

新骨架萹类倍半萜内酯 Versicolactone C 的质谱研究

濮金龙 何林兴* 张 玫*

(广西中医药研究所, 南宁;

*南京野生植物研究所)

〔摘要〕 本文应用质谱高分辨和亚稳跃迁, 研究新骨架萹类倍半萜内酯Versicolactone C的质谱裂解特征。为开发同系萜化合物提供质谱法基础。

银袋内酯丙 (Versicolactone C) 系从变色马兜铃 (*Aristolochia versicolor* S.M. Hwang) 的块根分离所得, 是一种新型骨架的萹类倍半萜内酯^{〔1〕}。为白色短棒状结晶, 熔点 $181\sim 182^{\circ}\text{C}$ 。高分辨质谱 $M^{+}=266.1549$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (计算值 266.1518), 结构式见图1。

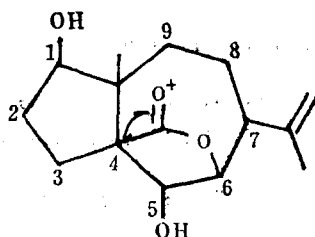


图1 银袋内酯丙的结构

银袋内酯丙 (下简称银丙) 的质谱高分辨数据见表1, 主要离子的亚稳跃迁测试见表2。银丙分子离子的裂解有两类:

(一) 功能基团的裂解, 中性小分子的丢失: M^{+} 失 H_2O 成 $m/z 248(\text{H}-\text{H}_2\text{O})^{+}$, 失 $2\text{H}_2\text{O}$ 成 $m/z 230(\text{m}-2\text{H}_2\text{O})^{+}$ 。指示分子中有两个羟基; 失 CO 得 $m/z 238(\text{M}-\text{CO})^{+}$, 失 HCOOH 得 $m/z 220(\text{M}-\text{HCOOH})^{+}$, 表明内酯环的存在; $m/z 220$ 离子失 CH_3 得 $m/z 205(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2)^{+}$ 。

(二) 骨架裂解, 有三种方式:

1. A环裂解 内酯羟基氧的自由基诱发, $\text{C}(4)-\text{C}(15)$ 键, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 键, $\text{C}(1)-\text{C}(10)$ 键顺次 α 裂解, A环开裂并伴有氢转移得 $m/z 223(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3)^{+}$ 。银丙缺乏一般含1位羟基的倍半萜内酯常见的 $\text{C}(1)-\text{C}(10)$ 和 $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 键的同时裂解^{〔2〕}, 这是由于内酯羰基闭环在 $\text{C}(4)$ 位上, 它的自由基电子活化了 $\text{C}(4)-\text{C}(15)$ 键, 使之易断裂致 $\text{C}(4)$ 成自由基, 这就保护了 $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 键, 而活化了 $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 键。因此质谱有 $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^{+}$, 缺乏 $(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})^{+}$ 。

1987年5月19日收

是这种新骨架莫类倍半萜内酯质谱的一个特征, 见图2。B环裂解: 内酯氧的自由基诱发C(4)—C(15)键裂解, 使C(4)成自由基, 导致C(9)—C(10)键开裂, $\Delta^{11,13}$ 双键和内酯氧的同时激活, 使C(6)—C(7)键易于开裂。以上

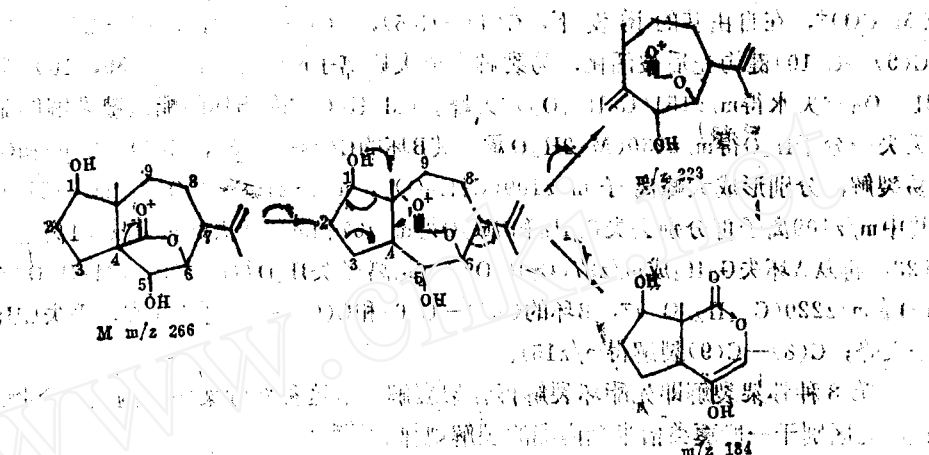


图2 A环和B环的裂解途径

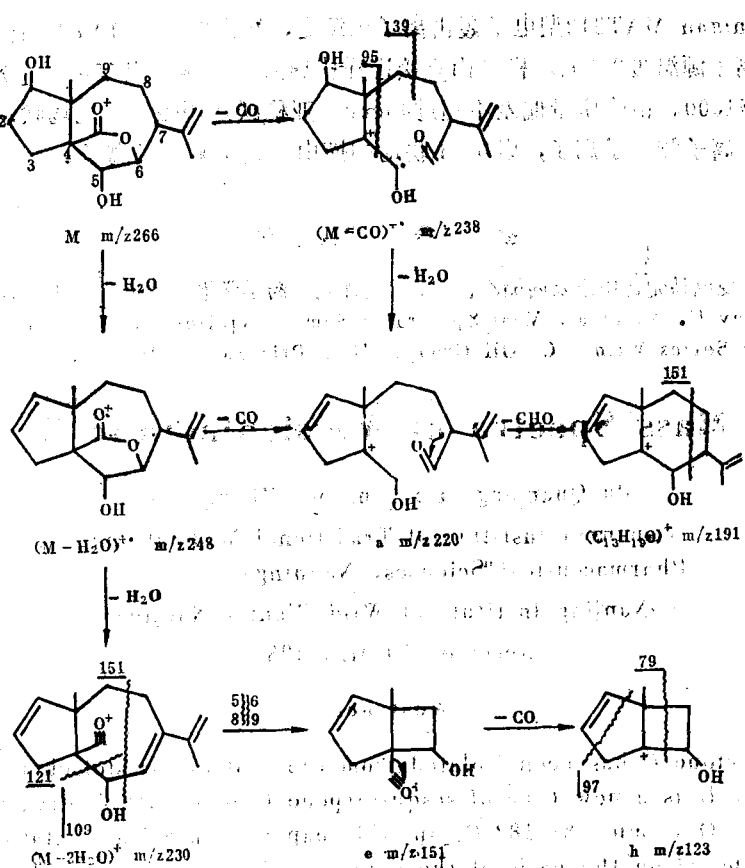


图3 银袋内酯丙骨架的裂解途径

两键的同时裂解致B环开裂得 $m/z184(C_9H_{12}O_4)^+$ 。B环的如此裂解也证实了内酯氧闭环在C(6)位, 异丙烯基连在C(7)位。C(6)—C(7)和C(9)—C(10)键同时裂解是这种新骨架萜类倍半萜内酯的又一个质谱特征, 见图2。

3. 酯环裂解后骨架裂解, 见图3。分子离子的内酯丢失CO, 伴随7位H转移成 $m/z238(M-CO)^+$, 在自由基的诱发下, C(4)—C(5), C(5)—C(6), C(6)—C(7), C(8)—C(9)和C(9)—C(10)键均先后被活化, 易裂解生成大峰离子 $m/z95, 109, 139, 169$ 等。 $m/z169(C_9H_{13}O_3)^+$ 失水得 $m/z151(C_9H_{11}O_2)^+$ 大峰。 $(M-H_2O)^+$ 内酯环的酯氧键裂解伴随氢转移, 再丢失一分子 H_2O 得 $m/z230(M-2H_2O)^+$ 。其B环的C(4)—C(5), C(5)—C(6)和C(8)—C(9)键易裂解, 分别形成大峰离子 $m/z109(C_7H_9O)^+$, $m/z121(C_8H_9O)^+$, $m/z151(C_9H_{11}O_2)^+$ 。其中 $m/z109$ 离子再分别丢失 C_3H_6 和 CH_2O 得 $m/z67$ 和 $m/z69$ 大峰; $m/z151$ 离子失CO成 $m/z123$, 再从A环失 C_2H_2 成 $m/z97(C_6H_9O)^+$, 此离子失 H_2O 得 $m/z79$ 。 $(M-H_2O)^+$ 内酯环丢失CO成 $m/z220(C_{14}H_{20}O_2)^+$, B环的C(5)—C(6)和C(6)—(7)键易开裂, 丢失CHO成 $m/z191$ 离子大峰; C(8)—C(9)裂解得 $m/z151$ 。

第3种骨架裂解即先酯环裂解再骨架裂解, 是这种新骨架萜类内酯化合物的重要质谱特征, 它区别于一般萜类倍半萜内酯的裂解规律。

实 验 部 分

质谱用Finnigan MAT312型电子轰击离子源测定, 数据处理用MAT200计算机。轰击电子能量70eV, 离子源温度200℃。样品由直接进样棒导入, 加热温度150℃。分辨率: 高分辨8000, 低分辨1000。精确质量偏差不超过4mMu。亚稳跃迁用磁场、电场联动扫描, 以B/E联动扫描由母离子测定子离子, 以 B^2/E 联动扫描由子离子测定母离子。

参 考 文 献

- [1] 张玖等, 变色马兜铃中银袋内酯乙、丙的结构测定, 药学学报, 1986, 21(4):273
- [2] Abdullaev U. A. et al, Mass Spectra of Some Sesquiterpene Lactones of the Eudesmane Series With a C_1-OH Group. Hkim Prir Soe 1979; (1):28

Mass Spectra of Versicolactone C

Pu Quanlong He Linxin* Zhang Ju*

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning)

(*Nanjing Institute of Wild Plants, Nanjing)

Received 19, May 1987

Abstract

Versicolactone C has been isolated from the root of *Aristolochia versicolor* S.M. Hwang. It is a new type of sesquiterpene lactone with hydroazulene skeleton, $C_{15}H_{22}O_4$, mp 181-182℃. In this paper its MS fragmentation pattern has been proposed on the basis of the data from high resolution technique and metastable ion measurements.