

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<sup>(1)</sup> 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<sup>(2, 3)</sup>. Алт и Бартон<sup>(4, 5)</sup>, изучив строение церевистерина, также выделенного ими из дрожжей, установили его идентичность с  $\Delta^{7,22}$ -эргостадиентриолом- $3\beta, 5\alpha, 6\beta$ .

Имеются лишь единичные сведения о нахождении церевистерина в высших грибах *Amanita phalloides*<sup>(6)</sup>, в дереворазрушающих грибах *Polyporus dryadeus* и *Fomes allardii*<sup>(7)</sup>. О присутствии церевистерина в грибах сем. Boletaceae сведений вообще нет. Между тем грибы, принадлежащие к этому семейству, отличаются высоким содержанием эргостерина<sup>(8)</sup> 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 реагентом 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 неомываемой фракции.

Элементарный состав вещества: C 77,12; H 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 мкм с последующим резким спадом и небольшим максимумом при 248 мкм. 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 см<sup>-1</sup>. Здесь следует особо отметить поглощение при 1235—1240 см<sup>-1</sup>, вызванное валентными колебаниями группы OH, и широкую интенсивную полосу поглощения при 3100—3540 см<sup>-1</sup>, вызванную колебаниями свободных гидроксильных групп.

Первоначально нами было высказано предположение, что данное вещество относится к тритерпеновым соединениям<sup>(9)</sup>, 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<sup>(10—12)</sup>.

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 M-18. Отщепление двух молекул воды образует пик 394 M — (18×2), пик с 376 M соответствует отщеплению трех молекул воды 376 M — (18×3). Следующий пик образован отщеплением трех молекул воды и одной группы CH<sub>3</sub> 361 M — (18×3+15). На присутствие боковой цепи, в которой имеется одна двойная связь как у эргостерина, указывает пик с  $m/e=251$  M — (18×3+125) (рис. 1). Иден-

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

Полученный церевистерин использовался нами в качестве метчика при изучении качественного состава стеринов 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 мкм) после опрыскивания пластиинки  $\alpha$ -фосфорной кислотой церевистерин флуоресцирует ярко-желтым цветом с постепенным изменением окраски до темно-

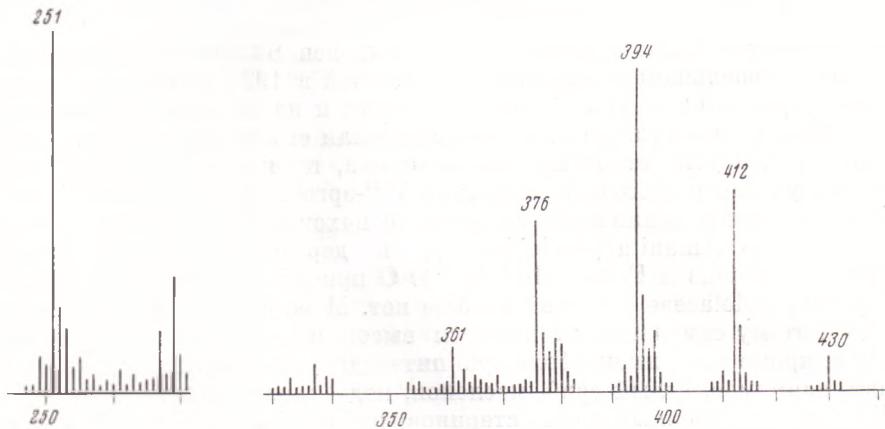


Рис. 1. Масс-спектр церевистерина. По горизонтали —  $m/e$ , по вертикали — относительная интенсивность

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

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