



БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 6 * № 7 * 1980

УДК 547.91

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ БРИОНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Наносян А. Г., Аветисян Г. М., Мнацаканин В. А.

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

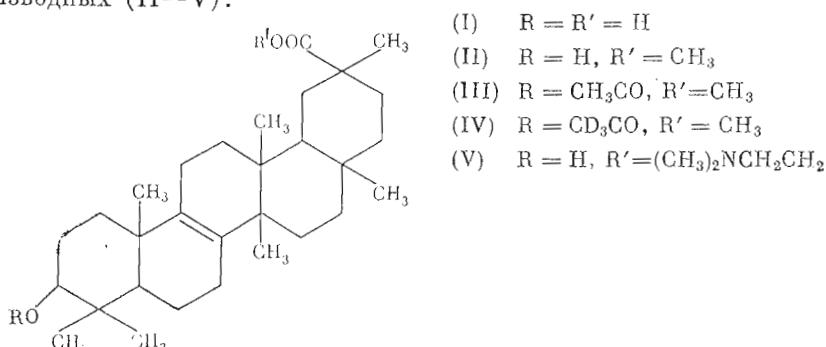
Розынов В. В.

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 характеристических 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 ($M-\text{CH}_3$)⁺ и ($M-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$)⁺. Максимальной интенсивностью обладает пик иона с m/e 259. Этот пик отсутствует в наиболее изученных масс-спектрах пентациклических тритерпеноидов с аналогичным скелетом: олеонен-12-ов и урсено-12-ов [2]. При электронном ударе пентациклические тритерпеноиды с 12, 13-двойной связью предпочтительно претерпевают ретродиеновый распад путем разрыва связей C9—C11 и C8—C14 в кольце C с образованием фрагмента, 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 урсено-12-ов и их появление объясняется 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 ацетильного производного её метилового эфира). Отсутствие необходимой информации побудило нас заняться детальным изучением особенностей распада при электронном ударе молекулы брионолевой кислоты (I) и ряда ее производных (II—V):



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

табл. 1, в которой указаны соответствующие метастабильные переходы. Как видно из этой таблицы, в спектрах всех исследованных соединений присутствуют интенсивные пики молекулярных ионов (M^+). Эти ионы далее распадаются как путем элиминирования заместителей (ионы a – jc), так и в результате расщепления циклической системы (ионы z , u , κ , m , o , p , r). Интересно, что элиминирование молекулы воды никогда не происходит непосредственно из молекулярного иона (см. в табл. 1 масс-спектры соединений (I), (II) и (IV)), а, как правило, из иона ($M-\text{CH}_3$)⁺. Различить между собой ионы ($M-\text{RO}$)⁺ и ($M-\text{R}'\text{OCO}$)⁺ в масс-спектре соединения (III) удается при анализе масс-спектра высокого разрешения соответствующего дейтеропроизводного (IV). В табл. 2 приведен элементный состав характеристических ионов в спектре высокого разрешения соединения (IV).

Изучение масс-спектра соединения (IV) показывает, что для соединений (I–III) наиболее характерен последовательный распад молекулярного иона, сопровождающийся элиминированием фрагментов CH_3 и ROH . В случае соединения (V) увеличение объема и изменение природы заместителя R' по сравнению с заместителем R приводят к предпочтительному образованию иона ($M-\text{COOR}'$)⁺ и к полному отсутствию ионов ($M-\text{CH}_3-\text{ROH}$)⁺ (см. ионы (в) и (г) для соединения (V) в табл. 1). Наиболее характеристические ионы в масс-спектрах соединения (I–V) образуются в результате разрыва циклической части молекулы. Максимальной интенсивностью в масс-спектрах соединений (I) и (II) обладают пики ионов (o), а в спектрах соединений (III) и (IV) – пики ионов (m). Напротив, в спектре соединения (V) максимальным является пик молекулярного иона. В масс-спектрах соединений (I–IV) присутствует пик иона (u), характерного для фрагментации пентациклических тритерпеноидов с 12,13-двойной связью [2], который отсутствует в спектре соединения (V). В масс-спектрах соединений (I–V) присутствуют интенсивные пики ионов (m), (o), (p), из которых в результате элиминирования заместителей образуются ионы (n), (p) и (c). Эти ионы отсутствуют в масс-спектрах урсени-12-ов типа урсоловой и иффлановой кислот [2]. Разрыв связей кольца B приводит к образованию иона (z), отмеченного также в масс-спектрах всех урсени-12-ов [2], а разрыв связей кольца C приводит к ионам (r) и (κ). Эти ионы отсутствуют в масс-спектре соединения (V). Ниже на схеме показаны пути образования рассматриваемых ионов:

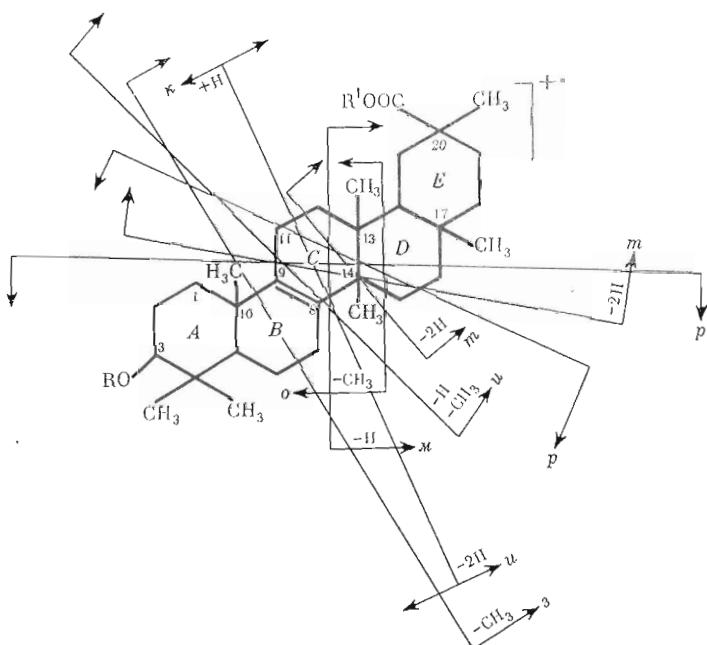
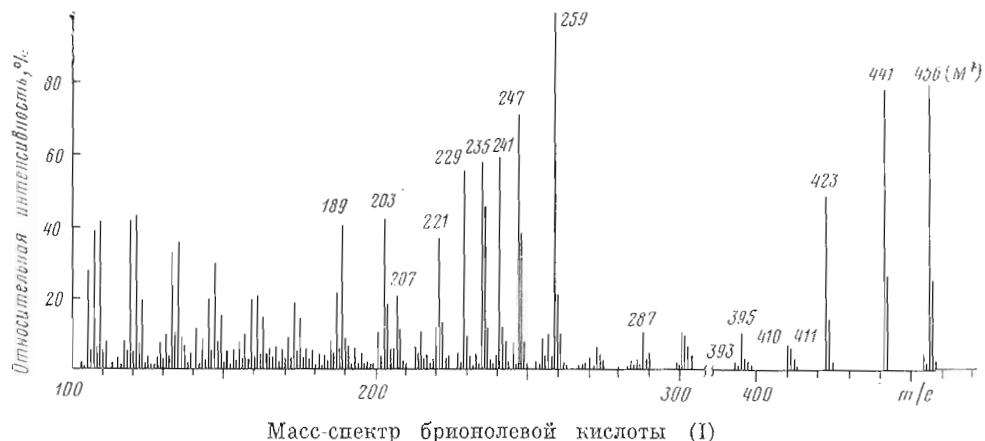


Таблица 1

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)
$\alpha [M-\text{CH}_3]^+$	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]
$\delta [M-\text{CH}_3-\text{ROH}]^+$	423(50) [405,7 из 441]	437(27) [419,7 из 455]	437(57) [384,2 из 497]	437(22) [381,9 из 500]	—
$e [M-\text{ROH}]^+$	—	—	452(6) [396,7 из 515]	452(5)	—
$[M-\text{COOR}']^+$	411(6)	411(19)	453(19)	456(7)	411(27)
$e [M-\text{HCOOR}']^+$	410(7) из 470	[359,4 из 512]	[400,7 из 515]	[403,7 из 515]	410(35)
$\theta [M-\text{CH}_3-\text{HCOOR}']^+$	395(11)	395(7)	437(57) [384,2 из 497]	440(1)	395(25)
$e [M-\text{COOR}'-\text{ROH}]^+$	393(2)	393(1)	393(1) [340,9 из 453]	393(1)	—
$\pi c [M-\text{CH}_3-\text{ROH}-\text{HCOOR}']^+$	377(2)	377(4)	377(4)	377(2) [325,2 из 437]	—
π	287(11)	301(8)	301(71)	301(4)	—
u	248(39)	262(23)	262(16)	262(17)	—
n	207(24)	207(18)	249(6)	252(5)	—
$\alpha [u-\text{R'COO}]^+$	203(43)	203(26)	203(23)	203(22)	—
m	235(59)	249(77)	249(100) [120,4 из 315]	249(100)	—
$u [m-\text{R'COOH}]^+$	189(41) [152,0 из 235]	189(61) [143,5 из 249]	189(64)	189(67) [143,5 из 249]	189(33)
o	259(100) [152,4 из 441]	259(100) [147,4 из 455]	301(71)	304(48) [179,4 из 515] [184,8 из 500]	259(35)
$n [o-\text{ROH}]^+$	241(60) [212,3 из 259]	241(58) [212,3 из 259]	241(60) [192,9 из 301]	241(53) [191,0 из 304] [212,3 из 259]	241(34)
p	247(72) [138,3 из 441]	247(63) [134,0 из 455]	289(44)	292(38) [170,5 из 500]	247(38)
$c [p-\text{ROH}]^+$	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]
r	221(37) [107,1 из 456]	235(20)	235(13)	235(12) [107,2 из 515]	—
y					72(39)
ϕ					71(70)
x					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 брионолевой 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 (α), (β) с одинаковыми массовыми числами, из которых наибольший вклад принадлежит иону (β). Это становится ясным при анализе масс-спектров соединений (I), (II) и (IV). Вклад иона (α), характерного для масс-спектров олеанен-12-ов с карбонильной группой при C11 [7], незначителен. Ионы (γ), (δ), (χ) 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 брионолевой 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 центациклических тритерпеноидов [8]. Аналогичный специфический распад для непредельных кислот иного строения отмечался в работе [9].

Таблица 2

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

m/e	Элементный состав	m/e	Элементный состав
515,4063	$C_{33}H_{59}O_4^2H_3$	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 [4, 10]. Масс-спектры получены на масс-спектрометре LKB-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., Дилянян 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. Eh-Gamal M. H. A., El-Tawil B. A. H. (1973) 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., Дилянян 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. I. 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.