

6-10

第21卷 第1期  
1993年1月西北农业大学学报  
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol.21 No.1  
Jan. 1993

## 苦皮藤毒杀成分(苦皮藤素II, III)的结构鉴定

吴文君<sup>1</sup> 涂永强<sup>2</sup> 朱靖博<sup>1</sup> 刘惠霞<sup>1</sup>

(1 西北农业大学植保系, 陕西杨陵·712100)

(2 兰州大学化学系, 兰州·730000)

**摘要** 从苦皮藤(*Celastrus angulatus* Max.)根皮的石油醚提取物中分离出二种对粘虫具  
有毒杀活性的新化合物, 以高分辨质谱和核磁共振谱鉴定其分子结构为1 $\beta$ 、2 $\beta$ 、6 $\alpha$ 、8 $\beta$ -四  
乙酰氧基-9 $\alpha$ -苯甲酰氧基-12-异丁酰氧基-4 $\alpha$ -羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃及1 $\beta$ 、2 $\beta$ 、6 $\alpha$ 、8 $\beta$ -四  
乙酰氧基-9 $\beta$ -苯甲酰氧基-12-异丁酰氧基-4 $\alpha$ -羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃, 分别命名为苦皮藤素  
II, III.

**关键词** 植物性杀虫剂, 分子结构 / 苦皮藤; 二氢沉香呋喃; 苦皮藤素II, III, 苦皮藤素III  
**中图分类号** Q946.889; S482.39

从杀虫植物苦皮藤(*Celastrus angulatus* Max.)根皮分离苦皮藤素IV(对昆虫具有强烈  
麻醉作用的活性物质)的过程中<sup>(1)</sup>, 发现并分离出两种对昆虫具有直接毒杀作用的化合  
物B和T, 依靠高分辨质谱和核磁共振谱推定了它们的化学结构, 是一对差向异构  
体, 均为首次分离的新的天然产物, 命名为苦皮藤素II, III. 本文报道其结构鉴定。

## 1 苦皮藤素II、III的结构

高分辨质谱测得化合物B的分子式为C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>14</sub>, M=676. 红外光谱显示有游离羟  
基的特征吸收(3600 cm<sup>-1</sup>), 和酯基的特征吸收(1746 cm<sup>-1</sup>). 质谱图中可观察到 m/z:  
43[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>、71[C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>、105[C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>等特征峰, 以及从分子离子中失去这些特征  
碎片的离子峰: m/z 556 是化合物B失去2个乙酸所致, 即[M-2 $\times$  ACOH]<sup>+</sup>, m/z  
617 则是B失去1个乙酸酯基的离子碎片, 即[M-ACO]<sup>+</sup>. 高分辨(400 MHz)核磁共振  
谱(<sup>1</sup>H-nmr 和<sup>13</sup>C-nmr)数据(附表)表明, 化合物B含有4个乙酸酯基, 1个苯甲酸酯基  
和1个异丁酸酯基. 化合物B的母体部分<sup>1</sup>H-nmr 和<sup>13</sup>C-nmr 数据与从南蛇藤属植物中  
分离出的大量同类化合物的波谱数据比较<sup>(2,3)</sup>, 推定化合物B含有一个1, 2, 4, 6,  
8, 9, 12-七取代的 $\beta$ -二氢沉香呋喃母体。

在二氢沉香呋喃倍半萜酯类化合物中, H-1 和 H-6 一般都具有直立键构型<sup>(4,5)</sup>.  
H-1 和 H-2 的裂分常数 J<sub>1,2</sub>=3.7 Hz, 说明 H-2 是平伏键构型, H-8 和 H-9 的裂分  
常数 J<sub>8,9</sub>=0 Hz, 说明 H-8 和 H-9 均为平伏键构型<sup>(6)</sup>.

6个取代酯基的位置是通过<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C 远程耦合谱(COLOC)来确定的<sup>(7)</sup>. 在化合物  
B的远程耦合谱中, 4个乙酸酯的羰基( $\delta$ 169.3, 169.5, 169.6, 169.6)分别与

收稿日期 1992-03-09

\* 国家自然科学基金资助项目

H-1( $\delta$ 5.61), H-6( $\delta$ 6.33), H-2( $\delta$ 5.54)和 H-8( $\delta$ 5.27)相关, 苯甲酸酯的羰基( $\delta$ 164.5)与 H-9( $\delta$ 5.64)相关, 这说明 4 个乙酸酯基分别连在 C-1, C-2, C-6, C-8 位, 苯甲酸酯基连在 C-9 位, 剩余的 1 个异丁酸酯基则应连在 C-12 位。此外, 在该类化合物中, C-4 位的空间位阻很大, 难于酯化, 因而 C-4 位羟基都是游离的。

附表 苦皮藤素II, III 的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$ -NMR 的数据

| $^1\text{H}$ -NMR 数据 |                               |                               | $^{13}\text{C}$ -NMR 数据* |                                                           |              |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------|
| H 序号                 | 苦皮藤素II                        | 苦皮藤素III                       | C 序号                     | 苦皮藤素II                                                    | 苦皮藤素III      |
| H-1                  | 5.61 d(3.7)                   | 5.48 d(3.8)                   | 1*                       | 68.0                                                      | 67.9         |
| H-2                  | 5.54 m                        | 5.33 m                        | 2*                       | 70.8                                                      | 69.9         |
| Ha-3                 | 2.23 dd(6,14)                 | 2.22 dd(5,15)                 | 3                        | 42.7                                                      | 42.1         |
| He-3                 | 1.89 dd(2,14)                 | 1.95 dd(3,15)                 | 4                        | 69.9                                                      | 69.8         |
| OH-4                 | 2.75 brs                      | 2.72 brs                      | 5                        | 91.5                                                      | 91.7         |
| H-6                  | 6.33 s                        | 6.81 s                        | 6*                       | 72.5                                                      | 72.0         |
| H-7                  | 2.40 d(3.0)                   | 2.44 d(3.5)                   | 7                        | 53.2                                                      | 53.4         |
| H-8                  | 5.27 d(3.0)                   | 5.58 dd(3.5, 6.0)             | 8*                       | 75.8                                                      | 75.5         |
| H-9                  | 5.64 s                        | 5.62 d(6.0)                   | 9*                       | 76.7                                                      | 75.9         |
| H-12                 | 4.66, 4.74 ABq(13.0)          | 4.70, 5.17 ABq(13.6)          | 10                       | 54.4                                                      | 53.1         |
| H-13                 | 1.50 s                        | 1.50 s                        | 11                       | 83.3                                                      | 82.5         |
| H-14                 | 1.65 s                        | 1.65 s                        | 12                       | 65.6                                                      | 60.8         |
| H-15                 | 1.57 s                        | 1.56 s                        | 13                       | 24.6                                                      | 24.3         |
|                      |                               |                               | 14                       | 25.7                                                      | 24.3         |
|                      |                               |                               | 15                       | 29.5                                                      | 29.3         |
| 乙酸酯的 H               | 1.47, 2.09, 2.12, 2.20<br>4×s | 1.50, 2.05, 2.12, 2.13<br>4×s | 乙酸酯的                     |                                                           |              |
|                      |                               |                               | -CH <sub>3</sub>         | 20.3, 21.0, 20.2, 20.8,<br>21.0, 21.4, 21.1, 21.4         |              |
|                      |                               |                               | >C=O                     | 169.3, 169.5, 169.4, 169.4,<br>169.6, 169.6, 169.4, 169.9 |              |
| 苯甲酸酯的 H              |                               |                               | 苯甲酸酯的                    |                                                           |              |
| 2', 6'               | 8.00 dt(1.3, 8.3)             | 7.96 dt(1.3, 8.5)             | 1'                       | 129.5                                                     | 129.3        |
| 3', 5'               | 7.44 m                        | 7.45 m                        | 2', 6'                   | 130.2, 130.2                                              | 129.5, 129.5 |
| 4'                   | 7.60 m                        | 7.58 m                        | 3', 5'                   | 128.4, 128.4                                              | 128.7, 128.7 |
|                      |                               |                               | 4'                       | 133.8                                                     | 133.5        |
|                      |                               |                               | >C=O                     | 164.5                                                     | 164.5        |
| 异丁酸酯的 H              |                               |                               | 异丁酸酯的                    |                                                           |              |
| -CH <sub>3</sub>     | 1.29, 1.31 2×d(7.0)           | 1.28, 1.29 2×d(7.0)           | -CH <sub>3</sub>         | 19.0, 19.1                                                | 19.1, 19.3   |
| >CH-                 | 2.82 m                        | 2.93 m                        | >CH-                     | 34.1                                                      | 33.9         |
|                      |                               |                               | >C=O                     | 176.9                                                     | 177.2        |

括号内的数字为偶合常数 Hz; \* 数据没有指定, 可以交换。

综上所述, 化合物 B 的结构推定为  $1\beta$ ,  $2\beta$ ,  $6\alpha$ ,  $8\beta$ -四乙酰氧基- $9\alpha$ -苯甲酰氧基- $12$ -异丁酰氧基- $4\alpha$ -羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃(附图)。

高分辨质谱测得化合物 T 的分子式为  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$ ,  $M = 676$ 。红外光谱显示有游离羟基( $3562\text{ cm}^{-1}$ )和酯基( $1746\text{ cm}^{-1}$ )的特征吸收。质谱图中可观察到  $m/z$ :  $43[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $71[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$ 、 $105[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$ 等特征峰, 及从分子离子中失去这些离子碎片的离子峰:  $m/z$  557 是化合物 T 失去 1 个乙酸及 1 个乙酸酯基所致, 即  $[\text{M}-\text{ACOH}-\text{ACO}]^+$ ;



体剂量)为  $111.227 \mu\text{g/g}$ 。

## 2.2 提取和分离

化合物 B, T 的提取及  $M_0$ ,  $M_1$  的柱层析完全和化合物 D(苦皮藤素IV)相同<sup>(1)</sup>。将  $M_1$  中分出的  $F_{71-96}$  作柱层析( $3 \times 120 \text{ cm}$ , 填装  $350 \text{ g}$  硅胶, 细度  $200-300$  目), 以二氧六环—石油醚( $25:75$ )淋洗, 收集 92 份。第 39~42 为毒杀活性部分, 除去溶剂得  $FF_{39-42}$   $760 \text{ mg}$ 。

将  $FF_{39-42}$   $760 \text{ mg}$  经高效液相色谱半制备柱( $\mu\text{Bond park } C_{18}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $30 \times 0.78 \text{ cm}$ ,  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$   $57:43$  为溶剂)分离并纯化, 获得 2 种白色无定形粉末, 即化合物 B  $33 \text{ mg}$ , 化合物 T  $38 \text{ mg}$ 。

## 2.3 红外光谱

以 FT-170SX 红外光谱仪测定。  $\gamma_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 化合物 B— $3560, 2979, 1746, 1570, 1252, 1150, 1090, 1028, 916, 758, 712$ ; 化合物 T— $3562, 2977, 1742, 1570, 1229, 1150, 1078, 1027, 875, 759, 712$ 。

## 2.4 核磁共振谱

以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标, 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, 数据见附表。

## 2.5 高分辨质谱

以 VG ZAB-HS 质谱仪, EI 源  $70$  电子伏, 直接探针进样测定。化合物 B  $m/z$ :  $[M-15]^+661$ ,  $[M-59]^+617$ ,  $[M-60-60]^+556$ ,  $[M-59-60-43]^+514$ ,  $[M-15-60-59-105]^+437, 244, 202, 105(100\%), 71, 43$ ; 对  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ ,  $m/z$  的记录值为  $556.2273$ , 计算值  $556.2298$ 。化合物 T  $m/z$ :  $[M]^+676$ ,  $[M-15]^+661$ ,  $[M-59]^+617$ ,  $[M-60-59]^+557$ ,  $[M-59-59-43]^+515$ ,  $[M-59-59-59-43]^+456, 244, 202, 105(100\%), 71, 43$ ; 对  $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_{12}$   $m/z$  的记录值  $617.2568$ , 计算值  $617.2586$ 。

## 参 考 文 献

- 1 吴文君, 涂永强, 刘惠霞等. 苦皮藤麻醉成分(苦皮藤素IV)的结构鉴定. 西北农业大学学报; 1993; 21(1): 1~5
- 2 Tu Y Q, Wu D G, Zhou J *et al*. Sesquiterpene polyol esters from *Celastrus gemmatus*. *Phytochemistry*, 1990; 29(9): 2923~2926
- 3 Tu Y Q, Wu D G, Zhou J *et al*. Bioactive sesquiterpene polyol esters from *Euonymus bungeanus*. *Journal of Natural Products*, 1990; 53(3): 603~608
- 4 Wagner H, Heckel E. Struktur und stereochemie eines sesquiterpen-esters und dreier sesquiterpen-alkaloide von *Celastrus paniculatus*. *Tetrahedron*, 1975; 31: 1946~1956
- 5 Wakabayashi N, Wu W J, Waters R M *et al*. Celangulin: a nonalkaloidal insect antifeedant from Chinese bittersweet, *Celastrus angulatus*. *Journal of Natural Products*, 1988; 51(3): 537~542
- 6 Smith C R, Miller R H, Weisleder B *et al*. Celorbicol, isocelorbicol, and their esters: new sesquiterpenoids from *Celastrus orbiculatus*. *J Org Chem*, 1976; 41(20): 3264~3268

- 7 Takashi Y, Ujita H, Noguchi H *et al* Structures of triptofordinine A-1 and A-2 determined by two-dimensional nmr spectroscopy, highly esterified sesquiterpene alkaloids from *Tripterygium wilfordii* Hook. *Regelii* Marino, *Chem Pharm Bull*, 1987; 35(8): 3534~3537
- 8 吴文君. 植物化学保护实验技术导论. 西安 陕西科学技术出版社, 1988

## Structural Determination of the Poisonous Components (Celangulin II, III) of *Celastrus angulatus*

Wu Wenjun<sup>1</sup> Tu Yongqiang<sup>2</sup> Zhu Jingbo<sup>1</sup> Liu Huixia<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Dept. of Plant Protection, Northwest Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

(<sup>2</sup>Dept. of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, China, 730000)

**Abstract** Two new compounds with strong poisonous effects upon armyworm (*Mythimna separata*) were isolated from root bark of *Celastrus angulatus*. Their structures were determined mainly using HIMS and NMR as 1 $\beta$ , 2 $\beta$ , 6 $\alpha$ , 8 $\beta$ -tetraacetoxy-9 $\alpha$ -benzoyloxy-12-isobutanoyloxy-4 $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dihydroagarofuran, and 1 $\beta$ , 2 $\beta$ , 6 $\alpha$ , 8 $\beta$ -tetraacetoxy-9 $\beta$ -benzoyloxy-12-isobutanoyloxy-4 $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dihydroagarofuran, named as celangulin II, III respectively.

**Key words** botanical insecticides; molecular structure; *Celastrus angulatus*, dihydroagarofuran; Celangulin II; Celangulin III.

• 成果简讯 •

## 我校 5 项科技成果达国际水平

1992 年, 我校有 13 项科技成果通过鉴定, 其中达国际水平的 5 项成果为:

1. 1992 年 9 月 15 日, 干旱半干旱研究中心马章全主持完成的“渭北同羊选育技术研究”, 由省科委主持并通过鉴定。
2. 1992 年 9 月 15 日, 畜牧系张一玲主持完成的“羊发情控制技术研究”, 由省科委主持并通过鉴定。
3. 1992 年 9 月 20 日, 水利系康绍忠主持完成的“SPAC 水分运移理论及其应用的研究”, 由省教委主持并通过鉴定。
4. 1992 年 10 月 29 日, 植保系张兴主持完成的“0.5% 楝素杀虫乳油 (蔬果净) 的研制及中试生产”, 由省科委、省经委联合主持并在我校通过鉴定。
5. 1992 年 12 月 1 日, 植保系汪世泽主持完成的“蚜虫为害的突变预测及优化管理”, 由武功农业科研中心主持并通过鉴定。

(罗永娟 供稿)