

粉缘斑叶的化学成分研究*

孙汉董 李波 李艳** 林中文

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要: 从分布于滇西北的一种地衣粉缘斑叶 (*Cetrelia cetrarioides* (Del.) W. Culb. & C. Culb.) 中分得11个化合物。根据光谱数据分析鉴定为: 黑茶渍素 (Atranorin), 珠光酸 (Perlatolic acid), 橄榄陶酸 (Olivetoric acid), Salazinic acid, 2-hydroxy-4-methoxy-6-pentylbenzoic acid, 2, 4-dihydroxy-6-pentylbenzoic acid, 2, 4-dihydroxy-6-propyldenzoic acid, 苔色酸 (Orsellinic acid), 松萝酸 (Usnic acid), Retigeric acid A 和虫漆蜡酸 (Lacceroic acid)。此研究对该植物的开发利用提供了科学依据。

关键词: 地衣 地衣香料 粉缘斑叶 缩酚酸 缩酚酮

地衣是真菌和藻类的共生体。自古以来已为人们广泛利用。除了少数可食用外, 很多地衣可用来制取香料、染料、化学试剂和抗生素。据估计, 50% 以上的地衣都含有抗菌活性物质。^[1] 地衣化学成分的研究在我国开展较晚, 为了开发利用云南的丰富地衣资源, 我们对分布于云南的地衣开展了一系列研究。

结果与讨论

粉缘斑叶 (*Cetrelia cetrarioides* (Del.) W. Culb. & C. Culb.) 为梅衣科斑叶属植物。吉林、河北、陕西、安徽、四川、浙江、台湾及云南等地均有分布^[2]。曾有报道, 用 Tcc 方法从中检出三个成分^[3]。但化学成份的分离和鉴定尚未见详细报道。从粉缘斑叶的丙酮抽提物中, 我们共得到11个化合物, 根据各项光谱数据分析和同文献报道值, 已知标准品作比较, 确定三个属于缩酚酸、一个属于缩酚酮, 四个为多取代单芳环化合物,

还有微量的松萝酸、一个直链三十二烷酸及一个属于迁移型何帕烷三萜。迄今为至, 地衣中分到三种类型的单芳环化合物^[4]。在化合物 cc-5、cc-6 及 cc-7 的氢谱中, 都有两个芳氢而且存在间位偶合关系, 故它们都属于苔色酸型衍生物 (Orsellinic acid derivatives)。游离羟基的取代位置可通过 MS 和 IR 来确定。在三个化合物的质谱中都有 ($M^+ - H_2O$) 离子峰存在, 说明苯环中游离的羟基与羧基处在邻位, 红外中羧基峰都比正常值 (1690cm^{-1}) 偏低, 在 1650cm^{-1} 处有吸收, 说明羧基和邻位的羟基形成分子内氢键致使羧基吸收向低波数移动。由此根据生源学说及光谱数据分析, 化合物 cc-5、cc-6 和 cc-7 的结构依次确定为 (5)、(6) 和 (7)。

根据我们对中国橡苔 (Chinese Oakmoss) 香气成份的研究, 其主要成份为一些多取代单芳环化合物和少量的烷、烯烃类化合物^[5]。粉缘斑叶中含有四种一定数量的苔色酸型衍生物, 其结构特征和国外橡苔及中国橡苔中单芳环化合物的还有所不同, 故

*本课题为国家自然科学基金项目。

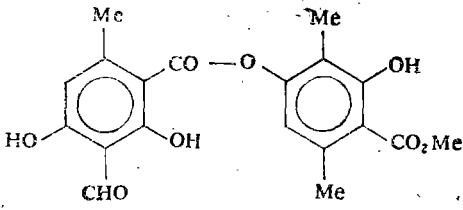
地衣标本由南京师范大学吴继农先生鉴定。全部光谱由本所物理仪器组测定。特此致谢。

**云南中医学院中药专业八八届毕业生

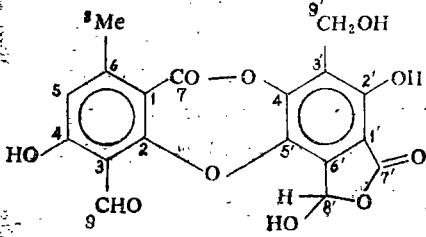
我们认为将其开发成一种新型的地衣香料资源是可行的。

另外文献报道,粉缘斑叶中存在的珠

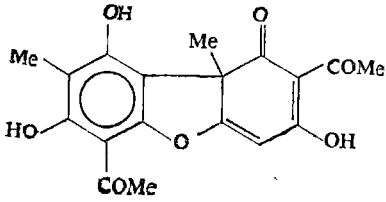
光酸、橄榄陶酸和松萝酸都对革兰氏阳性菌有抗菌活性^[6]。



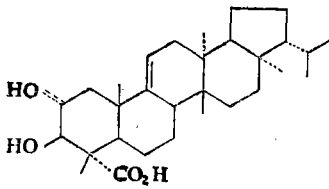
(1) Atranorin



(4) Salazinic acid



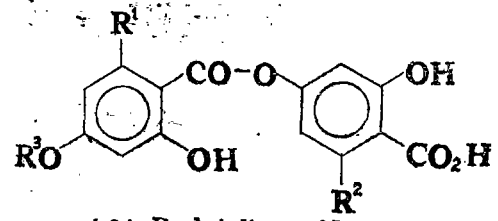
(9) Ushnic acid



(10) Retigeric acid

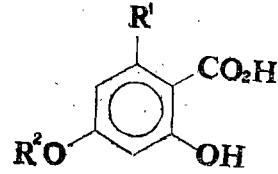
实验部分

熔点用kofler显微测熔仪测定,未校正;UV用岛津UV-210A仪测定;IR用Perkin-Elmer577仪测定;¹H NMR及¹³C NMR用Bruker WH-90型或AM-400型仪测定,TMS为内标;质谱用Finigan-4510型仪测

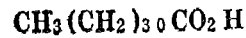


(2) Perlatolic acid
 $R_1 = R_2 = nC_5H_{11}$
 $R_3 = CH_3$

(3) Olivetoric acid
 $R_1 = CH_2COC_5H_{11}$
 $R_2 = nC_5H_{11}, R_3 = H$



(5) $R_1 = nC_5H_{11}, R_2 = CH_3$
(6) $R_1 = nC_5H_{11}, R_2 = H$
(7) $R_1 = nC_3H_7, R_2 = H$
(8) $R_1 = CH_3, R_2 = H$



(11) lacceroic acid

定。

薄层层析用青岛海洋化工厂硅胶G板,15% H_2SO_4 显色,展开剂^[7]:A:苯-二氧六环-乙酸(180:45:5),B:正己烷-乙醚-甲酸(130:80:20),C:甲苯:乙酸(200:30)。

粉缘斑叶(*Cetrelia cetrarioides*(Del.) W. Culb. & C. Culb.)样品采自云南中

甸, 附生于杜鹃枝干上, 海拔3800米。640克干燥样品粉碎后用丙酮回流提取五次, 提取物浓缩后, 有沉淀析出, 滤出沉淀, 用丙酮重结晶, 得白色针晶黑茶渍素(Atranorin)(1)。滤液进一步浓缩得约40克浸膏状物, 经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱)和分步结晶法得其余10个单体cc-2-cc-11。

CC-1白色针晶(丙酮重结晶), 得率0.2%(按原料计, 下同)。mp196—198°C, 元素分析, $C_{19}H_{18}O_8$, 计算值(%): C60.96, H4.85; 分析值(%): C64.69, H4.76。UV λ_{max} (EtOH)nm(log ϵ): 213(4.54), 230(4.34), 263(4.43)。IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ cm $^{-1}$: 3100—2800, 1670—1640, 1583, 1530, 1273, 1250, 1180, 1120, 810。MS(EI, 70eV)m/z: 374(M $^+$), 196, 179, 177, 164(基峰), 150, 136, 107。以上光谱数据薄层层析同已知标准品黑茶渍素(Atranorin)(1)一致^[8]。

CC-2颗粒状白色晶体(石油醚-丙酮重结晶), 得率0.03%。mp106—108°C, 元素分析, $C_{25}H_{32}O_7$, 计算值(%): C67.55, H7.26; 分析值(%): C67.79, H7.30。UV λ_{max} (95% EtOH)nm(log ϵ): 212(4.69), 268(4.28), 304(4.07)。IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ cm $^{-1}$: 3080, 2910, 2825, 1660, 1640, 1610, 1575, 1490, 1460, 1240, 1210, 1150。MS(EI, 70eV)m/z: 444(M $^+$, 未见), 426(M $^+$ -H $_2$ O), 221(基峰), 207, 192, 177, 164, 150, 135。 1H NMR (C_5D_5N) δ : 12.9(3H, br, S, COOH和OH, D $_2$ O交换消失), 7.25, 6.99, 6.73, 6.63(各1H, d, J=2.4 Hz, 依次为ArH5', H3', H5和H3), 3.75(3H, S, OCH $_3$), 3.28, 3.02(各2H, t, J=8Hz, 2 \times ArCH $_2$), 1.78(4H, m, 2 \times ArCH $_2$ CH $_2$), 1.39(8H, m, 2 \times (CH $_2$) $_2$ CH $_3$), 0.85(6H, t, I=7.2Hz, 2 \times CH $_2$ CH $_3$)。 ^{13}C NMR数据见表-1。以上光谱数据和珠光酸(Perlatolic acid)(2)一致^[9]。

CC-3颗粒状白色结晶(丙酮重结晶), 得率0.07%。me149—150°C, 元素分析,

$C_{26}H_{32}O_8$, 计算值(%): C66.08, H6.83; 分析值(%): C64.81, H6.67。UV λ_{max} (95% EtOH)nm(log ϵ): 211(4.71), 269(4.27), 305(4.13)。IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ cm $^{-1}$: 3310, 3100, 2960, 1700, 1630, 1600, 1500, 1450, 1250, 1150。MS(EI, 70eV)m/z: 472(M $^+$, 未见), 249, 248, 224, 206, 192, 177, 169, 150(基峰), 135, 124, 121。 1H NMR (C_5D_5N) δ : 13.1(4H, br, S, OH和COOH, D $_2$ O交换消失), 7.13(1H, S, ArH5'), 6.85(2H, S, Ar3', ArH5), 6.81(1H, S, ArH3), 4.33(2H, S, ArCH $_2$ CO), 3.26(2H, t, I=7.6Hz, ArCH $_2$), 2.55(2H, t, I=7.2 Hz, CCH $_2$), 1.75—1.16(12H, m, 2 \times CH $_2$ (CH $_2$) $_3$ CH $_3$), 0.86, 0.79(各3H, t, I=7Hz, CH $_2$ CH $_3$)。 ^{13}C NMR数据见表1。以上光谱数据和橄榄陶酸(Olivetoric acid)(3)一致^[11]。

CC-4白色簇状晶体(丙酮重结晶), 得率0.03%。mp258—260°C, 元素分析, $C_{18}H_{12}O_{10}$, 计算值(%): C55.68, H3.12; 分析值(%): C55.72, H3.18。UV λ_{max} (95% EtOH)nm(log ϵ): 238(4.45), 318(3.84)。IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ cm $^{-1}$: 3560, 3300, 2920, 1770, 1740, 1660, 1630, 1550, 1450, 1300, 1260, 1080。MS(EI, 70eV)m/z: 388(M $^+$, 未见), 370, 299, 242, 206, 191, 179, 177, 163, 137, 105, 44(基峰)。 1H NMR (DMSO- d_6) δ : 10.43(1H, S, CHO); 6.84(2H, S, ArH和lactone H), 4.67(2H, S, ArCH $_2$ OH), 2.45(3H, S, CH $_3$)。 ^{13}C NMR数据见表-1。以上光谱数据和Salazinic acid(4)一致。^[12]

CC-5白色长针状结晶(石油醚-乙酸乙酯重结晶), 得率0.09%。mp104—106°C, 元素分析, $C_{13}H_{18}O_4$, 计算值(%): C65.53, H7.61; 分析值(%): C65.36, H7.54。UV λ_{max} (95% EtOH)nm(log ϵ): 217(4.50),

Table 1 ^{13}C NMR shift values for compounds CC-2, -3, -4⁽¹⁰⁾

Compound (Solvent)	CC-2 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	CC-3 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	CC-4 (DMSO-d_6)
C-1	109.6	105.8	110.6
C-2	164.6	166.1	165.8
C-3	100.2	103.2	111.7
C-4	164.3	165.1	164.1
C-5	109.1	114.6	117.3
C-6	148.7	140.9	152.9
C-7	169.0	169.6	160.2
C-8		51.2	21.4
C-9			192.8
C-4-OCH ₃	55.5		
C-1'	114.3	114.5	109.7
C-2'	163.6	164.6	152.3
C-3'	108.9	109.1	123.3
C-4'	154.3	153.8	148.0
C-5'	115.4	115.5	137.9
C-6'	147.1	148.7	137.3
C-7'	174.6	174.7	163.5
C-8'			95.1
C-9'			52.9
C- α	36.3	42.6	
C- β	32.4	32.5	
C- γ	32.1	23.8	
C- δ	22.9	22.9	
C- σ	14.3	14.3	
C- α'	36.3	36.3	
C- β'	32.3	32.1	
C- γ'	32.0	31.7	
C- δ'	22.8	22.8	
C- σ'	14.3	14.1	
C-8CO		207.4	

注：芳环侧链烷基碳的编号为： α 、 β 、 γ 、 δ 、 σ 、或者 α' 、 β' 、 γ' 、 δ' 、 σ' 。

257 (4.03), 299 (3.69)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—2500, 2960, 2920, 1650, 1620, 1500, 1470, 1430, 1260, 1160。MS(EI, 70eV) m/z : 238(M^+), 220 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 192(220 - CO), 182, 164(基峰), 135。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 10.62 (2H, br, S, OH和COOH, D_2O 交换消失), 6.72, 6.60 (各1H, d, $I=3\text{Hz}$, ArH5和H3), 3.73 (3H, s, OCH₃), 3.25 (2H, t, $I=8\text{Hz}$, ArCH₂),

1.48—1.40 (6H, m, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.86 (3H, t, $I=6.3\text{Hz}$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)。以上光谱数据和化合物2-hydroxy-4-methoxy-⁶-pentyl benzoic acid (5) 一致。

CC-6 白色羽毛状结晶(丙酮重结晶), 得率0.16%。mp 115—118°C, 元素分析, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 计算值(%): C 64.27, H 7.19; 分析值(%): C 62.20, H 7.43。UV λ_{max} (95% EtOH) nm ($\log \epsilon$): 216 (4.49), 251

(3.92), 296(3.59)。IR $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3340, 3040, 2960, 1650, 1620, 1580, 1470, 1250。MS (EI, 70eV)m/z: 224 (M $^{+}$), 206 (M $^{+}$ -H $_2$ O), 178 (206-CO), 168, 163, 150 (基峰), 135, 122。 1 H NMR (C $_5$ D $_5$ N) δ : 9.96 (3H, br, S, OH 和 COOH, D $_2$ O 交换消失), 6.83, 6.72 (各1H, d, I=2.4 Hz, ArH5 和 H3), 3.25 (2H, t, I=7 Hz, ArCH $_2$), 1.79—1.37 (6H, m, (CH $_2$) $_3$ CH $_3$), 0.88(3H, t, I=6.3Hz, (CH $_2$) $_3$ CH $_3$)。以上光谱数据和2,4-dihydroxy-6-pentylbenzoic acid (6) 一致。

CC-7白色针状结晶(丙酮重结晶), 得率0.03%。mp143-146 $^{\circ}$ C, 元素分析, C $_{10}$ -H $_{12}$ O $_4$, 计算值(%): C61.21, H6.17; 分析值(%): C60.77, H6.27。UV λ_{max} (95% EtOH)nm (log ϵ): 216(4.68), 252(4.11), 296 (3.79)。IR $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3380, 3060, 2960, 1660, 1585, 1460, 1290。MS(EI, 70eV)m/z: 196(M $^{+}$), 178(M $^{+}$ -H $_2$ O), 150 (178-co), 121, 107, 77, 69, 65。 1 H NMR (C $_5$ D $_5$ N) δ : 12.8(3H, br, S, OH 和 COOH, D $_2$ O 交换消失), 6.87, 6.75 (各1H, d, I=2Hz, ArH5 和 H3), 3.24 (2H, t, I=7.2Hz, ArCH $_2$) 1.91(2H, m, CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 1.07 (3H, t, I=6.3Hz, CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$)。以上光谱数据和2,4-dihydroxy-6-propyl benzoic acid (7) 一致。

CC-8白色针晶(丙酮重结晶), 得率0.1%。UV λ_{max} (95% EtOH) nm (log ϵ): 216 (4.47), 253 (3.95), 295 (3.59)。IR $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3520, 3460, 320—2500, 1650 (br), 1500, 1470, 1280, 1180。MS(EI, 70eV)m/z: 168 (M $^{+}$), 150, 122, 94, 66, 53。光谱数据及三种展开剂中的薄层层析都和已知标准品苔色酸 (Orsellinic acid)(8) 一致。

CC-9黄色针晶(氯仿重结晶), 得率0.0016%。UV λ_{max} (EtOH)nm (log ϵ): 232 (4.45), 285 (4.41)。2R $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3090,

2915, 1695, 1630, 1540, 1450, 1290, 1195。MS (EI, 70eV)m/z: 344 (M $^{+}$), 260, 233, 217, 161, 115, 77, 69, 55, 43 (基峰)。光谱数据及三种展开剂中的薄层层析都和已知标准品松萝酸 (Usnic acid) (9) 一致。

cc-10白色粉末状晶体(石油醚-乙酸乙酯重结晶), 得率0.0046%。IR $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3390, 2940, 2920, 2880, 1700, 1380, 1250。MS (EI, 70eV)m/z: 472(M $^{+}$), 457, 305 (基峰), 259, 206, 137, 95, 43。光谱数据及三种展开剂中的R $_f$ 值都和已知标准品Retigeric acid A(10)一致。

cc-11白色粉末状晶体(石油醚-乙酸乙酯重结晶), 得率0.0046%。IR $_{\nu_{max}}$ KBr cm $^{-1}$: 3200—2500, 2920, 2850, 1705, 1475, 1465, 1300, 730, 720。MS (EI, 70eV)m/z: 480 (M $^{+}$), 466, 452, 438, 424, 185, 171, 57, 41 (基峰)。光谱数据及薄层层析R $_f$ 值和已知标准品虫漆蜡酸 (Lacceroic acid) (11) 一致。

参考文献

- [1] Vartia K. O., in The Lichens (Edited by V. Ahmadjian and M. E. Hale) 547, Academic press, New York and London (1973).
- [2] 魏江春、姜玉梅, 西藏地衣。52, 科学出版社(1986)。
- [3] Culberson C. F., Chemical and Botanical Guide to Lichen Products, 284, The Univ. N. Carolina Press, Chapel Hill (1969)。
- [4] Elix J. A. et al, Recent Progress in the Chemistry of Lichen Substances, 124, Springer-Verlag Press, Wien and New York (1984)。
- [5] 孙汉董等: 云南植物研究。5 (3): 310 (1983)。
- [6] 魏江春等: 中国药用地衣。15, 科学出版社(1982)。
- [7] Culberson C. F., J. Chromatogr. 72,

- 113 (1972).
- 8] 孙汉董等: 云南植物研究. 8(4): 483 (1986).
- [9] Elix J. A., *Aust. J. Chem.*, 27, 1767(1974).
- [10] Sundholm E. G. and S. Huneck, *Chemica. Scripta.*, 18, 233(1981).
- [11] Elix J. A. and Ferguson B. A., *Aust. J. Chem.*, 31, 1041(1978).
- [12] Huneck S. and Tabacchi R., *Phytochem.* 26(4), 1131(1987).

STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF CETRELIA CETRARIOIDES

Sun Handong, Li Bo, Li Yan.* and Lin Zhongwen
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica * Yunnan College of Traditional Chinese Medicine*)

ABSTRACT

11 Compounds have been isolated from the lichen *Cetraria cetrarioides* (Del.) W. Culb. & C. Culb., collected in the North of Yunnan, China. Their structures were elucidated by spectral data as follows: Atranorin(1), perlatolic acid(2), Olivetoric acid(3), Salazinic acid(4), 2-hydroxy-4-methoxy-6-pentylbenzoic acid(5), 2,4-dihydroxy-6-pentylbenzoic acid(6), 2,4-dihydroxy-6-propylbenzoic acid(7), Orsellinic acid(8), Usnic acid(9), Retigeric acid A(10), Lacceroic acid(11). The constituents are responsible for the flavour and the antibiotic activity of the lichen respectively.

Key words: Lichen, Lichen perfume, *Cetraria cetrarioides*, Dpsides, Dpsidones, Antibiotic