

苦皮藤中两个倍半萜多酯^{*}

杨 立¹⁾ 王艳红²⁾ 涂永强¹⁾ 陈耀祖^{1,3)}

(1) 兰州大学应用有机国家重点实验室, 兰州 730000;

2) 中山大学 化学与化学工程学院; 3) 浙江大学 化学系)

关键词 卫矛科, 南蛇藤属, 苦皮藤, 倍半萜多酯, 结构鉴定

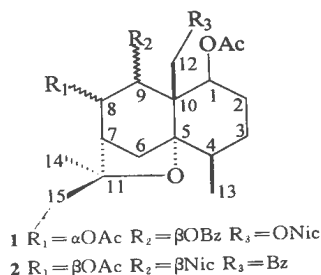
分类号 O 624. 421

苦皮藤 (*C. angulatus*) 为卫矛科 (Celastraceae) 南蛇藤属 (*Celastrus*) 植物, 分布在黄河和长江流域的广大地区, 其根皮在我国历史上常用为低毒杀虫农药^[1], 生理活性研究表明, 该植物的根皮和种子提取物对一些昆虫有拒食、麻醉和杀灭等活性^[2]. 在该植物化学成分的进一步研究中, 从其种子的提取物里分离得到 2 个新的 β -二氢沉香呋喃类倍半萜多酯: 化合物 **1** 和 **2**, 并通过 2D-NMR 等波谱方法对新化合物的结构进行了鉴定.

2 kg 苦皮藤种子用甲醇提取后, 再用石油醚脱去油脂, 经硅胶柱层析, 将 20% 丙酮-石油醚部分再用硅胶柱层析和 HPLC 方法分得白色粉状物 **1** 和无色针状晶体 **2**.

1, $[\alpha]_D^{25}$ 48.6° (c 0.35, MeOH), $UV\lambda_{max}/nm$ (lg X): 201(3.24), 224(3.26), 263(2.58); $IR \nu_{max}^{KBr}/cm^{-1}$: 1737, 1720, 1589, 1453, 1240; FABMS m/z 580 ($[M+1]^+$), 519, 458, 398, 275, 215; $^1H\ NMR$ ($CDCl_3$) (400 MHz) δ /ppm: 5.43 (dd, 4.1, 11.8 Hz, H-1), 5.69 (dd, 3.3, 9.8 Hz, H-8), 6.07 (d, 9.8 Hz, H-9), 4.99 (d, 12.9 Hz, H_a-12), 4.95 (d, 12.9 Hz, H_b-12), 1.21 (d, 8.3 Hz, Me-13), 1.56 (s, Me-14), 1.24 (s, Me-15), OAc (1.83, 1.58), OBz (7.34~7.86), ONic (9.44, 8.85, 8.51, 7.51); $^{13}C\ NMR$ 75.4 (d), 22.7 (t), 26.4 (t), 39.7 (d), 88.0 (s), 36.4 (t), 47.1 (d), 76.0 (d), 78.2 (d), 50.0 (s), 81.7 (s), 62.9 (t), 17.0 (q), 24.4 (q), 30.6 (q), OAc (20.8, 20.9, 169.9, 170.4), OBz (128.5, 129.3, 133.1, 129.6, 165.4), ONic (123.6, 137.0, 151.0, 153.9, 125.6, 165.3).

2, θ_{mp} 168~170°C, $UV\lambda_{max}/nm$ (lg X): 201(3.23), 224(3.28), 263(2.56); $IR \nu_{max}^{KBr}/cm^{-1}$: 1740, 1723, 1590, 1453, 1240; FABMS m/z 580 ($[M+1]^+$), 520, 457, 369, 275, 215; $^1H\ NMR$ ($CDCl_3$) (400 MHz) δ /ppm: 5.47 (dd, 4.6, 11.5 Hz, H-1), 5.57 (br. t, 4.6 Hz, H-8),



* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

收稿日期: 1997-01-14 杨立, 女, 50岁, 教授

5.70(d, 5.2 Hz, H-9), 5.13(br. s, H-12), 1.21(d, 8.9 Hz, Me-13), 1.47(s, Me-14), 1.23(s, Me-15), OAc(1.83, 1.54), OBz(7.30~7.96), ONic(9.32, 8.76, 8.37, 7.46); ^{13}C NMR 73.8(d), 23.4(t), 27.0(t), 39.8(d), 88.1(s), 32.2(t), 47.7(d), 69.9(d), 80.7(d), 49.8(s), 80.7(s), 62.3(t), 16.9(q), 22.9(q), 39.8(q), OAc(20.8, 169.7, 170.1), OBz(128.3, 129.4, 133.1, 129.6, 164.8), ONic(123.3, 137.1, 151.0, 153.5, 126.1, 165.2).

经质谱测试,化合物 1 的分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}_9$, IR, MS, 以及 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱综合显示该化合物含有 1 个苯甲酰基, 1 个 β -吡啶甲酰基和 2 个乙酰基取代(数据见上). 另外, ^{13}C NMR 谱还显示有 15 个信号, 分别为: 3 个甲基, 4 个亚甲基, 5 个次甲基和 3 个季碳. 结合 ^1H NMR 中, 一组 δ 4.99(1H, d, 12.9 Hz) 和 δ 4.95(1H, d, 12.9 Hz) 的 AB 双峰, 说明化合物 1 是一个 12 位被氧化的 β -二氢沉香呋喃类倍半萜多酯^[3].

1 的 HMBC 谱显示, H-1(δ 5.43) 和 1 个乙酰基(δ 169.9), H-8(δ 5.69) 和另 1 个乙酰基(δ 170.4), H-9(δ 6.09) 和苯甲酰基(δ 165.4), H-12(δ 4.95) 和 β -吡啶甲酰基(δ 165.3) 分别存在相关点; 而由 ^1H NMR 谱中各相关质子的化学位移和偶合常数, 分别定出各取代基的立体化学为: β -OAc, α -OAc, φ -OBz 和 12β -ONic^[4]. 至此, 推定化合物 1 的结构为: β - α -二乙酰基- φ -苯甲酰基-12(β -吡啶甲酰基)- β -二氢沉香呋喃.

2 与 1 有同样的分子组成(经质谱测定), 2 个化合物的主要区别在于: ① ^1H NMR 谱中, 2 的 $J_{8,9} = 5.2$ Hz, 较 1 的 $J_{8,9} = 9.8$ Hz 小, 从而决定 2 的立体化学为 φ 和 φ -取代^[4]; ② HMBC 谱中, H-9(W 5.70) 与 β -吡啶甲酰基(W 165.2), H-12(W 5.13) 与苯甲酰基(W 164.8) 分别存在相关点. 由此, 推断 2 的结构为: β , φ -二乙酰基- φ -(β -吡啶甲酰基)-12-苯甲酰基- β -二氢沉香呋喃.

参 考 文 献

- 1 涂永强, 陈耀祖, 吴大刚, 等. 南蛇藤倍半萜成分研究. 化学学报, 1991, 49(10): 1014~1017
- 2 Wu W J, Tu Y Q, Liu H X, et al. Celangulin II, III, and IV: New insecticidal sesquiterpenoids from *Celastrus angulatus*. J Nat Prod, 1992, 55(9): 1294~1298
- 3 Tu Y Q, Huang G S, Ma Y X, et al. Alkaloids from *Celastrus angulatus*. J Nat Prod, 1992, 55(9): 1320~1323
- 4 涂永强, 王艳红. β -二氢沉香呋喃倍半萜的 ^1H 和 ^{13}C 化学位移全指定及 ^{13}C 化学位移与立体化学之间的关系. 波谱学杂志, 1992, 9(4): 329~335

Two Sesquiterpenoids from *Celastrus angulatus*

Yang Li Wang Yanhong* Tu Yongqiang Chen Yaozu

Abstract Two new sesquiterpenes were isolated from seeds of *Celastrus angulatus* (Celastraceae). Their structures were elucidated as β , α -diacetoxym- φ -benzoyloxy-12-(β -nicotinoyloxy)- β -dihydroagarofuran and β , φ -diacetoxym- φ -(β -nicotinoyloxy)-12-benzoyloxy- β -dihydroagarofuran on the basis of spectral analysis.

Keywords Celastraceae, *Celastrus*, *C. angulatus*, sesquiterpenoids, elucidation

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275