



 中国科学技术出版社
China Science & Technology Press

高等真菌化学

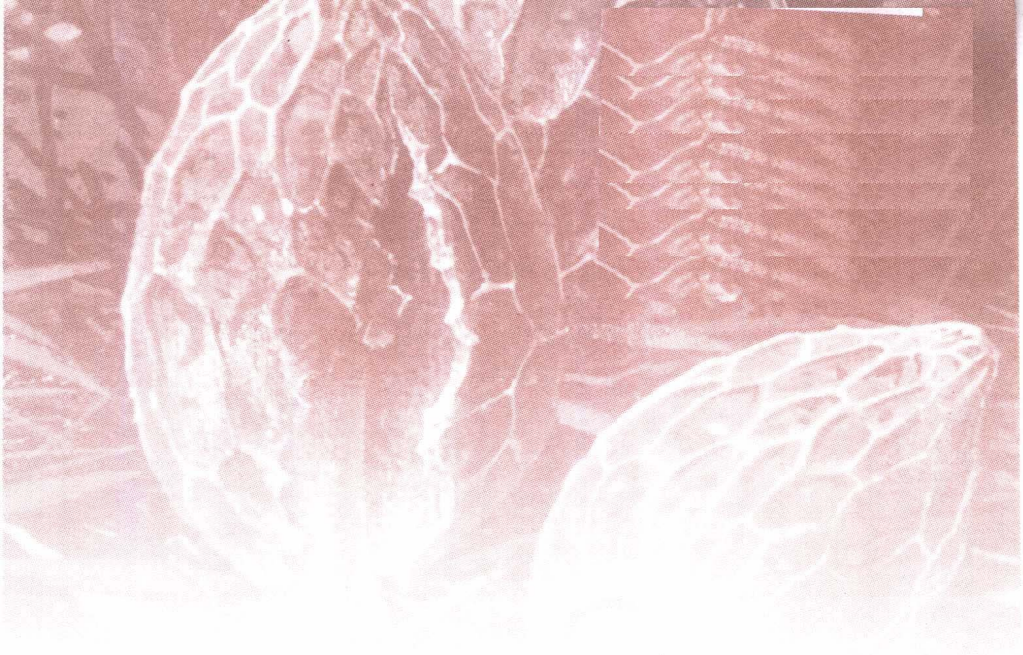
MYCOCHEMISTRY



高等真菌属于“创造系数”很高的生物资源。它们的次生代谢产物化学结构多样且新颖。对于现代药物和农药先导化合物的发现至关重要。本书全面反映近几十年来高等真菌天然产物的发现与化学研究，提供了关于高等真菌资源、化学成分和生物活性方面的资料。

刘吉开 编著

By Liu Jikai



高等真菌化学

刘吉开 编著 By Liu Jikai

中国科学技术出版社·北京
China Science & Technology Press · Beijing

图书在版编目 (CIP) 数据

高等真菌化学/刘吉开编著. —北京: 中国科学技术出版社, 2004.6

ISBN 7-5046-3819-6

I. 高... II. 刘... III. 真菌—生物化学
IV. Q949.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 060796 号

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码: 100081

电话: 010-62103210 传真: 010-62183872

科学普及出版社发行部发行

滇黔桂石油勘探局昆明印刷厂印刷

*

开本: 850 毫米 × 1168 毫米 1/32 印张: 9.5 插页: 4 页 字数: 220 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 48.00 元

(凡购买本社的图书, 如有缺页、倒页、
脱页者, 本社发行部负责调换)

前 言

自然界提供了广泛的、高度专一性的、有效的生物活性物质，在长期进化过程中，许多有机体在争夺食物以及适应环境的争斗中建立和发展起一套化学防御体系以对付竞争者。自然的创造力令世界上最杰出的化学家也自叹不如。现在，人们从自然界获取活性物质的兴趣越来越大，这不仅因为天然产物可以作为新药、新农药的重要来源，而且可以提供崭新的治疗手段，还有助于理解体外和体内生物化学途径，可以作为生物化学和细胞分子生物学的研究工具。至今为止，已有很多医学中和农业上应用的例子充分说明了天然产物的创造性和它们在药物、农药研究开发中的作用和价值。尽管寻找和发现真正有价值的活性物质很难，但可以肯定地说仍然有较大机会，因为在自然这个宝库中还有大量的活性物质有待于我们去发现。

高等真菌属于“创造系数”很高的生物资源，它们所含的次生代谢产物化学结构多样且新颖。这种化学结构多样性对于现代药物和农药先导化合物的发现至关重要。中国云南的高等真菌种类很多，目前有文献记载的大概有 1 500 多种，还有很多种类在研究上至今还没有涉及，是一块尚未得到开发的具有很大潜力的宝贵资源。

高等真菌菌种可以长期保存，很多种类易发酵培养，一旦发现具有应用价值的化合物，将有可能通过发酵方法解决资源来源问题。云南这个生物多样性热点地区具有丰富多样的高等真菌资源，尤其是那些特有种类、非食用或记载有毒性的种类。这其中

一定蕴藏着“钻石分子”，关键是我们如何尽快地高效率地去发现，这取决于我们所用的研究方法是否得当、手段是否先进，还取决于我们是否有足够的耐心和毅力。

在过去四年多，我们研究组重点选择了数十种云南产高等真菌进行了化学成分和活性研究，发现了 60 多个各种类型的新化合物，有的化合物具有独特新颖的化学结构，有的化合物显示了令人感兴趣的生物活性。在此基础上，对几个化合物还进行了动物体内活性试验，取得了一些有意义的研究结果，为下一步深入研究打下了基础，同时在国际性专业期刊上发表了 40 多篇研究论文，并申请了若干专利。在研究过程中，虽然我们积累了大量原始文献资料，但还缺少一本能够全面反映高等真菌化学内容的参考书，因此决定编写本书。

这本书的写作目的是结合我们自己的研究工作，介绍最近几十年发现的最重要的高等真菌天然产物，它的历史和现状，反映高等真菌化学研究的概况，提供给读者关于高等真菌资源、化学成分和生物活性方面的信息，内容和章节的选择或多或少只是反映了个人观点和偏好。

借本书的出版，我要感谢所有参加本项目研究的全体人员，没有他们的努力和出色的工作，是不可能取得这些成果的。此外，我由衷地感谢昆明植物研究所的菌物分类专家们：臧穆教授、刘培贵教授、纪大千教授、杨祝良教授、王向华女士在高等真菌样品选择、采集和鉴定方面给予的帮助、指导和有益的讨论。同时我非常感激德国拜耳公司药物研究中心的 T. Henkel, H. Mueller, M. Stadler, V. Hellwig, R. Wittka, F. Mauer, J. Freitag 博士，法国 Pierre - Fabre 公司的 A. Duflos, C. Etievant 博士，法国 CNRS 的 M. Guyot 教授，中国科学院昆明动物研究所的郑永唐教授、马原野教授，感谢他们在生物活性试验方面给予的帮助。特别感谢植物化学与西部植物资源利用国家重点实验室的

周俊院士、孙汉董院士、郝小江教授的不断鼓励。本书在出版过程中还得到了中国科学院昆明植物研究所和昆明植物研究所植物化学与西部植物资源利用国家重点实验室的大力支持。

刘吉开

Preface

During the evolution process, the various life forms on Earth have synthesized a wide variety of chemical compounds to protect themselves from being eaten, or in order to adapt to environmental conditions. Nature has demonstrated a degree of inventiveness that would turn any chemist green with envy. At the moment active substances taken from nature are very popular. Interest in nature as an important source of new drugs or agrochemicals increases again because compounds from nature often opened up completely new therapeutic approaches. Moreover, natural compounds have substantially contributed to the identification and understanding of novel biochemical pathways, both *in vitro* and *in vivo*, and consequently have not only made valuable drugs available, but are also essential tools in biochemistry and molecular cell biology. Numerous examples from medicine impressively demonstrate the innovative potential of natural products and their impact on progress in drugs and agrochemicals discovery and development. The chances of finding something useful are good, because a large proportion of the biologically active compounds in Nature's reservoir are still waiting to be discovered.

Higher fungi in bioresources belong to the very productive biological sources which produce a large and diverse variety of secondary metabolites. With Mycochemistry I want reach those readers interested in natural product chemistry and higher fungi. It seems timely to provide an interdisciplinary overview of natural products in higher fungi and their application. Yunnan Province, southwest of China, is a hot spot for biodiversity.

About 1 500 species of higher fungi are now known in Yunnan. Edible and inedible mushrooms are about 600 and 900 species, including 10 poisonous species. We have been interested in the biologically active substances present in untapped and diverse source of higher fungi from Yunnan.

In last four years more than 60 new natural products and bioactive compounds were found in selected mushrooms on the basis of using our knowledge on the collection of fruiting bodies, strain preservation, fermentation, biologically screening and chemical investigation of mushrooms. The isolation, structural elucidation and biologically activity of the novel terpenoids, phenolics and nitrogen - containing compounds from Basidiomycetes and Ascomycetes fungi (*Albatrellus confluens*, *Boletopsis grisea*, *Engleromyces gotzii*, *Cortinarius tenuipes*, *Cortinarius umidicola*, *Hygrophorus eburneus*, *Laetiporus sulphureus*, *Polyporus ellisii*, *Russula cyanoxantha*, *Russula lepida*, *Thelephora ganbajun*, *Thelephora aurantiotincta*, *Tremella aurantilba*, *Tuber indicum*, and *Tylophilus plumbeoviolaceus* etc) have been finished and published. The concept for the present book originated from my Ph. D. students, who asked me to edit a book on the topic "natural products in higher fungi".

The aim of this book is to cover the historical context, highlighting the most important natural products from past decades, and present status of natural products in higher fungi, and it is also combined with our own research work. It should provide the readers with recent information on the resources, chemical constituents, biological activities and their application of higher fungi. The selection of the various chapters presented here reflects more or less my personal view.

I would like to thank all the contributors for their support of this project. In addition, I wish to thank the mycologists in my institute: Profs.

ZANG Mu, LIU Pei Gui, JI Da Gan, YANG Zhu Liang, and WANG Xi-ang Hua for their assistance, guidance, many help discussions in the selection, collection and identification of mushroom samples. I am indebted to Drs. T. Henkel, H. Mueller, M. Stadtler, V. Hellwig, R. Wittka, F. Mauer and J. Freitag of Bayer AG, Drs. A. Duflos and C. Etievant of Pierre - Fabre Company, Prof. Dr. M. Guyot of CNRS, Prof. Drs. ZHENG Yong Tang, and MA Yuan Ye, Kunming Institute of Zoology, for biological testing of compounds. Special thanks are due to the Profs. ZHOU Jun, SUN Han Dong and HAO Xiao Jiang for their encouragement to finish this book.

Liu Jikai

目 录

1 概 论	(1)
1.1 菌物、高等真菌	(1)
1.2 菌物、高等真菌在医药中的应用和在生态系统 中的重要作用	(3)
2 高等真菌毒素	(8)
2.1 鹅膏毒环肽	(8)
2.2 单甲基胍毒素	(9)
2.3 丝膜菌毒素	(10)
2.4 毒蝇碱	(10)
2.5 鹅膏蕈氨酸	(11)
2.6 鬼伞菌素	(11)
2.7 裸盖菇素和脱磷酸裸盖菇素	(12)
2.8 胃肠道刺激剂	(12)
2.9 亚稀褶黑菇毒素	(12)
3 高等真菌中发现的农药先导：嗜球果伞素和 小奥德蘑素	(18)
4 高等真菌色素	(25)

5 高等真菌的培养与发酵	(30)
5.1 培养基的制备	(30)
5.2 菌种分离及保藏	(32)
5.3 发酵及活性筛选样品制备	(36)
6 食用高等真菌	(38)
6.1 双孢蘑菇	(38)
6.2 侧耳	(38)
6.3 香菇	(39)
6.4 草菇	(39)
6.5 金针菇	(39)
6.6 光滑环锈伞	(39)
6.7 毛木耳	(39)
6.8 黑孢块菌	(39)
6.9 羊肚菌	(41)
6.10 长群竹荪	(42)
6.11 银耳和金耳	(43)
6.12 灰树花	(43)
6.13 蕈黑粉菌	(43)
6.14 其他	(44)
7 中国云南高等真菌次生代谢产物及其生物活性	
研究概况	(47)
7.1 引言	(47)
7.2 地花菌中一个作用于 VR-1 受体、结构新颖的 化合物	(47)
7.3 大红菇中新的萜类化合物及其抗真菌、法尼基 转移酶抑制活性	(59)
7.4 干巴菌中不寻常的多苯乙酰化联三苯类化合物 ..	(61)
7.5 云南高等真菌中的活性鞘脂	(64)

7.6	肉球菌、金耳, 硫磺菌中的一些有趣的化合物	··· (67)
7.7	紫色粉孢牛肝菌中两个新颖的裂甾醇	····· (67)
7.8	炭球菌, 乳菇、丝膜菌中的新化合物	····· (69)
7.9	用高等真菌中大量来源的阿洛糖醇为原料合成 (3 <i>S</i> , 4 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>) 四羟基氮卓糖	····· (71)
8	高等真菌中的倍半萜	····· (75)
8.1	Tremulanes 类	····· (77)
8.2	Caryophyllanes 类	····· (77)
8.3	Collybial 类	····· (78)
8.4	Protoilludanes 类	····· (78)
8.5	Marasmanes 类	····· (79)
8.6	Lactaranes 类	····· (80)
8.7	Cucumanes 类和 Fomannosanes 类	····· (81)
8.8	Illudanes 类	····· (82)
8.9	Isoilludanes 类	····· (83)
8.10	Hirsutanes 类和 Pleurotellanes 类	····· (83)
8.11	Cerapicanes 类	····· (83)
8.12	Bulleranes 类, Isolactaranes 类和 Merulanes 类	····· (84)
9	高等真菌化学成分分述	····· (87)
9.1	洁白拱顶伞	····· (87)
9.2	侧耳 (一)	····· (87)
9.3	侧耳 (二)	····· (88)
9.4	侧耳 (三)	····· (88)
9.5	侧耳 (平菇、北风菌、糙皮侧耳)	····· (89)
9.6	肺形侧耳	····· (90)
9.7	侧耳 (四)	····· (91)
9.8	其他侧耳	····· (92)
9.9	密褶亚侧耳	····· (93)

9.10	鳞皮扇菇 (山葵菌止血菇)	(94)
9.11	革耳 (一)	(95)
9.12	革耳 (二)	(95)
9.13	革耳 (三)	(96)
9.14	粘香菇	(97)
9.15	香菇 (一)	(97)
9.16	香菇 (二)	(98)
9.17	香菇 (香菇、椎耳、香信、冬菰)	(99)
9.18	香菇 (三)	(101)
9.19	香菇 (四)	(102)
9.20	北方小香菇	(102)
9.21	小香菇	(104)
9.22	月夜菌 (毒侧耳, 日本发光侧耳)	(104)
9.23	裂褶菌 (白参、树花)	(107)
9.24	白环粘奥德蘑 (粘蘑、白环)	(109)
9.25	长根奥德蘑 (长根菇)	(110)
9.26	绒干菌 (一)	(111)
9.27	绒干菌 (二)	(111)
9.28	金针菇	(112)
9.29	小菇 (一)	(112)
9.30	小菇 (二)	(113)
9.31	小菇 (三)	(114)
9.32	苦口蘑	(115)
9.33	大白口蘑 (洛巴口蘑、大口蘑)	(115)
9.34	草黄口蘑	(116)
9.35	口蘑 (一)	(116)
9.36	蒙古口蘑	(116)
9.37	杨树口蘑	(117)

9.38	灰纹口蘑	(117)
9.39	口蘑 (二)	(117)
9.40	脐菇	(119)
9.41	发光脐菇	(119)
9.42	赭红拟口蘑 (赭红口蘑)	(119)
9.43	雷丸 (竹苓、雷实、竹铃芝、竹兜)	(120)
9.44	香杏丽蘑 (虎皮香杏、香杏蘑)	(120)
9.45	杯伞 (一)	(121)
9.46	棒柄杯伞 (一)	(124)
9.47	棒柄杯伞 (二)	(124)
9.48	杯伞 (二)	(125)
9.49	杯伞 (三)	(126)
9.50	杯伞 (四)	(126)
9.51	杯伞 (五)	(128)
9.52	杯伞 (六)	(128)
9.53	杯伞 (七)	(130)
9.54	杯伞 (八)	(131)
9.55	斑玉蕈 (玉蕈)	(131)
9.56	金钱菌	(131)
9.57	斑金钱菌	(132)
9.58	蒜叶小皮伞 (一)	(133)
9.59	蒜叶小皮伞 (二)	(134)
9.60	硬柄小皮伞 (仙环小皮伞、仙环菌)	(134)
9.61	蒜头状小皮伞	(135)
9.62	香蘑 (一)	(135)
9.63	香蘑 (二)	(136)
9.64	花脸香蘑 (花脸蘑、紫花脸)	(137)
9.65	蜜环菌	(138)

9.66	假蜜环菌	(140)
9.67	毒蝇鹅膏菌, 蛤蟆菌, 捕蝇菌, 毒蝇菌, 毒蝇伞	(142)
9.68	豹斑鹅膏	(143)
9.69	鹅膏 (一)	(144)
9.70	鹅膏 (二)	(145)
9.71	鹅膏 (三)	(146)
9.72	鹅膏 (四)	(146)
9.73	白毒鹅膏菌	(147)
9.74	鳞柄白毒鹅膏菌	(147)
9.75	白环菇	(148)
9.76	金盖鳞伞	(149)
9.77	花褶伞 (笑菌、舞菌、粪菌)	(149)
9.78	光盖菌	(150)
9.79	柱状田头菇 (柳菇、茶新菇)	(150)
9.80	簇生黄韧伞 (包谷菌)	(151)
9.81	库恩菌	(152)
9.82	滑锈伞 (一)	(153)
9.83	滑锈伞 (二)	(153)
9.84	滑锈伞 (三)	(154)
9.85	滑锈伞 (四)	(154)
9.86	酒红褶滑锈伞	(156)
9.87	橘黄裸伞 (红环锈伞、大笑菌)	(157)
9.88	污白丝盖伞	(158)
9.89	黄茸锈耳	(159)
9.90	褐盖粉褶菌	(159)
9.91	粘铆钉菇	(160)
9.92	血红铆钉菇 (红肉蘑)	(160)

9.93	紫红小牛肝菌	(161)
9.94	条孢牛肝菌	(162)
9.95	红绒盖牛肝菌	(163)
9.96	绒盖牛肝菌	(164)
9.97	牛肝菌 (一)	(164)
9.98	牛肝菌 (二)	(165)
9.99	粗网柄牛肝菌	(165)
9.100	苦粉孢牛肝菌 (闹马肝)	(166)
9.101	紫色粉孢牛肝菌	(166)
9.102	点柄粘盖牛肝菌	(167)
9.103	厚环粘盖牛肝菌	(168)
9.104	姜黄红菇 (淡黄红菇)	(169)
9.105	大白菇	(169)
9.106	毒红菇 (呕吐红菇)	(170)
9.107	美丽红菇 (鳞盖红菇)	(171)
9.108	褐紫红菇 (凯莱红菇)	(172)
9.109	玫瑰红菇	(173)
9.110	亚稀褶黑菇	(173)
9.111	菱红菇	(175)
9.112	粘绿乳菇	(175)
9.113	香乳菇	(177)
9.114	松乳菇	(177)
9.115	暗褐乳菇	(179)
9.116	黑褐乳菇	(180)
9.117	细质乳菇	(180)
9.118	橄榄褶乳菇	(181)
9.119	苍白乳菇	(184)
9.120	沥青色乳菇	(184)

9.121	白乳菇 (白奶浆菌)	(185)
9.122	红褐乳菇 (红乳菇)	(187)
9.123	血红乳菇 (桃花菌)	(187)
9.124	黄乳菇 (窝柄黄乳菇)	(188)
9.125	亚绒盖乳菇	(190)
9.126	毛头乳菇 (疝疼乳菇)	(191)
9.127	绒白乳菇	(191)
9.128	多汁乳菇 (红奶浆菌)	(194)
9.129	潮湿乳菇 (变紫乳菇)	(195)
9.130	鸡油菌 (蛋黄菌)	(197)
9.131	杯珊瑚菌	(197)
9.132	盘革菌 (一)	(198)
9.133	盘革菌 (二)	(199)
9.134	胶韧革菌 (榆耳)	(199)
9.135	胶质孔菌 (胶质干朽菌)	(200)
9.136	美味齿菌	(201)
9.137	肉齿菌	(201)
9.138	猴头菌	(203)
9.139	乳白耙菌 (白囊菌)	(204)
9.140	茯苓	(204)
9.141	多孔菌 (一)	(207)
9.142	多孔菌 (二)	(207)
9.143	波缘多孔菌 (地花)	(208)
9.144	散放多孔菌	(209)
9.145	多孔菌 (三)	(210)
9.146	多孔菌 (四)	(210)
9.147	猪苓	(210)
9.148	白黑多孔菌 (白黑拟牛肝多孔菌)	(211)