

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. THIELE & H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* **348**, 1 (1906).
 [2] M. NEUENSCHWANDER, Dissertation Universität Bern 1963 (Mikrofilmkopien: Stadt- und Hochschulbibliothek Bern).
 [3] W. VON FREIESLEBEN, *Angew. Chem.* **75**, 576 (1963).
 [4] M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, *Helv.* **46**, 1760 (1963).
 [5] DORIS MEUCHE, J. MERZ & H. HEILBRONNER, *Helv.* (in Vorbereitung).
 [6] E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT, «The Relationship between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds», in W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry I*, 145, London 1954.
 [7] J. THIEC & J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. France* **23**, 177 (1956); **25**, 207 (1958).
 [8] R. N. JONES & C. SANDORFY, in A. WEISSBERGER, *Chemical Applications of Spectroscopy*, New York 1956.
 [9] DORIS MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & H. U. SCHLUNEGGER, *Helv.* (in Vorbereitung).
 [10] J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York 1959.
 [11] Vgl. z. B. E. SZ. KOVÁTS, *Z. analyt. Chem.* **181**, 351 (1961).
 [12] P. TOTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2519 (1959); E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* **40**, 2410 (1957).
 [13] Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, Karte Nr. 3574.
 [14] Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, Karte Nr. 3575.
 [15] R. RIEMSCHEIDER & E. B. GRABITZ, *Mh. Chem.* **89**, 748 (1958).

112. Massenspektroskopie bei Cardenoliden und anderen stark hydroxylierten Steroiden

Glykoside und Aglykone, 256. Mitteilung¹⁾

von M. v. Ardenne, R. Tümmeler, Ek. Weiss und T. Reichstein

(1. IV. 64)

Die übliche Massenspektroskopie mit positiven, durch Elektronenstoss erzeugten Ionen hat sich bereits als äusserst wertvolle Methode zur Strukturermittlung organischer Naturstoffe erwiesen [1] [2] [3]²⁾. Unter günstigen Bedingungen erlaubt sie häufig auch die Ermittlung des genauen Molekulargewichts, was oft schon von ausschlaggebender Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung sein kann. Voraussetzung ist, dass der Stoff ohne Zersetzung einen Dampfdruck von mindestens 10^{-6} Torr erreichen kann, und dass seine positiven Ionen mindestens eine Lebensdauer von der Grössenordnung 10^{-5} Sekunden haben.

Wir prüften an einigen Modellen (I, II und III) wie sich einfache Cardenolidglykoside im Massenspektrographen verhalten³⁾. Es wurden zunächst Derivate von 2-Desoxyzuckern gewählt, weil diese Stoffe besonders leicht spaltbar sind. In den üblichen Apparaten, in denen die eingesetzten Stoffe als Kationen gemessen werden, liess

¹⁾ 255. Mitteilung: K. BRENNEISEN *et al.*, *Helv.* **47**, 814 (1964).

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1039.

³⁾ Das Massenspektrum von Somalin (I) ist inzwischen auch von Herrn Dr. SPITELLER [3] aufgenommen und teilweise interpretiert worden.

sich bestensfalls eine winzige Zacke des Molekel-Ions finden (Fig. 1). Deutlich sichtbar ist die Spitze des Genins (374) sowie seiner Wasserabspaltungsprodukte usw. Es ist klar, dass die Feststellung solcher Bruchstücke eine sehr nützliche Information zur Strukturermittlung von Glykosiden liefern kann. In vielen Fällen ist es aber erwünscht, auch die Masse des Molekel-Ions eindeutig feststellen zu können. Das ge-

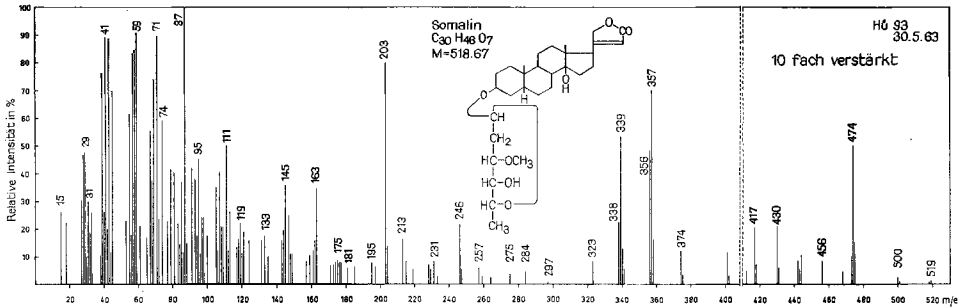
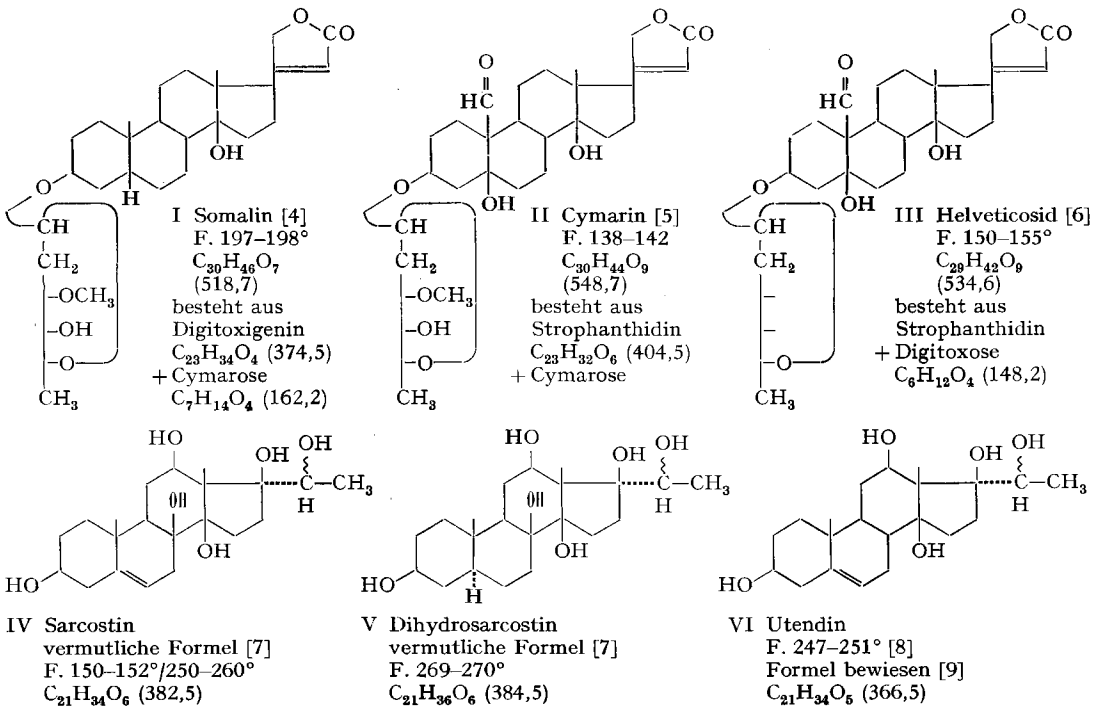


Fig. 1. Massenspektrum von Somalin (I) (Kationen-Spektrum⁴)



⁴) Aufgenommen von Herrn Dr. H. HÜRZELER, Physiklabor der CIBA-AKTIENGESellschaft, Basel, mit einem ATLAS-Massenspektrometer Modell CH 4, ausgerüstet mit Ofen-Ionenquelle TO 4 und SEV-Auffänger. Die Elektronen-Energie betrug 70 eV, der Elektronenstrom 35 μ Amp. Alle Proben wurden direkt in der Ionenquelle verdampft, deren Temperatur schätzungsweise 100–150° betrug. Die Substanz wird in dieser Ofen-Ionenquelle mit Vakuumschleuse, die ohne gefettete Hahnen auskommt (vgl. auch SPITELLER *et al.* [10] [3]), mindestens ebenso schonend verdampft wie dies LYNCH *et al.* [11] mit ihrem neuen Einlass-System erreichen.

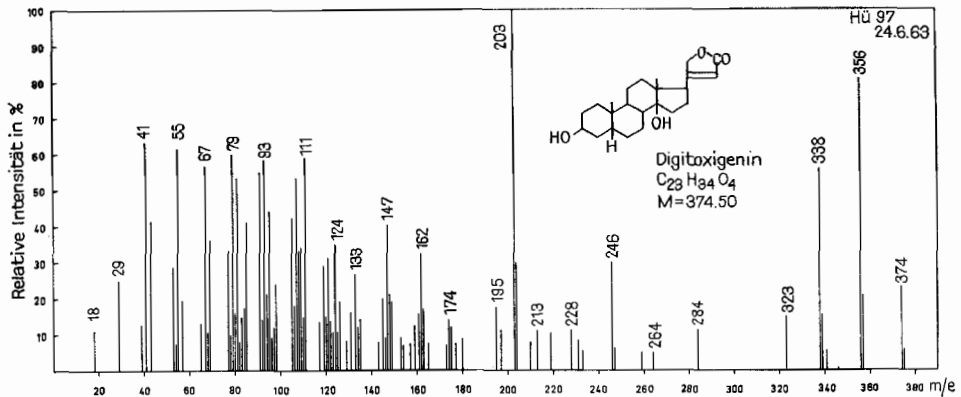


Fig. 2. Massenspektrum von Digitoxigenin (Genin von I) (Kationen-Spektrum)⁴⁾

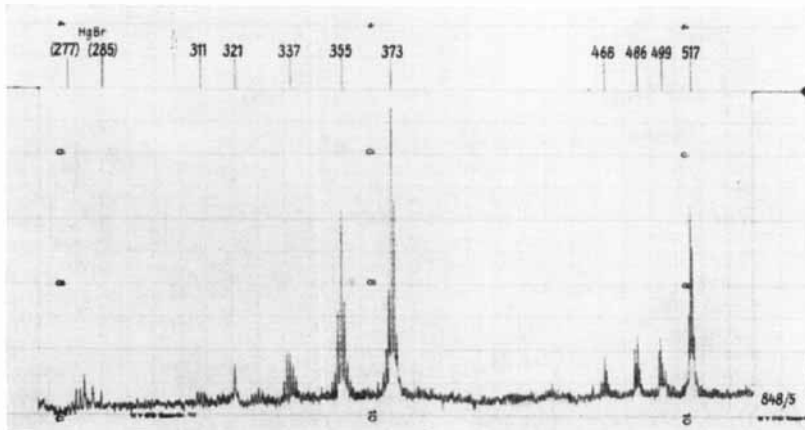
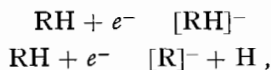


Fig. 3. Massenspektrum von Somalin (I) (Anionen-Spektrum)⁵⁾

$C_{30}H_{46}O_7$; $M = 518$; $T_v = 180^\circ C$; $t_e = 20 s$

lingt bei den obigen Modell-Substanzen durch Anwendung der neuen Methode, der Molekel-Massenspektrographie mit Ionenbildung durch Anlagerung energieärmer negativer Ladungsträger [12]. Die Molekel-Massenspektren werden auf AGFA-SCHUMANN-Platten aufgenommen. Der jeweils interessierende Ausschnitt aus diesen Molekel-Massenspektren wird photometrisch mit Tintenschreiber registriert. In den Figuren 3, 4 und 5 werden die so aufgenommenen Spektren der drei obgenannten Stoffe I, II und III wiedergegeben. In allen Fällen tritt im Bereich der Masse des zu erwartenden Molekel-Ions eine deutliche, teilweise intensive Spitze auf. Die Ionenbildung bei Elektronenanlagerung erfolgt entweder nach Prozessstyp 4 oder 3 [12]:



d. h. die Hauptspitze liegt bei der Masse M oder $M - 1$.

⁵⁾ Aufgenommen von M. v. ARDENNE & R. TÜMLER nach früher beschriebener Methode [12].

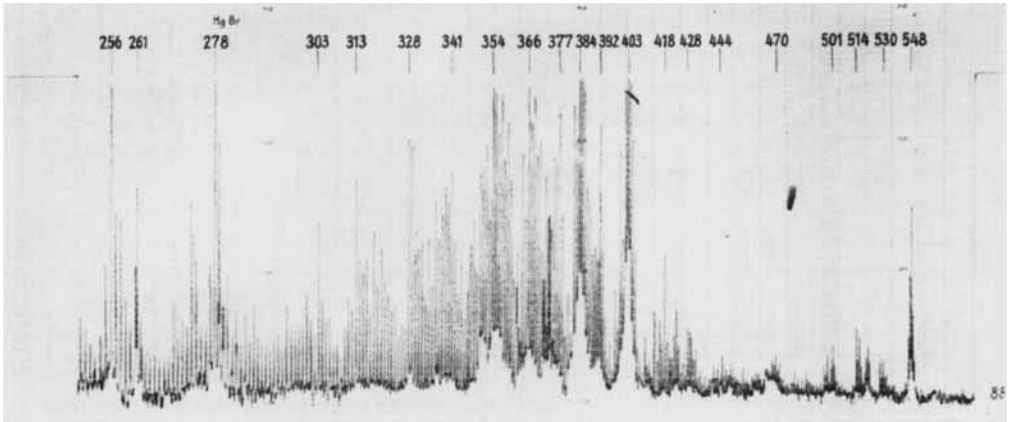


Fig. 4. Massenspektrum von *Cymariv* (II) (Anionen-Spektrum)⁵⁾

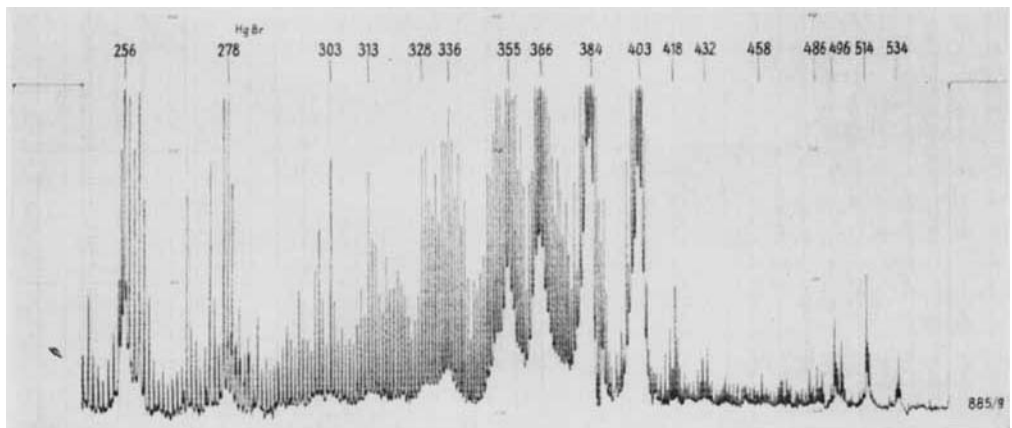
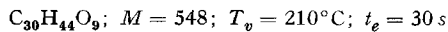
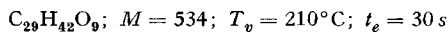


Fig. 5. Massenspektrum von *Helveticosid* (III) (Anionen-Spektrum)⁵⁾



Als weitere Modelle seien hier Sarcostin (IV), Dihydrosarcostin (V) sowie Utendin (VI) angeführt. Die Struktur ist bei den beiden ersteren Stoffen noch nicht vollständig bewiesen. Die Bruttoformeln sind aber gesichert und alle drei Stoffe sind bei 0,01 Torr und ca. 220–245° Badtemperatur unzersetzt oder nahezu unzersetzt sublimierbar. Trotzdem wurden in ihren Massenspektren bei der üblichen Methode (Registrierung der Kationen, vgl. Fig. 6 und 8) im Gebiet der Molekel-Ionen jeweils bestenfalls ganz winzige Zacken erhalten. Beide Stoffe (V und VI) liefern offenbar keine genügend langlebigen Kationen. Zum Vergleich wurden die Molekel-Massenspektren von Sarcostin (IV) und Utendin (VI) aufgenommen (vgl. Fig. 7 und 9). In beiden Fällen treten die Spitzen der Molekel-Ionen ($M-1$) sehr stark hervor.

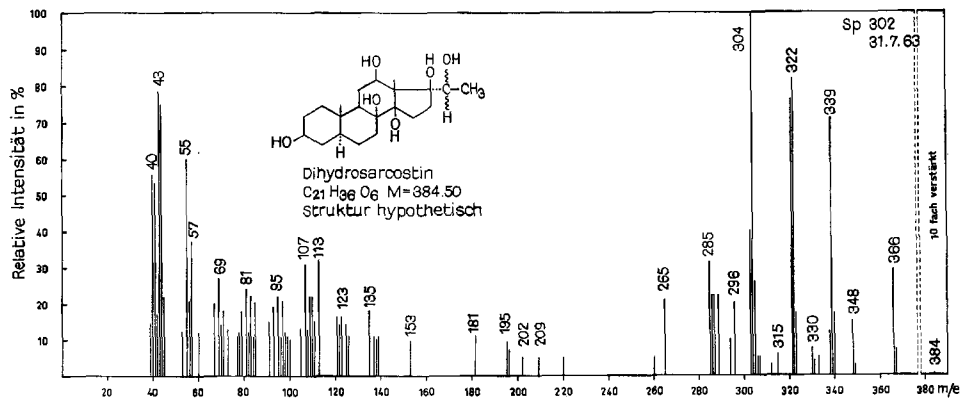


Fig. 6. Massenspektrum von Dihydrosarcostin (V) (Kationen-Spektrum)⁶⁾

Sarcostin (Abisch): $C_{21}H_{34}O_6$; $M=382,5$; $T_p=200^\circ C$; $t_e=30 s$

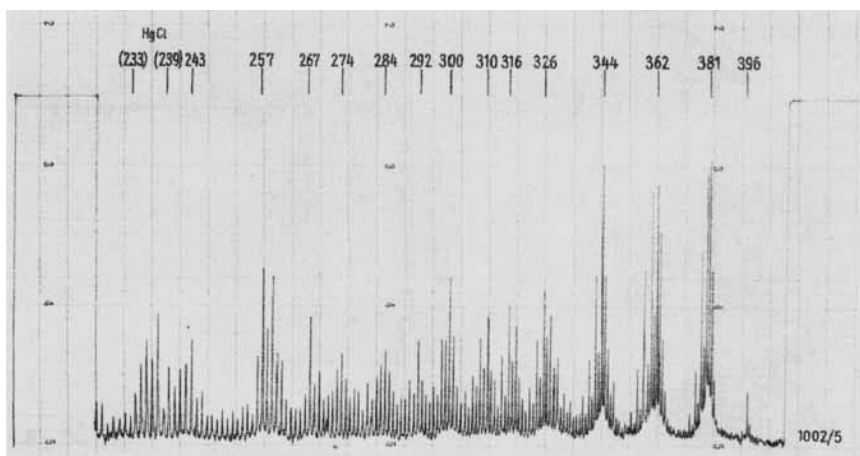
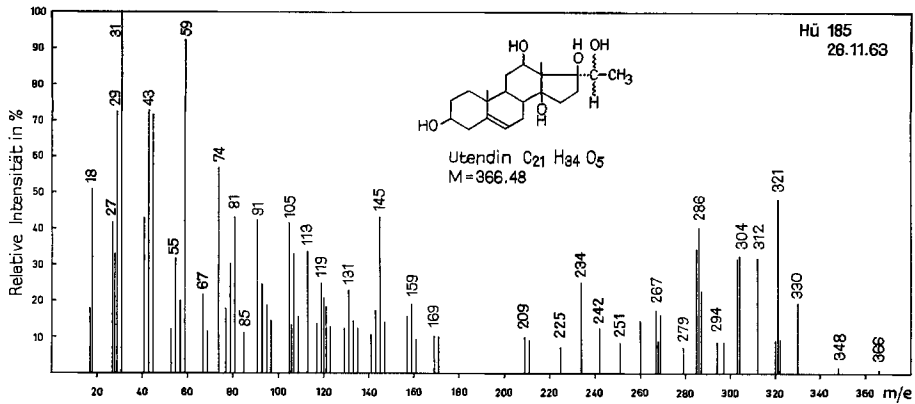


Fig. 7. Massenspektrum von Sarcostin (IV) (Anionen-Spektrum)⁵⁾

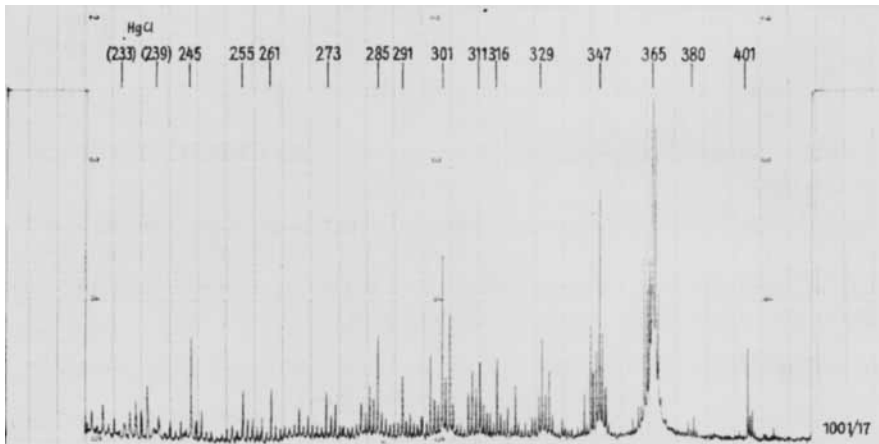
Bemerkungen zu den einzelnen Spektren und versuchsweise Zuordnungen

Fig. 1. Somalin (I) (Kationen-Spektrum). Ein von SPITELLER aufgenommenes Spektrum desselben Stoffes ist von ihm bereits publiziert [3] und teilweise gedeutet worden. Das Ion der ganzen Molekel tritt bei uns vorwiegend als $(M+H)^+$ bei m/e 519 auf. Es kann nur in sehr geringer Häufigkeit beobachtet werden. Dies deutet auf

⁶⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. G. SPITELLER, Organ.-Chem. Institut der Universität Wien, mit einem gleichen ATLAS-Massenspektrometer Modell CH 4 und unter gleicher Bedingung wie bei Dr. HÜRZELER⁴⁾, jedoch mit einem Elektronenstrom von $20 \mu Amp$. Bei der Aufnahme dieses Spektrums musste die Apparatur aus äusseren Gründen zeitlich überlastet werden. Es war nicht möglich, alle Reste früher eingeführter Substanzen zu entfernen. Spitzen, die sicher von solchen stammten, sind fortgelassen, ebenso die Spitzen mit kleinen Massenzahlen, da der Untergrund dort sehr stark war.

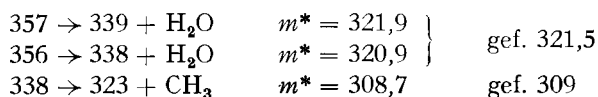
Fig. 8. Massenspektrum von Utendin (VI) (Kationen-Spektrum)⁴⁾

Utendin (Abisch): $C_{21}H_{34}O_5$; $M = 366,5$; $T_v = 200^\circ C$; $t_e = 20 s$

Fig. 9. Massenspektrum von Utendin (VI) (Anionen-Spektrum)⁵⁾

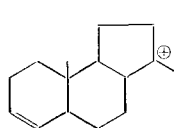
sehr geringe Stabilität des Molekel-Ions, was wegen der 3 Äther- bzw. Acetal-Gruppen verständlich ist (vgl. BIEMANN [1], p. 55 und 350). Die Molekelspitze ist nur während kurzer Zeit nachweisbar; es handelt sich hier um einen Grenzfall, bei dem das Molekel-Ion unter den verwendeten Aufnahmebedingungen gerade noch erkannt werden kann. Die Abspaltung des Zuckeranteils ist deutlich erkennbar. Sie findet z. T. unter Wasserstoffverschiebung unter Bildung der Digitoxigenin-Molekel (374), z. T. unter Bildung der Spaltstücke mit m/e 357 (= 374-17); 356 (= 374-18) und 339 (= 374-17-18) statt. Im Massenbereich von 190–338 ist das Spektrum praktisch identisch mit demjenigen von Digitoxigenin (Fig. 2). Die beiden wichtigsten Fragmente oberhalb des Molekulargewichtes von Digitoxigenin, nämlich m/e 401 (= $M-117$) und 474 (= $M-44$), könnten durch Spaltung der Zuckerkette zwischen C-2' und C-3' (Eliminierung von $C_5H_9O_3 = 117$) oder zwischen C-4' und C-5' (Eliminierung von Acetaldehyd = $C_2H_4O = 44$) entstanden sein.

Als metastabile Ionen wurden beobachtet:

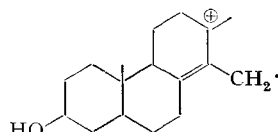


eine weitere metastabile Spitze bei 306,3 konnte nicht zugeordnet werden.

Fig. 2. Digitoxigenin (Kationen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 374 = *M*; 356 = *M*-H₂O; 338 = *M*-2H₂O; 323 = *M*-2H₂O-CH₃. Die starke Spitze bei 203 deutet SPITELLER [3] als VII und die weitere Spitze bei 246 deutet er (in lit.) als VIII.



VII (203)



VIII (246)

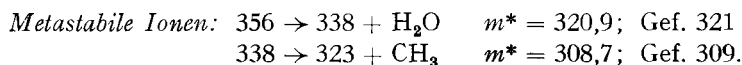


Fig. 6. Dihydrosarcostin (V) (Kationen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 384 = *M*; 366 = *M*-H₂O; 348 = *M*-2H₂O; 339 = *M*-45 (CH₃-CHOH); 330 = *M*-3H₂O; 322 = 366-44 (Acetaldehyd); 321 = 366-45 (CH₃-CHOH); 304 = 322-H₂O; 303 = 321-H₂O.

Fig. 8. Utendin (VI) (Kationen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 366 = *M*; 348 = *M*-H₂O; 330 = *M*-2H₂O; 321 = *M*-45 (CH₃-CHOH); 312 = *M*-3H₂O; 304 = *M*-H₂O-44 (Acetaldehyd); 303 = *M*-H₂O-45 (CH₃-CHOH); 294 = *M*-4H₂O; 286 = 304-H₂O; 285 = 303-H₂O; 267 = *M*-3H₂O-45 (CH₃-CHOH).

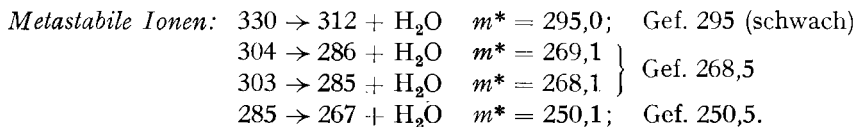


Fig. 3. Somalin (I) (Anionen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 517 = *M*-1; 499 = *M*-1-H₂O; 486 = *M*-CH₃OH; 468 = *M*-CH₃OH-H₂O; 373 = Digitoxigenin-1; 355 = Digitoxigenin-1-H₂O; 337 = Digitoxigenin-1-2H₂O.

Fig. 4. Cymarín (II) (Anionen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 548 = *M*; 530 = *M*-H₂O; 516 = *M*-CH₃OH; 403 = Strophanthidin (C₂₉H₃₂O₆ = 404)-1.

Fig. 5. Helveticosid (III) (Anionen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 534 = *M*; 516 = *M*-H₂O; 403 = Strophanthidin (404)-1.

Fig. 7. Sarcostin (IV) (Anionen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 381 = *M*-1. Die kleine Spitze bei 396 könnte von einer Verunreinigung stammen.

Fig. 9. Utendin (VI) (Anionen-Spektrum). Versuchsweise Zuordnungen: 365 = *M*-1; 347 = *M*-1-H₂O; 301 = *M*-1-C₂H₅OH-H₂O. Auch hier glauben wir, dass die Spitzen bei 380 und 401 von Verunreinigungen stammen könnten.

Wir danken den Herren Dr. H. HÜRZELER, Physiklabor der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, und Dr. G. SPITELLER, Organ.-Chemisches Institut der Universität Wien, auch hier bestens für die Aufnahmen und Interpretationen der Massenspektren (Fig. 1, 2, 6 und 8) sowie für Diskussionen und Korrekturvorschläge.

Forschungsinstitut MANFRED v. ARDENNE, Dresden-Weisser Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BIEMANN, *Mass Spectrometry* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1962).
- [2] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds* (Holden-Day Inc., San Francisco 1964).
- [3] G. SPITELLER *Z. analyt. Chem.* **197**, 1 (1963).
- [4] M. HARTMANN & E. SCHLITTLER, *Helv.* **23**, 548 (1940).
- [5] W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, *J. biol. Chemistry* **67**, 609 (1926).
- [6] W. NAGATA, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 41 (1957).
- [7] K. A. JAEGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963); frühere Lit. daselbst.
- [8] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).
- [9] A. LARDON, W. KLYNE & T. REICHSTEIN, spätere Mitteilung.
- [10] G. SPITELLER, C. BRUNNÉ, K. HEYNS & H. F. GRÜTZMACHER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 856 (1962); G. SPITELLER & M. SPITELLER-FRIEDMANN *Mh. Chem.* **93**, 795 (1962); **94**, 742 (1963).
- [11] J. F. LYNCH, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Experientia* **19**, 211 (1963).
- [12] M. v. ARDENNE, Tabellen zur *Angew. Physik* Bd. I, S. 606, 611, 725 (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962); M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER, R. TÜMMLER & K. SCHREIBER, *Molekül-Massenspektrographie von Naturstoffen*, *Experientia* **19**, 178 (1963), und weitere Lit. daselbst.

113. Assoziationserscheinungen bei Azofarbstoffen

von B. Miličević und G. Eigenmann

(2. IV. 64)

1. Einleitung. - Wie neuerdings MUKERJEE & GHOSH [1]¹⁾ hervorgehoben haben, ist der Grund für die Assoziation wässriger Farbstofflösungen in dem von FRANK & EVANS [2] postulierten Entropie-Effekt zu suchen; demnach werden auch die Aktivitätskoeffizienten ionogener Farbstoffe von der Assoziation bzw. von der Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Teilen der Farbstoffmolekeln und Wasser beeinflusst. Über die Aktivitätskoeffizienten der Farbstoffe können nur wenige Daten [3] gefunden werden. Über die Anteile des Aktivitätskoeffizienten, die dem Elektrolytcharakter einerseits und andererseits der erwähnten Wechselwirkung des Wassers mit dem hydrophoben Teil der Farbstoffmolekel zugeschrieben werden sollen, ist unseres Wissens bis zur Zeit nichts Näheres bekannt.

Für die beiden isomeren Farbstoffe Orange-II (Sulfanilsäure → 2-Naphtol) und Orange-8 (Anilin → 2-Naphtol-8-sulfonsäure) kann anhand anderer Untersuchungen [4] angenommen werden, dass sie sich wesentlich in ihren Assoziationseigenschaften unterscheiden. Nach orientierenden Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit und

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1047.