

4 药理活性

对所得到的 11 个化合物进行体外细胞毒性筛选,化合物 9 显示出对 A549(人肺腺癌细胞)及 A2780(人卵巢癌细胞)细胞株具有一定的抑制作用,其 IC_{50} 分别为 9.630、5.254 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

参考文献:

- [1] 崔锡强,王洪庆,刘超,等.滇桑茎皮中抗氧化活性成分研究[J].中国中药杂志,2008,33(13):21-24.
- [2] Nomura T, Fukai T, Matsumoto J, et al. Structure of mulberrofuran C, a natural hypotensive Diels-Alder type adduct from the cultivated mulberry tree (*Morus bombycis* Koidzumii) [J]. *Heterocycles*, 1981, 16(5): 759.
- [3] Hirakura K, Fujimoto Y, Fukai T, et al. Two phenolic glycosides from the root bark of the cultivated mulberry tree (*Morus lhou*) [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(2): 218.
- [4] 戴胜军,于德泉,吕子明,等.光叶桑中酚类化合物的分离与鉴定[J].中国药物化学杂志,2006,16(2):102-105.
- [5] 张庆建,陈若芸,于德泉.鸡桑中化学成分及其抗癌和抗氧化活性研究[J].中草药,2007,38(5):663-665.
- [6] Fukai T, Pei Y H, Nomura T, et al. Components of the root bark of *Morus cathayana*: structures of five new isoprenylated flavonoids, Sanggenols A-E and a diprenyl-2-arylbenzofuran, mulberrofuran V [J]. *Heterocycles*, 1996, 43(2): 425.
- [7] Otsuka H, Fujioka S, Komiya T, et al. Studies on anti-inflammatory agents V: a new anti-inflammatory constituents of *Pyracantha crenulata* Roem [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29: 3099-3104.
- [8] Muhammad S A, Muhammad S, Waqar A, et al. A chlorinated monoterpene ketone, acylated β -sitosterol glycosides and a flavanone glycoside from *Mentha longifolia* (Lamiaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 889-895.
- [9] Sholichim M, Yamasaki K, Kasai R, et al. ^{13}C -NMR nuclear magnetic resonance of Lupane-type triterpens, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 1006-1012.

美丽红豆杉树皮中化学成分的研究

李力更,霍长虹,董玫,张嫚丽,王于芳,史清文*

(河北医科大学药学院 天然药物化学教研室,河北 石家庄 050017)

摘要:目的 研究生长在中国东南部的美丽红豆杉 *Taxus Chinensis* var. *mairei* 树皮中的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、制备薄层色谱和 HPLC 制备色谱法分离、纯化化学成分,用一维和二维核磁共振技术鉴定化合物结构。结果 从生长在中国东南部的美国红豆杉树皮中分离得到了 11 个紫杉烷二萜类化合物,分别鉴定为 2 α ,7 β ,9 α ,10 β ,19-五乙酰氧基-5 α ,11 α -二羟基-12,16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(19-去苯甲酰基-19-乙酰基紫杉宁 M)(1)、2 α ,7 α ,9 α ,10 β -四乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-11 β -羟基-12,16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(紫杉吉酚,2)、4 α ,10 β ,13 α -三乙酰氧基-2 α -苯甲酰氧基-1 β ,7 β ,9 α -三羟基-5,20-环氧-紫杉烷-11-烯(9-二氢-13-乙酰基-巴卡亭,3)、2 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-紫杉烷-4(20),11-二烯(13-二氢紫杉宁,4)、5 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -羟基-13 α -(2)-桂皮酰氧基-紫杉烷-4(20),11(12)-二烯(5)、2 α ,5 α ,13 α -三乙酰氧基-1 β ,7 β ,9 α ,10 β -四羟基-4,20-环氧-紫杉烷-11-烯(南方红豆杉醇 C,6)、2 α ,5 α ,10 β ,13 α -四乙酰氧基-1 β ,7 β ,9 α -三羟基-4,20-环氧-紫杉烷-11(12)-烯(10-乙酰基南方红豆杉醇 C,7)、2 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-13,16-环氧-紫杉烷-4(20),11-二烯(紫杉佐匹定 J,8)、9 α ,10 β -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3,11-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(9)、2 α -羟基-9 α ,10 β -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3(11)-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(10)、7 β -木糖基-10-去乙酰基紫杉醇(11)。结论 化合物 1~5、8~10 为首次从美丽红豆杉中分离得到,化合物 6、7 为首次从美丽红豆杉树皮中分离得到。

关键词:美丽红豆杉;树皮;紫杉烷类二萜

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)03-0355-07

由于紫杉醇对乳腺癌和卵巢癌的神奇疗效、独特的抗癌机制、新颖的结构以及有限的资源,引起全世界的研究者对紫杉烷类化合物产生极大兴趣。研究者们对红豆杉属不同种红豆杉的化学成分进行了大量的研究,以期发现新的紫杉醇类似物,从而进一步开发紫杉醇的药源或寻找到新颖结构的抗癌活性物质。尽管已有超过 500 个紫杉烷类化合物报

道^[1,2],但是仍然有新的紫杉烷类化合物不断被分离得到^[3,4]。美丽红豆杉 *Taxus Chinensis* var. *mairei*(Leme $\acute{e}$ et L $\acute{e}$ l.) Cheng et L. K. Fu,又称南方红豆杉,属于红豆杉科(Taxaceae)红豆杉属 *Taxus* L. 植物,为常绿乔木,主要分布在我国东南部如台湾、福建、江西、浙江、安徽等区域的海拔 1 000~1 500 m 以下的山地。有学者也曾对美丽红

收稿日期:2009-09-15

基金项目:科技部 863 科研基金资助项目(2003AA2Z3527);河北省引进留学人员基金课题;河北省自然科学基金资助项目(08B032)

*通讯作者 史清文 Tel: (0311) 86265634 E-mail: shiqingwen@hebmu.edu.cn

豆杉化学成分进行了较多的研究^[5]。笔者在对生长在江西的美丽红豆杉树皮进行化学成分研究过程中,从中分离得到了 11 个紫杉烷二萜类化合物,通过 1D 和 2D-NMR 等波谱分析,确定其结构分别为 2 α ,7 β ,9 α ,10 β ,19-五乙酰氧基-5 α ,11 α -二羟基-12,16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(19-去苯甲酰基-19-乙酰基紫杉宁 M)(1)、2 α ,7 α ,9 α ,10 β -四乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-11 β -羟基-12,16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(紫杉吉酚,2)、4 α ,10 β ,13 α -三乙酰氧基-2 α -苯甲酰氧基-1 β ,7 β ,9 α -三羟基-5,20-环氧-紫杉烷-11-烯(9-二氢-13-乙酰基-巴卡亭,3)、2 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-紫杉烷-4(20),11-二烯(13-二氢紫杉宁,4)、5 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -羟基-13 α -(Z)-桂皮酰氧基-紫杉烷-4(20),11(12)-二烯(5)、2 α ,5 α ,13 α -三乙酰氧基-1 β ,7 β ,9 α ,10 β -四羟基-4,20-环氧-紫杉烷-11-烯(南方红豆杉醇 C,6)、2 α ,5 α ,10 β ,13 α -四乙酰氧基-1 β ,7 β ,9 α -三羟基-4,20-环氧-紫杉烷-11(12)-烯(10-乙酰基南方红豆杉醇 C,7)、2 α ,9 α ,10 β -三乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-13,16-环氧-紫杉烷-4(20),11-二烯(紫杉佐匹定 J,8)、9 α ,10 β -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3,11-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(9)、2 α -羟基-9 α ,10 β -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3(11)-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(10)、7 β -木糖基-10-去乙酰基紫杉醇(11)。其中化合物 1~5、8~10 为首次从美丽红豆杉中分离得到,化合物 6,7 为首次从美丽红豆杉树皮中分离得到。

1 仪器和材料

柱色谱用硅胶为青岛海洋化学集团生产,230~400 目。其他所用试剂均为分析纯。制备用薄层板厚度为 0.25 或 0.5 mm(Merck 公司生产)。核磁仪为 Bruker Avance DRX-500,室温下测定,溶剂为 CDCl₃。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的一维核磁谱(1D)应用 Bruker Avance DRX-500 核磁仪在标准条件下分别在 500.13 MHz 和 125.77 MHz 测定。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的二维核磁(2D)数据即 HMQC 和 HMBC 应用标准 Bruker 脉冲测定程序。植物材料于 1995 年秋天采于中国南部江西省,保存在 0℃ 以下,经河北医科大学王建华教授鉴定为植物美丽红豆杉 *T. Chinensis* var. *mairei* (Lemé et L. é.) Cheng et L. K. Fu 的树皮。

2 提取与分离

取自然干燥的美丽红豆杉树皮 13.25 kg,用甲醇在室温下浸泡提取 2 次,减压浓缩提取液,浓缩物

用饱和的盐水溶解,再用醋酸乙酯萃取 3 次,合并萃取液。将合并的醋酸乙酯萃取液减压浓缩蒸干溶剂,得 88 g 黑色膏状物,取其中 65 g 进行硅胶柱色谱分离,用己烷、己烷-醋酸乙酯(2:1、1:1、1:2、1:4)和醋酸乙酯进行梯度洗脱,得到 6 个洗脱部分,第 3、4 部分减压浓缩后再反复进行硅胶柱色谱、制备硅胶 TLC、制备 HPLC 分离、纯化,得到 11 个化合物(分别标记为 1~11)。

3 结构鉴定

化合物 1:白色结晶。¹H-NMR(CDCl₃) δ :6.16(1H,dd, J =10.2,2.5 Hz,H-2),5.47(1H,d, J =2.8 Hz,H-9),5.44(1H,overlap,dd, J =10.6,6.1 Hz,H-7),5.30(1H,s,H-20a),5.29(1H,d, J =2.8 Hz,H-10),4.44(1H,s,H-20b),4.39(1H,d,H-19a),4.37(1H,overlap,d,H-5),4.25(1H,overlap,d,H-19b),4.18(1H,d, J =8.2 Hz,H-16a),3.69(1H,d, J =8.2 Hz,H-16b),3.63(1H,d, J =10.2 Hz,H-3),2.99(1H,dd, J =19.1,12.2 Hz,H-14a),2.69(1H,d, J =19.4 Hz,H-14b),2.41(1H,br,d, J =12 Hz,H-1),2.18(3H,s,C-2-OAc),2.15(1H,overlap,m,H-6a),2.10(6H,s,C-7-OAc,C-8-OAc),1.98(3H,s,C-9-OAc),1.95(3H,s,C-10-OAc),1.61(1H,overlap,m,H-6b),1.58(3H,overlap,s,H-17),1.17(3H,s,H-18)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ :204.3(C-13),172.1(7-乙酰氧基上的羰基 C),170.3(2-乙酰氧基上的羰基 C),169.8(9-乙酰氧基上的羰基 C),168.5(8-乙酰氧基上的羰基 C),168.0(10-乙酰氧基上的羰基 C),144.4(C-4),112.8(C-20),91.2(C-12),82.2(C-16),80.1(C-11),72.6(C-5),70.3(C-9),69.4(C-2),68.4(C-7),64.0(C-10),61.4(C-19),49.5(C-15),49.0(C-8),48.8(C-1),39.2(C-6),38.3(C-3),33.9(C-14),21.3(9-乙酰氧基上的甲基 C),21.1(10-乙酰氧基上的甲基 C),20.7(2-乙酰氧基上的甲基 C),20.6(7-乙酰氧基上的甲基 C),8-乙酰氧基上的甲基 C),14.9(C-17),12.1(C-18)。与文献报道的 2 α ,7 β ,9 α ,10 β ,19-五乙酰氧基-5 α ,11 α -二羟基-12,16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(19-去苯甲酰基-19-乙酰基紫杉宁 M)[2 α ,7 β ,9 α ,10 β ,19-pentaacetoxy-5 α ,11 α -dihydroxyl-12,16-epoxy-taxa-4(20)-ene-13-one]数据^[6]基本一致。

化合物 2:白色结晶。¹H-NMR(CDCl₃) δ :7.81~7.35(5H,m,phenyl),7.81(1H,d, J =16.1 Hz,H-3),6.91(1H,d, J =16.1 Hz,H-2),

5. 52(1H, dd, $J = 9.3, 1.2$ Hz, H-2), 5. 49(1H, br t, $J = 2.9$ Hz, H-5), 5. 44(1H, s, H-20a), 5. 40(1H, overlap, m, H-7), 5. 40(1H, m, $J = 3.2$ Hz, H-10), 4. 94(1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-9), 4. 60(1H, s, H-20b), 4. 19(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-16a), 4. 14(1H, s, C-11-OH), 3. 68(1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-16b), 3. 40(1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 3. 01(1H, dd, $J = 18.5, 11.7$ Hz, H-14a), 2. 57(1H, d, $J = 18.5$ Hz, H-14b), 2. 35(1H, br d, $J = 11.7$ Hz, H-1), 2. 23(1H, ddd, $J = 14.1, 6.1, 2.4$ Hz, H-6a), 2. 13(3H, s, C-2-OAc), 2. 11(3H, s, C-7-OAc), 2. 02(3H, s, C-9-OAc), 1. 96(3H, s, C-10-OAc), 1. 67(1H, ddd, $J = 14.1, 10.5, 3.9$ Hz, H-6b), 1. 53(3H, s, H-17), 1. 21(3H, s, H-18), 1. 10(3H, s, H-19)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 204. 8(C-13), 172. 4(9-乙酰氧基上的羰基 C), 169. 8(10-乙酰氧基上的羰基 C), 168. 4(7-乙酰氧基上的羰基 C), 168. 3(2-乙酰氧基上的羰基 C), 166. 5(C-1), 145. 9(C-3), 140. 3(C-4), 135 ~ 128. 5(6C-phenyl), 118. 2(C-2), 115. 6(C-20), 91. 7(C-12), 82. 1(C-16), 80. 2(C-11), 76. 2(C-9), 74. 3(C-5), 73. 8(C-10), 68. 6(C-2), 68. 2(C-7), 49. 7(C-15), 49. 3(C-1), 46. 3(C-8), 39. 6(C-3), 37. 1(C-6), 35. 1(C-14), 21. 5(7-乙酰氧基上的甲基 C), 21. 4(10-乙酰氧基上的甲基 C), 20. 8(9-乙酰氧基上的甲基 C), 20. 7(2-乙酰氧基上的甲基 C), 15. 7(C-17), 13. 7(C-19), 11. 9(C-18)。与文献报道的 $2\alpha, 7\alpha, 9\alpha, 10\beta$ -四乙酰氧基- 5α -桂皮酰氧基-11 β -羟基-12, 16-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(紫杉吉酚, taxagifin) 数据^[7]一致。

化合物3: 白色粉末。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 8. 1 ~ 7. 45(5H, m, phenyl), 6. 15(1H, overlap, m, H-13), 6. 15(1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-10), 5. 82(1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-2), 4. 94(1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 4. 61(1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-9), 4. 42(1H, dd, $J = 10.0, 7.8$ Hz, H-7), 4. 31(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-20a), 4. 15(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-20b), 3. 19(1H, br, $J = 6.1$ Hz, H-3), 2. 64(1H, m, H-6a), 2. 29(3H, s, C-4-OAc), 2. 21(1H, overlap, m, H-14a), 2. 20(1H, overlap, m, H-14b), 2. 19(3H, s, C-10-OAc), 2. 14(3H, s, C-13-OAc), 1. 91(3H, br, s, H-18), 1. 85(1H, m, H-6b), 1. 67(3H, overlap, s, H-19), 1. 67(3H, overlap, s, H-17), 1. 25(3H, s, H-16)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 170. 3(10-, 13-乙酰氧基上的羰基 C), 169. 6(4-乙酰氧基上的羰基 C), 167. 0(2-苯甲酰基上的羰基 C),

140. 2(C-12), 133. 9(C-11), 134 ~ 128(6C-phenyl), 83. 8(C-5), 81. 8(C-4), 78. 5(C-1), 77. 2(C-9), 76. 2(C-20), 73. 5(C-2), 72. 5(C-7), 72. 5(C-10), 69. 5(C-13), 45. 9(C-3), 42. 4(C-15), 42. 0(C-8), 35. 9(C-6), 35. 3(C-14), 27. 6(C-16), 22. 3(4-乙酰氧基上的甲基 C), 22. 0(C-17), 21. 0(10-, 13-乙酰氧基上的甲基 C), 14. 6(C-18), 12. 6(C-19)。与文献报道的 $4\alpha, 10\beta, 13\alpha$ -三乙酰氧基- 2α -苯甲酰氧基- $1\beta, 7\beta, 9\alpha$ -三羟基-5, 20-环氧-紫杉烷-11-烯(9-二氢-13-乙酰基-巴卡亭, 9-dihydro-13-acetyl-baccatin) 数据^[8,9]基本一致。

化合物4: 白色结晶。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7. 72(1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7. 6 ~ 7. 35(5H, m, phenyl), 6. 85(1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 6. 03(1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-10), 5. 95(1H, s, H-20b), 5. 86(1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-9), 5. 47(1H, dd, $J = 6.4, 2.0$ Hz, H-2), 5. 41(1H, t, $J = 2.5$ Hz, H-5), 5. 38(1H, s, H-20a), 4. 56(1H, br, dd, $J = 10.0, 5.4$ Hz, H-13), 3. 35(1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-3), 2. 69(1H, dt, $J = 15.8, 9.6$ Hz, H-14a), 2. 31(3H, s, H-18), 2. 05(3H, s, C-9-OAc), 2. 04(3H, s, C-2-OAc), 2. 00(3H, s, C-10-OAc), 1. 98(1H, overlap, m, H-6a), 1. 84(1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-1), 1. 78(2H, overlap, m, H-7), 1. 76(1H, overlap, m, H-6b), 1. 70(3H, s, H-17), 1. 59(1H, dd, $J = 15.6, 5.6$ Hz, H-14b), 0. 99(3H, s, H-16), 0. 90(3H, s, H-19)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 170. 0(10-乙酰氧基上的羰基 C), 169. 7(2-, 9-乙酰氧基上的羰基 C), 166. 5(C-1), 145. 3(C-3), 141. 9(C-4), 141. 5(C-12), 135 ~ 128(6C-phenyl), 132. 5(C-11), 118. 4(C-20), 117. 9(C-2), 79. 0(C-5), 76. 6(C-9), 72. 8(C-10), 71. 5(C-2), 67. 6(C-13), 48. 0(C-1), 43. 9(C-3), 44. 5(C-8), 37. 2(C-15), 32. 5(C-14), 31. 9(C-16), 28. 0(C-6), 27. 2(C-7), 26. 1(C-17), 20. 7(2-, 9-, 10-乙酰氧基上的甲基 C), 17. 8(C-19), 15. 8(C-18)。与文献报道的 $2\alpha, 9\alpha, 10\beta$ -三乙酰氧基- 5α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-紫杉烷-4(20), 11-二烯(13-二氢紫杉宁, 13-dihydro-taxinine) 数据^[10]一致。

化合物5: 白色晶体。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 7. 7 ~ 7. 3(5H, m, phenyl), 6. 93(1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-3), 6. 14(1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-2), 6. 06(1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-10), 5. 86(1H, overlap, d, $J = 10.6$ Hz, H-9), 5. 84(1H, overlap, m, H-13), 5. 23(1H, br, s, H-20a), 4. 86(1H, br, s, H-20b), 3. 04(1H, br, d, $J = 6.1$ Hz, H-3), 5. 41(1H, br, t, $J = 2.7$ Hz, H-5), 2. 72

(1H, dt, $J = 14.6, 10.0$ Hz, H-14a), 2.12 (3H, overlap, s, H-18), 2.12 (3H, overlap, s, C-9-OAc), 2.04 (3H, s, C-5-OAc), 2.00 (3H, s, C-10-OAc), 1.87 (1H, overlap, m, H-6a), 1.83 (1H, overlap, m, H-1), 1.80 (2H, overlap, m, H-2), 1.80 (2H, overlap, m, H-7), 1.70 (1H, overlap, m, H-6b), 1.61 (3H, s, H-17), 1.10 (3H, overlap, s, H-16), 1.08 (1H, overlap, dd, $J = 14.6, 7.0$ Hz, H-14a), 0.74 (3H, overlap, s, H-18), 0.74 (3H, s, H-19)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 170.3 (9-乙酰氧基上的羰基 C), 170.2 (5-乙酰氧基上的羰基 C), 169.7 (10-乙酰氧基上的羰基 C), 164.8 (C-1), 149.6 (C-4), 143.5 (C-3), 137.0 (C-12), 134.7 (C-11), 130~127 (6C, phenyl), 119.4 (C-2), 113.4 (C-20), 76.7 (C-9), 75.4 (C-5), 71.8 (C-10), 69.9 (C-13), 43.1 (C-8), 40.1 (C-15), 39.6 (C-1), 37.9 (C-3), 31.4 (C-14), 30.6 (C-16), 28.3 (C-2), 27.1 (C-7), 26.7 (C-6), 26.5 (C-17), 20.8 (9-乙酰氧基上的甲基 C), 20.4 (10-乙酰氧基上的甲基 C), 20.2 (5-乙酰氧基上的甲基 C), 14.4 (C-18), 17.1 (C-19)。与文献报道的 5 α , 9 α , 10 β -三乙酰氧基-5 α -羟基-13 α -(Z)-桂皮酰氧基-紫杉烷-4(20), 11(12)-二烯 [5 α , 9 α , 10 β -triacetyloxy-5 α -hydroxy-13 α -(Z)-cinnamoyloxy-taxa-4(20), 11(12)-diene] 数据^[11]基本一致。

化合物 6: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.02 (1H, br, t, $J = 8.3$ Hz, H-13), 5.36 (1H, br, s, H-2), 4.86 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-10), 4.47 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-9), 4.25 (1H, br, s, H-5), 4.19 (1H, dd, $J = 12.8, 3.9$ Hz, H-7), 3.46 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-20a), 3.23 (1H, br, s, H-3), 2.55 (1H, dd, $J = 15.6, 10.7$ Hz, H-14a), 2.35 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-20b), 2.16 (3H, s, C-2-OAc), 2.09 (3H, s, C-5-OAc), 2.05 (3H, s, C-13-OAc), 2.00 (1H, overlap, H-6a), 1.97 (3H, s, H-18), 1.95 (1H, overlap, H-6b), 1.84 (1H, d, $J = 14.7, 6.8$ Hz, H-14b), 1.58 (3H, s, H-17), 1.28 (3H, overlap, s, H-16), 1.28 (3H, overlap, s, H-19)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 169.8 (5-乙酰氧基上的羰基 C), 169.6 (13-乙酰氧基上的羰基 C), 168.7 (2-乙酰氧基上的羰基 C), 138.2 (C-11), 137.5 (C-12), 80.5 (C-9), 77.8 (C-5), 76.0 (C-1), 72.7 (C-2), 72.5 (C-10), 71.1 (C-13), 69.4 (C-7), 58.5 (C-4), 49.6 (C-20), 44.0 (C-8), 43.2 (C-15), 39.7 (C-3), 38.3 (C-14), 31.5 (C-6), 28.2 (C-16), 21.5 (2-乙酰氧基上的甲基 C), 21.3 (C-17), 21.2 (5-乙酰氧基上的甲基 C), 20.8 (13-乙

酰氧基上的甲基 C), 15.7 (C-18), 13.8 (C-19)。与文献报道的 2 α , 5 α , 13 α -三乙酰氧基-1 β , 7 β , 9 α , 10 β -四羟基-4, 20-环氧-紫杉烷-11-烯 (南方红豆杉醇 C, taxumairol C) 数据^[12]基本一致。

化合物 7: 白色结晶。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.05 (1H, br, m, H-13), 6.02 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-10), 5.33 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-2), 4.60 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-9), 4.26 (1H, dd, $J = 11.4, 4.3$ Hz, H-7), 4.20 (1H, t, $J = 2.8$ Hz, H-5), 3.47 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-20a), 3.07 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-3), 2.50 (1H, dd, $J = 15.2, 10.0$ Hz, H-14a), 2.32 (1H, overlap, d, $J = 5.3$ Hz, H-20b), 2.18 (3H, s, C-2-OAc), 2.15 (3H, s, H-18), 2.13 (3H, s, C-5-OAc), 2.10 (3H, s, C-10-OAc), 2.03 (3H, s, C-13-OAc), 2.04 (1H, overlap, m, H-6a), 1.89 (1H, overlap, m, H-6b), 1.87 (1H, overlap, m, H-14b), 1.52 (3H, s, H-17), 1.39 (3H, s, H-19), 1.23 (3H, s, H-16)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 170.2 (2-乙酰氧基上的羰基 C), 169.9 (10-乙酰氧基上的羰基 C), 169.7 (5-乙酰氧基上的羰基 C), 169.4 (13-乙酰氧基上的羰基 C), 140.3 (C-12), 136.1 (C-11), 78.3 (C-9), 78.0 (C-5), 75.9 (C-1), 74.0 (C-10), 72.5 (C-2), 71.0 (C-13), 69.5 (C-7), 58.3 (C-4), 49.8 (C-20), 46.5 (C-8), 43.3 (C-15), 40.1 (C-3), 38.4 (C-14), 32.9 (C-6), 28.3 (C-16), 21.9 (C-17), 21.6 (2-乙酰氧基上的甲基 C), 21.2 (10-乙酰氧基上的甲基 C), 21.1 (5-乙酰氧基上的甲基 C), 20.8 (13-乙酰氧基上的甲基 C), 15.3 (C-18), 13.4 (C-19)。与文献报道的 2 α , 5 α , 10 β , 13 α -四乙酰氧基-1 β , 7 β , 9 α -三羟基-4, 20-环氧-紫杉烷-11(12)-烯 (10-乙酰基南方红豆杉醇 C, 10-acetyl-taxumairol C) 数据^[12]基本一致。

化合物 8: 白色结晶。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.70 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7.6~7.38 (5H, m, phenyl), 6.69 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 6.09 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-10), 5.71 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-9), 5.47 (1H, dd, $J = 5.7, 1.7$ Hz, H-2), 5.40 (1H, br, t, H-5), 5.37 (1H, s, H-20a), 4.93 (1H, s, H-20b), 3.49 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-16a), 3.13 (1H, overlap, d, $J = 5.5$ Hz, H-3), 3.10 (1H, overlap, d, $J = 8.1$ Hz, H-16b), 2.81 (1H, br, C-13-OH), 2.28 (3H, s, H-18), 2.13 (1H, overlap, m, $J = 11.7$ Hz, H-1), 2.06 (3H, s, C-2-OAc), 2.04 (3H, s, C-9-OAc), 2.03 (1H, overlap, m, H-14a), 2.02 (1H, overlap, m, H-6a), 1.98 (3H, s, C-10-OAc), 1.79 (2H, overlap, m, H-7), 1.78

(1H, overlap, m, H-6b), 1.73 (1H, dd, $J = 13.7$, 2.4 Hz, H-14b), 1.52 (3H, s, H-17), 0.92 (3H, s, H-19)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 170.0 (2-乙酰氧基上的羰基 C), 169.5 (9-乙酰氧基上的羰基 C), 169.3 (10-乙酰氧基上的羰基 C), 166.1 (C-1), 145.2 (C-3), 141.7 (C-4), 141.4 (C-12), 135~128 (6C, phenyl), 130.6 (C-11), 118.2 (C-2), 117.7 (C-20), 96.0 (C-13), 78.7 (C-5), 76.1 (C-9), 74.3 (C-16), 69.8 (C-2), 69.6 (C-10), 48.3 (C-1), 43.7 (C-8), 42.5 (C-3), 37.4 (C-15), 35.2 (C-14), 28.0 (C-6), 27.7 (C-7), 20.9 (9-乙酰氧基上的甲基 C), 20.7 (10-乙酰氧基上的甲基 C), 20.4 (2-乙酰氧基上的甲基 C), 17.4 (C-19), 17.2 (C-17), 11.8 (C-18)。与文献报道 $2\alpha, 9\alpha, 10\beta$ -三乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-13 α -羟基-13,16-环氧-紫杉烷-4(20),11-二烯 (taxezopidine J) 数据^[13]一致。

化合物 9: 白色结晶。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 7.55~7.37 (5H, m, phenyl), 6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 5.78 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-10), 5.70 (1H, t, $J = 9.7$ Hz, H-5), 5.68 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-9), 5.63 (1H, s, H-20a), 5.53 (1H, s, H-20b), 3.38 (1H, q, $J = 7.3$ Hz, H-12), 2.66 (1H, dd, $J = 20.4, 7.1$ Hz, H-14a), 2.59 (1H, dd, $J = 15.8, 5.5$ Hz, H-2a), 2.32 (1H, d, $J = 20.4$ Hz, H-14b), 2.26 (1H, overlap, m, H-6a), 2.09 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2b), 2.05 (3H, s, C-9-OAc), 2.04 (3H, s, C-10-OAc), 1.95 (1H, t, $J = 6.3$ Hz, H-1), 1.82 (1H, m, H-6b), 1.74 (1H, m, H-7a), 1.55 (3H, s, H-17), 1.27 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-18), 1.20 (3H, overlap, s, H-19), 1.19 (3H, overlap, s, H-16), 0.97 (1H, m, $J = 14.7, 2.8$ Hz, H-7b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 215.3 (C-13), 170.8 (9-乙酰氧基上的羰基 C), 170.0 (10-乙酰氧基上的羰基 C), 166.0 (C-1), 147.8 (C-4), 145.2 (C-3), 135~128 (6C, phenyl), 125.3 (C-20), 117.9 (C-2), 83.0 (C-9), 80.4 (C-10), 75.3 (C-5), 65.4 (C-3), 57.8 (C-11), 52.3 (C-12), 48.1 (C-15), 45.4 (C-1), 44.3 (C-8), 43.8 (C-14), 36.2 (C-2), 31.3 (C-7), 28.4 (C-17), 26.4 (C-19), 26.1 (C-6), 26.1 (C-16), 21.0 (2C, 9-, 10-乙酰氧基上的甲基 C), 15.6 (C-18)。与文献报道的 $9\alpha, 10\beta$ -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3(11)-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮 [$9\alpha, 10\beta$ -diacetoxy-5 α -cinnamoyloxy-3, 11-cyclo-taxa-4

(20)-ene-13-one] 数据^[14]一致。

化合物 10: 白色结晶。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.67 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 7.55~7.37 (5H, m, phenyl), 6.39 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 5.89 (1H, s, H-20a), 5.69 (1H, overlap, d, $J = 9.7$ Hz, H-9), 5.68 (1H, s, H-20b), 5.62 (1H, overlap, d, $J = 9.7$ Hz, H-10), 5.61 (1H, overlap, m, H-5), 5.15 (1H, br, d, $J = 4.9$ Hz, H-2), 3.50 (1H, q, H-12), 2.79 (1H, d, $J = 20.6$ Hz, H-14a), 2.50 (1H, dd, $J = 20.6, 7.7$ Hz, H-14b), 2.19 (1H, overlap, m, H-6a), 2.05 (3H, s, C-9-OAc), 2.04 (3H, s, C-10-OAc), 2.01 (1H, overlap, m, H-1), 1.78 (1H, overlap, m, H-7a), 1.77 (1H, overlap, m, H-6b), 1.60 (3H, s, H-17), 1.40 (3H, H-19), 1.28 (1H, overlap, m, H-7b), 1.27 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18), 1.20 (3H, s, H-16)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 215.3 (C-13), 171.0 (9-乙酰氧基上的羰基 C), 169.8 (10-乙酰氧基上的羰基 C), 166.0 (C-1), 145.3 (C-3), 142.9 (C-4), 135~128 (6C, phenyl), 127.9 (C-20), 117.7 (C-2), 82.1 (C-9), 79.4 (C-10), 76.1 (C-5), 75.7 (C-2), 66.4 (C-3), 58.4 (C-11), 51.8 (C-12), 50.6 (C-1), 44.4 (C-8), 42.7 (C-15), 38.2 (C-14), 31.0 (C-7), 29.0 (C-17), 26.6 (C-16), 25.6 (C-6), 25.6 (C-19), 21.0 (2C, 9-, 10-乙酰氧基上的甲基 C), 15.5 (C-18)。与文献报道的 2α -羟基- $9\alpha, 10\beta$ -二乙酰氧基-5 α -桂皮酰氧基-3(11)-环氧-紫杉烷-4(20)-烯-13-酮 [2α -hydroxy- $9\alpha, 10\beta$ -diacetoxy-5 α -cinnamoyloxy-3(11)-cyclo-taxa-4(20)-ene-13-one] 数据^[15]一致。

化合物 11: 白色粉末。其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。与文献报道的 β -木糖基-10-去乙酰基紫杉醇 (β -xylosyl-10-deacetyl-taxol) 数据^[12,13]基本一致。

曾有文献报道, 化合物 1 从西藏红豆杉^[6]和东北红豆杉^[16]中分离得到; 化合物 2 分别从日本红豆杉^[7]和欧洲红豆杉^[17]中分离得到; 化合物 3 分别从东北红豆杉^[8]、加拿大红豆杉^[9]和太平洋红豆杉^[18]中分离得到; 化合物 4 从东北红豆杉^[10]中分离得到; 化合物 5 从加拿大红豆杉^[11]中分离得到; 化合物 6 从美丽红豆杉根^[12]和东北红豆杉^[16]中分离得到; 化合物 7 从美丽红豆杉根^[12]、加拿大红豆杉和中国红豆杉中分离得到^[2]; 化合物 8 从东北红豆杉^[13]中分离得到; 化合物 9、10 从加拿大红豆杉中分离得到^[14,15]; 化合物 11 从美丽红豆杉树皮^[19]和欧洲红豆杉^[20]中分离得到。

表 1 化合物 11 的 NMR 数据(¹H NMR 采用 500 MHz, ¹³C NMR 采用 125 MHz, 溶剂 acetone-*d*₆)
Table 1 NMR Data of compound 11 (500 MHz for ¹H NMR, 125 MHz for ¹³C NMR, in acetone-*d*₆)

碳位	δ(H) mult	J (Hz)	δ(C)	HMBC	NOESY
1	—		77. 6		
OH-1	3. 78 (o. s)			1, 14, 15	
2	5. 65 (d)	7. 1	74. 7	1, 3, 8, 14, 165. 6	17, 19, OH-1
3	3. 93 (d)	7. 1	46. 6	1, 2, 4, 8, 19, 20	7, 10, 18, 14a
4	—		80. 1		
5	4. 93 (dd)	9. 7, 1. 6	83. 8	7	6a
6a	2. 68 (o. m)	14. 9, 9. 6, 6. 7	35. 6		5, 6b, 7
6b	1. 88 (o. m)				
7	4. 20 (o. m)	10. 8, 6. 8	81. 4	3, 8, 19, 105. 3	3, 6a, 10, 18, (overlap Sugar 1 ')
8	—		56. 3		
9	—		209. 7		
10	5. 35 (br. s)		74. 6	9, 11, 12, 15	3, 7, 18, (overlap Sugar 1 ')
11	—		136. 0		
12	—		137. 3		
13	6. 18 (br. t)	8. 9	70. 9		14b, 16
14a	2. 34 (br. dd)	15. 4, 9. 7	36. 0	1, 2, 13	3, 14b
14b	2. 15 (dd)	15. 2, 9. 0		1, 2, 12, 13	13, 14a, OH-1
15	—		42. 9		
16	1. 16 (s)		26. 1	1, 11, 15, Me	13
17	1. 13 (s)		20. 3	1, 11, 15, Me	2, 19, OH-1
18	1. 89 (br. s)		13. 6	11, 12, 13	3, 10
19	1. 45 (s)		10. 1	3, 7, 8, 9	2, 6b, 17, 20b, (Sugar 1 ')
20ab	4. 15 (o. m)		75. 7	3, 4	19
OAc	2. 41 (s)		22. 1	170. 1	
OBz-2			165. 6		
C1			130. 0		
o	8. 10 (d)	8. 5	129. 9	C1, o, p, 165. 6	
m	7. 56 (o. t)		128. 5	130. 0	
p	7. 66 (t)	7. 5	133. 0		
1'	—		172. 7		
2'	4. 82 (o. d)	7. 3, 4. 9	73. 8	3', 172. 7	3', Ac-4, Ph-3'
OH-2'	5. 15 (d)	7. 2		2', 172. 7	
3'	5. 74 (dd)	8. 8, 4. 9	56. 0	2', 139. 2, 127. 2, 166. 5	2', 4', Ph-3', Ac-4
Ph-3'			139. 4		
o	7. 57 (o. d)		127. 2	3', o/p	
m	7. 40 (o. t)		128. 3	139. 4	
p	7. 28 (t)	7. 5	127. 2		
4'NH	8. 14 (d)	8. 5	—		6', Ph-3'
5'(CO)	—		166. 5		
Bz-6'			134. 6		
o	7. 92 (d)	7. 5	127. 1	o, p, 166. 5	
m	7. 43 (o. t)		128. 2	134. 6	
p	7. 51 (o. t)	7. 3	131. 0		
Sugar 1''	4. 18 (o. d)	7. 1	105. 1	7	
2''	3. 03 (br. t)	8. 2	73. 3		1'' 7, 4'', 3'', 5'' (overlap with 5 b)
3''	3. 28 (br. t)	8. 3	76. 2		2'' 5 b, 1''
4''	3. 42 (m)		69. 4		5 b
5'a	3. 78 (o. m)		65. 4		4'', 5 b
5 b	3. 21 (o. m)	9. 9, 11. 5			5'a

* 偶合常数的精密度为 ±0. 5 Hz

** Precision of coupling constant ±0. 5 Hz

参考文献:

- [1] Baloglu E, Kingston D G I. The taxane diterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 1448-1472.
- [2] Virinder S P, Amitabh J, Kirpal S, et al. Constituents of the yew trees [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 1267-1304.
- [3] Zhang M L, Dong M, Li X N, et al. A new taxane composed of two *N*-formyl rotamers from *Taxus canadensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 3405-3408.
- [4] Zhang M L, Dong M, Huo C H, et al. Taxpropellane A novel taxane with an unprecedented polycyclic skeleton from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Eur J Org Chem*, 2008, 32: 5414-5417.
- [5] 李存芳, 刘 勇, 董 玫, 等. 南方红豆杉化学成分的研究进展 [J]. *中草药*, 2007, 38(8): 1121-1132.
- [6] Barboni L, Gariboldi P, Torregiani E, et al. Minor taxoids from *Taxus wallichiana* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58: 934-939.
- [7] Yoshizaki F, Fukuda M, Hisamichi S, et al. Structure of taxane diterpenoids from the seeds of Japan yew (*Taxus cuspidata*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 2098-2102.
- [8] Morita H, Gonda A, Wei L, et al. 3D QSAR analysis of taxoids from *Taxus cuspidata* var. *nana* by comparative molecular field approach [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 1997, 7: 2387-2392.
- [9] Gunawardana G P, Premachandran U, Burres N S, et al. Isolation of 9-dihydro-13-acetyl-baccatin from *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55: 1686-1689.
- [10] Shi Q W, Oritani T, Zhao D, et al. Three new taxoids from

- the seeds of Japanese yew, *Taxus cuspidata* [J]. *Planta Med*, 2000, 66: 294-299.
- [11] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New minor taxanes analogues from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2003, 11: 293-303.
- [12] Shen Y C, Chen C Y. Taxanes from the roots of *Taxus mairei* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44: 1527-1533.
- [13] Shigemori H, Sakurai C A, Hosoyama H, et al. Taxezopindines J, K and L, new taxoids from *Taxus cuspidata* inhibiting Ca^{2+} -induced depolymerization of microtubules [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55: 2553-2558.
- [14] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New taxanes from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 470-476.
- [15] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New minor taxane derivatives from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1480-1486.
- [16] 李力更, 张嫚丽, 赵永明, 等. 加拿大产东北红豆杉化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(1): 18-23.
- [17] Chauviere G, Guenard D, Pascard C, et al. Taxagifine: new taxane derivative from *Taxus baccata* L. (Taxaceae) [J]. *Chem Commun*, 1982, 9: 495-496.
- [18] Rao K V, Bhakuni R S, Hanuman J B, et al. Taxanes from the bark of *Taxus brevifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 863-866.
- [19] 陈未名, 张佩玲, 吴 斌, 等. 云南红豆杉抗肿瘤活性成分研究 [J]. *药理学报*, 1991, 26(10): 747-754.
- [20] Senilh V, Blechert S, Colin M, et al. New analogs of taxol extracts from *Taxus baccata* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47: 131-137.

荭草苷、牡荆苷和葛根素碳苷类化合物的电喷雾质谱裂解规律及解析

白玉静¹, 卢建秋², 张宏桂^{1*}

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 北京中医药大学科技发展中心, 北京 100102)

摘 要:目的 利用电喷雾电离技术对荭草苷、牡荆苷及葛根素结构和质谱裂解规律进行研究。方法 用电喷雾串联质谱(ESI/MS)对该类化合物进行研究,并分别在正离子和负离子扫描模式下对其主要特征碎片离子进行解析。结果 正离子扫描模式下,主要通过糖苷键断裂而发生裂解;负离子扫描模式下,主要产生脱去 m/z 120、149 的碎片峰。结论 确立了碳苷类化合物的主要裂解规律,为该类化合物的快速检测提供一种有效的质谱学方法。

关键词:荭草苷;牡荆苷;葛根素;电喷雾电离质谱;碳苷类化合物

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)03-0361-04

荭草苷和牡荆苷是金莲花 *Trollius chinensis* Bunge 中的主要药效成分,具有明显的抑菌活性,结构均为黄酮单糖碳苷类化合物^[1]。葛根素是野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 中的主要活性成分,具有扩张外周血管,改善微循环,扩张冠状动脉,增加冠脉血流量的作用,结构为异黄酮单糖碳苷类化合物^[2]。电喷雾质谱(ESI/MS)作为一种先进的软电离质谱技术,在天然产物的分析中有着极为广泛的应用,具有离子化条件温和、谱图简单、分辨力好、准确度高等特点。本实验应用电喷雾电离技术对荭草苷、牡荆苷和葛根素所代表的碳苷类化合物的电喷雾电离规律进行总结,不仅是建立药材电喷雾质谱指纹图谱的基础,而且也为碳苷类化合物的生物代谢转化研究提供了参考。

1 实验部分

1.1 仪器与装置:Agilent 1100 系列液质联用仪;Agilent LC/MSD Trap XCT Plus 型质谱仪、高压二元梯度泵、二极管阵列检测器、自动进样器、柱温箱、ChemStations 化学工作站等。

1.2 材料与试剂:荭草苷、牡荆苷、葛根素均购自中国药品生物制品检定所;甲醇:色谱级(美国 Fisher 公司);水为双蒸水并经 0.45 μm 滤膜滤过。

1.3 色谱条件:Agilent XDB-C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm),流动相:水-甲醇(35:65),体积流量 0.6 mL/min。

1.4 质谱条件:ESI 离子源,离子源温度 350 $^{\circ}\text{C}$,毛细管电压 3.5 kV,雾化压力 275.8 kPa,干燥氮气流速 10 L/min,质谱扫描范围 m/z 50~750,正、负离子检出模式。

2 结果

2.1 负离子扫描模式:在负离子扫描方式下,荭草苷、牡荆苷及葛根素的共同特征是产生 2 个主要的特征碎片,产生脱去 120 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$)、149 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5$) 质量单位的碎片峰。荭草苷产生 m/z 327、299 碎片离子,牡荆苷产生 m/z 311、283 碎片离子,葛根素产生 m/z 295、267 碎片离子。

2.2 正离子扫描模式:荭草苷形成的碎片图见图 1, m/z 449. 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 是其准分子离子峰, m/z