

[文章编号] 1000-2782(1999)04-0016-03

砂地柏果实中杀虫活性成分的结构鉴定

张 兴¹, 高 蓉¹, 田 暄², 余向阳¹

(1. 西北农业大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨陵 712100)

(2. 兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要] 通过质谱和核磁共振等手段, 鉴定了从砂地柏中分离出的具杀虫活性物质 SFO₂ 为脱氧鬼臼毒素, 并验证了脱氧鬼臼毒素的拒食活性。

关键词] 植物性杀虫剂; 砂地柏; 杀虫活性成分; 结构鉴定; 脱氧鬼臼毒素; 拒食活性

[中图分类号] S482.39 **[文献标识码]** A

柏科圆柏属植物砂地柏 (*Sabina vulgaris* Ant.) 是一种新发现的杀虫植物, 对多种农业害虫均具有较高的毒效^[1]。砂地柏精油对多种试虫表现出熏杀作用^[2], 其非精油提取物对棉铃虫、粘虫具有较高的生物活性^[3,4]。在其杀虫活性成分研究中, 以菜青虫为试虫, 采用生物活性追踪法, 结合化学分离手段, 从砂地柏果实提取物中分离出一种具有拒食、毒杀活性的成分, 代号为 SFO₂。本研究主要采用质谱和核磁共振法分析确定了其化学结构, 现将结果简述如下。

1 SFO₂ 的结构鉴定

1.1 SFO₂ 的物理性质

SFO₂ 为白色柱状结晶, 易溶于丙酮, 微溶于甲醇, 其熔点为 160~164°C, 比旋光度 -116°(CHCl₃)。

1.2 光谱学数据

UV 显示: SFO₂ 在 240~315 nm 处有较强的吸收带。

质谱测得化合物 SFO₂ 的相对分子质量为 398, m/z 峰有 383, 367 等特征峰, 分别为分子离子失去甲基和甲氧基碎片的离子峰。

红外光谱显示有甲基、亚甲基、次甲基伸缩振动吸收 (3 000~2 700 cm⁻¹); 五元内酯环羧基吸收 (1 775 cm⁻¹); 苯环特征吸收 (3 100~3 000, 1 620, 1 587, 1 505, 1 485 cm⁻¹)。

SFO₂ 的 DEPT 谱表明其中含有 3 个甲基碳、3 个亚甲基碳、7 个次甲基碳、8 个季碳, 重水交换表明无活泼氢, 其 ¹H 和 ¹³C-NMR 谱的归属分别如下:

¹H NMR δ: 6.73(s, 1H, H₅), 6.49(s, 1H, H₈), 6.39(s, 2H, H_{6,6'}), 5.92(s, 2H, -OCH₂O-), 4.56(d, 1H, H_i), 4.38(t, 2H, H₁), 3.92(t, 1H, H₂), 3.67(s, 6H, H_{3,3'}), 3.64

[收稿日期] 1998-12-01

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (39622001)

[作者简介] 张 兴 (1952-), 男, 教授, 博士生导师

(s, 3H, H_A), 3. 08~ 3. 13(m, 1H, H_B), 2. 87(dd, 1H, H_B, J_{B,3}= 13. 6 Hz). CNMR 175. 5 (s, 1C, C₃, 酯羰基碳), 153. 4(s, 2C, C₆, C₇), 147. 8(s, 1C, C_{3'}), 147. 4(s, 1C, C_{5'}), 137. 8 (s, 1C, C_{4'}), 131. 8(s, 1C, C₉), 130. 1(s, 1C, C₁₀), 110. 8(d, 1C, C₅), 109. 5(d, 2C, C_{2'}, C₆), 109. 3(d, 1C, C₈), 102. 0(t, 1C, C₁₇), 72. 5(t, 1C, C₁₁), 60. 4(q, 1C, C₁₅), 56. 3(q, 2C, C₁₄, C₁₆), 47. 6(d, 1C, C₁), 44. 5(d, 1C, C₂), 33. 7(d, 1C, C₃), 33. 3(t, 1C, C₄).

将这些光谱学数据特征, 结合其熔点和比旋光度测定结果, 通过检索对照, 发现同脱氧鬼臼毒素的资料报道^[5]一致

1. 3 不同展开剂中的展开情况

将鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素和 SFO₂ 受以不同的展开系统, 其 R_f值见表 1

从表 1 可以看出, SFO₂ 与脱氧鬼臼毒素标准品的 R_f值在不同配比展开剂中均相同, 再以高效板展开, 与脱氧鬼臼毒素无差异, 从而可以进一步确定, 从砂地柏中分离出的具杀虫活性的化合物 SFO₂ 为脱氧鬼臼毒素, 其结构如图 1.

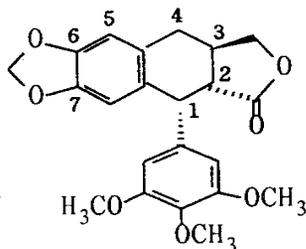


图 1 脱氧鬼臼毒素的化学结构

表 1 SFO₂、鬼臼毒素与脱氧鬼臼毒素在不同展开剂中的 R_f值

展开剂 (二氯甲烷: 丙酮)	鬼臼毒素	SFO ₂	脱氧鬼臼毒素
25: 1	0. 05	0. 75	0. 75
8: 1	0. 45	0. 95	0. 95

2 试验部分

生物活性测定 采用小叶碟添加法^[6,7]测定了供试样品对菜青虫的拒食活性. 在直径 5 cm 的塑料培养皿底部铺 1 层滤纸, 并加水保湿. 挑选大小一致并饥饿 2 h 的菜青虫 5 龄前期幼虫, 每培养皿内放 1 头. 将待试样品用丙酮稀释成一定质量浓度, 采回新鲜干净的甘蓝叶片, 以打孔器制成直径 1 cm 的叶碟, 在配好的药液内浸 1~ 2 s, 自然晾干 (另设丙酮液为对照组). 于每皿内加 1 片叶碟, 室温 ($t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$; RH= 65% ~ 80%; D/L= 12 h/12 h) 下饲养, 待试虫吃完 1 片叶碟后再加入处理叶碟, 夜晚视试虫取食情况可多加几片. 记录试虫取食的叶碟数量, 按下式计算拒食率

$$\text{拒食率}(\%) = \frac{\text{对照平均取食量} / \text{头} - \text{处理平均取食量} / \text{头}}{\text{对照平均取食量} / \text{头}} \times 100$$

脱氧鬼臼毒素和 SFO₂ 对菜青虫拒食作用测定结果见表 2.

表 2 脱氧鬼臼毒素和 SFO₂ 对菜青虫拒食活性测定结果

样品	测试时间 /h	拒食回归方程	相关系数	卡方值	AFC ₅₀ / (g·L ⁻¹)	95% 置信区间
脱氧鬼臼毒素	12	$y = 6. 006 0x - 1. 301 0x$	0. 994 3	0. 046 5	0. 168 6	0. 064 6~ 0. 439 8
	48	$y = 6. 870 6x - 1. 534 0x$	0. 996 2	0. 045 9	0. 060 3	0. 023 7~ 0. 153 4
SFO ₂	12	$y = 6. 175 4x - 1. 473 7x$	0. 962 9	0. 367 8	0. 159 5	0. 066 3~ 0. 383 6
	48	$y = 6. 935 2x - 1. 535 7x$	0. 982 3	0. 204 3	0. 054 9	0. 020 4~ 0. 148 3

注: 1) 每处理重复 10 次; 2) $\chi^2_{0. 05, 2} = 5. 99$.

从表 2 可以看出, 脱氧鬼臼毒素和 SFO₂ 2 个样品对菜青虫的拒食活性极为相近, 二

者 12 h 的 AFC_{50} 分别为 0.168 6 和 0.159 5 $g^{\circ} L^{-1}$, 48 h 的 AFC_{50} 分别为 0.060 3 和 0.054 9 $g^{\circ} L^{-1}$. 从生物活性上可以认为是相似的.

红外光谱 以 FT-170SX 红外光谱仪测定. ν_{max}^{kBr} : 3 100~ 2 700, 1 800~ 1 700, 1 620, 1 600~ 1 540 cm^{-1} .

核磁共振谱 以氘代丙酮为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, Bruker AM-400 核磁共振仪测定, 数据见前页. 再加 1 滴重水作重水交换, 与 1H NMR 数据一致.

质谱 以 VG-ZAB 质谱仪测定. EI 源 70 eV, 直接碳针进样: m/z 为 399 ($M^+ + 1$), 398 (M^+).

3 小 结

本研究验证了从砂地柏中分离得到的一种杀虫活性物质 SFO₂ 的结构, 表明 SFO₂ 即为脱氧鬼臼毒素. 脱氧鬼臼毒素对菜青虫有较强的拒食活性, 12, 24 h AFC_{50} 分别为 0.168 2 和 0.052 1 $g^{\circ} L^{-1}$.

[参考文献]

- [1] 张 兴, 付昌斌, 高聪芬, 等. 新杀虫植物砂地柏研究进展 [J]. 西北农业大学学报, 1995, 23(4): 53~ 57.
- [2] 高聪芬, 张 兴. 砂地柏精油的熏蒸杀虫活性初探 [J]. 南京农业大学学报, 1997, 20(3): 50~ 53.
- [3] 付昌斌, 张 兴. 砂地柏果实提取物对棉铃虫生长发育的影响 [J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(2): 9~ 12.
- [4] 付昌斌, 张 兴. 砂地柏提取物对粘虫肠道组织的影响 [J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(3): 6~ 10.
- [5] Yoshihiko I, Yoshiaki K, Mayuri K, et al. The biological action of deoxypodophyllotoxin (anthracin) I Physiological activities and conformational analysis of deoxypodophyllotoxin [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 33(2): 704.
- [6] 张 兴. 缓效型杀虫剂室内生物测定的药效计算和评价 [J]. 北京农业科学, 1989(3): 6~ 10.
- [7] 张 兴. 几种楝素提取物对菜青虫的生物活性 [J]. 植物保护学报, 1989, 16(3): 205~ 210.

Structure Determination of Insecticidal Ingredient Bioactivity from *Sabina vulgaris* Ant.

ZHANG Xing¹, GAO Rong¹, TIAN Xuan², YU Xiang-yang¹

(1. Research and Development Center of Biorational Insecticide, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2. National Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract The structure of insecticidal ingredient (SFO₂) from the seeds of *Sabina vulgaris* Ant. was determined mainly by NMR and MS as deoxypodophyllotoxin. Its antifeeding activity was also studied.

Key words botanical insecticide; *Sabina vulgaris* Ant; deoxypodophyllotoxin; insecticidal ingredient; structure determination; antifeeding activity