

## 垂枝红千层叶化学成分的研究

黎 灿<sup>1,2</sup>, 谭海波<sup>2</sup>, 邱声祥<sup>2</sup>, 徐汉虹<sup>1</sup>, 刘洪新<sup>2,3\*</sup>, 杨晓云<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>华南农业大学农药系 天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广州 510642; <sup>2</sup>中国科学院华南植物园 广东省应用植物学重点实验室, 广州 510650; <sup>3</sup>广东省微生物研究所 省部共建华南应用微生物国家重点实验室 广东省菌种保藏与应用重点实验室 广东省微生物应用新技术公共实验室, 广州 510070

**摘要:** 本实验研究了垂枝红千层 (*Callistemon viminalis*) 叶化学成分及其杀虫活性。采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相 C<sub>18</sub> 柱色谱分离化合物, 通过波谱技术分析确定所得化合物的结构。采用饲料载毒法对垂枝红千层中含量较高的化合物 **2**、**4**、**10** 进行了甜菜夜蛾的杀虫活性初筛。从垂枝红千层叶体积分数 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部分分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(**1**)、槲皮素(**2**)、5,4'-二羟基-7-甲氧基-6,8-二甲氧基黄酮(**3**)、山奈酚(**4**)、5-羟基-7,4'-二甲氧基-6-甲基黄酮(**5**)、杜鹃素(**6**)、没食子酸甲酯(**7**)、原儿茶酸(**8**)、没食子酸(**9**)、2,6-二羟基-4-甲氧基异戊烯基间苯三酚(**10**)、vimifoliol(**11**)、丁二酸(**12**)及白桦酸(**13**)。化合物 **1**~**9**、**11**、**12** 均为首次从该植物中分离得到。杀虫活性研究表明间苯三酚类化合物 **10** 具有较强的杀甜菜夜蛾活性, 其活性接近阳性对照药鱼藤酮, 值得进一步深入的研究。

**关键词:** 垂枝红千层; 化学成分; 结构鉴定; 甜菜夜蛾

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.6.009

Chemical Constituents from the Leaves of *Callistemon viminalis*LI Can<sup>1,2</sup>, TAN Hai-bo<sup>2</sup>, QIU Sheng-xiang<sup>2</sup>, XU Han-hong<sup>1</sup>, LIU Hong-xin<sup>2,3\*</sup>, YANG Xiao-yun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; <sup>2</sup>South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; <sup>3</sup>Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China

**Abstract:** To investigate the chemical constituents and their insecticidal activities from the leaves of *Callistemon viminalis*. The constituents were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography as well as C<sub>18</sub> reversed phase column chromatography. Their structures were elucidated by spectroscopic methods. The insecticidal activity of isolated compounds was evaluated by stomach toxicity method. Thirteen compounds were isolated from ethyl acetate fraction of volume fraction 95% ethanolic extract from the leaves of *Callistemon viminalis*. Their structures were identified as 3,3',4'-tri-*O*-methylellagic acid (**1**), quercetin (**2**), sideroxylin (**3**), kaempferol (**4**), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxy-6-methylflavone (**5**), farrerol (**6**), methyl gallate (**7**), protocatechuic acid (**8**), gallic acid (**9**), 2,6-dihydroxy-4-methoxyisovalerophenone (**10**), vimifoliol (**11**), succinic acid (**12**) and betulinic acid (**13**). Compounds **1-9**, **11**, **12** were isolated from this plant for the first time. Compound **10** was showed potent insecticidal activity against *Spodoptera exigua*.

**Key words:** *Callistemon viminalis*; chemical constituents; structural identification; *Spodoptera exigua*

桃金娘科 (Myrtaceae) 植物主要分布在美洲、大洋洲及亚洲的热带地区, 约有 100 属 3000 多种, 我国原产及驯化的有 9 属 126 种 8 变种, 主要分布于广东、广西及云南等靠近热带的地区<sup>[1]</sup>, 其中红千层 (*Callistemon*) 植物全世界有 20 多种, 广泛用于绿化、园艺观赏、入药和制取精油等。我国作为绿化观

赏树木栽种的红千层属植物主要有红千层 (*C. rigidus*)、垂枝红千层 (*C. viminalis*) 和柳叶红千层 (*C. salignus*) 等<sup>[2]</sup>。

垂枝红千层, 俗名串钱柳, 是一种常绿灌木或小乔木, 原产于澳大利亚, 中国引进已有百年历史, 在中国多个地区都有栽种。在广东省也有大量的垂枝红千层种植, 主要用作绿化观赏树木。近年来, 红千层属的化学成分研究非常活跃, 已从中报道这个属的主要成分是间苯三酚类化合物以及黄酮类化合物<sup>[3-9]</sup>, 以往的研究关注点主要是从垂枝红千层中发

收稿日期: 2017-01-19 接受日期: 2017-04-01

基金项目: 广东省科技厅科技类项目 (2011B060400014); 国家自然科学基金项目 (81502949); 广东省自然科学基金项目 (2015A030310482, 2016A030313149)

\* 通信作者 Tel: 86-20-38297302; E-mail: xyhyxy@scau.edu.cn

现抗菌和抗肿瘤的活性成分,但垂枝红千层的抗虫活性成分的研究还未见报道。本研究采用植物化学手段对垂枝红千层的化学成分进行分离鉴定并分析其对甜菜夜蛾的毒杀活性,旨在为充分开发利用红千层植物资源提供理论依据。

目前,国内外对垂枝红千层的化学成分的研究报道还比较少,并且同种植物随着生长条件的不同其次生代谢产物往往会有较大差异。为进一步开发利用该植物的化学资源,本实验以垂枝红千层叶体积分数95%乙醇提取物为原料,从其乙酸乙酯萃取部共分离得到13个化合物,鉴定如下:3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(1)、槲皮素(2)、5,4'-二羟基-7-甲氧基-6,8-二甲基黄酮(3)、山奈酚(4)、5-羟基-7,4'-二甲氧基-6-甲基黄酮(5)、杜鹃素(6)、没食子酸甲酯(7)、原儿茶酸(8)、没食子酸(9)、2,6-二羟基-4-甲氧基异戊烯基间苯三酚(10)、vimifoliol(11)、丁二酸(12)及白桦酸(13)。化合物1-9、11、12为首次从该植物中分离得到。杀虫活性研究表明间苯三酚类化合物10具有明显的杀二龄甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua* Hübner)活性,其活性与阳性对照药鱼藤酮相当,值得进一步深入的研究。

## 1 仪器与材料

Eyela N-1100 旋转蒸发仪、Eyela SB-1100 水浴锅、Eyela Aspirator A-1000S 循环水真空泵(Tokyo Rikakai,日本);DLSB-5/20 低温冷却循环泵(郑州长城科工贸有限公司,中国);WFH-203 三用紫外分析仪(上海精科实验有限公司,中国);APCI 2000 LC-MS-MS (Applied Biosystems,美国);Bruker Avance 600 M 核磁共振波谱仪(Bruker,瑞士);Bruker Avance 500 M 核磁共振波谱仪(Bruker,瑞士);1702-MPS 万分之一电子天平(Startorius GmbH Göttingen,德国);KH-500 超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司,中国);具盖塑料小瓶;培养皿;甘蓝叶;二龄末甜菜夜蛾。

柱色谱硅胶(80~100目、100~200目、200~300目,青岛海洋化工厂,中国);柱层析反相硅胶 RP-18(50 μm、70 μm, J. T. Baker, 美国);柱层析凝胶为 Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences, 瑞典);其它有机溶剂和化学药品均为国产分析纯。

垂枝红千层叶采自中国科学院华南植物园,经中国科学院华南植物园邓云飞研究员鉴定为桃金娘科红千层属植物垂枝红千层(*Callistemon viminalis*),样本保存于中国科学院华南植物园天然产物化学生

物化学实验室。

## 2 提取与分离

取红千层叶 10 kg,充分粉碎,用95%的乙醇室温浸泡3次,每次约3 d,合并滤液减压浓缩得浸膏约1000 g。向浸膏中加入水形成悬浊液,依次用正己烷与乙酸乙酯萃取,回收溶剂后得正己烷部80 g、乙酸乙酯部340 g。

将乙酸乙酯部340 g进行硅胶(80~100目)柱层析,正己烷-乙酸乙酯(20:1→0:1)梯度洗脱,经TLC薄层层析检测合并主点相同的流分,得到7个组分:Fr. A~G。

Fr. C(40 g)经反相 C<sub>18</sub> 柱,用甲醇-水(60%→100%)梯度洗脱,得到三个组分 Fr. C1~C3。Fr. C1 再经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:3进行洗脱合并相同流分后,再经硅胶柱层析,洗脱体系为正己烷-丙酮(8:1→1:1),得化合物3(5.0 mg)和13(6.0 mg)。Fr. C2 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:3进行洗脱合并相同流分后,再经反复硅胶柱层析,洗脱体系为正己烷-丙酮(4:1→1:1),得化合物5(4.0 mg)。Fr. C3 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:3进行洗脱合并相同流分后,析出白色晶体化合物6(3.0 mg)。

Fr. D(25 g)经反相 C<sub>18</sub> 柱,用甲醇-水(50%→100%)梯度洗脱,得到两个组分 Fr. D1~D2。Fr. D1 再经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:1进行洗脱合并相同流分后,再经硅胶柱层析,洗脱体系为氯仿-甲醇(10:1→5:1),得化合物2(20 mg)和10(30 mg)。Fr. D2 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:3进行洗脱合并相同流分后,一段时间的静置析出淡黄色固体,其不溶于氯仿,易溶于甲醇,将其进行母液分离,培养晶体,最终得到黄色固体化合物4(18 mg)。

Fr. F(35 g)经反相 C<sub>18</sub> 柱,用甲醇-水(50%→100%)梯度洗脱,得到三个组分 Fr. F1~F3。Fr. F1 再经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用氯仿-甲醇=1:3进行洗脱合并相同流分后,再经硅胶柱层析,洗脱体系为氯仿-甲醇(10:1→2:1),合并主点,放置挥发溶剂析出白色固体为化合物7(10.0 mg),剩余母液经制备薄层色谱得化合物8(3.0 mg)和9(5.0 mg)。Fr. F2 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20,用甲醇进行洗脱合并相同流分后得两个组分,其中一个组分经一段时间的静置析出白色固体,其不溶于氯仿,易溶于甲醇,将其进行母液分离,培养晶体,最终得

到白色固体化合物 **12** (4.0 mg), 母液经反复硅胶柱层析得化合物 **11** (7.0 mg)。Fr. F3 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用甲醇进行洗脱合并相同流分后, 再经硅胶柱层析, 洗脱体系为氯仿-甲醇 (10:1→2:1), 可得化合物 **1** (4.0 mg)。

### 3 结构鉴定

**化合物 1** 黄色粉末;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$  7.60 (1H, s, H-5'), 7.52 (1H, s, H-5), 4.05 (6H, d,  $J = 8.6$  Hz, 3'-OCH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.99 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  158.9 (C-7'), 158.8 (C-7), 154.2 (C-4'), 153.1 (C-4), 141.9 (C-2'), 141.5 (C-2), 141.3 (C-3'), 140.7 (C-3), 113.8 (C-6'), 112.9 (C-6), 112.4 (C-1'), 112.2 (C-1), 111.6 (C-5), 108.0 (C-5'), 61.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 61.5 (3'-OCH<sub>3</sub>), 57.19 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献基本一致<sup>[10]</sup>, 鉴定化合物 **1** 为 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸。

**化合物 2** 黄色针晶 (甲醇);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  7.83 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.6$  Hz, H-6'), 7.00 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.54 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-8), 6.27 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  176.5 (C-4), 164.9 (C-7), 162.0 (C-5), 157.8 (C-9), 148.2 (C-4'), 146.9 (C-2), 145.7 (C-3'), 136.7 (C-3), 123.7 (C-1'), 121.4 (C-6'), 116.2 (C-2'), 115.7 (C-5'), 104.0 (C-10), 99.0 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素。

**化合物 3** 黄色粉末;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$  13.04 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, s, H-3), 3.74 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 2.31 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 2.08 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  183.0 (C-4), 164.5 (C-2), 162.5 (C-7), 161.8 (C-4'), 156.8 (C-5), 152.8 (C-9), 129.0 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 113.5 (C-6), 109.1 (C-8), 107.0 (C-10), 103.2 (C-3), 60.8 (7-OCH<sub>3</sub>), 8.8 (8-CH<sub>3</sub>), 8.5 (6-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献基本一致<sup>[12]</sup>, 鉴定化合物 **3** 为 5,4'-二羟基-7-甲氧基-6,8-二甲氧基黄酮。

**化合物 4** 黄色晶体;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  12.18 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d,  $J$

$= 8.9$  Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3', 5'), 6.54 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 6.27 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  175.7 (C-4), 164.1 (C-7), 161.4 (C-9), 159.3 (C-4'), 156.9 (C-5), 146.2 (C-2), 135.7 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 98.3 (C-6), 93.6 (C-8)。以上数据与文献基本一致<sup>[13]</sup>, 鉴定化合物 **4** 为山奈酚。

**化合物 5** 黄色晶体;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.88 (1H, s, 5-OH), 7.85 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 7.02 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 3.93 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 2.12 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  182.4 (C-4), 163.6 (C-2), 163.4 (C-7), 162.5 (C-4'), 158.5 (C-5), 155.9 (C-9), 128.0 (C-3', 5'), 123.8 (C-1'), 114.5 (C-2', 6'), 109.0 (C-6), 105.0 (C-10), 104.5 (C-3), 89.3 (C-8), 55.9 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (4'-OCH<sub>3</sub>), 7.3 (6-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献基本一致<sup>[14]</sup>, 鉴定化合物 **5** 为 5-羟基-7,4'-二甲氧基-6-甲基黄酮。

**化合物 6** 黄色晶体;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  12.35 (1H, s, OH), 7.35 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 5.37 (1H, dd,  $J = 12.7, 3.0$  Hz, H-2), 3.05 (1H, ddd,  $J = 17.0, 12.7, 1.2$  Hz, H-3a), 2.74 (1H, dd,  $J = 17.0, 3.1$  Hz, H-3b), 2.02 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.01 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  197.9 (C-4), 163.4 (C-9), 159.1 (C-7), 158.8 (C-5), 131.5 (C-4'), 130.2 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 104.6 (C-6), 103.9 (C-8), 103.7 (C-10), 79.8 (C-2), 44.1 (C-3), 8.8 (6-CH<sub>3</sub>), 8.0 (8-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献基本一致<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物 **6** 为杜鹃素。

**化合物 7** 白色固体;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.07 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, OMe);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  169.1 (C-7), 146.3 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 121.4 (C-1), 110.1 (C-2, 6), 52.3 (7-OMe)。以上数据与文献基本一致<sup>[16]</sup>, 此化合物为没食子酸甲酯。

**化合物 8** 黄色粉末;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.46 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 7.41 (1H, dd,  $J = 8.3, 1.9$  Hz, H-6), 6.82 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  170.7

(COOH), 149.1 (C-4), 144.3 (C-3), 122.3 (C-1, 6), 116.5 (C-2), 114.3 (C-5)。以上数据与文献基本一致<sup>[17]</sup>, 鉴定化合物 **8** 为原儿茶酸。

**化合物 9** 白色固体; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 7.07 (2H, s, H-2, 6); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 170.5 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-1), 122.1 (C-4), 110.4 (C-2, 6)。以上数据与文献基本一致<sup>[16]</sup>, 鉴定化合物 **9** 为没食子酸。

**化合物 10** 白色固体; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.97 (2H, s, H-3, 5), 3.79 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 2.98 (2H, m, H-8), 2.28 (1H, m, H-9), 1.00 (3H, s, H-10), 0.99 (3H, s, H-11); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 206.4 (C-7), 165.7 (C-2, 6), 163.6 (C-4), 105.2 (C-1), 94.3 (C-3, 5), 56.5 (4-OCH<sub>3</sub>), 52.7 (C-8), 25.5 (C-9), 22.8 (C-10, 11)。以上数据与文献基本一致<sup>[18]</sup>, 鉴定化合物 **10** 为 2, 6-二羟基-4-甲氧基异戊烯基间苯三酚。

**化合物 11** 白色晶体; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.91 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-4), 5.86 (1H, dd, *J* = 15.6, 5.4 Hz, H-8), 5.79 (1H, dd, *J* = 15.6, 1.1 Hz, H-7), 4.41 (1H, tt, *J* = 6.4, 5.4 Hz, H-9), 2.49 (1H, m, H-2b), 2.25 (1H, dd, *J* = 17.2, 1.1 Hz, H-2a), 1.90 (3H, d, *J* = 1.4 Hz, H-13), 1.30 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.09 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 197.9 (C-3), 162.5 (C-5), 135.7 (C-8), 129.0 (C-4), 127.0 (C-7), 79.1 (C-6), 68.1 (C-9), 49.7 (C-2), 41.1 (C-1), 24.0 (C-11), 23.8 (C-10), 22.9 (C-12), 18.9 (C-13)。以上数据与文献基本一致<sup>[19]</sup>, 鉴定化合物 **11** 为 vimifoliol。

**化合物 12** 针状结晶 (甲醇); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.2 (2H, s, COOH), 2.41 (4H, s, H-2, 3); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 174.0 (COOH), 28.9 (C-2, 3)。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故确定该化合物为丁二酸 (琥珀酸)。

**化合物 13** 白色粉末; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.74 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-29a), 4.60 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-29b), 3.18 (1H, *J* = 11.4, 4.7 Hz, H-3), 3.00 (1H, td, *J* = 10.7, 4.8 Hz, H-19), 1.69 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.4 (C-28), 150.4 (C-20), 109.7 (C-29), 79.0 (C-3), 56.3 (C-17), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 49.3 (C-19), 46.9 (C-18), 42.5 (C-14), 40.7 (C-8), 38.9 (C-4), 38.7 (C-13), 38.4 (C-1), 37.2 (C-10), 37.0 (C-22), 34.3 (C-7), 32.2 (C-16), 30.6 (C-15), 29.7 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 25.5 (C-12), 20.9 (C-11), 19.4 (C-30), 18.3 (C-6), 16.1 (C-26), 16.0 (C-25), 15.4 (C-24), 14.7 (C-27)。以上数据与文献报道一致<sup>[21]</sup>, 故确定该化合物为白桦酸。

## 4 杀虫活性

采用饲料载毒法对化合物 **2**、**4**、**10** 进行了对二龄末甜菜夜蛾的杀虫活性粗筛, 并用鱼藤酮作为阳性对照<sup>[22,23]</sup>。万分之一天平称取化合物 **2**、**4**、**10** 和鱼藤酮各约 4 mg, 用 50 μL DMSO 溶解, 再用约 350 μL 清水充分振荡超声分散。配成 10000 ppm 的化合物乳液。在塑料小瓶中加入 100 μL 人工饲料, 待饲料干后, 分别用 100 μL 化合物乳液铺满饲料表面, 设置三个重复。待其完全渗入饲料后, 每小瓶接入 10 头左右试虫, 以幼虫身体发僵、触及全身不动者视为死亡。以加 100 μL 清水铺满人工饲料表面, 设置三个重复作为对照。于 48 h 后检查结果, 计算死亡率和校正死亡率, 结果如表 1 所示。

死亡率和校正死亡率分别按下述公式计算:

$$\text{死亡率}(\%) = (\text{死亡虫数} / \text{供试虫数}) \times 100\%$$

$$\text{校正死亡率}(\%) = [(\text{处理组死亡率} - \text{对照组死亡率}) / (1 - \text{对照组死亡率})] \times 100\%$$

表 1 化合物 (10000 ppm) 对二龄末甜菜夜蛾的杀虫活性

Table 1 Insecticidal activities of compounds against late second instar larvae of *Spodoptera exigua*

化合物 (10000 ppm) Compounds (10000 ppm)	48 h 死亡率 (%) Mortality rate after 48 hours (%)	48 h 校正死亡率 (%) Corrected mortality rate after 48 hours (%)
空白对照 Control	3.03	-
2	0.00	-3.13
4	0.00	-3.13
10	59.52	58.26
鱼藤酮 Rotenone	71.88	71.00

表1显示化合物2和化合物4在10000 ppm浓度时对二龄末甜菜夜蛾没有杀虫活性,而化合物10在二龄末甜菜夜蛾的杀虫活性粗筛中表现出一定活性,48 h 幼虫校正死亡率达到59.52%,稍弱于阳性对照鱼藤酮(48 h 幼虫校正死亡率71.88%)。

#### 参考文献

- 1 Tantawy ME. Morpho-anatomical study on certain taxa of myrtaceae. *Asian J Plant Sci*, 2004, 3: 274-285.
- 2 Zhang HG (张宏达), Wang Y (缪汝槐), Chen J (陈介), et al. Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press, 1984. 53, 28-29.
- 3 Khambay BPS, Beddie DG, Hooper AM, et al. New Insecticidal tetradecahydroxanthenediones from *Callistemon viminalis*. *J Nat Prod*, 1999, 62: 1666-1667.
- 4 Rattanaburi S, Mahabusarakam W, Phongpaichit S, et al. Acylphloroglucinols from *Callistemon lanceolatus* DC. *Tetrahedron*, 2013, 69: 6070-6075.
- 5 Wu L, Luo J, Zhang YL, et al. Isolation and biomimetic synthesis of (±)-calliviminones A and B, two novel Diels-Alder adducts, from *Callistemon viminalis*. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56: 229-232.
- 6 Wu L, Luo J, Wang XB, et al. Calliviminones C-H: six new hetero- and carbon-Diels-Alder adducts with unusual skeletons from the fruits of *Callistemon viminalis*. *RSC Adv*, 2015, 114: 93900-93906.
- 7 Cao JQ, Huang XJ, Li YT, et al. Callistrilones A and B, triketone-phloroglucinol- monoterpene hybrids with a new skeleton from *Callistemon rigidus*. *Org Lett*, 2016, 18: 120-123.
- 8 Liu HX, Chen K, Liu Y, et al. Calliviminols A-E, new terpenoid-conjugated phloroglucinols from the leaves of *Callistemon viminalis*. *Fitoterapia*, 2016, 115: 142-147.
- 9 Liu HX, Chen YC, Liu Y, et al. Acylphloroglucinols from the leaves of *Callistemon viminalis*. *Fitoterapia*, 2016, 114: 40-44.
- 10 Ye G, Peng H, Fan MS, et al. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus*. *Chem Nat Comp*, 2007, 43: 125-127.
- 11 Zhou RG (周荣光), Yang ZX (杨兆祥), Wang J (王金), et al. Chemical constituents from leaves of *Mangifera persiciformis*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2012, 24: 1217-1219.
- 12 Park SY, Lim JY, Jeong W, et al. C-Methylflavonoids isolated from *Callistemon lanceolatus* protect PC12 cells against  $\text{A}\beta$ -induced toxicity. *Planta Med*, 2010, 76: 863-868.
- 13 Kuroyanagi M, Fukuoka M, Yoshihira K, et al. Confirmation of the structure of tilioside, an acylated kaempferol glycoside, by  $^{13}\text{C}$ -nuclear magnetic resonance. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26: 3594-3596.
- 14 Pereira SI, Freire CSR, Neto CP, et al. Chemical composition of the epicuticular wax from the fruits of *Eucalyptus globulus*. *Phytochem Anal*, 2005, 16: 364-369.
- 15 Li XF (李雪峰), Jin HZ (金慧子), Chen G (陈刚), et al. Flavonoids from the aerial parts of *Rhododendron primulaeflorum*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2009, 21: 612-615.
- 16 Sudjaroen Y, Hull WE, Erben G, et al. Isolation and characterization of ellagitannins as the major polyphenolic components of Longan (*Dimocarpus longan* Lour) seeds. *Phytochemistry*, 2012, 77: 226-237.
- 17 Zhang XP (张小坡), Pei YH (裴月湖), Liu MS (刘明生), et al. Organic acid from leaves of *Cerbera manghas*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2010, 41: 1763-1765.
- 18 Sarker SD, Latif Z, Nash RJ. Application of gradient-enhanced nuclear overhauser effect spectroscopy (GOESY) in the structure elucidation of plant secondary metabolites. *Phytochem Anal*, 2001, 12 (1): 23-27.
- 19 Zhang QY, Zhao YY, Cheng TM, et al. A new triterpenoid from *Stelmatocrypton khasianum*. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2 (2): 81-86.
- 20 Xiang L (向兰), Guo XD (郭东晓), Ju R (鞠瑞), et al. Cyclic dipeptides from *Portulaca oleracea*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38: 1622-1625.
- 21 Shash BM, Asish PK.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1517-1575.
- 22 Li XM (李秀梅), Fang JZ (方继朝). Insecticidal activity of extracts from eighteen Chinese traditional herbal plants against *Nilaparvata lugens* Stal (Homoptera: Delphacidae) and *Spodoptera exigua* (Lepidoptera: Noctuidae). *Acta Entomol Sin* (昆虫学报), 2010, 53: 298-306.
- 23 Hu GF (胡冠芳), Liu MY (刘敏艳), Shen HM (沈慧敏), et al. A study on contact toxicity of extracts from *Polygonum orientale* against 13 species of agricultural pests. *Acta Pratacul Sin* (草业学报), 2011, 20: 229-235.