

# 两个具有新骨架结构的二萜生物碱的质谱研究\*

李海泉 丁立生 赵凡智 翟建军 陈能煜\*\* 陈耀祖  
(兰州大学应用有机化学国家重点实验室 兰州 730000)

[摘要] 利用电子轰击质谱(EIMS)、高分辨质谱(HRMS)和碰撞活化谱(CAMS)等方法研究了两个具有新骨架结构的二萜生物碱的质谱,为其质谱裂解规律性研究提供了依据。

关键词: 电子轰击 高分辨 碰撞活化 双二萜生物碱

最近,我们从乌头属植物中分离得到两个具有新骨架结构的二萜生物碱——化合物1和2<sup>[1]</sup>。化合物1由普格乌头中分离得到,它是一个首次发现的由氧桥连接的双二萜生物碱,被命名为普乌生(Pukeensine)。化合物2由黄草乌根中分离得到,为首次发现的B环开裂型C<sub>20</sub>-二萜生物碱,命名为黄乌定(Vilmoridine)。在这两个新化合物的结构鉴定中质谱起到了关键作用,本文重点研究了这两个化合物的EIMS、HRMS和CAMS谱,并讨论了其碎裂过程与结构的关系。

## 1 实验

1.1 实验所用样品的结构被<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>CNMR、IR和MS所证实。

### 1.2 仪器和测定条件

质谱实验在VG ZAB-HS有机质谱仪上进行,数据处理系统为VG11-250。EI源的汽化温度为350℃,升温速率为10℃/sec,高分辨数据用软件峰匹配法测得,误差小于1mmu,碰撞活化(CA)在第二无场区进行,碰撞气为氮气。全部谱图均由计算机收集、处理。

## 2 结果和讨论

化合物1、2的结构如图1(a)和(b)所示,其EI谱见图2(a)和(b)。

在化合物1的EI谱中出现很强的分子离子峰m/z668(R. A. 70%)和碎片离子峰m/

1993年5月7日收

\* 兰州大学应用有机化学国家重点实验室资助项目

\*\* 通讯联系人

$m/z$ 326(R. A. 100%). CA 谱(图 3a)表明  $m/z$ 342、326 和 312 是由分子离子发生亚稳断裂而生成的。

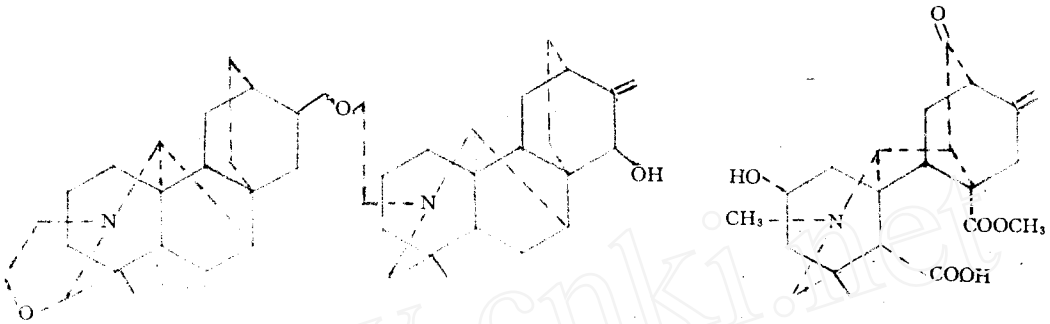


图 1(a) 化合物 1 的结构

图 1(b) 化合物 2 的结构

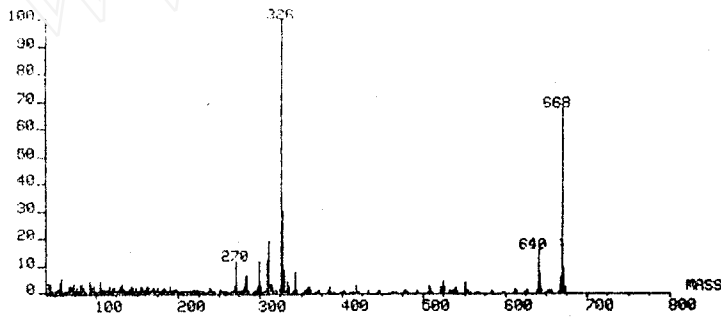


图 2(a) 化合物 1 的 EI 谱

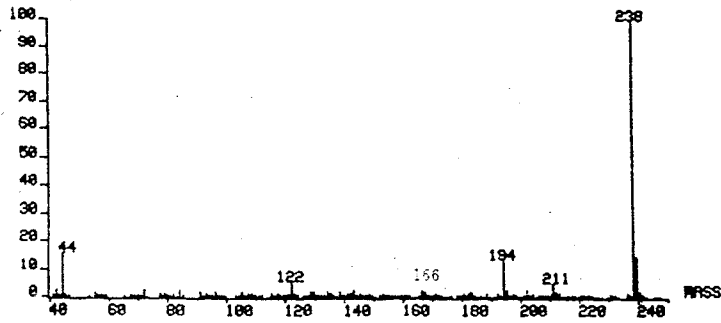


图 2(b) 化合物 2 的 EI 谱

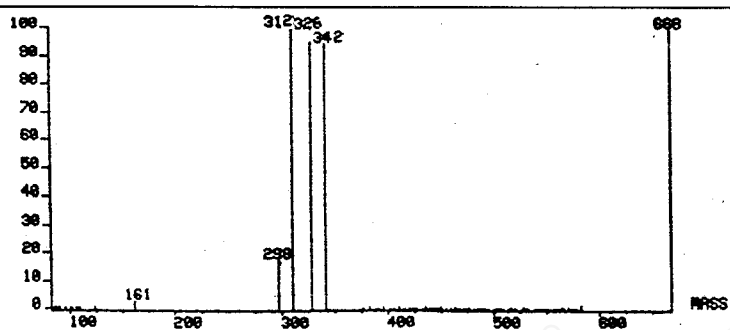
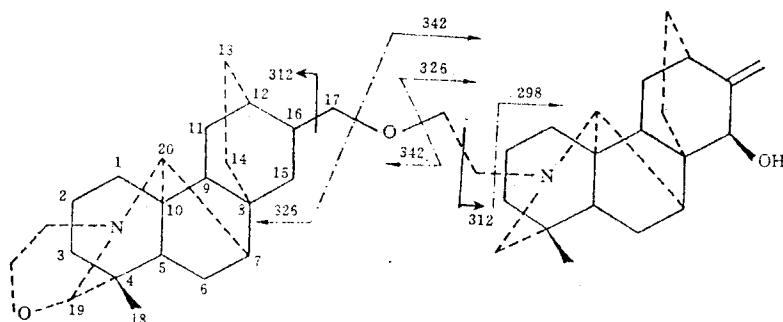


图 3(a) 化合物 1 的 CA 谱

高分辨质谱确定了化合物 1 的分子离子 ( $m/z$ 668) 和另外两个碎片离子峰 ( $m/z$ 342 和  $m/z$ 326) 的元素组成分别为  $C_{41}H_{64}N_2O_3$ 、 $C_{22}H_{32}NO_2$  和  $C_{22}H_{32}NO$ , 提示分子由结构比较稳定和元素组成相同的两部分 (A 和 B) 通过氧桥连接而成: A—O—B; 并且这两部分具有相同的元素组成:  $C_{22}H_{32}NO$ 。  $m/z$ 326 离子的 CA 谱中的  $m/z$ 311、309、298、284、270、256、243、229、214、200、186 等碎片峰与露乌定的低分辨 EI 谱非常相似, 为其结构确定提供了有力的证明。

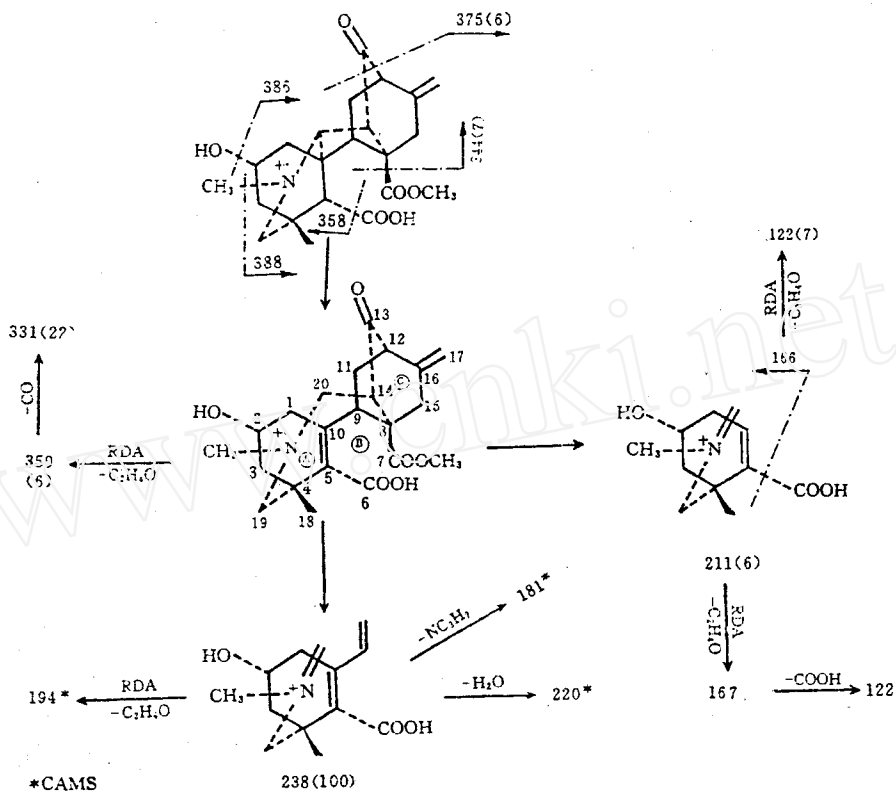
六环  $C_{20}$ -二萜生物碱的骨架比较稳定, 若无酯基取代, 其 EIMS 的分子离子峰一般是基峰。化合物 1 的  $m/z$ 326 为基峰, 质量数较低的其余峰均较弱, 这符合由  $C_{20}$ -二萜生物碱片断组成所应具有的特征<sup>[1]</sup>。其 EIMS 裂解机理如式(1)。



式(1)

不难看出, 以氧桥为中心所发生的裂解会产生  $m/z$ 342、326、312 和 298 等一系列峰。显然, 所推定的化合物结构与其质谱裂解所产生的峰是相吻合的。

化合物 2 是一个首次发现的具有羧基和甲酯基的  $C_{20}$ -二萜生物碱。一般标准的  $C_{20}$ -二萜生物碱应有六个环, 由于它的一个环打开与羧和甲酯基相连, 所以它仅为五个环相连<sup>[2-3]</sup>。MS 中的  $m/z$ 403 为其分子离子峰, 高分辨质谱确定其元素组成为  $C_{22}H_{29}NO_6$ , 结合  $^1H$ 、 $^{13}C$ NMR 和 IR 推定其结构如图 1(b) 所示。用高分辨质谱和碰撞活化谱[图 3(b)]相结合证实了化合物 2 裂解机理如式(2)。



式(2)

当它分别丢失甲基(-CH<sub>3</sub>),羟基(-OH),羰基(>C=O),羧基(-COOH)和甲酯基(-COOCH<sub>3</sub>)时会在谱图上产生 m/z388,386,375,358 和 344 这样一些峰。更进一步的重排、裂解会产生 m/z359,331,238,211,167,166,122,和 194 等峰。



图 3(b) 化合物 2 的 CA 谱

### 3 结论

3.1 化合物 1 的质谱研究对其结构鉴定起了关键作用。这种研究方法适合于具有对称性结构的化合物。

3.2 化合物 2 是一个首次发现的具有羧基和甲酯的  $C_{20}$ -二萜生物碱。它的质谱裂解机理研究对于这类化合物结构的推定具有指导作用。

### 参 考 文 献

- 1 王锋鹏. 二萜生物碱的 $^{13}C$ 核磁共振谱. 有机化学, 1982, 3: 161.
- 2 王锋鹏, 梁晓天. 紫乌定及其类似物的质谱研究. 药学学报, 1985, 20(6): 436.
- 3 王锋鹏, 梁晓天. 紫乌定及其类似物 $^{13}C$ 核磁共振谱的研究. 有机化学, 1986, 1: 19.

## A Study on Mass Spectrometry of Two New Diterpenoid Alkaloid

Li Haiquan, Din Lishen, Zhao Fanzhi, Zai Jianjun,

Chen Nenyu,\*\* Chen Yaozu

(National Laboratory of Applied Organic Chemistry,  
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Received 1993-05-07

### Abstract

Mass spectra of two new diterpenoid alkaloid, compounds 1 and 2, are studied using EI mass spectrometry, high resolution mass spectrometry and CA mass spectrometry. The significant fragments from the samples are also studied in this paper.

Key Words: two diterpenoid alkaloid, EI mass spectrometry, significant fragments.