

赤芝中4个新的羊毛脂甾烷型三萜的分离与鉴定

唐新萍^{1,2}, 刘云云², 程永现^{1,2*}

(1. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500; 2. 深圳大学医学部药学院, 中医药守正创新研究院, 广东省中药有效成分与微生物组学重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要: 利用多种色谱技术从中药赤芝中分离得到4个化合物。经一维(1D)、二维(2D)核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)等方法鉴定其均为新的羊毛脂甾烷型三萜, 并采用量子化学计算方法确定其绝对构型, 命名为baoslingzhines T~W (1~4)。

关键词: 多孔菌科赤芝; 分离鉴定; 羊毛脂甾烷型三萜

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2025)05-1479-06

Isolation and characterization of four undescribed lanostane tetracyclic triterpenoids from *Ganoderma lucidum*

TANG Xin-ping^{1,2}, LIU Yun-yun², CHENG Yong-xian^{1,2*}

(1. School of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chinese Medicine Ingredients and Gut Microbiomics, Institute for Inheritance-Based Innovation of Chinese Medicine, Shenzhen University Medical School, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Four previously undescribed lanostane tetracyclic triterpenoids baoslingzhines T–W (1–4) were isolated from *Ganoderma lucidum*. Their structures including relative and absolute configurations were assigned by spectroscopic methods and ECD calculations.

Key words: *Ganoderma lucidum*; isolation and characterization; lanostane tetracyclic triterpenoid

灵芝是一种著名的药食同源真菌, 在中国已有2000年使用历史, 被用于预防和治疗各种人类疾病, 是活性化合物的重要来源^[1]。赤芝 [*Ganoderma lucidum* (Leyss. Ex Fr.) Karst.] 和紫芝 (*Ganoderma sinense* Zhao, Xu et Zhang) 是灵芝科灵芝属的两个成员^[2], 始载于《神农本草经》, 有“益心气、安神、增智慧、好颜色、利关节、坚筋骨”等功效, 被列为上品^[3,4]。近年来, 研究表明灵芝中主要含有多糖、三萜类、杂萜类、核苷类、呋喃类、甾醇、生物碱类及氨基酸类等多种化学成分^[5-9], 且具备多种药理活性^[10-13], 包括降血糖、降血脂、抗肿瘤、抗氧化、保护心血管系统、保肝护肝、调节免疫、神经保

护等。灵芝三萜是灵芝中一类主要的活性成分, 现代药理学研究表明三萜类成分具有抗炎、抗肿瘤、抗菌等作用。此外, 灵芝三萜的神经保护、抗氧化等作用也日益成为研究热点。灵芝相较其他药物, 具有不良反应小的优势, 进一步挖掘其化学成分对灵芝药物研发和应用均具有重要意义。本实验从保山产赤芝中分离鉴定出4个新化合物, 结构见图1。

结果与讨论

化合物1, 黄色固体, ¹³C NMR、DEPT谱(表1)及HRESIMS (m/z 485.325 8 [M+H]⁺, calcd. for 485.326 2) 确定其分子式为C₃₀H₄₄O₅, 不饱和度为9。¹H NMR谱(表1)显示7个甲基 [δ_{H} 1.81 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-29), 1.31 (3H, s, H-28), 1.19 (3H, s, H-19), 1.06 (3H,

收稿日期: 2025-02-19; 修回日期: 2025-03-04.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82030115).

*通讯作者 Tel: 86-755-86172799, E-mail: yxcheng@szu.edu.cn.

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2025-0167

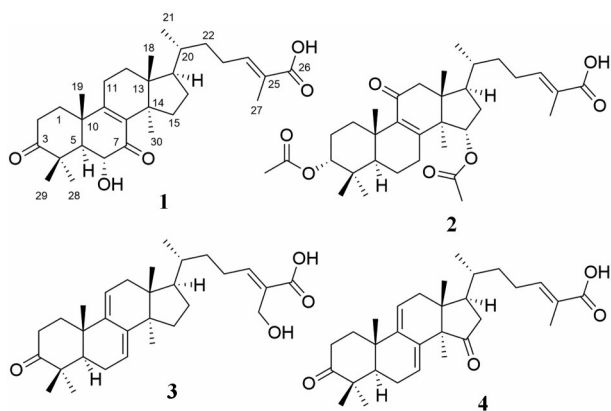


Figure 1 Structures of compounds 1–4

s, H-30), 0.99 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.72 (3H, s, H-18)] 和 1 个烯质子 [δ_{H} 6.75 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-24)]。 ^{13}C NMR、DEPT 谱 (表 1) 显示 30 个碳原子, 包括 7 个甲基、8 个亚甲基、5 个次甲基, 其中 1 个为 sp^2 杂化 [δ_{C} 143.8 (C-24)] 和 1 个被氧化 [δ_{C} 72.8 (C-6)]、10 个季碳, 其中 3 个酮基 [δ_{C} 220.0 (C-3), 200.2 (C-7), 172.3 (C-26)], 3 个烯碳 [δ_{C} 164.2 (C-9), 138.4 (C-8), 129.1 (C-25)] 和 4 个 sp^3 杂化, 上述核磁共振波谱数据表明化合物 **1** 为羊毛脂甾烷型三萜。详细分析其 1D 和 2D NMR 数据, 发现化合物 **1** 与 12 α -hydroxy-3,7-dioxo-5 α -lanosta-8,24(*E*)-dien-26-oic acid^[14] 的结构相似, 区别在于羟基的位置由 C-11 位转移到 C-6 位。 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中 H₂-11/H₂-12 的相关和 HMBC 谱 (图 2) 中 H-6/C-5, C-7 (δ_{C} 200.2), C-8 (δ_{C} 138.4), C-10 的相关及 H-5 的峰型由 dd ($J = 14.0, 3.2$ Hz) 转变为 d ($J = 13.0$ Hz) 证明了上述结论。

对于化合物 **1** 的相对构型, 主要由 ROESY 相关和耦合常数确定。ROESY 谱 (图 3) 中 H₃-19/H-6, H₃-18, H₃-18/H-20 和 H-17/H₃-30 的相关表明 H-6, H₃-19, H₃-18 在同一朝向, 定义为 β 构型, H₃-30 和 H-17 在上述质子相反面, 为 α 构型。此外, 在 ROESY 谱中观察到 H₂-23/H₃-27 的相关, 表明 $\Delta^{24,25}$ 为 *E* 型。H-5 耦合常数 $J = 13.0$ Hz 表明 H-5 和 H-6 为反式。结合 H₃-21 [δ_{H} 0.99 (d, $J = 6.4$ Hz)] 的化学位移确定了 C-20 的绝对构型为 20*R* (20*R*: δ_{H} 0.90)^[15]。为确定其绝对构型, 分别计算了 (5*R*,6*R*,10*S*,13*R*,14*R*,17*R*,20*R*)-**1** 和 (5*S*,6*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*,20*R*)-**1** 两种构型。结果表明, **1** 的实测 ECD 曲线与 (5*R*,6*R*,10*S*,13*R*,14*R*,17*R*,20*R*)-**1** 构型的 ECD 曲线拟合很好 (图 4)。因此, 确定了 **1** 的绝对构型为 5*R*,6*R*,10*S*,13*R*,14*R*,17*R*,20*R*。至此, 化合物 **1** 的结构得以鉴定, 并命名为 baoslingzhine T。

化合物 **2**, 黄色固体。根据 ^{13}C NMR 谱和 HRESIMS

Table 1 ^1H (500 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) spectral data of **1** and **2** (in CD_3OD)

No.	1		2	
	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} , type	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} , type
1	2.03, overlap	35.6, CH_2	Ha: 2.76, dt (13.6, 3.7) Hb: 1.33, td (13.6, 3.7)	30.8, CH_2
2	Ha: 2.80, m Hb: 2.35, m	34.1, CH_2	Ha: 1.98, m Hb: 1.61, dq (15.1, 3.7)	24.3, CH_2
3		220.0, C	4.64, t (3.7)	79.1, CH
4		48.4, C		37.8, C
5	2.31, d (13.0)	56.5, CH	1.44, m	47.7, CH
6	4.29, d (13.0)	72.8, CH	Ha: 1.71, m Hb: 1.49, m	18.1, CH_2
7		200.2, C	Ha: 2.38, m Hb: 2.27, m	30.5, CH_2
8		138.4, C		164.7, C
9		164.2, C		141.2, C
10		41.5, C		38.9, C
11	Ha: 2.20, m Hb: 1.37, m	29.5, CH_2		200.6, C
12	1.87, overlap	31.4, CH_2	Ha: 2.86, d (16.6) Hb: 2.41, d (16.6)	52.8, CH_2
13		36.0, C		48.2, C
14		48.5, C		54.1, C
15	Ha: 2.08, m Hb: 1.54, m	32.5, CH_2	5.21, dd (9.6, 5.6)	76.5, CH
16	Ha: 2.45, m Hb: 2.41, m	24.4, CH_2	Ha: 2.13, m Hb: 1.79, m	36.6, CH_2
17	1.56, m	50.5, CH	1.96, m	49.9, CH
18	0.72, s	16.5, CH_3	0.95, s	17.3, CH_3
19	1.19, s	19.7, CH_3	1.15, s	19.3, CH_3
20	1.46, m	37.4, CH	1.47, m	37.1, CH
21	0.99, d (6.4)	18.9, CH_3	0.94, d (6.5)	18.4, CH_3
22	Ha: 1.60, m Hb: 1.20, m	36.0, CH_2	Ha: 1.52, m Hb: 1.19, m	35.6, CH_2
23	Ha: 2.25, m Hb: 2.12, m	26.5, CH_2	Ha: 2.24, m Hb: 2.12, m	26.4, CH_2
24	6.75, t (7.5)	143.8, CH	6.74, td (7.4, 1.5)	143.5, CH
25		129.1, C		129.2, C
26		172.3, C		172.0, C
27	1.81, s	12.5, CH_3	1.82, br s	12.5, CH_3
28	1.31, s	31.3, CH_3	0.91, s	28.4, CH_3
29	1.41, s	20.4, CH_3	0.96, s	22.4, CH_3
30	1.06, s	24.9, CH_3	1.31, s	20.4, CH_3
3-OCOCH ₃				172.5, C
3-OCOCH ₃			2.03, s	21.1, CH_3
15-OCOCH ₃				172.5, C
15-OCOCH ₃			2.07, s	21.2, CH_3

数据 (m/z 571.362 0 [$\text{M}+\text{H}$]⁺, calcd. for 571.362 9), 确定其分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_7$ 。仔细分析化合物 **2** 的 1D NMR 数据 (表 1), 发现 **2** 与 ganoderic acid W^[16] 的核磁共振波谱数据相似。在 ^{13}C NMR 谱中两者显著的区别在于 **2** 缺失了一个含氧次甲基信号 [$\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$ 4.11/66.5 (CH-7)], 伴随着 C-7 周围的碳信号发生了不同程度的改变, 包括 C-5 (δ_{C} 40.1 in $\text{CDCl}_3 \rightarrow \delta_{\text{C}}$ 47.7 in CD_3OD) 的化学位

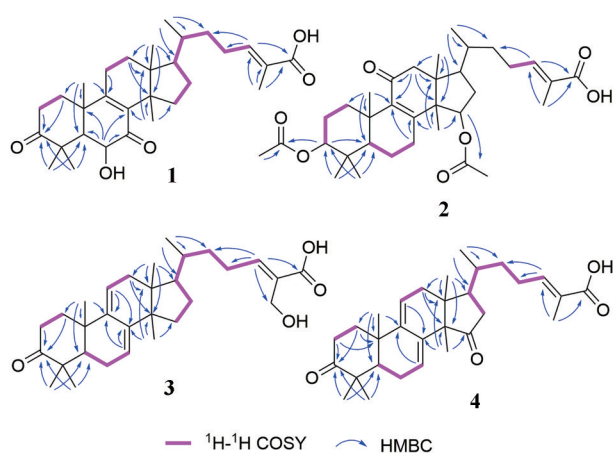


Figure 2 The ^1H - ^1H COSY and key HMBC correlations of compounds 1–4

移向低场方向移动和 C-6 (δ_{C} 27.4 in $\text{CDCl}_3 \rightarrow \delta_{\text{C}}$ 18.1 in CD_3OD) 的化学位移向高场方向移动。该变化推断化合物 **2** 的 C-7 位羟基被还原为亚甲基, ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中 H-5/H₂-6/H₂-7 的相关和 HMBC 谱 (图 2) 中 H₂-7/C-8 (δ_{C} 164.7), C-9 (δ_{C} 141.2) 和 H₃-19/C-5, C-9, C-10 的相关证实了这一推断。此外, ^{13}C NMR 谱中两者另一显著的区别在于 **2** 出现了一个酮基信号 [δ_{C} 200.6 (C-11)], 伴随着 C-8 (δ_{C} 133.9 in $\text{CDCl}_3 \rightarrow \delta_{\text{C}}$ 164.7 in CD_3OD) 的化学位移向低场方向移动, 结合其特征性 UV 吸收 (253 nm), 表明 C-11 位的亚甲基被氧化为酮基, 并与 $\Delta^{8,9}$ 形成了 α, β 不饱和酮, HMBC 谱 (图 2) 中 H₂-12/C-9, C-11 的相关证实了这一推断。因此, 确定

了化合物 **2** 的平面结构。ROESY 谱 (图 3) 中 H₃-30/H-17, H-5 和 H-5/H₃-28 的相关表明 H₃-30, H-17, H-5 和 H₃-28 相邻, 且在同一朝向, 为 α 构型。ROESY 谱中 H₃-19/H₃-29, H-3 和 H-15/H₃-18, H-20 的相关表明 H₃-19, H₃-29, H-3, H-15 和 H₃-18 为 β 构型。此外, 在 ROESY 谱中还观察到 H₃-27/H₂-23 的相关, 确定了 $\Delta^{24,25}$ 的构型为 *E* 型。同样, 结合 H₃-21 [δ_{H} 0.94 (d, $J = 6.5$ Hz)] 的化学位移确定了 C-20 的绝对构型为 $20R^{[15]}$ 。最后, 根据实测与计算 ECD 曲线比较 (图 4) 确定了化合物 **2** 的绝对构型为 $3R, 5R, 10S, 13R, 14R, 17R, 20R$, 并命名为 baoslingzhine U。

化合物 **3**, 黄色固体, 根据 ^{13}C NMR 谱和 HRESIMS 数据 (m/z 469.330 8 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, calcd for 469.331 2) 确定该化合物的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$, 不饱和度为 9。化合物 **3** 与 lucidenic acid S $^{[17]}$ 的 1D NMR 数据 (表 2) 相似, 除了 C-27 (δ_{C} 65.3 in $\text{CDCl}_3 \rightarrow \delta_{\text{C}}$ 56.9 in CD_3OD) 的化学位移向高场方向移动, 推断 **3** 为 lucidenic acid S 双键异构体, $\Delta^{24,25}$ 构型由 *Z* 向 *E* 型的转变对 C-27 产生了屏蔽效应。ROESY 谱 (图 3) 中 H₂-27/H₂-23 的相关证明了上述推测。最后, ECD 实测与计算曲线比对 (图 4) 确定了化合物 **3** 的绝对构型为 $5R, 10S, 13R, 14R, 17R, 20R$, 并命名为 baoslingzhine V。

化合物 **4**, 黄色固体, 根据 ^{13}C NMR 谱和 HRESIMS 的数据确定了该化合物的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4$ 。详细分析 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱 (表 2), 发现化合物 **4** 和 ganoderic acid SZ $^{[18]}$ 数据相似, 除了 **4** 缺失了一个亚甲基和出现

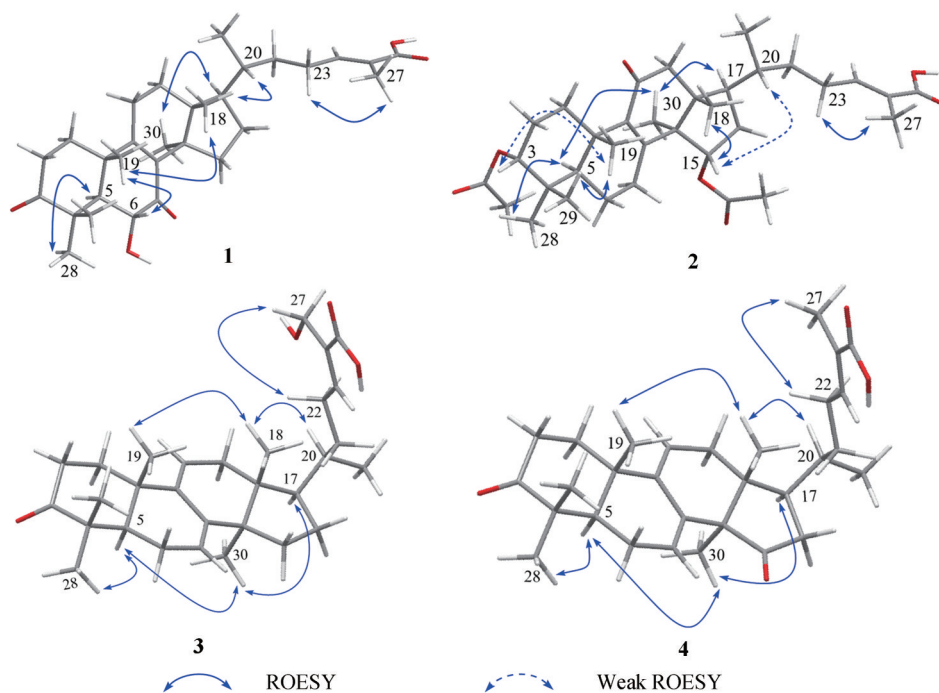


Figure 3 The key ROESY correlations of compounds 1–4

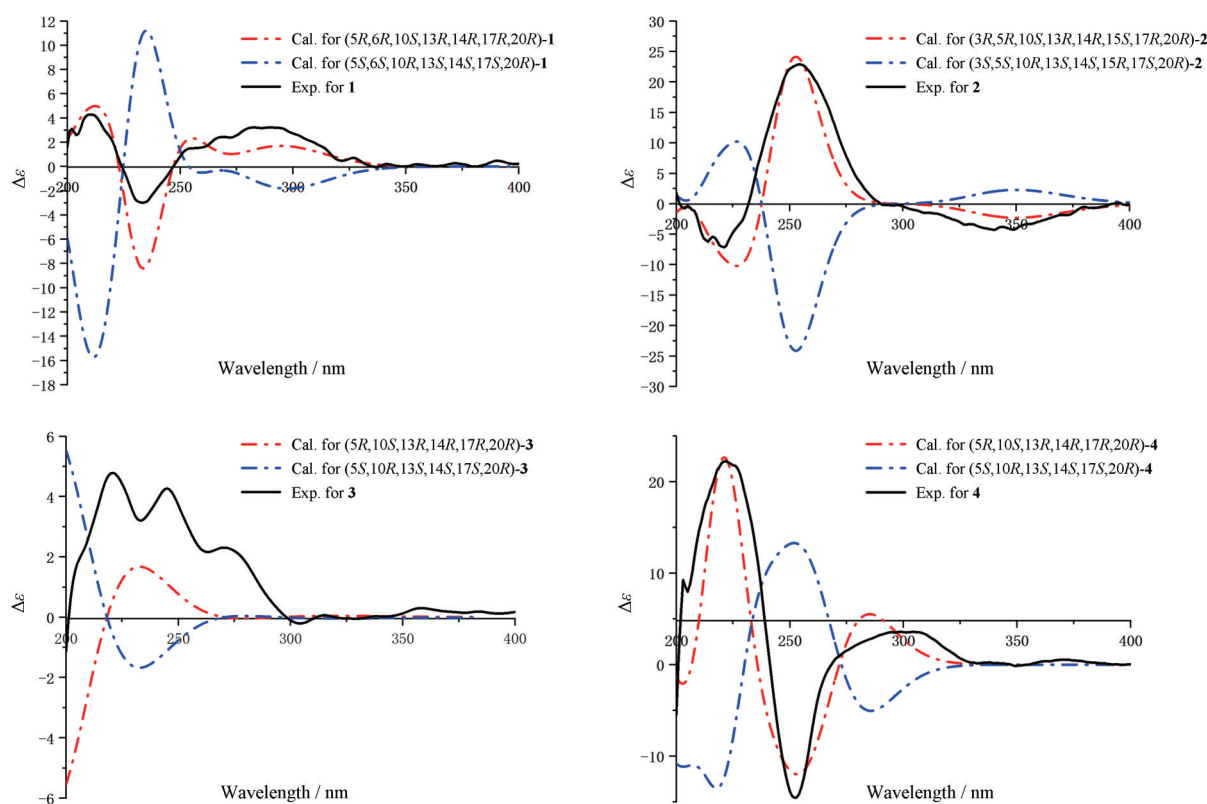


Figure 4 Experimental ECD curves together with calculated ECD spectra of 1-4

了一个额外的酮基信号 [δ_c 219.0 (C-15)], 推断化合物 4 的 C-15 位的亚甲基被氧化为酮基。 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中 H_2 -16/ H -17 的相关和 HMBC 谱 (图 2) 中 H_3 -30/C-13, C-14, C-15 (δ_c 219.0) 和 H_2 -16/C-14, C-15 的相关证明了上述推测。ROESY 谱 (图 3) 中 H_3 -30/ H -5, H -17 和 H_3 -18/ H_3 -19, H -20 的相关确定了化合物 4 的相对构型为 $5R^*,10S^*,13R^*,14R^*,17R^*$ 。 H_3 -21 [δ_H 1.02 (d, $J = 6.5$ Hz)] 的化学位移确定了 C-20 的绝对构型为 $20R^{[15]}$ 。最后, ECD 计算 (图 4) 确定了化合物 4 的绝对构型为 $5R,10S,13R,14R,17R,20R$, 并命名为 baoslingzhine W。

实验部分

Anton Paar MCP-100 digital polarimeter 型全自动数字旋光仪 (Anton Paar 公司); 圆二色谱仪 (应用光物理公司); SP 5030 型半制备高效液相色谱仪 (北京赛谱锐思科技有限公司); AB SCIEX triple TOF X500R 高分辨质谱仪 (AB SCIEX 公司); Bruker AV-500 MHz 及 AV-600 MHz 核磁共振波谱仪 (以 TMS 为内标, 德国 Bruker 公司); MCI gel CHP 20P 填料 (70~150 μm , 日本三菱公司); YMC gel ODS-A-HG 填料 (12 nm S-50 μm , 日本 YMC 公司); 半制备 SEP Basic C18 色谱柱 (120A 5 μm , 10 mm \times 250 mm, 北京赛谱锐思科技有限公司)。

灵芝药材于 2018 年 4 月购自云南省保山市滇滩镇胜利村, 为栽培灵芝。由中国科学院昆明植物研究所杨祝良教授鉴定为赤芝的干燥子实体, 样品标本 (CHYX0619) 已存放在广东省深圳市深圳大学药学院。

1 提取分离

取赤芝干燥子实体 500.0 kg, 粉碎后用 80% 乙醇回流提取 (2 \times 3 000 L \times 3 h), 合并回流液, 减压浓缩, 得粗浸膏 (约 24.6 kg)。将总浸膏用温水混悬, 加等体积乙酸乙酯萃取 4 次, 合并乙酸乙酯液减压浓缩, 得乙酸乙酯部位浸膏 (11.5 kg)。其经 MCI gel CHP 20P 反相色谱柱以甲醇-水系统 (40%~100%) 梯度洗脱, TLC 监测合并相同部分, 得到 17 个组分 Fr.A~Q。

Fr.M (736.0 g), 经 MCI Gel CHP-20P 柱层析, 甲醇-水 (30%~100%) 梯度洗脱, 得 8 个组分 (Fr.M.1~Fr.M.8)。Fr.M.5 (220.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱得 4 个亚组分 (Fr.M.5.1~Fr.M.5.4)。Fr.M.5.1 (117.0 g) 经 RP-18 柱 (甲醇-水, 40%~100%) 梯度分离得到 8 段 (Fr.M.5.1.1~Fr.M.5.1.8)。Fr.M.5.1.3 (22.9 g) 经 RP-18 柱 (甲醇-水, 50%~100%) 梯度洗脱得到 7 部分 (Fr.M.5.1.3.1~Fr.M.5.1.3.7)。Fr.M.5.1.3.4 (2.9 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇 (100%) 洗脱得 3 个亚组分 (Fr.M.5.1.3.4.1~Fr.M.5.1.3.4.3)。Fr.M.5.1.3.4.2 (606.8 mg) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱得 2 个亚组分 (Fr.

Table 2 ^1H (500 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) spectral data of **3** and **4** (in CD_3OD)

No.	3		4	
	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} , type	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C} , type
1	Ha: 1.61, m Hb: 1.22, m	36.4, CH_2	Ha: 2.38, m Hb: 1.71, td (14.5, 4.3)	37.6, CH_2
2	Ha: 2.86, td (14.6, 5.8) Hb: 2.50, m	35.7, CH_2	Ha: 2.85, td (14.5, 5.5) Hb: 2.39, m	35.7, CH_2
3	2.30, m	219.1, C		218.8, C
4		49.0, C		48.3, C
5	1.54, dd (12.0, 3.7)	52.3, CH	1.53, m	51.7, CH
6	Ha: 2.26, m Hb: 2.11, m	24.6, CH_2	Ha: 2.27, m Hb: 2.15, m	26.4, CH_2
7	5.56, d (6.8)	121.2, CH	6.80, d (6.2)	124.8, CH
8		144.1, C		137.1, C
9		145.9, C		146.0, C
10		38.4, C		38.6, C
11	5.46, d (6.4)	118.5, CH	5.46, d (6.2)	117.3, CH
12	Ha: 2.25, m Hb: 2.23, m	39.0, CH_2	Ha: 2.45, m Hb: 2.35, m	37.8, CH_2
13		44.9, C		43.6, C
14		51.5, C		56.7, C
15	Ha: 1.69, m Hb: 1.44, m	32.5, CH_2		219.0, C
16	Ha: 2.03, m Hb: 1.38, m	28.9, CH_2	Ha: 2.68, m Hb: 1.90, m	42.5, CH_2
17	1.66, m	52.5, CH	1.91, m	46.7, CH
18	0.65, s	16.3, CH_3	0.72, s	16.3, CH_3
19	1.23 s	22.4, CH_3	1.23, s	22.3, CH_3
20	1.48, m	37.4, CH	2.33, m	36.8, CH
21	0.98, d (6.5)	18.8, CH_3	1.05, d (6.6)	18.8, CH_3
22	Ha: 2.36, m Hb: 1.72, m	37.8, CH_2	Ha: 2.30, m Hb: 1.26, m	35.8, CH_2
23	Ha: 2.37, m Hb: 2.24, m	26.3, CH_2	Ha: 2.26, m Hb: 2.18, m	24.5, CH_2
24	6.87, t (7.7)	147.1, CH	6.76, t (7.6)	143.6, CH
25		133.3, C		129.1, C
26		170.0, C		171.9, C
27	4.31, s	56.9, CH_3	1.82, s	12.5, CH_3
28	1.14, s	25.8, CH_3	1.07, s	25.8, CH_3
29	1.06, s	22.8, CH_3	1.14, s	22.7, CH_3
30	0.91, s	25.9, CH_3	1.10, s	22.8, CH_3

M. 5.1.3.4.2.1 和 Fr. M. 5.1.3.4.2.2)。Fr. M. 5.1.3.4.2.1 (268.4 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 75%, 水中含 0.05% TFA, 流速: $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 纯化得到化合物 **2** ($t_{\text{R}} = 27.15 \text{ min}$, 3.89 mg)。Fr. M. 5.1.3.5 (4.9 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱得 3 个亚组分 (Fr. M. 5.1.3.5.1 ~ Fr. M. 5.1.3.5.3)。Fr. M. 5.1.3.5.3 (254.0 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 80%, 水中含 0.05% TFA, 流速: $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 纯化得到化合物 **1** ($t_{\text{R}} = 20.50 \text{ min}$, 1.82 mg) 和 **4** ($t_{\text{R}} = 24.14 \text{ min}$, 3.06 mg)。Fr. M. 5.1.5 (19.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱得 2 个亚组分 (Fr. M. 5.1.5.1 和 Fr. M. 5.1.5.2)。Fr. M. 5.1.5.1 (9.7 g) 经 RP-18 柱 (甲醇-水, 50% ~ 100%) 梯度洗脱得到 6 个组分 (Fr. M. 5.1.5.1.1 ~

Fr. M. 5.1.5.1.6)。Fr. M. 5.1.5.1.2 (2.5 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱得 2 个组分 (Fr. M. 5.1.5.1.2.1 和 Fr. M. 5.1.5.1.2.2)。Fr. M. 5.1.5.1.2.2 (592.8 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 72%, 水中含 0.05% TFA, 流速为 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 纯化得到化合物 **3** ($t_{\text{R}} = 34.93 \text{ min}$, 3.29 mg)。

2 理化数据

化合物 **1**, 黄色固体, 溶于甲醇。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 80.4$ (c 0.17, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 249 (3.25), 218 (3.56), 203 (3.38) nm; CD (MeOH) λ_{max} ($\Delta \epsilon$): 278 (+3.41), 233 (-3.49), 210 (+5.12), 203 (+3.47) nm; HRESIMS m/z 485.325 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_5$, 485.326 2); ^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 **2**, 黄色固体, 溶于甲醇。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 71.1$ (c 0.30, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 253 (3.46), 217 (3.68) nm; CD (MeOH) λ_{max} ($\Delta \epsilon$): 293 (-0.35), 257 (+36.29), 220 (-11.64), 202 (-0.65) nm; HRESIMS m/z 571.362 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{O}_7$, 571.362 9); ^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 **3**, 黄色固体, 溶于甲醇。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 47.2$ (c 0.24, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 243 (3.71), 233 (3.74), 216 (3.77) nm; CD (MeOH) λ_{max} ($\Delta \epsilon$): 273 (+2.52), 259 (+2.18), 234 (+2.71), 223 (+5.87), 209 (+1.86), 201 (+2.66) nm; HRESIMS m/z 469.330 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4$, 469.331 2); ^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 2。

化合物 **4**, 黄色固体, 溶于甲醇。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 55.0$ (c 0.20, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 249 (3.16), 217 (3.47), 202 (3.29) nm; CD (MeOH) λ_{max} ($\Delta \epsilon$): 284 (+4.14), 232 (-3.89), 210 (+5.84), 205 (+3.83), 201 (+4.24) nm; HRESIMS m/z 467.315 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_4$, 467.315 6); ^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 2。

作者贡献: 唐新萍是本文的第一作者, 负责对化合物提取分离以及撰写文章; 刘云云为本文的第二作者, 负责结构鉴定和修改文章; 程永现为本文的通讯作者, 负责实验的指导和设计, 并对文章进行审阅和定稿。

利益冲突: 所有作者均声明没有利益冲突。

References

- [1] Seweryn E, Ziała A, Gamian A. Health-promoting of polysaccharides extracted from *Ganoderma lucidum* [J]. *Nutrients*, 2021, 13: 2725.
- [2] Zhang Y, Jiang YF, Zhang M, et al. *Ganoderma sinense* polysaccharide: an adjunctive drug used for cancer treatment [J]. *Prog Mol Biol Transl Sci*, 2019, 163: 165-177.
- [3] Xu SN. *Shennong's Classic of Material Medical* (神农本草经)

- [M]. Shijiazhuang: Hebei Science & Technology Press, 1996: 70.
- [4] National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [5] Zhang S, Zhang JS, Tang QJ, et al. *Ganoderma lucidum* β -inhibition of tumor cell proliferation by phosphorylated derivatives of dextran *in vitro* [J]. Acta Edulis Fungi, 2020, 27: 63–68.
- [6] Xu ZT, Chen XP, Zhong ZF, et al. *Ganoderma lucidum* polysaccharides: immunomodulation and potential anti-tumor activities [J]. Am J Chin Med, 2011, 39: 15–27.
- [7] Ahmad R, Riaz M, Khan A, et al. *Ganoderma lucidum* (Reishi) an edible mushroom; a comprehensive and critical review of its nutritional, cosmeceutical, mycochemical, pharmacological, clinical, and toxicological properties [J]. Phytother Res, 2021, 35: 6030–6062.
- [8] Gong T, Yan R, Kang J, et al. Chemical components of *Ganoderma* [J]. Adv Exp Med Biol, 2019, 1181: 59–106.
- [9] Cai D, Zhang JJ, Wu ZH, et al. Lucidumones B–H, racemic meroterpenoids that inhibit tumor cell migration from *Ganoderma lucidum* [J]. Bioorg Chem, 2021, 110: 104774.
- [10] Zhang J, Li SY, Luo WH, et al. Chemical composition analysis of *Ganoderma lucidum* based on UPLC-Orbitrap-HRMS and virtual screening of FXR activators for treatment of liver fibrosis [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2024, 49: 3804–3817.
- [11] Tang X, Cai W, Xu B. Comparison of the chemical profiles and antioxidant and antidiabetic activities of extracts from two *Ganoderma* species (*Agaricomycetes*) [J]. Int J Med Mushrooms, 2016, 18: 609–620.
- [12] Zeng PJ, Chen YL, Zhang LJ, et al. *Ganoderma lucidum* polysaccharide used for treating physical frailty in China [J]. Prog Mol Biol Transl Sci, 2019, 163: 179–219.
- [13] Liu XJ, Yang LD, Li GY, et al. A novel promising neuroprotective agent: *Ganoderma lucidum* [J]. Int J Biol Macromol, 2023, 229: 168–180.
- [14] Cheng CR, Yue QX, Wu ZY, et al. Cytotoxic triterpenoids from *Ganoderma lucidum* [J]. Phytochemistry, 2010, 71: 1579–1585.
- [15] Mijares A, Cargill DI, Glasel JA, et al. Studies on the C-20 epimers of 20-hydroxycholesterol [J]. J Org Chem, 1967, 32: 810–812.
- [16] Nishitoba T, Sato H, Shirasu S, et al. Novel triterpenoids from the mycelial mat at the previous stage of fruiting of *Ganoderma lucidum* [J]. Agri Biol Chem, 1987, 51: 619–622.
- [17] Chen BS, Tian J, Zhang JJ, et al. Triterpenes and meroterpenes from *Ganoderma lucidum* with inhibitory activity against HMGs reductase, aldose reductase and α -glucosidase [J]. Fitoterapia, 2017, 120: 6–16.
- [18] Li CJ, Yin JH, Guo FJ, et al. Ganoderic acid Sz, a new lanostanoid from the mushroom *Ganoderma lucidum* [J]. Nat Prod Res, 2005, 19: 461–465.