

SCHLÜSSELBRUCHSTÜCKE IN DEN MASSENSPEKTREN VON ALKALOIDEN

2.Mitteilung ¹

G.Spiteller und M.Spiteller-Friedmann.

Institut für Organische Chemie der Universität Wien.

(Received 30 October 1962)

DIE massenspektrometrische Untersuchung von Alkaloiden war bisher fast nur auf Indol-alkaloide beschränkt. Chinolin- und Isochinolin-alkaloide geben ebenso charakteristische Spektren.

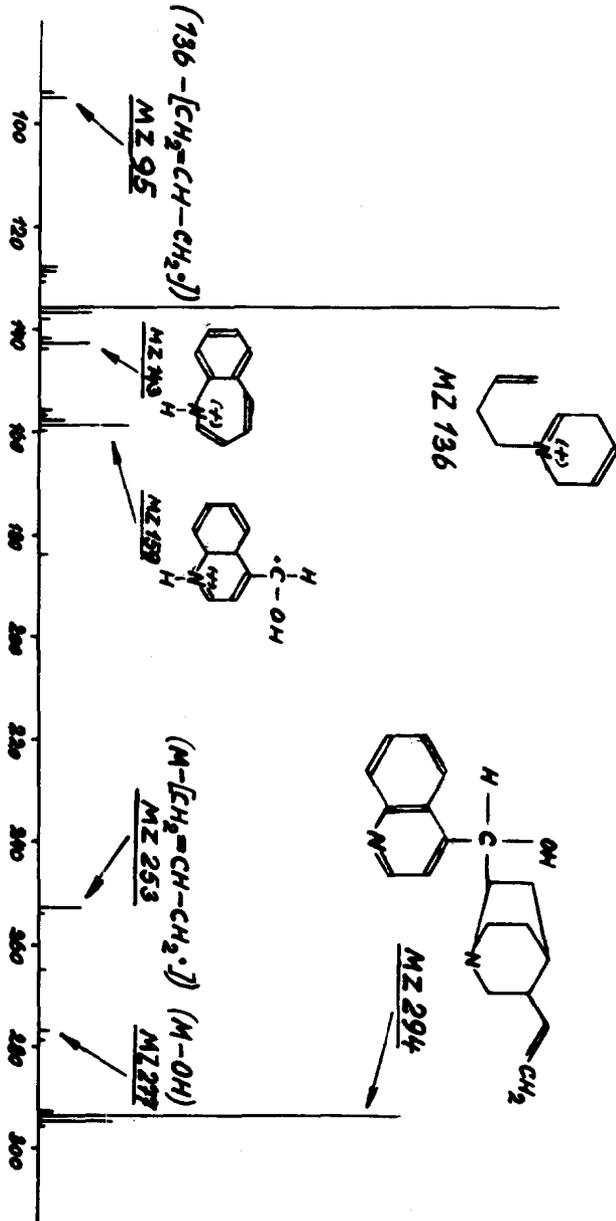
CHINOLIN-ALKALOIDE:

China-alkaloide: Charakteristische Fragmente von China-alkaloiden entstehen durch Bruch der die C-Atome 8 und 9 verknüpfenden Bindung. Im Massenspektrum des Cinchonins I (Abb.1) liegen daher die Schlüsselspitzen bei den MZ 136 und 159. Das Bruchstück der MZ 136 entsteht aus dem Chinuklidin-, das der MZ 159 aus dem Chinolin-teil des Moleküls. in Dihydroverbindungen ist demnach das Fragment der MZ 136 zur MZ 138 verschoben.

Die Höhe der Spitze bei der MZ 136 ist je nach dem sterischen Bau des Moleküls sehr verschieden: Im Massenspektrum des Chinins und des Cinchonidins, die der gleichen sterischen Reihe angehören, ist ihre Intensität zehn mal stärker als in den Spektren von Cinchonin und Chinidin, die am C-Atom 8 entgegengesetzte Konfiguration zeigen. Aus dem Massenspektrum eines China-alkaloides, das eine Vinylgruppe besitzt, ergibt sich also eindeutig seine Zugehörigkeit zu der einen oder anderen sterischen Reihe.

Dagegen tritt in den Spektren der Dihydroverbindungen ein Intensitätsunterschied der Spitze bei der MZ 138, die der Spitze bei der MZ 136 in den China-alkaloiden mit

¹1.Mitteilung: siehe vorhergehende Arbeit.

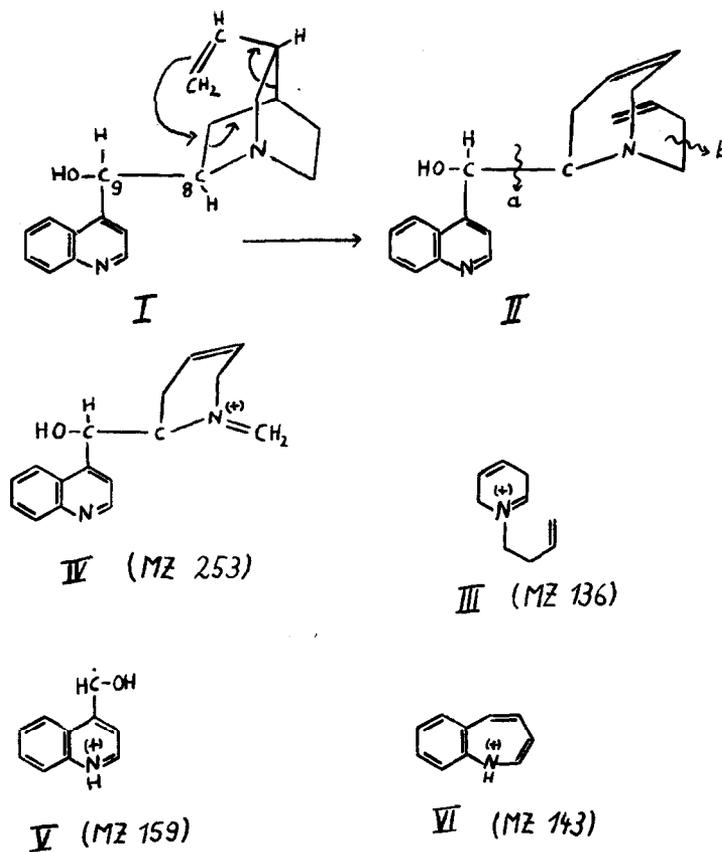


Narcepeptin aus Cinchonins

Abb. 7

Vinylgruppe entspricht, nicht hervor. Der Vinylgruppe muss daher bei der Bruchstückbildung ganz entscheidende Bedeutung zukommen.

Offenbar wird das angeregte Molekularion I zunächst umgelagert. Das so gebildete Tetrahydropyridinderivat II spaltet nun je nach seinem sterischen Bau den Chinolinrest (Bruch bei a) mehr oder weniger leicht ab. Im Cinchonin und Chinidin kann als Konkurrenzreaktion auch die Spaltung bei b eintreten.



Wenn die Bindung a gebrochen wird, so entsteht das Ion der MZ 136, III. Die Spaltung bei b führt unter Eliminierung eines Allylradikals zur Bildung des Fragmentes der MZ 253, IV. In analoger Weise entsteht aus dem Bruchstück der MZ 136 das Spaltprodukt bei der MZ 95.

Das Fragment der MZ 159, dem wir die Struktur V zuschreiben, kann durch Abspaltung der OH-Gruppe ein tropyliumartiges Ion der MZ 143, VI, bilden.

ISOCHINOLINALKALOIDE:

Emetin-klasse: Schlüsselspitzen für Alkaloide, die das Grundskelett des Emetins VII besitzen, liegen bei den MZ 192, 206, 272 und 288 (Abb.2). Die Hauptspaltstücke entstehen durch Bruch der Bindung a oder b, wobei die positive Ladung auf der einen oder anderen Molekülhälfte verbleiben kann.

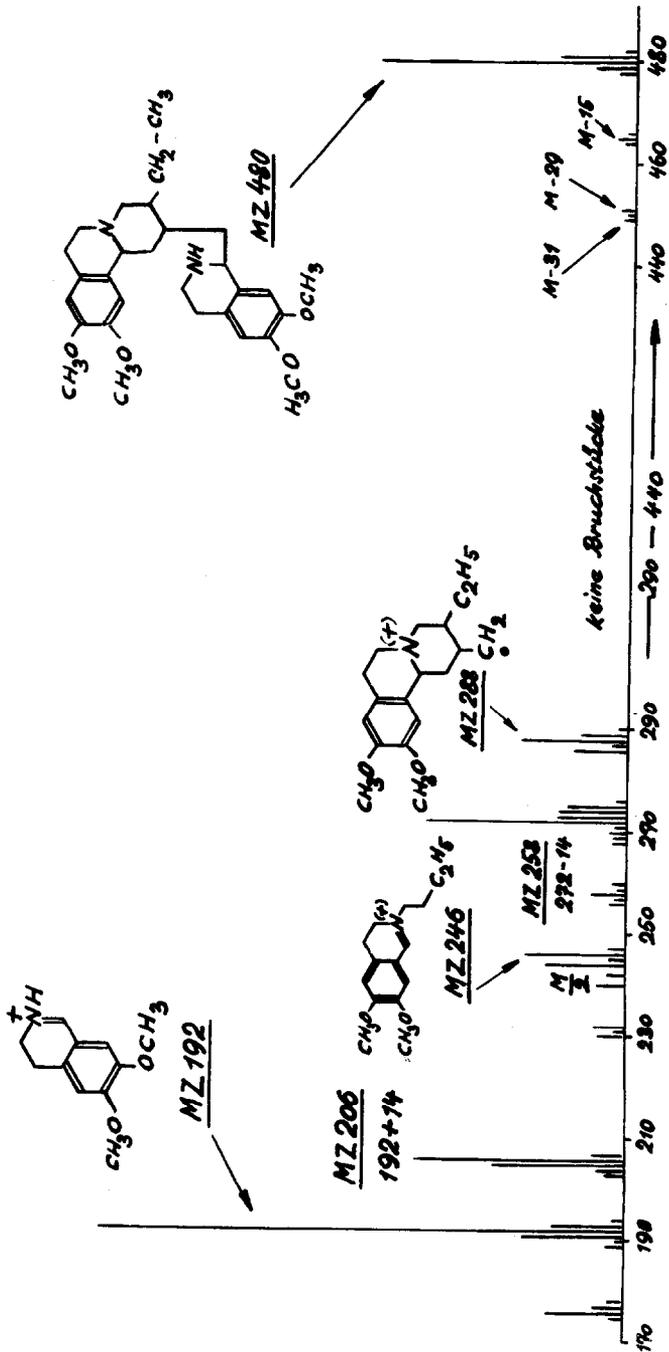
Die Spaltung bei a ergibt das besonders gut durch Mesomerie stabilisierte Fragment der MZ 192, VIII. Verbleibt die positive Ladung auf der anderen Molekülhälfte, wobei die Ladung wahrscheinlich nicht auf der CH_2 -Gruppe lokalisiert ist, so entsteht das Fragment der MZ 288, IX.

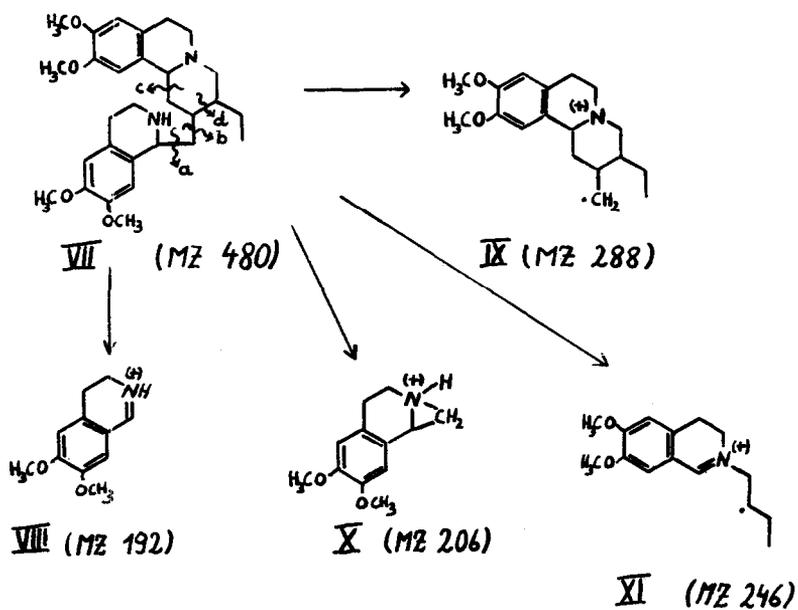
Der Bruch an der Bindung b führt zur Bildung des Ions der MZ 206, X. In diesem kann möglicherweise durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs unter Dreiringbildung eine gewisse Stabilisierung erreicht werden. Die Tendenz zur Entstehung eines positiven Ions aus der anderen Molekülhälfte ist gering, dies zeigt die relativ kleine Spitze bei der MZ 274.

Die Spitze bei der MZ 246 erklären wir durch Spaltung der Bindungen c und d, so dass dieses Fragment die Struktur XI besitzen dürfte. Die Untersuchungen hierüber sind allerdings noch nicht abgeschlossen.

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4 Gerät aufgenommen. Um thermische und katalytische Zersetzung auszuschließen, wurden die Proben über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle gebracht und dort 50 bis 80° unter ihrem Schmelzpunkt so weit verflüchtigt, dass ihr Dampfdruck zur Aufnahme der Spektren gerade ausreichte. Die Elektronenbeschleunigung betrug 70 eV.

Abb. 2
Massenspektrum des Evacetins





Die Spektren sind auf 5% der Intensitätswerte reproduzierbar.

Wir wollen auch an dieser Stelle der Atlas Mess- und Analysen-Technik GmbH in Bremen, durch deren Unterstützung die Ausführung dieser Arbeiten ermöglicht wurde, bestens danken.