

bindung (7) hat ein strukturiertes UV-Spektrum: λ_{\max} (in Hexan) = 741 m μ (log ϵ = 3,21), 702 (3,04), 666 (3,08), 633 (2,87), 614 (2,77), 451 (5,10), 426 (4,60), 316 (5,29).

Mit Maleinsäureanhydrid erfolgt keine Diels-Alder-Addition an (7). Der grüne Kohlenwasserstoff (7) (Blättchen, Fp = 184 °C) zeigt bei wesentlich größerer Basizität viele Verwandtschaften mit Azulen. So wird (7) durch Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid in 1-Stellung zu einem violett-roten Formiminiumsalz substituiert. Mit Aceton in mineral-saurer alkoholischer Lösung bildet (7) ein karmesinrotes Carbonium-Ion, das intensiv gelb fluoresziert.

Eingegangen am 7. März 1966 [Z 173]

[1] V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. 72, 1245 (1950).

[2] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).

küle treten die sonst bei Steroiden häufig beobachteten unspezifischen Wasserstoffumlagerungen nicht oder in bedeutend geringerem Maß auf. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffbruchstücke, die die Auswertung anderer Spektren sehr erschweren, werden nicht gebildet. Aus dem verschiedenen starken Rückgang der Intensitätswerte einzelner Ionen mit sinkender Elektronenenergie im Bereich zwischen 20 und 12 eV ergeben sich wertvolle Hinweise auf den Energiebedarf der einzelnen Spaltungsreaktionen.

Eingegangen am 2. März 1966 [Z 170]

[1] 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: G. Spiteller, M. Spiteller-Friedmann u. R. Houriet, Mh. Chem. 97 (1966), im Druck. — Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

[2] G. Spiteller u. M. Spiteller-Friedmann, Liebigs Ann. Chem. 690, 1 (1966).

Massenspektren schwach angeregter Moleküle ^[1]

Von Prof. Dr. G. Spiteller und
Dr. Margot Spiteller-Friedmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie wir kürzlich zeigen konnten ^[2], gelingt es durch Verminderung der Elektronenenergie und gleichzeitige Einschränkung der thermischen Anregungsenergie der Moleküle, massenspektrometrische Abbaureaktionen auf der Stufe primärer oder sekundärer Abbauprodukte abzufangen.

Wir haben dieses Verfahren jetzt zur Untersuchung von Steroiden angewandt. Während bei Verwendung von Elektronen von 70 eV und heißen Ionenquellen (ca. 250 °C) die Spektren

Octamethyl-tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol, ein neues Prismaderivat

Von Prof. Dr. R. Criegee und Dr. R. Askani

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Der „Dewar-phthalsäuredimethylester“ (1) ^[1], der 1,4,5,6-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester, gibt mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid bei -30 °C in 69-prozentiger Ausbeute Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dimethanol (2) (Fp bei schnellem Erhitzen: 136–137 °C). (2) läßt sich 5 min lang fast ohne Veränderung auf 200 °C erhitzen; bei mehrstündigem Erhitzen auf 200 °C bildet sich an Stelle der erwarteten

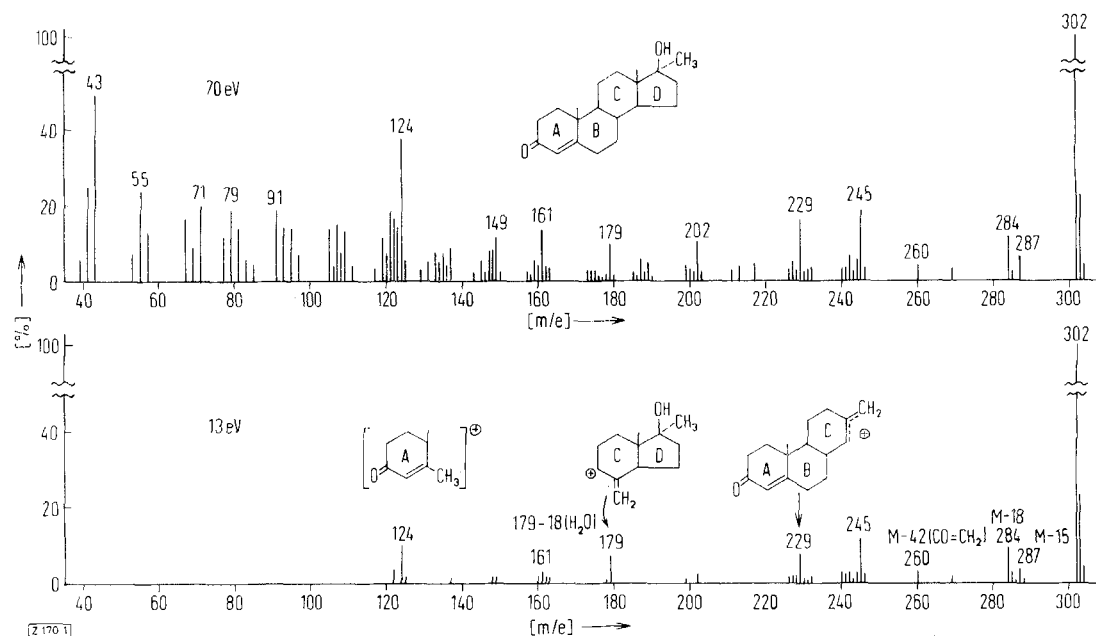


Abb. 1. Massenspektrum des 17 α -Methyltestosterons. Der obere Teil der Abbildung zeigt das bei 70 eV aufgenommene Spektrum, der untere Teil das bei 13 eV aufgenommene Spektrum. Die Ionenquellentemperatur betrug in beiden Fällen 70 °C (direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle). Eine Erhöhung der Quellentemperatur hat einen bedeutenden Anstieg der Bruchstückbildung und damit eine wesentliche Verschlechterung der Auswertbarkeit der Spektren zur Folge. Das Bruchstück bei m/e = 245 entspricht einem 2-Hydroxyprop-2-enyl-Radikal.

von Steroiden und Terpenen durch die Bildung vieler, meist wenig spezifischer Bruchstücke gekennzeichnet sind, werden mit „kalten“ Ionenquellen (ca. 70 °C) und Elektronenenergien von 12–20 eV Spektren erhalten, die im allgemeinen nur wenige Schlüsselbruchstücke zeigen und vielfach ebenso charakteristisch sind wie die von Alkaloiden. Bei der Aufnahme der Massenspektren solcher schwach angeregter Mole-

aromatischen Verbindung (3) deren Dehydratisierungsprodukt, das Octamethylphthalan (4). Bei der katalytischen Hydrierung (PtO₂/H₂) in Methanol und bei der Behandlung mit Ozon (-78 °C) in Methanol reagiert in (2) nur die weniger behinderte Doppelbindung. Beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol verwandelt sich (2) in das Heptamethylinden (5).