

Triterpene. XIX<sup>1)</sup>

## Zur Molekülmassenspektrometrie von Triterpenen. I

Von S. HUNECK und R. TÜMMLER

Mit 7 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden die Molekülmassenspektren folgender Triterpene diskutiert: Zeorin (I), Ursolsäuremethylester (II), Betulin (III),  $\alpha$ -Onocerin (IV), 3 $\epsilon$ -Friedelanol (V), 3 $\alpha$ -Friedelanol (VI), Friedelin (VII), allo-Betul-2-en (VIII),  $\alpha$ -Onoceron (IX) und Primulagenin-A (X). Während bei I bis VII die höchsten registrierten Werte der Molmasse M oder M-1 entsprechen, treten in den Spektren von VIII, IX und X auch Peaks auf, die jenseits von M liegen und durch Anlagerung von Sauerstoff erklärt werden.

Während über die Elektronenstoß-Massenspektrometrie (ES-MS) von Triterpenen zahlreiche Publikationen vorliegen<sup>2)</sup>, existieren über die Elektronenanlagerungs-Massenspektrometrie<sup>3)</sup> (EA-MS) dieser Stoffklasse keine systematischen Untersuchungen. Um zu sehen, wie weit diese Methode ebenso wie die ES-MS den Molmassen-Peak und Fragmentionen liefert, haben wir mit der Analyse von Triterpenen mittels EA-MS begonnen und berichten nachstehend über die ersten Ergebnisse.

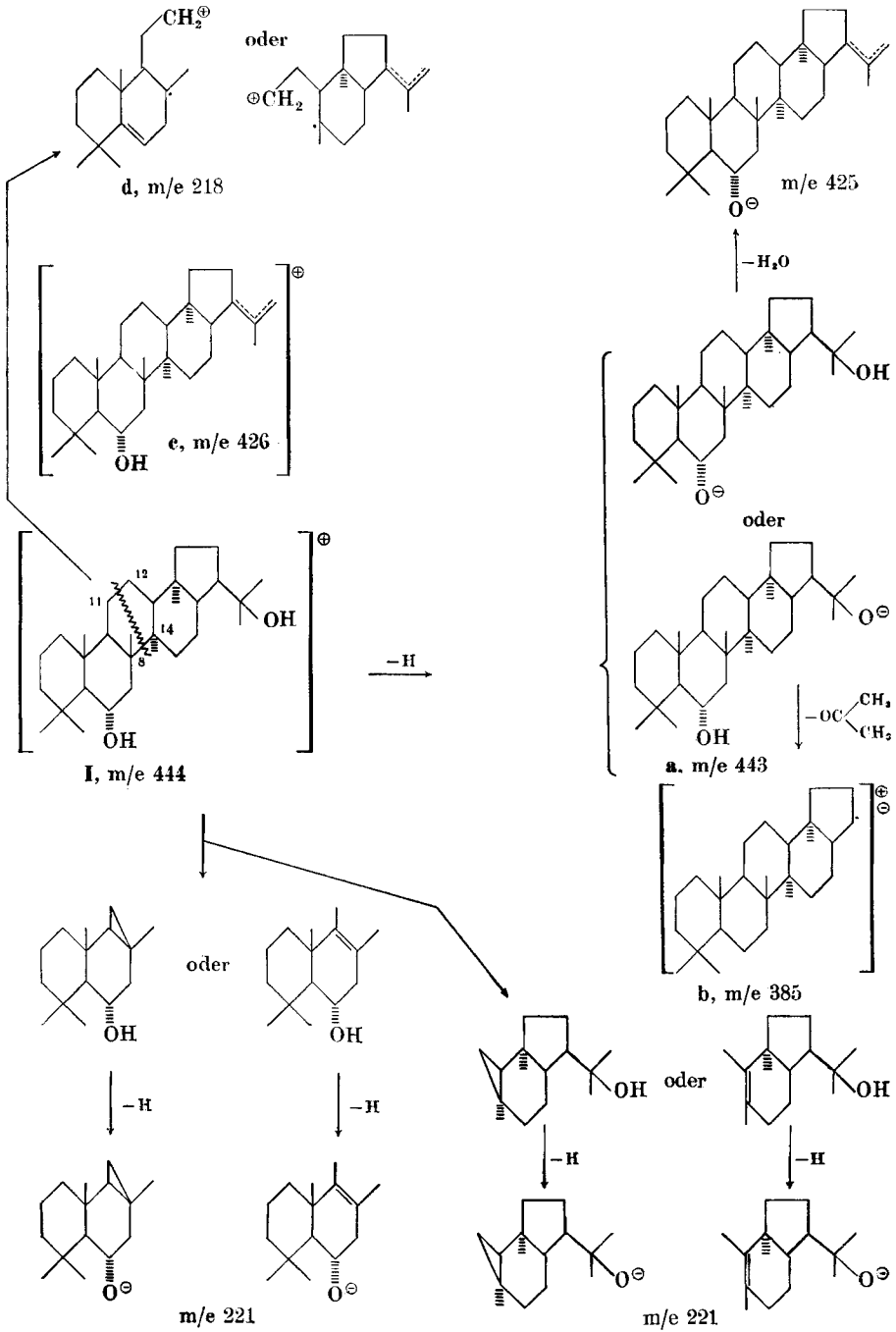
Zeorin (I), ein pentacyclisches Hopanderivat, zeigt einen intensiven Peak bei m/e 443, entsprechend dem Ion (M-H)<sup>+</sup> (**a**); m/e 425 entsteht durch Abspaltung von Wasser aus **a**, höchstwahrscheinlich wird dabei die tertiäre

<sup>1)</sup> Triterpene XVIII: R. SAVOIR, B. TURSCH u. S. HUNECK, Bull. soc. chim. Belg., im Druck.

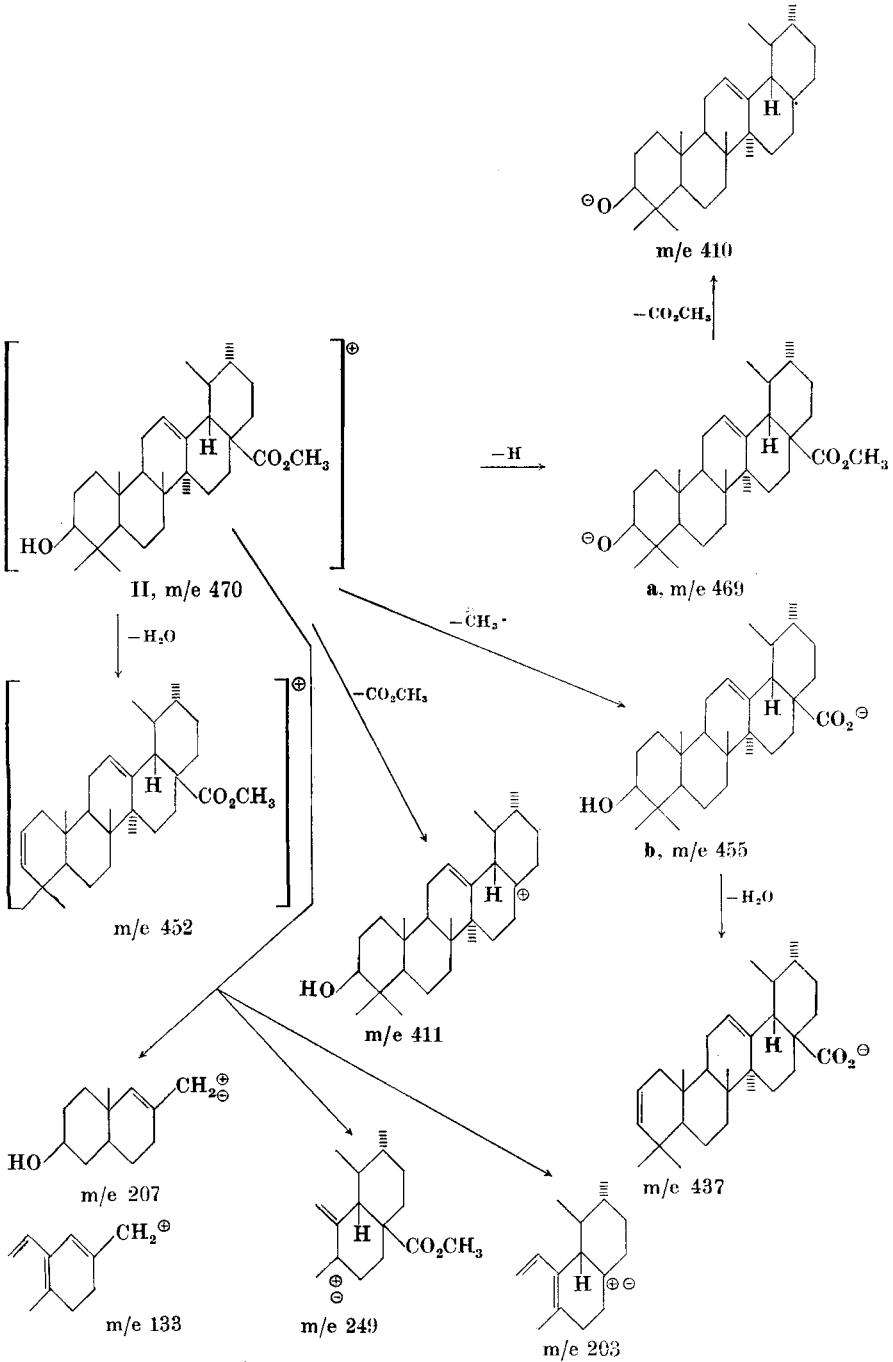
<sup>2)</sup> Vgl. zusammenfassende Darstellung in: H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI u. D. H. WILLIAMS, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II; San Francisco 1964.

<sup>3)</sup> Zur Methode und Anwendung der Molekülmassenspektrometrie bei Naturstoffen vergleiche: M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMMLER, Z. Chemie 5, 287 (1965); M. v. ARDENNE, G. OSSKE, K. SCHREIBER, K. STEINFELDER u. R. TÜMMLER, Kulturpflanze 13, 101 (1965); R. TÜMMLER u. K. STEINFELDER, ibid. 7, 1 (1967) und S. HUNECK, C. DJERASSI, D. BECHER, M. BARBER, M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMMLER, Tetrahedron 24, 2707 (1968).

Schema 1. Fragmentierung von Zeorin (I)



Schema 2. Fragmentierung von Ursolsäuremethylester (II)



Hydroxylgruppe eliminiert. Die Abspaltung der Hydroxyisopropyl-Seitenkette als Aceton aus **a** führt zum Ion **b** mit  $m/e$  385. Das Ion mit  $m/e$  221 könnte durch Bruch der C-11—C-12 und C-8—C-14-Bindungen, Stabilisierung der beiden Fragmente unter Ausbildung eines Cyclopropylringes oder einer Doppelbindung und nachfolgende Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Hydroxylgruppe gedeutet werden (Abb. 1, Schema 1).

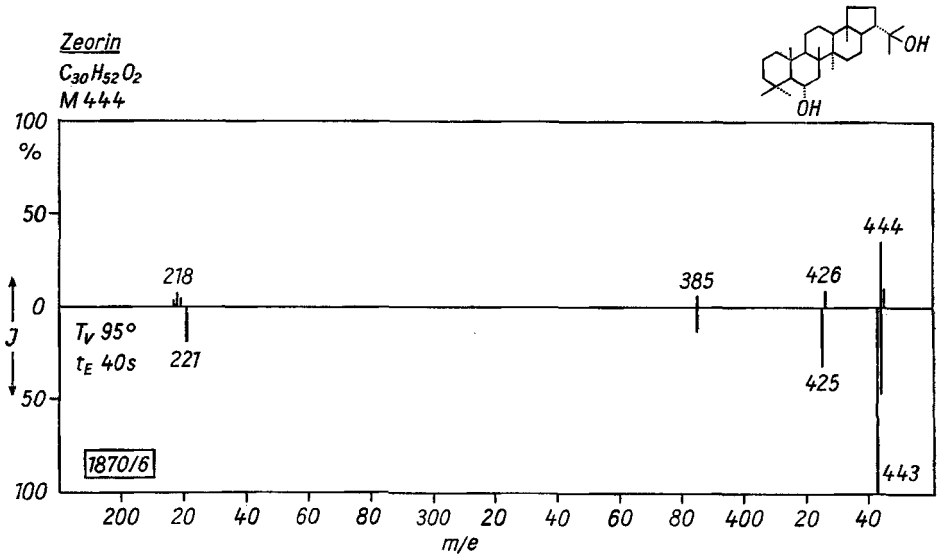


Abb. 1. Massenspektren von Zeorin (I)

Das vergleichsweise aufgenommene Elektronenstoß-Massenspektrum von Zeorin gibt den Molmassenpeak bei  $m/e$  444 und Peaks bei  $m/e$  426, 385 und 218, die den Fragmentationen **c**, **b** und **d** entsprechen (Abb. 1, Schema 1) [vgl. hierzu Lit.<sup>4)</sup> und <sup>5)</sup>].

Ursolsäuremethylester (II) zeigt bei Elektronenanlagerung statt des Molmassenpeaks ebenfalls einen Peak bei  $M-H$  (**a**,  $m/e$  469), während bei Elektronenstoß der Molmassenpeak ( $m/e$  470) beobachtet wird<sup>6)</sup>.  $m/e$  455 (**b**) entsteht durch Abspaltung der Methoxycarbonyl-Methylgruppe,  $m/e$  437 durch Verlust von Wasser aus **b** und  $m/e$  410 durch Abspaltung der  $CO_2CH_3$ -Gruppe aus **a**. Die restlichen Peaks entsprechen im wesentlichen denen, die auch im Elektronenstoß-Massenspektrum auftreten und sind dem Schema 2 zu entnehmen (Abb. 2, Schema 2).

<sup>4)</sup> R. E. CORBETT u. H. YOUNG, J. chem. Soc. (C) [London] **1966**, 1556.

<sup>5)</sup> H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON u. C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3688 (1963).

<sup>6)</sup> S. HUNECK u. S. SNATZKE, Chem. Ber. **98**, 120 (1965).

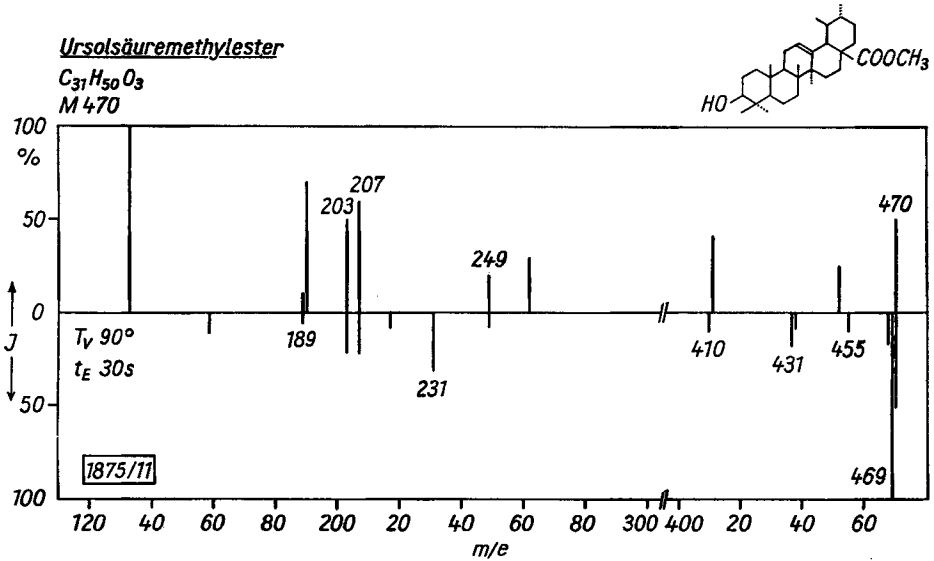


Abb. 2. Massenspektren von Ursolsäuremethylester (II)

Auch Betulin verliert bei Elektronenanlagerung ein Wasserstoffatom unter Bildung eines Alkoholations der Masse  $m/e$  441 (a), das weiterhin Methanol abspaltet und das Ion b mit  $m/e$  409 liefert.  $m/e$  207 gehört zum Fragmention c, das aus den beiden Ringen A und B gebildet wird (Abb. 3, Schema 3).

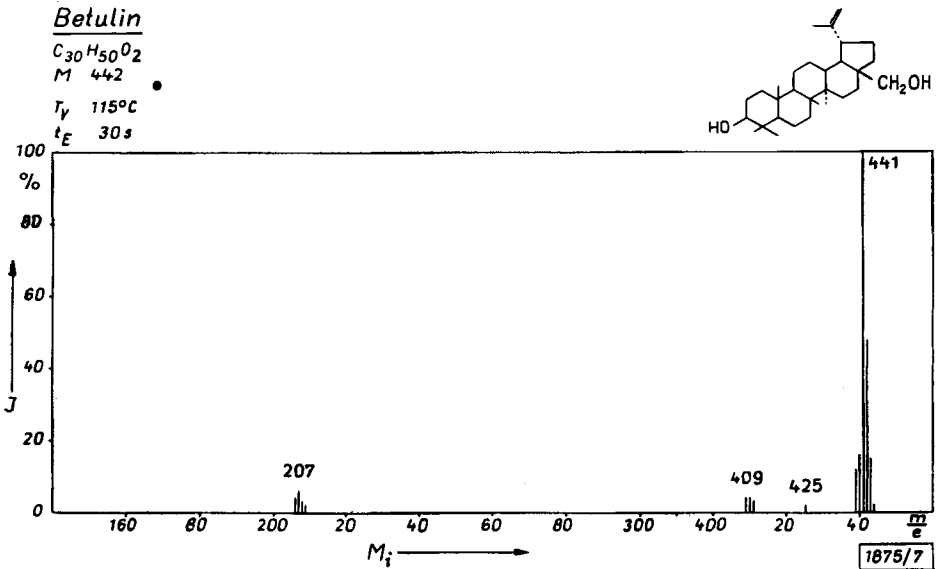
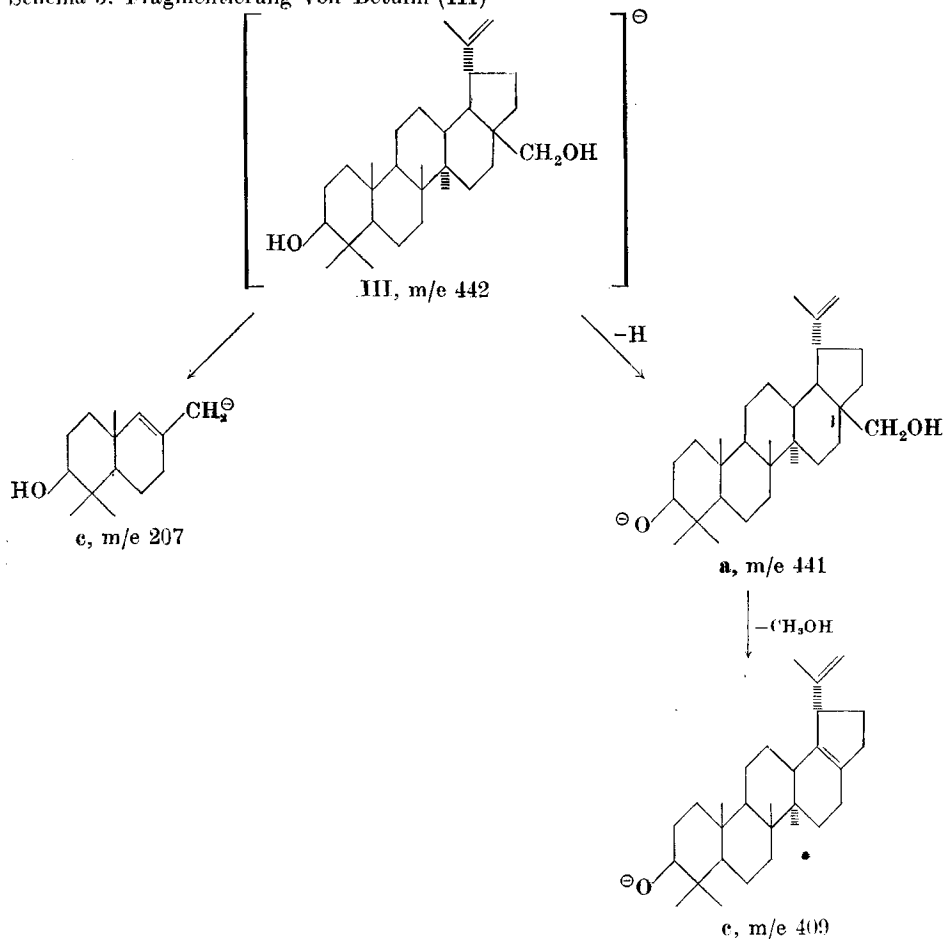


Abb. 3. Molekülmassenspektrum von Betulin (III)

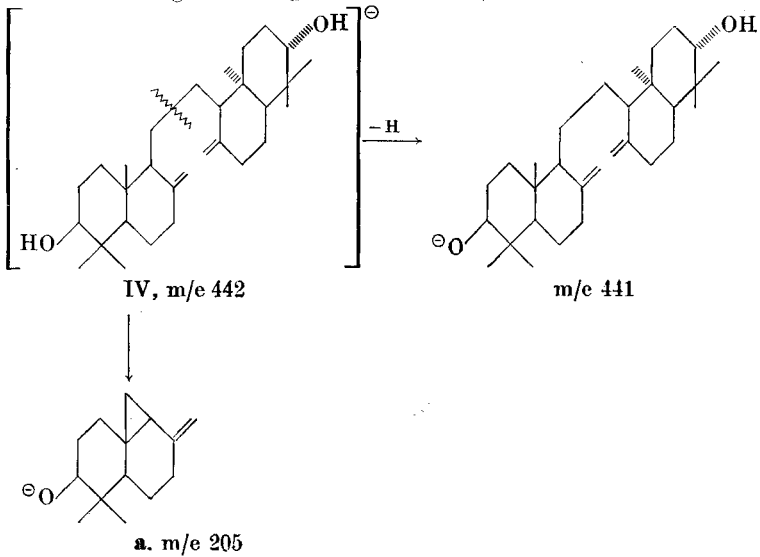
Schema 3. Fragmentierung von Betulin (III)



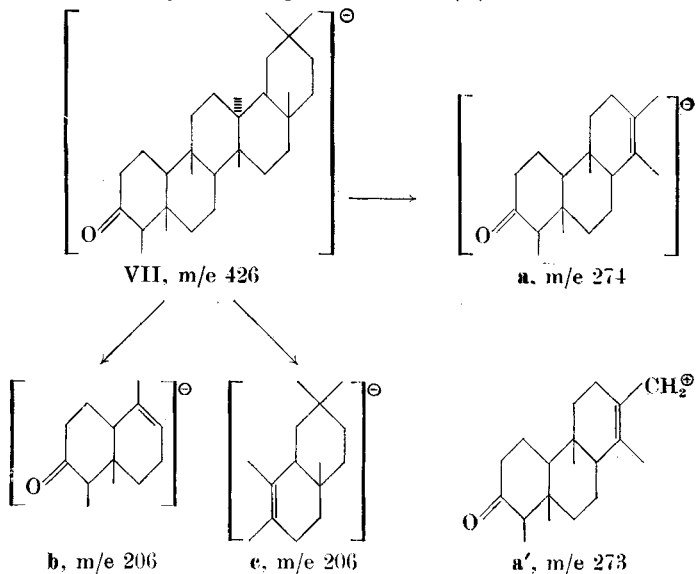
Das tetracyclische Diol  $\alpha$ -Onocerin (IV) liefert praktisch nur den  $M-1$ -Peak bei  $m/e \text{ 441}$ ; daneben tritt sehr schwach das Fragmention mit  $m/e \text{ 205}$  auf, dem möglicherweise Struktur **a** zukommt (Schema 4).

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen spaltet sowohl 3e-Friedelanol (V) als auch 3a-Friedelanol (VI) bei Elektronenanlagerung kein Wasserstoffatom ab; beide Alkohole zeigen den Molmassenpeak bei  $m/e \text{ 428}$ . Der in den Spektren von V und VI erscheinende Peak bei  $m/e \text{ 412}$  kann entweder durch Eliminierung einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms als Methan oder durch Abspaltung einer Methylgruppe und des Hydroxyl-Protons gedeutet werden.

Im Spektrum von Friedelin (VII) ist der Molmassenpeak bei  $m/e \text{ 426}$  der intensivste Peak. Wie bei V und VI tritt bei  $M-16$  ( $m/e \text{ 410}$ ) ein weiterer

Schema 4. Fragmentierung von  $\alpha$ -Onocerin (IV)

Schema 5. Fragmentierung von Friedelin (V)



intensiver Peak auf, der offenbar durch Abspaltung einer Methylgruppe als Methan zustande kommt.  $m/e$  274 entspricht dem Fragmention **a** und damit dem bei Elektronenstoß beobachteten Ion **a'** ( $m/e$  273). Durch Aufspaltung des Ringes C im Friedelin entstehen die Fragmentionen **b** und **e**, beide mit  $m/e$  206 (Abb. 4, Schema 5).

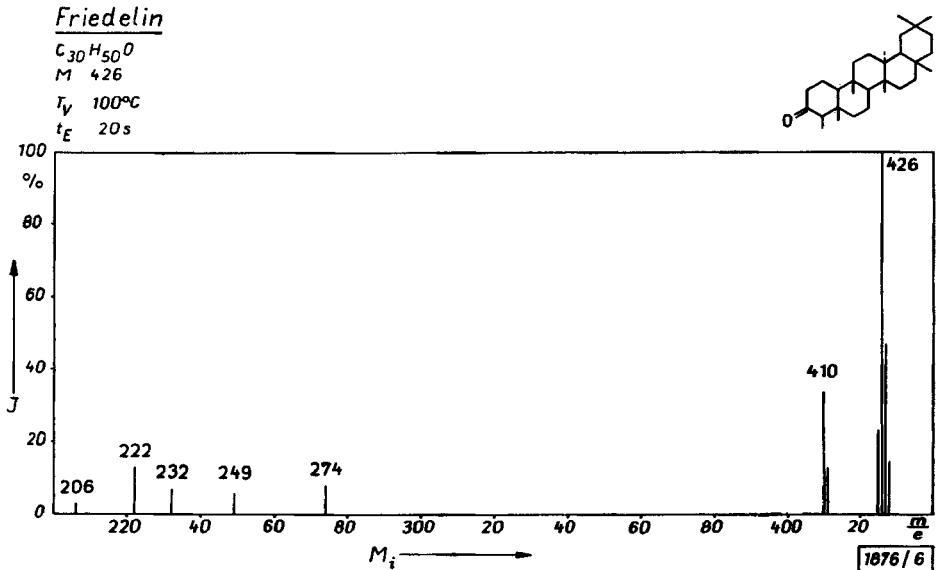


Abb. 4. Molekülmassenspektrum von Friedelin (VII)

Während bei den Triterpenen I bis VII die höchsten registrierten Werte der Molmasse  $M$  oder  $M-1$  entsprechen, treten in den Spektren von allo-Betul-2-en,  $\alpha$ -Onoceron und Primulagenin-A auch Peaks auf, die jenseits von  $M$  liegen und durch Anlagerung von Sauerstoff erklärt werden müssen.

Der Hauptpeak im Spektrum von allo-Betul-2-en (VIII) bei  $m/e$  423 entspricht  $M-1$ ; wir nehmen an, daß im Sinne einer Resonanzanlagerung eines Elektrons ein allylisches Wasserstoffatom am C-Atom 1 als Radikal abgespalten wird, wobei das Ion **a** resultiert. Durch Verlust des zweiten allylischen Wasserstoffatoms und Substitution durch ein Sauerstoffatom entsteht 1-Oxo-allo-betul-2-en (**b**,  $M = 438$ ), das erneut ein Proton abgibt, möglicherweise unter Bildung des Ions **c**. Dieses gibt wiederum ein Proton ab unter erneuter Substitution durch Sauerstoff zum Lacton-Ion **d**. Daraus entsteht unter Addition von Sauerstoff, möglicherweise an die 1,2-Doppelbindung das Ion **e**, das schließlich nochmals Sauerstoff addiert und die Masse  $m/e$  484 liefert (Abb. 5, Schema 6).

In analoger Weise werden bei Elektronenanlagerung an  $\alpha$ -Onoceron (IX) sukzessive die zu den Ketogruppen  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome abgespalten und durch Sauerstoff substituiert; schließlich wird ein Mol Sauerstoff an die beiden exo-cyclischen Doppelbindungen addiert, wodurch der höchste im Spektrum beobachtete Peak bei  $m/e$  498 gedeutet werden kann (Abb. 6, Schema 7).



Primulagenin-A (X), ein  $3\beta,16\alpha,28$ -Trihydroxy-olean-12-en, zeigt den M-1-Peak bei  $m/e$  457; das entsprechende Ion **a** spaltet Methanol ab und gibt das Ion **b** mit  $m/e$  425. Durch Eliminierung von Wasser aus X entsteht

allo-Betul-2-en

$C_{30}H_{48}O$

$M$  424

$T_V$  120°C

$t_E$  30 s

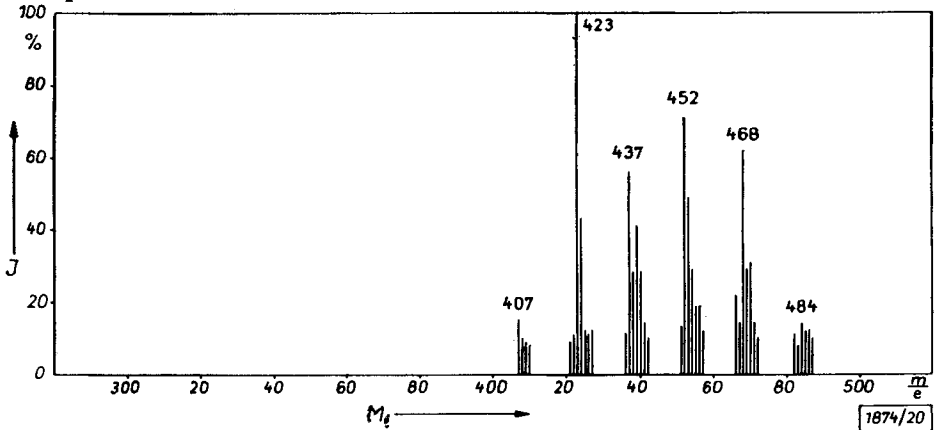
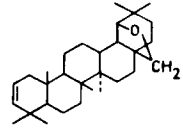


Abb. 5. Molekülmassenspektrum von allo-Betul-2-en (VIII)

$\alpha$ -Onoceron

$C_{30}H_{48}O_2$

$M$  440

$T_V$  90°C

$t_E$  30 s

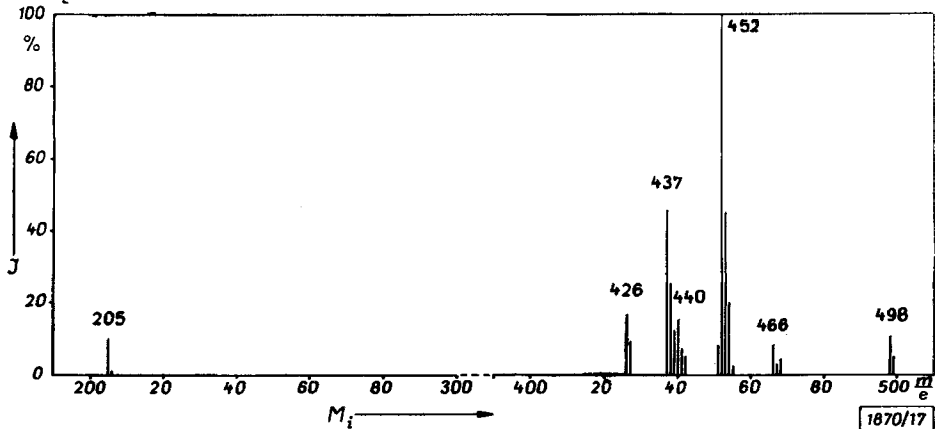
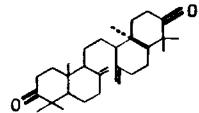
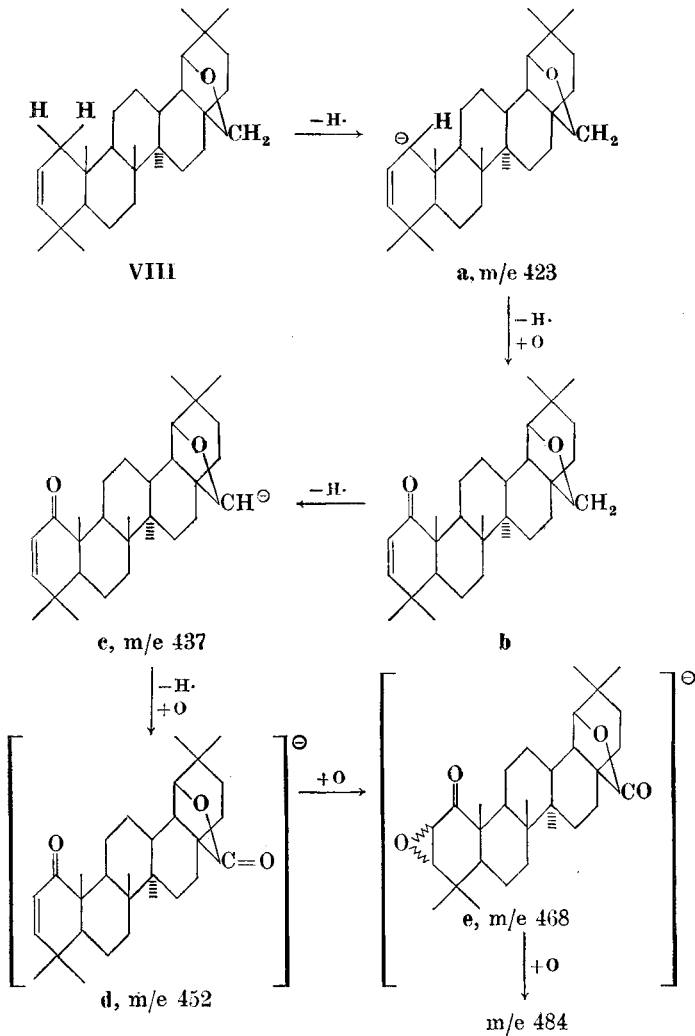
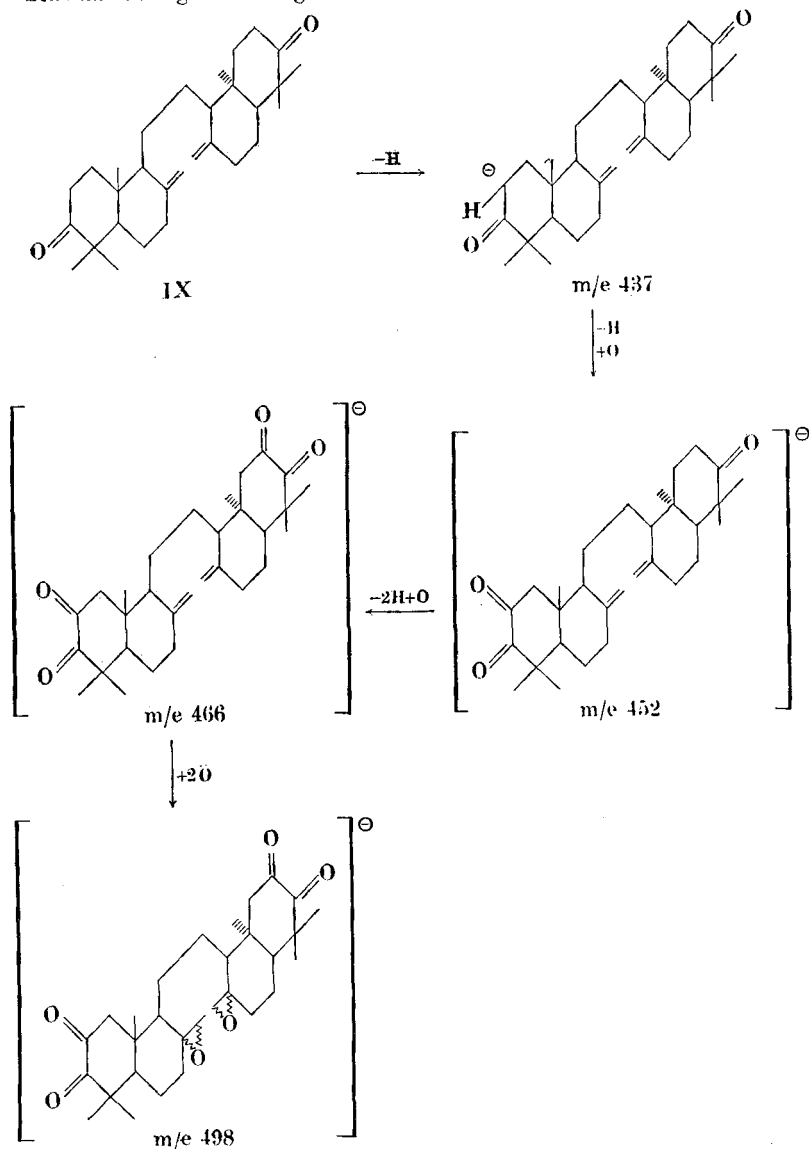


Abb. 6. Molekülmassenspektrum von  $\alpha$ -Onoceron (IX)

Schema 6. Fragmentierung von allo-Betul-2-en (VIII)

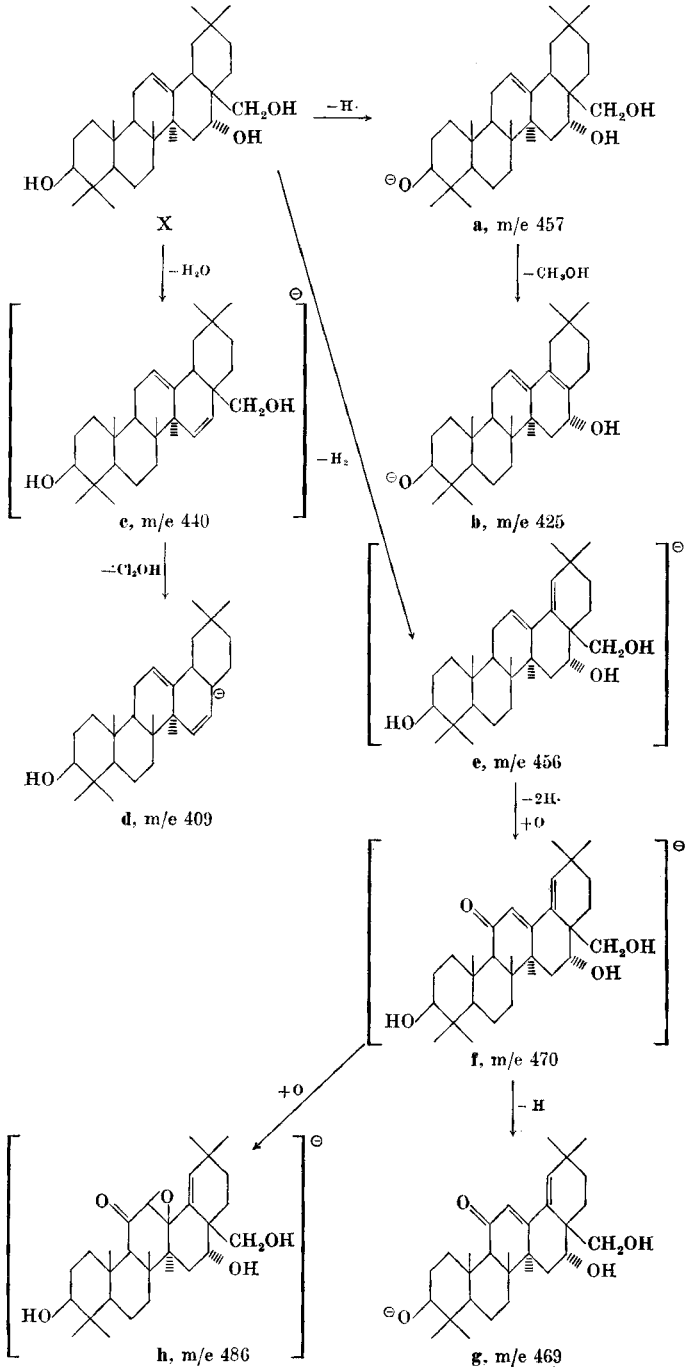


das  $3\beta, 28$ -Dihydroxy-olean-12,15-dien-Ion **e** mit  $m/e$  440, das unter Verlust der 28-Hydroxymethylgruppe das Ion **d** mit  $m/e$  409 liefert. Aus **X** entsteht ferner unter Abspaltung von einem Mol Wasserstoff das 12,18-Dien-Ion **e** ( $m/e$  456), in dem die beiden allylischen Wasserstoffatome am C-11 durch Sauerstoff zum Ion **f** ( $m/e$  470) substituiert werden. Aus **f** entsteht letztlich das Ion **g** ( $m/e$  469) durch Abspaltung eines Protons und das Ion **h** ( $m/e$  486) durch Addition eines Sauerstoffatoms an eine der beiden Doppelbindungen, vermutlich an die zwischen C-12 und C-13 (Abb. 7, Schema 8).

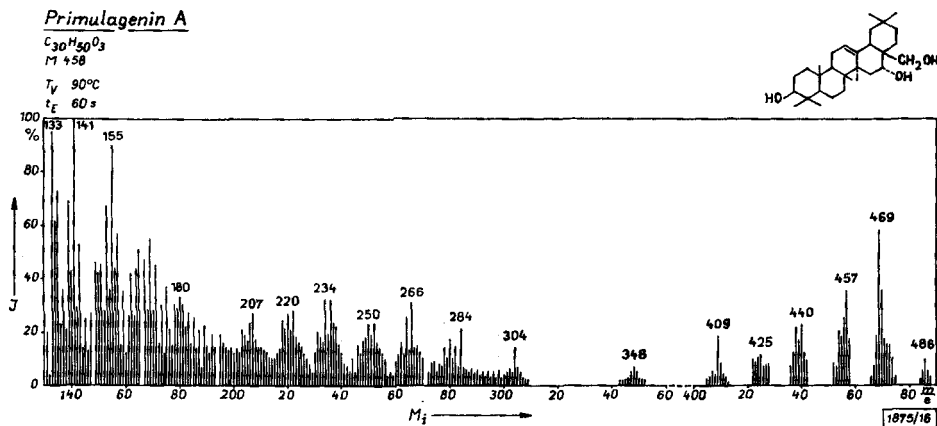
Schema 7. Fragmentierung von  $\alpha$ -Onoceron (IX)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Molekülmassenspektren einer Reihe von Triterpenen zwar den Molmassen- oder  $M-1$ -Peak liefern und damit ebenso wie die ES-MS zur Bestimmung des Molekulargewichtes herangezogen werden können, aber bei anderen Triterpenen unter Substitution von Wasserstoff Sauerstoff angelagert wird und damit Peaks jenseits der Molmasse auftreten. Bei unbekanntem Verbindungen, bei denen man

Schema 8. Fragmentierung von Primulagenin-A (X)



weder Aussagen über das ungefähre Molgewicht noch über die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen machen kann, ist die Zuordnung der Peaks schwierig, wie schon APLIN et al.<sup>7)</sup> in einer Arbeit über die Massenspektren mit negativen Ionen von einfachen organischen Substanzen betonen.



Das Fragmentierungsverhalten bei Elektronenanlagerung entspricht im Prinzip dem bei Elektronenstoß, wenn auch charakteristische Peaks auftreten, die in den „positiven“ Spektren nicht beobachtet werden.

Die molekülmassenspektrometrische Untersuchung weiterer Triterpene, insbesondere höher substituierter Verbindungen ist im Gange.

Herrn Prof. Dr. C. DJERASSI, Chemistry Department, Stanford University, Stanford, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums von Zeorin.

<sup>7)</sup> R. T. APLIN, H. BUDZIKIEWICZ u. C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3180 (1965).

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden und

Dresden-Weißer Hirsch, Forschungsinstitut M. v. Ardenne

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1967.