

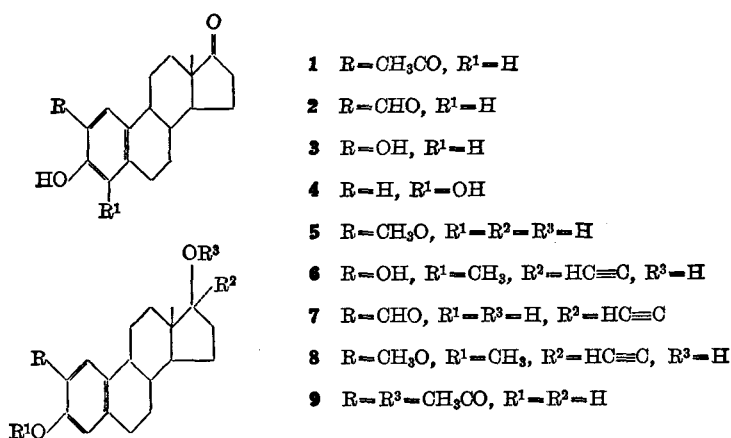
雌酮和雌二醇类似物的质谱研究

袁希召

(兰州化学公司研究院)

本文报道九种雌酮和雌二醇类似物的质谱,并解释了碎片离子的生成途径。讨论了取代基对裂解方式的影响。这种裂解规律的研究有助于这类新化合物的质谱鉴定。

Djerassi 等已对雌酮甲醚 (estrone methyl ether) 和雌二醇-3-甲醚 (estradiol-3-methyl ether) 的质谱裂解机理作了研究^[1~4]。Michnowicz 等^[5]讨论了雌酮甲醚的 $\text{CH}_4 \text{ CI}$ 谱。Wulfson 等^[6]比较了雌二醇-3-甲醚 B/C 环的顺-和反-异构体的质谱差别。Loew 等^[7]用分子轨道理论解释了雌酮的质谱。本文解析了九种雌酮和雌二醇类似物的质谱,它们的结构式如下。



2-乙酰基雌酮(1)的低分辨质谱的分子峰为基峰。由芳环和 D 环上羰基支配的骨架断裂产生的碎片离子如图 1。

表 1 为化合物 1~4 的一些特征离子的精确质量值和元素组成,括弧内丰度为低分辨质谱数据。可以看出,元素组成不仅证实九种雌酮类似物中存在着相当于 Djerassi 等^[1,2]提出的碎片离子 a, b, c, d(和 d'), e, f, 而且也支持了作者对骨架断裂产生的碎片离子 h, g 的解释(包括第一无场区的亚稳信息)。d, d' 为一组质量双线,由高分辨测得的丰度比:1 是 1:1; 2 是 1.2:1; 3, 4 则可能由于强度太弱而不出现 d' 峰。

除上述骨架断裂产生的碎片离子外, 1 的低分辨质谱中尚出现乙酰基裂解产生的 $[\text{M}-15]^+$, $[\text{M}-43]^+$, $[\text{M}-42]^+$, m/z 43 等碎片离子,而 m/z 43 竟是第二强峰。

表 2 为五种雌二醇类似物的部分高分辨质谱数据及由低分辨测得的丰度。比较表 1

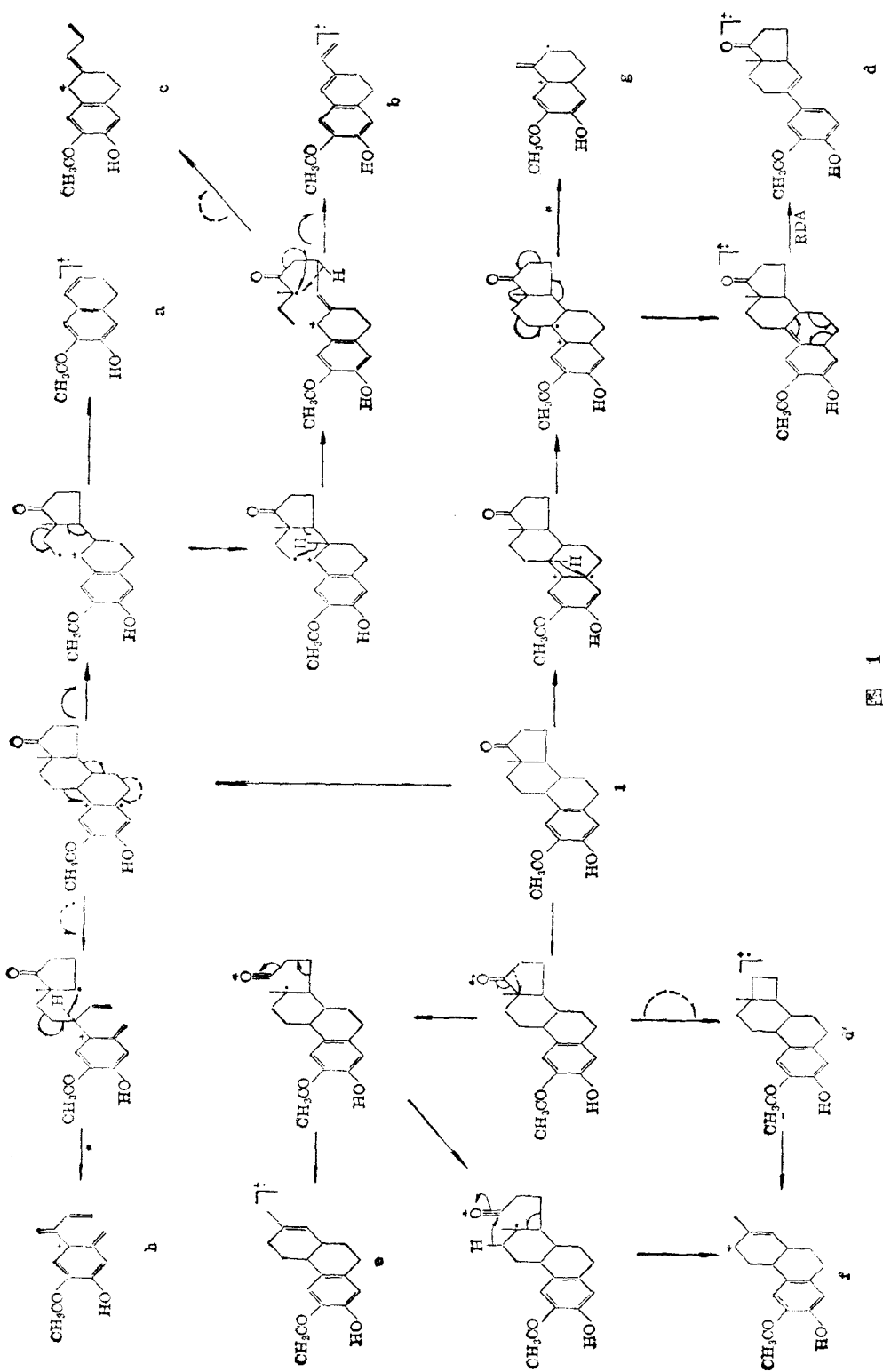


表 1 雌酮类似物 1~4 骨架断裂产生的碎片离子及丰度

(The fragment ions and their abundances resulted from the skeletal fragmentation of estrone analogues 1~4)

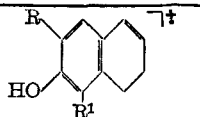
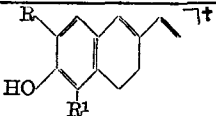
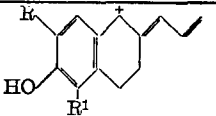
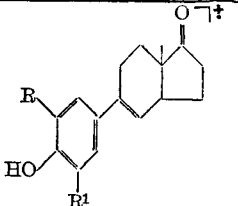
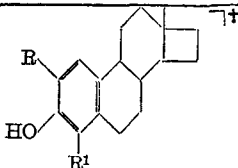
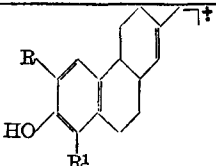
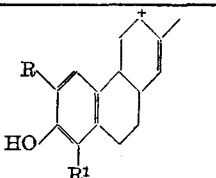
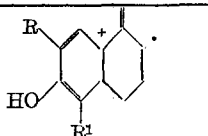
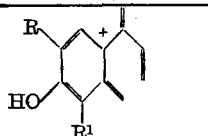
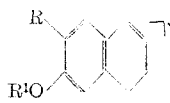

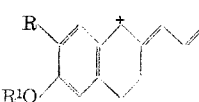
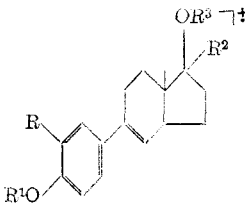
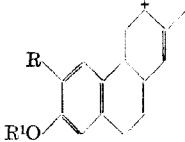
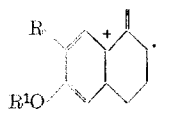
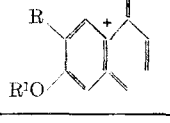

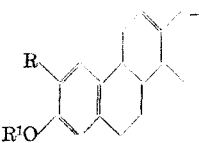
化合物 (Compound)		1	2	3	4
M ⁺		312.1731 C ₂₀ H ₂₄ O ₃ (100)	298.1534 C ₁₉ H ₂₂ O ₃ (100)	286.1570 C ₁₈ H ₂₂ O ₃ (100)	286.1578 C ₁₈ H ₂₂ O ₃ (100)
a		188.0832 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (19.6)	174.0678 C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (12.6)	162.0674 C ₁₀ H ₁₀ O ₂ (17.4)	162.0695 C ₁₀ H ₁₀ O ₂ (20.8)
b		214.0983 C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (19.6)	200.0825 C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (7.4)	188.0826 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (12.5)	188.0838 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (17.9)
c		227.1068 C ₁₅ H ₁₅ O ₂ (25.4)	213.0923 C ₁₄ H ₁₃ O ₂ (9.9)	201.0899 C ₁₃ H ₁₃ O ₂ (16.4)	201.0870 C ₁₃ H ₁₃ O ₂ (23.1)
d		284.1423 C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (1.7)	270.1207 C ₁₇ H ₁₈ O ₃ (1.3)	258.1252 C ₁₆ H ₁₈ O ₃ (3.0)	258.1272 C ₁₆ H ₁₈ O ₃ (2.1)
d'		284.1751 C ₁₉ H ₂₄ O ₂ (1.7)	270.1591 C ₁₈ H ₂₂ O ₂ (1.1)		
e		256.1407 C ₁₇ H ₂₀ O ₂ (6.4)	242.1294 C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (4.5)	230.1279 C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (6.0)	230.1333 C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (7.3)
f		255.1406 C ₁₇ H ₁₉ O ₂ (12.5)	241.1234 C ₁₆ H ₁₇ O ₂ (13.4)	229.1188 C ₁₅ H ₁₇ O ₂ (9.5)	229.1204 C ₁₅ H ₁₇ O ₂ (12.9)
g		202.1007 C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (10.1)	188.0805 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (9.6)	176.0834 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (8.7)	176.0860 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (12.2)
h		201.0903 C ₁₃ H ₁₃ O ₂ (8.1)	187.0747 C ₁₂ H ₁₁ O ₂ (9.3)	175.0753 C ₁₁ H ₁₁ O ₂ (8.8)	175.0766 C ₁₁ H ₁₁ O ₂ (11.0)

表 2 雌二醇类似物 5~9 骨架断裂产生的碎片离子及丰度

(The fragment ions and their abundances resulted from the skeletal fragmentation of estradiol analogues 5~9)

化合物 (Compound)	5	6	7	8	9
M ⁺	302.1897 C ₁₉ H ₂₆ O ₃ (100)	326.1889 C ₂₁ H ₂₆ O ₃ (100)	324.1749 C ₂₁ H ₂₄ O ₃ (36.7)	340.2014 C ₂₂ H ₂₈ O ₃ (100)	356.2003 C ₂₂ H ₂₈ O ₄ (75.5)
a	 176.0827 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (15.0)	176.0846 C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (6.1)	174.0635 C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (10.4)	190.0962 C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (23.7)	188.0848 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (19.5)
b	 202.0975 C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (13.9)	202.0981 C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (6.5)	200.0846 C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (12.0)	216.1131 C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (10.8)	214.1003 C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (25.9)
c	 215.1072 C ₁₄ H ₁₅ O ₂ (7.4)	215.1079 C ₁₄ H ₁₅ O ₂ (3.0)	213.0937 C ₁₄ H ₁₃ O ₂ (8.2)	229.1255 C ₁₅ H ₁₇ O ₂ (5.9)	227.1061 C ₁₅ H ₁₅ O ₂ (3.0)
d''	 274.1571 C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (2.7)	298.1550 C ₁₉ H ₂₂ O ₃ (0.8)			
f	 243.1390 C ₁₆ H ₁₉ O ₂ (6.9)	243.1378 C ₁₆ H ₁₉ O ₂ (64.1)	241.1232 C ₁₆ H ₁₇ O ₂ (100)	257.1559 C ₁₇ H ₂₁ O ₂ (53.8)	255.1405 C ₁₇ H ₁₉ O ₂ (9.0)
g	 190.0975 C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (8.8)	190.0980 C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (15.6)	188.0860 C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (55.1)	204.1146 C ₁₃ H ₁₆ O ₂ (17.6)	202.1007 C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (17.0)
h	 189.0926 C ₁₂ H ₁₃ O ₂ (11.2)	189.0908 C ₁₂ H ₁₃ O ₂ (10.5)	187.0782 C ₁₂ H ₁₁ O ₂ (24.1)	203.1060 C ₁₃ H ₁₅ O ₂ (18.3)	201.0921 C ₁₃ H ₁₃ O ₂ (16.1)
i	 216.1142 C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (7.1)	216.1156 C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (2.3)	214.1000 C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (5.6)	230.1279 C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (2.9)	228.1131 C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (2.0)
j	 258.1594 C ₁₇ H ₂₂ O ₂ (20.2)	256.1461 C ₁₇ H ₂₀ O ₂ (17.1)	272.1744 C ₁₈ H ₂₄ O ₂ (13.9)		

和表 2, 可知雌酮类似物与雌二醇类似物的骨架断裂途径几乎相同。所不同者, 后者有 *i* 离子而无 *e* 离子。有趣的是有 17α -乙炔基存在(6, 7, 8), 某些碎片离子的丰度就增加, 最显著的是 *f* 离子, 在化合物 7 中竟成基峰。表明 17α -乙炔基有利于 D 环开裂。由于转移氢的来源目前还无证据, 对于 *f* 离子的结构式, 文献报道^[4,6]是有差别的。本文取 Djerassi 等提出的结构式。其次, 化合物 6, 7, 8 都有较强的 *j* 离子峰。根据元素组成以及 *j* 是 *f* 的母离子的亚稳信息, 作者认为这是由于 17α -乙炔基而引起的新的骨架断裂(图 2)。

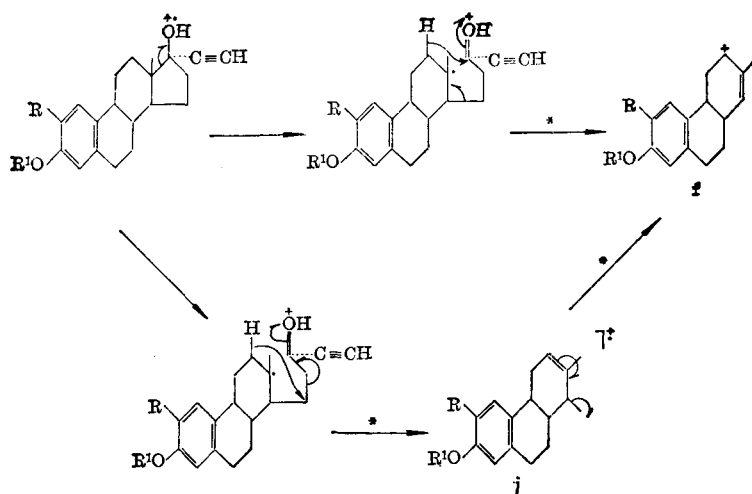


图 2

由取代基裂解产生较多的碎片离子, 根据高分辨质谱数据和亚稳检测, 解析如下(图 3)。

其中 m/z 43 是基峰。 m/z 296 失去乙酰基的甲基后生成 m/z 281 离子, 但不能完全排斥失角甲基的可能。这有待进一步证明。

综上所述, 九种雌酮和雌二醇类似物的分子峰较强, 大多是基峰。表明 A 环芳化有利于分子离子结构的稳定。其次, 证实了在九种化合物的质谱中存在相当于 Djerassi 等提出的碎片离子 *a*, *b*, *c*, *d* (*d''* 和 *d'*), *f*, *e* 或 *i*, 并对另外三种骨架断裂产生的碎片离子 *h*, *g*, *j* 提出了解释, 其中 *j* 是 17α -乙炔基(6, 7, 8)引起的新的骨架断裂。

实 验

质谱用 JMS-D300 GC/MS/COM 仪测定。测定条件: 电子轰击源的电离电压: 70 eV, 离子源温度: 180°C。分辨率: 低分辨为 1000, 高分辨为 6000, *d*, *d'* 双线在分辨率 8000 时测定。直接进样。

四川大学刘华骥同志提供样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] C. Djerassi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, J. W. Chamberlin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4544 (1962).
- [2] D. H. Smith, A. M. Duffield, C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 367 (1973).
- [3] Z. V. Zaretskii, "Mass Spectrometry of Steroids", New York, Wiley, 1976.
- [4] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry", Vol. 2, p. 50, San Francisco, Holden-Day, 1964.
- [5] J. Michnowicz, B. Munson, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 49 (1974).
- [6] N. S. Wulfson, V. I. Zaretskii, V. L. Sadovskaya, S. N. Ananchenko, V. M. Rzheznikov, I. V. Torgov, *Tetrahedron* **22**, 1885 (1966).
- [7] G. Loew, M. Chadwick, D. Smith, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 1241 (1973).

A MASS SPECTROMETRIC STUDY ON THE ANALOGUES OF ESTRONE AND ESTRADIOL

YUAN XI-ZHAO

(Industrial Research Institute of Lanzhou Chemical Company)

ABSTRACT

The mass spectra of nine analogues of estrone and estradiol have been analyzed, in which three more principal fragmentation ions, g, h, j other than those which correspond to the ions suggested by Djerassi *et al.* have been interpreted. One of them, j is a new fragment ion resulted from the skeletal fragmentation in the presence of 17 α -ethynyl group (6, 7, 8).