

УДК 582.287.547.92

БИОХИМИЯ

Ю. П. ЧЕРОТЧЕНКО, А. Н. ШИВРИНА

ЦЕРЕВИСТЕРИН В ГРИБАХ СЕМЕЙСТВА BOLETACEAE

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 15 VI 1973)

Церевистерин $C_{28}H_{46}O_3$ впервые был выделен Биллсом и Гонейвеллом (¹) в очень небольшом количестве из дрожжей в 1928 г. Позднее эти же авторы охарактеризовали выделенный стерин и на основании элементарного состава и молекулярного веса предложили его формулу (^{2, 3}). Альт и Бартон (^{4, 5}), изучив строение церевистерина, также выделенного ими из дрожжей, установили его идентичность с $\Delta^{7,22}$ -эргостадиевтриолом-3 β , 5 α , 6 β .

Имеются лишь единичные сведения о нахождении церевистерина в высших грибах *Amanita phalloides* (⁶), в дереворазрушающих грибах *Polyporus dryadeus* и *Fomes allardii* (⁷). О присутствии церевистерина в грибах сем. Boletaceae сведений вообще нет. Между тем грибы, принадлежащие к этому семейству, отличаются высоким содержанием эргостерина (⁸) и, кроме того, имеют большую питательную ценность, так как сюда входят, например, белый гриб, масленок, подосиновик и др.

Изучая качественный состав стеринов грибов сем. Boletaceae, таких как *Boletus edulis* Fr., *B. fechtneri* Vel., *Leccinum aurantiacum* (Fr.) S. F. Gray, *L. scabrum* (Fr.) S. F. Gray, *Suillus variegatus* (Fr.) O. Kuntze, *S. bovinus* (Fr.) O. Kuntze, мы выделили среди других стеринов вещество с т. пл. 252—253°, не дающее осадка с дигитонином, но с ясно выраженной реакцией с реактивом Либермана — Бурхарда (красная — синяя — зеленая). У всех исследованных видов грибов это вещество содержалось в значительном количестве. Например, в грибе *B. fechtneri* оно составляло 35—40% от суммы веществ неомыляемой фракции.

Элементарный состав вещества: С 77,12; Н 11,21% в расчете на C_{28} приводит к формуле $C_{28}H_{46}O_3$. Спектр вещества, снятый в у.ф. области, имеет сильное поглощение при 220 мμ с последующим резким спадом и небольшим максимумом при 248 мμ. Спектр, снятый в и.-к. области, имеет характерные для стероидных соединений максимумы поглощения: 945, 970, 1035, 1165, 1235—1240, 1640—1660; 2852—2950 и 3100—3540 cm^{-1} . Здесь следует особо отметить поглощение при 1235—1240 cm^{-1} , вызванное валентными колебаниями групп ОН, и широкую интенсивную полосу поглощения при 3100—3540 cm^{-1} , вызванную колебаниями свободных гидроксильных групп.

Первоначально нами было высказано предположение, что данное вещество относится к тритерпеновым соединениям (⁹), но дальнейшая более тщательная очистка и характер его масс-спектра (снятый на масс-спектрометре LKB-900, с прямым введением) позволили окончательно установить, что исследуемое вещество является церевистерином. При расшифровке масс-спектра использованы работы (¹⁰⁻¹²).

Как видно из рис. 1, в масс-спектре вещества мы наблюдаем молекулярный пик с m/e — 430, соответствующий стерину с $C_{28}H_{46}O_3$. Отщепление одной молекулы воды дает пик 412 М-18. Отщепление двух молекул воды образует пик 394 М — (18×2), пик с 376 М соответствует отщеплению трех молекул воды 376 М — (18×3). Следующий пик образован отщеплением трех молекул воды и одной группы CH_3 361 М — (18×3+15). На присутствие боковой цепи, в которой имеется одна двойная связь как у эргостерина, указывает пик с m/e = 251 М — (18×3+125) (рис. 1). Иден-

тичный масс-спектр приводят в своей работе Вашерон и Мишель ⁽¹²⁾ для церевистерина, выделенного из мицелия гриба *Aspergillus flavus*.

Полученный церевистерин использовался нами в качестве метчика при изучении качественного состава стерinov методом тонкослойной хроматографии у других видов грибов из сем. Boletaceae.

Хроматография проводилась на пластинках 20×20 см и 6×12 см со слоем силикагель (марки «Woelm») — гипс, в системе бензол — этилацетат — метанол — хлороформ (80 : 10 : 30 : 20). В данной системе R_f церевистерина равно 0,22. В у.-ф. свете (фильтр с длиной волны 365 мμ) после опрыскивания пластинки о-фосфорной кислотой церевистерин флуоресцирует ярко-желтым цветом с постепенным изменением окраски до темно-

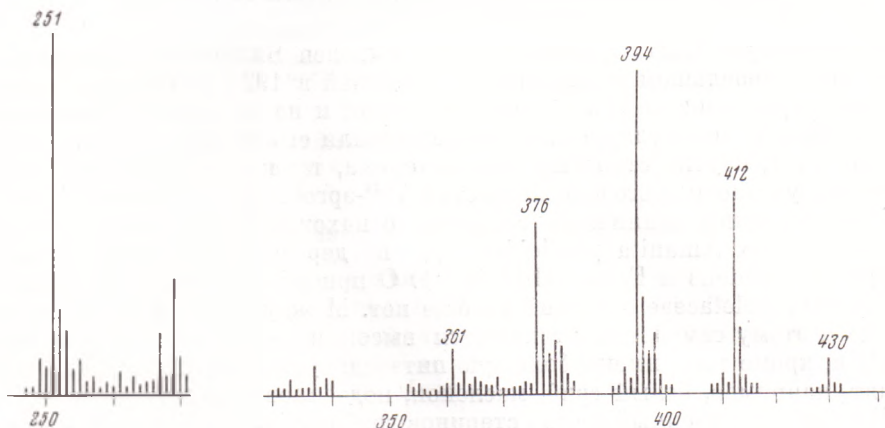


Рис. 1. Масс-спектр церевистерина. По горизонтали — m/e , по вертикали — относительная интенсивность

коричневой. В видимом свете пятно, соответствующее церевистерину, имеет сине-фиолетовый цвет.

Методом ТСХ нами было установлено наличие церевистерина у следующих видов грибов: *Boletus edulis* Fr., *B. erythropus* Fr., *Boletinus palustris* Pk., *Gyroporus cyanescens* (Fr.) Quel., *Suillus granulatus* (Fr.) O. Kuntze, *S. luteus* (Fr.) S. F. Gray, *S. grevillei* (Klotzsch) Sing., *S. placidus* (Bon.) Sing., *Tylopilus felleus* (Fr.) Karst., *Xerocomus badius* (Fr.) Kühn., *X. chrysenteron* (St. Amants) Quel., *X. subtomentosus* (Fr.) Quel.

Таким образом мы можем считать, что присутствие церевистерина в грибах сем. Boletaceae не является случайным. Этот стерин, по-видимому, является постоянным спутником эргостерина, что может свидетельствовать об общем характере метаболизма этих грибов.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
18 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. E. Bills, E. M. Honeywell, J. Biol. Chem., 80, 1, 15 (1928). ² E. M. Honeywell, C. E. Bills, J. Biol. Chem., 99, 1, 71 (1932). ³ E. M. Honeywell, C. E. Bills, J. Biol. Chem., 103, 2, 515 (1933). ⁴ G. H. Alt, D. H. R. Barton, Chem. and Ind., 8, 1103 (1952). ⁵ G. H. Alt, D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1954, 1356. ⁶ H. Wieland, G. Coutelle, Ann. Chem., 548, 270 (1941). ⁷ A. K. Batta, S. Rangaswami, Phytochemistry, 8, 7, 1309 (1969). ⁸ А. Н. Шиврина, Ю. Г. Платонова, Ю. П. Черотченко, Миколог. и фитопатол., 2, 1, 65 (1968). ⁹ А. Н. Шиврина, Ю. П. Черотченко, Миколог. и фитопатол., 4, 2, 187 (1970). ¹⁰ S. G. Wyllie, C. Djerassi, J. Org. Chem., 33, 1, 305 (1968). ¹¹ S. Huneck, R. Tummeler, J. pract. Chem., 38, 3—4, 233 (1968). ¹² M.-J. Vacheron, G. Michel, Phytochemistry, 7, 9, 1645 (1968).