

天然有机化合物的质谱研究

VI. 20-C-未被氧化的-对映-贝壳杉烯化合物的质谱

赵凡智 李宏** 陈能焜 陈耀祖* 华苏明

(兰州大学化学系, 兰州)

孙汉董 林中文 许云龙

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

用 EIMS、高分辨及 B/E 联动扫描技术, 对二十一个 20-C-未被氧化的-对映-贝壳杉烯化合物的结构特征进行了研究, 并讨论裂解过程与 A、B、C 环上的取代基的影响。

许多二萜化合物具有显著的生理活性及抗癌作用而受人们的关注。Fujita 等对其性质及结构已有详尽的评述^[1]。但是 20-C-未被氧化的-对映-贝壳杉烯化合物 (20-C-Nonoxygenated-ent-Kaurenes), 尚未进行系统的质谱研究。本文报道这方面的研究结果。

结果与讨论

化合物 1—21 其基本骨架为

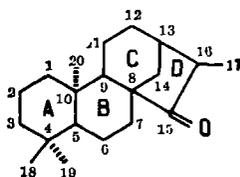
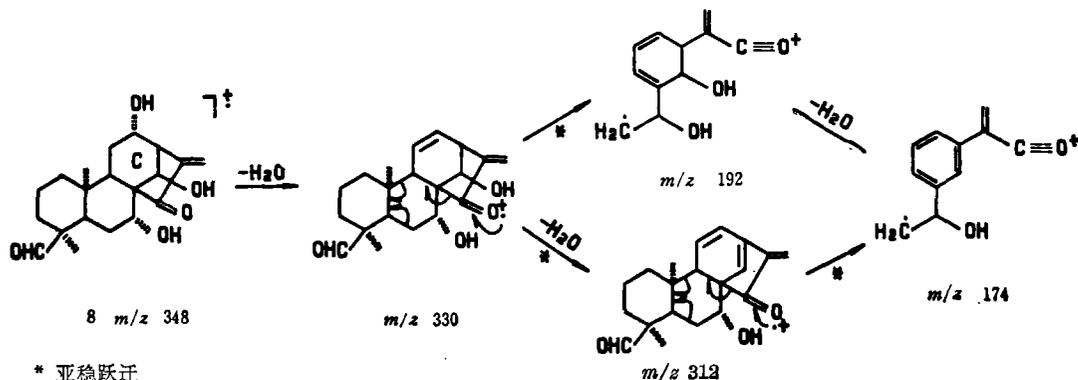


表 1 列出 21 个化合物的结构, 表 2 是 EIMS 质谱数据, 根据结构特征分成 1—8, 9—14, 15—21 三类化合物来讨论。

1—8 这类化合物的 B 环仅在 7-O 上有取代基, 除 1, 2 和 7 外, 这组化合物均有一个很显著的特点, B, D 环同时发生开裂, 产生相应的特征峰。现以 8 为例说明这一开裂途径。



1987 年 6 月 23 日收到。第 V 报见化学学报, 1987, 45, 682。

** 现在中国科学院成都生物研究所。

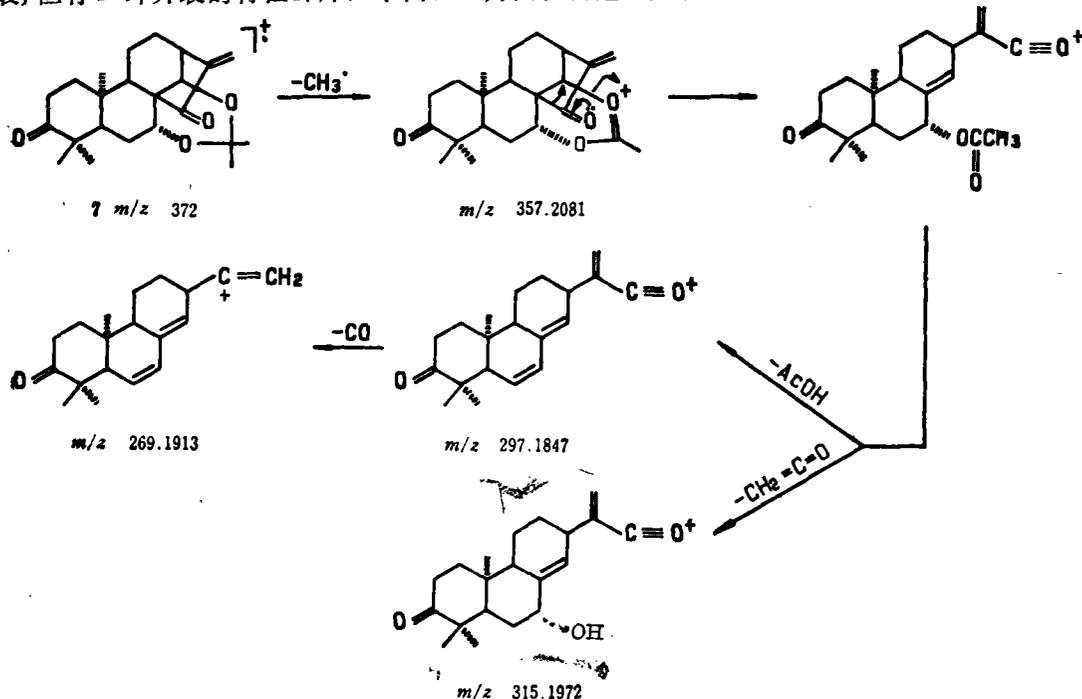
表 1 20-C-未被氧化的一对映-贝壳杉烯化合物的结构

化 合 物	1-C	2-C	3-C	6-C	7-C	14-C	11-C	12-C	18-C	C=C	参考文献
dihydro-excisarin A (1)	α -OH				α -OH	β -OH		α -OH			[2]
excisarin A·acetonide (2)	α -OH				$\begin{array}{c} 7\alpha\text{-O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ 14\beta\text{-O} \end{array}$			α -OH		16, 17	[2]
excisarin B (3)	α -OH				α -OH	β -OH		α -OAc		16, 17	[2]
loxorabdosin B (4)					α -OH	β -OH	α -OH	β -OH		16, 17	[3]
loxorabdosin A (5)					α -OH	β -OH	=O	α -OH	-CH ₂ OH	16, 17	[3]
glaucocalyxin A (6)			=O		α -OH	β -OH				16, 17	[4]
glaucocalyxin A·acetonide (7)			=O		$\begin{array}{c} 7\alpha\text{-O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ 14\beta\text{-O} \end{array}$					16, 17	[4]
amethystonol (8)					α -OH	β -OH		α -OH	-CHO	16, 17	[5]
lusanrubescensin C (9)		β -OAc	β -OAc	α -OAc			α -OAc			16, 17	[7]
lusanrubescensin D (10)		β -OH	β -OAc	α -OH			α -OH			16, 17	[8]
lusanrubescensin E (11)		β -OH	β -OAc	α -OAc			α -OH			16, 17	[9]
lungshengrabadosin (12)	α -OH	β -OAc	β -OAc	α -OH			β -OAc			16, 17	[10]
dihydro-lungshengrabadosin (13)	α -OH	β -OAc	β -OAc	α -OH			β -OAc				[10]
hydrolysat of dihydro-lungshengrabadosin (14)	α -OH	β -OH	β -OH	α -OH			β -OH				[10]
xindongnin B (15)			β -OH	α -OAc	β -OH		β -OH			16, 17	[6]
adenantoin (16)	α -OAc		β -OH	=O	β -OAc		β -OAc			16, 17	[11]
xindongnin A (17)			β -OAc	=O	α -OAc		β -OH			16, 17	[6]
lushanrubescensin A (18)		β -OAc	β -OAc	α -OAc	α -OH		α -OAc			16, 17	[12]
dihydro-lushanrubescensin A (19)		β -OAc	β -OAc	α -OAc	α -OH		α -OAc				[12]
lushanrubescensin B (20)		β -OAc	β -OAc	α -OAc	β -OH		α -OH			16, 17	[7]
rabdoforrestin A (21)		β -OAc	β -OAc	α -OAc	β -OAc		α -OH			16, 17	[13]

表 2 化合物 1—21 的 EIMS 数据

化合物	M ⁺ (%)	m/z 及相对丰度(%)									
1	352()	334(16)	316(15)	298(12)	283(16)	242(22)	123(80)	107(65)	122(70)		
2	390(3)	375(68)	332(30)	316(38)	297(45)	251(12)	201(14)	123(50)	107(30)		
3	392()	332(12)	314(18)	296(22)	281(22)	268(12)	123(42)	122(48)	107(28)		
4	350()	332(5)	314(10)	281(8)	208(12)	190(42)	149(20)	123(100)	109(72)		
5	364(6)	364(5)	346(8)	328(8)	315(22)	207(16)	192(18)	123(100)	109(70)		
6	332(15)	332(15)	314(94)	299(16)	257(20)	194(54)	176(100)	125(62)	96(68)		
7	372()	357(78)	315(100)	297(37)	269(32)	163(26)	138(37)	125(65)	96(52)		
8	348(7)	330(38)	312(15)	283(20)	257(8)	192(26)	174(50)	123(65)	109(100)		
9	518(12)	416(2)	356(7)	296(17)	278(22)	263(40)	239(78)	149(14)	105(12)		
10	392(1.5)	392(1.5)	350(2)	332(12)	314(10)	299(12)	281(90)	257(100)	105(17)		
11	434(1)	434(1)	374(2)	314(12)	299(22)	281(30)	257(78)	150(18)	105(15)		
12	492()	449(1)	431(19)	372(8)	329(20)	312(19)	283(10)	199(21)	109(18)		
13	494()	432(1)	367(46)	349(10)	332(12)	314(17)	259(22)	243(28)	105(30)		
14	368(2)	368(2)	332(12)	314(12)	299(13)	259(32)	233(36)	183(50)	105(45)		
15	392()	332(17)	314(27)	299(100)	281(26)	253(7)	193(20)	151(12)	105(16)		
16	490(1.5)	490(1.5)	430(2)	388(23)	376(10)	328(36)	273(20)	231(20)	138(18)		
17	432(3)	312(38)	297(100)	281(20)	265(14)	231(10)	162(18)	149(15)	107(32)		
18	534()	414(2)	354(40)	312(7)	294(30)	279(27)	255(28)	239(15)	105(8)		
19	536()	416(1)	356(38)	314(7)	296(35)	281(12)	257(21)	241(32)	121(18)		
20	492(2)	432(3)	372(2)	312(40)	297(16)	279(10)	255(7)	121(13)	105(10)		
21	534()	432(20)	312(15)	297(18)	279(20)	255(11)	223(10)	121(14)	105(10)		

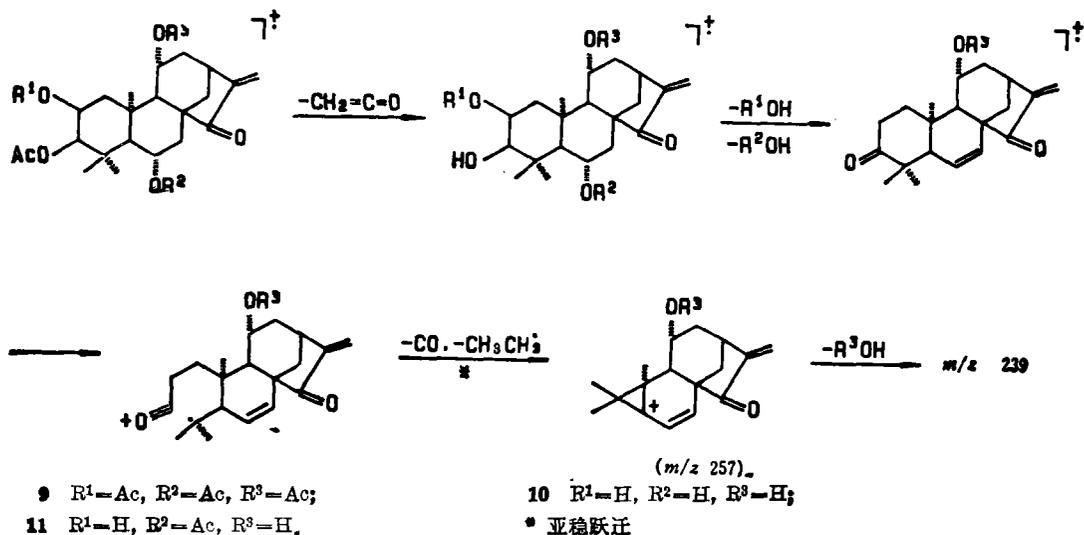
2, 7 中, 由于 14-O 及 7-O 的两个羟基形成了缩丙酮, 因而不容易发生 B, D 环的同时开裂, 但有 D 环开裂的特征碎片. 下面以 7 为例说明这一开裂过程.



该类化合物除 1 以外, 均可发生明显的 B, D 环同时开裂及 D 环单独开裂.

化合物 1 在 EIMS 中没有观察到 B, D 环同时开裂的碎片及 D 环单独开裂, 这可能是在 1 中 D 环内应力较小^[4]的缘故. 另外, 16-O、17-O 为饱和键时, 使 D 环稳定得多, 因而质谱中难以观察到明显的 D 环开裂的碎片.

9—14 这类化合物的 B 环上仅在 6-O 上有取代基, 它们在 EIMS 中 D 环不开裂成为一个重要特征. 当 A 环上有两个取代基时, A 环发生开裂. 这是由于这些取代基上有较高的电子云密度或有较低的第一电离能, 有利于先被电离, 从而先行引发 A 环的开裂. 其开裂方式可表示如下:

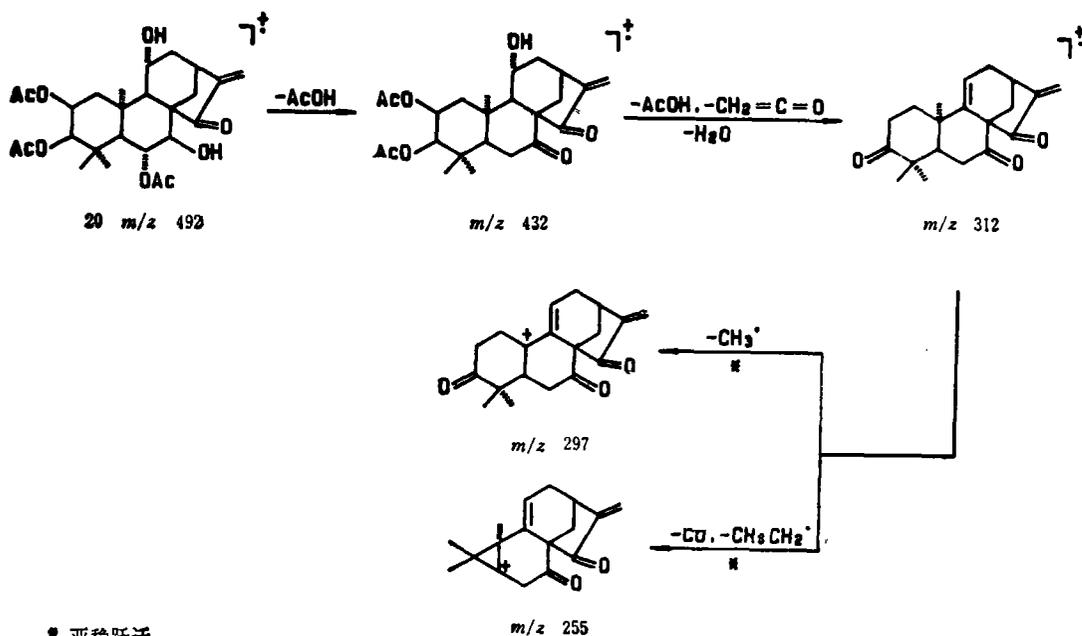


当 A 环上有三个取代基时, 仍没有观察到 D 环的开裂, 还是发生 A 环的开裂(12, 13, 14)与二取代化合物相似.

因为此类化合物不出现 D 环和 B 环的开裂, 而 A 环上有两个或三个取代基时, 发生 A 环的开裂, 但 A 环上有更多取代基时, 还有待于进一步研究.

15—21 这一组化合物的特点是 B 环的 6-O, 7-O 上同时有取代基, 它们的 EIMS 与第二类化合物有相似之处, 即 B, D 环不开裂. 当 A 环上只有一个取代基时, 其主要碎片离子均为分子离子, 并连续丢失中性小分子或游离基的裂解产物, 如 15.

当 A 环有两个取代基(邻位)时, EIMS 中出现明显的 A 环开裂的特征离子, 而这两个取代基为间位时, 如 16, 则没有观察到明显的 A 环开裂. 现以 20 为例说明其主要裂解途径.



综上所述, 在这 21 个 20-O-未被氧化的-对映-贝壳杉烯类二萜化合物的 EIMS 中, 如 B 环上仅 7-O 有取代基时, 若 16-O, 17-O 为饱和键, 则 D 环不开裂; 而 16-O, 17-O 为不饱和键时, B, D 环可发生开裂. 若 B 环的 6-O 或 6-O、7-O 同时有取代基时, 则 B, D 环均不开裂, 而在某些情况下会发生 A 环的开裂. 因此, 这类化合物的 EIMS 中, D 环是否开裂, 对于推测化合物中取代基的情况是极有帮助的.

实 验

质谱实验在 VG ZAB-HS 质谱仪上进行, 数据处理系统为 VG 11/250. EI 源的汽化温度为 300°C, 升温速度为 10°C/s, 高分辨数据用峰匹配法测得, 误差小于 1 mmu.

化合物 1—21 的提取分离见表 1 中的参考文献.

参 考 文 献

- [1] Fujita, E.; Node, M., "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", Vol. 46, ed. by Herz, W., Grisebach, H.; Kirby, G. W.; Tamm, Ch., Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 78.
- [2] Sun, H. D.; Sun, X. C.; Lin, Z. W.; Xu, Y. L.; Minami, Y.; Marunaka, T.; Fujita, T., *Chem. Lett.*, 1981, 753.
- [3] Sun, H. D.; Lin, Z. W.; Takada, Y.; Fujita, T., "International Symposium on Organic Chemistry of Medicinal Natural Products: ABSTRACTS" (IUPAC), Shanghai, 1985, B-p. 172.
- [4] 许云龙, 孙西友, 孙汉董, 林中文, 王德祖, 云南植物研究, 1981, 3, 283.
- [5] 赵清治, 晁金华, 王汉清, 孙汉董, 南庆典, 云南植物研究, 1983, 5, 305.
- [6] 孙汉董, 林中文, 傅 坚, 郑新荣, 高增义, 化学学报, 1985, 43, 353.
- [7] 李继成, 刘晨江, 孙汉董, 林中文, 云南植物研究, 1986, 8, 93.
- [8] 秦崇秋, 李凤琴, 李惠玲, 孙汉董, 林中文, 云南植物研究, 1986, 8, 99.
- [9] 李继成, 孙汉董, 林中文, 云南植物研究, 待发表.
- [10] 罗 炎, 罗锦泰, 孙汉董, 林中文, 化学学报, 待发表.
- [11] Xu, Y. L.; Sun, H. D.; Wang, D. Z.; Iwashita, T.; Komura, H.; Kozuka, M.; Naya, K.; Kubo, I., *Tetrahedron Lett.*, in press.
- [12] 秦崇秋, 刘晨江, 李继成, 安新宗, 孙汉董, 林中文, 云南植物研究, 1984, 6, 333.
- [13] 孙汉董, 林中文, 云南植物研究, 待发表.
- [14] 陈元柱, 吴兹武, 程培元, 有机化学, 1987, 21.

Studies on the Mass Spectrometry of Natural Products

VI. Mass Spectra of 20-C-Nonoxygenated-Ent-Kaurenes

Zhao Fan-Zhi Li Hong Chen Nen-Yu Chen Yao-Zu* Hua Su-Ming

(Department of Chemistry Lanzhou University, Lanzhou)

Sun Han-Dong Lin Zhong-Wen Xu Yun-Long

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract

The mass spectra of twenty one 20-C-nonoxygenated-ent-kaurenes have been analyzed by the high resolution EI mass spectrometry and B/E linked-scanning technique. According to the structures and mass spectrometric behaviors of these compounds, they were classified into three groups. The dependence of their pathways of fragmentation on the functionality of A/B/C rings has been discussed and rationalized.