

DIGITANOLGLYKOSIDE—XIII¹

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM KONDURANGOGENIN A

R. TSCHESCHE, P. WELZEL und H.-W. FEHLHABER
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received 26 February 1965)

Zusammenfassung—Die Massenspektren verschiedener Derivate des Kondurangogenins A werden diskutiert und seine Struktur daraus abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Konfiguration an C-17 bei 14 β -Hydroxy-20-keto-steroiden die Fragmentierung des Ringes D stark beeinflusst, wodurch charakteristische Unterschiede in den Massenspektren derartiger Stereoisomere auftreten. Anhand des Kondurangogenin-A-monosids wird versucht, das Massenspektrum eines einfachen Steroid-monoglykosids zu deuten.

Abstract—The mass spectra of various derivatives of Kondurangogenin A are discussed and from these its structure is deduced. It is demonstrated that with 14 β -hydroxy-20-keto-steroids the configuration at C-17 strongly influences the fragmentation of ring D giving rise to characteristic differences in the mass spectra of such stereoisomers. On the basis of Kondurangogenin A monoside it is attempted to interpret the mass spectra of a simple steroid monoglycoside.

Die Konstitution des aus *Marsdenia condurango* Reichb. fil. isolierten Kondurangogenins A, eines mit Essigsäure und Zimtsäure veresterten C-21-Steroids,¹ konnte mithilfe der Massenspektren gesichert werden. Bei Anwendung geeigneter Derivate fanden die durch den Elektronenbeschuss ausgelösten Spaltungsreaktionen jeweils bevorzugt in einem der Ringe des Steroid-Skeletts statt, wodurch weitreichende Schlüsse über den Bau der einzelnen Ringe ermöglicht wurden. Da man hierbei Einblick in die Fragmentierung von Strukturtypen erhielt, die massenspektrometrisch bisher noch nicht näher untersucht wurden, sei deren Diskussion in den Vordergrund der vorliegenden Arbeit gestellt.

Ring D und Seitenkette

Die Massenspektren des Desacetyl-kondurangogenins A (I)² und seines 17 β -H-Isomeren II weisen nicht nur aussergewöhnlich stark voneinander abweichende Peak-Intensitäten auf, sondern lassen auch wesentliche Unterschiede in der Fragmentierung erkennen (Fig. 1 und 2). *Base peak* ist bei ersterem M—85; er entstand zweifellos durch die für Steroide typische Abspaltung von Seitenkette + C-15 bis C-17 + H³ (= COCH₃ + 42 Masseneinheiten) und bestätigte damit deren Struktur. Bei der 17 β -H-Verbindung II dagegen spielt dieses Bruchstück nur eine untergeordnete Rolle, als weitaus stärkster Peak wurde M—18 (= M—H₂O) registriert. Neben

¹ XII. Mitteilung: R. Tschesche, P. Welzel und G. Snatzke, *Tetrahedron* 21, 1777 (1965), voranstehend.

² Der besseren Übersicht wegen werden die Ergebnisse bereits anhand der vollständigen Strukturformeln erläutert. Zur Bezeichnung und Formulierung der einzelnen Derivate vgl. Lit.¹

³ Über den Fragmentierungsmechanismus vgl. die Diskussion von H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry* Vol. 2; S. 94. Holden-Day, San Francisco (1964).

m/e 330, 287, 269 und 263 (zu deuten als $M-2H_2O$, $M-2H_2O-COCH_3$ [Seitenkette], $M-3H_2O-COCH_3$ und $M-85-H_2O$), die in vergleichbaren Intensitäten in beiden Spektren vorhanden sind, lieferte I *zusätzlich* bedeutende Peaks bei m/e 338, 320, 292 und 277 ($M-28$, $M-46$, $M-74$ und $M-89$), II dagegen bei m/e 315, 297 und 278 ($M-51$, $M-69$ und $M-88$) sowie m/e 312 und 245 ($M-3H_2O$, $M-85-2H_2O$). Bemerkenswert ist ferner, dass das 17α -H-Desacylgenin I, wie übrigens auch das ihm entsprechende Monosid VII (vgl. Fig. 7), deutliche $M-2$ - und $M-4$ -Peaks neben einem relativ schwachen Molekular-Ion zeigte.

Da derartig unterschiedliche Fragmentierungsmuster für zwei blosse Stereoisomere nicht zu erwarten waren, wurden zum Vergleich auch die Massenspektren von Digipurpurogenin-II (III) und Isodigipurpurogenin II (IV)⁴ aufgenommen (Fig. 3 und 4). Zwar ist hier in beiden Fällen $M-85$ der *base peak*, doch seine Intensität ist bei IV merklich geringer. Mehr noch als durch seinen Anteil an der Total-Ionisation (5.3%, gegenüber 6.9% bei III), drückt sich dies in den übrigen, beiden Spektren gemeinsamen Peaks aus: Sie erscheinen beim 17β -H-Isomeren IV alle um etwa zwei- bis viermal höher als bei der 17α -H-Form III (m/e 330 = $M-H_2O$, 315 = $M-H_2O-CH_3$, 312 = $M-2H_2O$, 287 = $M-H_2O-COCH_3$, 269 = $M-2H_2O-COCH_3$, 251 = $M-3H_2O-COCH_3$ ⁵). In weitgehender Analogie zu den Massenspektren des Desacyl-kondurangogenins A (I) und seines 17β -H-Isomeren II findet man auch beim Digipurpurogenin-II (III) die Fragmente $M-28$, $M-46$ und $M-89$ bzw. bei dessen 17β -H-Isomeren IV $M-51$, $M-69$, $M-88$ und $M-85-2H_2O/3H_2O$ (m/e 227, 209).

Dieses Verhalten kann allein durch die Konfigurationsumkehr an C-17 nicht erklärt werden. Die Ursache dürfte vielmehr in der relativ festen Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen der 14β -OH- und der Carbonylgruppe an C-20 liegen, die nur in der 17α -H-Form (I, III) möglich ist^{1,4} und daher die Fragmentierung im Ring D entscheidend verändern kann. So lässt sich die Abspaltung von 28 Masseneinheiten aus I und III, die in beiden Fällen zum zweitstärksten Peak oberhalb m/e 150 führte, durch den in *a* formulierten Mechanismus deuten⁶: Die durch die positive Ladung am Carbonyl-Sauerstoff induzierte Verschiebung des Brücken-Wasserstoffs löst weitere, nach einem cyclischen Mechanismus ablaufende Elektronenverschiebungen aus, wodurch C-15 und C-16 als Äthylen abgestossen werden.

Offensichtlich ist die Tendenz zu dieser Spaltung ausserordentlich gross, denn ausgeprägte $M-28$ - bzw. M -Zimtsäure-28-Peaks konnten auch in den Massenspektren des Glykosids VII (vgl. Fig. 7) bzw. des Kondurangogenins A selbst (VI; vgl. Fig. 6), seines 3-Dehydro-Derivates und dessen Äthylenketals beobachtet werden, obgleich bei letzteren die übliche Aufspaltung des Ringes D zum $M-85$ -Ion—wohl infolge der leichten Eliminierung von Zimtsäure und Essigsäure—nicht mehr eintrat.

⁴ R. Tschesche, G. Brüggmann, H. W. Marquardt und H. Machleidt, *Liebigs Ann.* **648**, 185 (1961); R. Tschesche, G. Brüggmann und G. Snatzke, *Tetrahedron Letters* 473 (1964).

⁵ Die angegebene Deutung für m/e 269 wird durch das Auftreten metastabiler Ionen im Massenspektrum von IV gestützt, die sowohl für den Übergang m/e 312 \rightarrow $COCH_3 \rightarrow$ 269 (m^* Ber. 231.9, Gef. 232.0) als auch für m/e 287 \rightarrow $H_2O \rightarrow$ 269 (m^* Ber. 252.1, Gef. 252.3) aufgefunden werden. Auch die weitere H_2O -Abspaltung zu m/e 251 konnte durch ein entsprechendes metastabiles Ion belegt werden.

⁶ Einem Vorschlag von H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden-Day, San Francisco (1964) zufolge symbolisieren wir die Verschiebung eines Elektronenpaares durch (\sim), die eines einzelnen Elektrons durch ($\dot{\sim}$).

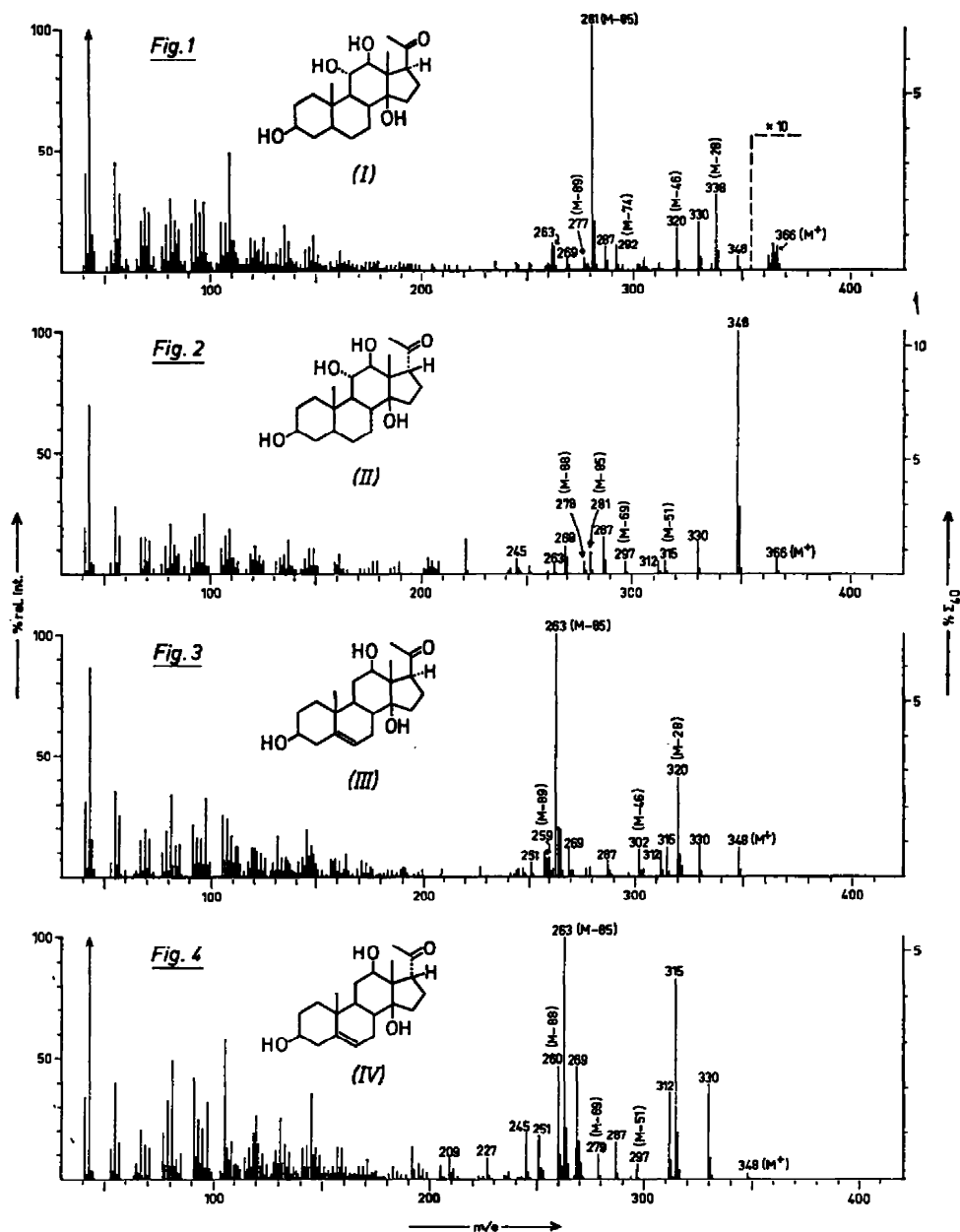
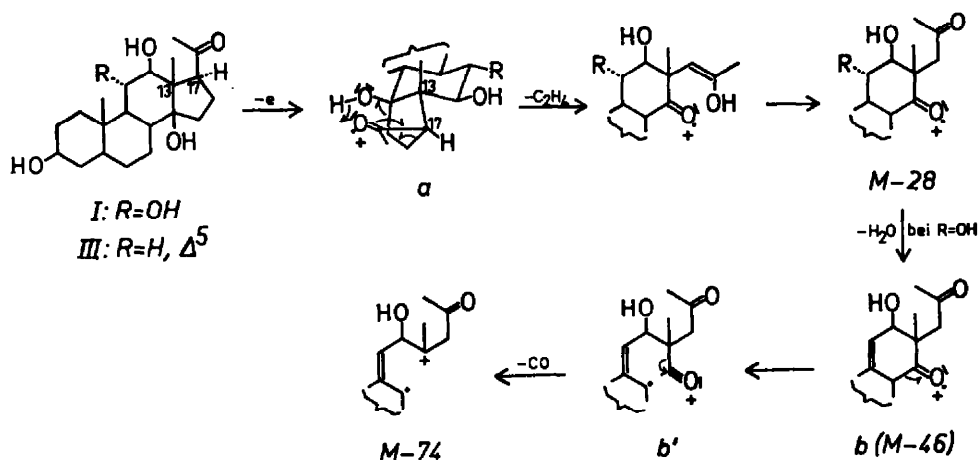


FIG. 1. Massenspektrum des Desacyl-kondurangogenins A (I)
 FIG. 2. Massenspektrum des Iso-desacyl-kondurangogenins A (II)
 FIG. 3. Massenspektrum des Digipurpurogenins-II (III)
 FIG. 4. Massenspektrum des Isodigipurpurogenins-II (IV)

Durch diese Übereinstimmung wird übrigens die natürliche 17α -H-Konfiguration des Kondurangogenins A bestätigt, die bereits mithilfe der IR-Spektren und des Circular dichroismus¹ abgeleitet worden war.¹ Eine wichtige Stützung erfährt der vorgeschlagene Fragmentierungsmechanismus dadurch, dass bei 20-Dihydro-Derivaten (20-Dihydro-desacyl-monosid und sein Δ^{14} -Tetraacetat¹) weder aus dem Molekular-Ion noch aus den Fragmenten 28 Masseneinheiten abgespalten wurden.



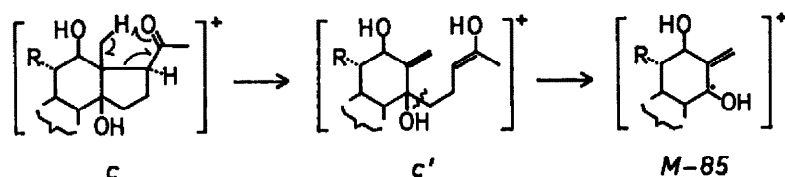
Die gleichfalls charakteristischen Bruchstücke M—46 und M—89 in den Spektren der beiden 17α -H-Verbindungen I und III entstanden ohne Zweifel aus dem M—28-Ion durch Verlust von H_2O bzw. $H_2O + COCH_3$; ersteres ist durch entsprechende metastabile Ionen bewiesen (m/e 338 \rightarrow 320 in I: m^* Ber. 303.0, Gef. 303.0; m/e 320 \rightarrow 302 in III: m^* Ber. 285.0, Gef. 285.1). Für den Peak M—74, der sich nur bei I fand und daher an das Vorhandensein der 11α -OH-Gruppe geknüpft sein dürfte, bietet sich folgende Erklärung an: In der durch Eliminierung eben dieser OH-Gruppe aus dem M—28-Ion gebildeten M—46-Spezies *b* ermöglicht die Homolyse der Bindung C-8/C-14, die infolge der α -ständigen Carbonylgruppe sowie ihrer Allyl-Stellung besonders aktiviert ist, via *b'* die Abspaltung von CO. Entsprechende Peaks in den Massenspektren der 11,12-Diacyl-Verbindungen stützen diese Annahme (vgl. die Diskussion auf S. 1804).

Die im Vergleich zu den 17β -H-Isomeren wesentlich höhere Intensität der M—85-Peaks bei I und III überrascht, da die Wasserstoffbrücke hier ein Absprennen der Seitenkette mit C-15 bis C-17 eigentlich erschweren sollte. Man darf daher annehmen, dass neben der üblichen, von der Natur der Seitenkette praktisch unabhängigen Spaltung des Ringes D³ hier auch die bei aliphatischen Carbonyl-Verbindungen häufig beobachtete 6-Zentren-Umlagerung⁷ unter Wasserstoff-Übertragung von C-18 zum 20-Keton eine Rolle spielt ($c \rightarrow c'$, anschliessend Homolyse der allylaktivierten C-14/C-15-Bindung).⁸ Die sterischen Voraussetzungen dazu sind bei der β -ständigen Seitenkette in I und III äusserst günstig (minimaler O...H-Abstand etwa 1.3 Å),

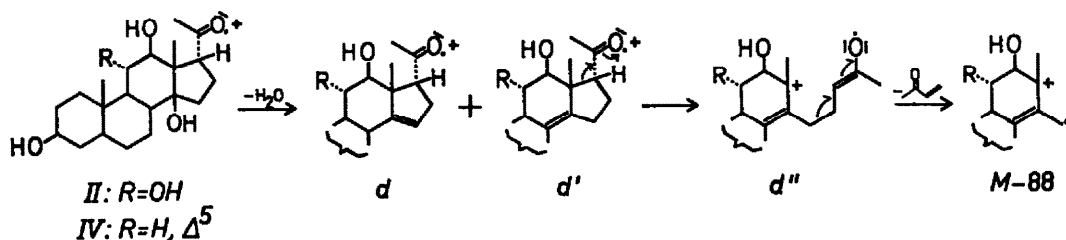
⁷ F. W. McLafferty, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* Vol. 2, SS. 129–149. Academic Press, New York (1962). Zum Mechanismus der H-Wanderung vgl. auch G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Montash. Chem.* **95**, 257 (1964).

während sie bei α -ständiger Seitenkette (II, IV) diese Fragmentierung nicht zulassen (C-18-Methylgruppe und Seitenkette nahezu *trans*-diaxial).

Bei den 17β -H-Isomeren II und IV wird die tertiäre 14β -OH-Gruppe, da sie keine Wasserstoffbrücken-Bindung ausbilden kann, wesentlich leichter als H_2O eliminiert (u.a. zu d und d'), wie die gegenüber I bzw. III erheblich höheren M—18-Peaks zeigen. Die übrigen für die 17β -H-Isomeren charakteristischen Bruchstücke



stellen offensichtlich Sekundär-Zerfallsprodukte der M—18-Ionen dar: Nach Verlust einer weiteren H_2O -Molekel wird eine der angularen Methylgruppen zum M—51-Ion abgespalten und dieses verliert seinerseits wieder H_2O zu M—69; beide Vorgänge sind durch metastabile Ionen belegt. Die $\Delta^{8(14)}$ -Doppelbindung im M—18-Ion d' aktiviert die Bindungen C-13/C-17 und C-15/C-16, so dass unter Abspaltung von Δ^3 -Buten-2-on—wie in d' und d'' formuliert—das Fragment M—88 resultiert.⁹



Die geschilderten eindeutigen Unterschiede in den Massenspektren an C-17 epimerer 14β -Hydroxy-20-keto-steroiden stellen unseres Wissens den ersten Fall dar, in dem die Fragmentierung durch die Konfiguration an einem einzigen C-Atom entscheidend beeinflusst wird.¹⁰ Durch die Übereinstimmung zwischen den Spektren von Desacylkondurangenin A (I) und Digipurpurogenin-II (III) einerseits, sowie beider Iso-Formen (II, IV) andererseits, sind Struktur und Stereochemie des Ringes D im Kondurangenin A— 14β -OH, 17β -COCH₃, C-15 und C-16 *unsubstituiert*—endgültig gesichert.

⁸ Entsprechende Umlagerungen konnten für 11- und 16-Keto-steroiden durch D-Markierungen bewiesen werden: D. H. Williams und C. Djerassi, *Steroids*, 3, 259 (1964); C. Beard, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 269 (1964).

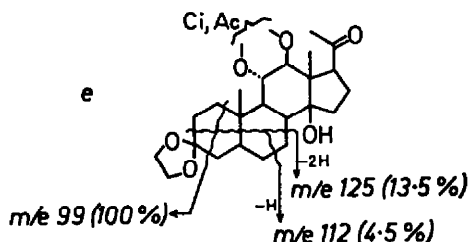
⁹ Ein analoges Bruchstück fanden v. Ardenne *et al.*¹¹ im Massenspektrum des Digitoxigenins, eines 14β -Hydroxy-cardenolids.

¹⁰ So beobachteten z.B. S.N. Ananchenko, V. N. Leonov, V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson und I. V. Torgov, *Tetrahedron* 20, 1279 (1964), in den Massenspektren epimerer 17α -Hydroxy- 17α -alkyl-D-homo-steroiden nur geringfügige, wenn auch charakteristische Intensitätsunterschiede weniger Peaks.

Ringe A und B

Zur massenspektrometrischen Untersuchung der Ringe A und B bot sich als geeignetstes Derivat ein 3-Äthylenketal an, das unabhängig von der Struktur des Restmoleküls die Fragmentierung dieser Ringe in eindeutiger Weise bestimmt. Über den Einfluss von Substituenten an C-1 bis C-7 liegt bereits eine grosse Zahl von Messergebnissen vor.¹¹

Das Massenspektrum des Monoäthylenketals vom 3-Dehydro-kondurangogenin A wies als *base peak* m/e 99 (28.5% Σ_{40}) sowie Peaks bei m/e 112 und 125 auf. Diese Bruchstücke sind charakteristisch für solche Äthylenketale, die *an den C-Atomen 1 bis 7 keinerlei weitere Substituenten* tragen.^{12,13} Sie entsprechen den in *e* ange deuteten Spaltungen, deren Mechanismus Djerassi und Mitarbb.¹³ durch Markierungen mit Deuterium aufklären konnten. Ausser einem Peak m/e 131 (41.5% rel. Int.), der bei allen anderen Acyl-Verbindungen als *base peak* auftrat und vom Cinnamoyl-Ion ($C_6H_5-CH=CH-C\equiv O^+$) herrührt¹⁴ (vgl. z.B. Fig. 6), und dem Molekular-Ion (m/e 580, 11.5% rel. Int.) war die Intensität aller übrigen Peaks umbedeutend.



Ring C

Nach diesen Ergebnissen kam als Ort der beiden im Kondurangogenin A mit Zimtsäure und Essigsäure veresterten sekundären OH-Gruppen¹ nur noch die C-Atome 11 und 12 in Frage. Dies wurde durch das Massenspektrum des aus dem Desacylgenin gewonnenen Oxydationsproduktes V, eines nach dem UV- und IR-Spektrum einheitlichen Diosphenols,¹ bestätigt (Fig. 5). Die Fragmentierung geschah hier fast ausschliesslich im Ring C, und zwar wurde sie teils von der Diosphenol-Gruppierung, teils aber auch von deren 11,12-Diketo-Form (*f*) bestimmt; offensichtlich liegen beide Tautomeren nach der Elektronenstoss-Ionisierung nebeneinander vor.

Um die Zuordnung der Bruchstück-Ionen zu erleichtern, wurden die OH-Gruppen mit Deuterium markiert. Dazu wurde die Substanz in der Ionenquelle des Massenspektrometers mit gasförmigen D_2O behandelt.¹⁵ Das erhaltene Gemisch bestand aus 33.5% d_0 -, 44.4% d_1 - und 19.6% d_2 -Material, wahrscheinlich tauschten also das

¹¹ Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3722 (1964); H. Audier, J. Bottin, A. Diara, M. Fétizon, J. Yassi und R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2292 (1964).

¹² H. Audier, A. Diara, M. de J. Durazo, M. Fétizon, P. Foy und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2827 (1963).

¹³ G. von Mutzenbecher, Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Steroids* **2**, 475 (1963).

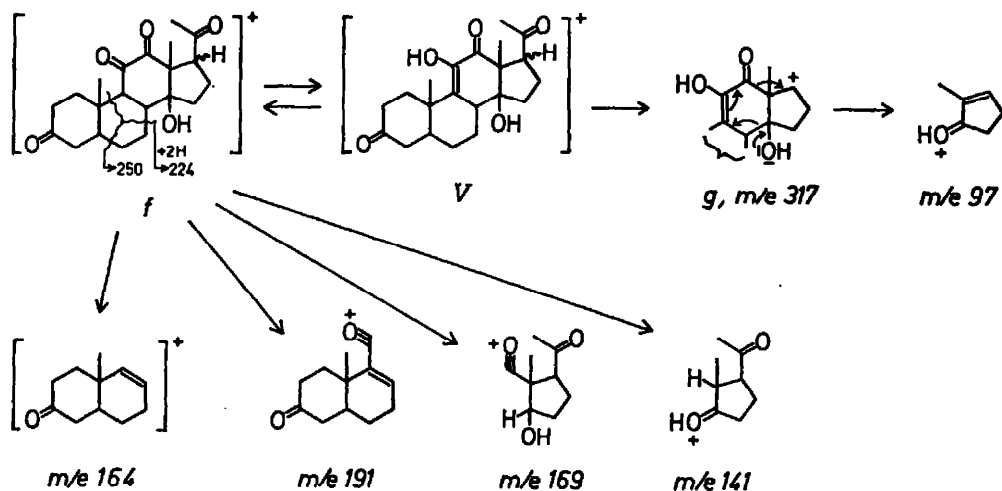
¹⁴ E. M. Emery, *Analyt. Chem.* **32**, 1495 (1960).

¹⁵ I. L. Courtney und I. S. Shannon, *Tetrahedron Letters* **13** (1963).

14 β -Hydroxyl und die Enolgruppierung ihr Proton in etwa gleichem Umfang gegen Deuterium aus. Unter Berücksichtigung dieser Annahme konnten aus den Verschiebungen der einzelnen Peaks nützliche Hinweise über ihre Herkunft gewonnen werden.

Base peak bei V ist das Molekular-Ion, das sich demnach als bemerkenswert stabil erwies. Auffallend intensiv ist der Peak M-15, der bei den übrigen Derivaten des Kondurangogenins A nie beobachtet wurde. Wahrscheinlich handelte es sich im wesentlichen um eine Abspaltung der C-19-Methylgruppe, die durch die Allyl-Stellung zur $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung im Diosphenol verursacht wird. Die Seitenketten-Fragmentierung beschränkte sich auf eine Abspaltung von COCH_3 (zu m/e 317; $-\text{H}_2\text{O} = 299$, -28 Masseneinheiten [CO oder C_2H_4] = 289). Die bei den beiden stereoisomeren 11,12-Dihydroxy-Verbindungen I und II (V stellt ja ein Gemisch beider Konfigurationen—Isomeren dar¹) gefundenen Aufspaltungen des Ringes D fanden praktisch nicht statt.

Das Bruckstück m/e 97, der nach M^+ stärkste Peak des Spektrums, wurde durch die Deuterierung zu ca. 30% nach m/e 98 verschoben, muss also noch eine OH-Gruppe enthalten. Wahrscheinlich besteht es aus dem Ring D ohne die COCH_3 -Seitenkette. Als Bildungsmechanismus könnte im Ion $\text{M}-\text{COCH}_3$ (m/e 317) eine—durch die positive Ladung an C-17 eingeleitete und modifizierte—Retro-Diels-Alder-Spaltung angenommen werden (g).



Die für 12-Keto-steroiden typische "β-Spaltung" unter Wanderung eines Wasserstoffatoms von C-20 zur Carbonylgruppe und Öffnen der Bindungen C-13/C-17 und C-14/C-15¹⁶ ist im vorliegenden Fall durch die Ketogruppe an C-20 blockiert. Auch die für 11-Ketone charakteristische Sprengung des Ringes B¹⁷ fand nicht statt; offenbar wird sie durch die starke Verzerrung des Ringes C in der 11,12-Diketo-Form verhindert. Beide Carbonylgruppen gaben jedoch die bei aliphatischen Ketonen üblichen "α-Spaltungen".¹⁸ Der Ring C wurde zwischen den C-Atomen 9 und 11, 11 und 12

¹⁶ H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1430 (1963). Der Beweis für diesen Mechanismus gelang L. Tökés, vgl. Lit.,³ S. 66.

¹⁷ D. H. Williams, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2091 (1963).

¹⁸ K. Biemann, *Mass Spectrometry*, S. 101. McGraw-Hill, New York (1962); siehe auch 1.c.⁹

bzw. 12 und 13 geöffnet, ein nachfolgendes Aufbrechen der Bindung C-8/C-14 führte dann zu den oben formulierten Fragmenten m/e 164, 191, 169 und 141. Das Ion m/e 164 ausgenommen, wurde hierbei jeweils ein Wasserstoffatom aus dem Ring B an das den Ring D enthaltende Bruchstück übertragen. Nach den Peak-Verschiebungen im Massenspektrum des Deuterierungsproduktes handelte es sich dabei vorwiegend um das—über die Diosphenolform gegen Deuterium ausgetauschte—Wasserstoffatom an C-9. Die Fragmente m/e 224 und 250 müssen, da sie nach der Deuterierung genau die gleiche Isotopenverteilung aufwiesen wie das Molekül-Ion, die Ringe C und D vollständig enthalten und dürften durch die in *f* angedeuteten Spaltungen gebildet worden sein.

Wie die beiden Säuren im Kondurangogenin A mit dem 11,12-Diol verestert sind, lässt sich auch aufgrund der Massenspektren nicht mit Sicherheit angeben. Immerhin deuten die folgenden, bei allen Acyl-Produkten aufgefundenen Regelmässigkeiten (Fig. 6 zeigt als typisches Beispiel das Massenspektrum des Kondurangogenins A (VI) selbst) daraufhin, dass die *Zimtsäure mit dem OH an C-11 und die Essigsäure mit dem an C-12 verestert ist*:

(1) Aus dem Molekül-Ion wurde stets zuerst die Zimtsäure abgespalten, ehe weitere Fragmentierungen eintraten, darunter der Verlust von Essigsäure. Da die Abspaltung von Acylgruppen bevorzugt als 1,2-Eliminierung verläuft,¹⁹ hätte bei Veresterung der Zimtsäure mit der OH-Gruppe an C-12 eine Δ^{11} -Doppelbindung und damit ein Enolacetat entstehen müssen (*h*); dieses sollte aber anstelle von Essigsäure Ketten abspalten,²⁰ was nie beobachtet wurde. Das aus einem Zimtsäureester an C-11 gebildete $\Delta^{9(11)}$ -ungesättigte Ion *i* dagegen könnte leicht Essigsäure zum $\Delta^{8,11}$ -Dien *j* verlieren.

(2) Nach der Eliminierung der Zimtsäure folgte immer eine zweimalige Abspaltung von 28 Masseneinheiten. In Analogie zur Bildung des Ions $M-74$ beim Desacylgenin I, die auf die vorherige Abspaltung der 11 α -OH-Gruppe zurückgeführt werden konnte (vgl. $b \rightarrow b' \rightarrow M-74$ auf S. 1800), sollte dies auch hier nur aus dem Ion *i* möglich sein (zu *k*, *l*).

Kondurangogenin-A-monosid

Durch sehr vorsichtiges Erhitzen der Substanz in der Ionenquelle des Massenspektrometers wurde vom Desacyl-kondurangogenin-A-monosid (VII) ein vollständiges Massenspektrum mit eindeutigem Molekül-Ion erhalten (Fig. 7). Damit konnte die Summenformel des Zuckeranteils zu $C_7H_{14}O_4$ bestimmt werden. Die durch Spaltung des Zuckerteiles gebildeten Fragment-Ionen liessen sich mithilfe der Massenspektren des 20-Dihydro-Derivates und dessen Δ^{14} -Tetraacetates¹ (beide zeigten anstelle von M^+ allerdings nur einen $M-H_2O$ bzw. $M-AcOH$ -Peak) ermitteln. Es zeigte sich, dass alle diese Fragmente in dem von v. Ardenne *et al.*²¹ publizierten Massenspektrum des Somalins—infolge des andersartigen Genins mit entsprechenden

¹⁹ W. Benz und K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2375 (1964).

²⁰ So fanden wir z.B. beim 17 α -Acetoxy-5 α -pregnan-3,6,20-trion-20-enolacetat als zweitstärksten Peak $M-42$ (95% rel. Int.), jedoch kein $M-60$ -Ion; bei Phenol-acetaten beobachtet man ebenfalls nur Abspaltung von Ketten, vgl. R. Tschesche, D. Klöden und H.-W. Fehlhaber, *Tetrahedron* **20**, 2885 (1964). Auch die bei der Fragmentierung von Hexose-polyacetaten häufig auftretenden Bruchstück-Ionen mit Enolacetat-Struktur verlieren ausschliesslich Ketten: siehe K. Biemann, D. C. DeJongh und H. K. Schnoes, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1793 (1963).

²¹ M. von Ardenne, R. Tümmler, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1032 (1964).

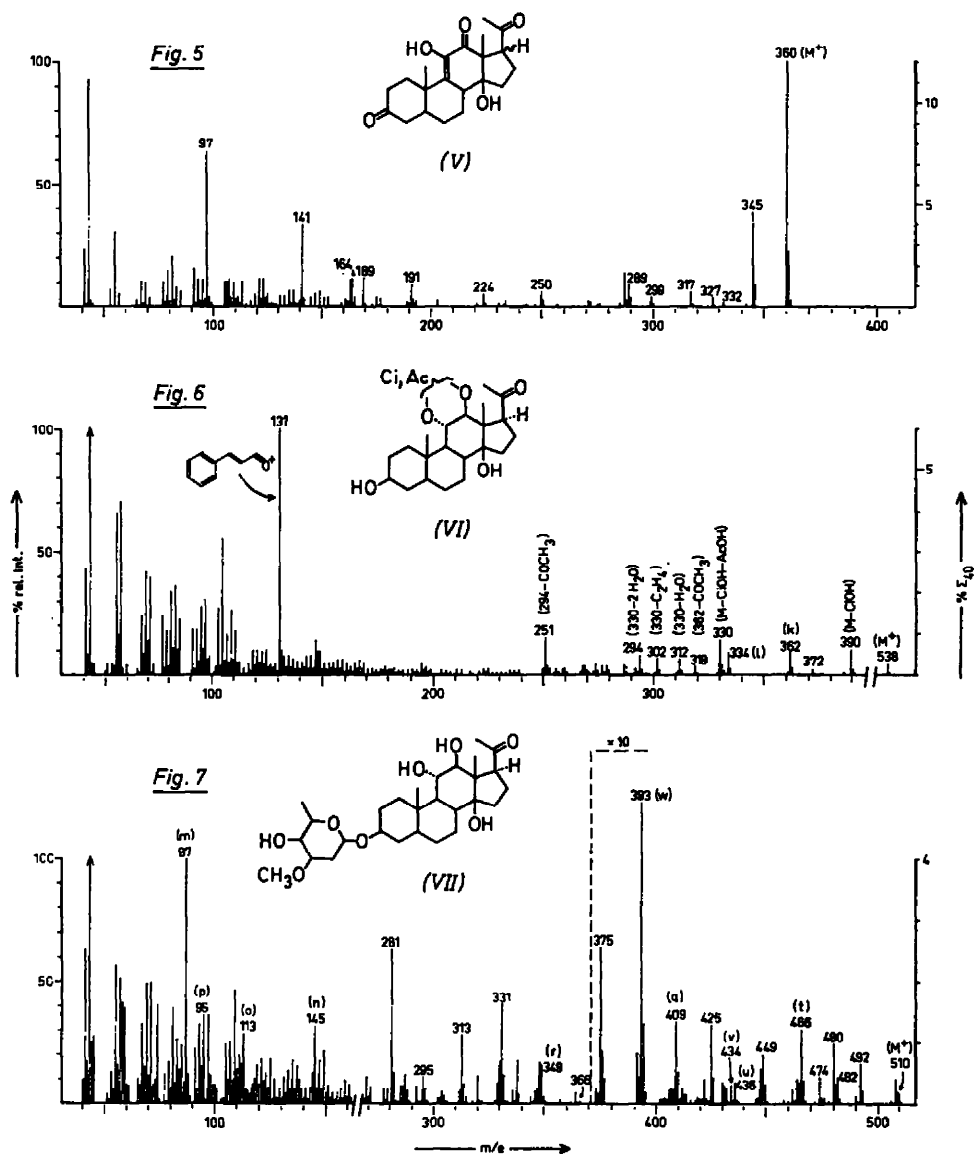


FIG. 5. Massenspektrum des Oxydationsproduktes aus Desacyl-kondurangenin A (V)

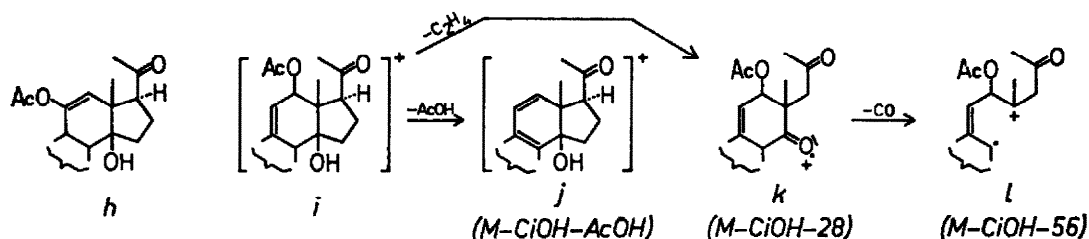
FIG. 6. Massenspektrum des Kondurangenins A (VI)

FIG. 7. Massenspektrum des Desacyl-kondurangenin-A-monosids (VII)

Massenverschiebungen—ebenfalls auftreten, und zwar in ähnlichen Intensitätsverhältnissen. Aufgrund dieser Übereinstimmung darf man annehmen, dass es sich auch bei unserem Monosid um ein 2',6'-Didesoxy-3'-methyläther-hexopyranosid handelt; über dessen Stereochemie sind damit jedoch keinerlei Aussagen möglich.

Über das Verhalten von 2,6-Didesoxy-zuckern bzw. ihrer einfachen Glykoside im Massenspektrometer ist bisher nichts bekannt. Analog zu den Methylglykosiden

normaler Hexopyranosen^{22,23} und Pentopyranosen²⁴ werden die wichtigsten Fragmentierungen offensichtlich durch Öffnen einer der Acetal-Bindungen unter Ausbildung der Oxonium-Strukturen *n* und *s* eingeleitet. Aus *n* entsteht durch Verlust von Methanol *o* und durch anschliessende H₂O-Abspaltung das quasi-aromatische Ion *p*. Diese Übergänge sind durch metastabile Ionen gesichert, desgleichen beim Acetat (Δ^{14} -20-Dihydro-peracetat des Desacyl-monosids), in dem die Bruchstücke *n* und *o* erwartungsgemäß um 42 Masseneinheiten verschoben sind und der Peak *m/e* 95 (*p*)



wesentlich intensiver als bei VII ist. Das Oxonium-Ion *s* zerfällt, indem es Acetaldehyd bzw. Hydroxy-aceton als neutrale Moleküle abstösst, zu den Fragmenten *t* und *u*, ersteres durch Verlust von Methanol weiter zu *v*. Dem intensivsten Peak oberhalb des Molekulargewichts des Aglykons, *m/e* 393, muss aufgrund der Massen zahl die Struktur *w* (oder eine tautomere Form davon)³⁰ zukommen; diese dürfte aus *s* durch einen cyclischen Umlagerungsprozess unter Wanderung des H-Atoms von C-4' gebildet worden sein (vgl. *s'*).

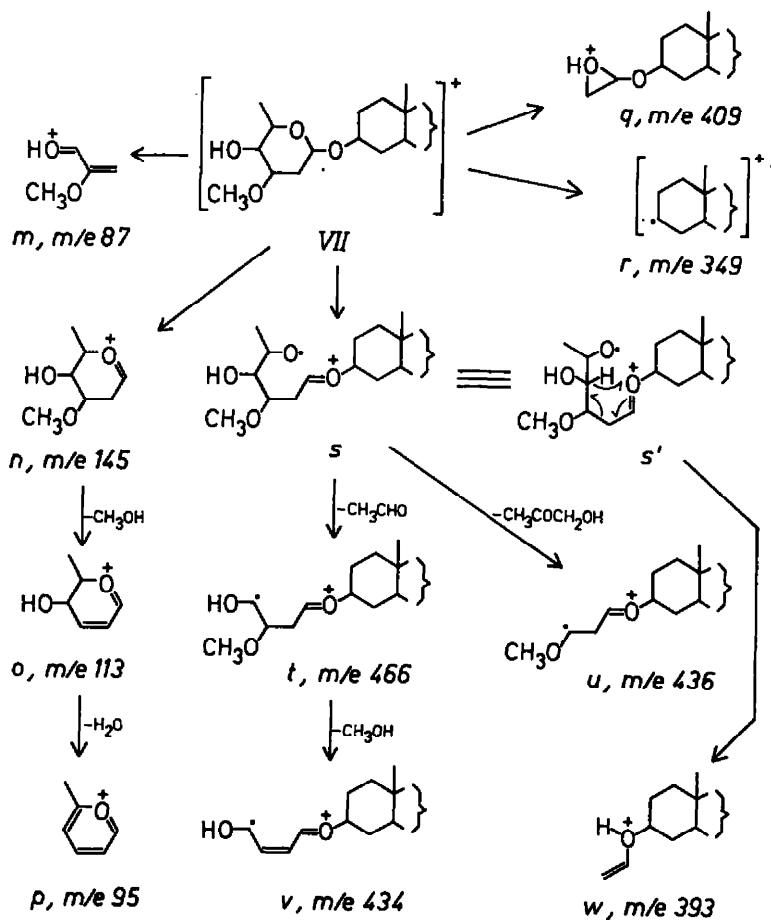
Base peak in den Massenspektren des Monosids VII und seiner Derivate sowie auch im Massenspektrum des Somalins²¹ ist *m/e* 87. Ein metastabiles Ion im Spektrum des Acetates zeigt, dass dieses Bruchstück hier durch Abspaltung von Keten aus einem Ion *m/e* 129 gebildet worden war ($129 - 42 \rightarrow 87$; *m** Ber. 58·7, Gef. 58·7). Letzteres enthält demnach eine Acetoxygruppe, *m/e* 87 damit die Hydroxylfunktion am C-4' des Zuckers. Wahrscheinlich stellt es das durch Aufsprengen der Bindungen C-1'/C-2' und C-4'/C-5' und Wanderung eines H-Atoms resultierende Ion *m* dar; entsprechende Fragmente wurden auch bei den Permethylläthern normaler Methylhexopyranoside²³ und Methylpentopyranoside²⁴ aufgefunden. Eine ähnliche Spaltung, gefolgt von einer Stabilisierung durch Bildung eines Dreirings, könnte zum Ion *m/e* 409 (*q*) führen. Vollständige Abspaltung des Zuckers schliesslich ergibt das Ion *r*.

Alle übrigen Peaks im Massenspektrum von VII wurden durch Fragmentierungen des Geninteiles verursacht: Eliminierung von H₂ (vgl. S 1798), H₂O, C₂H₄, C₂H₄ + H₂ (?), COCH₃ + H₂O und COCH₃ + 42 Masseneinheiten aus dem Molekel-Ion (*m/e* 508, 492, 482, 480, 474, 449, 425) sowie Verlust von H₂O aus den Ionen *t* und *w*, mehrfach sogar aus *r* (*m/e* 448, 375, 331, 313, 295). Dazu erkennt man in mässiger Intensität das vollständige Massenspektrum des Aglykons selbst (I; Molgew. 366, vgl. Fig. 1), das offensichtlich durch thermische Zersetzung des Glykosids entstanden war.

²² P. A. Finan, R. I. Reed, W. Snedden und J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.* 5945 (1963).

²³ N. K. Kochetkov, N. S. Wulfson, O. S. Chizhov und B. M. Zolotarev, *Tetrahedron* 19, 2209 (1963).

²⁴ K. Heyns und D. Müller, *Tetrahedron* 21, 55 (1965).



Die Massenspektren wurden mit dem Atlas-Massenspektrometer CH4 bei einer Elektronenenergie von 70 eV (ca. 20–30 μA) aufgenommen. Die Substanzen wurden mithilfe eines Graphit-Tiegels über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt und dort verdampft; die Temperatur der Ionenquelle betrug dabei ca. 70 bis 120°.

Wir danken Frau R. Morgenstern für die Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren, der Stiftung Volkswagenwerk für das zur Verfügung gestellte Gerät.