

## 南蛇藤倍半萜成分研究

涂永强\* 陈耀祖

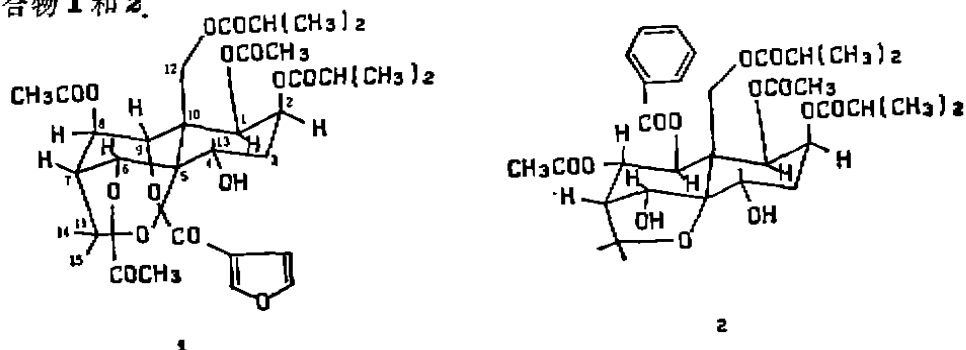
(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

吴大刚 周俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明, 650204)

从南蛇藤(*Celastrus gemmatus*)的根皮中分得两个新的倍半萜化合物(1和2), 经高场核磁和高分辨质谱分析, 推定1为1 $\beta$ , 6 $\alpha$ , 8 $\beta$ -三乙酰氧基-2 $\beta$ , 12-二异丁酰氧基-9 $\alpha$ -( $\beta$ -呋喃甲酰氧基)-4 $\alpha$ -羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃, 2为1 $\beta$ , 8 $\alpha$ -二乙酰氧基-2 $\beta$ , 12-二异丁酰氧基-9 $\beta$ -苯甲酰氧基-4 $\alpha$ , 6 $\alpha$ -二羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃。

南蛇藤(*Celastrus gemmatus* Loes.)植物属卫茅科(Celastraceae), 在我国分布极为广泛, 其根皮为我国历史上常用的低毒杀虫农药<sup>[1]</sup>。作为开发利用新一代低毒或无毒的天然植物性农药, 卫茅科植物的研究日益受到人们的重视<sup>[2-4]</sup>。我们对几种云南卫茅科植物进行了研究, 从中分离出一些具有杀虫活性及昆虫拒食活性的化合物<sup>[5, 6]</sup>。本文报道从南蛇藤根皮中分得的两个新倍半萜化合物1和2。



化合物1 经高分辨MS分析为 $C_{34}H_{46}O_{15}$ 。IR吸收峰( $\nu$ 3557和1743 $cm^{-1}$ )表明含有游离羟基和酯羰基。NMR和MS数据表明含有三个乙酸酯基, 两个异丁酸酯基和一个 $\beta$ -呋喃甲酰氧基。此外, 1的母体部分的 $^{13}C$ NMR和 $^1H$ NMR光谱与1, 2, 4, 6, 8, 9, 12-七取代的 $\beta$ -二氢沉香呋喃衍生物极为相似<sup>[4]</sup>, 说明1含有该类型的倍半萜母体。从分子式中除去上述部分结构, 1还含有一个游离羟基, 该羟基被确定在4位<sup>[4]</sup>。所以, 上述六个酰氧基分别接在1-O, 2-O, 6-O, 8-O, 9-O和12-O上。在该类化合物中, 1-H和6-H通常具有直立键构型<sup>[4, 7]</sup>, 因此, 偶合常数( $J_{1,2}=3Hz$ )表明2-H为平伏键构型。由于9-H的 $^1H$ NMR信号为单峰, 说明8-H和9-H均为平伏键构型<sup>[8]</sup>。分子模型考察表明8-H<sub>1</sub>和9-H<sub>1</sub>所形成的双面夹角近乎90°。

1的一个乙酰氧基的甲基具有比正常值(1.9—2.7 ppm)较高场的 $^1H$ NMR化学位移值(1.65 ppm), 说明该乙酰氧基和 $\beta$ -呋喃甲酰氧基分别接在1-O和9-O(或9-O和1-O)上<sup>[4]</sup>。但MS中出现的 $m/z$  192峰经高分辨技术分析为 $C_{11}H_{12}O_8$ , 该碎片离子的出现说明 $\beta$ -呋喃甲酰氧基位于9-O<sup>[4, 5]</sup>, 因此, 乙酰氧基位于1-O。进一步考察1的MS, 发现连续失去一个异丁

1990年4月28日收到。

酸和三个乙酸的四个麦氏重排峰:  $m/z$  606 ( $[M - (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}]^+$ , 28%), 546 ( $[606 - \text{AcOH}]^+$ , 13%), 486 ( $[546 - \text{AcOH}]^+$ , 9%) 和 426 ( $[486 - \text{AcOH}]^+$ , 8%), 说明位于 2-C, 6-C 和 8-C 的是两个乙酰氧基和一个异丁酰氧基, 而位于 12-C 的是一个异丁酰氧基, 因为 12-C 酯基不能产生麦氏重排。此外, MS 中失去一个异丁酸的重排峰  $m/z$  606 ( $[M - (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}]^+$ , 28%) 比失去一个乙酸的重排峰  $m/z$  634 ( $[M - \text{AcOH}]^+$ , 9%) 强得多, 说明异丁酰氧基位于重排几率最大的 2-C 位<sup>[5]</sup>。根据以上事实, 化合物 **1** 的结构即被推定。

化合物 **2** 经高分辨 MS 分析为  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{13}$ , IR 吸收峰 ( $\nu$  3528, 3430 和  $1736\text{cm}^{-1}$ ) 表明仍含有游离羟基和酯羰基。NMR 和 MS 数据表明含有两个乙酸酯基, 两个异丁酸酯基和一个苯甲酸酯基<sup>[4,7]</sup>。其母体部分的  $^{13}\text{C}$  NMR 和  $^1\text{H}$  NMR 光谱数据表明仍含有一个 1, 2, 4, 6, 8, 9, 12-七取代的  $\beta$ -二氢沉香呋喃母体<sup>[4]</sup>。从分子式中除去上述部分结构, **2** 还含有两个游离羟基, 其中一个为 4 位羟基<sup>[4]</sup>, 另一个羟基和上述五个酰氧基分别接在 1-C, 2-C, 6-C, 8-C, 9-C 和 12-C 上。2 的 1-H, 2-H 和 6-H 的构型分别与 **1** 相同, 所不同的是 8-H 和 9-H。由于 8-H 和 9-H 的偶合常数  $J_{8,9}$  为 10 Hz, 说明 8-H 和 9-H 均为直立键构型<sup>[9]</sup>。在该类化合物中, 如果 6 位羟基被酰化时, 6-H 的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移值通常接近或大于 6 ppm<sup>[1-8]</sup>, 而 **2** 中 6-H 的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移值为 5.23 ppm, 说明游离羟基位于 6-C, 其余五个酰氧基分别接在 1-C, 2-C, 8-C, 9-C 和 12-C 上。与 **1** 相似, **2** 的一个乙酰氧基的甲基具有较高场的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移值 ( $\delta$  1.56 ppm), 说明该乙酰氧基和苯甲酰氧基分别位于 1-C 和 9-C (或 9-C 和 1-C)<sup>[4]</sup>。而 MS 中出现的  $m/z$  202 峰经高分辨技术分析为  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , 说明苯甲酰氧基位于 9-C<sup>[4]</sup>, 因而乙酰氧基位于 1-C。此外, **2** 的 MS 中出现连续失去两个乙酸分子的 McLaffertg 重排峰 ( $m/z$  602  $[M - \text{AcOH}]^+$ , 11%,  $m/z$  542  $[602 - \text{AcOH}]^+$ , 8%) 和只失去一个异丁酸分子的 McLaffertg 重排峰 ( $m/z$  574  $[M - (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}]^+$ , 29%), 说明位于 2-C 和 8-C 的为两个异丁酰氧基和一个乙酰氧基, 而位于 12-C 的仍是异丁酰氧基。再有, MS 中失去一个异丁酸的峰较失去一个乙酸分子的峰强得多, 说明异丁酰氧基位于 McLaffertg 重排最有利的 2 位。根据以上事实, 化合物 **2** 的结构即被推定。

## 实 验

样品采自云南昆明, 经中国科学院昆明植物所植物园鉴定。  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 用 Bruker AM-400 型仪测定, TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱化学位移借助 DEPT 谱指定。 MS 用 VG ZAB-MS 型仪测定, EI 源, 70 eV。 IR 用 Nicolet-5DX 型仪测定, KBr 压片。 UV 用日本岛津 UV-240 型仪测定, MeOH 作溶剂。 柱层析用青岛海洋化工厂生产的 200—300 mesh 硅胶。 反相制备层析用 Merck RP-18 制备板 (20 cm  $\times$  10 cm)。

**提取分离** 将晾干粉碎的南蛇藤根皮 (2 kg) 用丙酮于室温下浸泡一周, 回收丙酮后得棕黑色固体。 固体再用氯仿浸泡两次, 氯仿溶液浓缩到大约 80 mL 后通过一中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱, 用氯仿淋洗, 合并浓缩全部氯仿流份后得棕色粘稠物。 粘稠物再用 15:10:2 石油醚-甲醇-水体系分配两次, 合并浓缩甲醇-水溶液后得浅黄色粗提物 (7.3 g)。 粗提物经硅胶柱层析 (8:2, 7:3...2:8 石油醚-乙酸乙酯) 后分成大 (1.5 g), 中 (1.7 g)、小 (2.9 g) 极性的三个部分。 中极性的部分 (500 mg) 经反相制备层析 (8:2 甲醇-水) 后得两个主要成分 **1** (35 mg) 和 **2** (43 mg)。

**1** 白色粉末,  $\lambda_{\text{max}}$ : 214 (log  $\epsilon$  5.45), 239 (5.48) nm,  $\nu_{\text{max}}$ : 3557, 2980, 2931, 1743, 1574, 1510, 1377, 1243  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ : 1.25, 1.26 [各 6H, d,  $J=7$  Hz,  $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ], 1.49,

1.57, 1.61 (各 3H, s, 13-, 14- 和 15-Me), 1.65, 2.09, 2.11 (各 3H, s, 3×AcO), 1.96—2.27(2H, m, 2×3-H), 2.36(1H, d,  $J=2.5$  Hz, 7-H), 2.66, 2.74 (各 1H, m, 2×(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO), 4.77, 4.89(各 1H, ABq,  $J=13$  Hz, 2×12-H), 5.26(1H, d,  $J=3$  Hz, 1-H), 5.54(1H, m, 2-H), 5.55(1H, d,  $J=2.5$  Hz, 8-H), 5.58(1H, s, 9-H), 6.24 (1H, s, 6-H), 6.73, 7.43, 8.00 (各 1H, m, 呋喃甲酰氧基) ppm.  $\delta_c$ : 18.8, 18.9, 19.0, 19.1, 34.0, 34.2, 175.7, 176.8[2×(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO], 20.5, 21.1, 21.4, 169.5, 169.6, 169.7(3×AcO), 24.6, 25.5, 30.0, (3×CH<sub>3</sub>, 13-, 14- 和 15-Me), 42.2(CH<sub>2</sub>, 3-O), 53.1(OH, 7-O), 54.1(季碳, 10-O), 65.5(CH<sub>2</sub>, 12-O), 68.1, 70.8, 71.6, 75.6, 76.2(5×OH, 1-, 2-, 6-, 8- 和 9-O), 70.0(季碳, 4-C), 83.5(季碳, 11-O), 91.5(季碳, 5-O), 109.6, 118.4, 143.8, 148.5, 161.4(呋喃甲酰氧基) ppm.  $m/z$ : 679([M-Me]<sup>+</sup>, 3%), 634.2650(计算值:  $m/z$  634.2613; [M-AcOH]<sup>+</sup>, 9), 606([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 28), 575([M-AcO-AcOH]<sup>+</sup>, 14), 564([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 12), 546([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH]<sup>+</sup>, 13), 531([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH-Me]<sup>+</sup>, 11), 504([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O-AcOH]<sup>+</sup>, 9), 486([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-2×AcOH]<sup>+</sup>, 9), 426([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-3×AcOH]<sup>+</sup>, 8), 192.0810(计算值:  $m/z$  192.0783; [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 40), 95([呋喃甲酰基]<sup>+</sup>, 基峰), 71([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO]<sup>+</sup>, 62), 43([Ac]<sup>+</sup>, 96).

2 白色粉末.  $\lambda_{max}$ : 203(log  $\epsilon$  4.91), 230(5.33), 273(4.14), 281(4.04) nm.  $\nu_{max}$ : 3528, 3430, 2980, 2931, 1736, 1602, 1469, 1377, 1286 cm<sup>-1</sup>.  $\delta_H$ : 0.92, 0.95, 1.34, 1.36 (各 3H, d,  $J=7$  Hz, 2×(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO), 1.62, 1.73, 1.78(各 3H, s, 13-, 14- 和 15-Me), 1.56, 2.11(各 3H, s, 2×AcO), 1.99—2.15(2H, m, 2×3-H), 2.38, 2.85 (各 1H, m, 2×(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO), 2.58(1H, d,  $J=3.2$  Hz, 7-H), 4.66, 4.87(各 1H, ABq,  $J=13$  Hz, 2×12-H), 5.23(1H, s, 6-H), 5.39(1H, m, 2-H), 5.49(1H, d,  $J=3.4$  Hz, 1-H), 5.62(1H, dd,  $J=3.2, 10$  Hz, 8-H), 6.07(1H, d,  $J=10$  Hz, 9-H), 7.40—8.14(5H, m, PhCO) ppm.  $\delta_c$ : 18.5, 18.7, 19.1, 19.2, 34.2, 34.4, 175.8, 176.7[2×(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO], 20.5, 21.1, 169.4, 169.5(2×AcO), 24.3, 26.4, 30.1(3×CH<sub>3</sub>, 13-, 14- 和 15-Me), 41.3(CH<sub>2</sub>, 3-O), 50.7(季碳, 10-O), 53.7(OH, 7-O), 61.8(CH<sub>2</sub>, 12-O), 67.5, 73.9, 75.2, 75.5, 77.0(5×OH, 1-, 2-, 6-, 8- 和 9-O), 72.2(季碳, 4-C), 84.6(季碳, 11-O), 91.6(季碳, 5-O), 128.6—133.4, 165.7(m, PhCO) ppm.  $m/z$ : 647.2691(计算值:  $m/z$  647.2715; [M-Me]<sup>+</sup>, 9%), 602([M-AcOH]<sup>+</sup>, 11), 584([M-AcOH-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 4), 574([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 29), 569([M-AcOH-H<sub>2</sub>O-Me]<sup>+</sup>, 7), 542([M-2×AcOH]<sup>+</sup>, 8), 514([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH]<sup>+</sup>, 10), 499([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH-Me]<sup>+</sup>, 5), 481([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH-H<sub>2</sub>O-Me]<sup>+</sup>, 6), 471([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-AcOH-Ac]<sup>+</sup>, 14), 439([M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H-2×AcOH-Me]<sup>+</sup>, 3), 202.1015(计算值:  $m/z$  202.0990; [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 105([PhCO]<sup>+</sup>, 基峰), 71([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCO]<sup>+</sup>, 31), 43([Ac]<sup>+</sup>, 55).

## 参 考 文 献

- [1] Jacobson, M., "Agricultural Handbook", No. 154, U. S. Government Printing Office, Washington, DC, 1958, p. 44.  
 [2] Yamada, K.; Shizuri, Y.; Hirata, Y., *Tetrahedron*, 1978, 34, 1915.  
 [3] Dalle Monache, F.; Marini Bettolo, G. E.; Bernays, E. A., *Z. Angew. Entomol.*, 1984, 97, 406.

- [4] Wakabayashi, N.; Wu, W. J.; Waters, R. M.; Redfern, R. E.; Mills, Jr. G. D.; Demilo, A. B.; Lusby, W. R.; Andrzejewski, D., *J. Nat. Prod.*, **1988**, *51*, 537.
- [5] Tu, Y. Q.; Wu, D. G.; Zhou, J.; Chen, Y. Z.; Pan, X. F., *J. Nat. Prod.*, **1990**, *53*, 603.
- [6] 涂永强, 吴大刚, 周俊, 陈耀祖, 华苏明, *植物学报*, 待发表.
- [7] Bruning, R.; Wagner, H., *Phytochemistry*, **1978**, *17*, 1821.
- [8] Baulouin, G.; Tillequin, F.; Koch, M.; Tran Huu Dau, M. E.; Guilhem, J.; Jacquemin, H., *Heterocycles*, **1984**, *22*, 2321.

## Studies on Sesquiterpene Constituents from *Celastrus Gemmatus*

Tu, Yong-Qiang\* Chen, Yao-Zu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

Wu, Da-Gang Zhou, Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming, 650204)

### Abstract

From the root bark of the *Celastrus gemmatus* plant, two new sesquiterpene compounds (**1** and **2**) were isolated. Based on the high field NMR and high resolution mass spectral analyses, compound **1** has been elucidated as 1 $\beta$ , 6 $\alpha$ , 8 $\beta$ -triacetoxy-2 $\beta$ , 12-diisobutanoyloxy-9 $\alpha$ -( $\beta$ -furancarboxyloxy)-4 $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dihydroagarofuran, and **2** as 1 $\beta$ , 8 $\alpha$ -diacetoxy-2 $\beta$ , 12-diisobutanoyloxy-9 $\beta$ -benzoyloxy-4 $\alpha$ , 6 $\alpha$ -dihydroxy- $\beta$ -dihydroagarofuran.