

长柄炭角菌子实体化学成分研究

麻兵继^{1*}, 阮元¹, 刘吉开²¹河南农业大学农学院中药材系, 郑州 450002; ²中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204

摘要:从长柄炭角菌 (*Xylaria longipes*) 的子实体中分离得到 7 个化合物, 经波谱分析鉴定为 3-羟基麦角甾-5, 7, 22-三烯 (1)、麦角甾-4, 6, 8 (14), 22-四烯-3-酮 (2)、integric acid (3)、1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基-蒽醌 (4)、3, 9-二羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基-3, 4-二氢-1 (2H)-蒽酮 (5)、3-羟基-5, 8-过氧化麦角甾-6, 22-二烯 (6) 和 *D*-阿洛醇 (7)。

关键词:炭棒菌科; 长柄炭角菌; 菌体; integric acid; 蒽醌

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Chemical Study on the Fruiting Bodies of *Xylaria longipes*MA Bing-ji^{1*}, RUAN Yuan¹, LIU Ji-kai²¹Department of Traditional Chinese Medicine, Agronomy College of Henan Agriculture University, Zhengzhou 450002, China;²Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: Seven compounds were isolated from the fruiting bodies of *Xylaria longipes*. They were identified as 3-hydroxyergosta-5, 7, 22-triene (1), ergosta-4, 6, 8 (14), 22-tetraen-3-one (2), integric acid (3), 1-hydroxyl-6, 8-dimethoxy-3-methyl-anthraquinone (4), 3, 9-dihydroxy-6, 8-dimethoxy-3-methyl-3, 4-dihydroanthraen-1 (2H)-one (5), 3-hydroxyl-5, 8-epidioxysterosta-6, 22-diene (6) and *D*-allitol (7).

Key words: Xylariaceae; *Xylaria longipes*; steroid; integric acid; anthraquinone

长柄炭角菌 (*Xylaria longipes*) 为炭棒菌科 (Xylariaceae) 真菌, 子座散生至群生, 常 2~3 个基部相连, 不分枝, 高 2~3 cm, 头部圆柱形, 粗 2~6 mm, 顶端钝圆, 表面暗褐色。柄长 2~9 cm, 粗 1~3 mm。子囊圆筒形, 孢子不等边椭圆形, 暗褐色。该菌生于夏秋季针阔叶林枯腐木上, 主要分布在我国江西、海南、广东、云南等地^[1]。

长柄炭角菌的子实体化学成分未见报道, 但其发酵液的化学成分已有研究。从其发酵液中分离得到 xylaramide, 该化合物具有很强的抗真菌活性, 此外还分离得到 tyrosol 和 2, 5-二羟基咪喃^[2]。在同属真菌还发现白细胞介素-1 转化酶抑制剂 L-741, 494^[3]。为寻找具有生理活性的先导化合物, 我们首次对长柄炭角菌子实体进行了次生代谢产物的研究, 从其子实体中分离了 7 个化合物。以上化合物经波谱分析分别鉴定为 3-羟基麦角甾-5, 7, 22-三烯、麦角甾-4, 6, 8 (14), 22-四烯-3-酮、integric acid、

1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基-蒽醌、3, 9-二羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基-3, 4-二氢-1 (2H)-蒽酮、3-羟基-5, 8-过氧化麦角甾-6, 22-二烯和 *D*-阿洛醇。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

长柄炭角菌 (*Xylaria longipes*) 于 2003 年 7 月采于云南老君山, 标本由昆明植物研究所臧穆教授鉴定, 标本存于中国科学院昆明植物研究所标本馆 (标本号: HKAS-39256)。

XRC-1 型显微熔点仪, 温度计未校正 (四川大学科仪厂生产); JASCO-20 旋光仪; Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪; VG AutoSpec-3000 质谱仪; Bruker AM-400 和 Bruker AM-500 核磁共振仪, TMS 为内标。

层析材料和薄层层析材料由青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为 Merk 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显色及碘蒸气显色。

1.2 提取与分离

320 g 干燥的长柄炭角菌子实体经粉碎后用 4 L

收稿日期: 2006-12-21 接受日期: 2007-02-07

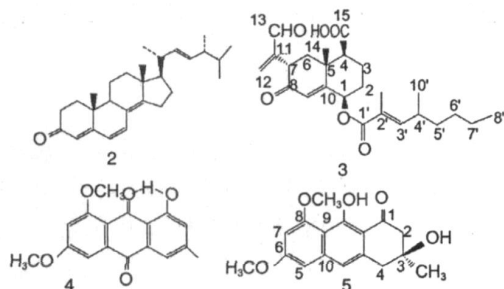
*通讯作者 Tel: 86-371-63504463; E-mail: mbjl23@sina.com

氯仿冷浸提取两次 (2 × 2 L), 每次浸泡时间为 12 h, 过滤, 合并滤液, 减压浓缩得到约 3 g 浸膏。残渣再用 6 L 氯仿-甲醇 (1:1) 冷浸提取两次 (2 × 3 L), 每次浸泡时间也为 12 h, 过滤, 合并滤液, 减压浓缩得到约 5 g 浸膏。

氯仿部分样品经拌样后上硅胶柱分离, 以氯仿-甲醇系统洗脱。在氯仿-甲醇 (98:2) 洗脱部分经重结晶和制备薄层等纯化手段得到化合物 1 (20 mg) 和 2 (12 mg)。在氯仿-甲醇 (95:5) 洗脱部分经 Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 1:1 洗脱) 纯化得到化合物 3 (15 mg)。

氯仿-甲醇 (1:1) 提取的样品经拌样后上硅胶柱分离, 也以氯仿-乙酸乙酯系统洗脱。氯仿-乙酸乙酯 (95:5) 洗脱部分经放置后析出化合物 4 (50 mg)。氯仿-乙酸乙酯 (90:10) 洗脱部分经 Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 1:1 洗脱) 纯化得到化合物 5 (15 mg) 和 6 (10 mg)。最后在氯仿-乙酸乙酯 (50:50) 洗脱部分析出化合物 7 (500 mg)。

1.3 化学结构及鉴定



化合物 1 3-羟基-麦角甾-5, 7, 22-三烯, 无色针晶 (氯仿), mp. 152 ~ 154 °C。EIMS m/z (%): 396 [M]⁺ (80), 378 (21), 271 (55), 253 (43), 55 (100)。与标准品对照一致。

化合物 2 麦角甾-4, 6, 8 (14), 22-四烯-3-酮, C₂₈H₄₀O, 淡黄色针晶 (氯仿), mp. 112 ~ 114 °C, [α]_D²⁰ -18 °; R_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1646, 1636, 1584。EIMS m/z (%): 392 [M]⁺ (10), 377 (5), 268 (26), 173 (12), 129 (22)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 5.71 (1H, s, H-4), 5.99 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-6), 6.57 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 5.14 ~ 5.24 (2H, m, H-22 and 23)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 34.1 (t, C-1), 18.9 (t, C-2), 199.2 (s, C-3), 122.9 (d, C-4), 164.3 (s, C-5), 124.4 (d, C-6), 133.9 (d, C-7), 124.3 (s, C-8), 44.3 (d, C-9), 36.8 (s, C-10), 25.3 (t, C-11), 34.1 (t, C-12), 44.0 (s, C-13), 156.0 (s, C-14), 35.6

(t, C-15), 27.7 (t, C-16), 55.7 (d, C-17), 18.9 (q, C-18), 16.6 (q, C-19), 39.3 (d, C-20), 21.2 (q, C-21), 134.9 (d, C-22), 132.5 (d, C-23), 42.8 (d, C-24), 33.0 (d, C-25), 19.6 (q, C-26), 19.9 (q, C-27), 17.6 (q, C-28)。NMR 数据与文献值符合^[4]。

化合物 3 Integric acid, 无色针晶 (甲醇), mp. 172 ~ 175 °C, [α]_D²⁵ 38.3 ° (c 0.63, CH₃OH), R_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2765, 1762, 1655。EIMS m/z (%): 430 [M]⁺ (5), 412 [M-H₂O]⁺ (9), 260 [C₁₅H₁₆O₄]⁺ (100), 153 [C₁₀H₁₇O]⁺ (80)。NMR 数据见表 1。NMR 数据与文献值符合^[5]。

表 1 化合物 3 的 ¹H and ¹³C NMR (CDCl₃) 数据

No.	C	H (J_{Hz})	HMBC selected
1	72.6 (d)	5.25 (t, J = 2.8)	H-9
2	29.9 (t)	2.15 (m, H), 1.70 (m, H)	
3	20.1 (t)	1.90 (m, H), 2.30 (m, H)	H-1, H-14, H-2
4	53.3 (d)	2.46 (dd, J = 13.2, 3.2)	H-14, H-3
5	32.3 (s)		H-1, H-4, H-9, H-14
6	43.2 (t)	2.12 (dd, J = 13.2, 2.4, H), 2.26 (t, J = 13.6, H)	H-4, H-7, H-14
7	43.1 (d)	3.73 (dd, J = 14.8, 4.4)	H-6, H-6, H-9, H-12
8	196.8 (s)		H-6, H-6, H-7
9	129.6 (d)	6.10 (s)	H-1
10	158.9 (s)		H-1, H-14, H-6
11	147.7 (s)		H-7, H-13
12	136.5 (t)	6.35 (s), 6.25 (s)	H-7
13	193.1 (d)	9.68 (s)	H-12
14	19.5 (q)	1.50 (s)	H-6, H-6
15	177.8 (s)		H-4
1	166.8 (s)		H-1, H-3, H-10
2	125.8 (s)		H-3, H-4, H-10
3	149.7 (d)	6.54 (m)	H-4, H-9, H-10
4	33.3 (d)	2.50 (m)	H-3, H-9
5	36.5 (t)	1.30 (m), 1.41 (m)	H-3, H-9
6	22.8 (t)	1.33 (m)	H-8
7	29.7 (t)	1.20 (m)	H-8
8	14.1 (q)	0.87 (t, J = 7.2)	
9	20.0 (q)	1.00 (d, J = 6.6)	H-3, H-4
10	12.7 (q)	1.80 (d, J = 1.6)	H-3

化合物 4 1-羟基-6, 8-二甲氧基-3-甲基-萘醌, 黄色粉末。EIMS m/z (%): 298 [M]⁺ (100), 280 [M-H₂O]⁺ (45), 269 (40), 252 (55), 149 (40)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 12.95 (1H, s, OH), 7.05 (1H, s, H-2), 7.54 (1H, s, H-4), 7.44 (1H, d, J =

2.4 Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 2.44 (3H, s, Me-C₃), 4.01 (3H, s, MeO-C₆), 3.97 (3H, s, MeO-C₈)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): 162.9 (s, C-1), 124.8 (d, C-2), 146.9 (s, C-3), 120.0 (d, C-4), 103.9 (d, C-5), 162.6 (s, C-6), 104.7 (d, C-7), 165.2 (s, C-8), 187.4 (s, C-9), 183.0 (s, C-10), 146.9 (s, C-4a), 115.2 (s, C-8a), 114.7 (s, C-9a), 137.7 (s, C-10a), 21.9 (q, Me-C₃), 56.6 (q, Me-C₆), 56.0 (q, Me-C₈)。 NMR数据与文献值符合^[6]。

化合物 5 3,9-二羟基-6,8-二甲氧基-3-甲基-3,4-二氢-1(2H)-萘酮,黄色针晶(甲醇), mp. 213~214。 EIMS m/z (%): 302 [M]⁺ (100), 284 [M-H₂O]⁺ (15), 269 (30), 244 (55), 149 (23), 113 (25)。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 2.59 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2), 2.63 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2), 2.82 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-4), 2.86 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-4), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 6.70 (1H, s, H-10), 1.17 (3H, s, Me-C₃), 3.71 (3H, s, Me-C₆), 3.76 (3H, s, C₈)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 202.6 (s, C-1), 48.9 (t, C-2), 69.7 (s, C-3), 43.1 (t, C-4), 98.8 (d, C-5), 161.9 (s, C-6), 97.7 (d, C-7), 160.8 (s, C-8), 164.7 (s, C-9), 117.0 (d, C-10), 136.9 (s, C-4a), 109.4 (s, C-8a), 109.8 (s, C-9a), 141.8 (s, C-10a), 27.6 (q, Me-C₃), 55.0 (q, MeO-C₆), 55.6 (q, MeO-C₈)。以上数据与文献值一致^[7]。

化合物 6 3-羟基-5,8-过氧化麦角甾-6,22-二烯,无色针晶(氯仿), mp. 177~178。 EIMS m/z (%)

z (%): 428 [M]⁺ (10), 410 (10), 396 (40), 363 (35), 251 (85), 55 (100)。与标准品对照一致。

化合物 7 D-阿洛醇,无色针晶(甲醇), mp. 154~156, [α]_D²⁰ 0; FAB-MS m/z (%): 181 [M-H]⁻ (100)。与标准品对照一致。

参考文献

- 1 Yuan MS (袁明生), Sun PQ (孙佩琼). Mushroom in Sichuan (四川蕈菌), 1st Ed. Chengdu: Sichuan Technology Press, 1994. 78.
- 2 Liu JK (刘吉开). Mycochemistry (高等真菌化学), 1st Edition. Beijing: China Science & Technology Press, 2004. 241-242.
- 3 Michael J, Salvatore OD, Hensens LZ, et al. L741, 494 a fungal metabolite that is an inhibitor of interleukin-1 converting enzyme. *J Nat Prod*, 1994, 57: 755-757.
- 4 Kobayashi M, Krishna M, Ishida K. Marine sterols, Occurrence of 3-oxo-4, 6, 8 (14)-triunsaturated steroids in the sponge *Dysidea herbacea*. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 72-74.
- 5 Sheo BS, Deborah Z, Jon P, et al. Structure and absolute stereochemistry of HIV-1 integrase inhibitor integrin acid. A novel eremophilane sesquiterpenoid produced by a *Xylaria* sp. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 8775-8779.
- 6 Kesava B, Hanumaiah T, Rao CP. Anthraquinones in *Ventilago species*. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2583-2584.
- 7 Steglich W, Oertel B. Untersuchungen zur constitution und verarbeitung der farbstoffe von *Cortinarius*, untergattung phlegmacium. *Sydowia Anna Mycol*, 1984, 37: 284-286.