

Massenspektrometrische Untersuchungen XI

DIE MASSENSPEKTREN DER HYDROCHLORIDE PERMETHYLIERTER HEXOSAMINE.

K. Heyns und D. Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Received 7 December 1965)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das massenspektrometrische Verhalten organischer Verbindungen haben wir uns ausführlich mit den Massenspektren permethylierter N-Acetyl-Aminozucker befaßt (1,2).

Da bei der Hydrolyse permethylierter, Aminozucker enthaltender Polysaccharide häufig die Hydrochloride der Aminozucker anfallen, haben wir die einfachsten Vertreter dieser Substanzgruppe massenspektrometrisch untersucht. Bei der Aufnahme der Massenspektren von Derivaten der Aminozucker wird die Ionenquelle bis auf  $120^{\circ}$  hochgeheizt. Bei diesen Temperaturen ist die thermische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Zuckermolekül sehr wahrscheinlich. Die Massenspektren der Hydrochloride des permethylierten Methyl-2-amino-2-desoxy- $\alpha$ -D-galaktopyranosids (I) und der permethylierten 2-Amino-2-desoxy-D-glucose (II) zeigen praktisch nur Massenzahlen (MZ) von Fragment-Ionen, die aus dem Zucker mit freier Amino-Gruppe entstehen. Die Bruchstücke mit den höchsten Intensitäten sind bei den Methyläthern von Kohlenhydraten immer Folgeprodukte der Primäerspaltung C (†). Eine freie Amino-Gruppe an C-2 sollte die positive Ladung weitgehend auf dieses C-Atom lokalisieren und zu hohen Intensitäten für die Fragment-Ionen  $C_5$  und  $C_6$  führen, während das durch Wanderung einer Methoxy-Gruppe von C-3 nach C-1 entstehende Ion  $C_6$  MZ 75 nur mit geringer Intensität erscheinen sollte. Die Massenspektren der Verbindungen I und II bestätigen diese Voraussagen. Die Spektren und Fragmentierungsmechanismen, die zu den wichtigsten Ionen führen, sollen

kurz kommentiert werden.

1) Massenspektrum Methyl-2-amino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-galaktopyranosid-hydrochlorid

Das Massenspektrum dieses Aminozuckers (Abb. 1) wurde bei 120° mit der TO-4-Ionenquelle aufgenommen; die Substanz wurde über den Direktreinlaß eingeführt. Drei große peaks der MZ 58, 73 und 86 charakterisieren das Massenspektrum der Verbindung I.

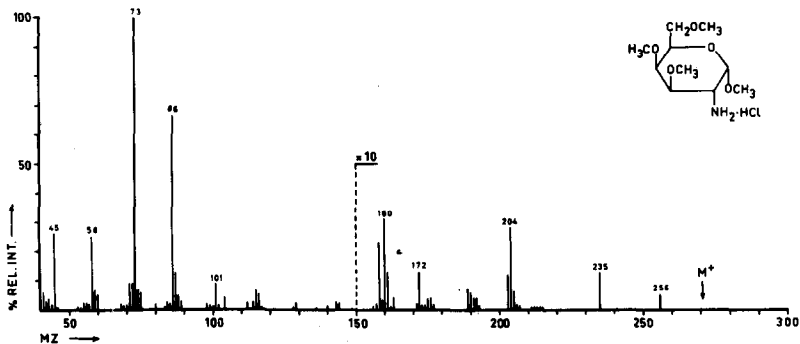


Abb. 1

Das permethylierte Methyl- $\alpha$ -D-galaktopyranosid (2) zeigt drei MZ hoher Intensität bei 88 (100% rel. Int.), 75 (50%) und 101 (50%), die den Fragment-Ionen  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_5$  entsprechen. Die Amino-Gruppe an C-2 verschiebt die MZ der Ionen  $C_6$  und  $C_5$  nach 73 (100%) bzw. 86 (67%). Das Fragment  $C_8$  MZ 75 fehlt praktisch; die stärkeren mesomeren und induktiven Effekte der Amino-Gruppe gegenüber der Methoxy-Gruppe begünstigen die Bildung des Fragments  $C_5$ .

Die Abb. 2 zeigt die Zerfallswege des Primär-Ions  $C_1$  MZ 235, das nach thermischer Eliminierung von HCl aus dem Molekül-Ion entsteht. Das resonanzstabilisierte Haupt-Ion  $C_6$  MZ 73 wird durch eine cyclische Elektronenverschiebung gebildet. Die Neutralteile Methylformiat und 1,3-Dimethoxypropylen machen die Energiebilanz dieser Reaktion günstig, obwohl ein Radikal-Ion entsteht. Die Abspaltung der Methyl-Gruppe und die Bildung des Fragment-Ions  $C_9$  MZ 58 wird durch einen metastabilen peak der MZ 46,1 (ber. 46,1) belegt. Die gleiche Reak-

tion findet man bei den permethylierten N-Acetyl-Aminozuckern.

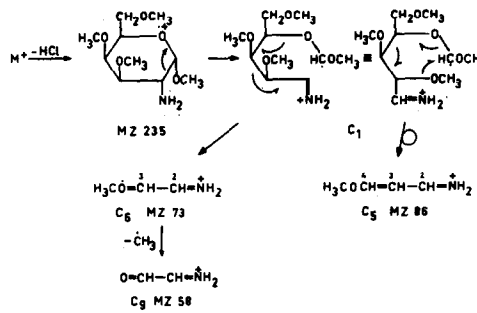


Abb. 2

Die wichtigsten Ionen im oberen Massenbereich lassen sich ebenfalls durch die bekannten Primärsplattungen B und E und deren Folgeprodukte erklären (1). Abb. 3-4.

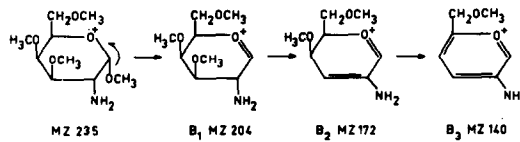


Abb. 3

Die Spaltung der Glykosid-Bindung führt zu dem resonanzstabilisierten Fragment-Ion B<sub>1</sub> MZ 204, das unter Methanol-Eliminierung in das Pyrylium-Ion B<sub>3</sub> MZ 140 übergeht.

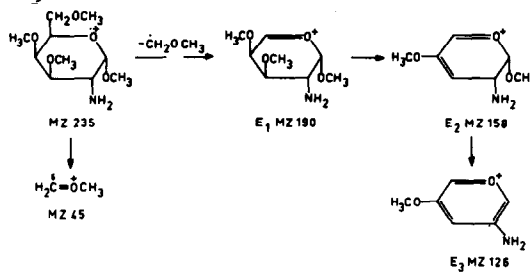


Abb. 4

Bei der Primärspaltung E bleibt die Ladung überwiegend an der Seitenkette, die Fragment-Ionen  $E_1$  MZ 190,  $E_2$  MZ 158 und  $E_3$  MZ 126 sind deshalb nur mit geringen Intensitäten zu beobachten.

Die Primärspaltungen A und D (1) spielen bei den Fragmentierungsreaktionen dieses Aminozuckers nur eine untergeordnete Rolle. Das Bruchstück  $A_2$  MZ 161 entsteht durch Eliminierung der C-Atome 5 und 6 als Methoxy-acetaldehyd und zerfällt weiter in die C-C-Fragmente  $A_3$  der MZ 88 und 73. Die Ionen der D-Reihe -  $D_2$  MZ 102  $\text{CH}_3\text{OCH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\overset{\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$  und  $D_3$  MZ 71  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$  mit den C-Atomen 4, 5 und 6 - treten mit höherer Intensität nur dann auf, wenn an dem C-Atom 2 ein Substituent mit positivem Resonanzeffekt fehlt.

Das Ion MZ 160 ( $\text{M}^+-\text{HCl} - \text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ) kann als Zwischenstufe bei der Bildung des Fragments  $C_5$  MZ 86 gedeutet werden. Ein Molekül-Ion wird wie bei fast allen Acetalen nicht beobachtet. Durch Abspaltung einer Methyl-Gruppe entsteht das Fragment mit der höchsten MZ 256.

## 2) Massenspektrum 2-Amino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl-D-glucopyranosehydrochlorid

Das Massenspektrum dieses 2-Aminozuckers mit freier glykosidischer Hydroxyl-Gruppe (Abb. 5) ist dem des Methyl-glykosids sehr ähnlich; Unterschiede zeigen sich nur im oberen Massenbereich. Der Hauptpeak hat die MZ 36. Das Allyl-Ion  $C_5$  wird auch bei den permethylierten Hexopyranosen (2) mit höherer Intensität gebildet als das Radikal-Ion  $C_6$ . Die MZ 59 tritt deutlich hervor; sie entspricht dem Radikal-Ion  $A_5$   $\text{H}_2\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\overset{\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$  mit den C-Atomen 1 und 2.

Die Fragmentierungsmechanismen entsprechen für die Primärspaltungen B und C den vorangehend diskutierten. Die B-Reihe mit der Fragment-Folge  $B_1$  MZ 204,  $B_2$  MZ 172 und  $B_3$  MZ 140 hat wegen des energiereichen  $\text{HO}\cdot$ -Radikals geringere Intensitäten. Bei der E-Reihe ist die Ladung überwiegend auf die Seitenkette ( $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$  MZ 45) lokalisiert. Das Molekül-Ion und das Ion ( $\text{M}^+-\text{HCl}$ ) fehlen völlig.

Die thermische Stabilität der Verbindung II ist wegen der freien OH-Gruppe an C-1 geringer als die des Methylglykosids. Im oberen Massen-

bereich dominieren daher Fragment-Ionen, die durch Eliminierung von Chlorwasserstoff, Wasser und Methanol entstehen (MZ 203, 189, 171). Das Ion der MZ 160 ist wahrscheinlich wieder ein Zwischenprodukt der Bildung des Allyl-Ions  $C_5$  MZ 86.

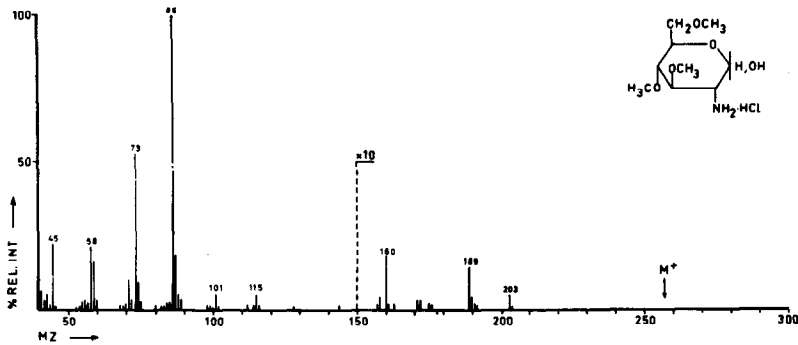


Abb. 5

#### Diskussion.

Die Hexosamine lassen sich als Methyläther der Hydrochloride massenspektrometrisch bestimmen. Auch bei diesen Zuckerderivaten gelten die für die permethylierten Methylpento- und -hexopyranoside aufgefundenen Fragmentierungsmechanismen. Die Flüchtigkeit und thermische Stabilität ist geringer als die der N-Acetyl-Derivate. Das weitere Ziel unserer Untersuchungen ist die massenspektrometrische Bestimmung der Hydrolyseprodukte permethylierter, Aminozucker enthaltender Polysaccharide. Dabei treten überwiegend Verbindungen mit freien Hydroxyl-Gruppen auf, deren Flüchtigkeit noch geringer ist als die der von uns untersuchten Verbindungen. Es erscheint uns sinnvoller, die präparativ einfach zugänglichen N-Acetyl-Derivate als Untersuchungsmaterial zu verwenden (3).

1. K.Heyns und D.Müller, Tetrahedron 21, 3151 (1965)
2. Zu einem Überblick über massenspektrometrische Strukturanalysen der Kohlenhydrate s. K.Heyns, H.F.Grützmacher, H.Scharmann und D.Müller, Fortschr. d. chem. Forsch. V, Heft 3, 54 (1966)
3. K.Heyns und D.Müller in Vorbereitung

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.