

核细胞TNF- α 水平及增殖活性的影响 [J]. 中国生化药物杂志, 2004, 25(5): 268-270.

[8] Fumihide T, Nobuo Y, Remiko Y, et al. The liquid culture filtrates of *Paecilomyces tenuipes* (Peck) Samson (= *Isaria japonica* Yasuda) and *Paecilomyces cicadae* (Miquel) Samson (= *Isaria sinclairii* (Berk.) Llond) regulate Th1 and Th2 cytokine response in murine Peyer's patch cells *in vitro* and *ex vivo* [J]. *Int Immunopharmacol*, 2005, 5(5): 903-916.

[9] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999.

[10] 王展, 方积年. 高场核磁共振波谱在多糖结构中的应用 [J]. 分析化学评述与进展, 2000, 28(2): 242.

[11] Stenutz R, Jansson P E, Widmalm G. Computer-assisted structural analysis of oligo- and polysaccharides: An extension of CASPER to multibranched structures [J]. *Carbohydr Res*, 1998, 306(1-2): 11-17.

[12] Wang X S, Duan J Y, Fang J N. Structural features of a polysaccharide from *Centella asiatica* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(2): 189.

[13] Yuriy A K, Alexander S S, Sofya N S, et al. Structure of the O-polysaccharide of *Aeromonas hydrophila* O:34; a case

of random O-acetylation of 6-deoxy-L-talose [J]. *Carbohydr Res*, 2002, 337(15): 1381-1386.

[14] Dominika D, Philip V T, Nikolay P A, et al. Structure of the O-specific polysaccharide of *Proteus penneri* 103 containing ribitol and 2-aminoethanol phosphates [J]. *Carbohydr Res*, 2002, 337(17): 1535-1540.

[15] Zhao G H, Kan J Q, Lib Z X, et al. Structural features and immunological activity of a polysaccharide from *Dioscorea opposita* Thunb. roots [J]. *Carbohydr Polym*, 2005, 61(2): 125-131.

[16] Fishman M, Gunther G. Induction of tumor cell resistance to macrophage-mediated lysis by preexposure to non-activated macrophages [J]. *Cell Immunol*, 1986, 99(1): 241-256.

[17] Chen Y J, Shiao M S, Lee S S, et al. Effect of *Cordyceps sinensis* on the proliferation and differentiation of human leukemic U937 cells [J]. *Life Sci*, 1997, 60(25): 2349-2359.

[18] 陆榕, 孙立崧, 王仲孚, 等. 细脚拟青霉多糖的化学结构 [J]. 中草药, 2001, 32(10): 865-867.

[19] 袁建国, 程显好, 侯永勤. 冬虫夏草多糖组分研究及药理实验 [J]. 食品与药品, 2005, 7(1A): 45-48.

变绿红菇化学成分研究

汤建国^{1,2}, 邵红军¹, 刘吉开^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100)

摘要: 目的 研究变绿红菇 *Russula virescens* 子实体化学成分。方法 变绿红菇子实体用95%乙醇浸泡提取浓缩, 经硅胶、RP-8、Sephadex LH-20等多种材料进行分离, 波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了8个化合物, 分别为铁屎米酮(canthin-6-one, ())、3 β -羟基-5 α -8 α -过氧化麦角甾-6,22-二烯(())、3 β -羟基-麦角甾-5,7-22-二烯(())、3 β -5 α ,6 β -三羟基-麦角甾-7,22-二烯(())、硫代乙酸酐(())、顺丁烯二酸(())、D-阿洛醇(())、腺嘌呤核苷(()。结论 所有化合物均为首次从该菌中分到, 其中化合物 为首次从该属中分到。

关键词: 变绿红菇; 铁屎米酮; 3 β -羟基-5 α ,8 α -过氧化麦角甾-6,22-二烯

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)12-1776-03

Chemical constituents of *Russula virescens*

TANG Jian-guo^{1,2}, SHAO Hong-jun¹, LIU Ji-kai¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Center of Technology, Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi 653100, China)

Abstract: Objective To study the active constituents of *Russula virescens*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, RP-8, Sephadex LH-20 and their structures were elucidated by spectral methods. **Results** Eight compounds were isolated and identified as canthin-6-one (()), 5 α , 8 α -epidioxy-(22E, 24R)-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol (()), (22E, 24R)-ergosta-5, 7, 22-trien-3 β -ol (()), (22E, 24R)-ergosta-7, 22-dien-3 β , 5 α , 6 β -triol (()), thioacetic anhydride (()), maleic acid (()), D-allitol (()), ribosidoad-

* 收稿日期: 2008-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470027)

作者简介: 汤建国(1975-), 湖南沅江市人, 中国科学院昆明植物研究所在读博士生, 从事高等真菌次生代谢产物活性成分研究。

© 1994-2008 Chinese Academy of Medical Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

enine ()。Conclusion All compounds are isolated from this high fungus for the first time and compound is firstly isolated from plants of genus *Russula*.

Key words: *Russula virescens* (Schaeff) Fr.; canthin-6-one; 5 α , 8 α -epidioxy-(22E, 24R)-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol

变绿红菇 *Russula virescens* (Schaeff) Fr. 属红菇科红菇属真菌, 云南俗称“青头菌”, 我国各地均有分布^[1]; 文献报道其子实体热水提取物对小鼠肉瘤180和艾氏腹水癌的抑制率均为70%^[2]; 其化学成分国内外均未见报道, 为了寻找其抗癌活性成分, 本实验研究变绿红菇子实体中的次生代谢产物, 利用常规分离手段从其乙醇提取物中分离鉴定了8个化合物, 分别为铁屎米酮()、3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯()、3 β -羟基-麦角甾-5, 7, 22-三烯()、3 β , 5 α , 6 β -三羟基-麦角甾-7, 22-二烯()、硫代乙酸酐()、顺丁烯二酸()、D-阿洛醇()、腺嘌呤核苷()。所有化合物均为首次从该菌中分到, 化合物 为首次从该属中分到, 文献报道化合物^[3, 4]和^[5~7]有极强的抗癌活性, 是该菌子实体抗癌主要活性成分。

1 材料与仪器

变绿红菇 *R. virescens* (Schaeff) Fr. 新鲜子实体采集于云南昆明附近, 标本由昆明植物研究所分类室王向华女士鉴定, 真菌标本存于昆明植物研究所隐花植物标本馆(HKAS38747)。熔点用四川大学科学仪器厂生产的XRC-1型显微熔点仪测定; NMR由Bruker AM-400核磁共振仪测定, TMS为内标; MS由VG Auto Spec-3000和API QSTAR Pulsar质谱仪测定; 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; RP-8和Sephadex LH-20为Merk产品。显色方法为254和365 nm荧光、硫酸-香草醛加热显色及碘蒸气显色。

2 提取与分离

新鲜变绿红菇子实体用95%乙醇室温提取得到约36 g浸膏。浸膏以醋酸乙酯-水分配, 减压浓缩回收溶剂, 得到醋酸乙酯部分约9 g, 水相减压浓缩后用热甲醇溶解得到甲醇部分约16 g。醋酸乙酯部分上硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮系统洗脱得3组分, 组分1经反复柱色谱得化合物 (8 mg)、 (12 mg)和 (15 mg); 组分2经重结晶得化合物 (40 mg); 组分3经反复柱色谱、 Sephadex LH-20(甲醇-氯仿1:1洗脱)分离得化合物 (14 mg)。甲醇部分上硅胶柱分离, 以氯仿-甲醇梯度洗脱得2组分, 组分1经反复柱色谱、 RP-8色谱、 重结晶得化合物

(18 mg)和 (20 mg); 组分2经反复柱色谱、 重结晶得化合物 (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 铁屎米酮(canthin-6-one), 黄色晶体, C₁₄H₈N₂O, mp 161~163 ; ESI-MS *m/z*: 243 ([M + Na]⁺, 100); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.70 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-2), 8.50 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8), 7.98 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.90 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.80 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-1), 7.59 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-9), 7.42 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-10), 6.88 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 159.2 (C-6), 145.6 (C-2), 139.3 (C-4), 139.1 (C-7a), 135.9 (C-3a), 131.7 (C-3b), 130.6 (C-9), 129.9 (C-11b), 128.7 (C-5), 125.4 (C-10), 124.1 (C-11a), 122.4 (C-11), 117.0 (C-8), 116.2 (C-1)。以上波谱数据与文献相符^[3]。

化合物 : 3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯, 无色针晶, C₂₈H₄₄O₃, mp 177~178 ; EI-MS *m/z*: 428 ([M]⁺, 10), 410 ([M - H₂O]⁺, 20), 396 ([M - O₂]⁺, 100), 337 (24), 363 (32), 248 (37), 152 (30), 107 (29), 95 (32), 81 (56), 69 (87), 55 (85); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.50 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 5.19 (1H, dd, *J* = 15.2, 7.6 Hz, H-23), 5.11 (1H, dd, *J* = 15.2, 7.6 Hz, H-22), 3.94~3.92 (1H, m, H-3), 1.06 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, d, *J* = 5.2 Hz, H-28), 0.83 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, H-27)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 135.4 (C-6), 135.2 (C-22), 132.4 (C-23), 130.8 (C-7), 82.1 (C-5), 79.4 (C-8), 66.7 (C-3), 56.4 (C-17), 51.5 (C-14), 51.2 (C-9), 44.6 (C-13), 42.8 (C-24), 39.5 (C-20), 39.1 (C-12), 37.1 (C-10), 37.0 (C-4), 34.7 (C-1), 33.5 (C-25), 30.3 (C-2), 28.2 (C-16), 23.5 (C-11), 20.7 (C-15), 19.9 (C-27), 19.7 (C-26), 18.8 (C-21), 18.2 (C-19), 17.5 (C-28), 12.6 (C-18)。以上波谱数据与文献相符^[5]。

化合物 : 3 β -羟基-麦角甾-5, 7, 22-三烯, 无色

针晶, $C_{28}H_{44}O$, mp 152~154 ; EI-MS m/z : 396 ([M]⁺, 100), 378([M-H₂O]⁺, 7), 363(79), 337(43), 253(38), 157(37), 143(46), 109(29), 95(32), 81(56), 69(84), 55(87); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.56~5.54(1H, m), 5.18~5.17(2H, m, H-22, 23), 3.62~3.60(1H, m, H-3), 1.02(3H, d, J=6.8 Hz, H-4), 0.91(3H, s, H-19), 0.90(3H, d, J=6.4 Hz, H-21), 0.78(3H, d, J=6.4 Hz, H-26, 27), 0.67(3H, s, H-18)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.3(C-8), 139.8(C-5), 135.6(C-22), 132.1(C-23), 119.6(C-6), 116.4(C-7), 70.5(C-3), 55.9(C-17), 54.6(C-14), 46.4(C-9), 42.9(C-13), 42.8(C-24), 40.9(C-4), 40.4(C-20), 39.2(C-12), 38.4(C-1), 37.1(C-10), 33.1(C-25), 32.1(C-2), 28.3(C-16), 23.0(C-15), 21.2(C-21), 21.2(C-11), 19.9(C-26), 19.7(C-27), 17.6(C-28), 16.3(C-19), 12.1(C-18)。以上波谱数据与文献相符^[8]。

化合物 : $3\beta, 5\alpha, 6\beta$ -三羟基-麦角甾-7, 22-二烯, **无色针晶**, $C_{28}H_{46}O_3$, mp 224~226 ; EI-MS m/z : 430([M]⁺, 5), 412([M-H₂O]⁺, 100), 394(70), 379(65), 251(35), 107(28); ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ: 5.75(1H, dd, J=4.8, 2.4 Hz, H-7), 5.24(1H, dd, J=15.2, 7.6 Hz, H-23), 5.19(1H, dd, J=15.2, 7.6 Hz, H-22), 4.82~4.80(1H, m, H-3), 4.31(1H, br. s, H-6), 0.67(3H, s, H-18), 1.53(3H, s, H-19), 1.07(3H, d, J=6.4 Hz, H-21), 0.96(3H, d, J=6.8 Hz, H-28), 0.87(3H, d, J=6.8 Hz, H-27), 0.86(3H, d, J=6.4 Hz, H-26); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ: 142.1(C-8), 136.4(C-22), 132.2(C-23), 120.4(C-7), 76.2(C-5), 74.3(C-6), 67.6(C-3), 56.3(C-17), 55.3(C-14), 43.8(C-9), 43.8(C-13), 43.1(C-24), 41.9(C-4), 40.7(C-20), 40.0(C-12), 38.1(C-10), 33.8(C-2), 33.4(C-25), 32.6(C-1), 28.4(C-16), 23.5(C-15), 22.4(C-11), 20.7(C-26), 20.1(C-21), 19.8(C-27), 17.8(C-28), 18.8(C-19), 12.4(C-18)。以上波谱数据与文献相符^[8]。

化合物 : 硫代乙酸酐, $C_4H_6O_2S$, 白色粉末; FAB-MS m/z : 117(100, [M-H]⁺); ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ: 2.56(3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ: 176.2(s, CO), 29.8(s, -CH₃)。以上波谱数据与文献相符^[9]。

化合物 : 顺丁烯二酸, **无色针晶**, $C_4H_4O_4$, mp 136~138 ; FAB-MS m/z : 115(100, [M-H]⁺); ¹³C-NMR (D₂O, 100 MHz) δ: 173.8(s, C-1, 4), 136.5(d, C-2, 3)。以上波谱数据与文献相符^[9]。

化合物 : **D-阿洛醇**, **无色针晶**, $C_{12}H_{14}O_6$, mp 154~156 ; FAB-MS m/z : 181(100, [M-H]⁺); ¹H-NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 3.74(2H, dd, J=2.8, 11.6 Hz), 3.62(4H, m), 3.55(2H, dd, J=2.8, 11.6 Hz); ¹³C-NMR (D₂O, 100 MHz) δ: 73.6(C-3, 4), 72.0(C-2, 5), 66.0(C-1, 6)。以上数据与文献相符^[10]。

化合物 : 腺嘌呤核苷, **白色粉末**, $C_{10}H_{13}N_5O_4$, FAB-MS m/z : 266(100, [M-H]⁺); ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ: 8.70(1H, s, H-2), 8.60(1H, s, H-8), 8.42(1H, br. s, NH₂), 6.70(1H, d, J=6.0 Hz, H-1), 5.48(1H, t, J=6.0 Hz, H-2), 5.05~5.03(1H, m, H-4), 4.75(1H, t, J=2.8 Hz, H-3), 4.29(1H, dd, J=2.4, 12.4 Hz, H-5a), 4.12(1H, dd, J=2.4, 12.4 Hz, H-5b); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ: 157.8(C-6), 153.3(C-2), 149.6(C-4), 140.6(C-8), 121.5(C-5), 90.9(C-1), 87.7(C-4), 75.6(C-2), 72.4(C-3), 63.1(C-5)。以上波谱数据与文献相符^[10]。

参考文献:

- [1] Hawksworth D L, Kirk P M, Sutton B C, et al. *Dictionary of the Fungi* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [2] 卵晓岚. 中国大型真菌 [M]. 郑州: 河南科技出版社, 2000.
- [3] Fukamiya N, Okano M, Aratani T, et al. Antitumor agents, 79. Cytotoxic antileukemic alkaloids from *Brucea antidyserterica* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49: 428~434.
- [4] Said A, Tokuda H, Farag A, et al. Antitumor activity of *Ailanthus excelsa* (Roxb.) [J]. *Planta Med*, 2006, 72: 965~966.
- [5] Matsueda S, Katsukura Y. Antitumor-active photochemical oxidation products of provitamin D [J]. *Chem Ind*, 1985, 12: 411~412.
- [6] Kahlos K, Kangas L, Hiltunen R, et al. Ergosterol peroxide, an active compound from *Inonotus roditiatus* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(4): 389~390.
- [7] Lin C N, Tome W P, Won S J. Novel cytotoxic principles of Formosan *Ganoderma lucidum* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(4): 998~1002.
- [8] Gao J M, Hu L, Liu J K. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum* [J]. *Steroids*, 2001, 66: 771~774.
- [9] 麻兵继, 刘吉开. 密褶红菇化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(1): 29~32.
- [10] Gao J M, Dong Z J, Liu J K. A new ceramide from the Basidiomycete *Russula cyanoxantha* [J]. *Lipids*, 2001, 36: 175~180.