维普资讯 http://www.cqvip.com

多根硬皮马勃中子实体的化学成分

龚先玲[2,3],曾任森[2],骆世明[2],杨崇仁[1*],郑庆安[1]
(1. 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,昆明 650204;
2. 华南农业大学农学院,广州 510642;3. 广东医学院 广东天然药物研究与开发重点实验室,湛江 524023)

摘 要:从多根硬皮马勃(*Scleroderma polyrhizum* Pers.)子实体中分离得到了3个含氮化合物,根据化学和光谱数据,它们的化学结构分别确定为:N,N-dimethylphenylalanine(**1**),2-N,N,N-trimethyl-phenylalanine(**2**),2-trimethyl-ammonio-3-(3-indolyl)propionate (**3**)。上述含氮化合物均首次从多根硬皮马勃中分离得到,其中化合物**2**首次从高等真菌中分离得到。

关键词:多根硬皮马勃;含氮化合物;高等真菌
中图分类号:Q946

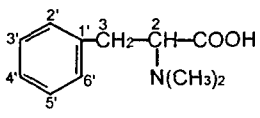
Chemical Conscituents from the Fruit Bodies of *Scleroderma polyrhizum*

GONG Xian-ling[2,3], ZENG Ren-sen[2], LUO Shi-ming[2], YANG Chong-ren[1*], ZHENG Qing-an[1]
(1. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204, China; 2. *College of Agronomy, South China Agricultural University*, Guangzhou 510642, China;
3. *Guangdong Key Laboratory for Research and Application of Natural Drugs, Guangdong Medical College*, Zhanjiang 524023, China)

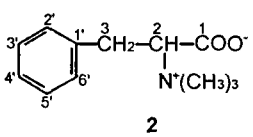
Abstract: *Scleroderma polyrhizum* Pers. is an important ectomycorrhizal fungus and its fruit bodies have been used as Traditional Chinese Medicine for the treatment of detumescence and hemostasis. Three nitrogen compounds were isolated and purified from the fruit bodies of *S. polyrhizum*. On the basis of chemical and spectral evidences, their structures were determined as N,N-dimethylphenylalanine(**1**), 2-N,N,N-trimethyl-phenylalanine(**2**) and 2-trimethyl-ammonio-3-(3-indolyl)propionate(**3**). These nitrogen compounds were obtained from the fungus for the first time and compounds **2** was also got from higher fungi for the first time.

Key words: *Scleroderma polyrhizum*; nitrogen compounds; higher fungi

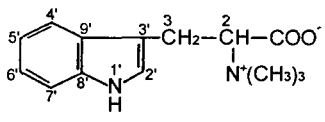
多根硬皮马勃(*Scleroderma polyrhizum* Pers.),属于担子菌亚门(Basidiomycotina),硬皮马勃目(Scleroderma tales),硬皮马勃科(Sclerodermataceae),硬皮马勃属(*Scleromderma*),是一种重要的大型真菌,能与松树、桉树、相思树形成外生菌根,对宿主植物的生长具有促进作用[1,2]。另外,它还有消肿、止血等药用功效[3]。迄今对该真菌的化学成分研究较少,Gonzalez等[4]从中分离得到了ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one和5α,8α-epidoxyergosta-6,22-dien-3β-ol以及棕榈酸和亚油酸。为了进一步深入研究其生物及生理活性的物质基础,我们对多根硬皮马勃的化学成分进行了研究。从中分离得到3个化合物,它们分别是N,N-dimethylphenylalanine (**1**), 2-N,N,N-trimethyl-phenylalanine (**2**), 2-trimethyl-ammonio-3-(3-indolyl)propionate (**3**)。这些化合物均首次从多根硬皮马勃中分离得到。王晨英等[5]曾从同属真菌黄硬皮马勃中得到化合物**1**,化合物**2**为首次从高等真菌中分离得到。



1



2



3

收稿日期:2004-12-27 接受日期:2005-04-04
基金项目:国家自然科学基金项目(30270230);广东省自然科学基金研究团队和重点项目(E039254,04105977);中科院昆明植物所植物化学重点实验室开放基金项目
* 通讯作者 Tel:86-759-2388405;E-mail:cryang@mail.kib.ac.cn

维普资讯 http://www.cqvip.com

1 实验部分

1.1 仪器与材料

核磁共振用 Brucker DRX-500 光谱仪测定，TMS 为内标。质谱用 VGAutospec-3000 光谱仪测定。红外光谱用 Bio-Rad FTS135 仪测定，KBr 压片。各项波谱数据均由昆明植物研究所物理分析仪器组测定。薄层层析用 H-60 型硅胶板，柱层析用 100～200 目硅胶，均为青岛海洋化工厂产品。多根硬皮马勃（*Scleroderma polyrhizum*）新鲜子实体采于广东湛江，由华南农业大学食品学院，石木标副教授鉴定。

1.2 分离与提取

多根硬皮马勃自然风干的子实体 5 kg，用 80%的乙醇冷浸提取 3 次，每次 30 d，过滤，减压浓缩，得浸膏 275 g。加水悬浮，依次用石油醚，乙酸乙酯，正丁醇萃取。正丁醇部分用硅胶干柱层析分离，氯仿：甲醇：水 = 7:3.5:0.7 洗脱得到六个部分。其中第二，三部分经甲醇反复结晶得到化合物 **1**(1.28 g)，第四、五部分经反复常压硅胶柱层析，中压硅胶柱层析，氯仿-甲醇-水洗脱，第四部分得到化合物 **2**(52 mg)，第五部分得到化合物 **2**(47 mg)，**3**(30 mg)。水部分过大孔吸附树脂 D_{101}，乙醇洗脱，减压浓缩，得到的组分经反复常压硅胶柱层析，中压硅胶柱层析，氯仿-甲醇-水洗脱，得到化合物 **2**(22 mg)。

1.3 化合物的检测

N, N-Dimethylphenylalanine(1) 白色针状结晶，$C_{11}H_{15}NO_2$。$IR\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3426(OH)，3036，2934，2915，2609，1616，1516，764，702；EI-MS(70 eV，*m/z*)：193 $[M]^+$，148，133，102，91，77；^{13}C NMR(DMSO-d_6，125 MHz)δ：170.6(s，C-1)，13.74(s，C-1′)，130.1(d，C-3′，C-5′)，129.6(d，C-2′，C-6′)，127.9(d，C-4′)，72.7(d，C-2)，42.3(q，C-7′，C-8′)，34.2(t，C-3)；^1H NMR(500 MHz，DMSO-d_6)δ：7.18～7.22(5H，m) 3.62(1H，t)，3.48(2H，d，*J* = 5.0 Hz)，2.67(6H，s)。

2-N, N, N-Trimethyl-phenylalanine(2) 白色粉末，$C_{12}H_{17}NO_2$，$IR\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：1661，1618，1488，1450，1376，739，702。FAB$^+$-MS(*m/z*)：300$[M^+$ + glycerol]；EI$^+$-MS(70 eV，*m/z*)：162，148，131，120，102，77。^{13}C NMR(DMSO-d_6，125 MHz)δ：167.1(s，C-1)，137.1(s，C-1′)，129.5(d，C-3′，C-5′)，128.4(d，C-2′，C-6′)，126.7(d，C-4′)，79.8(d，C-3)，51.1(q，C-7′，C-8′，C-9′)，33.1(t，C-2)；^1H NMR(500 MHz，DMSO-d_6)δ：7.20(5H，m)，3.12(9H，s)，3.02(1H，t)，2.48(2H，d)。

2-Trimethyl-ammonio-3-(3-indolyl) propionate (3) 白色粉末，$C_{14}H_{18}N_2O_2$；$IR\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3043，2857，1631，1488，1412，1377，1351；FAB$^+$-MS(*m/z*)：247$[M+H]^+$；EI-MS(70 eV，*m/z*)：245$[M-H]^+$，202，187，142，130，116。^{13}C NMR(125 MHz，D_2O + CD_3COCD_3)δ：171.5(s，C-1)，79.1(d，C-2)，23.0(t，C-3)，124.8(d，C-2′)，107.3(s，C-3′)，118.3(d，C-4′)，119.6(d，C-5′)，122.2(d，C-6′)，112.2(d，C-7′)，136.4(s，C-8′)，126.7(s，C-9′)，52.1(-N(Me)$_3$)；^1H NMR(500 MHz，D_2O + CD_3COCD_3)δ：7.53(1H，d，*J* = 7.8 Hz)，7.38(1H，d，*J* = 8.1 Hz)，7.14(1H，t)，7.08(1H，t)，7.11(1H，s)，3.77(1H，dd，*J* = 11，10.9 Hz)，3.20(2H，m)，3.12(9H，s)。

2 结果与讨论

化合物 1 为白色针状结晶(甲醇)，碘化铋钾-碘反应呈阳性。FAB$^-$-MS 给出分子量相关离子 376(M－1＋2Glycerol)，284(M－1＋Glycerol)，192(M－1)，表明相对分子质量为 193。EI-MS 裂解碎片(*m/z*)：148$[M-COOH]^+$，133$[M-COOH-Me]^+$，102$[M-phCH_2]^+$，91，77，65 表明含有苯环和苄基。$IR\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：3426(-OH)，1616(-C＝O)，1516(-C_6H_5)。^1H NMR(500 MHz，DMSO-d_6)δ：7.18～7.22(5H，m)，3.62(1H，t)，3.48(2H，d，*J* = 5.0 Hz)，2.67(6H，s)。^{13}C NMR(DEPT)谱表明有两个季碳(羰基碳 δ170.6 和芳香烯碳 δ137.4)，5 个芳香烯氢碳(δ2＊130.1，2＊129.6，127.9)以及一个与氮及羰基相连的叔碳(δ72.7)，与氮相连的两个甲基(δ42.3)，一个与苯环相连的仲碳(δ34.2)。因此推断该化合物是 N, N-dimethyl-phenylalanine。

化合物 2 为白色粉末，碘化铋钾-碘反应呈阳性。FAB$^+$-MS 给出分子量相关离子 300$[M+1+Glycerol]^+$，表明相对分子量为 207。EI-MS 裂解碎片 *m/z*：162$[M-3CH_3]^+$，148$[M-N^+(CH_3)_3]$，120$[148-C=O]^+$，91，77，59，表明含有苄基和苯环。$IR\nu_{max}^{KBr}(cm^{-1})$：1616(-C=O)，1619，1488(-$C_6H_5$)。从 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 均可看出苯环是单取代。^1H NMR(500 MHz，DMSO-d_6)δ：7.20～7.25(5H，m)，3.12(9H，s)，3.02(1H，t)，2.48(2H，d)；^{13}C NMR(DEPT)谱表明有两个季碳(羰基碳 δ167.1 和芳香烯碳

维普资讯 http://www.cqvip.com

δ139.1),5个芳香烯氢碳(δ:2 * 129.5,2 * 128.4,126.7)以及一个与苯环相连的亚甲基碳(δ33.1),与氮相连的三个甲基(δ51.1),与羰基和氮相连的次甲基碳(δ79.8)。因此推断该化合物是 2-N,N,N-trimethyl-phenylalanine。

化合物3 为白色粉末,碘化铋钾-碘反应呈阳性。由正离子 HRFAB-MS 可知其分子式为 $C_{14}H_{18}O_2N_2$(观察值为 *m/z* 247.147058,计算值为 247.144653)。其正离子 FAB-MS(*m/z*)给出分子离子峰 247$[M+H]^+$;表明相对分子量为 246,同时在 188 给出特征碎片峰$[M+H-N(Me)_3]^+$,在 144(*m/z*)给出特征碎片峰$[M+H-N(Me)_3-CO_2]^+$。EI^+-MS(70eV, *m/z*):245$[M-H]^+$,202,187,142,130,116。IRν_{max}^{KBr}(cm^{-1}) :3400(-OH),1630(-C=O),^1H NMR(500 MHz,$D_2O+CD_3COCD_3$)δ:7.53(1H,d,*J*=7.8 Hz),7.38(1H,d,*J*=8.1 Hz),7.14(1H,t),7.08(1H,t),7.11(1H,s),3.77(1H,dd,*J*=11,10.9 Hz),3.20(2H,m),3.12 (9H,s);^{13}C NMR(DEPT)谱表明有四个季碳(羰基碳 δ171.5 和 3 个季碳 δ136.4,126.7,107.3),5 个烯氢碳(δ124.8,122.2,119.6,118.3,112.2),化学位移为 52.1 的强峰可归属为与氨基氮相连的三个甲基碳,一个与氮甲基相连的亚甲基碳(δ79.1),与亚甲基和吲哚环相连的次甲基碳(δ23.0)。根据以上数据,结合文献[6-8],推断该化合物结构为:2-trimethyl-ammonio-3-(3-indolyl) propionate,即 hypaphorine。

与多根硬皮马勃同一科的彩色豆马勃能产生吲哚和吲哚类的衍生物色氨酸三甲基内盐(hypaphorine)[9],色氨酸三甲基内盐在低浓度下对植物生长有促进作用[10]。由于化合物 N,N-dimethyl-phenylalanine 和化合物 2-N,N,N-trimethyl-phenylalanine 结构比较相似,它们之间是否具有某种关系,值得进一步探讨。

致谢:中科院昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测试所有光谱数据。

参考文献

1 Dai FL(戴芳澜). Sylloge Fungorum Sinicorum(中国真菌总汇). Beijing: Science Publishing House, 1979.715

2 Gong MQ(弓明钦), Chen YL(陈应龙), Zhong CL(仲崇禄). Research and Application of Mycorrhiza(菌根研究及应用). Beijing: Chinese Forestry Publishing House, 1997.196

3 Liu B(刘波). Chinese Pharmaceutical Fungi(中国药用真菌). Taiyuan: Shanxi People's Press, 1978.272

4 Gonzalez AG, Berrera JB, Marante FJT. The steroids and fatty acids of the basidiomycete *Scleroderma polyrhizum*. *Phytochemistry*, 1983, 22: 1049-1050

5 Wang CY(王晨英), Gao JM(高锦明), Yang X(杨雪), *et al*. The chemical constituents of *Scleroderma citrinum*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2002, 33: 778-780

6 Cong PZ(丛浦珠), Su KM(苏克曼). Handbook of Analysis Chemistry (V_9) MS Spectrum Analysis[分析化学手册(Ⅸ)质谱分析]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.597

7 Yu DQ(于德泉), Yang JS(杨峻山). Handbook of Analysis Chemistry(Ⅶ)NMR Spectrum Analysis[分析化学手册(Ⅶ)NMR 分析]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.701

8 Kinjo J, Matsumoto K, Inoue M, *et al*. A new sapogenol and other constituents in Abri semen, the seeds of *Abrus precatorius* L.. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39: 116-119

9 Beguiristain T, Cote R, Rubini P, *et al*. Hypaphorine accumulation in hyphae of the ectomycorrhizal fungus, *Pisolithus tinctorius*. *Phytochemistry*, 1995, 40: 1089-1091

10 Shrestha T, Bisset NG. Quaternary nitrogen compounds from south American Moraceae. *Phytochemistry*, 1991, 26: 1599-1602