

doi: 10.3969/j.issn.2095-1914.2012.02.022

槽枝衣与其变形的化学成分分析与比较

张红霞^{1,2} 王立松³ 杜芝芝² 华燕¹

(1. 西南林业大学林学院, 云南 昆明 650224; 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院昆明植物研究所生物多样性与生物地理学重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:从槽枝衣石油醚提取物和乙酸乙酯提取物中分离得到9个化合物,分别为赤星衣酸乙酯(1);(22E,24R)-5 α ,8 α -过氧麦角甾-6 β (11),22-三烯-3 β -醇(2);2-甲氧基茶茄衣酸(3);橄榄陶酸(4); β -苔黑酚羧酸甲酯(5);维任西酸(6);黑茶渍素(7);苔黑醛(8);赤星衣酸甲酯(9)。从槽枝衣黄枝变形甲醇提取物中分离得到1个纯化合物:茶茄衣酸(10)。用分离得到的化合物作对照,与槽枝衣和槽枝衣黄枝变形样品各10份进行TLC检测,确定二者的特征性化学成分以及化学成分上的主要差异。

关键词:槽枝衣;槽枝衣黄枝变形;化学成分

中图分类号:S788;Q946.91 文献标志码:A 文章编号:2095-1914(2012)02-0106-05

Comparative Analyses on Chemical Composition of *Sulcaria sulcata* and *Sulcaria sulcata* f. *vulpinoides*

ZHANG Hong-xia^{1,2}, WANG Li-song³, DU Zhi-zhi², HUA Yan¹

(1. Forestry College, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650224, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Sustainable Utilization of Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China; 3. Laboratory of Plant Biodiversity and Biogeography, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract: By means of constructing the structures by spectroscopic methods and comparing with literature, nine compounds were isolated from petroleum ether and ethyl acetate extraction of *Sulcaria sulcata*, using different chromatography isolation methods. The nine compounds were as follows: ethyl haematommate (1); 5 α ,8 α -epidioxy-(22E,24R)-ergosta-6 β (11),22-trien-3 β -ol (2); 2-methoxypsoromic acid (3); olivetoric acid (4); methyl β -orsellinatel (5); virensic acid (6); atranorin (7); atranol (8); and methyl haematommate (9). One pure compound was isolated from methanol extraction of *S. sulcata* f. *vulpinoides*, which was identified as psoromic acid (10); Taking the compounds isolated from the two different species as control, the typical chemical composition of these compounds and the main differences in chemical composition of the compounds extracted from *S. sulcata* and *S. sulcata* f. *vulpinoides* were determined by testing 10 samples individually with TLC methodology.

Key words: *Sulcaria sulcata*; *Sulcaria sulcata* f. *vulpinoides*; chemical composition

收稿日期:2011-10-28

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-EW-Z-9)资助;国家自然科学基金项目(30870158)资助;云南省自然科学基金项目(2009CD111)资助。

第1作者:张红霞(1986—),女,硕士生。研究方向:药用植物。E-mail: zhanghongxiattn@gmail.com。

通信作者:华燕(1968—),女,博士,教授。研究方向:植物化学。E-mail: huayan@mail.kib.ac.cn。

槽枝衣(*Sulcaria sulcata* (Lev.) Bystr. ex Brodo & Hawksw) 为梅衣科 (Parmeliaceae) 槽枝属(*Sulcaria*) 地衣^[1]。枝体表面灰白色至灰褐色,顶端略呈褐色,平滑,常有光泽。主要分布于喜马拉雅区域,中国和日本。槽枝衣黄枝变形(*Sulcaria sulcata* f. *vulpinoides*(Zahlbr.) Hawksw) 与槽枝衣的主要区别在于地衣体大部分呈鲜柠檬黄色,局部褪色呈乌褐色,原因是黄枝变形含吴耳品酸;吴继农等曾将其归属于树发科 (Alectoriaceae) 槽枝属^[2],该属地衣有2个种2个变种,1个变形^[3]。槽枝衣在云南香格里拉地区被称之为树发,当地人将其做成凉菜食用^[4]。在日本北部局部地区槽枝衣是一种传统食用地衣^[4-5]。1995年, Awasthi 等用 TLC 检测发现槽枝衣中的主要特征成分为黑茶渍素和茶痂衣酸^[6]; John 于1999年用 HPLC 和 TLC 检测发现槽枝衣中含有黑茶渍素和2-甲氧基茶痂衣酸^[7],且为主要成分;2000年又对其化学成分进行了分离纯化,得到3个化合物:维任西酸、黑茶渍素、2-甲氧基维任西酸^[8]。还有民间调查显示,槽枝衣具有消炎作用。为了确切探究槽枝衣中的主要特征成分以及其与变形之间的成分差异,以确定槽枝衣的分类依据,对二者化学成分进行更深入的研究是非常必要的。

1 材料与方法

1.1 样品

用于提取分离和 TLC 检测的槽枝衣和槽枝衣黄枝变形各10份样品,由中国科学院昆明植物研究所王立松副研究员鉴定,凭证标本保存于中国科学院昆明植物研究所标本馆。槽枝衣及槽枝衣黄枝变形样品的采集地点及标本号见表1~2。

表1 槽枝衣样品采集地点及标本号

编号	采集地点	标本号
1	云南香格里拉县尼西乡	97-29459*
2	四川卧龙自然保护区	96-17698
3	四川会理县龙肘山	97-18133
4	四川康定县雅家埂	10-31836
5	浙江西天目山	279
6	云南梅里雪山笑农村	94-15016
7	云南贡山县独龙江黑凹底	05-24523
8	云南景东县袁牢山徐家坝	05-23614
9	云南维西县离地坪	07-29446
10	云南丽江市玉龙雪山高山植物园	09-31215

注:* 是用于分离纯化的样品。

表2 槽枝衣黄枝变形样品采集地点及标本号

编号	采集地点	标本号
A	云南香格里拉县小中甸	07-28887
B	云南香格里拉县哈巴村哈巴雪山	02-22068
C	云南德钦梅里雪山雨崩村	94-15148
D	云南德钦梅里雪山雨崩村	97-15407
E	云南香格里拉县红杉林场高山草甸灌丛地	81-22b
F	云南香格里拉县小中甸	06-26819
G	云南香格里拉县格咱	00-20067*
H	云南香格里拉县白水台	94-14686
I	云南香格里拉县天池	98-18164
J	云南丽江市干海子	85-0107

注:* 是用于分离纯化的样品。

1.2 仪器与试剂

核磁共振谱(NMR)在 Bruker AM-400 及 DRX-500 核磁共振仪上测定, TMS 作为内标; 质谱为 Finnigan LCQ-Advantage 型质谱仪; 熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 温度计未校正; 旋转蒸发仪为 BUCHIR-200。拌样硅胶(80~100目), 层析用硅胶(200~300目), 薄层层析硅胶板 GF-254 均为青岛海洋化工生产; 反相填充材料 RP-18 为 40~63 μm, MERCH 公司生产; 凝胶为 sephadex LH-20; 显色剂为 10% H₂SO₄ 溶液, 加热显色。

1.3 提取与分离

槽枝衣地衣体 640 g, 粉碎后分别依次用石油醚、乙酸乙酯、甲醇、50% 甲醇-水冷浸超声提取4次, 每次超声时间为 0.5 h, 得到4份提取物, 减压浓缩得浸膏, 分别为石油醚提取物(6.5 g)、乙酸乙酯提取物(17.5 g)、甲醇提取物(22.0 g)、50% 甲醇水提取物(11.0 g)。

石油醚提取物 6 g, 6.5 g 硅胶(80~100目)拌样, 300 g(200~300目)硅胶柱层析, 石油醚: 乙酸乙酯(20:1, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 得10部分: P₁~P₁₀。P₇ 反复用硅胶柱层析、凝胶柱层析分离得到化合物2。

乙酸乙酯提取物丙酮溶解有不溶物, 过滤后滤液浓缩得浸膏 7 g(记为 EP), 沉淀 10 g(记为 E), EP 部分 7 g 硅胶(80~100目)拌样, 350 g(200~300目)硅胶柱层析, 石油醚: 乙酸乙酯(9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 4:6, 2:8, 0:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 得5部分: EP₁~EP₅。EP₁ 和 EP₂ 反复用硅胶和凝胶柱层析分离纯化, 分别得到化合物1(10 mg)和化合物2(30 mg), EP₄ 上凝胶柱分离得到化合物3(50 mg)和化合物6(5 mg), EP₅ 经过反复硅胶柱层析和凝胶柱分离得到化合物4(2 mg)和化合物6(10 mg)。E 部分 10 g, 用氯仿与甲醇溶解后仍有不溶结晶 3 g,

记为 E_2 为化合物 3 和 7 的混晶,可溶部分记为 E_1 ,用 RP-18 中压反相柱层析分离,TLC 检测合并相同部分,得 7 部分: $E_{1a} \sim E_{1g}$, E_{1b} 硅胶柱分离分别得化合物 8(2 mg), E_{1c} 过滤结晶(3 和 7 的混晶)后可溶部分上凝胶得化合物 5(20 mg), E_{1d} 结晶得化合物 7(20 mg), E_{1e} 和 E_{1f} 结晶得化合物 3(500 mg); E_{1g} 经硅胶柱层析后分成 10 份: $E_{1g1} \sim E_{1g10}$, E_{1g1} 继续经硅胶柱层析分离得化合物 9(15 mg), E_{1g3} 重结晶得化合物 5(20 mg) 和化合物 7(30 mg), $E_{1g4} \sim E_{1g5}$ 重结晶得化合物 7(36 mg), $E_{1g6} \sim E_{1g10}$ 重结晶得化合物 3(480 mg)。其中化合物 3 和化合物 7 为主要成分。

槽枝衣黄枝变形 2.1 g,甲醇浸泡 0.5 h,超声提取 3 次,每次超声时间为 10 min,得提取物 230 mg,经减压柱层析(50%、70%、90%、100% 甲醇),分成 3 部分 A、B、C。B 部分重结晶得化合物 10(50 mg),A 部分用 TLC 检测,用标准品对照为吴耳品酸(vulpinic acid, 11)。

1.4 TLC 检测

槽枝衣和槽枝衣黄枝变形各 10 份样品均为 200 g 2 mL 丙酮浸泡,超声提取 20 min。展开剂为正己烷:乙醚:甲酸 = 130:80:20,薄层层析硅胶板 GF-254。标准品为 vulpinic acid,鲜黄色结晶,并用分离得到的化合物 3、7 和 10 作为对照品。

2 结果与分析

2.1 化合物结构鉴定

化合物 1: $C_{11}H_{12}O_5$,白色结晶,mp: 114 ~ 115°C。 1H NMR($CDCl_3$) δ_H : 12.99(1H, s, OH-2), 12.40(1H, s, OH-4), 10.33(1H, s, CHO-3), 6.28(1H, s, H-5), 4.41(2H, q, $J = 7.1$ Hz, -COOC- H_2CH_3), 2.53(3H, s, CH_3 -6), 1.43(3H, t, $J = 7.1$ Hz, -COOCH $_2$ CH $_3$); ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ_C : 193.9(-CHO), 171.5(-COO-), 168.3(C_2), 166.5(C_4), 152.4(C_6), 112.0(C_5), 108.4(C_3), 104.1(C_1), 61.8(-OCH $_2$ -), 25.3(CH_3 -6), 14.1(-CH $_3$)。以上 1H 和 ^{13}C NMR 数据与参考文献[9]中报道的赤星衣酸乙酯(ethyl haematommate)数据一致,故确定该化合物为赤星衣酸乙酯。

化合物 2: $C_{28}H_{42}O_3$,白色粉末,mp: 165 ~ 170°C。 1H NMR($CDCl_3$) δ_H : 4.01(1H, m, H-3), 6.27(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.58(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.41(1H, dd, $J = 6.0, 0.8$ Hz, H-11), 0.71(3H, s, H-18), 1.06(3H, s, H-19),

0.98(3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 5.15(1H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-22), 5.27(1H, dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, H-23), 0.81(3H, $J = 64$ Hz, H-26), 0.80(3H, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.89(3H, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ_C : 142.4(C_9), 135.4(C_6), 135.1(C_{22}), 132.2(C_{23}), 130.7(C_7), 119.7(C_{11}), 82.7(C_5), 78.3(C_8), 66.3(C_3), 55.8(C_{17}), 48.1(C_{14}), 43.6(C_{13}), 42.7(C_{24}), 41.1(C_{12}), 39.9(C_{20}), 37.9(C_{10}), 36.0(C_4), 33.0(C_{25}), 32.5(C_1), 30.5(C_2), 28.6(C_{16}), 25.5(C_{19}), 20.8(C_{15}), 20.7(C_{21}), 19.9(C_{26}), 19.6(C_{27}), 17.5(C_{28}), 12.9(C_{18})。以上 1H 和 ^{13}C NMR 数据与参考文献[10]中报道的(22*E*-24*R*)-5 α -8 α -过氧麦角甾-6,9(11)-22-三烯-3 β -醇数据一致,故确定该化合物为(22*E*-24*R*)-5 α -8 α -过氧麦角甾-6,9(11)-22-三烯-3 β -醇。

化合物 3: $C_{19}H_{16}O_9$,无色结晶,mp: > 350°C(dec.),分子量: 388; 1H NMR($(CD_3)_2CO$) δ_H : 12.55(1H, s, OH-3), 10.62(1H, s, CHO-4), 7.17(1H, s, H-7), 3.88(3H, s, OCH $_3$ -8), 3.83(3H, s, OCH $_3$ -2), 2.46(3H, s, CH_3 -1), 2.32(3H, s, CH_3 -9); ^{13}C NMR($(CD_3)_2CO$) δ_C : 196.6(-CHO), 167.5(-COOH), 166.0(C_{4a}), 162.8(C_3), 161.9(C_2), 159.7(C_{11}), 155.7(C_8), 155.5(C_1), 144.7(C_{9a}), 144.4(C_{5a}), 124.5(C_9), 123.5(C_6), 112.9(C_{11a}), 112.1(C_4), 108.7(C_7), 60.5(OCH $_3$ -2), 56.4(OCH $_3$ -8), 15.0(CH_3 -1), 9.9(CH_3 -9)。以上 1H 和 ^{13}C NMR 数据与参考文献[7]中报道的 2-甲氧基茶茄衣酸(2-methoxypsoromic acid)数据一致,故确定该化合物为 2-甲氧基茶茄衣酸,为缩酚酸环醚类化合物。

化合物 4: $C_{26}H_{32}O_8$,无色结晶,mp: 149 ~ 150°C,分子量: 472; ^{13}C NMR(CD_3OD) δ_C : 210.6(-CO-), 170.3(C_{7-}), 168.3(C_7), 167.0(C_2), 164.8(C_4), 164.5(C_{2-}), 153.1(C_{4-}), 149.9(C_{6-}), 141.1(C_6), 116.5(C_{1-}), 115.3(C_{5-}), 114.6(C_5), 108.5(C_3), 105.2(C_1), 103.1(C_3), 51.8(-CH $_2$ -6), 43.2(C_{α}), 36.6($C_{\alpha-}$), 32.8(C_{β}), 32.4($C_{\beta-}$), 31.9($C_{\gamma-}$), 23.7(C_{γ}), 23.5(C_{δ}), 23.1($C_{\delta-}$), 14.5(C_{σ}), 14.2($C_{\sigma-}$)。以上 1H 和 ^{13}C NMR 数据与参考文献[11]中报道的橄榄陶酸(olivetic acid)数据一致,故确定该化合物为橄榄陶酸。

化合物 5: $C_{10}H_{12}O_4$,无色针晶,mp: 140 ~ 142°C,分子量: 196; 1H NMR($(CD_3)_2CO$) δ_H : 6.32

(1H s , H-5) 3.89(3H s , -COOCH₃) 2.40(3H s , CH₃-6), 2.03(3H s , CH₃-3); ¹³C NMR ((CD₃)₂CO) δ_c : 173.4(-COO-), 164.0(C₂), 160.8(C₄), 140.5(C₆), 111.4(C₅), 109.4(C₃), 104.8(C₁), 52.0(-OCH₃), 24.1(CH₃-3), 8.0(CH₃-6)。以上¹H和¹³C NMR数据与参考文献[12]中报道的 β -苔黑酚羧酸甲酯(methyl β -orsellinate)数据一致,故确定该化合物为 β -苔黑酚羧酸甲酯。

化合物6: C₁₈H₁₄O₈, 土黄色针晶, mp: 241~244℃, 分子量: 358; ¹H NMR(CD₃OD) δ_H : 10.74(1H s , -CHO) 6.72(1H s , H-2) 2.66(1H s , CH₃-1) 2.48(1H s , CH₃-9) 2.18(1H s , CH₃-6)。¹³C NMR(CD₃OD) δ_c : 194.8(-CHO), 174.5(-COOH), 167.1(C₁₁), 165.1(C_{4a}), 163.7(C₃), 159.6(C₈), 155.0(C₁), 145.5(C_{9a}), 143.1(C₆), 131.5(C₇), 118.2(C_{5a}), 115.8(C_{11a}), 112.2(C₂), 111.8(C₉), 109.8(C₄), 22.3(CH₃-1), 15.2(CH₃-9) 9.4(CH₃-6)。以上¹H和¹³C NMR数据与参考文献[9, 13]中报道的维任西酸(virensic acid)数据一致,故确定该化合物为维任西酸,与化合物3一样同为缩酚酸环醚类化合物。

化合物7: C₁₉H₁₈O₈, 无色针晶, mp: 196~198℃。¹H NMR(CDCl₃) δ_H : 12.56(1H s , OH-2), 12.51(1H s , OH-4), 11.98(1H s , OH-2'), 10.36(1H s , -CHO) 6.52(1H s , H-5) 6.40(1H s , H-5'), 3.99(3H s , -COOCH₃) 2.69(3H s , CH₃-6) 2.54(3H s , CH₃-3') 2.09(3H s , CH₃-6'); ¹³C NMR(DMSO) δ_c : 194.0(-CHO), 169.8(1'-COO-), 164.6(1-COO-), 163.4(C₂), 161.6(C₄), 157.4(C₂'), 151.4(C₆), 149.1(C₄'), 136.6(C₆'), 116.4(C₁'), 115.8(C₅'), 115.3(C₃'), 110.8(C₃), 109.0(C₅), 107.9(C₁), 52.5(-COOCH₃) 21.3(CH₃-6) 21.1(CH₃-3') 9.6(CH₃-6')。以上¹H和¹³C NMR数据与参考文献[9, 14]中报道的黑茶渍素(atranorin)数据一致,故确定该化合物为黑茶渍素。

化合物8: C₈H₈O₃, 无色结晶, mp: 124℃。¹H NMR(CD₃OD) δ_H : 10.21(1H s , -CHO) 6.16(2H s , H-3, H-5) 2.21(3H s , CH₃-4); ¹³C NMR(CD₃OD) δ_c : 194.8(-CHO), 163.6(C₂, C₆), 152.1(C₄), 109.6(C₁), 108.3(C₃, C₅)。以上¹H和¹³C NMR数据与参考文献[15]中报道的苔黑醛(atranol)数据一致,故确定该化合物为苔黑醛。

化合物9: C₁₀H₁₀O₅, 无色针晶, mp: 146.5℃。¹H NMR(CDCl₃) δ_H : 12.89(1H s , OH-2), 12.41(1H s , OH-4) 10.32(1H s , -CHO) 6.28(1H s , H-5) 3.95(3H s , -COOCH₃) 2.52(3H s , Ar-CH₃); ¹³C NMR(CDCl₃) δ_c : 193.8(-CHO), 171.9(-COO-), 168.2(C₂), 166.5(C₄), 152.3(C₆), 112.0(C₅), 108.3(C₃), 103.7(C₁), 52.3(-COO-CH₃) 25.2(-CH₃)。以上¹H和¹³C NMR数据与参考文献[16]中报道的赤星衣酸甲酯(methyl haematommate)数据一致,故确定该化合物为赤星衣酸甲酯。

化合物10: C₁₈H₁₄O₈, 无色结晶, mp: 265~266℃。¹H NMR((CD₃)₂SO₄) δ_H : 3.25(3H s , CH₃-1) 3.48(3H s , CH₃-9) 3.76(3H s , OCH₃-8), 6.55(1H s , H-2) 6.92(1H s , H-7) 10.40(1H s , -CHO)。以上¹H NMR数据与参考文献[7]中报道的茶痂衣酸(psoromic acid)数据一致,故确定该化合物为茶痂衣酸。

2.2 TLC 检测结果

薄层层析后,通过与标准品以及分离得到的对照品比较,槽枝衣和槽枝衣黄枝变形的区别不仅在于二者外形颜色的不同,且化学成分有很大差异,前者主要成分为2-甲氧基茶痂衣酸(3)和黑茶渍素(7),且不含茶痂衣酸和吴耳品酸,后者主要成分为黑茶渍素(7)和茶痂衣酸(10)和吴耳品酸。

3 结论与讨论

从槽枝衣石油醚和乙酸乙酯提取物中共分离得到9个化合物:赤星衣酸乙酯(1);(2*E*,2*R*)-5 α -8 α -过氧麦角甾-6 β (11)-22-三烯-3 β -醇(2);2-甲氧基茶痂衣酸(3);橄榄陶酸(4); β -苔黑酚羧酸甲酯(5);维任西酸(6);黑茶渍素(7);atranol(8);赤星衣酸甲酯(9)。其中2-甲氧基茶痂衣酸(3)和黑茶渍素(7)为主要特征性化合物,印证了John 1999年^[7]的检测结果,同时本次分离和John^[8]2000年的分离都没有得到茶痂衣酸,与1995年Awasthi^[6]报道槽枝衣的主要特征性成分之一为茶痂衣酸(10)的结果不符;而从槽枝衣黄枝变形中分离得了化合物茶痂衣酸(10),并且为其所含的主要化学成分之一。因此,推断槽枝衣中的主要特征成分之一不是以前报道的茶痂衣酸,应该是其衍生物2-甲氧基茶痂衣酸,而痂衣酸应该是其变形的的主要特征成分。结合TLC检测结果,得出以下结论:槽枝衣的特征化学成分为2-甲氧基茶痂衣酸

(3) 和黑茶渍素(7) 其变形的特征化学成分为黑茶渍素(7)、茶茄衣酸(10) 和吴耳品酸(11)。

致谢:感谢中国科学院昆明植物研究所刘吉开课题组为本试验提供吴耳品酸标准品。

[参 考 文 献]

- [1] Nash III T H. Lichen Biology [M]. New York: Cambridge University Press, 2008: 348.
- [2] 吴继农, 王立松. 云南丽江地区树发科及绵腹衣科地衣[J]. 云南植物研究, 1992, 14(1): 37-44.
- [3] Wei J C. An Enumeration of Lichens in China [M]. Beijing: International Academic Publishers, 1991: 240.
- [4] Wang L S, Harada H. Ethnic uses of lichens in Yunnan(2), *Sulcaria sulcata* [J]. Lichenology 2008 7(1): 31-34.
- [5] Yoshida K. *Alectoria sulcata* has been eaten by local people [J]. News Bull Lichenol Soc Jpn, 1986 6(2): 3-4.
- [6] Awasthi G, Awasthi D D. Lichen genera *Alectoria*, *Bryoria* and *Sulcaria* from India and Nepal [J]. Candollea, 1985, 40: 305-320.
- [7] Elix J A, Wardlaw J H, Archer A W, et al. 2-methoxypsoromic acid, a new lichen depsidone from *Peretusaria* and *Sulcaria* Species [J]. Australian Journal of Chemistry, 1999, 52: 717-719.
- [8] Elix J A, Wardlaw J H, Obermayer W. 2-hydroxypsoromic acid, a new depsidone from *Sulcaria sulcata* [J]. Australian Journal of Chemistry, 2000, 53: 233-235.
- [9] 孙汉董, 林中文, 沈晓羽, 等. 七种云南地衣植物的化学成分[J]. 云南植物研究, 1986, 8(4): 483-488.
- [10] 马伟光, 李兴从, 王德祖, 等. 松橄榄中的麦角甾醇类过氧化物[J]. 云南植物研究, 1994, 16(2): 196-200.
- [11] 孙汉董, 李波, 李艳, 等. 粉缘斑叶的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 1989, 1(1): 55-60.
- [12] Hylands P J, Ingoldsford K. The isolation of methyl β -orsellinate from *Stereocaulon alpinum* and comments on the isolation of 4- β -dihydroxy-2-methoxy-3-methylacetophenone from *Stereocaulon* species [J]. Phytochemistry, 1985 24(1): 717-719.
- [13] Zhou Z Y, Wang L S, Wang F, et al. Chemical investigation of *Sulcaria virens* (Alectoriaceae) [J]. Acta Botanica Yunnanica, 2007, 29(5): 586-590.
- [14] 丁智慧, 丁靖坤. 梅衣的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1990, 12(1): 99-106.
- [15] Caccamese S, Compagnini A, Toscano R M, et al. Methyl β -orsinolcarboxylate and atranol from the lichen *Stereocaulon vesuvianum* [J]. J Nat Prod, 1986 49(6): 1159-1160.
- [16] Kouam P F, Ngadjui B T, Krohn K, et al. Prenylated anthronoid antioxidants from the stem bark of *Harungana madagascariensis* [J]. Phytochemistry, 2005, 66: 1174-1179.
- [11] Moreau C, Durand R, Frederic A, et al. Hydrolysis of sucrose in the presence of H-form zeolites [J]. Industrial Crops and Products, 2000, 11(2/3): 237-242.
- [12] Mercadier D, Rigal L, Gaset A. Synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde carboxyaldehyde catalysed by cationic exchange resins [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1981, 31(8): 489-496.
- [13] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, et al. Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating [J]. Green Chemistry, 2008, 10: 799-805.
- [14] Schwegler M A, Vinke P, Eijk M D, et al. Activated Carbon as a support for heteropolyanion catalysts [J]. Applied Catalysis A-general, 1992, 80(1): 41-57.
- [15] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P, et al. Heterogeneous Zirconium and Titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates [J]. Applied Catalysis A-general, 2000, 193(1/2): 147-153.
- [16] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [17] 李艳, 魏作君, 陈传杰, 等. 碳水化合物降解为5-羟甲基糠醛的研究 [J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1603-1609.
- [18] Elsa L, Gandini A, Mohamed N B, et al. Synthesis, characterization and photocross-linking of copolymers of furan and aliphatic hydroxyethylesters prepared by transesterification [J]. Polymer, 2005 46(15): 5476-5483.

(责任编辑 张 坤)

(责任编辑 曹 龙)

(上接第90页)