

• 化学成分 •

桦褐孔菌三萜类化学成分研究

张仕瑾^{1,3}, 谢运飞^{2#}, 谭玉柱¹, 陈胡兰¹, 梅任强^{3*}, 董小萍^{1*}, 吴 滨^{3*}

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137

2. 四川省医学科学院(四川省人民医院), 四川 成都 610072

3. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 研究桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* 子实体的化学成分。方法 采用硅胶、MCI、Sephadex LH-20 凝胶等柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱分析对化合物结构进行鉴定。结果 从桦褐孔菌子实体 95%乙醇提取物中分离得到 13 个三萜化合物和 2 个甾醇化合物, 分别鉴定为 3-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛(1)、羊毛甾醇(2)、3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛(3)、白桦脂醇(4)、桦褐孔菌醇(5)、栓菌酸(6)、3 β ,21-二羟基-羊毛甾-8,24-二烯(7)、齐墩果酸(8)、乌苏酸(9)、白桦脂酸(10)、桦褐孔菌素 A(11)、桦褐孔菌素 D(12)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯(13)、麦角甾醇(14)、麦角甾烷-4,6,8,22-四烯-3-酮(15)。结论 化合物 1 为 1 个新的三萜化合物, 命名为桦褐孔菌素 D; 化合物 9、13、15 为首次从桦褐孔菌子实体中分离得到。

关键词: 桦褐孔菌; 三萜; 桦褐孔菌素 D; 乌苏酸; 麦角甾烷-4,6,8,22-四烯-3-酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)16-2355-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.16.002

Triterpenoids of *Inonotus obliquus*ZHANG Shi-jin^{1,3}, XIE Yun-fei², TAN Yu-zhu¹, CHEN Hu-lan¹, MEI Ren-qiang³, DONG Xiao-ping¹, WU Bin³

1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

2. Sichuan Provincial People's Hospital, Sichuan Academy of Medical Sciences, Chengdu 610072, China

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

Abstract: **Objective** To study the triterpenoids from the fruiting body of *Inonotus obliquus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, MCI gel, Sephadex LH-20 column chromatographies, and their structures were mainly elucidated on the basis of physicochemical characteristics and spectral analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated from 95% EtOH extract of *I. obliquus*, and were identified as 3-oxo-lanosta-8,24-diene-21-al (1), lanosterol (2), 3 β -hydroxy-lanosta-8,24-diene-21-al (3), betulin (4), inotodiol (5), trametenolic acid (6), 3 β ,21-dihydroxy-lanosta-8,24-diene (7), oleanic acid (8), ursolic acid (9), betulinic acid (10), inonotusane A (11), inoterpene D (12), 3-O-acetyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide (13), ergosterol (14), and ergosta-4,6,8,22-tetraene-3-one (15), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new triterpenoid named as inonotusane D, while compounds 9, 13, and 15 are isolated from *I. obliquus* for the first time.

Key words: *Inonotus obliquus* (Fr.) Pila; triterpenoids; inonotusane D; ursolic acid; ergosta-4,6,8,22-tetraene-3-one

桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* (Fr.) Pila 为生长在寒带的不育木腐菌, 属于真菌门、担子菌亚门、层菌纲、非褶菌目、褐卧孔菌属的药用真菌。主要分

布于北纬 45°~50°的地区, 包括北美(北部)、波兰、芬兰、俄罗斯(西西伯利亚、堪察加半岛、远东地区)、日本(北海道)以及中国(黑龙江、内蒙

收稿日期: 2015-06-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81202902); 四川省教育厅资助项目(15za0093)

作者简介: 张仕瑾(1990—), 男, 硕士在读, 研究方向为中药有效成分及质量标准研究。

*通信作者 梅任强 E-mail: meirenqiang@mail.kib.ac.cn

董小萍 E-mail: dongxiaoping11@126.com

吴 滨 E-mail: wubin@mail.kib.ac.cn

#为共同第一作者

古大兴安岭、吉林省长白山)^[1]。桦褐孔菌在俄罗斯作为民间用药已经几十年,具有广泛的药用价值,其在治疗多种恶性肿瘤及糖尿病、防治艾滋病、抗衰老、抑制病毒、调血脂、降血压等方面都具有明显的效果^[2]。近年来关于桦褐孔菌化学成分的研究较多,其化学成分包括多种三萜类、木脂素类、黑色素类、叶酸衍生物、多糖等,其中主要为羊毛甾烷型三萜类化合物^[3-5]。

三萜类成分不仅是桦褐孔菌子实体中的主要成分,更是其活性成分。其中量较高的成分桦褐孔菌醇(inotodiol)不仅具有抗肿瘤活性,还具有抗突变和抗氧化等活性^[6]。为深入开发和利用桦褐孔菌子实体中的三萜类活性成分,本实验对其进行了系统的次生代谢产物研究。通过各种色谱分离技术,从桦褐孔菌子实体醇提取物中分离得到13个三萜化合物和2个甾醇化合物,分别鉴定为3-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛(3-oxo-lanosta-8,24-diene-21-al, **1**)、羊毛甾醇(lanosterol, **2**)、3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛(3 β -hydroxy-lanosta-8,24-diene-21-al, **3**)、白桦脂醇(betulin, **4**)、桦褐孔菌醇(inotodiol, **5**)、栓菌酸(trametenolic acid, **6**)、3 β ,21-二羟基-羊毛甾-8,24-二烯(3 β ,21-dihydroxy-lanosta-8,24-diene, **7**)、齐墩果酸(oleanic acid, **8**)、乌苏酸(ursolic acid, **9**)、白桦脂酸(betulinic acid, **10**)、桦褐孔菌素A(inonotusane A, **11**)、桦褐孔菌萜D(inoterpene D, **12**)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯(3-*O*-acetyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide, **13**)、麦角甾醇(ergosterol, **14**)、麦角甾烷-4,6,8,22-四烯-3-酮(ergosta-4,6,8,22-tetraene-3-one, **15**)。其中,化合物**1**为新化合物,命名为桦褐孔菌素D,化合物**9**、**13**、**15**为首次从桦褐孔菌子实体中分离得到。

1 仪器与材料

VG Auto Spec 3000(英国VG公司)及Finnigan MAT 90 质谱仪(德国Finnigan公司); Bruker AM-400 和 Avance-600 核磁共振光谱仪(德国布鲁克公司)。柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶GF₂₅₄为青岛海洋集团有限公司产品;MCI填充材料为MCI-gel CHP-20P;Sephadex LH-20 凝胶为GE healthcare 生产;反相RP-C₁₈ 填料为Lichrospher 生产。

桦褐孔菌为2012年6月采摘自内蒙古大兴安岭地区,经中国科学院昆明植物研究所何俊博士鉴定

为桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* (Fr.) Pila 的子实体。标本(KIB-2012-P-146)保存于昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

野生桦褐孔菌12 kg,粉碎,用25 L 95%乙醇室温提取48 h,再补加25 L 95%乙醇在80℃下回流提取2次,每次3 h,回收溶剂得乙醇浸膏,该浸膏用10 L 80%丙酮冷提48 h后旋转蒸干得丙酮浸膏。用适量蒸馏水分散,依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取(2 L×3),回收溶剂分别得到各萃取物100、225、290 g。

石油醚萃取物(100 g)经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(50:1、30:1、15:1、10:1、4:1、1:1)梯度洗脱,并采用薄层色谱法合并相同部分,得到14个流分(Fr. A~N)。Fr. F(4.0 g)经过硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(60:1→1:1)梯度洗脱,得到7个流分Fr. F1~F7。Fr. F7(400 mg)再经凝胶Sephadex LH-20 色谱(流动相为氯仿-甲醇3:2)和反相硅胶柱色谱(80%甲醇→100%甲醇)得到化合物**1**(36 mg)。

其他石油醚萃取得物流分以及氯仿萃取物分别通过硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,得到的组分再经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱、RP-C₁₈ 反相硅胶柱色谱等手段,从石油醚部位分离纯化得到化合物**2**(3.12 g)、**3**(1.04 g)、**4**(2.58 g)、**5**(3.51 g)、**6**(2.21 g)、**13**(8.4 mg)、**14**(2.34 g)、**15**(55 mg),从氯仿部位分离纯化得到化合物**7**(10 mg)、**8**(22 mg)、**9**(18 mg)、**10**(85 mg)、**11**(8 mg)、**12**(13 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末,15%硫酸乙醇溶液显粉色。HR-EI-MS *m/z*: 438.350 4 [M]⁺,计算值为438.349 8,结合NMR波谱数据(表1)推测化合物**1**分子式为C₃₀H₄₆O₂,不饱和度为8。在化合物**1**的¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃)谱图中,高场显示7个甲基单峰,中场显示1个三取代双键质子(δ_H 5.34),低场显示1个醛基质子信号(δ_H 9.45)。化合物**1**的¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃)谱图显示30个碳信号,其中包括7个甲基、10个亚甲基信号、4个次甲基信号和9个季碳信号。结合¹H-和¹³C-NMR谱图数据推测化合物**1**为羊毛甾烷三萜化合物。

与本实验中分离得到的化合物**3**(3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛)相比,2个化合物的核磁数据

表1 化合物1的核磁共振波谱数据

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectral data for compound 1

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	36.0	1.95, 1.59 (2H, m) ^a	16	29.1	1.54 (2H, m)
2	34.6	2.58, 2.37 (2H, m)	17	45.2	2.06 (1H, m)
3	217.8	—	18	16.9	0.71 (3H, s)
4	47.4	—	19	18.6	1.09 (3H, s)
5	51.1	1.59 (1H, m) ^a	20	55.4	2.22 (1H, m)
6	19.3	1.59 (2H, m) ^a	21	206.2	9.45 (1H, d, $J = 5.6$ Hz)
7	26.2	1.99, 1.41 (2H, m)	22	34.6	2.58, 2.39 (2H, m)
8	134.8	—	23	25.7	1.88, 1.67 (2H, m) ^a
9	133.4	—	24	123.4	5.34 (1H, t, $J = 6.0$ Hz)
10	36.9	—	25	132.5	—
11	20.8	2.04, 1.98 (2H, m)	26	17.7	1.67 (3H, s)
12	29.6	1.62, 1.32 (2H, m) ^a	27	25.7	1.56 (3H, s)
13	44.2	—	28	26.1	1.06 (3H, s)
14	49.5	—	29	21.3	1.08 (3H, s)
15	30.6	1.63 (2H, m) ^a	30	24.2	0.91 (3H, s)

^a 信号重叠^a overlapped signals

非常相似, 仅有的不同在于 3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛中的含氧次甲基碳 (C-3, δ_{C} 78.9) 在化合物 1 中被酮羰基碳 (δ_{C} 217.8) 取代, 推测化合物 1 为 3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛的 C-3 位氧化成羰基。HSQC 谱中将氢和碳相关信号进行归属, 醛基质子信号 δ_{H} 9.45 (1H, d, $J = 5.6$ Hz) 连接于醛基碳信号 δ_{C} 206.2, 双键质子信号 δ_{H} 5.34 (1H, t, $J = 6.0$ Hz) 连接于三取代双键碳信号 δ_{C} 123.4。化合物 1 的 HMBC 谱中, 甲基质子 H-28 和 H-29, 以及 H-2 与酮羰基碳 δ_{C} 217.8 相关, 证实化合物 1 的 C-3 位为酮羰基取代, 其他 HMBC 相关 (图 1) 也进一步确认化合物 1 为 3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛的 C-3 位氧化成羰基, 同时化合物 1 与 3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛手性碳的相关 C、H 数据也一致, 故化合物 1 的结构确定为 3-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛, 为 1 个新化合物, 命名为桦褐孔菌素 D。

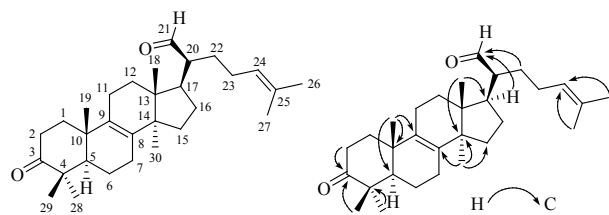


图1 化合物1的结构及其关键 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 白色针晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 426, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.68 (3H, s, H-30), 0.80 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, s, H-29), 1.60 (3H, s, H-27), 1.68 (3H, s, H-26), 3.21 (1H, dd, $J = 3.4, 9.3$ Hz, H-3), 5.08 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 36.3 (C-1), 28.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 50.9 (C-5), 21.0 (C-6), 27.8 (C-7), 134.3 (C-8), 134.3 (C-9), 37.0 (C-10), 18.2 (C-11), 26.5 (C-12), 44.4 (C-13), 49.8 (C-14), 30.9 (C-15), 30.8 (C-16), 50.3 (C-17), 15.4 (C-18), 18.6 (C-19), 36.2 (C-20), 19.1 (C-21), 35.5 (C-22), 25.7 (C-23), 125.2 (C-24), 130.9 (C-25), 24.9 (C-26), 17.6 (C-27), 24.2 (C-28), 27.9 (C-29), 15.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 2 为羊毛甾醇。

化合物 3: 白色粉末; EI-MS m/z : 440 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 440, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.67 (3H, s, H-30), 0.79 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-28), 0.95 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-29), 1.56 (3H, s, H-27), 1.67 (3H, s, H-26), 3.20 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-3), 5.04 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, H-24), 9.44 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-21);

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 35.5 (C-1), 29.1 (C-2), 78.9 (C-3), 38.8 (C-4), 50.3 (C-5), 18.1 (C-6), 26.8 (C-7), 134.7 (C-8), 133.9 (C-9), 37.0 (C-10), 20.7 (C-11), 29.6 (C-12), 44.2 (C-13), 49.4 (C-14), 30.6 (C-15), 27.8 (C-16), 45.3 (C-17), 16.8 (C-18), 19.1 (C-19), 55.5 (C-20), 206.3 (C-21), 35.5 (C-22), 25.7 (C-23), 123.5 (C-24), 132.4 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 27.9 (C-28), 15.4 (C-29), 24.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 3 β -羟基-羊毛甾-8,24-二烯-21-醛。

化合物 **4**: 白色针晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 442 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 442, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-30), 3.18 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-3), 3.31 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28 α), 3.78 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28 β), 4.58 (1H, s, H-29 α), 4.68 (1H, s, H-29 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.6 (C-1), 27.3 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 40.9 (C-8), 50.3 (C-9), 37.1 (C-10), 20.8 (C-11), 25.1 (C-12), 37.2 (C-13), 42.7 (C-14), 27.0 (C-15), 29.1 (C-16), 47.7 (C-17), 47.7 (C-18), 48.7 (C-19), 150.5 (C-20), 29.7 (C-21), 33.9 (C-22), 27.9 (C-23), 15.3 (C-24), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 14.7 (C-27), 60.5 (C-28), 109.7 (C-29), 19.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为白桦脂醇。

化合物 **5**: 白色针晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 442 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 442, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.72 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-29), 1.65 (3H, s, H-26), 1.74 (3H, s, H-27), 3.24 (1H, dd, $J = 11.6, 4.5$ Hz, H-3), 3.66 (1H, m, H-22), 5.17 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 35.5 (C-1), 27.8 (C-2), 78.9 (C-3), 38.9 (C-4), 50.3 (C-5), 18.2 (C-6), 27.2 (C-7), 134.5 (C-8), 134.1 (C-9), 37.0 (C-10), 21.0 (C-11), 26.5 (C-12), 44.8 (C-13), 49.4 (C-14), 30.9 (C-15), 29.0 (C-16), 47.2 (C-17), 15.6 (C-18), 18.0 (C-19), 41.6 (C-20), 12.6 (C-21), 73.3 (C-22), 26.5 (C-23), 121.3 (C-24), 135.2 (C-25), 26.0 (C-26), 19.1 (C-27), 15.4 (C-28), 27.9 (C-29), 24.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6],

故鉴定化合物 **5** 为桦褐孔菌醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 456, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.66 (3H, s, H-28), 0.67 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-19), 0.88 (1H, s, H-29), 1.50 (3H, s, H-26), 1.61 (1H, s, H-27), 2.97 (1H, m, H-3), 5.05 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-24), 12.06 (1H, s, H-21); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 35.2 (C-1), 28.4 (C-2), 76.8 (C-3), 38.6 (C-4), 50.1 (C-5), 19.0 (C-6), 28.1 (C-7), 134.3 (C-8), 133.4 (C-9), 36.6 (C-10), 20.3 (C-11), 26.0 (C-12), 43.8 (C-13), 49.0 (C-14), 32.3 (C-15), 30.0 (C-16), 47.5 (C-17), 15.9 (C-18), 17.9 (C-19), 46.6 (C-20), 177.1 (C-21), 26.5 (C-22), 25.6 (C-23), 123.8 (C-24), 131.2 (C-25), 25.5 (C-26), 17.5 (C-27), 15.7 (C-28), 27.6 (C-29), 24.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为栓菌酸。

化合物 **7**: 白色粉末; EI-MS m/z : 442 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 442, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.71 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-18), 1.61 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-27), 3.23 (1H, dd, $J = 11.6, 4.5$ Hz, H-3), 3.69 (2H, m, H-21), 5.11 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 35.5 (C-1), 27.8 (C-2), 78.9 (C-3), 38.8 (C-4), 50.3 (C-5), 18.2 (C-6), 26.4 (C-7), 134.3 (C-8), 134.2 (C-9), 37.0 (C-10), 20.9 (C-11), 29.7 (C-12), 44.2 (C-13), 49.8 (C-14), 30.5 (C-15), 27.7 (C-16), 44.3 (C-17), 15.4 (C-18), 19.1 (C-19), 42.8 (C-20), 62.5 (C-21), 30.7 (C-22), 25.0 (C-23), 124.8 (C-24), 131.4 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 27.9 (C-28), 16.0 (C-29), 24.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β ,21-二羟基-羊毛甾-8,24-二烯。

化合物 **8**: 白色粉末; EI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 相对分子质量为 456, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.88 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-24), 1.00 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-29), 1.24 (3H, s, H-25), 1.28 (3H, s, H-27), 3.44 (1H, dd, $J = 10.0, 6.0$ Hz, H-3), 5.49 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.0 (C-1), 28.4 (C-2), 78.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4

(C-10), 23.7 (C-11), 122.6 (C-12), 144.9 (C-13), 42.0 (C-14), 28.1 (C-15), 23.9 (C-16), 46.7 (C-17), 42.0 (C-18), 46.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.2 (C-27), 180.3 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为齐墩果酸。

化合物 **9**: 白色粉末; EI-MS m/z : 456 $[M]^+$, 相对分子质量为 456, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.88 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-29), 0.99 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-30), 1.02 (3H, s, H-23), 1.05 (3H, s, H-24), 1.22 (3H, s, H-25), 1.24 (3H, s, H-27), 3.45 (1H, dd, $J=10.0, 6.0$ Hz, H-3), 5.49 (1H, t, $J=2.5$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.1 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.6 (C-7), 40.0 (C-8), 48.1 (C-9), 37.3 (C-10), 23.7 (C-11), 125.7 (C-12), 139.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.7 (C-15), 24.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.6 (C-18), 39.4 (C-19), 39.5 (C-20), 31.1 (C-21), 37.5 (C-22), 28.9 (C-23), 16.6 (C-24), 15.7 (C-25), 17.5 (C-26), 24.0 (C-27), 180.0 (C-28), 17.6 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为乌苏酸。

化合物 **10**: 白色粉末; EI-MS m/z : 456 $[M]^+$, 相对分子质量为 456, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.81 (3H, s, H-23), 1.00 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26), 1.22 (3H, s, H-27), 1.78 (3H, s, H-30), 3.45 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-3), 4.76 (1H, s, H-29 β), 4.94 (1H, s, H-29 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.3 (C-1), 28.3 (C-2), 78.1 (C-3), 39.6 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 34.8 (C-7), 41.1 (C-8), 51.0 (C-9), 37.5 (C-10), 21.2 (C-11), 26.1 (C-12), 38.6 (C-13), 42.9 (C-14), 31.2 (C-15), 32.9 (C-16), 56.7 (C-17), 47.8 (C-18), 49.8 (C-19), 151.4 (C-20), 30.3 (C-21), 37.6 (C-22), 28.7 (C-23), 16.4 (C-24), 16.4 (C-25), 16.5 (C-26), 14.9 (C-27), 178.9 (C-28), 110.0 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **10** 为白桦脂酸。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; HR-EI-MS m/z : 458.376 0, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.70 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-28),

1.14 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-26), 3.24 (1H, dd, $J=11.5, 4.4$ Hz, H-3), 4.38 (1H, t, $J=3.0$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.7 (C-1), 27.9 (C-2), 79.1 (C-3), 39.0 (C-4), 50.5 (C-5), 18.3 (C-6), 26.6 (C-7), 134.3 (C-8), 134.6 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 30.5 (C-12), 44.3 (C-13), 49.5 (C-14), 31.2 (C-15), 27.4 (C-16), 44.2 (C-17), 15.6 (C-18), 19.3 (C-19), 48.8 (C-20), 75.8 (C-21), 21.2 (C-22), 28.4 (C-23), 53.5 (C-24), 72.1 (C-25), 29.4 (C-26), 30.1 (C-27), 28.1 (C-28), 17.0 (C-29), 24.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为桦褐孔菌素 A。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 481 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 458, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.77 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-28), 1.67 (3H, s, H-26), 1.75 (3H, s, H-27), 3.22 (1H, dd, $J=11.5, 4.4$ Hz, H-3), 3.71 (1H, t, $J=10.5$ Hz, H-21 α), 3.82 (1H, d, $J=10.4$ Hz, H-22), 4.01 (1H, m, H-21 β), 5.27 (1H, m, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.7 (C-1), 28.0 (C-2), 79.1 (C-3), 39.0 (C-4), 50.5 (C-5), 18.4 (C-6), 27.5 (C-7), 134.2 (C-8), 134.8 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 26.6 (C-12), 44.8 (C-13), 49.7 (C-14), 30.9 (C-15), 30.9 (C-16), 47.4 (C-17), 16.0 (C-18), 19.3 (C-19), 43.2 (C-20), 63.6 (C-21), 75.5 (C-22), 30.0 (C-23), 121.1 (C-24), 135.8 (C-25), 18.2 (C-26), 26.1 (C-27), 28.1 (C-28), 15.6 (C-29), 24.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为桦褐孔菌菇 D。

化合物 **13**: 白色晶体 (三氯甲烷); ESI-MS m/z : 535 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 512, 分子式为 $C_{32}H_{48}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.80 (3H, s, H-23), 0.81 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 1.85 (1H, dt, $J=13.2, 3.3$ Hz, H-16 α), 1.99 (3H, s, 3-OAc), 2.06 (1H, td, $J=13.2, 5.7$ Hz, H-16 β), 2.25 (1H, dd, $J=13.7, 2.9$ Hz, H-18), 2.95 (1H, dd, $J=4.0, 1.5$ Hz, H-11), 4.46 (1H, dd, $J=11.3, 5.1$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.0 (C-1), 23.3 (C-2), 80.6 (C-3), 38.0 (C-4), 54.8 (C-5), 17.6 (C-6), 31.2 (C-7), 41.5 (C-8), 50.7 (C-9), 36.5 (C-10), 52.8 (C-11), 57.2 (C-12), 87.7 (C-13),

40.7 (C-14), 27.1 (C-15), 21.4 (C-16), 44.0 (C-17), 49.7 (C-18), 37.9 (C-19), 31.6 (C-20), 34.4 (C-21), 26.8 (C-22), 27.9 (C-23), 16.4 (C-24), 17.4 (C-25), 20.2 (C-26), 19.0 (C-27), 179.5 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30), 21.4 (C-31), 171.1 (C-32)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧-齐墩果烷-28,13 β -内酯。

化合物 **14**: 白色针晶 (三氯甲烷); EI-MS m/z : 396 $[M]^+$, 相对分子质量为 396, 分子式为 $C_{28}H_{44}O$ 。¹H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.67 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-27), 0.87 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-26), 0.96 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 1.03 (3H, s, H-19), 1.07 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 3.95 (1H, m, H-3), 5.19 (1H, m, H-22), 5.25 (1H, m, H-23), 5.50 (1H, dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, H-7), 5.70 (1H, dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.0 (C-1), 33.0 (C-2), 69.9 (C-3), 42.0 (C-4), 140.9 (C-5), 119.7 (C-6), 117.2 (C-7), 141.3 (C-8), 46.6 (C-9), 37.5 (C-10), 21.8 (C-11), 39.3 (C-12), 43.0 (C-13), 54.8 (C-14), 23.4 (C-15), 28.8 (C-16), 55.8 (C-17), 12.2 (C-18), 16.6 (C-19), 40.9 (C-20), 21.4 (C-21), 136.2 (C-22), 132.1 (C-23), 43.1 (C-24), 33.4 (C-25), 19.9 (C-26), 20.2 (C-27), 17.9 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为麦角甾醇。

化合物 **15**: 黄色固体; ESI-MS m/z : 393 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 392, 分子式为 $C_{28}H_{40}O$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.76 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-26), 0.78 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-27), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.89 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 5.27 (1H, dd, $J = 5.9, 14.2$ Hz, H-24), 5.29 (1H, dd, $J = 5.9, 14.2$ Hz, H-23), 5.67 (1H, s, H-4), 5.96 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.3 (C-1), 34.4 (C-2), 199.7 (C-3), 123.1 (C-4), 164.6 (C-5), 124.6 (C-6), 134.2 (C-7), 156.3 (C-8), 124.6 (C-9), 36.9 (C-10), 23.1 (C-11), 35.7 (C-12), 44.1 (C-13), 44.5 (C-14), 25.5 (C-15), 27.9 (C-16), 55.8 (C-17), 16.8 (C-18), 19.1 (C-19), 39.4 (C-20), 19.8 (C-21), 135.1 (C-22), 132.7 (C-23), 43.0 (C-24), 33.2 (C-25), 21.4 (C-26), 20.1 (C-27), 17.8 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为麦角甾烷-4,6,8,22-四烯-3-酮。

参考文献

- [1] 赵芬琴, 朴惠善. 桦褐孔菌的研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2005, 12(2): 96-98.
- [2] 黄年来. 俄罗斯神秘的民间药用真菌——桦褐孔菌 [J]. 中国食用菌, 2002, 21(4): 7-8.
- [3] 赵芬琴, 朴惠善. 桦褐孔菌的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2006, 17(7): 1178-1181.
- [4] 何坚, 冯孝章. 桦褐孔菌化学成分的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(1): 4-6.
- [5] 刘迎秋, 包海鹰. 桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* 化学成分及药理作用 [J]. 中国食用菌, 2008, 27(4): 34-39.
- [6] 赵芬琴, 邓丽颖, 杨灿宇, 等. 桦褐孔菌中的活性化合物桦褐孔菌醇 [J]. 药学服务与研究, 2009, 9(6): 455-458.
- [7] 杨秀伟, 韩美华, 靳彦平. 金线莲化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(7): 797-800.
- [8] Salimuzzaman S, Farrukh H, Sabira B, et al. Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
- [9] 张旭, 赵芬琴, 韩光, 等. 桦褐孔菌的化学成分及抗炎活性 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(3): 433-436.
- [10] 白玉华, 于辉, 常乃丹, 等. 日本苦苣菜的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(3): 279-281.
- [11] 张小坡, 裴月湖, 刘明生, 等. 海芒果叶中三萜类成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(3): 443-445.
- [12] Zhao F Q, Mai Q Q, Ma J H, et al. Triterpenoids from *Inonotus obliquus* and their antitumor activities [J]. *Fitoterapia*, 2015, 101: 34-40.
- [13] Nakamura S, Iwami J, Matsuda H, et al. Absolute stereostructures of inoterpenes A-F from sclerotia of *Inonotus obliquus* [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(12): 2443-2450.
- [14] Narváez-Mastache J M, Soto C, Delgado G. Antioxidant evaluation of *Eysenhardtia* species (Fabaceae): relay synthesis of 3-O-acetyl-11 α , 12 α -epoxy-oleanan-28,13 β -olide isolated from *E. platycarpa* and its protective effect in experimental diabetes [J]. *Biol Pharm Bull*, 2007, 30(8): 1503-1510.
- [15] 徐菁, 高鸿悦, 马淑丽, 等. 马兰化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(22): 3246-3250.
- [16] Graziose R, Rojas-Silva P, Rathinasabapathy T, et al. Antiparasitic compounds from *Cornus florida* L. with activities against *Plasmodium falciparum* and *Leishmania tarentolae* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 142(2): 456-461.