

文章编号: 1000-4025(2008)06-1255-03 *

拟白蘑菇实体化学成分研究

麻兵继¹, 申进文¹, 王佩佩¹, 刘吉开²

(1 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: 从高等真菌拟白蘑菇 (*Tricholomopsis rutilis*) 干燥子实体的甲醇提取物中分离并鉴定了 6 个化合物, 它们分别是软脂酸甲酯(1)、软脂酸(2)、麦角甾-5, 7, 22-三烯-3 β -醇(3)、5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇(4)、麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇(5)和 5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯-3 β -O-葡萄糖苷(6)。以上化合物均为首次从拟白蘑菇中获得。

关键词: 拟白蘑菇; 甾体; 5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯-3 β -O-葡萄糖苷

中图分类号: Q501 **文献标识码:** A

Chemical Components of the Fruiting Bodies of *Tricholomopsis rutilis*

MA Bing-ji¹, SHEN Jin-wen¹, WANG Pei-pei¹, LIU Ji-kai²

(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: Six compounds were isolated from the dried fruiting bodies of *Tricholomopsis rutilis*, and their structures were identified with spectral methods as methyl palmitate(1), palmitic acid(2), ergosta-5, 7, 22-trien-3 β -ol(3), 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol(4), ergosta-7, 22-dien-3 β , 5 α , 6 β -triol(5) and 5 α , 8 α -epidioergosta-6, 22-dien-3 β -O-glucopyranosyl(6), respectively. Compounds 1 ~ 6 were obtained from this higher fungi for the first time.

Key words: *Tricholomopsis rutilis*; steroids; 5 α , 8 α -epidioergosta-6, 22-dien-3 β -O-glucopyranosyl

拟白蘑菇 (*Tricholomopsis rutilis*) 为口蘑科 (Tricholomataceae) 拟白蘑菇属 (*Tricholomopsis*) 高等真菌。该属在中国仅记载 8 种 1 变种, 资源十分珍贵。拟白蘑菇担子果口蘑状, 菌盖肉质, 常为黄色或灰白色。该菌菌盖被有淡红色、青紫色或黑色纤毛或鳞片。菌柄中生, 中实至中空, 菌肉白色至黄色。该菌多木生或生于植物残体上, 罕地上生^[1]。关于拟白蘑菇属真菌化学成分的研究报道很少, 最近在同属真菌 *Tricholomopsis rutilans* 中分离得到 2 个甾体长链脂肪酸酯^[2]。笔者对拟白蘑菇实体首次进行次生代谢产物的研究, 希望寻找到具有生理活性的化合物, 以探讨该真菌应用价值。

1 材料和方法

1.1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪为四川大学科学仪器厂生产, 温度计未校正; JASCO-20 旋光仪; VG Auto-Spec-3000 质谱仪; 核磁共振测定用 Bruker AM-400 和 Bruker AM-500, 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 L H-20 为 Merk 公司产品。

拟白蘑菇于 2004 年 7 月采于云南丽江老君山, 标本由中国科学院昆明植物研究所纪大千教授鉴定为 *Tricholomopsis rutilis*, 标本 (200408011) 存于中国

* 收稿日期: 2007-12-28; 修改稿收到日期: 2008-05-04

基金项目: 云南省自然科学基金 (2003B0027M)

作者简介: 麻兵继 (1975 -), 博士, 副教授, 主要从事药用菌化学及中药质量标准研究。E-mail: mbj123@sina.com

科学院昆明植物研究所标本馆。

1.2 提取与分离

400 g 干燥的拟白蘑子实体经粉碎后用甲醇 4 L (2 × 2 L) 室温浸泡 12 h, 过滤, 合并提取液减压回收溶剂得到浸膏约 30 g。样品经拌样后上硅胶柱分离, 以氯仿-甲醇系统梯度(100 0 ~ 70 30)洗脱, 每 300 mL 收集 1 次。在氯仿洗脱部分经反复柱层析得到化合物 1 (25 mg) 和化合物 2 (130 mg)。氯仿-甲醇(90 10, V/V) 部分经重结晶得到化合物 3 (15 mg) 和化合物 4 (56 mg)。氯仿-甲醇(80 20, V/V) 部分经 Sephadex L H-20 纯化得到化合物 5 (20 mg) 和化合物 6 (110 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 $C_{17}H_{34}O_2$, 无色油状物。EFMS: m/z (%) : 270 (M^+ , 51), 239 (14), 227 (21), 171 (15), 109 (43), 97 (42), 87 (81), 74 (100), 59 (55)。 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 3.65 (3H, s, OCH_3), 2.28 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2), 0.86 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-18)。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 175.2 (C-1), 51.7 (OCH_3), 29.3 ~ 17.8 (C-2 ~ C-17), 14.1 (C-18)。以上波谱数据与文献[3]报道的软脂酸甲酯数据吻合。

化合物 2 $C_{16}H_{32}O_2$, 无色固体。EFMS: m/z (%) : 256 (M^+ , 100), 241 (35), 227 (43), 211 (62), 97 (40), 87 (65), 74 (90), 69 (45)。经 TLC 与标准品对照确定该化合物为软脂酸。

化合物 3 $C_{28}H_{44}O$, 无色针晶(氯仿), mp 152 ~ 154, $[\alpha]_D^{24} = -129$ ($c = 0.22$, $CHCl_3$), EFMS: m/z (%) : 396 ($[M]^+$, 80), 378 (21), 271 (55), 253 (43), 55 (100)。 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 5.58 (1H, m, H-6), 5.36 (1H, m, H-7), 5.14 ~ 5.26 (2H, m, H-22, 23), 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, $J = 6.9$ Hz, H-21), 0.81 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.78 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.61 (3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 38.4 (C-1), 32.1 (C-2), 70.5 (C-3), 40.9 (C-4), 139.8 (C-5), 119.6 (C-6), 116.4 (C-7), 141.3 (C-8), 46.4 (C-9), 37.1 (C-10), 21.2 (C-11), 39.2 (C-12), 42.9 (C-13), 54.6 (C-14), 23.0 (C-15), 28.3 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 16.3 (C-19), 40.4 (C-20), 21.2 (C-21), 135.6 (C-22), 132.1 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.9 (C-26), 19.7 (C-27), 17.6 (C-28)。以上波谱数据与文献[4, 5]报道的麦角甾-5, 7, 22-三烯-3 β -醇数据吻合。

化合物 4 $C_{28}H_{44}O_3$, 无色针晶(氯仿), mp 177 ~ 178, $[\alpha]_D^{20} = +20$ ($c = 0.1$, 氯仿)。EFMS: m/z (%) : 428 ($[M]^+$, 10), 410 (10), 396 (40), 363 (35), 251 (85), 55 (100)。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 3.94 (1H, m, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-7), 0.88 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 5.11 (1H, dd, $J = 6.6, 15.2$ Hz, H-22), 5.19 (1H, dd, $J = 7.6, 15.1$ Hz, H-23), 0.83 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-27), 0.89 (3H, m, H-28)。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 135.4 (C-6), 135.1 (C-22), 132.3 (C-23), 130.6 (C-7), 82.2 (C-5), 79.4 (C-8), 66.3 (C-3), 56.1 (C-17), 51.6 (C-14), 51.0 (C-9), 44.5 (C-13), 42.7 (C-24), 39.7 (C-12), 36.9 (C-10), 34.6 (C-1), 33.0 (C-25), 30.0 (C-2), 28.6 (C-16), 23.3 (C-11), 20.6 (C-21), 20.5 (C-15), 19.8 (C-26), 19.6 (C-27), 18.1 (C-19), 17.5 (C-28), 12.8 (C-18)。以上波谱数据与文献[6, 7]报道的 5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇数据吻合。

化合物 5 $C_{28}H_{46}O_3$, 无色针晶(甲醇), mp 224 ~ 226, $[\alpha]_D^{24} = -22.6$ ($c = 0.21$, MeOH)。EFMS: m/z (%) : 430 ($[M]^+$, 5), 412 (100), 394 (70), 379 (65), 251 (35), 107 (28)。 1H -NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ : 5.73 (1H, dd, $J = 4.8, 2.4$ Hz, H-7), 5.24 (1H, dd, $J = 15.4, 7.3$ Hz, H-23), 5.19 (1H, dd, $J = 15.4, 7.8$ Hz, H-22), 4.82 (1H, m, H-3), 4.31 (1H, brs, H-6), 0.67 (3H, s, H-18), 1.53 (3H, s, H-19), 1.07 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.96 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.87 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26)。 ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 100 MHz) δ : 32.6 (C-1), 33.8 (C-2), 67.6 (C-3), 41.9 (C-4), 76.2 (C-5), 74.3 (C-6), 120.4 (C-7), 141.6 (C-8), 43.8 (C-9), 38.1 (C-10), 22.4 (C-11), 40.0 (C-12), 43.8 (C-13), 55.3 (C-14), 23.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.3 (C-17), 12.5 (C-18), 18.8 (C-19), 40.7 (C-20), 20.1 (C-21), 136.2 (C-22), 132.2 (C-23), 43.1 (C-24), 33.4 (C-25), 20.7 (C-26), 19.8 (C-27), 17.8 (C-28)。以上波谱数据与文献[8, 9]报道的麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇数据吻合。

化合物 6 $C_{34}H_{56}O_8$, 白色粉末。FAB $^-$ -MS: m/z (%) : 589 ($[M-H]^-$, 100)。 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 4.94 (1H, m, H-3), 6.37 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 6.60 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 0.78 (3H, s, H-18), 1.16 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.12 (1H, dd, $J = 15.4, 8.0$ Hz, H-22), 5.22 (1H,

$dd, J = 15.4, 8.0 \text{ Hz}$, H-23), 0.96(3H, m, H-26), 0.88(3H, m, H-27), 0.98(3H, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, H-28), 4.89(1H, d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-1), 4.08(1H, dd, $J = 8.8, 7.8 \text{ Hz}$, H-2), 4.18(1H, m, H-3), 4.22(1H, m, H-4), 3.75(1H, m, H-5), 4.56(1H, dd, $J = 11.7, 4.9 \text{ Hz}$, H-6a), 4.44(1H, dd, $J = 11.7, 4.9 \text{ Hz}$, H-6b). $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz})$, δ : 35.1(C-1), 29.0(C-2), 73.8(C-3), 34.2(C-4), 82.7(C-5), 136.1(C-6), 131.6(C-7), 79.6(C-8), 52.2(C-9), 37.4(C-10), 21.1(C-11), 39.5(C-12), 44.6(C-13), 52.0(C-14), 23.6(C-15), 29.2(C-16), 56.2(C-17), 13.1(C-18), 18.1(C-19), 40.1(C-20), 21.1(C-21), 136.0(C-22), 132.3(C-23), 43.0(C-24), 33.3(C-25), 20.2(C-26), 19.9(C-27), 17.8(C-28), 103.1(C-1), 75.3(C-2), 78.8(C-3), 71.2(C-4), 78.6(C-5), 62.7(C-6). 以上波谱数据与文献[4]报道的 $5\alpha, 8\alpha$ -过氧化麦角甾-6,22-二

烯-3 β -O-葡萄糖苷数据吻合.

3 讨 论

本研究首次从拟白蘑干燥子实体的甲醇提取物中分离并鉴定了6个化合物.从该野生真菌子实体的次生代谢产物分析来看,甾体化合物是拟白蘑主要化学成分.据文献报道高等真菌中甾体类化学成分有性激素样作用以及抗炎、抗病毒、抗癌等作用,在药用或食用方面有较强的保健价值^[11].目前对于拟白蘑的研究还很欠缺,比如菌种的纯化、接种、人工栽培或液体深层发酵技术还很少提及,对该真菌的氨基酸、蛋白质、微量元素等分析研究也鲜见文献报道.本实验从研究拟白蘑子实体化学成分分离鉴定着手,首次明确分离出了6种化合物,明确了该真菌次生代谢产物,为进一步开发利用拟白蘑珍稀真菌奠定了基础.

参考文献:

- [1] LIU P G(刘培贵). Classification of the genus *Tricholomopsis* from the southwest China[J]. *Mycosystema*(真菌学报), 1994, 13(3): 181 - 187(in Chinese).
- [2] WANG F, LIU J K. Two new steryl esters from the basidiomycete *Tricholomopsis rutilans*[J]. *Steroids*, 2005, 70: 127 - 130.
- [3] LUO Y M(罗永明), XIONG W SH(熊文淑). Chemical constituents from *Nyssa sinensis* Oliv. [J]. *China Journal of Chinese Material Medica*(中国中药杂志), 1991, 16(7): 424 - 425(in Chinese).
- [4] ZHANG J(张 嘉), YANG Y Q(杨延旗), DAN H(淡 海), GAO J M(高锦明). Constituents from the *Armillariella mellea*[J]. *Acta Bot. Boreal.-Occident. Sin.* (西北植物学报), 2002, 22(4): 952 - 956(in Chinese).
- [5] WANG X Q(王雪芹), SUN L R(孙隆儒). Study on the chemical constituents of *Lasiosphaera fenzlii* Reich. [J]. *Nat. Prod. Res. Dev.* (天然产物研究与开发), 2007, 19(5): 809 - 810(in Chinese).
- [6] KAWAGISHI H, KATSUMI R, SAZAWA T, MIZUNO T. Cytotoxic steroids from the mushroom *Agaricus blazei*[J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2 777 - 2 779.
- [7] ZHANG A L(张鞍灵), GAO J M(高锦明). Constituents from the basidiomycetes *Paxillus pannoides*[J]. *Acta Bot. Boreal.-Occident. Sin.* (西北植物学报), 2002, 22(2): 391 - 395(in Chinese).
- [8] GAO J M, HU L, LIU J K. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum*[J]. *Steroids*, 2001, 66: 771 - 774.
- [9] ZHU F(朱 峰), PENG Y M(彭毓敏), CHEN G Y(陈光英), LIN Y CH(林永成). Studies on the steroid components isolated from marine fungus No. 2492 from the South China Sea[J]. *Journal of Foshan University*(Nat. Sci. Ed.) (佛山科学技术学院学报·自然科学版), 2003, 21(2): 60 - 62(in Chinese).
- [10] TAKAISHI Y, UDA M, OHASHI T. Glycosides of ergosterol derivatives from *Hericum erinacens*[J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4 117 - 4 120.
- [11] 刘吉开. 高等真菌化学[M]. 北京: 中国科学出版社, 2004: 39 - 40.