

蜜环菌己素(armillarigin)的结构测定

杨峻山

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

丛满珠

(中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 北京)

[摘要] 本文报告了蜜环菌己素(armillarigin, 6)结构的质谱测定, 证明其为倍半萜醇芳香酸酯类。

关键词: 质谱, 蜜环菌己素, 倍半萜

1988年作者曾报道从蜜环菌(*Armillaria mellea*)菌丝体分离出的五个倍半萜醇芳香酸酯类化合物, 即蜜环菌戊素(melleolide, 1), 蜜环菌甲素(armillarin, 2), 蜜环菌乙素(armillaridin, 3), 蜜环菌丁素(armillaribin, 4)和蜜环菌丙素(armillaricin, 5)的质谱裂解方式研究^[1]。现又分离出另一化合物, 为白色针状结晶, mp 114~116℃, 命名为蜜环菌己素(armillarigin), 其结构测定主要根据质谱分析, 本文报道测定结果。

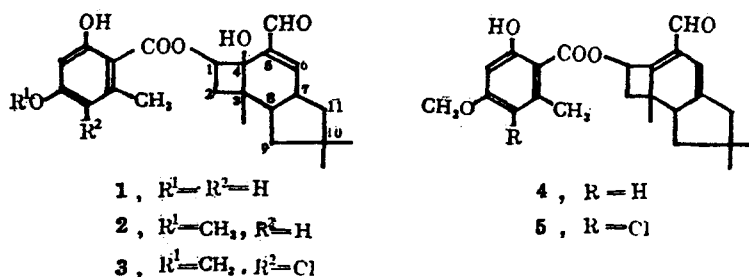


图1为蜜环菌己素的正离子EI质谱, 最高质量离子为 m/z 412, 由FABMS出现的 $M+1$ 离子 m/z 431 证实其为分子离子(m/z 430, 未出现)的失水产。由其他离子的研究, 该化合物与化合物1~5相似, 也为倍半萜醇芳香酸酯类, 各离子的化学组成测定(表1)也证明了这一点。例如基峰 m/z 165 与化合物2和4的相同, 离子 m/z 182 和 164 也一致, 因此, 这些离子也是来自芳香酸部分的碎片, 分别以 a^1, a^2 和 a^2-18 表示, 称为a系离子^[1]。

1989年4月3日收

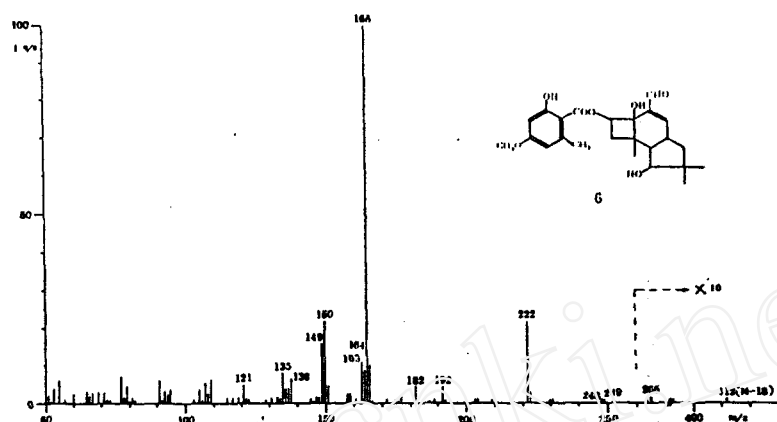


图 1 蜜环菌己素质谱

表 1 蜜环菌己素 (armillarigin, 6) 的高分辨质谱

离子	质荷比 (m/z)	相对丰度 (%)	元素组成	理论值	实验值	误差 (mmu)
M ⁺	430	未出现				
M-18	412	0.14	C ₂₇ H ₃₂ O ₆	412.1886	412.2011	12.5
	265	0.16				
b ²	249	1.1				
b ³	248	1.2	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	248.1412	248.1373	-3.9
	231	1.2	C ₁₅ H ₁₈ O ₅	231.1385	231.1403	1.8
	230	0.9				
b ⁴	222	21.7	C ₁₅ H ₁₈ O ₅	222.1256	222.1246	-1.0
	192	4.5				
a ²	182	4.5	C ₉ H ₁₀ O ₄	182.0579	182.0559	-2.0
a ¹	165	100	C ₈ H ₈ O ₄	165.0552	165.0558	0.6
a ² -18	164	8.9	C ₈ H ₈ O ₄	164.0473	164.0486	1.3
	163	11.1				
b ⁴ -72	150	21.7	C ₈ H ₁₀ O ₂	150.0681	150.0673	-0.8
b ⁴ -73	149	16.1	C ₈ H ₈ O ₂	149.0602	149.0604	0.2
	138	6.5	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.0681	138.0657	-2.4
	137	4.1	C ₈ H ₈ O ₂	137.0602	137.0574	-2.8
b ⁴ -86	136	4.0	C ₈ H ₈ O ₂	136.0525	136.0504	-2.1
	135	8.2	C ₈ H ₁₀ O	135.0810	135.0802	-0.8
	121	4.9	C ₇ H ₈ O C ₇ H ₈ O ₂	121.0653 121.0290	121.0651 121.0302	-0.2 1.2
	109	6.4				
	91	6.2				
	77	7.1				

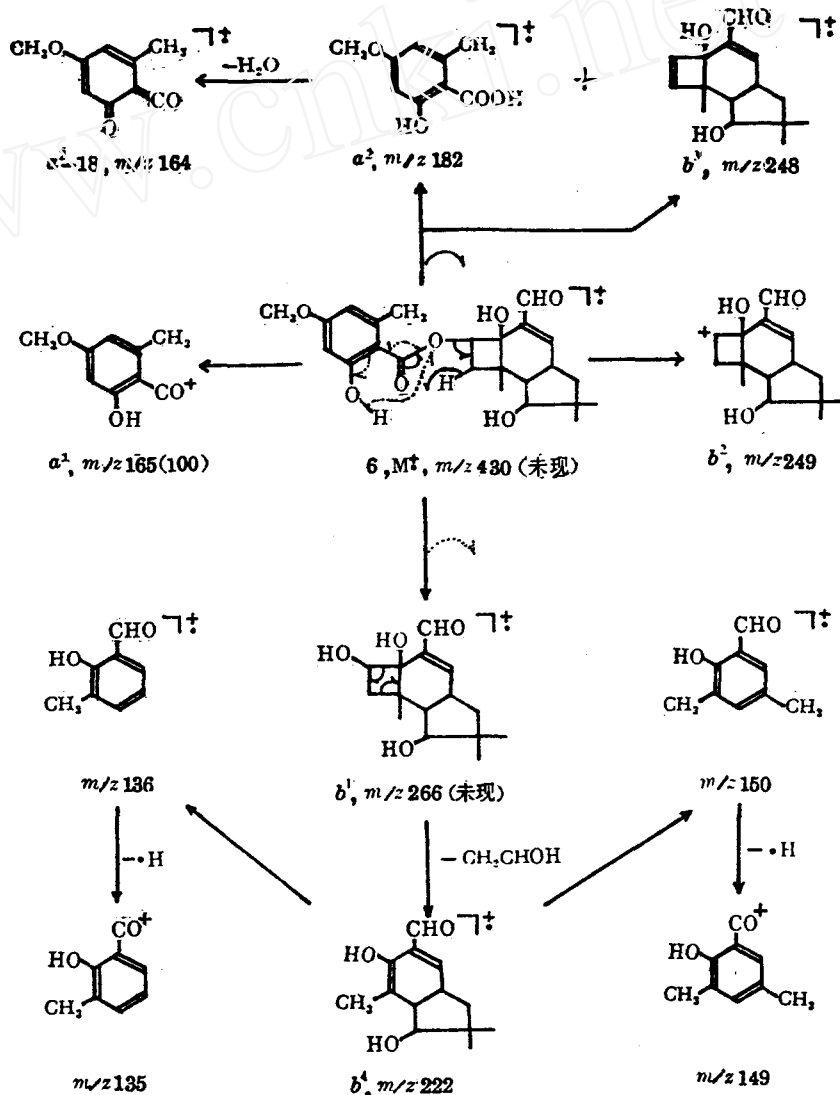
倍半萜醇芳香酸酯类还有来自醇部分的 b 系离子^[1], 其中离子 b⁴ 为辨别倍半萜醇部分的六元环为环己单烯还是环己双烯的重要质谱特征; 而互补离子 a² 和 b³ 可用来确定

分子量。蜜环菌己素的离子 a^+ 为 m/z 182, b^+ (430-182) 应为 m/z 248, 因此由图 1 中确实存在离子 m/z 248 这一事实, 分子量为 430 再次得到证实, 相应地, 离子 b^+ 应为 m/z 266, b^+ 应为 m/z 249 和 b^+ 应为 m/z 222。从相对丰度看, b^+ 没有出现, 这与 2 的情形相同, b^+ 与 b^+ 为小峰, 也与 1~3 情形相似, b^+ 具有中等强度更表明蜜环菌己素的倍半萜醇部分与化合物 1~3 的相近。但是蜜环菌己素的离子 b^+ 、 b^+ 、 b^+ 和 b^+ 均比化合物 1~3 的多 16amu, 这说明蜜环菌己素的倍半萜醇部分的六元环为环己单烯, 且比 1~3 的多一羟基。在图 1 中也出现了离子 b^+ (m/z 222) 失去五元脂环的同样质量的离子 m/z 150, 149, 136 和 121 等, 以及离子 b^+ 不含有四元环, 说明增加的羟基应在五元脂环上, C_1 、 C_2 、 C_4 、 C_7 和 C_8 位被排除。另外, 由于没有出现任何离子失去 CH_2OH 基团的迹象, 形成羟亚甲基的可能性也被排除。

余下的位置只有 C_9 和 C_{10} 。在形成离子 m/z 150 和 149 时, 考虑到空间位阻, C_{11} 形成甲基可能更为有利, 而把增加的羟基置于 C_9 , 由此, 蜜环菌己素的初步结构建议为式 6。这个结构与核磁氢谱相符。在氢谱中, C_9-H 比 $C_{11}-H$ 距共轭双键系统更远些, 应位于更高场一端, $C_{11}-H$ 或 H_b 之一应与 C_8-H (δ 2.39, dd) 的化学位移相近。谱中出现的 δ 1.64 (1H, dd) 和 δ 2.08 (1H, dd), 后者与 C_8-H 相近,

可把此二氢归属为 $C_{11}-H$ 和 H_b , 而 C_9 与增加的羟基相连 (C_9-H , δ 3.64, dd, $J=3.00$)。

蜜环菌己素 (6) 的主要裂解方式如上图。



实 验 部 分

仪器为 ZAB-2F 质谱计, 电子电离能 70eV, 高分辨率 10000, 低分辨率 1000, 直接进样, 离子源温度 200℃。

参 考 文 献

- [1] 杨峻山, 丛清珠, 化学学报, 46, 1093—1100 (1988)

Structural Determination of Armillarigin

Yang Junshan

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100050, China)

Cong Puzhu

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of
Medical Sciences, Beijing 100094, China)

Received 3, April 1989

Abstract

Strutural determination of a new natural compound, armillarigin, has completed based on mass spectrometry mainly as formula 6, a sesquiterpenol aromatic ester.

Keywords: mass spectrometry, armillarigin, sesquiterpenoids