文章编号:1001-6880(2014)1-0006-06

石榴嗜蓝孢孔菌发酵液中一个新 drimane 型倍半萜

郭怀宇[1,2],陆云德[1,2],李正辉[2],王 刚[1],刘吉开[2*]

[1]安徽中医药大学药学院 现代中药安徽省重点实验室,合肥 230031;[2]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

摘 要: 采用硅胶、RP-18、Sephadex LH-20 等多种材料对石榴嗜蓝孢孔菌发酵液的乙酸乙酯提取部分分离纯化,通过理化方法和波谱分析对化合物进行结构鉴定。分离鉴定了 11 个化合物,经波谱数据分析分别鉴定为角鲨烯(**1**)、棕榈酸(**2**)、(9Z,12Z)-十八烷二烯酸(**3**)、(22E,24R)-ergosta-7,22-dien-3β-ol(**4**)、亚油酸甲酯(**5**)、麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮(**6**)、麦角甾-5,7,22-三烯-3β-醇(**7**)、过氧麦角甾醇(**8**)、2α-methoxyl-3β,9β-dihydroxyergosta-7,22-diene(**9**)、3β,6β-dihydroxycinnamolide(**10**)、麦角甾-7,22-二烯-3β,5α,6β-三醇(**11**)。化合物 **10** 是一个新的 drimane 型倍半萜,其他化合物均首次从该种真菌中分离得到。

关键词: 石榴嗜蓝孢孔菌;化学成分;倍半萜;3β,6β-dihydroxycinnamolide

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** A

A New Drimane-type Sesquiterpenoid from Fermentation Broth of *Fomitiporia punicata*

GUO Huai-yu[1,2],LU Yun-de[1,2],LI Zheng-hui[2],WANG Gang[1],LIU Ji-kai[2*]

[1]*Department of Pharmacy,Anhui University of Chinese Medicine & Anhui Key Laboratory of Modernized Chinese Material, Hefei 230031,China*;[2]*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,Chinese Academy of Sciences,Kunming 650204,China*

Abstract: The ethyl acetate extract of *Fomitiporia punicata* were separated and purified by silica gel,RP-18,Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were determined on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. Eleven compounds were isolated and identified as squalene (**1**),palmitic acid (**2**),linoleicacid (**3**),(22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-3β-ol (**4**),methyl linoleata (**5**),(22*E*,24*R*)-ergosta-4,6,8(**14**),22-tetraen-3-one (**6**),(22*E*,24*R*)-ergosta-5,7,22-trien-3β-ol (**7**),(22*E*,24*R*)-5α,8α-epidiory-ergosta-6,22-dien-3β-ol (**8**),2α-methoxyl-3β,9β-dihydroxyergosta-7,22-diene (**9**),3β,6β-dihydroxycinnamolide (**10**),(22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-3β,5α,6β-triol (**11**). Compound **10** was a new drimane-type sesquiterpenoid,named as 3β,6β-dihydroxycinnamolide, other compounds were isolated from *Fomitiporia punicata* for the first time.

Key words: *Fomitiporia punicata*;chemical constituent;sesquiterpenes;3β,6β-dihydroxycinnamolide

石榴嗜蓝孢孔菌(*Fomitiporia punicata* Y. C. Dai,B. K. Cui & Decock)为担子菌门(Basidiomycota)、伞菌纲(Agaricomycetes)、锈革孔菌目(Hymenochaetales)、锈革孔菌科(Hymenochaetaceae)、嗜蓝孢孔菌属(*Fomitiporia* Murrill)高等真菌[1],子实体为多年生、木栓质、黄褐色,三角形或马蹄形[2]。该菌最初发现于陕西,生长在活的石榴(*Punica granatum* L.)树上[3],是一种寄生菌[4]。迄今为止,从该属真菌中分离得到的化合物主要结构涉及甾类和萜类化合物。经文献查阅,同属的其他真菌具有活血痛经、祛瘀止痛、降压等作用,像椭圆嗜蓝孢孔菌据《本草纲目》记载就有利五脏,止血活血等作用[5]。因此,为了进一步了解石榴嗜蓝孢孔菌的药理活性,本实验对该菌的化学成分进行了系统研究,从石榴嗜蓝孢孔菌发酵液的乙酸乙酯提取物中分离鉴定了 11 个化合物,其中化合物 **10** 为新化合物。

1 仪器与材料

比旋光度值由 Horbia SEPA-300 旋光仪测定;UV 由 UV-210A 型分光光度计测定;IR 由 Bruker

收稿日期:2013-09-06 接受日期:2013-11-04

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CD522300)

* 通讯作者 Tel:86-871-65216327;E-mail:jkliu@mail.kib.ac.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Tensor27 型红外光谱仪测定(KBr 压片); FAB-MS 用 VG Auto spec-3000 型质谱仪测定, ESI^+-MS 由 VG AutoSpec-3000 质谱仪测定, 高分辨质谱 HR-EI-MS 由 Waters AutoSpec Premier P776 质谱仪测定; ^1H 和 ^{13}C-NMR 由 Bruker AM-400 和 DRX 500 测定, 内标为 TMS; 柱层析硅胶(80 ~ 100 目和 200 ~ 300 目)和薄层层析材料均为青岛海洋化工厂生产; 分析型和制备型 HPLC 为 Agilent 1100 HPLC, 色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C_{18} 和 YMC 柱; Sephadex LH-20 为 Amersham Biosciences 公司产品; RP-18(40 ~ 63 μm)为德国 Merck 公司产品。显色方法为 254、365 nm 荧光, 10% 硫酸乙醇溶液和硫酸香草醛处理后加热及碘蒸气显色。

石榴嗜蓝孢孔菌(*Fomitiporia punicata*)于 2006 年 8 月采自陕西华山, 由北京林业大学戴玉成教授鉴定。

2 培养与发酵

由昆明植物研究所李正辉工程师采用斜面转摇瓶液体培养的方法对该菌种进行发酵培养。培养基: 葡萄糖 5%, 猪肉蛋白胨 0.15%, 酵母粉 0.5%, KH_2PO_4 和 $MgSO_4$ 各 0.05%, 150 rpm, 24 ℃ 摇床发酵 25 d, 发酵液总量为 20 L。

3 提取与分离

石榴嗜蓝孢孔菌发酵液为 20 L, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并萃取液浓缩得浸膏 8 g。经正相硅胶柱层析($CHCl_3$/MeOH, 100:0 ~ 0:100, V/V)梯度洗脱得 10 个组分(A-J)。组分 A 以石油醚-乙酸乙酯(10:1→1:1)梯度洗脱得化合物 **1**(8.0 mg)以及 2 个亚组分 A_1 和 A_2。对 A_1 以石油醚-乙酸乙酯(50:1→1:1)梯度洗脱得化合物 **2**(6.8 mg)、**3**(6.1 mg)、**4**(5.2 mg)。对第 A_2 经反相 RP-18 以甲醇-水(85:15→0:100)梯度洗脱得 **5**(11 mg)。组分 B 以石油醚-丙酮(10:1→1:1)梯度洗脱得化合物 **6**(3.9 mg)和一亚组分 B_2。对 B_2 经 Sephadex LH-20 柱色谱以丙酮体系洗脱柱色谱得化合物 **7**(3.4 mg)和 **8**(3.3 mg)。组分 D 以石油醚-丙酮(5:1→1:1)梯度洗脱得亚组分 D_1 和 D_2, 对 D_2 组分经反相-高效液相色谱法(RP-HPLC)制备柱色谱以(10% ~ 30%, 乙腈/水)得化合物 **9**(2.1 mg)。组分 E 经 Sephadex LH-20 以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱柱色谱, 得 5 个亚组分(E_1 ~ E_5), 对 E_5 经反相-高效液相色谱法(RP-HPLC)制备柱色谱以(10% ~ 50%, 乙腈/水)得化合物 **10**(0.8 mg)。组分 F 以石油醚-丙酮(4:1→1:1)梯度洗脱的两个亚组分 F_1 和 F_2, 对 F_2 先后经 Sephadex LH-20 柱色谱以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱柱色谱后再经反相 RP-18 以甲醇-水(85:15→0:100)梯度洗脱得化合物 **11**(20.1 mg)。

4 结构鉴定

化合物 1 无色透明油状液体, FAB-MS m/z: 411.3 $[M+H]^+$。^1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 5.08 ~ 5.15(6H, m, H-3, H-7, H-11, H-14, H-18, H-22), 1.96 ~ 2.11(20H, m, H-4, H-5, H-8, H-9, H-12, H-13, H-16, H-17, H-2, H-21), 1.68(6H, s, H-1, H-24), 1.60(18H, s, 2-CH_3, 6-CH_3, 10-CH_3, 15-CH_3, 19-CH_3, 23-CH_3); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 135.0(s, C-6, C-19), 134.8(s, C-10, C-15), 131.1(s, C-2, C-23), 124.4(d, C-3, C-22), 124.3(d, C-7, C-11, C-14, C-18), 39.7(t, C-5, C-9, C-16, C-20), 28.3(t, C-12, C-13), 26.8(t, C-4, C-8, C-17, H-21), 25.6(q, C-1, C-24), 17.6(q, 2-CH_3, 23-CH_3), 16.0(q, 6-CH_3, 10-CH_3, 15-CH_3, 19-CH_3)。以上波谱数据与文献[6]数据报道一致, 确定该化合物为角鲨烯。

化合物 2 白色无定型粉末, EI-MS(%): 256 $[M]^+$(89), 239 $[M-OH]^+$(5), 227 $[M-C_2H_5]^+$(19), 213(54), 199(20), 185(30), 171(26), 157(29), 143(15), 129(68), 115(23), 97(27), 85(38), 73(100), 57(75); ^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.35(2 H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 1.63(2H, m, H-3), 1.24(br. s, 多个-CH_2-), 0.88(3H, t, J = 6.8 Hz, -CH_3); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 179.9(s, C-1), 34.0(t, C-2), 31.9(m, C-14), 29.6(m, C-6, 7, 8, 9, 10, 11), 29.2(m, C-5, 12), 29.1(m, C-4, 13), 24.7(m, C-3), 22.7(m, C-15), 14.1(t, C-16)。以上波谱数据与文献[7]数据报道一致, 确定该化合物为棕榈酸。

化合物 3 无色油状物。^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.34(4H, m, H-9, H-10, H-12, H-13), 2.77(2H, t, J = 6.8 Hz, H-11), 2.34(2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 2.04(4H, m, H-8, H-14), 1.61(2H, m, H-3), 1.20 ~ 1.35(m, H-4 ~ H-7, H-15 ~ H-17), 0.89(3H, t, J = 6.8 Hz, H-18); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 180.6(s, C-1), 130.1(d, C-9), 130.0

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(d,C-13),128.0 (d,C-10),127.9 (d,C-12),34.1 (t,C-2),31.5 (t,C-16),29.0 ~ 29.7 (t,C-4 ~ C-7,C-15),27.2 (t,C-8,C-14),25.6 (t,C-11),24.6 (t,C-3),22.6 (t,C-17),14.0 (q,C-18)。**以上波谱数据与文献[8]数据报道一致,确定化合物为(9*Z*,12*Z*)-十八烷二烯酸。**

化合物4 无色针晶,EI-MS m/z (%):398 [M]$^+$(34),383 [M-Me]$^+$(15),300 (20),271 (100),255 (76),213 (34),147 (43),107 (63),69 (67);^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$) δ:5.14 ~ 5.10 (m,H-23),3.58 (m,H-3),0.99 (d,*J* = 6.6 Hz,H-21),0.88 (d,*J* = 6.8 Hz,H-27),0.82 (d,*J* = 6.3 Hz,H-27),0.80 (d,*J* = 6.3 Hz,H-26),0.77 (s,H-19),0.52 (s,H-18);^{13}C NMR ($CDCl_3$,100 MHz) δ:139.6 (s,C-8),135.1 (d,C-22),131.9 (d,C-23),117.4 (d,C-7),71.0 (d,C-3),56.0 (d,C-17),55.1 (d,C-14),49.4 (d,C-9),43.3 (s,C-13),42.8 (d,C-24),40.5 (d,C-20),40.2 (d,C-5),39.4 (t,C-12),38.0 (t,C-4),37.1 (t,C-1),34.2 (s,C-10),33.1 (d,C-25),31.4 (t,C-6),29.6 (t,C-2),28.1 (t,C-16),22.9 (t,C-15),21.5 (t,C-11),21.1 (q,C-21),19.9 (q,C-28),19.6 (q,C-27),17.7 (q,C-26),13.0 (q,C-19),12.1 (q,C-18)。**以上波谱数据与文献[9]报道一致,确定该化合物为**(22*E*,24*R*)-ergosta-7,22-dien-3β-ol。

化合物5 淡黄色油状物,EI-MS *m/z* (%):294 [M]$^+$(45),263 (34),220 (2),149 (18),109 (40),95 (77),81 (100),74 (31),67 (88);^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz) δ:5.35 (4H,m,H-9,H-10,H-12,H-13),3.66 (3H,s,-OCH_3),2.77 (2H,t,*J* = 6.8 Hz,H-11),2.30 (2H,t,*J* = 7.2 Hz,H-2),2.04 (4H,m,H-8,H-14),1.60 (2H,m,H-3),1.25 ~ 1.37 (m,H-4 ~ H-7,H-15 ~ H-17),0.88 (3H,t,*J* = 6.8 Hz,H-18);^{13}C NMR ($CDCl_3$,100 MHz) δ:174.3 (s,C-1),130.1 (d,C-9),130.0 (d,C-10),128.0 (d,C-12),127.8 (d,C-13),51.4 (q,-OCH_3),34.0 (t,C-2),31.9 (t,C-8),31.5 (t,C-14),29.7 ~ 22.5 (t,C-3 ~ C-7 and C-15 ~ C-17),14.0 (q,C-18)。**以上数据与文献[10]数据报道一致,确定该化合物为亚油酸甲酯。**

化合物6 浅黄色晶体,mp 112 ~ 114 ℃;EI-MS *m/z* (%):392 [M]$^+$(15),377 (3),349 (4),268 (100),253 (30),214 (26),173 (23),69 (47);^{1}H NMR ($CDCl_3$,400 MHz) δ:6.58 (1H,d,*J* = 9.4 Hz,H-7),6.00 (1H,d,*J* = 9.4 Hz,H-6),5.70 (1H,s,H-4),5.24 (1H,dd,*J* = 15.2,7.2 Hz,H-23),5.18 (1H,dd,*J* = 15.2,7.2 Hz,H-22),1.21 ~ 2.53 (18H,m,**甾体母核**),1.03 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-21),0.97 (3H,s,H-19),0.93 (3H,s,H-18),0.90 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-28),0.82 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-27),0.78 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-26);^{13}C NMR ($CDCl_3$,100 MHz) δ:199.3 (s,C-3),164.2 (s,C-5),156.0 (s,C-14),135.0 (d,C-22),133.9 (d,C-7),132.6 (d,C-23),124.5 (d,C-6),124.3 (s,C-8),123.0 (d,C-4),55.8 (d,C-17),44.0 (d,C-9),44.0 (s,C-13),42.9 (d,C-24),39.2 (d,C-20),36.8 (s,C-10),35.7 (t,C-15),34.2 (t,C-12),34.1 (t,C-1),33.1 (d,C-25),27.7 (t,C-16),25.4 (t,C-11),21.2 (q,C-21),20.0 (q,C-27),19.7 (q,C-26),19.0 (t,C-2),18.9 (q,C-19),17.6 (q,C-28),16.7 (q,C-18)。**以上波谱数据与文献[11]数据报道一致,确定该化合物为麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮。**

化合物7 白色晶体,mp 152 ~ 154 ℃;EI-MS *m/z*(%):396 [M]$^+$(55),363 (61),337 (40),271 (17),253 (48),211 (37),197 (28),185 (23),171 (30),157 (55),143 (57),131 (27),119 (30),91 (28),81 (27),69 (100),55 (56);^{1}H NMR ($CDCl_3$,400 MHz) δ:5.58 (1H,m,H-6),5.38 (1H,m,H-7),5.14 ~ 5.26 (2H,m,H-22,H-23),3.60 (1H,m,H-3),1.03 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-21),0.95 (3H,s,H-19),0.92 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-28),0.84 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-27),0.82 (3H,d,*J* = 6.8 Hz,H-26),0.61 (3H,s,H-18);^{13}C NMR ($CDCl_3$,100 MHz) δ:141.3 (s,C-8),139.8 (s,C-5),135.6 (d,C-22),132.1 (d,C-23),119.6 (d,C-6),116.4 (d,C-7),70.5 (d,C-3),55.9 (d,C-17),54.6 (d,C-14),46.4 (d,C-9),42.9 (s,C-13),40.9 (t,C-4),40.8 (d,C-24),40.4 (d,C-20),39.2 (t,C-12),38.4 (t,C-1),37.1 (s,C-10),33.1 (d,C-25),32.1 (t,C-2),28.3 (t,C-16),23.0 (t,C-15),21.2 (t,C-11),21.2 (q,C-21),19.9 (q,C-26),19.7 (q,C-27),17.6 (q,C-28),16.3 (q,C-19),12.1 (q,C-18)。**以上波谱数据与文献[12]数据报道一致,确定该化合物为麦角甾-5,7,22-三烯-3β-醇。**

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化合物 8 无色针晶, mp 177 ~ 178 ℃; EI-MS *m/z* (%): 428 $[M]^+$ (10), 410 (4), 396 (100), 363 (35), 271 (7), 255 (37), 251 (14), 152 (30), 107 (22), 69 (63); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 6.50 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, *J* = 15.2, 7.4 Hz, H-22), 5.13 (1H, dd, *J* = 15.2 Hz, 7.4 Hz, H-23), 3.97 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-28), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.82 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 135.4 (d, C-6), 135.2 (d, C-22), 132.3 (d, C-23), 130.7 (d, C-7), 82.1 (s, C-5), 79.4 (s, C-8), 66.4 (d, C-3), 56.2 (d, C-17), 51.6 (d, C-14), 51.0 (d, C-9), 44.5 (s, C-13), 42.7 (d, C-24), 39.7 (d, C-20), 39.3 (t, C-12), 36.9 (t, C-4), 36.9 (s, C-10), 34.7 (t, C-1), 33.0 (d, C-25), 30.1 (t, C-2), 28.6 (t, C-15), 23.4 (t, C-11), 20.8 (q, C-21), 20.6 (t, C-16), 19.9 (q, C-27), 19.6 (q, C-26), 18.1 (q, C-19), 17.5 (q, C-28), 12.8 (q, C-18)。以上波谱数据与文献[13]数据报道一致,确定该化合物为过氧麦角甾醇。

化合物 9 黄色油状物, ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 5.40 (1H, m, H-7), 5.32 (1H, dd, *J* = 15.4, 8.1 Hz, H-24), 5.16 (1H, dd, *J* = 15.4, 8.1 Hz, H-24), 4.05 (1H, m, H-3), 3.39 (3H, s, H-18), 3.16 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-3), 1.51 (3H, s, H-20), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-28), 0.82 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-28), 0.59 (3H, s, H-19); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 143.6 (s, C-8), 135.4 (d, C-22), 132.0 (d, C-23), 114.9 (d, C-7), 82.4 (d, C-2), 76.3 (s, C-9), 67.8 (d, C-3), 55.9 (d, C-17), 54.9 (d, C-14), 43.8 (s, C-13), 42.7 (d, C-5), 42.7 (d, C-24), 40.4 (d, C-20), 39.3 (t, C-12), 37.2 (s, C-10), 33.0 (t, C-1), 32.7 (d, C-25), 32.4 (t, C-4), 30.86 (t, C-6), 27.9 (t, C-16), 26.9 (t, C-11), 22.8 (t, C-15), 21.0 (q, C-21), 19.9 (q, C-26), 19.6 (q, C-27), 18.3 (q, C-19), 17.6 (q, C-28), 12.3 (q, C-18)。以上波谱数据与文献[14]数据报道一致,确定该化合物为 2α-methoxyl-3β,9β-dihydroxyergosta-7,22-diene。

化合物 10 无色油状物, $[\alpha]_D^{25}$ -21.8 (*c* 0.08, MeOH); UV λ_{max} (MeOH): 201; IR 显示有 OH (3423, 3440 cm^{-1})、C=O (1740 cm^{-1})、C=C (1631 cm^{-1}) 等吸收信号的存在。ESI-MS 显示准分子离子峰 $[M+H]^+$ 在 m/z 267, HR-EI-MS m/z 266.1511, 分子式为 $C_{15}H_{22}O_4$ (计算值 266.1518)。

^{1}H NMR 谱显示了 3 个单峰甲基信号 1.31 (3H, s, H-14)、δ_H 1.22 (3H, s, H-13) 和 1.06 (3H, s, H-15), 一个连氧的亚甲基 δ_H 4.46 (1H, dd, *J* = 9.0, 9.0 Hz, H-11β) 和 4.12 (1H, dd, *J* = 9.0, 9.0 Hz, H-11α), 两个连氧的次甲基 δ_H 4.76 (1H, dd, *J* = 4.2, 7.1 Hz, H-6) 和 3.26 (1H, m, H-3)。^{13}C NMR 和 DEPT 数据显示该化合物包括 15 个碳原子信号峰, 分别归属为 3 个甲基、3 个亚甲基, 5 个次甲基和 4 个季碳信号。其中有 2 个烯碳 (δ_C 135.5, C-7; δ_C 127.8, C-8), 一个连氧的亚甲基 (δ_C 67.3, C-11), 两个连氧的次甲基 (δ_C 79.3, C-3; δ_C 66.1, C-6)。通过比较化合物 10 和化合物 12 (2α, 3β-dihydroxycinnamolide)、13 (ugandenial A) 的 ^{1}H 和 ^{13}C 波谱数据[15,16], 说明化合物 10 是一个 drimane 型倍半萜。对比化合物 10 与 12、13 的 2 位、9 位和 11 位的碳谱数据以及 ^{1}H-^{1}H COSY、HSQC 和 HMBC 谱, 得出羟基不是在 2 位、9 位和 11 位 (图 1)。

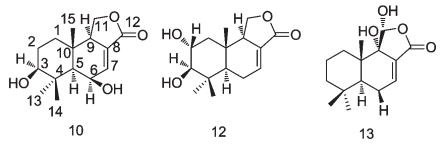

图 1 化合物 10、12 和 13 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds **10**, **12** and **13**

根据 ^{1}H-^{1}H COSY 和 HSQC 谱分析可知该化合物具有 3 个自旋耦合系统, 即 CH_2 (1)-CH_2 (2)-CH (3)、CH (5)-CH (6)-CH (7)、CH (9)-CH_2 (11)。在 HMBC 谱中 H-7 与 C-5 和 C-9 相关; H-11 与 C-12、C-10 和 C-8 相关, 显示 C-9 分别与 C-8、C-10、C-11 相连, 且 H-11 与 C-12 相关暗示出二者通过氧原子的连接形成了一个五元环; H-3 与 C-13 和 C-14 相关, 显示 C-3 与 C-4 相连。通过对比化合物 10 和 12 的 2 位和 6 位的 δ_H 和 δ_C 数据, 说明化合物 12 的

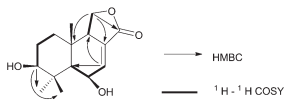

图 2 化合物 10 的主要 ^{1}H-^{1}H COSY 和 HMBC 相关图

Fig. 2 Key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations of compound **10**

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 位次甲基和 6 位亚甲基在化合物 10 中分别变成了亚甲基和次甲基，通过以上分析确定了化合物 10 的平面结构（图 2）。

化合物 10 的相对构型通过 ROESY 确定。在 ROESY 谱中，H-3α 与 H-13 和 H-5，H-13 与 H-6，H-5 与 H-9 存在着 NOE 效应，说明 H-5、H-6、H-9 和 H-13 的构型是 α-构型。H-15 与 H-14 存在着 NOE 效应，说明 H-15 和 H-14 的构型是 β-构型（图 3）。综上所述，化合物 10 的结构被鉴定为 3β，6β-dihydroxycinnamolide。化合物 10 的 ^{1}H NMR、^{13}C NMR 数据如下。

^{1}H NMR（$CDCl_3$，400 MHz）δ：6.8（1H，dd，J = 3.6，3.6 Hz，H-7），4.76（1H，dd，J = 4.2，7.2 Hz，H-6），4.46（1H，dd，J = 9.0，9.0 Hz，H-11α），4.12（1H，dd，J = 9.0，9.0 Hz，H-11β），3.26（1H，m，H-3），2.68（1H，m，H-9），1.69（1H，m，H-1α），1.68（2H，m，H-2），1.38（1H，m，H-1β），1.31（3H，s，H-14），1.22（3H，s，H-13），1.15（1H，d，J = 4.8 Hz，H-5），1.06（3H，s，H-15）；^{13}C NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：170.1（C-12），135.5（C-7），127.8（C-8），79.1（C-3），67.3（C-11），66.1（C-6），54.1（C-5），51.8（C-9），39.7（C-4），39.1（C-1），33.4（C-10），27.1（C-13），26.9（C-2），17.2（C-14），15.7（C-15）。

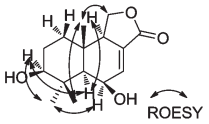

图 3 化合物 10 的 ROESY 相关图

Fig. 3 The ROESY correlation of compound **10**

化合物 11 白色粉末；mp 224 ~ 226 ℃；EI-MS m/z（%）：430 $[M]^+$（35），412（35），394（37），379（65），376（15），269（33），251（62），69（100）；^{1}H NMR（C_5D_5N，400 MHz）δ：5.74（1H，br. s，H-7），5.24（1H，dd，J = 15.2，7.4 Hz，H-23），5.16（1H，dd，J = 15.2，7.4 Hz，H-22），4.84（1H，m，H-3），4.32（1H，br. d，J = 4.8 Hz，H-6），1.53（3H，s，H-19），1.07（3H，d，J = 6.8 Hz，H-21），0.94（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），0.67（3H，s，H-18）；^{13}C NMR（C_5D_5N，100 MHz）δ：141.6（s，C-8），136.2（d，C-22），132.5（d，C-23），120.4（d，C-7），76.5（s，C-5），74.3（d，C-6），67.6（d，C-3），56.5（d，C-17），55.2（d，C-14），43.9（s，C-13），43.8（d，C-9），43.0（d，C-24），42.0（t，C-4），40.7（d，C-20），40.1（t，C-12），38.1（s，C-10），33.8（t，C-1），33.1（d，C-25），32.6（t，C-2），28.2（t，C-16），23.5（t，C-15），22.4（t，C-11），21.3（q，C-21），20.1（q，C-27），20.67（q，C-26），18.8（q，C-19），17.6（q，C-28），12.3（q，C-18）。以上波谱数据与文献[17]数据报道一致，确定该化合物为麦角甾-7，22-二烯-3β，5α，6β-三醇。

参考文献

1 Dai YC（戴玉成）. Hymenochaetaceae（Basidiomycota）in China. *Fungal Divers*，2010，45：131-343.

2 Cui BK（崔宝凯），Du P（杜萍），Tao WQ（陶万强），*et al*. Two new pathogenic wood-rotting fungi from Beijing. *Forest Res*（林业科学研究），2009，22：274-278.

3 Dai YC（戴玉成）. Pathogenic wood-decaying fungi on woody plants in China. *Mycosystema*（菌物学报），2012，31：493-509.

4 Dai YC，Cui BK，Decock C. A new species of Fomitiporia（*Hymenochaetaceae*，*Basidiomycota*）from China based on morphological and molecular characters. *Mycol Res*，2008，112：375-380.

5 Zhu F，Yuan B，Huang TZ，*et al*. GC-MS analysis of puny polar fractions from *Fomitiporia punctata*. *Chin J Pharm Anal*（药物分析杂志），2001，31：732.

6 Burger BV，Roux ML，Spies SC，*et al*. Mammalian pheromone studies-III.（e，e）-7，11，15-trimethyl-3- methylenehexa-deca-1，6，10，14-tetraene，anewditerpene analogue of β-farnesene from the dorsal gland of the springbok，*Antidorcas marsupialis*. *Tetrahedron Lett*，1978，19：5221.

7 Zan LF（昝立峰），Bau T（图立古尔），Bao HY（包海鹰），*et al*. Chemical constituents in fruiting body of *Cortinarius rufo-olivaceus*. *Mycosystema*（菌物学报），2008，27：284-288.

8 Liu R（刘荣）. Investigation on chemical constituents of eight higher fungi and one medicinal plant. Kunming：Kunming Institute of Botany，Chinese Academy of Sciences（中国科学院昆明植物研究所），PhD. 2010.

9 Wang F（王飞），Liu JK（刘吉开）. The chemical constituents of basidimycete *Calodon Suaveolens*. *Nat Prod Res Dev*（天然产物研究与开发），2004，16：204-206.

10 Chen SC，Hong LL，Chang CY，*et al*. Antiproliferative constituents from *Gynura divaricata* subsp. Formasana. *Chin Pharm J*，2003，55：109-119.

（下转第 23 页）

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

p38 MAPK 后，EPCs 的黏附、迁移和体外血管新生能力明显增强，表明 p38 MAPK 激活在高糖诱导的 EPCs 功能失调中起着重要作用，番茄红素可通过阻断 p38 MAPK 激活，进而保护 EPCs 功能。然而，我们的实验也显示: SB203580 干预并不能完全阻断高糖对 EPCs 功能的损伤，表明高糖对 EPCs 的影响机制复杂，p38 MAPK 激活只是途径之一; 番茄红素 30 μg/mL 组与信号阻断剂 SB203580 组比较，迁移能力差异无统计学意义，黏附能力及小管形成能力均优于信号阻断剂组，表明番茄红素除了通过抑制 p38 MAPK 磷酸化发挥对 EPCs 的保护效应，还存在其他机制。高糖对 EPCs 数量与功能的影响是多环节、多通路相互联系的复杂调控过程，番茄红素对 EPCs 作用的确切分子机制仍有待进一步研究。

参考文献

1 Caplice NM, Wang S, Tracz M, *et al*. Neoangiogenesis and the presence of progenitor cells in the venous limb of an arteriovenous fistula in the rat. *Am J Physiol Renal Physiol*, 2007, 293: F470-475.

2 Reinhard H, Jacobsen PK, Lajer M, *et al*. Multifactorial treatment increases endothelial progenitor cells in patients with type 2 diabetes. *Diabetologia*, 2010, 53: 2129-2133.

3 Zeng YC(曾瑶池), Mu GP(穆桂萍), Huang SF(黄淑芬), *et al*. Effect of lycopene on the apoptosis of human peripheral endothelial progenitor cells cultivated in high concentration of glucose. *J Hygiene Res* (卫生研究), 2012, 41: 623-626.

4 Hill JM, Zalos G, Halcox JP, *et al*. Circulating endothelial progenitor cells, vascular function, and cardiovascular risk. *N Engl J Med*, 2003, 348: 593-600.

5 Albiero M, Menegazzo L, Avogaro A, *et al*. Pharmacologic targeting of endothelial progenitor cells. *Cardiovasc Hematol Disord Drug Targets*, 2010, 10: 16-32.

6 Schatteman GC, Hanlon HD, Jiao C, *et al*. Blood-derived angioblasts accelerate blood-flow restoration in diabetic mice. *J Clin Invest*, 2000, 106: 571-578.

7 Tousoulis D, Andreou I, Tsiatas M, *et al*. Effects of rosuvastatin and allopurinol on circulating endothelial progenitor cells in patients with congestive heart failure: the impact of inflammatory process and oxidative stress. *Atherosclerosis*, 2011, 214: 151-157.

8 Nakamura N, Naruse K, Kobayashi Y, *et al*. High glucose impairs the proliferation and increases the apoptosis of endothelial progenitor cells by suppression of Akt. *J Diabetes Invest*, 2011, 2: 262-270.

9 Seeger FH, Haendeler J, Walter DH, *et al*. p38 Mitogen-activated protein kinase downregulates endothelial progenitor cells. *Circulation*, 2005, 111: 1184-1191.

10 Kuki S, Imanishi T, Kobayashi K, *et al*. Hyperglycemia accelerated endothelial progenitor cell senescence via the activation of P38 mitogen-activated protein kinase. *Cire J*, 2006, 70: 1076-1081.

11 Liu X, Qu D, He F, *et al*. Effect of lycopene on the vascular endothelial function and expression of inflammatory agents in hyperhomocysteinemic rats. *Asia Pac J Clin Nutr*, 2007, Suppl 1: 244-248.

12 Balestrieri ML, De Prisco R, Nicolaus B, *et al*. Lycopene in association with alpha-tocopherol or tomato lipophilic extracts enhances acyl-platelet-activating factor biosynthesis in endothelial cells during oxidative stress. *Free Radic Biol Med*, 2004, 36: 1058-1067.

13 Feng D, Ling WH, Duan RD. Lycopene suppresses LPS-induced NO and IL-6 production by inhibiting the activation of ERK, p38MAPK, and NF-kappaB in macrophages. *Inflamm Res*, 2010, 59: 115-121.

(上接第 10 页)

11 Deng HY(邓慧颖), Xing JG(邢建广), Luo DQ(罗都强). Metabolites of endophytic fungus *Pestalotiopsis clavispora* isolated from the stem of *Bruguiera sexangula*. *Mycosystema* (菌物学报), 2011, 30: 263-267.

12 Shi Y(石瑛), Tian L(田黎), Wang J(王婧), *et al*. Studies on the chemical constituents of the fermentation liquid from marine actinomyces *Micromonospora* sp. and bacteria *Oceanospirillum* sp. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物杂志), 2006, 25: 6-10.

13 Liu C(刘超), Wang HQ(王洪庆), Li BM(李保明), *et al*. Studies on chemical constituents from the fruiting bodies of *Ganoderma sinense* Zhao, Xu et Zhang. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2007, 32: 235-237.

14 Lin CN, Kuo SH, Won SJ. Steroids of formosan *Ganoderma amboinense*. *Phytochemistry*, 1993, 32: 1549-1551.

15 Zhang CF, Hu Y, Lin Y, *et al*. Anti-inflammatory activities of ethyl acetate of *Polygonum jucundum and* its phytochemical study. *J Med Plant Res*, 2012, 6: 1505-1511.

16 Xu M, Marc L, Sabrina K, *et al*. Ugandenial A, a new drimane-type sesquiterpenoid from *Warburgia ugandensis*. *Molecules*, 2009, 14: 3844-3850.

17 Gao JM, Hu L, Liu JK. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum*. *Steroids*, 2006, 66: 771-775.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net