

**Schlüsselbruchstücke in den Massenspektren  
von Alkaloiden, 6. Mitt.<sup>1</sup>:**

Hydroxy-derivate des Sparteins

Von

**N. Neuner-Jehle**

Institut für Organ. Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt,

**D. Schumann**

Org.-Chem. Institut der Techn. Universität Berlin,

und **G. Spiteller\***

Org.-Chem. Institut der Universität Göttingen

Mit 10 Abbildungen

*(Eingegangen am 16. Februar 1967)*

Der massenspektrometrische Abbau von Hydroxyderivaten des Sparteins ist in vielen Fällen sehr stark von der Stellung der funktionellen Gruppe abhängig, so daß auf Grund der Massenspektren dieser Verbindungen die Lokalisierung des Substituenten in einem bestimmten Molekülteil möglich ist.

Die verschiedene räumliche Stellung der Substituenten (achsisal oder äquatorial) zeigt sich zwar in unterschiedlichen Spektren, doch läßt das derzeit vorliegende Material noch keine gesetzmäßige Änderung des Spaltungsbildes erkennen.

Unser Ziel war es, festzustellen, ob und in welcher Weise die Hauptspaltungsreaktionen des Sparteins durch Einführung sauerstoffhaltiger Substituenten beeinflußt werden, und zu untersuchen, ob eine massenspektrometrische Strukturaufklärung unbekannter Hydroxyderivate des Sparteins möglich ist. Daneben wollten wir auch den Einfluß unterschiedlicher Stereochemie auf die Bruchstückbildung studieren.

---

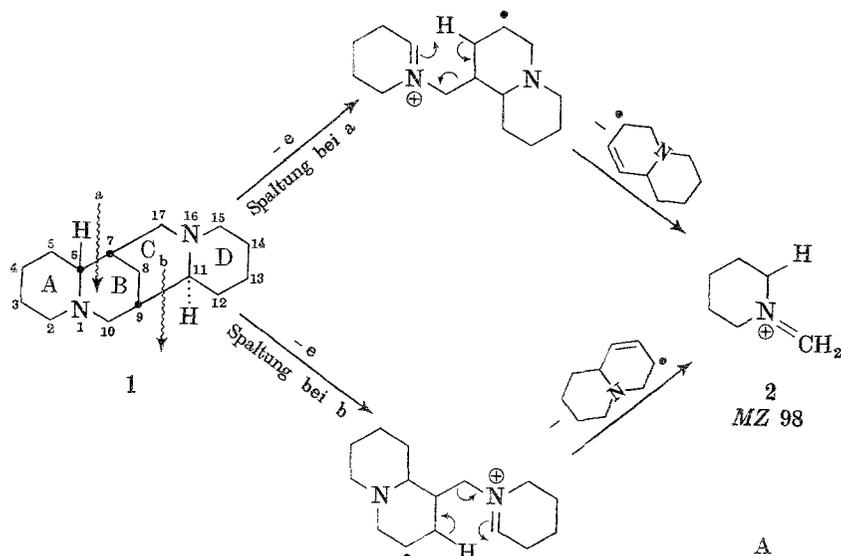
\* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 5. Mitt.: *G. Habermehl* und *G. Spiteller*, *Ann. Chem.*, im Druck.

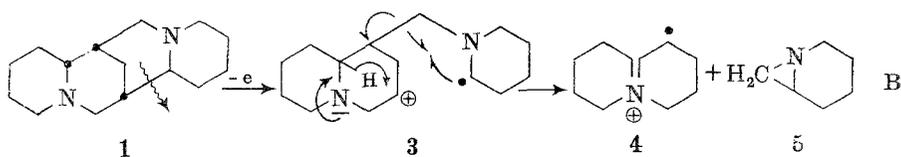
## Der Zerfall des Sparteins

Die Massenspektren des unsubstituierten Grundkörpers, des Sparteins **1**, und des dazu isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosparteins wurden bereits früher<sup>2</sup> eingehend diskutiert. Sie sind durch das Auftreten von Bruchstücken der Masse 98, 137 und 193 gekennzeichnet (Abb. 1).

Das Spaltstück der *MZ* 98 **2** kann sowohl aus dem Ring A als auch aus dem Ring D unter Umlagerung eines Wasserstoffs entstehen. Zwei der möglichen Bildungswege sind in der Reaktionsfolge A formuliert:



Für das Fragment der *MZ* 137 **4** wurde auf Grund von Studien an deuterierten Verbindungen unter anderem folgender Abbaumechanismus in Betracht gezogen (B):



Es wurde hierbei angenommen, daß das Ion der *MZ* 137 in einer einstufigen Reaktion durch Zerfall des primären Spaltstückes **3** unter Eliminierung eines Äthyleniminmoleküls **5** entsteht.

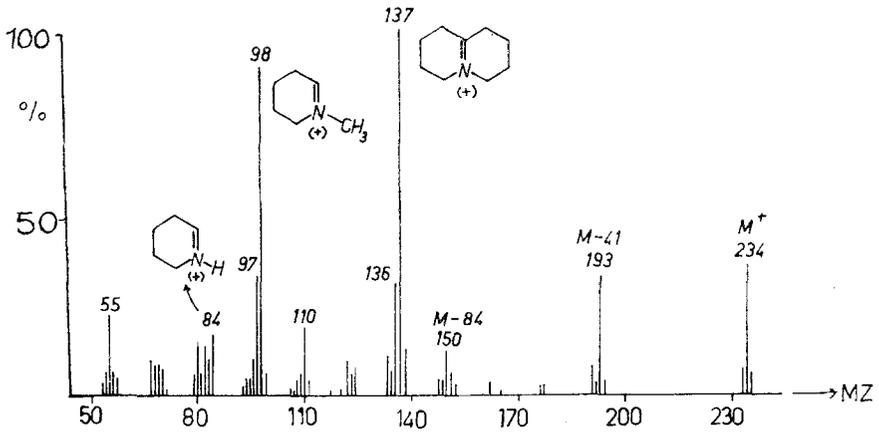
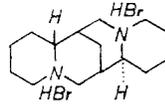
Wie nun neuere Untersuchungen an markierten Chinolizidinverbindungen zeigen<sup>3, 4</sup>, scheinen Reaktionen unter Abspaltung von

<sup>2</sup> N. Neuner-Jehle, H. Nesvadba und G. Spiteller, *Mh. Chem.* **95**, 688 (1964).

<sup>3</sup> Dissertation N. Neuner-Jehle, Universität Göttingen 1966.

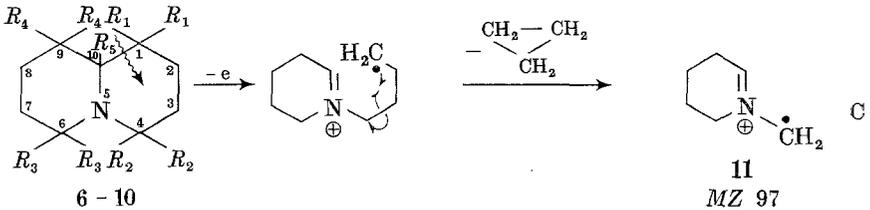
<sup>4</sup> G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Angew. Chem.* **77**, 393 (1965).

## SPARTEIN · HBr

Abb. 1. Massenspektrum des Sparteins nach <sup>5</sup>

Neutralmolekülen, die sich zum Dreiring stabilisieren, viel seltener vorzukommen als allgemein angenommen wird:

Chinolizidin **6** wird zu einem Fragment der Masse 97 gespalten. Dieser Prozeß läßt sich am einfachsten als Abspaltung von Cyclopropan formulieren (C):



6 - 10

11  
MZ 97

**6:**  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$

**7:**  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H, R_2 = D$

**8:**  $R_1 = R_4 = R_5 = H, R_2 = R_3 = D$

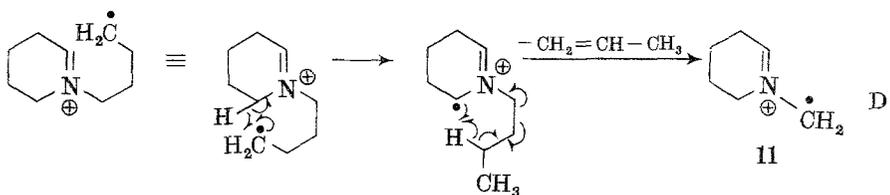
**9:**  $R_2 = R_3 = R_5 = H, R_1 = R_4 = D$

**10:**  $R_1 = R_4 = H, R_2 = R_3 = R_5 = D$

Setzt man eine solche Spaltung voraus, so wäre zu fordern, daß beim Abbau der dideuterierten Verbindung **7**<sup>5</sup> eine vollständige Verschiebung des Ions der *MZ* 97 um zwei ME zur *MZ* 99, und bei der tetra-deuterierten

<sup>5</sup> F. Bohlmann, D. Schumann und H. Schulz, Tetrahedron Letters **1965**, 173.

Verbindung **8** eine solche um 4 *ME* zur *MZ* 101 erfolge. Das Spektrum der tetrasubstituierten Verbindung weist aber tatsächlich zur Hauptsache eine Verschiebung des Ions der *MZ* 97 **11** um nur 3 *ME* zur *MZ* 100 auf. Eine entsprechende, teilweise Verschiebung um nur 1 *ME* tritt in der dideuterierten Verbindung **7** auf. Die Bildung des Ions kann daher nur durch eine doppelte Wasserstoffwanderung gedeutet werden. Im Verlauf der Spaltungsreaktion wandert also im Falle von **8** ein Deuteriumatom vom C-4 bzw. C-6 an das abzuspaltende Neutralteilchen und von diesem wird ein Wasserstoffatom an die so entstandene Radikalstelle am C-4 bzw. C-6 zurückverschoben. Es läßt sich demnach für die Bildung der Hauptmenge der Ionen der Masse 97 **11** aus Chinolizidin **6** folgender Mechanismus postulieren:



Da das nach (C) eliminierte Cyclopropanmolekül einen höheren Energieinhalt als das nach (D) abgespaltene Propen hat, ist die Gesamtenergiebilanz der Reaktionsfolge (D) trotz der größeren Zahl der Reaktionsschritte günstiger als die nach (C).

Eine weitere Bestätigung dafür, daß im wesentlichen die Bildung des Fragmentes **11** nach Reaktionsfolge (D) erfolgt, brachte die Untersuchung der Massenspektren des Tetradeuterochinolizidins **9** und des Penta-deuterochinolizidins **10**, in denen das Ion der *MZ* 97 **11** großteils zur *MZ* 99 bzw. 101 verschoben ist.

Allerdings zeigen alle Deuterierungsversuche, daß neben der Reaktion (D) auch noch andere Umlagerungsreaktionen (zu etwa 20–30%) zur Bildung des Fragmentes **11** beitragen.

Nach diesen Erfahrungen scheint auch die Bildung des Fragmentes der *MZ* 137 **4** aus Spartein über eine doppelte Wasserstoffumlagerung wahrscheinlicher zu sein. Eine Formulierung der Reaktion wäre aber nur durch Herstellung und Untersuchung einer großen Zahl markierter Verbindungen möglich.

Die einseitige Ringspannung im Spartein führt dazu, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Bruchstücken aus den beiden Ringhälften A/B und C/D unterschiedlich groß ist: Die Ringe A/B sind miteinander *trans*-, die Ringe C/D *cis*-verknüpft. Die höhere Stabilität des A/B-Ringsystems hat zur Folge, daß etwa 80–90% der Ionen der Masse 98 und 137 aus diesem Teil des Sparteins entstehen, wie durch Markierung nachgewiesen wurde<sup>2</sup>.

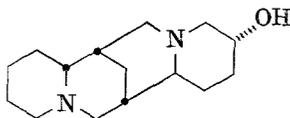
Bei gleichartiger Verknüpfung des A/B- und des C/D-Ringsystems, wie etwa im  $\alpha$ -Isosparteïn (beide Ringsysteme *trans*-verknüpft) oder im  $\beta$ -Isosparteïn (beide Ringsysteme *cis*-verknüpft) ist zu fordern, daß das Fragment der *MZ* 137 zu gleichen Anteilen aus beiden Ringhälften gebildet wird<sup>2</sup>. Dies konnte nun durch Aufnahme des Massenspektrums des 17,17-Di-deutero- $\alpha$ -iso-sparteïns bestätigt werden, welches die erwartete Verschiebung der entsprechenden Bruchstückspitzen zeigte.

Die Neigung zur bevorzugten Spaltung *cis*-verknüpfter Ringsysteme scheint ziemlich allgemein zu sein, da ähnliche Untersuchungen an Steroiden zu gleichen Ergebnissen führten<sup>6, 7</sup>.

Die Bildungsweise des Schlüsselbruchstückes der *MZ* 193 konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden<sup>2</sup>. Es ließ sich lediglich feststellen, daß — entgegen der Erwartung — das Ion der Masse 193 nicht durch Eliminierung eines Allylradikals aus einem der äußeren Ringe entsteht, sondern daß dieses Teilchen offenbar aus der Mitte des Moleküls herausgespalten wird. Die Untersuchung der Spektren der Hydroxysparteïne ermöglichte es nun, diesem Spaltstück eine Struktur zuzuschreiben und den Mechanismus der Reaktion zu erkennen. Darauf wird später eingegangen.

### Die Spektren der Hydroxysparteïne

Die Einführung einer Hydroxylgruppe in der Stellung 14 (12)<sup>8</sup> des Sparteïnskelettes hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Hauptspaltungsreaktionen (siehe Abb. 2).



12

Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe äußert sich lediglich in dem zusätzlichen Auftreten von Spitzen relativ geringer Intensität bei *M*—17 und *M*—18, welche Ionen entsprechen, die durch Abspaltung von OH oder Wasser entstehen.

Alle übrigen Spaltstücke zeigen entweder die gleiche Masse wie die entsprechenden Ionen im Spektrum des Sparteïns (Ionen der Masse 84, 97, 98, 137) oder sind, wenn sie die funktionelle Gruppe enthalten, um 16 *ME* gegenüber den Sparteïnfragmenten zu höheren *MZ* verschoben:

<sup>6</sup> H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **86**, 269 (1964).

<sup>7</sup> V. J. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. L. Sadovskaya, S. N. Anachenko und I. V. Torgov, Dokl. Akad. Nauk USSR **158**, 385 (1964); engl. Ausgabe: S. 880; Chem. Abstr. **62**, 2805 (1965).

<sup>8</sup> F. Bohlmann, E. Winterfeldt, D. Schumann und B. Gatscheff, Chem. Ber. **98**, 653 (1965).

So finden sich Spitzen bei den Massen 113 ( $97 + 16$ ), 114 ( $98 + 16$ ), 126 ( $110 + 16$ ), 152 ( $136 + 16$ ), 153 ( $137 + 16$ ), 166 ( $150 + 16$ ) und 209 ( $193 + 16$ ).

Wäre die Art der Ringverknüpfung ebenso wie die Anwesenheit der 14-*e*-OH-Gruppe für die Bruchstückbildung von untergeordneter Bedeutung, so wäre zu erwarten, daß die Ionen, die das A/B-Ringsystem (*trans*-verknüpfte Ringe) enthalten, mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstanden wie jene, die aus dem C/D-Ringsystem (*cis*-verknüpfte Ringe)

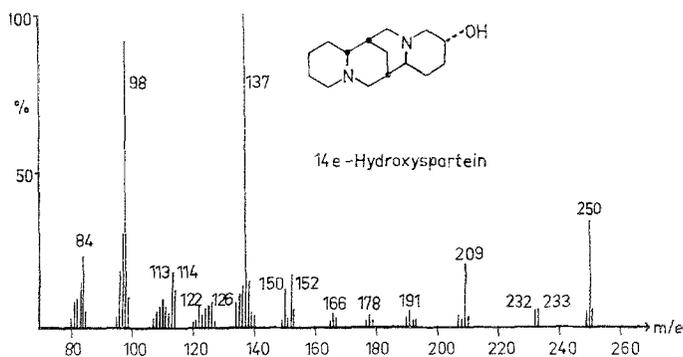


Abb. 2. Massenspektrum des 14-*e*-Hydroxysparteins

gebildet werden. Das heißt, neben dem für das A/B-Ringsystem typischen Fragment der *MZ* 137 müßte mit gleicher Intensität ein dem Ringsystem C/D entsprechendes Ion auftreten, das wegen der Anwesenheit der OH-Gruppe die Masse  $137 + 16 = 153$  haben sollte.

Aus der sehr viel größeren Intensität des Bruchstückes der Masse 137 gegenüber jenem der Masse 153 läßt sich wieder erkennen, daß die beiden Ringhälften einander nicht gleichwertig sind, und daß mit viel höherer Wahrscheinlichkeit Bruchstücke gebildet werden, die das stabilere *trans*-verknüpfte A/B-Ringsystem enthalten, womit die bereits bei der Untersuchung der Sparteine gemachten Beobachtungen bestätigt werden.

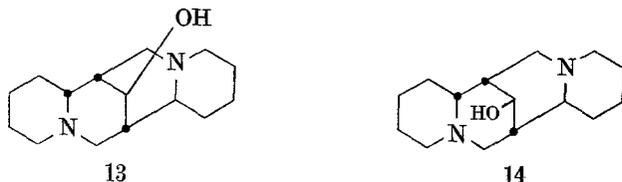
Auch eine Hydroxylgruppe in der Position 13 wirkt sich auf die Spaltungsreaktionen nur geringfügig aus<sup>2, 3</sup>, so daß wie beim 14-*e*-Hydroxysparteine die Schlüsselbruchstücke die Masse 98, 137 und 209 zeigen<sup>2, 3</sup>.

Die Einführung einer Hydroxylgruppe in der Stellung 8 ändert zwar den Verlauf der Hauptspaltungsreaktionen nicht wesentlich, hat aber gegenüber den Spektren der 13- und 14-Hydroxy-sparteine eine Verschiebung wichtiger Schlüsselbruchstücke zur Folge:

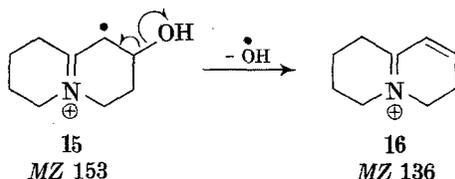
In den Spektren des 8-Hydroxysparteins 13 und des 8-Epi-hydroxysparteins 14<sup>9</sup> ist das Sparteinfragment der *MZ* 137 vollständig um 16 *ME*

<sup>9</sup> F. Bohlmann, E. Winterfeldt, D. Schumann, K. Zarnack und P. Wandrey, Chem. Ber. **95**, 2365 (1962).

zu der *MZ* 153 verschoben, da sowohl das aus dem A/B als auch das aus dem C/D-Ringsystem gebildete Ion das C-8 enthält.



Abweichend von den Spektren anderer Hydroxysparteine entsteht aus 8-Hydroxysparteine ein intensives Bruchstück der Masse 136. Dieses Fragment wird, wie aus dem Auftreten der Bande eines metastabilen Ions bei *MZ* 121 ableitbar ist, durch Eliminierung eines OH-Radikals aus dem zu **4** analogen Spaltstück der *MZ* 153 **15** gebildet:



Die Triebkraft für diese Reaktion ist offenbar in der hohen Stabilität des entstehenden Kations **16** zu suchen. In Sparteine und anderen Hydroxysparteinen ist die Bildung des Fragmentes **16** zwar auch möglich, doch erfordert sie wegen der größeren Bindungsfestigkeit einer C—H- gegenüber einer C—OH-Bindung wesentlich mehr Energie und ist daher weniger wahrscheinlich.

Von besonderer Bedeutung für die Ableitung der Struktur des Fragmentes der *MZ* 193 im Spektrum der unsubstituierten Sparteine ist die Beobachtung, daß dieses Schlüsselbruchstück auch in den Spektren der 8-Hydroxysparteine bei gleicher Masse auftritt (Abb. 3 und Abb. 4) und daß demnach aus diesen Verbindungen an Stelle eines  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Radikals ein  $\text{C}_3\text{H}_4\text{-OH}$ -Radikal eliminiert wird. In diesem Bruchstück kann daher das C-8 nicht mehr enthalten sein.

Die Spektren der beiden Isomeren unterscheiden sich durch unterschiedliche Neigung zur Bildung der Schlüsselbruchstücke der *MZ* 193 und 136 sowie der Ionen der *MZ* 114 und *M*—17 (-OH): diese ist in der Epiverbindung erheblich größer.

Wie durch Hochauflösung (AEI MS-9-Gerät) ermittelt wurde, hat das Ion der *MZ* 114 die Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}$ , es läßt sich aber zur Zeit noch nicht feststellen, aus welchem Molekülteil es entsteht.

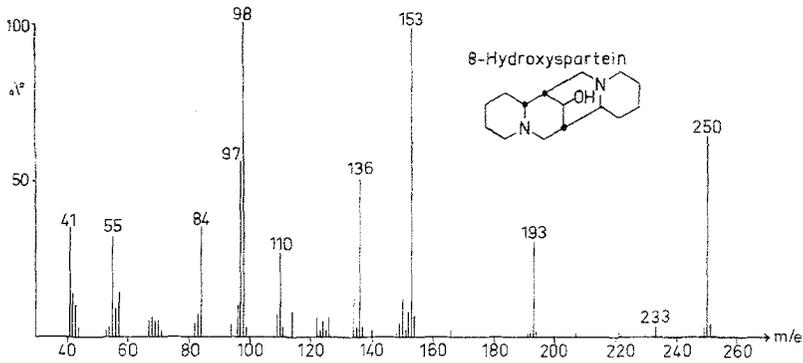


Abb. 3. Massenspektrum des 8-Hydroxysparteins

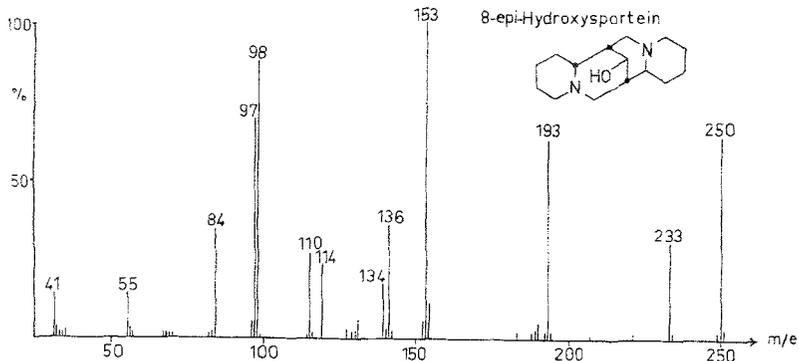
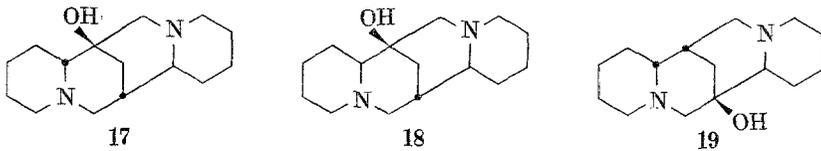


Abb. 4. Massenspektrum des 8-Epihydroxysparteins

Auch die in Stellung 7 und 9 hydroxylierten Sparteine **17**, **18** und **19**<sup>9</sup>, liefern charakteristische und von den übrigen untersuchten Hydroxysparteinen gut unterscheidbare Massenspektren (Abb. 5, 6 und 7). Sie



zeichnen sich ähnlich wie die Spektren der 8-Hydroxysparteine durch eine vollständige Verschiebung des Schlüsselbruchstückes der  $MZ$  137 zur  $MZ$  153 aus, weil dieses Fragment, unabhängig davon, ob es aus dem A/B- oder C/D-Ringsystem entsteht, die Hydroxylgruppe enthält. Allerdings ist die Intensität des Ions der Masse  $137 + 16$  gegenüber den Spektren der Sparteine und anderer Hydroxysparteine stark vermindert: Die Hydroxylgruppe in Stellung 7 bzw. 9 ist nämlich an ein Kohlenstoffatom gebunden, an dem bevorzugt Spaltungsreaktionen einsetzen, so daß ihre Gegenwart

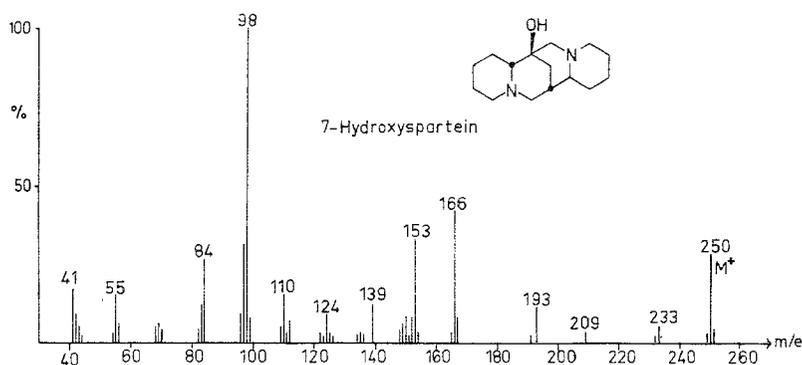


Abb. 5. Massenspektrum des 7-Hydroxysparteins

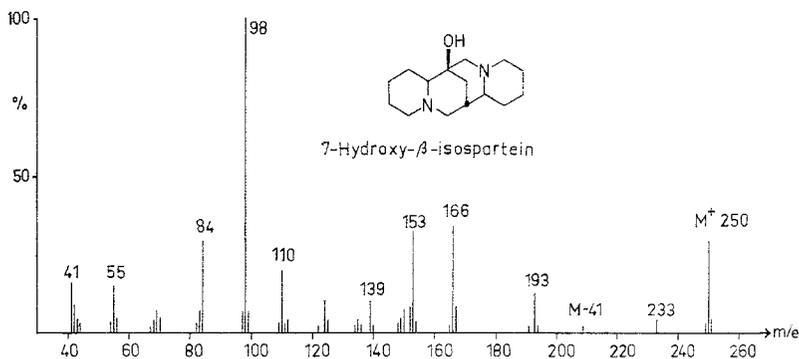
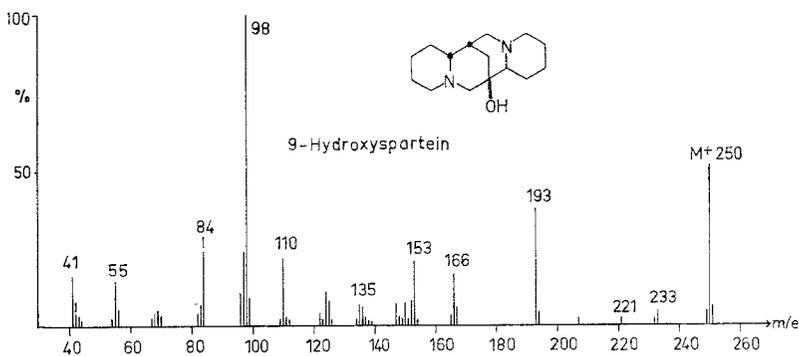
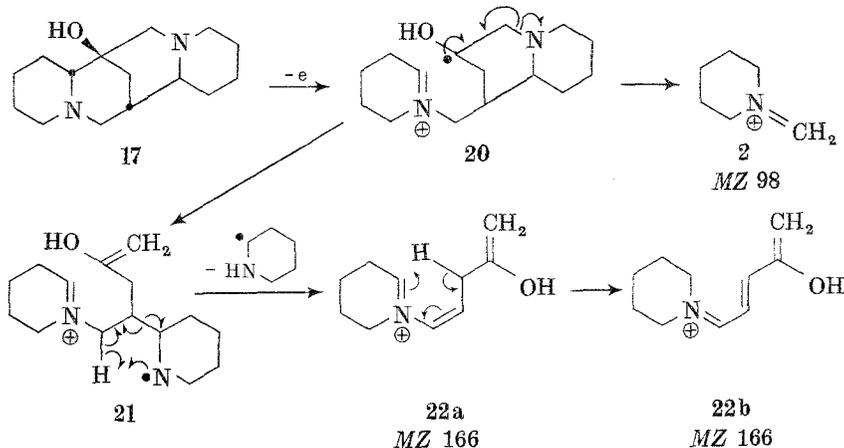
Abb. 6. Massenspektrum des 7-Hydroxy- $\beta$ -Isosparteins

Abb. 7. Massenspektrum des 9-Hydroxysparteins

im Gegensatz zu den bisher besprochenen Hydroxysparteinen starken Einfluß auf den Ablauf der Hauptspaltungsreaktionen nehmen kann: Im 7-Hydroxysparteine (17) ist die Spaltung der C-6/C-7-Bindung beispielsweise eher möglich als im unsubstituiertem Sparteine, weil in dem als

Zwischenprodukt entstehendem Radikalkation **20** die radikalische Stelle am C-7 durch die elektronenabgebende Wirkung des Sauerstoffs eine bessere Stabilisierung erfährt. Demzufolge ist vor allem die Intensität der Folgespaltungsprodukte der *MZ* 98 **2** und 166 (150 + 16), für das wir den folgenden Bildungsmechanismus vorschlagen, stark erhöht:



Wird im Zwischenabbauprodukt **20** die Bindung C-17/N-16 gespalten, so kann das Umlagerungsfragment **21** entstehen, das unter Verschiebung des Wasserstoffs am Kohlenstoff C-10 zum Bruchstück der Masse 166 **22a** weiter zerfällt. Dieses ist durch Wasserstoffumlagerung in das noch stabilere Ion **22b** isomerisierbar. Ähnlich verläuft die Spaltung, wenn im Schritt **21**  $\rightarrow$  **22a** statt des H am Kohlenstoff C-10 ein H am C-8 umgelagert wird. In den Spektren unsubstituierter Sparteine (Abb. 1) erreicht das entsprechende Bruchstück der Masse 150 nur verhältnismäßig geringe Intensität, weil, wie bereits erwähnt, die Stabilisierung der Radikalstelle im Radikalion des Typus **20** durch das Fehlen des Sauerstoffs weniger leicht möglich ist.

Ebenso wie in den nicht substituierten Sparteinen tritt auch in den Spektren der 7- und der 9-Hydroxysparteine ein Schlüsselbruchstück der *MZ* 193 auf, das allerdings in den Spektren der 7-Hydroxysparteine teilweise zur *MZ* 209 verschoben ist (Abb. 5 und 6). Damit wird angezeigt, daß bei diesem Spaltungsprozeß auch die C-Atome 7 und 9 eliminiert werden können.

Weitere Hinweise über die Bildungsweise des Schlüsselbruchstückes der *MZ* 193 lassen sich aus den Spektren deuterierter Sparteine erhalten: Wie schon früher die Untersuchung der Spektren der am C-10 und C-17 deuterierten Sparteine ergab, wird bei der Spaltungsreaktion zu einem großen Teil das C-Atom 10 eliminiert und nur zu einem kleinen Teil das C-Atom 17<sup>2</sup>.

Deuterierungsversuche ergaben ferner, daß das abgespaltene Teilchen im Falle des Sparteins überwiegend das Kohlenstoffatom 10 enthält. Teilweise verläuft die Spaltungsreaktion aber auch so, daß im positiv geladenem Fragment das C-Atom 10 vorhanden ist, während das C-Atom 17 bei der Spaltung eliminiert wird. Im Falle des  $\alpha$ -Iso-sparteins ist, wie entsprechende Deuterierungsexperimente zeigten, die Wahrscheinlichkeit für die Eliminierung des C-Atoms 10 oder 17 etwa gleich groß. Stereochemische Faktoren beeinflussen daher die Bildung dieses Schlüsselbruchstückes in ähnlicher Weise wie die des Fragmentes der Masse 137.

Aus der Untersuchung der Spektren der Hydroxysparteine und der deuterierten Sparteine ergibt sich somit, daß das Fragment der Masse 193 im Spektrum des Sparteins durch Verlust des C-Atoms 8 zusammen mit den C-Atomen 9 und 10 oder 7 und 17 zu deuten ist, wobei der Anteil, zu dem die C-Atome 9 und 10 bzw. 7 und 17 abgespalten werden, sehr stark von der Stereochemie abhängig ist.

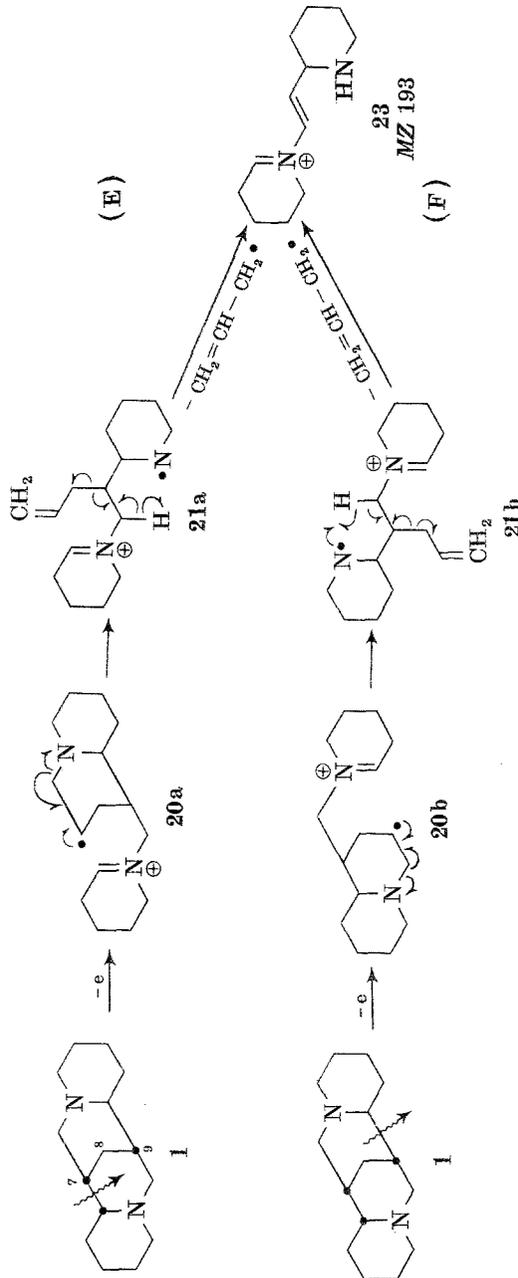
Die Spaltungsreaktion läßt sich daher im Sinne der Reaktionsfolge (E) bzw. (F) interpretieren.

Die ersten Abbauschritte verlaufen analog jenen, die zur Bildung des Ions der Masse 166 aus 7-Hydroxyspartein führen: Das durch Bruch der Bindung zwischen C-6 und C-7 oder zwischen C-9 und C-11 gebildete, zum Radikalkation **20** analoge Primärspaltungsprodukt **20a** bzw. **20b** zerfällt zunächst zu **21a** bzw. **21b**. Diese Zwischenabbauprodukte brechen im Gegensatz zu **21** nach Wasserstoffverschiebung zum Stickstoff an der C-8/C-9- bzw. C-8/C-7-Bindung, so daß das stabile Ion **23** der Masse 193 entsteht.

Mit dieser Formulierung des Spaltungsmechanismus stehen die experimentellen Befunde in guter Übereinstimmung: Im unsubstituierten Spartein und in den Hydroxyverbindungen des Sparteins, welche die OH-Gruppe nicht am C-7 oder C-9 tragen, tritt die Spaltung vorwiegend nach (F) unter Eliminierung der Kohlenstoffatome 8, 9 und 10 ein, weil in diesem Fall die Primärspaltung im Ring C durch die dort herrschende Ringspannung begünstigt wird. Die analoge Abbaureaktion (E) fällt, wie das Massenspektrum des am C-17 deuterierten Sparteins erkennen läßt, kaum ins Gewicht.

Dagegen scheint die Eliminierung des Allylradikals in der  $\alpha$ -Iso-sparteineihe gleichermaßen auf beiden Wegen (E) und (F) zu erfolgen — wie aus der Verschiebung der Spitzen im Massenspektrum des 17-Dideutero- $\alpha$ -iso-sparteins gefolgert werden kann. Hier fehlt die einseitige Ringspannung und damit der Grund zur bevorzugten Spaltung des Ringes C.

In Sparteinen, die in der 7- oder 9-Stellung hydroxyliert sind, werden bevorzugt die Bindungen gespalten, die vom hydroxysubstituierten C-Atom ausgehen.



Im Spektrum des 9-Hydroxysparteins (Abb. 7) fehlt ein Ion der Masse  $M-41$  (Spitze bei  $MZ$  209) völlig, da sowohl die einseitige Ringspannung als auch die OH-Substitution den Primärbruch im Ring C und den Zerfall

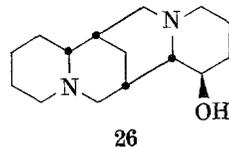
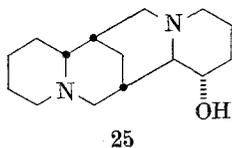
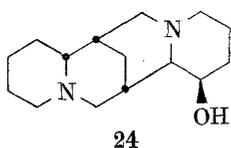
nach (E) gleichermaßen erleichtert, so daß nur noch ein Teilchen der Summenformel  $C_3H_5O$  (Spitze bei der *MZ* 193), nicht aber ein solches der Bruttoformel  $C_3H_5$ , abgespalten wird.

Im 7-Hydroxysparteïn begünstigt die einseitige Ringspannung den Ablauf der Reaktion nach (F), die OH-Gruppe am C-7 aber nach (E). Wie die geringere Intensität des Ions der *MZ* 209 im Vergleich zum Ion der *MZ* 193 anzeigt, ist der durch die Hydroxylgruppe ausgeübte Effekt auf die Bruchstückbildung viel größer; es überwiegen daher die Ionen der *MZ* 193.

Im 7-Hydroxy- $\beta$ -isosparteïn fehlt die einseitige Ringspannung, so daß der Ablauf der Reaktion nach (F) noch weiter zurückgedrängt wird. Das Ion bei *M*—41 erreicht daher nur eine sehr geringe Intensität.

Die Spektren der deuterierten Verbindungen zeigen, daß die Spaltungsprozesse (E) und (F) zwar zur Hauptsache, jedoch nicht ausschließlich für die Bildung der Schlüsselbruchstücke vom Typus 23 verantwortlich sind: Teilweise findet nämlich auch eine doppelte Wasserstoffverschiebung statt. Dies ist nicht völlig unerwartet, denn wie sich mehr und mehr zeigt, laufen radikalische Wasserstoffverschiebungen unter sehr geringem Energieaufwand und deshalb nicht streng spezifisch ab, so daß z. B. dem Zerfall der Ionen 21 bzw. 21a und 21b eine derartige Wasserstoffaustauschreaktion vorangehen kann.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in Stellung 12 hat ebenfalls eine starke Änderung des Spaltungsverhaltens gegenüber dem unsubstituierten Sparteïn zur Folge. Es lassen sich aber auch charakteristische Unterschiede gegenüber den Spektren anderer Hydroxysparteïne erkennen (s. Abb. 8, 9 und 10).



Retamin 24 und Epiretamin 25 haben im Vergleich zu den übrigen Hydroxysparteïnen eine besonders hohe Tendenz zur Wasserabspaltung. Banden metastabiler Ionen bei der Masse 215,5 (ber. 215,5) bestätigen, daß diese  $H_2O$ -Eliminierung nicht thermisch, sondern erst nach der Ionisation erfolgt. Für die im Retamin 24 (mit axialständigem OH) weniger leicht als im Epiretamin 25 (mit äquatorialständigem OH) erfolgende  $H_2O$ -Abspaltung ist möglicherweise die von *Bohlmann* IR-spektroskopisch festgestellte Wasserstoffbrücke vom Hydroxylsauerstoff zum Stickstoff N-16<sup>10</sup> verantwortlich, welche die Eliminierung des

<sup>10</sup> *F. Bohlmann, H. Overwien und D. Schumann, Chem. Ber. 98, 659 (1965).*

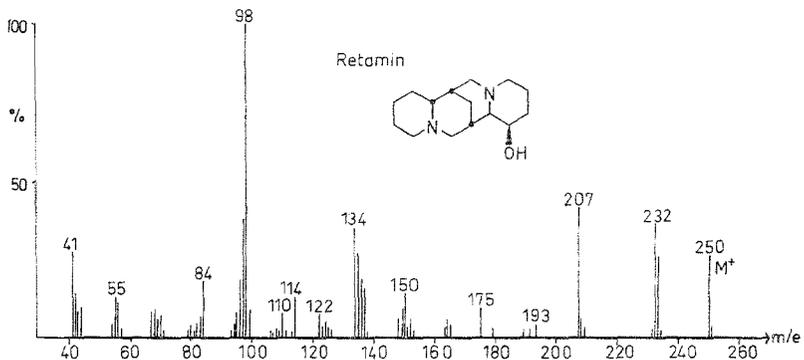


Abb. 8. Massenspektrum des Retamins (24)

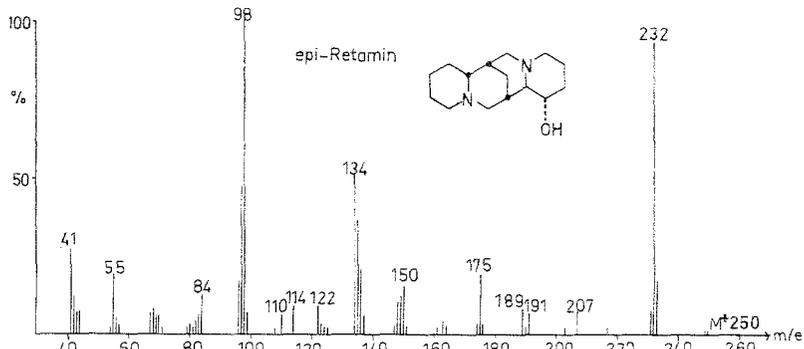
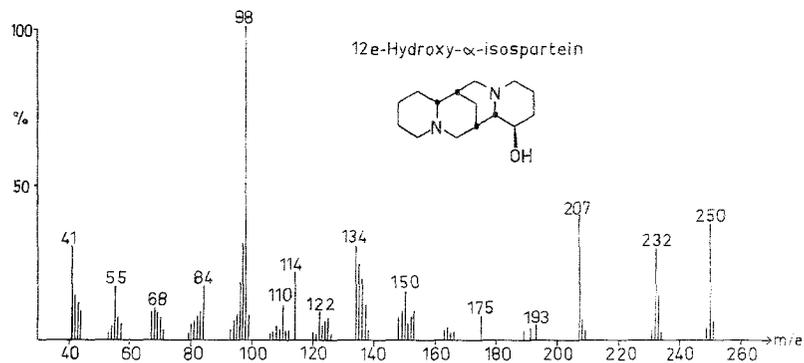


Abb. 9. Massenspektrum des Epiretamins (25)

Abb. 10. Massenspektrum des 12e-Hydroxy- $\alpha$ -Isosparteins (26)

OH-Substituenten in Form von  $H_2O$  erschweren könnte. Die größere Neigung zur  $H_2O$ -Eliminierung im Epiretamin **25** ließe sich allerdings in Analogie zur chemischen Dehydratisierung dahingehend auslegen, daß

äquatorialständige Hydroxylgruppen leichter abspaltbar sind als axiale, doch wurde in zahlreichen Fällen nachgewiesen, daß der Verlust von Wasser im Massenspektrometer fast immer als 1,4-Eliminierung zu betrachten ist<sup>11-15</sup>. Analogieschlüsse sind daher in diesem Fall nicht ohne weiteres möglich. Eine endgültige Klärung könnte auch in diesem Fall nur die Untersuchung entsprechend markierter Verbindungen bringen. Diese standen uns leider nicht zur Verfügung.

Das Ion der *MZ* 137, welches im Massenspektrum des Sparteins (**1**) das Hauptspaltstück darstellt, tritt in den Spektren der 12-Hydroxysparteine kaum mehr in Erscheinung, wahrscheinlich weil die hohe H<sub>2</sub>O-Abspaltungstendenz dieser Verbindungen alle anderen Abbaureaktionen unterdrückt und somit auch den Zerfall zum Bruchstück der Masse 137 verhindert.

Gegenüber den anderen Hydroxysparteinen wird als zusätzliches Bruchstück ein Fragment der Masse 134 gebildet. Die Beobachtung, daß die Intensität dieses Ions mit steigender Neigung zur Wasserabspaltung zunimmt, macht es wahrscheinlich daß es sich um ein Folgeabbauprodukt des Fragmentes der Masse 232 handelt. Da die Massendifferenz zwischen diesen beiden Ionen 98 beträgt, wäre zu erwarten, daß der Ring A in dem Ion der Masse 134 nicht mehr enthalten ist. Es müßte demnach aus den Ringen C/D bestehen.

Während sich Epiretamin **25** und Retamin **24** leicht auf Grund ihrer verschieden starken Neigung zur Wasserabspaltung und zur Bildung des Ions der Masse 134 unterscheiden lassen, sind die Unterschiede in den Massenspektren von Retamin **24** und 12-*e*-Hydroxy- $\alpha$ -isospartein **26** weniger augenfällig. Eine Unterscheidung dieser beiden Verbindungen ist nur bei genauer Analyse der Spektren möglich: Im Spektrum des 12-*e*-Hydroxy- $\alpha$ -isosparteins **26** ist z.B. das Ion der Masse 137, wie entsprechend der Stereochemie dieser Verbindung zu erwarten ist, etwa zu 50% um 16 *ME* verschoben. Im Spektrum des Retamins hingegen tritt nur eine geringe Verschiebung auf, da dieses Ion hauptsächlich aus dem weniger gespannten, nicht substituierten Chinolizidinring A/B entsteht.

Charakteristisch im Vergleich zu den anderen Hydroxysparteinen ist für alle 12-Hydroxysparteine das Auftreten eines Schlüsselbruchstückes bei *M*—43.

<sup>11</sup> W. H. McFadden, M. Loundsbury und A. L. Wahrhaftig, *Canad. J. Chem.* **36**, 990 (1958).

<sup>12</sup> W. H. McFadden, D. R. Black und J. W. Corse, *J. physik. Chem.* **67**, 1517 (1963).

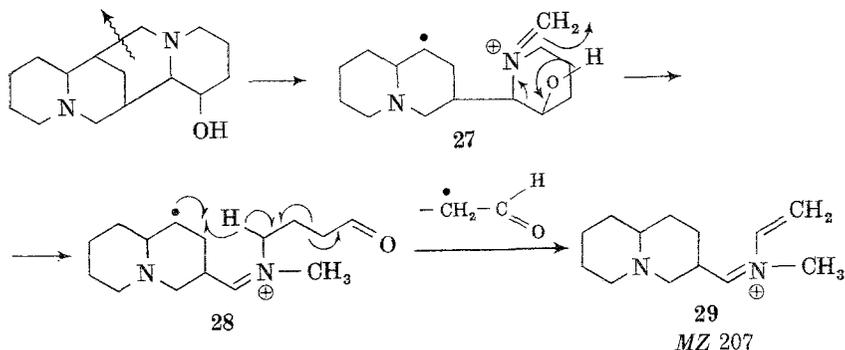
<sup>13</sup> C. G. Macdonald, J. S. Shannon und G. Sugowdz, *Tetrahedron Letters* **1963**, 807.

<sup>14</sup> W. Benz und K. Biemann, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2375 (1964).

<sup>15</sup> S. Meyerson und L. C. Leitch, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2555 (1964).

Durch Hochauflösung (Atlas SM 1 Gerät) konnte festgestellt werden, daß hierbei nicht ein Propylradikal, sondern ein Teilchen der Summenformel  $C_2H_3O$  eliminiert wird. Wird der Hydroxylwasserstoff durch Deuterium ersetzt, so tritt nach wie vor ein Fragment bei  $M-43$  auf, der Hydroxylwasserstoff wandert also im Laufe der Reaktion an den positiv geladenen Molekülteil. Offensichtlich werden demnach bei dieser Spaltungsreaktion die C-Atome 12 und 13 aus dem Molekül eliminiert.

Danach ließe sich der folgende Mechanismus ableiten, der allerdings noch des endgültigen Beweises bedarf: Wir nehmen an, daß zunächst die Bindung zwischen C-7 und C-17 gespalten wird. Aus dem primären Spaltprodukt **27** kann durch *McLafferty*-Umlagerung das Radikalkation **28** entstehen, das unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms schließlich zum stabilen Fragment **29** zerfällt:



Die Spektren wurden, falls nicht extra darauf hingewiesen wurde, mit einem Atlas CH 4 Massenspektrometer aufgenommen (Direkteinführverfahren, Ionenquellentemperatur  $70-90^\circ$ , Elektronenenergie 70 eV).

Für die Aufnahmen der Spektren mit dem Atlas SM 1 Gerät danken wir Herrn Dr. K. E. Habfast.