

Schlüsselbruchstücke in den Massenspektren von Alkaloiden, 3. Mitt.¹

Von

N. Neuner-Jehle, H. Nesvadba und G. Spiteller*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem
Forschungslaboratorium der Fa. Sanabo, Wien

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1964)

Die wichtigsten massenspektrometrischen Abbaureaktionen, die zur Bildung von Schlüsselbruchstücken in den Chinolizidin-alkaloiden der Lupinin-, Cytisin- und Sparteinklasse führen, werden in der folgenden Arbeit erläutert. An Beispielen aus der Cytisinreihe wird demonstriert, wie durch Änderung der Basizität** von Stickstoffatomen die Bruchstückbildung so gelenkt werden kann, daß einmal aus dem einen und einmal aus dem anderen Teil der Verbindung Schlüsselbruchstücke entstehen.

Im Zuge der Untersuchungen über die basischen Inhaltstoffe des Goldregens (*Cytisus laburnum*) wurden zu Vergleichszwecken Spektren von Alkaloiden aus der Lupinin-, Cytisin- und Sparteinreihe benötigt. Obwohl diese Verbindungen charakteristische Spektren geben, ist ihr massenspektrometrischer Abbau wegen der mehrfachen Verknüpfung heterocyclischer Ringe nicht immer einfach zu interpretieren. Die Zerfallsmechanismen können besonders in der Sparteinreihe nur durch eine weitgehende Markierung der Moleküle, z. B. mit Deuterium, eindeutig festgelegt werden. Immerhin ermöglichte schon die Untersuchung der Spektren einer begrenzten Anzahl von deuterierten bzw. verschieden substituierten Verbindungen eine Deutung der Hauptbruchstücke.

* Herrn Prof. *Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Unter Basizität verstehen wir in diesem Falle die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoff zur Stabilisierung einer positiven Ladung am benachbarten C-Atom.

¹ 2. Mitt.: *G. Spiteller* und *M. Spiteller-Friedmann*, *Tetrahedron Letters* **1962**, 153.

1. Lupinin-Alkaloide

Von den Verbindungen mit einfachem Chinolizidinsystem Lupinin (I), Epilupinin (II) und Lupininsäure (III) zeigt die Lupininsäure das einfachste Spektrum (Abb. 1).

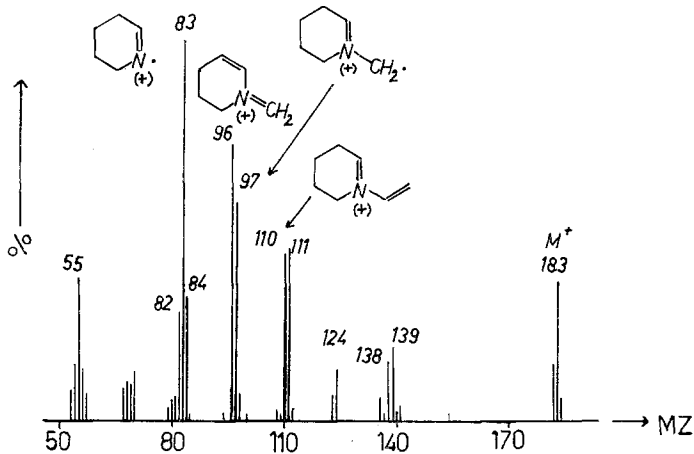
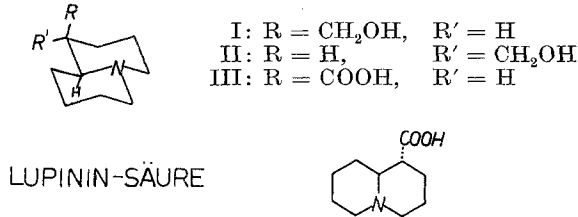
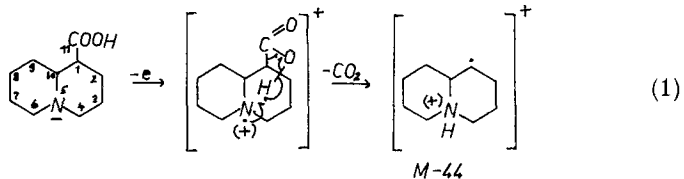


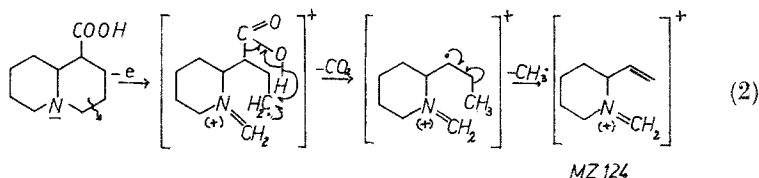
Abb. 1.

Relativ stark ausgeprägt ist die Spitze des Molekülions (M^+). Wie eine Spitze bei $M=45$ anzeigt, wird die Carboxylgruppe leicht abgespalten. Noch mehr begünstigt ist aber die Eliminierung von 1 Mol CO_2 . Die Bildung dieses Bruchstücks bei $M=44$ könnte über folgenden Mechanismus verlaufen²:

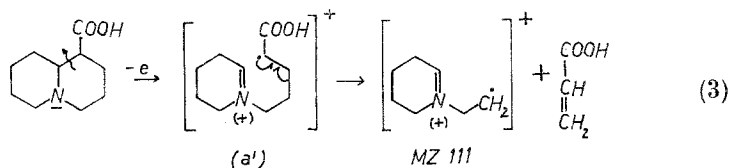


² Nach einem Vorschlag von H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in „Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds“, San Francisco 1964, wird die Verschiebung eines Elektronenpaares durch \curvearrowright , die Verschiebung eines einzelnen Elektrons durch \curvearrowleft symbolisiert.

Das Bruchstück der Massenzahl (MZ) 124 entsteht durch Verlust eines Teilchens der Bruttoformel $C_2H_3O_2$. Durch einfache Spaltung ist die Eliminierung eines solchen Teilchens nicht erklärbar. Wir nehmen an, daß möglicherweise nach einer primären Spaltung der Bindung zwischen C-3 und C-4 das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe an die Radikalstelle am C-3 wandert unter nachfolgender Eliminierung eines Methylradikals:

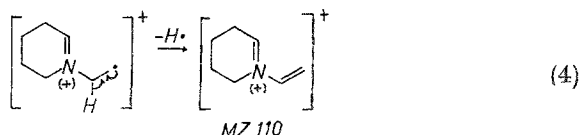


Eine Doppelspitze bei der MZ 110 und 111 entspricht der Abspaltung eines Teilchens von 73 bzw. 72 Masseneinheiten. Das Bruchstück der MZ 111 wird durch Verlust von 1 Mol Acrylsäure gebildet: Durch Spaltung der Bindung zwischen C-10 und C-1 entsteht am C-10 ein positives Ladungszentrum, das durch Resonanz mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs stabilisiert wird. Aus diesem Primärium (a') entsteht durch Verlust von Acrylsäure das Ion der MZ 111:



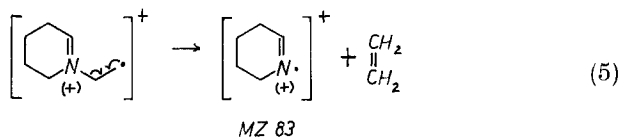
Dieses Ion kann auf zwei Wegen weiterzerfallen:

a) Sehr wahrscheinlich ist die Abspaltung eines Wasserstoffatoms am C-4; dies führt zur Bildung des Ions der MZ 110:

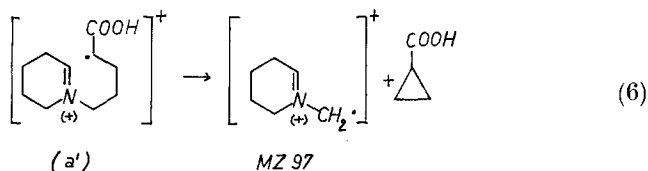


während

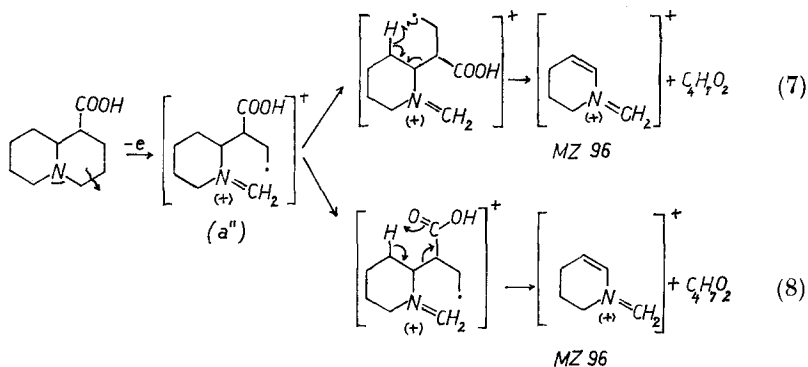
b) durch Eliminierung von 1 Mol Äthylen das Bruchstück der MZ 83 entsteht. Dieser Übergang wird durch das Auftreten einer metastabilen Spitze bei MZ 62,0 (ber. = 62,0) bestätigt.



Wenn hingegen im Primärium a' der Reaktionsfolge (3), statt der Bindung zwischen C-2 und C-3, die zwischen C-3 und C-4 gespalten wird, so kann ein Mol Cyclopropancarbonsäure unter der Bildung des Ions der MZ 97 eliminiert werden. (Analoge Spaltungsreaktionen wurden bei Tropa-Alkaloiden³ beobachtet.)



Für die Bildung des Bruchstücks der MZ 96 können folgende Mechanismen in Betracht gezogen werden: Durch Spaltung der Bindung zwischen C-3 und C-4 entsteht das Primärium a'' . Dieses kann entweder auf radikalischem Weg unter Wanderung eines Wasserstoffatoms (7) oder im Zuge einer *McLafferty*-Umlagerung (8) weiterzerfallen:

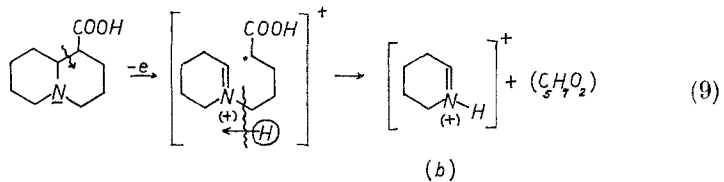


Für die Bildung des Ions der Masse 96 nach der Reaktionsfolge (8) spricht:

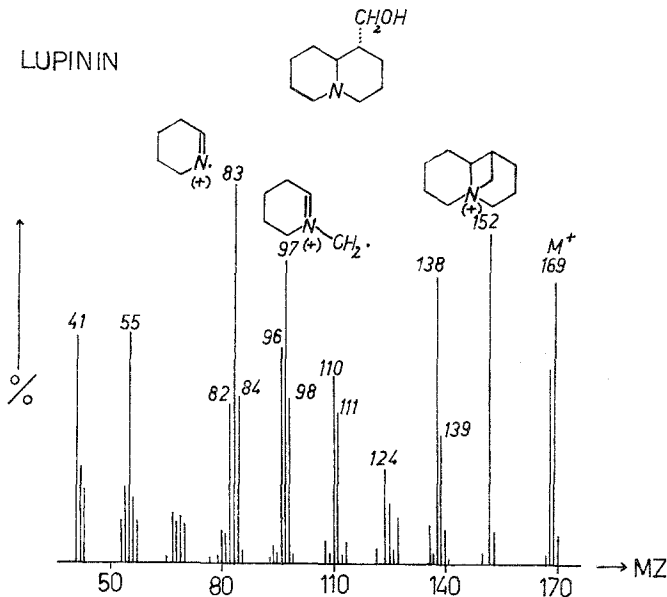
Die Intensität der Spitze bei der MZ 96 ist im Spektrum der Lupininsäure (Abb. 1), welche eine *McLafferty*-Umlagerung zuläßt, viel größer als in dem Spektrum des später zu besprechenden Tetrahydrodesoxycytisins bzw. Sparteins, die zu einer solchen Umlagerung nicht befähigt sind.

³ J. Parello, P. Longevialle, W. Vetter und I. A. McCloskey, Bull. soc. chim. France 1963, 2787.

Dem Bruchstück der MZ 84 teilen wir die Struktur **b** zu. Welches Wasserstoffatom dabei an den Stickstoff wandert, läßt sich aus dem bisher aufgenommenen Spektrenmaterial nicht entscheiden:



Im Falle des Nupharidins⁴ wird ein entsprechendes Bruchstück mit besonders großer Intensität gebildet.

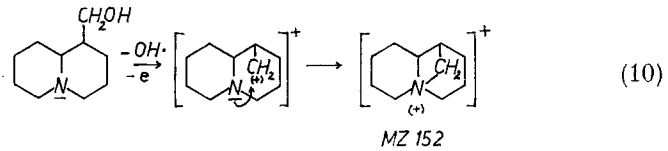


Die Spektren des Lupinins I (Abb. 2) und Epilupinins II (Abb. 3) zeigen analog verlaufende Spaltungsreaktionen. Zusätzlich jedoch enthalten sie charakteristische Bruchstücke der MZ 152 und 98.

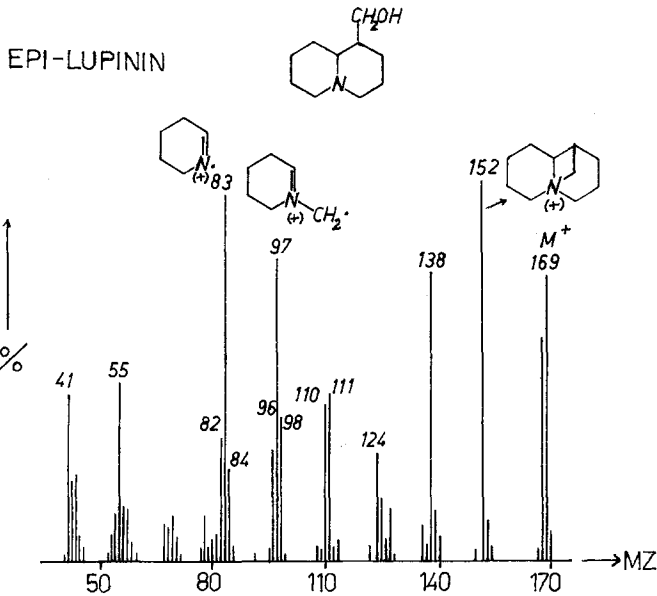
Die Bildung des Bruchstückes der MZ 152 erfolgt durch Verlust der Hydroxylgruppe. Dieses Ion verdankt offensichtlich seine große Stabilität dem Umstand, daß die positive Ladung am C-11 durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Stabilisierung unter Vierring-Bildung erfährt. Die Möglichkeit der Bildung einer solchen Methylenbrücke

⁴ O. Achmatowicz, H. Banaszek, G. Spitteller und I. T. Wróbel, Tetrahedron Letters 1964, 927.

zwischen C-1 und dem Stickstoff ergibt sich auch aus chemischen Befunden⁵.



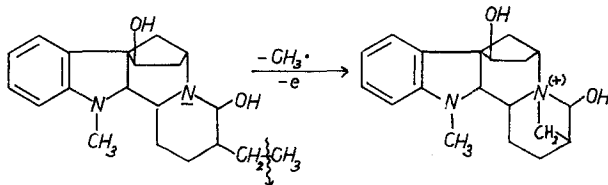
Ein ähnliches massenspektrometrisches Verhalten wurde auch bei Tropinol³, Iboga-Alkaloiden⁶ und beim Ajmalin⁷ beobachtet.



⁵ F. Galinovsky und H. Nesvadba, Mh. Chem. **85**, 1300 (1954).

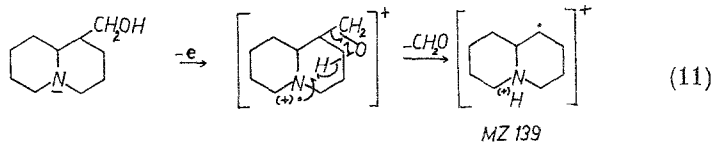
⁶ K. Biemann und M. Spiteller-Friedmann, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4805 (1961).

⁷ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Tetrahedron Letters **1962**, 147; in diesem Falle ist die Spitze bei M—15 viel stärker als bei M—29 ausgeprägt, was als Vierring-Bildung zum Stickstoff (oder Sauerstoff) deutbar ist.



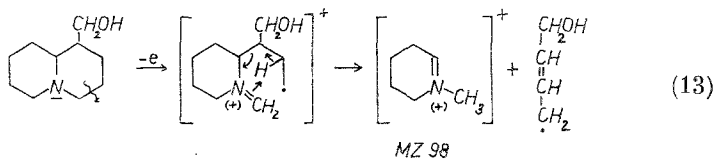
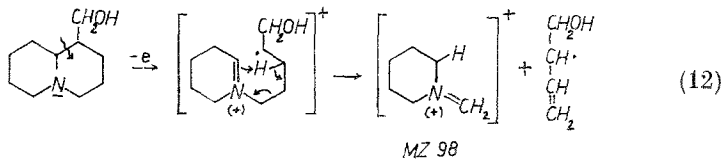
Allerdings ist im Falle des Epilupinins für die Bildung dieses Ions eine Umlagerung der Epi-Form in die des Lupinins Voraussetzung, da sonst die Ringbildung aus sterischen Gründen unmöglich ist.

Beim Lupinin (I) entsteht das Bruchstück der MZ 139 (M—30, Verlust von CH₂O) mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit als beim Epilupinin (II). Die Bildung dieses Bruchstücks ist in analoger Weise wie die CO₂-Abspaltung (1) in der Lupininsäure erklärbar:



Der beobachtete Intensitätsunterschied der Spitze bei M—30 in den beiden Verbindungen (I und II) läßt sich damit erklären, daß die über einen Sechszentren-mechanismus verlaufende Wasserstoffwanderung zum Stickstoff beim Lupinin mit axialständiger Oxymethylgruppe räumlich eher möglich ist als beim Epilupinin, das die —CH₂OH-Gruppe in äquatorialer Stellung trägt.

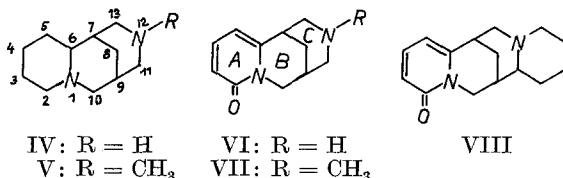
Die Bildung des Bruchstücks der MZ 98 kann durch eine auf die primäre Ringspaltung folgende Umlagerung unter Wasserstoffwanderung erklärt werden. Es läßt sich dabei nicht von vornherein entscheiden, ob die primäre Spaltung zwischen C-10 und C-1 oder zwischen C-3 und C-4 eintritt. Aus den Spektren der markierten Sparteine kann man jedoch ableiten, daß beide Möglichkeiten in Betracht gezogen werden müssen:



2. Cytisinalkaloide

Die Richtung massenspektrometrischer Spaltungsreaktionen hängt in hohem Maße davon ab, wie weit eine positive Ladung in den entstehenden Bruchstücken durch Resonanz mit dem freien Elektronenpaar benachbarter Heteroatome stabilisiert werden kann. Die Spektren des

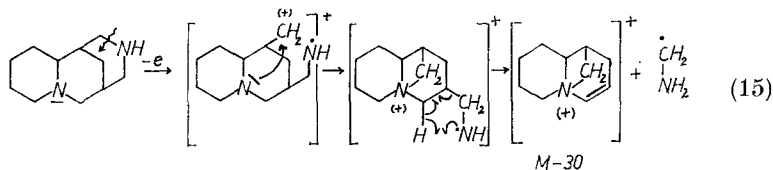
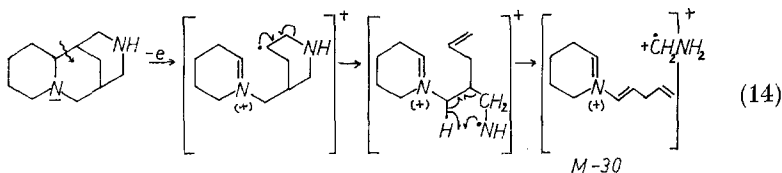
Cytisins und verschiedener Derivate zeigen, welchen Einfluß die Änderung der Basizität** eines Stickstoffatoms auf das Spaltbild ausübt und demonstrieren so, wie durch gezielte, einfach ausführbare Reaktionen Schlüsselbruchstücke einmal aus dem einen und einmal aus dem anderen Teil eines Moleküls erhalten werden können.



a) Tetrahydrodesoxy-cytisin (IV)

Die Spektren des Tetrahydro-desoxy-cytisins (THDC) (Abb. 4) und seines 2,2-Dideutero-derivats (Abb. 5) zeigen, daß ein tertiäres Stickstoffatom einem sekundären bezüglich der Fähigkeit zur Stabilisierung der positiven Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom überlegen ist (darauf wird später näher eingegangen). In den Hauptspaltprodukten ist nämlich nur der tertiäre Stickstoff N-1 enthalten, während Spaltstücke, welche den sekundären Stickstoff N-12 besitzen, nicht auftreten. Dies ergibt sich aus den Verschiebungen im Spektrum der deuterierten Verbindung. Die Spitze bei M—16 entspricht dem Verlust von NH₂; sie wurde auch bei anderen Diaminverbindungen beobachtet⁸.

Die Abspaltung eines Aminomethylradikals führt zu einem Bruchstück der Masse M—30, für dessen Bildung etwa folgende Mechanismen in Frage kommen:



Das Bruchstück der Masse 137 (M—43) kann sowohl als Verlust eines Propylradikals als auch von Äthylenimin gedeutet werden. Wahrschein-

** s. Note auf S. 687.

⁸ I. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Application to Org. Chem., Amsterdam, 1960 (S. 394).

TETRAHYDRO-DESOXY-CYTISIN

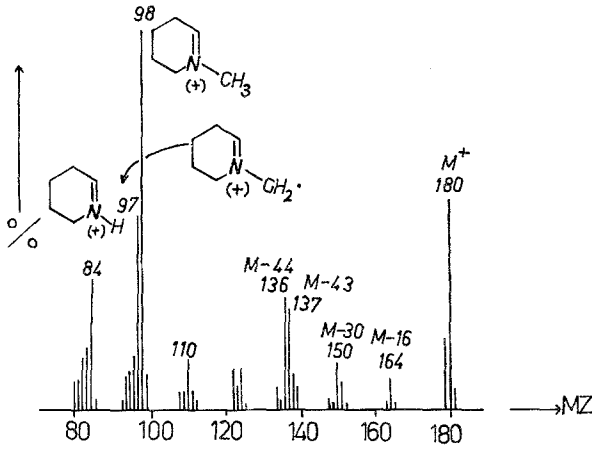
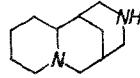


Abb. 4.

2,2-DIDEUTERO-THDC

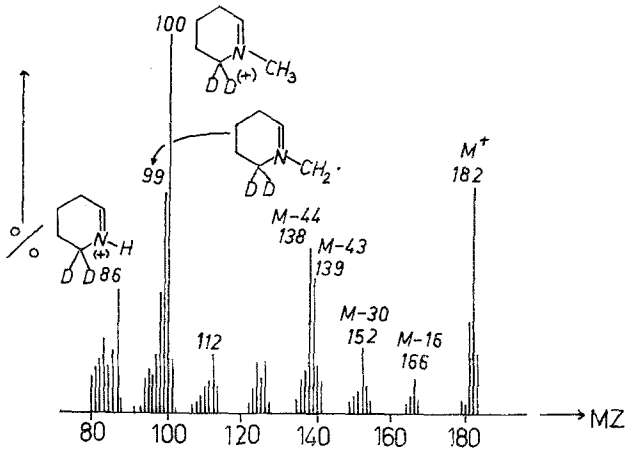
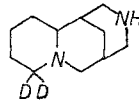
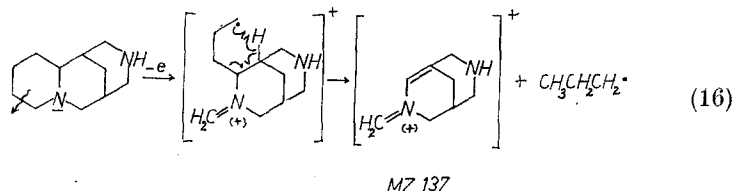


Abb. 5.

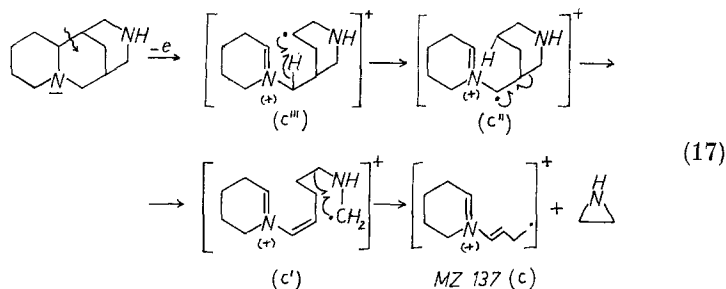
lich laufen beide Prozesse nebeneinander ab. Eine Entscheidung darüber könnte die Aufnahme eines Massenspektrums mit hochauflösendem Gerät bringen.

So entsteht durch Bruch der Bindung zwischen C-2 und C-3 ein Radikalion, aus dem im Zuge der Verschiebung eines Wasserstoffatoms das Fragment der Masse 137 gebildet werden kann.



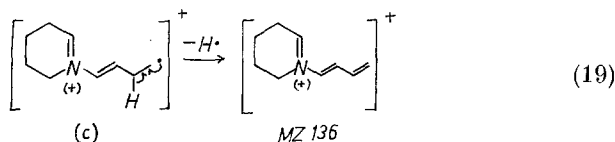
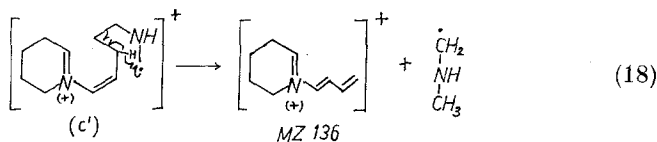
Dieser Bildungsmechanismus wird durch den Befund gestützt, daß im Massenspektrum des Sparteins (IX, Abb. 10), welches kein Äthylenimin abzuspalten vermag, ebenfalls eine M—43-Spitze auftritt.

Ein zweiter Abbaueg ist in der Reaktionsfolge (17) formuliert:



Die Annahme einer Abspaltung von Äthylenimin im *THDC* (IV) wird dadurch untermauert, daß auch im Massenspektrum des Cytisins (VI), bei welchem die Propylradikal-Abspaltung aus Ring A nicht stattfinden kann, eine Spitze bei M—43 auftritt, was in diesem Fall nur als Eliminierung von Äthylenimin gedeutet werden kann.

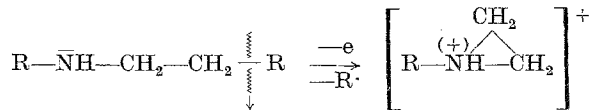
Die Bildung des Bruchstücks der Masse 136 (M—44) wäre aus dem in Reaktionsfolge (17) entstandenen Radikalion *c'* durch zusätzliche Wasserstoffwanderung (Reaktionsfolge 18) oder durch Eliminierung eines Wasserstoffatoms aus dem Fragment *c* der MZ 137 (Reaktionsfolge 19) erklärbar:



Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich nur schwer entscheiden läßt, ob die Bruchstücke der MZ 136 und 137 durch Spaltung einer zum Stickstoff β - oder γ -ständigen Bindung gebildet werden. Denn die γ -Spaltung gewinnt bei aliphatischen Aminverbindungen mit zunehmender Größe der Alkylkette an Bedeutung⁹.

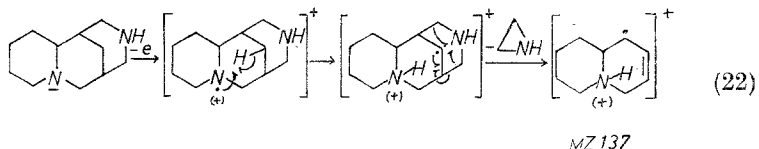
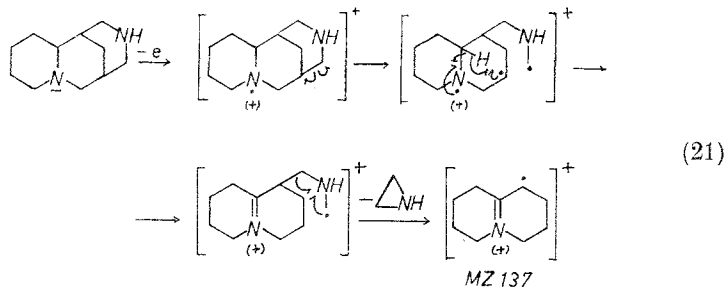
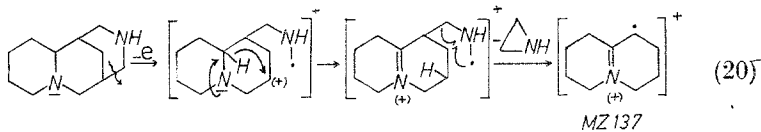
Schon die Annahme einer β -Spaltung setzt für einen energetisch einigermaßen günstigen Verlauf des weiteren Zerfalls eine Wasserstoffverschiebung innerhalb des positiven Ions voraus ($c''' \rightarrow c''$ in Reaktionsfolge 17), welche zusätzlich Energie benötigt und außerdem nicht bewiesen werden kann.

Es scheint deshalb vom energetischen Standpunkt aus berechtigt, für die Bildung dieses Ions eine γ -Spaltung in Erwägung zu ziehen. Die bei einer derartigen Spaltung am β -Kohlenstoffatom entstehende positive Ladung ist allerdings (infolge der bestehenden Ringstruktur) nicht wie im Falle von offenkettigen Aminen durch die Bildung eines Äthyleniminium-Ions



stabilisierbar. Daher könnte angenommen werden, daß die Stabilisierung auf anderem Wege, z. B. über eine Wasserstoffverschiebung innerhalb des Cyclohexanringystems (in der Wannenform), verläuft.

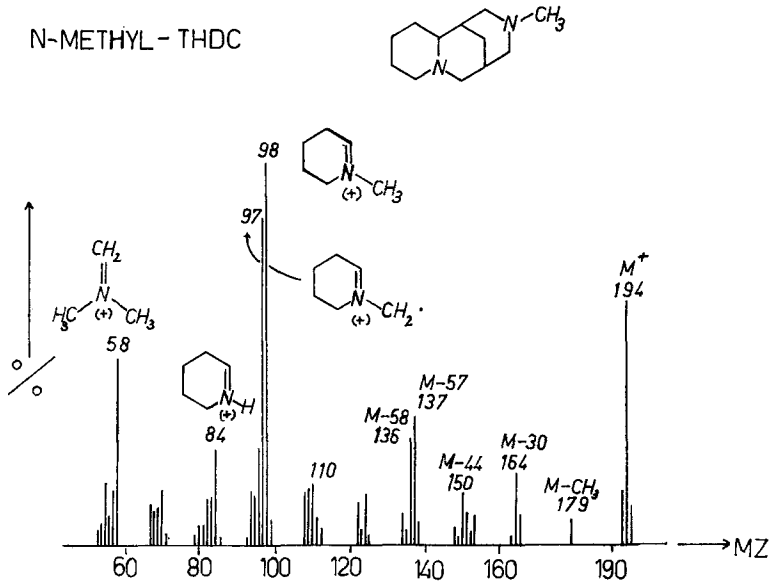
Hierfür werden folgende Wege vorgeschlagen, denen entweder die Verschiebung eines Hydridions (Reaktionsfolge 20) oder die eines Wasserstoffatoms (Reaktionsfolge 21 und 22) zugrunde liegen kann.



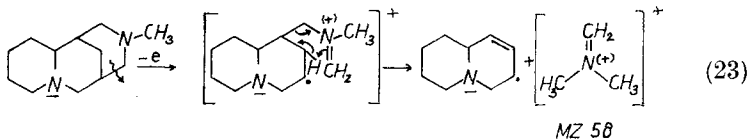
⁹ R. S. Gohlke und F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **34**, 1281 (1962).

Die für das Lupinin (I) charakteristischen Bruchstücke der MZ 98, 97 und 84 treten auch im Spektrum des THDC auf. Ihre Bildung kann in analoger Weise gedeutet werden. Unter ihnen erreicht das Ion der MZ 98 die höchste Intensität.

Durch Methylierung des THDC zur N-Methylverbindung (V) wird die Basizität am Stickstoff N-12 erhöht. Seine Fähigkeit zur Stabilisierung einer positiven Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom



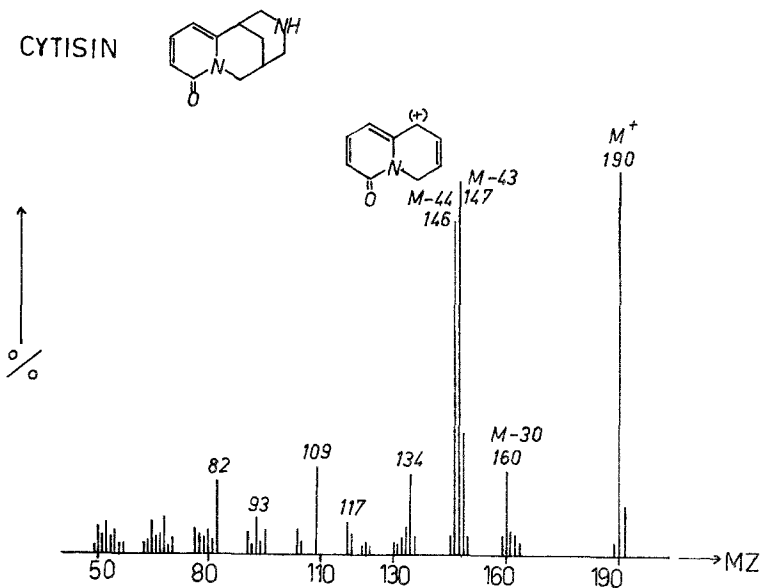
wächst an, so daß auch Bruchstücke entstehen, die aus dem Ring C stammen (s. Abb. 6). Im Gegensatz zum THDC (IV) tritt bei der N-Methylverbindung (V) ein Bruchstück der MZ 58 mit hoher Intensität auf, das nur den Stickstoff N-12 aus Ring C enthalten kann. Folgender Mechanismus wird für seine Bildung vorgeschlagen:



Die beobachtete Basizitätszunahme (s. S. 687**) des sekundären Stickstoffs N-12 bei der Alkylierung zur tertiären N-Verbindung steht im Widerspruch zu der bekannten Tatsache, daß im allgemeinen die Basizität (im gebräuchlichen Sinn) von sekundären Aminen größer ist

als die von tertiären Verbindungen. Solche Basizitäten werden aber in Lösungen gemessen, wobei das Lösungsmittel großen Einfluß auf die Basizität des gelösten Stoffes hat¹⁰. Im Massenspektrometer hingegen erfolgt die Aufnahme des Spektrums im Gaszustand, so daß Lösungsmiteleinflüsse keine Rolle spielen.

Die gegenüber dem *THDC* verstärkte Intensität des Ions der MZ 97 läßt sich damit deuten, daß ein Bruchstück dieser Massenzahl zusätzlich



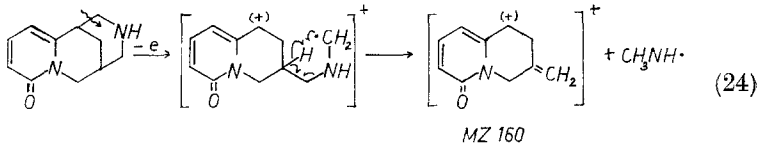
auch aus Ring C gebildet werden kann. Ein möglicher Bildungsmechanismus wird später bei dem entsprechenden Ion der MZ 136 des Sparteins diskutiert.

b) *Cytisin, Methyleytisin und Anagyrin*

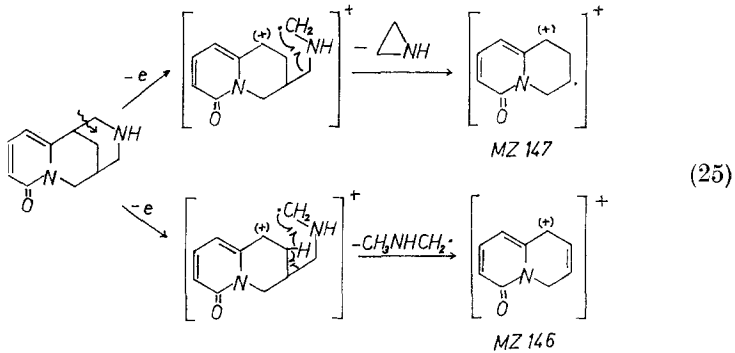
Die Gegenwart des konjugierten Doppelbindungsystems im Cytisin (VI) ermöglicht die Stabilisierung einer positiven Ladung in der Nachbarschaft des Ringes A, so daß die Hauptbruchstücke diesen Molekülteil enthalten, obwohl die Basizität des Stickstoffs N-1 geringer ist als jene des Stickstoffs N-12 (Abb. 7).

Die Spitze bei der MZ 160 (M-30) entspricht der Abspaltung eines Methylaminradikals aus Ring C:

¹⁰ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage (1959), S. 630.



Auf ähnlichem Weg kann die Bildung der beiden Hauptbruchstücke der MZ 147 und 146 erklärt werden:

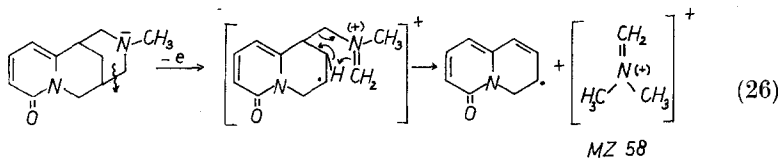


Eine ähnliche Umlagerungsreaktion ist unter Beteiligung der C-10-ständigen Wasserstoffatome möglich.

Die analogen Bruchstücke (entsprechend verschoben nach der Masse 150 und 151) treten auch im Spektrum des Tetrahydrocytins auf, spielen aber wegen des Fehlens des konjugierten Doppelbindungssystems nur eine unbedeutende Rolle. (Über die wesentlichen Spaltreaktionen dieser Verbindung wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.)

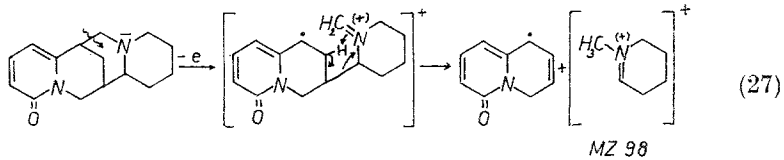
Die zahlreichen kleinen, bei niedrigeren Massenzahlen auftretenden Spitzen sind wenig charakteristisch und lassen sich teilweise durch aufeinanderfolgende Eliminierungen von Teilstücken, wie HCN, HC≡CH, CO, HCO etc., deuten.

Eine Methylierung des Stickstoffs in Ring C des Cytins (VI → VII) steigert wie im Falle des THDC seine Fähigkeit zur Ladungsstabilisierung (Abb. 8). Daher tritt nun ähnlich wie beim N-Methyl-THDC (V) ein Ion der MZ 58 mit besonders hoher Intensität auf, dessen Bildung wie folgt interpretiert wird:

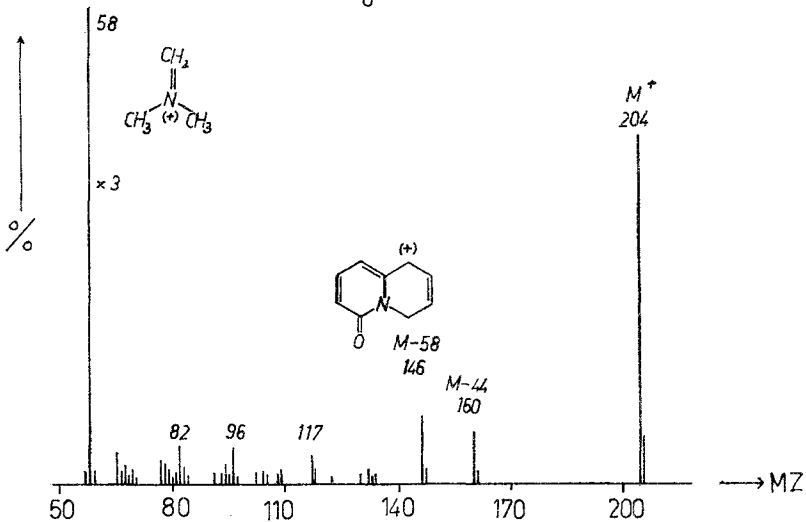
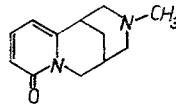


Im übrigen sind die Spektren der beiden Homologen einander sehr ähnlich.

Auch das Spektrum des Anagyris (VIII) (Abb. 9) enthält als Hauptbruchstück ein zum Ion MZ 58 analoges Hauptbruchstück der MZ 98, das nach dem gleichen Mechanismus entstehen kann:



METHYL-CYTISIN



Die Intensität dieses Bruchstücks ist im Vergleich zu dem analogen Fragment der MZ 58 im N-Methylcytisin (VII) wesentlich geringer und deutet somit auf eine geringere Neigung des N-12 zur Ladungsstabilisierung hin. Möglicherweise wird dieses Verhalten auch durch sterische Effekte verursacht.

3. Sparteinalkaloide

Das Massenspektrum des Sparteins IX (Abb. 10) und des α -Iso-sparteins X (Abb. 11) wird von jenen zwei Bruchstückpaaren beherrscht, welche auch beim Zerfall des THDC (IV) die wichtigsten Schlüsselbruchstücke bilden. Es sind dies einerseits die Fragmente der MZ 97 und 137, welche dem Bruch zweier Bindungen in Ring B oder C entsprechen und

ANAGYRIN · HBr

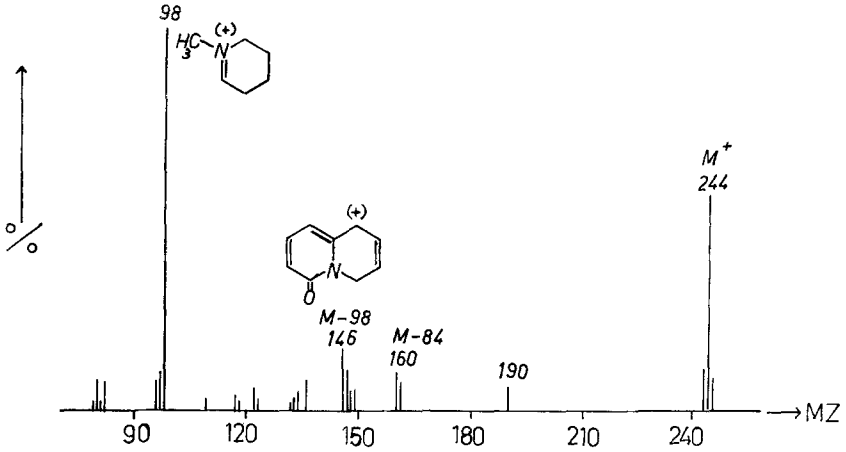
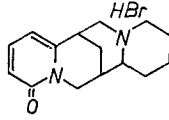


Abb. 9.

SPARTEIN · HBr

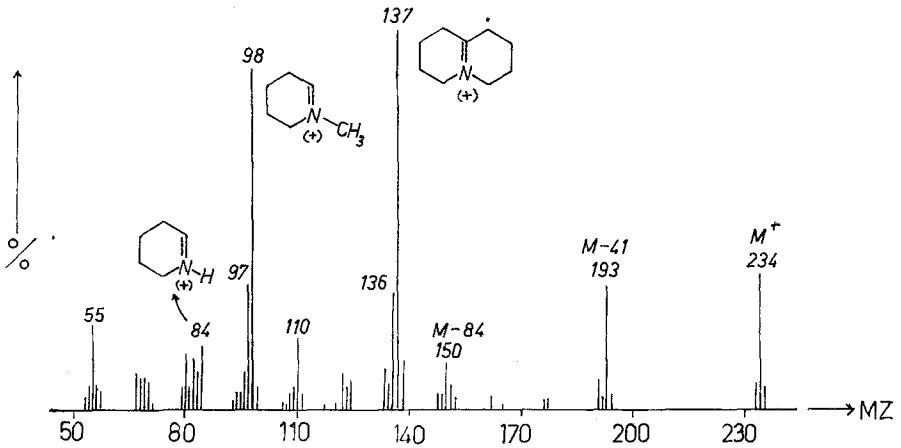
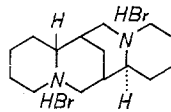
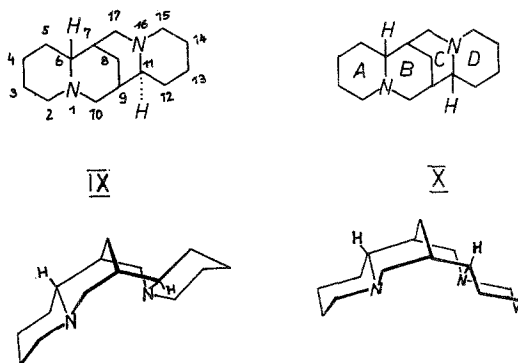


Abb. 10.

andererseits die der MZ 98 und 136, deren Bildung zusätzlich noch eine Wasserstoffwanderung voraussetzt.



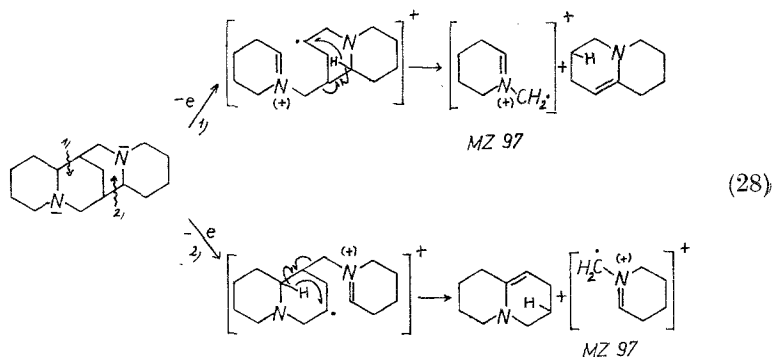
Die im Falle des *THDC* (IV) vorgeschlagenen Spaltungsmechanismen konnten durch die Untersuchungen an deuterierten Verbindungen weitgehend gestützt werden. Folgende Kohlenstoffatome des Spartein-Ringskeletts wurden durch Deuterium markiert:

C-2 (XI), C-10 (XII), C-17 (XIII), C-2 und C-17 (XIV), C-10 und C-17 (XV)

Ihre Spektren sind in der Tabelle 1 (S. 707) zusammengefaßt unter Angabe der Intensitäten der wichtigsten Bruchstücke. Es bot sich ferner im 13-Hydroxysparteine XVI (Abb. 12) eine weitere am Ring D markierte Verbindung, da die OH-Gruppe am C-13 die Bruchstückbildung nicht wesentlich beeinflusst.

a) Ringspaltung ohne Wasserstoffwanderung

Die Verschiebungen der Spitze bei der Masse 97 in den Spektren der deuterierten Verbindungen (Tabelle) als auch im Spektrum des 13-Hydroxysparteins XVI (Abb. 12) zeigen, daß das Bruchstück ungefähr zu gleichen Teilen einerseits aus Ring A andererseits aus Ring D gebildet werden kann.



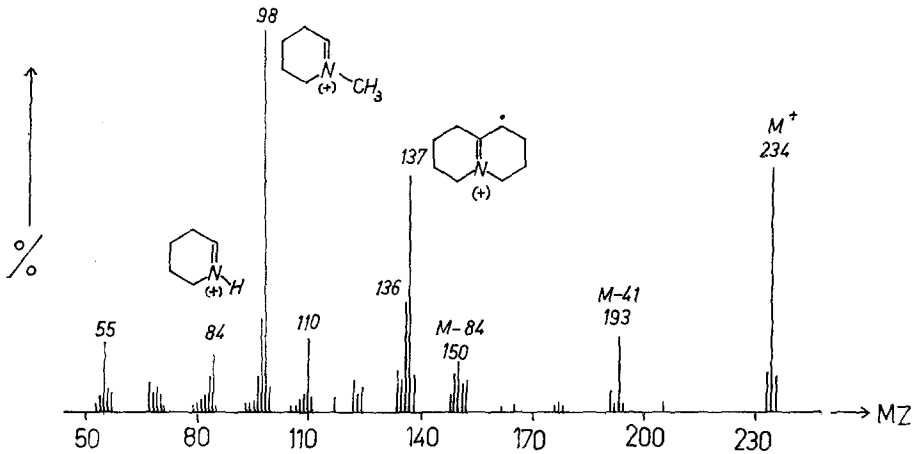
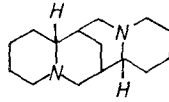
α -ISOSPARTEIN

Abb. 11.

13-HYDROXYSPARTEIN

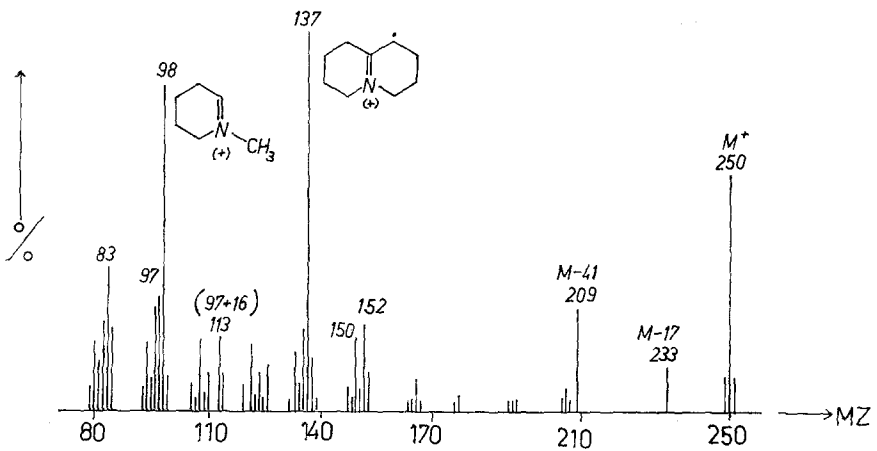
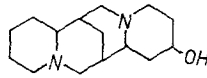
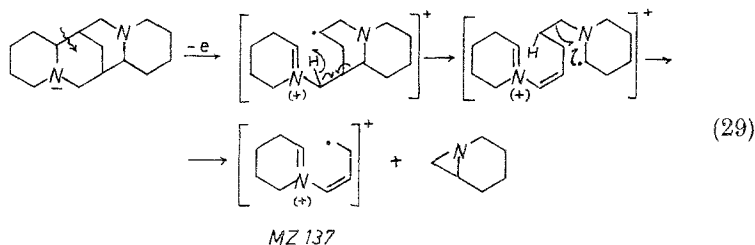


Abb. 12.

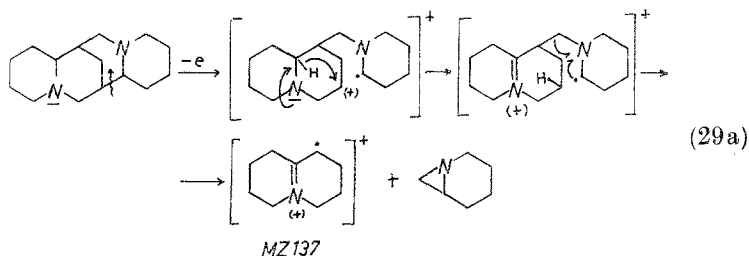
Zur Stabilisierung des abgespaltenen Neutralteilchens könnte wiederum eine über die Wannenförmigkeit des Cyclohexanringes verlaufende Wasserstoffwanderung angenommen werden. Auch hier ist es nicht möglich, diese aus energetischen Gründen gemachte Annahme zu beweisen, da es sich um

eine nicht meßbare Umlagerung innerhalb ein und desselben, noch dazu ungeladenen, Fragmentes handelt.

Das Auftreten des Hauptbruchstückes bei der MZ 137 zeigt, daß bei der Spaltungsreaktion (28) die positive Ladung auch im anderen Teil des Moleküls verbleiben kann. Wie beim *THDC* (IV) tritt auch hier die Frage auf, ob der Bildung dieses Fragmentes eine β - oder γ -Spaltung zugrunde liegt. Eine β -Spaltung mit nachfolgender Wasserstoffwanderung verläuft energetisch nicht so günstig, daß die besonders hohe Intensität der Spitze bei der MZ 137 daraus erklärbar wäre:



Aus diesem Grund muß auch hier wie im Falle des *THDC* (IV) eine γ -Spaltung in Betracht gezogen werden, welche im Zuge einer Wasserstoffverschiebung innerhalb des Ringes B zu einem stabileren Ion führt (29 a) als die unter β -Spaltung verlaufende Reaktionsfolge (29):



Derselbe Zerfall kann auch analog zur Reaktionsfolge (21) und (22) formuliert werden.

Wie die Verschiebungen der Spitze bei der MZ 137 in den Spektren der deuterierten Verbindungen bzw. in dem des 13-Hydroxysparteins zeigen, stammt der Hauptanteil (ca. 85—90%) dieses Bruchstückes aus dem Ringsystem A/B. Eine derartig verschieden starke Beteiligung der beiden Ringhälften an der Bildung dieses Bruchstückes läßt sich aus der sterischen Ungleichwertigkeit der beiden Chinolizidinringe A/B und C/D im Spartein ableiten. Das Raummodell des Sparteins zeigt, daß die Wasserstoffe am C-8, C-12, C-14 und C-17 auf Grund der *cis*-Verknüpfung der Ringe C/D einander so benachbart sind, daß im Ring C eine erhebliche Spannung auftritt. Diese Spannung dürfte dafür verantwortlich sein,

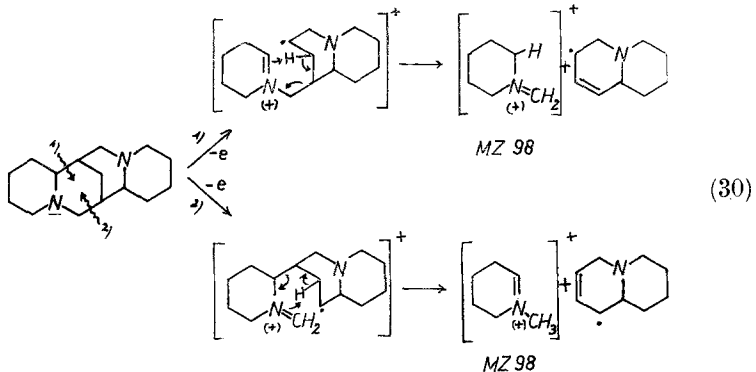
daß Ring C leichter bricht als Ring B und somit das Ion der MZ 137 bevorzugt aus dem weniger gespannten transverknüpften Ringen A/B entsteht.

Im α -Isosparteïn X (Abb. 11) sind beide Chinolizidinringe A/B und C/D trans-verknüpft. Das Fehlen der einseitigen Ringspannung, welche für die bevorzugte Spaltung des Ringes C verantwortlich gemacht wird, könnte andererseits die geringere Bildungswahrscheinlichkeit des Bruchstücks der MZ 137 im α -Isosparteïn gegenüber dem gleichen im Sparteïn erklären. Ein ähnlicher Einfluß der verschiedenartigen Ringverknüpfungen auf die Intensität bestimmter Bruchstücke wurde auch bei Steroiden beobachtet¹¹.

Die Stereochemie des α -Iso- und β -Isosparteïns würde verlangen, daß das Bruchstück der MZ 137 zu gleichen Anteilen aus beiden Molekülhälften gebildet wird. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch im Gange.

b) Ringspaltung unter Wasserstoffwanderung

Das Bruchstück der MZ 98 wird nach den schon beim Lupinin aufgezeigten Mechanismen gebildet:

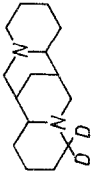
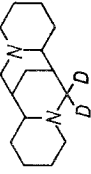
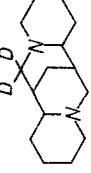
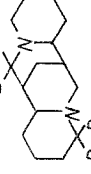
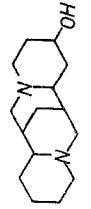


Die Spektren der deuterierten Verbindungen zeigen (Tabelle 1), daß aber nicht nur die Wasserstoffe am C-8 für eine Umlagerung in Frage kommen, sondern z. T. auch andere, sofern ihre Stellung einen sechszentrischen Mechanismus gestattet:

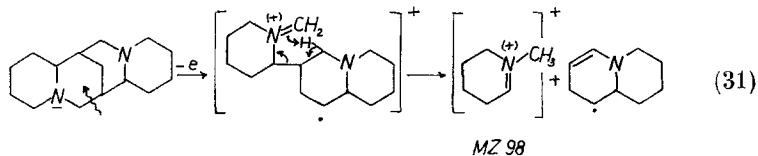
Aus dem Auftreten einer Spitze der MZ 99 im Spektrum des 17,17-Dideutero-Sparteïns und der MZ 101 in den Spektren des 2,2,17,17-Tetradeutero-Sparteïns und des 10,10,17,17-Tetradeutero-Sparteïns kann abgeleitet werden, daß diese Umlagerung auch unter Beteiligung des Wasserstoffs am C-17 verläuft:

¹¹ K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications (1962) S. 346.

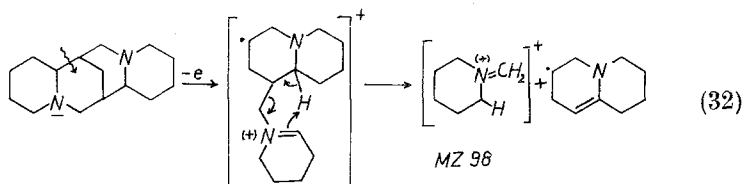
Tabelle 1

m/e						Siehe Abb. 12
83	24*	38	20	11	25	
84	16	32	16	9	20	
85	18	26	10	9	22	
86	12	0	0	6	2	
97	34	42	20	10	20	
98	36	50	35	14	16	
99	40	46	30	28	43	
100	61	55	16	53	66	
101	7	7	2	23	35	
136	30	26	8	7	12	
137	28	68	76	14	24	
138	36	52	24	28	51	
139	86	80	10	66	98	
140	13	13	2	14	22	
150	10	6	3	3	5	
151	9	8	5	3	6	
152	9	12	7	5	6	
153	5	7	5	8	7	
154	0	4	3	6	9	
193	9	16	6	0	4	
194	11	16	5	1,5	6	
195	30	9	20	3	18	
196	6	2	3	5	16	
197	0	0	0	11	3	
M+	40	40	45	42	41	

* Angabe der Intensitäten in Proz. bez. auf die Basisspitze (= 100%) im Spektrum der entsprechenden nicht deuterierten Verbindung.

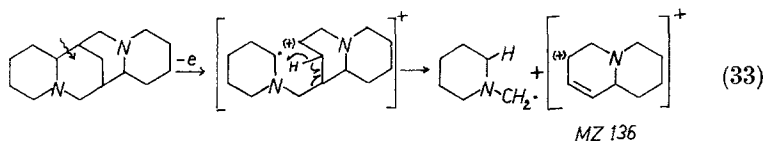


Auch der Wasserstoff am C-11 kommt für eine Umlagerung in Frage. Die Spektren der derzeit verfügbaren deuterierten Verbindungen erlauben zwar darüber noch keine endgültigen Aussagen, dennoch machen die nachfolgenden Überlegungen die in Reaktionsfolge (32) skizzierte Umlagerung wahrscheinlich:



Prinzipiell wäre es möglich, daß das Bruchstück der MZ 98 nicht nur aus Ring A, sondern auch aus Ring D nach dem gleichen Mechanismus gebildet werden könnte. Aus den Spektren der deuterierten Verbindungen und des 13-Hydroxysparteins ergibt sich aber, daß dieses Ion ganz bevorzugt aus dem Ring A entsteht. Dies würde bedeuten, daß die *trans*- bzw. *cis*-Verknüpfung der Ringsysteme A/B und B/C einen ganz spezifischen Einfluß auf die Bruchstückbildung ausübt. Unter der Annahme, daß an der Umlagerung auch der Wasserstoff am C-11 [vgl. Reaktionsfolge (32)] beteiligt ist, wäre die vorzugsweise Beteiligung des Ringes A an der Bildung des Ions der MZ 98 erklärbar, da eine analoge Umlagerung zwischen Ring D und dem Wasserstoff am C-6 aus räumlichen Gründen (wie am Stereomodell gezeigt werden kann) nicht möglich ist. Ob allerdings diese Überlegungen für eine quantitative Deutung der verschiedenartigen Beteiligung der beiden äußeren Ringe an der Bildung dieses Bruchstückes ausreichen, kann derzeit aus dem vorhandenen Spektrenmaterial noch nicht entschieden werden.

Ein ähnlicher Mechanismus dürfte für die Bildung des Ions der MZ 136 verantwortlich sein, wenn man annimmt, daß die positive Ladung am anderen Teil des Moleküls verbleibt:

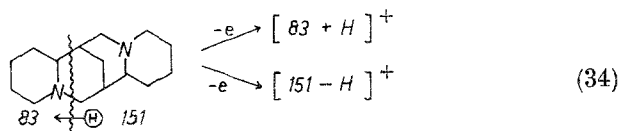


Die Spektren der deuterierten Verbindungen ermöglichen auch Aussagen über die weniger häufigen Bruchstücke:

Bei der Bildung des Bruchstückes der MZ 193 (M—41) lag es nahe, die Abspaltung eines Allylradikals aus einem der beiden äußeren Ringe anzunehmen. Die Verschiebungen in den Spektren der an C-10 deuterier-

ten Verbindungen zeigen aber eindeutig, daß teilweise (ca. zu 50%) ein einzelnes Deuteriumatom und teilweise beide Deuteriumatome am C-10 eliminiert werden. Dies bedeutet, daß etwa zur Hälfte ein Teilchen der Bruttoformel C_3H_5 , welches das Kohlenstoffatom C-10 enthalten muß, aus der Mitte des Moleküls herausgespalten wird, obwohl dies nicht zu erwarten war.

Wahrscheinlich entstehen auch die beiden Bruchstücke der MZ 150 und 84 nach einem ähnlichen Bildungsmechanismus, wobei die positive Ladung einmal im kleineren und einmal im größeren Spaltstück verbleiben kann.



Aus den Verschiebungen der entsprechenden Spitzen in den Spektren der deuterierten Verbindungen lassen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen über die Herkunft des wandernden Wasserstoffatoms und den Reaktionsablauf gewinnen.

Experimenteller Teil

a) Darstellung der deuterierten Verbindungen

Die Verbindungen 2,2-Dideutero-THDC, 2,2-Dideutero-Sparteïn, 10,10-Dideutero-Sparteïn, 17,17-Dideutero-Sparteïn, 2,2,17,17-Tetradeutero-Sparteïn und 10,10,17,17-Tetradeutero-Sparteïn wurden durch Reduktion der entsprechenden Carbonylverbindungen Tetrahydro-Cytisin, Lupanin, Aphyllin, 17-Oxosparteïn, Oxolupanin und Oxoaphyllin mit $LiAlD_4$ gewonnen.

2—3 mg des jeweiligen Ausgangsproduktes wurden in 2 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und im abgeschmolzenen Kugelrohr mit geringem Überschuß von $LiAlD_4$ 5 Stdn. auf 55—60° C gehalten. Nach Zersetzen des überschüssigen $LiAlD_4$ wurde das Reaktionsgemisch auf Basen aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert. Die Basen wurden durch Versetzen mit 1 Tropfen alkohol. HCl und Abdampfen des überschüssigen Alkohols in das Hydrochlorid übergeführt.

b) Aufnahme der Massenspektren

Sämtliche Verbindungen wurden in Form ihrer Hydrochloride bzw. Hydrobromide über eine Vakuumschleuse nach der bereits beschriebenen Methode¹² direkt in die Ionenquelle des Atlas- CH_4 -Massenspektrometers eingebracht und dort verflüchtigt. Die zur Verdampfung erforderliche Temperatur betrug ca. 70° C (Lupinin·HCl, THDC·HCl) bis 130° C (Sparteïn·HBr). Elektronenenergie: 70 eV. Der Ionenstrom wurde mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers verstärkt.

¹² G. Spittler und M. Spittler-Friedmann, Mh. Chem. **94**, 742 (1963).