

У С П Е Х И Х И М И И

т. XLIV

1975 г.

Вып. 7

УДК 577.15/17 : 582.89

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КУМАРИНОВ, ФУРАНО- И ПИРАНОКУМАРИНОВ

Н. С. Вульфсон, Л. С. Головкина

Обобщен материал по масс-спектрометрии кумаринов, фурано- и пиранокумаринов. Характерный для самого кумарина последовательный выброс CO-групп прослеживается и в спектрах замещенных (галоген-, окси-, метокси-, карбонил-, O- и C-алкил-, O- и C-ацил-) кумаринов, однако природа заместителя оказывает решающее влияние на характер распада последних, и выброс CO-групп во многих случаях протекает лишь после частичного или полного элиминирования заместителя. Для бикумаринов выброс CO-групп не наблюдается вовсе или наблюдается на более поздних стадиях распада. Закономерности, описанные для кумаринов, характерны также для фурано- и пиранокумаринов. Различия в спектрах изомеров положения обычно проявляются лишь в различии интенсивностей пиков характеристических ионов.

Библиография — 59 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1308
II. Кумарин и его галогенпроизводные	1309
III. Оксикумарины	1310
IV. Метоксикумарины	1312
V. 3-Карбонилсодержащие производные кумарина	1314
VI. O-Алкилизамещенные кумарины	1317
VII. C-Алкилизамещенные кумарины	1320
VIII. Кумарины, содержащие циклоалифатические заместители	1329
IX. Кумарины, содержащие кето-группу в боковой цепи	1330
X. Бикумарины	1333
XI. Фуранокумарины	1333
XII. Пиранокумарины	1337

I. ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрическое исследование ряда природных кумаринов (самого кумарина, умбеллиферона, герниарина и остола) было впервые предпринято нами в 1963 г.¹ Независимо, но немного позже — в 1964 г., те же кумарины были исследованы Бернесом и Оковичем². Результаты обоих исследований, в основном, идентичные, показали, что благодаря специфичности распада кумаринов под действием электронного удара и характерному влиянию на этот процесс числа, природы и положения заместителей, масс-спектрометрический метод в данном случае, как и в случае других классов природных соединений, является весьма перспективным. Дальнейшее накопление экспериментального материала полностью подтвердило это предположение.

К настоящему времени число масс-спектрометрических исследований кумаринов и их производных, в том числе фурано- и пиранокумаринов, стало весьма значительным, что и побудило нас попытаться в рамках этого обзора систематизировать и обобщить накопленный материал.

II. КУМАРИН И ЕГО ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

Спектр самого кумарина (I) очень прост (рис. 1 a). Он содержит всего пять пиков, а именно, пик молекуллярного иона с m/e 146, пики, обусловленные двухкратным выбросом 28 а. е. м. (атомных единиц массы) (m/e 118 и 90) и потерей на втором этапе распада 29 а. е. м. (или отщепление 1 а. е. м. после второго выброса 28 а. е. м.) (m/e 89). Пятый пик с m/e 63, обусловленный распадом ароматического ядра, диагностического значения $10^2 J/J_{max}$ не имеет.

Естественно было предположить, что на первом этапе распада имеет место выброс лактонной карбонильной группы, хотя и нельзя было полностью исключить возможность выброса молекулы этилена за счет атомов углерода в положениях 3 и 4 с миграцией двух атомов водорода от заряженного фрагмента. Однозначным доводом в пользу первого предположения является тот факт, что, по наблюдениям Захарова³, в масс-спектрах 3-D₁- и 4-D₁-аналогов кумарина пики ионов $[M - 28]^+$ и $[M - 2 \cdot 28]^+$ смещаются на 1 а. е. м. к. m/e 119 и 91 соответственно (табл. 1). Аналогично этому в спектрах 3-хлор-4-хлор- и 3,4-дихлор-кумаринов преимущественно имеет место двухкратный выброс 28 а. е. м. Лишь в спектре 3-бромкумарина эта последовательность меняется,— сначала выбрасывается молекула CO, затем атом брома и вновь молекула CO.

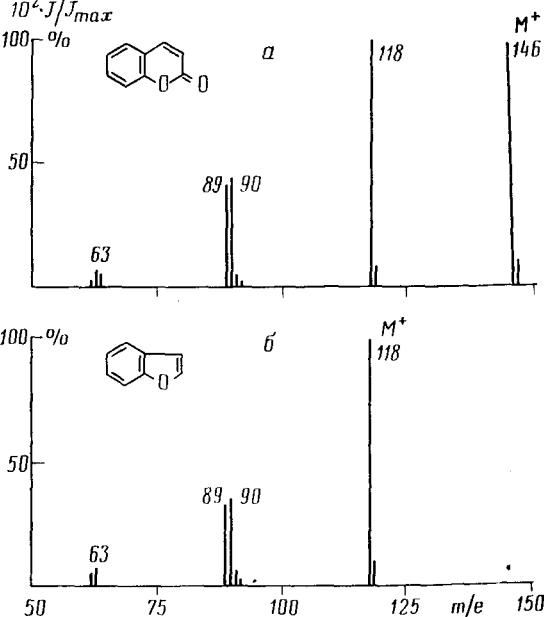


Рис. 1. Масс-спектры: *а* — кумарина; *б* — бензофурана

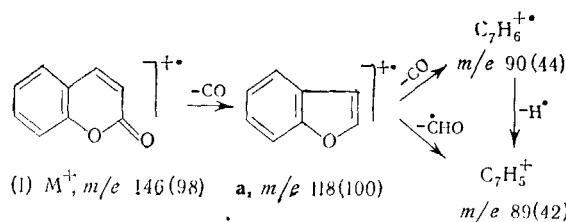
Значения m/e пиков основных ионов в масс-спектрах кумарина, его дейтеро- и галогенпроизводных. В скобках приведены значения $(I/I_{max}) \cdot 100\%$, где I_{max} — максимальная интенсивность в спектре

Соединение	M^+	$M - CO$	$M - 2CO$	$M - Hal$	$M - Hal - CO$	$M - 2CO - Hal$
Кумарин (I)	146 (98)	118 (100)	90 (44)	—	—	—
3-D ₁ -I	147 (86)	119 (100)	91 (75)	—	—	—
4-D ₁ -I	147 (88)	119 (100)	91 (41)	—	—	—
3-Хлор-I	180 182 (75)	152 154 (43)	124 126 (18)	145 (8) 117 (6)	117 (6) 89 (100)	—
4-Хлор-I	180 182 (99)	152 154 (44)	124 126 (15)	145 (10) 117 (10)	117 (10) 89 (100)	—
3,4-Дихлор-I	214 216 (83)	186 188 (47)	158 160 (23)	—	—	123 125 (100)
3-Бром-I	224 226 (74)	196 198 (22)	—	145 (40) 117 (8)	117 (8) 89 (100)	—

Следует отметить, что в спектрах всех галогенпроизводных кумаринов имеет место и второй путь распада: выброс атома галогена из молекулярного иона с последующим двухкратным выбросом CO (табл. 1).

Для решения вопроса о возможном строении иона $[M-CO]^+$ как мы¹, так и австралийские ученые² сравнили масс-спектры кумарина и бензофурана (рис. 1а, б) и на основании их идентичности, начиная от пика с m/e 118 ($[M-28]^+$ для кумарина и пик молекулярного иона бензофурана), пришли к выводу, что молекулярный ион кумарина, теряя CO-группу, превращается в ион бензофурана (а), который, в свою очередь, теряет вторую группу CO и далее атом водорода, или сразу CH₂-группу (схема 1)

Схема 1



В дальнейшем структура иона с m/e 118 неоднократно обсуждалась в литературе. Высказывались доводы как в пользу бензофурановой структуры⁴, так и против нее⁵⁻⁸. Последняя точка зрения базируется на различии в величинах потенциала появления иона с m/e 118 при распаде молекулярного иона кумарина и потенциала ионизации бензофурана. С нашей точки зрения, более убедительным является сходство спектров этих двух соединений не только по значениям m/e соответствующих пиков, но и по их интенсивностям (рис. 1а, б). Однако окончательно этот вопрос не решен.

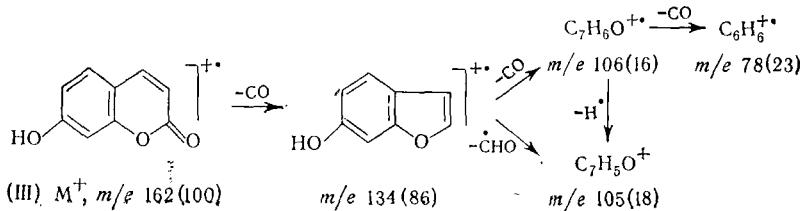
Спектр дигидрокумарина — мелитола (II) — очень похож на спектр кумарина². В нем также основным является последовательный двухкратный выброс 28 а. е. м. с дальнейшей потерей атома водорода (или сразу выброс 29 а. е. м. на втором этапе распада). Однако в данном случае вероятность выброса на первом этапе молекулы этилена, а не CO-группы возрастает, так как для II этот процесс не требует миграции двух атомов водорода от заряженного фрагмента.

Масс-спектры замещенных кумаринов отражают их особенности, обусловленные характером, числом и положением заместителей, как это уже частично было видно на примерах галогенкумаринов.

III. ОКСИКУМАРИНЫ

Масс-спектры оксикумаринов, например, умбеллиферона (III), отличаются лишь увеличением кратности выброса CO-группы^{1, 2} (схема 2).

Схема 2



Как и для самого кумарина, на втором этапе распада, наряду с выбросом 28 а. е. м. имеет место удаление 29 а. е. м. (СНО-группа или СО+Н). Характерно, что, в отличие от незамещенного кумарина, интенсивность пиков последующих выбросов СО-группы резко падает (табл. 2).

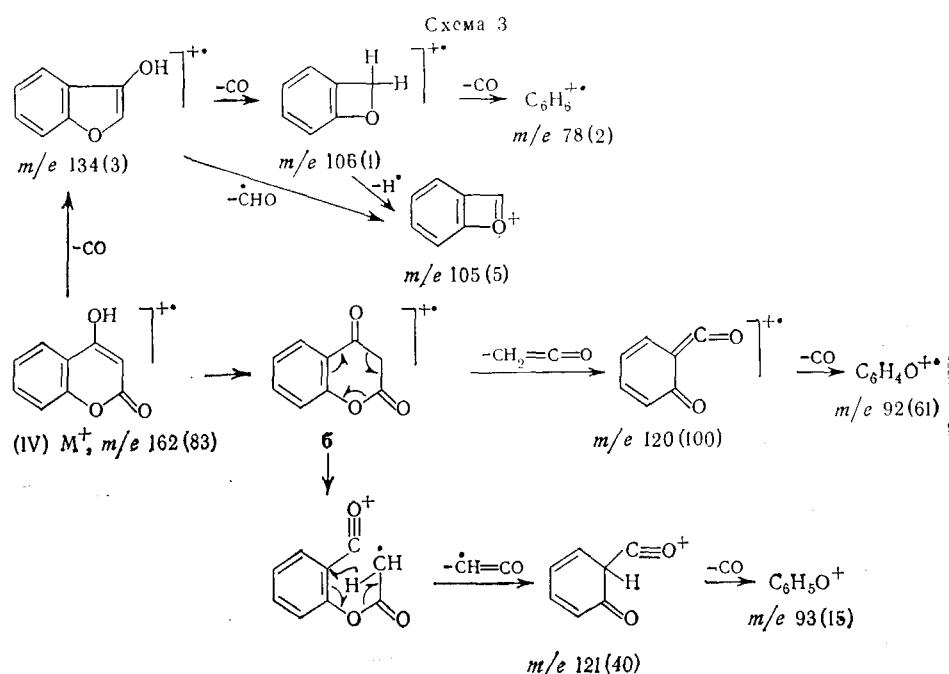
ТАБЛИЦА 2

Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков ионов, связанных с элиминированием СО-группы в масс-спектрах оксикумаринов

Соединение	M^+	$M-\text{CO}$	$M-2\text{CO}$	$M-2\text{CO}-\text{H}$	$M-3\text{CO}$	$M-4\text{CO}$
4-Оксикумарин (IV)	162 (86)	134 (3)	106 (1)	105 (5)	78 (3)	—
6-Оксикумарин	162 (100)	134 (69)	106 (6)	105 (5)	78 (18)	—
7-Оксикумарин (умбеллиферон, III)	162 (100)	134 (86)	106 (16)	105 (18)	78 (20)	—
6, 7-Диоксикумарин (эскулептин)	178 (100)	150 (75)	122 (3)	121 (3)	94 (8)	66 (6)

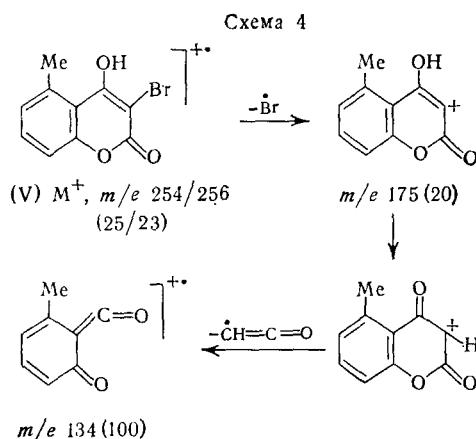
Потенциал появления иона $[M-28]^+$ с m/e 134 в случае умбеллиферона (10,6 эв) ближе к потенциальному появления иона $[M-28]^+$ в случае кумарина (11,6 эв), чем этого же иона в случае фенола (12,3 эв), что свидетельствует в пользу элиминирования на первом этапе распада СО-лактонной группы².

По нашим наблюдениям, существенно отличается от распада других оксикумаринов распад 4-оксикумарина (IV). Основное направление распада связано с выбросом из молекулярного иона 42 а. е. м. (пик иона с m/e 120 имеет максимальную интенсивность в спектре) с последующим выбросом СО (пик с m/e 92) (Схема 3). Хотя в спектре 4-оксикумарина прослеживается и последовательный трехкратный выброс СО-групп (табл. 2); этот процесс протекает лишь в незначительной степени.



По-видимому, под электронным ударом молекулярный ион 4-оксикумарина таутомерно превращается в ион 2,4-хромандиона (б), который затем распадается по типу ретро-диеновой реакции с элиминированием молекулы кетена и образованием ион-радикала с m/e 120, или с удалением радикала кетена и образованием иона с m/e 121. Аналогичный выброс молекулы кетена имеет место в масс-спектре моноциклического аналога 4-оксикумарина — триацетовой кислоты.

По данным Джонсона и Пельтера⁹, 3-арил-4-оксикумарины под электронным ударом также элиминируют молекулу или радикал арилкетена. В случае 3-бром-5-метил-4-оксикумарина¹⁰ (V), как и у описанных выше галогенкумаринов, сначала элиминируется атом брома, а затем, после таутомерной кетонизации иона с m/e 175 выбрасывается радикал кетена (схема 4):



IV. МЕТОКСИКУМАРИНЫ

Метилирование гидроксильной группы оксикумаринов сильно сказывается на характере масс-спектров^{1, 2}. Хотя первым актом распада молекулярного иона метилового эфира умбеллиферона — герниарины (VI) — также является выброс CO-группы, но на втором этапе превалирует выброс метильной группы с образованием иона с m/e 133 (схема 5, ион в), по-видимому, стабилизированного за счет хиноидной структуры. Затем вновь происходит выброс CO-группы. Следует особенно

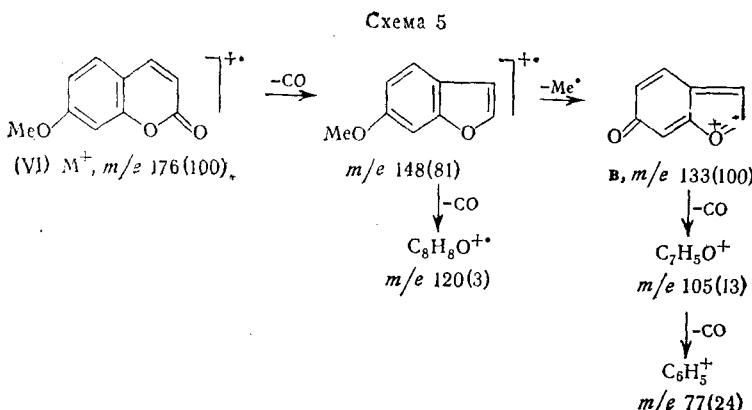


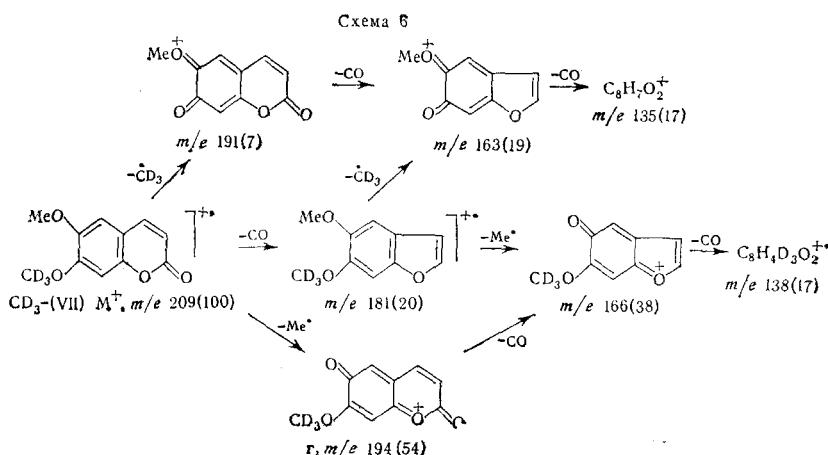
ТАБЛИЦА 3
Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков основных ионов в масс-спектрах метоксикумаринов

Соединение	M^+	$M-Me$	$M-CO$	$M-2CO$	$M-CO-Me$ $M-Me-CO$	$M-CO-Me-CO$ $M-Me-2CO$	$M-CO-Me-2CO$ $M-Me-3CO$	$M-CO-Me-3CO$ $M-Me-4CO$
7-Метоксикумарин (герниарин, VI)	176 (100)	—	148 (81)	120 (3)	133 (100)	105 (13)	77 (14)	—
7-Окси-6-метокси- кумарин (скопо- летин)	192 (100)	177 (43)	164 (22)	—	149 (37)	121 (14)	93 (1)	65 (4)
6, 7-Диметоксику- марин (скопорин, VII)	206 (100)	191 (30)	178 (20)	—	163 (30)	135 (19)	107 (20)	79 (6)

подчеркнуть, что в случае герниарина выброса из молекулярного иона метильной группы нет. (табл. 3). Не имеет места также элиминирование метоксильной группы^{1, 2, 11}.

По нашим данным, сходная картина наблюдается в масс-спектре 6-метокси-7-оксикумарина — скополетина, а по данным австралийских ученых² — в масс-спектре 6,7-диметоксикумарина — скопарина (VII). Однако существенным отличием в поведении этих соединений под электронным ударом является выброс метильной группы из молекулярного иона, наряду с первичным выбросом CO-группы, причем пик иона $[M-Me]^+$ интенсивнее пика иона $[M-CO]^+$. Последовательность дальнейших выбросов по этому пути представлена в табл. 3.

Сравнением спектров VII и его 7-тридейтерометильного аналога Шапиро и Джерасси¹² показали, что при образовании иона $[M-Me]^+$ метильная группа преимущественно элиминируется из метоксила в положении 6 с образованием *p*-хиноидного иона с m/e 194 (схема 6, ион г).



Это наблюдение хорошо согласуется с отмеченным выше отсутствием пика иона $[M-Me]^+$ в спектре герниарина и наличием его в спектре скополетина. В противоположность этому, потеря метильной группы ионом $[M-CO]^+$ происходит равновероятно из обеих метоксильных групп в положениях 6 и 7 скопарина, на что указывает примерно равная интенсивность пиков образующихся при этом ионов с m/e 163 и 166 и с m/e 135 и 138 в спектре 7-тридейтерометилскопарина (рис. 2).

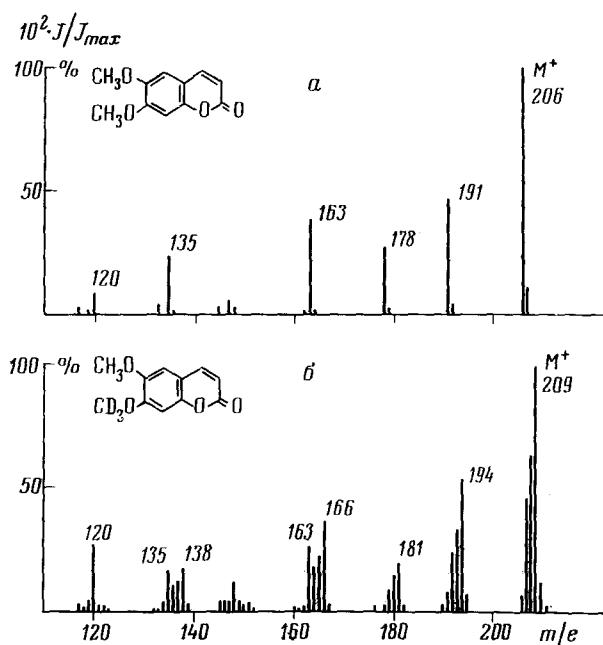


Рис. 2. Масс-спектры: *a* — скопарина; *б* — 7-тридейтерометилскопарина

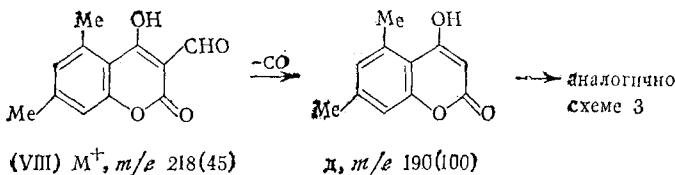
Как и в случае *o*-диметоксибензола, здесь не наблюдается элиминирования молекулы формальдегида из метоксильной группы¹¹.

Введение в молекулу кумарины, а также его окси- и метоксиизводных, метильной группы к любому из углеродных атомов¹⁰ или фенильной группы в положение 4¹³⁻¹⁵ мало сказывается на путях фрагментации. При введении же этильной группы наблюдается выброс из нее метильной группы, стимулируемый возможностью образования иона с тропилиевой структурой¹⁰.

V. З-КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

Альдегиды. Описан масс-спектр только одного альдегида, производного кумарины, а именно 3-формил-4-окси-5-7-диметилкумарина (VIII)¹⁶. Для спектра VIII характерен выброс CO-группы с образованием иона д (схема 7) с *m/e* 190 (пик которого имеет максимальную интенсивность в спектре), имеющего строение 4-окси-5,7-диметилкумарина. Дальнейший распад иона д аналогичен описанному для 4-оксикумарина (см. схему 3).

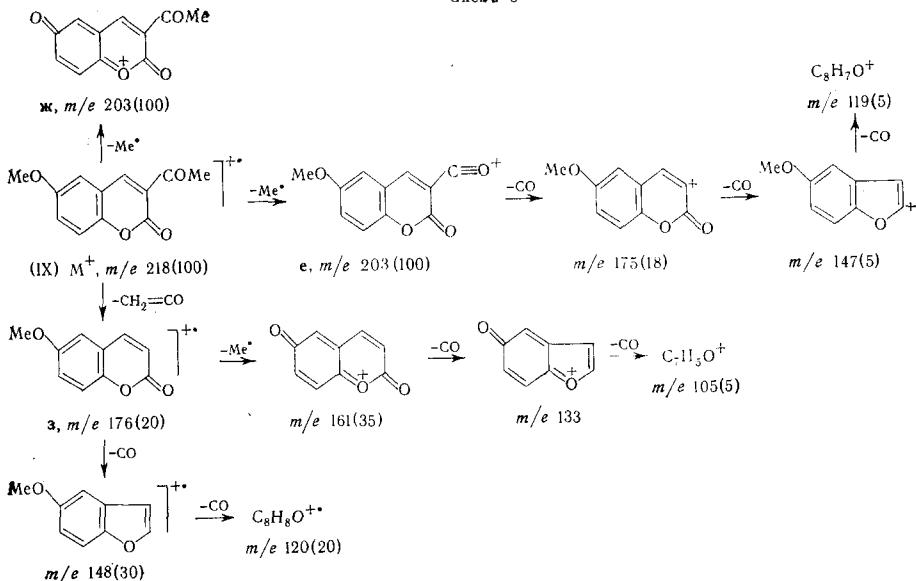
Схема 7



Кетоны. В масс-спектре 3-ацетил-6-метоксикумарина (IX)¹⁰ максимальную интенсивность имеют пики молекулярного иона и иона $[M-Me]^+$

с m/e 203. Образование последнего обусловлено равной вероятностью потери метильной группы из ацетила (схема 8, ион **е**) и метоксильной группы в положении 6 (схема 8, ион **ж**). Затем происходит многократный выброс CO.

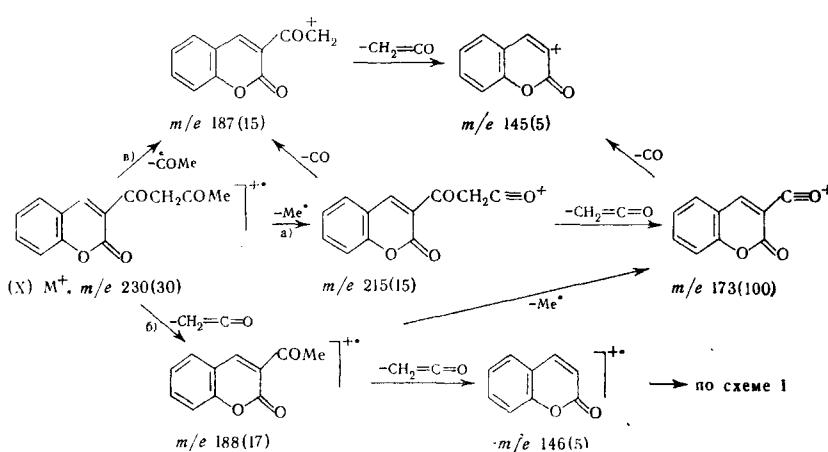
Схема 8



Вторым направлением распада молекулярного иона кетона (IX) является выброс молекулы кетена с образованием иона **з** с m/e 176 (схема 8), который далее либо последовательно теряет метильную группу и две молекулы CO, либо элиминирует две молекулы CO (схема 8).

Для 3-ацетоацетилкумарина (X) ¹⁰ характерны три направления распада (схема 9):

Схема 9



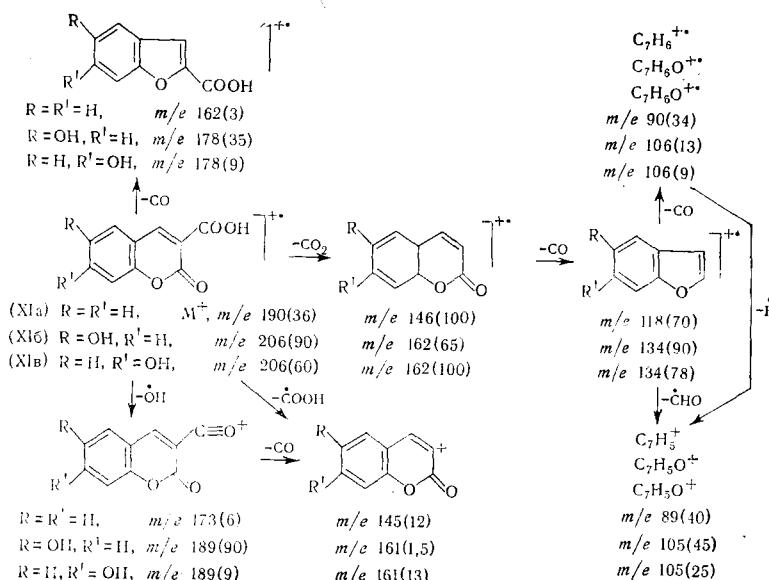
а) последовательная потеря метильной группы, молекулы кетена и CO-группы с образованием иона с m/e 145, аналогичного иону с m/e 175, образующемуся при распаде кетона IX (см. схему 8); б) первичный выброс молекулы кетена с образованием иона, идентичного молекуляр-

ному иону 3-ацетилкумарина, который далее теряет либо еще одну молекулу кетена, либо метильную группу и далее CO ; в) первичный выброс ацетильной группы и затем молекулы кетена с образованием иона с m/e 145.

Введение в молекулу 3-ацетоацетилкумарина 4-окси- и 6-метилгруппы существенно не отражается на распаде молекулярного иона под электронным ударом¹⁰. Лишь после элиминирования ацетоацетильной группы начинается распад, характерный для 4-оксикумарина.

Кислоты и их эфиры. По нашим наблюдениям, для 3-карбоксикумарина (XIa), 6-окси-3-карбоксикумарина (XIb) и 7-окси-3-карбоксикумарина (XIc) характерны три независимых пути распада (схема 10): пер-

Схема 10

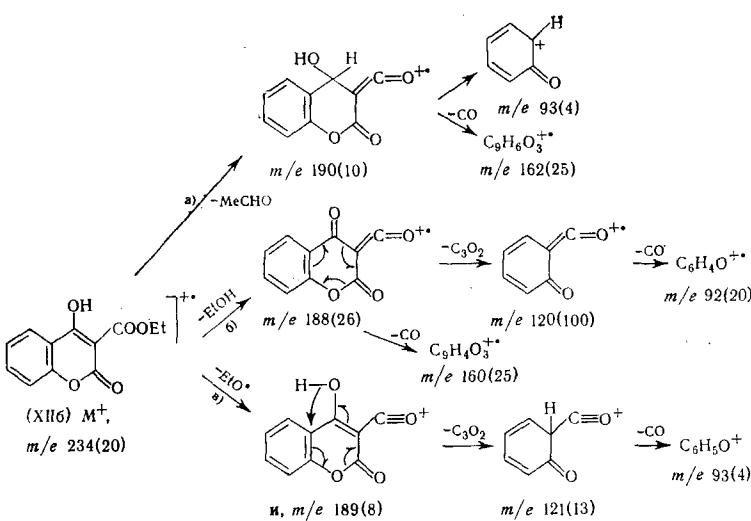


вый из них (традиционный для кумаринов), связанный с последовательным элиминированием CO -группы, сильно подавлен; второй начинается с элиминирования карбоксильной группы в виде $\text{OH}-\text{CO}$ и COOH (обращает на себя внимание необычайно большая интенсивность пика иона $[\text{M}-\text{OH}]^+$ — 90% — в спектре 6-окси-производного XIb). Одновременно, но в очень малой степени, происходит удаление молекулы муравьиной кислоты с образованием иона $[\text{M}-\text{HCOOH}]^+$; третий, основной путь распада карбоксикумаринов связан с отщеплением молекулы CO_2 , что, по-видимому, протекает через четырехчленное переходное состояние. Ион $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ имеет строение соответствующего кумарина и далее распадается с последовательным выбросом CO -групп (выбросу CO -группы опять сопутствует элиминирование HCO -группы).

При этерификации карбоксильной группы картина фрагментации еще более усложняется, что связано с распадом карбалькоксильной группы.

Джонстон с сотр.¹⁰ описали масс-спектры метилового (XIIa) и этилового (XIIb) эфиров 4-окси-3-карбоксикумарина, а также 8-метил-(XIII) и 5,7-диметил-(XIV)-замещенных XIIa. По их данным, для незамещенных в ароматическом кольце эфиров (XIIa, б) характерны три независимых пути распада (схема 11): а) первоначальное элиминиро-

Схема 11



вание молекулы альдегида с последующим разрывом гетероциклического кольца и миграцией атома водорода к заряженной частице или потерей CO-группы; б) первоначальное элиминирование молекулы спирта из карбалоксильной группы с последующим распадом гетероциклического кольца за счет выброса молекулы недоокиси углерода и далее выбросом CO-группы, или сразу выбросом CO-группы из положений 2 или 4; в) первоначальное отщепление алcoxильной группы с образованием иона **и** (схема 12), который далее последовательно теряет молекулу недоокиси углерода и CO-группу.

Мы полагаем, что два последних пути распада можно рассматривать как результат первоначальной тautомерной кетонизации молекулярного иона с последующим элиминированием молекулы спирта или алcoxила и далее распадом по типу ретро-диеновой реакции, сопровождающимся, в случае пути «в» миграцией атома водорода к заряженной частице (см. схему 3).

Введение метильных групп в ароматическое кольцо эфира (XIIa) — соединения (XIII) и (XIV) — существенно не оказывается на путях распада их молекулярных ионов под электронным ударом, проявляясь лишь в снижении интенсивностей пиков ионов типа **и**.

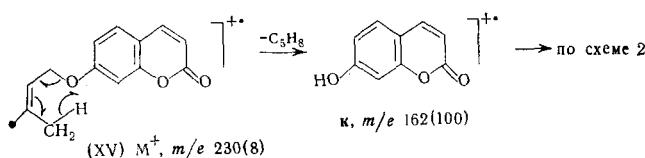
Введение в молекулу кумарина O- или C-алкильного или цикло-алкильного заместителя с большим числом углеродных атомов заметно усложняет картину фрагментации молекулярного иона, так как существенную роль начинают играть процессы, связанные с разрывом связей в этих заместителях. Непосредственная потеря молекулярным ионом CO-группы становится мало характерной, и часто этот процесс начинает проявляться лишь на более поздних этапах распада.

VI. О-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ КУМАРИНЫ

Для природных кумаринов, обычно содержащих изопентенильный или еще более длинный изопренOIDНЫЙ остаток, связанный с ядром через кислород, характерна крайняя легкость распада под электронным ударом. Вследствие этого в их масс-спектрах пики в области высоких массовых чисел, как правило, бывают малоинтенсивными. Так, по данным Больмана с сотр.¹⁶, 7-изопентенилоксикумарин (XV) сначала те-

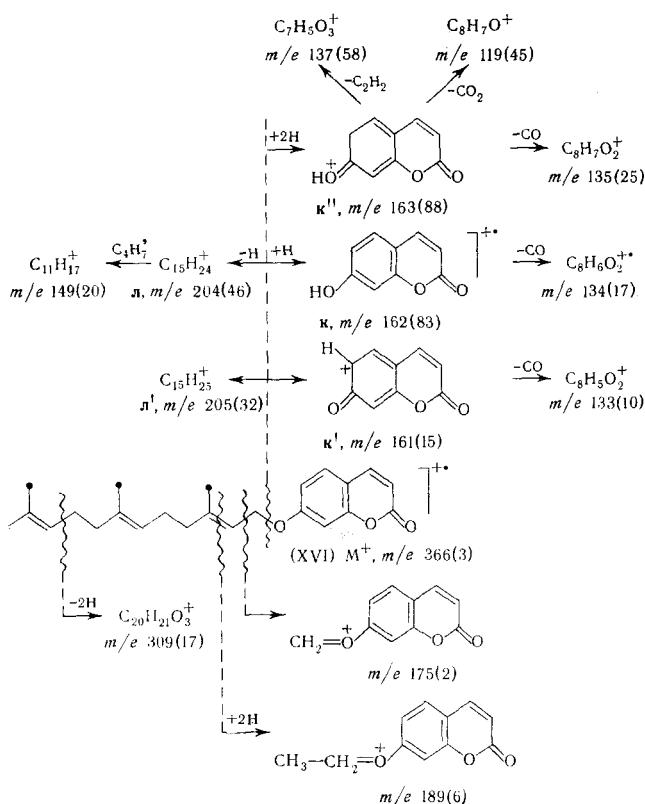
ряет боковую цепь в результате разрыва С—О-связи с миграцией атома водорода к заряженной частице. Образующийся при этом ион m/e 162 (схема 12) идентичен молекулярному иону умбеллиферона (III) и впоследствии распадается, как было описано выше (см. схему 2 и табл. 2).

Схема 12



Аналогичную картину мы наблюдали в масс-спектре умбеллипренина (XVI). В результате отрыва боковой цепи по С—О-связи с миграцией атома водорода к заряженному осколку образуется ион m/e 162, которому сопутствуют ионы с m/e 161 (k') и 163 (k''), образующиеся в результате простого разрыва С—О-связи и разрыва этой связи с миграцией двух атомов водорода к заряженной частице. В результате локализации заряда на остатке боковой цепи образуются ионы с m/e 204 (l) и 205 (l') (схема 13).

Схема 13

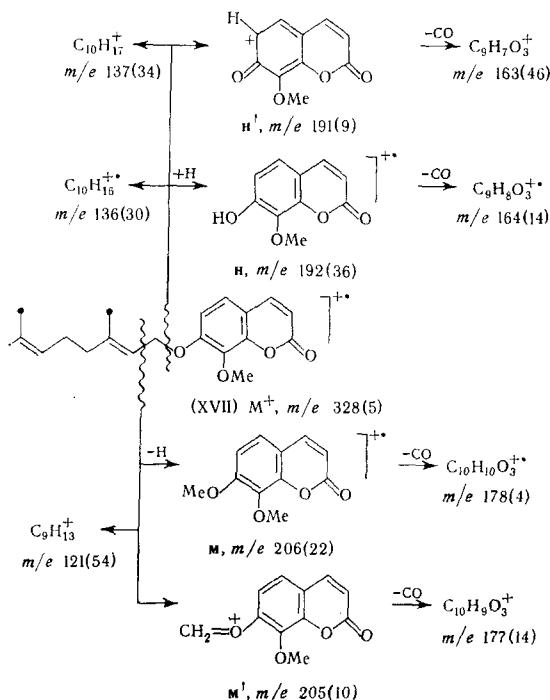


Следует, однако, иметь в виду, что длинная боковая цепь может отщепляться дробно в результате разрыва аллильных связей. При этом

нельзя также исключать возможности миграции двойных связей по углеродной цепи. Этим, по-видимому, обусловлены имеющиеся в спектре умбеллипренина пики ионов с m/e 309 (17%), 267 (2%) и 254 (4%). Ион с m/e 175 (2%) образуется в результате простого α -разрыва C—C-связи и отвечает депротонированной форме молекулярного иона герниарина. Ион k и сопутствующие ему ионы k' и k'' затем ступенчато элиминируют CO-группы.

В отличие от описанного, по данным Бэрнеса и Околовича², для коллинина — 7-геранилокси-8-метоксикумарина (XVII) — характерен α -разрыв C—C-связи с миграцией атома водорода к заряженной частице и образованием иона с m/e 206 (м), идентичного молекулярному иону 7,8-диметоксикумарина (схема 14). Этому иону сопутствует ион с m/e 205 (м'), образующийся в результате простого α -разрыва той же связи. Наряду с этим, в случае коллинина имеет место также описанный выше разрыв C—O-связи, приводящий к образованию ионов с m/e 192 (н) и 191 (н'). Первый из них идентичен молекулярному иону 7-окси-8-метоксикумарина, а второй — его депротонированной форме. При раз-

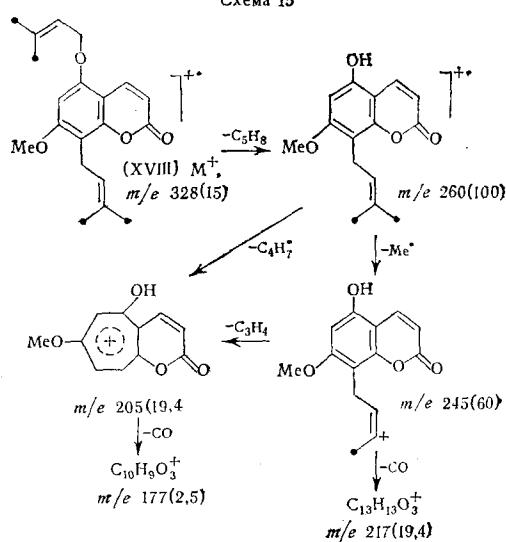
Схема 14



рыве тех же связей, но с локализацией зарядов на алифатической цепи, образуются ионы с m/e 121, 136 и 137.

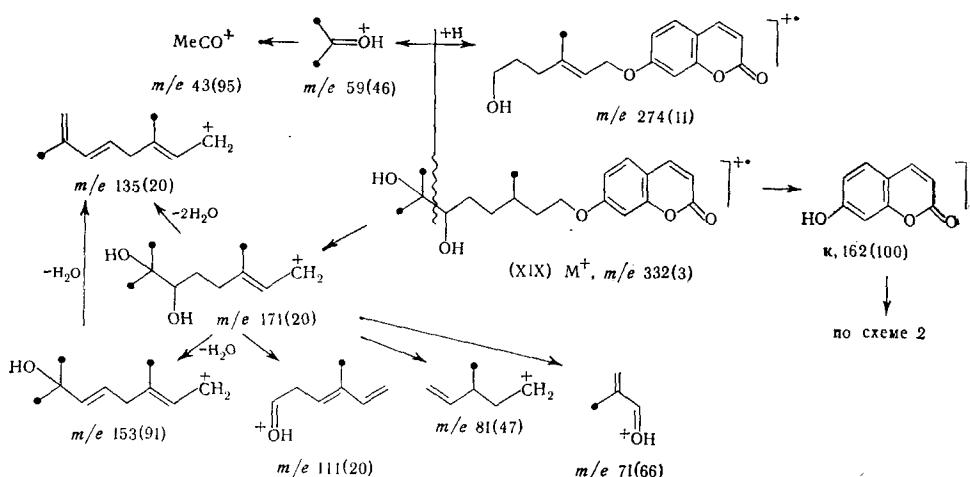
Потеря изопентенильного заместителя с миграцией атома водорода к кислороду наблюдалась также Сешадри и Вишвапатулом¹⁷ в масс-спектре выделенного из *Sesili sibiricum* кумарина сесибурицина — 7-метокси-5-изопентенилокси - 8 - изопентенилкумарина (XVIII) (схема 15). Последующий распад иона с m/e 260 определяется наличием в молекуле С-изопентенильного остатка (см. часть VII).

Схема 15



Подобна рассмотренной картина распада более сложного кумарина 7(6,7-диокси-3,7-диметилоктен-2-ил-1)-оксикумарины (XIX)¹⁸. Кроме уже обсужденного выше разрыва С—О-связи с миграцией атома водорода к заряженной частице с образованием иона к⁺ (схема 16), наличие в боковой цепи α -диольной группировки стимулирует образование ионов с *m/e* 274, 171, 153, 135, 111, 81, 71, 59 и 43 (см. ниже).

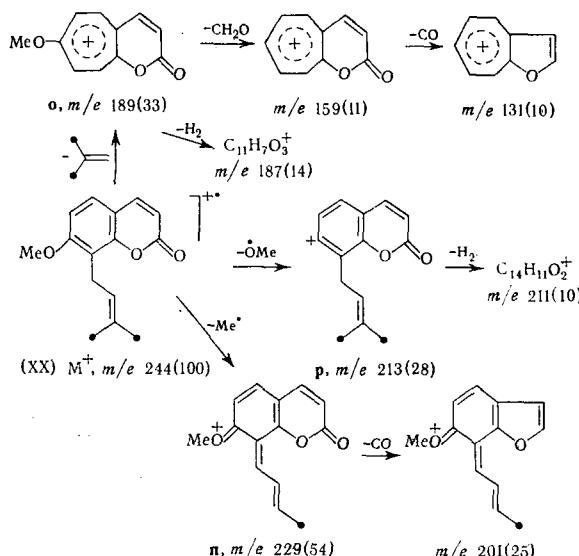
Схема 16



VII. С-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ КУМАРИНЫ

В случае, когда изопентенильный остаток присоединен непосредственно к кумариновому ядру, как, например, в остеоле^{1, 2} — 8-изопентенил-7-метоксикумарине (XX) — происходит потеря части боковой цепи в виде изобутенильного радикала с образованием тропилиевого иона O^+ с $m/e 189$ (схема 17), который затем теряет молекулу формальдегида из метоксильной группы (аналогично анизолу¹⁹ или метоксихинонам^{20, 21}).

Схема 17



и СО-группу. Последовательный выброс СО-групп имеет место только после потери молекулярным ионом терминальной метильной группы, т. е. из иона $m/e 229$. Элиминирование из молекулярного иона всего метоксила, не наблюдавшееся в рассмотренных выше случаях, по-видимому, обусловлено соседством с непредельным изопентенильным остатком. При этом образуется ион с $m/e 213$ (р), затем теряющий молекулу водорода.

Фрагментация изомерного остоялу 6-изопентенил-7-метоксикумарина — суберозина (XXI) — в принципе очень похожа на фрагментацию остояла^{22, 23}. Однако, разница в положении изопентенильного остатка находит свое отражение в довольно значительном изменении интенсивностей ряда пиков, особенно, обусловленных распадом боковой цепи (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

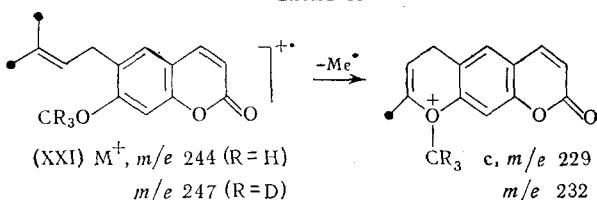
Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков основных ионов в масс-спектрах остояла и суберозина

Соединение	M^+	$M-\text{Me}$	$M-\text{CH}_2\text{O}$	$M-\text{MeO}$	$M-\text{C}_4\text{H}_7$	$M-\text{C}_6\text{H}_5$
Остол (XX)	244 (100)	229 (54)	214 (5)	213 (28)	189 (33)	176 (7)
Суберозин (XXI)	244 (97)	229 (100)	214 (3)	213 (4)	189 (13)	176 (5)
Соединение	$M-\text{C}_6\text{H}_5$	$M-\text{Me}-\text{CO}$	$M-\text{C}_4\text{H}_7-\text{H}_2$	$M-\text{C}_4\text{H}_7-\text{CH}_2\text{O}$	$M-\text{C}_4\text{H}_7-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}$	
Остол (XX)	175 (8)	201 (25)	187 (14)	159 (11)	131 (10)	
Суберозин (XXI)	175 (4)	201 (3)	187 (3)	159 (4)	131 (3)	

Основываясь на данных масс-спектра тридейтерометильного аналога суберозина, в котором пик иона $[M-15]^+$ с $m/e 229$ практически полностью (на 98%) смешен к $m/e 232$, МакЛеод²³ экспериментально под-

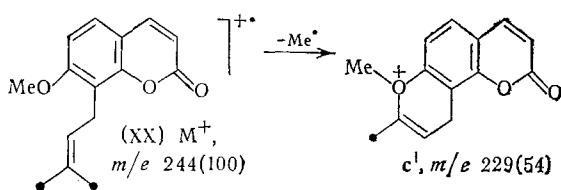
твердил, что метильная группа элиминируется из боковой цепи. Этому иону МакЛеод приписывает циклическое строение (с) (схема 18). В остальном его данные согласуются со схемой распада остатка (схема 17).

Схема 18



Нельзя исключить, что и в случае остатка ион $[M-15]^+$ имеет ангulaire циклическое строение c' (схема 19). Аналогично остатку и суберозину распадается под электронным ударом молекулярный ион недавно описанного 8-изопентенил-5,7-диметоксикумарина²⁴.

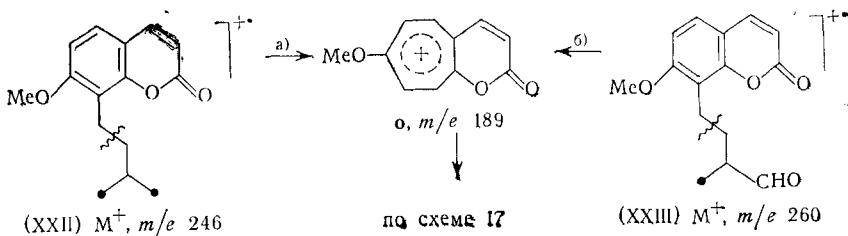
Схема 19



В спектре дигидроостола (XXII)², вследствие насыщенности боковой цепи, пик иона $[M-Me]^+$ имеет ничтожную интенсивность, а в спектре дигидросуберозина²³ отсутствует полностью, что объясняется невозможностью стабилизации заряда за счет сопряженной системы двойных связей. Отсутствует также выброс метоксила в виде формальдегида.

Основным путем распада дигидроостола² и дигидросуберозина²³ является элиминирование боковой цепи в результате разрыва бензильной C—C-связи с образованием тропилиевого иона **o** с $m/e 189$ (схема 20a). Аналогичный распад с образованием иона **o** наблюдается и в

Схема 20

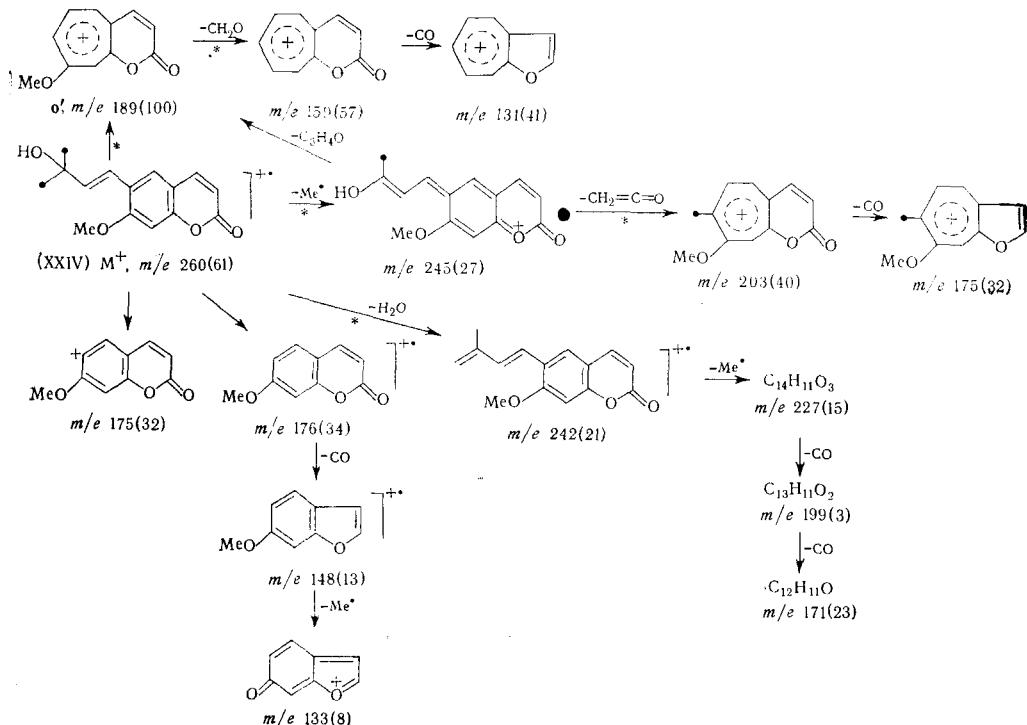


масс-спектре 8-(3-формил-бутил-1)-7-метоксикумарина (XXIII)²⁵ (схема 20б). Любопытно, что и в данном случае ион $[M-Me]^+$ не образуется.

Гидроксилирование или эпоксидирование боковой цепи, как это уже было показано выше на примере кумарина (XIX) (схема 16) вызывает дополнительные распады в боковой цепи. Так, по данным австралийских

авторов²⁴, молекулярный ион суберенола — 6-[3-окси-3-метилбутен-1-ил]-7-метоксикумарина (XXIV) — распадается по трем основным направлениям (схема 21): а) выброс метильной группы из боковой цепи с по-

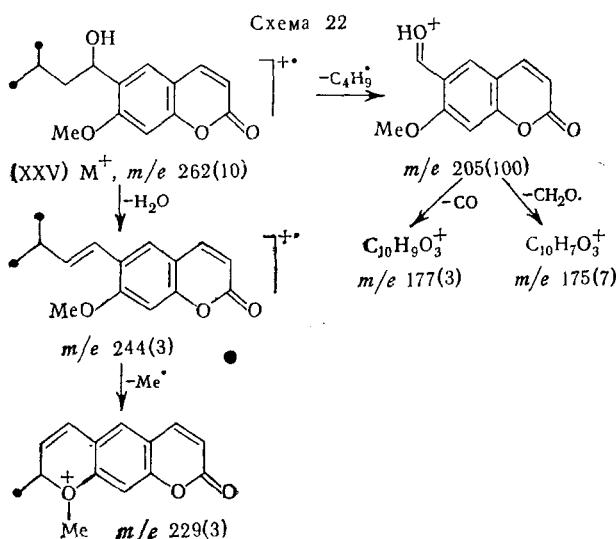
Схема 21



следующим отщеплением частицы $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ и миграцией атома водорода к заряженному фрагменту. Образующийся при этом тропилиевый ион o' с m/e 189 (пик которого имеет максимальную интенсивность в спектре) может получаться и непосредственно из молекулярного иона в результате одностадийного процесса, аналогичного описанному выше. Далее ион o' теряет метоксильную группу в виде молекулы формальдегида, затем CO -группу; ион $[\text{M} - \text{Me}]^+$ с m/e 245, кроме того, теряет молекулу кетена, превращаясь в ион с m/e 203, впоследствии элиминирующий CO -группу; б) потеря всей боковой цепи в результате простого разрыва С-О-связи (ион с m/e 175), или с миграцией атома водорода к заряженной частице через шестичленное переходное состояние ион с m/e 176); не исключено, что пик иона с m/e 175 составной, и второй его компонент возникает в результате выброса CO -группы из иона с m/e 203; ион с m/e 176 затем теряет CO - и метильную группы; в) потеря молекулярным ионом молекулы воды, приводящая к образованию иона с m/e 242, от которого затем отщепляются метильная группа (по-видимому, из боковой цепи) и двухкратно CO -группа.

Масс-спектр суберенола (XXIV), приведенный МакЛеодом²³, отличается от описанного выше лишь значительно меньшей интенсивностью пика иона o' .

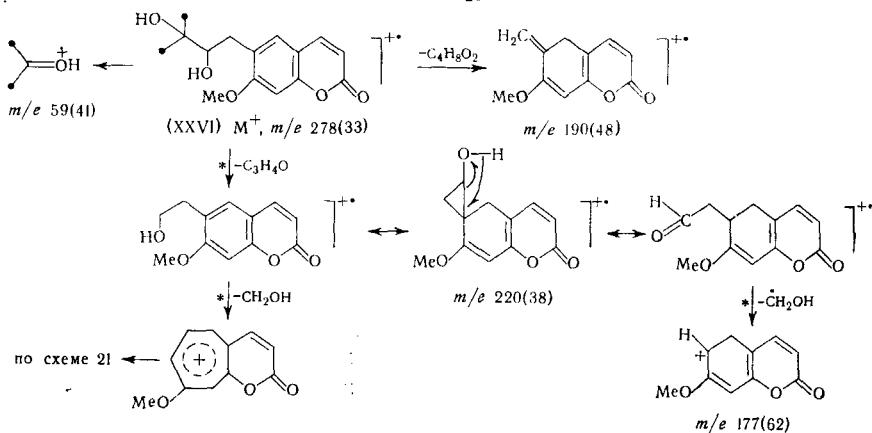
Масс-спектр 6-(1-окси-3-метилбутил-1)-7-метоксикумарина — тетрагидрогейджерина (XXV)²³ — очень беден. Пик максимальной интенсивности обусловлен ионом $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ с m/e 205 (схема 22), далее теряю-



щим молекулу формальдегида или CO-группу. Другой путь распада молекулярного иона связан с отщеплением молекулы воды и далее метильной группы. Пики всех этих ионов, включая и молекулярный, малоинтенсивны.

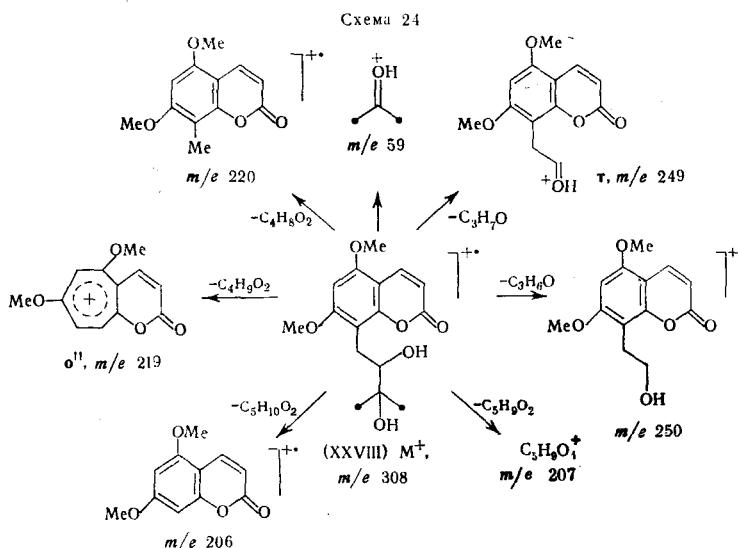
В отличие от этого, масс-спектр 6-[2,3-диокси-3-метил-бутил-1]-7-метоксикумарины — диоксидигидросуберенола (XXVI)²³, как и спектр описанного ранее α -гликоля XIX (см. схему 16), содержит значительное число пиков ионов, обусловленных разрывами связей в боковой цепи (схема 23). Приведенные на схеме 23 распады подтверждены данными масс-спектров тридейтерометильного и 2-OD-аналогов, а также наличием в спектрах большого числа метастабильных пиков.

Схема 23



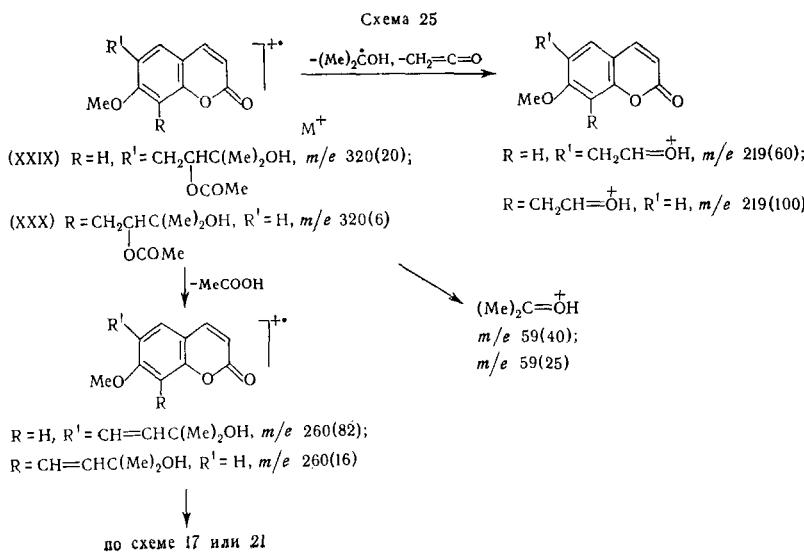
Это же соединение было выделено Абышевым и сотр.²⁶ из *Prangos ulopteria* D. C. и названо улоптеролом. Его масс-спектр в основном соответствует схеме 23. В этой же работе описан спектр изомерного (XXVI) 8-[2,3-диокси-3-метилбутил-1]-7-метоксикумарины — меранцин-гидраты (XXVII). Спектры изомеров очень сходны, отличаясь, главным образом, соотношениями интенсивностей пиков отдельных ионов. Основным различием является то, что в спектре улоптерола максимальную интенсивность имеет пик иона с m/e 220, в то время как в спектре меранцина-гидрата — пик иона с m/e 177.

Несколько иначе, по данным Чакраборти, Човдари и Даса²⁷, распадается молекулярный ион 8-(2,3-диокси-3-метилбутил-1)-5,7-диметоксикумарина — мексотицина (XXVIII), выделенного из *Murraya exotica L.* В данном случае наиболее характерным процессом является потеря всей боковой цепи в положении 8 с миграцией атома водорода к заряженной частице и образованием иона с *m/e* 206, изомерного иону *m* (схема 14). При разрыве бензильной связи образуется тропилиевый ион *o"* с *m/e* 219 (схема 24), а при разрыве этой же связи, но с миграцией атома



водорода к заряженной частице,— ион с *m/e* 220. Происходит также описанный выше разрыв С—С-связи α -гликольной группировки, приводящий к появлению в спектре пиков ионов с *m/e* 249 (*t*) и 59.

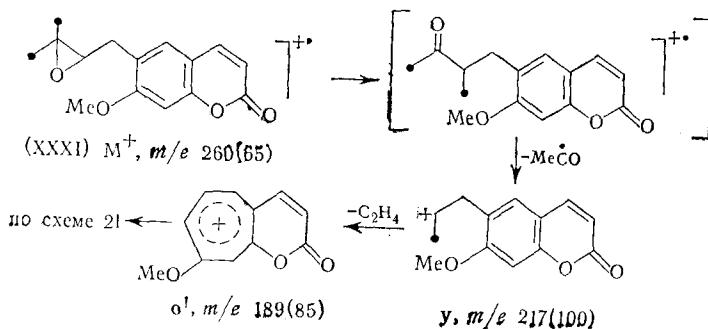
Формально близкая, но отличающаяся по существу картина наблюдается в масс-спектрах моноацетатов улентерола (XXIX)²⁸ и меранцингидрата (XXX)²⁸, выделенного из *Prangos ferulacene L.* Распад под электронным ударом протекает по двум путям: а) выброс



из молекулярного иона молекулы уксусной кислоты с образованием иона с m/e 260, в случае (XXIX) идентичного молекулярному иону суберенола, а в случае (XXX) — изомерного ему, образовавшийся ион далее распадается по схеме 17 или 21 и б) разрыв α -гликольной C—C-связи, сопровождающийся выбросом молекулы кетена, что приводит к образованию ионов с m/e 59 и 219. Как и в ранее описанных случаях, различие в масс-спектрах изомеров по положению заместителя (6 или 8) проявляется лишь в изменении относительной интенсивности пиков отдельных ионов. Например, в спектре (XXIX) наиболее интенсивен пик иона с m/e 189, а в спектре (XXX) — с m/e 219. Ацетилирование второй гидроксильной группы меранцин-гидрата существенно не отражается на характере распада диацетата под электронным ударом²⁸.

Для масс-спектра 6-(2,3-эпокси-3-метилбутил-1)-7-метоксикумарины — эпоксисуберозина (XXXI)²³ — характерен еще более сложный процесс, включающий перегруппировку пиколинового типа в боковой цепи молекулярного иона, с последующим выбросом MeCO-группы и образованием иона у с m/e 217 (схема 26). Последний далее элиминирует мо-

Схема 26



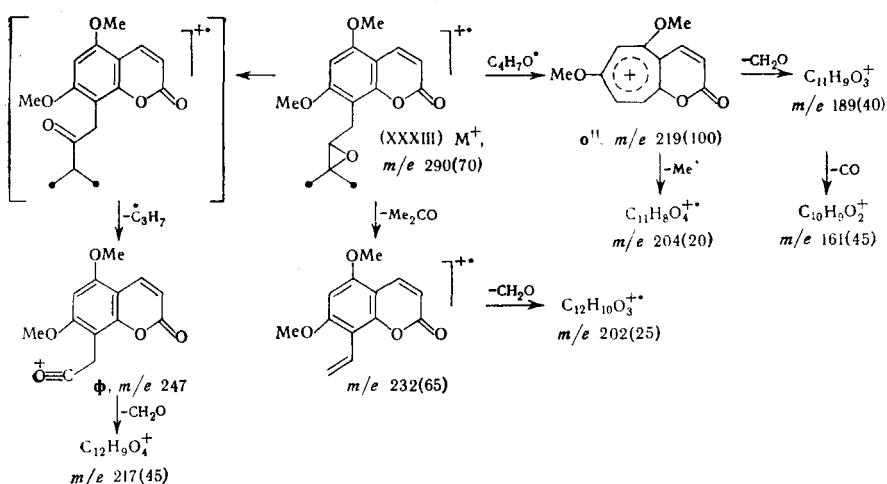
лекулу этилена, превращаясь в тропилиевый ион o' с m/e 189, распадающийся затем, как описано в схеме 21. Данный путь распада подтвержден изучением масс-спектра тридейтерометильного аналога и наличием в масс-спектре большого числа метастабильных пиков.

По данным МакЛеода²³, основанным на результатах анализа масс-спектра высокого разрешения и отсутствии в спектре 6-[2-кето-3-метилбутил-1]-7-метоксикумарины (XXXII)* выброса из молекулярного иона радикала C_3H_7 (43 а. е. м.), прямого размыкания эпоксидного кольца не происходит.

Результаты, полученные МакЛеодом²³, не согласуются с данными Больмана и Родэ²⁹, изучивших масс-спектры 8-(2,3-эпокси-3-метилбутил-1)-5,7-диметоксикумарины (XXXIII) и 8-(2,3-эпокси-3-метилбутил-1)-7-изопентенилокси-5-метоксикумарины (XXXIV), выделенных из *Libanotis buchtormenis*. Эти авторы рассматривают выброс 43 а. е. м. из молекулярных ионов (XXXIII) и (XXXIV) именно с точки зрения предварительного размыкания эпоксидного кольца и образования иона типа Φ (m/e 247 для XXXIII или 301 для XXXIV) (схема 27). Кроме того,

* См. схему 32.

Схема 27

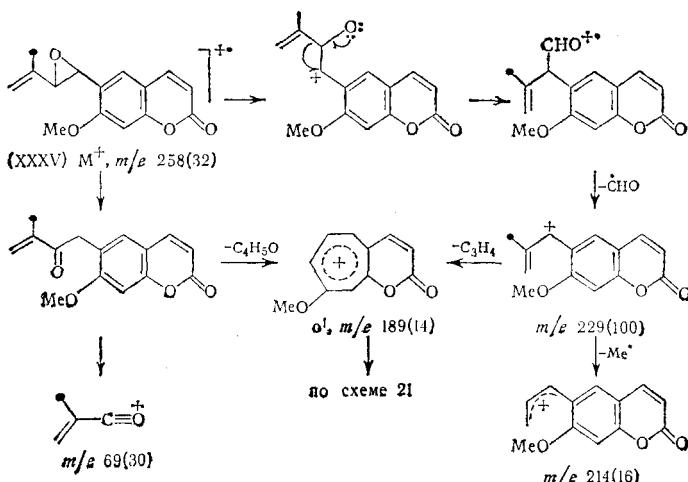


Больман и Родэ²⁹ рассматривают образование тропилиевого иона o'' с m/e 219, пик которого имеет максимальную интенсивность в спектре (XXXIII), как одностадийное отщепление боковой цепи в результате разрыва бензильной C—C-связи.

Следует отметить также еще одно расхождение между данными МакЛеода и Больмана и Родэ. Последние совершенно отчетливо наблюдают в спектре (XXXIII) элиминирование из молекулярного иона молекулы ацетона и далее формальдегида (пики с m/e 232 и 202), в то время как в спектре (XXXI)²⁸ пики соответствующих ионов практически отсутствуют. Для спектра (XXXIV) характерно, кроме того, элиминирование изопентенильного остатка с миграцией атома водорода к заряженной частице и образованием 7-дезметильного аналога молекулярного иона (XXXIII), распадающегося затем аналогично последнему.

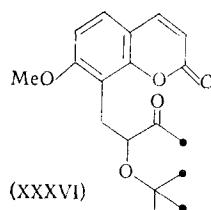
Перегруппировку, близкую к описанной МакЛеодом для эпоксида (XXXI), рассмотрели Катней и сотр.³⁰ для 6-(1,2-эпокси-3-метилбутен-4-ил-1)-7-метоксикумарина (XXXV), молекулярный ион которого элиминирует формильный радикал. Ион $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ с m/e 229, дающий пик максимальной интенсивности в спектре, далее теряет метильную группу образуя ион с m/e 214 или C_3H_4 , превращаясь в ион o' (схема 28).

Схема 28



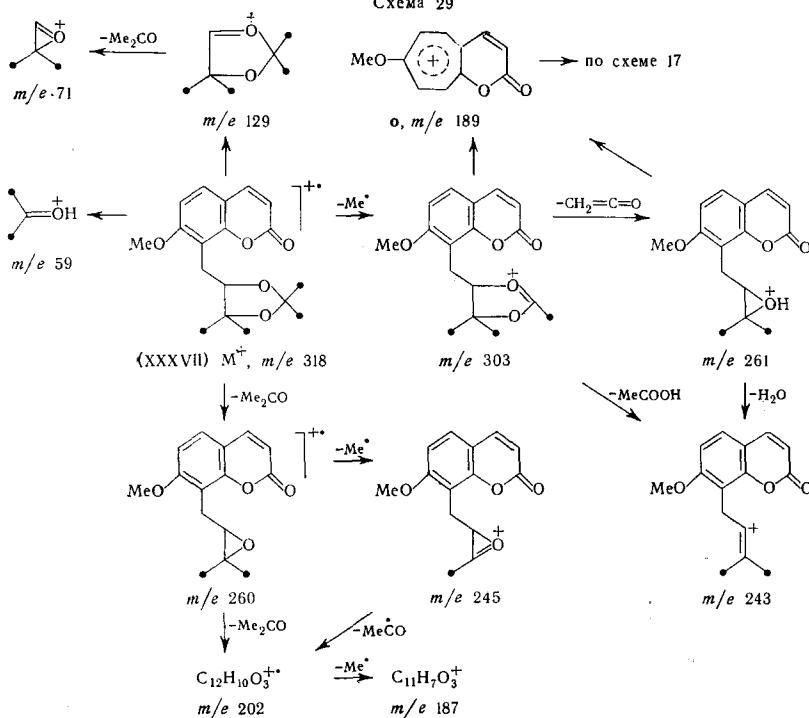
Однако нельзя исключить и того, что ион o' получается в результате раскрытия эпокси-группы с образованием кето-формы молекулярного иона, в пользу чего говорит довольно большая интенсивность пика иона с m/e 69.

Наряду с рассмотренными выше кумаринами, содержащими изопреноидные боковые цепи, Абышев и сотр.³¹ описали выделенный *Prangos ferulacea L.* оптически неактивный кумарин, названный им пранферином, состава $C_{18}H_{22}O_5$, которому на основании данных химических превращений, УФ-, ИК- и ЯМР-спектров приписали строение 8-(2-третбултокси-3-кетобутил-1)-7-метоксикумарина (XXXVI).



Авторы утверждают, что эта структура хорошо согласуется с данными приведенного масс-спектра, который детально не анализируют. Однако четко прослеживающийся в спектре одно- и двухстадийный выброс уксусной кислоты из иона $[M-15]^+$ полностью противоречит предложенной структуре боковой цепи в положении 8 соединения (XXXVI), хотя наличие в спектре довольно интенсивного пика иона с m/e 189 подтверждает принадлежность пранферина к производным 7-метоксикумарина. Кроме того, предложенная авторами³¹ формула (XXXVI) содержит асимметрический атом углерода, что не согласуется с отмеченным ими

Схема 29

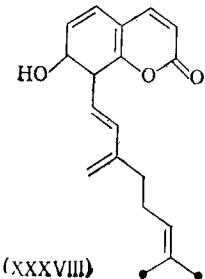


отсутствием у пранферина оптической активности, в то время как другие выделенные ими из этого же растения кумарины, содержащие аналогичную $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ группировку, оптически активны²⁸.

Проанализировав приведенные Абышевым и сотр.³¹ данные ЯМР-спектра пранферина, Никонов и Сайджаджиев³² пришли к заключению, что пранферин является ацетонидом меранцин-гидрата (XXXVII), что и подтвердили его встречным синтезом из остила через соответствующий эпоксид и меранцин-гидрат. Данные опубликованного масс-спектра пранферина³¹ хорошо согласуются с формулой (XXXVII) (схема 29).

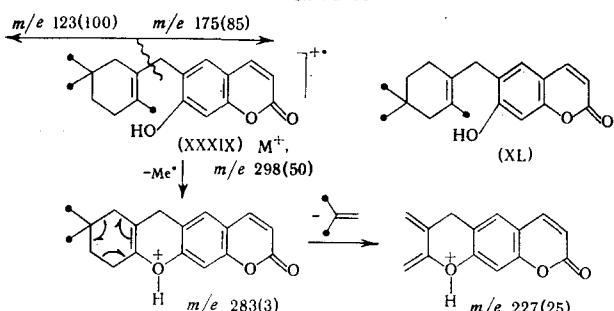
VIII. КУМАРИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Первым представителем этого типа кумаринов, для которого был описан масс-спектр, является пеуценол (пеуморисин), выделенный из корней *Peucedanum morisonii* Bes. Первоначально мы приписали ему строение 8-(3-метилен-7-метилоктадиен-1,6-ил)-1,7-оксикумарина (XXXVIII)³³. Однако последующее изучение ЯМР-спектра не подтвердило этой формулы. На основании анализа данных ЯМР и масс-спектров пеуценолу было приписано строение, изображаемое одной из двух



циклических формул (XXXIX или XL)³⁴ (схема 30), которые обе согласуются с биогенетическими соображениями. В дальнейшем Перельсон

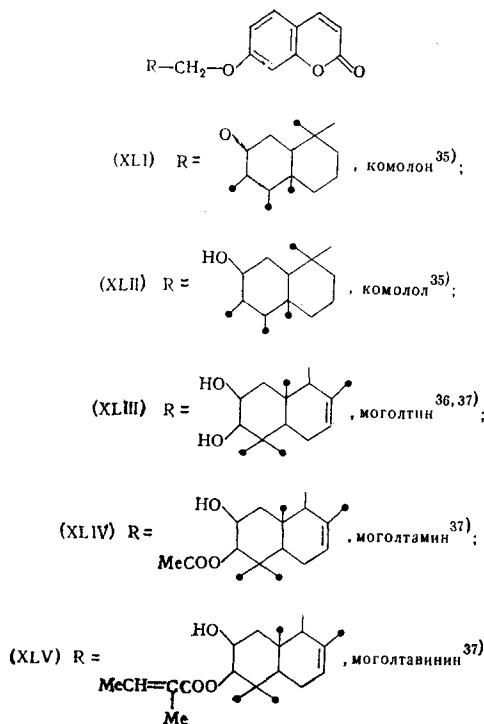
Схема 30



на основании анализа спектра ЯМР двойного резонанса однозначно показал, что пеуценол имеет строение (XXXIX), что хорошо согласуется с данными масс-спектра: при отрыве карбоциклического заместителя в результате разрыва бензильной связи образуются тропилиевого типа ионы с m/e 175 и 176 (простой разрыв связи и разрыв с миграцией атома водорода к заряженной частице). При локализации заряда в результате этого же разрыва на другой части молекулы образуется ион с m/e 123. Пики ионов с m/e 283 и 227 обусловлены потерей молекулярным ионом метильной группы (по-видимому, метильной группы при двойной

связи циклогексенового кольца) и последующим ретродиеновым распадом в циклогексеновом кольце с выбросом изобутилена.

В последние годы были описаны масс-спектры выделенных из *Ferula peninervis*³⁵ и *Peucedonum mogeliovicum* Korov.^{36, 37} производных умбеллиферона, в которых фенольный гидроксил алкилирован бициклическими сесквитерпеновыми остатками (XLI*—XLV). Для масс-спектров



всех этих соединений характерны разрывы C—O-связи и α -C—С-связи в боковой цепи, как простые, так и сопровождающиеся миграцией атомов водорода. Заряд локализуется на обеих половинах молекулы — кумариновой и сесквитерпеновой. Естественно, что в спектрах имеется большое число пиков ионов, обусловленных дальнейшим распадом сесквитерпеновых ионов, но информацию о строении этой части молекул, в основном, получают в результате анализа ЯМР-спектров.

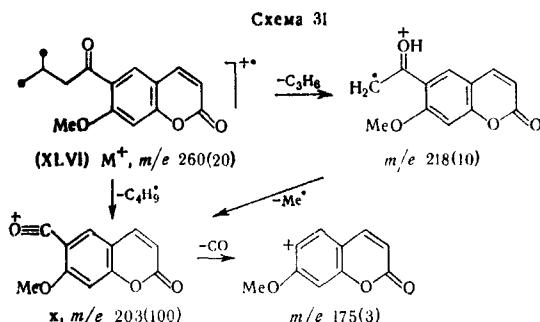
IX. КУМАРИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КЕТО-ГРУППУ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

МакЛеодом²³ изучены масс-спектры двух изомерных кетонов, а именно и 6-(1-кето-3-метилбутил-1)-7-метоксикумарина — гейджерина (XLVI) — 6-(2-кето-3-метилбутил-1)-7-метоксикумарина — изогейджерина (XXXII) и их дейтероаналогов. Положение кетогруппы в боковой цепи существенно влияет на пути распада молекулярных ионов этих соединений.

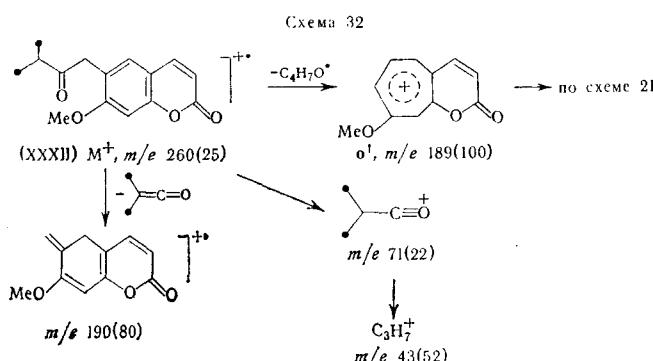
Для масс-спектра гейджерина характерна максимальная интенсивность пика иона X с m/e 203, который может образовываться одностадийно в результате выброса радикала изобутила или двустадийно, как

* Недавно, на основании биогенетических соображений, Пакникар и Киртени⁵⁸ приписали сесквитерпеноидному заместителю камолона строение (1,2,4a,5-тетраметилдекалон-6-ил-1)-метилена.

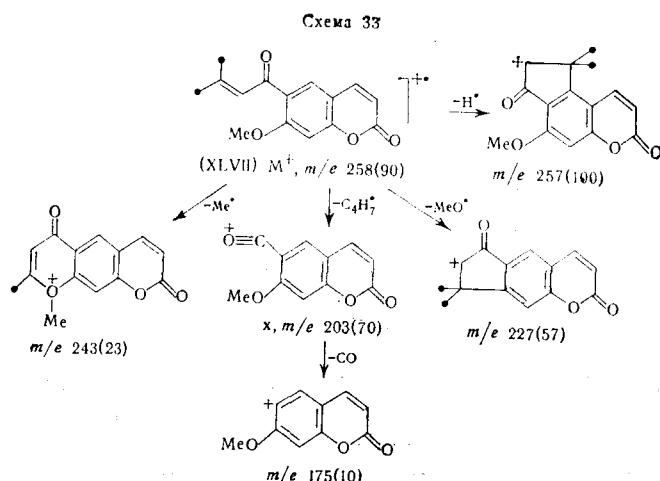
результат последовательного выброса молекулы пропилена и метильной группы (схема 31). Для масс-спектра же изогейджерина характерна



максимальная интенсивность пика тропилиевого иона o' с m/e 189, наряду с очень интенсивным пиком иона с m/e 190 (схема 32).



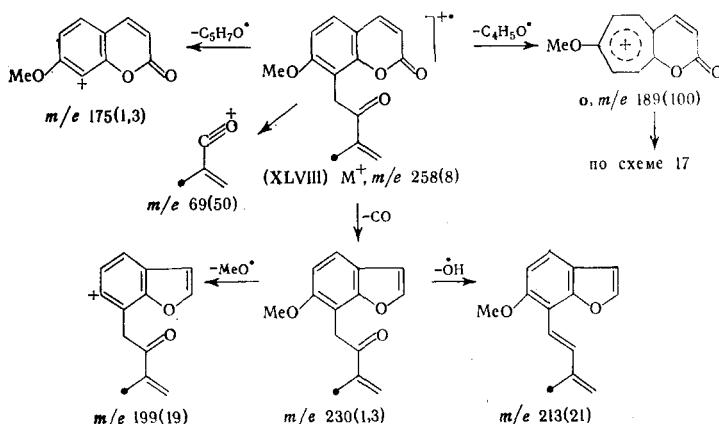
Спектр 6-(1-кето-3-метилбутен-2-ил)-7-метоксикумарина — дегидрогейджерина (XLVII)²³ — значительно сложнее спектров рассмотренных выше насыщенных кетонов. Характерным для него является высокая интенсивность пика молекулярного иона и максимальная интенсивность пика иона $[M-1]^+$, которому приписано трициклическое строение (схема 33). Молекулярный ион легко теряет метильную группу, образуя



ион с m/e 243, метоксильную группу, образуя ион с m/e 227 (вследствие того, что в о-положении к ней находится непредельный заместитель) и радикал C_4H , с образованием иона x с m/e 203.

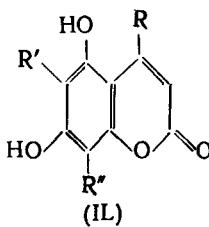
Еще один кумарин с кето-группой в ненасыщенной боковой цепи, а именно 8-(2-кето-3-метилбутен-3-ил)-7-метоксикумарин (XLVIII), выделенный из *Murroya exotica* L., описан Субба Рао с сотр.²⁸. Распад его под электронным ударом, приведенный на схеме 34, существенно отличается от описанного выше для кетона (XLVI) (см. схему 31). Наряду с образованием иона o с m/e 189 и иона с m/e 69, возникающего при локализации заряда на остатке боковой цепи, происходит выброс из молекуллярного иона CO -группы (ион с m/e 230) с последующим элими-

Схема 34



нированием метоксильной группы (ион с m/e 199) или гидроксильной группы, как следствие енолизации (ион с m/e 213).

К этому же типу соединений относится большая группа выделенных из *Mammea americana* L.^{13, 39}, *M. africana*^{14, 40} 4-алкил- и 4-фенил-5,7-диоксикумаринов, содержащих в ароматическом кольце изопентенильный и различные С-ацильные радикалы. В общем виде эти соединения могут



$R = H, n\text{-}C_3H_7, n\text{-}C_4H_9, \text{втор.}-C_4H_9,$
 $n\text{-}C_5H_{11}$ или C_6H_5 .

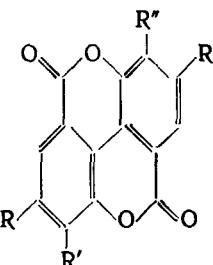
$R' = H, Me_2C=CHCH_2, \text{изо-}C_3H_7CO,$
 $\text{изо-}C_4H_9CO$ или $\text{втор.-}C_4H_9CO$.

$R'' = H, Me_2C=CHCH_2, n\text{-}C_3H_7CO,$
 $\text{изо-}C_4H_9CO$ или $\text{втор.-}C_4H_9CO$.

быть представлены формулой (II). В принципе распад этих соединений подчиняется рассмотренным выше закономерностям, хотя вследствие наличия большого числа различных заместителей, каждый из которых вносит свой вклад, трактовка масс-спектров сильно осложняется.

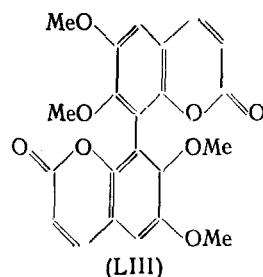
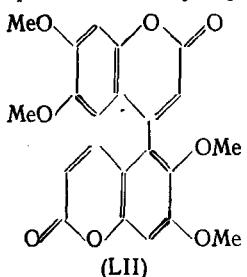
X. БИКУМАРИНЫ

Описаны масс-спектры диметилового эфира (L) насутина A — метаболита термитов — и 3,4,3'-триметилового эфира (LI) элаговой кислоты⁴¹, для которых характерны максимальные интенсивности пиков молекулярных ионов (в случае L наличие иона $[M+14]^+$) и отщепление метильных и метоксильных групп. Элиминирования CO-группы не наблюдается.



$R=OH$, $R'=R''H$, насутин A;
 (L), $R=OMe$, $R'=R''=H$;
 $R=R'=R''=OH$, элаговая кислота;
 (LI), $R=R'=OMe$, $R''=OH$.

Кроме того, описан масс-спектр тетраметилового эфира 5,5'- или 8,8'-6,7,6',7'-тетраоксибикумарина — эуфорбетина (LII или LIII), выделенного из *Euphorbia lathyris* L.⁴², для которого также характерен первичный выброс из молекулярного иона метильной и метоксильной групп.

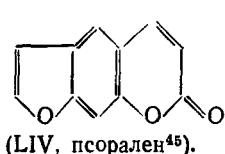


Выброс CO-группы наблюдается лишь на более поздних стадиях распада, а разрыва связи между кумариновыми ядрами не происходит.

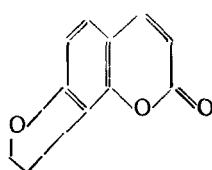
XI. ФУРАНОКУМАРИНЫ

Описанные выше закономерности распада кумаринов под электронным ударом, в основном, характерны также и для их более сложных производных — фурано- и пиранокумаринов. Поэтому последующий материал излагается менее детально.

Для незамещенных фуранокумаринов, линейного — псоралена (LIV)³ и ангуллярного — ангелицина (LV)² характерно трехкратное элиминирование CO-группы. Трудно проводить количественную оценку данных,



(LIV, псорален⁴³).



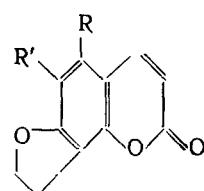
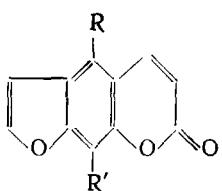
(LV, ангелицин²).

полученных разными авторами на различных приборах и в различных условиях эксперимента, но все же бросается в глаза существенная разница в интенсивностях некоторых пиков в спектрах этих соединений (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5
Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков основных ионов
в масс-спектрах псоралена и ангелицина

Соединение	M^+	$M-CO$	$M-2CO$	$M-3CO$
Псорален (LIV) ⁴³	186 (100)	158 (84)	130 (22)	102 (24)
Ангелицин (LV) ²	186 (72)	158 (100)	130 (24)	102 (40)

Наличие в молекуле фуранокумарина одной метоксильной группы — бергаптен (LVI)^{2, 43}, ксантотоксин (LVII)², изобергаптен (LVIII)⁴⁴, или двух метоксильных групп — изопимпинеллин (LIX)^{2, 43, 44} и пимпинеллин (LX)^{43, 44} — приводит к появлению на первых этапах распада конкурентного выброса метильной группы, который для масс-спектров последней пары становится доминирующим.



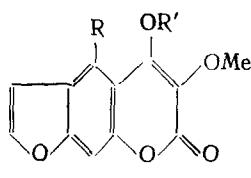
(LVI), $R=OMe$, $R'=H$, бергаптен^{2,43}; (LVIII), $R=OMe$, $R'=H$, изобергаптен⁴⁴.
(LVII), $R=H$, $R'=OMe$, ксантотоксин²; (LX), $R=R'=OMe$, пимпинеллин⁴⁴.
(LIX), $R=R'=OMe$, изопимпинеллин^{2,43,44}.

Различия в спектрах изомеров проявляются в изменении относительных интенсивностей характеристических пиков (табл. 6 и 7).

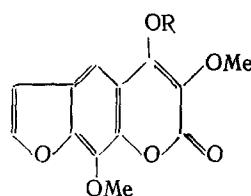
ТАБЛИЦА 6
Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков основных ионов в масс-спектрах
бергаптена, ксантотоксина и изобергаптена

Соединение	M^+	$M-Me$	$M-CO$	$M-Me-CO$	$M-2CO$	$M-Me-2CO$	$M-3CO$	$M-Me-3CO$
Бергаптен (LVI) ²	216 (100)	201 (38)	188 (21)	173 (78)	160 (4)	145 (40)	132 (3)	117 (3)
Ксантотоксин (LVII) ²	216 (100)	201 (21)	188 (12)	173 (56)	160 (1)	145 (12)	132 (3)	117 (2)
Изобергаптен (LVIII) ⁴⁴	216 (100)	201 (22)	188 (28)	173 (55)	—	145 (19)	—	—

Аналогично распадаются молекулярные ионы фуранокумаринов из *Halfordia kendack* и *H. skleroxyla*⁴⁵, содержащих заместители в других положениях кумаринового ядра; халкенидин (LXI), норхалкенидин (LXII), халфордин (LXIII), норхалфордин (LXIV), халфординин (LXV), изохалфордин (LXVI) и норизохалфордин (LXVII).



- (LXI), R=H, R'=Me, халкендин;
 (LXII), R=R'=H, норхалкендин;
 (LXIII), R=OMe, R'=Me, халфордин;
 (LXIV), R=OMe, R'=H, норхалфордин;
 (LXV), R=OMe, R'=OCMe₂CH=CH₂, халфординин.



- (LXVI), R=Me, изохалфордин;
 (LXVII), R=H, норизохалфордин.⁴⁵

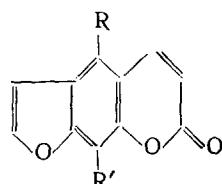
Наличие в ароматическом кольце фуранокумарина более сложных заместителей — изопентенильных групп (изоимператорин (LXVIII)^{43, 48} императорин (LXIX)⁴³), их эпоксидов (оксипеуцеданин (LXX), прангенин (LXXI)⁴³, эпоксид метилового эфира аллоимператорина (LXXII)³⁰) и других (госферол (LXXIII), выделенный из *Prangos ferrulacea Lindl.*

ТАБЛИЦА 7

Значения m/e и $(I/I_{\max}) \cdot 100\%$ пиков основных ионов в масс-спектрах пимпинеллина и изопимпинеллина

Соединение	M^+	$M-Me$	$M-2Me$	$M-Me-CO$	$M-Me-2CO$
Пимпинеллин (LX) ⁴⁴	246 (100)	231 (86)	216 (5)	203 (10)	175 (14)
Изопимпинеллин (LIX)	246 (91)	231 (100)	216 (4)	203 (15)	175 (14)
Соединение	$M-Me-3CO$	$M-2Me-CO$	$M-2Me-2CO$	$M-2Me-3CO$	
Пимпинеллин (LX) ⁴⁴	147 (22)	188 (10)	160 (15)	132 (6)	
Изопимпинеллин (LIX)	147 (9)	188 (16)	160 (16)	132 (6)	

и его ацетат (LXXIV)⁴⁷, этиловый эфир оксипеуцеданин-гидрата (LXXV)⁴⁸, а также фуранокумарин, содержащий формильную группу в длинной изопренойдной цепи (LXXVI), выделенный из грейпфрута²⁵) — приводит к появлению в масс-спектрах пиков ионов, обусловленных распадами, рассмотренными выше для соответствующих замещенных кумаринов.



- (LXVIII), R=Me₂C=CHCH₂O, R'=H, изоимператорин^{43, 48};
 (LXIX), R=H, R'=Me₂C=CHCH₂O, императорин⁴³;

(LXX), R=Me₂C—CHCH₂O, R'=H, оксипеуцеданин⁴³;

(LXXI), R=H, R'=Me₂C—CHCH₂O, прангенин⁴³;

(LXXII), R=Me₂C—CHCH₂O, R'=OMe, метиловый эфир эпокси-аллоимператорина³⁰;

(LXXIII), R=MeC(=CH₂)CH(OH)CH₂O, R'=H, госферол⁴⁷;

(LXXIV), R=MeC(CH₃)CH(OAc)CH₂O, R'=H, ацетат госферола;

(LXXV), R=Me₂C(OEt)CH(OH)CH₂O, R'=H, этиловый эфир⁴⁸ оксипеуцеданин-гидрата;

(LXXVI), R=Me₂(CHO)CH₂CH₂C(Me)=CHCH₂O, R'=H²⁵.

ТАБЛИЦА 8

Значения m/e (интенсивности в % от полного ионного тока) и отношения интенсивностей пиков характеристических ионов в масс-спектрах некоторых производных фуранокумаринов⁴³

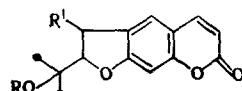
Соединение	M^+	$M-68^*$	$M-84^*$	$M-71^{**}$	$I(M)$	$I(M)$	$I(M)$
					$I(M-68)$	$I(M-84)$	$I(M-71)$
Изоимператорин (LXVIII)	270 (0,2)	202 (5,8)	—	—	0,03	—	—
Императорин (LXIX)	270 (0,25)	202 (18,5)	—	—	0,01	—	—
Оксипеуцеданин (LXX)	286 (5,7)	—	202 (11,6)	215 (0,6)	—	0,49	9,50
Прантенин (LXXI)	286 (5,8)	—	202 (23,2)	215 (4,3)	—	0,25	1,35

* Отрыв боковой цепи и атома водорода.

** Отрыв части боковой цепи.

Различие в положении заместителей (5 или 9) проявляется лишь в изменении соотношения интенсивностей пиков некоторых ионов, как это можно видеть на примерах изомеров LXVIII, LXIX, LXX, LXXI (табл. 8). Как видно из таблицы, величина отношения интенсивности пика молекулярного иона к интенсивности пиков фрагментарных ионов больше в случае 5-замещенных, что, по-видимому, может быть использовано в диагностических целях.

Описаны масс-спектры линейных и ангуллярных окси- и диоксидигидрофуранокумаринов: мармезина (LXXVII), его ацетата (LXXVIII), ангеликоата — дельтонина (LXXIX), сенеционата — пранчимгина (LXXX) и ω -метилтиокротоната — сеселифлорина (LXXXI)⁴⁹, смириорина (LXXXII)^{50, 51}, продукта его метанолиза (LXXXIIa)⁵¹, смириоридина



(LXXVII) $R=R'=H$, мармезин;

(LXXVIII) $R=MeCO$, $R'=H$, ацетат мармезина;

(LXXIX) $R=MeCH=CH(Me)CO$ — *транс*, $R'=H$, дельтонин;

(LXXX) $R=Me_2C=CHCO$, $R'=H$, пранчимгин;

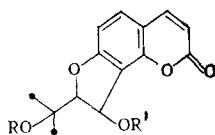
(LXXXI) $R=MeSCH=CHCO$, $R'=H$, сеселифлорин⁴⁹;

(LXXXII) $R=MeCO$, $R'=MeCOO$, смириорин^{50, 51};

(LXXXIIa) $R=MeCO$, $R'=MeO$, продукт метанолиза смириорина⁵¹;

(LXXXIII) $R=MeCO$, $R'=MeCH=CH(Me)COO$ — *транс*, смириоридин^{50, 51};

(LXXXIII), пеуценидина (LXXXIV)⁵⁰, атамантина (LXXXV) и либанотина (LXXXVI)⁵¹.

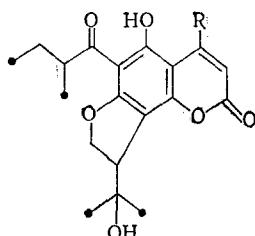


(LXXXIV) R = $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}$, R' = Me, пеуценидин⁵⁰;

(LXXXV) R = R' = $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{CO}$, атамантин⁵¹;

(LXXXVI) R = MeCO, R' = $\text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-транс}$, либанотин⁵¹;

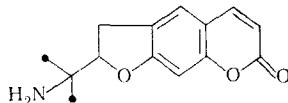
Близки к этому типу соединений ангулярные фуранокумарины, выделенные из *Mattaea africana* G. Don, биогенетически родственные описанным выше многозамещенным кумаринам (раздел IX) и встречающиеся в этих же растениях, а именно соединения (LXXXVII) и (LXXXVIII)⁴⁰.



(LXXXVII) R = Ph⁴⁰;

(LXXXVIII) R = Pr⁴⁰

Описан также масс-спектр выделенного из *Prangos pabularia* Lindl. алкалоида прангосина (LXXXIX)⁵², являющегося производным псoralена, содержащим изопропиламино-группу в фурановом кольце.



(LXXXIX) прангосин⁵²)

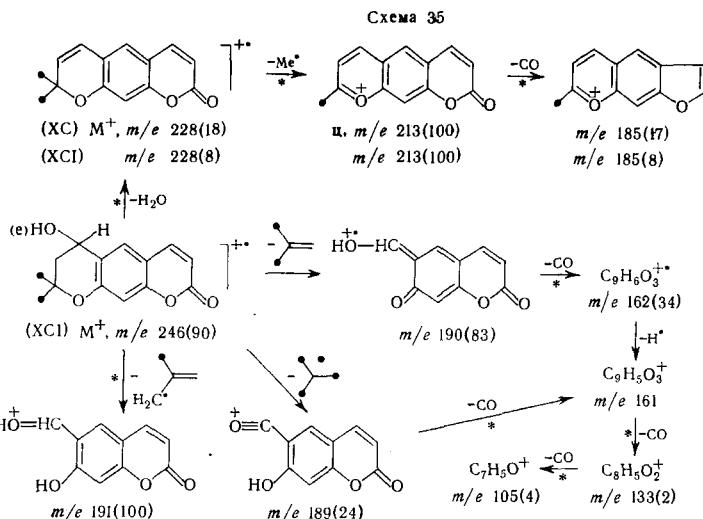
Для соединений LXXVII—LXXXVI характерен выброс ацильного радикала и молекулы кислоты (ацетильный остаток часто отщепляется в виде кетена), а на более поздних этапах распада — эlimинирование метильной группы. Соединение LXXXVII элиминирует: а) CO-группу, изопропилокси-группу, радикал C_4H_9 из ацильного заместителя в положении 6 и затем молекулу воды или б) изопропилокси-группу с частью дигидрофуранового кольца. Для соединения LXXXVIII характерен только последний тип распада.

Прангосин под электронным ударом элиминирует метильную группу или молекулу амиака, превращаясь в последнем случае в ион изопренилфуранокумарина, далее последовательно теряющий CO-группу, метильную группу и вновь дважды CO.

XII. ПИРАНОКУМАРИНЫ

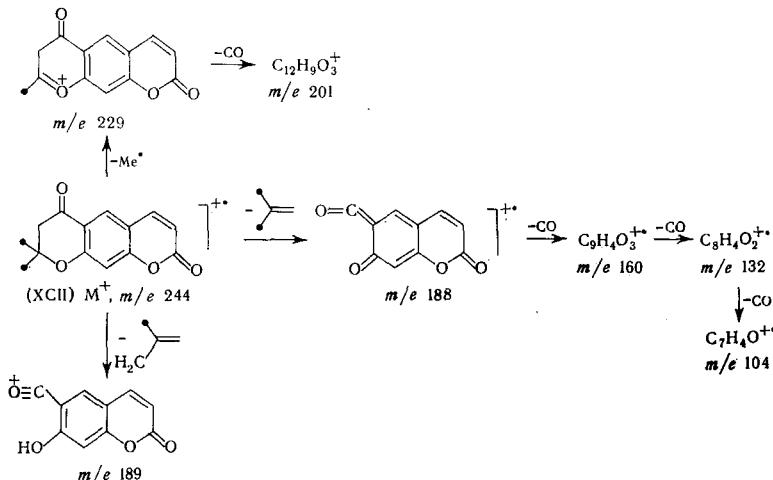
Для масс-спектра простейшего линейного пиранокумарина — ксантилетина (ХС)⁵³ — характерен выброс метильной группы с образованием

полностью ароматизированного иона ц с m/e 213 (схема 35), далее теряющего CO-группу.

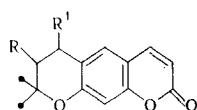


Введение в положение 6 дигидроксантилтина гидроксильной группы — соединение (XCI)⁵³ — значительно усложняет картину распада молекулярного иона. Наряду с дегидратацией, приводящей к иону, идентичному молекулярному иону (XC), происходит распад типа ретро-диеновой реакции, приводящий к иону с m/e 190 и сопровождающийся миграцией атома водорода к заряженной частице (ион с m/e 191) или от нее (ион с m/e 189). Ионы с m/e 189 и 190 далее элиминируют CO-группу (схема 35). Аналогично распадается соответствующий кетон (XCII)⁵³ (схема 36).

Схема 36



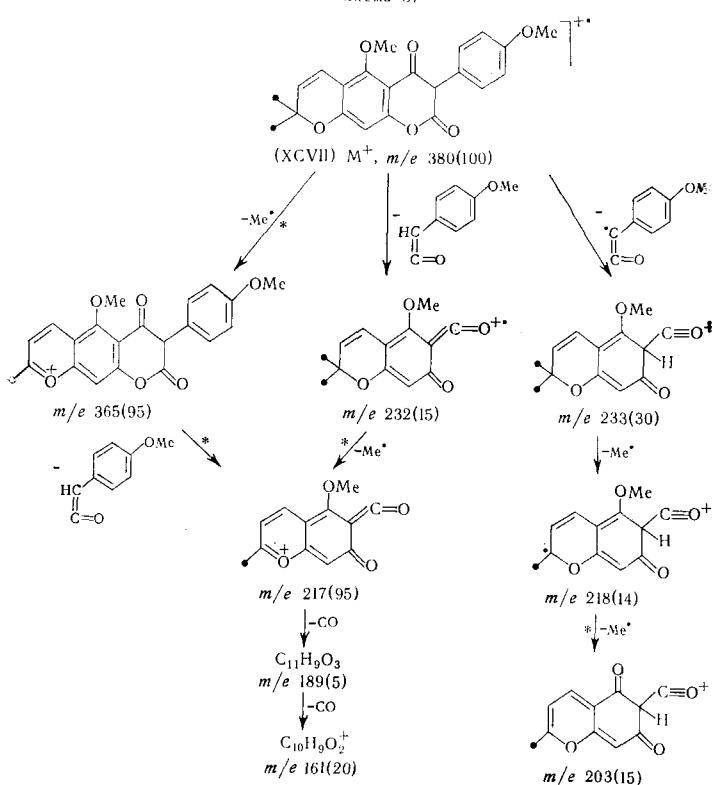
Описаны также масс-спектры изомерного XCI спирта — агазилола (XCI), его ацетата (XCI), ангеликоата — агазилина (XCV)⁵⁴ и диацилдигидропиранокумарина — анделина (XCVI)⁵⁵.

(XCIII) $R = R' = H$, агазилол;(XCIV) $R = \text{MeCO}$, $R' = H$, ацетат агазилола;(XCV) $R = \text{MeCH}=\text{CH}(\text{Me})\text{CO-транс}$, $R' = H$, агазилин⁵⁴⁾;(XCVI) $R = \text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}$, $R' = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-транс}$, анделин⁵⁵⁾

Распад молекулярного иона агазилола аналогичен описанному для (XCI), а распад его ацил-производных аналогичен распаду ацилпроизводных фуранокумаринов, т. е. происходит отщепление молекулы кислоты или ее радикала. Существенную роль играет процесс элиминирования метильной группы, так как в сочетании с отщеплением молекулы кислоты он приводит к ароматизации пиранового кольца.

Более сложным примером линейного пиранокумарина является робустовая кислота, выделенная из *Derris robusta*, содержащая фенильный радикал в положении 3 (XCVII)^{9, 56}. Распад ее молекулярного иона под электронным ударом приведен на схеме 37.

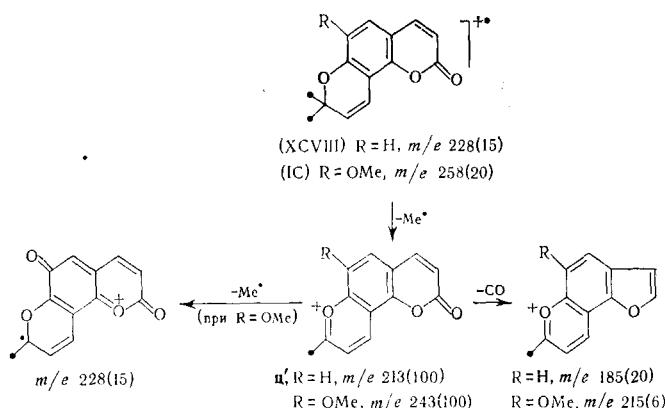
Схема 37



Ангулярные пиранокумарины значительно более распространены в природе, вследствие чего описаны масс-спектры значительно большего

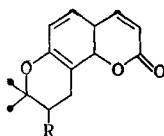
числа этих соединений. Масс-спектр простейшего ангулярного пиранокумарина — сеселина (ХCVIII)² аналогичен спектру ксантилетина (ХС). Выброс из молекулярного иона метильной группы приводит к полностью ароматизированному иону Ц' с m/e 213, далее теряющему CO-группу (схема 38).

Схема 38



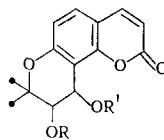
Спектр 6-метоксисеселина — брайелина (IC)² отличается от спектра ХCVIII лишь наличием на втором этапе распада выброса еще одной метильной группы с образованием хиноидного иона m/e 228 (схема 38).

Описаны масс-спектры дигидросеселина (С), его окси-производного — ксантогалола (СI), ацетата (СI) — (СII), ангеликоата СI — ксантогалина (СIII)⁵⁴, сенекционата²⁹ — бухтармина (СIV)⁵⁴, изовалерата (СV)²⁹ и ангеликоата ломатина — селенидина (СVI)⁵⁷, а также диокси-производных (С): самого диола — келлактона (СVII), его диацетата



- (С) R = H, дигидросеселин;
- (СI) R = OH, ксантогалол;
- (СII) R = MeCOO, ацетат ксантогалола;
- (СIII) R = MeCH=C(Me)COO-*транс*, ксантогалин⁵⁴;
- (СIV) R = Me₂C=CHCOO, бухтармин^{29, 54};
- (СV) R = Me₂CHCH₂COO, изовалерат ксантогалола²⁹;
- (СVI) R = MeCH=C(Me)COO-*транс*, селенидин⁵⁷;

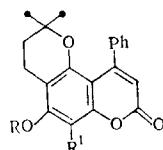
(СVIII)⁵⁵, метилкеллактона (СIX)^{16, 55}, птериксина (СХ)^{16, 55, 58}, продукта метанолиза птериксина (СXI)⁵⁸, эпокси-птериксина (СXII)⁵⁸, дигидроптериксина (СXIII)⁵⁵, виснадина (СXIV), дигидросамидина (СXV), аномалина (СXVI)⁵⁵, моноэпоксида (СXVII), диэпоксида (СXVIII)⁵⁸, флороселина (СXIX) и продукта его метанолиза (СXX)⁵⁵. Для всех



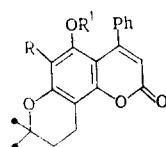
- (CVII) $R = R' = H$, келлактон;
 (CVIII) $R = R' = \text{MeCO}$, диацетат келлактона⁵⁵⁾;
 (CIX) $R = H$, $R' = \text{Me}$, метилкеллактон^{16, 55)};
 (CX) $R = \text{MeCO}$, $R' = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$,
 итериксин^{16, 55, 58)};
 (CXI) $R = \text{Me}$, $R' = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$,
 продукт метанолиза итериксина
 (CXII) $R = \text{MeCO}$, $R' = \text{MeCH}-\overset{\text{O}}{\diagdown}\text{C}(\text{MeCO}$, эпокси-
 O
 итериксин⁵⁸⁾;
 (CXIII) $R = \text{MeCO}$, $R' = \text{MeCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}$,
 дигидроптериксин;
 (CXIV) $R = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$, $R' = \text{MeCO}$,
 виснадин;
 (CXV) $R = \text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{CO}$, $R' = \text{MeCO}$, дигидро-
 самидин;
 (CXVI) $R = R' = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$, аномалин⁵⁵⁾;
 (CXVII) $R = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$,
 $R' = \text{MeCH}-\overset{\text{O}}{\diagdown}\text{C}(\text{Me})\text{CO}$;
 (CXVIII) $R = R' = \text{MeCH}-\overset{\text{O}}{\diagdown}\text{C}(\text{Me})\text{CO}$ ⁵⁸⁾;
 (CXIX) $R = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$,
 $R' = \text{MeSCH}=\text{CHCO}$, флороселин;
 (CXX) $R = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$,
 $R' = \text{Me}$, продукт метанолиза флороселина⁵⁵⁾

перечисленных соединений в основном характерны те же распады под электронным ударом, что и для линейных пиранокумаринов.

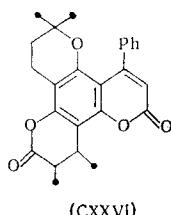
Описаны также масс-спектры ряда 4-фенилпиранокумаринов с различным сочленением циклов, а именно, соединений (CXXI—CXXIII), (CXXIV), (CXXV) и (CXXVI)¹⁵, а также многофункциональных ангулярных пиранокумаринов, выделенных из *Mattaea americana* L.¹³ и *M. africana* G. Don⁴⁰. Распад молекулярных ионов этих соединений под



- (CXXI) $R = \text{Me}$, $R' = H$;
 (CXXII) $R = \text{Me}$, $R' = \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO-}m\text{ранс}$;
 (CXXIII) $R = \text{MeCO}$, $R' = \text{MeCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}$



- (CXXIV) $R = H$, $R' = \text{Me}$;
 (CXXV) $R = \text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{CO}$, $R' = H$ ¹⁵⁾



электронным ударом не отличается от описанных выше аналогичных соединений ряда фуранокумаринов и линейных пиранокумаринов.

Иной тип ангулярного пиранокумарина, у которого сочленены оба пирановых цикла, а именно 4'-метил-2'-пираноно-[5',6'-3,4]-кумарин (CXXVII), описан Джонстоном и сотр.¹⁰. Для спектра этого соединения характерен четырехстадийный выброс CO-групп. В спектре имеется метастабильный пик, свидетельствующий о том, что вторая и третья молекулы CO могут элиминироваться в одну стадию. Подобное наблюдение не единично и, частности, описано для моноциклических пиронов-2. По-видимому, такое одновременное элиминирование двух молекул CO может служить свидетельством их соседнего расположения.

Измерение потенциалов ионизации и появления для каждой стадии процесса распада, а также изучение масс-спектра $2\text{-}^{13}\text{C}$ -аналога дало возможность судить о порядке выброса CO-групп.

Для решения вопроса о строении иона $[\text{M}-\text{CO}]^+$ с m/e 200 было проведено сравнение спектров этого пиранокумарина и аналогично сочлененного фуранокумарина. Хотя спектры в области от m/e 200 и ниже качественно и количественно почти идентичны, авторы считают, что строение этих двух ионов с m/e 200 различно, так как величины потенциала появления одного и потенциала ионизации другого заметно различаются. Поэтому иону $[\text{M}-\text{CO}]^+$ с m/e 200 в случае пиранокумарина (CXXVII) было приписано разомкнутое строение. Как уже обсуждалось ранее, в отношении самого кумарина, мы считаем это утверждение спорным.

В заключение следует подчеркнуть, что данный обзор не претендует на исчерпывающую полноту охвата литературного материала, но тем не менее мы надеемся, что он достаточно четко показывает возможности и ограничения масс-спектрометрического метода в определении строения природных кумаринов, фурано- и пиранокумаринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Вульфсон, В. И. Зарецкий, В. Г. Заикин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2215.
2. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Aust. J. Chem., 17, 957 (1964).
3. П. И. Захаров, ЖОрХ, 7, 388 (1971).
4. J. L. Occolowitz, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5202 (1969).
5. W. H. Pirce, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3022 (1965).
6. W. H. Pirce, M. Dines, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2318 (1968).
7. W. T. Pike, F. M. McLafferty, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5954 (1967).
8. M. M. Green, P. Brown, J. Org. Chem., 32, 1681 (1967).
9. A. P. Johnson, A. Pelter, Tetrahedron Letters, 1964, 1267.
10. R. A. W. Johnston, B. J. M. Millard, F. M. Dean, A. W. Hill, J. Chem. Soc., (C), 1966, 1712.
11. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Aust. J. Chem., 16, 219 (1963).
12. R. H. Shapiro, C. Djerassi, J. Org. Chem., 30, 955 (1965).
13. L. Crombie, D. E. Games, A. McCormic, J. Chem. Soc., (C), 1967, 2553.
14. L. Crombie, D. E. Games, N. J. Haskins, G. F. Read, Tetrahedron Letters, 1970, 251.
15. V. V. S. Murty, P. S. Sampath Kumar, T. R. Seshadri, Indian J. Chem., 10, 19 (1972).
16. F. Bohlman, V. S. Rao, M. Grenz, Tetrahedron Letters, 1968, 3947.

17. T. R. Seshadri, *Vishwapatul*, Indian J. Chem., 8, 202 (1970).
18. J. F. Fisher, H. E. Nordby, A. S. Waiss, W. L. Stanley, Tetrahedron, 23, 2523 (1967).
19. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day Inc., 1967, p. 237.
20. Е. А. Обольникова, О. И. Волкова, Л. С. Головкина, Н. С. Вульфсон, Г. И. Самохвалов, ЖОХ, 39, 2769 (1969).
21. Е. А. Обольникова, Л. С. Головкина, Н. С. Вульфсон, Г. И. Самохвалов, ЖОХ, 40, 2329 (1970).
22. R. G. Guise, E. Ritche, R. C. Senior, W. C. Taylor, Aust. J. Chem., 20, 2429 (1967).
23. J. K. MacLeod, Org. Mass Spectrom., 6, 1011 (1972).
24. E. Ramstad, W. C. Lin, T. Lin, W. Koo, Tetrahedron Letters, 1968, 811.
25. J. F. Fisher, H. E. Nordby, Tetrahedron, 22, 1498 (1966).
26. А. З. Абышев, А. М. Кутневич, Н. П. Костюченко, О. С. Анисимова, А. И. Ермаков, Ю. Н. Шейнкер, ХПС, 1970, 300.
27. D. P. Chakraborty, B. K. Chowdhury, B. C. Das, Tetrahedron Letters, 1967, 3471.
28. А. З. Абышев, П. П. Денисенко, Н. П. Костюченко, А. И. Ермаков, Ю. Н. Шейнкер, ХПС, 1972, 608.
29. F. Bohlman, K.-M. Rode, Chem. Ber., 101, 2741 (1968).
30. J. P. Kutney, A. K. Verma, R. N. Joun, Tetrahedron, 28, 509 (1972).
31. А. З. Абышев, П. П. Денисенко, Н. П. Костюченко, О. С. Анисимова, А. И. Ермаков, Ю. Н. Шейнкер, ХПС, 1970, 675.
32. Г. К. Никонов, А. И. Сайдхаджиев, ХПС, 1971, 251.
33. В. И. Зарецкий, Н. С. Вульфсон, Л. С. Четверикова, В. Г. Заикин, ЖОХ, 34, 3655 (1964).
34. Ю. Н. Шейнкер, Г. К. Никонов, М. Е. Перельсон, Г. П. Сырова, Г. Ю. Пек, Н. С. Вульфсон, В. И. Зарецкий, В. Г. Заикин, ХПС, 1969, 361.
35. П. И. Захаров, В. С. Кабанов, М. Е. Перельсон, А. И. Баньковский, Н. Е. Ерматов, ХПС, 1970, 296.
36. Г. К. Никонов, ХПС, 1971, 572.
37. П. И. Захаров, П. Б. Терентьев, Г. К. Никонов, А. И. Баньковский, ХПС, 1974, 18.
38. M. V. Lacshmi, C. V. Ratnam, N. V. Subba Rao, Indian. J. Chem., 10, 564 (1972).
39. L. Crombie, D. E. Games, A. McCormik, J. Chem. Soc., (C), 1967, 2545.
40. I. Carpenter, E. J. McGarry, F. Scheinmann, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3783.
41. B. P. Moore, Aust. J. Chem., 17, 901 (1964).
42. P. K. Dutta, D. Banerjee, N. L. Dutta, Tetrahedron Letters, 1972, 601.
43. Н. С. Вульфсон, В. И. Зарецкий, В. Г. Заикин, ДАН, 155, 1104 (1964).
44. T. Furuya, H. Koijima, H. Sato, Chem. Pharm. Bull. Japan., 15, 1362 (1967).
45. J. K. MacLeod, M. Nakayama, Org. Mass. Spectrom., 6, 293 (1972).
46. Е. А. Abu-Mustafa, F. K. A. El-Bay, M. B. E. Fayes, Rec. Trav. Chim., 87, 925 (1968).
47. А. З. Абышев, П. П. Денисенко, Н. П. Костюченко, А. И. Ермаков, Ю. Н. Шейнкер, ХПС, 1972, 49.
48. А. З. Абышев, П. П. Денисенко, Н. П. Костюченко, А. И. Ермаков, Ю. Н. Шейнкер, ХПС, 1972, 45.
49. П. И. Захаров, П. Б. Терентьев, Г. К. Никонов, А. И. Баньковский, ХПС, 1972, 431.
50. П. И. Захаров, П. Б. Терентьев, Г. К. Никонов, А. И. Баньковский, Н. Д. Антонова, А. П. Прокопченко, ХПС, 1972, 271.
51. П. И. Захаров, П. Б. Терентьев, Г. К. Никонов, А. И. Баньковский, ХПС, 1972, 275.
52. Х. С. Мухамедова, С. Т. Акремов, С. Ю. Юнусов, ХПС, 1967, 357.
53. R. T. Aplin, C. B. Page, J. Chem. Soc., (C), 1967, 2593.
54. П. И. Захаров, В. С. Кабанов, А. И. Баньковский, Г. К. Никонов, Н. Е. Ерматов, ХПС, 1971, 398.
55. П. И. Захаров, П. Б. Терентьев, Г. К. Никонов, А. И. Баньковский, ХПС, 1971, 704.
56. A. P. Johnson, A. Pelter, J. Chem. Soc., (C), 1966, 606.
57. T. R. Seshadri, M. S. Sood, K. L. Nanda, *Vishwapatul*, Tetrahedron, 23, 1883 (1967).
58. F. Bohlman, W. Tiefeld, Tetrahedron Letters, 1970, 3577.
59. S. K. Paknikar, J. K. Kutney, Experientia, 30, 224 (1974).