

# 综 述

## 灵芝三萜化学成分研究进展

陈若芸 于德泉

(中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

灵芝为担子菌纲, 多孔菌科(Polyporaceae)灵芝属(*Ganoderma*)真菌赤芝(*Ganoderma lucidum*)和紫芝(*G. japonicum*)的总称。灵芝属真菌国内有二十多种, 包括赤芝、黄芝、紫芝、黑芝、薄盖灵芝、树舌等, 多分布于云、贵、冀、吉、苏、浙、闽等省。灵芝在我国已有悠久的药用历史, 始载于《神农本草经》, 具有补中益气、滋外强壮、扶正固本、延年益寿等功效, 列为名贵药材。由于野生灵芝生长分散、采集困难等原因, 因此到目前为止, 国内外研究过的灵芝属真菌仅有赤芝(*G. lucidum*)、紫芝(*G. japonium*)、树舌(*G. applanatum*)、薄盖灵芝(*G. capense*)、南方灵芝(*G. australe*)等五种, 其中研究最多的是赤芝。

灵芝属真菌化学成分已知有多糖类<sup>(1~9)</sup>、核苷类<sup>(10~11)</sup>、呋喃类衍生物<sup>(12)</sup>、甾醇类<sup>(13~18)</sup>、生物碱类<sup>(19)</sup>、多肽氨基酸类<sup>(20)</sup>及三萜类<sup>(21~57)</sup>等。三萜类化合物是1982年首次从赤芝中分得, 至1988年已报道105个新的三萜类化合物均从赤芝中分得。本文重点介绍灵芝三萜类化合物的分离、鉴定及光谱特征。

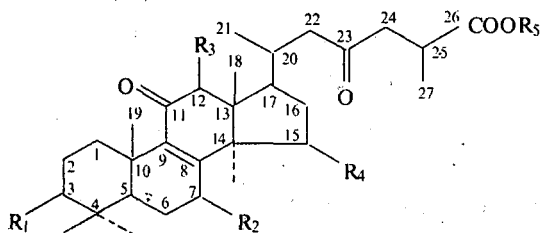
### 一. 灵芝三萜化合物的提取分离

灵芝中的三萜类化合物全部是从野生或栽培的赤芝子实体和人工培养的赤芝菌丝体中分到。提取方法大致有三类, 一是用甲醇或乙醇为溶剂提取, 提取物直接进行分离<sup>(27)</sup>。二是用甲醇或乙醇提取, 提取物经碱处理分出总酸部分再进行分离<sup>(23, 37)</sup>。三是用制备衍生物的方法进行分离<sup>(24)</sup>, 即先用乙醚提取, 其总酸部分用重氮甲烷甲基化, 然后再分离。分离手段基本是采用反复硅胶柱层析, 所得较纯的部分再经低压柱层析、薄层制备、高效液相色谱制备等方法。硅胶柱层析常用溶剂为  $\text{CHCl}_3$ — $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOAc}$ — $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{EtOAc}$ — $\text{acetone}$ ,  $\text{EtOAc}$ — $\text{CHCl}_3$  等系统。

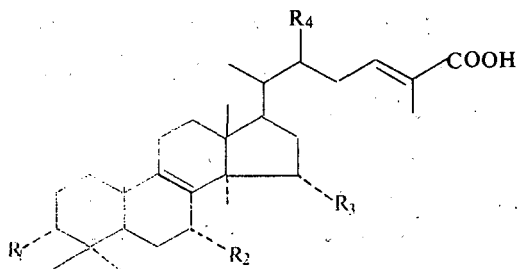
### 二. 灵芝三萜类化合物的结构特点

从灵芝三萜类化合物的结构(见表1)来看, 属于高度氧化的羊毛甾烷衍生物, 按分子中所含碳原子数可分为  $\text{C}_{30}$ ,  $\text{C}_{27}$  和  $\text{C}_{24}$  三大类。根据其所含功能团和不同侧链可分为以下五种基本骨架:

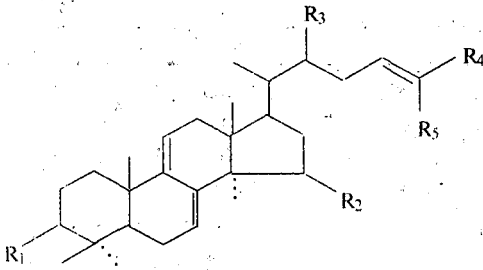
在三萜酸的结构中, 环上的双键大多位于  $\Delta^{8(9)}$  位, 大部分在  $\text{C}_{11}$  位和  $\text{C}_{23}$  位有羰基, 而且在  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_{15}$  位也大多被羰基或羟基所取代。而在三萜醇、醛和过氧化物的结构中环上大多存在二个不饱和双键, 其



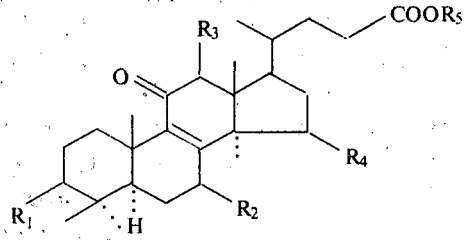
I



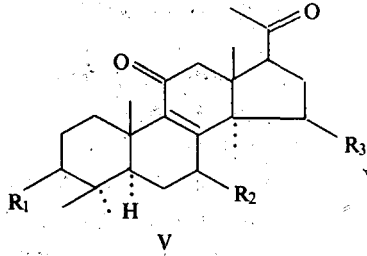
II



III



IV



V

位置在  $\Delta^7(8)$ ,  $\Delta^9(11)$  位,  $C_{11}$  位和  $C_{23}$  位也不存在羰基而且环上的取代基明显减少。表 1 列出了迄今为止分到的所有灵芝三萜化合物。目前灵芝三萜化合物的命名有些混乱, 有的同物异名, 对此笔者采用最早的命名。

表 1. 灵芝三萜的结构和物理常数

编号	名称, 分子式	结构	MP $^{\circ}C$ [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文献
1	Ganoderic acid A C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> =H	233 ~ 236	22
		R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> =H	+ 153.8	26
			(CHCl <sub>3</sub> )	27
2	Ganoderic acid B C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH	212	22
		R <sub>3</sub> =R <sub>5</sub> =H R <sub>4</sub> =O	+ 138	23
			(MeOH)	26
3	Ganoderic acid C C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH	184.5	23
		R <sub>3</sub> =R <sub>5</sub> =H R <sub>4</sub> =O	+ 185	27
			(MeOH)	34
4	Methyl ganoderate D C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> =H	199 ~ 202	24
		R <sub>4</sub> =O R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	+ 98	27
			(CHCl <sub>3</sub> )	
5	Methyl ganoderate E C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =O R <sub>3</sub> =H	206 ~ 208	24
		R <sub>4</sub> =O R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	+ 167	28
			(CHCl <sub>3</sub> )	38
6	Methyl ganoderate F C <sub>33</sub> H <sub>44</sub> O <sub>9</sub>	I: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O	无定型粉末	24
		R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	+ 111	28
			(CHCl <sub>3</sub> )	
7	Methyl ganoderate G C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH	134	25
		R <sub>4</sub> =O R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	+ 64	28
			(CHCl <sub>3</sub> )	

续表

编号	名称 分子式	结构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文献
8	Methyl ganoderate H C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub>	I: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	155 ~ 156 + 55 (CHCl <sub>3</sub> )	24
9	Methyl ganoderate I C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = H R <sub>4</sub> = O R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> C <sub>20</sub> = OH	279 ~ 281 + 132 (CHCl <sub>3</sub> )	25
10	Methyl ganoderate J C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = O R <sub>3</sub> = H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	无定型粉末 + 174 (MeOH)	35 41
11	Ganoderic acid K C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>4</sub> = O R <sub>5</sub> = H	无定型粉末 + 48 (CHCl <sub>3</sub> )	37
12	Methyl ganoderate L C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = H C <sub>20</sub> = OH	228 ~ 230 + 66 (MeOH)	39
13	Methyl ganoderate M C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	206 ~ 210	32
14	Methyl ganoderate N C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> C <sub>20</sub> = OH	164 ~ 167 + 153 (MeOH)	32
15	Methyl ganoderate O C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub> C <sub>20</sub> = OH	168 ~ 171	32
16	Methyl ganoderate K <sub>2</sub> C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = O R <sub>3</sub> = H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	166 ~ 167 + 156 (CHCl <sub>3</sub> )	41
17	Compound B <sub>8</sub> C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = O R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>	158 ~ 163 + 128 (CHCl <sub>3</sub> )	41
18	Compound B <sub>9</sub> C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		41
19	Ganoderic acid C <sub>2</sub> C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> = H	231 ~ 232 + 95.5 (MeOH)	27 31 41
20	Ganoderenic acid A C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = H $\Delta$ 20 (22)	无定型粉末 + 127 (CHCl <sub>3</sub> )	28
21	Ganoderenic acid B C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>4</sub> = O R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = H $\Delta$ 20 (22)	211 ~ 214 + 102.9 (CHCl <sub>3</sub> )	28
22	Ganoderenic acid C C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = H $\Delta$ 20 (22)	无定型粉末 + 66.2 (CHCl <sub>3</sub> ) MeOH)	28
23	Ganoderenic acid D C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = R <sub>5</sub> = H $\Delta$ 20 (22)	214 ~ 216 + 163.4 (CHCl <sub>3</sub> )	28

续表

编号	名称	分子式	结构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文献
24	Methyl ganolucidate A	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	I: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	192 ~ 194 + 188 (CHCl <sub>3</sub> )	25 29
25	Methyl ganolucidate B	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	I: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	167 ~ 169 + 114 (CHCl <sub>3</sub> )	25 29
26	Methyl ganolucidate C	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	I: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>31</sub> =CH <sub>2</sub> OH	230 ~ 231 + 124 (EtOH)	35
27	Ganolucidic acid D	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	I: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>5</sub> =H R <sub>4</sub> = $\beta$ -OH C <sub>23</sub> =OH $\Delta$ 24 (25)	结晶固体 + 192 (EtOH)	39
28	Ganoderic acid Ma	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =OAc R <sub>3</sub> =OH R <sub>4</sub> =H	玻璃体状 -16 (MeOH)	33 33
29	Ganoderic acid Mb	C <sub>36</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =OAc R <sub>2</sub> =OH	玻璃体状 -4 (MeOH)	33
30	Ganoderic acid Mc	C <sub>36</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =OAc R <sub>3</sub> =OH	玻璃体状 -23 (MeOH)	33
31	Ganoderic acid Md	C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =OAc R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =H	180 ~ 182 -20 (MeOH)	33
32	Ganoderic acid Mg	C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =OAc R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =OH	126 ~ 129 + 23 (MeOH)	48
33	Ganoderic acid Mh	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>8</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =OAc R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =OH	玻璃体状 + 2 (MeOH)	48
34	Ganoderic acid Mi	C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	II: R <sub>1</sub> =OAc R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =OH R <sub>4</sub> =H	玻璃体状 -11 (MeOH)	48
35	Ganoderic acid Mj	C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	II: R <sub>1</sub> =OH R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =OAc	玻璃体状 -8 (MeOH)	48
36	Ganoderic acid U	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	II: R <sub>1</sub> =OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H	166 ~ 169 + 35 (EtOH)	44
37	Ganoderic acid V	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =OH R <sub>3</sub> =OAc R <sub>4</sub> =H	+ 85 (CHCl <sub>3</sub> )	44
38	Ganoderic acid W	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =OAc R <sub>2</sub> =OH R <sub>4</sub> =H	114 ~ 117	33 44

编号	名称	分子式	结构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文献
39	Ganoderic acid Z	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	II: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =H	137 ~ 140 + 59 (CHCl <sub>3</sub> )	44
40	Ganoderiol G	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> O <sub>5</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> = <sup>o</sup> OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH C <sub>26</sub> =CH <sub>2</sub> OH 无 $\Delta$ 24 (25)	玻璃体状 + 34 (MeOH)	52
41	Ganoderiol H	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	II: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =O R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH C <sub>26</sub> =CH <sub>2</sub> OH 无 $\Delta$ 24 (25)	200 ~ 201 + 22 (MeOH)	52
42	Ganoderiol I	C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> =OH R <sub>4</sub> =H C <sub>26</sub> =C <sub>27</sub> =CH <sub>2</sub> OH	玻璃体状 + 53 (MeOH)	52
43	Diacetate ganoderiol C	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =OEt R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH 无 $\Delta$ 24 (25) C <sub>26</sub> =CH <sub>2</sub> OH	玻璃体状 + 54 (EtOH)	52
44	Diacetate ganoderiol D	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =O R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>25</sub> =OH C <sub>26</sub> =CH <sub>2</sub> OH 无 $\Delta$ 24 (25)	玻璃体状 + 8 (MeOH)	52
45	Triacetate ganoderiol E	C <sub>36</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	II: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =O R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>26</sub> =C <sub>27</sub> =CH <sub>2</sub> OH	玻璃体状 + 18 (MeOH)	52
46	Ganolucidic acid E	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =H R <sub>3</sub> =OH C <sub>26</sub> =COOCH <sub>3</sub>	玻璃体状 + 154 (MeOH)	52
47	3 $\beta$ , 15 $\alpha$ -Diacetoxylanosta-8, 24-dien-26-oic acid	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	II: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =H R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OAc		55
48	Ganoderal B	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =OH R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H C <sub>26</sub> =CHO	+ 94	42
49	Epoxyganoderiol A	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	II: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =OH R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H 24S 25S 环氧 C <sub>26</sub> =CH <sub>2</sub> OH	+ 65 (CHCl <sub>3</sub> )	42 53
50	Ganoderic acid Me	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	玻璃体状 + 53 (MeOH)	33
51	Ganoderic acid Mf	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	玻璃体状 + 42 (CHCl <sub>3</sub> )	33
52	Ganoderic acid P	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> =OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	211 ~ 212	45
53	Ganoderic acid Q	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> =OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	131 ~ 132	45 48

续表

编 号	名 称	分子式	结 构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文 献
54	Ganoderic acid R	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>2</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	201 ~ 202 + 8.7 (CHCl <sub>3</sub> )	33 43
55	Ganoderic acid S <sub>1</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	168 ~ 169	37
56	Ganoderic acid S <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>2</sub> =H R <sub>3</sub> =OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	194 ~ 196 + 19.8 (CHCl <sub>3</sub> )	43
57	Ganoderic acid T	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> O <sub>8</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> =OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	200 ~ 202 + 23 (CHCl <sub>3</sub> )	33 43
58	Ganoderic acid X	C <sub>33</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	161 ~ 163 + 76 (CHCl <sub>3</sub> )	44
59	Ganoderic acid Y	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	203 ~ 206 + 54 (EtOH)	44
60	Ganoderiol F	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =R <sub>5</sub> =CH <sub>2</sub> OH	116 ~ 120 + 42 (MeOH)	52
61	Ganoderol A	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	99 ~ 101 + 33 (CHCl <sub>3</sub> )	37 40
62	Ganoderol B	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	171 ~ 173 + 61 (CHCl <sub>3</sub> )	37 40
63	Ganoderiol B	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>4</sub> =R <sub>5</sub> =CH <sub>2</sub> OH R <sub>3</sub> =H	+ 59.9 (CHCl <sub>3</sub> )	40
64	Ganoderatriol	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =R <sub>5</sub> =CH <sub>2</sub> OH	180 ~ 190 + 9 (EtOH)	30
65	Ganoderiol A	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH 无 $\Delta$ <sub>24</sub> (25)	232 ~ 234 + 20 (EtOH)	30
66	Ganodermanontriol	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH 无 $\Delta$ <sub>24</sub> (25)	168 ~ 170 + 41 (MeOH)	30
67	Ganodermanondiol	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>24</sub> =C <sub>25</sub> =OH 无 $\Delta$ <sub>24</sub> (25)	182 ~ 183 + 45.8 (CHCl <sub>3</sub> )	47
68	Ganoderol A	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CHO R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	127 ~ 8 + 27 (CHCl <sub>3</sub> )	37

编号	名称	分子式	结构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文献
69	Epoxyganoderiol B	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =O R <sub>2</sub> =H R <sub>3</sub> =H R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH 24S 25S 环氧	+ 35	42 53
70	Epoxyganoderiol C	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> =H R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> OH 24S 25S 环氧 R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	+ 43	42 53
71	3 $\alpha$ , 15 $\alpha$ , 22 $\alpha$ -Trihydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		55
72	3 $\beta$ , 15 $\alpha$ , 22 $\beta$ -Trihydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	178 ~ 180	55
73	3 $\alpha$ , 15 $\alpha$ -Diacetoxy-22 $\alpha$ -hydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		55
74	3 $\beta$ , 15 $\alpha$ -Diacetoxy-22 $\alpha$ -hydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		55
75	22 $\beta$ -Acetoxy-3 $\beta$ , 15 $\alpha$ -dihydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		55
76	22 $\beta$ -Acetoxy-3 $\alpha$ , 15 $\alpha$ -dihydroxylanosta-7, 9 (11), 24-trien-26-oic acid	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		55
77	Lanosta-7, 9 (11), 24-trien-3 $\alpha$ , 15 $\alpha$ -dihydroxy-26-oic acid	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		56
78	Lanosta-7, 9 (11), 24-trien-15 $\alpha$ , 22 $\beta$ -diacetoxy-3 $\beta$ -hydroxy-26-oic acid	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>3</sub> = $\beta$ -OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		56
79	Lanosta-7, 9 (11), 24-trien-3 $\beta$ , 15 $\alpha$ -dihydroxy-26-oic acid	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		56
80	Lanosta-7, 9 (11), 24-trien-3 $\alpha$ -acetoxy-15 $\alpha$ , 22 $\beta$ -dihydroxy-26-oic acid	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> = $\alpha$ -OAc R <sub>2</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		57

续表

编 号	名 称	分 子 式	结 构	MP °C [α] <sub>D</sub>	文 献
81	Lanosta-7,9(11),24-trien-3β,15α,22β-triacetoxy-26-oic acid	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> O <sub>8</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =β-OAc R <sub>2</sub> =α-OAc R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>		57
82	Lanosta-7,9(11),24-trien-15α-acetoxy-3α-hydroxy-23-oxo-26-oic acid	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> =α-OH R <sub>2</sub> =α-OAc R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>23</sub> =O		57
83	Lanosta-7,9(11),24-trien-3α,15α-diacetoxy-23-oxo-26-oic acid	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	III: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =α-OAc R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =C(OH) R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>23</sub> =O		57
84	Lanosta-7,9(11),24-trien-3α-acetoxy-15α-hydroxy-23-oxo-26-oic acid	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	III: R <sub>1</sub> =α-OAc R <sub>2</sub> =α-OH R <sub>3</sub> =H R <sub>4</sub> =COOH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub> C <sub>23</sub> =O		57
85	Lucidenic acid A	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>2</sub> =β-OH R <sub>3</sub> =R <sub>5</sub> =H	194~195 +173 (CHCl <sub>3</sub> )	23 34
86	Lucidenic acid B	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =β-OH R <sub>5</sub> =H	179~181 +169 (MeOH)	23 34
87	Lucidenic acid C	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =β-OH R <sub>4</sub> =O R <sub>5</sub> =H	199~200 +140 (MeOH)	23 34
88	Lucidenic acid D	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>3</sub> =β-OAc R <sub>5</sub> =H	无定型粉末 +70 (CHCl <sub>3</sub> )	24 28
89	Methyl lucidenate E	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub>	IV: R <sub>1</sub> =β-OH R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>3</sub> =β-OAc R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	140~144 +86 (CHCl <sub>3</sub> )	24
90	Methyl lucidenate F	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>3</sub> =H R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	208~211 +195 (CHCl <sub>3</sub> )	24 41
91	Lucidenic acid D <sub>1</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	229~231 +84 (MeOH)	41 42
92	Lucidenic acid E <sub>1</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>2</sub> =β-OH R <sub>3</sub> =α-OH R <sub>5</sub> =H	216~219 +229 (MeOH)	31
93	Methyl lucidenate E <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub>	IV: R <sub>1</sub> =β-OH R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>3</sub> =β-OAc R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	161~164 +65 (MeOH)	32 41 42
94	Methyl lucidenate K	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =O R <sub>3</sub> =α-OH R <sub>5</sub> =CH <sub>3</sub>	玻璃体状	32 42



续表

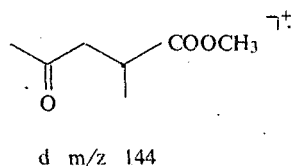
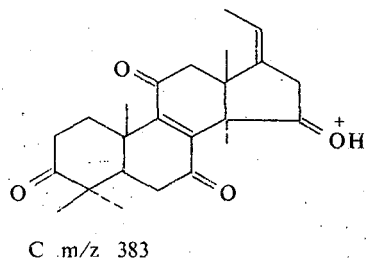
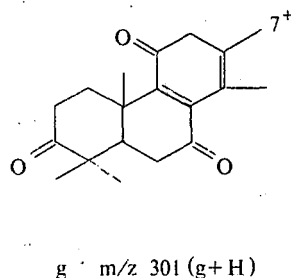
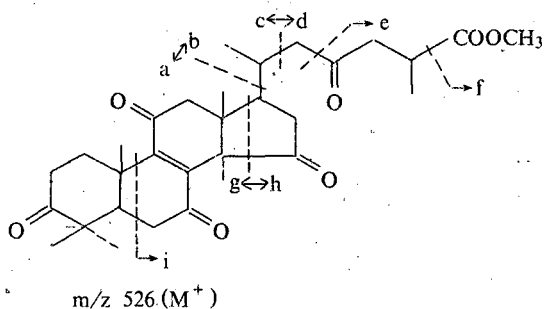
编 号	名 称	分子式	结 构	MP °C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	文 献
95	Methyl lucidenate L	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = O	玻璃体状	32
			R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
96	Methyl lucidenate M	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	IV: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH	玻璃体状	32
			R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
97	Methyl lucidenate G	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = H	玻璃体状	39
			R <sub>4</sub> = $\alpha$ -OH R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
			C <sub>31</sub> = CH <sub>2</sub> OH		
98	Methyl lucidenate H	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH R <sub>3</sub> = H	190~192	32
			R <sub>4</sub> = O R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
			C <sub>30</sub> = CH <sub>2</sub> OH		
99	Methyl lucidenate I	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub>	IV: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = O	玻璃体状	32
			R <sub>3</sub> = H R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
			C <sub>30</sub> = CH <sub>2</sub> OH		
100	Methyl lucidenate J	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub>	IV: R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH	玻璃体状	32
			R <sub>2</sub> = R <sub>4</sub> = O R <sub>5</sub> = CH <sub>3</sub>		
			C <sub>30</sub> = CH <sub>2</sub> OH		
101	Lucidone A	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	V: R <sub>1</sub> = $\beta$ -OH R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH	280.3	36
			R <sub>3</sub> = O		
102	Lucidone B	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	V: R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = O R <sub>2</sub> = $\beta$ -OH	270	36
103	Lucidone C	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>	V: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = $\beta$ -OH	玻璃体状	39
				(MeOH)	

### 三. 灵芝三萜化合物的光谱特征

(一)红外: 灵芝中的三萜类化合物大多都有羟基, 因而在 3300 cm<sup>-1</sup>, 1050 cm<sup>-1</sup> 有强的羟基吸收峰。三萜酸类化合物在 2600 ~ 2400 cm<sup>-1</sup> 有弱吸收峰, 当羧酸被酯化以后这一吸收峰消失。在 C<sub>15</sub> 位有羰基的化合物在 1740 ~ 1760 cm<sup>-1</sup> 会出现五元环酮的吸收特征峰。在 1720 cm<sup>-1</sup> (酯), 1710 cm<sup>-1</sup> (六元环酮), 1650 cm<sup>-1</sup> ( $\alpha$ ,  $\beta$  不饱和酮) 也有较强的吸收峰。

(二)紫外: 由于灵芝中的三萜类化合物大多都有共轭体系存在, 因而紫外吸收波长和强度也很有规律。凡在 C<sub>11</sub> 位存在羰基的化合物都存在着  $\Delta^{8(9)}$  双键, 这类化合物的紫外吸收大多在  $\lambda$  max 255 nm, log  $\epsilon$  在 3.8 ~ 4.1 之间, 而 C<sub>11</sub> 位没有羰基的化合物, 大多存在着  $\Delta^{7(8)}$   $\Delta^{9(11)}$  共轭双键, 因而紫外吸收在  $\lambda$  max nm: 237, 244, 253 有三个吸收峰, 而吸收强度大多在 log  $\epsilon$  3.7 ~ 4.1 之间。而在既没有  $\alpha$ ,  $\beta$  不饱和酮, 又没有共轭双键的化合物中, 紫外仅表现简单双键的最大吸收在  $\lambda$  max 210 nm, log  $\epsilon$  4.2 左右。

(三)质谱: 四环三萜类化合物裂解的共同特征是失去侧链。羊毛甾烷型的特征裂解是从 D 环断裂, 伴有一个质子的转移, 然后经第二次裂解失去侧链和 D 环的一部分。T. Kikuchi<sup>(29, 41)</sup> 在灵芝三萜化合物的质谱裂解方面作了很多研究, 总结出这类化合物的裂解方式大致如下:



(四) 核磁共振谱: 三萜类化合物的<sup>1</sup>H NMR 中主要信号是双键质子、连氧碳质子和甲基质子(见表 2)。环内双键质子的 δ 值一般大于 5, 在灵芝三萜化合物中, 如 ganoderic acid R, S, T, X, Y, Me 等的双键位置在 Δ<sup>7(8)</sup>和 Δ<sup>9(11)</sup>, 7 位质子的 δ 值在 5.48 ~ 5.86 ppm 之间, 11 位质子的 δ 值比 7 位要处于高场, 在 δ 5.31 ~ 5.39 ppm 之间。侧链上双键的位置分为二类, 一类在 Δ<sup>20(22)</sup>, 22 位质子的信号在 δ 6.04 ~ 6.12 ppm, 如 ganoderenic acid A, B, C, D 等。另一类在 Δ<sup>24(25)</sup>, 24 位质子的信号在 δ 5.4 ~ 5.7 ppm 之间, 如 ganoderol A 和 ganoderol B 等。

连氧碳质子由于位置、环境和构型的不同, 其化学位移变化较大。在 C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub> 为羟基取代的化合物中, 由于羟基构型不同, 该碳所连接 H 的化学位移值和耦合常数也不同, 3-H 多为 α 构型, δ 值在 3.22 ~ 3.31, J = 10 Hz; 7-H 为 α 构型时 δ: 4.75 ~ 4.85, J = 9 Hz; 7-H 为 β 构型时, δ: 4.4 ~ 4.5, J = 5 Hz; 12-H 多为 α 构型, δ: 4.5 ~ 4.9; 15-H 多为 β 构型, δ: 4.2 ~ 4.9。三萜化合物中的甲基信号一般出现在 δ 0.8 ~ 1.2, 由于灵芝三萜母核上有较多的取代基, 对甲基的化学位移影响较大。18-CH<sub>3</sub> 通常在 δ 0.95 ~ 1.0 之间, 当分子中存在 Δ<sup>7(8)</sup>Δ<sup>9(11)</sup> 共轭双键时, 该甲基信号向高场位移至 δ 0.55 ~ 0.60<sup>(40)</sup>, 当 12 位有羟基取代时, 该信号出现在 δ 0.85 左右。21-CH<sub>3</sub> 信号通常在 δ 0.85 ~ 1.0 之间, 为双峰, 但当 20-H 被 OH 取代时, 该信号向低场位移, 出现在 δ 1.4 ~ 1.6<sup>(25-32)</sup>, 当存在 Δ<sup>20(22)</sup> 双键时, 该信号出现在 δ 2.1 左右, 且都为单峰<sup>(40)</sup>。27-CH<sub>3</sub> 通常在 δ 1.4 ~ 1.2, 当存在 Δ<sup>24(25)</sup> 双键时, 该甲基信号在 δ 1.6 左右<sup>(40)</sup>。32-CH<sub>3</sub> 受 7 位和 15 位取代基的影响较大。当 7 位和 15 位同时被羰基取代时, 该信号在 δ 1.6 ~ 1.8 之间, 当 7 位和 15 位同是羟基或一个羟基一个羰基时则无明显变化, 均出现在 δ 1.2 ~ 1.3 之间, 当 7 位和 15 位无取代基时, 该甲基信号则出现在 δ 0.88 左右。30-CH<sub>3</sub> 和 31-CH<sub>3</sub> 受 3 位取代基影响较大, 当 3 位是 OH 时, 30-CH<sub>3</sub> 在 δ 1.0 左右, 31-CH<sub>3</sub> 在 δ 0.85 左右, 当 3 位是羰基时, 30-CH<sub>3</sub> 和 31-CH<sub>3</sub> 都在 δ 1.1 左右。当 15 位是羟基时, 17-H 在 δ 1.8 左右, 而当 15 位是羰基时, 17-H 向低场移至 δ 2.2 左右。从 17-H 的位置可判断 C<sub>15</sub> 所连接的基团<sup>(29, 32, 41)</sup>。

<sup>13</sup>C NMR 的运用使得化合物基本骨架的确定日趋准确。三萜的碳谱中最容易分辨的信号来自双键碳原子和连氧碳原子。上述灵芝母核上的双键位置有两类, 在 Δ<sup>8(9)</sup>这类化合物中, C<sub>8</sub> 在 δ 151 ~ 160 ppm, C<sub>9</sub> 在 140 ~ 146 ppm<sup>(23-26)</sup>; 在 Δ<sup>7(8)</sup>Δ<sup>9(11)</sup>这类化合物中, C<sub>7</sub> 在 δ 120 ~ 121 ppm, C<sub>8</sub> 在 δ 140 ~ 142 ppm, C<sub>9</sub> 在 δ 141 ~ 145 ppm, C<sub>11</sub> 在 δ 115 ~ 117 ppm<sup>(33, 40)</sup>。侧链上的双键位置也有两类, 一类是 Δ<sup>20(22)</sup>, C<sub>20</sub> 在 δ 154 ~ 157 ppm, C<sub>22</sub> 在 δ 124.3 ~ 124.7 ppm<sup>(28)</sup>; 另一类是 Δ<sup>24(25)</sup>, C<sub>24</sub> 在 δ 139 ~ 145 ppm, C<sub>25</sub> 在 δ 126 ~ 129 ppm<sup>(33, 43)</sup>。当下列各碳连有羟基时, 它们的化学位移值分别为 C<sub>3</sub> δ 77 ~ 79 ppm, C<sub>7</sub> δ 66 ~ 68 ppm,

$C_{12}$  在  $\delta$  77 ~ 79 ppm,  $C_{15}$   $\delta$  72 ~ 74 ppm。当下列各碳连有羰基时, 它们的化学位移值分别为  $C_3$   $\delta$  215 ~ 216 ppm,  $C_7$   $\delta$  198 ~ 200 ppm,  $C_{15}$   $\delta$  205 ~ 217 ppm,  $C_{23}$   $\delta$  207 ~ 208 ppm。羧酸酯的化学位移在  $\delta$  170 ~ 171 ppm<sup>(30, 33, 24)</sup>。 $C_3, C_7, C_{15}$  取代基不同时, 对与其相连碳的化学位移影响较大,  $C_3$  连有羰基时,  $C_1$  在  $\delta$  35 ~ 37 ppm,  $C_2$  在  $\delta$  34.1 ~ 34.8 ppm,  $C_4$  在  $\delta$  46 ~ 47 ppm; 当  $C_3$  连接的是羟基时, 这三个碳的信号均向高位位移,  $C_1$  在  $\delta$  34 ppm 左右,  $C_2$  在  $\delta$  27 ppm 左右,  $C_4$  在  $\delta$  38 ppm 左右。 $C_7$  是羰基取代时  $C_6$  在  $\delta$  33 ~ 37 ppm,  $C_7$  是羟基时,  $C_6$  在  $\delta$  26 ~ 28 ppm。 $C_{15}$  是羰基时,  $C_{14}$  在  $\delta$  57 ~ 59 ppm;  $C_{15}$  是羟基取代时,  $C_{14}$  在  $\delta$  52 ~ 53 ppm, 详见表 3。

近年发展起来的  $^1H-^1H$  和  $^1H-^{13}C$  COSY NMR 等二维核磁共振谱已应用在灵芝三萜结构的测定中<sup>(37, 41, 50, 51)</sup>。

有些灵芝三萜化合物的绝对构型是通过 X-衍射确定的<sup>(22, 26, 43, 45)</sup>, 并发现 CD 谱与绝对构型的相关性<sup>(23, 26, 32)</sup>: 凡是具有 I 式绝对构型者,  $C_7$  为羟基, 不管 3 位或 15 位是羟基或羰基取代, CD 谱都呈现下列 Cotton 效应: 290 ~ 295 nm(-), 248 ~ 257 nm(+), 207 ~ 217 nm(-); 凡是在 I 式结构中  $C_7$  为酮基者, 则不管 3 位或 15 位的取代基如何, 都呈现如下 Cotton 效应: 305 ~ 307 nm(-), 272 ~ 278 nm(+), 253 ~ 256 nm(-), 225 ~ 231 nm(+)

表 2. 部分灵芝三萜化合物  $^1H$ NMR 位移值 (ppm)

		化合物*									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18-CH <sub>3</sub>	s	0.98	0.99	1.03	0.97	0.89	0.85	0.88	0.88	1.14	0.99
19-CH <sub>3</sub>	s	1.26	1.20	1.26	1.24	1.29	1.33	1.32	1.33	1.21	1.27
21-CH <sub>3</sub>	d	0.90	0.99	1.00	0.87	0.99	0.99	1.14	0.98	1.40	0.87
27-CH <sub>3</sub>	s	1.23	1.17	1.23	1.18	1.18	1.18	1.19	1.18	1.19	1.18
30-CH <sub>3</sub>	s	1.10	1.02	1.12	1.02	1.12	1.12	1.04	1.03	1.03	1.14
31-CH <sub>3</sub>	s	1.12	0.84	1.11	0.84	1.15	1.14	0.80	0.82	0.86	1.12
32-CH <sub>3</sub>	s	1.29	1.33	1.34	1.25	1.66	1.80	1.43	1.73	1.35	1.19
OAc		-	-	-	-	-	2.26	-	2.24	-	-
COOMe		-	3.67	-	3.68	3.70	3.68	3.68	3.68	3.71	3.68
3-H	dd	-	3.21	-	3.22	-	-	3.22	-	3.22	-
7-H	td	4.62	4.80	4.85	4.75	-	-	4.80	-	4.80	-
12-H	s	-	-	-	-	-	5.68	4.38	5.69	-	-
15-H	dd	4.79	-	-	4.57	-	-	-	-	-	4.29

\* 化合物编号同表 1。

表 3. 部分灵芝三萜化合物  $^{13}C$ NMR 位移值 (ppm)

		化合物*									
C		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		35.4	34.7	35.7	35.7	37.3	37.5	34.6	36.6	34.9	35.2
2		34.1	27.5	34.3	34.3	34.7	34.1	27.6	27.3	27.8	34.0
3		217.1	78.1	216.6	217.5	217.2	214.8	78.3	77.3	78.4	214.8
4		46.5	38.7	46.8	46.8	43.9	46.9	38.6	40.4	38.9	46.6
5		48.6	49.0	48.9	49.0	50.9	51.0	49.2	51.4	49.2	49.3
6		28.9	26.5	27.7	27.7	33.8	33.7	26.9	33.2	26.7	37.0
7		68.7	66.8	66.3	66.4	199.3	198.7	66.2	198.7	66.9	204.6
8		159.0	157.1	157.8	157.8	149.7	149.9	157.4	151.6	156.6	152.6
9		140.1	143.0	141.2	141.3	146.8	146.1	141.9	145.7	142.3	150.9
10		37.8	38.5	38.3	38.3	39.4	39.3	38.4	39.1	38.7	39.3

续表

C	化合物*									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	199.4	198.3	197.6	197.6	199.3	194.1	199.3	193.9	197.8	201.0
12	51.6	50.1	50.1	50.2	48.9	79.0	77.9	79.1	50.7	51.9
13	46.6	45.2	45.0	45.0	47.0	47.0	51.9	47.9	45.7	47.7
14	53.8	59.2	59.4	59.4	57.0	58.6	60.3	58.4	59.7	52.8
15	72.3	217.8	217.6	216.6	206.8	205.4	216.8	205.5	217.7	72.1
16	36.2	40.8	41.0	41.0	39.8	37.8	38.4	37.8	36.1	36.4
17	47.9	45.4	45.7	45.7	44.5	44.5	45.8	44.7	49.3	48.1
18	17.1	17.2	17.7	17.7	16.1	12.1	12.0	12.1	19.0	17.5
19	19.2	18.3	19.6	18.2	18.6	18.7	18.8	17.9	18.4	17.8
20	32.5	31.8	32.0	32.0	32.0	29.4	28.7	29.3	73.0	32.4
21	19.4	19.5	18.2	19.6	19.8	21.6	21.4	21.6	26.7	19.5
22	49.5	48.9	48.9	49.0	49.1	48.5	48.4	48.4	52.7	49.5
23	208.6	208.3	207.5	207.5	207.6	207.4	208.1	207.4	210.4	208.2
24	46.6	46.8	46.5	46.6	46.7	46.7	46.4	46.6	47.7	46.8
25	34.5	34.5	34.5	34.5	34.6	34.7	34.6	34.6	34.5	34.7
26	176.2	176.3	180.6	180.3	176.1	176.0	176.1	176.0	175.9	176.1
27	17.0	17.0	20.8	16.9	17.1	17.1	17.1	17.0	17.0	17.1
30	27.2	28.0	27.0	27.0	17.6	27.6	28.1	27.9	28.2	27.4
31	20.6	15.3	16.9	20.8	20.9	20.8	15.4	15.5	15.5	20.4
32	19.5	24.3	24.7	24.7	20.3	20.4	23.1	21.2	24.8	20.5
COOCH <sub>3</sub>	51.8	51.8	-	-	51.9	51.9	51.9	51.8	52.0	51.9

\* 化合物编号见表 1.

#### 四. 灵芝提取物生理活性

灵芝提取物具有中枢镇静、强心、降转氨酶、耐缺氧等作用<sup>(58-61)</sup>。赤芝多糖 ganoderms A和B有降血糖作用<sup>(2)</sup>，水溶性多糖对 S180 肿瘤有很强的抑制作用<sup>(3,7)</sup>。腺嘌呤核苷有很强的抑制血小板凝集作用<sup>(27)</sup>。灵芝三萜 ganoderic acid C和D能抑制小鼠细胞组胺的释放<sup>(27)</sup>。灵芝三萜对 Hepatome 细胞具有细胞毒作用<sup>(46)</sup>。

#### 结束语

灵芝在我国具有悠久的药用历史，具有广泛的生理活性，但其有效成分仍不清楚，灵芝中部分三萜化合物虽具有某些活性，但大多数尚缺乏活性研究。灵芝三萜分子中功能团较多，结构比较复杂，对其进行化学与活性研究，阐明其构效关系是十分必要的。我国灵芝野生资源丰富，而且有多年的栽培及发酵经验，灵芝的一些制剂已在临床用于治疗神经衰弱、肌肉萎缩、硬皮病、局限性红斑狼疮等。对灵芝进行深入的化学研究，阐明灵芝有效成分将具有重要的意义。

#### 参考文献

1. Miyazki T, et al. *Carbohydr Res* 1982; **109**: 209.
2. Hikino H, et al. *Planta Med* 1985; **4**: 339.
3. Miyazki T, et al. *Chem Pharm Bull* 1981; **29**: 3611.
4. Sasahi T, et al. *Ibid* 1971; **19**: 821.
5. Tomoda M, et al. *Phytochemistry* 1986; **25**: 2817.
6. Usui T, et al. *Carbohydr Res* 1981; **92**: 103.

7. Ukai S, et al. *Chem Pharm Bull* 1983; **31** : 741.
8. Ukai S, et al. *Carbohydr Res* 1982; **105** : 237.
9. Ukai S, et al. *J Pharm Dyn* 1983; **6** : 983.
10. 余竟光, 等. 药学报 1979; **14** : 347.
11. Shimizu A, et al. *Chem Pharm Bull* 1985; **33** : 3012.
12. 余竟光, 等. 中草药 1983; **10** : 5.
13. Amolak CJ, et al. *Phytochemistry* 1984; **23** : 686.
14. 余竟光, 等. 中草药 1981; **7** : 7.
15. Kac C, et al. *Phytochemistry* 1984; **23** : 2868.
16. Yasuji Y, et al. *Annual Rep Tokyo Coll Pharm* 1974; **24** : 429.
17. Strigina LI. *Phytochemistry* 1971; **10** : 2361.
18. Singh P, et al. *Current Sci (India)* 1966; **35** : 205.
19. 湖南医工所 201 组. 中草药通讯 1979; **6** : 1.
20. 湖南医工所 201 组. 同上 1979; **5** : 1.
21. Sone Y, et al. *Agr Biol Chem* 1985; **49** : 2641.
22. Kubota T, et al. *Helv Chim Acta* 1982; **65** : 62.
23. Nishitoba T, et al. *Agr Biol Chem* 1985; **49** : 1793.
24. Kukuchi T, et al. *Chem Pharm Bull* 1985; **33** : 2624.
25. Kikuchi T, et al. *Ibid* 1985; **33** : 2628.
26. Hirofani M, et al. *Phytochemistry* 1985; **24** : 2055.
27. Kohda H, et al. *Chem Pharm Bull* 1985; **33** : 1367.
28. Komoda Y, et al. *Ibid* 1985; **33** : 4829.
29. Kikuchi T, et al. *Ibid* 1986; **34** : 4030.
30. Sato H, et al. *Agr Biol Chem* 1986; **50** : 2887.
31. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1986; **50** : 2151.
32. Nishitoba T, et al. *Phytochemistry* 1987; **26** : 1777.
33. Nishitoba T, et al. *Agr Biol Chem* 1987; **51** : 619.
34. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1984; **48** : 2905.
35. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1985; **49** : 3637.
36. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1985; **49** : 1547.
37. Morigiwa A, et al. *Chem Pharm Bull* 1986; **34** : 3025.
38. Hirofani M, et al. *Phytochemistry* 1986; **25** : 1189.
39. Nishitoba T, et al. *Agr Biol Chem* 1986; **50** : 809.
40. Arisawa M, et al. *J Nat Prod* 1986; **49** : 621.
41. Kikuchi T, et al. *Chem Pharm Bull* 1986; **34** : 3695.
42. Nishitoba T, et al. 日本第 29 回天然有机化合物讨论会 1987 : 560.
43. Hirofani M, et al. *Chem Pharm Bull* 1986; **34** : 2282.
44. Toth J, et al. *J Chem Res (S)* 1983 : 29.
45. Hirofani M, et al. *Phytochemistry* 1987; **26** : 2797.
46. Toth J, et al. *Tetrahedron Lett* 1983; **24** : 1081.
47. Fujita A, et al. *J Nat Prod* 1986; **49** : 1122.
48. Nishitoba T, et al. *Agr Biol Chem* 1987; **51** : 1149.
49. Shiao MS, et al. *J Nat Prod* 1987; **50** : 886.
50. Kikuchi T, et al. *Chem Pharm Bull* 1986; **34** : 4018.
51. Arisawa M, et al. *J Nat Prod* 1988; **51** : 54.
52. Nishitoba T, et al. *Agr Biol Chem* 1988; **52** : 367.
53. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1988; **52** : 211.
54. Nishitoba T, et al. *Ibid* 1988; **52** : 1791.

55. Lin LJ, et al. *J Nat Prod* 1988; 51 : 918.
56. Shiao MS, et al. *Phytochemistry* 1988; 27 : 873.
57. Shiao MS, et al. *Ibid* 1988; 27 : 2911.
58. 梅学仁, 等. 中草药 1982; 13 : 25.
59. 彭华民, 等. 同上 1986; 17 : 21.
60. 刘耕陶, 等. 药 学 学 报 1979; 14 : 284.
61. 陈奇, 等. 同上 1979; 14 : 141.