

ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 300, 1 730, 1 470; EI-MS m/z : 320 (M^+ , $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$), 299 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{H}$), 257, 239, 213, 134, 112, 98; $^1\text{H-NMR}$ 在 δ 0.86 (3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3), 1.23 (20H, m) 的信号显示有一长链脂肪酸, 在 3.63 (2H, m), 3.92 (1H, m), 4.21 (2H, m) 的信号提示含有一个 1 位取代丙三醇基团, 数据经与文献对比^[4], 鉴定化合物 III 为软脂酸-1-甘油酯。

化合物 IV: 白色针晶, mp 300~302 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 415, 1 692, 1 462, 1 386; EI-MS m/z : 456 (M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$); $^1\text{H-NMR}$ 在高场区 7 个角甲基 δ 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.92, 0.98, 1.13 (each 3H, s, CH_3), 双键氢 δ 5.28 (1H, brs, H-12), 3.24 (1H, dd, $J=10.2, 6.2$ Hz, H-3 α)。以上数据经与文献对比, 鉴定化合物 IV 为齐墩果酸。

化合物 V: 淡黄色针状结晶, mp 263~265 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 268, 318; FAB-MS m/z : 593 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ 示有 7 个芳氢, δ 8.05, 7.14 (each 2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'; H-3', 5') 分别归属为 C 环 AA'BB' 系统 4 个氢的信号, δ 6.95, 6.78 和 6.44 为黄酮母核 H-3, H-8 和 H-6 信号, δ 3.85 为一甲氧基单峰, δ 5.06 为葡萄糖端基氢, $J=7.2$ Hz 为 β 构型, δ 4.53 的宽单峰为鼠李糖端基氢, δ 1.06 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-6 $''$) 为鼠李糖 6 位氢, 以上数据显示为典型的 5, 7, 4'-三取代黄酮, 并接葡萄糖和鼠李糖, 经与文献对比^[5], 鉴定化合物 V 为刺槐苷。

化合物 VI: 白色粉状物, mp 148~152 °C, Molish 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 400, 1 701, 1 654, 1 606, 1 519, 1 451, 1 072。FAB-MS m/z : 489 [$\text{M} +$

Na]⁺, DEPT 提示化合物 VI 含有一葡萄糖单元, 葡萄糖端基碳 δ 100.24 及端基氢 δ 4.54 和偶合常数 ($J=7.8$ Hz) 说明葡萄糖以 β -D-形式和苷元连接。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中, 有 9 个碳信号是典型的 C₉ 单萜环烯醚特征。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中一对对称的双重峰 δ 7.90, 6.86 (each 2H, d, $J=8.0$ Hz), 显示有一个对羟基苯甲酰基存在, 它与母核 10 位 CH_2OH 成酯。经与文献数据对比^[6], 鉴定化合物 VI 为环烯醚萜苷类穗花牡荆苷。

化合物 VII: 白色针晶, mp 138~139 °C, 与对照品 β -谷甾醇共 TLC, Rf 值相同, 且二者混合熔点不下降, 故鉴定化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 301~303 °C, IR 与胡萝卜苷的 IR 光谱一致, 与对照品 Co-TLC 的 Rf 值一致, 因此鉴定化合物 VIII 为胡萝卜苷。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Masanori I, Yasuo H, Koji Y, et al. Isolation and structure determination of cerebrosides from garlic, the bulbs of *Allium sativum* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(7): 1153-1156.
- [3] Shibuya H, Kawashima K, Sakagami M, et al. Sphingolipids and glycerolipids. I. Chemical structures and ionophoretic activities of soya-cerebrosides I and II from soybean [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(11): 2933-2938.
- [4] Lin L D, Qi S Y, Hu H C. The chemical constituent from callus *Azadirachta indica* A. Juss [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 15-17.
- [5] Davydov V S, Bandyukova V A. Investigation of the flavonoids of *Scutellaria polyodon* I [J]. *Khim Prir Soedin*, 1985, 21(4): 563-564.
- [6] Goerler K, Oehlke D, Siucje H. Iridoid derivatives from *Vitex agnuscastus* [J]. *Planta Med*, 1985, 46(6): 530-531.

松杉灵芝的化学成分研究

普琼惠¹, 陈虹², 陈若芸^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050; 2. 武警医学院, 天津 300162)

松杉灵芝 *Ganoderma tsugae* Murr. 为担子菌纲多孔菌科灵芝属真菌。分布于黑龙江、吉林、甘肃等省, 民间多当灵芝入药, 具有扶正固本、滋补强壮功效, 用于防治多种疾病。近年来有报道其具有增强

脾脏 NK 细胞活性、促血浆 IFN 因子生成及保肝、抗肿瘤的作用^[1]。为了进一步研究其活性成分, 本实验对松杉灵芝子实体进行提取分离, 从其醋酸乙酯部分分离得到 6 个化合物, 其结构分别鉴定为: 灵芝

收稿日期: 2004-06-14

作者简介: 普琼惠 (1975-), 云南玉溪人, 武警云南总队医院药师, 在职硕士生, 研究方向为天然药物化学。

* 通讯作者 Tel: (010)63165325 E-mail: ruoyunchen@hotmail.com

酸 B(ganoderic acid B, I)、灵芝酸 B 甲酯(methyl gano-derate B, II)、赤芝酸 C 甲酯(methyl lucidinate C, III)、赤芝酸 A(lucidnic acid A, IV)、赤芝酸 A 甲酯(methyl lucidinate A, V)、灵芝酮二醇(ganodermanondiol, VI)。

1 仪器与材料

XT₄-100 显微熔点测定仪, 温度计未校正。质谱用 ZAB-2F 型 MAT 和 Autospec-Ultima ETOF 质谱仪。核磁共振谱用 Mercury-500 型核磁共振仪测定。实验用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。松杉灵芝子实体样品由广州绿色盈康生物工程有限公司提供, 为人工栽培品种。中国科学院微生物研究所张小青研究员鉴定。

2 提取分离

10 kg 松杉灵芝子实体粉碎后, 95%乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至干, 得浸膏 632.3 g。浸膏混悬水溶液分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。其中醋酸乙酯部分 282.1 g(100~200 目硅胶 400 g 拌样, 2 650 g 填柱), 以氯仿-甲醇梯度洗脱分成 7 个部分, I: 氯仿洗脱部分 25.48 g; II: 氯仿-甲醇(95:5)162.24 g; III: 氯仿-甲醇(9:1)32.25 g; IV: 氯仿-甲醇(8:2)26.70 g; V: 氯仿-甲醇(7:3)6.32 g; VI: 氯仿-甲醇(1:1)1.82 g; VII: 甲醇 3.58 g。II 部分经反复硅胶柱色谱, 从中分离得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 233~235 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3 539, 3 386, 2 974, 2 875, 1 739, 1 709, 1 647, 1 558, 1 456, 1 227。根据质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 C₃₀H₄₄O₇, EI-MS m/z (%): 517[M⁺+H](66), 499[M⁺-CH₃](10), 377(56), 359(80), 358(7), 332(62), 115(21), 55(39)。¹H-NMR(CDCl₃, 300 Hz) δ_{H} : 4.79(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-7), 3.21(1H, dd, $J=9.9, 3.6$ Hz, H-3), 1.24(3H, s, CH₃-32), 1.21(3H, s, CH₃-19), 1.02(3H, s, CH₃-30), 1.00(3H, s, CH₃-18), 0.97(3H, s, CH₃-21), 0.84(3H, s, CH₃-31)。¹³C-NMR 数据见表 1, 以上数据与文献报道的灵芝酸 B 相符^[2]。

化合物 II: 无色结晶, mp 203~204 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3 525, 3 383, 2 970, 2 879, 1 711, 1 653, 1 558, 1 385。根据质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 C₃₁H₄₆O₇, EI-

MS m/z (%): 530[M⁺](89), 512[M⁺-H₂O](17), 502(60), 390(53), 358(94), 306(100), 129(68), 55(32)。¹H-NMR(CDCl₃, 300 Hz) δ_{H} : 4.79(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-7), 3.67(3H, d, $J=4.5$ Hz, -COOCH₃), 3.21(1H, dd, $J=9.9, 4.5$ Hz, H-3), 1.33(3H, s, CH₃-32), 1.21(3H, s, CH₃-19), 1.17(3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-27), 1.03(3H, s, CH₃-30), 1.00(3H, s, CH₃-18), 0.98(3H, s, CH₃-21), 0.85(3H, s, CH₃-31)。¹³C-NMR 数据见表 1, 以上数据与文献报道的灵芝酸 B 甲酯相符^[3]。

化合物 III: 无色结晶, mp 199~200 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3 519, 3 348, 2 970, 2 870, 1 730, 1 712, 1 678, 1 456, 1 200。根据质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 C₂₈H₄₂O₇, EI-MS m/z (%): 490[M⁺](8), 472[M⁺-H₂O](3), 375(1), 307(28), 306(100), 288(4), 55(6)。¹H-NMR(CDCl₃, 300 Hz) δ_{H} : 4.77(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-7), 3.63(3H, d, $J=3.6$ Hz, -COOCH₃), 3.20(1H, dd, $J=9, 7.8$ Hz, H-3), 1.44(3H, s, CH₃-32), 1.30(3H, s, CH₃-19), 1.03(3H, s, CH₃-30), 0.79(3H, s, CH₃-18), 1.13(3H, s, CH₃-21), 0.87(3H, s, CH₃-31)。¹³C-NMR 数据见表 1, 以上数据与文献报道的赤芝酸 C 甲酯相符^[4]。

化合物 IV: 白色针晶, mp 294~295 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3 462, 3 294, 2 960, 2 871, 1 728, 1 703, 1 655, 1 456, 1 387, 1 275, 1 157。根据质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 C₂₇H₃₈O₆, EI-MS m/z (%): 458[M⁺](35), 443[M⁺-CH₃](15), 440[M⁺-H₂O](8), 430[M⁺-CO](25), 320(50), 329(100), 302(10)。¹H-NMR(CDCl₃, 300 Hz) δ_{H} : 4.85(1H, t, $J=7.7$ Hz, H-7), 1.34(3H, s, CH₃-32), 1.26(3H, s, CH₃-19), 1.12(3H, s, CH₃-30), 1.00(3H, s, CH₃-18), 0.97(3H, d, $J=7.7$ Hz, CH₃-21), 1.10(3H, s, CH₃-31)。¹³C-NMR 数据见表 1, 以上数据与文献报道的赤芝酸 A 相符^[5]。

化合物 V: 白色针晶, mp 165~168 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3 446, 2 962, 2 935, 2 879, 1 732, 1 709, 1 660, 1 456, 1 427, 1 383, 1 281, 1 227, 1 180。根据质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 C₂₈H₄₀O₆, EI-MS m/z (%): 472[M⁺](40), 457[M⁺-CH₃](7), 454[M⁺-H₂O](21), 329(100), 311(5), 115(6), 55

(11)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ Hz})\delta_{\text{H}}: 4.84(1\text{H}, \text{t}, J=8.4 \text{ Hz}, \text{H}-7), 3.68(3\text{H}, \text{s}, -\text{COOCH}_3), 1.34(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-32), 1.25(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-19), 1.12(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-30), 1.00(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-18), 0.97(3\text{H}, \text{d}, J=6.9 \text{ Hz}, \text{CH}_3-21), 1.10(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-31)$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1, 以上数据与文献报道的赤芝酸 A 甲酯相符^[6]。

化合物 VI: 白色针晶, mp 182~183 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}: 3525, 3383, 2970, 2879, 1711, 1653, 1558, 1385$ 。根据

质谱并结合氢谱、碳谱推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, EI-MS $m/z(\%)$: 456 $[\text{M}^+]$ (70), 438 $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$ (22), 309(44), 269(65), 59(100)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ Hz})\delta_{\text{H}}: 5.40(1\text{H}, \text{d}, J=5.1 \text{ Hz}, \text{H}-7), 0.88(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-32), 1.09(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-19), 1.13(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-30), 0.59(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-18), 0.91(3\text{H}, \text{d}, J=6.0 \text{ Hz}, \text{CH}_3-21), 1.09(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-31), 1.22(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3-27)$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1, 以上数据与文献报道的灵芝酮二醇一致^[4]。

表 1 化合物 I ~ VI $^{13}\text{C-NMR}$ 数据($\text{CDCl}_3, 300 \text{ Hz}$)

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds I - VI ($\text{CDCl}_3, 300 \text{ Hz}$)

碳位	I	II	III	IV	V	VI	碳位	I	II	III	IV	V	VI
1	34.74	34.73	34.74	35.56	35.60	36.51	17	45.44	45.48	46.53	46.26	46.20	50.92
2	27.60	27.64	27.49	34.24	34.30	34.84	18	17.37	17.37	11.92	17.64	17.70	15.92
3	78.28	78.25	78.24	218.00	218.00	216.88	19	18.38	18.38	18.75	18.13	18.10	22.03
4	38.77	38.77	38.56	46.73	46.70	47.47	20	31.96	31.94	31.52	35.11	35.20	36.58
5	49.05	49.05	49.07	48.77	48.80	50.66	21	19.58	19.60	20.58	17.95	18.00	18.60
6	26.55	26.56	26.76	27.57	27.60	23.64	22	49.05	49.03	29.71	30.32	30.60	33.43
7	66.84	66.81	66.19	66.30	66.30	119.90	23	207.69	207.80	31.96	30.69	30.80	28.69
8	156.86	156.86	157.46	157.79	157.90	142.81	24	46.51	46.76	174.04	178.45	173.90	79.56
9	142.64	142.61	141.80	141.21	141.20	144.47	25	34.74	34.73				73.22
10	38.59	38.77	38.19	38.19	38.20	37.16	26	180.39	176.15				23.15
11	197.91	197.83	199.48	197.71	197.70	117.21	27	16.90	17.09				26.56
12	50.21	50.22	78.24	50.13	50.20	37.77	30	28.12	28.12	28.07	26.98	27.00	25.42
13	45.44	45.2	51.83	44.91	44.90	43.72	31	15.43	15.42	15.33	20.72	20.70	25.30
14	59.36	59.4	60.14	59.31	59.30	50.27	32	24.40	24.38	23.09	24.64	24.60	22.45
15	217.53	217.52	217.25	216.80	216.70	31.43	COOMe		51.94	51.61		51.70	
16	40.85	40.87	37.51	41.03	41.10	27.84							

References:

- [1] Lin Z B. *Modern Rresearch of Ganoderma* (灵芝的现代研究) [M]. 2nd ed. Beijing: Beijing Medical University Publishing House, 2001.
- [2] Hiroshi K, Wakako T, Kiyoe S, et al. The biologically active constituents of *Ganoderma lucidum* (Fr.) Kast. Histamin release-inhibitory triterpenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1367-1374.
- [3] Masao H, Tsutomu F, Motoo S. A ganoderic acid derivative, a highly oxygenated lanostane type triterpenoid from *Ganoderma lucidum* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(9): 2055-2061.
- [4] Tohru K, Satoko K, Yoshihiro M, et al. Constituents of the Fungus *Ganoderma Lucidum* (Fr.) Kast I. Structures of ganoderic acids F, G, and H, lucidenic acids D₂ and E₂ and related compounds [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(10): 4018-4029.
- [5] Luo J, Lin Z B. A new triterpene from the fruiting bodies of *Ganoderma Lucidum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(8): 595-598.
- [6] Tohru K, Satoko K, Shigaloshi K, et al. Constituents of the Fungus *Ganoderma Lucidum* (Fr.) Kast I. Structures of ganoderic acids C₂, E, I and K, lucidenic acids F and related compounds [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(9): 3695-3712.
- [7] Munehis A, Akio F, Manabu S, et al. Three new lanostanoids from *Ganoderma lucidum* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(1): 54-59.

声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”。如作者不同意将文章编入光盘及网络数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。本刊所付稿酬包含刊物内容编入数据库服务报酬,不再另付。