

红乳菇子实体化学成分研究

麻兵继¹, 阮元¹, 刘吉开²

(1. 河南农业大学农学院中药材系, 河南郑州 450002 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204)

摘要 目的: 研究红乳菇 (*Lactarius rufus*) 的子实体中次生代谢产物。方法: 利用常规色谱分离技术对红乳菇干燥子实体的甲醇提取物进行分离。结果: 分离鉴定了 6 个化合物, 经波谱分析分别鉴定为硬脂酸 (1)、3β-羟基-麦角甾-5, 7, 22-三烯 (2)、sotolon (3)、lactarorufin A (4)、rufus lactone (5) 和 D-阿洛糖醇 (6)。结论: 化合物 5 是红乳菇子实体的主要倍半萜成分, 具有一定的深入研究价值。

关键词 红乳菇; 化学成分; 倍半萜

中图分类号: R284.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2008)02-0233-02

Chemical Constituents Study on the Fruiting Bodies of *Lactarius rufus*

MA Bing-jie¹, RUAN Yuan¹, LIU Jikai²

(1. Department of Traditional Chinese Medicine, Agronomy College of Henan Agriculture University, Zhengzhou 450002, China 2. Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Objective To investigate the chemical constituents of *Lactarius rufus*. Methods Chemical constituents of *Lactarius rufus* were isolated by column chromatography. Results Six compounds were isolated and identified as stearic acid (1), 3β-hydroxyergosta-5, 7, 22-triene (2), sotolon (3), lactarorufin A (4), rufus lactone (5) and D-allitol (6), respectively. Conclusion Compound 5 is the main sesquiterpenoid of *Lactarius rufus* and has the potential for the further investigation.

Key words *Lactarius rufus*; Chemical constituents; Sesquiterpenoids

乳菇属真菌大多可食用, 有的还能食药兼用或专门药用, 该属某些真菌具有抗病毒、抗肿瘤、抗突变、抗衰老、降血脂、免疫调节等作用^[1]。红乳菇 (*Lactarius rufus*) 属乳菇属高等真菌, 菌盖直径 5~8 厘米, 表面暗红色, 扁球形。菌肉淡红色, 乳汁白色, 不变色, 味苦辣。菌柄圆柱形, 与菌盖同色, 基部有细绒毛, 中空。此菌夏秋针阔叶林地上散生或群生, 与树木形成菌根。主产于四川、云南等地。文献报道从该菌中分离得到一系列五元环内酯型乳菇烷型倍半萜, 它们味道苦涩, 推测在化学防卫中起到重要作用^[2]。为寻找具有生理活性的先导化合物, 本实验对红乳菇进行了次生代谢产物的研究。从红乳菇子实体的甲醇提取物中分离了 6 个化合物, 经波谱学鉴定, 分别为硬脂酸 (1)、3β-羟基麦角甾-5, 7, 22-三烯 (2)、sotolon (3)、lactarorufin A (4)、rufus lactone (5) 和 D-阿洛糖醇 (6), 其中化合物 5 是红乳菇子实体的主要倍半萜成分。结构式如图 1。

1 仪器与材料

红乳菇于 2003 年 7 月采于云南哀老山, 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-39250)。

熔点由四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微

熔点仪测定, 温度计未校正; 比旋光值由 JASCO-20 旋光仪测定; IR 由 Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪测定; 质谱由 VG AutoSpec-3000 质谱仪测定; 核磁共振由 Bruker AM-400 和 Bruker AM-500 测定, 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 Merck 公司产品。显色方法为 254 nm、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。

2 提取与分离

干燥的红乳菇子实体 600 g 经甲醇 6 升室温提取两次 (2 × 3 L), 每次浸泡时间为 12 h 过滤, 合并滤液, 减压浓缩得到浸膏约 40 g 以氯仿-水分配, 得到氯仿部分萃取物约 15 g 氯仿部分样品拌样后上硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮系统梯度洗脱。在石油醚-丙酮 (8:2) 洗脱部分约 10 g 经重结晶得到化合物 1 (6 g)。石油醚-丙酮 (7:3) 洗脱部分得到约 1.2 g 该部分经重结晶得到化合物 2 (60 mg); 剩余部分经制备薄层得到化合物 3 (25 mg), 经 Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 1:1 洗脱) 纯化, 得到化合物 4 (10 mg) 和 5 (120 mg)。氯仿萃取后的水相经浓缩后重结晶得到化合物 6 (2.1 g)。

3 化学结构及鉴定

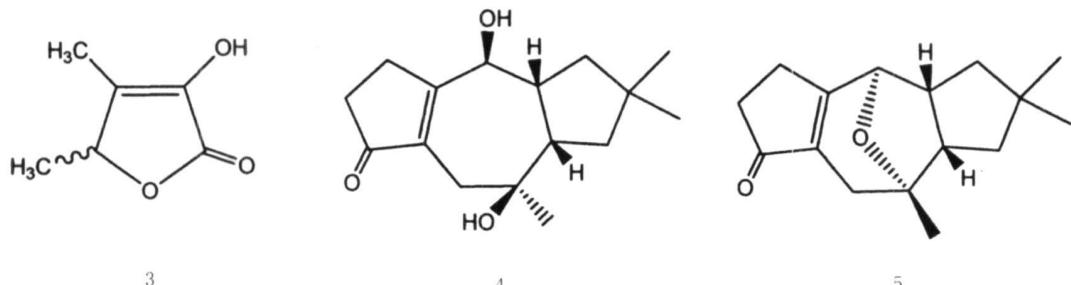


图 1 化合物 3、4 和 5 的结构

化合物 1: 白色固体。EI MS m/z (%): 284 [M]⁺(94), 241(45), 185(100), 171(43), 143(25), 129(95)。与标准品对照一致, 确定该化合物为硬脂酸。

化合物 2 无色针晶(氯仿), mp 152~154°C。EI MS m/z (%): 396 [M]⁺(80), 378(21), 271(55), 253(43), 55(100)。与标准品对照一致, 确定该化合物为 3 β -羟基麦角甾-5,7,22三烯。

化合物 3 白色固体。EI MS m/z (%): 128 [M]⁺(10), 112(30), 99(40), 84(32), 72(100)。¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz) δ 4.69(1H, m, H-5), 1.74(3H, s, H-7), 1.25(3H, d, J=6.4Hz, H-6); ¹³C-NMR(CDCl₃, 100MHz) δ 170.7(s, C-2), 129.1(s, C-3), 127.8(s, C-4), 78.4(d, C-5), 18.4(q, C-7), 9.6(q, C-6)。NMR 数据与文献^[5]值符合, 确定该化合物为 sotolon(3-羟基-4,5-二甲基呋喃酮)。

化合物 4 无色油状物。¹³C-NMR(CDCl₃, 100MHz) δ 45.5(t, C-1), 49.1(d, C-2), 75.1(s, C-3), 34.8(t, C-4), 175.6(s, C-5), 123.3(s, C-6), 160.1(s, C-7), 67.4(d, C-8), 46.2(d, C-9), 45.3(t, C-10), 36.9(s, C-11), 31.3(q, C-12), 71.8(t, C-13), 29.2(q, C-14), 26.4(q, C-15)。NMR 数据与文献^[4]值符合, 确定该化合物为 lactarofurfin A。

化合物 5 绿色油状物。[α]_D^{22.6}=-5.87°(c=0.24 CHCl₃)。EI MS m/z (%): 248([M]⁺, 100), 233(37), 230(17), 206(33), 204(51), 170(47), 152(64), 122(93)。¹H-NMR(CDCl₃, 500MHz): 81.60(1H, dd, J₁=11.6Hz, J₂=8.8Hz, H-1 α), 1.09(1H, t, J=11.8Hz, H-1 β), 2.62(1H, m, H-2), 2.59(1H, br, s, H-4 α), 2.48(1H, br, s, H-4 β), 4.04(1H, d, J=3.3Hz, H-8), 2.82(1H, m, H-9), 1.46(1H, dd, J₁=11.5Hz, J₂=6.3Hz, H-10 α), 0.97(1H, over-

lapped H-10 β), 1.22(3H, s, H-12), 4.88(1H, br, d, J=17.4Hz, H-13 α), 4.53(1H, br, d, J=17.4Hz, H-13 β), 0.95(3H, s, H-14), 0.98(3H, s, H-15); ¹³C-NMR(CDCl₃, 125MHz) δ 45.1(t, C-1), 49.1(d, C-2), 74.7(s, C-3), 34.7(t, C-4), 175.8(s, C-5), 123.4(s, C-6), 160.1(s, C-7), 67.1(d, C-8), 46.0(d, C-9), 45.3(t, C-10), 36.8(s, C-11), 31.0(q, C-12), 71.7(t, C-13), 26.4(q, C-14), 29.1(q, C-15)。NMR 数据与文献^[5]值符合, 确定该化合物为 rufus lactone。

化合物 6 无色针晶(甲醇), mp 154~156°C。[α]_D²⁰=+0°。FAB-MS m/z (%): 181[M+H]⁺(100)。与标准品对照一致, 确定该化合物为 D-阿洛糖醇。

参 考 文 献

- [1] 计红芳, 杨谦, 宋瑞清. 乳菇属真菌应用研究进展. 林业科技, 2006, 31(3): 28-30.
- [2] Konitz A, Bogucka Ledochowska M, Dauter Z, et al. The structure of iso lactarofurfin. Tetrahedron Letters, 1977, 38: 3401-3402.
- [3] Blenk I, Lin M, Fumaux R, et al. Formation of 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (sotolone) from 4-hydroxy-L-isoleucine and 3-amino-4,5-dimethyl-3,4-dihydro-2(5H)-furanone. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44: 1851-1853.
- [4] Giovanni V, Maria DB, Paola VF, et al. Sesquiterpenes from Lactarius blennius. Phytochemistry, 1976, 15: 1953-1956.
- [5] Luo DQ, Wang F, Liu JK. Rufus lactone, a new antifungal sesquiterpene from the fruiting bodies of the basidiomycete Lactarius rufus. The Journal of Antibiotics, 2005, 58(7): 456-459.

(2007-09-11 收稿)