



НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ БРИОНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Шапосян А. Г., Аветисян Г. М., Минацаканян В. А.

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
Академии наук АрмССР, Ереван

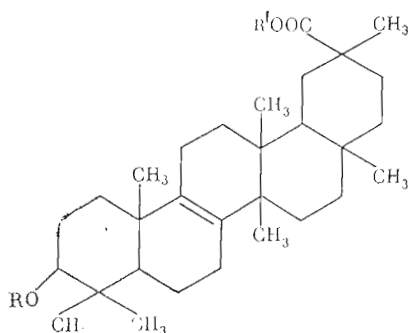
Розынов В. В.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва

Изучены особенности масс-спектрометрического поведения брионолевой кислоты и ее производных. Рассматриваются возможные пути образования характеристич- ных ионов в спектрах этих соединений.

Ранее [1] группой авторов данной работы из корней *Bryonia alba* L. была выделена брионолевая кислота (I). На рисунке представлен масс- спектр этого соединения. Как видно из спектра, молекула брионолевой кислоты весьма устойчива к электронному удару, о чем свидетельствует высокая интенсивность пика молекулярного иона. Наряду с этим пиком присутствуют высокоинтенсивные пики ионов $(M-CH_3)^+$ и $(M-CH_3-H_2O)^+$. Максимальной интенсивностью обладает пик иона с m/e 259. Этот пик отсутствует в наиболее изученных масс-спектрах пента- циклических тритерпенов с аналогичным скелетом: олеонен-12-ов и урсен- 12-ов [2]. При электронном ударе пентациклические тритерпены с 12, 13-двойной связью предпочтительно претерпевают ретродиеновый распад путем разрыва связей C9—C11 и C8—C14 в кольце C с образованием фраг- мента, содержащего систему колец D и E [2]. В масс-спектре брионолевой кислоты (I) такому иону отвечает пик с m/e 248. Интенсивные пики ионов с m/e 247, 241, 235, 229, 221, 207 и 203, отмеченные в масс-спектре кислоты (I), не характерны для масс-спектров урсен-12-ов и их появление объяс- няется наличием 8,9-двойной связи в исследуемой молекуле [3].

Ранее масс-спектр брионолевой кислоты (I) детально не обсуждался (в работе [4] указано на наличие в спектре брионолевой кислоты пиков ионов с m/e 456, 441, 423, 411, 393, 248, 189 и 133, а в работе [5] говорится о наличии пиков ионов с m/e 512, 301, 289, 249, 241 и 229 в спектре аце- тильного производного её метилового эфира). Отсутствие необходимой ин- формации побудило нас заняться детальным изучением особенностей рас- пада при электронном ударе молекулы брионолевой кислоты (I) и ряда ее производных (II—V):



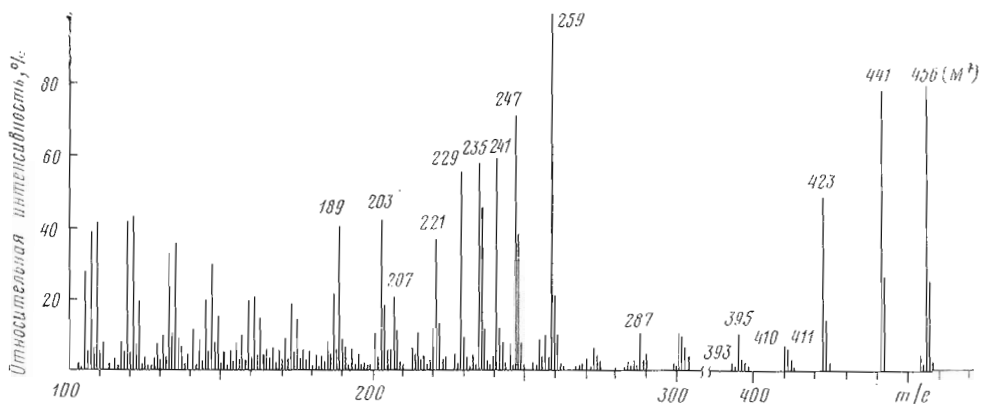
- (I) R = R' = H
- (II) R = H, R' = CH₃
- (III) R = CH₃CO, R' = CH₃
- (IV) R = CD₃CO, R' = CH₃
- (V) R = H, R' = (CH₃)₂NCH₂CH₂

Значения массовых чисел и интенсивностей пиков наиболее характери- стичных ионов в масс-спектрах исследованных соединений приведены в

Основные ионы, образующиеся при масс-спектрометрической фрагментации соединений (I-V) *

Тип иона	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
M^{+}	456 (79)	470 (73)	512 (44)	515 (36)	527 (100)
$a [M-CH_3]^+$	441 (79) [426,4 из 456]	455 (68) [440,4 из 470]	497 (46) [482,4 из 512]	500 (22) [485,4 из 515]	512 (37) [497,4 из 527]
$b [M-CH_3-ROH]^+$	423 (50) [405,7 из 441]	437 (27) [419,7 из 455]	437 (57) [384,2 из 497]	437 (22) [381,9 из 500]	—
$c [M-ROH]^+$	—	—	452 (6)	452 (5) [396,7 из 515]	—
$[M-COOR']^+$	411 (6)	411 (19)	453 (19)	456 (7)	411 (27)
$e [M-HCOOR']^+$	410 (7)	[359,4 из 470]	[400,7 из 512]	[403,7 из 515]	410 (35)
$d [M-CH_3-HCOOR']^+$	395 (11)	395 (7)	437 (57) [384,2 из 497]	440 (1)	395 (25)
$e [M-COOR'-ROH]^+$	393 (2)	393 (1)	393 (1)	393 (1) [340,9 из 453]	—
$ж [M-CH_3-ROH-HCOOR']^+$	377 (2)	377 (1)	377 (1)	377 (2) [325,2 из 437]	—
$з$	287 (11)	301 (8)	301 (71)	301 (4)	—
$и$	248 (39)	262 (23)	262 (16)	262 (17)	—
$к$	207 (24)	207 (18)	249 (6)	252 (5)	—
$л [и-R'COO]^+$	203 (43)	203 (26)	203 (23)	203 (22)	—
$м$	235 (59)	249 (77)	249 (100)	249 (100) [120,4 из 515]	—
$н [м-R'COOH]^+$	189 (41) [152,0 из 235]	189 (61) [143,5 из 249]	189 (64)	189 (67) [143,5 из 249]	189 (33)
$о$	259 (100) [152,1 из 441]	259 (100) [147,4 из 455]	301 (71)	304 (48) [179,4 из 515] [184,8 из 500]	259 (35)
$п [о-ROH]^+$	241 (60) [212,3 из 259]	241 (58) [212,3 из 259]	241 (60) [192,9 из 301]	241 (53) [191,0 из 304]	241 (31) [212,3 из 259]
$р$	247 (72) [138,3 из 441]	247 (63) [134,0 из 455]	289 (44)	292 (38) [170,5 из 500]	247 (38)
$с [р-ROH]^+$	229 (57) [224,2 из 247]	229 (50) [224,2 из 247]	229 (51) [181,4 из 289]	229 (48) [175,5 из 292]	229 (34) [224,5 из 247]
$т$	221 (37) [107,1 из 456]	235 (20)	235 (13)	235 (12) [107,2 из 515]	—
$у$					72 (39)
$ф$					71 (70)
$х$					58 (83)

* Указаны значения m/e ионов; в круглых скобках приведена относительная интенсивность в %, в квадратных — значение m/e метастабильного иона и иона-предшественника.



Масс-спектр бринолевой кислоты (I)

Следует отметить, что кроме указанных на схеме путей образования иона (p) могут иметь место еще два способа его образования, связанные с разрывом следующих трех связей в кольцах C и D : $C8-C14$, $C13-C14$, $C13-C18$ или $C12=C13$, $C13=C14$, $C14=C15$ (6).

Высокая интенсивность пика с m/e 301 в масс-спектре соединения (III) (см. табл. 1) объясняется тем, что данному пику отвечают в спектре два иона (z), (o) с одинаковыми массовыми числами, из которых наибольший вклад принадлежит иону (o). Это становится ясным при анализе масс-спектров соединений (I), (II) и (IV). Вклад иона (z), характерного для масс-спектров олеанен-12-ов с карбонильной группой при $C11$ [7], незначителен. Ионы (y), (β), (x) в спектре соединения (V) характеризуют заместитель R' .

Таким образом, анализ масс-спектров показывает, что при электронном ударе соединения (I-V) распадаются по нескольким направлениям. Столь многообразный характер распада изучаемого образца бринолевой кислоты (I) и ее производных может в соответствии с работой [2] определяться индуктивным эффектом заместителя при $C20$ или в меньшей степени $C3$. Этот эффект заключается в максимальном удалении положительного заряда от места замещения, что может делать распад соединений (I-V) похожим на фрагментацию соответствующих насыщенных пентациклических тритерпенов [8]. Аналогичный специфический распад для непредельных кислот иного строения отмечался в работе [9].

Таблица 2

Элементный состав и массовые числа наиболее характерных ионов в масс-спектре высокого разрешения соединения (IV)

m/e	Элементный состав	m/e	Элементный состав
515,4063	$C_{33}H_{49}O_4^2H_3$	292,2353	$C_{19}H_{26}O_2^2H_3$
500,3806	$C_{32}H_{46}O_4^2H_3$	262,1938	$C_{17}H_{26}O_2$
456,3899	$C_{31}H_{46}O_2^2H_3$	252,2031	$C_{16}H_{22}O_2^2H_3$
452,3622	$C_{31}H_{48}O_2$	249,1856	$C_{16}H_{25}O_2$
440,3564	$C_{30}H_{42}O_2^2H_3$	241,1963	$C_{18}H_{25}$
437,3432	$C_{30}H_{45}O_2$	235,1704	$C_{15}H_{23}O_2$
393,3555	$C_{29}H_{45}$	229,1966	$C_{17}H_{25}$
377,3233	$C_{28}H_{41}$	203,1804	$C_{13}H_{23}$
304,2358	$C_{20}H_{26}O_2^2H_3$	189,1646	$C_{14}H_{21}$
301,2167	$C_{20}H_{29}O_2$		

Экспериментальная часть

Условия выделения и идентификация соединения (I) описаны в работе [1]. Получение соединений (II–V) описано в работах [1, 10]. Масс-спектры получены на масс-спектрометре ЛКВ-9000 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионизационной камеры 200–230°С. Масс-спектры высокого разрешения получены на масс-спектрометре MS-902 с системой обработки данных DS-30 при разрешающей способности $\approx 10\,000$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паносян А. Г., Аветисян Г. М., Диланян Э. Р., Мнацаканян В. А. (1977) Арм. хим. ж., 30, 255–262.
2. Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H. (1964) Structure elucidation of natural products by mass spectrometry, vol. II: steroids, terpenoids, sugars and miscellaneous classes. pp. 122–130, Holden-Day, inc., San Francisco, London, Amsterdam.
3. Budzikiewicz H., Wilson J. M., Djerassi C. (1963) J. Amer. Chem. Soc., 85, 3688–3699.
4. Tunmann P., Kadry H. A. (1971) Z. Naturforsch., B26b, 620–622.
5. Biglino G., Cattel L., Caputo O., Nobili G. (1969) Gazz. Chim. Ital., 99, 830–847.
6. Hirota H., Moriyama Y., Tsuyuki T., Tanahashi Y., Takahashi T., Katoh Y., Satoh H. (1975) Bull. Chem. Soc. Japan, 48(6), 1884–1888.
7. El-Gamal M. H. A., El-Tawil B. A. H. (1974) Indian J. Chem., 12, 1264–1266.
8. Holland P. T., Wilkins A. L. (1979) Org. Mass Spectrom., 14, 160–166.
9. Aplin R. T., Cox I. R. (1975) Org. Mass Spectrom., 10, 981–986.
10. Паносян А. Г., Диланян Э. Р., Мнацаканян В. А. (1977) Арм. хим. ж., 30, 267–268.

Поступила в редакцию
9.X.1979

SOME PECULIARITIES OF MASS SPECTROMETRIC FRAGMENTATION OF BRIONOLIC ACID

PANOSYAN A. G., AVETISYAN G. M., MNATSAKANYAN V. A., ROZYNOV B. V.

*A. L. Mndjoyan Institute of Fine Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the Armenian SSR, Erevan; M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

The mass spectral fragmentation patterns of brionolic acid and its derivatives have been studied and possible schemes for the formation of characteristic ions in the spectra of these compounds have been discussed.