

糖类研究 II. 桂皮酸类糖酯的 FABMS 研究

余诚方* 刘 倩 蔡孟深
(北京医科大学药学院有机化学教研室)
梁伟升 庞吉海 杨 缤
(北京医科大学波谱室)

[摘要] 本文报道使用快原子轰击技术测定 14 个桂皮酸类化合物糖酯的质谱, 均获得明显的准分子离子 $(M+H)^+$ 。本文还对这类化合物的 FABMS 的裂解方式进行讨论, 并与 EIMS 进行比较。这类化合物的 FABMS 与大多数的 EIMS 在文献中尚未见报道。

近年来 Nishikawa 等对糖酯类化合物进行系统的研究, 发现这些化合物具有广泛的生理活性, 为杀菌、抗真菌、抗肿瘤等^[1]。Ina 等报道桂皮酸葡萄糖酯从蔷薇科的药用植物中得到。Pagni 等也曾报道从其它植物中分离得到这类化合物^[2]。

为了深入探讨糖酯类的生理作用和合成方法, 我们应用简便的方法合成了一系列桂皮酸类的葡萄糖和丰乳糖酯^[3]。它们是 1-O-酰基-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-吡喃葡萄糖 (I~VI) 和 1-O-酰基-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-丰乳糖 (VII~XIV)。每个化合物都经过红外光谱、¹H-、¹³C-核磁共振谱、FABMS 及元素分析确证结构无误。

由于使用电子轰击质谱(EIMS)不能得到分子离子峰, 故改用 FABMS 进行测定, 其结果见表 1 和表 2。

Biemann 及 Nishikawa 等报道过 β -D-葡萄糖五乙酰酯和 1-O-酰基-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖的 EIMS 及其裂解方式^[1,4]。但使用 EI 及 FAB 技术测定桂皮酰基类糖酯还未见报道。本文讨论其裂解方式并与 EIMS 作一简单比较。图 1 和图 2 分别列出化合物 VI 的 FABMS 和 EIMS。

可以看出:

1. FABMS 获得 $(M+H)^+$ 准分子离子峰; EIMS 则不能得到, 最高质量数为 m/z 331。
2. FABMS 给出有意义的碎片离子峰, 对化合物的结构研究提供可靠的信息。如以化合物 VI 的裂解为例, FABMS 可获得 m/z 525 $(M+H)^+$, 450(a), 331(b), 177(c), 289(d), 229(e), 169(f), 109(g) 等相对丰度较强的离子峰。 m/z 525 是准分子离子, m/z 331(6) 是由于糖酯失去中性分子 3-羟基-4-甲氧基桂皮酸产生的; 该正离子相对稳定, 故其相对丰

1989 年 3 月 16 日收

• 通讯联系人

度较高。 m/z 331(b)继续裂解,得到 m/z 229(e),这可能是 m/z 331 先失去一分子乙酸得到 m/z 271,然后连续失去乙烯酮和两分子乙酸,分别生成离子 m/z 229(e), 169(f)和 109(g)。在 EIMS 中,除上述离子峰出现外,(其中 m/z 271 的丰度较 FABMS 为强)。 m/z 331 还可失去二分子 HOAc 生成 m/z 221,但是 FABMS 中则找不到或不明显。 m/z 221 继续失去乙烯酮生成 m/z 169(式 1)。

表 1 桂皮酸葡萄糖酯类 FABMS 主要离子 m/z 值及相对丰度

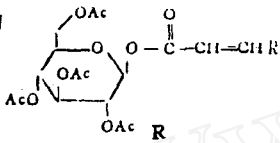
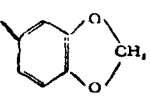
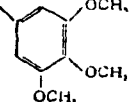
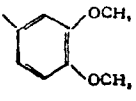
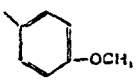
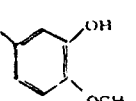
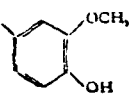
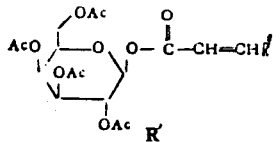
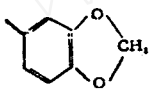
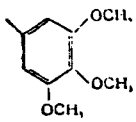
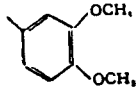
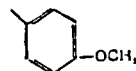
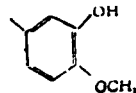
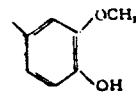
化合物 编号		$m/z(M+H)^+$ (丰度)	碎 片 离 子 m/z 值						
			a	b	c	d	e	f	g
I		479 (0.18)		331 (22)	131 (12)			169 (30)	109 (28)
II		523 (0.04)							
III		569 (0.26)	495 (22)	331 (20)	221 (16)				109 (32)
IV		539 (1.0)			191 (99)			169 (68)	109 (95)
V		509 (0.12)		331 (13)	161 (0.5)			169 (24)	109 (21)
VI		525 (20)	450 (2.0)	331 (20)	177 (45)	289	229	169 (85)	109 (100)
VII		525 (0.27)		331 (12)	177 (26)	289 (23)	229 (12)		109 (60)

表 2 桂皮酸丰乳糖酯类 FABMS 主要离子 m/z 值及相对丰度

化合物		$m/z(M+H)^+$	碎 片 离 子 m/z 值						
编号		(丰度)	a	b	c	d	e	f	g
VII		479 (0.14)	405 (0.20)	331 (47)	131 (28)	289 (12)	229 (10)	169 (50)	109 (50)
IX		523 (1.03)		331 (60)	175 (70)	289 (12)	229 (15)	169 (100)	109 (98)
X		569 (4.03)		331 (10)	221 (21)				109 (25)
XI		539 (2.3)		331 (80)	191 (42)	289 (18)	229 (17)	169 (99)	109 (92)
XII		509 (0.34)		331 (74)	161 (32)	289 (25)	229 (23)	169 (100)	109 (98)
XIII		525 (0.2)		331 (26)	177 (39)			169 (43)	109 (38)
XIV		525 (2.72)		331 (29.5)	177 (30)		229 (2.23)	169 (100)	109 (75)

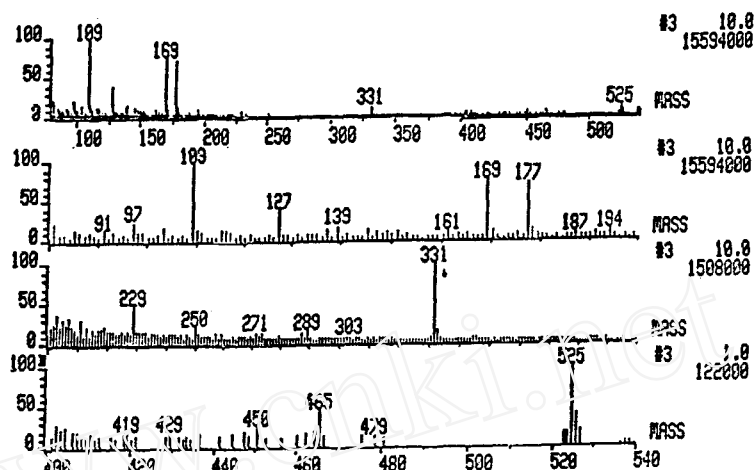


图 1 化合物 VI 的 FABMS

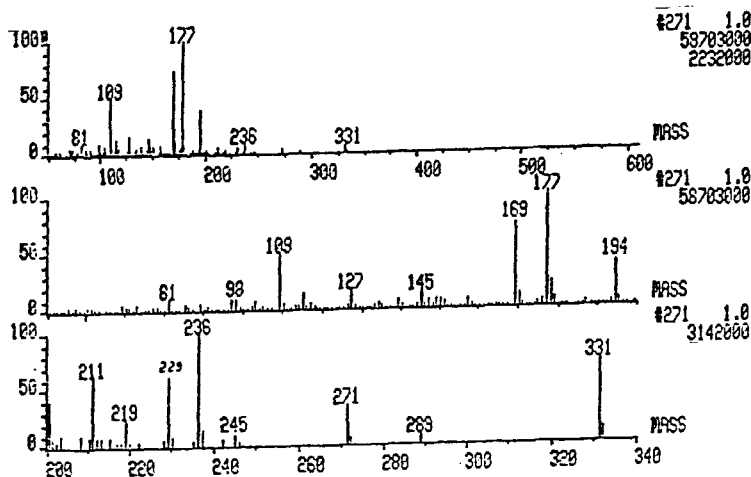


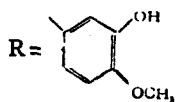
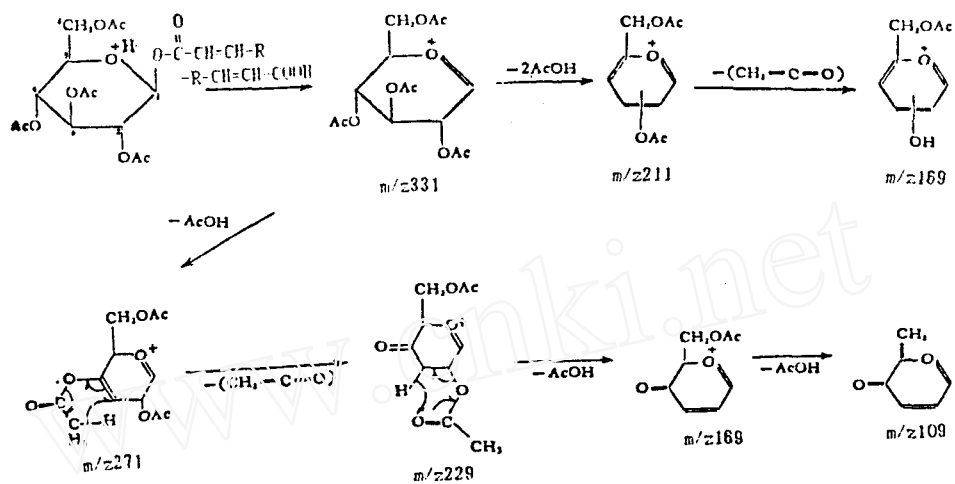
图 2 化合物的 VI 的 EIMS

在 VI 的 FABMS 中, 出现 m/z 450(a) 离子, 这可能是分子离子在 C_6 上失 CH_3-OAc 的结果。还出现 m/z 465, 这显然是准分子离子失去 $HOAc$ 形成的。

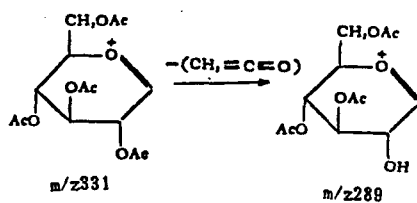
m/z 289(d) 在化合物的 FABMS 及 EIMS 中均出现。这是分子离子失去 C_1 上的酰基后生成 m/z 331, 再进一步失去乙烯酮的产物(式 2)。

3. Biemann 和 Nishikawa 等报道 β -D-五乙酰基葡萄糖及 1-O-酰基- β -D-四-O-乙酰基吡喃葡萄糖 EI 质谱, 由于糖酯的羰基 α -裂解, 生成 m/z 43 (CH_3CO^+) 及 $CH_3(CH_2)_nCO^+$ 等阳离子, 其相对丰度较强^[1,4]; 在桂皮酰糖酯类的 FABMS 及 EIMS 中, 均可找到 (RCO^+) 离子, 它们是 m/z 131, 175, 221, 191, 161, 177 等。

4. 在 FABMS 中, 葡萄糖的糖酯与丰乳糖的糖酯裂解规律及其相对丰度均无明显的区别。



式(1)



式(2)

参 考 文 献

- [1] N, Yoshihiro et al., Chem. Pharm. Bull, 23, 579(1975) ibid, 24, 387(1976)
- [2] Ina, Hiroji et al., Planta Medica., 502(1987)
- [3] 余诚方、刘倩、蔡孟深, 科学通报 20, 1550(1989)
- [4] K. Biemann et al., J. Amer. Chem. Soc., 85, 1763(1963)

Studies on Carbohydrates II . The FABMS of Glycosyl Cinnamoates Carbohydrate Esters

Yu Chengfang, Liu Qian, Cai Mengshen

(School of Pharmacy, Beijing Medical University)

Liang Weisheng, Pang Jihai, Yang Bin

(Dept. of Spectral Analysis, Beijing Medical University)

Received 16, Mar. 1989

Abstract

Fourteen 1-O-cinnamoyl- β -D-glucopyranose tetraacetate and its analogs were determined by fast atom bombardment (FAB) ionization technique. The FABMS demonstrated very clear protonated molecular ion in molecular ion area. In this paper the main fragmentation were discussed in comparison with the EIMS. The FABMS of these compounds have not appeared in the literature before.