

メチル 3, 4-ジ-O-アセチル-2-O-(メチル 2, 3, 4-
トリ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラヌロネート)-
 β -L-ラムノピラノシドのマススペクトルについて

藤 原 剛*

Mass spectrum of methyl 3, 4-di-O-acetyl-2-O-(methyl 2, 3,
4-tri-O-acetyl- α -D-galactopyranuronate)- β -L-rhamnopyranoside

Tsuyoshi FUJIWARA

(1979年9月27受理)

序

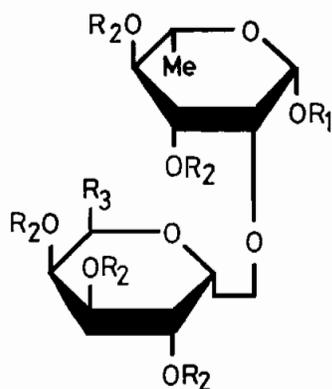
メチル 2-O-(α -D-ガラクトピラヌロン酸)-L-ラムノース(1)は植物の水溶性多糖類中には、その構成成分としてかなり普遍的に存在しており¹⁾、多糖類の酸加水分解によって得られる1→2結合をもつアルドピオウロン酸であるがそのスペクトル的な研究はあまり行なわれていない。筆者らはこれまでに、キハダの水溶性多糖類の構造研究の過程でこのアルドピオウロン酸を分離し、NMR スペクトルについての研究を行ってきた²⁾。そこで今回はマススペクトルについて報告する。

糖類のマススペクトルは近年構造決定の一手段として頻用されるようになり、結合様式によってはほぼ共通する解裂パターンを示すことが明らかになってきた。従って、マススペクトルからその結合様式を推定することが可能になりつつある。そこで化合物(1)の完全アセチル体及びその還元体であるメチル 2-O-(2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラノース)-3, 4-ジ-O-アセチル- β -L-ラムノピラノシド(3)のマススペクトルを測定し、1→2結合の特徴を明らかにし、かつウロン酸メチルエステルの挙動についても検討を行なった。

結果と考察

化合物(2)は基準ピークを m/e 317 に示した(図-2)。これは一般に糖類は蒸気圧が低く、高質量部には弱いピークしか示さないのに比べて著しい相異を示している。化合物(4)のマススペクトルではこの m/e 317 のピークは m/e 326 に認められ、このフラグメントは9個の重水素即ち3個のアセチル基を含むことが明らかである。従って m/e 578 の分子イオンから aA_1 型³⁾の解裂によってグリコシド結合が切れ、還元末端が脱離したフラグメントイオンである(図-3, a)。これは化合物(3)の場合即ち非還元末端がメチルエステルから一級アルコールのアセテートに変わった場合、質量数が14だけ大きい m/e 331 にピークが移動することからも明らかである。この aA_1 型の解裂が優先的に起こるこ

* 自然科学教室



- 1 $R_1 = R_2 = H, R_3 = COOH$
- 2 $R_1 = Me, R_2 = OAc, R_3 = COOMe$
- 3 $R_1 = Me, R_2 = OAc, R_3 = CH_2OAc$
- 4 $R_1 = Me, R_2 = OAc-d_3, R_3 = COOMe$

図-1 化合物 1, 2, 3 及び 4 の構造

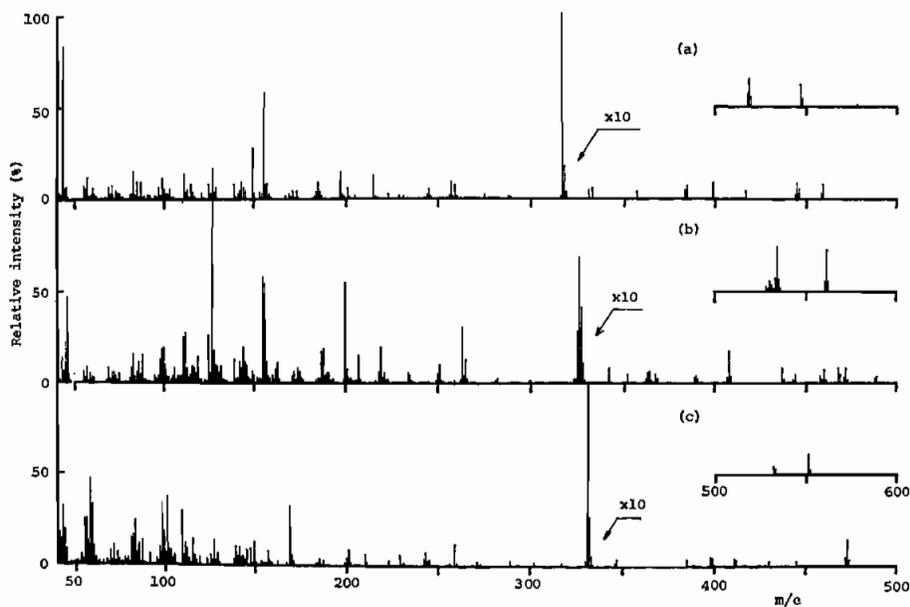


図-2 化合物 2(a), 3(b)及び 4(c)のマススペクトラム

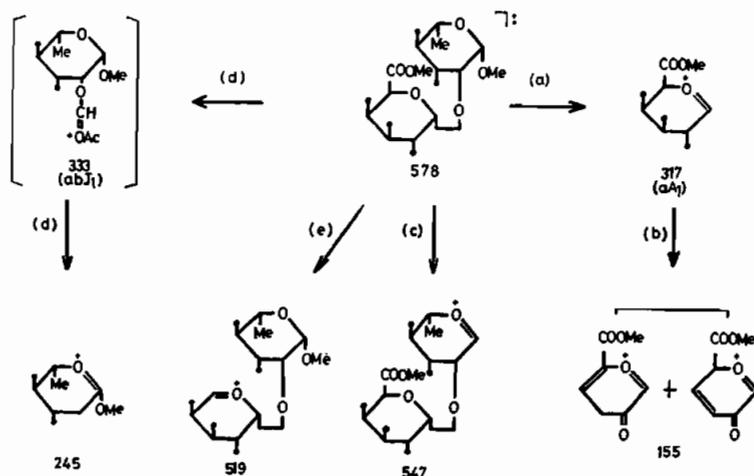


図-3 化合物2の解裂経路。一は-OCOCH₃基を表わす。

とが1→2結合をもつ糖類の特徴であるとして報告されているが³⁾これとよく一致している。またガラクトシル(1→2)ガラクトースの場合でも全く同様にグリコシド結合の優先的解裂が起ることが認められ⁴⁾グリコシド結合の優先的解裂によるフラグメントイオンの存在によって1→2結合を確認しうる事が明らかになった。

このグリコシド結合の解裂によって生じた m/e 317 のフラグメントイオンは続いて脱酢酸によって m/e 257 のフラグメントイオンを生じる。これは準安定イオン m/e 208.6 の存在及び化合物4のマスマスペクトル (m/e 263) から支持される。さらにつづいて脱酢酸及び脱ケテンが起り m/e 155 のイオンを与える。この過程を図-3bに示す。この一連の脱酢酸、脱ケテンのルートで注目すべき事はガラクトチュロン酸残基上の6位のメチルエステルの脱離が起らない事であり、これは重水素化の実験結果からも明らかである。

一方 m/e 316 よりも高質量部に表われたピークはいずれもグリコシド結合の解裂を起していないイオンによるものであることは明らかである。高質量部のピークは三つの系列に分ける事ができ、その第1は分子イオンから還元末端の OCH₃ 基 (m/e 31) の脱離によって生じた m/e 547 [m/e 562] (以下重水素化の実験、すなわち化合物4の場合を〔 〕に示す。)を出発点として、脱酢酸、脱ケテンによって m/e 385 [m/e 392] に至るルートであり (図-3c), 第2は abJ₁ 型の解裂によって m/e 333 [m/e 342] の非還元末端側が解裂したフラグメントイオンを生じ、つづいて .OHC·OAc の脱離によって m/e 245 [m/e 251] を与え、さらに脱酢酸、脱ケテンによって m/e 143 [m/e 144] に至るルートである (図-3d). 第3のルートは脱メチルエステルにともなうもので m/e 59 が分子イオンより脱離するルートである (図-3e). これは化合物4のマスマスペクトルでも質量数の減少が2の場合と同じ59である事からアセチル基の脱離ではなく、メチルエステルの脱離である事から支持された。この m/e 519 [534] のフラグメントイオンは脱酢酸、脱ケテンによって m/e 357 に至る。

化合物3のマスマスペクトルは大部分のピークが化合物2のフラグメントイオンに対して質量数が14だけ増加したのからなっており、化合物3に特有なピークは認められなかった。(m/e 243 にやや強いピークが認められたがこのフラグメントの構造は不明である。)

従って、6位の第1級アルコール部の脱離は比較的起りにくい事がわかった。化合物2の場合でもメチルエステルの脱離は起りにくく、この第6位は比較的安定であると考えられる。

実 験

メチル 3, 4-ジ-O-アセチル-2-O-(メチル 2, 3, 4-トリ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラヌロネート)- β -L-ラムノピラノシド(2)の合成

化合物(2)はキハダ水溶性多糖の部分加水分解物を活性炭カラムに吸着させ5%エタノールで溶出した Fraction E。画分をロ紙クロマトグラフィーで分画して得た 2-O-(α -D-ガラクトピラヌロン酸)-L-ラムノピラノース 500 mg を 50 ml の2.5%塩化水素-メタノール中に懸濁し、90°C、6時間加熱した後中和、乾固し、ピリジン-無水酢酸(1:1)で室温、24時間アセチル化し、エタノール-エーテルから結晶化させることによって得た(収量 545 mg)。

化合物(2)の重アセチル化

化合物(2) 100 mg を 10 ml の無水メタノール中に懸濁し、0.1N ナトリウムメチラートを加え、室温で30分間攪拌した。これにアンバーライト IR-120 (H^+)を加えた。30分後ろ過し、ろ液を濃縮乾固した。これをピリジン-無水酢酸 d。(1 ml)を加え室温で24時間アセチル化を行なった。これに水を加えた後クロロホルムで抽出し、洗浄、脱水を行ない、エタノール-エーテルから結晶化させた(収量 82 mg)。

メチル 3, 4-ジ-O-アセチル-2-O-(2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル- α -D-ガラクトピラノース)- β -L-ラムノピラノシド(3)の合成

化合物(2) 100 mg を 5 ml のテトラヒドロフランに溶解し、これに水素化ホウ素ナトリウム 50 mg を含むテトラヒドロフラン(5 ml)を加えて室温で1時間攪拌した。酢酸で中和後アンバーライト IR120 (H^+)のカラムを通し、通過液を濃縮後常法通りアセチル化した。結晶化ができなかったので TLC で分画を行ない純品をシロップ状態で得た(収量 78 mg)。

マススペクトルの測定

マススペクトルは加熱温度 180°C、イオン化電圧 40 eV で、直接導入法によって測定を行なった。

ま と め

1. 1→2結合をもつ二糖類の peracetate は共通して、グリコシド結合の解裂が優先的に起る。この結果生じたフラグメントイオンによって1→2結合の存在を確認しうる。
2. 化合物 2, 3, 4 の場合、高質量部に表われるピークは、還元末端の OCH_3 基の脱離から初まる系列、abJ₁ 型の解裂に初まる系列及び6位のメチルエステル(又は一級アルコールのアセテート)の脱離に初まる系列の三系列に分けられる。
3. 6位のメチルエステル(又は一級アルコールのアセテート)は脱離しにくい。

文 献

1. G. O. Aspinall, in M. L. Wolfrom and R. S. Tipson (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, vol. 24, p. 331, Academic Press, New York, 1969.
2. T. Fujiwara and K. Arai, *Carbohydr. Res.*, 69 (1979) 107.

3. J. Lönngern and S. Svensson, in R. S. Tipson (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and biochemistry*, vol. 29, p. 42, Academic Press, New York, 1974.
4. T. Fujiwara and K. Arai, *Carbohydr. Res.*, in preparation.

Summary

1. Glycosidic linkages of peracetate of disaccharid having 1 \rightarrow 2 linkage split predominantly and the resulting fragment ions make possible to confirm 1 \rightarrow 2 linkage.
2. Fragment peaks appeared in the high mass region of the spectra of compounds 2, 3 and 4 are classified in the following three series:
 - a) a series starting by the release of OCH₃ group of reducing end,
 - b) a series starting by the fission of abJ₁ type and
 - c) a series starting by the release of methyl ester (or acetate of primary alcohol) of number 6 position.
3. Methyl ester (or acetate of primary alcohol) is not easily released.