

6个 β -二氢沉香呋喃多元酯类化合物的杀虫活性

杨 华^{1,2}, 胡兆农^{2*}, 彭大勇^{2,3}, 吴文君²

(1. 延安大学化学化工学院, 陕西延安 716000; 2. 西北农林科技大学农药研究所,
陕西杨凌 712100; 3. 江西农业大学理学院, 江西南昌 330045)

摘 要: 采用载毒叶片法测定了从苦皮藤(*Celastrus angulatus*)根皮甲苯提取物中分离的6个 β -二氢沉香呋喃类化合物[1 α , 2 α , 8 β -三乙酰氧基-9 α -苯甲酰氧基-13-异丁酰氧基-4 β , 6 β -二羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-1); 1 α , 2 α -二乙酰氧基-8 α , 13-异丁酰氧基-9 α -苯甲酰氧基-4 β , 6 β -二羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-2); 1 α , 2 α , 6 β , 13-四乙酰氧基-8 α -异丁酰氧基-9 β -呋喃甲酰氧基-4 β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-3); 1 α , 2 α , 6 β , 8 α -四乙酰氧基-13-异丁酰氧基-9 β -呋喃甲酰氧基-4 β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-4); 1 α , 2 α , 6 β -三乙酰氧基-8 α -异丁酰氧基-9 β -呋喃甲酰氧基-13-(β -甲基)丁酰氧基-4 β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-5); 1 α , 2 α , 6 β -三乙酰氧基-8 α , 9 β -二呋喃甲酰氧基-13-异丁酰氧基-4 β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-6)]对粘虫幼虫的杀虫活性。结果表明这6个化合物除YH-4表现麻醉活性外, 其余均对粘虫具有不同程度的毒杀活性, 其中YH-1的活性最高, LD_{50} 为280.42 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 苦皮藤; β -二氢沉香呋喃; 杀虫活性

中图分类号: S482.39

文献标识码: A

文章编号: 1004-1389(2007)06-0230-04

Insecticidal Activity of Six β -Dihydroagarofuran Sesquiterpene Polyolesters

YANG Yua^{1,2}, HU Zhong-nong^{2*}, PENG Da-yong^{2,3} and WU Wen-jun²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an Shaanxi 716000, China;

2. Institute of Pesticide, Northwest A & F University, Yangling Shaanxi 712100, China;

3. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China)

Abstract: Six compounds isolated from *Celastrus angulatus* Max, 1 α , 2 α , 8 β -triaceoxy-9 α -benzoyloxy-13-isobutyryloxy-4 β , 6 β -dihydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-1), 1 α , 2 β -diaceoxy-8 α , 13-diisobutyryloxy-9 β -benzoyloxy-4 β , 6 β -dihydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-2), 1 α , 2 α , 6 β , 13-tetraaceoxy-8 α -isobutyryloxy-9 β -furoyloxy-4 β -hydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-3), 1 α , 2 α , 6 β , 8 α -tetraaceoxy-13-isobutyryloxy-9 β -furoyloxy-4 β -hydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-4), 1 α , 2 α , 6 β -triaceoxy-8 β -isobutyryloxy-9 β -furoyloxy-13-(β -methyl)butyryloxy-4 β -hydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-5), 1 α , 2 α , 6 β -triaceoxy-8 α , 9 β -di furoyloxy-13-isobutyryloxy-4 β -hydroxy- β -dihydroagarofuran (YH-6), were bioassayed against larvae of the 3rd instar *Mythimna separata* Walker. The results showed that compound YH-1, YH-2, YH-3, YH-5 and YH-6 exhibited insecticidal activity. Compound YH-1 with LD_{50} 280.42 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ exhibited the strongest insecticidal activity. Compound YH-4 exhibited narcotic activity.

Key words: *Celastrus angulatus* Max; β -dihydroagarofuran polyolesters; Insecticidal activity

杀虫植物苦皮藤(*Celastrus angulatus*)是广泛分布于我国长江和黄河流域丘陵浅山区的卫矛

收稿日期: 2006-12-05 修回日期: 2007-08-20

基金项目: 973 计划项目(2003CB114404)。

作者简介: 杨 华(1979-), 女, 陕西延安人, 助教, 硕士, 主要从事天然产物的研究。E-mail: yanghua_08@163.com

* 通讯作者: 胡兆农。E-mail: huzhaonong@nwsuaf.edu.cn

科南蛇藤属多年生灌木^[1-3]。关于其杀虫有效成分已从苦皮藤中分离得到了一大类化学结构新颖、立体结构复杂、生物活性多样的 β -二氢沉香呋喃多元酯类化合物^[4-6]。但是, 有关该类化合物的结构与杀虫活性关系的研究目前还比较薄弱。本文报道了从苦皮藤根皮的甲苯提取物分离鉴定的 6 个 β -二氢沉香呋喃类化合物的杀虫活性, 旨在进一步丰富以 β -二氢沉香呋喃型倍半萜多元醇为母体结构的化合物库, 为深入研究其构效关系提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试化合物: $1\alpha, 2\alpha, 8\beta$ -三乙酰氧基- 9α -苯甲酰氧基-13-异丁酰氧基- $4\beta, 6\beta$ -二羟基- β -二氢沉香

呋喃(YH-1); $1\alpha, 2\alpha, 6\beta, 13$ -四乙酰氧基- 8α -异丁酰氧基- 9β -呋喃甲酰氧基- 4β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-2); $1\alpha, 2\alpha, 6\beta, 8\alpha$ -四乙酰氧基-13-异丁酰氧基- 9β -呋喃甲酰氧基- 4β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-3); $1\alpha, 2\alpha, 6\beta$ -三乙酰氧基- 8α -异丁酰氧基- 9β -呋喃甲酰氧基-13-(β -甲基)丁酰氧基- 4β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-4); $1\alpha, 2\alpha, 6\beta$ -三乙酰氧基- $8\alpha, 9\beta$ -二呋喃甲酰氧基-13-异丁酰氧基- 4β -羟基- β -二氢沉香呋喃(YH-5); 纯度均在 95% 以上, 均为从苦皮藤(*Celastrus angulatus*)根皮的甲苯提取物中分离, 其中 YH-1, YH-3, YH-4 为新化合物。6 个单体化合物的结构如图 1 所示。

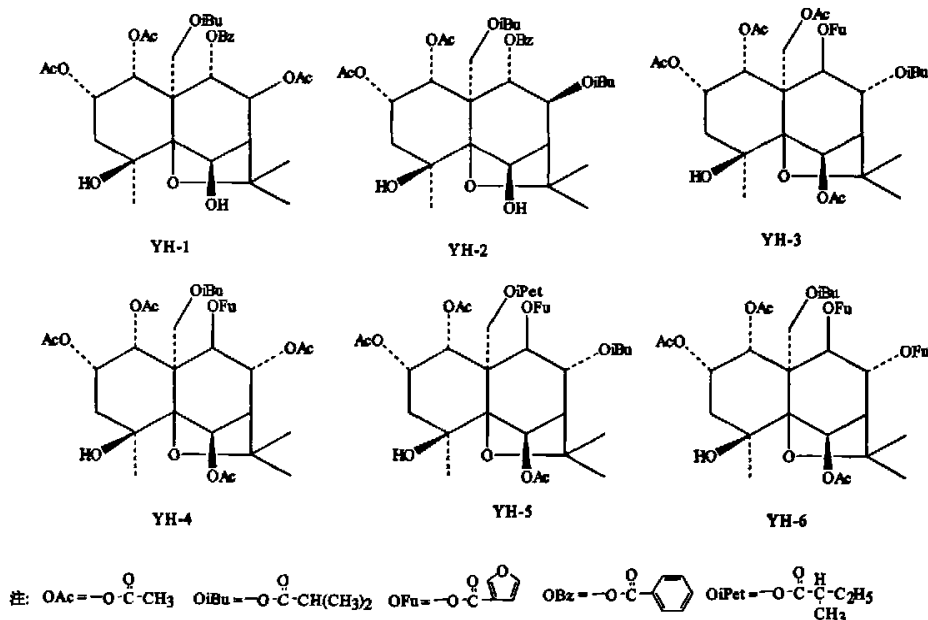


图 1 化合物 YH-1 至 YH-6 的结构

Fig. 1 Structure of compounds YH-1 to YH-6

供试昆虫: 粘虫 *Mythimna separata* Walker, 室内以小麦苗饲养, 生测时选用个体一致, 体色相近的 3 龄粘虫幼虫。

1.2 生物测定方法

1.2.1 触杀活性 采用微量点滴法测定触杀活性^[7]。试验时挑选个体一致, 体色相近的 3 龄粘虫幼虫, 用微量点滴器在试虫的前胸背板上定量点滴 $1 \mu\text{L}$ 供试样品的丙酮稀释液(对照组只点滴等量丙酮), 每处理试虫 30 头虫, 重复 3 次, 于养

虫室内饲养, 定时观察记载试虫中毒症状。

1.2.2 胃毒活性 定性活性测定: 采用载毒叶片法^[7]。将供试样品用丙酮稀释到一定浓度, 用 $1 \mu\text{L}$ 的微量点滴器将丙酮药液涂到 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的新鲜小麦叶片上成载毒叶片, 对照组点滴等量丙酮。将饥饿 12 h 的试虫置于直径为 5 cm 的培养皿中, 每皿一头虫, 每处理 30 头, 重复 3 次。将不同浓度药液制成的载毒叶片分别放入培养皿中, 每皿一片, 用湿纱布盖住保湿, 于养虫室内饲

养,定时观察试虫中毒症状。

毒力测定:根据定性活性测定结果,再定量测定各化合物的胃毒毒力。将供试样品用丙酮稀释到一定浓度,用1 μL 微量点滴器将丙酮药液涂到0.5 cm×0.5 cm 的新鲜小麦叶片上成载毒叶片,将饥饿12 h 的试虫逐头称重编号后,置于直径为5 cm 的培养皿中,每皿一头虫,每处理90 头,将不同浓度药液制成的载毒叶片分别放入培养皿中,每皿一片,用湿纱布覆盖保湿,于养虫室内饲养。4 h 后,将载毒叶片取出,测量载毒叶片的面积,分别于12 h,24 h 后检查试虫中毒及死亡情况,根据取食叶面积、单位面积上的载药量及试虫体重,求出每头试虫的单位体重受药量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),并由大到小排序。分出生存组、中间组、死亡组。将中间组的每个死虫的单位体重药量相加,除以中间组的总死虫数得A;将中间组的每个活虫的单位体重药量相加,除以中间组的总活虫数得B;最后将A与B相加除以2即得致死中量 LD_{50} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),计算公式为:

$$\text{致死中量}(LD_{50}) = (A + B) / 2$$

2 结果与分析

2.1 杀虫活性测定结果

测定结果表明,供试6个化合物对3龄粘虫幼虫均无明显的触杀作用。均表现出明显的胃毒活性,其中YH-1、YH-2、YH-3、YH-5、YH-6对3龄粘虫幼虫具有较强的毒杀致死作用;而YH-4样品仅使其表现麻醉症状。

2.2 粘虫中毒症状观察

供试粘虫连续或间断取食一定量染有YH-1、YH-2、YH-3、YH-5、YH-6样品的叶片后,一般不再取食,经过一段时间,试虫表现明显的兴奋症状,在培养皿内不断爬动,甚至翻滚;试虫虫体侧卧,前后弓缩,扭曲,抽搐。大约4 h左右,试虫失水,表现为上吐下泻。若试虫摄毒较多,失水多,全部虫体呈水渍状,虫体极度缩短,体色不变,慢慢死亡;若试虫摄毒较少,试虫失水不多,则有部分试虫恢复。供试粘虫取食少量染有YH-4样品的叶片后,大约经过4 h后,大部分试虫都静止不动,但用镊子触及试虫腹部末端,试虫不再爬行,虫体瘫软,对外界的刺激毫无反应,出现麻醉现象。24 h后,少部分试虫苏醒,并可继续取食,大部分试虫死亡。

2.3 胃毒毒力测定结果

将分离得到的6个化合物进行胃毒毒力测定,结果见表1、2。

由表1可以看出,YH-1的胃毒活性最高, LD_{50} 为280.42 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;YH-3活性最低, LD_{50} 为1656.40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;YH-5与YH-2的活性相当, LD_{50} 分别为307.13 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,300.99 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;YH-6活性稍低, LD_{50} 为410.04 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表1 YH-1、YH-2、YH-3、YH-5和YH-6
五个化合物对3龄粘虫的胃毒毒力

Table 1 The activities of compounds YH-1、YH-2、YH-3、YH-5、YH-6 against 3rd instar larvae of *Mythimna separate* Walker

供试样品 Sample	4 h 失水中量/ SD_{50} of 4 h ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	24 h 致死中量/ LD_{50} of 24 h ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
YH-1	280.17	280.42
YH-2	251.93	300.99
YH-3	820.00	1656.40
YH-5	367.74	307.13
YH-6	344.45	410.04

注: SD_{50} 表示试虫失水中量, LD_{50} 表示致死中量。

Note: SD_{50} express median loss-water dose, LD_{50} express median lethal dose.

表2 YH-7化合物对3龄粘虫的麻醉活性

Table 2 The narcotic activity of compound YH-7 against 3rd instar larvae of *Mythimna separate* Walker

供试样品 Sample	试验浓度 Experimental concentration /%	8 h 麻醉率 Narcotic rate of 8 h /%	24 h 麻醉率 Narcotic rate of 24 h /%	48 h 麻醉率 Narcotic rate of 48 h /%
YH-4	2	55	15	10
	1	50	10	0

由表1中还可以看出YH-3的失水中量与致死中量有较大差异,其主要原因是一些试虫失水后可以继续生存。

由表2可以看出,YH-4在浓度为2%和1%时,其8 h的麻醉率分别为55%和50%,在24 h时的麻醉率分别为15%和10%,而48 h时,仅2%浓度有10%的麻醉率,说明被YH-4麻醉的试虫有明显的恢复现象。

3 讨论

本项研究分离的6个化合物的生测结果表明均无明显的触杀活性,仅表现不同程度的胃毒作用,这与以前该类化合物的报道是一致的^[8~13]。另外毒力测定结果也说明,C6,C8,C9,C13位的取代基不同,导致其杀虫活性不同,当C8位上连有OAc取代基时,其对麻醉活性的贡献较大,C6

位上连有-OH时,其对毒杀活性的贡献较大,这与张继文^[14]等人的报道一致。

由于分离得到的化合物数量较少,所以只能定性对其构效关系进行分析,那么结构如此相似的化合物对昆虫却表现出明显不同的作用症状,这有可能是由于不同化合物与其受体结合的能力及部位不同,不同的化合物具有不同的疏水性参数,电性参数以及立体参数,与不同受体结合的匹配性,受体位点的结合能力大小,以及与受体结合的方式不同,导致了其作用症状的不同,因此,需要进一步采用分子形状分析法、距离几何法以及目前较为常用的比较分子力场法等3D-QSAR研究方法,定量研究 β -二氢沉香呋喃类化合物的构效关系,找出生物活性与化学结构之间的变化规律,从而设计出高活性、且环境友好的新型化合物。

参考文献:

- [1] 操海群,岳永德,花日茂,等.植物源农药研究进展[J].安徽农业大学学报,2000,27(1):40~44.
- [2] Wu W J, Tu Y Q, Liu H X, *et al.* Celangulin II, III and IV, new insecticidal sesquiterpenoids, from *Celastrus angulatus*[J]. Journal of Natural Products, 1992, 55(9):1294~1298.
- [3] 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[J].西北农业大学学报,1993,21(1):1~
- [4] 姬志勤,胡兆农,吴文君,等.卫矛科植物苦皮藤杀虫成分化学研究新进展[J].西北植物学报,2004,24(4):748~753.
- [5] 王国亮,南 蓬,龚复俊,等.新倍半萜酯—苦皮藤素1的结构鉴定[J].科学通报,1990,20(15):1156~1158.
- [6] Liu J K, Han X W, Jia Z J, *et al.* Insect antifeeding agents: sesquiterpene alkaloids from *Celastrus angulatus*[J]. Phytochemistry, 1990, 29(8):2503~2506.
- [7] 杨 华,刘国强,彭大勇,等.大芽南蛇藤水解产物农药生物活性初探[J].西北农业学报,2005,14(2):87~90.
- [8] Wang M A, Wu W J. The insecticide constituents of several Celastraceae plants[J]. The Korea Journal of Pesticide Science, 2002, 6(1):9~15.
- [9] 吴文君,王明安,刘惠霞,等.杀虫植物苦皮藤麻醉成分的研究[J].农药学报,2001,3(1):46~48.
- [10] Wu W J, Wang M A, Zhou W M, *et al.* Insecticidal sesquiterpene polyol esters from *Celastrus angulatus*[J]. Phytochemistry, 2001,58:1183~1187.
- [11] Wu W J, Wang M A, Zhu J B *et al.* Five new insecticidal sesquiterpene polyol esters from *Celastrus angulatus*[J]. J. Nat. Products, 2001,64:364~367.
- [12] 吴文君,王明安,朱峭博,等.杀虫植物苦皮藤毒杀成分的研究[J].有机化学,2002,22(9):631~637.
- [13] 吴文君,胡兆农,刘惠霞,等.苦皮藤主要杀虫有效成分的杀虫作用机理及其应用[J].昆虫学报,2005,48(5):770~777.
- [14] 张继文,姬志勤,吴文君.苦皮藤素V的结构修饰及生物活性[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2004,32(10):99~101.

6个β-二氢沉香呋喃多元酯类化合物的杀虫活性

作者:

杨华, 胡兆农, 彭大勇, 吴文君, YANG Yua, HU Zhong-nong, PENG Da-yong, WU Wen-jun

作者单位:

杨华, YANG Yua (延安大学化学化工学院, 陕西延安, 716000; 西北农林科技大学农药研究所, 陕西杨凌, 712100), 胡兆农, 吴文君, HU Zhong-nong, WU Wen-jun (西北农林科技大学农药研究所, 陕西杨凌, 712100), 彭大勇, PENG Da-yong (西北农林科技大学农药研究所, 陕西杨凌, 712100; 江西农业大学理学院, 江西南昌, 330045)

刊名:

西北农业学报 ISTIC PKU

英文刊名:

ACTA AGRICULTURAE BOREALI-OccIDENTALIS SINICA

年, 卷(期):

2007, 16(6)

被引用次数:

3次

参考文献(14条)

- 操海群, 岳永德, 花日茂, 汤锋. 植物源农药研究进展 (综述) [期刊论文]-安徽农业大学学报 2000(1)
- Wu W J;Tu Y Q;Liu H X Celangulin II, III and IV;new insecticidal sesquiterpenoids. from Celastrus angulatus 1992(09)
- 吴文君. 苦皮藤麻醉成分的结构鉴定 [期刊论文]-西北农业大学学报 1993(1)
- 姬志勤, 胡兆农, 刘国强, 吴文君. 卫矛科植物苦皮藤杀虫成分化学研究新进展 [期刊论文]-西北植物学报 2004(4)
- 王国亮;南蓬;龚复俊. 新倍半萜酯-苦皮藤酯1的结构鉴定 1990(15)
- Liu J K;Han X W;Jia Z J Insect antifeeding agents:sesquiterpene alkaloids from Celastrus angulatus 1990(08)
- 杨华, 刘国强, 彭大勇, 吴文君. 大芽南蛇藤水解产物农药生物活性初探 [期刊论文]-西北农业学报 2005(2)
- Wang M A;Wu W J The insecticide constituents of several Celastraceae plants 2002(01)
- 吴文君, 王明安, 刘惠霞, 姬志勤, 胡兆农. 杀虫植物苦皮藤麻醉成分的结构与毒力 [期刊论文]-农药学报 2001(1)
- Wu W J;Wang M A;Zhou W M Insecticidal sesquiterpene polyol esters from Celastrus angulatus 2001
- Wu W J;Wang M A;Zhu J B Five new insecticidal sesquiterpene polyol esters from Celastrus angulatus 2001
- 吴文君, 王明安, 朱靖博, 周文明, 胡兆农, 姬志勤. 杀虫植物苦皮藤毒杀成分的研究 [期刊论文]-有机化学 2002(9)
- 吴文君, 胡兆农, 刘惠霞, 祁志军. 苦皮藤主要杀虫有效成分的杀虫作用机理及其应用 [期刊论文]-昆虫学报 2005(5)
- 张继文, 姬志勤, 吴文君. 苦皮藤素V的结构修饰及生物活性 [期刊论文]-西北农林科技大学学报 (自然科学版) 2004(10)

本文读者也读过(10条)

- 朱靖博. 慕岩峰. β-二氢沉香呋喃类化合物构效关系的研究新进展 [期刊论文]-安徽农业科学2008, 36(30)
- 石新卫. 张继文. 郑绍军. 李圣坤. 吴文君. SHI Xin-wei. ZHANG Ji-wen. ZHENG Shao-jun. LI Sheng-kun. WU Wen-jun. 双呋喃二氢沉香呋喃醚类衍生物的合成及其杀虫活性 [期刊论文]-农药学报2008, 10(3)
- 朱靖博. 王倩. 何克江. 田影. ZHU Jing-bo. WANG Qian. HE Ke-jiang. TIAN Ying. 苦皮藤中二氢沉香呋喃倍半萜类化合物分离纯化方法的优化 [期刊论文]-大连轻工业学院学报2007, 26(2)
- 张继文. 吴文君. 田暄. 苦皮藤素类似物的合成与结构鉴定 [期刊论文]-农药学报2004, 6(3)
- 朱靖博. 孙晓昱. 慕岩峰. ZHU Jing-bo. SUN Xiao-yu. MU Yan-feng. 苦皮藤β-二氢沉香呋喃多元醇酯类化合物分离及结构解析 [期刊论文]-大连工业大学学报2009, 28(3)
- 卢艳艳. 贾振民. 李琴. 宋志超. 杨晖. 田雨露. 张书胜. 苦皮素A的高效液相色谱分析 [会议论文]-2007

7. [王倩](#) [苦皮藤中抗癌活性成分的分离纯化及结构鉴定](#)[学位论文]2007
8. [刘浩强](#), [冉春](#), [李鸿筠](#), [胡军华](#), [姚廷山](#), [LIU Hao-qiang](#), [RAN Chun](#), [LI Hong-jun](#), [HU Jun-hua](#), [YAO Ting-shan](#) [两种植物提取物不同比例混合对柑橘全爪螨的毒杀活性](#)[期刊论文]-[农药](#)2010, 49(5)
9. [顾雅静](#), [杨立峰](#), [张利军](#), [李向花](#), [刘素琪](#), [曹挥](#) [大戟狼毒提取物对朱砂叶螨生物活性的初步研究](#)[期刊论文]-[山西农业大学学报（自然科学版）](#) 2007, 27(4)
10. [翟梅枝](#), [杨秀萍](#), [林奇英](#), [谢联辉](#), [刘路](#) [核桃叶提取物对杨毒蛾生物活性的研究](#)[期刊论文]-[西北林学院学报](#) 2003, 18(2)

引证文献(3条)

1. [郭荣群](#), [黄晓玲](#), [刘倩倩](#), [杨振美](#), [张现峰](#) [中药南蛇藤研究现状](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2009(20)
2. [潘碌亭](#), [王文蕾](#) [绿色杀虫杀菌剂苦皮藤素的研究进展](#)[期刊论文]-[化工进展](#) 2010(z2)
3. [朱文丽](#) [苦皮藤根皮醇提物的化学成分研究](#)[学位论文]硕士 2011

引用本文格式: [杨华](#), [胡兆农](#), [彭大勇](#), [吴文君](#), [YANG Yua](#), [HU Zhong-nong](#), [PENG Da-yong](#), [WU Wen-jun](#) [6个 \$\beta\$ -二氢沉香呋喃多元酯类化合物的杀虫活性](#)[期刊论文]-[西北农业学报](#) 2007(6)