

Massenspektren von α -Pyronen vom Typus der Kawa-Lactone

Von

M. Pailer, G. Schaden und R. Hänsel

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem Institut
für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1965)

Die Massenspektren der untersuchten Kawa-Lactone sind je nach ihrem Hydrierungsgrad deutlich verschieden. Beim Typ des Kawains tritt ein unerwartetes Fragment auf, das formal einer Spaltung an der Stelle der Styryl-Doppelbindung entspricht.

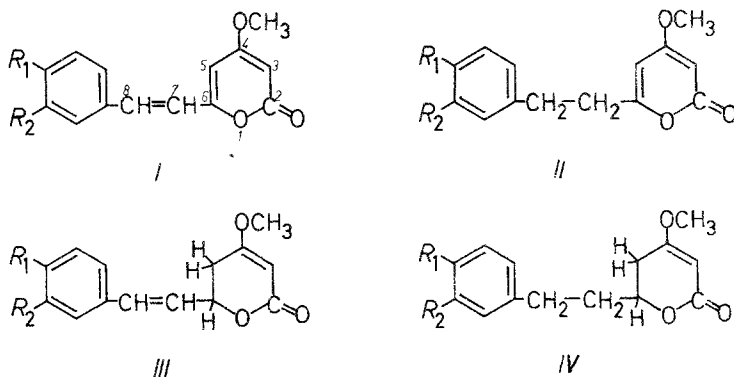
The mass spectra of the kawa lactones differ markedly according to their degree of hydrogenation. An unexpected fragmentation occurs in the kawaine type, where a fragment arises which corresponds formally to cleavage at the position of the styrol double bond.

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung des Fraxinellons (V), eines Lactons aus *Dictamnus albus* L.¹, haben wir einige Lactone bekannter Struktur massenspektrometrisch untersucht, um durch deren Zerfallsmechanismus Aussagen über die Struktur des Fraxinellons zu erhalten. Wir haben dabei für einzelne Lactontypen Spaltungsmechanismen gefunden, über die wir nachfolgend kurz berichten.

Zur Untersuchung standen die Lactone aus *Piper methysticum* Forst sowie ähnliche, synthetisch hergestellte Verbindungen zur Verfügung², die sich in bezug auf ihr Grundgerüst in vier Typen (I—IV) zusammenfassen lassen. Diese vier Verbindungstypen unterscheiden sich durch ihren Hydrierungsgrad, die einzelnen Verbindungen weiter durch die Zahl und Art ihrer Substituenten.

¹ M. Pailer, G. Schaden, G. Spiteller und W. Fenzl, *Mh. Chem.* **96**, 1324 (1965).

² R. Hänsel und H. Rimpler, *Z. anal. Chem.* **207**, 270 (1965).



- Ia: $R_1 = H, R_2 = H$: 5,6-Dehydro-kawain
 b: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$: Yangonin
 c: $R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$: Trimethylhispidin*
 IIa: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$: 7,8-Dihydro-yangonin
 b: $R_1 + R_2 = O_2CH_2$: 5,6-Dehydro-7,8-dihydromethysticin
 IIIa: $R_1 = H, R_2 = H$: Kawain
 b: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$: 5,6-dihydro-yangonin
 c: $R_1 + R_2 = O_2CH_2$: Methysticin
 IVa: $R_1 = H, R_2 = H$: 7,8-Dihydrokawain
 b: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$: 5,6,7,8-Tetrahydroyangonin
 c: $R_1 + R_2 = O_2CH_2$: 7,8-Dihydromethysticin

Da die Doppelbindungen die Bruchstückbildung wesentlich beeinflussen, sind die Massenspektren dieser vier Verbindungstypen sehr verschieden.

Bei I ist keine Stelle im Molekül vorhanden, die die Entstehung von energetisch begünstigten Bruchstücken ermöglicht. Die Molekülionen sind daher hoch und die Fragmentierung ist gering (Abb. 1). Die zweimalige Abspaltung von 28 ME (MZ 200 und 172 in Ia) entspricht der bei Cumarinen beobachteten Eliminierung von zwei CO-Molekülen³. Dieser folgt eine Spaltung der Methoxylgruppe (MZ 157, 129)**. Das schwache Bruchstück bei der MZ 211 entspricht der Abspaltung einer OH-Gruppe vom Molekülion, die nur im Zuge einer Umlagerung erfolgen kann. Bei den analogen Verbindungen Ib und Ic sind alle diese Bruchstücke um 30 bzw. 60 ME nach höheren MZ hin verschoben, was zeigt, daß die

* Wir danken Herrn Dr. R. L. Edwards, Bradford, für die Überlassung einer Substanzprobe.

** Die in den Zeichnungen mit einem Stern bezeichneten Übergänge sind von metastabilen Peaks begleitet.

³ C. S. Barnes und J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem., 17, 975 (1964).

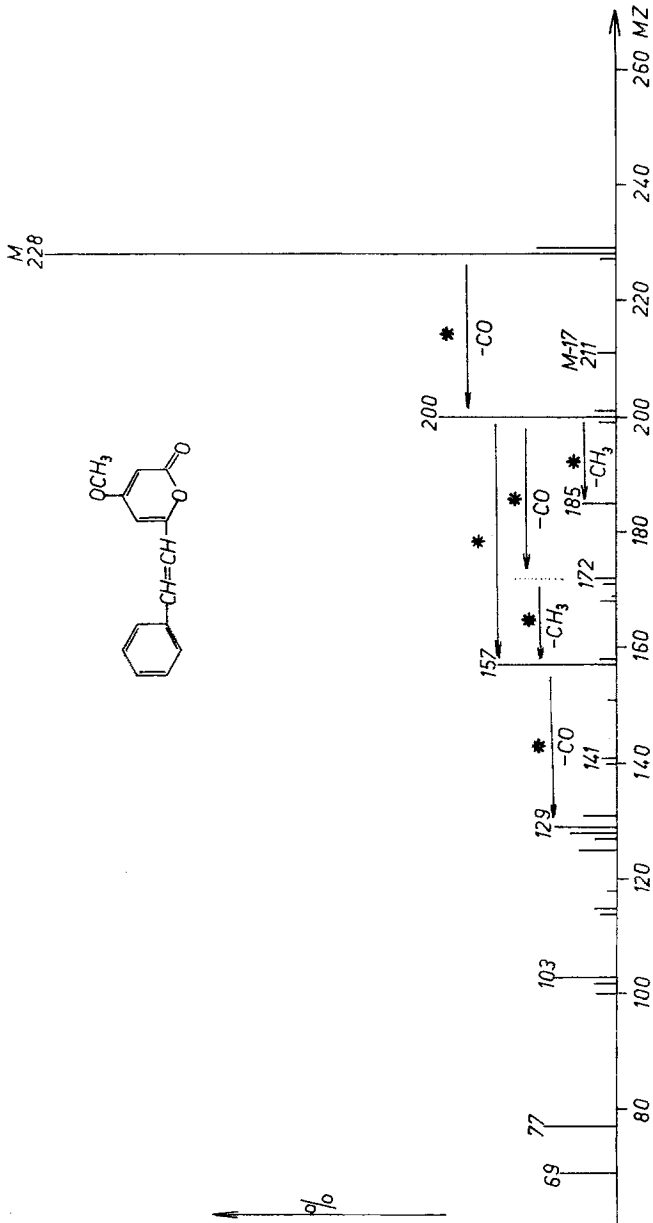
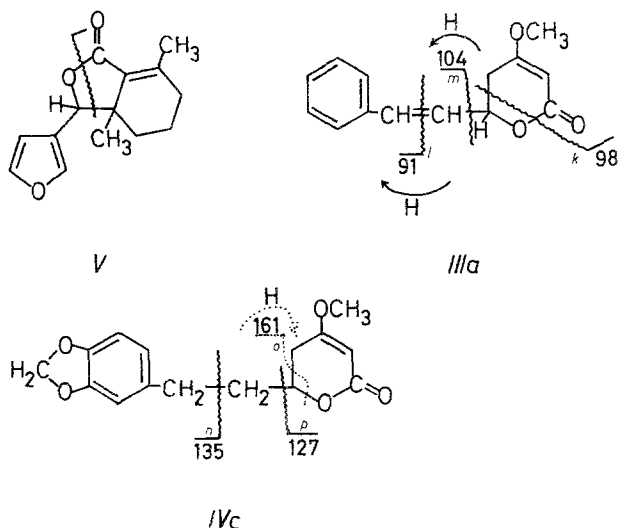


Abb. 1. Massenspektrum von Ia

Spitzen tatsächlich von den Verbindungen stammen und daß es sich nicht um Verunreinigungen der Proben handelt.

Bei II ist durch Hydrierung der 7,8-Doppelbindung die Möglichkeit zur Bruchstückbildung gegeben, da durch Spaltung zwischen C-7 und C-8 das energetisch begünstigte Benzyl- oder Tropyliumion entsteht. Dieses ist das einzige wesentliche Bruchstück dieser Verbindungen. Ein Fragment der *MZ* 105, das der Abspaltung von CH_2O von dem Methylendioxytropyliumion der *MZ* 135 entsprechen würde, konnte im Spektrum von IIb nicht beobachtet werden. Das Auftreten dieses Fragments (*MZ* 105) im Spektrum von 3,4-Methylendioxy-phenylaceton⁴ dürfte daher andere Ursachen haben.



Verbindungen vom Typ III zeigen den gleichen Spaltungsmechanismus wie das Fraxinellon (V). Das Hauptspaltstück im Spektrum von Fraxinellon entsteht durch Eliminierung von β -Furanaldehyd; bei III (Abb. 2 und 3) wird der entsprechende substituierte Zimtaldehyd abgespalten (*k*) (s. Formel IIIa); in den Verbindungen IIIa, b und c ist mit verschiedener Intensität das Ion der *MZ* 98 zu erkennen. Dieses entspricht dem Rest des Moleküls nach der Abspaltung des Zimtaldehyds. Die Zimtaldehyde (jeweils *minus* ein H) treten auch als Ion auf (*MZ* 131 in IIIa, 161 in IIIb, 175 in IIIc). In IIIb und c tritt als Ion der entsprechende Zimtaldehyd auf (*M*—98), in IIIa fehlt dieses Bruchstück. IIIa, bei dem der Benzolring keinen Substituenten trägt, zeigt in den Intensitäten der Bruchstücke ein anderes Bild als IIIb und c, was vermutlich durch das Fehlen des Einflusses der freien Elektronenpaare

⁴ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Structure elucid. of nat. prod. by mass spectr. II, 275; Holden Day 1964.

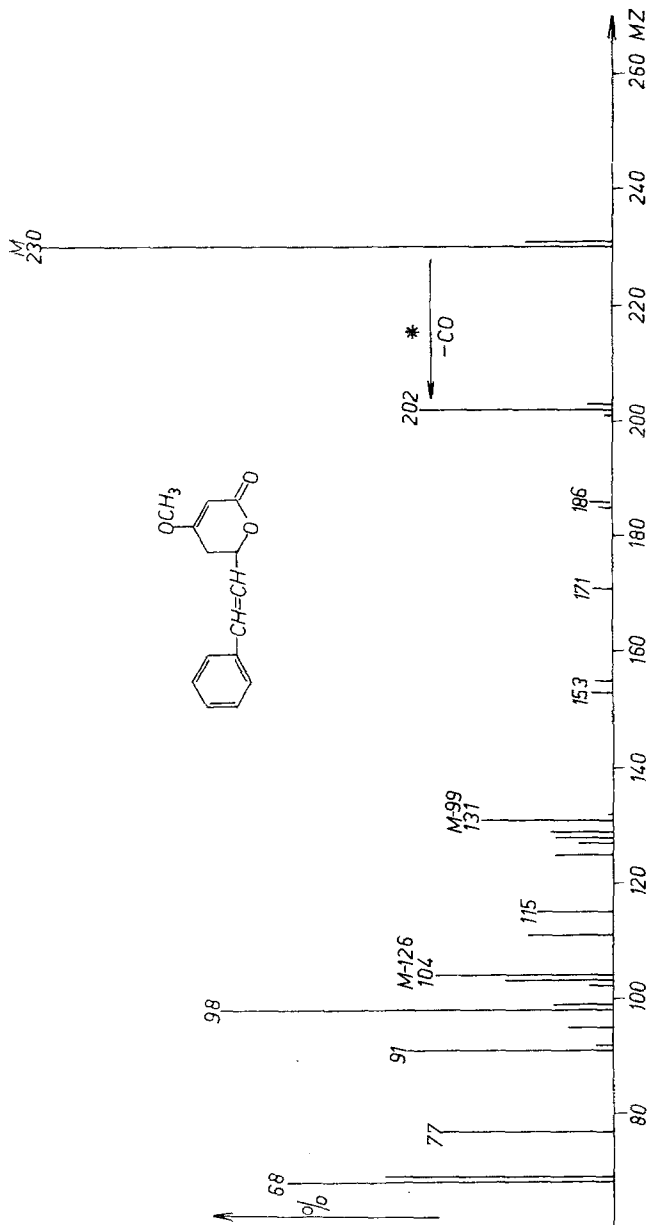


Abb. 2. Massenspektrum von IIIa

der Methoxy- und Methylendioxygruppe erklärbar ist. So spaltet IIIa stark CO ab (von einem metastabilen Peak begleitet), IIIb nur schwach, IIIc überhaupt nicht.

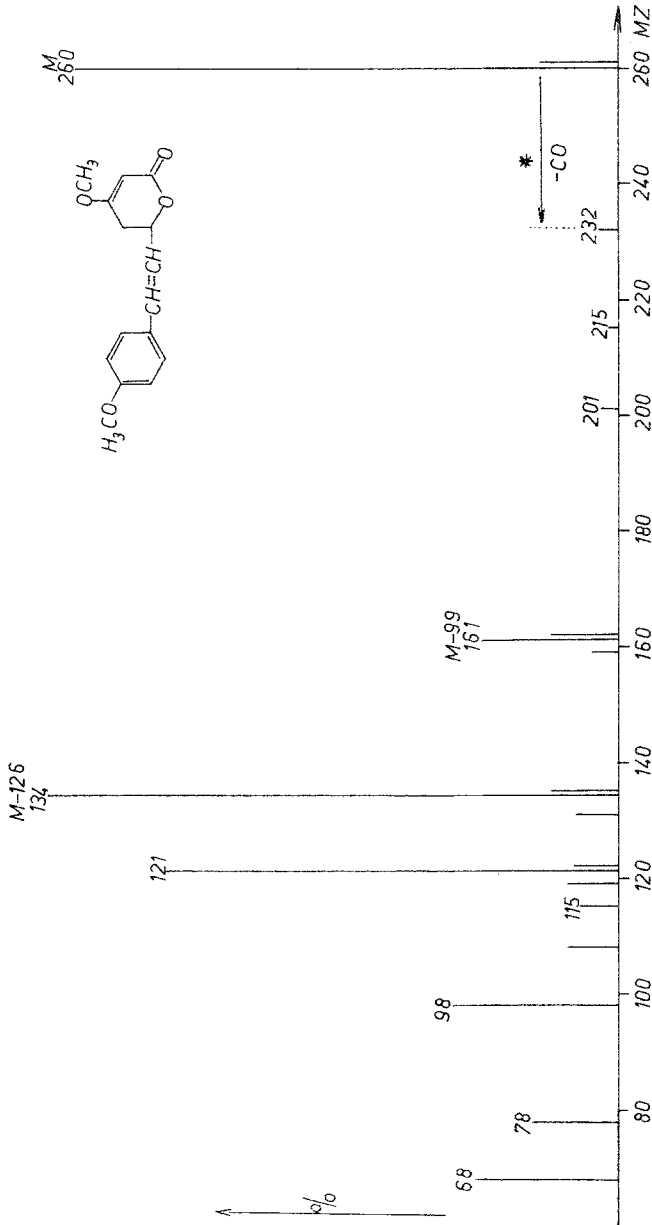


Abb. 3. Massenspektrum von IIIb

Die auffallendsten Ionen in den Spektren von IIIa (Abb. 2), b (Abb. 3) und c sind die Bruchstücke MZ 91 (IIIa), 121 (IIIb) bzw. 135 (IIIc). Es muß sich hierbei um das Tropylium-, Methoxytropylium-, Methylen-

dioxytropyliumion bzw. um die analogen Benzylionen handeln. Ihre Entstehung ist höchst unerwartet, da sich α,β - zum Benzolring eine

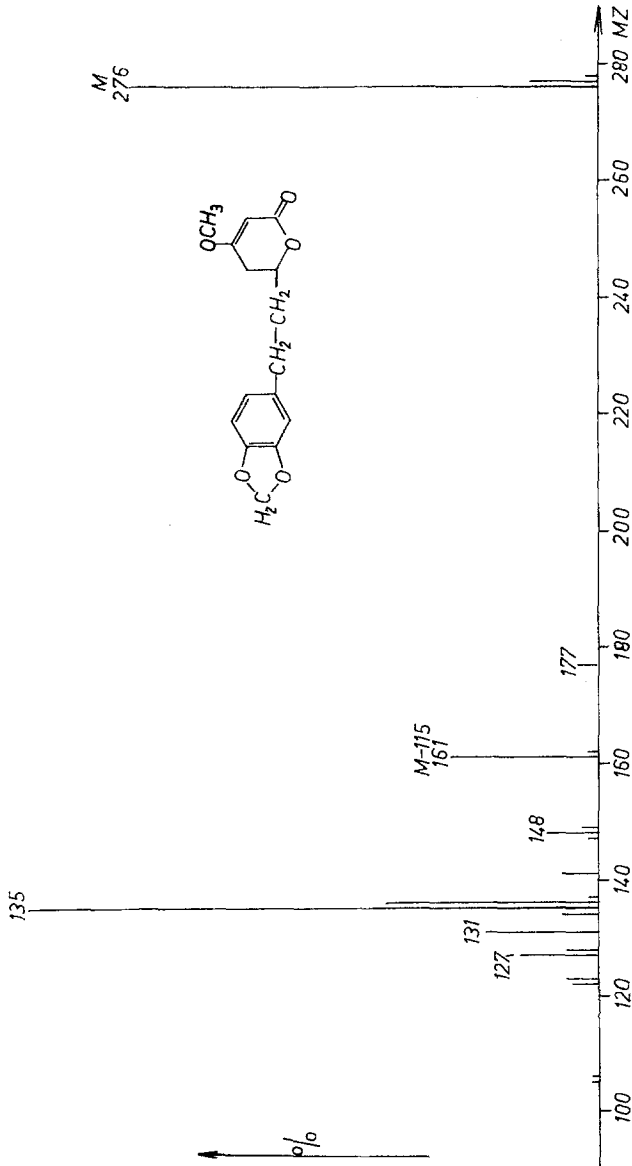


Abb. 4. Massenspektrum von IVc

Doppelbindung befindet. Diese Tatsache erscheint bemerkenswert, weil man bisher Spaltungen von Doppelbindungen kaum beobachtet hat.

Eine derartige Spaltung wurde unseres Wissens bisher nur beim *trans*- β -Propionylacrylaldehyd festgestellt⁵. In unserem Fall kann es sich aber nur um die Tropylium- oder Benzylionen handeln, da sich ihre *MZ* bei Substitutionen des Benzolringes, wie oben gezeigt wurde, entsprechend verschiebt. Es dürfte also der Spaltung eine Umlagerung vorausgehen, worauf auch die Wanderung eines Wasserstoffs hindeutet (*l*). (Direkte Spaltung der Doppelbindung gäbe um eine *ME* kleinere Bruchstücke.) Wahrscheinlich ist demnach die Doppelbindungsspaltung unter bestimmten Bedingungen möglich, was bei der Auswertung von Massenspektren berücksichtigt werden muß. Die Spaltung *m* bei Verbindung III entspricht der normalen Reaktion, wie sie bei gesättigten Lactonen beobachtet wurde⁶, wobei in unserem Fall allerdings noch ein Wasserstoff übertragen wird (*MZ* 104, 134 bzw. 148 in IIIa, b und c). Die Intensität dieses Bruchstücks ist wieder in IIIa geringer als in IIIb und c, wo es das Hauptbruchstück bildet.

Verbindungen des Typs IV (Abb. 4) zeigen wieder die normale Spaltung (*n*) unter Bildung des Benzyl- oder Tropyliumions. In IVc konnte so wie bei IIc keine Abspaltung von CH₂O aus dem Methylendioxytropyliumion festgestellt werden. Das Bruchstück *M*—115 (*o*), das für IVa bei *MZ* 117, IVb bei 147 und IVc bei 161 liegt, dürfte durch einen noch nicht ersichtlichen Mechanismus entstehen, da es formal die Spaltung von zwei Bindungen an einem C und Übertragung eines Wasserstoff erfordert. Spaltung *p* ist wieder die normale Reaktion gesättigter Lactone⁵. Die Intensität dieses Ions der *MZ* 127 ist wieder in IVa abweichend und zwar ist sie hier viel höher (Hauptbruchstück) als in IVb und c.

Die Massenspektren wurden auf einem Atlas CH 4-Gerät mit Vakuumschleuse und TO 4 Ionenquelle aufgenommen, die Verdampfungstemperatur in der Ionenquelle betrug ca. 60°, die Elektronenenergie 70 eV.

Wir danken den Herren Doz. Dr. G. Spiteller (Göttingen) und Dr. H. Egger (Wien) für wertvolle Hinweise. Das Massenspektrometer wurde vom österreichischen Forschungsrat bereitgestellt.

⁵ A. R. Pinder und B. W. Staddon, J. chem. Soc. [London] 1965, 2955.

⁶ E. Honkanen, T. Moisio und P. Karvonen, Acta chem. scand. 19, 370 (1965).