

# 丹参酮及有关成分的质谱与高效薄层鉴定

罗厚蔚 纪江\*

(中国药科大学中药学院, 南京 210009; \*江苏省理化测试中心, 南京 210002)

**提要** 从丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bunge 及甘西鼠尾草 *Salvia przewalskii* Maxim 中分离得到 28 个萜类化合物, 分别给出它们在 6 种溶剂系统中的比移值及其质谱数据、主要碎片及特征离子峰。为鉴定该属植物化学成分提供依据。

**关键词** 丹参; 甘西鼠尾草, 丹参酮; 质谱; 高效薄层色谱; 二萜

丹参是重要的活血化瘀药, 近年来对其活性成分的研究仍有不断的进展<sup>(1~4,6)</sup>。本文对丹参中的 28 个化合物分别给出它们的质谱与层析数据, 为快速而简便地鉴定提供检索依据。

## 方法原理

应用质谱数据所给出的实验式可区分丹参酮型二萜醌 (简称丹参酮) 化合物 (IX~XVI), 含单羟基的丹参酮 (XVIII~XX) 与含双羟基的丹参酮 (XXIII~XXV)。进一步还可根据质谱的碎片离子峰区别丹参酮中的 A 环结构; 当 A 环为脂环时化合物 IX, XIII, XVIII 均出现明显的脱水峰, 而 A 环为芳环时, 化合物 XII, XXII 则无脱水峰。亦可区分丹参酮与一般的三环二萜醌 (不含呋喃环) 如化合物 IV, V, VIII。亦可用来区分不含醌基的三环二萜 (I, III) 一般无 (M-CO) 峰。此外丹参中的同分异构体较多, 如  $C_{19}H_{18}O_4$  与  $C_{18}H_{16}O_5$  均各存在 3 个异构体, 它们的离子丰度及碎片峰各有特点, 可供鉴别。但遇到差向异构体如化合物 XXIII 与 XXV, 仅靠质谱无法鉴别, 可采用高效薄层进行分离, 能有效加以区分。本文采用的分离条件是根据萜类化合物中含氧原子的多少分为 5 个组群, 分别采用不同极性的流动相作展开剂, 实现了分离。各组的划分如下: 含 1 或 2 个氧原子的三环二萜与裂环内酯化合物 (I~VIII), 丹参酮型二萜醌, 一般含 3 个氧原子 (IX~XVI), 含单羟基的二萜醌, 多数含 4 个氧原子 (XVII~XXII), 含双羟基的二萜醌 (XXIII~XXV) 与三萜类 (XXVI~XXVIII), 其具体条件见实验部分。

## 实验部分

**一. 样品来源** 均为本实验室分离并经鉴定, 其中化合物 XX, XXI, XXVI, XXVII 系由甘西鼠尾草 *Salvia przewalskii* Maxim. 提取, 其它各化合物均由丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bunge. 分离得到。

### 二. 实验条件

(一) 本文所用质谱数据系由 JMS-D 300 质谱仪测定。电子电离源, 70 eV, 离子源温度 210~230°C, 直接进样, 探头用程序升温控制。分辨率: 低分辨 R=1000, 高分辨 R=5000, 误差  $\pm 5$  m amu。

(二) 层析条件

1. 薄层 HPTLC Fertigplatten DC-plastikfolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck)

2. 展开剂 展层高度: 8 cm

(1) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO(95:5); (2) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—CHCl<sub>3</sub>—(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (8:2:0.5); (3) Petroleum ether—AcOEt (9:1); (4) Petroleum ether saturated with MeOH—THF(10:1); (5) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—AcOEt—(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (9:1:1); (6) CHCl<sub>3</sub>—AcOEt (3:1)。

3. 检出方法 在可见光下观察色斑以鉴别二萜醌; UV 光下观察荧光, 主要检出丹参内酯等。碘蒸气检出不含有醌基的萜类化合物。

## 结果与讨论

一. 丹参二萜醌及有关化合物的 HPTLC 各化合物的层析数据见表 1。溶剂系统 (1) 与 (2) 是应用最多的展开剂, 但仅适用于含 3 个氧原子的丹参酮, 对于羟基丹参醌的分离并不合适, 也难以区分 A 环结构上的显微变化如化合物 IX, X 与 XI。溶剂系统 (3) 极性低, 适于分离含 1 或 2 个氧原子的三环二萜, 丹参内酯以及一些不含羟基的对醌化合物 (I~VIII)。溶剂系统 (4) 对区分 A 环结构是芳环 (XII, XVI) 或脂环 (IX, XV) 很理想。对单羟基丹参酮异构体 (XVII~XX) 的分离可选用溶剂 (5), 对双羟基丹参酮异构体 (XXIII~XXV) 的分离可选用溶剂 (6); 本溶剂也适用于丹参中三萜酸的分离与检出。

二. 丹参二萜醌及有关化合物的质谱数据 有关数据见表 2, 在本表中列出分子离子峰[M]<sup>+</sup>及其丰度; 主要碎片离子由高分辨谱证实。

(一) 分子离子峰的丰度检索: 由丰度的强弱可判断各化合物的结构稳定性, 丰度为 100% 的主要有对醌 (II), 丹参醌型二萜醌中的 IX, XI, XIV, XV 与异羟基丹参酮 II<sub>A</sub> (XIX) 及丹参内酯 (VI)。分子离子峰很弱, 低于 5%, 并有明显的 M+2 峰, 多为三环二萜的邻醌化合物, 如丹参新酮 (IV, V) 及 Ro 09-0680(VIII)。此外含酯基侧链的丹参酸内酯及丹参新醌丁 (XVII)、丹参二醇 A(XXIV) 等。

(二) 脱水峰: 丹参二萜醌中含 1 或 2 个羟基的, 多数位于 A 环, 如异羟基丹参酮 II<sub>A</sub> (XIX), 丹参二醇 A, B, C 等, 其脱水峰属于正常的 1, 3 脱水, (图 1)。在 A 环上含有伯醇基的如丹参酮 II<sub>B</sub>(XVIII)、丹参二醇 A(XXIV), 还出现 M—CH<sub>2</sub>OH 峰, 而丹参二醇 B, C 则无此峰, 可以区别。

(三) 须通过分子重排后的脱水峰: 分子中不含羟基的丹参二萜醌, 如丹参酮 II<sub>A</sub> 及其类似物, 也出现 (M—R, —H<sub>2</sub>O) 峰<sup>(6)</sup>; 例如 m/z 261(M—CH<sub>3</sub>, —H<sub>2</sub>O) 化合物 XIII 中的 (M—COOCH<sub>3</sub>, —H<sub>2</sub>O) 等 (图 2)。该重排仅发生在 A 环为脂环, 且存在苜质子的条件下, 如 A 环为芳环, 如丹参酮 I(XII), 二氢丹参酮 I(XVI) 或脱氢丹参酮 II<sub>A</sub>(X) 则仅有 M—CO 或 M—CH<sub>3</sub>, —CO 峰。

(四) 对差向异构化合物 (XXIII 与 XXV), 质谱碎片峰无法区别, 可采用溶剂(6)由薄层加以区别, 也可由核磁共振氢谱区别<sup>(3)</sup>。

(五) 表 2 中未列出低质量数的碎片离子 m/z 178, 165, 152, 因无鉴别意义。

(六) 表中还列举了由丹参中分离到其它类型的二萜如铁锈醇 (I)、紫丹参酸甲和乙<sup>(2)</sup> XXVI, XXVII)。这些化合物由于其在生源上的重要性或结构上的新颖而列入以供参考。

## 三. 丹参二萜醌及其有关化合物的检出特征

在鉴定丹参中萜类成分采用 HPTLC 有一明显的优点, 即检出方便并可采用多种检出方

Tab 1. The Rf values of tanshinones and related compounds with different solvent system

Compound	Formula	Solvent System					
		1	2	3	4	5	6
(I) Ferruginol	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	0.77	0.80	0.45			
(II) Danshexinkun B	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	0.82	0.83	0.51			
(III) Salvinone	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.62	0.79	0.47			
(IV) Miltirone	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.67	0.83	0.43			
(V) Dehydromiltirone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.64	0.82	0.39			
(VI) Danshenlactone	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.82	0.35			
(VII) Danshenspiroketalactone	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.76	0.25			
(VIII) R0-090680	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.55	0.80	0.29	0.39		
(IX) Tanshinone II <sub>A</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.78	0.33	0.39		
(X) Δ <sup>1</sup> -Tanshinone II <sub>A</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.77	0.28	0.33		
(XI) Methylentanshinone	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.76	0.29	0.37		
(XII) Tanshinone I	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.73	0.21	0.28		
(XIII) Methyltanshiaonate	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	0.35	0.65				
(XIV) Nortanshinone	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	0.26	0.55				
(XV) Cryptotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.44		0.15		
(XVI) Dihydrotanshinone	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.44		0.13		
(XVII) Danshexinkun D	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0.14	0.31				
(XVIII) Tanshinone II <sub>B</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	0.07	0.19			0.64	0.49
(XIX) Hydroxytanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	0.07	0.18			0.57	0.41
(XX) Przewaquinone A	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	0.06	0.17			0.50	0.43
(XXI) Przewaquinone B	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	0.04	0.14				
(XXII) Danshexinkun A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	0.03	0.17				0.17
(XXIII) Tanshindiol B	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>						0.16
(XXIV) Tanshindiol A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>						0.10
(XXV) Tanshindiol C	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>						0.07
(XXVI) Przewanoic acid A	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>						0.80
(XXVII) Przewanoic acid B	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>						0.62
(XXVIII) Oleanolic acid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>						0.54

Tab 2. The mass spectra of tanshinones and related compounds

Compound	Formula	m/z
(I) Ferruginol	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	286 ([M]98.4), 271([M-CH <sub>3</sub> ],100), 243 ([M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ],6.9)
(II) Danshexinkun B	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	280 ([M],100), 252([M-CO],1.8), 234 ([M-CO-H <sub>2</sub> O],0.9)
(III) Salvinone	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	268 ([M],58.3), 253([M-CH <sub>3</sub> ],15.5), 225 ([M-COCH <sub>3</sub> ],100), 210([M-CH <sub>3</sub> -COCH <sub>3</sub> ],17.0)
(IV) Miltirone	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	282 ([M],1.6), 267([M-CH <sub>3</sub> ],1.49), 254 ([M-CO],49.2), 249 ([M-CH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O],1.1)
(V) Δ <sup>1</sup> -Miltirone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	280 ([M],1.7), 265 ([M-CH <sub>3</sub> ],0.85), 252 ([M-CO],51.1), 247 ([M-CH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O],0.65)
(VI) Danshenlactone	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	264 ([M],100), 235 (M-CHO),2.1), 236 ([M-CO],0.7), 208 ([M-2CO],6.5)
(VII) Danshenspiroketalactone	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	268 ([M],72), 212 ([M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -],100), 184 ([M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -CO],45.1)

Continued

Compound	Formula	m/z
(VIII) Ro-090680	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	266 ([M+2], 7.8), 264 ([M], 1.4), 236 ([M-CO], 100)
(IX) Tanshinone II <sub>A</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	294 ([M], 100), 279 ([M-CH <sub>3</sub> ], 42.5), 261 ([M-CH <sub>3</sub> , -H <sub>2</sub> O], 76.9), 251 ([M-CH <sub>3</sub> , -CO], 57.2)
(X) Δ'-Tanshinone II <sub>A</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	292 ([M], 61.4), 277 ([M-CH <sub>3</sub> ], 94.6) 249 ([M-CH <sub>3</sub> , -CO], 100), 264 ([M-CO], 4.9)
(XI) Methylenetanshinone	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	278 ([M], 100), 260 ([M-H <sub>2</sub> O], 9.25), 263 ([M-CH <sub>3</sub> ], 18.6), 250 ([M-CO], 7.7)
(XII) Tanshinone I	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	276 ([M], 44.5), 248 ([M-CO], 100)
(XIII) Methyltanshinonate	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	338 ([M], 0.7), 279 ([M-COOCH <sub>3</sub> ], 100), 261 ([M-COOCH <sub>3</sub> , -H <sub>2</sub> O], 9.6)
(XIV) Nortanshinone	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	280 ([M], 100), 253 ([M-CO], 23.5), 234 ([M-CO, -H <sub>2</sub> O], 4.8)
(XV) Cryptotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	296 ([M], 100), 268 ([M-CO], 29.1), 281 ([M-CH <sub>3</sub> ], 8.6), 233 ([M-CH <sub>3</sub> , -H <sub>2</sub> O], 4.5)
(XVI) Dihydratanshinone	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	278 ([M], 19.8), 250 ([M-CO], 46.9), 235 ([M-CO, -CH <sub>3</sub> ], 100)
(XVII) Danshexinkun D	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	336 ([M], 1.6), 318 ([M-H <sub>2</sub> O], 0.3), 278 ([M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O], 15.6), 250 ([M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, -CO], 47.2), 235 ([M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, -CO, -CH <sub>3</sub> ], 100)
(XVIII) Tanshinone II <sub>B</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	310 ([M], 23.0), 279 ([M-CH <sub>2</sub> OH], 100), 261 ([M-CH <sub>2</sub> OH, -H <sub>2</sub> O], 19.7)
(XIX) Hydroxytanshinone	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	310 ([M], 100), 295 ([M-CH <sub>3</sub> ], 27.3), 292 ([M-H <sub>2</sub> O], 39.7), 277 ([M-CH <sub>3</sub> , -H <sub>2</sub> O], 38.6), 267 ([M-CH <sub>3</sub> , -CO], 62.1), 249 ([267-H <sub>2</sub> O], 48.7)
(XX) Przewaquinone A	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	310 ([M], 32.8), 292 ([M-H <sub>2</sub> O], 76.8) 277 ([M-H <sub>2</sub> O, -CH <sub>3</sub> ], 84.3), 249 ([M-H <sub>2</sub> O, -CH <sub>3</sub> , -CO], 48.7)
(XXI) Przewaquinone B	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	272 ([M], 43.1), 264 ([M-CO], 100)
(XXII) Danshexinkun A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	296 ([M], 60), 278 ([M-H <sub>2</sub> O], 9.7), 235 ([M-CH <sub>2</sub> OH], 38.1)
(XXIII) Tanshindiol B	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	312 ([M], 26.3), 294 ([M-H <sub>2</sub> O], 86.4), 279 ([M-H <sub>2</sub> O, -CH <sub>3</sub> ], 22.2), 266 ([M-H <sub>2</sub> O, -CO], 100)
(XXIV) Tanshindiol A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	312 ([M], 1.72), 294 ([M-H <sub>2</sub> O], 5.1), 281 ([M-CH <sub>2</sub> OH], 100), 263 ([M-CH <sub>2</sub> OH, -H <sub>2</sub> O], 8.1)
(XXV) Tanshindiol C	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	312 ([M], 17.8), 294 ([M-H <sub>2</sub> O], 66.4) 279 ([M-H <sub>2</sub> O, -CH <sub>3</sub> ], 20.6), 266 ([M-H <sub>2</sub> O, CO], 100)
(XXVI) Przewanoic acid A	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	470 ([M], 82.7), 455 ([M-CH <sub>3</sub> ], 7.4), 452 ([M-H <sub>2</sub> O], 90.9), 425 ([M-COOH], 7.7), 301 (K, 30.5), 232 (4.2), 187 ([232-COOH], 100)
(XXVII) Przewanoic acid B	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	454 ([M], 29.1), 439 ([M-CH <sub>3</sub> ], 5.1), 436 ([M-H <sub>2</sub> O], 34.9), 409 ([M-COOH], 4.57), 300 (K, 8.2), 285 ([K-CH <sub>3</sub> ], 2.0), 232 (4.1), 187 ([232-COOH], 100)
(XXVIII) Oleanoic acid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	456 ([M], 0.9), 248 (a, 98.4), 203 (e, [248-COOH], 100), 441 ([M-CH <sub>3</sub> ], 0.4), 438 ([M-H <sub>2</sub> O], 1.8), 411 ([M-COOH], 0.55)

法,以鉴别结构上存在的细微差别,见表3。

所有醌类色素在可见光下均有明显颜色,其基本色调是橙、红、棕色能反映出共轭键的长度。如呈棕色的二萜醌有 VIII, XII, XVI, XXI 等,包括 A 环为芳环的邻醌化合物。呈红色的是以丹参酮 II<sub>A</sub> 系列为代表,包括 A 环为脂环的化合物 (IX, XVIII, XIII, XIX, XX, XXIII, XXIV, XXV), 当 A 环中出现新的共轭双键时,不论是环内 (X) 或环外 (XI) 均影响分子的紫外吸收,而在可见光下,其色调均有改变,如次甲丹参醌 (XI) 呈紫红,脱氢丹参酮 II<sub>A</sub> (X) 为暗红,去甲丹参醌 (XIV) 为桔红。呈橙色的主要为 A 环属脂环的邻萘醌化合物,如丹参新醌 (IV), 隐丹参酮 (XV) 等。对醌化合物 A 环为芳环多呈橙红,如化合物 II, XXII。当颜色判断难以确定时,采用紫外吸收即能确认。对于非醌类色素,如丹参内酯 (VI) 与丹参缩酮内酯 (VII), 在紫外 365 nm 下呈蓝与蓝紫荧光。对铁锈醇 (I) 与三萜酸 (XXVI~XXVIII) 则用碘蒸气检出,后者亦可以 5% 磷钼酸乙醇液加热后检出(见表3)。

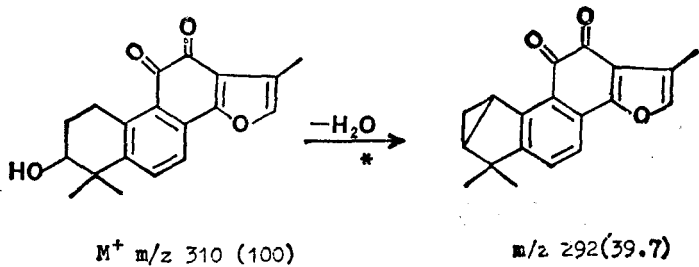


Fig 1. Loss of water via 1, 3 dehydration.

\* Visible under UV 366 nm.

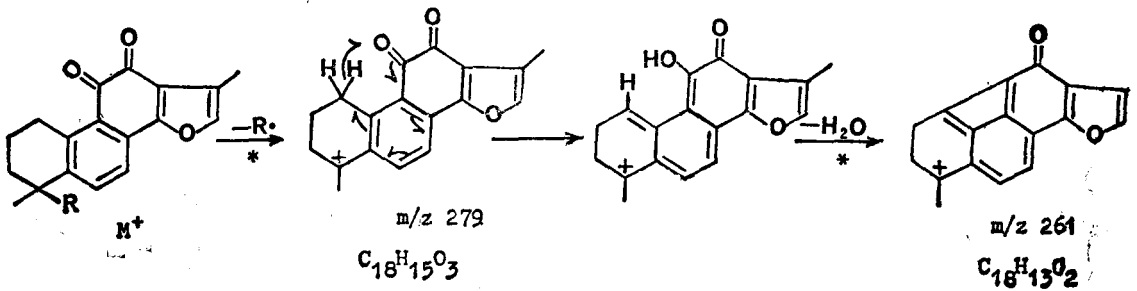


Fig 2. The expulsion of water via rearrangement process of alicyclic ring A.

\* Confirmed by detection of metastable ion peak.

#### 四. 检索应用举例

(一)  $m/z$  292 $[M]^+$  有 2 个化合物由其精确质量数可给出分子式为  $C_{18}H_{12}O_4$  (XXI) 与  $C_{19}H_{16}O_3$  (X)。二者 R<sub>f</sub> 值分别为 0.14; 0.77 (溶剂 2)。化合物 XXI 无 M-H<sub>2</sub>O 峰, 仅出现 M-CO 峰。薄层上呈棕色, A 环为芳环, 为紫丹参乙素。化合物 X 有 (M-CH<sub>3</sub>, M-CH<sub>3</sub>, -CO) 峰但未见脱水峰, 薄层上呈暗红色斑, R<sub>f</sub> 值接近一般的丹参酮, 经鉴定为  $\Delta^1$ -脱氢丹参酮 II<sub>A</sub>, 为新化合物。

(二)  $m/z$  296 $[M]^+$  有 2 个化合物, 其分子式各为  $C_{19}H_{20}O_3$  (XV), 丰度为 100% 及  $C_{14}H_{16}O_4$  (XXII), 丰度为 60%。二者 R<sub>f</sub> 值分别为 0.44 与 0.17, 见表 1。薄层检出前者为

Tab 3. Detection of tanshinones and related compounds  
by day light or under UV

Compound	Visible in day light
Tanshinones with aromatic ring A such as XII XVI XXI and tricyclic orthoquinone diterpenoids with aromatic ring A such as VIII	Brown
Tanshinones with aliphatic cyclic ring A such as IX, XVIII, XXIII, XXIV, XXV, XIII, XIX, XX	Red
Tanshinones with a new conjugated double bond in ring A such as XI (purple), XIV (orange red) and X (dark red)	Purple to dark red
Tricyclic orthoquinones with cyclic ring A such as IV, XV	Orange red
Diterpenoids paraquinone with aromatic ring A such as II, XXII	Orange red
Secotanshinones VI, VII Tricyclic diterpenes such as I, XXVI, XXVIII	Blue fluorescence*  Turn yellow by iodine vapour

\* Visible under UV 366 nm.

橙色，后者呈橙红。XV 为隐丹参酮，XXII 为丹参新醌甲。

(三)  $m/z$  310 $[M]^+$  有 3 个化合物 (XVIII~XX)，由精确质量数给出的分子式均相同  $C_{19}H_{18}O_4$ ，说明为同分异构体。但化合物 XVIII 有  $m/z$  261 的碎片峰 ( $M-CH_2OH, -H_2O$ )，示有伯醇基并连接在环 A 上，为丹参酮 II<sub>2</sub>，另 2 个化合物均存在  $M-H_2O$  峰而无  $M-CH_2OH$  峰，但化合物 XIX 的分子离子峰  $[M]^+$  为基峰，而 XX 的  $[M]^+$  丰度为 32.8%。应用溶剂(5)进行薄层层析，二者  $R_f$  值可明确区分。

丹参的成分比较复杂，目前已分离到的成分除丹参酮型二萜醌外，还有一些三环二萜如铁锈醇以及由它们衍生的三环二萜醌。近年来还发现一些由丹参酮 C 环的氧化裂解产物<sup>(4)</sup>，丹参内酯，以及具有环丙烷结构的新型三萜酸<sup>(2)</sup>。由此可见中药丹参复杂的药理作用是与其化学成分在结构上的复杂多样性紧密相联。本文提供的这类化合物的层析行为与检出特征将有助于分离这些成分，并可进一步根据质谱数据作为对这些成分的快速检索与鉴定，并为今后继续深入研究丹参的活性成分提供参考。

致谢：本校金蓉鸾鉴定药材。

### 参 考 文 献

1. Luo HW, et al. Epi-danshenspiroketalactone from *Salvia miltiorrhiza*. *Phytochemistry* 1988; 27:290.
2. Wang N, et al. Triterpenoids from *Salvia przewalskii*. *Ibid* 1988; 27:299.
3. Luo HW, et al. Pigments from *Salvia miltiorrhiza*. *Ibid* 1985; 24:815.
4. Luo HW, et al. Tanshinlactone a novel secoabitanoids from *Salvia miltiorrhiza*. *Chem Pharm Bull* 1988; 34:337

5. Hayashi T, et al. Mass spectral studies on tanshinones. *Org Mass Spectrom* 1970, 3:1293.
6. 罗厚蔚, 等. 丹参新醌丁的分离与结构测定. *药学报* 1985, 20:542.
7. 钱名盈, 等. 紫丹参甲素和乙素的分离及甲素的化学结构. *药学通报* 1980, 15:193.

## IDENTIFICATION OF TANSHINONES WITH RELATED COMPOUNDS BY HIGH PERFORMANCE THIN LAYER CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS

HW Luo and J Ji\*

(China Pharmaceutical University, Nanjing 210009; \*Jiangsu Center of Physico-chemical Measurement, Nanjing 210002)

**ABSTRACT** 28 compounds isolated from Danshen (*Salvia miltiorrhiza* Bunge and *S. przewalskii* Maxim) were identified by both HPTLC and mass spectrometric analysis. The mass spectra of tanshinones and related terpenoids have been examined and a number of characteristic features noted which might be helpful in the identification of these compounds. The R<sub>f</sub> values of five groups of tanshinones and related compounds in six solvent systems were given. They can be used for identifying several epimeric compounds which are difficult to identify by mass spectra alone.

**Key words** *Salvia miltiorrhiza* Bunge; *Salvia przewalskii* Maxim; Tanshinones; Mass spectra; HPTLC; Diterpenoids