

高山猴头菌的化学成分及抑制 α -葡萄糖苷酶活性研究

周洁^{1,2}, 王雨曦^{2*}, 魏玉莲², 武昕¹, 袁海生^{1,2*}

1. 沈阳药科大学生命科学与生物制药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 中国科学院森林生态与管理重点实验室, 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110164

摘要: 目的 研究高山猴头菌 *Hericium alpestre* 大米固体发酵物中的化学成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、HP20 柱色谱和高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 等色谱方法进行分离纯化, 利用质谱 (mass spectrometer, MS)、核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 等方法对单体化合物进行结构鉴定。同时通过 pNPG 法对化合物进行抑制 α -葡萄糖苷酶活性的测试。结果 从高山猴头菌固体发酵物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为枸橼萜类固醇 B (1)、7-氧代- β -谷甾醇 (2)、22E-7 α -甲氧基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 β -醇 (3)、5 α ,8 α -过氧麦角甾醇 (4)、4-羟基-17R-甲基甾醇 (5)、dankasterones A (6)、14 α -羟基麦角甾-4,7,9,22-四烯-3,6-二酮 (7)、5'-epichaxine B (8)、dankasterone B (9)、灵芝果苷 D (10)、5 α ,6 α -环氧-3 β -羟基-(22E,24R)-麦角甾-8,22-二烯-7-酮 (11)、(3 β ,5 α ,6 β ,22E)-6-甲氧基麦角甾-7,22-二烯-3,5-二醇 (12)、6 β -甲氧基麦角甾-7,9(11),22E-三烯-3 β ,5 α -二醇 (13)、(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯-3 β ,5 α ,6 β -三醇 (14)、3 β ,5 α ,9 α -三羟基-(22E,24R)-麦角甾-7,22-二烯-6-酮 (15)、4-对羟基苯甲醛 (16)、(S)-2-羟基-2-(4-甲氧基苯基)乙酸 (17)、对羟基苯乙醇 (18)、1-O-(9Z,12Z-十八碳二烯酰基)甘油 (19)、亚油酸甲酯 (20) 和 9,10-二羟基十八烷酸酯 (21)。化合物 1、3、6、8、10、14、15、17 和 19 具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制活性, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 分别为 1.38、2.61、2.61、6.22、2.28、1.86、1.59、3.15、2.96 μ mol/L。结论 化合物 17 为新天然产物, 化合物 1~3、9~11、13、16~21 首次从猴头菌属真菌中分离得到, 化合物 1、3、6、8、10、14、15、17 和 19 具有潜在的降血糖作用。

关键词: 高山猴头菌; 甾体类化合物; α -葡萄糖苷酶抑制活性; 枸橼萜类固醇 B; 22E-7 α -甲氧基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 β -醇; 灵芝果苷 D; (S)-2-羟基-2-(4-甲氧基苯基)乙酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)16-5407-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.16.004

Chemical constituents from *Hericium alpestre* and its α -glucosidase inhibitory activities

ZHOU Jie^{1,2}, WANG Yuxi², WEI Yulian², WU Xin¹, YUAN Haisheng^{1,2}

1. School of Life Sciences and Biopharmaceuticals, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. CAS Key Laboratory of Forest Ecology and Management, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110164, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the rice solid culture of *Hericium alpestre* and their α -glucosidase inhibitory activities. **Methods** All compounds were separated and purified by chromatography methods such as silica gel column chromatography, ODS column chromatography, HP20 column chromatography and high-performance liquid chromatography. The structures were identified through mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (NMR). The inhibitory activities of the compounds to α -glucosidase were tested by pNPG method. **Results** Twenty-one compounds were isolated from *H. alpestre*, and identified as citreanthrasteroid B (1), 7-oxo- β -sitosterol (2), 22E-7 α -methoxy-5 α ,6 α -epoxyergosta-8(14), 22-dien-3 β -ol (3), 5 α ,8 α -peroxyergosterol (4), 4-hydroxy-17R-methylincisterol (5), dankasterones A (6),

收稿日期: 2024-03-04

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (32100013); 沈阳市科技计划项目 (22-322-3-07); 辽宁省应用基础研究计划项目 (2022JH2/101300182)

作者简介: 周洁 (1997—), 女, 硕士, 研究方向为食药两用真菌的化学成分及生物活性。E-mail: zhoujie202401@163.com

*通信作者: 王雨曦 (1993—), 女, 副研究员, 研究方向为食药两用真菌的化学成分及生物活性。E-mail: wangyuxi@iae.ac.cn

袁海生 (1975—), 男, 研究员, 研究方向为真菌多样性、资源及其应用。E-mail: hsuan@iae.ac.cn

calvasterol A (7), 5'-epichaxine B (8), dankasterone B (9), ganodermaside D (10), 5 α ,6 α -epoxy-3 β -hydroxy-(22*E*,24*R*)-ergosta-8,22-dien-7-one (11), (3 β ,5 α ,6 β ,22*E*)-6-methoxyergosta-7,22-diene-3,5-diol (12), 6 β -methoxyergosta-7,9(11), 22*E*-triene-3 β ,5 α -diol (13), (22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-3 β ,5 α ,6 β -triol (14), 3 β ,5 α ,9 α -trihydroxy-(22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-6-one (15), 4-hydroxybenzaldehyde (16), (*S*)-2-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl) acetic acid (17), *p*-hydroxyphenylethanol (18), 1-*O*-(9*Z*,12*Z*-octadecadienoyl)glycerol (19), methyl linoleate (20) and 9,10-dihydroxyoctadecanoate (21). Compounds 1, 3, 6, 8, 10, 14, 15, 17 and 19 had significant α -glucosidase inhibitory activity, with IC₅₀ values of 1.38, 2.61, 2.61, 6.22, 2.28, 1.86, 1.59, 3.15, 2.96 μ mol/L, respectively. **Conclusion** Compound 17 is a new natural product. Compounds 1—3, 9—11, 13, 16—21 were isolated for the first time from fungi of genus *Hericum*. Compounds 1, 3, 6, 8, 10, 14, 15, 17 and 19 have potential hypoglycemic effects.

Key words: *Hericum alpestre* Pers.; steroids; α -glucosidase inhibitory activity; citreanthrasteroid B; 22*E*-7 α -methoxy-5 α ,6 α -epoxyergosta-8(14), 22-dien-3 β -ol; ganodermaside D; (*S*)-2-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl) acetic acid

猴头菌属 *Hericum* 真菌属于担子菌门 (Basidiomycota) 伞菌纲 (Agaricomycetes) 红菇目 (Russulales) 猴头菌科 (Hericiaceae) [1]。猴头菌分布范围广泛, 在中国、日本、北美和俄罗斯等地均有发现, 在中国又多分布于黑龙江、吉林[2]、四川[3]、云南等省份。目前我国共报道猴头菌属真菌 8 种, 包括珊瑚状猴头菌 *Hericum coralloides* (Scop.) Pers.[4]、猴头菌 *H. erinaceus* (Bull.) Pers.、假猴头菌 *H. laciniatum* (Leers) Banker[5]、小刺猴头菌 *H. caput-medusae* (Bull.) Pers.[6]、粗枝猴头菌 *H. caput-ursi* (Fr.) Corner、高山猴头菌 *H. alpestre* Pers.、冷杉猴头菌 *H. abietis* (Weir ex Hubert) K. A. Harrison[7]、分枝猴头菌 *H. ramosum* (Bull.) Letell.[8]。该属真菌普遍具有食用和药用价值[9], 在过去的几十年里已经从猴头菌属真菌中分离得到多种生物活性物质, 如二萜、生物碱、甾体、类固醇、酚类等[10], 具有降血糖[11]、抗炎[12]、抗氧化[13]、神经保护[14]、抗菌[15]、抗肿瘤[16-17]和调血脂等活性[18]。高山猴头菌是猴头菌属的重要物种, 目前对其化学成分和生物活性的研究较少。为了丰富高山猴头菌中的化学成分, 本研究利用多种色谱方法对其大米固态发酵物的乙醇提取物进行分离纯化, 共得到了 21 个化合物, 分别鉴定为枸橼萜类固醇 B (citreanthrasteroid B, 1)、7-氧代- β -甾醇 (7-oxo- β -sitosterol, 2)、22*E*-7 α -甲氧基-5 α ,6 α -环氧麦角甾醇-8(14),22-二烯-3 β -醇 [22*E*-7 α -methoxy-5 α ,6 α -epoxyergosta-8(14), 22-dien-3 β -ol, 3]、5 α ,8 α -过氧麦角甾醇 (5 α ,8 α -peroxyergosterol, 4)、4-羟基-17*R*-甲基甾醇 (4-hydroxy-17*R*-methyl-lincisterol, 5)、dankasterones A (6)、14 α -羟基麦角甾醇-4,7,9,22-四烯-3,6-二酮 (calvasterol A, 7)、5'-epichaxine B (8)、dankasterone B (9)、灵芝果苷 D (ganodermaside D, 10)、5 α ,6 α -环氧-3 β -羟基-(22*E*,24*R*)-麦角甾醇-8,22-二烯-7-酮

[5 α ,6 α -epoxy-3 β -hydroxy-(22*E*,24*R*)-ergosta-8,22-dien-7-one, 11]、(3 β ,5 α ,6 β ,22*E*)-6-甲氧基麦角甾醇-7,22-二烯-3,5-二醇 [(3 β ,5 α ,6 β ,22*E*)-6-methoxy-ergosta-7,22-diene-3,5-diol, 12]、6 β -甲氧基麦角甾醇-7,9(11), 22*E*-三烯-3 β ,5 α -二醇 [6 β -methoxyergosta-7,9(11), 22*E*-triene-3 β ,5 α -diol, 13]、(22*E*,24*R*)-麦角甾醇-7,22-二烯-3 β ,5 α ,6 β -三醇 [(22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-3 β ,5 α ,6 β -triol, 14]、3 β ,5 α ,9 α -三羟基-(22*E*,24*R*)-麦角甾醇-7,22-二烯-6-酮 [3 β ,5 α ,9 α -trihydroxy-(22*E*, 24*R*)-ergosta-7,22-dien-6-one, 15]、4-对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, 16)、(*S*)-2-羟基-2-(4-甲氧基苯基)乙酸 [(*S*)-2-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl) acetic acid, 17]、对羟基苯乙醇 (*p*-hydroxyphenylethanol, 18)、1-*O*-(9*Z*,12*Z*-十八碳二烯酰基)甘油 [1-*O*-(9*Z*,12*Z*-octadecadienoyl) glycerol, 19]、亚油酸甲酯 (methyl linoleate, 20) 和 9,10-二羟基十八烷酸酯 (9,10-dihydroxy-octadecanoate, 21)。结构见图 1。化合物 17 为新天然产物; 化合物 1~3、9~11、13、16~21 首次从猴头菌属真菌中分离得到。化合物 1、3、6、8、10、14、15、17 和 19 具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制活性, 表明其具有潜在的降血糖作用, 为其药用价值的开发和应用奠定了物质基础。

1 仪器与材料

LDZX-50KBS 型立式高压蒸汽灭菌锅 (上海申安医疗器械厂); BCN-1360B 型超净工作台 (北京东联哈尔仪器有限公司); LRH-250 型生化培养箱 (上海一恒科技有限公司); CA-1116A 型旋转蒸发器 (上海爱朗科技国际贸易有限公司); BSA124S 万分之一电子天平 (北京赛多利斯科学仪器有限公司); Agilent 1260 分析高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); LC-20 AT 岛津液相色谱仪 (日本岛津制作所); 分析型色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, 日

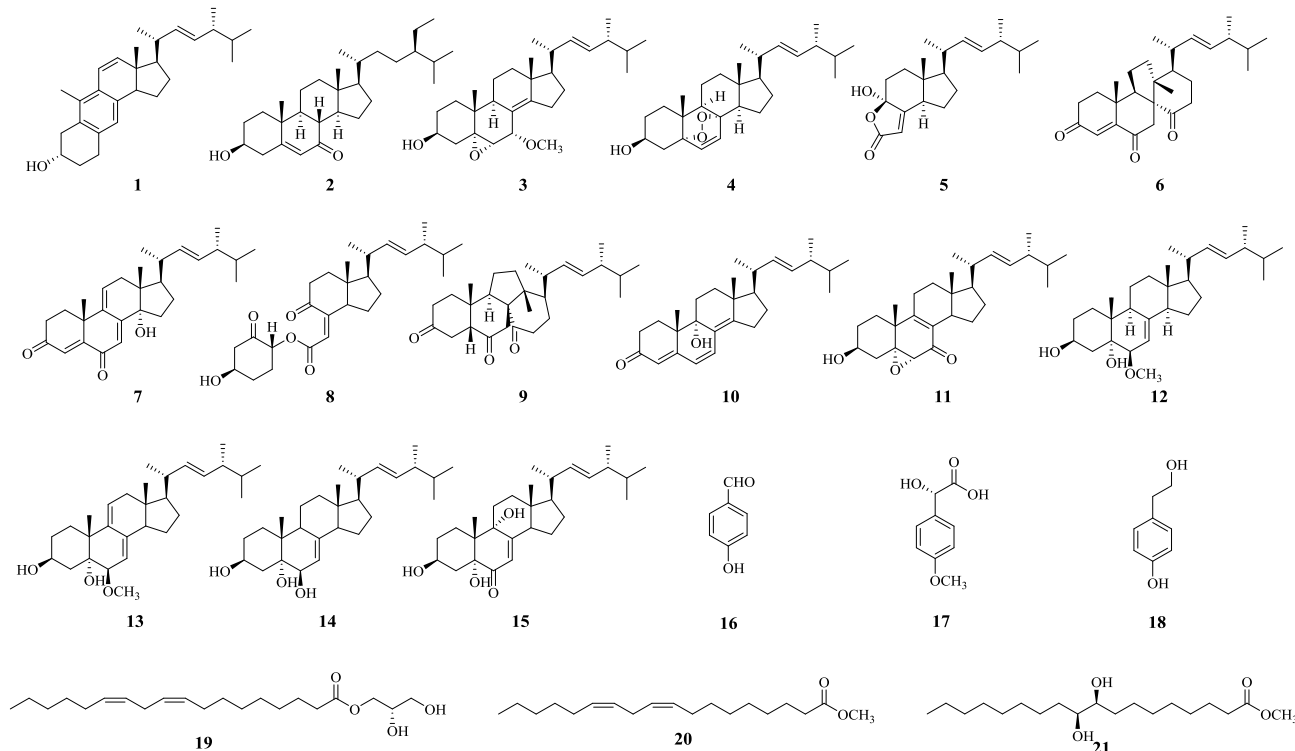


图 1 化合物 1~21 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—21

本 YMC 公司); 制备型色谱柱 (250 mm×20 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); 半制备型色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); DZF 真空干燥箱 (上海坤天实验室仪器有限公司); Bruker-600 型超导核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); 手动可调式移液器 (美国赛默尔世尔科技公司); Pover Wave XS2 酶标仪 (美国伯腾仪器有限公司)。分析级醋酸乙酯、石油醚、二氯甲烷、甲醇 (天津化学试剂厂); α -葡萄糖苷酶 (α -glucosidase, 批号 RM20Y1225)、阿卡波糖 (acarbose, 批号 RT20U1210)、对硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷 (4-nitrophenyl α -D-glucopyranoside, pNPG, 批号 RM20Y1118, 上海瑞永生生物科技有限公司); 色谱级甲醇、乙腈 (天津化学试剂厂); 柱色谱硅胶 (100~200、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); HP20、ODS (北京绿百草科技发展有限公司)。

2 菌株来源与发酵

本研究所用菌株来自中国西藏地区, 现保存于中国科学院沈阳应用生态研究所东北生物标本馆。该菌株经 ITS 测序鉴定为高山猴头菌 *Hericium alpestre* Pers.; GenBank 号为 PP258013。将菌株接

种于琼脂培养基 (MA 培养基) 中 (麦芽浸粉 20.0 g、琼脂 12.0 g、蒸馏水 1 000 mL), 28 $^{\circ}$ C 恒温培养 7 d 后接入大米培养基 (每瓶大米 20 g、蒸馏水 25 mL) 中, 在同样条件下静置培养 40~45 d。

3 提取与分离

用 95% 的工业酒精浸泡剪碎的大米固态发酵物 10 h, 共提取 10 次, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩得到浸膏 A (493.1 g), 经水分散后加入 1.5 倍的醋酸乙酯进行萃取, 萃取 10 次, 合并萃取液, 浓缩得到浸膏 B (206.36 g)。以上操作均在室温下进行。

浸膏 B 通过减压硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 100:1~1:1) 以及薄层色谱法 (TLC) 分离为 Fr. 1 (4.81 g)、Fr. 2 (45 g)、Fr. 3 (25 g) 和 Fr. 4 (50 g) 共 4 个部分。Fr. 1 经 ODS 反相柱色谱 (20%~100% 乙醇) 进行梯度洗脱, 去除杂质, 得到 Fr. 1.1~1.6; 其中 Fr. 1.1 (1.09 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 30:1~1:1) 进行梯度洗脱, 通过 TLC 检测合并相同组分得到 Fr. 1.1.1~1.1.2。Fr. 1.1.1 (233.2 mg) 经制备型和半制备型液相色谱 (甲醇-水 95:5; 乙腈-水 90:5、85:15) 分离得到化合物 1 (2.5 mg, t_R =53.1 min) 和 4 (7.7 mg, t_R =30.7

min)。Fr.1.1.2 (440.2 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 95 : 5; 乙腈-水 95 : 5、83 : 17) 分离得到化合物 **2** (5.3 mg, t_R = 54.4 min) 和 **3** (2.2 mg, t_R = 29.5 min)。Fr. 1.2 (0.62 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 15 : 1~1 : 1) 与 TLC 分离为 3 个组分, 即 Fr. 1.2.1~1.2.3。Fr. 1.2.1 (144.9 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 85 : 15; 乙腈-水 83 : 17) 得到化合物 **5** (1.8 mg, t_R = 21.7 min) 和 **6** (7.3 mg, t_R = 26.4 min)。通过制备液相色谱 (甲醇-水 85 : 15; 乙腈-水 83 : 17) 将 Fr. 1.2.2 (81.9 mg) 进行分离得到了得到化合物 **7** (1.3 mg, t_R = 33.0 min) 和 **10** (1.0 mg, t_R = 56.3 min)。同样 Fr.1.2.3 (206.9 mg) 以同样的方法不同条件 (甲醇-水 85 : 15; 乙腈-水 85 : 15) 进行分离得到化合物 **8** (4.9 mg, t_R = 28.3 min)、**11** (1.5 mg, t_R = 52.3 min) 和 **19** (11.9 mg, t_R = 15.1 min)。Fr. 1.3 (0.42 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 8 : 1~1 : 1) 以及 TLC 分离为 Fr. 1.3.1 和 Fr. 1.3.2。其中 Fr. 1.3.2 (149.6 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 78 : 22; 乙腈-水 75 : 25) 分离得到化合物 **9** (3.6 mg, t_R = 31.3 min)。Fr.1.6 (2.36 g) 同样利用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 8 : 1~1 : 1) 和 TLC 分离得到 3 个组分 Fr. 1.6.1~1.6.3。Fr. 1.6.1 (620.5 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 25 : 75; 乙腈-水 23 : 77) 分离得到化合物 **16** (89.4 mg, t_R = 30.4 min)。Fr. 1.6.2 (1 038.2 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 20 : 80; 乙腈-水 17 : 83) 分离得到化合物 **17** (12.8 mg, t_R = 14.9 min)。Fr. 1.6.3 (253.2 mg) 经以上两种液相方法 (甲醇-水 25 : 75; 乙腈-水 17 : 83) 分离得到化合物 **18** (2.8 mg, t_R = 15.9 min)。Fr. 2 经 HP20 反相色谱柱 (10%~100%乙醇) 进行梯度洗脱, 去除杂质, 得到 Fr. 2.1~2.3; Fr. 2.1 (12.22 g) 经 ODS 反相色谱柱 (40%~100%乙醇) 进行梯度洗脱, 去除杂质, 得到 Fr. 2.1.1~2.1.6; Fr. 2.1.2 (1.15 g) 经硅胶色谱柱 (二氯甲烷-甲醇 100 : 1~1 : 1) 与 TLC 分离得到 Fr. 2.1.2.1~2.1.2.3。Fr. 2.1.2.1 (173.3 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 89 : 11; 乙腈-水 88 : 12) 得到化合物 **20** (3.3 mg, t_R = 44.0 min)。Fr.2.1.2.2 (170.2 mg) 经 2 种液相方法 (甲醇-水 93 : 7; 乙腈-水 88 : 12) 得到化合物 **12** (30.4 mg, t_R = 59.6 min) 和 **13** (7.1mg, t_R = 48.1 min)。Fr. 2.1.3 (1.43 g) 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 100 : 1~1 : 1) 和 TLC 纯化得到 Fr. 2.1.3.1~2.1.3.5。Fr. 2.1.3.3 (115.6 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 76 : 24; 乙腈-水 65 : 35)

得到化合物 **15** (15.9 mg, t_R = 104.1 min)。Fr. 2.1.3.4 (200.2 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 85 : 15; 乙腈-水 68 : 32) 得到化合物 **14** (57.6 mg, t_R = 33.7 min)。Fr. 2.1.4 (2.10 g) 利用硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 100 : 1~1 : 1) 和 TLC 分离得到 Fr. 2.1.4.1~2.1.4.4。Fr. 2.1.4.1 (264.8 mg) 经 LC (甲醇-水 75 : 25; 乙腈-水 65 : 35) 得到化合物 **21** (5.3 mg, t_R = 48.3 min)。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状晶体 (甲醇), 分子式为 $C_{28}H_{40}O$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.65 (1H, s, H-7), 6.59 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-11), 6.50 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-12), 5.26~5.21 (2H, m, H-22, 23), 4.17 (1H, m, H-3), 3.05 (1H, dd, J = 16.4, 5.5 Hz, H-4a), 2.93~2.82 (3H, m, H-1, 14), 2.55 (1H, dd, J = 8.4, 4.2 Hz, H-4b), 2.20 (3H, s, H-19), 2.07~1.99 (3H, m, H-2a, 15a, 20), 1.89~1.81 (2H, m, H-16a, 24), 1.78~1.68 (2H, m, H-2b, 16b), 1.62 (2H, m, H-15b, 17), 1.48 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-25), 1.09 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.93 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28), 0.85 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.84 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.44 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.2 (C-12), 137.4 (C-8), 135.3 (C-22), 134.3 (C-6), 132.6 (C-23), 132.0 (C-10), 131.0 (C-9), 130.3 (C-5), 123.7 (C-11), 123.2 (C-7), 68.2 (C-3), 51.9 (C-14), 50.4 (C-17), 43.7 (C-13), 43.0 (C-24), 41.1 (C-20), 36.7 (C-4), 33.2 (C-25), 31.4 (C-2), 29.7 (C-15), 28.0 (C-1), 22.0 (C-16), 21.0 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 17.8 (C-28), 14.6 (C-19), 11.7 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[19-20], 故鉴定化合物 **1** 为枸橼萜类固醇 B。

化合物 **2**: 无色晶体 (甲醇), 分子式为 $C_{29}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.69 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 3.68 (1H, tt, J = 11.2, 4.5 Hz, H-3), 2.51 (1H, ddd, J = 13.9, 4.8, 2.3 Hz, H-4a), 2.43~2.37 (2H, m, H-4b, 23a), 2.24 (1H, dd, J = 12.5, 10.8 Hz, H-8), 2.03 (1H, dt, J = 13.0, 3.5 Hz, H-2a), 1.98~1.95 (1H, m, H-2b), 1.94~1.88 (2H, m, H-16), 1.67 (2H, m, H-11a, 25a), 1.64~1.61 (1H, m, H-24), 1.57 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-9), 1.52~1.47 (1H, m, H-11b), 1.37~1.32 (3H, m, H-1a, 14, 23a), 1.31~1.29 (1H, m, H-22a), 1.28 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-15a), 1.27~1.25 (2H, m, H-12b, 20), 1.23~1.22 (1H, m, H-27),

1.20 (3H, s, H-19), 1.19~1.04 (5H, m, H-1a, 12a, 15b, 17, 25b), 1.04~0.95 (1H, m, H-22b), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 202.5 (C-7), 165.2 (C-5), 126.3 (C-6), 70.7 (C-3), 54.9 (C-17), 50.1 (C-14), 50.1 (C-9), 46.0 (C-8), 45.6 (C-24), 43.2 (C-13), 42.0 (C-4), 38.8 (C-12), 38.4 (C-10), 36.5 (C-1), 36.2 (C-20), 34.1 (C-22), 31.3 (C-2), 29.3 (C-25), 28.7 (C-16), 26.5 (C-15), 26.2 (C-23), 23.2 (C-27), 21.4 (C-11), 20.0 (C-28), 19.2 (C-26), 19.1 (C-21), 17.5 (C-19), 12.1 (C-18, 29)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **2** 为 7-氧代- β -谷甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.23 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-23), 5.18 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-22), 4.16 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7), 3.93 (1H, dt, $J = 11.3, 6.3$ Hz, H-3), 3.41 (3H, s, OCH_3), 3.20 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 2.52 (1H, m, H-15a), 2.40 (1H, dd, $J = 10.7, 7.4$ Hz, H-9), 2.19 (1H, m, H-15b), 2.15 (1H, m, H-4a), 2.11 (1H, m, H-20), 1.96 (1H, m, H-2a), 1.92 (1H, m, H-12a), 1.86 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-24), 1.72 (1H, m, H-16a), 1.65 (1H, dt, $J = 13.2, 3.5$ Hz, H-1a), 1.57 (1H, m, H-2b), 1.48 (1H, m, H-11b), 1.46 (1H, m, H-25), 1.42 (1H, m, H-1b), 1.40 (1H, m, H-4b), 1.37 (1H, m, H-11b), 1.34 (1H, m, H-16b), 1.26 (1H, m, H-17), 1.01 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.87 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 153.4 (C-14), 135.5 (C-22), 132.3 (C-23), 122.7 (C-8), 72.9 (C-7), 68.9 (C-3), 65.3 (C-5), 58.7 (C-6), 56.9 (C-17), 54.7 ($-\text{OCH}_3$), 43.3 (C-13), 43.0 (C-24), 40.4 (C-9), 39.8 (C-4), 39.4 (C-20), 36.7 (C-12), 36.1 (C-10), 33.3 (C-25), 32.3 (C-1), 31.3 (C-2), 27.4 (C-16), 25.0 (C-15), 21.4 (C-21), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 19.4 (C-11), 18.3 (C-18), 17.7 (C-28), 16.7 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **3** 为 22 E -7 α -甲氧基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 β -醇。

化合物 **4**: 无色固体, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 6.24 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, $J =$

15.3, 7.7 Hz, H-23), 5.14 (1H, dd, $J = 15.3, 8.4$ Hz, H-22), 3.97 (1H, tt, $J = 11.0, 5.1$ Hz, H-3), 2.11 (1H, ddd, $J = 13.8, 5.1, 1.9$ Hz, H-4a), 2.04~1.99 (1H, m, H-20), 1.98~1.95 (1H, m, H-4b), 1.95~1.93 (1H, m, H-1a), 1.87~1.81 (2H, m, H-2a, 24), 1.78~1.72 (1H, m, H-16a), 1.69 (1H, dt, $J = 13.5, 3.5$ Hz, H-1a), 1.57 (1H, m, H-15a), 1.55 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-14), 1.51 (1H, m, H-2b), 1.50 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-11a), 1.49~1.47 (1H, m, H-9), 1.46~1.43 (1H, m, H-25), 1.41 (1H, m, H-15b), 1.38~1.34 (1H, m, H-16b), 1.23 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-12b), 1.22~1.17 (1H, m, H-11b), 1.00 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 135.6 (C-6), 135.3 (C-22), 132.5 (C-23), 130.9 (C-7), 82.3 (C-5), 79.6 (C-8), 66.6 (C-3), 56.3 (C-17), 51.8 (C-14), 51.2 (C-9), 44.7 (C-13), 42.9 (C-24), 39.9 (C-20), 39.5 (C-12), 37.1 (C-4, 10), 34.8 (C-1), 33.2 (C-25), 30.3 (C-2), 28.8 (C-16), 23.5 (C-11), 21.0 (C-15), 20.8 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 18.3 (C-19), 17.7 (C-28), 13.0 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[23-24], 故鉴定化合物 **4** 为 5 α ,8 α -过氧麦角甾醇。

化合物 **5**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.64 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 5.26 (1H, dd, $J = 15.3, 7.8$ Hz, H-16), 5.17 (1H, dd, $J = 15.3, 8.5$ Hz, H-15), 2.64 (1H, ddd, $J = 11.9, 6.8, 1.9$ Hz, H-8), 2.29~2.25 (1H, m, H-5a), 2.06 (1H, m, H-13), 1.98 (1H, ddd, $J = 13.4, 4.8, 2.4$ Hz, H-6a), 1.91 (1H, dd, $J = 8.7, 3.8$ Hz, H-10a), 1.88 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-17), 1.86 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-5b), 1.74~1.71 (1H, m, H-9a), 1.63 (2H, td, $J = 13.5, 4.2$ Hz, H-6b, 9b), 1.54~1.52 (1H, m, H-18), 1.47 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-11), 1.46~1.42 (1H, m, H-10b), 1.04 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-14), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-20), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-19), 0.61 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 170.8 (C-1), 170.6 (C-3), 134.8 (C-15), 133.0 (C-16), 112.5 (C-2), 104.8 (C-4), 55.5 (C-11), 50.5 (C-8), 49.0 (C-7), 43.0 (C-17), 40.3 (C-13), 35.4 (C-5), 35.2 (C-6), 33.2 (C-18), 29.0 (C-10), 21.5 (C-9), 21.2 (C-14), 20.1 (C-20), 19.8 (C-19), 17.7 (C-21), 11.9 (C-12)。以上数

据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **5** 为 4-羟基-17R-甲基甾醇。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{40}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.36 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-4), 5.27 (2H, m, H-22, 23), 2.83~2.79 (1H, m, H-9), 2.65 (1H, dd, $J = 16.9, 1.6$ Hz, H-7a), 2.55~2.51 (1H, m, H-2a), 2.51 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7b), 2.49~2.45 (3H, m, H-2b, 15), 2.43~2.41 (1H, m, H-20), 2.08 (1H, dd, $J = 13.2, 5.1$ Hz, H-1a), 2.03 (2H, dt, $J = 8.0, 4.8$ Hz, H-1b, 11a), 1.92~1.89 (1H, m, H-16a), 1.89~1.87 (1H, m, H-24), 1.87~1.85 (1H, m, H-11b), 1.78~1.75 (1H, m, H-12a), 1.73~1.71 (1H, m, H-12b), 1.70~1.67 (1H, m, H-16b), 1.50~1.46 (2H, m, H-17, 25), 1.26 (3H, s, H-19), 1.09 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 214.9 (C-14), 200.2 (C-6), 199.3 (C-3), 156.2 (C-5), 135.3 (C-23), 132.5 (C-22), 126.7 (C-4), 62.3 (C-8), 54.1 (C-13), 49.5 (C-9, 17), 43.4 (C-24), 41.0 (C-7), 39.1 (C-1), 38.5 (C-12), 38.1 (C-15), 37.4 (C-20), 36.2 (C-10), 34.5 (C-2), 33.2 (C-25), 25.3 (C-11), 24.2 (C-19), 23.8 (C-21), 23.3 (C-16), 20.2 (C-27), 19.8 (C-26), 17.7 (C-28), 17.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **6** 为 dankasterones A。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{38}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.47 (1H, s, H-4), 6.22 (1H, dt, $J = 6.9, 2.2$ Hz, H-11), 6.18 (1H, s, H-7), 5.30 (1H, dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, H-23), 5.21 (1H, dd, $J = 15.3, 8.0$ Hz, H-22), 2.70~2.67 (1H, m, H-12a), 2.66~2.60 (2H, m, H-2), 2.44~2.41 (1H, m, H-1a), 2.36 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-12b), 2.30 (1H, dd, $J = 13.8, 5.4$ Hz, H-1b), 2.13~2.10 (1H, m, H-17), 2.07 (1H, m, H-20), 2.04~1.99 (2H, m, H-15a, 16a), 1.90~1.87 (1H, m, H-24), 1.78~1.74 (1H, m, H-15b), 1.51 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-25), 1.49~1.47 (1H, m, H-16b), 1.46 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.76 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.1 (C-3), 188.2 (C-6), 155.9 (C-5), 155.5 (C-8), 138.2 (C-9), 135.0 (C-22), 133.0 (C-23), 132.5

(C-11), 126.7 (C-4), 121.5 (C-7), 84.5 (C-14), 50.3 (C-17), 46.3 (C-13), 42.9 (C-24), 40.1 (C-20), 38.8 (C-10), 37.4 (C-12), 34.5 (C-1), 34.4 (C-2), 33.2 (C-25), 31.3 (C-15), 29.6 (C-19), 27.2 (C-16), 20.9 (C-21), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.7 (C-28), 16.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **7** 为 14 α -羟基麦角甾-4,7,9,22-四烯-3,6-二酮。

化合物 **8**: 无色油状物, 分子式为 $C_{28}H_{42}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.52 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2), 5.27 (1H, dd, $J = 15.3, 7.9$ Hz, H-16), 5.16 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-15), 4.47 (1H, t, $J = 4.1$ Hz, H-5'), 3.14~3.10 (1H, m, H-6'a), 2.69 (1H, ddd, $J = 15.7, 13.0, 7.2$ Hz, H-5a), 2.52 (2H, ddt, $J = 12.3, 5.4, 2.3$ Hz, H-5b, 8), 2.40 (1H, ddd, $J = 13.5, 4.8, 1.7$ Hz, H-6'b), 2.24 (1H, ddd, $J = 13.2, 7.3, 1.9$ Hz, H-6a), 2.19~2.14 (1H, m, H-3'a), 2.10 (1H, dt, $J = 8.9, 4.5$ Hz, H-13), 2.07 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-4'a), 2.04 (1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-3'b), 1.91 (1H, m, H-10a), 1.89~1.84 (1H, m, H-17), 1.73 (1H, dd, $J = 13.2, 5.5$ Hz, H-6b), 1.66 (1H, dd, $J = 4.1, 1.6$ Hz, H-4'b), 1.63~1.60 (1H, m, H-9a), 1.51 (1H, dd, $J = 12.1, 4.7$ Hz, H-9b), 1.49~1.46 (2H, m, H-10b, 18), 1.46 (3H, s, H-7'), 1.42 (1H, dd, $J = 10.6, 7.5$ Hz, H-11), 1.04 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-14), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.89 (3H, s, H-12), 0.84 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-19), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 205.4 (C-1'), 203.8 (C-4), 165.5 (C-1), 154.8 (C-3), 134.6 (C-15), 133.1 (C-16), 117.6 (C-2), 84.5 (C-2'), 70.5 (C-5'), 57.5 (C-8), 55.5 (C-11), 46.6 (C-6'), 46.2 (C-7), 43.0 (C-17), 40.3 (C-13), 38.8 (C-5), 37.8 (C-6), 34.7 (C-3'), 33.2 (C-18), 29.1 (C-10), 28.2 (C-4'), 22.1 (C-9), 21.2 (C-14), 20.5 (C-7'), 20.1 (C-19), 19.8 (C-20), 17.7 (C-21), 12.3 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **8** 为 5'-epichaxine B。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{42}O_3$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.25 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-23), 5.21 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-22), 3.07~3.03 (1H, m, H-9), 2.95 (1H, dd, $J = 13.2, 1.8$ Hz, H-7a), 2.88 (1H, dd, $J = 5.9, 2.9$ Hz, H-5), 2.85~2.82 (1H, m, H-4a), 2.81~2.76 (1H, m, H-15a), 2.41 (1H, m, H-20), 2.35 (1H, ddd, $J = 12.7, 4.3, 2.4$ Hz, H-15b), 2.33~2.26 (2H, m, H-2a, 11a), 2.23~2.20

(1H, m, H-2b), 2.20~2.16 (1H, m, H-4b), 2.16~2.12 (1H, m, H-12a), 2.12~2.06 (1H, m, H-11b), 1.99 (1H, ddd, $J = 10.2, 6.4, 2.8$ Hz, H-16a), 1.97 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-7b), 1.96~1.93 (1H, m, H-17), 1.84 (1H, h, $J = 6.7$ Hz, H-24), 1.69~1.64 (1H, m, H-12b), 1.64~1.60 (1H, m, H-16b), 1.56 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1a), 1.45 (1H, dq, $J = 13.2, 6.6$ Hz, H-25), 1.32~1.29 (1H, m, H-1b), 1.27 (3H, s, H-19), 1.14 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-21), 0.88 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.79 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.75 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 214.9 (C-14), 208.6 (C-6), 207.8 (C-3), 135.4 (C-23), 132.2 (C-22), 65.8 (C-8), 60.2 (C-13), 53.4 (C-9), 50.2 (C-5), 45.6 (C-17), 43.4 (C-24), 40.7 (C-10), 40.1 (C-7), 38.7 (C-15), 37.0 (C-20), 36.9 (C-2), 35.9 (C-4), 34.2 (C-12), 33.2 (C-25), 32.8 (C-1), 27.4 (C-16), 25.7 (C-11), 24.3 (C-21), 23.5 (C-19), 20.2 (C-27), 19.8 (C-26), 17.7 (C-28), 15.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 9 为 dankasterone B。

化合物 10: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.49 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-7), 6.12 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-6), 5.88 (1H, s, H-4), 5.27 (1H, dd, $J = 15.3, 7.6$ Hz, H-23), 5.21 (1H, dd, $J = 15.3, 8.4$ Hz, H-22), 2.52 (2H, m, H-2), 2.52~2.50 (1H, m, H-1a), 2.49~2.45 (1H, m, H-15a), 2.42~2.35 (1H, m, H-15b), 2.16 (1H, dt, $J = 14.9, 7.5$ Hz, H-20), 1.98~1.95 (1H, m, H-12a), 1.94~1.89 (1H, m, H-11a), 1.89~1.82 (2H, m, H-16a, 24), 1.80~1.77 (1H, m, H-1b), 1.70 (1H, dt, $J = 14.0, 4.1$ Hz, H-11b), 1.65~1.61 (1H, m, H-12b), 1.51 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-16b), 1.50~1.46 (1H, m, H-25), 1.35 (1H, ddd, $J = 11.7, 9.1, 7.4$ Hz, H-17), 1.12 (3H, s, H-19), 1.08 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 0.96 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.85 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-27), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 199.5 (C-3), 161.3 (C-5), 158.3 (C-14), 134.9 (C-22), 132.9 (C-23), 130.8 (C-7), 126.7 (C-8), 126.5 (C-4), 124.8 (C-6), 72.6 (C-9), 55.7 (C-17), 44.6 (C-13), 43.0 (C-24), 42.5 (C-10), 39.4 (C-20), 34.0 (C-25), 33.2 (C-2), 32.1 (C-12), 27.8 (C-16), 27.6 (C-1), 25.7 (C-11), 25.5 (C-15), 21.3 (C-21), 20.9 (C-19), 20.1 (C-27), 19.8

(C-26), 17.9 (C-28), 17.8 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 10 为灵芝果苷 D。

化合物 11: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.23 (1H, dd, $J = 15.3, 7.5$ Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, $J = 15.3, 8.2$ Hz, H-22), 4.02~3.95 (1H, m, H-3), 3.29 (1H, s, H-6), 2.26 (3H, td, $J = 4.5, 1.6$ Hz, H-4a, 11), 2.15 (1H, ddd, $J = 12.8, 6.5, 3.4$ Hz, H-14), 2.08~2.05 (1H, m, H-20) 2.05~2.01 (2H, m, H-2a, 12a), 2.00 (1H, m, H-15a), 1.91~1.85 (2H, m, H-16a, 24), 1.84 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1a), 1.80 (1H, dd, $J = 14.9, 6.4$ Hz, H-15b), 1.73 (2H, m, H-1b, 2b), 1.53 (1H, dd, $J = 4.9, 2.1$ Hz, H-4b), 1.48 (1H, m, H-25), 1.47 (1H, m, H-12b), 1.37 (1H, m, H-16b) 1.25 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, q, $J = 9.5$ Hz, H-17), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.82 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 0.59 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.4 (C-7), 158.1 (C-9), 135.5 (C-22), 132.4 (C-23), 129.0 (C-8), 68.8 (C-3), 64.7 (C-5), 62.7 (C-6), 53.5 (C-17), 49.0 (C-14), 43.0 (C-24), 42.3 (C-13), 40.7 (C-10), 40.5 (C-20), 38.4 (C-4), 35.8 (C-12), 33.2 (C-25), 30.8 (C-2), 30.5 (C-1), 29.7 (C-16), 25.4 (C-11), 24.5 (C-15), 24.3 (C-19), 21.2 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 17.7 (C-28), 11.7 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 11 为 5 α ,6 α -环氧-3 β -羟基-(22*E*,24*R*)-麦角甾-8,22-二烯-7-酮。

化合物 12: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.40 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-7), 5.22 (1H, dd, $J = 15.3, 7.4$ Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, $J = 15.3, 8.2$ Hz, H-22), 4.06 (1H, dd, $J = 10.9, 5.6$ Hz, H-3), 3.39 (3H, s, OCH_3), 3.17 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6), 2.16~2.09 (1H, m, H-4a), 2.03 (2H, q, $J = 10.8, 7.8$ Hz, H-12a, 20), 1.89 (2H, q, $J = 7.6, 6.4$ Hz, H-9, 14), 1.85 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2a, 24), 1.75 (2H, dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, H-4b, 16a), 1.61~1.57 (2H, m, H-1), 1.54~1.50 (2H, m, H-15), 1.50~1.46 (2H, m, H-2b, 25) 1.44 (2H, d, $J = 11.0$ Hz, H-11), 1.33 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-12b), 1.29 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-16b, 17), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-28), 0.83 (6H, dd, $J = 9.4, 6.8$ Hz, H-26, 27), 0.60 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 143.8 (C-8), 135.6 (C-22), 132.3

(C-23), 115.1 (C-7), 82.6 (C-6), 76.5 (C-5), 68.0 (C-3), 58.5 (-OCH₃), 56.1 (C-17), 55.1 (C-14), 44.0 (C-9, 13), 43.0 (C-24), 40.6 (C-20), 39.7 (C-4), 39.5 (C-12), 37.4 (C-10), 33.2 (C-25), 32.9 (C-1), 31.0 (C-2), 28.1 (C-16), 23.0 (C-15), 22.3 (C-11), 21.3 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 18.5 (C-19), 17.8 (C-28), 12.5 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **12** 为 (3 β ,5 α ,6 β ,22*E*)-6-甲氧基麦角甾-7,22-二烯-3,5-二醇。

化合物 **13**: 无色油状物, 分子式为 C₂₉H₄₆O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.71 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-11), 5.51 (1H, s, H-7), 5.24 (1H, dd, J = 15.3, 7.6 Hz, H-23), 5.17 (1H, dd, J = 15.3, 8.3 Hz, H-22), 4.14~4.07 (1H, m, H-3), 3.42 (3H, s, OCH₃), 3.34 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-6), 2.35 (1H, dd, J = 17.4, 6.7 Hz, H-4a), 2.27 (1H, s, H-14), 2.15 (1H, d, J = 17.5 Hz, H-4b), 2.04 (2H, d, J = 10.9 Hz, H-16a, 20), 1.95 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-2a), 1.88~1.85 (1H, m, H-24), 1.82 (1H, m, H-2b), 1.80 (1H, s, H-12a), 1.77~1.71 (2H, m, H-1), 1.59 (2H, m, H-15), 1.49 (1H, m, H-25), 1.47 (1H, m, H-12b), 1.33 (1H, m, H-17), 1.31 (1H, m, H-16b), 1.21 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.92 (3H, dd, J = 6.7, 1.0 Hz, H-28), 0.84 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.83 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-26), 0.60 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.6 (C-9), 138.9 (C-8), 135.5 (C-22), 132.4 (C-23), 126.0 (C-11), 116.3 (C-7), 82.9 (C-6), 75.7 (C-5), 67.9 (C-3), 58.5 (-OCH₃), 56.2 (C-17), 51.7 (C-14), 43.0 (C-24), 42.7 (C-13), 42.4 (C-4), 41.0 (C-10), 40.5 (C-20), 38.4 (C-12), 33.2 (C-25), 31.2 (C-2), 31.1 (C-1), 28.7 (C-16), 26.0 (C-19), 23.3 (C-15), 20.8 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 17.8 (C-28), 11.6 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **13** 为 6 β -甲氧基麦角甾-7,9(11),22*E*-三烯-3 β ,5 α -二醇。

化合物 **14**: 无色针状晶体 (甲醇), 分子式为 C₂₈H₄₆O₃。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.23 (1H, dd, J = 15.3, 7.4 Hz, H-22), 5.17 (1H, dd, J = 15.3, 8.2 Hz, H-23), 5.08 (1H, dt, J = 5.0, 2.2 Hz, H-7), 4.50 (1H, d, J = 5.4 Hz, 5-OH), 4.23 (1H, d, J = 5.5 Hz, 3-OH), 3.76 (1H, tq, J = 10.6, 4.9 Hz, H-3), 3.59 (1H, s, 6-OH), 3.37 (1H, dt, J = 7.7, 3.4 Hz, H-6), 2.02~1.79 (6H, m, H-2, 9, 12, 20, 24), 1.68~1.58

(2H, m, H-16), 1.52~1.20 (12H, m, H-1, 2, 4, 11, 14, 15, 17, 25), 0.99 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28), 0.80 (6H, dd, J = 7.8, 6.7 Hz, H-26, 27), 0.54 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 139.7 (C-8), 135.4 (C-22), 131.4 (C-23), 119.5 (C-7), 74.5 (C-5), 72.1 (C-6), 66.0 (C-3), 55.3 (C-17), 54.2 (C-14), 43.0 (C-13), 42.3 (C-9), 42.0 (C-24), 40.2 (C-4), 40.0 (C-20), 39.0 (C-12), 36.7 (C-10), 32.5 (C-2, 25), 31.2 (C-1), 27.7 (C-16), 22.6 (C-15), 21.3 (C-11), 21.0 (C-21), 19.8 (C-26), 19.5 (C-27), 17.7 (C-19), 17.3 (C-28), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **14** 为 (22*E*,24*R*)-麦角甾-7,22-二烯-3 β ,5 α ,6 β -三醇。

化合物 **15**: 白色针状物, 分子式为 C₂₈H₄₄O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-7), 5.24 (1H, dd, J = 15.3, 7.6 Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, J = 15.3, 8.4 Hz, H-22), 4.07 (1H, m, H-3), 2.75 (1H, ddd, J = 12.1, 6.7, 2.1 Hz, H-14), 2.38~2.30 (1H, m, H-1a), 2.08 (1H, ddd, J = 14.3, 4.9, 2.1 Hz, H-4a), 2.05~2.01 (1H, m, H-20), 1.96~1.92 (1H, m, H-2a), 1.89 (1H, t, J = 3.7 Hz, H-11a), 1.88~1.86 (1H, m, H-12a), 1.86~1.80 (2H, m, H-16b, 24), 1.78 (1H, t, J = 4.1 Hz, H-4), 1.76 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-12), 1.73 (1H, d, J = 3.8 Hz, H-11b), 1.61 (1H, m, H-15a), 1.54~1.50 (2H, m, H-1b, 15b), 1.49~1.47 (1H, m, H-25), 1.47~1.41 (2H, m, H-2, 17), 1.39~1.34 (1H, m, H-16a), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 1.02 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28), 0.84 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-27), 0.82 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.62 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 197.6 (C-6), 164.3 (C-8, 10), 135.2 (C-22), 132.6 (C-23), 120.1 (C-7), 79.9 (C-9), 74.9 (C-5), 67.4 (C-3), 56.1 (C-17), 51.9 (C-14), 45.5 (C-13), 43.0 (C-24), 40.4 (C-20), 37.4 (C-4), 35.0 (C-12), 33.2 (C-25), 29.9 (C-2), 29.0 (C-11), 28.0 (C-16), 25.6 (C-1), 22.6 (C-15), 21.2 (C-21), 20.6 (C-19), 20.1 (C-27), 19.9 (C-26), 17.8 (C-28), 12.4 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[35-36], 故鉴定化合物 **15** 为 3 β ,5 α ,9 α -三羟基-(22*E*,24*R*)-麦角甾-7,22-二烯-6-酮。

化合物 **16**: 无色油状物, 分子式为 C₇H₆O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.86 (1H, s, CHO), 7.82 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.98 (2H, d, J = 8.6

Hz, H-3, 5), 6.30 (1H, s, 4-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 191.4 (-CHO), 161.8 (C-4), 132.7 (C-2, 6), 130.0 (C-1), 116.2 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[37], 故鉴定化合物 **16** 为 4-对羟基苯甲醛。

化合物 **17**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.28 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4, 8), 6.82 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5, 7), 5.12 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-2), 4.81 (1H, s, 2-OH), 3.76 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 155.9 (C-6), 130.8 (C-3), 128.3 (C-4, 8), 115.7 (C-5, 7), 72.6 (C-2), 53.2 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **17** 为 (*S*)-2-羟基-2-(4-甲氧基苯基)乙酸。

化合物 **18**: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.10 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 3.83 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-8), 2.81 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 154.4 (C-4), 130.7 (C-1), 130.3 (C-2, 6), 115.6 (C-3, 5), 64.0 (C-8), 38.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[39], 故鉴定化合物 **18** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **19**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.20 (1H, dd, $J = 11.7, 4.6$ Hz, H-1'a), 4.16~4.11 (1H, m, H-1'b), 3.93 (1H, tt, $J = 6.0, 4.0$ Hz, H-2'), 3.73~3.67 (1H, m, H-3'a), 3.59 (1H, dd, $J = 11.5, 5.8$ Hz, H-3'b), 2.77 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-11), 2.35 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.04 (4H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8, 14), 1.64~1.61 (2H, m, H-3), 1.30 (14H, m, $7 \times \text{CH}_2$), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 130.4 (C-10), 130.2 (C-9), 128.2 (C-12), 128.0 (C-13), 70.4 (C-2'), 65.3 (C-1'), 63.5 (C-3'), 34.3 (C-2), 31.7 (C-16), 29.7 (C-7), 29.5 (C-6), 29.3 (C-5), 29.2 (C-4), 27.4 (C-14), 27.3 (C-8), 25.8 (C-11), 25.0 (C-3), 22.7 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[40], 故鉴定化合物 **19** 为 1-*O*-(9*Z*,12*Z*-十八碳二烯酰基)甘油。

化合物 **20**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.43~5.28 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 3.67 (3H, s, OCH_3), 2.77 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-11), 2.30 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.05 (4H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8, 14), 1.62 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-3), 1.33 (14H, m, $7 \times \text{CH}_2$), 0.89 (3H, t, $J = 6.8$ Hz,

H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 130.4 (C-13), 130.2 (C-9), 128.2 (C-12), 128.1 (C-10), 51.6 ($-\text{OCH}_3$), 34.3 (C-2), 31.7 (C-16), 29.7 (C-7), 29.5 (C-6), 29.3 (C-4, 5, 15), 27.4 (C-14), 27.3 (C-8), 25.8 (C-11), 25.1 (C-3), 22.7 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[41-42], 故鉴定化合物 **20** 为亚油酸甲酯。

化合物 **21**: 无色油状物, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.66 (3H, s, OCH_3), 3.40 (2H, d, $J = 6.1$ Hz, H-9, 10), 2.30 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.32 (26H, m, $13 \times \text{CH}_2$), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 74.7 (C-9), 74.6 (C-10), 51.6 ($-\text{OCH}_3$), 34.2 (C-11), 33.8 (C-8), 33.7 (C-2), 32.0 (C-16), 29.8 (C-15), 29.7 (C-14), 29.6 (C-13), 29.4 (C-6), 29.3 (C-5), 29.2 (C-4), 25.8 (C-12), 25.7 (C-7), 25.0 (C-3), 22.8 (C-17), 14.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[43], 故鉴定化合物 **21** 为 9,10-二羟基十八烷酸酯。

5 抑制 α -葡萄糖苷酶活性的测试

以阿卡波糖为阳性对照, 采用 pNPG 法^[44]测定化合物的抗 α -葡萄糖苷酶活性。将 α -葡萄糖苷酶用 0.1 mol/L pH 为 6.8 的 PBS 缓冲液配制成 0.4 U/mL 的溶液。将 pNPG 用 PBS 缓冲液配制成 5 mmol/L 的溶液。用 DMSO 将化合物和阳性药阿卡波糖溶解为 16 mmol/L 的溶液, 再用 PBS 依次稀释为 200、100、50、10 和 5 $\mu\text{mol/L}$ 。实验分为样品组、空白组、对照组和对照空白组。样品组分别加入 25 μL 待测样品或阳性药、25 μL α -葡萄糖苷酶和 175 μL PBS; 空白组分别加入 25 μL 待测样品或阳性药、200 μL PBS; 对照组加入 25 μL α -葡萄糖苷酶和 200 μL PBS; 对照空白组加入 225 μL PBS。按照上述顺序加完后, 37 $^\circ\text{C}$ 孵育 10 min。然后加入 25 μL pNPG (5 mmol/L), 37 $^\circ\text{C}$ 下反应 30 min。在 405 nm 波长下测定吸光度 (A) 值; 每个待测样品均做 3 次平行重复。最后按照公式计算各样品的抑制率。

$$\text{抑制率} = 1 - (A_{\text{样品}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{空白}} - A_{\text{空白对照}})$$

α -葡萄糖苷酶抑制活性测试结果显示, 化合物 **1**、**3**、**6**、**8**、**10**、**14**、**15**、**17** 和 **19** 具有较好的抑制活性, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 值分别为 (1.38 $\pm$ 0.01)、(2.61 $\pm$ 0.12)、(2.61 $\pm$ 0.36)、(6.22 $\pm$ 3.34)、(2.28 $\pm$ 0.17)、(1.86 $\pm$ 0.02)、(1.59 $\pm$ 0.06)、(3.15 $\pm$ 0.07)、(2.96 $\pm$ 0.08) $\mu\text{mol/L}$, 化合物 **16** 表现出较低程度的抑制活性, IC_{50} 值为

(19.83 ± 11.77) $\mu\text{mol/L}$ 。阳性对照药阿卡波糖的 IC_{50} 为 (0.47 ± 0.03) $\mu\text{mol/L}$ 。其他化合物无明显抑制活性。

6 讨论

本研究利用多种色谱分离技术和波谱学方法,对高山猴头菌的化学成分以及 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行了研究,从其乙醇提取物中分离鉴定了 21 个化合物,包括 15 个甾体类化合物,3 个苯衍生物,3 个脂肪酸,其中化合物 17 为新天然产物;化合物 1~3、9~11、13、16~21 首次从猴头菌属真菌中分离得到。并采用 pNPG 法测试了所有化合物的 α -葡萄糖苷酶抑制活性,数据表明化合物 1、3、6、8、10、14、15、17 和 19 具有较好的抑制活性,说明其在防治糖尿病方面具有一定的潜力。以上研究丰富了高山猴头菌的化学成分,初步探讨了高山猴头菌发挥降血糖活性的潜在物质基础,为该真菌资源进一步的开发利用提供参考和科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Ko H G, Park H G, Park S H, *et al.* Comparative study of mycelial growth and basidiomata formation in seven different species of the edible mushroom genus *Hericum* [J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96(13): 1439-1444.
- [2] 李茹光. 吉林省有用和有害真菌 [M]. 长春: 吉林人民出版社, 1980: 642.
- [3] 陈守常. 四川森林药用真菌 [M]. 成都: 四川人民出版社, 1988: 308.
- [4] 王俊, 图力古尔, 高兴喜. 中国猴头菌属真菌分子系统学研究 [J]. 中国食用菌, 2011, 30(4): 51-53.
- [5] 邓叔群. 中国的真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 1963: 808.
- [6] 戴芳澜. 中国真菌总汇 [M]. 北京: 科学出版社, 1979, 1527.
- [7] 邵力平, 项存悌. 中国森林蘑菇 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1997: 652.
- [8] 应建浙, 臧穆. 西南地区大型经济真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 399.
- [9] Bao H Y. Chemical constituents from sporophore of *Hericum coralloides* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2012, 43(12): 2356-2360.
- [10] He X R, Wang X X, Fang J C, *et al.* Structures, biological activities, and industrial applications of the polysaccharides from *Hericum erinaceus* (Lion's Mane) mushroom: A review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 97: 228-237.
- [11] Vrtesy L D E D, Kurz M D H D, Schindler P D B S D, *et al.* New phthalaldehyde derivatives, process for their preparation and their use: Germany, DE1997140080 [P]. 1999-03-18.
- [12] Li W, Zhou W, Lee D S, *et al.* Hericirine, a novel anti-inflammatory alkaloid from *Hericum erinaceum* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(30): 4086-4090.
- [13] Li W, Lee S H, Jang H D, *et al.* Antioxidant and anti-osteoporotic activities of aromatic compounds and sterols from *Hericum erinaceum* [J]. *Molecules*, 2017, 22(1): 108.
- [14] Kawagishi H, Ando M, Shinba K, *et al.* Chromans, hericenones F, G and H from the mushroom *Hericum erinaceum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 32(1): 175-178.
- [15] Kawagishi H, Masui A, Tokuyama S, *et al.* Erinacines J and K from the mycelia of *Hericum erinaceum* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(36): 8463-8466.
- [16] Kim K H, Noh H J, Choi S U, *et al.* Isohericenone, a new cytotoxic isoindolinone alkaloid from *Hericum erinaceum* [J]. *J Antibiot*, 2012, 65(11): 575-577.
- [17] Wang X L, Xu K P, Long H P, *et al.* New isoindolinones from the fruiting bodies of *Hericum erinaceum* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 111: 58-65.
- [18] Hiraki E, Furuta S, Kuwahara R, *et al.* Anti-obesity activity of Yamabushitake (*Hericum erinaceus*) powder in ovariectomized mice, and its potentially active compounds [J]. *J Nat Med*, 2017, 71(3): 482-491.
- [19] Liu T, Zhang L M, Li Z L, *et al.* A new sulfo-xanthone from the marine-derived fungus *Penicillium sacculum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(5): 771-773.
- [20] 贾景辉, 刘志强, 王雨曦, 等. 槐生拜耳孔菌(槐耳)中的甾体类化合物及其酪氨酸酶抑制活性 [J]. 菌物学报, 2023, 42(9): 1981-1992.
- [21] Nishiyama Y, Noda Y, Nakatani N, *et al.* Structure of constituents isolated from the bark of *Cassipourea malosana* and their cytotoxicity against a human ovarian cell line [J]. *J Nat Med*, 2019, 73(1): 289-296.
- [22] Gao H, Hong K, Chen G D, *et al.* New oxidized sterols from *Aspergillus awamori* and the endo-boat conformation adopted by the cyclohexene oxide system [J]. *Magn Reson Chem*, 2010, 48(1): 38-43.
- [23] Xie G B, Zhang S, Tu X M, *et al.* Chemical constituents from *Saussurea pachyneura* [J]. *Phcog Mag*, 2020, 16(71): 564.
- [24] 开亮, 蔡月, 付艳辉, 等. 革叶山姜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 717-721.
- [25] 贾放放, 齐博文, 张蓓蓓, 等. 蛇足石杉内生真菌 *Penicillium chrysogenum* MT-40 的代谢产物研究 [J]. 中草药, 2022, 53(13): 3904-3911.

- [26] 马新玥, 方圣涛, 赵业, 等. 海洋沉积物来源草酸青霉 T4-6 化学成分及其生物活性研究 [J]. 化学与生物工程, 2018, 35(1): 17-22.
- [27] Kawahara N, Sekita S, Satake M. Two steroids from *Calvatia cyathiformis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(4): 947-950.
- [28] 王继栋, 王传喜, 张辉, 等. 粘细菌 Hisun-HS-099 中的两个代谢产物 Chaxine B 和 5'-Epichaxine B(英文) [A]// 2010 年中国药学会大会暨第十届中国药师周论文集 [C]. 天津: 2010 年中国药学会大会暨第十届中国药师周, 2010.
- [29] Amagata T, Tanaka M, Yamada T, *et al.* Variation in cytostatic constituents of a sponge-derived *Gymnascella dankaliensis* by manipulating the carbon source [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(11): 1731-1740.
- [30] Weng Y F, Lu J, Xiang L, *et al.* Ganodermasides C and D, two new anti-aging ergosterols from spores of the medicinal mushroom *Ganoderma lucidum* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2011, 75(4): 800-803.
- [31] Wu J, Choi J H, Yoshida M, *et al.* Osteoclast-forming suppressing compounds, gargalols A, B, and C, from the edible mushroom *Grifola gargal* [J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(35): 6576-6581.
- [32] Gao H, Hong K, Zhang X, *et al.* New sterol esters of fatty acids from the mangrove fungus *Aspergillus awamori* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(6): 1165-1178.
- [33] Zhang S S, Ma Q Y, Kong F D, *et al.* Sterols from the fruiting bodies of *Haddowia longipes* [J]. *Chem Nat Compd*, 2021, 57(3): 482-484.
- [34] Jinming G, Lin H, Jikai L. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum* [J]. *Steroids*, 2001, 66(10): 771-775.
- [35] Wang H, Liu T X, Xin Z H. A new glucitol from an endophytic fungus *Fusarium equiseti* Salicorn 8 [J]. *Eur Food Res Technol*, 2014, 239(3): 365-376.
- [36] 王富乾, 蒋捷, 马浩然, 等. 一株毛壳属内生真菌次生代谢产物研究 [J]. 中草药, 2017, 48(7): 1298-1301.
- [37] 彭温温, 宋伟武, 黄毛波, 等. *Clausena excavata* 种的十二种苯衍生物 [J]. 药学学报, 2014, 49(12): 1689-1693.
- [38] Yan P C, Xie J H, Zhang X D, *et al.* Direct asymmetric hydrogenation of α -keto acids by using the highly efficient chiral spiro iridium catalysts [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(100): 15987-15990.
- [39] Guzmán-López O, Trigos Á, Fernández F J, *et al.* Tyrosol and tryptophol produced by *Ceratocystis adiposa* [J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2007, 23(10): 1473-1477.
- [40] Kim D G, Kang M J, Hong S S, *et al.* Antiinflammatory effects of functionally active compounds isolated from aged black garlic [J]. *Phytother Res*, 2017, 31(1): 53-61.
- [41] 周林宗, 蒋金和, 李玉鹏, 等. 藏药川木香属植物化学成分及药理作用研究 [J]. 云南化工, 2010, 37(2): 57-62.
- [42] 魏华, 刘玲玲, 许利嘉, 等. 藏药川木香的化学成分研究 [J]. 中国药师, 2017, 20(5): 785-787.
- [43] Wu J N, Chen X T, Su J, *et al.* Chemical constituents of *Bangia fuscopurpurea* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(3): 528-530.
- [44] 韦媛, 董文化, 李薇, 等. 丝沉香中 2 个 α -葡萄糖苷酶抑制活性的 2-(2-苯乙基)色酮二聚体 [J]. 中草药, 2023, 54(22): 7336-7341.

[责任编辑 王文倩]