

*Journal of Chromatography*, 164 (1979) 253-317

*Biomedical Applications*

© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam — Printed in The Netherlands

## CHROMBIO. 391

# TRENNUNG UND CHARAKTERISIERUNG SAURER HARNBESTANDTEILE

MICHAEL SPITELLER und GERHARD SPITELLER

*Lehrstuhl für Organische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen am 23. April 1979)

---

## SUMMARY

### *Separation and characterization of acidic urine constituents*

The acidic compounds of urine were separated by thin-layer chromatography in eight fractions. Each fraction was investigated separately by the combination glass capillary gas chromatography-mass spectrometry. About 500 compounds were detected, 2/5 of these could be characterized by their mass spectra. Retention data and key fragments of the mass spectra were tabulated. Many of the detected compounds are still unknown.

---

## EINLEITUNG

Endprodukte physiologischer und pathologischer Stoffwechselprodukte sind vielfach Säuren, die durch Aufnahme von "Profilen" gaschromatographisch fassbar sind [1-14]. Da einige Säuren hohe Wasserlöslichkeit besitzen, ist eine direkte Analyse der Gesamtfraktion, z.B. durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln und anschliessender Gaschromatographie (GC)-Analyse, nicht möglich. Zweckmässigerweise wird die Gesamtsäurefraktion enzymatisch hydrolysiert, dann adsorbiert man die Säuren an Ionenaustauschern und überführt sie nach Elution mit Diazomethan in die Methylester, um sie so als flüchtige Derivate gaschromatographisch trennen zu können. Da die enzymatische Hydrolyse im wesentlichen dazu dient, phenolische Säuren, die als Glucuronide und Sulfate vorliegen können, zu spalten, kann man, wenn man diese nicht vollständig erfassen will, auf den Schritt der enzymatischen Hydrolyse verzichten. Teilweise werden bei diesem Verfahren auch Phenole herausgeholt, doch stören diese nicht sehr.

Mit Hilfe der Gaschromatographie lässt sich zwar eine weitgehende Trennung der komplexen Säurefraktion erzielen, doch gelingt diese selbst unter Verwendung von Glaskapillarsäulen nicht vollständig: Massenspektren, die von einheitlich erscheinenden GC-Peaks aufgenommen werden, zeigen oft die

Überlagerung mehrerer Komponenten. Dies macht selbst eine halbquantitative Auswertung der Gaschromatogramme problematisch und erschwert vor allem die Strukturbestimmung der zahlreichen uns noch unbekannten Harnbestandteile. Deshalb ist eine Vortrennung des Säuregemisches — etwa durch Chromatographie an Dünnschichtplatten — für eine nachfolgende Identifizierung in der Kombination GC—Massenspektrometrie (MS) notwendig.

Ziel unserer Arbeiten ist es, diese unbekannten Verbindungen in ihrer Struktur aufzuklären, ihre physiologische Bedeutung abzuklären und durch Kenntnis ihrer Massenspektren die Voraussetzungen für eine quantitative Erfassung mit der multiple ion detection (MID)-Methode zu schaffen.

Um besseren Einblick in das komplexe Säuregemisch erhalten zu können, trennten wir die Säurefraktion dünnenschichtchromatographisch in einzelne Zonen auf und untersuchten dann diese mit Hilfe der Kombination Glaspillargaschromatographie—Massenspektrometrie. Interessante Verbindungen wurden durch präparative GC soweit angereichert, dass zur Aufnahme von Massenspektren mit Hochauflösung durch die peak-matching Technik zur Bestimmung von Bruttoformeln ausreichende Probenmengen zur Verfügung standen. Liess sich trotz Kenntnis der Bruttoformel eine Struktur nicht bestimmen, wurden Proben zu Messungen von anderen spektroskopischen Daten und für Abbaureaktionen im Mikromassstab am präparativen Gaschromatographen gesammelt.

#### AUFWARBEITUNG

Harnproben wurden in frisch gereinigten und mit aqua dest. ausgespülten Polyethylenflaschen gesammelt und entweder sofort weiterverarbeitet oder bei  $-25^{\circ}$  gelagert. (Bereits nach kurzer Lagerung bei Raumtemperatur beobachtete man die Zersetzung von Aminosäurekonjugaten; als Indikator für Zersetzung wurde das Auftreten von Benzoesäure gewertet, die in frischem Harn nur in Spuren oder gar nicht vorhanden ist.)

Während für die Aufnahme einzelner Übersichtschromatogramme die Aufarbeitung von 5–10 ml Urin genügt, wurden zur Identifizierung von Nebenbestandteilen durch Dünnschichtchromatographie und zur Substanzisolierung jeweils mehrere Portionen von je 800 ml Urin aufgetrennt.

Da die für die Spaltung der Konjugate einzusetzenden Enzyme durch Harnbestandteile gehemmt werden, wurden diese und vorhandene Salze zunächst durch Überlaufen über eine XAD 4 Säule entfernt. Beim Nachwaschen der Säule mit Wasser werden nach Elution der Salze auch stark polare Stoffe (z.B. Zitronensäure) von der Säule mit heruntergewaschen. Deshalb müssen — wenn das Salz entfernt ist — die angegebenen Lösungsmittel-Volumina eingehalten werden.

Zur Entsalzung des Urins wird ein Aliquot von 10 ml mit 2 N HCl auf pH 1 eingestellt und auf eine mit XAD 4 beschickte Säule gebracht. Die Glassäule hat einen Durchmesser von 1 cm, die Länge beträgt 80 cm, am Auslauf befindet sich ein silanisierter Glaswollepfropfen. Die Säule ist mit einem Teflonhahn bestückt. Das Bettvolumen beträgt 40 ml, das entspricht einer Füllhöhe von 50 cm. Die Säule wird vor Gebrauch mit 50 ml 5% Natriumchlorid-Lösung gewaschen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit für die Urinprobe wird so gewählt, dass eine Durchlaufrate von 0.5 ml/min eingehalten werden kann. Danach wird portionsweise so lange mit Wasser (2 ml/min) nachgewaschen, bis am Auslauf der Säule kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann. Die zurückgehaltenen Stoffe werden mit 150 ml über Weinsäure destilliertem Methanol mit einer Tropfgeschwindigkeit von 3 ml/min eluiert. Sowohl die wässrige Phase des Urins als auch das nachgespülte Wasser werden getrennt aufgefangen. Zur Verbesserung des Adsorptionsergebnisses wird die wässrige Phase noch einmal über die Säule geschickt. Das Methanoleluat wird dem ersten hinzugefügt. Zur Erfassung von leichter flüchtigen Säuren kann mit Ether statt mit Methanol eluiert werden, da beim anschliessenden Eindampfen des Ethereluats am Rotationsverdampfer geringere Verluste an leicht flüchtigen Komponenten auftreten als bei Verwendung des schwerer flüchtigen Methanols. Hierbei wird die Säule vor dem Eluieren trocken gesaugt und nach Zugabe einer kleinen Menge Ether so lange geschüttelt, bis alle Luftblasen verschwunden sind. Um beim Schütteln keine Verunreinigungen einzuschleppen, ist es günstig, Säulen zu verwenden, die mit einem Schliffstopfen verschliessbar sind.

Der Extrakt wird in 30 ml 0.5 M Natriumacetatpuffer (41 g Natriumacetat + 30 ml Eisessig auf 1 l Wasser) aufgenommen und mit 0.1 ml Helicase (0.052 U  $\beta$ -Glucuronidase, 0.026 U Arylsulfatase pro ml) unter einem Stickstoffstrom drei Tage bei 37° im Wasserbad inkubiert. Die Abtrennung des Enzyms erfolgt wiederum über XAD 4 in der geschilderten Weise.

Zur Abtrennung der Neutralteile und Basen wird die methanolische bzw. etherische Lösung auf einen Ionenaustauscher (Amberlite A-26, Serva, Heidelberg, B.R.D.) gebracht. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 0.5 ml/min. Der Ionenaustauscher wird vor der Benutzung mit 0.1 N HCl und 0.1 N NaOH regeneriert. Für 10 ml Urin reichen 10 cm<sup>3</sup> Amberlite A-26 in der OH<sup>-</sup>-Form in methanolischer bzw. etherischer Lösung aus. Die Neutralstoffe und Basen werden mit 50 ml Methanol entfernt und die Säuren dann mit 100 ml Ether bzw. Methanol, das mit HCl-Gas bis zu einer 0.1 N Lösung angereichert ist, eluiert. Während der Elution wird der pH-Wert am Auslauf der Säule mit Pyridin auf pH 5 eingestellt.

Zur Aufarbeitung grösserer Urinmengen wird in etwas abgeänderter Weise vorgegangen: 800–1000 ml Urin werden mit 6 N HCl auf pH 1 eingestellt und mit 500 g XAD 4 in einem 2-Liter Rundkolben am Rotationsverdampfer für 2 h bei 0° gerührt. In einer geeigneten Glassäule werden die Salze wie oben beschrieben abgetrennt und die Neutralteile und Säuren mit 1.5 l Methanol eluiert. Der eingedampfte Extrakt wird mit 1 ml Helicase versetzt und bei pH 4.5 drei Tage inkubiert. Das Enzym wird wie oben beschrieben abgetrennt und die methanolische Lösung mit 70 ml Ionenaustauscher Amberlite A-26 auf Säuren aufgearbeitet. Zur Elution werden 1.5 l methanolischer 0.1 N HCl benötigt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Kühlschrank bis zur Derivatisierung aufbewahrt.

## DERIVATISIERUNG

Die Methylierung wird mit Diazomethan [1, 3] ausgeführt. Dazu wird die

methanolische Lösung mit so viel Diazomethan in etherischer Lösung übergossen, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Nach 30 Sekunden wird vorsichtig unter einem Stickstoffstrom eingedampft. Zur Methylierung von phenolischer OH-Gruppen lässt man die Diazomethanlösung im grossen Überschuss ca. 12 h bei 5° einwirken.

### DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Eine verdünnte Lösung der Methylester wurde entweder auf eine selbst präparierte Dünnschichtplatte 20 X 20 cm, 1 mm Schichtdicke (Kieselgel 60 HF<sub>254+366</sub>) oder auf eine Merck Fertigplatte (Kieselgel 60 F<sub>254+366</sub>) aufgetragen und in Ether-Cyclohexan (4:5) zweimal chromatographiert.

Die Dünnschichtplatten wurden unter UV-Licht bei 366 nm in 8 Zonen eingeteilt:

Zone	<i>R<sub>F</sub></i> -Wert
DC 0	0.96—0.87
DC 1	0.87—0.77
DC 2	0.77—0.66
DC 3	0.66—0.56
DC 4	0.56—0.46
DC 5	0.46—0.29
DC 6	0.29—0.21
DC 7	0.21—0.04

Die Zonen wurden einzeln von der Platte isoliert und das Kieselgel im Soxhlet mit Methanol 5 h extrahiert.

Zur Isolierung von Reinsubstanzen wurden die Fraktionen DC 0 bis DC 7 entweder mehrfach dünnschichtchromatographisch aufgetrennt oder die gesuchte Komponente über einen präparativen Gaschromatographen angereichert. In manchen Fällen wurden beide Trennverfahren kombiniert.

### AUFGNAHMEBEDINGUNGEN DER MASSENSPEKTREN UND GASCHROMATOGRAMME

#### *Massenspektrometrie—Gaschromatographie*

LKB-2091 Gerät mit getrennten Oldiffusionspumpen (150 l/sec Saugleistung) für Quelle und Einlass. E.I.-Ionenquelle, 250°, Elektronenenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 3.5 kV, TIC-Signal bei 20 eV registriert. Separator: 2-stufiger Molekül-Jet-Separator (nach Becker-Ryhage) und "sliding valve" zur Trennung von GC- und MS-Teil, Temperatur 250°.

Gaschromatograph: Pye-Unicam Ein-Säulengerät, Temperaturprogramm: 2°/min, Säule: Dünnfilm-Glaskapillarsäule 25 m, OV-101, Trägergas: Helium (2 ml/min).

Schreiber: UV-Schreiber 1600 Hz mit drei Empfindlichkeitsspuren 1:10:100, oder Potentiometer-Schreiber LKB-Biocal 2066; Bereich 100 mV, Papiervorschub 0.5 cm/min; Papierbreite 25 cm.

Datensystem: LKB 2130, PDP-11 Rechner (16-bit Memory) mit Disk-System der Firma Digital Equipment Corporation, Sichtschirm Tektronix 4012 und Versatec-Plotter.

### *Gaschromatographie*

Carlo Erba Modell 2301; Doppelsäulengerät mit Flammenionisationsdetektor. Trägergas: Wasserstoff (2 ml/min). Säule: 25 m OV-101 Dünnfilmglas-kapillarsäule mit Platinkapillaranschluss. Injizierte Menge: 0.2–0.8 µl, Injektor-Temperatur: 275°, Detektor-Temperatur: 275°, Ofen-Temperatur: 75°, 7 min isotherm, Temperaturprogramm: 2°/min bis 280°; Splitverhältnis: 1:20, Abschwächer (attenuator): 32.

Präparativer Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2400 T. Säule: 1.5 m, 6 mm Durchmesser, gefüllt mit 3% SE-30 auf Supelcoport (80–100 mesh). Injizierte Menge: 30 µl, Injektor-Temperatur: 275°, Detektor-Temperatur: 275°, Ofen-Temperatur: 100°, Temperaturprogramm: 100°, 2 min isotherm, 3°/min bis 270°; Splitverhältnis: 1:100, Abschwächer (attenuator): 64.

### ERGEBNISSE

Fig. 1 zeigt das Glaskapillargaschromatogramm einer aus Harn isolierten Gesamtfraktion nach dem Umsatz mit Diazomethan. Die angezeigten Komponenten wurden — soweit sie durch Massenspektren erfasst werden konnten — nach steigenden Retentionsindices durchnummeriert. Retentionsindices, Molekulargewicht und Schlüsselionen (Intensitätswert in Klammern) sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Tabelle enthält ferner — soweit bekannt — die vollständige oder teilweise Struktur und Summenformel sowie Literaturangaben. Strukturen, die durch Vergleichsmessungen eindeutig abgesichert wurden, sind durch Sternchen gekennzeichnet, vermutete Strukturen wurden mit einem Fragezeichen versehen. Das Vorliegen von Gemischen ist, soweit dies erkennbar ist, ebenfalls vermerkt.

Im Gaschromatogramm der Gesamtfraktion sind viele in geringer Menge vorliegende Verbindungen von anderen überlagert, so dass sie nicht auffindbar sind. Sie erscheinen aber, wenn man die auf einer Dünnsschichtplatte getrennte Säurefraktion isoliert und in gleicher Weise wie die Hauptfraktion untersucht.

In der ersten und zweiten Zone (Fig. 2 und 3) DC 0 und DC 1, sind hauptsächlich Dicarbonsäuren, Cresole, die Pentyluurofuransäure und andere wenig polare Verbindungen angereichert. Die Zonen drei und vier (Fig. 4 und 5) DC 2 und DC 3, enthalten vorwiegend aromatische und heterocyclische Säuren und nicht abgetrennte Phenole. In den Zonen fünf und sechs (Fig. 6 und 7) DC 4 und DC 5, findet man vorzugsweise Hydroxysäuren, Citronensäure und Hippursäure, während in den Zonen sieben und acht (Fig. 8 und 9) DC 6 und DC 7, Aminosäurekonjugate überwiegen.

Über die Strukturuntersuchung der einzelnen Verbindungsklassen wird an anderer Stelle berichtet [64].

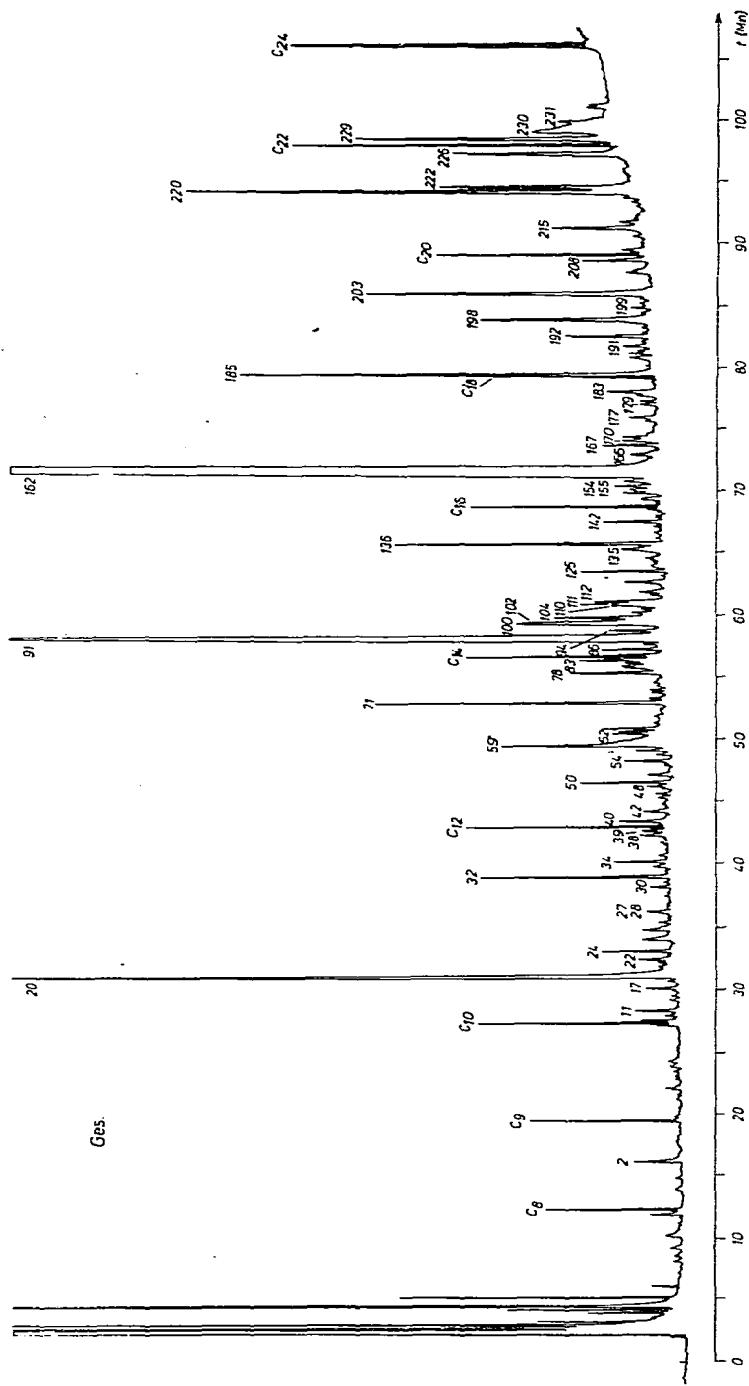


Fig. 1. Glaskapillargaschromatogramm einer aus Harn gewonnenen Säurefraktion in Form der Methylester.

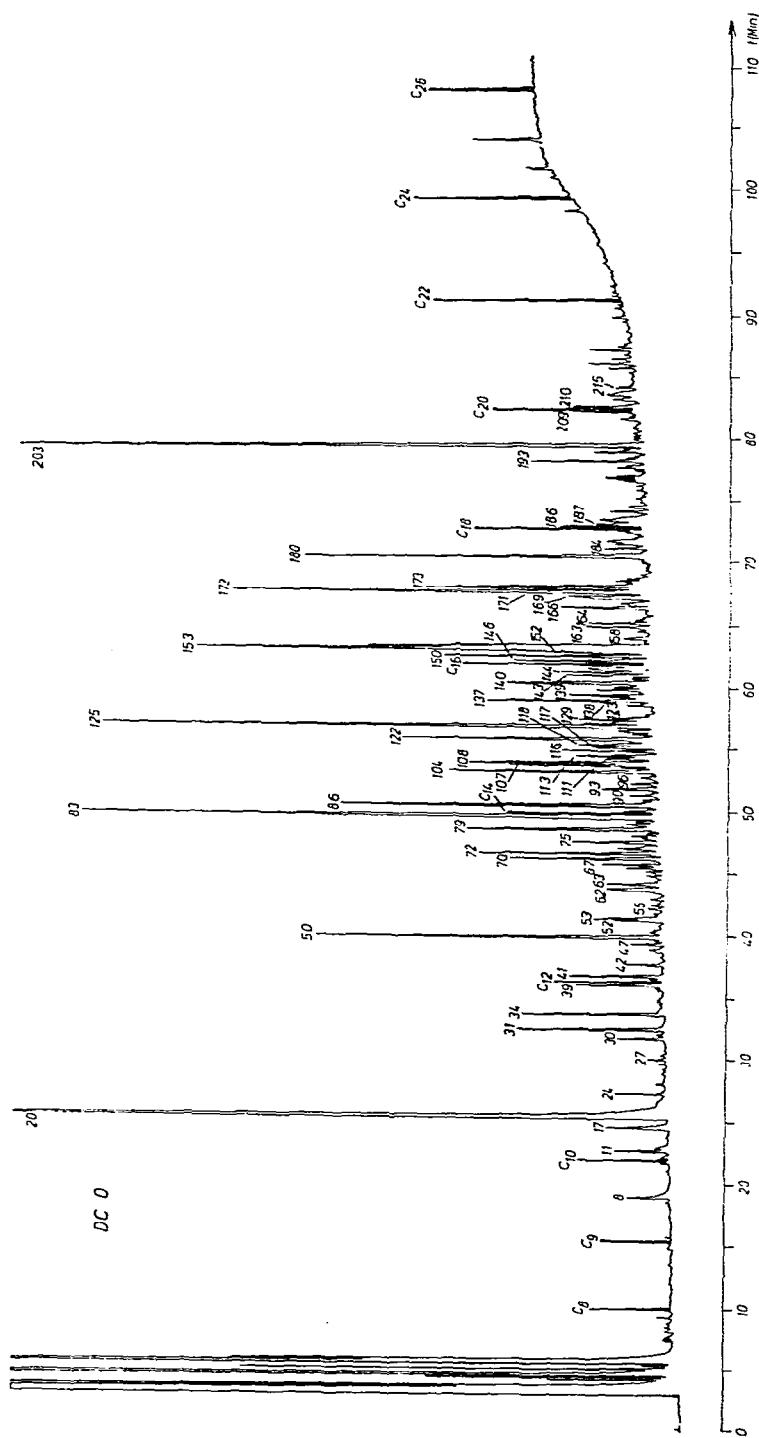


Fig. 2. Glaskapillargaschromatogramm der Fraktion DC 0.

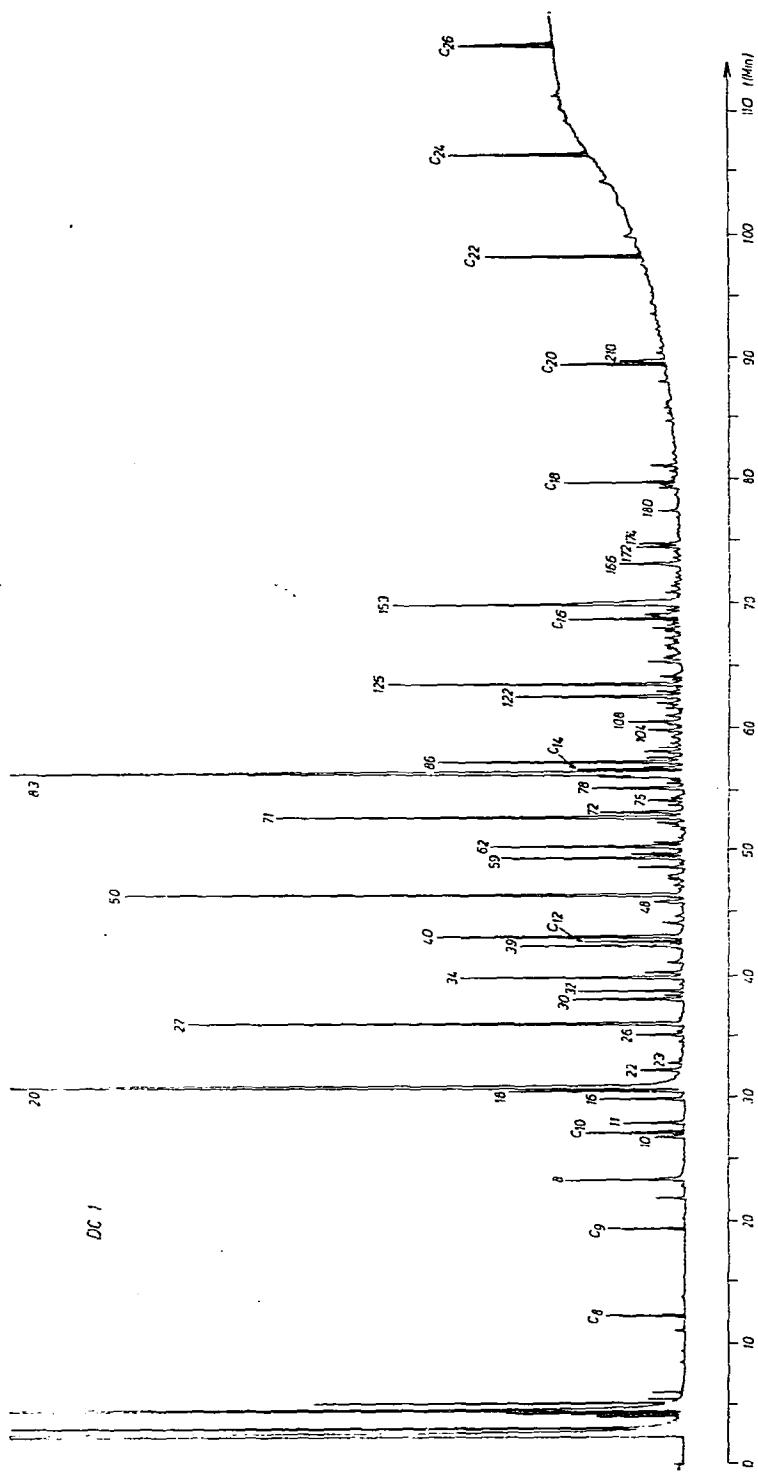


Fig. 3. Glaskapillargaschromatogramm der Fraktion DC 1.

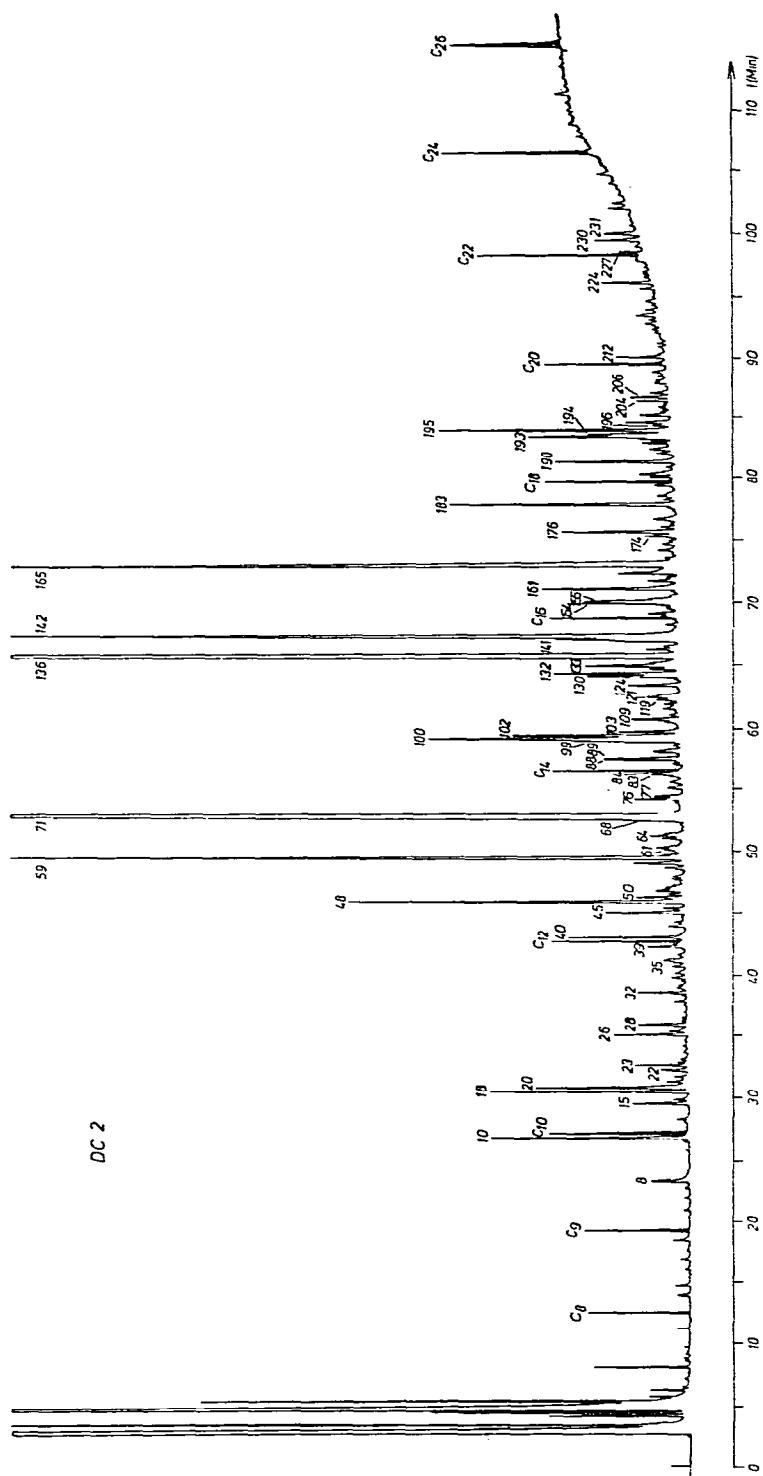


Fig. 4. Glaskapillargaschromatogramm der Fraktion DC 2.

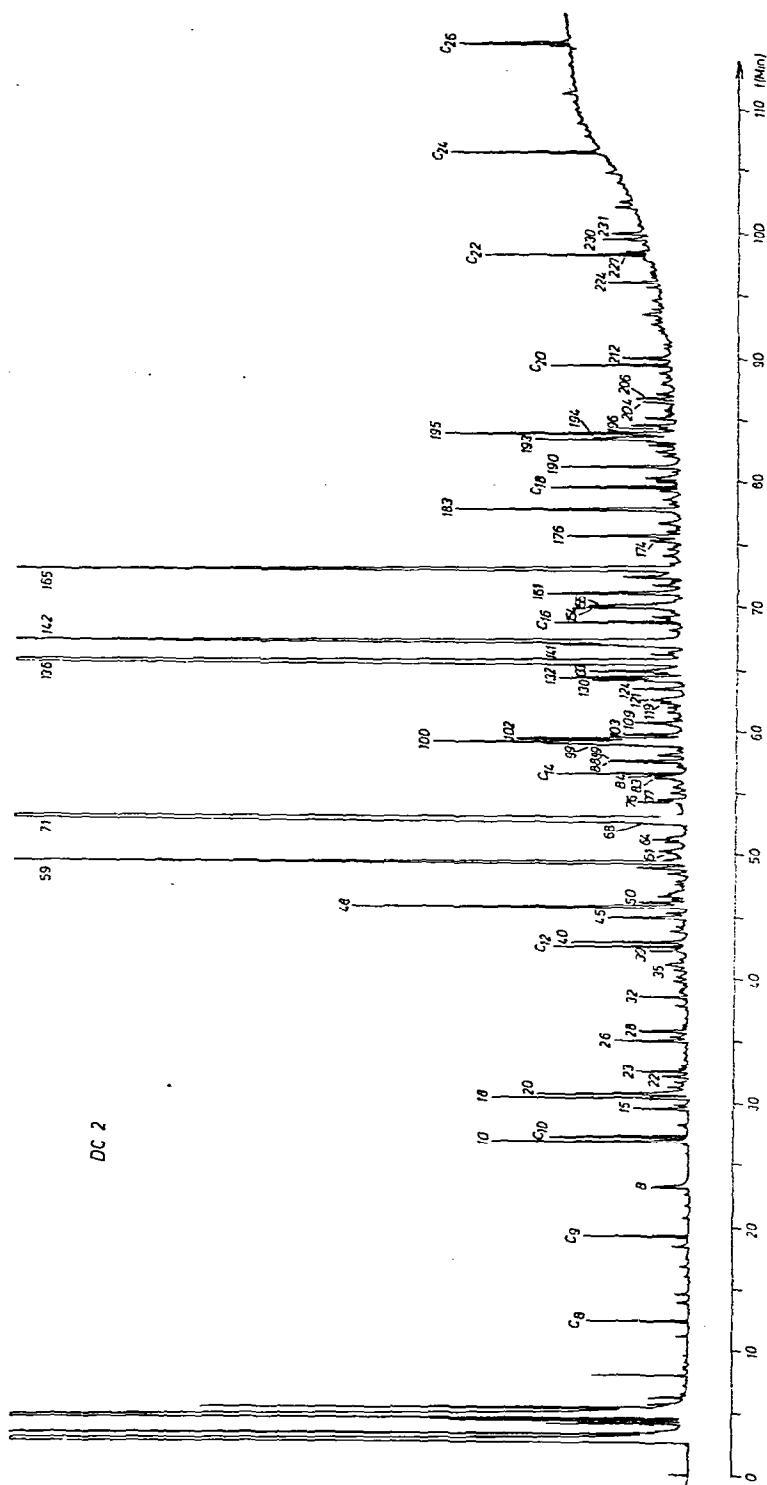


Fig. 4. Glaskapillargaschromatogramm der Fraktion DC 2.

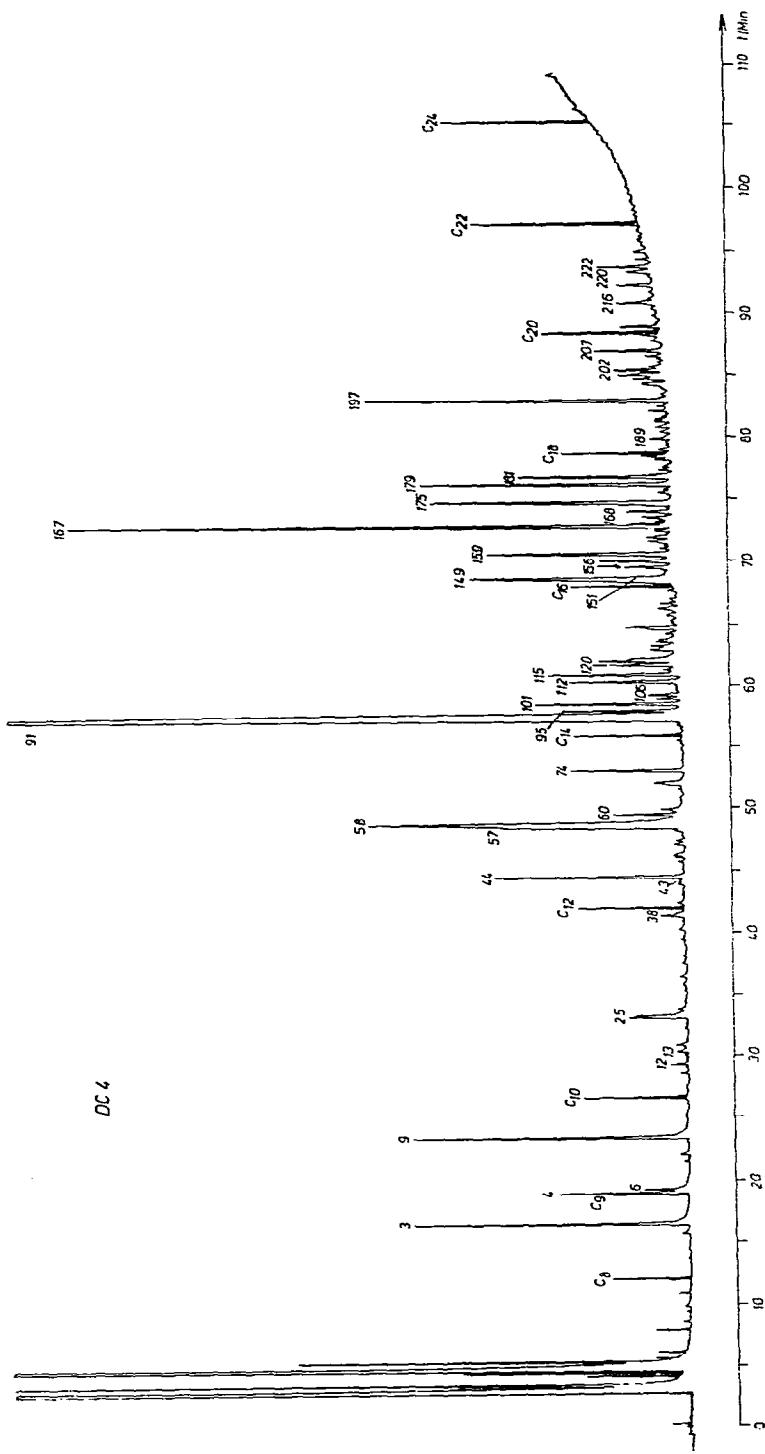
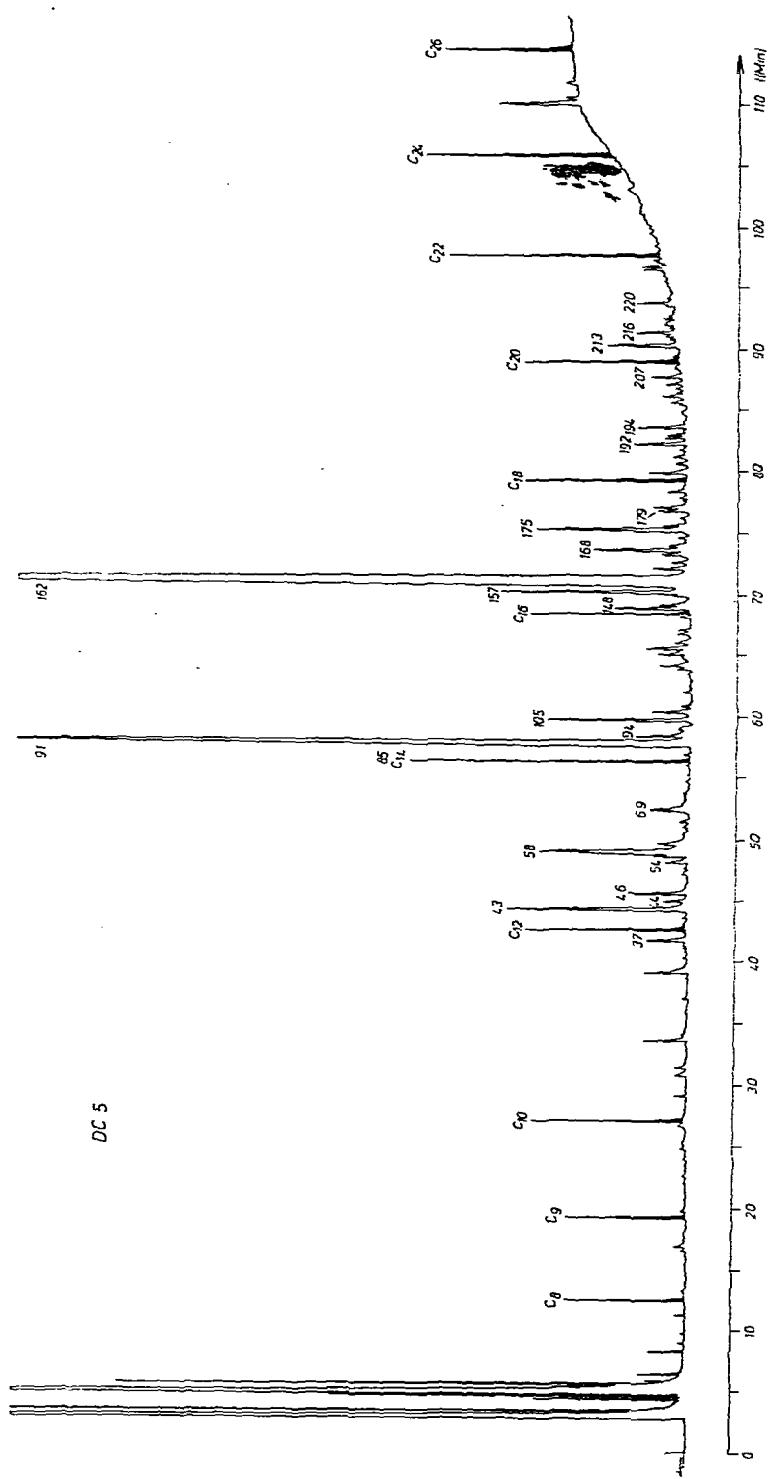
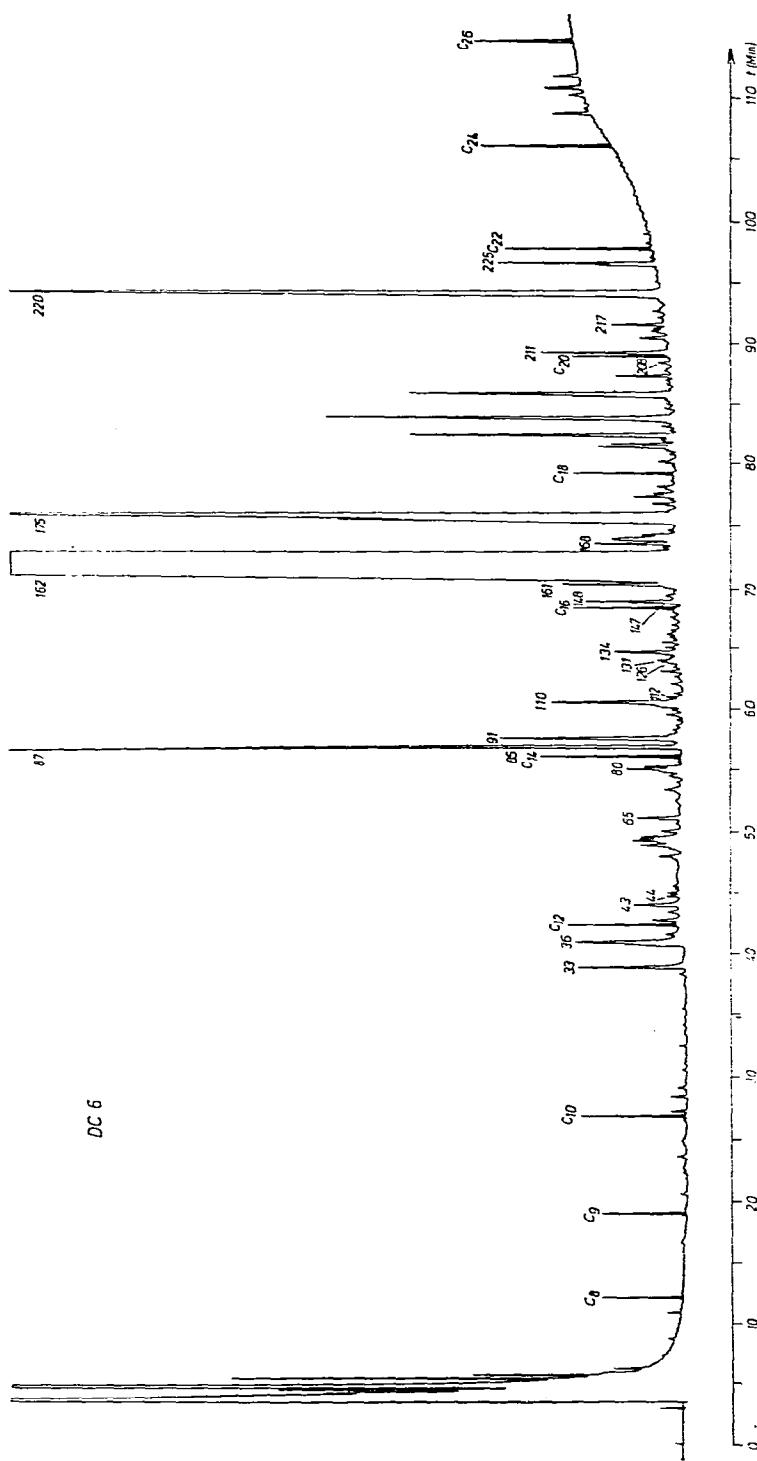
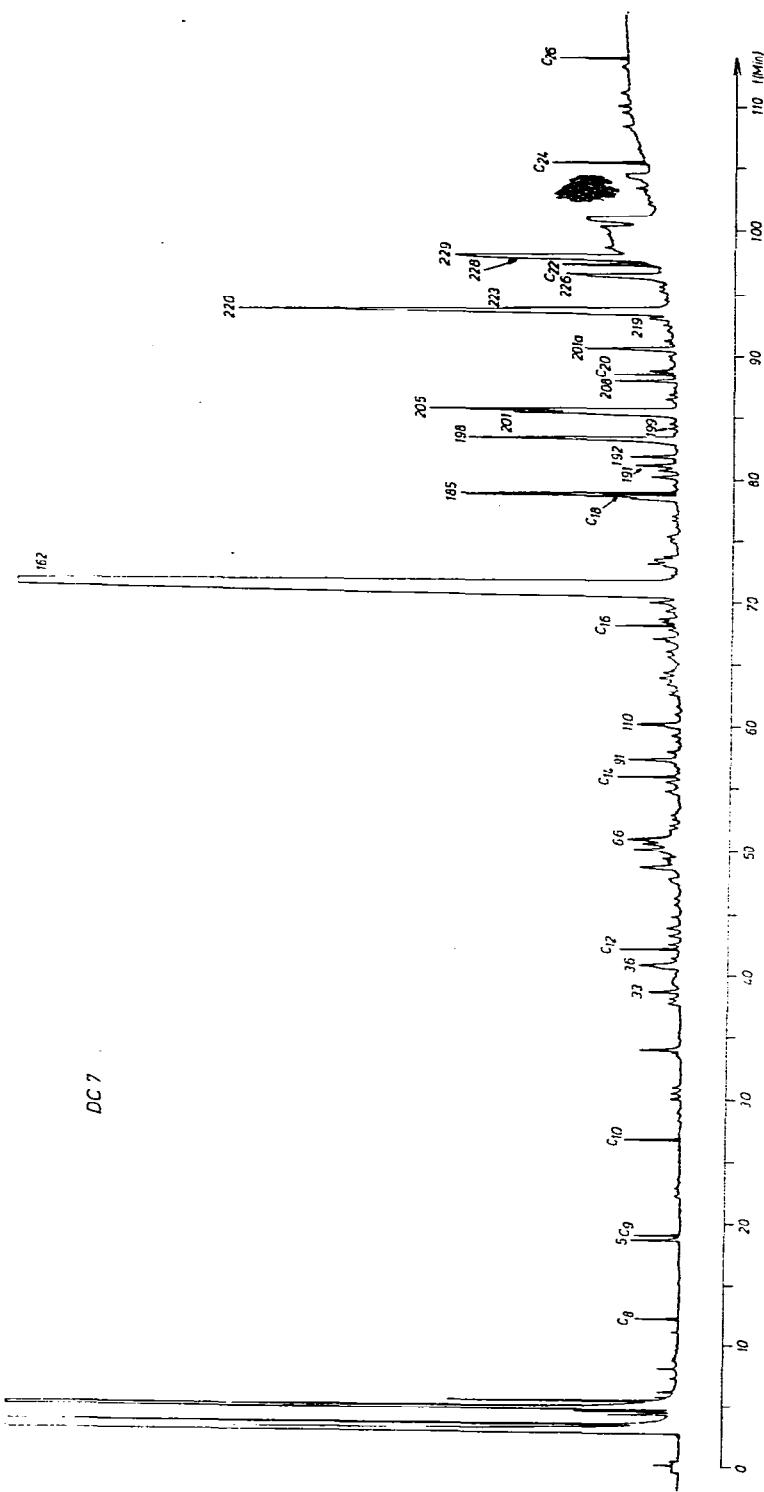


Fig. 6. Glaskapillargaschromatogramm der Fraktion DC 4.







Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
1		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	OH HO—CH <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> )—COOCH <sub>3</sub> ?	134?	104(2%), 88(100), 76(28), 59(93), 45(18), 43(10), 31(33)		
2	849	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C   H <sub>3</sub> C—C—CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub>   OH	132	117(52%, M <sup>+</sup> —15), 101(8), 3, 14, 22, 85(73), 75(17), 74(37), 73(12), 59(80), 43(100), 42(24), 41(18), 39(12), 31(40), 29(17), 27(18)		
3	860	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C   HO—CH <sub>2</sub> —CH—COOCH <sub>3</sub> ?	118	103(8%, M <sup>+</sup> —15), 100(10), 88(100), 87(41), 85(8), 71(7), 69(14), 59(52), 57(60), 56(44), 55(20), 41(28), 31(84)		
4	894	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C—CH—CH—COOCH <sub>3</sub> ?   OH CH <sub>3</sub>	132?	117(7%, M <sup>+</sup> —15), 114(3), 101(18), 88(100), 87(18), 85(22), 73(8), 61(9), 59(19), 57(84), 56(57), 45(58), 43(33)		
5*	894	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> P	H <sub>3</sub> CO—P=O   OCH <sub>3</sub>	140	140(15%, M <sup>+</sup> ), 110(100), 14 109(33), 95(27), 80(25), 79(29)		
6	898				134(2%), 100(7), 99(5), 88(8), 85(57), 57(27), 56(100), 45(10), 43(50), 41(44), 29(60), 28(75)		
7	943	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C—C(=O)—CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub>	130	130(2%, M <sup>+</sup> ), 115(15), 99(22), 88(8), 71(7), 59(12), 57(9), 55(16).	3	

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
8*	953	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		94	94(100%, M <sup>+</sup> ), 66(26), 65(21), 63(8), 39(24)	15	
9	955	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ?		146?	114(4%), 103(20), 102(48), 101(21), 87(100), 70(20), 55(95), 43(29), 41(20), 39(14), 31(37)		
10*	996	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	146	115(100%, M <sup>+</sup> -31), 114(27), 87(19), 59(59), 55(74)	14, 16--20	
11*	1011	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -	160	132(59%), 129(37), 101(30), 100(24), 69(30), 59(100), 55(24)	21	
12*	1014	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C>CH-CH <sub>2</sub> -CH-NH-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C     NH   CH <sub>3</sub>	159	100(100%, M <sup>+</sup> ), 58(46), 44(23)	3	
13	1024			102	102(100%), 88(5), 71(12), 70(12), 44(16), 42(55)		
14	1029	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ?		158	126(9%), 122(10), 111(100), 99(32), 98(28), 83(24), 71(54), 67(52), 55(86), 43(71), 41(33), 39(30)	Gemisch, Dicarbon- säure	

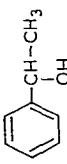
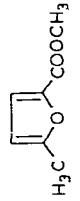
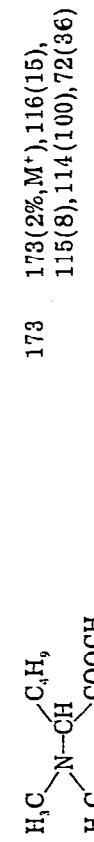
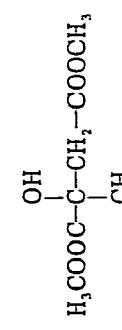
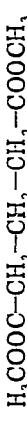
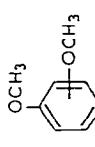
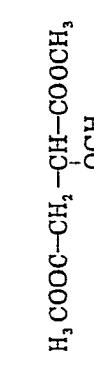
15	1031	$C_7H_{12}O_4$		160?	142(56%), 129(12), 128(8), 71(16), 69(21), 59(37), 55(23), 43(100), 41(10), 27(29)
16*	1035	$C_7H_{12}O_4$	$H_3COOC-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$	160	129(31%, M <sup>+</sup> -31), 128(18), 101(19), 100(18), 87(13), 74(7), 69(18), 59(100), 55(8), 41(22)
17*	1036	$C_8H_{10}O$		122	122(33%, M <sup>+</sup> ), 107(94), 105(12), 79(100), 78(23), 77(49), 51(23)
18*	1043	$C_7H_8O_3$		140	140(64%, M <sup>+</sup> ), 125(7), 109(100), 95(10), 81(9), 54(10)
19	1047	$C_8H_{16}O_3$	$C_4H_9-CH(OH)-CH_2-COOCH_3$	160?	142(8%), 103(61), 102(17), 100(21), 74(57), 71(71), 61(35), 55(35), 43(100)
20*	1047	$C_8H_8O$		108	108(94%, M <sup>+</sup> ), 107(100), 91(4), 90(7), 79(18), 77(22), 53(10)
21	1054	$C_9H_{16}O_2$	Lacton	156	156(2%, M <sup>+</sup> ), 113(15), 99(100), 73(24), 71(12), 69(13), 57(17), 56(23), 55(20), 43(87)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
22	1065				129(12%), 101(68), 69(10), 59(100), 55(8), 42(11), 41(19)		
23*	1070	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>		173	173(2%, M <sup>+</sup> ), 116(15), 115(8), 114(100), 72(36)		
24*	1072	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		136	136(33%, M <sup>+</sup> ), 105(100), 77(59), 51(25), 50(12)	3, 9, 24	
25*	1087	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>		176	127(4%, M <sup>+</sup> -49), 117(44), 99(7), 85(36), 74(33), 59(10), 43(100)	m/e 117 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	
26*	1102	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		160	129(54%, M <sup>+</sup> -31), 128(28), 101(48), 100(70), 97(10), 87(20), 74(10), 69(9), 59(100), 55(55)	20, 25	
27	1111	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		138	138(100%, M <sup>+</sup> ), 123(43), 95(52), 80(9), 77(35), 65(19), 52(20), 51(18), 41(19)		
28*	1113	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>		176	117(38%), 85(7), 75(100), 59(22), 55(10), 47(11), 43(10)		

29	1137	$C_8H_{12}O_4$	$H_3COOC-C_4H_6-COOCH_3$	172	141(44%, $M^+-31$ ), 140(44), 113(35), 112(10), 97(28), 85(20), 82(18), 81(44), 59(52), 55(32), 53(35)
30*	1137	$C_8H_{11}O_4$	$H_3COOC-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{ }{C}}-CH_2-COOCH_3$	174	143(65%, $M^+-31$ ), 142(22), 115(38), 114(77), 107(8), 101(72), 99(9), 83(18), 82(24), 74(26), 73(45), 71(18), 69(71), 59(100), 55(49), 43(41), 42(28), 41(48), 39(24)
31	1148	$C_8H_{11}O_4$	$H_3COOC-C_4H_6-COOCH_3$	172	141(55%, $M^+-31$ ), 140(93), 113(40), 112(100), 109(38), 108(15), 97(46), 85(12), 82(24), 81(25), 59(51), 57(36), 55(37), 53(53), 45(44), 41(40), 39(46)
32*	1149	$C_9H_{10}O_4$	$\begin{array}{c} CH_2-COOCH_3 \\   \\ \text{C}_6H_5 \end{array}$	150	150(24%, $M^+$ ), 91(100), 65(13), 63(5), 59(7), 51(4), 39(8)
33	1155	$C_7H_8O_3$ ?		140?	140(55%), 125(100), 122(11), 111(9), 110(7), 97(11), 95(10), 94(7), 83(6), 82(6), 71(10), 69(24), 54(11), 43(56)

(Fortsetzung S. 272)

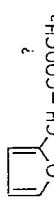
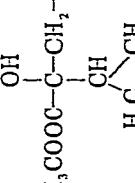
TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
34	1163	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C(CH <sub>3</sub> )=CH—CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub> ?	172	141(53%, M <sup>+</sup> —31), 140(100), 113(36), 112(84), 109(31), 108(17), 97(32), 85(8), 82(18), 81(24), 69(8), 59(35), 55(24), 53(42), 41(24), 39(36)		
35*	1176	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	$\begin{matrix} \text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$	190	161(2%, M <sup>+</sup> —29), 141(2), 131(40), 101(10), 99(22), 59(11), 57(100), 43(24), 29(27)		
36	1183	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{matrix}$	178	119(26%, M <sup>+</sup> —59), 101(2), 90(100), 75(8), 73(12), 60(13), 59(21), 45(10), 42(12), 33(91), 31(25), 29(32)		
37	1190				128(60%), 117(7), 85(7), 73(53), 58(29), 44(14), 43(93), 42(100)	Amino-	
38*	1191	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	$\begin{matrix} \text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	190	175(3%, M <sup>+</sup> —15), 157(5), 143(14), 141(7), 117(41), 101(11), 85(35), 74(10), 59(12), 43(100)	säure	

(Fortsetzung S. 274)

39	1195	$C_6H_{12}O_4$	$H_3COOC-C_4H_6-COOCH_3$	172	141(42%, $M^+-31$ ), 140(100), 113(47), 112(89), 109(22), 108(17), 99(9), 98(74), 97(33), 85(10), 82(23), 81(33), 59(46), 55(35), 53(51), 45(17), 42(17), 41(18), 39(36)	
40*	1206	$C_6H_{14}O_4$	$H_3COOC-(CH_2)_4-COOCH_3$	174	143(35%, $M^+-31$ ), 115(17), 114(60), 111(58), 101(55), 87(14), 83(22), 74(46), 73(30), 69(7), 59(100), 55(73), 43(40), 41(33)	16—20, 29
41	1207	$C_9H_{12}O_4$		152	152(100%, $M^+$ ), 137(49), 109(39), 107(7), 94(12), 91(22), 81(13), 79(15), 77(18), 66(16), 65(15), 51(9), 39(17)	substituiertes Pheno[
42	1220	$C_9H_{16}O_4$	$H_3COOC-C_5H_{10}-COOCH_3$	188	157(38%, $M^+-31$ ), 156(18), 136(23), 135(31), 129(45), 128(96), 115(11), 113(33), 102(25), 100(21), 97(50), 87(54), 74(35), 69(100), 68(38), 59(61), 55(70), 41(57)	Gemisch aus MG 188 und MG 168 $\alpha$ -Ethyl- verzweigt
43*	1226	$C_7H_{12}O_6$	$H_3COOC-CH(OH)-CH(OCH_3)-COOCH_3$	192	143(4%, $M^+-49$ ), 133(20), 105(13), 104(68), 103(74), 89(17), 77(19), 75(27), 74(24), 73(64), 59(36), 45(100), 33(28), 31(32)	1

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
44*	1235	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	H <sub>3</sub> COOC—CH—CH—COOCH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> CO OCH <sub>3</sub>	206	206(2%, M <sup>+</sup> ), 174(5), 159(4), 147(12), 119(6,8), 103(100), 88(20), 85(19), 75(37), 73(36), 59(20), 47(10), 45(36)	1	
45	1234		R—CH—CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub> OH		178(7%), 146(12), 119(10), 103(76), 74(55), 71(50), 61(32), 59(20), 55(24), 45(33), 43(100), 41(30)		
46	1244	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>		140?	140(32%), 126(29), 108(43), 102(30), 98(35), 87(76), 81(100), 80(45), 74(68), 70(35), 59(17), 57(24), 55(44), 54(31), 43(37), 41(43)		Genisch Dicarbon- säure und Furyl- essigsäure
47*	1245	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH—COOCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	188	157(24%, M <sup>+</sup> —31), 154(27), 129(31), 128(57), 126(19), 115(24), 101(18), 97(38), 88(76), 87(20), 74(32), 69(92), 68(22), 59(100), 55(44), 43(28), 41(57)		
48*	1247	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>		204	161(7%, M <sup>+</sup> —43), 145(50), 130(7), 129(7), 113(20), 102(17), 101(24), 74(14), 71(100), 59(20), 43(91)	18, 19	

49*	1248	$C_9H_{16}O_5$	$\begin{array}{c} OH \\   \\ H_3COOC-CH_2-C-CH_2-COOCH_3 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	nicht ganz rein
50*	1253	$C_9H_{16}O_4$	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2-CH_2 \\   \quad   \quad   \\ CH_2 \quad CH_3 \quad COOCH_3 \end{array}$	204    172(4%), 143(7), 131(28), 129(48), 117(18), 101(12), 99(20), 87(43), 85(17), 57(100), 55(18), 45(93), 43(35)
51	1268			$\alpha$ -Methyl- carbonsäure
52*	1272	$C_{10}H_{18}O_4$	$\begin{array}{c} H_3COOC-CH-CH_2-CH_2-CH_2 \\   \quad   \quad   \quad   \\ CH_3 \quad H_3C \quad COOCH_3 \end{array}$	188    157(38%, $M^+-31$ ), 128(43), 125(52), 115(100), 101(11), 97(18), 96(17), 87(24), 83(43), 74(53), 73(77), 69(70), 59(73), 55(77), 43(43), 41(52)
53	1275	$C_{10}H_{18}O_4$	$\begin{array}{c} H_3COOC-CH-CH_2-C_4H_9-COOCH_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ CH_3 \quad H_3C \quad C_4H_9 \end{array}$	202    171(13%, $M^+-31$ ), 143(24), 142(28), 129(63), 115(12), 111(22), 101(24), 97(11), 96(10), 88(100), 83(67), 74(23), 73(58), 69(97), 59(70), 55(28), 41(64)
				202    171(23%, $M^+-31$ ), 143(28), 142(38), 129(63), 115(13), 111(23), 101(14), 97(10), 96(10), 88(100), 83(67), 74(23), 73(58), 69(98), 59(69), 55(24), 41(64)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
54	1281	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Lacton	168?	168(2%), 157(9), 154(10), 140(8), 129(14), 99(100), 85(32), 71(19), 68(22), 59(18), 56(21), 55(24), 43(91), 41(13)	siehe Nr. 21	
55	1286	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub>	186	155(30%, M <sup>+</sup> -31), 154(43), 127(38), 126(100), 111(11), 95(18), 94(20), 85(23), 67(43), 59(59), 53(21)		
56	1291	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C=CH-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	188	188(3%, M <sup>+</sup> ), 158(4), 141(6), 129(35), 128(13), 125(10), 115(69), 101(11), 97(9), 87(10), 69(20), 59(59), 55(82), 45(100)	14, 45	
57*	1292	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	HO- $\text{H}_2\text{C}\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}\right]\text{COOCH}_3$	156	156(24%, M <sup>+</sup> ), 139(9), 127(10), 125(37), 123(18), 97(100), 95(10), 79(8), 69(37), 41(49), 39(23)	16, 20, 30, 31	
58	1295	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub>		203	203(1%, M <sup>+</sup> ), 172(8), 144(100), 139(6), 116(11), 84(73), 42(22)		

(Fortsetzung S. 278)

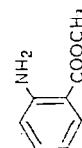
59	1298	$C_9H_{14}O_4$	$H_3COOC-C_5H_8-COOCH_3$	186	186(2%, $M^+$ ), 155(12), 154(14), 127(37), 126(30), 122(44), 113(41), 100(14), 99(16), 95(20), 85(77), 84(46), 81(18), 71(47), 67(80), 59(100), 55(22), 53(18), 43(21), 41(61), 39(32)	Gemisch
60	1307	$C_{10}H_{16}O_2$	Lacton	168	168(9%), 159(9), 151(7), 140(8), 131(26), 119(11), 99(100), 74(10), 71(56), 59(12), 57(11), 55(34), 43(29)	Gemisch
61	1307				144(89%), 115(12), 103(20), 102(35), 95(12), 88(100), 74(13), 71(28), 59(49), 58(24), 43(93), 41(54)	
62*	1309	$C_9H_{16}O_4$	$H_3COOC-(CH_2)_5-COOCH_3$	188	157(38%, $M^+-31$ ), 128(35), 125(39), 115(97), 111(18), 100(12), 97(30), 87(25), 83(45), 74(100), 73(40), 69(71), 59(85), 55(86), 43(71), 41(57)	62
63*	1314	$C_8H_9NO_2$		151	151(56%, $M^+$ ), 120(32), 119(100), 92(53), 65(25), 52(7), 39(12)	32

TABELLE I (Fortsetzung)

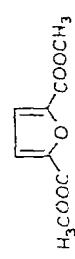
Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
64	1324	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>		166	166(20%, M <sup>+</sup> ), 144(14), 108(100), 107(37), 91(22)		Gemisch, acetylierte Aminosäure
65	1327	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	acetylierte Aminosäure	159	159(7%, M <sup>+</sup> ), 141(6), 127(12), 117(24), 114(12), 103(24), 88(29), 85(100), 74(18), 71(28), 61(9), 59(24), 57(34), 43(58)		
66	1328			235?	235(7%), 217(3), 191(9), 175(14), 162(13), 161(30), 147(36), 131(8), 119(7), 105(9), 89(45), 75(21), 73(100), 59(18), 45(17)		
67	1338	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -COOCH <sub>3</sub>	202	171(23%, M <sup>+-31</sup> ), 142(24), 139(33), 129(100), 110(13), 105(14), 97(59), 87(28), 83(24), 74(58), 69(91), 59(38), 55(56), 43(24), 41(44)		
68*	1341	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH} \end{array}$	218	162(8%, M <sup>+-56</sup> ), 159(54), 141(9), 130(20), 127(10), 102(25), 101(24), 85(96), 74(22), 59(18), 57(100), 43(33), 41(26)		

69 1343

122(18), 101(11),  
 96(20), 90(34), 81(88),  
 80(50), 74(100), 59(24),  
 55(34), 43(58), 41(53)

70\* 1345 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>

166 166(45%, M<sup>+</sup>), 135(100), 9, 26, 33  
 107(14), 92(17), 77(27),  
 64(13), 63(10), 50(6)

71\* 1346 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>

184 184(34%, M<sup>+</sup>), 153(100), 3, 16, 31,  
 126(6), 125(5), 95(8), 34  
 69(7), 66(5), 59(11),  
 53(5), 38(17)

72\* 1351 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>

202 171(27%, M<sup>+</sup>-31), 18, 19  
 142(18), 139(17),  
 129(80), 111(18),  
 110(10), 101(18),  
 97(63), 87(23), 83(19),  
 82(23), 74(64), 69(100),  
 59(56), 55(42), 43(37),  
 41(56)

73 1357

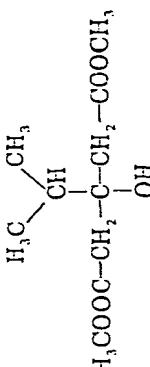
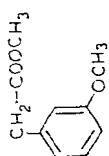
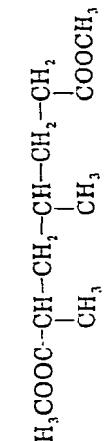
220? 189(5%, M<sup>+</sup>-31),  
 161(90), 157(18),  
 156(17), 153(12),  
 133(14), 129(50),  
 101(100), 99(18), 98(14),  
 71(17), 69(26), 59(30),  
 55(35), 41(36)

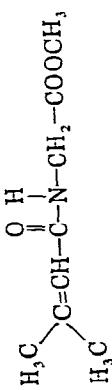
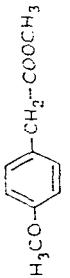
74 1359

184? 184(2%), 169(4),  
 156(51), 154(24),  
 141(12), 99(74), 98(47),  
 96(26), 84(13), 71(32),  
 69(74), 68(33), 56(45),  
 41(100)

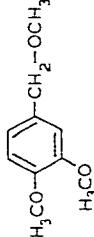
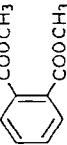
Gemisch

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
75	1366	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ?	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -COOCH <sub>3</sub>	202	171(22%, M <sup>+</sup> -31), 155(4), 143(77), 139(19), 129(53), 127(18), 125(20), 116(38), 111(60), 101(11), 97(57), 87(15), 83(58), 74(50), 73(37), 69(71), 59(49), 55(100), 43(42), 41(51)		2-Propyl-glutarsäure?
76*	1367	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	218	175(8%, M <sup>+</sup> -43), 145(49), 143(96), 113(18), 101(54), 74(9), 71(100), 69(9), 59(28), 43(62)		
77	1370	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ?		202?	187(78%), 186(31), 159(18), 154(24), 127(100), 126(55), 113(23), 101(24), 99(37), 95(27), 85(12), 75(24), 59(83), 55(23), 41(41)		
78*	1380	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		180	180(45%, M <sup>+</sup> ), 149(4), 148(4), 121(100), 91(23), 88(10), 78(13), 77(9), 65(7), 59(7), 51(6)		
79	1380	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>		216	185(9%, M <sup>+</sup> -31), 184(3), 157(14), 129(38), 125(10), 114(8), 101(11), 97(32), 88(100), 83(7), 73(11),		

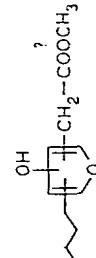
80	1386	$C_8H_{13}NO_3$		$H_3C$ $\diagdown$ $\diagup$ $C=CH-C(OH)=N-CH_2-COOCH_3$	171 139(5), 120(7), 112(11), 88(10), 83(100), 82(25), 55(83)	171 171(14%, $M^+$ ), 156(3), 139(5), 120(7), 112(11), 88(10), 83(100), 82(25), 55(83)	35-38
81	1388	$C_6H_{10}N_2O_4$			198? 166(25), 137(28), 109(6), 81(10), 80(9)	198(14%, $M^+$ ), 167(100), 166(25), 137(28), 109(6), 81(10), 80(9)	
82	1393	$C_{11}H_{20}O_4$ ?		$H_3COOC-C_7H_{14}-COOCH_3$ ?	216? 184(12), 157(8), 156(7), 153(14), 143(100), 129(23), 111(85), 101(51), 83(65), 69(55), 59(70), 55(66), 41(38)	185(4%, $M^+-31$ ), 184(12), 157(8), 156(7), 153(14), 143(100), 129(23), 111(85), 101(51), 83(65), 69(55), 59(70), 55(66), 41(38)	
83*	1393	$C_{10}H_{12}O_3$			180 78(7), 77(6), 59(8), 55(7)	180(15%, $M^+$ ), 121(100), 78(7), 77(6), 59(8), 55(7)	9
84	1397	$C_{10}H_{16}O_4$		$H_3COOC-C_6H_{10}-COOCH_3$	200 168(5), 152(10), 140(38), 136(60), 127(18), 126(16), 109(23), 108(24), 99(22), 85(70), 81(62), 80(38), 74(46), 67(80), 59(82), 55(44), 53(30), 45(26), 43(48), 41(93), 39(42), 15(100)	200(3%, $M^+$ ), 169(12), 168(5), 152(10), 140(38), 136(60), 127(18), 126(16), 109(23), 108(24), 99(22), 85(70), 81(62), 80(38), 74(46), 67(80), 59(82), 55(44), 53(30), 45(26), 43(48), 41(93), 39(42), 15(100)	
85	1400				134? 102(100), 91(8), 77(5), 70(4), 67(5), 65(7), 51(4), 42(39)	134(34%, $M^+$ ), 119(5), 102(100), 91(8), 77(5), 70(4), 67(5), 65(7), 51(4), 42(39)	

*(Fortsetzung S. 282)*Hetero-  
cyclische  
Verbindung  
2N?

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
86*	14110	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOCH <sub>3</sub>	202	171(50%, M <sup>+</sup> -31), 142(10), 139(19), 138(65), 129(82), 114(11), 111(23), 110(17), 101(9), 97(64), 87(36), 83(39), 74(100), 69(90), 59(63), 55(78), 43(64), 41(65)	18-20	
87*	14113	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> *		182	182(48%, M <sup>+</sup> ), 167(4), 166(5), 151(100), 139(4), 135(3), 107(10), 91(6), 77(8), 65(9), 53(3), 51(7), 45(6)		
88*	14114	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		194	194(9%, M <sup>+</sup> ), 163(100), 135(8), 133(5), 92(11), 77(23)		
89	14116	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>		200?	198(3%), 170(4), 163(8), 143(18), 123(7), 111(25), 97(10), 87(18), 83(19), 74(19), 71(12), 69(23), 55(27), 43(100)		
90	1423	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>		200?	200(5%, M <sup>+</sup> ), 182(12), 169(17), 154(27), 151(53), 150(23), 141(24), 140(52), 125(11), 122(19), 109(25), 108(29), 99(31), 95(32), 81(100), 80(21), 74(18), 67(27), 59(43), 55(16), 53(17),		

91*	1424	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	<chem>OC(=O)C(C(=O)OCC)C(=O)OCC</chem>	153(7), 143(100), 111(6), 101(82), 84(5), 74(7), 69(13), 59(36), 57(12), 43(23)
92	1428	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Methylaconitsäuretrimethylester (Artefakt)	199(38%, M <sup>+</sup> -31), 198(20), 171(72), 167(36), 166(81), 157(22), 139(61), 129(18), 127(16), 111(54), 101(9), 83(17), 81(13), 75(18), 59(74), 55(23), 53(41), 15(100)
93	1431			Gemisch
94*	1435	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	<chem>CC(=O)C(C(=O)OCC)C(=O)OCC</chem>	196(12%, M <sup>+</sup> ), 174(10), 165(8), 163(20), 160(11), 139(46), 133(24), 132(22), 131(61), 115(12), 105(23), 104(18), 103(20), 91(100), 85(17), 77(20), 65(23), 55(11), 51(13)
95	1435	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	<chem>CC(=O)C(C(=O)OCC)C(=O)OCC</chem>	234 175(4%, M <sup>+</sup> -59), 171(3), 14, 17 159(3), 143(100), 115(90), 111(12), 101(13), 99(9), 87(8), 84(9), 83(53), 59(53), 55(75)
			H <sub>3</sub> COOC-C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> -COOCH <sub>3</sub>	230 199(38%, M <sup>+</sup> -31), 198(52), 171(17), 170(47), 167(53), 166(77), 155(13), 139(85), 138(31), 127(7), 123(8), 111(45), 83(54), 59(71), 53(56), 15(100)

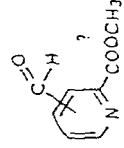
TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
96	1438	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> —COOCH <sub>3</sub>	214	182(25%, M <sup>+</sup> —32), 155(12), 154(31), 151(34), 150(32), 140(12), 130(14), 125(11), 123(23), 122(43), 115(14), 113(11), 109(21), 99(24), 98(33), 95(41), 85(100), 81(53), 79(23), 74(28), 68(19), 67(28), 59(60), 55(43), 43(42), 41(44)		
97	1435			179?	184(48%), 133(10), 116(100), 105(7), 103(6), 91(9), 77(7), 65(6), 56(9), 42(18)		
98	1440	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Methyaconsäuretrimethylster (Artefakt)	230	215(7%, M <sup>+</sup> —15), 199(32), 171(75), 167(38), 166(70), 157(41), 139(45), 129(11), 127(11), 125(10), 111(52), 101(8), 85(7), 83(11), 81(10), 75(9), 59(67), 55(11), 53(38), 15(100)		
99	1441	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		212	212(24%, M <sup>+</sup> ), 153(100), 111(68), 94(30), 79(10), 66(9), 59(28)		

100	1443	$C_{10}H_{16}O_7$	$\begin{array}{c} OH \\   \\ H_3COOC-CH_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2-COOCH_3 \\   \\ H_3COOC \end{array}$	248?	189(10%), 157(100), 125(30), 59(23)
101	1445	$C_{11}H_{18}O_5$ ?	$H_3COOC-C_7H_{12}O-COOCH_3$	230?	215(7%, $M^{+}-15$ ), 199(38), 198(13), 171(100), 167(47), 166(90), 157(28), 139(62), 129(21), 127(17), 117(38), 111(65), 85(37), 81(18), 53(46)
102*	1446	$C_9H_{10}O_5$	$HO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	166	166(23%, $M^{+}$ ), 107(100), 78(8), 77(20), 59(11), 51(10) 26, 30, 33, 39
103	1452			178	160(100%, $M^{+}-18$ ), 119(31), 101(21), 100(54), 87(23), 59(59), 42(33)
104*	1453	$C_{11}H_{20}O_4$	$\begin{array}{c} CH_3-CH-(CH_2)_4-COOCH_3 \\   \\ H_3COOC \end{array}$	216	185(43%, $M^{+}-31$ ), 170(10), 156(12), 153(23), 152(43), 143(97), 139(24), 125(27), 111(83), 101(27), 97(22), 87(18), 83(100), 82(32), 74(93), 69(70), 59(72), 55(99), 43(63), 41(70)

(Fortsetzung S. 286)

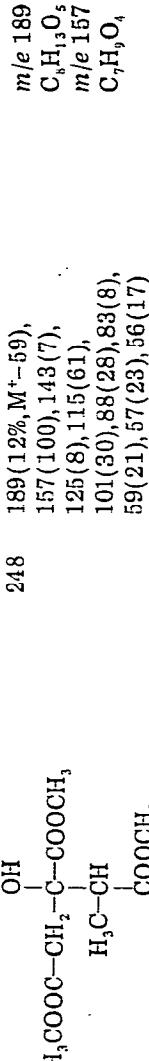
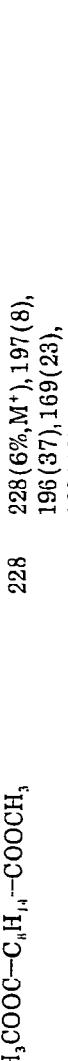
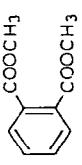
TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel		MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
105	1456	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	Isomeres der Isocitronensäure		234	202(3%, M <sup>+</sup> -31), 175(28), 174(8), 171(7), 146(13), 143(86), 115(100), 114(23), 111(8), 101(7), 87(13), 83(47), 59(42), 55(74)		14, 17
106	1456	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>			165	165(38%), 164(62), 137(55), 136(70), 107(89), 106(27), 93(18), 79(97), 78(100), 77(32), 65(9), 51(18), 50(33)		
107	1463	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> -COOCH <sub>3</sub>		214	182(38%, M <sup>+</sup> -32), 155(12), 151(18), 150(9), 149(12), 127(23), 123(18), 122(17), 113(9), 112(16), 99(8), 95(100), 88(36), 67(27), 59(28), 57(18), 55(23)		
108	1466	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> -COOCH <sub>3</sub>		214	214(3%, M <sup>+</sup> ), 182(35), 155(20), 154(25), 151(34), 150(36), 141(9), 140(12), 123(28), 122(34), 109(24), 108(17), 99(20), 95(60), 94(24), 88(9), 85(18), 81(100), 79(19), 74(31), 67(33), 59(38), 55(44), 53(24), 43(27), 41(41)		

109	1469	$C_{11}H_{20}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{14}-COOCH_3$	216	185(11%, $M^+$ ), 31, 184(8), 156(13), 143(75), 124(7), 116(100), 111(73), 101(84), 84(20), 83(63), 74(27), 69(23), 59(67), 55(74), 43(57)
110*	1471	$C_8H_9NO_4$		183	183(11%, $M^+$ ), 124(40), 95(100), 67(4), 43(5), 39(11)
111	1471	$C_{12}H_{20}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{14}-COOCH_3$	228	228(7%, $M^+$ ), 194(24), 168(18), 165(33), 164(28), 163(97), 141(23), 136(20), 135(19), 127(62), 123(24), 109(30), 108(18), 104(9), 103(15), 99(10), 88(100), 85(38), 81(77), 59(38), 55(42), 41(45)

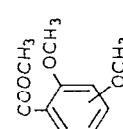
(Fortsetzung S. 288)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel		MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
112*	1473	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>			248	189(12%, M <sup>+</sup> -59), 157(100), 143(7), 125(8), 115(61), 101(30), 88(28), 83(8), 59(21), 57(23), 56(17)		m/e 189 C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> m/e 157 C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>
113	1475	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>			228	228(6%, M <sup>+</sup> ), 197(8), 196(37), 169(23), 168(48), 165(53), 164(31), 154(24), 139(44), 137(25), 136(20), 123(31), 122(25), 109(76), 99(46), 95(100), 93(27), 88(23), 81(64), 67(50), 59(68), 55(56), 41(66)		
114	1476	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>			216	184(8%, M <sup>+</sup> -32), 156(13), 143(93), 116(100), 111(64), 101(31), 83(57), 74(30), 69(28), 59(62), 55(72), 43(52)		Isomer mit 109
115	1483	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>			248	189(12%, M <sup>+</sup> -59), 161(6), 157(100), 125(11), 115(62), 101(33), 88(30), 59(32), 57(24), 56(22)		Isomer mit 112
116*	1481	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>			194	194(23%), 163(100), 135(12), 120(8), 103(8), 95(17), 77(10), 76(15), 50(8)		

117	1487	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$\text{H}_3\text{COOC}-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-(\text{C}_6\text{H}_{12})-\text{COOCH}_3$	230	199(1.1%, $\text{M}^+ - \delta^{13}\text{C}$ ), 192(13), 171(18), 166(23), 157(40), 143(22), 125(18), 111(17), 101(15), 97(55), 90(10), 88(100), 83(21), 74(28), 69(54), 59(42), 57(19), 55(67), 41(53)
118	1490	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_7\text{H}_{12}-\text{COOCH}_3$	214	208(8%), 177(13), 176(12), 157(38), 151(56), 150(100), 140(32), 125(33), 97(29), 83(54), 81(75), 80(67), 74(74), 55(73), 43(49), 41(73)
119	1493	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}-\text{COOCH}_3$	214	214(6%, $\text{M}^+$ ), 196(8), 165(26), 143(16), 107(25), 101(74), 88(50), 82(100), 75(23), 69(53), 67(26), 55(25), 43(28), 41(56)
120	1496	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{COOC} \end{array}$	262	189(22%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ ), 185(4), 175(10), 157(82), 143(100), 115(30), 111(17), 101(79), 87(9), 74(18), 69(18), 59(29), 43(60), 29(44)
121	1498				220(16%, $\text{M}^+$ ), 198(10), 189(8), 183(19), 174(100), 151(24), 147(29), 146(25), 141(27), 115(27), 114(34), 101(9), 91(13), 87(33), 74(17), 71(36), 59(44)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
122	1498	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> -COOCH <sub>3</sub> ?	214	183(7%, M <sup>+</sup> -31), 182(8), 155(13), 154(15), 151(29), 150(90), 141(17), 140(24), 123(37), 122(36), 114(20), 109(29), 99(17), 95(50), 81(98), 80(68), 74(55), 67(60), 59(100), 55(67), 54(37), 43(44), 41(81), 39(43)		
123	1508	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> -COOCH <sub>3</sub>	228	197(9%, M <sup>+</sup> -31), 196(19), 169(8), 168(8), 165(10), 164(20), 136(18), 109(32), 95(28), 74(12), 73(100), 59(14), 55(12), 53(11), 41(13)		
124	1513	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>		196?	196(100%, M <sup>+</sup> ), 181(52), 165(83), 163(46), 151(14), 150(13), 135(12), 125(17), 123(18), 122(15), 107(45), 92(13), 79(28), 77(27), 63(10)		
125*	1514	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> -COOCH <sub>3</sub>	216	185(4.8%, M <sup>+</sup> -31), 152(70), 143(38), 125(21), 124(20), 111(55), 101(11), 98(20), 97(29), 87(37), 84(33), 83(66), 74(99), 69(38), 59(57), 55(100), 42(57), 41(60)	14	

Gemisch

126	1514		159(5%), 132(10), 117(9), 101(35), 88(69), 85(25), 75(100), 74(30), 73(20), 71(17), 59(12), 45(23)
-----	------	--	---

127*	1517	$C_{10}H_{12}O_4$		196	196(6%, M <sup>+</sup> ), 171(4), 137(100), 135(8), 109(22), 107(5), 94(18), 77(19), 66(9), 51(7)
128*	1520	$C_{10}H_{12}O_3$		180	180(49%, M <sup>+</sup> ), 165(100), 122(12), 107(12), 94(16), 79(16), 77(30), 43(22)

129	1523	$C_{12}H_{20}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{14}-COOCH_3$	228	228(3%, M <sup>+</sup> ), 197(44), 196(79), 168(100), 165(12), 164(22), 154(20), 153(76), 140(57), 137(22), 136(24), 125(43), 121(39), 112(74), 109(81), 108(81), 95(84), 94(45), 83(37), 67(43), 59(82), 55(72), 53(44), 41(82), 39(50)
-----	------	-------------------	-----------------------------	-----	--

Gemisch

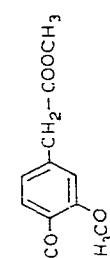
130	1524	$C_{10}H_{12}O_3$ ?	180?	180(30%), 179(75), 152(32), 151(100), 138(18), 123(11), 122(8), 107(7), 106(5), 95(23), 94(24), 67(51), 66(44), 53(23), 41(23)
-----	------	---------------------	------	--

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
131	1528				155(8%), 126(11), 117(16), 99(11), 85(97), 75(100), 74(48), 59(16), 55(20)		Gemisch
132	1528	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>n</sub> H <sub>4</sub> -COOCH <sub>3</sub>	228?	228(8%, M <sup>+</sup> ), 198(11), 179(15), 170(8), 168(12), 157(13), 155(37), 129(10), 126(13), 125(15), 101(15), 100(18), 96(23), 95(73), 94(40), 84(24), 81(100), 74(37), 67(48), 59(70), 55(23), 43(37), 41(60)		
133	1537	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	R-C(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	212	212(27%, M <sup>+</sup> ), 181(32), 180(62), 153(33), 152(100), 151(80), 139(78), 135(28), 124(17), 121(94), 111(14), 94(16), 93(15), 81(16), 79(18), 66(19), 65(20), 61(14), 59(22), 51(20)		Gemisch
134	1539	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-C(=O)-N(H)-CH(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	215?	215(1%, M <sup>+</sup> ), 172(3), 156(37), 114(100), 99(11), 88(14), 60(8), 56(13), 55(15), 43(47), 30(30)		
135*	1540	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	196	196(23%, M <sup>+</sup> ), 155(12), 153(4), 137(100), 122(11), 94(9)		42-46

136*	1548	$C_{10}H_{12}O_4$		196* 165(94), 153(18), 149(8), 137(40), 125(10), 107(23), 79(26), 77(20), 59(18), 51(20)	196*(100%, $M^+$ ), 181(13), 26, 33
137	1550	$C_{12}H_{22}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{16}-COOCH_3$	230 169(11), 157(67), 137(48), 125(82), 111(30), 109(18), 101(17), 97(57), 87(29), 83(64), 81(26), 74(63), 69(64), 59(55), 55(100), 43(50), 41(71)	199(22%, $M^+-31$ ), 169(11), 157(67), 137(48), 125(82), 111(30), 109(18), 101(17), 97(57), 87(29), 83(64), 81(26), 74(63), 69(64), 59(55), 55(100), 43(50), 41(71)
138	1655	$C_{12}H_{22}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{16}-COOCH_3$	230 166(32), 157(62), 139(19), 138(22), 125(67), 101(23), 98(24), 97(52), 87(23), 84(19), 83(48), 81(17), 74(80), 69(50), 59(58), 55(100), 43(58), 41(56)	199(31%, $M^+-31$ ), 166(32), 157(62), 139(19), 138(22), 125(67), 101(23), 98(24), 97(52), 87(23), 84(19), 83(48), 81(17), 74(80), 69(50), 59(58), 55(100), 43(58), 41(56)
139	1657	$C_{12}H_{20}O_4$	$H_3COOC-CH(\text{CH}_3)-C_6H_{10}-COOCH_3$	228 196(30), 169(12), 168(16), 164(43), 149(37), 136(43), 124(18), 109(100), 108(29), 101(17), 96(24), 95(52), 88(18), 82(44), 81(43), 69(23), 67(37), 59(57), 55(58), 53(23), 43(22), 41(53), 39(37)	197(11%, $M^+-31$ ), 196(30), 169(12), 168(16), 164(43), 149(37), 136(43), 124(18), 109(100), 108(29), 101(17), 96(24), 95(52), 88(18), 82(44), 81(43), 69(23), 67(37), 59(57), 55(58), 53(23), 43(22), 41(53), 39(37)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
140	1573	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>n</sub> H <sub>14</sub> —COOCH <sub>3</sub>	228	197(11%, M <sup>+</sup> —31), 196(28), 169(8), 168(11), 165(22), 164(40), 155(31), 143(18), 136(24), 123(37), 122(23), 111(13), 101(7), 95(100), 81(32), 79(18), 74(22), 69(19), 67(34), 59(40), 55(38), 43(26), 41(41), 39(23)		
141	1574			197?	197(66%, M <sup>+</sup> ), 169(13), 133(88), 132(56), 105(57), 104(81), 94(18), 77(46), 76(95), 74(32), 50(73), 43(100)		
142*	1579	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>		210	210(34%, M <sup>+</sup> ), 195(3), 151(100), 135(7), 107(12), 91(4), 90(4), 78(6), 77(6), 65(7), 59(3), 51(4).	9, 26, 33	wahrscheinlich Δ 5 Doppelbindung
143	1583	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>n</sub> H <sub>14</sub> —COOCH <sub>3</sub>	228	196(18%, M <sup>+</sup> —32), 165(27), 164(36), 136(17), 123(18), 122(17), 119(33), 95(23), 94(24), 81(47), 80(43), 79(27), 74(100), 67(33), 59(26), 55(27), 43(44), 41(42)		

(Fortsetzung S. 296)

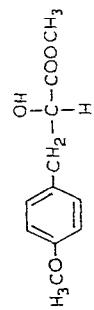
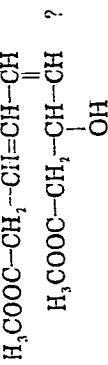
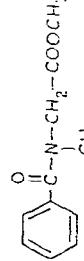
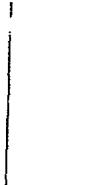
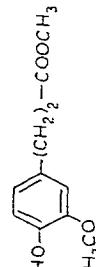
144	1587	$C_{12}H_{18}O_4$	$H_3COOC-C_6H_{12}-COOCH_3$	226 194(14), 166(23), 163(29), 162(44), 152(40), 135(23), 134(24), 107(18), 106(20), 93(83), 92(64), 91(46), 79(83), 77(38), 74(100), 71(20), 67(23), 59(47), 55(17), 53(18), 43(17), 41(45), 39(29)	Isomer zu 153
145*	1595	$C_{11}H_{14}O_4$		210 210(8%, M+), 192(3), 151(7), 121(100), 91(11), 78(10), 77(11)	26, 30, 47
146	1605	$C_{11}H_{16}O_5$	$H_3COOC-CH_2-CH=CH-CH-\overset{  }{C}(OH)-CH_2-$ 	228 197(24), 178(11), 177(8), 168(25), 165(16), 164(15), 155(89), 151(40), 146(18), 137(16), 136(24), 123(100), 109(18), 108(30), 95(90), 81(82), 74(71), 67(55), 59(52), 55(49), 43(39), 41(56), 39(27)	
147	1607			199(17%, M+), 168(5), 167(8), 144(28), 140(9), 131(17), 112(18), 111(37), 110(19), 90(43), 83(100), 68(12), 67(18), 55(75)	

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
148	1610	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> —COOCH <sub>3</sub>	188?	157(1.2%), 128(4.3), 125(24), 109(10), 98(14), 97(23), 96(19), 81(30), 79(23), 75(100), 68(76), 67(43), 59(38), 57(36), 55(80), 43(60), 41(94)		
149	1610	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *	Methylimidazoldicarbonsäure	198	198(10%, M <sup>+</sup> ), 167(31), 166(100), 139(53), 135(18), 109(60), 107(30), 80(8), 51(24)		
150*	1612	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> COOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —COOCH <sub>3</sub>	230	199(38%, M <sup>+</sup> —31), 170(5), 166(23), 157(43), 139(18), 138(32), 125(58), 98(62), 97(44), 87(37), 84(50), 83(35), 74(100), 69(38), 59(47), 55(97), 43(58), 41(49)	48	
151*	1614	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>		207	207(2%, M <sup>+</sup> ), 148(34), 105(100), 77(35), 51(13)	3, 14, 38, 49–52	Gemisch
152	1618				222(7%, M <sup>+</sup> ), 189(100), 188(52), 185(18), 174(11), 163(12), 160(42), 158(32), 146(18), 143(22), 129(31), 128(19), 103(35), 91(18), 88(18), 76(19), 74(16), 55(28)		

153	1620	$C_{12}H_{18}O_4$	$\begin{array}{c} CH_2-(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_3 \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	226	$226(3\%, M^+), 210(11),$ 195(14), 194(11), 179(13), 178(10), 166(24), 163(44), 162(38), 152(35), 137(18), 135(30), 134(32), 121(40), 107(26), 97(17), 95(23), 94(36), 93(62), 92(46), 91(37), 79(100), 77(41), 74(80), 67(25), 65(20), 59(56), 55(61), 43(64), 41(40), 39(33)	53
154	1622	$C_{12}H_{20}O_5$	$H_3COOC-C_8H_{14}O-COOCH_3$	244	$213(12\%, M^+, -31),$ 212(14), 195(10), 184(15), 181(23), 180(19), 171(67), 157(20), 153(17), 152(32), 139(59), 130(28), 125(43), 115(23), 111(44), 100(35), 97(61), 93(31), 85(49), 74(86), 59(90), 55(81), 43(74), 41(100)	
155	1625	$C_{12}H_{18}O_4$	$H_3COOC-C_8H_{12}O-COOCH_3$	242	$242(5\%, M^+), 211(7),$ 210(17), 193(9), 182(9), 169(16), 155(13), 150(17), 137(24), 123(17), 115(21), 109(23), 108(27), 95(47), 81(100), 80(25), 74(30), 67(32), 59(38), 55(44), 41(43)	

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
156	1634	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		210	210(24%, M <sup>+</sup> ), 150(8), 137(48), 109(100), 94(18), 77(23)	8, 9, 54	
157*	1634	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		194	194(7%, M <sup>+</sup> ), 162(23), 135(86), 106(64), 79(38), 78(100), 52(18), 51(28)		
158	1636			240(8%, M <sup>+</sup> ), 210(5), 192(6), 181(16), 180(17), 167(21), 163(100), 149(47), 107(39), 77(19)			
159	1637	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>		193	193(12%, M <sup>+</sup> ), 161(8), 151(13), 150(9), 134(25), 130(16), 127(20), 105(100), 103(22), 87(44), 81(24), 77(43), 74(18), 71(25), 55(19), 43(44)		Gemisch
160	1637			164(16%, M <sup>+</sup> ), 149(7), 122(23), 121(32), 102(100), 91(3), 82(4), 77(4), 70(3), 65(2), 42(31)			
161*	1644	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		210	210(25%, M <sup>+</sup> ), 150(18), 137(100), 122(6), 107(7), 91(6), 77(6)	17	

				<chem>CN(C(=O)c1ccccc1)C(=O)C</chem>				
- - -	- - -	- - -	- - -					
163	1654	$C_{13}H_{10}O_5$		$H_3COOC-C_9H_{14}O-COOCH_3$	256	256 (3%, M <sup>+</sup> ), 224 (8), 213 (30), 206 (11), 193 (14), 180 (12), 171 (53), 152 (18), 139 (55), 112 (32), 111 (24), 109 (26), 101 (33), 98 (45), 97 (42), 95 (54), 87 (22), 83 (23), 81 (26), 74 (100), 69 (81), 67 (31), 59 (61), 55 (98), 43 (58), 41 (86)	193 (15%, M <sup>+</sup> ), 162 (5), 161 (5), 134 (21), 105 (100), 77 (55), 51 (22)	3, 14, 38, 49-52
164	1659	$C_{12}H_{20}O_4$		$\begin{array}{c} CH=CH-(CH_2)_5-CH_2 \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	228?	197 (19%, M <sup>+</sup> -31), 196 (24), 169 (31), 168 (44), 164 (40), 137 (43), 136 (70), 119 (30), 113 (23), 108 (29), 100 (60), 95 (71), 94 (56), 87 (50), 81 (82), 74 (66), 69 (72), 68 (55), 67 (38), 59 (76), 55 (100), 41 (90)	197 (19%, M <sup>+</sup> -31)	
165*	1676	$C_{12}H_{16}O_4$		$\begin{array}{c} H_3CO- \text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\   \\ H_3CO \end{array}$	224	224 (34%, M <sup>+</sup> ), 164 (11), 151 (100), 149 (11), 121 (6), 107 (7), 91 (9), 77 (10)	17	
166	1680	$C_{10}H_{10}O_4$		Phthalester	194	194 (9%, M <sup>+</sup> ), 181 (17), 163 (100), 149 (63), 135 (6), 121 (6), 105 (7), 104 (7), 92 (9), 77 (17), 76 (10)		

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
167*	1690	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub>		237	178(15%, M'-59), 163(3), 121(4), 116(100), 91(3), 89(5), 77(2), 56(6), 42(10)	3, 55	
168	1694		Lacton		181(3%), 153(4), 151(4), 141(5), 99(100), 88(10), 55(11), 43(28)	Gemisch	
169	1697	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>		254	254(16%, M'), 223(15), 194(100), 181(10), 165(86), 99(36), 33(18)		
170	1698	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> (COOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ?	272	241(12%, M'+-31), 209(13), 208(14), 185(100), 181(83), 153(66), 149(24), 125(37), 115(80), 109(38), 67(64), 59(55), 55(71)		
171	1703	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O-COOCH <sub>3</sub>	242	242(22%, M <sup>+</sup> ), 241(4), 210(13), 185(23), 179(14), 178(24), 169(12), 153(25), 151(21), 150(23), 137(31), 136(23), 133(20), 110(33), 109(36), 108(29), 101(18), 95(46), 81(41), 74(85), 69(50), 67(70), 59(100), 55(92), 43(47), 41(90)		

172	1705		Gemisch, enthält Verb. Nr. 171
173	1710	$C_{1,1}H_{1,6}O_4^*$	$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-COOCH_3 \\   \\ C \\    \\ R-C-R \end{array}$
174	1721	$C_{1,1}H_{1,6}O_7$	$C_6H_5(OH)(COOCH_3)_3 ?$
175	1726	$C_{1,1}H_{1,3}NO_3$	
			(Fortsetzung S. 302)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
176	1728	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		222	222(100%, M <sup>+</sup> ), 207(18), 191(47), 179(7), 164(8), 163(12), 147(14), 133(8), 119(12), 91(13), 79(10), 77(15), 74(8), 59(11), 51(17)		
177	1728	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Hydroxycarbonsäure	222	187(14%), 155(100), 109(32), 95(12), 90(10), 87(11), 83(15), 74(14), 67(30), 59(22), 57(18), 55(39), 41(32)		
178	1741	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> · $\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3$	242?	211(3%, M <sup>+</sup> —31), 210(2), 179(10), 158(38), 115(12), 103(42), 101(100), 88(23), 71(24), 69(20), 61(13), 55(28), 43(52), 41(35)	Gemisch	
179	1752	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> (OH)—COOCH <sub>3</sub>	228	197(7%, M <sup>+</sup> —31), 196(5), 183(6), 165(12), 164(7), 144(28), 141(39), 103(66), 101(31), 95(42), 87(100), 74(54), 71(45), 69(27), 61(24), 59(38), 55(38), 43(88), 41(44)		

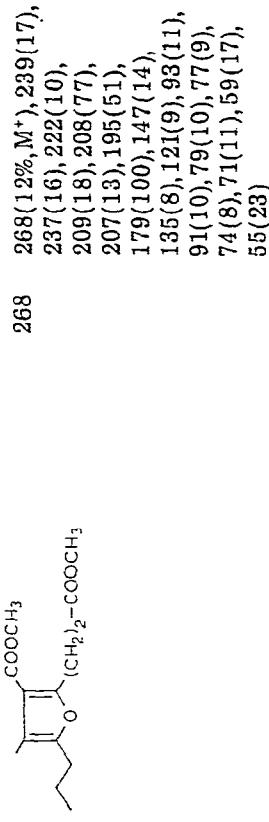
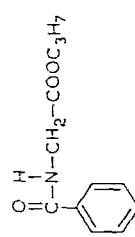
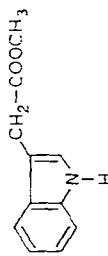
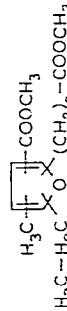
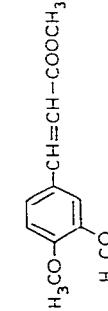
180*	1758	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>		268      268(12%, M <sup>+</sup> ), 239(17), 237(16), 222(10), 209(18), 208(77), 207(13), 195(51), 179(100), 147(14), 135(8), 121(9), 93(11), 91(10), 79(10), 77(9), 74(8), 71(11), 59(17), 55(23)
181*	1764	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>		221      221(3%, M <sup>+</sup> ), 179(2), 162(5), 135(13), 134(30), 105(100), 77(38), 51(13), 43(17)
182*				identisch mit 183 und kleine Menge unbekannter Verbindung
183*	1767	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>		189      189(23%, M <sup>+</sup> ), 130(100), 103(7), 102(5), 77(16), 65(5), 51(7)
184	1770	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> COOC—C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> (OH)—COOCH <sub>3</sub> ?	254?      254(11%, M <sup>+</sup> ), 222(37), 194(19), 191(53), 190(68), 180(56), 162(31), 149(47), 148(37), 147(32), 135(17), 134(19), 121(52), 120(58), 107(77), 106(78), 93(100), 91(70), 80(38), 79(95), 77(34), 67(36), 59(35), 55(26)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
185*	1797	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Coffein	194	194(100%, M <sup>+</sup> ), 165(7), 137(8), 109(6), 82(27), 67(37), 55(44), 42(18)	8, 56	
186*	1803	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOCH <sub>3</sub>	256	256(12%, M <sup>+</sup> ), 225(5), 213(7), 143(12), 87(69), 74(100)	57	
187	1807	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>		232	232(33%, M <sup>+</sup> ), 172(30), 171(16), 159(100), 145(4), 128(4), 116(7), 115(8), 84(5), 71(4)		
188	1813	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>		254	254(93%, M <sup>+</sup> ), 239(18), 223(11), 195(10), 194(7), 181(100), 179(74), 151(18), 137(11), 136(9)		
189	1827	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>		302?	211(4%), 187(23), 179(3), 155(13), 145(26), 127(7), 115(100), 113(10), 95(4), 87(7), 85(31), 59(13), 55(26)		
190*	1834	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		222	222(100%, M <sup>+</sup> ), 207(18), 191(50), 179(8), 164(11), 163(14), 147(15), 133(9), 119(12), 91(15), 77(14), 51(19)	33	

191*	1845	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub>		241      241(10%, M <sup>+</sup> ), 210(4), 182(50), 153(100), 146(8), 105(7), 77(6), 66(10)
192	1861	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Tetramethylharnsäure	224      224(100%, M <sup>+</sup> ), 209(18), 56 195(14), 194(12), 181(17), 111(11), 83(45), 70(25), 67(14)
193	1877	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>		219      219(100%, M <sup>+</sup> ), 204(23), 190(46), 188(14), 176(16), 173(12), 161(14), 143(11), 133(30), 90(12)
194	1880			272?     241(5%), 223(2), 199(9), 181(3), 167(4), 143(100), 121(8), 116(25), 111(60), 101(13), 83(29), 74(15), 69(18), 59(19), 55(40)
195	1887			241(4%), 223(2), 199(9), 181(2), 172(3), 167(4), 151(5), 149(4), 143(100), 121(9), 116(31), 111(67), 101(14), 83(28), 74(10), 69(19), 59(19), 55(40)
196*	1889	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> *		217      217(11%, M <sup>+</sup> ), 187(3), 58 159(100), 143(15), 130(12), 115(16), 102(14)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
197	1893	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>		223	223(26%, M <sup>+</sup> ), 191(3), 164(10), 135(100), 107(22), 92(12), 77(14)	8, 14	
198	1894	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S		232	232(100%), 204(18), 200(78), 172(17), 144(8), 140(24), 119(25), 114(16), 112(36), 87(37), 82(16), 59(50), 55(20)		
199*	1910	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOCH <sub>3</sub>	270?	270(9%, M <sup>+</sup> ), 239(4), 227(6), 143(11), 87(66), 74(100)	8, 14, 59	
200	1917	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>		267	267(2%, M <sup>+</sup> ), 236(3), 221(4), 208(4), 192(12), 176(5), 161(5), 121(100)		
201	1934	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Tetramethylharnäsäure	224	224(100%, M <sup>+</sup> ), 209(55), 167(10), 152(8), 139(9), 135(10), 124(24), 109(11), 83(89), 82(25), 67(28)	56	
202	1937		Stearinsäure und unbekannte Verbindung	298?	145(70%), 113(100), 87(25), 74(64), 68(40), 67(62), 59(29), 55(23)	57	

203*	1938	$C_{16}H_{24}O_5^*$		296	296(18%, M <sup>+</sup> ), 265(16), 239(30), 236(71), 223(34), 207(19), 179(100), 166(8), 147(12), 135(9), 121(7), 105(5), 91(7), 77(6), 55(17)	8, 60	siehe Nr. 180
204	1938				274(4%), 246(100), 218(7), 186(42), 154(3), 128(10), 126(5), 100(4), 68(8), 59(9), 42(12)		
205	1940	$C_{11}H_{13}NO_4$		223	223(14%, M <sup>+</sup> ), 191(3), 164(5), 135(100), 107(7), 92(12), 77(14)	8, 38	
206	1944	$C_{15}H_{22}O_6$	$C_9H_{13}(COOCH_3)_3$	298	266(10%, M <sup>+</sup> -32), 251(9), 249(9), 248(8), 234(30), 207(23), 206(32), 202(100), 191(43), 175(39), 174(53), 161(14), 147(69), 146(54), 133(24), 119(27), 105(47), 91(89), 65(31), 59(57), 55(50)		
207	1971	$C_{12}H_{19}O_3$	Lacton		211?	85(100%), 74(12), 55(22)	
208*	1988	$C_{14}H_{15}NO_4$		261	261(4%, M <sup>+</sup> ), 202(2), 144(3), 118(100), 110(2), 91(24), 90(10), 84(8), 82(4), 65(10)		(Fortsetzung S. 308)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
209	1998	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>		250	250(4%, M <sup>+</sup> ), 218(3), 181(22), 163(100), 149(45), 135(8), 112(12), 83(11), 77(14), 70(32)		
210	2005	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> ?	H <sub>3</sub> COOC-C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> (OH)-COOCH <sub>3</sub> ?	296	278(18%, M <sup>+-18</sup> ), 247(43), 246(37), 237(28), 214(81), 205(22), 204(33), 173(55), 169(43), 145(42), 131(76), 130(57), 129(40), 117(100), 115(39), 105(38), 91(61), 74(38), 59(42)		
211	2007	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>		236	236(18%, M <sup>+</sup> ), 151(100), 85(18)		
212	2014	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ?	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (OH)(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ?	300	269(17%, M <sup>+-31</sup> ), 268(20), 240(8), 236(48), 209(37), 208(34), 205(23), 204(48), 177(31), 176(60), 162(23), 154(24), 149(25), 135(32), 121(31), 107(42), 93(54), 81(68), 79(47), 69(100), 59(73), 55(52), 41(71), 15(98)		

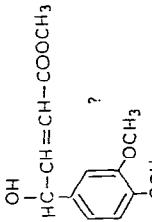
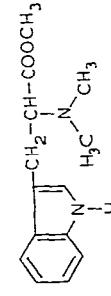
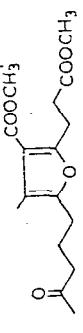
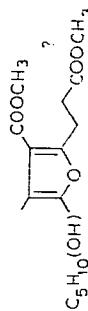
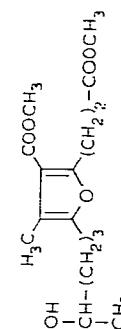
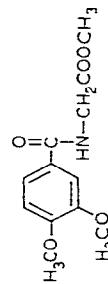
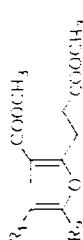
213	2031	$C_{15}H_{12}NO_5$	$H_3COOC-CH-NH-CH_2-CH_2-COOCH_3$ ? $O=C-C_7H_{13}$	299 299(4%, $M^+$ ), 284(17), 270(29), 176(14), 174(12), 158(10), 144(50), 142(27), 116(100), 110(16), 98(18), 84(58), 55(95)
214	2031	$C_{13}H_{16}O_5^*$	$HO$ $HC-CH\equiv CH-COOCH_3$ ? 	252 252(74%, $M^+$ ), 220(17), 196(8), 191(6), 178(25), 167(100), 164(43), 137(22), 109(10), 81(11), 73(14)
215	2038	$C_{16}H_{22}O_4$ ?	$CH_2-CH_2-C_5H_8-COOCH_3$ 	278 278(63%, $M^+$ ), 247(11), 246(13), 218(12), 191(14), 189(11), 151(100), 150(65), 138(10), 123(9), 122(11), 91(18)
216	2053			190(100%), 162(38), 134(39), 125(34), 112(13), 91(17)
217*	2056	$C_{14}H_{14}N_2O_6$		246 246(4%, $M^+$ ), 187(10), 143(12), 130(29), 116(100), 111(8), 101(10), 77(7)
218	2100	$C_{16}H_{22}O_6$		310 310(7%, $M^+$ ), 281(8), 279(8), 252(40), 237(10), 221(14), 207(15), 193(23), 192(100), 179(57), 147(22), 73(18), 55(24), 43(31)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
219	2101	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH=CH—COOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	296	296(3%, M <sup>+</sup> ), 265(8), 264(21), 232(4), 180(8), 97(34), 87(30), 83(42), 74(46), 69(69), 55(100), 43(33), 41(75)	63	
220*	2110	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>6</sub>		293	293(5%, M <sup>+</sup> ), 261(4), 234(17), 202(16), 174(28), 144(23), 142(43), 118(19), 116(64), 110(17), 98(16), 91(100), 84(31), 82(18), 65(18)	3, 8, 38	
221	2110	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>		312	312(18%, M <sup>+</sup> ), 294(23), 281(20), 265(24), 234(43), 221(50), 207(48), 206(29), 205(30), 179(100), 166(22), 147(33), 91(35), 73(53), 55(42)		
222	2119	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>		312	312(12%, M <sup>+</sup> ), 281(14), 252(30), 239(15), 235(16), 207(30), 194(25), 192(64), 179(100), 166(17), 147(25), 115(21), 91(12), 73(11), 55(23)		
223*	2121	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub>		253	253(23%, M <sup>+</sup> ), 221(4), 165(100), 137(8)		

224	2152	$C_{14}H_{14}O_4?$				
225	2173	$C_{16}H_{21}NO_5$				
226	2183	$C_9H_{12}N_4O_3$	Tetramethylharnäsäure			
227	2205	$C_{16}H_{21}O_4$				
228	2208					
229	2216	$C_{14}H_{16}N_2O_4$				
				Gemisch		
				Isomer mit Verb. 215		
					(Fortsetzung S. 312)	

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	RI	Summenformel	Strukturformel	MG	Massenspektrum	Literatur	Bemerkungen
230	2229	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O	Steroid als Sulfat vorliegend	274	274(24%, M <sup>+</sup> ), 259(43), 242(58), 236(55), 223(80), 210(20), 195(45), 149(51), 148(64), 107(62), 94(100), 93(79), 91(60), 81(49), 79(84), 77(40), 67(34), 55(41)		
231	2241	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>		340	340(17%, M <sup>+</sup> ), 309(28), 280(64), 277(10), 267(17), 266(24), 248(9), 239(17), 236(45), 235(27), 223(51), 207(28), 195(30), 193(47), 179(100), 147(20), 101(14), 100(13), 91(15), 59(25), 55(32)		

\*Struktur die durch Vergleichsmessung eindeutig abgesichert ist.

## DISKUSSION

Mit den hier vorgeführten Aufarbeitungs- und Trennverfahren lassen sich etwa 500 saure Komponenten im Harn nachweisen. Etwa 2/5 davon konnten durch Aufnahme von Massenspektren charakterisiert werden. Sicher ist die Zahl der im Harn enthaltenen gaschromatographisch erfassbaren Verbindungen noch weit höher, wenn Trenn- und Nachweisverfahren noch verbessert werden.

Die Zahl der fassbaren Komponenten hängt auch sehr von der Art der Aufarbeitung und Derivatisierung ab. Beispielsweise wurden bei der hier angewandten Aufarbeitung auch Phenole und Aminosäuren gefunden, die bei anderen Verfahren abtrennbar sind, manchmal erfolgt bei der Derivatisierung nur eine teilweise Umsetzung oder eine, die verschiedene Produkte ergibt, so dass eine ursprünglich vorhandene Komponente durch zwei oder mehrere Peaks angezeigt wird (Beispiel: Harnsäure).

Umgekehrt werden bei der Derivatisierung aromatische Säuren, die als Phenole und Phenolmethylether auftreten können, nur in Form ihrer Phenolmethylether gefasst. Diese Nachteile der Derivatisierungsverfahren wurden bewusst in Kauf genommen, da die Massenspektren der unbekannten Stoffe als Methylderivate wesentlich leichter auswertbar sind als in Form anderer Derivate.

Im wesentlichen gehören die aufgefundenen Verbindungen den folgenden Verbindungsklassen an: Monocarbonsäuren; Dicarbonsäuren; Tricarbonsäuren; Hydroxysäuren; Lactone; Dihydroxysäuren; Ketosäuren; Aromatische Säuren; Heterocyclische Säuren, insbesondere Furancarbonsäuren; Aminosäuren; Konjugate von Aminosäuren; Phenole und verschiedenartige Verbindungen.

Als Harnbestandteile sind die gesättigten Monocarbonsäuren Pentadecansäure (Nr. 186), Palmitinsäure (Nr. 199) und die ungesättigte Ölsäure (Nr. 219) schon lange bekannt. Auch Stearinsäure wird häufig gefunden (Nr. 202).

Da das Aufarbeitungsverfahren vorzugsweise zur Erfassung schwer flüchtiger Verbindungen angelegt war, wurden von den gesättigten unverzweigten Dicarbonsäuren Oxalsäure und Malonsäure nicht erfasst. Gefunden wurden aber die schon als Harnbestandteile bekannten gesättigten Dicarbonsäuren von der Bernsteinsäure (Nr. 10) über die Glutarsäure (Nr. 26), Adipinsäure (Nr. 40), Pimelinsäure (Nr. 62), Korksäure (Nr. 86) und Azelainsäure (Nr. 125) bis zur Sebacinsäure (Nr. 150). Bekannt ist auch das Vorkommen von Dicarbonsäuren mit einer Verzweigung in Stellung 3. Nachweisbar waren die 3-Methylglutarsäure (Nr. 30), die 3-Methyladipinsäure (Nr. 50), die 3-Methylpimelinsäure (Nr. 72) und die 3-Methylkorksäure (Nr. 104).

Von zwei Methylcarbonsäuren war bisher nur die 2-Methylbernsteinsäure (Nr. 16) als Harnbestandteil beschrieben. Offenbar enthält Harn aber auch die höheren homologe 2-Methyladipinsäure (Nr. 47), sowie die 2,4-Dimethyladipinsäure (Nr. 52) und wahrscheinlich 2,4-Dimethylpimelinsäure (Nr. 79), die alle durch charakteristische Ionen der Masse 88 in ihren Massenspektren gekennzeichnet sind.

Darüber hinaus sind weitere gesättigte Dicarbonsäuren mit Seitenketten vorhanden (Nr. 11, 42, 48, 53, 67, 75, 82, 92, 95, 98, 109, 117, 137, 138, 148), von denen bisher nur Ethylmalonsäure (Nr. 11) eindeutig identifi-

ziert werden konnte. Die hohen Schlüsselionen der Masse 116 in den Spektren der gesättigten Dicarbonsäuren Nr. 75, 109 und 114 deuten auf das mögliche Vorliegen von Säuren mit einem C<sub>3</sub>-Substituenten an C-2. Eine Bestätigung dieser Annahme durch Synthese und Aufnahme von Vergleichsspektren steht allerdings noch aus.

Neben den gesättigten Säuren enthält Harn in kleiner Menge etwa 30 ungesättigte Dicarbonsäuren, von denen bisher nur wenige bekannt waren. Die Strukturableitung der unbekannten Säuren ist nur durch Synthese- und Vergleichsmessungen möglich. Bisher steht lediglich fest, dass es sich nicht um einfache α, β-ungesättigte Dicarbonsäuren handelt. Auch α-Methyl-verzweigte ungesättigte Säuren wurden gefunden (Nr. 111, 139).

Als dreifach ungesättigte Verbindung wurde die Verbindung Nr. 153 identifiziert. Eine dazu isomere Verbindung Nr. 144 tritt ebenfalls auf.

Hydroxymonocarbonsäuren wie die β-Hydroxy-isovaleriansäure (Nr. 2) sind schon von früheren Untersuchungen als Harnausscheidungsprodukte bekannt, für einige weitere (Nr. 3 und 4) konnten hier Strukturvorschläge gemacht werden. Nachteilig wirkt sich aus, dass gesättigte β-Hydroxysäuren (Nr. 19, 45) so leicht im Massenspektrometer ein Schlüsselion der Masse 103 bilden, dass keine Molekülionen erkennbar sind. Eine starke Anreicherung dieser Säuren haben wir bei einer bisher nicht identifizierten Stoffwechselerkrankung gefunden [61].

Eine grosse Gruppe von Verbindungen stellen die Hydroxydicarbonsäuren dar, von denen bisher nur α-Methyläpfelsäure (Nr. 25) und β-Hydroxy-β-methyl-glutarsäure (Nr. 38) als Harnkomponenten bekannt waren. Die Strukturaufklärung einer Reihe höher alkylsubstituierter β-Alkyläpfelsäuren (Nr. 35, 48, 68) und β-Hydroxy-glutarsäuren (Nr. 76) wird an anderer Stelle beschrieben [64], gemeinsam mit der Strukturaufklärung einer Reihe höherer β-Hydroxytricarbonsäuren (Nr. 112, 115, 120), die verwandtschaftliche Beziehung zur Citronensäure (Nr. 91) und Isocitronensäure (Nr. 94) zeigen. Zur gleichen Gruppe von Verbindungen dürften auch die in Peak Nr. 100 enthaltenen Verunreinigungen mit den Schlüsselionen der Masse 189, 157 und 125 sowie die Säuren Nr. 105, 174, 189, 194, 195 und 202 gehören, von denen die Verbindungen Nr. 174 und 189 noch eine zusätzliche Doppelbindung enthalten dürften. Dicarbonsäuren mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe und zusätzlichen Doppelbindungen dürften die Säuren Nr. 90, 101, 146, 154, 155, 163, 171, 174, 179, 184 und 210 sein.

Eine Dihydroxymonocarbonsäurestruktur könnte den Verbindungen zukommen, deren Spektren durch ein intensives Schlüsselion der Masse 75 gekennzeichnet sind (1, 28, 126, 131 und 148). Als Dihydroxydicarbonsäuren wurden D,L-Weinsäure (Nr. 36), ihr Methyl- (Nr. 43) und ihr Dimethylether (Nr. 44), die offenbar bei der Methylierung von Weinsäure durch Alkylierung der Hydroxylgruppen entstehen, identifiziert.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen ist durch intensive Schlüsselionen der Masse 85 bzw. 99 gekennzeichnet (Nr. 21, 54, 60, 168, 207). Bei diesen sollte es sich um γ- bzw. δ-Lactone handeln, die möglicherweise aus entsprechenden Hydroxysäuren gebildet wurden. Dieser Verbindungsklasse gehört offenbar auch die Verbindung Nr. 211 an.

Die hier angewandte Methode der Aufarbeitung ist nicht zur Erfassung von

Ketosäuren geeignet. Daher konnte neben Lävulinsäure (Nr. 7) und der 2-Keto-glutarsäure in Form ihres Enol-methylesters (Nr. 56) nur eine weitere Säure erfasst werden, die wahrscheinlich eine Ketosäure darstellt (Nr. 89).

Eine umfangreiche Gruppe stellen die aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen dar, die wohl grossteils mit der Nahrung in den Körper gelangen (Nr. 8, 17, 20, 24, 27, 32, 41, 63, 64, 70, 78, 83, 87, 88, 102, 106, 116, 124, 127, 128, 130, 133, 135, 136, 141, 142, 145, 149, 151, 156, 157, 161, 162, 165, 166, 167, 175, 176, 183, 190, 193, 196, 197, 200, 204, 205, 208, 209, 211, 214, 215, 217, 223, 224, 225, 227, 228, und 229).

Bisher waren nur wenige Furancarbonsäuren als Harnbestandteile bekannt, wie die Furan-2,5-dicarbonsäure (Nr. 71), die Furan-2-carbonsäure und deren Glycin-Konjugat, sowie die 5-Hydroxymethyl-furan-2-carbonsäure (Nr. 57). Im Zuge dieser Untersuchungen wurden weitere Furancarbonsäuren entdeckt, z.B. konnte das Auftreten der Furylessigsäure (Nr. 46) und der 5-Methyl-furan-2-carbonsäure (Nr. 18) und des 5-Carboxy-2-furyl-glycins (Nr. 191) nachgewiesen werden. Interesse verdient vor allem eine Klasse von tetrasubstituierten Furandicarbonsäuren, über deren Strukturaufklärung an anderer Stelle gesondert berichtet wird [65] (Nr. 180, 188, 203, 218, 221, 222, 231). Auch die Verbindungen Nr. 99 und 169 dürften Furanderivate sein.

Bei der Methylierung mit Diazomethan werden Aminosäuren nicht nur verestert, sondern auch an der Aminogruppe methyliert, so dass Mono- und Dimethylaminosäureester gebildet werden, wie z.B. beim Leucin (Nr. 12 und 23). Als Dimethylaminoverbindungen wurden auch Tyrosin (Nr. 167) und Tryptophan (Nr. 217) gefunden. Interessant ist das Vorliegen einer acetylierten Aminosäure, der wahrscheinlich die Struktur einer N-Acetyl- $\alpha$ -amino-octansäure (Nr. 134) zukommt. Auch die Verbindung Nr. 58 dürfte eine Aminosäure sein. Als aromatische Aminosäure wurde Anthranilsäure (Nr. 63) gefunden. Möglicherweise hat die Verbindung Nr. 65 eine ähnliche Struktur.

Eine Reihe von Säuren liegt in Form von Konjugaten mit Glycin vor, wie die Methylcrotonsäure (Nr. 80), die Hippursäure in Form des Methyl- (Nr. 162), des Ethyl- (Nr. 175) und des Propylesters (Nr. 181), ihr N-Methylderivat (Nr. 151), ein Artefakt, sowie ihr *m*- und *p*-Hydroxyderivat (die Hydroxylgruppe wird bei der Aufarbeitung ebenfalls methyliert, Nr. 197 und 205), und ihr 3,4-Dihydroxyderivat (Nr. 223), sowie die Furan-2-carbonsäure (Nr. 110) und die Furan-2,5-dicarbonsäure (Nr. 191). Unbekannt war bisher das Auftreten des Konjugates der  $\alpha$ -Picolinsäure (Nr. 157).

Phenylessigsäure bildet mit verschiedenen Aminosäuren Konjugate, z.B. mit Glutaminsäure, das als Dimethyl- (Nr. 220) und Methylethylester (Nr. 225) gefunden wurde.

Bisher unbekannt geblieben scheint das Vorhandensein der Pyroglutaminsäure als Konjugate der Phenyllessigsäure (Nr. 208). Glutaminsäure bildet auch ein Konjugat mit einer C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>COOH-Säure (Nr. 213).

Ein Konjugat dürfte auch in der Verbindung Nr. 147 und 229 vorliegen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die in der Säurefraktion des Harns enthaltenen Komponenten wurden nach

Veresterung mit Diazomethan an Dünnsschichtplatten in acht Fraktionen getrennt. Jede Fraktion wurde in der Kombination Glaskapillargaschromatograph-Massenspektrometer untersucht. Auf diese Weise konnten etwa 500 Verbindungen nachgewiesen werden, etwa 200 liessen sich durch Aufnahme von Massenspektren charakterisieren. Die Retentionsindices und Schlüsselionen wurden tabelliert. Viele der aufgefundenen Verbindungen sind noch unbekannt.

#### DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Doktor Robert Pfleger-Stiftung für die Unterstützung durch Sachmittel. Herrn Dr. G. Remberg danken wir für die Messung der Hochauflösungswerte, Herrn Dr. J. Reiner für die Herstellung der Glaskapillarsäulen und Herrn W. Kern für die tatkräftige experimentelle Mitarbeit.

#### LITERATUR

- 1 C.E. Dalglish, E.C. Horning, M.G. Horning, K.L. Knox und K. Yarger, Biochem. J., 101 (1966) 792.
- 2 E. Jellum, J. Chromatogr., 143 (1977) 427.
- 3 E. Jellum, O. Stokke und L. Eldjarn, Scand. J. Clin. Lab. Invest., 27 (1971) 273.
- 4 E.C. Horning und M.G. Horning, J. Chromatogr. Sci., 9 (1971) 129.
- 5 O.A. Mamer, J.C. Crawhall und S.S. Tjoa, Clin. Chim. Acta, 32 (1971) 171.
- 6 R.A. Chalmers und R.W.E. Watts, Analyst (London), 97 (1972) 958.
- 7 S.C. Gates, M.J. Smisko, C.L. Ashendel, N.D. Young, J.F. Holland und C.C. Sweeley, Anal. Chem., 50 (1978) 433.
- 8 G.K. Brown, O. Stokke und E. Jellum, J. Chromatogr., 145 (1978) 177.
- 9 B.L. Goodwin, C.R.J. Ruthven, L.E. Fellows und M. Sandler, Clin. Chim. Acta, 73 (1976) 191.
- 10 L. Björkman, C. McLean und G. Steen, Clin. Chem., 22 (1976) 49.
- 11 B.A. Knights, M. Legendre, J.L. Laseter und J.S. Storey, Clin. Chem., 21 (1975) 888.
- 12 S.C. Gates und C.C. Sweeley, Clin. Chem., 24 (1978) 1663.
- 13 S.C. Gates, N. Dendramis und C.C. Sweeley, Clin. Chem., 24 (1978) 1674.
- 14 J.A. Thompson und S.P. Markey, Anal. Chem., 47 (1975) 1313.
- 15 E.G. Schmidt, J. Biol. Chem., 179 (1949) 211.
- 16 H. von Nicolai und F. Zilliken, J. Chromatogr., 92 (1974) 431.
- 17 T.A. Witten, S.P. Levine, J.O. King und S.P. Markey, Clin. Chem., 19 (1973) 586.
- 18 J.E. Pettersen und O. Stokke, Biochim. Biophys. Acta, 304 (1973) 316.
- 19 E. Jellum, O. Stokke und L. Eldjarn, Anal. Chem., 45 (1973) 1099.
- 20 J.E. Pettersen, E. Jellum und L. Eldjarn, Clin. Chim. Acta, 38 (1972) 17.
- 21 K. Tanaka, H.S. Ramsdell, B.H. Baretz, M.B. Keefe, E.A. Kean und B. Johnson, Clin. Chim. Acta, 69 (1976) 105.
- 22 K.B. Hammond und S.I. Goodman, Clin. Chem., 16 (1970) 212.
- 23 E. Jellum, O. Stokke und L. Eldjarn, Clin. Chem., 18 (1972) 800.
- 24 K. Olek, J. Chromatogr., 145 (1978) 341.
- 25 C.R. Lee und R.J. Pollitt, Biochem. Med., 6 (1972) 536.
- 26 C.M. Williams, Anal. Biochem., 4 (1962) 423.
- 27 S.J. Wysocki, S.P. Wilkinson, R. Hähnel, C.Y.B. Wong und P.K. Panegyres, Clin. Chim. Acta, 70 (1976) 399.
- 28 K.F. Faull, P.D. Bolton, B. Halpern, J. Hammond und D.M. Danks, Clin. Chim. Acta, 73 (1976) 553.
- 29 J.E. Pettersen, Clin. Chim. Acta, 58 (1975) 43.
- 30 K. Blau, G.K. Summer, H.C. Newsome, C.H. Edwards und O.A. Mamer, Clin. Chim. Acta, 45 (1973) 197.

- 31 J.E. Mrochek und W.T. Rainey, Jr., Clin. Chem., 18 (1972) 821.  
32 S.L. Topsett, Clin. Chim. Acta, 5 (1960) 415.  
33 F. Karoum, C.R.J. Ruthven und M. Sandler, Clin. Chim. Acta, 20 (1968) 427.  
34 B. Flaschenträger und K. Bernhard, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 246 (1937) 124.  
35 O. Stokke, L. Eldjarn, E. Jellum, H. Paude und P.E. Waaler, Pediatrics, 49 (1972) 726.  
36 E. Zelnicek, Clin. Chim. Acta, 7 (1962) 592.  
37 B.O.'Neill Rowley und T. Gerritsen, Clin. Chim. Acta, 62 (1975) 13.  
38 H.S. Ramsdell und K. Tanaka, Clin. Chim. Acta, 74 (1977) 109.  
39 M.G. Horning, K.L. Knox, C.E. Dalgliesh und E.C. Horning, Anal. Biochem., 17 (1966) 244.  
40 J.E. Pettersen und E. Jellum, Clin. Chim. Acta, 41 (1972) 199.  
41 C.M. Williams, Anal. Biochem., 11 (1965) 224.  
42 N. Narasimhachari, K. Leiner, J.M. Plaut und R.L. Lin, Clin. Chim. Acta, 50 (1974) 337.  
43 F. Karoum, C.O. Anah, C.R.J. Ruthven und M. Sandler, Clin. Chim. Acta, 24 (1969) 341.  
44 H. Wisser und E. Knoll, Z. Klin. Chem. Klin. Biochem., 11 (1973) 3.  
45 E.K. Gordon, J. Oliver, K. Black und I.J. Kopin, Biochem. Med., 11 (1974) 32.  
46 J.M. Feldman, S.S. Butler und B.A. Chapman, Clin. Chem., 20 (1974) 607.  
47 R.A. Chalmers und R.W.E. Watts, Clin. Chim. Acta, 55 (1974) 281.  
48 S. Lindstedt, K. Norberg, G. Steen und E. Wahl, Clin. Chem., 22 (1976) 1330.  
49 U. Langenbeck und J.E. Seegmiller, J. Chromatogr., 80 (1973) 81.  
50 J.P. Buchet und R.R. Lauwerys, Brit. J. Ind. Med., 30 (1973) 125.  
51 C.F. van Sumere, H. Teuchy, H. Pe, R. Verbeke und J. Bekaert, Clin. Chim. Acta, 26 (1969) 85.  
52 S. Kira, Brit. J. Ind. Med., 34 (1977) 305.  
53 S. Lindstedt und G. Steen, Clin. Chem., 21 (1975) 1964.  
54 J.H. Duncan, M.W. Couch, G. Gotthelf und K.N. Scott, Biomed. Mass Spectrom., 1 (1974) 40.  
55 F.E. Kaiser, C.W. Gehrke, R.W. Zumwalt und K.C. Kuo, J. Chromatogr., 94 (1974) 113.  
56 U. Langenbeck und J.E. Seegmiller, Anal. Biochem., 56 (1973) 34.  
57 A. Christophe, R. Geers und G. Verdonk, Z. Klin. Chem. Klin. Biochem., 12 (1974) 357.  
58 L. Musajo und C.A. Benassi, Advan. Clin. Chem., 7 (1964) 63.  
59 K.O. Gerhardt und C.W. Gehrke, J. Chromatogr., 143 (1977) 335.  
60 G. Spiteller, Pure Appl. Chem., 50 (1978) 205.  
61 M. Spiteller, Diplomarbeit, Göttingen, 1976.  
62 S.C. Gates, C.C. Sweeley, W. Crivit, D. DeWitt und B.E. Blaisdell, Clin. Chem., 24 (1978) 1680.  
63 M. Donike, W. Hollmann und D. Stratmann, J. Chromatogr., 43 (1969) 490.  
64 M. Spiteller und G. Spiteller, J. Chromatogr., 164 (1979) 319.  
65 M. Spiteller, G. Spiteller und G.-A. Hoyer, Chem. Ber., (1979) im Druck.