

紫穗槐叶杀虫化学成分的研究

曹艳萍, 卢翠英, 白根举

(榆林学院 化学系, 陕西 榆林 719000)

紫穗槐 *Amorpha fruticosa* (L.) 属豆科紫穗槐属植物中的一种多年生落叶丛生小灌木。原产北美州, 大约 20 世纪 20 年代传入我国上海。因其种植容易、抗旱力强、生长迅速旺盛, 并且有很好的防风、固沙、保持水土功能, 所以现已在我国北方特别是沙漠地区广泛种植。近年来有学者发现如果在一些植物的周围种有紫穗槐, 则这些植物很少被兔子、田鼠危害, 同时对沙漠害虫-大皱鳃金龟甲 *Frenatodes grandis* 有很强的毒杀作用。所以若将紫穗槐和其他植物间种, 可形成紫穗槐对其他植物的保护林带。它的根、干、皮、叶及果实中均含对某些昆虫有毒杀作用的化学成分^[1,2], 它的提取物 fruticin 可用作抗阵发性心动过速的心律不齐药^[3]。研究部位多为果实、种子、根、皮面, 对叶子的研究则较少。笔者用活性跟踪法以虫试跟踪分离提取, 对紫穗槐杀虫有效成分进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

供实验用样品: 紫穗槐 *A. fruticosa* (L.) 鲜叶采自陕西榆林西沙。仪器: X-4 型显微熔点仪(温度计未校正); 三用紫外分析仪; 布鲁克 EQUINOX-55 型红外光谱仪, KBr 压片; Narian MAT-711 型质谱仪; Brucker AM400 核磁共振仪。UV755B 紫外可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

试剂: 柱色谱硅胶(10~40 μm)及薄层检识用硅胶(GF₂₅₄, 10~40 μm)均产自青岛海洋化工厂。实验中所用溶剂为 AR 级, 均为西安化学试剂厂生产。

1.2 杀虫有效成分的提取和分离

1.2.1 提取: 称取粉碎后的紫穗槐鲜叶 5 kg, 用 95% 乙醇回流提取 2 h, 提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得流浸膏 85 g。经虫试确定为有效部位, 将此浸膏再经氯仿处理, 至氯仿无色, 合并氯仿提取液, 回收溶剂后得 2.5 g 提取物。经虫试确定为有效部位。

1.2.2 分离: 取氯仿提取物 2.5 g 用硅胶(中性, I 级)柱(5.0 cm×50.0 cm)一次色谱分离, 用石油醚、

石油醚-氯仿、氯仿依次加压梯度洗脱(以密度 d 计), 控制体积流量 7~8 mL/min。每份收集 100 mL, 在硅胶 GF₂₅₄ 薄层板上点样展开。用三用紫外分析仪观察, 合并相同流分。虫试确定有效部位后进行二次纯化分离。分别得到组分 I (60 mg)、II (145 mg)、III (250 mg)、IV (160 mg)、V (30 mg)。

1.3 不同生长期对杀虫效果的影响: 取各生长期鲜叶按“1.2.1”项进行提取后配制成 2% 的溶液, 进行虫试, 比较不同生长期的杀虫效果。

1.4 不同质量分数的粗提物对杀虫效果的影响: 取粗提物配制成 0.6%、1.0%、1.5%、2.0%、2.2% 不同质量分数进行虫试, 比较杀虫粗提物不同质量分数对杀虫效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, mp 231~232 °C (石油醚) MS(m/z): 392(M^+ , 100), 377, 349, 345。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1 635, 1 510, 1 380, 1 160, 1 068。¹H-NMR (CDCl_3) δ : 1.49 (6H, s, 7', 8'-CH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.95 (3H, s, 2-OCH₃), 5.03 (2H, s, 6-CH₂), 5.73 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, s, H-4), 6.76 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-4')。mp、IR、MS、¹H-NMR 与文献值一致^[4], 故鉴定化合物 I 为 6 α , 12 α -脱氢-鱼藤素(6 α , 12 α -dehydrodeguelin)。

化合物 II: 黄色针状结晶, mp 216~217 °C (石油醚) MS(m/z): 408(M^+), 393($M-15$, 100)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 430, 1 665, 1 575, 1 520, 1 160。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 223, 275, 330。¹H-NMR (CDCl_3) δ : 1.46 (6H, s, 7', 8'-CH₃), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.95 (3H, s, 2-OCH₃), 4.99 (2H, s, 6-CH₂), 6.29 (1H, s, H-4), 5.59 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-10), 6.64 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-4'), 8.26 (1H, s, H-1), 13.10 (1H, s, OH-11)。mp、IR、UV、MS、¹H-NMR 与文献值一致^[5], 故鉴定化合物 II 为 6 α ,

12 α -脱氢- α -灰叶酚(6 α ,12 α -dehydro- α -toxicarol)。

化合物Ⅲ:白色固体,mp 198~199℃(石油醚)。[α]_D=0(石油醚)。MS(m/z):410(M^+),208(100),207,203,187。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3 420,1 675,1 600,1 578,1 390,1 300。¹H-NMR(CDCl_3) δ :1.34(3H,s,7'-CH₃),1.49(3H,s,8'-CH₃),3.74(3H,s,3-OCH₃),3.80(3H,s,2-OCH₃),4.48(1H,s,12 α -OH),4.80(6-CH₂,6 α -H),5.55(1H,d, J =10.10 Hz,H-5'),6.44(1H,d, J =9.5 Hz,H-10),6.48(1H,s,H-4),6.55(1H,s,H-1),6.58(1H,d, J =10.10 Hz,H-4'),7.70(1H,d, J =9.6 Hz,H-11)。mp,IR,MS,¹H-NMR,[α]_D与文献值一致^[6],故鉴定化合物Ⅲ为(±)-灰叶素[(±)-tephrosin]。

化合物Ⅳ:微黄色固体,受热分解。MS(m/z):424(M^+),409,407,393,379(100),233,203。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3 350,1 658,1 618,1 514,1 158。¹H-NMR(CDCl_3) δ :1.47(6H,s,7',8'-CH₃),1.61(1H,s,6-OH),3.85(3H,s,3-OCH₃),3.98(3H,s,2-OCH₃),5.59(1H,d, J =10.0 Hz,H-5, J =10.0 Hz,H-4'),6.57(1H,s,H-4),8.25(1H,s,H-1),12.75(1H,s,OH-11)。IR,MS,¹H-NMRD与文献值一致^[4],故鉴定化合物Ⅳ为(-)-6-羟基-6 α ,12 α -脱氢-灰叶酚[(-)-6-Hydroxy-6 α ,12 α -dehydro-toxicarol]。

化合物Ⅴ:白色晶体 MS(m/z):394(M^+),192(100),149,91与鱼藤酮文献值一致^[6]。在三氯甲烷溶液中测其紫外可见区的最大吸收波长为295 nm,与鱼藤酮(rotenone)的文献值一致^[7]。鉴定出化合物是鱼藤酮,为首次在紫穗槐叶中分离得到。

2.2 不同生长期粗提物杀虫效果:见表1。结果表明6月份鲜叶毒杀作用最强。

2.3 不同质量分数粗提物的杀虫效果:结果表明,

表1 紫穗槐叶的采收时间对大皱鳃金龟甲杀虫作用的影响($n=6$)

Table 1 Pesticide effect of ingredients from leaves of *A. fruticosa* collected at different time on *F. grandis* ($n=6$)

月份	95%EtOH 提取物	
	校正死亡率/%	RSD/%
4	8	2.3
5	55	2.1
6	91	2.3
7	76	1.9
8	61	2.0

取质量分数2%的粗提物效果较好,杀虫校正死亡率达90%以上。

2.4 对分离得到的5种化合物的毒杀作用和有效配比也进行了初步的探索,结果表明按天然比混合毒杀效果最佳。

References:

- [1] Róza Z, Hohmann J, Szendrei K, et al. Amoradin, amoradinin, and amoradinm, three prenylflavanones from *Amorpha fruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 23(8): 1818-1819.
- [2] Carlson D G, Weisleder D, Tallent W H. NMR Investigations of rotenoids [J]. *Tetrahedron*, 1973, 29(18): 2731-2741.
- [3] Cesar C, Andrei P C, Vieira J, et al. Dimethylchromene rotenoids from *Tephrosia candida* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1081-1085.
- [4] Ognyanov T. Somleva rotenoids and 7, 2', 4', 5'-tetramethoxyisoflavone in *Amorpha fruticosa* L. fruits [J]. *Plant Med*, 1989, 38: 279-280.
- [5] Lumonadio L, Lee I S, Woongchon M, et al. Kinghorn rotenoids and chalcones from *Mundulea sericea* that inhibit phorbol ester-induced ornithine decarboxylase activity [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1523-1526.
- [6] Long P Z, Li S. *Natural Organic Mass Spectrometry* (天然有机质谱学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2002.
- [7] Huang J G, Xu H H, Zhang L J. Study on the spatial distribution patterns of nephoptery X SP. Lanx and sampling methods [J]. *South China Agric Univ* (华南农业大学学报), 2002, 23(3): 45-48.

紫穗槐细胞毒活性部位化学成分研究

姜泓,白丽萍,康廷国

(辽宁中医学院,辽宁 沈阳 110032)

紫穗槐 *Amorpha fruticosa* L. 为豆科紫穗槐属多年生落叶灌木。在世界范围内具有广泛的分布。全世界有紫穗槐属植物约25种,原产北美,我国引入

栽培的只有紫穗槐1种,南北均有栽培^[1]。紫穗槐在我国又称绵槐、油条、椒条、穗花槐、紫翠槐、苕条^[2],多作为水土保持树种。其叶微苦、凉,具有祛湿消肿

收稿日期:2004-12-18

基金项目:沈阳市科委项目(1032042-1-01)

作者简介:姜泓(1969-),女,副教授,主要研究方向为中药有效成分的研究及新药的研制与开发。

Tel:(024)31207121-52051