

三尖杉碱类生物碱的质谱研究

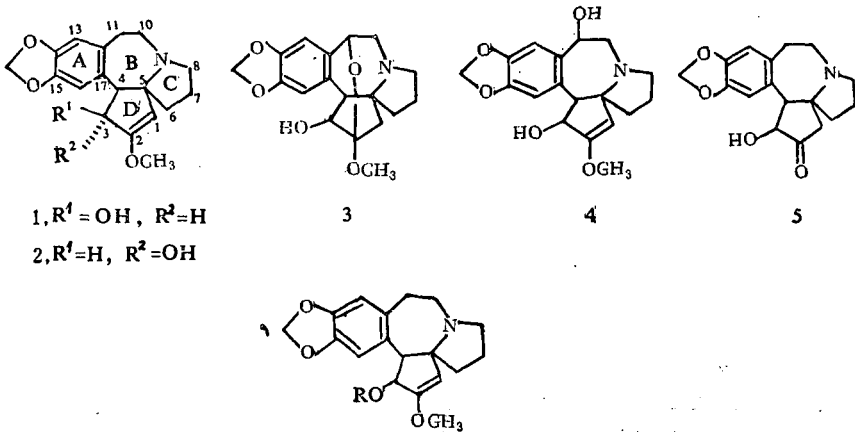
丛 浦 珠

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

提要 本文报告三尖杉碱类和三尖杉碱的酯类质谱特征, 这些特征对同类新生物碱的结构测定以及对于人工合成类似物的定性鉴定具有重要意义。

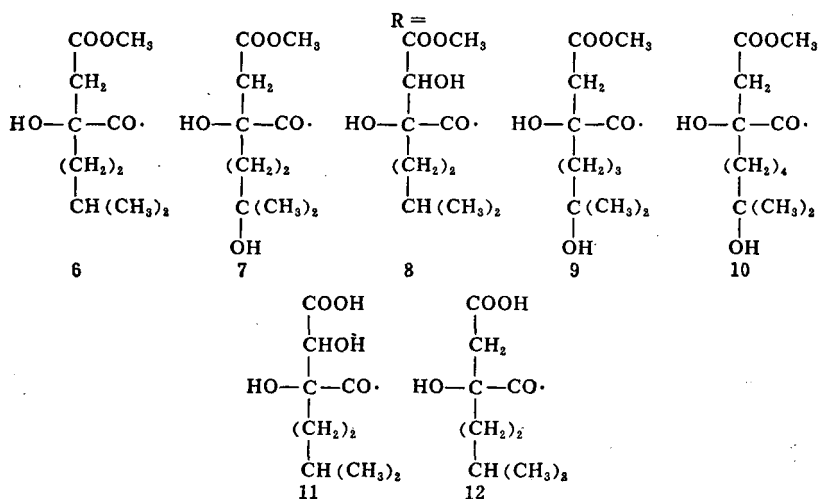
关键词 质谱; 三尖杉碱类; 裂解方式

近几年来, 国内外科学工作者已由粗榧属(*Cephalotaxus*)植物分离出一系列有三尖杉碱母核的生物碱。这些生物碱可分为两大类, 一类是非酯性生物碱, 如三尖杉碱(cephalotaxine, 1)^(1~3), 表三尖杉碱(epi-cephalotaxine, 2)⁽²⁾, 桥氧三尖杉碱(drupacine, 3)^(2~4), 11-羟基三尖杉碱(11-hydroxycephalotaxine, 4)⁽⁴⁾, 去甲基三尖杉酮碱(demethylcephalotaxinone, 5)^(2,5)以及正在进行结构测定的其他同类新生物碱。另一类是三尖杉碱(1)的酯类, 如去氧三尖杉酯碱(deoxyharringtonine, 6)^(6,7), 三尖杉酯碱(harringtonine, 7)^(1,2,6,8), 异三尖杉酯碱(isoharringtonine, 8)^(1~3,6,8)和高三尖杉酯碱(homoharringtonine, 9)^(1~3,6,8)等。另外, 我们还由质谱看到有分子量比碱9多14原子质量单位(m/e 559)的一个生物碱, 因其含量极少, 所以未能分离出来。但是根据质谱未出现三尖杉酯碱类的特征峰以外的峰, 可以初步判断该碱应当是羧酸侧链比碱9的再多一个次甲基的化合物, 其结构可能是10, 暂定名为高高三尖杉酯碱(homohomoharringtonine, 10)。当然, 这样提出的结构尚待证实。还有两个化合物的结构也主要是根据质谱提出的, 分子量分别为517和501, 结合其他光谱和简单的化学反应, 其结构分别确定为11和12, 并分别暂定名为O-去甲基异三尖杉酯碱(O-demethylisoharringtonine, 11)*和O-去甲基去氧三尖杉酯碱(O-demethyldeoxyharringtonine, 12)*。碱11和12都是新化合物。



本文于1981年6月12日收到。

* 这两个化合物的分离和化学工作是本所薛智和陈迪华二同志完成的。



(一) 非酯性生物碱类

三尖杉碱(1)和表三尖杉碱(2)的质谱几乎完全相同,因此,两个化合物的裂解方式应当相同。碱1的质谱如图1所示,碱2的质谱可参照碱1的。两个生物碱质谱中的分子离子峰(m/e 315)都是基峰,都有较强的M-1(m/e 314)、M-15(m/e 300)、M-17(m/e 298)和M-31(m/e 284)离子,这些离子的元素组成及来源已经得到高分辨质谱测定(表1)、磁场和静电场联合扫描谱(B/E)及碰撞活化离子动能谱(CAD-MIKES,表2)的证明。M-1离子(m/e 314)形成时失去的氢原子,可能有许多位置,例如C₃, C₄, C₈, C₁₀和C₁₁等,根据一般规律推测,可能主要是由于苜基裂解和C-N系统的 α -裂解所致。但是由于缺乏氘标记数据,尚不能确定哪个位置失去氢原子的机率最大。M-15离子(m/e 300)是分子离子经过氢重排后由甲氧基失去一个甲基所致。M-31离子(m/e 284)的产生过程也是一个重排过程,因为甲氧基与双键相连,由分子离子直接进行烯式裂解失去这个基团显然不利。这两个化合物都有脂肪羟基,但是几乎没有出现M-H₂O离子,而只出现M-OH离子(a, m/e 298),这是

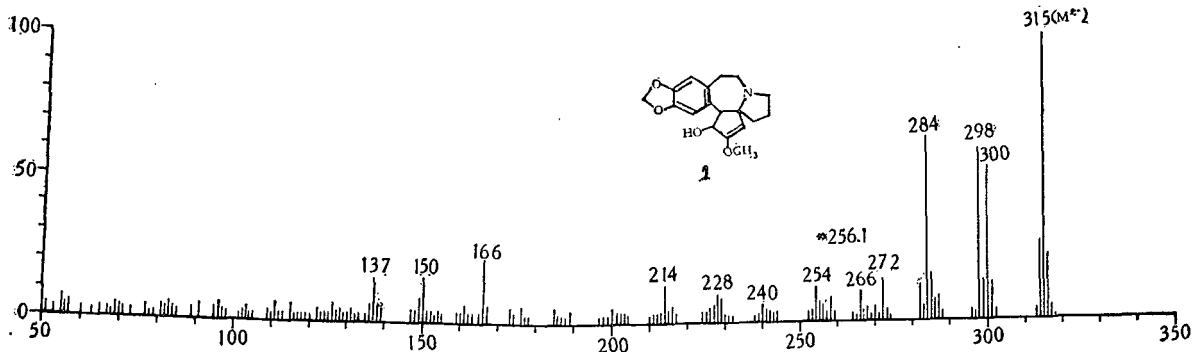


图1 三尖杉碱(cephalotaxine 1)的质谱

不寻常的。离子a的相对丰度较大,说明失去C₃-羟基的裂解较易进行。不仅这两个化合物有这样的裂解方式,在其他C₃取代的衍生物中,如C₃-氯代、C₃-丙烯酰氧基、C₃-乙酰氧基以及碱6~12,也有同样的裂解方式。这些化合物也不是分别失去氯化氢、丙烯酸、乙酸和各种长链羧酸,而是失去自由基,即失去氯原子、丙烯酰氧基、乙酰氧基和各种长链酰氧

表 1 三尖杉碱(1)的主要高分辨质谱数据

名义质量 (m/e)	元 素 组 成	理论值 (m μ)	实验值 (m μ)	误差 (mm μ)
126	C ₇ H ₁₂ NO	126.0919	126.0907	-1.2
137	C ₈ H ₁₁ NO	137.0841	137.0845	+0.4
150	C ₉ H ₁₂ NO	150.0919	150.0918	-0.1
166	C ₉ H ₁₂ NO ₂	166.0868	166.0875	+0.7
214	C ₁₃ H ₁₂ NO ₂	214.0868	214.0864	-0.4
282	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃	282.1130	282.1122	-0.8
284	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃	284.1287	284.1301	+1.4
298	C ₁₆ H ₂₀ NO ₃	298.1443	298.1444	+0.1
300	C ₁₇ H ₁₆ NO ₄	300.1236	300.1273	+3.7
314	C ₁₈ H ₂₀ NO ₄	314.1392	314.1422	+3.0
315	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄	315.1470	315.1554	+8.4

表 2 三尖杉碱(1)的亚稳离子数据[注]

B/E, m/e315的子离子: 300(++), 298(++), 284(++), 272(+), 270(+), 256, 255(+), 254, 242, 228, 226(+), 214, 166(+), 150(+), 137(+)
 CAD-MIKES, m/e315的子离子: 300(++), 284(++), 272, 255, 229, 216, 166, 150, 137, 128
 B²/E, m/e166的母离子: 315(++)
 B²/E, m/e137的母离子: 315, 300, 284, 272
 ∇ , m/e137的母离子: 315(++), 300, 284(+), 272(+), 166(+)
 ∇ , m/c150的母离子: 315(++), 298

[注] “++”表示强, “+”表示中强, 没有“++”或“+”者, 表示弱, 下同。在以下的表中还有“+++”者, 表示很强。

基等自由基。C₄-C₅键可能是分子中较不稳定的化学键, 因为它受到C-N系统、苄基、烯丙基和季碳(C₅)的多重活化作用; 如果这个键打开, 五元D环的张力也可以解除。这样, 分子离子首先裂解生成中间离子M', 由后者可以方便地解释上述各种裂解。由C₃失去氢原子或羟基, 分别得M-1离子(m/e 314)和离子a(m/e 298)。失去甲基也容易解释; 失去甲氧基之前可能要先重排C₃-氢原子到C₂上, 如此可以满足C₄-自由基, 而甲氧基又受到苄基

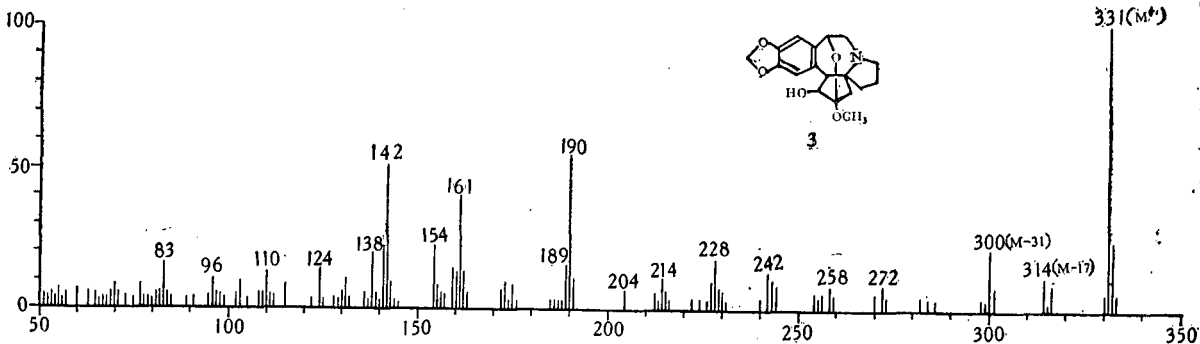
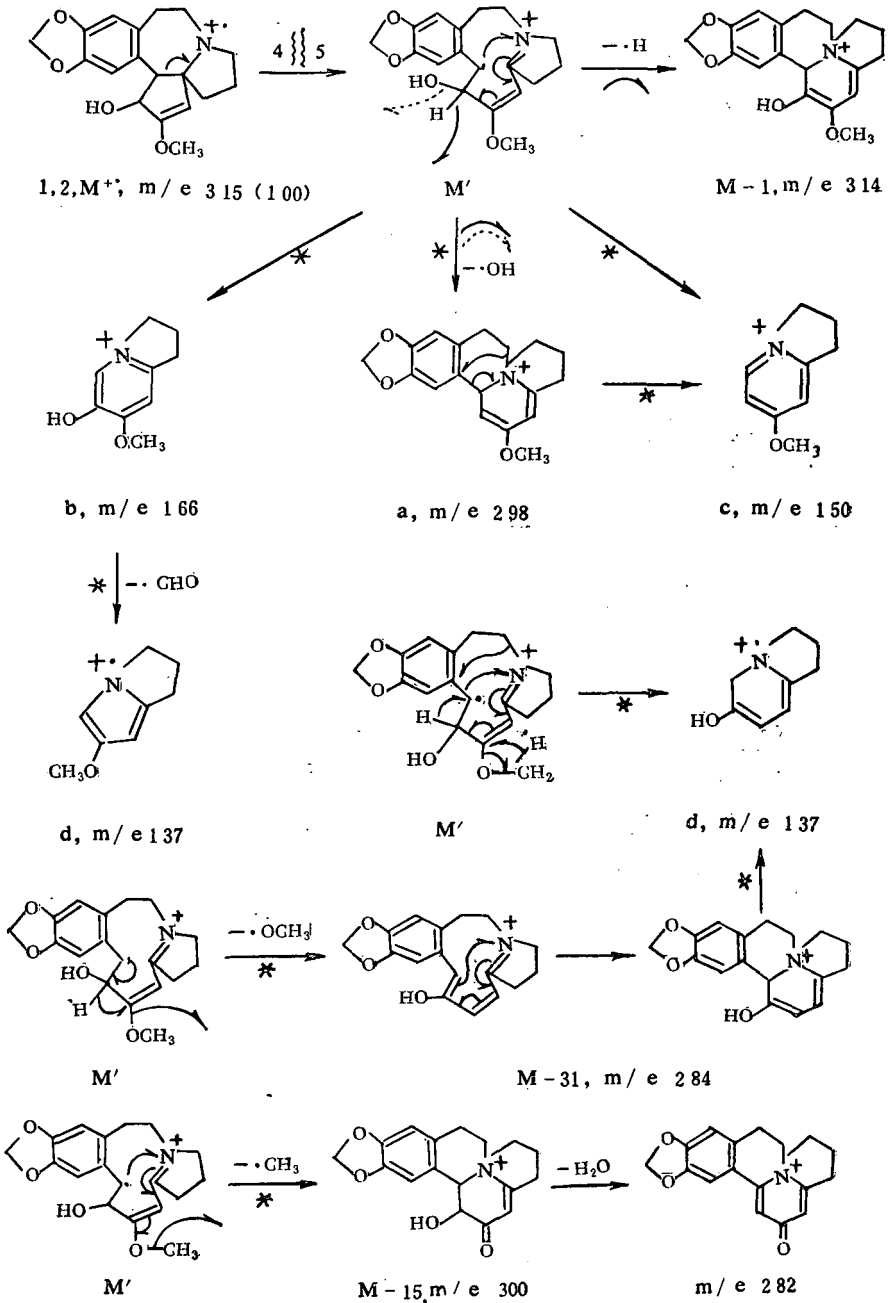


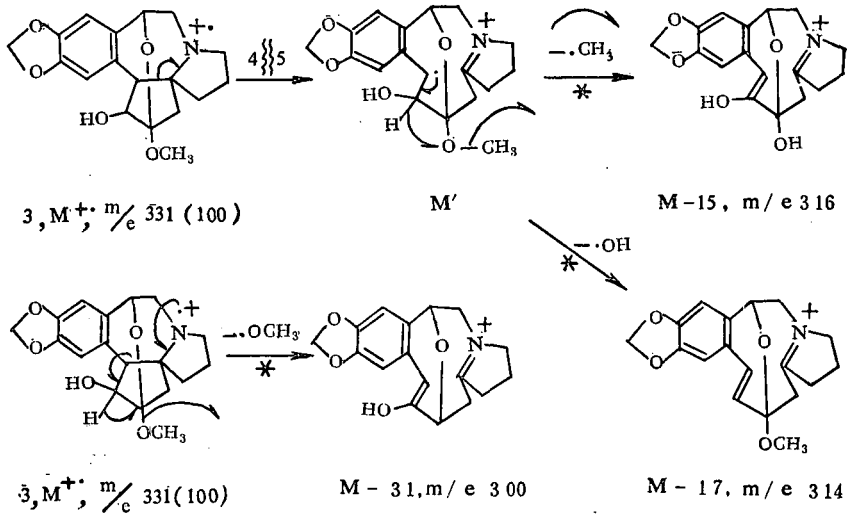
图 2 桥氧三尖杉碱(drupacine 3)的质谱

和烯丙的两重活化作用而失去。与此同时，氮原子可能与 C₄ 相连，使 B、D 环都变为六元环，这样的结构或许更稳定，且可以解释进一步的裂解。



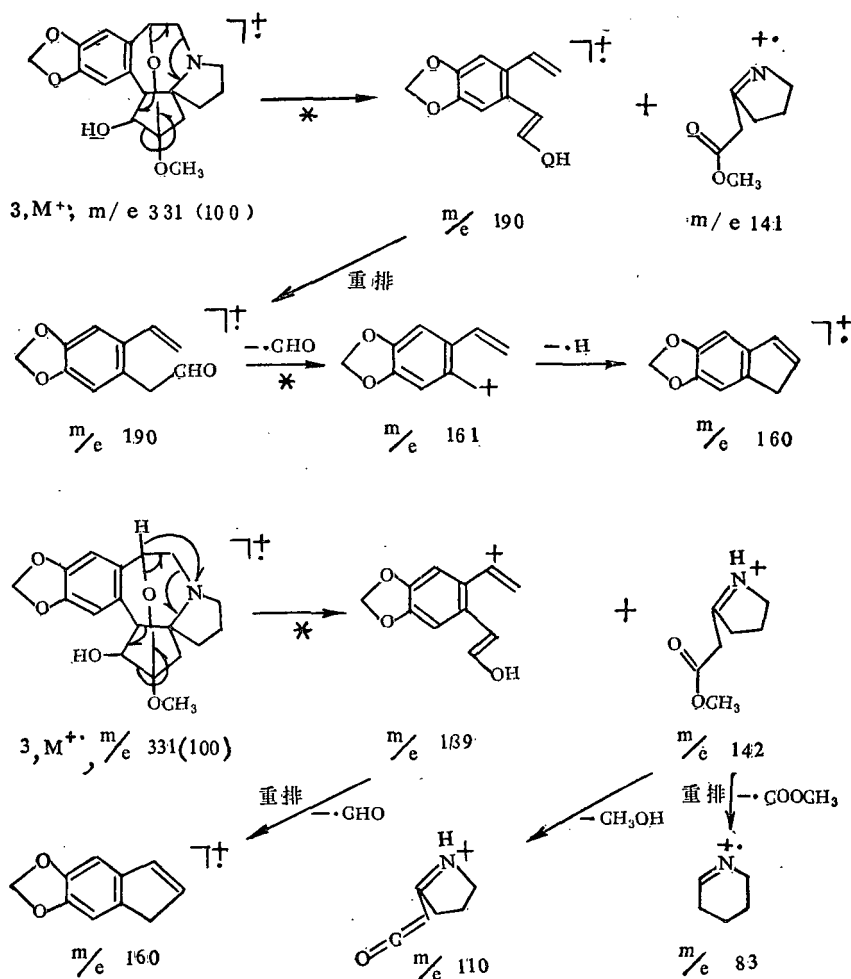
在碱 1 和碱 2 的质谱高质量区中,除了 M-1、M-15、M-17 和 M-31 等离子外,还存在一些弱的离子,如 m/e 282, 272, 266, 254, 228 和 214 等。离子 m/e 282 可能是离子 m/e 300 的失水产品,再失一氧化碳得离子 m/e 254。离子 m/e 272 主要来自分子离子,亚稳离子的存在证实了这一点(表 2)。中质量区有三个重要的含氮离子,即 m/e 166 (b)、150 (c)和 137(d),这些离子都主要是分子离子的子离子,但是也可以是其他离子的子离子,例如离子 d(m/e 137)还有三个母离子,即 m/e 300、284 和 272;离子 c(m/e 150)还有一个母离子,即离子 a(m/e 298)。因此,离子 d(m/e 137)可能有多种结构形式。离子 c(m/e 150)来自离子 a(m/e 298)的裂解,在下面将要谈到的酯类生物碱质谱中占重要地位。

在桥氧三尖杉碱(3)的质谱(图 2)中,分子离子 (m/e 331)也是基峰, M-1 离子不强, M-15 (m/e 316)、M-17(m/e 314)和 M-31(m/e 300)三个离子较强。这些离子的产生方式可能与碱 1 和碱 2 的对应离子的情形不同,裂解时桥氧键可能不打开,否则应当发生类似 11-羟基三尖杉碱(4)的裂解方式,即有分子离子、M-15、M-17 和 M-31 离子的再失水离子出现,但是在图 2 中,我们找不到这样的离子,碱 3 和碱 4 的质谱有明显的差别。



中质量区也有三个重要离子,即 m/e 190、161 和 142,并各伴随一个低 1 amu 的离子分别为 m/e 189、160 和 141,其中离子 m/e 190 和 141、189 和 142 可能是两对互补离子; m/e 190 和 189 来自芳香部分,不含氮原子,元素组成分别为 $C_{11}H_{10}O_3$ 和 $C_{11}H_9O_3$ 。 m/e 142 和 141 来自含氮部分,元素组成分别为 $C_7H_{12}NO_2$ 和 $C_7H_{11}NO_2$ (表 3)。存在的亚稳离子(表 4)指出,这些离子主要来自分子离子, $331 \rightarrow 190$ 和 $331 \rightarrow 142$ 都是强亚稳离子。另外根据表 3 和表 4 所列数据,还可以看出离子 m/e 161 主要来自离子 m/e 190,而离子 m/e 160 可能来自离子 m/e 189,即各由前一离子失去甲酰基得后一离子。并且由元素组成,还可以认为弱离子 m/e 110 和 83 来自 m/e 142 分别失去甲醇和甲氧羰基的裂解。其他离子均较弱,其元素组成见表 3。

11-羟基三尖杉碱(4)的质谱同样出现 M-15 (m/e 316)、M-17(m/e 314)和 M-31 (m/e 300)等离子,前者较弱,后二者有中等强度。但是与碱 1~3 的质谱明显不同,即在碱 4 的质谱中出现了基峰离子 M-H₂O(m/e 313),分子离子(m/e 331)则降为中等强度。显然,失水的原因是由于 C_{11} -羟基的存在。由失水离子 m/e 313 再失 $CH_3\cdot$ 、 H_2O 和 $CH_3O\cdot$ 分别得



离子 m/e 298、295 和 282。离子 m/e 270 可能是离子 m/e 300 失去甲醛、或离子 m/e 298 失去一氧化碳的产物， m/e 253 可能为 m/e 270 再失去羟基产生的。中质量区也存在着离子 m/e 190、189、161、160、142 和 141，低质量区也出现离子 m/e 110 和 83 等，这些离子的产生方式可能与碱 3 的相似或相同。另外，中质量区还有离子 m/e 150，这说明碱 4 又具有碱 1 和碱 2 的部分特征。

在碱 1~4 的质谱中，都出现离子 $M-15$ 、 $M-17$ 和 $M-31$ ，但是在中质量区则有明显差别，碱 1 和碱 2 的主要离子是 m/e 166、150 和 137，碱 3 和碱 4 的则为 m/e 190、161 和 142，而碱 4 呈现出强烈的失水峰。利用这些特征，我们可以方便地区别这些化合物，但是碱 1 和碱 2 则不能用质谱辨别。

去甲基三尖杉酮碱(5)的质谱与碱 1~4 的质谱相比差别很大，分子离子 (m/e 299) 是基峰，虽然也出现 $M-OH$ 离子 (m/e 282)，但是主要裂解方式是失去乙酰基，得强离子 m/e 256。在低分辨图中出现的亚稳离子证实后者的母离子是分子离子。由这个离子再失去一氧

表 3 桥氧三尖杉碱(3)的主要高分辨质谱数据

名义质量(m/e)	元素组成	理论值 (m μ)	实验值 (m μ)	误差 (mm μ)
83	C ₅ H ₉ N	83.0735	83.0736	+0.1
96	C ₆ H ₁₀ N	96.0813	96.0815	+0.2
110	C ₆ H ₈ NO	110.0606	110.0636	+3.0
124	C ₇ H ₁₀ NO	124.0762	124.0763	+0.1
138	C ₈ H ₁₂ NO	138.0919	138.0901	-1.8
141	C ₇ H ₁₁ NO ₂	141.0790	141.0771	-1.9
142	C ₇ H ₁₂ NO ₂	154.0868	142.0853	-1.5
154	C ₈ H ₁₂ NO ₂	154.0868	154.0865	-0.3
159	C ₁₀ H ₇ O ₂	159.0446	159.0436	-1.0
160	C ₁₀ H ₈ O ₂	160.0524	160.0515	-0.9
161	C ₁₀ H ₉ O ₂	161.0603	161.0602	-0.1
189	C ₁₁ H ₉ O ₃	189.0552	189.0543	-0.9
190	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	190.0630	190.0635	+0.5
227	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	227.0946	227.0959	+1.3
228	C ₁₄ H ₁₄ NO ₂	228.1024	228.1041	+1.7
242	C ₁₅ H ₁₆ NO ₃	242.1181	242.1168	-1.3
243	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	243.1259	243.1262	+0.3
258	C ₁₆ H ₁₆ NO ₃	258.1130	258.1093	-3.7
272	C ₁₆ H ₁₈ NO ₃	272.1287	272.1260	-2.7
282	C ₁₇ H ₁₈ NO ₃	282.1130	282.1066	-6.4
300	C ₁₇ H ₁₈ NO ₄	300.1236	300.1256	+2.0
314	C ₁₈ H ₂₀ NO ₄	314.1392	314.1368	-2.4
316	C ₁₇ H ₁₈ NO ₅	316.1185	316.1191	+0.6
331	C ₁₈ H ₂₁ NO ₅	331.1420	331.1428	+0.8

表 4 桥氧三尖杉碱(3)的亚稳离子数据

B/E, m/e331的子离子: 316(++), 314, 300(++), 286(+), 284(+), 272(+), 259, 258(++), 244, 243(+), 242, 190(++), 162, 143(+), 142(+)

B²/E, m/e190的母离子: 331(++)

B²/E, m/e161的母离子: 190(++), 204(+), 272(+), 331

B²/E, m/e142的母离子: 156(+), 172(+), 331(++)

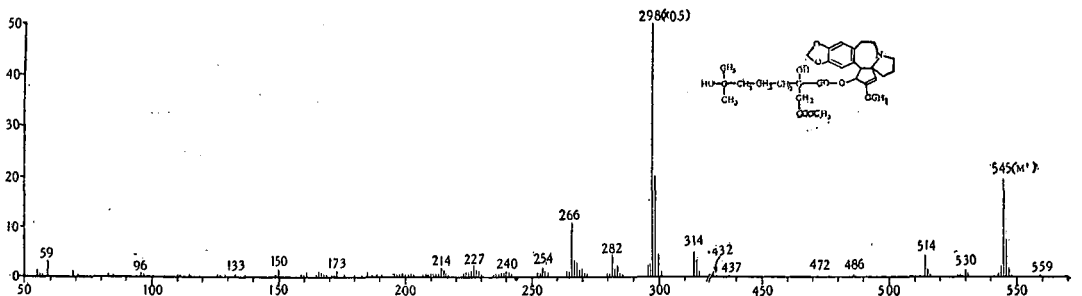
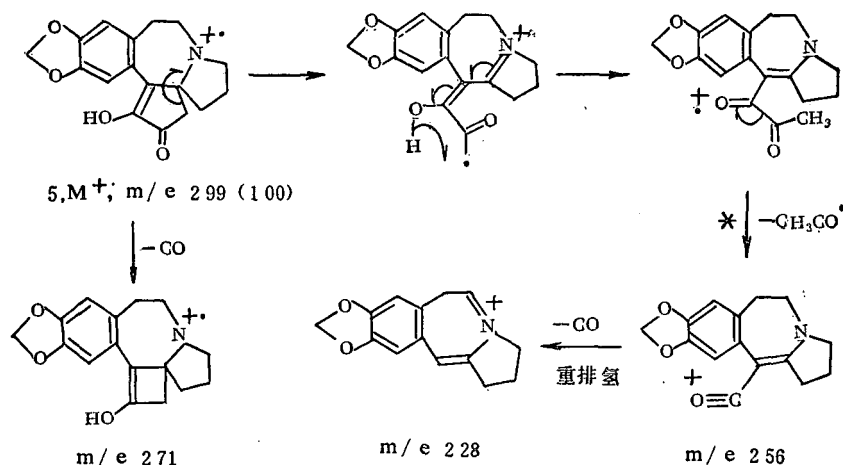


图 3 高三尖杉酯碱(homoharringtonine 9)的质谱



化碳, 得中强离子 m/e 228。其他不太重要的离子还有 $M-CO(m/e$ 271)、 $M-CHO(m/e$ 270) 和 $M-CO-CHO(m/e$ 242) 等。

(二) 三尖杉碱的酯类

三尖杉碱的酯类都是三尖杉碱(1)的 C_3 -羟基与不同的长链羧酸的酯化产物。由于这些生物碱(6~12)都有共同的母核、结构相似的羧酸以及相似的取代方式, 不同之处仅在于羧酸的若干差别, 所以, 它们的基本裂解方式是相同的。与其他酯碱类例如莨菪醇羧酸酯类的质谱⁽⁹⁾相似, 在三尖杉碱的酯类的质谱中, 主要离子也是来自分子的含氮部分, 羧酸部分很少出现较强的离子。

三尖杉碱的酯类的质谱特征是在高质量区出现三个主要离子, 即中等强度的分子离子, 弱的 $M-CH_3$ 和 $M-OCH_3$ 离子, 而 $M-CH_3$ 离子比 $M-OCH_3$ 离子更弱些。由于 C_3 -羟基已经酯化, 所以, 与化合物 1~5 的质谱不同, 高质量区缺少 $M-OH$ 离子。中质量区的质谱特征是出现较强的离子 m/e 315(e)、314(f)、284(g)、282(h)、268、267、266(i) 以及较弱的离子 m/e 254、240、227、214 和 150(c)。在这些离子中, m/e 315(e) 总是比 m/e 314(f) 弱些, 前者是重排氢原子产生的三尖杉碱(1)的分子离子; m/e 284(g) 总是比 m/e 282(h) 弱些, 前者是离子 e 失去甲氧基的产物; m/e 266(i) 在这些离子中总是最强的, 而且总是在中质量区的下端出现其双电荷离子 $m/2 e$ 133(i^{++}), 这个双电荷离子很弱。但是中质量区的最大特征是存在着很强的基峰离子 m/e 298(a), 亚稳离子数据指出, 它直接来自分子离子, 即来自分子离子失去 C_3 -取代基的裂解, 相当于第一类化合物的 $M-OH$ 离子。在质谱的低质量区常常见到离子 m/e 137(d)、126、110 和 96 等, 这些离子在结构测定方面意义不大。当分子的羧酸部分末端有羟异丙基(例如碱 7、9 和 10)存在时, 总是出现稍强一点的离子 m/e 59(j), 这个离子在结构测定上具有重要意义。

现在我们用高三尖杉酯碱(9)的质谱(图 3) 为例来说明碱 6~12 的裂解方式和质谱特征。由于这类生物碱具有共同的裂解方式, 所以我们只测定了碱 9 的高分辨质谱(表 5) 和各种子离子或母离子谱(表 6), 其他依此类推。由图 3 我们可以看到高质量区中较强的分子离子 (m/e 545), 较弱的 $M-15(m/e$ 530) 和 $M-31(m/e$ 514) 离子。很弱的 m/e 559 是混有的碱 10。 m/e 486 为分子离子失去羧酸部分的羟异丙基的产物, 同时在低质量区出现其互补离子

表 5 高三尖杉酯碱(9)的主要高分辨质谱数据

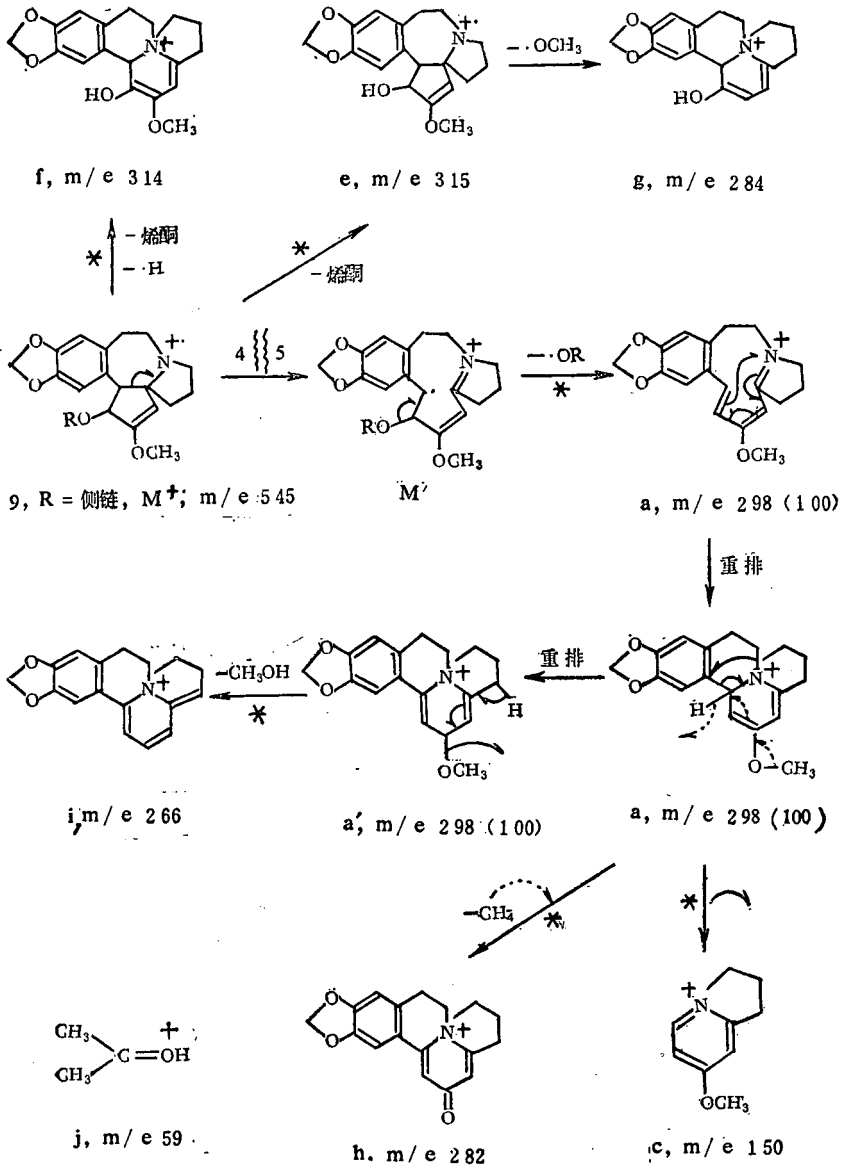
名义质量 (m/e)	元素组成	理论值 (m μ)	实验值 (m μ)	误差 (mm μ)
59	C ₃ H ₇ O	59.0497	59.6503	+0.6
96	C ₆ H ₁₀ N	96.0813	96.0815	+0.2
126	C ₇ H ₁₂ NO	126.0919	126.0915	-0.4
133	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ ⁺⁺	133.0591	133.0624	+3.3
137	C ₈ H ₁₁ NO	137.0841	137.0828	-1.3
150	C ₉ H ₁₂ NO	150.0919	150.0926	+0.7
161	C ₁₀ H ₉ O ₃	161.0603	161.0627	+2.4
214	C ₁₃ H ₁₂ NO ₂	214.0868	214.0859	-0.9
227	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	227.0946	227.0947	+0.1
266	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂	266.1181	266.1198	+1.7
282	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃	282.1130	282.1090	+4.0
284	C ₁₇ H ₁₈ NO ₃	284.1287	284.1241	-4.6
296	C ₁₈ H ₁₈ NO ₃	296.1287	296.1285	-0.2
297	C ₁₈ H ₁₆ NO ₃	296.1365	297.1350	-1.5
298	C ₁₈ H ₂₀ NO ₃	298.1443	298.1504	+6.1
314	C ₁₈ H ₂₀ NO ₄	314.1392	314.1428	+3.6
315	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄	315.1470	315.1476	+0.6
545	C ₂₀ H ₃₀ NO ₉	545.2625	545.2632	+0.7

表 6 高三尖杉酯碱(9)的亚稳离子数据

B/E, m/e545的子离子: 530(+), 252(+), 527(+), 517, 514(++), 512, 486, 472, 471, 445(+), 415, 315(+), 314(+), 298(+++), 284, 282, 270, 268, 266, 255, 254, 227, 214, 189, 150, 137
B/E, m/e298的子离子: 284, 283(++), 282(+), 269, 268(+), 267(++), 266(+++), 265, 264, 255, 254, 240, 229, 228, 227(++), 226, 223, 215(+), 214, 191, 173(+), 161(+), 150(++), 138, 137, 126(+), 120, 110, 96
∇ , m/e266的母离子: 283, 298(++), 514(++), 530, 545
∇ , m/e150的母离子: 298(+++), 314, 284, 266

m/e 59(j, C₃H₇O); 失去 C₃H₇O 的离子在碱 7 的质谱中也能看到 (m/e 472)。由于该离子太弱, 未能给出元素组成, 估计不会是失去 COOCH₃ 的产物, 因为在缺乏羟异丙基的碱 6、8、11 和 12 的质谱中, 均未出现这样的离子。在其他化合物、例如具有邻二羟基的碱 8 和 11 的质谱高质量区中, 还出现弱的由分子离子的羧酸部分失去 CH(OH)COOR (在碱 8 中, R=CH₃, 在碱 11 中, R=H) 的离子, 这是由于侧链部分邻二羟基之间的化学键, 受到两个 α -裂解和分支碳的三重活化作用引起的裂解产生的。

中质量区的离子 m/e 315(e), 已于前述是重排产生的三尖杉碱(1)的分子离子, m/e 314(f)为酯键裂解的含氮离子, 基峰离子 m/e 298 具有 a 型结构, 这些离子的母离子都是分子离子。离子 m/e 284(g)可能主要来自离子 e 失去甲氧基, 因为来自分子离子和离子 a 的亚稳峰都很弱。离子 m/e 282(h)的母离子是离子 a, 为后者失去甲烷的产物, 但是也可能还有其他来源, 例如由分子离子产生, 或由离子 f(m/e 314)失去甲醇产生。离子 m/e 268、267 和 266(i)的主要母离子是离子 a, 分别为后者失去甲醛、甲氧基和甲醇的产物。离子 m/e 254、240、227 和 214 的母离子有分子离子和离子 a, 但是也可能还有其他来源。离子 m/e 150(c)主要来自离子 a, 在用 B/E 和加速电压(V)扫描时, 都出现强的亚稳峰。高三尖杉酯碱(9)的主要裂解方式可表示如下



三尖杉碱的酯类化合物的质谱特征极为明显，因而用质谱很易对这类生物碱进行鉴定：

1. 至今看到的此类天然化合物，分子量都在 500~560 之间，分子离子的相对丰度为中等；

2. 总是出现 $M-15$ 和 $M-31$ 离子，通常前者比后者弱，两者又比分子离子弱；

3. 侧链具有羟异丙基或邻二羟基结构者，常分别出现弱的 $M-59$ 离子或 $M-\text{CH}(\text{OH})\text{COOR}$ ($R=\text{H}$ 或 CH_3) 离子；

4. 中质量区应出现基峰 $m/e\ 298$ 及其他稍强离子 $m/e\ 315, 314, 284, 282, 268, 267, 266, 254, 240, 227, 214$ 和 150 ；只有侧链具有羟异丙基结构的化合物，才在低质量区出现离子 $m/e\ 59$ 。

根据这些质谱特征，我们很容易地鉴定了新生物碱 10~12。碱 11 和 12 的侧链中具有羧

基,表现在其极性比其他酯碱类的都强,薄层层析时 R_f 值要低得多,红外光谱中有羧基的吸收峰,将其甲酯化,产物分别为碱 8 和碱 6,从而证实了提出的结构。

由于三尖杉碱的某些酯类具有抗急性白血病的作用,因此,国内外都进行了一系列人工半合成工作,常常用三尖杉碱(1)作为原料。在鉴定合成的中间体和最终产品方面,质谱同样能够发挥很大作用。作者曾使用质谱从含有大量杂质的合成物中鉴定出微量的三尖杉酯碱(7),因而肯定了设计的合成路线。在质谱图中只要出现异常离子,即可认为有其他成分存在。当某些离子的相对丰度发生大的变化时,同样可以判断为含有别的组分,例如在合成样品中常出现离子 m/e 315 高于 m/e 314 和 m/e 284 高于 m/e 282 的异常现象,这是由于杂有三尖杉碱(1)的缘故。

表 7 列出了各种三尖杉碱的酯类生物碱的质谱数据,其裂解方式不必一一描述。

表 7 三尖杉碱的酯类(6~12)的主要质谱数据

离 子	化 合 物						
	6	7	8	9	10	11	12
M^+	515(33)	531(36)	531(13)	545(20)	559	517(13)	501(20)
M-15	500(3)	516(3)	516(1)	530(1)		502(3)	486(3)
M-31	484(8)	500(7)	500(3)	514(4)		486(6)	470(7)
a	298(100)	298(100)	298(100)	298(100)		298(100)	298(100)
c	150(8)	150(8)	150(6)	150(2)		150(11)	150(9)
d	137(2)	137(3)	137(1)	137(1)		137(6)	137(4)
e	315(4)	315(5)	315(4)	315(3)		315(15)	315(9)
f	314(6)	314(7)	314(6)	314(5)		314(11)	314(9)
g	284(2)	284(4)	284(2)	284(2)		284(11)	284(7)
h	282(4)	282(6)	282(4)	282(4)		282(9)	282(8)
i	266(11)	266(10)	266(10)	266(11)		266(14)	266(13)
i^{++}	133(4)	134(6)	133(3)	133(1)		133(5)	133(4)
j	—	59(6)	—	59(6)		—	—

实 验 部 分

所用仪器为 JMS-O 2-B 和 ZAB-2 F 型质谱计,电离电压分别为 75 和 70 V。样品为本研究所植物化学室提供。

参 考 文 献

1. Powell R G, et al: Antitumor alkaloids from *Cephalotaxus harringtonia*, structure and activity. *J Pharm Sci* 61:1227, 1972
2. 中国医学科学院药物研究所等: 海南粗榧抗肿瘤有效成分的研究. 化学学报 34:283 1976
3. Asada S: Alkaloids isolated from the *Cephalotaxus drupacea* Sieb et Zucc. 药学雜誌 93:916, 1973
4. Powell R G, et al: Alkaloids of *Cephalotaxus harringtonia* var. *drupacea*, 11-hydroxycephalotaxine and drupacine. *J Org Chem* 39:676, 1974
5. Powell R G, et al: Desmethylcephalotaxinone and its correlation with cephalotaxine. *Phytochem* 12:2987, 1973
6. Powell R G, et al: Structure of cephalotaxine and related alkaloids. *Tetrahedron Letters* 4081, 1969
7. Mikolajczak K L, et al: Deoxyharringtonine, a new antitumor alkaloid from *Cephalotaxus*, structure and synthetic studies. *Tetrahedron* 28:1995, 1972
8. Powell R G, et al: Structures of harringtonine, isoharringtonine and homoharringtonine. *Tetrahedron Letters* 815, 1970
9. 丛浦珠: 莨菪醇羧酸酯类生物碱的质谱研究. 化学学报 39:75, 1981

THE MASS SPECTROMETRY OF CEPHALOTAXINE ALKALOIDS

CONG Pu-zhu

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

ABSTRACT

This paper reports the mass spectral characteristics of some cephalotaxines and cephalotaxine esters. These characteristics are highly important for elucidating the structures of new alkaloids and identifying synthetic analogs within this group of natural compounds.

Key words Mass spectrometry; Cephalotaxines; Fragmentation

“中药透骨草的形态组织学研究”的补正

本刊1982年12期《中药透骨草的形态组织学研究》一文有漏字及错标号，特此补正。

1. 提要末：“……(细叶铁线透骨草)的生药形态、组织构造及粉末特征。”应为：“……(细叶铁线透骨草)。本文报道了其五种的生药形态、组织构造及粉末特征”。

2. 第934页左上角图为A图，A图第六行“h”为“ph”；B图注第二行“c”为“cu”；C图注中“p”为“sp”。第936页B图注第十行“f”为“xf”；D图注中“x”为“xf”。第939页A图注中“pscl”为“pc”；C图注中“pscl”为“cp”。第940页上图B注中“pcf”为“pf”。