

[研究简报]

(17) 1548-1550

## 灯油藤中新倍半萜的研究

涂永强

(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

吴大刚 张宪民 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植化开放室)

0629.61

关键词 灯油藤 倍半萜 二维核磁 生物活性

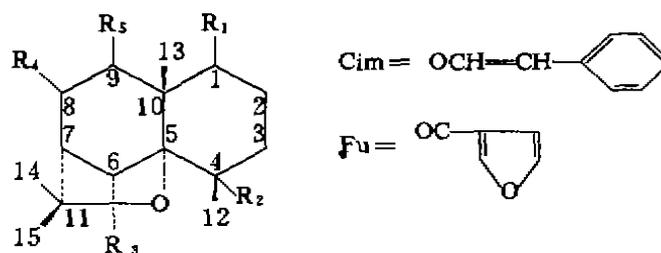
NMR

已知杀虫植物苦皮藤(*Celastrus angulatus*)中的一些 $\beta$ -二氢沉香呋喃型倍半萜表现出明显的昆虫拒食活性<sup>[1]</sup>。为进一步研究这类化合物结构与杀虫活性的关系,从而为寻找新的杀虫植物提供依据,我们对灯油藤(*C. paniculatus*)中的类似化合物进行了研究,从中分离出3种微量成分(1~3)。初步生物活性试验表明,化合物3对粘虫(*M. separata*)表现出明显的拒食活性,拒食率为67%。本文报道这3种化合物的结构。

## 1 实验

<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、DEPT、NOE 和 2D NMR 谱均采用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, CDCl<sub>3</sub> 作溶剂, TMS 作内标。IR 谱采用 FT Nicolet-5DX 型仪器测定, KBr 压片。EIMS 和 HRMS 数据采用 VG ZAB-HS 型仪器测定, 电离电压 70 eV。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> 数据采用 J-20C 型仪器测定。层析材料采用青岛海洋化工厂生产的硅胶(200~300 目)和德国 Merck 公司生产的 C<sub>18</sub> 反相制备板。实验样品采自云南, 经中国科学院昆明植物所植物园鉴定。

将晾干粉碎的灯油藤种子用石油醚在室温下浸泡一周, 减压回收溶剂后得褐色种子油。种子油用甲醇-石油醚-水(10:10:1)体系分配, 将甲醇-水溶液浓缩后得黄色粗提物。粗提物经硅胶柱层析(石油醚:丙酮为4:1→1:4)和 RP-18 反相制备层析(甲醇:水=4:1)后得化合物 1~3。母体部分的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。



- 1  $R_1 = \text{OAc}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ,  $R_3 = R_5 = \text{OBz}$ ,  $R_4 = \text{OCim}$ ;  
 2  $R_1 = \text{OAc}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ,  $R_3 = \text{OFu}$ ,  $R_4 = \text{OCim}$ ,  $R_5 = \text{OBz}$ ;  
 3  $R_1 = R_3 = \text{OAc}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_4 = \text{OH}$ ,  $R_5 = \text{OBz}$ .

收稿日期: 1991-12-02. 修改稿收到日期: 1992-03-21. 联系人: 涂永强.

表 1 化合物 1~3 的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据\*

编号	1		2		3	
	$\delta_{\text{H}}/J(\text{Hz})$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}/J(\text{Hz})$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}/J(\text{Hz})$	$\delta_{\text{C}}$
1	5.17 dd(4, 2, 12)	77.8	5.15 dd(4, 12)	77.4	5.18 dd(4.7, 11.2)	79.2
2	1.35~1.90	24.3	1.35~1.90	23.9	1.39~2.47	21.9
3	1.35~1.90	38.6	1.35~1.90	38.3	1.39~2.47	26.5
4		70.5		70.1		33.8
5		92.5		92.1		91.6
6	6.46 s	76.0	6.35 s	75.0	6.07 s	74.7
7	2.62 d(4, 2)	53.0	2.62 d(4, 2)	52.4	2.46 d(4)	54.2
8	5.75 dd(4, 2, 5, 2)	70.9	5.73 dd(4, 2, 5, 2)	70.6	4.39 dd(4, 4, 8)	69.9
9	5.68 d(5, 2)	74.2	5.66 d(5, 2)	73.8	5.43 d(4, 8)	76.7
10		49.8		49.4		48.6
11		83.3		82.9		81.3
12	1.40 s	23.4	1.37 s	23.1	1.02 d(7, 4)	16.8
13	1.62 s	12.9	1.60 s	12.6	1.50 s	12.2
14	1.69 s	23.9	1.69 s	23.6	1.17 s	24.0
15	1.58 s	29.5	1.55 s	29.2	1.41 s	30.6

\* <sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C 化学位移采用 DEPT 和<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 远程相关谱指定。

## 2 结果讨论

化合物 1 为无定形固体,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 27.3 (C 0.505, \text{CHCl}_3)$ , 经高分辨 MS 确定为  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$  (实验值  $m/z$  577.2430  $[\text{M}-\text{Bz}]^+$ , 计算值 577.2427)。IR 光谱数据表明含有芳环 ( $\nu$  1450, 1579 和  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), 碳-碳双键 ( $\nu$   $1655 \text{ cm}^{-1}$ ), 酯基 ( $\nu$  1718 和  $1745 \text{ cm}^{-1}$ ) 和游离羟基 ( $\nu$   $3509 \text{ cm}^{-1}$ )。 <sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据表明含有 1 个乙酰氧基 [ $\delta_{\text{H}}$  1.40 (3H, s),  $\delta_{\text{C}}$  20.8 (CH<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$  170.1 (—CO<sub>2</sub>)], 2 个苯甲酰氧基 [ $\delta_{\text{H}}$  7.36~8.21 (10H, m),  $\delta_{\text{C}}$  128.3~134.4 (m),  $\delta_{\text{C}}$  164.9 和 166.0 (2×—CO<sub>2</sub>—)], 1 个肉桂酰氧基 [ $\delta_{\text{H}}$  7.36~7.59 (5H, m),  $\delta_{\text{H}}$  6.50 和 7.80 (2×1H, AB<sub>q</sub>,  $J=14 \text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{C}}$  128.3~134.4 (m),  $\delta_{\text{C}}$  117.5 和 145.9 (2×CH),  $\delta_{\text{C}}$  165.6 (—CO<sub>2</sub>—)] 和 1 个游离羟基 [ $\delta_{\text{H}}$  2.95 (1H, brs), D<sub>2</sub>O 交换后消失]。母体部分的<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱表明含有 4 个甲基、2 个亚甲基、5 个次甲基及 4 个季碳, 其化学位移值 (见表 1) 与 1,4,6,8,9-五取代的  $\beta$ -二氢沉香呋喃相近<sup>[1,2]</sup>, 说明 1 也含有这种母体。根据生源关系, C-1、C-4 和 C-6 位取代基应分别具有  $\beta$ 、 $\alpha$  和  $\alpha$  构型<sup>[2]</sup>。C-8 和 C-9 位的立体构型由 NOE 差谱实验确定, 即当照射 H-14 ( $\delta_{\text{H}}$  1.69) 时, H-8 ( $\delta_{\text{H}}$  5.75) 和 H-9 ( $\delta_{\text{H}}$  5.68) 两信号同时增强, 其增值分别为 8.3% 和 10.4%, 说明两位置的取代基均为  $\beta$  构型。1 中的游离羟基被确定在 C-4 位, 因为在这类化合物中所有 C-4 位的羟基都没有被酯化<sup>[1]</sup>。1 中 4 个酯基的位置由<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C 远程相关 (COLOC) 谱确定<sup>[3]</sup>。在 COLOC 谱中, 乙酰氧基 ( $\delta_{\text{C}}$  170.1) 与 H-1 ( $\delta_{\text{H}}$  5.17), 2 个苯甲酰氧基 ( $\delta_{\text{C}}$  164.9 和 166.0) 与 H-9 ( $\delta_{\text{H}}$  5.68) 和 H-6 ( $\delta_{\text{H}}$  6.46) 分别具有相关点, 说明乙酰氧基位于 C-1 位, 2 个苯甲酰氧基分别位于 C-9 和 C-6 位。因此, 剩下的肉桂酰氧基应位于 C-8 位。根据以上事实, 化合物 1 的结构被确定为 1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\alpha$ ,9 $\beta$ -二苯甲酰氧基-8 $\beta$ -肉桂酰氧基- $\beta$ -二氢沉香呋喃。

化合物 2 为无定形固体, 经高分辨 MS 确定为  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_{11}$  (实验值  $m/z$ : 524.2031  $[\text{M}-\text{BzOH}]^+$ ; 计算值: 524.3027)。光谱数据表明含有 1 个乙酰氧基、1 个苯甲酰氧基、1 个肉桂酰氧基、1 个  $\beta$ -呋喃甲酰氧基及 1 个游离羟基。母体部分的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据 (见表 1) 与 1 近乎相同, 只是 H-6 的化学位移比较明显地减少了 0.11 ppm。说明 2 中各取代基的位置和立体构型与 1 相同, 只是 C-6 位不是苯甲酰氧基, 而是 1 个吸电子效应较小的  $\beta$ -呋喃甲酰氧基<sup>[4]</sup>。

化合物 3 为无定形固体,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 78.8 (C 0.525, \text{CHCl}_3)$ , 经高分辨 MS 确定为  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (实

值  $m/z$ : 579.2565 $[M+1]^+$ ; 计算值: 579.2583)。光谱数据表明含有 2 个乙酰氧基、1 个苯甲酰氧基、1 个游离羟基及 1 个 1,6,8,9-四取代  $\beta$ -二氢沉香呋喃母体<sup>[3]</sup>。采用与 1 相同的方法确定了 3 中酯基的位置及立体构型。

### 参 考 文 献

- 1 Wakabayashi N., Wu W. J., Waters R. M., Redfern R. E., Mills Jr. G. D., DeMillo A. B., Lusby W. R., Andrzejewski D., J. Nat. Prod., 1988, 51, 537
- 2 Bruning R., Wagner H., Phytochemistry, 1978, 17, 1821
- 3 Sang H., Wang H. Q., Tu Y. Q., Chen Y. Z., Magn. Res. Chem., 1991, 29, 650
- 4 Tu Y. Q., J. Nat. Prod., 1990, 53, 915

## Investigation of Bioactive Sesquiterpenoids from *Celastrus Paniculatus*

TU Yong-Qiang\*

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

WU Da-Gang, ZHANG Xian-Min, HAO Xiao-Jiang

(Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

**Abstract** Three new  $\beta$ -dihydroagarofuran sesquiterpenoids were isolated from *Celastrus paniculatus*. Their structures were elucidated mainly on the basis of 2D NMR, IR and mass spectrometry.

**Keywords** *Celastrus paniculatus*, Sesquiterpenoids, 2D NMR, Biological activity

(Ed. : J, A)