

顶杯衣 (*Acroscyphus sphaerophoroides*) 的化学成分研究

牛东玲^{1,2}, 王立松¹, 张颖君^{1*}, 杨崇仁¹

(1. 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, 昆明 650204; 2. 宁夏大学生命科学学院, 银川 750021)

摘 要: 对采自云南丽江老君山的顶杯衣(*Acroscyphus sphaerophoroides* Lév.) 的化学成分进行了研究, 从中分离得到 9 个化合物, 利用谱学分析方法与文献对照, 确定了它们的化学结构。分别鉴定为: 甲基茶渍酸 (methyl lecanorate, I)、茶渍酸 (lecanoric acid, II)、三苔色酸 (gyrophoric acid, III)、地衣酚 (orcinol, IV)、苔色酸甲酯 (Methyl orsellinate, V)、天精 (skyrin, VI)、内赤藓醇 (meso-erythritol, VII)、伏勒米醇 (volemitol, VIII) 及棕榈酸 (palmitic acid, IX)。其中化合物 I、II、IV、V 为首次从顶杯衣中分离得到。化合物 III 和 VI 是顶杯衣的主要特征性成分。

关键词: 顶杯衣; 化学成分; 云南

中图分类号: Q946.8

文献标识码: A

文章编号: 2095-0837(2011)02-0234-04

Chemical Constituents of *Acroscyphus sphaerophoroides*

NIU Dong Ling^{1,2}, WANG Li Song¹, ZHANG Ying Jun^{1*}, YANG Chong Ren¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China; 2. Life Science School, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Nine compounds, methyl lecanorate (I), lecanoric acid (II), gyrophoric acid (III), orcinol (IV), methyl orsellinate (V), skyrin (VI), meso-erythritol (VII), volemitol (VIII), and palmitic acid (IX) were isolated from *Acroscyphus sphaerophoroides* Lév. collected from Laojunshan Lijiang in Yunnan province. Their structures were identified by spectroscopic analysis and comparison with the data reported in literature. Compounds I, II, IV and V were isolated from *Acroscyphus sphaerophoroides* Lév. for the first time. Compounds III and VI were the main characteristic components of *Acroscyphus sphaerophoroides* Lév.

Key words: *Acroscyphus sphaerophoroides* Lév.; Chemical constituents; Yunnan

顶杯衣隶属于粉衣科 (Caliciaceae) 顶杯衣属 (*Acroscyphus*), 为枝状地衣, 灌丛状, 黑色的子囊果着生于子囊果柄的顶端, 别名螃蟹眼, 属于单种属地衣^[1]。据报道主要在北美、南美、南非、东南亚有分布, 呈现明显的间断性^[2]。调查结果表明^[3], 顶杯衣在中国西南地区出现频度相对较高, 较集中地分布在滇西北、川西及西藏东部海拔 3800 ~ 4500 m 高山地区, 通常附生于枯木桩或岩石上。研究证明顶杯衣具有强的抗啃噬活性^[4]。Shibata、Joneson 等曾分别对采自不丹、北美的顶杯衣化学成分进行了研究, 从中检测出黑茶渍素 (atranorin)、三苔色酸 (gyrophoric acid)、松萝酸 (usnic acid)、chrysophanol、天精 (skyrin) 等成分^[5,6]。分析结果

显示^[3], 分布在中国西南地区的顶杯衣的化学成分有别于分布在世界其他地区顶杯衣的化学组成, 这种情况表明分布于中国西南地区的顶杯衣在化学成分上具有一定的特殊性, 然而目前对于分布在中国的顶杯衣的研究报道基本没有, 为促进我国地衣生物资源的合理开发利用, 揭示地衣化学在地衣分类学中的意义, 非常有必要对分布在中国的顶杯衣化学组成进行系统的研究。

1 材料和方法

1.1 样品

顶杯衣 (*Acroscyphus sphaerophoroides* Lév.) 338 g, 采自云南省丽江老君山, 着生于岩石上, 海拔

收稿日期: 2010-06-24, 修回日期: 2010-07-15。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30670011)。

作者简介: 牛东玲 (1973 -), 女, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向为植物化学 (E-mail: niudl@nxu.edu.cn)。

* 通讯作者 (Author for correspondence. E-mail: zhangyj@mail.kib.ac.cn)。

4000 m。凭证标本(02-21380)保存在中国科学院昆明植物研究所隐花植物标本馆(KUN-L)。

1.2 仪器和试剂

旋光度用 HORIBA SEPA-3000 高分辨旋光光谱仪测定。红外光谱用 IR Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。紫外光谱用 UV 210A 型紫外光谱仪测定。1D 和 2D NMR 谱在氘代溶剂中用 BRUKER AM-400 或 DRX-500 核磁共振仪测定, TMS 为内标, 化学位移用 ppm 表示, 偶合常数 J 用 Hz 表示。质谱 FAB-MS、ESI-MS 在 VG Auto Spec-3000 质谱仪上测定(FAB 以甘油或间硝基苄醇为底物)。柱色谱用硅胶 H(200-300 目)(青岛美高集团有限公司), Diaion HP20SS (Mitsubishi Chemical Co.), MCI-gel CHP-20P (Mitsubishi Chemical Co.), Sephadex LH-20 (Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd), Rp-8、Rp-18 (Mitsubishi Chemical Co.)。薄层色谱用预制硅胶板 H (50 mm × 100 mm)(青岛美高集团有限公司)。薄层色谱显色剂: 10% 硫酸乙醇溶液, 茴香醛显色剂, 加热显色。

1.3 提取与分离

顶杯衣地衣体 338 g, 80% 甲醇室温浸提 4 次, 减压浓缩得浸膏 51.26 g。硅胶拌样后干法上硅胶柱, 以三氯甲烷: 丙酮(7:3)洗脱, 得到 5 个部分(Fr. 1 ~ 5)。Fr. 1 经 Sephadex LH-20、MCI 反复柱色谱, 得到化合物 VII、VIII。Fr. 2 经 ODS、硅胶柱、MCI、Sephadex LH-20、Toypearl 反复柱色谱, 得到化合物 I、II、III、V。Fr. 3 经 Sephadex LH-20、MCI 反复柱色谱及制备薄层色谱, 得到化合物 IX。Fr. 4 经 Sephadex LH-20、MCI、硅胶柱色谱, 得到化合物 IV、V。Fr. 5 经 Sephadex LH-20 及制备薄层色谱, 得到化合物 V、VI。

2 研究结果

2.1 化合物结构鉴定

化合物 I: 白色针晶。 ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 6.29 (1H, d, $J = 2.3$, H-3), 6.37 (1H, d, $J = 2.3$, H-5), 6.75 (1H, d, $J = 2.1$, H-3'), 6.80 (1H, d, $J = 2.1$, H-5'), 3.98 (3H, s, COOCH_3), 2.58 (3H, s, CH_3 -8), 2.54 (3H, s, CH_3 -8'); ^{13}C NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 104.6 (C-1), 164.2 (C-2), 101.8 (C-3), 166.7

(C-4), 109.4 (C-5), 144.7 (C-6), 170.3 (C-7), 24.3 (C-8), 112.5 (C-1'), 163.8 (C-2'), 112.9 (C-3'), 154.7 (C-4'), 117.3 (C-5'), 143.5 (C-6'), 172.0 (C-7'), 23.4 (C-8'), 52.7 (C- CH_3O)。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱数据与化合物 II 非常相似, 仅多 1 个甲氧基信号。与文献[7]对照, 鉴定为甲基茶渍酸(methyl lecanorate)。

化合物 II: 白色针晶。负离子 FABMS 谱显示分子离子峰 m/z 317, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 推定分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.29 (1H, d, $J = 2.2$, H-3), 6.78 (1H, d, $J = 2.2$, H-5), 6.37 (1H, d, $J = 1.9$, H-3'), 6.74 (1H, d, $J = 1.9$, H-5'), 2.62 (3H, s, CH_3 -8), 2.58 (3H, s, CH_3 -8'); ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 104.9 (C-1), 166.7 (C-2), 101.8 (C-3), 164.2 (C-4), 112.9 (C-5), 144.7 (C-6), 170.3 (C-7), 24.3 (C-8), 111.2 (C-1'), 165.5 (C-2'), 109.4 (C-3'), 155.1 (C-4'), 117.3 (C-5'), 144.6 (C-6'), 173.7 (C-7'), 23.9 (C-8')。 ^{13}C NMR 谱显示 12 个芳香碳信号, 2 个甲基信号, 2 个羰基信号, 其中 1 个为羧基。与文献[8]对照, 并与已有化合物 TLC 对比, 化合物 II 鉴定为茶渍酸(lecanoric acid)。

化合物 III: 白色针晶。负离子 FABMS 谱显示分子离子峰 m/z 467, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 推定分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 11.08 (1H, s, COOH), 7.29 (1H, s, H-5"), 7.21 (1H, s, H-3"), 6.97 (1H, s, H-5'), 6.87 (1H, s, H-3'), 6.81 (1H, s, H-5), 6.70 (1H, s, H-3), 2.79 (3H, s, CH_3 -8), 2.63 (3H, s, CH_3 -8'), 2.58 (3H, s, CH_3 -8"); ^{13}C NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 106.1 (C-1), 165.4 (C-2), 102.1 (C-3), 169.8 (C-4), 112.7 (C-5), 144.2 (C-6), 165.4 (C-7), 24.0 (C-8), 113.0 (C-1'), 159.9 (C-2'), 108.8 (C-3'), 153.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 143.6 (C-6'), 165.3 (C-7'), 23.8 (C-8'), 118.0 (C-1"), 164.7 (C-2"), 109.0 (C-3"), 154.5 (C-4"), 116.33 (C-5"), 140.3 (C-6"), 179.0 (C-7"), 21.1 (C-8")。 ^{13}C NMR 显示 18 个芳香碳信号, 3 个甲基信号, 3 个羰基碳信号。以上数据与文献[9]对照, 并与已知化合物 TLC 对比, 化合物 III 鉴定为三萜色酸

(gyrophoric acid)。

化合物Ⅳ:白色针晶。FABMS 谱显示分子离子峰为 m/z 124, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 推定分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 6.16 (3H, s, H-2, H-4, H-6), 2.14 (3H, s, CH_3); ^{13}C NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 140.6 (C-1), 108.3 (C-2, C-6), 159.1 (C-3, C-5), 100.6 (C-4), 21.4 (C-7)。NMR 谱显示 1,3,5-三取代苯环碳信号, 1 个甲基信号。与文献数据[10]对照, 并与已有化合物 TLC 对比, 化合物Ⅳ为地衣酚(orcinal)。

化合物Ⅴ:白色针晶。负离子 FABMS 谱显示分子离子峰 m/z 181, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR, 推定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 6.28 (1H, s, H-5), 6.23 (1H, s, H-3), 3.91 (3H, s, CH_3O), 2.45 (3H, s, CH_3); ^{13}C NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 105.3 (C-1), 163.3 (C-2), 101.6 (C-3), 166.3 (C-4), 112.3 (C-5), 144.3 (C-6), 172.9 (C-7), 24.2 (C-8), 52.2 (C-9)。 ^{13}C NMR 显示 1,2,4,6-四取代苯环信号, 1 个甲基信号, 1 个羰基碳信号, 1 个甲酯基信号。与文献数据[11]对照, 化合物Ⅴ鉴定为苔色酸甲酯(methyl orsellinate)。

化合物Ⅵ:橙黄色针晶。负离子 FABMS 显示分子离子峰 m/z 537, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 推定该化合物分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 12.83 (2 $\times$ 1H, s, OH), 12.11 (1H, s, OH), 7.28 (2H, s, H-5, H-5'), 7.06 (2H, s, H-7, H-7'), 6.78 (2H, s, H-2, H-2'), 2.33 (6H, s, CH_3 -11, CH_3 -11'); ^{13}C NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 165.9 (C-1, C-1'), 108.1 (C-2, C-2'), 162.6 (C-3, C-3'), 110.1 (C-4, C-4'), 121.1 (C-5, C-5'), 149.0 (C-6, C-6'), 124.0 (C-7, C-7'), 165.7 (C-8, C-8'), 191.2 (C-9, C-9'), 182.9 (C-10, C-10'), 21.8 (C-11, C-11'), 132.5 (C-4a, C-4'a), 124.6 (C-8a, C-8'a), 114.2 (C-9a, C-9'a), 134.6 (C-10a, C-10'a)。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱显示 1 个 1,2,3,4,5-五取代苯环和 1 个 1,2,3,5-四取代苯环的共振信号, 以及 1 个甲基和 2 个羰基信号, 化学位移提示应为萵醌类化合物。结合分子式分析, 该化合物应具有对称结构。与文献[12]数据相比较, 化合物Ⅵ鉴定为天精

(skyrin)。

化合物Ⅶ:白色结晶。FABMS 谱显示分子离子峰 m/z 122, 结合 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 推定分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.57, 3.66 (m, CH_2), 3.51 (m, CH); ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 73.8 (C-2, C-3), 64.4 (C-1, C-4)。 ^{13}C NMR 谱显示 1 个亚甲基碳原子信号(δ 64.4), 1 个次甲基碳原子信号(δ 73.8), 提示应为对称的多元醇。与文献数据[13]对照, 化合物Ⅶ鉴定为内赤藓醇(meso-erythritol)。

化合物Ⅷ:白色结晶。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.75, 3.81 (m, CH_2), 3.67 (m, CH), 3.52 (m, CH); ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 64.8 (C-1), 72.9 (C-2, C-6), 72.2 (C-3, C-5), 71.8 (C-4), 64.7 (C-7)。 ^1H 及 ^{13}C NMR 谱数据提示亦为多元醇类, ^{13}C NMR 谱显示 2 个亚甲基信号, 5 个次甲基信号, 与文献数据[13]对照, 化合物Ⅷ应为伏勒米醇(volemitol)。

化合物Ⅸ:白色结晶。EIMS (70eV) 谱显示分子离子峰 m/z 256, ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 174.6 (C-1), 37.2 (C-2), 23.3 (C-3), 29.3 (C-4), 29.6 (C-5), 29.9 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13), 31.6 (C-14), 21.5 (C-15), 14.3 (C-16)。通过谱库检索, 结合 ^{13}C NMR 谱, 并与文献[10]对照, 化合物Ⅸ为棕榈酸(palmitic acid)。

3 结论

本实验以采自云南省丽江老君山着生于岩石上的顶杯衣为研究材料, 从甲醇提取物中得到 9 个化合物, 分别鉴定为甲基茶渍酸(Ⅰ)、茶渍酸(Ⅱ)、三苔色酸(Ⅲ)、地衣酚(Ⅳ)、苔色酸甲酯(Ⅴ)、天精(Ⅵ)、内赤藓醇(Ⅶ)、伏勒米醇(Ⅷ)及棕榈酸(Ⅸ)。化合物Ⅰ到Ⅴ均属于地衣特有的缩酚酸类化合物, 其中化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ、Ⅴ为首次从顶杯衣中分离得到。

三苔色酸(Ⅲ)和天精(Ⅵ)在不同地区分布的顶杯衣中均存在, 并且含量均较高, 说明这两种成分是顶杯衣体内的主要特征性成分。以前报道^[5,6]从采自不丹和北美的顶杯衣中检测到的 3 种物质, 黑茶渍素(atranorin)、松萝酸(usnic acid)和 chrysophanol, 在中国西南地区的顶杯衣中没有发现, 这

种情况反映出分布于不同地区的顶杯衣在化学上存在多样性变化,这些多样性的变化可能与顶杯衣的生长环境有着直接的关系。我们已有的研究结果也揭示分布在中国西南地区的顶杯衣化学成分的变化与其着生的基物有着直接的关联^[3]。从地衣化学分类学的角度,这些化学上的变化应属于种内的化学宗。

参考文献:

- [1] Lévêillé J H. Descriptions des Champignons de l'herbier de la Muséum de Paris[J]. *Ann Sci Nat; Botanique Série 3*, 1846, 5: 249–305.
- [2] Tibell L. Crustose mazaediate lichens and the Mycocaliciaceae in temperate South America[J]. *Bibl Lichenol*, 1998, 71: 1–107.
- [3] Niu D L, Wang L S, Zhang Y J, Yang C R. *Acroscyphus sphaerophoroides* (Lichenized Ascomycota, Caliciaceae) in Hengduanshan Mountains [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2008: 1–7.
- [4] Nimis P L, Skert N. Lichen chemistry and selective grazing by the coleopteran *Lasioderma serricorne* [J]. *Environ Exp Bot*, 2006, 55: 175–182.
- [5] Shibata S, Tanaka O, Sankawa U, Ogihara Y, Takahashi R, Seo S, Yang D M, Iida Y. The constituents of *Acroscyphus sphaerophoroides* Lév. [J]. *J Jap Bot*, 1968, 43: 335–342.
- [6] Joneson S, Glew K A. *Acroscyphus* (Caliciaceae) in North America [J]. *Bryologist*, 2003, 106 (3): 443–446.
- [7] Maass W S G. Lichen substances. V. Methylated derivatives of orsellinic acid, lecanoric acid, and gyrophoric acid from *Pseudocyphellaria crocata* [J]. *Can J Bot*, 1975, 53: 1031–1039.
- [8] Nicollier G. Isolement, identification et quelques synthèses de composés de la mousse de chêne (*Evernia prunastri* (L.) Ach.) [D]. Switzerland: Univ Neuchatel, 1979: 37.
- [9] Bryan A L, Elix J A, Norfolk S. Synthesis of orcinol tridepsides and aphthosin, an orcinol tetradepside [J]. *Aust J Chem*, 1976, 29: 1079–1086.
- [10] Gavin J, Tabacchi R. Isolement et identification de composés phénoliques et monotérpéniques de la mousse de chêne (*Evernia prunastri* (L.) Ach.) [J]. *Helv Chim Acta*, 1975, 58: 190–194.
- [11] Griffin D A, Staunton J. A novel biogenetic-type synthesis of an orsellinic acid derivative [J]. *Chem Commun*, 1975: 675–676.
- [12] Hatfield G M, Slagle D E. Isolation of skyrin from *Hypomyces lactifluorum* [J]. *Lloydia*, 1973, 36: 354–356.
- [13] Culberson C F. Chemical and Botanical Guide to Lichen Products [M]. American: Univ North Carolina Press, Chapel Hill, 1969: 356.

(责任编辑: 张平)