

卫矛科植物化学成分及生物活性研究

涂永强

(兰州大学化学系,兰州 730000)

吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所,昆明 650204)

关键词 卫矛科、南蛇藤、倍半萜、菜青虫、生物活性

二氢沉香呋喃型倍半萜是卫矛科植物 (Celastraceae) 的主要化学成分^[1]。由于卫矛科植物是我国历史上常用的农用杀虫植物^[2], 因而这类化合物的杀虫活性研究引起了人们极大的兴趣^[3-5]。文献[6,7]报道了从小白沙藤 (*Celastrus gemmatus* Loes.) 中分得的三个倍半萜 (1-3), 它们的结构经红外、核磁、质谱和 X-晶体衍射确定。为进一步研究这类化合物的生物活性, 最近又从褐柄南蛇藤 (*Celastrus rosthornianus* Loes.) 中分得两个新的倍半萜 (4 和 5)。本文报道化合物 4 和 5 的结构, 以及化合物 1-5 对农作物中常见的菜青虫 (*Pieris rapae*) 的拒食活性和毒杀活性。

一、化学成分的分鉴定

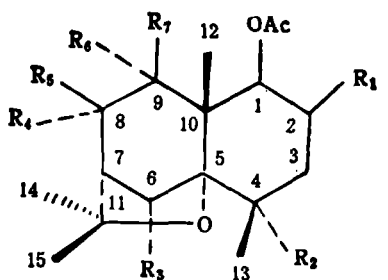
将褐柄南蛇藤根皮晾干粉碎, 用丙酮在室温下浸泡两天, 减压回收溶剂后得粘稠物。所得粘稠物经中性氧化铝柱层析 (CHCl₃) 和硅胶柱层析 (石油醚-丙酮, 9:1 → 1:9) 后得大、中、小极性的三部分。中性部分经制备层析 (丙酮-苯, 1:4) 和反相制备层析 (甲醇-水, 4:1) 后得化合物 4 (0.02%) 和 5 (0.05%)。

化合物 4 的 ¹H NMR (400 MHz, TMS, CDCl₃, δ/ppm): 5.62 (1H, d, *J* = 3.5 Hz, H-1), 5.89 (1H, dd, *J* = 3.5, 6.8 Hz, H-2), 2.20-2.31 (2H, m, H-3), 5.12 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-6), 2.63 (1H, d, *J* = 3 Hz, H-7), 5.59 (1H, d, *J* = 3 Hz, H-8), 5.19 (1H, s, H-9), 1.88, 1.93, 1.71 和 1.68 (4 × 3H, 4 × s, H-12, 13, 14 和 15), 1.57 (3H, s, OAc), 7.48-8.03 (15H, m, 3 × OBz)。 ¹³C NMR (400 MHz, TMS, CDCl₃, δ/ppm): 70.1 (C-1), 69.0 (C-2), 40.9 (C-3), 72.2 (C-4), 91.8 (C-5), 75.0 (C-6), 54.5 (C-7), 76.0 (C-8), 76.4 (C-9), 49.5 (C-10), 84.2 (C-11), 21.7 (C-12), 25.5 (C-13), 26.2 (C-14), 30.5 (C-15)。 4 的 ¹H NMR 谱表明该化合物含有一个乙酸酯基和三个苯甲酸酯基。 ¹³C NMR 谱表明母体为 1, 2, 4, 6, 8, 9-六取代的 β-二氢沉香呋喃倍半萜^[6]。所以除上述四个酯基外, 还应有两个取代基。IR 谱中 ν₃₄₆₈ 和 ν₃₄₂₃ cm⁻¹ 表明这两个取代基为游离羟基。 4 的 ¹H-¹³C 远程偶合 (COLOC) 谱表明三个苯甲酸酯分别位于 C-2, C-8 和 C-9。此外, 乙酸酯基的高场化学位移 δ 1.57 ppm 表明该基团位于 C-1^[2]。因此两个游离羟基分别位于 C-4 和 C-6。根据以上事实, 4 的结构即被推定。

化合物 5 的 ¹H NMR (400 MHz, TMS, CDCl₃, δ/ppm): 5.50 (1H, d, *J* = 4 Hz, H-1), 5.65 (1H, dd, *J* = 4, 7 Hz, H-2), 2.20-2.40 (2H, m, H-3), 5.07 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-6),

本文 1991 年 1 月 17 日收到。1991 年 5 月 29 日收到修改稿。

2.60(1H, d, $J = 3.2\text{Hz}$, H-7), 5.56(1H, d, $J = 3.2\text{Hz}$, H-8), 5.16(1H, s, H-9), 1.86, 1.77, 1.68 和 1.66 ($4 \times 3\text{H}$, $4 \times \text{s}$, H-12, 13, 14 和 15), 1.57 (3H, s, OAc), 7.44—8.09(10H, m, $2 \times \text{OBz}$), 0.91(3H, t, $J = 7\text{Hz}$), 1.16(3H, d, $J = 7\text{Hz}$) 和 1.20—2.40(3H, m) (α -甲基丁酰氧基). ^{13}C NMR(400MHz, TMS, CDCl_3 , δ/ppm): 70.2(C-1), 67.7(C-2), 41.3(C-3), 72.3(C-4), 92.1(C-5), 75.1(C-6), 54.7(C-7), 76.3(C-8), 76.7(C-9), 49.7(C-10), 84.2(C-11), 21.8(C-12), 25.4(C-13), 26.3(C-14), 30.6(C-15). 采用与 4 类似的方法推定了 5 的结构.



化合物1—5如下:

1: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_7=\text{H}$, $\text{R}_6=\text{PhCH}=\text{CHCO}_2$;

2: $\text{R}_1=\text{OAc}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_7=\text{H}$, $\text{R}_6=\text{PhCH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CHCO}_2$;

3: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_6=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{R}_5=\text{OAc}$, $\text{R}_7=\text{OBz}$;

4: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_6=\text{OBz}$, $\text{R}_2=\text{R}_5=\text{OH}$, $\text{R}_4=\text{R}_7=\text{H}$;

5: $\text{R}_1=\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCO}_2$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{R}_6=\text{OBz}$, $\text{R}_4=\text{R}_7=\text{H}$.

二、生物活性试验^[9]

1. 涂叶片法 将样品配成 2000ppm 的丙酮溶液。每甘蓝叶片涂上 $10\mu\text{l}$ 样品溶液, 相当于每叶片涂 $20\mu\text{g}$ 样品, 将叶片晾干后饲喂菜青虫四龄幼虫。幼虫取食 24 和 72h 后分别称其体重。对照组用纯丙酮做试验, 试验结果见表 1。从表 1 可看出化合物 1 表现出较大的毒杀活性和拒食活性, 其死亡率和拒食率分别为 40% 和 41.5%。

2. 叶片浸渍法 将样品配成 200ppm 的丙酮溶液。把甘蓝叶片浸在样品溶液中片刻取

表 1 化合物对菜青虫的活性(涂叶片法)

化合物	浓度 (ppm)	取食叶面积 ($\text{mm}^2/\text{头}$)	体重增加量 (mg/头)		拒食率(%)	死亡率(%)
			24h	72h		
1	2000	351	44.5	56.6	41.5	40
2	2000	559	50.0	79.6	6.7	10
3	2000	650	50.3	56.6	0	20
4	2000	487	31.4	23.0	18.7	10
5	2000	542	40.0	65.2	9.5	20
对照组		600	81.2	65.8	0	0

表 2 化合物对菜青虫的活性(叶片浸渍法)

化合物	浓度 (ppm)	取食叶面积 (mm ² /头)	拒食率(%)	体重增加 (mg/头)	更正死亡率 (%)
1	200	1008	31	31.8	11
2	200	1214	17	41.7	44
3	200	547	63.4	17.3	22
4	200	1291	11	55.8	0
5	200	1145	21.2	61.9	22
对照组		1452		44.6	0

表 3 化合物对菜青虫四龄幼虫的活性(叶片浸渍法)

化合物	浓度 (ppm)	取食叶面积 (mm ² /头)	拒食率(%)	死亡率(%)	更正死亡率 (%)
1	500	1164	21	12.5	0
2	500	1308	11	50	43
3	500	868	41	25	14
4	500	787	47	0	0
5	500	824	44	12.5	0
对照组		1464		12.5	0

出,吹干后饲喂菜青虫四龄幼虫,幼虫取食 48h 后称其体重。对照组用纯丙酮做试验,试验结果见表 2。从表 2 可看出,化合物 3 表现出较大的昆虫拒食活性,拒食率为 63.4%。而化合物 2 则表现出较大的毒杀活性,更正死亡率为 44%。

3. 叶片浸渍法 将样品配成 500ppm 的丙酮溶液。把甘蓝叶片浸在样品溶液中片刻取出,吹干后饲喂已称重饥饿了 3h 的菜青虫四龄幼虫。对照组用纯丙酮做试验,试验结果见表 3。从表 3 可看出,化合物 3、4 和 5 表现出较大的拒食活性,拒食率分别为 41%、47% 和 44%,但化合物 2 表现出较大的毒杀活性,其死亡率和更正死亡率分别为 50% 和 43%。

总结上述三个实验可看出,化合物对菜青虫的生物活性与实验方法有关。总的说来从小白沙藤中分离的三个成分不仅具有一定的拒食活性,而且具有一定的毒杀活性。但从褐柄南蛇藤中分离的两个成分不具有毒杀活性,只在三个试验项目之一表现出一定的拒食活性。

参 考 文 献

- [1] Bruning, R. and Wagner, H., *Phytochemistry*, 17(1978), 1821.
- [2] Wakabayashi, N., Wu, W.J., Waters, R.M. et al., *J. Nat. Prod.*, 51(1988), 537.
- [3] Yamada, K., Shizuri, Y. and Hirata, Y., *Tetrahedron*, 34(1978), 1915.
- [4] Delle Monache, F., Marini Bettolo, G. B. and Bernays, E.A., *Z. Angew. Entomol.*, 97 (1984), 406.
- [5] Tu, Y. Q., Wu, D. G., Zhou, J. et al., *J. Nat. Prod.*, 53(1990), 603.
- [6] Tu, Y. Q., Wu, D. G., Zhou, J. et al., *Phytochemistry*, 29(1990), 2923.
- [7] Tu, Y. Q., Wang, D. Z., Zhang, H. J. et al., *Phytochemistry*, 30(1991), 271.
- [8] Den Hertong, Jr. H. J., Kruk, C., Nanavati, D. D. et al., *Tetrahedron Lett.*, 26(1974), 2219.
- [9] Bottger, G. T. and Jacobson, M., *Bur. Entomol. and Plant Quart.*, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1950, 796.