

参考文献

- 1 Sun H D, et al. Phytochemistry, 1991, 30: 603
- 2 Sun H D, et al. Phytochemistry, 1995, 38: 437
- 3 Salimuzzaman S, et al. J Nat Prod, 1986, 49: 1086
- 4 Fred W M, et al. The Wiley (NBS Register of Mass Spec-

tral Data Vol. 6)

- 5 Harbone J B, et al. The flavonoids advances in research. London: Chapan and Hall, 1982
- 6 于德泉, 等. 分析化学手册, 第五分册, 北京: 化学工业出版社, 1993, 215

(1996-11-07 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Wanzui Xiangchacai (*Isodon loxothysus*)

Huang Hao, Sun Handong, Zhao Shouxun, et al

Nine compounds were isolated from the aerial parts of *Isodon loxothysus*. By combination of physical constants and spectral analyses, they were identified as tritriacontane (I), tetratriacontanoic acid (II), triacontanoic acid (III), heptacosanoic acid (IV), uvaol (V), β -sitosterol (VI), astragalin (VII), afzelin (VIII) and quercetin-3-O-glucoside (IX). All of them are isolated from the title plant for the first time.

绵马贯众化学成分的研究

Ⅱ. 绵马贯众中间苯三酚衍生物的质谱-质谱分析

天津市医药科学研究所(300070) 吴寿金* 杨秀贤

摘 要 应用质谱-质谱技术对绵马贯众所含间苯三酚衍生物的混合物进行了分析。根据质谱数据和间苯三酚衍生物的质谱裂解规律推定了此混合物中含有 8 种化合物: 白绵马素 AA(I), 黄绵马酸 AB(II), 绵马素 AB(III), aemulin BB(IV), 绵马酸 ABA(V), 绵马酸 ABP(VI), 绵马酸 ABB(VII), 绵马贯众素 ABBA(VIII)。化合物 II, III, IV, VI 和 VII 在该植物中均为首次报道。

关键词 绵马贯众 间苯三酚衍生物 质谱-质谱

质谱-质谱(MS-MS)是至今最新的质谱技术, 比气-质(GC-MS)联用和色-质(HPLC-MS)联用技术具有更大的优越性, 它既可测定有机化合物的单体, 更适用于混合物中微量成分的结构分析。在测定混合物时, 第一质谱(MS-I)起到分离器的作用, 可以得到混合物中各种化合物的分子离子, 然后各分子离子依次分别进入第二质谱(MS-II)系统, 从而得到混合物中各化合物的质谱结构数据。质谱-质谱技术的应用, 无疑对于中草药微量化学成分和同系物的研究具有重

要意义。

前报^[1]曾报道了从绵马贯众 *Dryopteris crassirhizoma* Nakai. 乙醚提取物中分离和鉴定了 3 种结晶单体: 绵马贯众素 ABBA、绵马酸 ABA 和白绵马素 AA。本文主要应用质谱-质谱技术对绵马贯众中所含间苯三酚衍生物的混合物进行了测定。首先可以测得该混合物的化学电离质谱(CI-MS), 其中含有 8 个化合物, 它们的质子化(M+1)分子离子分别为: m/z 405、419、433、447、613、627、641 和 821。根据间苯三酚衍生物的质谱裂解规

* Address: Wu Shoujin, Tianjin Institute of Medical and Pharmaceutical Sciences, Tianjin

吴寿金 1958 年毕业于中国药科大学, 现任天津市医药科学研究所天然药物化学室主任, 研究员, 天津市中西医结合学会中药专业委员会主任委员, 享受政府特殊津贴。近 40 年来, 一直从事于中草药化学成分的研究与开发, 发表学术论文和综述 30 余篇; 先后获省部级科技进步奖 4 项; 天津市卫生局科技成果奖 2 项; “一种新型苯醌化合物的制备方法”获国家发明专利; 肿瘤放射增敏剂马离素及其胶囊剂 1996 年获西药二类新药证书, 新华制药厂生产。

律,分析各个化合物的第二质谱数据,可以推定为以下化合物:白绵马素 AA(I), $M+1$ (m/z):405;黄绵马酸(flavaspidic acid)AB(II), $(M+1)$ (m/z):419;绵马素(aspidin)AB(III), $M+1$ (m/z):433;aemulin BB(IV), $M+1$ (m/z):447;绵马酸(filixic acid)ABA(V), $M+1$ (m/z):613;绵马酸 ABP(VI), $M+1$ (m/z):627;绵马酸 ABB(VII), $M+1$ (m/z):641;绵马贯众素(dryocrassin)ABBA(VIII), $M+1$ (m/z):821。化合物 I、V 和 VIII 在前报已有分离和鉴定的报道,不在此赘述。化合物 II、III、IV、VI 和 VII 在该植物中尚未见有报道。现将这 5 个化合物的质谱数据作一解析,并推定其化学结构。

间苯三酚衍生物类化合物的质谱均显示特征裂解方式^[2]。二元间苯三酚衍生物类化合物,其主要裂解发生在桥式次甲基的两侧,即 A 环和 B 环上,裂解时可以转移氢原子,也可以不转移氢原子。转移氢原子时是桥式次甲基与邻位羟基上的氢通过六元过渡态进行的。另一特点是含芳香环(B 环)裂解离子的丰度较强,A 环裂解离子的丰度较弱^[3]。

化合物 II:分子离子($M+1$) m/z :419(28)的第二质谱主要裂解离子有 m/z :223(20)、211(100)、209(10)、197(45)、193、181、165、153 等。通过桥式次甲基的裂解,得到丰度较强的 B 环离子 m/z :223 和 211(基峰);而 A 环裂解离子 m/z :209、197、193、181 等丰度相对较弱。这些数据与黄绵马酸 AB 的文献值一致^[4]。因此推定其为黄绵马酸 AB。其裂解方式见图 1。

化合物 III:分子离子($M+1$) m/z :433(30)的第二质谱主要裂解离子有 m/z :237(45)、225(100)、224、209(10)、208、197(20)、193、181 等。其裂解方式与化合物 II 类同。从桥式次甲基裂解,得到含 B 环的基峰离子 m/z :224 和含 A 环的互补离子 m/z :208;亦可裂解成含 B 环的强峰离子 m/z :237 和 A 环离子 m/z :209;还可得到 B 环离子 m/z :

225 和 A 环离子 m/z :197。B 环离子 m/z :224 失去 $-C_3H_7$ 可得到离子 m/z :181;A 环离子 m/z :208 失去 $-CH_3$ 可得到 m/z :193。以上数据和裂解方式与绵马素 AB 的文献值完全相符^[3],因此推定其为绵马素 AB。

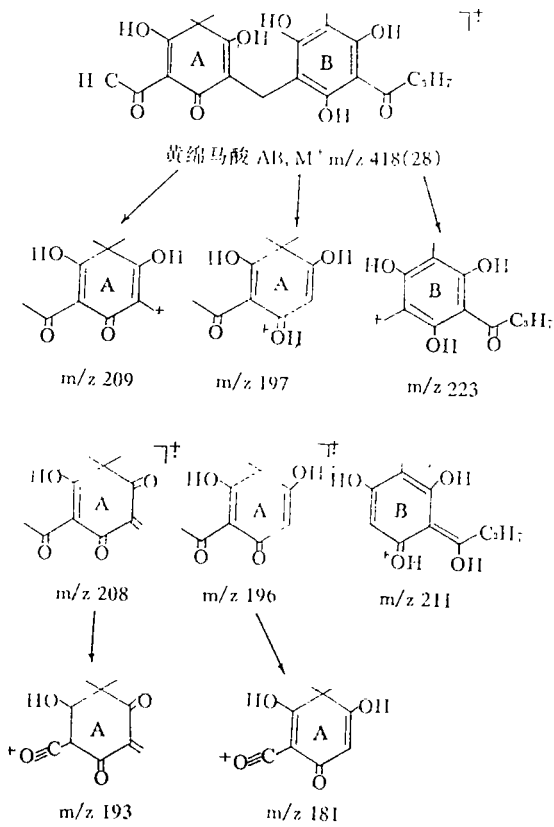


图 1 化合物 II 的裂解方式

化合物 IV:分子离子($M+1$) m/z :447(30)的第二质谱主要裂解离子有 m/z :403(20)、237(100)、236(40)、225(30)、224(25)、219、210(20)、209(25)、196(50)、193、181 和 167 等。分子离子(m/z :446)失去 $-C_3H_7$ 得 m/z :403。主要裂解由桥式次甲基开始,可得到含 B 环的基峰离子 m/z :237 和 A 环的互补离子 m/z :209;亦可得到 B 环离子 m/z :236 和 A 环的互补离子 m/z :210。B 环还可得到离子 m/z :196,另外离子 m/z :236、224 和 210 分别失去 $-C_3H_7$ 后,可得离子 m/z :193、181 和 167。以上数据和裂解方式与 aemulin BB 的文献值一致^[5],因此推定为

aemulin BB。

三元间苯三酸类衍生物的绵马酸类化合物由 A、B、C 三个环通过二个桥式次甲基连接组成。其裂解方式仍从桥式次甲基开始,可以先形成二元离子,再进一步裂解成单元离子。化合物 VI: 分子离子 $(M+1)m/z$: 641 (100) 化合物的第二质谱主要裂解离子有 m/z : 432 (40)、404 (85)、237 (45)、225 (80)、209 (30)、197 (40) 和 153 (10) 等。高质区较强的离子有 m/z : 432 和 404。 m/z : 432 为失去 A 环及桥式次甲基并向 B 环转移一个氢原子的产物; m/z : 404 为失去 C 环及桥式次甲基并向 B 环转移一个氢原子的产物。此外,从 A 环可进一步裂解得到离子 m/z : 209、197; 从 B 环可裂解为离子 m/z : 209、153; 从 C 环又可得到离子 m/z : 237、225 等。以上数据与

绵马酸 ABB 文献值一致^[6],因此可推定为绵马酸 ABB。

化合物 VI: 分子离子 $(M+1)m/z$: 627 (80) 第二质谱的主要裂解离子有 m/z : 418 (40)、404 (45)、223 (10)、209 (40)、197 (100)、196 (32)、153 (10) 等。绵马酸类化合物由于其 B 环均相同,因此从 A 环和 C 环出现不同的特征离子就可判断 A 环和 C 环上取代基的差异。从化合物 VI 与 VII 的离子比较, m/z : 404、209、197、196 和 153 均相同,说明 A 环和 B 环系列的离子相同。所不同的是分子离子 m/z : 626,高质区离子 m/z : 418 和 C 环裂解离子 m/z : 223 与化合物 VII 的相应离子 m/z : 640、432 和 237 均减少 14 质量单位,表明 C 环侧键少一个次甲基,因此可以推定化合物 VI 为绵马酸 ABP。其裂解方式见图 2

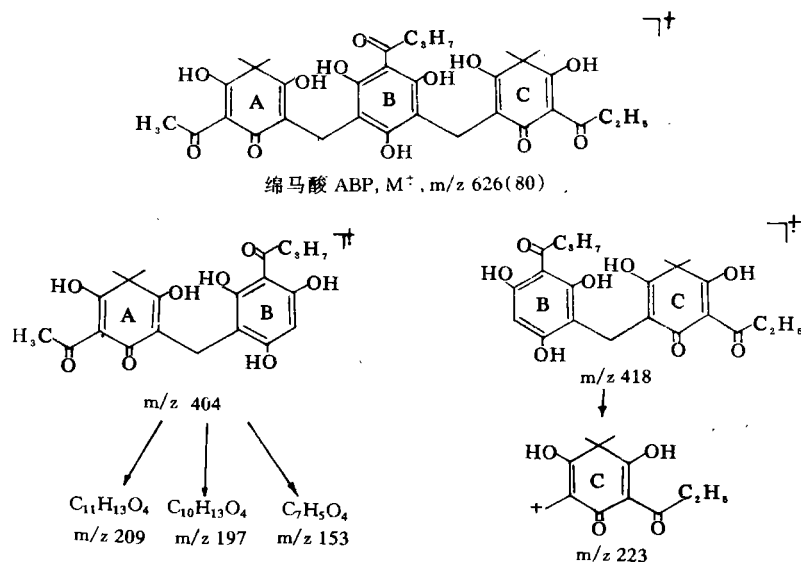


图 2 化合物 VI 的裂解方式

1 仪器和材料

样品: 绵马贯众用乙醚提取得到的总间苯三酚衍生物的混合物, 浅黄色结晶性粉末。

仪器: Finnigan TSQ 45B 型质谱-质谱联用仪。

2 实验条件

进样温度 130℃, 电子发射能量 70eV,

化学电离反应气为甲烷, 碰撞气体为氩气, 碰撞能量 CE-10eV。

致谢: 质谱-质谱由北京理工大学质谱组邓林同志测定, 特此致谢。

参考文献

- 1 吴寿金, 等. 中草药, 1996, 27(8): 458
- 2 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987: 894

国产西红花化学成分的研究

中国药科大学 中药分析教研室
药用植物栽培室 (南京 210038)

周素娣*
周锦祥

摘要 从国产栽培西红花干燥柱头的甲醇提取物分离出西红花甙类成分经光谱分析, 确定化合物 I 和 II 分别为西红花甙-I (crocine-I) 和西红花甙-II (crocine-II), 其中 II 为首次从中国栽培品西红花药材中分得。

关键词 西红花 西红花甙-I 西红花甙-II

药材西红花为鸢尾科植物番红花 (*Crocus sativus* L.) 的干燥柱头, 又名藏红花。具有活血化瘀, 散郁开结, 治忧思郁结, 胸膈痞闷, 吐血, 伤寒发狂, 惊怖恍惚, 妇女经闭, 产后瘀血腹痛, 跌扑肿痛^[1]。本品在历史上依靠进口, 见到的样品有外表加油、掺假、含量低现象存在。现在我国已引种栽培成功, 质量优于进口品, 每年并有相当数量的西红花药材出口。为研究国内栽培西红花的性质及活性成分, 我们对其化学成分进行提取、分离和鉴定, 从中分得西红花甙 I 和西红花甙 II, 其中西红花甙 II 为首次从中国栽培品西红花药材中分得。

1 仪器与药品

1.1 仪器: MPS-2000 分光光度计 (日本岛津公司); ELENMETAL ANALYZER-MOD 1106; IR PE-983 (美国珀金-埃尔默公司); AM-500 核磁共振仪 (Braker), TMS 内标; UIC 2002 质谱仪。

1.2 药品及试剂: 西红花药材 (国产品, 从新加坡进口品) 均由上海市药材公司提供; 经作者鉴定。薄层和柱层硅胶 (青岛海洋化工厂);

其余试剂为国产分析纯。

2 提取和分离

取西红花干燥药材粗粉 4g, 用石油醚、甲醇回流提取, 甲醇提取液回收甲醇得红色物, 提取物用硅胶进行柱层析, 以醋酸乙酯-甲醇-水梯度洗脱, 经纯化处理, 得化合物 I 和 II。

3 结果鉴定

化合物 I: 微小暗红色粉状结晶; mp 184℃~186℃; 其甲醇溶液与浓 H₂SO₄ 反应呈蓝色, 后变为紫堇色; 能溶于水、甲醇、难溶于苯、石油醚等非极性溶剂。Anal, C₄₄H₅₄O₃₄·3H₂O, C49.54, H6.67^[1]; UVλ_{max}^{MeOH} nm: 458, 432; MSm/z: 977 (M+H)⁺; IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 2860, 1700 (C=O), 1570, 1610 (C=C), 1600, 1470, 1220, 1060 (C-O-C); ¹HNMR (DMSO-d₆), δ: 7.31 (2 H, d, J=11.2 Hz, C_{10,10'}-H), 6.61 (2 H, dd, J=11.2, 15.0 Hz, C_{11,11'}-H), 6.78 (2 H, d, J=15.0 Hz, C_{12,12'}-H), 6.50 (2 H, dd, J=8.0, 2.5 Hz, C_{14,14'}-H), 6.80 (2 H, dd, J=8.0, 2.5 Hz, C_{15,15'}-H), 5.38 (2 H, d, J=8.1 Hz, C_{11''}-H),

* Address: Zhou Sudi, Department of Analysis Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing