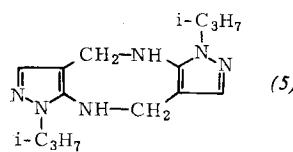


Wird der Phenylrest durch den Isopropylrest ersetzt, so fällt in Amiensäure und Formalin das (3) entsprechende Isopropylderivat an. In Schwefelsäure erhält man mit Paraformaldehyd den bis-annellierte Achtring (5) und als Nebenprodukt die (2) entsprechende Isopropylverbindung.



Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden vorwiegend durch Kernresonanzspektroskopie bewiesen.

[\*] Dr. K. Eichenberger, Dr. F. A. Stuber und Dr. Paul Schmidt  
Chemische Forschungslaboratorien der Pharmazeutischen  
Abteilung, CIBA Aktiengesellschaft  
CH-4000 Basel

#### Erfahrungen bei der gaschromatographischen und spektrophotometrischen Untersuchung von Essensen

Von H. Farnow (Vortr.) und E. Klein [\*]

In den IR-Spektren der Juniperusöle von *J. communis*, *phoenica* und *macropoda* ergeben sich charakteristische Unterschiede in einigen Bandenintensitäten, die es gestatten, das für die Essenzerie allein interessante Öl von *J. communis* zu identifizieren. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Monoterpenfraktionen dieser Öle (58 % bei *J. communis*, 88 % bei *J. phoenica* und 65 % bei *J. macropoda*) gelangt man zum gleichen Ergebnis.

Sternanisöl aus den Früchten des immergrünen Baumes *Ilicium verum* Hooker f. besteht aus etwa 90 % *trans*-Anethol, etwa 5 % Limonen, etwa 1 % Linalool sowie etwa 20 weiteren Inhaltsstoffen. Das IR-Spektrum unterscheidet sich vom Anetholspektrum nur durch drei wenig intensive Banden.

Zur gaschromatographischen Untersuchung des Sternanisöls wurden die vor dem Anethol siedenden Anteile abdestilliert. Das Destillat wurde dann unter ständiger gaschromatographischer Kontrolle mehrfach über eine 1,20 m hohe Füllkörperkolonne im Vakuum feinfractioniert. Gelang hierdurch noch nicht die Isolierung einzelner Komponenten, so wurde ein präparativer Gaschromatograph eingesetzt. Nachdem die isolierten Substanzen identifiziert waren, konnten die Maxima im Übersichts-Gaschromatogramm zugeordnet werden.

Die Gaschromatogramme und IR-Spektren von italienischen und kalifornischen Citronenölarten sind so ähnlich, daß sie kein genügendes Charakteristikum für die Provenienz bilden. Hier hilft das UV-Spektrum. Man mißt die Extinktion einer Lösung von 0,25 g Öl in 100 ml 96-proz. Alkohol zwischen 400 und 270 nm. Der Kurve entnimmt man den CD-Wert (Abstand zwischen dem Maximum bei 315 nm und der Tangente an die Kurvenäste bei etwa 370 und 285 nm), der bei italienischen Citronenölen etwa 0,60, bei kalifornischen Ölen dagegen 0,30 Extinktionseinheiten beträgt. Verantwortlich für die Absorption bei 315 nm ist hauptsächlich Citraptan, ein Cumarinderivat.

Die Inhaltsstoffe von Essensen gehören zahlreichen Substanzklassen an, außerdem ist die Komponentenanzahl meist groß. Um die stoffspezifischen Eigenschaften der Komponenten bei der Auswertung von Gaschromatogrammen zu berücksichtigen, stehen mehrere Methoden zur Verfügung: die Ermittlung von Flächenfaktoren, die Anfertigung einer Eichkurve und das Arbeiten mit innerem Standard. Die beiden ersten Verfahren setzen voraus, daß jede im Gemisch vorhandene Komponente bekannt ist, daß sie quantitativ erfaßt werden kann und daß sie auch in genügender Reinheit zugänglich ist. Diese Voraussetzungen sind bei Vielkomponentengemischen meistens nicht erfüllt. Das Arbeiten mit innerem Standard scheitert an der großen Zahl der Komponenten.

Die Untersuchung zweier Testgemische von Terpenkohlenwasserstoffen und von Terpenkohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Derivaten ergab relative Fehler von 0 bis  $\pm 50\%$ . Die Reproduzierbarkeit war im allgemeinen gut.

[\*] Dr. H. Farnow und Dr. E. Klein  
Firma DRAGOCO  
345 Holzminden

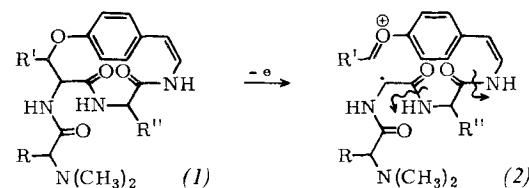
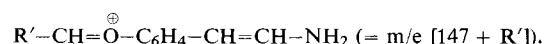
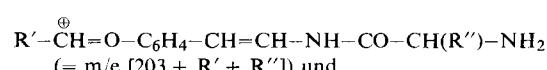
#### Massenspektrometrische Strukturermittlung von Peptid-Alkaloiden aus Rhamnaceen

Von H.-W. Fehlhaber [\*]

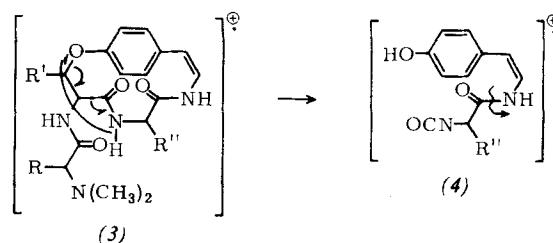
Die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung von Peptid-Alkaloiden des Typs (1) verläuft weitgehend unabhängig von der Natur der Aminosäurereste R, R' und R''. Am wichtigsten sind die Abbaureaktionen a)–d).

a) Spaltungen der zur Dimethylaminogruppe benachbarten C–C-Bindungen führen zu den Ionen  $[M - R]^{\oplus}$  und  $R' - CH = O - C_6H_4 - CH = CH - NH - CO - CH(R'') - NH_2$  ( $= m/e [57 + R']$ ).

b) Die Öffnung des 14-gliedrigen Ringes gemäß (2) und anschließende, unter H-Verschiebung ablaufende Spaltungen an den Amidgruppen ergeben die Bruchstück-Ionen



c) Der Ring kann ebenfalls durch den für Phenoläther typischen, mit einer H-Verschiebung verbundenen Zerfall – etwa wie in (3) formuliert – zum Fragment-Ion (4) ( $= m/e [217 + R'']$ ) gespalten werden. Außerdem entsteht das Bruchstück  $[HO - C_6H_4 - CH = CH - NH_2]^{\oplus}$  ( $= m/e 135$ ).



d) Durch stufenweisen Abbau der Seitenkette bilden sich die Ionen (5) ( $= m/e [287 + R' + R'']$ ) und (6) ( $= m/e [244 + R' + R'']$ ). (6) zerfällt weiter zu  $R' - CH = CH - C \equiv O^{\oplus}$  ( $= m/e [54 + R']$ ),  $R' - CH = CH - CO - NH = CHR''$  ( $= m/e [82 + R' + R'']$ ) und  $R' - CH = CH - CO - NH - CH(R'') - C \equiv O^{\oplus}$  ( $= m/e [110 + R' + R'']$ ).

