

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201703034

引文格式: 汪琼, 程挚, 鄢波. 丽江白雪茶化学成分的研究 [J]. 广西植物, 2017, 37(12):1586-1591

WANG Q, CHENG Z, YAN B. Chemical constituents from *Thamnolia vermicularis* in Lijiang [J]. *Guihaia*, 2017, 37(12):1586-1591

## 丽江白雪茶化学成分的研究

汪琼, 程挚, 鄢波\*

(西南林业大学 园林学院, 昆明 650224)

**摘要:** 丽江雪茶属地衣类茶科植物, 生长于海拔4 000 m 以上的雪域高山苔藓植物带, 系天然野生, 不能人工栽培。白雪茶可以单独泡饮, 也可以作为配茶, 具有清热、消暑、生津止渴、清肝明目等功效。为了阐明其化学物质基础, 该研究应用柱层析法、薄层层析、波谱法对丽江白雪茶甲醇提取物进行分离纯化、结构鉴定。结果表明: 共分离得到9个化合物, 分别鉴定为8, 11, 14, 17-四羟基-4, 4, 20, 20-四甲基-1, 23-二十三烷二酸二甲酯(1)和8, 11, 14, 17-四羟基-4, 4, 20, 20-四甲基-1, 24-二十四烷二酸-24-甲酯(2), 2-羟基-正二十四烷酸甲酯(3), 2, 3-二甲氧基-5-甲基苯酚(4), 2-羟基-4, 5-二甲基-1, 3-苯二甲酸二甲酯(5), 2-羟基-4-甲氧基-6-甲基-1, 3-苯二甲酸-3-甲酯(6), 麦角甾烷-7, 22-二烯-3-醇(7), 麦角甾烷-5, 8, 22-三烯-3-醇(8),  $\beta$ -谷甾醇(9)。其中, 化合物1, 2, 3, 4, 5, 6首次从该植物中提取得到, 化合物1和2为新结构化合物。该研究结果为开发利用雪茶植物资源提供了基础数据。

**关键词:** 白雪茶, 化学成分, 结构鉴定

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2017)12-1586-06

## Chemical constituents from *Thamnolia vermicularis* in Lijiang

WANG Qiong, CHENG Zhi, YAN Bo\*

(Faculty of Landscape Architecture, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**Abstract:** *Thamnolia vermicularis* is a kind of lichen tea plants, which grows in Alpine moss belt above 4 000 meters high, so it is naturally wild and can not be artificially cultivated. As a beverage, snow tea can be soaked alone and also serves as tea. It has the effects of clearing heat, quenching thirst, clearing liver and improving vision. In order to clarify the chemical constituents of *T. vermicularis*, methanol extracts of *T. vermicularis* were isolated by column chromatography and thin layer chromatography. We got nine compounds, the chemical structures were determined by spectral analysis as follows: 2-hydroxy-n-tetracosanoic acid-1-methyl ester (3), 2, 3-dimethoxy-5-methylphenol (4), 2-hydroxy-4, 5-dimethyl-1, 3-benzenedicarboxylic acid dimethyl ester (5), 2-hydroxy-4-methoxy-6-methyl-1, 3-

收稿日期: 2017-07-05 修回日期: 2017-08-29

基金项目: 云南省高校重点实验室资助项目(园林植物与观赏园艺)[Supported by Key Laboratory of Landscape Plant and Ornamental Horticulture from Yunnan Provincial Colleges and Universities]。

作者简介: 汪琼(1974-), 女, 湖北鄂州人, 博士, 副教授, 研究方向为天然药物化学, (E-mail) millmeng@sohu.com。

\*通信作者: 鄢波, 博士, 教授, 研究方向为植物生物技术, (E-mail) yanbodr@aliyun.com。

benzenedicarboxylic acid-3-methyl ester(6), Ergosta-7,22-E-dien-3 $\beta$ -ol (7), Ergosta-5, 8, 22E-trien-3 $\beta$ -ol(8),  $\beta$ -Sitosterol (9), and two new compounds 8, 11, 14, 17-tetrahydroxy-4, 4, 20, 20-tetramethyl-1, 23-tricosandioic acid dimethyl ester (1) and 8, 11, 14, 17-tetrahydroxy-4, 4, 20, 20-tetramethyl-1, 24-tetracosandioic acid-24-methyl ester (2). Compounds 1, 2, 3, 4, 5, 6 were firstly reported for this plant. All these can provide information for utilization for this plant.

**Key words:** *Thamnotia vermicularis*, chemical constituents, structural identification

白雪茶(*Thamnotia vermicularis*)为地衣体枝状, 属地茶科(Thamnotiaceae)地茶属(*Thamnotia*)植物。本文所选的白雪茶为丽江雪茶, 生长于海拔4 000 m 以上的雪域高山苔藓植物带, 系天然野生, 不能人工栽培。丽江雪茶性凉、味甘, 现代药理研究表明雪茶具有显著的解热、抗炎作用, 并具有抗疲劳、抗辐射、免疫促进等多种药理活性, 经药检属安全无毒副作用的饮品(韩碧群和彭勇, 2012)。

迄今为止, 国内外对白雪茶化学成分相关研究较多, 从中分离到 Thamnotin, 鳞片衣酸, 坝巴酸, 羊角衣酸, 3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾-6, 22-二烯, 3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾-6, 9, 22-三烯, 麦角甾-7, 22-二烯三醇, 麦角甾烷-5, 8, 22-三烯-3-醇, 亚油酸(姜北等, 2002), 雪茶素,  $\beta$ -谷甾醇(马志敏和陈兴华, 2001), 3, 4-二羟基苯乙酮, 2-羟基-3-羧基-4-甲氧基-6-甲基苯乙酸乙酯(谢家敏等, 1987)。本研究对白雪茶的化学成分进行提取分离, 从中得到 9 个化合物, 8, 11, 14, 17-四羟基-4, 4, 20, 20-四甲基-1, 23-二十三烷二酸二甲酯(1), 8, 11, 14, 17-四羟基-4, 4, 20, 20-四甲基-1, 24-二十四烷二酸-24-甲酯(2), 2-羟基-正二十四烷酸甲酯(3), 2, 3-二甲氧基-5-甲基苯酚(4), 2-羟基-4, 5-二甲基-1, 3-苯二甲酸二甲酯(5), 2-羟基-4-甲氧基-6-甲基-1, 3-苯二甲酸-3-甲酯(6), 麦角甾烷-7, 22-二烯-3-醇(7), 麦角甾烷-5, 8, 22-三烯-3-醇(8),  $\beta$ -谷甾醇(9)。其中, 化合物 1, 2, 3, 4, 5, 6 均为首次从该植物中提取分离得到, 化合物 1, 2 为新结构化合物。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

Bruker AM-400/500, 400M Nuclear Magnetic

Spectrometer 质谱仪, 柱色谱硅胶(200~300目), GF254 和硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司), DAISO RP-C18 反相填充材料(北京英莱克科技发展有限公司)。

### 1.2 材料

白雪茶于 2013 年 5 月购于丽江市, 干样为 5 kg, 由西南林业大学园林学院唐岱教授鉴定为白雪茶。

## 2 提取与分离

### 2.1 提取与分离

白雪茶干样 5 kg 粉碎后, 用 70% 热甲醇提取 3 次(4, 4, 3 h), 然后分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次(每次 3 L)。石油醚部分量很少, 不进行处理。正丁醇部分用大孔树脂洗脱后进行 TLC, 但效果不理想。本次仅对乙酸乙酯部分(231 g)进行处理。首先用氯仿: 甲醇(1: 0-0: 1)梯度洗脱, 收集到 5 个组分。组分 1(35 g)用石油醚: 乙酸乙酯(1: 0-0: 1), 氯仿: 丙酮(1: 0-0: 1)梯度洗脱, 再经过 Sephadex LH-20 处理后得到化合物 3(78 mg)和 9(90 mg)。组分 2(98 g)用氯仿: 丙酮(1: 0-0: 1), 氯仿: 甲醇(1: 0-0: 1)进行梯度洗脱, 再经过 Sephadex LH-20 处理, 重结晶后得到化合物 1(89 mg), 2(81 mg)和 7(28 mg)和 8(13 mg)。组分 3(13 g)用氯仿: 甲醇(1: 0-0: 1)梯度洗脱后, 再经过 DAISO 反相柱层析、Sephadex LH-20 处理得到化合物 6(17 mg)。组分 4(11 g)用氯仿: 甲醇(1: 0-0: 1)梯度洗脱后, 再经过 DAISO 反相柱层析、Sephadex LH-20 处理得到化合物 4(15 mg)。组分 4(9 g)用氯仿: 甲醇(1: 0-0: 1)梯度洗脱后, 再经过 DAISO

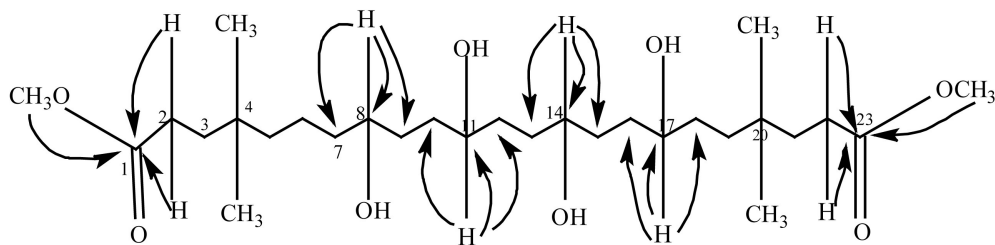


图 1 化合物 1 的 Key HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of Compound 1

反相柱层析、Sephadex LH-20 处理得到化合物 5 (20 mg), 组分 5 拖尾现象较严重, 暂不进行处理。

### 3 结构鉴定与分析

#### 3.1 结构鉴定

化合物 1 无色粉末, ES (-) MS  $m/z$  (%): 555 [M+Na] (100), 533 (10), 481 (5); HRES (-) MS  $m/z$ : 532.597 5 (计算值 532.397 0), 结合  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱确定分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}_8$ , 化合物的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱(表 1)显示: 其化学结构包括 2 个酯酰基  $\text{COOCH}_3$ , 4 个甲基, 3 个连接羟基位于低场的叔碳(有一个重叠), 其余 15 个仲碳(重叠较多), 2 个季碳, 初步推测其为二十三烷二酸二甲酯。与已知化合物二十三烷酸甲酯(陈黎明等, 2007)相比较, 核磁碳谱上多了 2 个季碳, 3 个化学位移分别为 21.0, 13.9 的甲基和 1 个  $\text{COOCH}_3$ , 4 个化学位移在低场的 CH, 少了 6 个  $\text{CH}_2$ 。与已知对称结构的化合物 dimethyl 2, 2-didodecylmalonate-dime 比较, 化合物 1 多 2 个  $\text{CH}_3$  和 4 个化学位移在低场的 CH, 少 1 个位于高场的仲碳和季碳。如果化合物 1 为此类对称结构, 甲基的化学位移应基本相同。根据  $^1\text{H}$ -NMR, 化学位移 0.79 的甲基为三重峰, 因为  $^{13}\text{C}$ -NMR 没有在高场的 CH, 只有两个甲基信号峰  $\delta_{\text{C}} 21.0, 13.9$ , 说明有 2 个甲基连在与  $\text{CH}_2$  相邻的季碳上。根据 HMBC, 低场的  $\delta_{\text{H}} 3.32, 3.50, 3.42, 3.29$  与  $\delta_{\text{C}} 174.2, 35.1, 34.5, 171.3$  不相关。根据 NOESY,  $\delta_{\text{H}} 3.32, 3.50, 3.42, 3.29$  彼此间也不相关, 说明其距离至少在 3 个键。因为  $\delta_{\text{C}}$

74.5, 75.9, 75.9, 75.1 化学位移差别较小, 连接甲基的季碳不在  $\delta_{\text{C}} 74.5, 75.9, 75.9, 75.1$  之间, 所以化合物 1 对称性较好, 连接甲基的季碳较为对称分布在二十三烷二酸二甲酯的两边位置。初步确定  $\delta_{\text{C}} 74.5, 75.9, 75.9, 75.1$  在 C-8, C-11, C-14, C-17 位。因  $\delta_{\text{H}} 1.18, 0.79$  的  $\text{CH}_3$  与 174.2, 171.3 不相关, 说明  $\text{CH}_3$  所连接的季碳与 C-23, C-1 不相邻。  $\delta_{\text{H}} \text{CH}_3$  与  $\delta_{\text{C}} 74.5, 75.9, 75.9, 75.1$  不相关,  $\text{CH}_3$  所连接的季碳与 C-8, C-11, C-14, C-17 其距离至少在 3 个键。4 个位于高场的  $\text{CH}_3$ , 化学位移 21.0 和 13.9 的甲基只有两个信号, 说明一个  $\text{CH}_3$  为顺式, 另一个为反式结构, 且 20 位、4 位  $\delta_{\text{H}} 1.18, 0.79$  彼此间不相关。因本化合物没有低场的  $\text{CH}_2$ , 说明其没有与氧相连, 更进一步证实了羧酸甲酯在长链脂肪酸两端。

综上所述, 可以确定其分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}_8$ , 不饱和度为 2, 初步确定化合物 1 的结构为 8, 11, 14, 17-tetrahydroxy-4, 4, 20, 20-tetramethyl-1, 23-tricosandioic acid dimethyl ester。

化合物 2 无色针晶,  $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}_8$ , ES (+) MS  $m/z$  (%): 555 [M+Na] (100), 533 (10); ES (-) MS  $m/z$  (%): 577 (100), 499 (10); HRES (-) MS  $m/z$ : 533.405 2 [M+H]<sup>+</sup> (计算值 532.397 5 mass, 533.404 0 m/z), 化合物 2 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱数据见表 1。结合  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱确定分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}_8$ , 其化学结构包括 1 个酯酰基  $\text{COOCH}_3$ , 1 个羧基, 4 个甲基, 3 个连接羟基位于低场的叔碳(有一个重叠), 其余 16 个仲碳(重叠较多), 2 个季碳, 初步推测其为二十四烷二酸甲酯。与已知化

表 1 化合物 1 和化合物 2 的<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 数据 (400/100MHz, CDCl<sub>3</sub>)  
Table 1 <sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR data for compounds 1 and compounds 2 (400/100MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>13</sup> C-NMR	化合物 1 Compound 1	化合物 2 Compound 2	H-NMR	化合物 1 Compound 1	化合物 2 Compound 2
1	174.2	175.5	1	—	—
2	35.1	35.1	2	2.25(dd, 6.6, 7.3 Hz)	2.33(d, 6.9Hz)
3	33.8	34.5	3	1.63overlapped	1.57overlapped
4	34.5	34.3	4	—	—
5	33.1	33.1	5	2.11(br s)	2.15(br s)
6~7	30.8	30.9	6~7	1.59overlapped	1.61overlapped
8	74.5	76.5	8	3.32(br s)	3.34(br s)
9~10	30.7	30.8	9~10	1.61overlapped	1.59overlapped
11	75.9	75.9	11	3.50(br s)	3.38(br s)
12~13	27.1	27.1	12~13	1.34overlapped	1.33overlapped
14	75.9	75.9	14	3.42(br s)	3.37(br s)
15~16	21.8	21.8	15~16	1.33overlapped	1.31overlapped
17	75.1	75.1	17	3.29(br s)	3.30(br s)
18~19	33.1	33.1	18~19	1.97(br s)	2.03(br s)
20	34.3	34.3	20	—	—
21	30.9	30.8	21	1.63overlapped	1.57overlapped
22	34.5	34.3	22	2.57(s)	2.31(d, 6.9Hz)
23	171.3	30.5	23	—	2.33(d, 6.9Hz)
24	—	175.5	24	—	—
1-OCH <sub>3</sub>	49.8	52.0	1-OCH <sub>3</sub>	3.59(s)	—
23-OCH <sub>3</sub>	51.5	—	23-OCH <sub>3</sub>	3.61(s)	3.65(s)
4-CH <sub>3</sub>	21.0, 13.9	21.1, 14.5	4-CH <sub>3</sub>	1.18(br s), 0.79 (dd, 5.9, 7.0Hz)	1.31(d, 5.4Hz), 0.90(dd, 6.2, 7.0Hz)
20-CH <sub>3</sub>	21.0, 13.9	21.1, 14.5	20-CH <sub>3</sub>	1.18(br s), 0.79 (dd, 5.9, 7.0Hz)	1.31(d, 5.4Hz), 0.90(dd, 6.2, 7.0Hz)

合物二十三烷酸甲酯(陈黎明等, 2007)相比较, 核磁碳谱上多了 2 个季碳, 3 个化学位移分别为 21.1、14.5 的甲基和一个羧基, 少了 5 个 CH<sub>2</sub>。化合物 2 与化合物 1 结构较为类似, 只是少了 1 个 OCH<sub>3</sub>, 多了 1 个 CH<sub>2</sub>, 其化学位移相差非常小。因为 δ<sub>c</sub>76.5、75.9、75.9、75.1 化学位移差别较小, 连接甲基的季碳不在 δ<sub>c</sub>76.5、75.9、75.9、75.1 之间, 所以化合物 2 对称性较好, 连接甲基的季碳较为对称分布在二十四烷二酸甲酯的两边位置。初步

确定 δ<sub>c</sub>76.5、75.9、75.9、75.1 在 C-8、C-11、C-14、C-17 位。因 δ<sub>H</sub>1.31、0.90 的 CH<sub>3</sub> 与 175.5、175.5 不相关, 说明 CH<sub>3</sub> 所连接的季碳与 C-24、C-1 不相邻。δ<sub>H</sub>CH<sub>3</sub> 与 δ<sub>c</sub>76.5、75.9、75.9、75.1 不相关, CH<sub>3</sub> 所连接的季碳与 C-8、C-11、C-14、C-17 其距离至少在 3 个键。4 个位于高场的 CH<sub>3</sub>, 化学位移 21.1 和 14.5 的甲基只有 2 个信号, 说明 1 个 CH<sub>3</sub> 为顺式, 另一个为反式结构, 且 20 位、4 位 δ<sub>H</sub>1.31、0.90 彼此间不相关。因本化合物没有低场的 CH<sub>2</sub>, 说明

其没有与氧相连,更进一步证实了羧酸甲酯在长链脂肪酸两端。因此推测化合物 **2** 为 8, 11, 14, 17-tetrahydroxy-4, 4, 20, 20-tetramethyl-1, 24- tetra-cosandioic acid-24- methyl ester。

化合物 **3** 无色针晶,  $C_{25}H_{50}O_3$ , ES (+) MS  $m/z$  (%) : 399 [M+H] (50), 333 (100), 164 (20);  $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_H$  5.34 (2H, m, H-23), 3.66 (3H, s, OMe), 2.31 (2H, br s,  $CH_2$ ), 2.17 (m,  $CH_2$ ), 1.43 (m,  $CH_2$ ), 1.26 (2H, m,  $CH_2$ ), 0.97 (3H, m,  $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_C$  172.5 (s, C-1), 76.7 (d, C-2), 51.3 (q, OCH<sub>3</sub>), 34.0 (t, C-3), 31.9 (t, C-4), 30.9 (t, C-5), 29.7 (t, C-6), 29.5 (t, C-7), 29.5 (t, C-8), 29.3 (t, C-9), 29.3 (t, C-10), 29.2 (t, C-11), 29.2 (t, C-12), 29.1 (t, C-13), 29.1 (t, C-14), 29.1 (t, C-15), 29.1 (t, C-16), 27.2 (t, C-17), 24.9 (t, C-18), 24.9 (t, C-19), 22.7 (t, C-20), 22.7 (t, C-21), 19.1 (t, C-22), 19.1 (t, C-23), 14.10 (q, C-24)。分析以上波谱数据,与赵桦等(2009)数据基本一致,因此鉴定化合物 **3** 为 2-羟基-正二十四烷酸甲酯。

化合物 **4** 无色粉末,  $C_9H_{12}O_3$ , ES (+) MS  $m/z$  (%) : 277 (100), 268 (10), 247 (50), 169 [M+H] (10); ES (-) MS  $m/z$  (%) : 165 (100), 149 (30);  $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_H$  6.32 (1H, d,  $J=2.17$ Hz, H-6), 6.27 (1H, s, H-4), 3.91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.48 (3H, s, Me-5);  $^{13}C$ -NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_C$  172.18 (s, C-1), 165.5 (s, C-2), 163.9 (s, C-3), 111.1 (d, C-6), 100.2 (s, C-5), 98.6 (d, C-4), 55.2 (q, OCH<sub>3</sub>), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 24.3 (q, CH<sub>3</sub>)。分析以上波谱数据,与李辉等(2007)数据基本一致,因此鉴定化合物 **4** 为 2, 3-二甲氧基-5-甲基苯酚。

化合物 **5** 无色粉末,  $C_{12}H_{14}O_5$ , ES (+)  $m/z$  (%) : 239 [M+H] (100), 163 (40); ES (-)  $m/z$  (%) : 503 (100), 285 (20), 163 [M-COOCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>] (38);  $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_H$  6.38 (1H, s, H-4), 4.08 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.37 (3H, s), 2.17 (3H, s);  $^{13}C$ -NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_C$  168.6 (s, COOCH<sub>3</sub>), 165.5

(s, COOCH<sub>3</sub>), 160.1 (s, C-2), 157.1 (s, C-3), 143.8 (s, C-4), 101.7 (d, C-6), 100.2 (s, C-5), 55.5 (q, OCH<sub>3</sub>), 50.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 29.3 (q, CH<sub>3</sub>), 19.2 (q, CH<sub>3</sub>)。分析以上波谱数据,与文献 (Hamaska et al, 2011) 数据基本一致,因此鉴定化合物 **5** 为 2-hydroxy-4, 5-dimethyl-1, 3-benzenedicarboxylic acid dimethyl ester。

化合物 **6** 无色粉末,  $C_{11}H_{12}O_6$ , ES (-)  $m/z$  (%) : 501 (80), 239 (100), 240 (20), 163 (40); ES (+)  $m/z$  (%) : 503 (100), 285 (20),  $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_H$  12.62 (1H, OH), 6.30 (1H, s, H-4), 4.05 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.32 (3H, s);  $^{13}C$ -NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_C$  170.3 (s, COOH), 167.2 (s, COCH<sub>3</sub>), 161.6 (s, C-4), 158.1 (s, C-2), 145.5 (s, C-3), 117.6 (s, C-1), 103.3 (d, C-5), 57.1 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.4 (q, OCH<sub>3</sub>), 20.8 (q, CH<sub>3</sub>)。与文献 (Covarrubias-zuniga et al, 1998) 数据基本一致,因此鉴定化合物 **6** 为 2-羟基-4-甲氧基-6-甲基-1, 3-苯二甲酸-3-甲酯。

化合物 **7** 无色针晶,  $C_{28}H_{46}O$ , ES (+)  $m/z$  (%) : 399 [M+H] (100);  $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_H$  3.42 (1H, m, H-3 $\alpha$ ), 5.48 (2H, overlap, H-6, 7), 0.71 (3H, s, Me-18), 0.53 (3H, s, Me-19), 1.24 (3H, d,  $J=6.56$ Hz, Me-21), 5.17 (1H, overlap, H-22), 5.36 (1H, overlap, H-23), 0.92 (3H, overlap, Me-26), 0.66 (3H, overlap, Me-27), 0.76 (3H, d,  $J=6.84$ Hz, Me-28);  $^{13}C$ -NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta_C$  37.4 (t, C-1), 31.6 (t, C-2), 71.2 (d, C-3), 38.1 (t, C-4), 40.5 (d, C-5), 29.8 (t, C-6), 117.3 (d, C-7), 139.6 (s, C-8), 49.1 (d, C-9), 34.9 (s, C-10), 21.3 (t, C-11), 39.6 (t, C-12), 43.6 (s, C-13), 56.1 (d, C-14), 22.9 (t, C-15), 28.3 (t, C-16), 55.4 (d, C-17), 12.5 (q, C-18), 13.2 (q, C-19), 40.3 (d, C-20), 21.7 (q, C-21), 135.3 (d, C-22), 131.5 (d, C-23), 42.7 (d, C-24), 33.9 (d, C-25), 20.2 (q, C-26), 19.3 (q, C-27), 17.1 (q, C-28)。与姜北等(2002)数据基本一致,因此鉴定化合物 **7** 为麦角甾烷-7, 22-二烯-3-醇。

化合物 **8** 无色粉末,  $C_{28}H_{44}O$ , ES (+) MS

$m/z$  (%) : 397 [ M+H ] ( 100 ) ;  $^1\text{H-NMR}$  ( 400MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta_{\text{H}}$  3.62 ( 1H, m, H-3 $\alpha$  ) , 5.39 ( 3H, br s, H-6 ) , 0.56 ( 3H, s, Me-18 ) , 1.25 ( 3H, s, Me-19 ) , 1.17 ( 3H, d,  $J = 6.49\text{Hz}$ , Me-21 ) , 5.26 ( 2H, overlap, H-22 ) , 5.19 ( 2H, overlap, H-23 ) , 0.72 ( 3H, overlap, Me-26 ) , 0.91 ( 3H, overlap, Me-27 ) , 0.86 ( 3H, d,  $J = 6.53\text{Hz}$ , Me-28 ) ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( 100MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta_{\text{C}}$  35.4 ( t, C-1 ) , 32.0 ( t, C-2 ) , 71.5 ( d, C-3 ) , 42.6 ( t, C-4 ) , 138.5 ( s, C-5 ) , 119.3 ( d, C-6 ) , 29.3 ( t, C-7 ) , 126.4 ( s, C-8 ) , 132.2 ( s, C-9 ) , 37.4 ( s, C-10 ) , 22.9 ( t, C-11 ) , 36.7 ( t, C-12 ) , 42.0 ( s, C-13 ) , 51.9 ( d, C-14 ) , 23.0 ( t, C-15 ) , 29.1 ( t, C-16 ) , 54.6 ( d, C-17 ) , 11.5 ( q, C-18 ) , 19.7 ( q, C-19 ) , 40.6 ( d, C-20 ) , 22.4 ( q, C-21 ) , 135.7 ( d, C-22 ) , 131.9 ( d, C-23 ) , 42.8 ( d, C-24 ) , 33.1 ( d, C-25 ) , 20.9 ( q, C-26 ) , 19.9 ( q, C-27 ) , 17.6 ( q, C-28 ) 。与姜北等 ( 2002 ) 数据基本一致, 因此鉴定化合物 **8** 为麦角甾烷-5, 8, 22-三烯-3-醇。

化合物 **9** 无色针状结晶 (  $\text{CHCl}_3$  ) ,  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$  ; ES ( + ) MS  $m/z$  (%) : 415 [ M+H ] ( 100 ) ; mp 138 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$  ;  $^1\text{H-NMR}$  ( 400MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta_{\text{H}}$  5.37 ( 1H, br s, H-6 ) , 3.54 ( 1H, br s, H-3 ) , 2.28 ( 2H, overlapped, H-2 ) , 0.67 ( 3H, s ) ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( 100MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta_{\text{C}}$  141.6 ( s, C-5 ) , 122.5 ( d, C-6 ) , 72.0 ( d, C-3 ) , 57.0 ( d, C-14 ) , 56.1 ( t, C-17 ) , 50.4 ( d, C-9 ) , 42.2 ( t, C-4 ) , 37.6 ( t, C-1 ) , 20.0 ( q, C-18 ) , 11.9 ( q, C-19 ) , 与马志敏和陈兴荣 ( 2001 ) 数据基本一致, 因此鉴定化合物 **9** 为  $\beta$ -谷甾醇。

## 4 结论

本研究从丽江白雪茶的乙酸乙酯萃取部分分离得到 9 个化合物。这些分离得到的化合物多为酚类、长链脂肪酸酯和甾醇类化合物。其中 **1, 2, 3, 4, 5, 6** 为首次从该植物中得到, **1** 和 **2** 为新结构的长链脂肪酸酯, 由于长链脂肪酸酯具有对人体安全性、低刺激性、生理活性, 有些酯还能增强营养代谢等功能, 故现广泛拓展于食品、医学、农药

等领域。酚类化合物具有抗氧化活性, 甾醇类化合物具有抗炎、抗氧化作用, 能预防治疗冠状动脉硬化。后续拟对丽江白雪茶中分离得到的 2 个长链脂肪酸酯进行生物活性的研究, 从而为该种植物的充分利用提供理论依据。

## 参考文献:

- CHEN LM, XIE P, XIAO QQ, et al, 2007. Chemical constituents of *Artocarpus hypargyreus* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 38 (6) : 815-818. [陈黎明, 谢平, 肖庆青, 等, 2007. 白桂木化学成分研究, 中草药, 38 (6) : 815-818.]
- COVARRUBIAS-ZÚÑIGA A, MALDONADO LA, RÍOS-BARRIOS E, et al, 1998. Synthesis of resorcinols via a Michael addition-Dieckman cyclization sequence of dimethyl 1,3-acetonedicarboxylate anion with alkyl alkynoates [J]. Synth Comm, 29 (50) : 3461-3469.
- HAMASAKA G, MUTO T, UOZUMI Y, 2011. A novel amphiphilic pincer palladium complex: design, preparation and self-assembling behavior [J]. Dalton T, 40 (35) : 8859-8868.
- HAN BQ, PENG Y, 2012. Application history and research status of *Thamnia vermicularis* [J]. Mod Chin Med, 14 (6) : 63-67. [韩碧群, 彭勇, 2012. 雪茶的应用历史与研究现状 [J]. 中国现代中药, 14 (6) : 63-67.]
- JIANG B, ZHAO QS, PENG LY, 2002. Constituents from *Thamnia vermicularis* [J]. Acta Bot Yunnan, 24 (4) : 525-530. [姜北, 赵勤实, 彭丽艳, 2002. 雪茶化学成分研究 [J]. 植物分类与资源学报, 24 (4) : 525-530.]
- LI H, ZHANG JW, SHAO YP, 2007. Synthesis and bioactivities of 2, 3-dimethoxy-5-methylphenol [J]. Acta Agric Boreal-Occident Sin, 16 (6) : 225-229. [李辉, 张继文, 邵彦坡, 2007. 2, 3-二甲氧基-5-甲基苯酚衍生物的合成及生物活性 [J]. 西北农业学报, 16 (6) : 225-229.]
- MA ZM, CHENG XR, 2001. Chemical constituents of *Thamnia vermicularis* [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 12 (10) : 872-873. [马志敏, 陈兴荣, 2001. 地衣类植物雪茶的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 12 (10) : 872-873.]
- XIE JM, LI ZY, ZHAO SN, 1987. Constituents from *Thamnia vermicularis* [J]. Yunnan Chem Technol, (4) : 159-161. [谢家敏, 李自英, 赵树年, 1987. 雪茶化学成分的研究 [J]. 云南化工, (4) : 15-161.]
- ZHAO H, TIAN GH, GONG HM, 2009. GC-MS analysis of fatty acid composition in fruits of *Evodia rutaecarpa* Benth. and *E. lenticellata* Huang. [J]. Food Sci, 30 (10) : 162-165. [赵桦, 田光辉, 宫海明, 2009. 吴茱萸与密棘果实中脂肪酸成分的 GC-MS 分析 [J]. 食品科学, 30 (10) : 162-165.]