

INHALTSSTOFFE AUS *JABOROSA INTEGRIFOLIA* LAM.—II¹

STRUKTURERMITTLUNG DER JABOROSALACTONE A UND B

R. TSCHESCHE, H. SCHWANG, H.-W. FEHLHABER und G. SNATZKE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

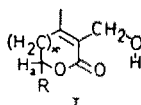
(Received 4 October 1965)

Zusammenfassung—Die Ergebnisse der Kernresonanz- und Massenspektrometrie der Jaborosalactone A und B sprechen für ein tetracyclisches Steroidgerüst; die an C-17 angegliederte Seitenkette hat eine Methylgruppe an C-24 und ist zwischen C-22 und C-26 zum Lacton geschlossen.

Abstract—NMR and mass spectrometry indicate a tetracyclic steroid skeleton for the jaborosalactones A and B. A methyl group is attached to C-24 of the side chain which is closed to a lactone between C-22 and C-26.

FÜR das Jaborosalacton A waren in der vorstehenden Mitteilung eine Hydroxyl-, eine α,β -ungesättigte Ketogruppe, ein Epoxid und ein α,β -ungesättigtes trisubstituiertes Lacton als Strukturelemente abgeleitet worden.¹ Wie sich aus den Summenformeln des Lactons und seiner Derivate ergibt, muss ein tetracyclisches Grundgerüst vorliegen. Das Auftreten der NMR-Signale zweier tertiärer Methylgruppen (Singulets bei $\tau = 8.75$ und $\tau = 9.29$) legte nahe, Jaborosalacton A als Steroid anzusehen, eine Annahme, die durch die Massenspektren gestützt wird (s.u.). Ein Signal bei $\tau = 9.00$ ($J = 6.5$ Hz) kann dem Methyl C-21 zugeschrieben werden, das durch ein Proton an C-20 zum Dublett aufgespalten wird. Am gleichen Kohlenstoffatom muss die zum Lacton geschlossene Seitenkette angreifen, deren Struktur aus den Kernresonanzspektren abgeleitet werden konnte.

Bei $\tau = 5.63$ zeigte das Kernresonanzspektrum des Lactons A ein verbreitertes Singulett entsprechend 2 Protonen. Dieses Singulett war einem recht breiten Multi-plett bei $\tau = 5.5-5.7$ aufgesetzt, das aus zwei Triplets bestand und von einem Proton stammte. Deutlicher war das Multipllett im Spektrum des Jaborosalacton-A-acetates zu erkennen, da das nunmehr schärfere Singulett nach $\tau = 5.08$ verschoben war. Nach Hydrierung und Hydrogenolyse zum Dihydrodesoxy-jaborosalacton-A blieb nur noch das Multipllett erhalten. Das Singulett entsprach daher den beiden Protonen einer $-\text{CH}_2\text{OH}-$ Gruppe, wurde bei der Acetylierung verschoben² und bei der Hydrogenolyse in ein Methylsignal umgewandelt. Dieses fiel praktisch mit der Absorption einer bereits vorhandenen Methylgruppe bei $\tau = 7.95$ zusammen, die vinylständig sein musste. Beide Methylgruppen mussten sich also an der einzigen noch im Molekül verbliebenen Doppelbindung, nämlich der zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des



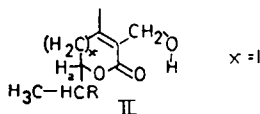
¹ I. Mitteilung, R. Tschesche, H. Schwang und G. Legler, *Tetrahedron* **22**, 1121 (1966).

² L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry* S. 55. Pergamon Press, London (1962).

Lactons α,β -ständigen, befinden. Unter Berücksichtigung der für das Lacton A nachgewiesenen Wasserstoffbrücke¹ ergab sich für den Lactonteil damit die Partialstruktur I.

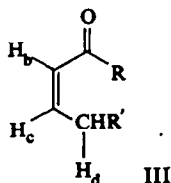
Es überraschte, dass beide Methylgruppen im Dihydrodesoxy-jaborosalacton-A, die ja nicht als gleichwertig angesehen werden können, in Deuteriochloroform NMR-Signale bei gleichem Feld ergaben; sie liessen sich aber durch Aufnahme in Pyridin einzeln sichtbar machen ($\tau = 8.06$ und 8.18).

Das beschriebene Multiplett bei $\tau = 5.5-5.7$ wurde, da die Absorption bei allen Derivaten auftrat, H_a zugeordnet. Aus dem IR-Spektrum ging hervor, dass x (vgl. I) nur gleich 1 oder grösser sein kann, da die $C=O$ -Bande bei 1685 cm^{-1} unvereinbar mit einem Fünfring-Lacton ist. Die Bestimmung der Ringgrösse wurde durch Massenspektrometrie möglich: Die Desoxyverbindung und alle ihre Derivate mit unverändertem Lactonring wiesen im Massenspektrum einen intensiven Peak bei $m/e = 125$ auf, der die Zusammensetzung $C_7H_9O_2$ hatte. Er entsprach, wie weiter unten beschrieben, dem Ion a (vgl. Formelschema S. 1134). Ein solches Lacton war im Steroidgerüst nur aus der Seitenkette heraus zu formulieren. Es musste als Sechsring-Lacton zusammen mit der Methylgruppe C-21 an das Kohlenstoffatom C-20 gebunden sein. Die oben beschriebene Absorption einer sekundären Methylgruppe im NMR-Spektrum passte zu dieser Annahme.



Das Doppeltriplett bei $\tau = 5.5-5.7$ war nach Lage und Aufspaltung eindeutig dem Proton H_a zuzuschreiben. Die Partialformel II lässt die Struktur der C_6 -Seitenkette erkennen.

Bei tiefem Feld zeigte das Kernresonanzspektrum des Lactons A ein breites Multiplett bei $\tau = 3.0-3.2$, das einem Proton entsprach, und ein nochmals aufgespaltenes Dublett, dem ein weiteres Proton zuzuordnen ist ($\tau = 3.97$ und $J_{bc} = 10\text{ Hz}$, $J_{bd} = 3\text{ Hz}$). Im Spektrum der hydrierten Verbindung fehlten beide Absorptionen. Sie wurden deshalb dem System III zugeschrieben.



Für H_b wurde ein Dublett mit einer der cisoiden Anordnung entsprechenden Koppelkonstante von $J_{bc} = 10\text{ Hz}$ gefunden.³ Die Lage $\tau = 3.97$ stimmte mit dieser Vorstellung überein. Einen zusätzlichen Beweis für eine *cis*-Fixierung der beiden Protonen lieferte die *long-range*-Kopplung durch ein Proton der C-4-Methylengruppe H_d , deren Kopplungskonstante mit $J_{bd} = 3\text{ Hz}$ an der oberen Grenze des für eine Allylkopplung charakteristischen Bereichs von $0-3\text{ Hz}$ liegt,⁴ und J_{cisoid} meist grössere

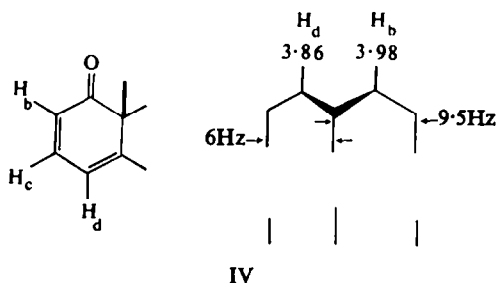
³ L. M. Jackman, Ref. 2, S. 85; A. J. Baker und T. Cairns, *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry* S. 46. Heyden, London (1965).

⁴ M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 33, 1842 (1960).

Werte als J_{transoid} aufweist.^{5,6} In unserem Fall musste die Fixierung durch den Einbau in einen Ring gegeben sein, da das Molekül keine weitere Doppelbindung aufwies. Für H_c blieb das wenig aufgelöste Multipllett bei $\tau = 3.0\text{--}3.2$ übrig, für das ein Sextett zu fordern wäre.

Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums (für das nicht konjugierte Keton wurde eine Carbonylabsorption von 1710 cm^{-1} gefunden) und der *long-range*-Kopplung liess sich die Partialstruktur zum Sechsring ergänzen; die angegebene Partialstruktur kann bei einem Steroid nur Ring A sein. Die grosse Verschiebung des der C-19-Methylgruppe entsprechenden Signals bei der Reduktion der Carbonylgruppe unterstützte diese Deutung.⁷

Einen weiteren Hinweis gab das Kernresonanzspektrum des Lactons B. Jaborosalacton B war als Dienon formuliert worden,¹ entsprechend müsste der Ring A die Partialstruktur IV haben.



An Stelle des Sextetts bei Lacton A müsste jetzt ein Quartett auftreten. Das Quartett für H_c wurde bei $\tau = 3.06$ mit $J_{bc} = 10\text{ Hz}$ und $J_{cd} = 6\text{ Hz}$ gefunden. Die beiden übrigen Protonen erschienen in Form eines unregelmässigen Triplets mit dem richtigen Intensitätsverhältnis 1:2:1. Es entstand dadurch, dass die eine Hälfte des zu H_b gehörigen Dubletts mit einer Hälfte des zu H_d gehörenden zusammenfiel. Das war aus den Kopplungskonstanten zu erkennen, sie wiesen mit $J_{bc} = 9.5\text{ Hz}$ und $J_{cd} = 6\text{ Hz}$ die gleichen Werte wie im Quartett für H_c auf. Dem Proton H_b wurde das Dublett bei $\tau = 3.98$ mit $J_{bc} = 9.5\text{ Hz}$ (vgl. H_b des Lactons A), dem Proton H_d das Dublett bei $\tau = 3.86$ mit $J_{cd} = 6\text{ Hz}$ zugeordnet.

Auch über den Epoxidring liessen sich weitere Aufschlüsse erhalten. Der Ring sollte zwischen einem sekundären und einem tertiären Kohlenstoffatom gebildet werden.¹ Entsprechend wurde bei dem Lacton A und allen Derivaten mit nicht angegriffenem Epoxidring im Kernresonanzspektrum eine Absorption um $\tau = 6.9$ beobachtet, die einem Proton entsprach. Nach der Öffnung des Ringes mit Eisessig verschwand die Absorption und eine neue trat bei $\tau = 5.24$ auf; sie wurde dem Proton zugeschrieben, das an dasselbe Kohlenstoffatom wie die neu entstandene Acetoxygruppe gebunden ist. Daneben fiel im Spektrum dieses Produkts die beträchtliche Verschiebung des C-19-Methyl-Signals von $\tau = 8.83$ (im Dihydrodesoxy-lacton-A) nach $\tau = 8.58$ auf. Eine noch grössere Verschiebung wurde nach Öffnung des

⁵ D. J. Collins, J. J. Hobbs und S. Sternhell, *Austral. J. Chem.* **16**, 1030 (1963).

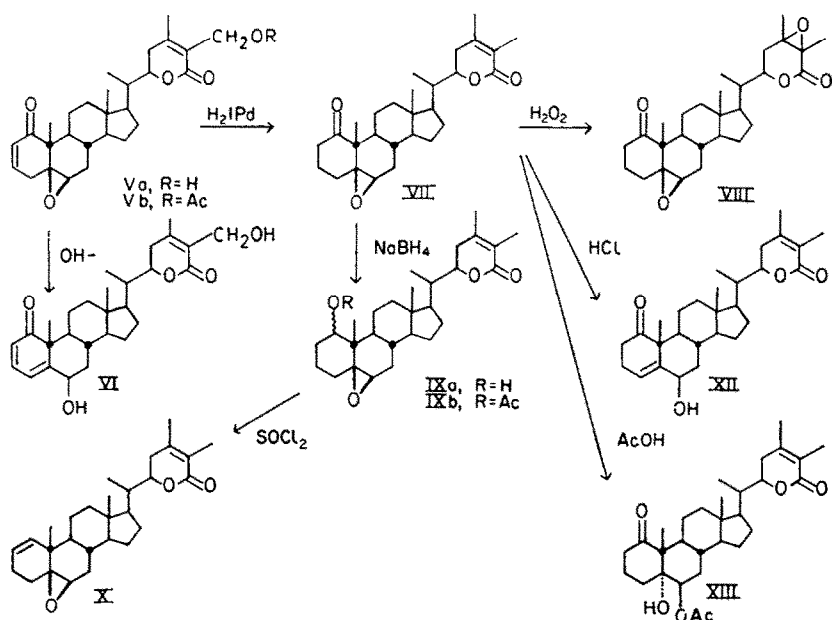
⁶ D. J. Collins, J. J. Hobbs und S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 197 (1963). Vgl. auch ein Beispiel aus der 5 α -Reihe: N. S. Bhacca und D. H. Williams, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field* S. 110. Holden-Day, San Francisco (1964).

⁷ Vgl. die Änderung der Inkremente für das C-19-Methyl-Signal in Lit. 10–15 beim Übergang von 1-Keto- zu 1-Hydroxy-steroiden.

Epoxids mit Salzsäure beobachtet, das Methylsignal erschien bei $\tau = 8.50$. Das Proton neben der neu entstandenen Hydroxylgruppe rief eine Absorption in Form eines breiten Multipletts um $\tau = 6.0$ hervor. Die grosse Verschiebung des Methylsignals bei der Öffnung des Epoxidringes erbrachte einen Hinweis auf die Lage dieses Strukturelementes. Nach den beschriebenen Eigenschaften blieben die Positionen C-4/C-5, C-5/C-6 und C-9/C-11 übrig. Die neue Doppelbindung Δ^4 , die bei der Bildung des Lactons B durch Öffnung des Epoxidringes entstanden war, sprach für die Position C-5/C-6 und war mit den Positionen C-4/C-5 und C-9/C-11 unvereinbar.

Nach Untersuchungen von Cross⁸ und Tori⁹ absorbieren bei 5, 6-Epoxiden das 6α -Proton bei $\tau = 6.9$ und das 6β -Proton bei $\tau = 7.2$. Damit wurde ein Hinweis auf die Verknüpfung der Ringe A und B erhalten. Es muss sich um eine *cis*-Verknüpfung handeln, wie auch aus der Lage des C-19-Methyl-Signals hervorgeht (vgl. Tabelle 1). Wegen des unbekannten Einflusses der neuen Seitenkette auf die Methylgruppe C-18 war es nicht möglich, entsprechende Aussagen über die Verknüpfung der Ringe C und D zu machen. Die Ringe B und C sind wie üblich *trans*-verknüpft.

Die Vereinigung der beschriebenen Strukturelemente liefert für das Lacton A die Formel V a. Das Formelschema fasst die Formeln für die Jaborosallactone A und B und ihre Derivate zusammen.



Einen Überblick über gefundene und nach Literaturangaben¹⁰⁻¹⁵ berechnete τ -Werte für das C-19-Methyl-Signal gibt die Tabelle 1.

⁸ A. D. Cross, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3206 (1962).

⁹ K. Tori, T. Komeno und T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* **29**, 1136 (1964).

¹⁰ R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1380 (1961).

¹¹ J. C. Jacquesy, J. M. Lehn und J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2444 (1961).

¹² R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2054 (1963).

¹³ E. Malinowski, M. S. Manhas, G. H. Miller und A. K. Bose, *Tetrahedron Letters* 1161 (1963).

¹⁴ A. I. Cohen und S. R. Rock, *Steroids* **3**, 243 (1964).

¹⁵ K. Tori und K. Aono, *Ann. Rept. Shionogi Res. Lab.* **14**, 136 (1964).

Die Aufstellung dieser Formel wäre ohne Hilfe der Massenspektrometrie nicht möglich gewesen. Da sich die chemische und thermische Empfindlichkeit des Jaborosalactons A auch bei der Aufnahme des Massenspektrums durch Bildung von Zersetzungsprodukten bemerkbar machte, wurde zur Auswertung zunächst das Spektrum des beständigen Dihydrodesoxy-jaborosalactons A herangezogen. Der *base peak* dieses Spektrums war m/e 125, seine Zusammensetzung wurde mit Hilfe eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers zu $C_7H_9O_2$ bestimmt. Der Peak trat in den Massenspektren der Derivate des Dihydrodesoxy-Produktes nur dann auf, wenn die Lactongruppe nicht verändert worden war. Im Spektrum des Lactons A

TABELLE 1. GEFUNDENE UND BERECHNETE γ -WERTE FÜR DAS C-19-METHYL-SIGNAL

Substanz	Berechnete Werte		Gefundene Werte
	5 α -Reihe	5 β -Reihe	
Jaborosalacton A (Va)	8.58–8.60	8.77	8.75
Dihydrodesoxy-jaborosalacton-A (VII)	8.58	8.82	8.83
Tetrahydrodesoxy-jaborosalacton-A (IXa)	1 α -OH: 8.83	1 α -OH: 8.89	8.95
	1 β -OH: 8.94	1 β -OH: 8.91	
Ätherspaltprodukt XIII	5 α -OH } 6 β -OAc } 8.59	5 β -OH } 6 α -OAc } 8.73	8.58
Derivate mit Δ^4 :			
Jaborosalacton B (VI)	6 α -OH: 8.61	6 β -OH: 8.41	8.51
Ätherspaltprodukt	6 α -OH: 8.59	6 β -OH: 8.39	8.50

wurde er bei m/e 141 (dazu m/e 123 = 141 — H_2O ; m^* Ber: 107·30, Gef: 107·2), im Spektrum des Lacton-A-acetates bei m/e 183 (dazu m/e 123 = 183 — $AcOH$; m^* Ber: 82·67, Gef: 82·4) aufgefunden. Er entspricht der Abspaltung des Lactonteiles der Seitenkette zum Ion *a* (vgl. Formelschema S. 1134).

Diese Spaltung der Bindung C-20/C-22 war bei der angegebenen Struktur für das Lacton A und seine Derivate zu erwarten, da die Spaltung einer zu einem Heteroatom mit einsamen Elektronenpaaren α -ständigen Bindung besonders bevorzugt ist.¹⁶ Entsprechende Fragmentierungen wurden bereits für eine Reihe von alkylsubstituierten γ - bzw. δ -Lactonen beschrieben.¹⁷ Durch die Ausbildung der aromatischen Oxoniumstruktur in *a* erfolgt eine zusätzliche Stabilisierung.¹⁸

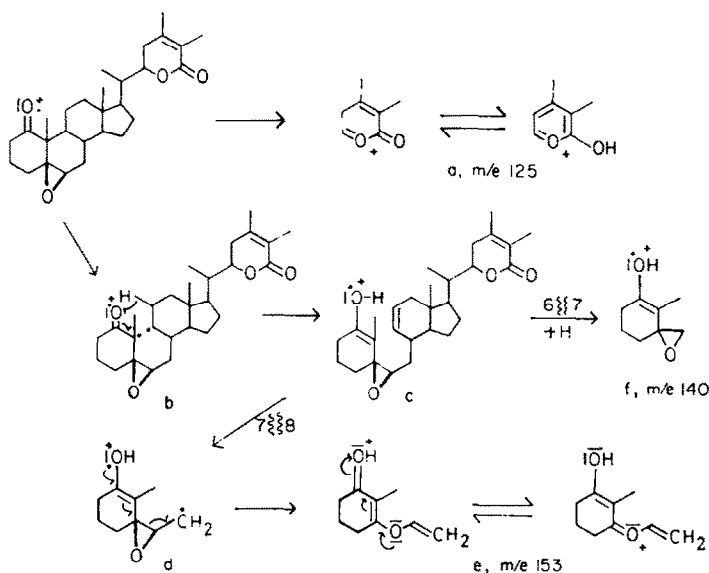
Im Spektrum des Jaborosalactons A und seines Acetates konnte mit m/e 313 auch der entsprechende "linke" Teil dieser Fragmentierung nachgewiesen werden. Abspaltung der gesamten Seitenkette wurde nur bei wenigen Derivaten, und auch dort nur in sehr geringer Intensität, beobachtet. Dagegen war das für C-17-substituierte

¹⁶ K. Biemann, *Mass Spectrometry* S. 76. McGraw-Hill, New York (1962). Vgl. auch: G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Angew. Chem.* 77, 393 (1965).

¹⁷ W. H. McFadden, E. A. Day und M. J. Diamond, *Analyt. Chem.* 37, 89 (1965).

¹⁸ C. S. Barnes und J. L. Occolowitz *Austral. J. Chem.* 17, 975 (1964).

Steroide charakteristische Ion M-Seitenkette-42 (Verlust der Kohlenstoffatome C-15, C-16 und C-17)¹⁹ in fast allen Spektren verhältnismässig intensiv vorhanden (vgl. Tabelle 2). Durch Wasserabspaltung entstand daraus das Ion m/e 227. Die Wasserabspaltung erfolgte wahrscheinlich unter Beteiligung des Epoxidsauerstoffs, da das entstandene Ion nur bei IX a nochmals Wasser unter Bildung des Ions m/e 211 verliert. Dieses Ion lieferte im Spektrum des dehydratisierten Derivates X den zweitstärksten Peak.



Nach Epoxidierung der Doppelbindung des Lactonteils konnte das aromatische, sehr stabile Ion *a* nicht mehr gebildet werden und als *base peak* erschien nun der vorher zweitstärkste Peak m/e 153. Dieses Ion trat im Lacton A und seinem Acetat bei m/e 151 auf und konnte daher den Lactonteil nicht enthalten. Die Zusammensetzung wurde zu C₉H₁₃O₂ bestimmt; das Bruchstück musste also Ring A und das Epoxid enthalten. Dazu mussten im Ring B die Bindungen 7/8 und 9/10 unter Wanderung eines Wasserstoffatoms aus dem Ring C gesprengt worden sein. Der Primärschritt dürfte in der homolytischen Spaltung der durch den Epoxidring "allyl-aktivierten" Bindung 9/10 (Ion *b*) sowie anschliessender Übertragung eines Wasserstoffatoms von C-11 auf die Ketogruppe zu *c* bestanden haben.²⁰ Eine derartige *McLafferty*-Umlagerung²¹ konnte für 1-Keto-steroiden der 5 α -Reihe von Djerassi *et al.* ausgeschlossen werden.²² Bei 5 β -Steroiden erscheinen die sterischen Voraussetzungen

¹⁹ K. Biemann, Ref., 16 S. 339.

²⁰ Einem Vorschlag von H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco (1964), zufolge symbolisieren wir die Verschiebung eines Elektronenpaares durch (—), die eines einzelnen Elektrons durch (·).

²¹ F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* 31, 82 (1959). F. W. McLafferty, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* Bd. II; S. 129–149. Academic Press, New York (1962). Zum Mechanismus der H-Wanderung vgl. auch G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Monatsh. Chem.* 95, 257 (1964).

²² H. Powell, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2623 (1964).

noch ungünstiger, doch ist nach Homolyse der Bindung 9/10 eine räumliche Umordnung des Moleküls und danach eine Wassertoffwanderung möglich.²³ Die neu entstandene Doppelbindung 9/11 führt nun zu einer Allylaktivierung der Bindung 7/8 und erleichtert so deren homolytische Sprengung unter Bildung des Ions *d*. Durch Elektronenverschiebung entsteht daraus das Ion *e*, das aufgrund der durchgehenden Konjugation stabilisiert wird. Die "rechten" Teile dieser Fragmentierung konnten im Spektrum des Lactons A mit *m/e* 304 und *m/e* 305 (304 + H) und im Spektrum seines Acetates mit *m/e* 346 und *m/e* 347 (346 + H) nachgewiesen werden. Neben der Spaltung der Bindung 7/8 erfolgte unter zusätzlicher Wasserstoffwanderung auch eine Sprengung der zum Epoxidring α -ständigen Bindung 6/7. Dabei wurde das Ion *f*, *m/e* 140, gebildet, das als *m/e* 138 auch im Spektrum des Lacton-A-acetates auftrat. Für diese Fragmentierung wurde im Spektrum des epoxidierten Derivates auch der "rechte" Teil aufgefunden, *m/e* 318. Bei der Bildung dieses Bruchstückes, dessen Zusammensetzung zu $C_{20}H_{30}O_3$ bestimmt wurde, war also keine Wasserstoffübertragung eingetreten.

Die Bildung der zuletzt beschriebenen Fragment-Ionen unterstützt die Formulierung eines im Ring C unsubstituierten Steroidgerüsts.

Die nachstehende Tabelle 2 gibt die wichtigsten Ionen des Jaborosalactons A und ihre Verschiebung in seinen Derivaten wieder.

In biochemischer Beziehung dürften die isolierten Lactone A und B mit ihrer modifizierten Seitenkette interessante Zwischenstufen des oxydativen Abbaus der durch die Squalen-Cyclisierung erhaltenen Vorstufen der C_{27} -Steroide darstellen. Die den meisten Phytosteroiden eigene Hydroxylfunktion an C-3 fehlt hier jedoch; es kann vermutet werden, dass sie ursprünglich vorhanden war, aber aus dem β -Ketol leicht abgespalten wird. In der Seitenkette bis zur Säurestufe oxydierte Steroide waren bisher noch nicht bei höheren Pflanzen, sondern nur bei Pilzen aufgefunden worden, z.B. Polyporensäure A,²⁴ die allerdings noch die drei ursprünglichen Methylgruppen an C-4 und C-14 aufweist.

Nach Abschluss dieser Arbeiten erhielten wir Kenntnis von der Isolierung des Withaferins A durch D. Lavie und Mitarbeiter aus einer in Israel vorkommenden Solanacee.²⁵ Für diese Substanz wurde eine Partialstruktur mit dem gleichen Lacton als Seitenkette vorgeschlagen, die wir für die Jaborosalactone A und B entwickelt haben. Diese Arbeit veranlasste uns, unsere Resultate bereits jetzt bekanntzugeben, bevor die Verknüpfung mit einem bekannten Steroid durchgeführt werden konnte.

Zusatz bei der Korrektur (22 Dec. 65)

Jaborosalacton A und seine Derivate mit intaktem Lactonring geben um 260 $m\mu$ einen positiven Circular dichroismus ($\Delta\epsilon \sim +2.5$), der von einer Vorhande des ungesättigten Lactons stammt.²⁶ Da Parasorbinsäure mit bekannter S-Konfiguration ebenfalls einen positiven CD aufweist ($\Delta\epsilon = 2.25$), muß Jaborosalacton A dieselbe Absolutkonfiguration (22-R) in der Seitenkette haben.

Die Kernresonanzspektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Deuteriochloroform mit dem Varian A 60 mit Tetramethylsilan als internem Standard vermessen.

Die Massenspektren wurden mit dem Atlas-Massenspektrometer CH4 bei einer Elektronenenergie

²³ Eine analoge Fragmentierung wurde von L. Tökés bereits für 12-Ketosteroide diskutiert, vgl. in H. Budzikiewicz, C. Djerrassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry* Bd. II; S. 66–69. Holden-Day, San Francisco (1964).

²⁴ L. Fieser und M. Fieser, *Steroide* S. 420. Verlag Chemie, Weinheim (1961).

²⁵ D. Lavie, E. Glotter und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **30**, 1774 (1965).

²⁶ U. Weiss und H. Ziffer, *J. Org. Chem.* **28**, 1248 (1963).

TABELLE 2. WICHTIGSTE BRUCHSTÜCK-IONEN DES JABOROSALACTONS A(V a) UND SEINER DERIVATE. ANGABEN IN m/e (REL. INTENSITÄT IN %)

Ion	Va	Vb	VII	VIII	IXa	X
a	141(27) [a-H ₈ O:123(27)]	183(1-4) [a-AcOH:123(3-8)]	125(100)	125(28)	125(100)	125(100)
M-a	313(3-0)	313(1-6)	—	—	—	—
M-Seiten kette-42	—	—	245(6-3) 245-H ₈ O:227(11) 153(46)	245(8-7) 245-H ₈ O:227(17) 153(100)	247(8-2) 247-2H ₂ O:211(18)	— 211(71)
e	151(22)	151(4-1)	—	—	—	—
M-e + H	304(3-3)	346(0-3)	—	—	—	—
M-e + 2H	305(3-2)	347(0-4)	—	—	—	—
f	—	138(1-8)	140(15)	140(36)	—	—
M-f + 2H	—	—	—	318(20)	—	—

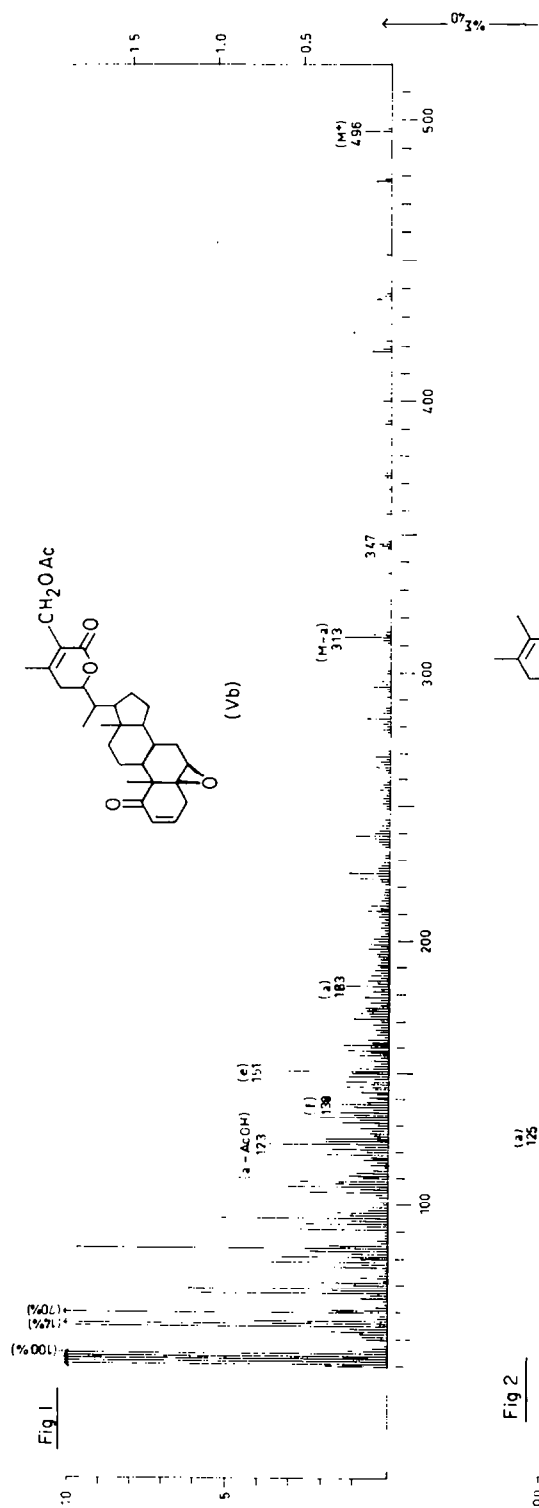
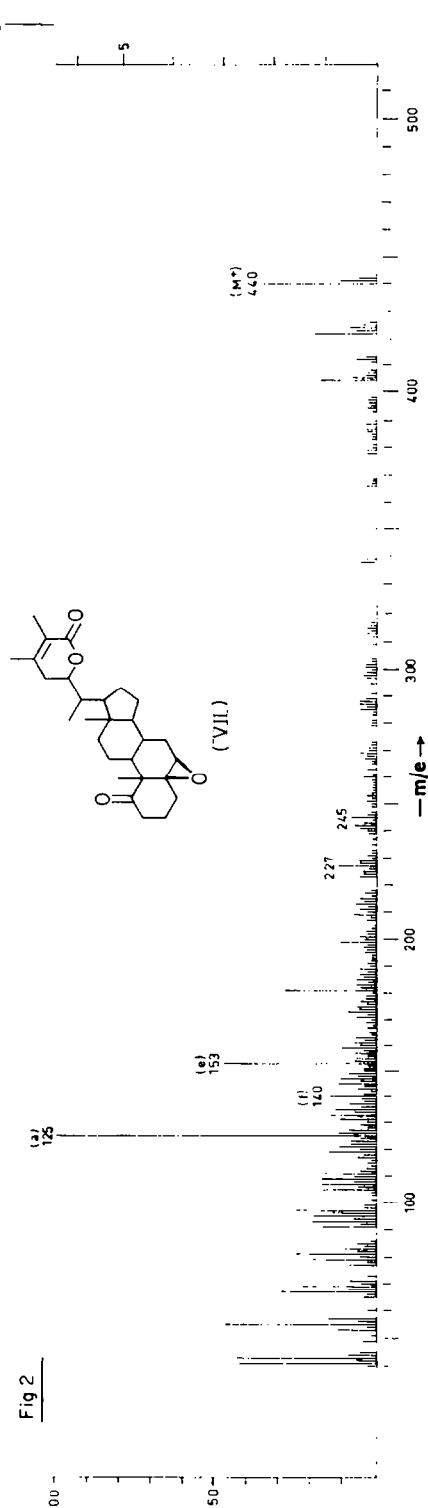


Fig 2



von 70 eV (ca. 20–30 μ A) aufgenommen. Die Substanz wurde mit Hilfe eines Graphit-Tiegels über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt und dort verdampft; die Temperatur der Ionenquelle betrug dabei ca. 70°–120°.

Wir danken Herrn R. M. Elliot von der Firma AEI, Manchester, für die Bestimmung der Elementarzusammensetzung einiger Ionen mit dem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MS 9, Frau R. Morgenstern für die Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren und der Stiftung Volkswagenwerk für das zur Verfügung gestellte Gerät. Herrn H. Lander haben wir für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren zu danken.