

紫牛肝菌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:研究紫牛肝菌 *Boletus vioaceo-fuscus* 子实体的化学成分。方法:紫牛肝菌丙酮提取物经柱色谱分离并根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果:分离鉴定了 6 个化合物,分别是 3-羟基麦角甾-5,7,22-三烯(1),琥珀酸酐(2), (22E,24R)-5,6-过氧麦角甾-8,22-二烯-3,7-二醇(3), (22E,24R)-5,6-过氧麦角甾-8(14), 22-二烯-3,7-二醇(4),脑苷酯 B(5)和腺嘌呤核苷(6)。结论:以上所有化合物均为首次从该真菌中分离得到。

[关键词] 紫牛肝菌;子实体;甾体;脑苷酯 B

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2007)17-1766-02

牛肝菌科 Boletaceae 真菌是我国具有广泛食用、药用价值资源丰富的高等真菌。紫牛肝菌 *Boletus vioaceo-fuscus* 为牛肝菌科真菌,菌盖 6~8 cm,紫褐色,边缘色浅或近白色。菌肉味柔和,白色,伤后不变色。菌柄粗棒状,紫褐色,全柄表面具明显白色网纹。该菌主产于四川、云南、广东、贵州等地。紫牛肝菌为美味食用菌,但量少,见于滇中市场,与其他牛肝菌混售^[1,2]。迄今为止,尚无其化学成分的报道。作者对采自云南老君山的紫牛肝菌进行了次生代谢产物的研究,从中分离鉴定了 6 个化合物,分别为 3-羟基麦角甾-5,7,22-三烯(1),琥珀酸酐(2), (22E,24R)-5,6-过氧麦角甾-8,22-二烯-3,7-二醇(3), (22E,24R)-5,6-过氧麦角甾-8(14), 22-二烯-3,7-二醇(4),脑苷酯 B(5)和腺嘌呤核苷(6),为进一步研究该真菌的营养、保健、药理作用提供依据。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪由四川大学科仪厂生产,温度计未校正;JASCO-20 旋光仪;VG AutoSpec-3000 质谱仪;Bruker AM-400 和 Bruker AM-500 核磁共振仪,TMS 为内标。色谱材料和薄层色谱材料由青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

紫牛肝菌于 2005 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为 *B. vioaceo-fuscus*,标本(200507016)存于中国科学院昆明植物研究所标本馆。

2 提取分离

300 g 新鲜的紫牛肝菌子实体用 1.5 L 的丙酮室温浸泡 48 h,滤液加无水硫酸钠干燥除水,减压回收溶剂,得到约 5 g 的浸膏。样品经拌样后上硅胶柱分离,以氯仿-甲醇系统洗脱。氯仿-甲醇(95:5)部分经重结晶得到化合物 1(500 mg)和 2(10 mg)。氯仿-甲醇(90:10)部分经重结晶得到化合物 3(25 mg)和 4(40 mg)。氯仿-甲醇(80:20)部分经 Sephadex LH-20 纯化,以氯仿-甲醇(50:50)洗脱,得到化合物 5(28 mg)和 6(36 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针晶(氯仿), $[\alpha]_D^{24} - 129$ (c 0.22, CHCl₃), mp 152~154。与标准品对照确定该化合物为 3-羟基麦角甾-5,7,22-三烯。

化合物 2 白色针晶(氯仿), mp 102~104。EIMS m/z (%): 100 [M]⁺ (55), 72 (20), 55 (100)。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 2.40 (4H, br s, 2 × CH₂)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 165.5 (CO), 25.8 (CH₂)。以上波谱数据与文献[3]中的琥珀酸酐的数据吻合。

化合物 3 白色针晶(氯仿), mp 178~179。EIMS m/z (%): 428 [M]⁺ (12), 410 (25), 392 (35), 377 (60), 285 (50), 267 (55)。 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz): 32.0 (C-1), 31.1 (C-2), 68.2

[收稿日期] 2007-01-18

[通讯作者] *麻兵继, Tel: (0371) 63504463, E-mail: 2mbj123

@sina.com

• 1766 •

(C-3), 40.5 (C-4), 64.8 (C-5), 63.7 (C-6), 67.1 (C-7), 133.9 (C-8), 128.3 (C-9), 38.8 (C-10), 24.2 (C-11), 36.3 (C-12), 42.5 (C-13), 50.7 (C-14), 24.2 (C-15), 29.6 (C-16), 54.1 (C-17), 11.7 (C-18), 22.7 (C-19), 40.8 (C-20), 21.3 (C-21), 136.3 (C-22), 132.2 (C-23), 43.1 (C-24), 33.4 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.8 (C-28)。以上波谱数据与文献 [4] 中的 (22E, 24R)-5, 6 过氧麦角甾-8, 22-二烯-3, 7 二醇的数据吻合。

化合物 4 白色针晶 (氯仿), mp 124 ~ 125。EIMS m/z (%): 428 [M]⁺ (8), 410 (80), 392 (30), 377 (50), 285 (20), 267 (45)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz): 32.4 (C-1), 27.8 (C-2), 68.3 (C-3), 40.9 (C-4), 66.9 (C-5), 62.5 (C-6), 65.2 (C-7), 127.4 (C-8), 39.6 (C-9), 36.5 (C-10), 19.6 (C-11), 37.1 (C-12), 43.2 (C-13), 150.5 (C-14), 25.2 (C-15), 33.1 (C-16), 57.3 (C-17), 18.3 (C-18), 16.7 (C-19), 40.1 (C-20), 21.5 (C-21), 136.0 (C-22), 132.3 (C-23), 43.1 (C-24), 33.4 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.8 (C-28)。以上波谱数据与文献 [4] 中的 (22E, 24R)-5, 6 过氧麦角甾-8 (14), 22-二烯-3, 7 二醇数据吻合。

化合物 5 白色粉末 (甲醇), [α]_D²⁷ + 5.2 (c 0.1, MeOH)。FAB-MS m/z (%): 726 [M - H]⁻ (100), HR-FAB-MS m/z : 726.5561。与标准品对照确定该化合物为脑苷酯 B。

化合物 6 白色粉末 (甲醇)。FAB-MS m/z (%): 266 [M - H]⁻ (100)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 7.62 (1H, s, H-8), 7.59 (1H, s, H-2), 6.59 (1H, br s, NH₂); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 151.5 (C-2), 151.9 (C-4), 116.6 (C-5), 154.4 (C-6), 139.8 (C-8)。以上波谱数据与文献 [5] 中的腺嘌呤核苷数据吻合。

[参考文献]

- [1] 王向华, 刘培贵, 于富强. 云南野生商品蘑菇图鉴 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004: 40.
- [2] 王一心, 杨桂枝, 狄勇. 黑牛肝菌降血脂及抗氧化作用的实验研究 [J]. 大理学院学报, 2004, 3 (3): 6.
- [3] 周洪雷, 张义虎, 魏璐雪. 干姜化学成分的研究 [J]. 中医药学报, 2001, 29 (4): 33.
- [4] Yue J M, Chen S N, Lin Z W, et al. Steroids from the fungus *Lactarium volenii* [J]. Phytochemistry, 2001, 56: 801.
- [5] 高锦明, 黄泽军, 刘吉开. 蓝黄红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22 (1): 85.

Chemical study on fruiting bodies of *Boletus vioaceo-fuscus*

MA Bing-ji¹, RUAN Yuan¹, LU Ji-ka²

(1. Department of traditional Chinese medicine, gromany 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 *Boletus vioaceo-fuscus*. **Method:** The compounds were isolated with column chromatography. The structures were determined by spectroscopic techniques. **Result:** Six compounds were isolated from the fruiting bodies of *Boletus vioaceo-fuscus*. They were identified as ergosta-5, 7, 22-triene-3-ol (1), dihydrofuran-2, 5-dione (2), (22E, 24R)-5, 6-epoxyergosta-8, 22-diene-3, 7-diol (3), (22E, 24R)-5, 6-epoxyergosta-8 (14), 22-diene-3, 7-diol (4), cerebroside B (5) and adenosine (6), respectively. **Conclusion:** All the Compounds were obtained from the fruiting bodies of *Boletus vioaceo-fuscus* for the first time.

[Key words] *Boletus vioaceo-fuscus*; steroids; cerebroside B

[责任编辑 牛泽宇]