

SCHLÜSSELBRUCHSTÜCKE IN DEN MASSENSPEKTREN VON ALKALOIDEN

1. Mitteilung

G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann.

Institut für Organische Chemie der Universität Wien.

(Received 30 October 1962)

SEHR viele Alkaloide zerbrechen im Massenspektrometer bei Beschuss mit Elektronen je nach ihrem Kohlenstoffskelett in charakteristischer Art. Die Ermittlung der Konstitution der so erhältlichen Bruchstücke bildet die Grundlage für die Strukturaufklärung ähnlich gebauter unbekannter Alkaloide, da aus der Verschiebung der Massenzahlen von "Schlüsselspitzen" das Kohlenstoffskelett unbekannter Verbindungen abgeleitet werden kann.

Solche Schlüsselspitzen liegen z. B. in den Massenspektren von Aspidosperma-alkaloiden bei den MZ 124 und M-28;¹ Verbindungen, die eine Sarpagin-ähnliche Struktur besitzen, zeigen eine charakteristische Doppelspitze bei den MZ 168, 169,^{2,3} während typische Bruchstücke von Yohimbin-alkaloiden bei den MZ 156, 169, 170 und 184 auftreten.^{2,4}

Wir konnten nun von einer Reihe bisher nicht untersuchter Alkaloidklassen die Konstitution solcher Schlüsselbruchstücke bestimmen.

¹K. Biemann, M. Spitteller-Friedmann und G. Spitteller, Tetrahedron Letters 485 (1961).

²L. D. Antonaccio et al., J. Am. Chem. Soc. 84, 2161 (1962).

³K. Biemann, ibid. 83, 4801 (1961).

⁴G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, Mh. Chem. 93, 795 (1962).

INDOLALKALOIDE:

Physostigmin-klasse: Das Massenspektrum des Physostigmins I (Abb.1) zeigt typische Spitzen bei den MZ 160,161,174 und 218. Das Molekularion ist nicht sehr stabil. Aus ihm entsteht durch Abspaltung von einem Mol Methylisocyanat das Fragment der MZ 218, II. Von diesem Ion leiten sich alle anderen Hauptbruchstücke ab: Durch Verlust der angulären Methylgruppe (Bruch der Bindung a) wird das Ion der MZ 203, III, gebildet. Die Spaltung der Bindung b führt zunächst zur Entstehung des Fragmentes IV, in dem die positive Ladung durch Mesomerie sehr gut stabilisiert ist. IV zerfällt nun seinerseits in verschiedenen Richtungen weiter:

Durch Bruch der Bindung c entsteht unter Eliminierung von einem Mol $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ und gleichzeitiger Umlagerung des Indolringes zum Chinolinring das Fragment der MZ 174, V. Die Möglichkeit dieses Überganges wird durch eine metastabile Spitze bei der MZ 139 bestätigt. Wird die Bindung d gebrochen, so bildet sich das Ion der MZ 161. Wir ordnen ihm die Struktur VI zu. Durch Spaltung der Bindungen a und c und Umlagerung entsteht das Bruchstück der MZ 160, VII.

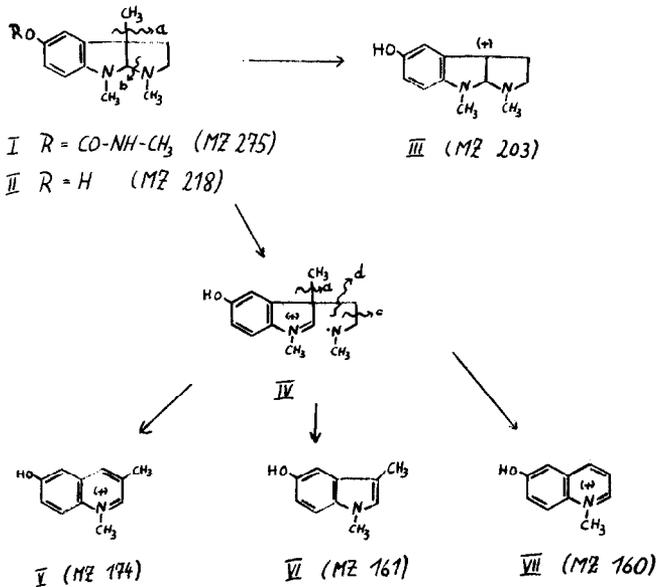
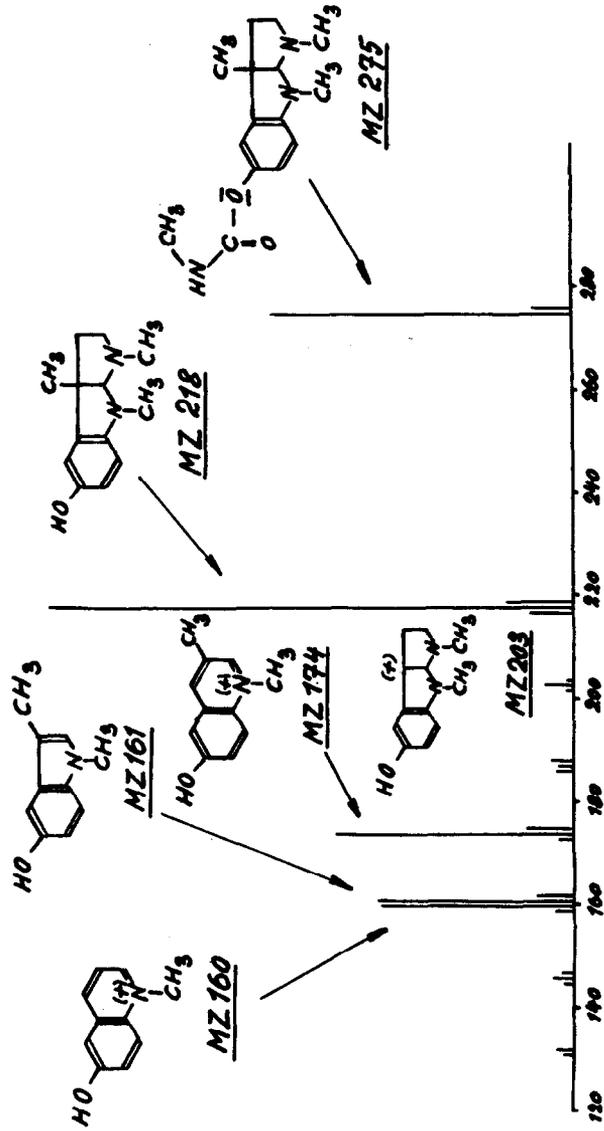


Abb. 7
Massenspektrum des Physostigmins



Ajmalin-klasse: Für Verbindungen, die das Ringskelett des Ajmalins, VIII, besitzen, sind Spitzen bei den MZ 144, 157, 182 und 183 charakteristisch (Abb. 2). Die Fragmente der MZ 182 und 183, denen wir in Analogie zu vorhergehenden Arbeiten^{2,3} die Strukturen IX und X zuordnen, zeigen den β -Carbolinring und damit die Verwandtschaft zur Sarpagin-gruppe an (im Sarpagin sind diese Bruchstücke entsprechend dem Mehrgehalt einer OH und dem Mindergehalt einer CH_3 -Gruppe zur MZ 184, 185 verschoben⁵).

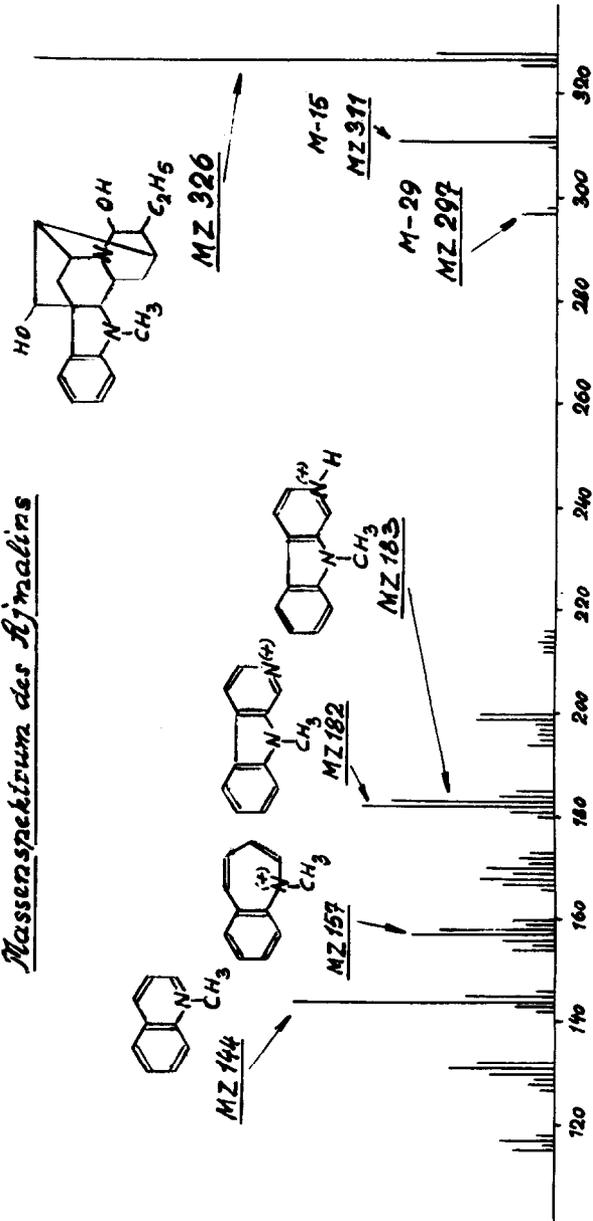
Das Hauptspaltstück liegt aber bei der MZ 144. Offenbar verdankt es seine bevorzugte Bildung der Anwesenheit der Hydroxylgruppe: Es entsteht durch Bruch der Bindungen a, b und c unter gleichzeitiger Umlagerung zum ringerweiterten Chinoliniumion XI. Während dieses Fragment aus Ajmalin sehr leicht gebildet werden kann (die Spitze bei der MZ 144 zeigt neben dem Molekularion die grösste Intensität), ist die Tendenz zur Entstehung analog gebauter Bruchstücke in Sarpagin-ähnlichen Alkaloiden äusserst gering (im Sarpagin-spektrum ist die dem Ion XI entsprechende Spitze nur sehr klein⁵). In ähnlicher Weise werden die Fragmente der MZ 157 und 158 gebildet. Wir nehmen für sie eine tropyliumartige Struktur XII an.

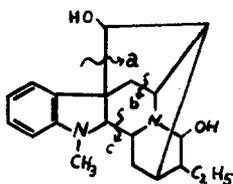
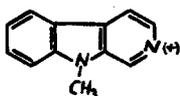
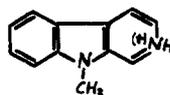
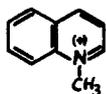
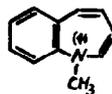
Charakteristische Spitzen im Spektrum des Ajmalins liegen ferner bei den MZ M-15 und M-29. Die Spitze bei M-15 ist wesentlich höher als die bei M-29. Dies weist darauf hin, dass der Verlust der Methylgruppe leichter eintritt als der der Äthylgruppe. Offenbar kann die positive Ladung an dem durch Verlust der CH_3 -Gruppe gebildeten Kation durch das freie Elektronenpaar der benachbarten Hydroxylgruppe stabilisiert werden.

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4 Gerät, das mit einer Vakuumschleuse versehen war, aufgenommen. Die Proben wurden mit Hilfe der Schleuse direkt in die Ionenquelle, deren Temperatur 50 bis 70° betrug, eingeführt und dort nur so weit verflüchtigt, bis sich der zur Aufnahme der

⁵G. Spitteller, C. Brunnée, K. Heyns und H. F. Grützmaier, Zeitschrift f. Naturforschung, im Druck.

Abb. 2

Massenspektrum des Ajmalins

VIIIIX (MZ 182)X (MZ 183)XI (MZ 144)XII (MZ 157)

Spektren gerade nötige Dampfdruck eingestellt hatte. Im Falle des Physostigmins I war hierfür eine zusätzliche Heizung unnötig, die Verdampfungstemperatur für das Ajmalin VIII betrug etwa 160°. Die unverbrauchte Substanz wurde nach Aufnahme der Spektren unverändert zurückgewonnen.⁵

Die Spektren sind wegen geringer Dampfdruckschwankungen nur auf 5% der Intensitätswerte reproduzierbar. Der Substanzverbrauch betrug 0,001 bis 0,05 mg, die Elektronenbeschleunigung 70 eV.

Für die Überlassung von Alkaloid-proben danken wir der Firma C.H. Boehringer Sohn in Ingelheim. Die Ausführung dieser Arbeit wurde uns durch die Unterstützung der Atlas Mess- und Analysen-Technik GmbH in Bremen ermöglicht.