

# 海南灵芝化学成分研究

罗应, 马青云, 黄圣卓, 郭志凯, 戴好富, 赵友兴\*

(中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海口 571101)

**摘要:** 为探讨海南灵芝(*Ganoderma hainanense* Zhao, Xu et Zhang)的化学成分,采用柱层析技术从海南灵芝乙醇提取物中分离得到 14 个化合物。经波谱分析鉴定其结构分别为:巴西红厚壳素 (1)、6-脱氧巴西红厚壳素 (2)、7,8-二甲基咯嗪 (3)、5,8-过氧麦角固醇 (4)、3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -三羟基麦角甾-7,22-二烯-6-酮 (5)、麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ -醇 (6)、麦角甾-7,22-二烯-3-酮 (7)、7 $\alpha$ -甲氧基-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 $\beta$ -醇 (8)、麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -6 $\beta$ -三醇 (9)、3-吲哚甲酸 (10)、3,4-二羟基苯甲酸 (11)、对羟基苯甲酸 (12)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (13) 和正二十六烷酸 (14)。所有化合物均为首次从海南灵芝中分离得到。

**关键词:** 灵芝科; 海南灵芝; 化学成分

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.02.013

## Chemical Constituents from *Ganoderma hainanense*

LUO Ying, MA Qing-yun, HUANG Sheng-zhuo, GUO Zhi-kai, DAI Hao-fu, ZHAO You-xing\*

(Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China)

**Abstract:** The aim was to understand the chemical constituents of *Ganoderma hainanense*. Fourteen compounds were isolated from ethanol extract of *G. hainanense*. On the basis of spectral data, they were identified as: jacareubin (1), 6-deoxyjacareubin (2), 7,8-dimethylalloxazine (3), ergosterol peroxide (4), 3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -trihydroxyergosta-7,22-dien-6-one (5), ergosta 7,22-dien-3 $\beta$ -ol (6), ergosta 7,22-dien-3-one (7), 7 $\alpha$ -methoxy-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -epoxyergosta-8(14),22-dien-3 $\beta$ -ol (8), ergosta-7,22-diene-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -6 $\beta$ -triol (9), 1H-indole-3-carboxylic acid (10), 3,4-dihydroxybenzoic acid (11), *p*-hydroxybenzoic acid (12), methyl 3,4-dihydroxybenzoate (13) and *n*-hexacosanoic acid (14). All the compounds were isolated from *G. hainanense* for the first time.

**Key words:** Ganodermataceae; *Ganoderma hainanense*; Chemical constituent

海南灵芝(*Ganoderma hainanense* Zhao, Xu et Zhang)为担子菌纲灵芝科(Ganodermataceae)灵芝属真菌,全球灵芝科的有效种类有 200 余种,我国有 103 种<sup>[1]</sup>。海南省记载有 78 种<sup>[2]</sup>,其中药用灵芝有 15 种<sup>[3]</sup>。海南灵芝是海南省主要的药用灵芝资源<sup>[1-3]</sup>。灵芝中的化学成分主要包括三萜类、甾体、生物碱、多糖类、脂肪酸等成分,其生物活性主要功效包括降血压、降血糖、抗肝炎、抗肿瘤、抗艾滋病等<sup>[4-8]</sup>。有关的灵芝研究报道主要集中于全国广泛分布的药典收录种类,如赤芝和紫芝,而对国内很

多野生灵芝资源的化学成分和药理作用等的研究极少,迄今海南灵芝的化学成分还未见报道。本文首次对海南灵芝进行了化学成分研究,报道分离鉴定的 14 个单体化合物(图 1),为揭示其化学物质基础和合理开发利用提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

真菌材料海南灵芝(*Ganoderma hainanense* Zhao,

收稿日期: 2013-05-10 接受日期: 2013-07-01

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303117); 国家科技支撑计划课题(2013BAI11B04); 海南省中药现代化专项(ZY201324)资助

作者简介: 罗应(1985~),男,硕士,主要从事天然产物化学研究。E-mail: luoyingsps@163.com

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhaoyx1011@163.com

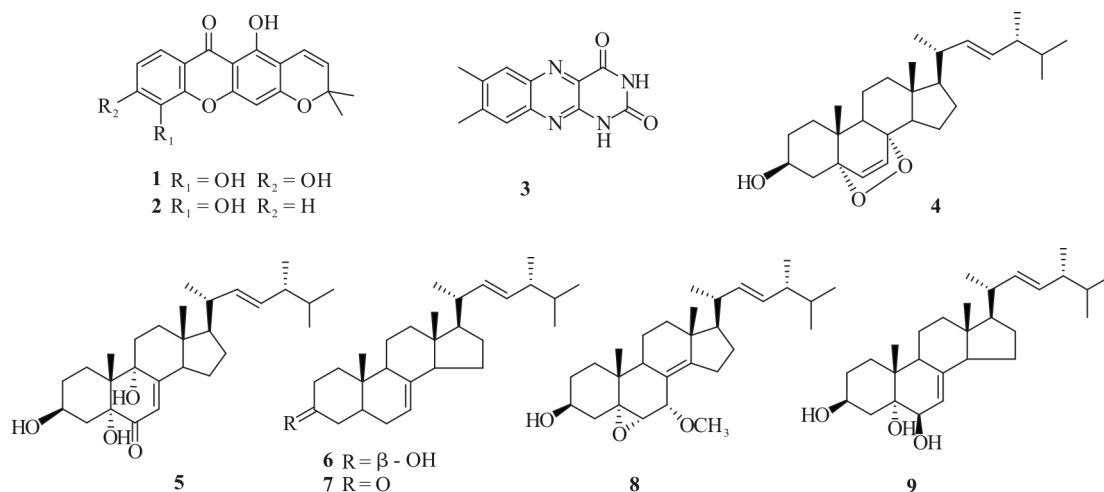


图1 化合物1~9的结构

Fig. 1 Structure of compound 1-9

Xu et Zhang)于2011年9月采自海南省陵水县,经海南大学吴兴亮教授鉴定,标本(No. 2011LZ02)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

## 1.2 仪器

VG Autospec-3000型质谱仪。Bruker AV III-500核磁共振光谱仪,以TMS为内标;柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶GF254均为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品。薄层层析板通过喷洒5%-10%的硫酸-乙醇溶液加热观察其斑点。

## 1.3 提取与分离

海南灵芝(2.5 kg)晒干后加工成粉末,用体积分数95%乙醇热回流提取3次(每次3 h)。滤液经真空减压浓缩至无乙醇味后得粗浸膏,粗浸膏分散于水中成悬浊液,依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩至干,得乙酸乙酯部分(121.8 g)和正丁醇部分(15.3 g)。乙酸乙酯部分(121.8 g)经减压硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(100:1→0:1, V/V)梯度洗脱,分段收集,薄层检测,浓缩收集得到10个组分(Fr.1~Fr.10)。Fr.2(6.7 g)经采用硅胶柱色谱(以石油醚-乙酸乙酯10:1→0:1梯度洗脱)获得4个流分(Fr.2-1~Fr.2-4), Fr.2-2(1.3 g)采用葡聚糖凝胶柱色谱(氯仿-甲醇1:1洗脱)得到化合物1(9.0 mg)、2(2.5 mg)。Fr.2-3(2.8 g)采用反复硅胶柱色谱(以石油醚-乙酸乙酯3:1洗脱)得到化合物4(4.2 mg)、5(7.8 mg)、6(6.0 mg)、7(10.0 mg)、

8(15.0 mg)和14(8.0 mg)。Fr.3(20.5 g)经减压柱色谱,以氯仿-甲醇梯度洗脱获得8个流分(Fr.3-1~Fr.3-8)。Fr.3-2(5.3 g)采用反复硅胶柱色谱(以石油醚-丙酮梯度洗脱)、葡聚糖凝胶柱色谱(氯仿-甲醇1:1洗脱)得到化合物3(2.0 mg)、9(100.6 mg)和10(5.6 mg)。Fr.3-3(4.0 g)经反复硅胶柱色谱(以石油醚-乙酸乙酯5:1→1:1梯度洗脱)、葡聚糖凝胶柱色谱(95%乙醇洗脱)等分离方法,得到化合物11(12.0 mg)、12(5.0 mg)和13(6.0 mg)。

## 1.4 结构鉴定

**巴西红厚壳素(1)** 黄色粉末;分子式 $C_{18}H_{14}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 349  $[M + Na]^+$ ;  $^1H$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  13.51 (1H, s, OH-1), 7.50 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-8), 6.93 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-7), 6.57 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-13), 6.37 (1H, s, H-4), 5.71 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-14), 1.41 (6H, s, H-15, 16);  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  159.5 (C-1), 103.7 (C-2), 156.9 (C-3), 94.6 (C-4), 132.5 (C-5), 152.1 (C-6), 113.2 (C-7), 115.9 (C-8), 179.9 (C-9), 78.1 (C-12), 114.5 (C-13), 128.1 (C-14), 27.9 (C-15), 27.9 (C-16), 156.4 (C-4a), 112.9 (C-8a), 102.2 (C-9a), 146.0 (C-10a)。上述数据与文献[9]对照,鉴定为巴西红厚壳素(Jacareubin)。

**6-脱氧巴西红厚壳素(2)** 黄色粉末;分子式 $C_{18}H_{14}O_5$ ; ESI-MS  $m/z$ : 333  $[M + Na]^+$ ;  $^1H$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  13.16 (1H, s, OH-1), 7.69 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, H-8), 7.24 (1H, dd,  $J = 7.9,$

1.4 Hz, H-6), 7.18 (1H, dd,  $J = 7.9, 7.8$  Hz, H-7), 6.71 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-13), 6.39 (1H, s, H-4), 5.59 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-14), 1.46 (3H, s, H-15, 16);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  160.9 (C-1), 104.9 (C-2), 156.7 (C-3), 95.1 (C-4), 146.3 (C-5), 120.1 (C-6), 124.2 (C-7), 114.9 (C-8), 180.9 (C-9), 78.1 (C-12), 114.5 (C-13), 128.1 (C-14), 27.9 (C-15), 27.9 (C-16), 156.4 (C-4a), 120.9 (C-8a), 103.2 (C-9a), 146.0 (C-10a)。上述数据与文献 [10] 对照, 鉴定为 6-脱氧巴西红厚壳素(6-Deoxyjacareubin)。

**7,8-二甲基咯嗪 (3)** 黄色粉末; 分子式  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ; ESI-MS  $m/z$ : 265  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.91 (1H, s, H-9), 7.70 (1H, s, H-6), 2.48 (3H, s, 8- $\text{CH}_3$ ), 2.46 (3H, s, 7- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  146.5 (C-2), 160.7 (C-4), 141.7 (C-4a), 130.2 (C-5a), 128.7 (C-6), 138.4 (C-7), 144.8 (C-8), 125.9 (C-9), 139.0 (C-9a), 150.1 (C-10a), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ )。上述数据与文献 [11] 对照, 鉴定为 7,8-二甲基咯嗪(7,8-Dimethylalloxazine)。

**5,8-过氧麦角固醇 (4)** 白色粉末; 分子式  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ ; ESI-MS  $m/z$ : 451  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.23 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 6.49 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7), 5.16 (1H, dd,  $J = 15.3, 7.2$  Hz, H-22), 5.14 (1H, dd,  $J = 15.3, 8.2$  Hz, H-23), 3.96 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.81 (6H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-26, 27), 0.91 (3H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-28), 0.82 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-19);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37.0 (C-1), 29.8 (C-2), 66.6.0 (C-3), 34.8 (C-4), 82.3 (C-5), 135.6 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.2 (C-9), 37.1 (C-10), 20.8 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 23.5 (C-15), 28.8 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.3 (C-19), 39.8 (C-20), 21.0 (C-21), 135.3 (C-22), 132.4 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 20.1 (C-26), 17.7 (C-28), 19.8 (C-27)。上述数据与文献 [12] 对照, 鉴定为 5,8-过氧麦角固醇(Ergosterol peroxide)。

**3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -三羟基麦角甾-7,22-二烯-6-酮 (5)** 白色粉末; 分子式  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$ ; ESI-MS  $m/z$ : 467  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.58 (1H, s, H-7), 5.16 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.1$  Hz, H-22), 5.22 (1H, dd,  $J = 15.2, 7.5$  Hz, H-23), 3.92 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.80 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.82

(3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-27), 0.90 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-28), 0.62 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-19);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  35.2 (C-1), 29.0 (C-2), 65.0 (C-3), 27.0 (C-4), 74.2 (C-5), 198.6 (C-6), 119.1 (C-7), 163.6 (C-8), 78.3 (C-9), 40.9 (C-10), 27.2 (C-11), 34.2 (C-12), 44.4 (C-13), 51.0 (C-14), 21.7 (C-15), 24.8 (C-16), 55.4 (C-17), 11.4 (C-18), 20.2 (C-19), 39.7 (C-20), 19.2 (C-21), 134.5 (C-22), 131.7.4 (C-23), 42.2 (C-24), 32.4 (C-25), 18.7 (C-26), 19.0 (C-27), 16.7 (C-28)。上述数据与文献 [13] 对照, 鉴定为 3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -三羟基麦角甾-7,22-二烯-6-酮(3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -Trihydroxyergosta-7,22-dien-6-one)。

**麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ -醇 (6)** 白色粉末; 分子式  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$ ; ESI-MS  $m/z$ : 421  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.20 (1H, m, H-23), 5.19 (1H, m, H-22), 5.16 (1H, m, H-7), 3.60 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.91 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.84 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-27), 0.82 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-28), 0.79 (3H, s, H-18), 0.54 (3H, s, H-19);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37.3 (C-1), 29.8 (C-2), 69.8 (C-3), 38.1 (C-4), 40.4 (C-5), 31.6 (C-6), 117.6 (C-7), 139.7 (C-8), 49.6 (C-9), 34.4 (C-10), 21.7 (C-11), 39.6 (C-12), 43.5 (C-13), 55.3 (C-14), 23.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 13.2 (C-19), 40.6 (C-20), 21.3 (C-21), 135.8 (C-22), 132.0 (C-23), 43.0 (C-24), 33.2 (C-25), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.7 (C-28)。上述数据与文献 [14] 对照, 鉴定为麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ -醇(Ergosta 7,22-dien-3 $\beta$ -ol)。

**麦角甾-7,22-二烯-3-酮 (7)** 白色粉末; 分子式  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ ; ESI-MS  $m/z$ : 419  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.20 (1H, m, H-23), 5.19 (1H, m, H-22), 5.16 (1H, m, H-7), 3.60 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-21), 1.01 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-28), 0.84 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-27), 0.82 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-26), 0.58 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  38.3 (C-1), 43.0 (C-2), 212.1 (C-3), 44.4 (C-4), 38.9 (C-5), 30.2 (C-6), 117.1 (C-7), 139.7 (C-8), 49.0 (C-9), 34.6 (C-10), 21.9 (C-11), 39.5 (C-12), 43.4 (C-13), 55.2 (C-14), 23.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.3 (C-18), 12.6 (C-19), 40.6 (C-20), 19.8 (C-21), 135.7 (C-22), 132.1 (C-23), 43.0 (C-24), 33.2 (C-25), 17.7 (C-28), 20.1 (C-27), 21.3 (C-26)。上述数据与文献 [14] 报道一致, 鉴

定为麦角甾-7,22-二烯-3 酮(Ergosta 7,22-dien-3-one)。

**7 $\alpha$ -甲氧基-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 $\beta$ -醇 (8)** 无色油状物;分子式 C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 465 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.23 (1H, m, H-23), 5.18 (1H, m, H-22), 4.16 (1H, d,  $J$  = 3.2 Hz, H-7), 3.92 (1H, m, H-3), 3.41 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.19 (1H, d,  $J$  = 3.2 Hz, H-6), 1.01 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-21), 0.91 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-28), 0.86 (6H, s, H-18, 19), 0.83 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-26), 0.82 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-27); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  32.3 (C-1), 31.3 (C-2), 68.9 (C-3), 39.8 (C-4), 65.3 (C-5), 58.7 (C-6), 72.8 (C-7), 122.6 (C-8), 40.4 (C-9), 36.1 (C-10), 19.4 (C-11), 36.6 (C-12), 43.3 (C-13), 153.4 (C-14), 25.0 (C-15), 27.4 (C-16), 56.9 (C-17), 18.3 (C-18), 16.7 (C-19), 39.4 (C-20), 21.4 (C-21), 135.5 (C-22), 132.3 (C-23), 43.0 (C-24), 33.2 (C-25), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.7 (C-28), 54.7 (OCH<sub>3</sub>)。上述数据与文献 [15] 对照, 鉴定为 7 $\alpha$ -甲氧基-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 $\beta$ -醇 (7 $\alpha$ -Methoxy-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -epoxyergosta-8(14),22-dien-3 $\beta$ -ol)。

**麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -6 $\beta$ -三醇 (9)** 白色粉末;分子式 C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 453 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  5.23 (1H, d,  $J$  = 5.2 Hz, H-7), 5.12 (1H, m, H-23), 5.11 (1H, m, H-22), 3.91 (1H, m, H-3), 3.49 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-6), 0.98 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-21), 0.83 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-28), 0.71 (6H, d,  $J$  = 6.3 Hz, H-26, 27), 0.52 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  30.4 (C-1), 32.8 (C-2), 67.3 (C-3), 39.3 (C-4), 76.0 (C-5), 73.1 (C-6), 117.5 (C-7), 143.4 (C-8), 43.2 (C-9), 37.0 (C-10), 22.0 (C-11), 38.9 (C-12), 43.7 (C-13), 54.7 (C-14), 22.9 (C-15), 27.9 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 18.3 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 135.5 (C-22), 132.1 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.9 (C-26), 19.6 (C-27), 17.5 (C-28)。上述数据与文献 [16] 对照, 鉴定为麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -6 $\beta$ -三醇(Ergosta-7,22-diene-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ -6 $\beta$ -triol)。

**3-吲哚甲酸 (10)** 无色油状;分子式 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 184 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.95 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-4), 7.20 (1H, m, H-5), 7.18 (1H, m, H-6), 7.44 (1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-7); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.2 (COOH), 133.4 (C-2), 127.5 (C-3), 122.4 (C-4),

123.6 (C-5), 122.0 (C-6), 112.9 (C-7), 108.7 (C-3a), 138.2 (C-7a)。上述数据与文献 [17] 对照, 鉴定为 3-吲哚甲酸(1*H*-Indole-3-carboxylic acid)。

**3,4-二羟基苯甲酸 (11)** 无色结晶;分子式 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 177 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.25 (1H, d,  $J$  = 3.0 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd,  $J$  = 8.9, 3.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-5); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  124.5 (C-1), 116.7 (C-2), 145.5 (C-3), 150.2 (C-4), 113.7 (C-5), 118.7 (C-6), 170.2 (C-7)。上述数据与文献 [18] 对照, 鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-Dihydroxybenzoic acid)。

**对羟基苯甲酸 (12)** 无色结晶;分子式 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 161 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.89 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  121.2 (C-1), 131.7 (C-2, 6), 114.7 (C-3, 5), 161.4 (C-4), 168.8 (C-7)。上述数据与文献 [19] 对照, 鉴定为对羟基苯甲酸(*p*-Hydroxybenzoic acid)。

**3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (13)** 无定形粉末;分子式 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 191 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.81 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 7.40 (1H, dd,  $J$  = 8.3, 2.0 Hz, H-6), 7.42 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-5), 3.83 (OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  122.6 (C-1), 115.9 (C-2), 151.8 (C-3), 146.2 (C-4), 123.7 (C-5), 117.5 (C-6), 169.0 (C-7), 52.4 (OCH<sub>3</sub>)。上述数据与文献 [20] 对照, 鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯(Methyl 3,4-dihydroxybenzoate)。

**正二十六烷酸 (14)** 无色油状物;分子式 C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>;ESI-MS  $m/z$ : 419 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.35 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-2), 1.63 ~ 1.25 (46H, m), 0.88 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz)。 <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 图谱中具有 1 个末端甲基信号 (14.1), 一些饱和亚甲基信号(29.1~29.5, C<sub>4</sub>-C<sub>23</sub>)及 33.59 (C-2)。上述数据与文献 [21] 对照, 鉴定为正二十六烷酸(*n*-Hexacosanoic acid)。

## 2 结果和讨论

运用天然产物提取分离手段, 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱层析, 从海南灵芝乙醇提取物中分离得到了 14 个化合物, 通过对其光谱(MS、NMR 等)数据的分析以及与文献数据对照, 分别

鉴定为巴西红厚壳素 (1)、6-脱氧巴西红厚壳素 (2)、7,8-二甲基咯嗪 (3)、5,8-过氧麦角甾醇 (4)、3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -三羟基麦角甾-7,22-二烯-6-酮 (5)、麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ -醇 (6)、麦角甾-7,22-二烯-3-酮 (7)、7 $\alpha$ -甲氧基-5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -环氧麦角甾-8(14),22-二烯-3 $\beta$ -醇 (8)、麦角甾-7,22-二烯-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -三醇 (9)、3-吡啶甲酸 (10)、3,4-二羟基苯甲酸 (11)、对羟基苯甲酸 (12)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (13) 和正二十六烷酸 (14)。以上化合物均为首次从海南灵芝中分离得到,其中苯并吡酮类成分(1 和 2)在以前灵芝属研究中未见报道。对海南产的野生灵芝资源热带灵芝和海南灵芝的研究均发现有苯并吡酮类成分,该类成分可能为形成菌盖黄色的色素成分之一<sup>[22]</sup>。有关灵芝(赤芝)的化学和药理作用有大量的研究报道<sup>[5]</sup>,而国内对一些珍稀野生灵芝资源的研究相对较少。海南灵芝作为海南热区的主要野生灵芝资源在当地替代赤芝广泛使用,本研究结果可为海南灵芝的深度开发利用提供化学依据。

### 参考文献

- Wu X L, Dai Y C. Coloured Illustrations of Ganodermataceae of China [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1–229.  
吴兴亮, 戴玉成. 中国灵芝图鉴 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1–229.
- Wu X L, Guo J R, Liao Q Z, et al. The resources and ecological distribution of Ganodermataceae in Hainan island [J]. Mycosystema, 1998, 17(2): 122–129.  
吴兴亮, 郭建荣, 廖其珍, 等. 中国海南岛灵芝资源及其分布特征 [J]. 菌物学报, 1998, 17(2): 122–129.
- Zhong J X, Guo J R, Xiao M, et al. Study on the medicinal *Ganoderma* resources in Hainan Island [J]. Chin Pharm J, 1998, 33(11): 652–655.  
钟金霞, 郭建荣, 肖敏, 等. 海南岛药用灵芝资源的调查研究 [J]. 中国药学杂志, 1998, 33(11): 652–655.
- Aryantha I N P, Adinda A, Kusmaningati S. Occurrence of triterpenoids and polysaccharides on *Ganoderma tropicum* with *Ganoderma lucidum* as reference [J]. Aust Mycol, 2002, 20(3): 123–129.
- Paterson R R M. *Ganoderma*: A therapeutic fungal biofactory [J]. Phytochemistry, 2006, 67(18): 1985–2001.
- Liu S Y, Wang Y, He R R, et al. Chemical constituents of *Ganoderma lucidum* (Leys. ex Fr.) Karst [J]. J Shenyang Pharm Univ, 2008, 25(3): 183–187, 193.  
刘思好, 王艳, 何蓉蓉, 等. 灵芝的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(3): 183–187, 193.
- Ma J Y, Ye Q, Hua Y J, et al. New lanostanoids from the mushroom *Ganoderma lucidum* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(1): 72–75.
- Wu T S, Shi L S, Kuo S C, et al. Cytotoxicity of *Ganoderma lucidum* triterpenes [J]. J Nat Prod, 2001, 64(8): 1121–1122.
- Zhang X, Mei W L, Zeng Y B, et al. Phenolic constituents from the fruits of *Areca catechu* and their anti-bacterial activities [J]. J Trop Subtrop Bot, 2009, 17(1): 74–76.  
张兴, 梅文莉, 曾艳波, 等. 槟榔果实的酚类化学成分与抗菌活性的初步研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2009, 17(1): 74–76.
- Scheinmann F, Sripong N A. Xanthones from the heartwood of *Calophyllum neo-ebudicum*: Comments, on the taxonomic value of jacareubin in *Calophyllum* species [J]. Phytochemistry, 1971, 10(6): 1331–1333.
- Kwon H C, Kim L R, Zee S D, et al. A new indolinepeptide from *Paecilomyces* SP. J300 [J]. Arch Pharm Res, 2004, 27(6): 604–609.
- Wan H, Sun R Q, Wu D J, et al. Three sterols from *Gyroporus castaneus* [J]. Nat Prod Res Devel, 1999, 11(6): 18–20.  
万辉, 孙荣奇, 吴达俊, 等. 栗色圆孔牛肝菌中的三种甾醇成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(6): 18–20.
- Yaoita Y, Amemiya K, Ohnuma H, et al. studies on the constituents of mushrooms: Part III. Sterol constituents from five edible mushrooms [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46(6): 944–950.
- Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. Phytochemistry, 1996, 41(4): 1041–1046.
- Gao H, Hong K, Chen G D, et al. New oxidized sterols from *Aspergillus awamori* and the *endo*-boat conformation adopted by the cyclohexene oxide system [J]. Magn Reson Chem, 2010, 48(1): 38–43.
- Piccialli V, Sica D. Four new trihydroxylated sterols from the sponge *Spongionella gracilis* [J]. J Nat Prod, 1987, 50(5): 915–920.
- Lai G F, Zhu X D, Luo S D, et al. Chemical constituents from *Elsholtzia rugulosa* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2008, 39(5): 661–664.  
来国防, 朱向东, 罗士德, 等. 野拔子化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 661–664.
- Shang X Y, Li S, Wang Y H, et al. Chemical constituents of *Bauhinia aurea* [J]. China J Chin Mat Med, 2006, 31(23): 1953–1955.  
尚小雅, 李帅, 王映红, 等. 红绒毛羊蹄甲的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1953–1955.
- Liu J J, Liu X K. Chemical constituents from edible part of *Pistacia chinensis* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2009, 40(2): 186–189.  
柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186–189.
- Liu Z Y, Luo D Q. Chemical constituents from *Trollius chinensis* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2010, 41(3): 370–373.  
刘召阳, 罗都强. 金莲花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(3): 370–373.
- Chen M, Zhang M, Zhang H Q, et al. Chemical constituents from fruiting bodies of *Ganoderma lucidum* [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 2009, 20(7): 1771–1773.  
陈曼, 张枚, 张涵庆, 等. 赤芝子实体的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(7): 1771–1773.
- Ma Q Y, Hu L L, Kong L M, et al. Chemical constituents from the fungus *Ganoderma tropicum* (Jungh.) Bres. and their cytotoxic activities [J]. Afr J Microb Res, 2013, 7(16): 1543–1547.