

## 12. Ammoniakverlust aus $\alpha, \omega$ -Alkandiaminen im Massenspektrometer

22. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten  
von Stickstoffverbindungen<sup>1)2)</sup>

von **Friedrich Mayerl** und **Manfred Hesse**

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(4. XI. 75)

### Loss of ammonia from $\alpha, \omega$ -alkanediamines in the mass spectrometer. – Summary.

Under electron impact  $\alpha, \omega$ -alkanediamines lose ammonia from the molecular ion. This fragmentation reaction is explained in the case of 1,4-butanediamine (**1**) on the basis of the spectra of homologues and deuteriated derivatives. The reaction proceeds via neighbouring group participation; the mechanism is given in *Scheme 1*.

Das massenspektrometrische Verhalten polyfunktioneller Alkane ist sowohl im Hinblick auf die praktische Anwendung [2], als auch für die Klärung theoretischer Aspekte der Massenspektrometrie [3] von Interesse. An difunktionellen Stickstoffverbindungen wurden bisher substituierte  $\alpha, \omega$ -Alkandiamine [4] und 1,3-Propandiamin-Derivate [5] untersucht. Ferner zeigen  $\omega$ -Phenylalkylamine eine Verhaltensweise, die derjenigen difunktioneller Verbindungen ähnelt [6] [7].

Charakteristisch für viele Massenspektren von Alkandiaminen ist das Fehlen eines Molekelionsignals; als Signale grösster Masse werden  $[M - \text{NH}_3]$ -Pike registriert. Ziel dieser Arbeit war es, den Mechanismus der Ammoniakabspaltung zu ermitteln.

Im Spektrum von Putrescin (= 1,4-Butandiamin) (**1**, Fig. 1) tritt das  $M^+$ -Ion nicht auf; der Pik bei  $m/e$  71 entspricht dem Verlust von  $\text{NH}_3$  aus dem Molekelion<sup>3)</sup>. Das Ion der Masse 70 entsteht aus  $m/e$  71 durch H-Verlust. Entsprechende Signale finden sich auch in den Spektren von Homologen des Putrescins, nämlich in den Spektren von 1,3-, 1,5-, 1,6- und 1,7-Alkandiaminen. 1,8-Octandiamin und höhere Homologe zeigen den  $\text{NH}_3$ -Verlust mit nachfolgender Abspaltung eines Wasserstoffatoms nicht mehr; es wird anstelle dessen ein Verlust von  $\cdot\text{NH}_2(m^*)$  aus dem Molekelion registriert<sup>4)</sup>. Zur Darstellung dieses unterschiedlichen Verhaltens sind die Spektren von 1,7-Heptandiamin (**2**, Fig. 2) und 1,12-Dodecandiamin (**3**, Fig. 3) abgebildet. Ein Vergleich der Intensitätswerte für die  $[M - \text{NH}_3]$ -Signale in den Spektren der homologen Verbindungen zeigt eine Bevorzugung dieser Spaltreaktion gegenüber dem  $\cdot\text{NH}_2$ -Verlust bei den niederen Homologen und ab Cadaverin (**4**) eine kontinuierliche Abnahme der  $\text{NH}_3$ -Abspaltung bis 1,9-Nonandiamin (**5**) (Tab. 1).

<sup>1)</sup> 21. Mitt., s. [1].

<sup>2)</sup> F. Mayerl, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

<sup>3)</sup> Das Auftreten metastabiler Übergangssignale zeigt, dass die Ionen  $m/e$  71 und 59 im Spektrum von **1** aus  $M^+$  gebildet werden; für die Ionen  $m/e$  70 und 43 konnten keine entsprechenden Signale gefunden werden.

<sup>4)</sup> In den Spektren von 1-Heptylamin und 1-Dodecylamin wird ein  $\text{NH}_3$ -Verlust aus dem Molekularion mit nur 0,7% bzw. 0,2%  $\Sigma_{40}$  registriert.

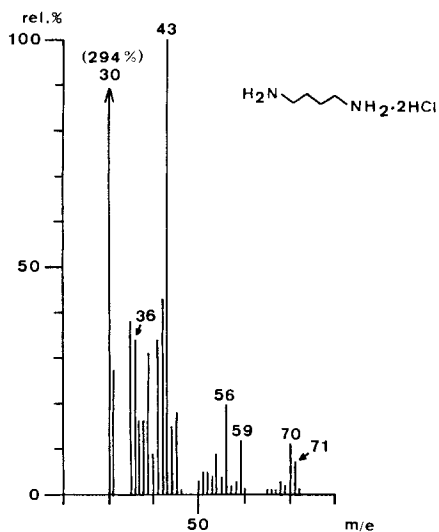


Fig. 1. Massenspektrum von Putrescin (1)

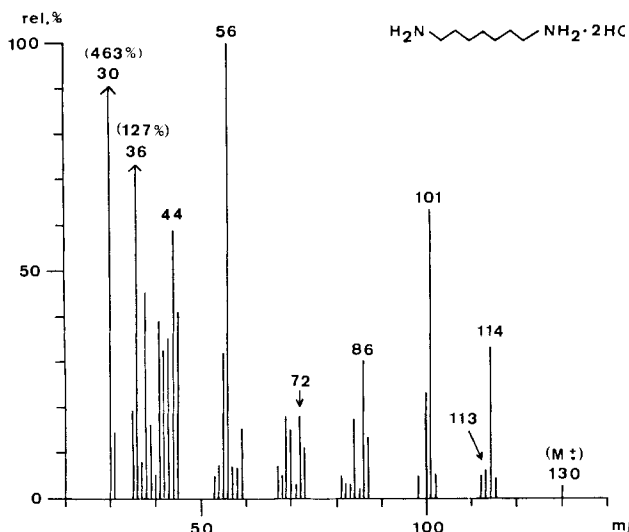


Fig. 2. Massenspektrum von 1,7-Heptandiamin (2)

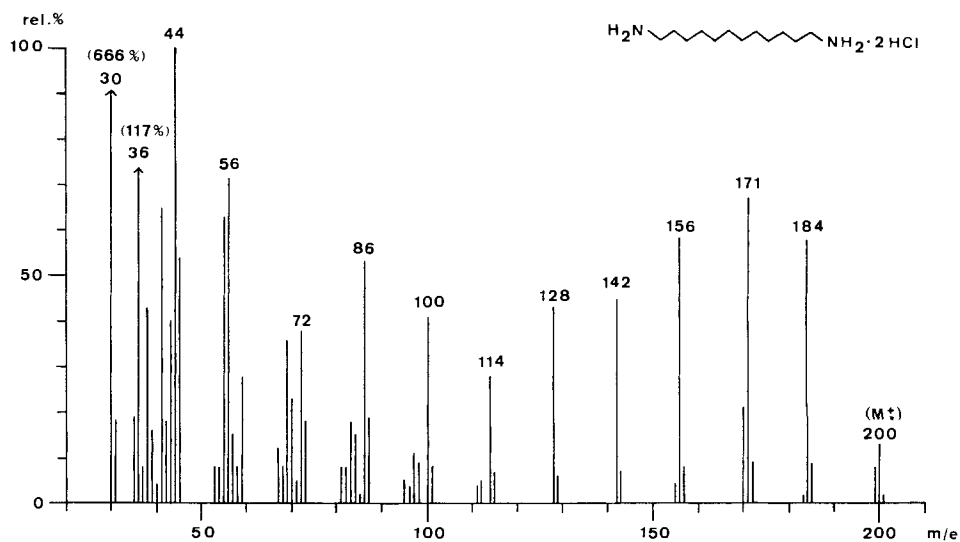


Fig. 3. Massenspektrum von 1,12-Dodecandiamin (3)

Zur näheren Untersuchung des  $\text{NH}_3$ -Verlustes aus Putrescin (1) wurden die beiden deuterierten Derivate 1,1,4,4-Tetradeuterioputrescin (1a) und 2,2,3,3-Tetradeuterioputrescin (1b) hergestellt und die Massenspektren analysiert. Die Resultate dieser Messungen sind in Tab. 2 zusammengefasst und zeigen, dass aus dem 1,1,4,4-Derivat 1a  $\text{NH}_2\text{D}$  und aus der 2,2,3,3-Verbindung 1b  $\text{NH}_3$  abgespalten wird. Somit sind die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome an der Reaktion beteiligt, nicht jedoch die  $\beta$ -ständigen. Daraus ergibt sich der in Schema 1 angegebene Fragmentierungsmechanismus: Im Molekularion  $1^+$  wird ein zum ungeladenen Stickstoffatom  $\alpha$ -ständiges

Tab. 1. Intensitätsvergleich der  $[M - NH_3]$ -,  $[M - NH_2]$ - und  $[M - CH_2NH]$ -Signale in den Spektren homologer  $\alpha,\omega$ -Alkandiamine (Angaben in %  $\Sigma_{40}$ )

$H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ n =	Formel Nr.	$M - NH_3$ ( $M - 17$ )	$M - NH_2$ ( $M - 16$ )	$M - CH_2NH$ ( $M - 29$ )
3	<b>6</b>	7,1	–	2,1
4	<b>1</b>	2,1	<1,0	3,9
5	<b>4</b>	10,1	2,1	6,5
6	<b>7</b>	4,4	3,4	10,6
7	<b>2</b>	1,0	4,9	9,3
8	<b>8</b>	<1,0	5,6	7,6
9	<b>5</b>	<1,0	7,6	7,7
10	<b>9</b>	–	6,2	6,1
12	<b>3</b>	–	4,8	5,4

Tab. 2. Verschiebung wichtiger Fragmentierungssignale in den Spektren von Putrescin (**1**), 1,1,4,4'-Tetradeuterioputrescin (**1a**) und 2,2,3,3'-Tetradeuterioputrescin (**1b**)<sup>a)</sup>

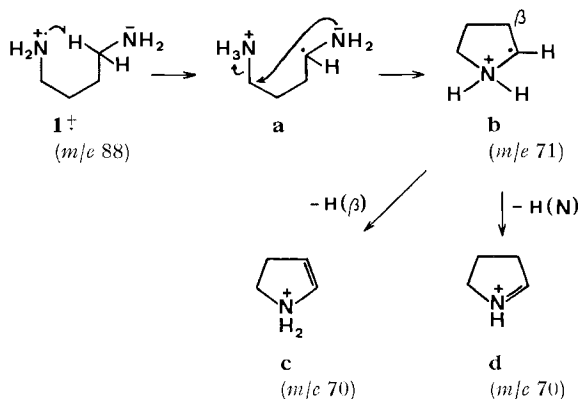
<b>1</b>		<b>1a</b>	<b>1b</b>
<i>m/e</i>	Ionenstruktur	<i>m/e</i>	<i>m/e</i>
71	<b>b</b>	74	75
70	<b>c, d</b>	73	73, 74
59	<b>f</b>	61, (62)	63
56	<b>g</b>	57	59
43	<b>h</b>	44	45
30	<b>i</b>	32	30

a) Ausgewertet wurden die Spektren der entsprechenden Bis[ammoniumacetate]; *m/e* 43, 44 bzw. 45 wurden den Dihydrochlorid-Spektren entnommen; bezüglich der Intensitäten vgl. exper. Teil.

Wasserstoffatom auf das geladene Stickstoffatom übertragen; es entsteht das isomere Molekularion **a**. Durch einen  $S_Ni$ -artigen Angriff erfolgt unter Ringbildung die Eliminierung von  $NH_3$  zu Ion **b** (*m/e* 71). In einem nachfolgenden Schritt wird noch ein entweder am Stickstoffatom ( $\rightarrow$  **d**) oder in  $\beta$ -Stellung ( $\rightarrow$  **c**) stehendes Wasserstoffatom abgespalten, wie aus dem Spektrum der deuterierten Verbindung **1b** hervorgeht.

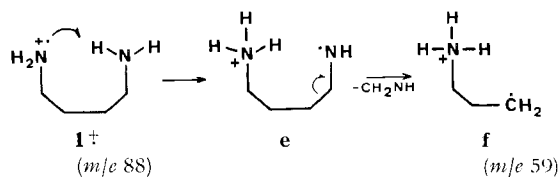
Bei den 1,3-Propandiamin-Derivaten wird  $NH_3$  über einen 5-gliedrigen Übergangszustand abgespalten [5], beim Putrescin (**1**) hingegen über einen 6-gliedrigen, obwohl auch der 5-gliedrige Übergangszustand sterisch möglich wäre. Offenbar werden aber die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome bevorzugt abgespalten, da diese durch das Amin-Stickstoffatom aktiviert sind und dieses das entstehende Radikal (z. B. in **b**) zu stabilisieren vermag.

Das  $[M - NH_3]$ -Ion besitzt eine vorwiegend cyclische Struktur. Dafür spricht die Intensität des  $[M - NH_3]$ -Signals in den Massenspektren der homologen  $\alpha,\omega$ -Alkandiamine (vgl. Tab. 1). Das  $[M - NH_3]$ -Signal tritt nur in den Spektren der

Schema 1.  $NH_3$ -Verlust aus Putrescin (**1**)

Verbindungen **1**, **4** und **7** auf. Die entsprechenden Ionen sind 5-, 6- und 7-gliedrige Ringe. Mehrgliedrige Ringe sind, ähnlich wie bei anderen Fragmentierungen difunktioneller Verbindungen, weniger begünstigt [2]. Für das  $[M - NH_3]$ -Ion aus 1,3-Propandiamin (**6**) wird eine offenkettige Struktur vorgeschlagen [5]; diese Sonderstellung steht auch mit den Intensitätswerten in Tab. 1 im Einklang.

Andere wichtige Fragmente im Massenspektrum von **1** besitzen die Struktur **f** ( $m/e$  59), **g** ( $m/e$  56), **h** ( $m/e$  43) und **i** ( $m/e$  30). Das Ion der Masse 59 wird durch Abspaltung von  $CH_2=NH$  aus dem Molekularion gebildet<sup>3)</sup>. Aus der Verschiebung dieses Ions in den Spektren der deuterierten Derivate lässt sich ableiten, dass es im wesentlichen zwei  $\alpha$ -Wasserstoffatome, jedoch alle vier Wasserstoffatome aus der  $\beta$ -Position enthält. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in *Schema 2* angegeben: Von der auszustossenden Gruppe muss ein Wasserstoffatom auf die Restmolekel übertragen werden. Als H-Akzeptor wird, gemäss *Schema 2*, das zweite Stickstoffatom angenommen. Durch Abbruchreaktion entsteht das Ion **f** ( $m/e$  59), welches sich zum Mole-

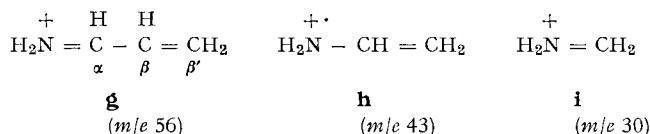
Schema 2. Bildung des  $[M - CH_2NH]$ -Ions ( $m/e$  59) aus Putrescin (**1**)

kularion von 1-Propylamin umlagern kann. Der Verlust von  $CH_2=NH$  aus dem Molekularion wird auch bei anderen Gliedern der homologen Reihe der  $\alpha,\omega$ -Alkandiamine beobachtet. Verglichen mit der Intensität der  $[M - NH_3]$ -Signale ist die Abhängigkeit der  $[M - CH_2NH]$ -Reaktion von der Länge der Alkankette weniger ausgeprägt. Dieses Resultat steht im Einklang mit der Fragmentierung ähnlich gebauter Verbindungen, vgl. z.B. [4]: Werden cyclische Ionen im Verlauf eines massenspektrometrischen Zerfalls gebildet, so ist ihre Intensität stark von der Kettenlänge abhängig; ein Intensitätsmaximum wird im allgemeinen bei der Bildung 5-, 6- oder 7-gliedriger Ringe registriert. Wird hingegen nur ein cyclischer Übergangszustand

durchlaufen, wie im Falle der Reaktion zu **f**, so ist der Einfluss der Kettenlänge wesentlich weniger deutlich.

Auch die Spektren von *n*-Alkyl-aminen zeigen teilweise ausgeprägte [*M* – 29]-Signale. Im Gegensatz zu den in Tab. 1 angegebenen Alkandiaminen wird aber nur  $\cdot$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und nicht CH<sub>3</sub>N abgespalten (Hochauflösungsdaten liegen vor für 1-*n*-Heptyl- und 1-*n*-Dodecylamin).

Das intensivitätsstärkste Signal im Spektrum von **1** ist das durch  $\alpha$ -Spaltung (vgl. Tab. 2) gebildete Ion *m/e* 30 (**i**). Die Strukturen **g** und **h** der Ionen *m/e* 56 bzw. 43 im Spektrum von **1** stehen mit deren Verschiebungen in den Spektren der deuterierten



Derivate **1a** und **1b** im Einklang (vgl. Tab. 2).

Zur Synthese von 2,2,3,3-Tetradeuterioputrescin (**1b**) wurde Bernsteinsäuredinitril in Gegenwart von KCN/CH<sub>3</sub>OD perdeuteriert und anschliessend mit AlH<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran [8] reduziert<sup>5)</sup>. Neben einer kleinen Menge des gewünschten Produktes **1b** wird hauptsächlich 2-Amino-1-pyrrolin (**10**) gebildet [9]. Um einen möglichst hohen D-Gehalt in **1b** (und **1a**) zu erreichen, wurde dieser Weg trotzdem anderen Deuterierungsmethoden (vgl. [4] [10]) vorgezogen. Bei der Reduktion von deuteriertem Bernsteinsäuredinitril mit H<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub> in (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, gefolgt von Hydrolyse (vgl. [4]), war der D-Gehalt des Putrescinpräparats gegenüber dem Ausgangsmaterial um 7%, nach der AlH<sub>3</sub>-Reduktion dagegen nur um 2% gesunken. Die Synthese des 1,1,4,4-Tetradeuterioputrescin **1a** erfolgte durch AlD<sub>3</sub>-Reduktion von Bernsteinsäuredinitril.

Herrn Dipl.-Chem. H. Bosshardt danken wir für wertvolle Anregungen. Unser Dank gilt ferner den Herren Dr. W. Vetter, Hoffmann-La Roche AG, Basel, für CI.-Spektren, Dipl.-Chem. E. Schöpp und N. Bild für Hochdruckflüssigkeitschromatogramme bzw. hochauflösende Massenspektren. In dankenswerter Weise wurde auch diese Arbeit vom Schweizerischen Nationalfonds für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma Hoffmann-La Roche AG, Basel, unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – Die Aufnahme der niederaufgelösten Massenspektren (MS.) erfolgte an einem CEC-Gerät Typ 21–110 B (8 KV, Direkteinlass, Heizwendel 180–310°) bei 12 und 70 eV. Da keine signifikanten Unterschiede zwischen den 70 eV- und 12 eV-Spektren festzustellen waren, werden nur erstere angeführt. Angaben in *m/e* (rel. %) ab *m/e* 40 ( $\geq 5\%$ , ausser *M*<sup>+</sup>). An dem Varian-Gerät MAT 711 wurden Hochauflösungen nach der «peakmatching»- und metastabile Ionen nach der Defokussierungsmethode gemessen. MS. nach der Methode der chemischen Ionisierung (CI.-Spektren) an Quadrupol-Massenspektrometer Finnigan Typ 3300 unter Verwendung von Methan als Reagensgas (500  $\mu$ , Ionenquellentemperatur 200–240°, Direkteinlass). Angaben in *m/e* (rel. %) ab *m/e* 62 ( $\geq 5\%$ ). Das NMR.-Spektrum wurde auf einem Varian-HA-100-Spektrometer aufgenommen (Chemische Verschiebungen in  $\delta$  relativ zu TMS. als internen Standard ( $\delta = 0$ ), Kopplungskonstanten in Hz). Abkürzungen: *t* = Triplett; THF = Tetrahydrofuran.

<sup>5)</sup> Dieses Reagens wurde LiAlH<sub>4</sub> vorgezogen, um eventuellen D-Verlust aus den aktivierten  $\alpha$ -Stellungen des Dinitrils zu vermeiden [8].

**1. Synthese von 2, 2, 3, 3-Tetradeuterioputrescin (1b).** – 1.1. *Perdeuteriobornsteinsäuredinitril (11)* [10]. 280 mg Bornsteinsäuredinitril wurde mit 61 mg KCN und 5 ml CH<sub>3</sub>OD (*Fluka*, puriss., 99,5 Atom % D) 1 Std. bei 40° in einem Kugelrohr gerührt. Danach wurde das Gemisch mit flüssiger Luft ausgefroren und das Lösungsmittel i. V. durch Gefriertrocknen entfernt. Durch Zugabe von ca. 5 ml frischem CH<sub>3</sub>OD, die aus einem mit dem Kugelrohr direkt verbundenen Vorratsgefäß entnommen wurden, wiederholte man den Austauschprozess. Nach insgesamt 5maligem Austausch wurde der Rückstand destilliert (80°/0.01 Torr): 207 mg farblose Kristalle. – MS.: 85 (5), 84 (79, M<sup>+</sup>), 83 (8), 82 (40), 78 (6), 58 (12), 57 (6), 56 (100), 55 (9), 54 (57), 52 (41), 50 (7), 44 (5), 42 (90), 41 (5), 40 (31). – Durch Vergleich mit dem MS. der undeuterierten Verbindung wurde der D-Gehalt berechnet zu: 91% d<sub>4</sub>, 9% d<sub>3</sub>.

1.2. *Reduktion von Perdeuteriobornsteinsäuredinitril (11) zu 2, 2, 3, 3-Tetradeuterioputrescin (1b)*. Aus 1,076 g LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml abs. THF und 1,282 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde nach Vorschrift [8] AlH<sub>3</sub> bereitet und in dieses Gemisch 207 mg **11** (aus 1.1.), gelöst in 5 ml abs. THF, gegeben. Nach 8 Std. Rühren bei 25° unter trockenem N<sub>2</sub> wurde unter Eiskühlung durch Zugabe von 10 ml Wasser/THF 1:1 und 1,42 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser hydrolysiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit 10 ml Eisessig versetzt. Es wurde im RV. zur Trockne eingedampft und durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie aufgetrennt: 1 g des Rückstandes wurde mit 4,5 ml Pufferlösung (150 ml Pyridin und 5,75 ml Eisessig mit Wasser auf 1 l verdünnt [11]) vom pH 6,32 versetzt und in Portionen von 0,5 ml auf dem Chromatographen *Varian* 8500 (Brechungsindexdetektor) an Amberlite CG 50/Typ 2 in 50 cm/7,8 mm-Stahlsäule mit Pufferlösung chromatographiert. Nach 5 aufeinanderfolgenden Injektionen erhielt man ca. 400 ml Eluat, aus dem nach Eindampfen und Reinigen des Rückstandes über wenig Alox 14 mg **1b** · 2 CH<sub>3</sub>COOH erhalten wurden<sup>6)</sup>. Bezüglich des Hauptproduktes vgl. Synthese von **1a**. – MS.: 75 (19, M – NH<sub>3</sub>), 74 (7), 73 (11), 63 (32), 62 (5), 61 (5), 60 (100), 59 (12), 58 (5), 57 (6), 56 (6), 55 (5), 47 (49), 46 (55), 45 (326), 44 (59), 43 (341), 42 (69), 41 (30), 40 (9). – CI.-Spektrum: 104 (7, M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–NH<sub>3</sub>), 93 (5, M + H), 77 (5), 76 (100, M + H–NH<sub>3</sub>), 75 (12), 73 (5). – D-Gehalt, aus CI.-Spektrum berechnet: 89% d<sub>4</sub>, 11% d<sub>3</sub>.

**2. Synthese von 1, 1, 4, 4-Tetradeuterioputrescin (1a).** – 266 mg Bornsteinsäuredinitril wurden analog Versuch 1.2. mit LiAlD<sub>4</sub> (*Merck*, D ≥ 99%) und D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*Merck*, D ≥ 99%) reduziert und aufgearbeitet: 10 mg **1a** · 2 CH<sub>3</sub>COOH<sup>6)</sup>. – MS.: 74 (10, M – NH<sub>2</sub>D), 73 (14), 62 (14), 61 (33), 60 (100), 58 (8), 57 (16), 56 (5), 55 (9), 48 (36), 47 (21), 46 (31), 45 (220), 44 (144), 43 (280), 42 (72), 41 (35), 40 (21). – CI.-Spektrum: 93 (33, M + H), 77 (5), 76 (100, M + H–NH<sub>3</sub>). – D-Gehalt aus CI.-Spektrum berechnet: ca. 99% d<sub>4</sub>.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist 2-Amino-5,5-dideuterio-1-pyrrolin (d<sub>2</sub>-**10**) [9], welches als Benzoylderivat charakterisiert wurde. – IR. (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3330 (Amid), 1710, 1700, 1680, 1635 (Amid I), 1610 (Aromat), 1580, 1535 (Amid II). – <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, d<sub>5</sub>-Pyridin)<sup>7)</sup>: 3,25 (t, J ≈ 4, 2 H–C(3)), 2,24 (t, J ≈ 4, 2 H–C(4)). – MS.: 191 (13, M + H), 121 (14), 105 (100), 77 (76), 51 (31), 50 (14).

**3. Massenspektrometrische Angaben von homologen α, ω-Alkandiaminen.** – Alle Verbindungen sind käufliche Präparate (*Fluka*). Sie wurden als Hydrochloride kristallisiert (CH<sub>3</sub>OH) und gemessen.

3.1. *1,3-Propandiamin (6)*. – MS.: 57 (24, M – NH<sub>3</sub>), 56 (45), 55 (3), 54 (9), 53 (3), 52 (8) 51 (5), 45 (7), 44 (24), 43 (37), 42 (100), 41 (51), 40 (25).

3.2. *Putrescin (1)*. – MS.: 71 (7, M – NH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N), 70 (11, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N), 59 (12, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N), 56 (20, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N), 54 (9), 52 (6), 51 (5), 45 (18), 44 (15), 43 (100, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 42 (43), 41 (34), 40 (9). – CI.-Spektrum: 100 (9, M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–NH<sub>3</sub>), 89 (8, M + H), 73 (5), 72 (100, M + H–NH<sub>3</sub>), 70 (13).

3.3. *1,5-Pentadiamin (4)*. – MS.: 86 (8), 85 (37, M – NH<sub>3</sub>), 84 (11), 73 (24), 72 (12), 57 (11), 56 (100), 55 (12), 45 (33), 44 (10), 43 (27), 42 (20), 41 (18).

3.4. *1,6-Hexandiamin (7)*. – MS.: 100 (24), 99 (30, M – NH<sub>3</sub>), 98 (11), 88 (6), 87 (72), 86 (44), 82 (8), 81 (6), 73 (13), 72 (20), 70 (24), 69 (15), 67 (7), 59 (28), 58 (6), 57 (11), 56 (100), 55 (24), 54 (8), 53 (7), 45 (31), 44 (35), 43 (29), 42 (44), 41 (37), 40 (5).

<sup>6)</sup> Die für **1a** und **1b** angegebenen Spektren sind diejenigen ihrer Bis[ammoniumacetate].

<sup>7)</sup> Aus Löslichkeitsgründen musste Pyridin verwendet werden. Angegeben ist nur der Bereich bis 4 ppm.

3.5. *1,7-Heptandiamin* (**2**). – MS.: 130 (3,  $M^+$ ), 114 (33,  $M - \text{NH}_2$ ), 113 (6,  $M - \text{NH}_3$ ), 112 (5), 102 (5), 101 (63), 100 (23), 87 (13), 86 (30), 84 (17), 73 (11), 72 (18), 70 (15), 69 (18), 67 (7), 59 (15), 58 (7), 57 (7), 56 (100), 55 (32), 54 (7), 45 (41), 44 (59), 43 (35), 42 (33), 41 (39).

3.6. *1,8-Octandiamin* (**8**). – MS.: 144, (4,  $M^+$ ), 129 (7), 128 (60,  $M - \text{NH}_2$ ), 116 (10), 115 (81), 114 (19), 101 (10), 100 (33), 98 (13), 87 (14), 86 (54), 84 (13), 83 (11), 82 (11), 81 (8), 77 (11), 73 (14), 72 (46), 71 (6), 70 (44), 69 (31), 68 (10), 67 (13), 59 (28), 58 (10), 57 (25), 56 (100), 55 (65), 54 (13), 53 (10), 51 (6), 45 (47), 44 (74), 43 (36), 42 (39), 41 (56), 40 (7).

3.7. *1,9-Nonandiamin* (**5**). – MS.: 158 (6,  $M^+$ ), 157 (7), 143 (12), 142 (99,  $M - \text{NH}_2$ ), 130 (9), 129 (99), 128 (25), 115 (13), 114 (45), 112 (8), 101 (8), 100 (58), 98 (6), 96 (5), 95 (5), 87 (15), 86 (69), 84 (22), 83 (21), 82 (12), 81 (11), 73 (21), 72 (41), 70 (26), 69 (37), 68 (8), 67 (13), 59 (28), 58 (9), 57 (15), 56 (100), 55 (71), 54 (11), 53 (8), 47 (5), 45 (83), 44 (95), 42 (38), 41 (66), 40 (5).

3.8. *1,10-Decandiamin* (**9**). – MS.: 172 (8,  $M^+$ ), 171 (8), 157 (11), 156 (89,  $M - \text{NH}_2$ ), 144 (11), 143 (88), 142 (30), 129 (11), 128 (48), 126 (6), 115 (8), 114 (41), 101 (9), 100 (59), 98 (13), 97 (13), 96 (8), 95 (8), 87 (20), 86 (69), 84 (14), 83 (19), 82 (9), 81 (11), 77 (8), 73 (20), 72 (44), 71 (8), 70 (31), 69 (48), 68 (13), 67 (14), 59 (48), 58 (9), 57 (30), 56 (100), 55 (77), 54 (11), 53 (11), 45 (78), 44 (92), 43 (50), 42 (33), 41 (77), 40 (6).

3.9. *1,12-Dodecandiamin* (**3**). – MS.: 200 (13,  $M^+$ ), 199 (8), 185 (9), 184 (58,  $M - \text{NH}_2$ ), 172 (9), 171 (67), 170 (21), 157 (8), 156 (58), 143 (7), 142 (45), 129 (6), 128 (43), 115 (7), 114 (28), 112 (5), 101 (8), 100 (41), 98 (9), 97 (11), 95 (5), 87 (19), 86 (53), 84 (15), 83 (18), 82 (8), 81 (8), 73 (18), 72 (38), 71 (5), 70 (23), 69 (36), 68 (8), 67 (12), 59 (28), 58 (8), 57 (15), 56 (71), 55 (63), 54 (8), 53 (8), 45 (54), 44 (100), 43 (40), 42 (18), 41 (65).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Lerch & M. Hesse, *Helv.* **57**, 1584 (1974).  
 [2] H. Bosshardt & M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974).  
 [3] H. Budzikiewicz & R. Pesch, *Org. Mass Spectrometry* **9**, 861 (1974).  
 [4] H. J. Veith, A. Guggisberg & M. Hesse, *Helv.* **54**, 653 (1971).  
 [5] G. Eckhardt, K. J. Goebel, G. Tondorf & S. Goenechea, *Org. Mass Spectrometry* **9**, 1073 (1974).  
 [6] D. A. Lightner, F. W. Sunderman, L. Hurtado & E. Thommen, *Org. Mass Spectrometry* **3**, 1325 (1970); R. Wild & M. Hesse, *Helv.* **57**, 452 (1974).  
 [7] H. Schwarz, C. Wesdemiotis, B. Hess & K. Leusen, *Org. Mass Spectrometry* **10**, 595 (1975).  
 [8] N. M. Yoon & H. C. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2927 (1968).  
 [9] H. U. Sieveking & W. Lüttke, *Angew. Chem.* **81**, 431 (1969).  
 [10] E. Schöpp & M. Hesse, *Helv.* **56**, 124 (1973).  
 [11] T. L. Perry & W. A. Schroeder, *J. Chromatog.* **12**, 358 (1963).

### 13. Pseurotin, a New Metabolite of *Pseudeurotium ovalis* STOLK Having an Unusual Hetero-Spirocyclic System

(Preliminary Communication)

by Peter Bloch and Christoph Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität, 4056 Basel, Switzerland;

Pietro Bollinger, Trevor J. Petcher and Hans Peter Weber

Sandoz A.G., Pharmaceutical Division, Chemical Research, 4002 Basel, Switzerland

(17. XI. 75)

*Summary.* The structure and absolute configuration of pseurotin (**1**), a new metabolite, isolated from culture filtrates of *Pseudeurotium ovalis* STOLK (*Ascomycetes*), has been shown to be 2-[1'(S), 2' (S)-dihydroxyhex-3'-ene-yl]-3-methyl-8(S)-methoxy-8-benzoyl-9(R)-hydroxy-(5S)-1-oxa-7-aza-spiro[4.4]non-2-ene-4,6-dione (**1**), by spectral data and chemical transformations, and by X-ray analysis of its dibromo derivative **2** [1].