

灰黑拟牛肝菌的化学成分*

胡琳, 丁智慧, 刘吉开**

(中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 从担子菌灰黑拟牛肝菌 (*Boletopsis grisea*) 新鲜子实体的乙醇提取物中首次分离得到 10 个化合物, 包括 8 个酚性成分, 1 个含硫成分和 1 个脑苷脂, 它们的结构经各种波谱数据分别鉴定为 3-(4-乙酰氧基苯)-1, 2, 4, 7, 8-五乙酰氧基二苯并呋喃 (1), 3-(4-乙酰氧基苯)-1, 2, 4-三乙酰氧基-7, 8-二羟基二苯并呋喃 (2), 3-(4-羟基苯)-1, 2-二乙酰氧基-4, 7, 8-三羟基二苯并呋喃 (3), 2, 3-二乙酰氧基-4', 4'', 5, 6-四羟基对联三苯 (4), 对苯二酚 (5), 对羟基苯甲酸 (6), 茴香酸 (7), 对羟基苯甲醛 (8), 硫代乙酰 (9) 和 1-O-吡喃葡萄糖基-(2S, 3R, 4E, 8E, 2'R)-2-N-(2'-羟基棕榈酰)-9-甲基-4, 8-sphingadienine (10)。其中化合物 1, 2, 3 有报道对 5-脂氧化酶具有选择性抑制活性。4, 9, 10 均为首次从该属真菌中分离得到。

关键词: 担子菌; 灰黑拟牛肝菌; 化学成分

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253-2700(2002)05-0667-04

The Chemical Constituents of Basidiomycetes *Boletopsis grisea*

HU Lin, DING Zhi-Hui, LIU Ji-Kai**

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Eight phenolic constituents including three specific 5-lipoxygenase inhibitors 3-(4-acetoxyphenyl)-1, 2, 4, 7, 8-pentacetoxy-dibenzofuran (1), 3-(4-acetoxyphenyl)-7, 8-dihydroxy-1, 2, 4-triacetoxy-dibenzofuran (2), 1, 2-diacetoxy-3-(4-hydroxyphenyl)-4, 7, 8-trihydroxy-dibenzofuran (3), and 2, 3-diacetoxy-4', 4'', 5, 6-tetrahydroxy-p-terphenyl (4), 1, 4-benzenediol (5), 4-hydroxybenzoic acid (6), p-anisic acid (7), 4-hydroxybenzaldehyde (8), together with thioacetic anhydride (9) and 1-O-β-D-glucopyranosyl-(2S, 3R, 4E, 8E, 2'R)-2-N-(2'-hydroxypalmitoyl)-9-methyl-4, 8-sphingadienine (10) were isolated from the fruiting bodies of Basidiomycetes *Boletopsis grisea* (Peck) Bond. & Singer (Polyporaceae). Their structure were elucidated by spectroscopic evidence.

Key words: Basidiomycetes; *Boletopsis grisea*; Chemical constituents

灰黑拟牛肝菌 (*Boletopsis grisea* (Peck) Bond. & Singer) 属担子菌亚门多孔菌科拟牛肝

* 基金项目: 云南省自然科学基金 (2000B0066M, 2000B0067M)

** 通讯作者 To whom correspondence should be addressed.

收稿日期: 2002-04-03, 2002-06-18 接受发表

作者简介: 胡琳 (1976-) 女, 云南人, 博士生, 主要从事真菌化学的研究。(E-mail: linhu61@hotmail.com)

孔菌属, 见于我国云南高山针叶林区, 秋季群生于针叶林地上, 当地的藏民有采食的习惯。该属国内报道两种, 即白黑拟牛肝菌 *Boletopsis leucomelas* (Fr.) Fayod (卯晓岚, 1998) 和亚鳞拟牛肝菌 *B. subsquamosa* (Fr.) Kotl. & Pouz (赵继鼎, 1998)。该种为新记录种 (据王向华, HKAS 35843)。有报道从欧洲及日本产 *B. leucomelas* 中分离得到一系列的对联三苯类化合物 (Takahashi 等, 1992; Jägers 等, 1987), 该种真菌尚无化学成分研究的报道。作为系统研究云南野生高等真菌活性成分工作的一部分 (Liu, 2002), 我们对采自云南小中甸的灰黑拟牛肝菌子实体的乙醇提取物进行了化学成分研究, 从提取物的乙酸乙酯和甲醇部分首次分离和鉴定了 8 个酚性成分: 3-(4-乙酰氧基苯)-1, 2, 4, 7, 8-五乙酰氧基二苯并呋喃 (1), 3-(4-乙酰氧基苯)-1, 2, 4-三乙酰氧基-7, 8-二苯并呋喃二酚 (2), 3-(4-羟基苯)-1, 2-二乙酰氧基-4, 7, 8-二苯并呋喃三醇 (3), 2, 3-二乙酰氧基-4', 4'', 5, 6-四羟基对联三苯 (4), 对苯二酚 (5), 对羟基苯甲酸 (6), 茴香酸 (7), 对羟基苯甲醛 (8); 1 个含硫化合物硫代乙酰 (9) 和脑苷脂 1-O-吡喃葡萄糖基-(2S, 3R, 4E, 2'R)-2-N-(2'-羟基棕榈酰)-9-甲基-4, 8-sphingadienine (10)。其中 4, 9, 10 为首次从该属真菌中分离得到。Takahashi 等 (1992) 的实验结果表明, 化合物 1, 2, 3 对 5-脂氧化酶有专一的抑制活性。其中, 化合物 3 的活性 ($1.08 \mu\text{m}$) 较好。5-脂氧化酶是白三烯生物合成步骤中的关键酶, 而白三烯又与许多炎症及过敏性疾病的病理过程有关, 因此, 5-脂氧化酶的专一性抑制剂有可能成为治疗哮喘、牛皮癣、风湿性关节炎等疾病的药物。化合物 9 被确认为松针褐斑病菌 *Lecanosticta acicola* 的致病毒素, 不仅能伤害寄主植物湿地松、火炬松, 对非寄主植物云南松、华山松也有伤害作用 (杨斌, 2000), 因此, 灰黑拟牛肝菌对松林的可能影响以及相互作用关系还有待进一步揭示。

实验部分

熔点用 XRC-1 熔点仪测定 (未校正)。IR 用 Bio-Rad FTS-135 型分光光度计测定, KBr 压片。质谱用 VG AutoSpec 3000 型仪器测定, EI-MS 采用 70eV 的轰击电离源。NMR 由 Bruker-400 超导核磁共振仪测定, TMS 作内标, MeOH 作溶剂。20-300 目柱层析硅胶购自青岛海洋化工厂。反相柱层析硅胶、Sephadex LH-20 材料及标准品均为 Merk 产品。

灰黑拟牛肝菌新鲜的子实体收购于云南小中甸。样品 (HKAS 35843) 由王向华女士鉴定。

该菌新鲜子实体用 95% 工业乙醇在室温下提取 3 次, 残渣 575 g 用工业乙醇回流提取。合并所有提取液, 减压浓缩, 水悬浮, 用乙酸乙酯萃取 5 次, 浓缩得乙酸乙酯部分 (E)。萃余部分浓缩干后用干燥甲醇 (200 × 5 mL) 室温溶解, 得甲醇可溶部分 (M)。E (42 g) 经硅胶柱层析 (800 g, 200-300 目), CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱, 合并相同 R_f 值的洗脱液得 4 个部分。Fr.1 经反相柱层析 (1.5 × 20 cm) 得化合物 4 (11.2 mg, 45% MeOH 洗脱), 化合物 2 (45 mg, 50% MeOH 洗脱); Fr.2 经 MeOH 重结晶得化合物 9 (12 mg); Fr.3 经 MeOH/H₂O (1/1, V/V) 重结晶得化合物 3 (68 mg), 母液经反相柱层析得化合物 1 (32 mg, 85% MeOH 洗脱); Fr.4 经反相柱层析得化合物 10 (22 mg, MeOH 洗脱)。M (7 g) 经 Sephadex LH-20 柱层析 (2 × 45 cm) 得化合物 5 (7.7 mg, 30% MeOH 洗脱), 化合物 6 (6.0 mg, 45% MeOH 洗脱), 化合物 7 (2.3 mg, 40% MeOH 洗脱) 和化合物 8 (1.2 mg, 65% MeOH 洗脱)。

化合物 1 粉红色针晶 (MeOH/H₂O), mp 201-203°C; EIMS, m/z: 592 [M]⁺ (15), 550 [M-1CH₂CO]⁺ (21), 508 [M-2CH₂CO]⁺ (33), 466 [M-3CH₂CO]⁺ (100), 424 [M-4CH₂CO]⁺ (58), 382 [M-5CH₂CO]⁺ (42), 340 [M-6CH₂CO]⁺ (32), 310 (28), 293, 277, 253, 237, 197, 152, 105; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$

cm^{-1} : 3030, 1775, 1747, 1612, 1526; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 289(4.50), 256(4.25), 225(4.60); NMR 数据与文献 (Takahashi 等, 1992) 对照一致。

化合物 2 淡紫色针晶 (MeOH/H₂O), mp 192 – 193°C; EIMS, m/z : 592 [M + 2CH₂CO]⁺ (6), 550 [M + 1CH₂CO]⁺ (10), 508 [M]⁺ (13), 466 [M – CH₂CO]⁺ (18), 424 [M – 2CH₂CO]⁺ (47), 382 [M – 3CH₂CO]⁺ (75), 340 [M – 4CH₂CO]⁺ (100), 310 (24), 293, 277, 253, 237, 197, 152, 105; 负离子 FABMS: 509 [M + Gly – H]⁺ (6), 507 [M – H]⁺ (13), 465 [M – CH₂CO – H]⁺ (28), 423 [M – 2CH₂CO – H]⁺ (54), 381 [M – 3CH₂CO – H]⁺ (57), 339 [M – 4CH₂CO – H]⁺ (100); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600 – 2850, 1770, 1630, 1525; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 323(4.50), 252(4.25), 220(4.28); NMR 数据与文献 (Takahashi 等, 1992) 对照一致。

化合物 3 棕色针晶 (MeOH/H₂O), mp 201 – 203°C; EIMS, m/z : 592 [M + 4CH₂CO]⁺ (4), 550 [M + 3CH₂CO]⁺ (7), 508 [M + 2CH₂CO]⁺ (12), 466 [M + CH₂CO]⁺ (29), 424 [M]⁺ (47), 382 [M – CH₂CO]⁺ (53), 340 [M – 2CH₂CO]⁺ (100), 310 (32), 293, 277, 253, 237, 197, 152, 105; 负离子 FABMS, m/z : 515 [M + Gly – H]⁺ (5), 423 [M – H]⁺ (10), 381 [M – CH₂CO – H]⁺ (100), 339 [M – 2CH₂CO – H]⁺ (62); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3650 – 2430, 1760, 1625, 1525; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 327(4.35), 300(4.52), 260(4.32), 225(4.52), 210(4.58); NMR 数据与文献 (Takahashi 等, 1992) 对照一致。

化合物 4 棕色针晶 (MeOH), mp, HREIMS, FABMS, IR, UV, ¹H, ¹³C NMR 数据见文献 (Hu, 2001)。

化合物 5 针晶 (MeOH), mp 172°C; EIMS, m/z : 110 [M]⁺ (100), 81(49), 55(97); ¹H NMR: 6.61 (4H, s, H – 2, 3, 5, 6); ¹³C NMR: 151.3(C – 1, 4), 116.9(C – 2, 3, 4, 5) 经 TLC 与标准品对照, 化合物 5 的 R_f 值与对苯二酚相同。

化合物 6 棕色针晶 (MeOH), mp 213 – 214°C; EIMS, m/z : 138 [M]⁺ (6), 121(18), 93(47); ¹H NMR: 7.93(2H, m, H – 2, 6), 6.87(2H, m, H – 3, 5); ¹³C NMR: 170.2(COOH), 163.2(C – 4), 139.3(C – 1), 133.2(C – 2, 6), 122.7(C – 1, 3) 经 TLC 与标准品对照, 化合物 6 的 R_f 值与对羟基苯甲酸相同。

化合物 7 针晶 (MeOH), mp 182.5 – 183°C; EIMS, m/z : 152 [M]⁺, (100), 135 [M – OH]⁺ (75), 120 [M – OH – CH₃], (2), 107 [M – COOH]⁺, 93(13), 77(25), 63(17); ¹H NMR: 9.2(1H, brd., COOH), 8.00(2H, m, H – 2, 6), 6.95(2H, m, H – 3, 5), 3.9(3H, s, CH₃) 质谱数据与文献 (于德泉等, 1999) 对照一致。

化合物 8 针晶 (MeOH), mp 115 – 116°C; EIMS, m/z : 122 [M]⁺, (75), 121 [M – H]⁺ (100), 93 [M – COH]⁺ (60), 65(70), 50(15), 39(85); ¹H NMR: 9.74(1H, s, COH), 7.76(2H, m, H – 2, 6), 6.89(2H, m, H – 3, 5); ¹³C NMR: 192.8(COH), 165.4(C – 4), 133.4(C – 1), 130.3(C – 2, 6), 117.0(C – 3, 5) 质谱数据与文献 (于德泉等, 1999) 对照一致。

化合物 9 无色片状晶体 (MeOH), mp 140 – 142°C; 负离子 FABELS, m/z : 209 ([M – H + Gly]⁺, (58), 117 [M – H]⁺, (100); ¹H NMR: 2.56(6H, s); ¹³C NMR: 176.1(CO), 29.8(CH₃) 光谱数据与文献 (高锦明等, 2001) 对照一致。

化合物 10 白色粉末, [α]_D + 5.2 (c 0.3, MeOH); 负离子 FAB – MS, m/z : 726 [M – 1]⁺ (100), 564 [M – H – 162]⁺ (54); EIMS: ¹H NMR: 8.36(1H, d, J = 8.7 Hz, NH), 5.97(2H, m, H – 4, 5), 5.25(1H, m, H – 8), 4.90(1H, d, 7.6, H – 1'), 4.75(1H, m, H – 2), 4.69(1H, dd, J = 5.4, 10.7 Hz, H – 1), 4.57(1H, m, H – 2'), 4.48(1H, brd., J = 11.5 Hz, H – 6''), 4.33(1H, dd, J = 5.0, 11.8 Hz, H – 6''), 4.20(1H, m, H – 3''), 4.03(1H, m, 2''), 3.89(1H, m, H – 5''), 2.14(1H, m, H – 6), 2.00(1H, m, H – 10), 1.74(1H, brd, H – 3'), 1.61(1H, s, H – 19), 1.37(1H, m, H – 11), 1.25(brd., H – 12 ~ 15), 0.86(1H, t, J =

6.9 Hz, H-18); ¹³C NMR: 175.5 (C-1'), 135.6 (C-9), 124.0 (C-8), 132.2 (C-5), 131.6 (C-4), 105.3 (C-1''), 78.23 (C-5'', 3''), 74.9 (C-6''), 72.4 (C-3), 72.2 (C-2'), 71.5 (C-4''), 69.83 (C-1), 62.6 (C-6''), 54.5 (C-2), 35.5 (C-3'), 39.8 (C-6), 32.93 (C-7), 32.86 (C-10), 31.9 (C-16), 28.2 (C-12), 29.8-29.4 (C-12~15, C-4'~13'), 22.8 (C-15'), 22.7 (C-17), 15.9 (C-19), 14.2 (C-16'), 14.1 (C-18)。NMR 数据与文献 (Higuch 等, 1994) 对照一致。

[参 考 文 献]

于德泉, 杨峻山, 1999. 分析化学手册 (第九分册), 第 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 307, 258
 卯晓岚, 1998. 中国经济真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 483
 杨斌, 2000. 松针褐斑病 (*Lecanosticta acicola*) 致病毒素研究 [D]. 南京林业大学博士论文, 51
 赵继鼎, 1998, 中国真菌志 (第 3 卷), 多孔菌科 [M]. 北京: 科学出版社, 64—65
 Gao JM (高锦明), Dong ZJ (董泽军), Yang X (杨雪), et al, 2001. The constituents of the Basidiomycetes *Russula ochroleuca* [J]. *Acta Botanica Yunnanica* (云南植物研究), 23(3): 385—393
 Jägers E, Hillen-Maske E, Steglich W, 1987. Metabolites of *Boletopsis leucomelaena* (Basidiomycetes): Clarification of the chemical nature of leucomelone and protoleucomelone [J]. *Z Naturforsch*, 42b: 1349—1353
 Higuch R, Inagake M, Togawa K, et al, 1994. Isolation and structure of cerebrosides from the sea cucumber *Pentacta australis* [J]. *Liebigs Ann Chem*, (7): 653—658
 Hu L, Don ZJ, Liu JK, 2001. A new *p*-terphenyl derivative from basidiomycetes *Boletopsis grisea* [J]. *Chin Chem Lett*, 12(4): 335—336
 Liu JK, 2002. Biologically active substances from mushrooms in Yunnan, China [J]. *Heterocycles*, 57(1): 157—167
 Takahashi A, Kudo R, Kusano G, et al, 1992. 5-Lipoxygenase inhibitors isolated from the mushroom *Boletopsis leucomelas* (Pers.) Fayod [J]. *Chem Pharm Bull*, 40(12): 3194—3196

* * * * *

欢迎订阅《云南植物研究》

《云南植物研究》由中国科学院主管, 中国科学院昆明植物研究所主办。创刊于 1979 年, 是创刊较早的植物学专业学术期刊。现已成为植物科学研究发表论文的主要学术性刊物之一, 中国自然科学核心期刊, 我国生命科学的常用期刊, 并获 2000 年中国科学院优秀期刊一等奖, 2001 年进入“中国期刊方阵”, 2002 年成为中国科学院首批向 SCI 推荐的科技期刊之一。

国内外二次文献收录《云南植物研究》摘要的有: 中国科学引文索引 (CSCI), 中国生物学文摘 (CBA), 中国药文学文摘 (CPA), 中国农业文摘 (ZNW) 和中国林业文摘 (ZLW), 美国的 CA, BA, 科学引文索引的 CI 部分, 英国的生物科学的当代进展 (CABS) 及俄罗斯文摘杂志 (pЖ) 等。1996 年 11 月加入中国学术期刊 (光盘版), 2000 年加入中国期刊网及万方数据库网。

《云南植物研究》主要刊登植物学各学科具有创新性或较高学术水平的原始论文和简报; 植物学领域的新发现及重大应用价值的新成果快报; 结合本人工作, 反映本学科重要领域的国内外最新研究进展的综述等。

《云南植物研究》为双月刊, 双月 25 日出版, 2003 年每期定价 15 元, 需要的单位或个人请到当地邮局订阅, 邮发代号: 64-11。若错过订阅时间的, 可将款直接汇至编辑部, 我部将按期定时给您邮寄。联系地址: 云南昆明市北郊黑龙潭 中国科学院昆明植物研究所,

邮政编码: 650204 E-mail: BianJi@mail.kib.ac.cn, Telephone: 0871-5223032