = 9.3, 7.3 Hz, H-13a), 4.71 (1H, t, J = 9.3 Hz,

H-13b), 1.26 (3H, s, H-14), 1.05 (3H, s, H-15)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 41.8 (C-1), 45.2 (C-2), 28.4 (C-3), 29.0 (C-4), 177.9 (C-5), 29.5 (C-6), 43.8 (C-7), 73.6 (C-8), 44.8 (C-9), 44.7 (C-10), 37.0 (C-11), 17.4 (C-12), 71.5 (C-13), 32.8 (C-14), 32.4 (C-15)。从 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据可见, 化合物 **3** 也是 1 个小皮伞烷型倍半萜, 其 5 位 δ_C 为 177.9 (s), 表明 5 位碳为羰基; 8 位 δ_H 3.27、 δ_C 73.6 表明 8 位碳与羟基相连。综合各数据, 确定化合物 **3** 的结构为 8 β , 13-二羟基-小皮伞烷-5-羰基 γ -内酯, 见图 2, 为 1 个新化合物, 命名为红菇酮萜。

化合物 **4**: 无色油状物, HR-FAB-MS m/z : 267.159 0 ([M+H]⁺, 计算值 267.159 6), 分子式为 C₁₅H₂₂O₄。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 388, 1 751。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.62 (1H, dd, J = 14.0, 6.0 Hz, H-1a), 1.31 (1H, dd, J = 14.0, 12.0 Hz, H-1b), 2.62 (1H, m, H-2), 1.28 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-4a), 0.90 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-4b), 2.33 (1H, ddd, J = 10.0, 9.5, 7.0 Hz, H-7), 3.25 (1H, dd, J = 11.0, 9.5 Hz, H-8), 1.51 (1H, m, H-9), 1.64 (1H, dd, J = 14.0, 2.0 Hz, H-10a), 1.55 (1H, dd, J = 14.0, 7.0 Hz, H-10b), 1.28 (3H, s, H-12), 4.45 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-13a), 4.08 (1H, dd, J = 10.0, 7.0 Hz, H-13b), 3.46 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-14a), 3.43 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-14b), 1.05 (3H, s, H-15)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.5 (C-1), 44.8 (C-2), 27.8 (C-3), 29.2 (C-4), 177.7 (C-5), 29.5 (C-6), 43.0 (C-7), 73.3 (C-8), 44.0 (C-9), 38.1 (C-10), 40.0 (C-11), 16.9 (C-12), 71.5 (C-13), 70.8 (C-14), 26.0 (C-15)。化合物 **4** 的 5 位 δ_C 为 177.7, 表明与化合物 **3** 一样, 5 位碳都为羰基; 8 位 δ_C 73.3、 δ_H 3.25, 结合分子式等数据, 表明 8 位碳上有 1 个羟基; 化合物 **4** 与 **3** 的氢和碳谱化学位移基本相同, 只有 14 位碳化学位移值差异大, 化合物 **4** 的 14 位 δ_H 为 3.46 和 3.43, δ_C 为 70.8, 而化合物 **3** 的 δ_H 为 1.26, δ_C 为 31.8, 又根据分子式等其他数据, 表明 14 位碳有羟基连接。NOESY 图谱表明 H-14 与 H-2 和 H-9 有相关, 表明 HO-CH₂-14 在分子的 β 面。确定化合物 **4** 的结构为 8 β , 13, 14-三羟基-小皮伞烷-5-羰基- γ -内酯, 见图 2, 为 1 个新化合物, 命名为红菇酮萜醇。

化合物 **5**: 针状结晶 (甲醇), mp 170~172 °C, C₁₅H₂₂O₄, FAB-MS m/z : 267 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.41 (1H, s, H-1a), 0.92 (1H, s, H-1b), 2.16 (1H, m, H-2), 1.40 (2H, s, H-4), 2.25 (1H,

dd, J = 10.0, 20.4 Hz, H-8), 1.44 (1H, m, H-9), 1.71 (1H, s, H-10a), 0.92 (1H, s, H-10b), 0.74 (3H, s, H-12), 3.66 (2H, m, H-13), 0.91 (3H, s, H-14), 1.01 (3H, s, H-15)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 49.6 (C-1), 44.0 (C-2), 27.9 (C-3), 26.4 (C-4), 179.5 (C-5), 32.6 (C-6), 79.6 (C-7), 73.4 (C-8), 44.2 (C-9), 45.9 (C-10), 37.4 (C-11), 16.8 (C-12), 75.3 (C-13), 28.6 (C-14), 26.0 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **5** 为 7, 8, 13-三羟基-小皮伞烷-5-羰基 γ -内酯。

化合物 **6**: 白色固体, EI-MS m/z : 282, 264, 251, 232, 217。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.44 (1H, dd, J = 13.2, 12.7 Hz, H-1a), 1.58 (1H, dd, J = 12.7, 6.8 Hz, H-1b), 2.54 (1H, ddd, J = 13.2, 6.8, 6.6 Hz, H-2), 0.56 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-4a), 0.85 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-4b), 4.63 (1H, s, H-5), 3.18 (1H, dd, J = 11.7, 9.3 Hz, H-8), 1.77 (1H, m, H-9), 1.74 (1H, dd, J = 14.1, 2.3 Hz, H-10a), 1.54 (1H, dd, J = 14.1, 7.8 Hz, H-10b), 1.07 (3H, s, H-12), 4.26 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-13a), 3.94 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-13b), 1.01 (3H, s, H-14), 1.11 (3H, s, H-15), 3.35 (3H, s, H-16)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 106.4 (C-5), 77.6 (C-13), 73.2 (C-8), 54.6 (C-16), 45.2 (C-2), 45.1 (C-1), 42.2 (C-10), 41.9 (C-6), 38.7 (C-9), 37.0 (C-11), 32.2 (C-15), 31.8 (C-14), 22.3 (C-3), 21.2 (C-12), 17.7 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **6** 为 lactapiperanol A。

化合物 **7**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.73 (1H, dd, J = 4.8, 2.4 Hz, H-7), 5.24 (1H, dd, J = 15.4, 7.3 Hz, H-23), 5.19 (1H, dd, J = 15.4, 7.8 Hz, H-22), 4.82 (1H, m, H-3), 4.31 (1H, brs, H-6), 0.67 (3H, s, H-18), 1.53 (3H, s, H-19), 1.07 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.96 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.86 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 32.6 (C-1), 33.8 (C-2), 67.6 (C-3), 41.9 (C-4), 76.2 (C-5), 74.3 (C-6), 120.4 (C-7), 141.6 (C-8), 43.8 (C-9), 38.1 (C-10), 22.4 (C-11), 39.9 (C-12), 43.8 (C-13), 55.3 (C-14), 23.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.3 (C-17), 12.5 (C-18), 18.7 (C-19), 40.7 (C-20), 20.1 (C-21), 136.2 (C-22), 132.2 (C-23), 43.1 (C-24), 33.4 (C-25), 20.6 (C-26), 19.8 (C-27), 17.8 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **7** 为 (22*E*, 24*R*)-麦角甾-7,

22-二烯-3, 5, 6-三醇。

化合物**8**: 无色针晶(氯仿), 硫酸显紫红色后转为绿色, F_{254} 为紫红色荧光。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.56 (1H, dd, $J = 2.5, 5.7$ Hz, H-6), 5.38 (1H, m, H-7), 5.19 (2H, m, H-22, 23), 3.62 (1H, m, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 31.9 (C-2), 70.4 (C-3), 42.0 (C-4), 139.7 (C-5), 119.5 (C-6), 116.2 (C-7), 141.3 (C-8), 46.2 (C-9), 38.3 (C-10), 21.5 (C-11), 39.0 (C-12), 43.1 (C-13), 54.5 (C-14), 22.9 (C-15), 28.2 (C-16), 55.6 (C-17), 12.0 (C-18), 16.2 (C-19), 40.7 (C-20), 21.5 (C-21), 135.5 (C-22), 131.9 (C-23), 43.1 (C-24), 34.1 (C-25), 19.9 (C-26), 20.3 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物**8**为麦角甾-5, 7, 22-三烯-3-醇。

化合物**9**: 无色针晶(氯仿), 香草醛-硫酸显蓝黑色, 硫酸显绿色, 碘显黄色, 365 nm 紫外光下无荧光, 254 nm 下有淡荧光, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$, EI-MS m/z : 428 $[\text{M}]^+$, 395 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (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)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物**9**为3-羟基-5, 8-过氧麦角甾-6, 22-二烯。

化合物**10**: 无色晶体(甲醇), F_{365} 和 F_{254} 均显示为黄红色, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.01 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1'), 5.69 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 4.14 (2H, m, H-2'), 4.00 (1H, m, H-3'), 3.77 (2H, m, H-5')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.2 (C-4), 152.5 (C-2), 142.7 (C-6), 102.7 (C-5), 90.7 (C-1'), 86.4 (C-4'), 75.7 (C-3'), 71.3 (C-2'), 62.3 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物**10**为尿嘧啶核苷。

化合物**11**: 无色针晶(水), 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。EI-MS m/z : 183 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O)

δ : 73.6 (C-3, 4), 72.0 (C-2, 5), 65.9 (C-1, 6)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物**11**为D-阿洛糖醇。

4 讨论

从臭红菇中分得的11个化合物中有6个为小皮伞烷型倍半萜, 其化合物骨架一致, 可认为是臭红菇中的特征化合物。小皮伞烷型倍半萜主要存在于杯伞属和红菇属高等真菌中, 对昆虫有拒食活性^[9]和抗菌活性^[10], 被认为是蘑菇受到伤害时产生的一种防卫物质。臭红菇中的尿嘧啶核苷也具有抗病毒和抗肿瘤活性^[11]。根据其中的成分可以推测臭红菇的生理功能, 对其进行相应的开发利用。

参考文献

- [1] 卯晓岚. 中国大型真菌 [M]. 郑州: 河南科技出版社, 2000.
- [2] Kim K H, Noh H J, Choi S U, *et al.* Russulfoen, a new cytotoxic marasmane sesquiterpene from *Russula foetens* [J]. *J Antibiot*, 2010, 63: 575-577.
- [3] Daniewski W M, Gumulka M, Ptaczynska K, *et al.* Marasmane lactones from *Lactarius vellereus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 913-915.
- [4] Yaoita Y, Machida K, Kikuchi M S F. Structures of new marasmane sesquiterpenoids from *Lactarius piperatus* (Scop.: Fr.) S. F. Gray [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(6): 894-896.
- [5] Jinming G, Lin H, Jikai L. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum* [J]. *Steroids*, 2001, 66(10): 771-775.
- [6] William B S. The carbon-13 spectra of steroids on the way to Ecdysone [J]. *Org Magn Resonance*, 1977, 9(11): 644-648.
- [7] Ciuffreda P, Casati S, Manzocchi A. Complete ^1H and ^{13}C NMR spectral assignment of α - and β -adenosine, 2'-deoxyadenosine and their acetate derivatives [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45(9): 781-784.
- [8] 高锦明, 刘吉开. 蓝黄红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(1): 85-89.
- [9] Daniewski W M, Maria G, Katarzyna P, *et al.* Antifeedant activity of some sesquiterpenoids of the genus *Lactarius* (Agaricales: Russulaceae) [J]. *European J Entomol*, 1993, 90(1): 65-70.
- [10] Heim J, Anke T, Mocek U, *et al.* Antibiotics from basidiomycetes. XXIX: Pilatin, a new antibiotically active marasmane derivative from cultures of *Flagelloscypha pilatii* Agerer [J]. *J Antibiotics*, 1988, 41(12): 1752-1757.
- [11] 钟蒙, 赵莉. 嘧啶核苷类似物的合成及其抗病毒活性 [J]. 中国医药工业杂志, 1996, 27(8): 344-346.