

Über Ommochrome, 24. Mitt.¹

Zur Konstitution der Ommine II*

Von

Adolf Butenandt, Wolfram Schäfer und Gerhard Neubert

Aus dem Max Planck-Institut für Biochemie, München

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. März 1967)

Der aus Ommin A durch Säurehydrolyse entstandene rote Farbstoff wird durch Oxydation und Hydrolyse bei pH 8 in 3-Hydroxy-kynurenin und das Chinon $C_{11}H_4N_2O_5S$ gespalten. Die Hydrolyse ist durch Kondensation der Spaltprodukte umkehrbar. Das Chinon wurde als Phenazin und Hydrochinon-polyacetat charakterisiert.

In früheren Mitteilungen berichteten wir über Versuche zur Isolierung², Strukturermittlung³ und über Studien zur Verbreitung⁴ der Ommine. Im Hinblick auf die Konstitution der Farbstoffe brachten die Arbeiten folgendes Ergebnis:

1. Ommin ist ein Gemisch von sechs roten bis rotvioletten Farbstoffen, von denen die im Papierchromatogramm (Collidin—Lutidin—Wasser 1:1:2) am langsamsten laufende Komponente, das Ommin A, ca. 75% ausmacht³. Die fünf roten Komponenten mit größerem R_f -Wert sind keine bei der Isolierung entstehenden Abbauprodukte des Ommins A.

2. Versuche mit ^{14}C -Tryptophan zeigten, daß sich die Ommine wie die Ommatine vom Tryptophan als Chromogen ableiten.

* Herrn Professor Dr. F. Wessely in Verehrung zum 70. Geburtstag.

¹ 22. Mitt.: A. Butenandt, E. Biekert, H. Kübler, B. Linzen und P. Traub, Z. physiol. Chem. **334**, 71 (1963). 23. Mitt.: B. Linzen, Z. Naturforsch. **21 b**, 1038 (1966).

² A. Butenandt, G. Neubert und U. Baumann, Z. physiol. Chem. **314**, 15 (1959).

³ A. Butenandt und G. Neubert, Ann. Chem. **618**, 167 (1958).

⁴ A. Butenandt, E. Biekert und B. Linzen, Z. physiol. Chem. **313**, 251 (1958).

3. Ommiin A liefert beim alkalischen Abbau wie die Ommatine⁵ 2-Amino-3-hydroxy-acetophenon und Xanthurensäure; beide Verbindungen entstehen unter den gleichen Bedingungen aus 3-Hydroxy-kynurenin.

4. Ommiin A wird durch Hydrolyse in Ameisensäure/Salzsäure in 3-Hydroxy-kynurenin und einen roten „Farbstoff IV“ gespalten³; dieser gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Rhodommatin¹, die UV-Spektren beider Verbindungen sind vom gleichen Spektraltyp.

5. Die Elementarzusammensetzung des Ommiins A wurde aus der Elementaranalyse, die wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz und dem Mangel an scharfen Reinheitskriterien mit Vorsicht zu beurteilen ist, zu $C_{30}H_{27}N_5O_{10}S$ bestimmt².

6. Durch Verestern und Acetylieren liefert das Ommiin einen Diacetylommin-monomethylester².

Unsere Bemühungen um die Struktur des Ommiins A führten bisher nicht zu einer alle chemischen und physikalischen Eigenschaften befriedigend erklärenden Konstitution: Wir hatten nicht genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung und waren bisher bei der Reinigung und Trennung der Farbstoffgemische auf die präparative Papierchromatographie beschränkt⁶. Schließlich lernten wir, daß das beim chemischen Abbau des Ommiins entstehende heterocyclische Chinon³ trotz seiner spektralen und chemischen Ähnlichkeit vom Abbauchinon der Ommatine, der 4.6-Dihydroxychinolinchinon-(5.8)-carbonsäure-(2)⁷ verschieden ist.

Wir haben nun die Isolierung und Reinigung des Ommiins A aus den Augen von *Sepia officinalis* in größerem Umfang durchgeführt und gegenüber dem früher beschriebenen Aufarbeitungsschema⁸ folgende Verbesserungen erarbeitet: Das Tiermaterial wurde nach dem Zerkleinern und Entfetten mit sehr verdünnter methanolischer Salzsäure extrahiert. Nach mehrmaligem Umfällen aus sek. Natriumphosphat-Lösung und Salzsäure gelingt die Abtrennung des Proteins durch eine Fraktionierung mit Phenol/Phosphatpuffer⁹. Das Ommingemisch und das Protein gehen in Phenol/Puffer in Lösung; durch Zusatz von Methanol und Äther können die Farbstoffe vor den Proteinen wieder ausgefällt werden. Mit der Trennung vom Protein geht parallel eine Anreicherung des Ommiins A in den ersten Fraktionen der Methanolfällung. Die saubere Abtrennung des Ommiins A von den roten Komponenten erfolgt durch Chromato-

⁵ A. Butenandt, U. Schiedt und E. Biekert, *Ann. Chem.* **586**, 229 (1954).

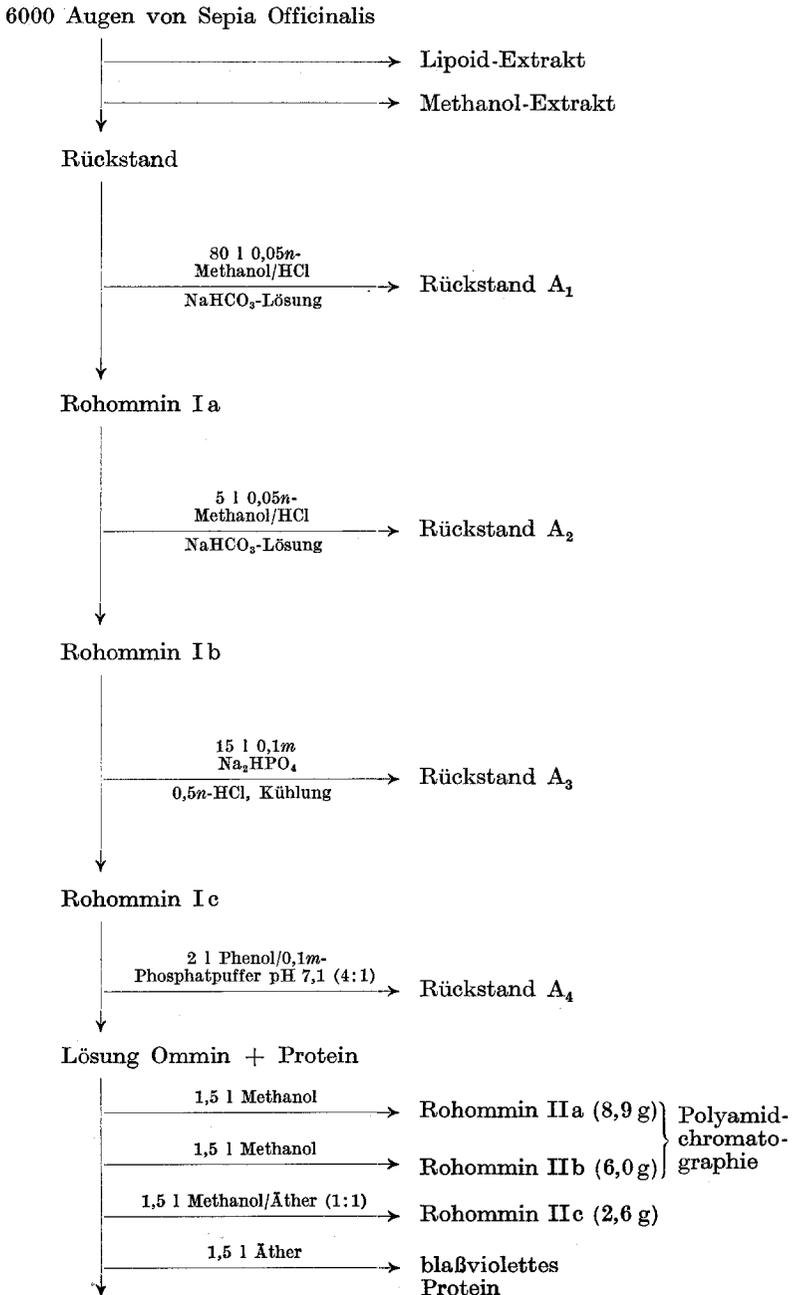
⁶ H. Brockmann und P. Patt, *Naturwissenschaften* **40**, 221 (1953).

⁷ A. Butenandt, U. Schiedt, E. Biekert und R. Jan. T. Cromartie, *Ann. Chem.* **590**, 75 (1954).

⁸ A. Butenandt, E. Biekert und B. Linzen, *Z. physiol. Chem.* **312**, 227 (1958).

⁹ H. Schuster, G. Schramm und W. Zillig, *Z. Naturforsch.* **11 b**, 339 (1956).

Aufarbeitungsschema der Augen von *Sepia officinalis* auf
Ommin A



graphie an Polyamidpulver^{10, 11} mit Pyridin—Acetat-Puffer (s. das neue Aufarbeitungsschema, S. 948).

Das aus der Chromatographie an Polyamid erhaltene Ommin A ist ein rotviolettes amorphes Pulver; es ist papierchromatographisch im System Collidin—Lutidin—Wasser (1 : 1 : 2) und Ameisensäure—Methanol—Salzsäure (68 : 12 : 15) einheitlich. Das Absorptionsmaximum bei 520 m μ zeigt die gleiche Extinktion wie bei papierchromatographisch

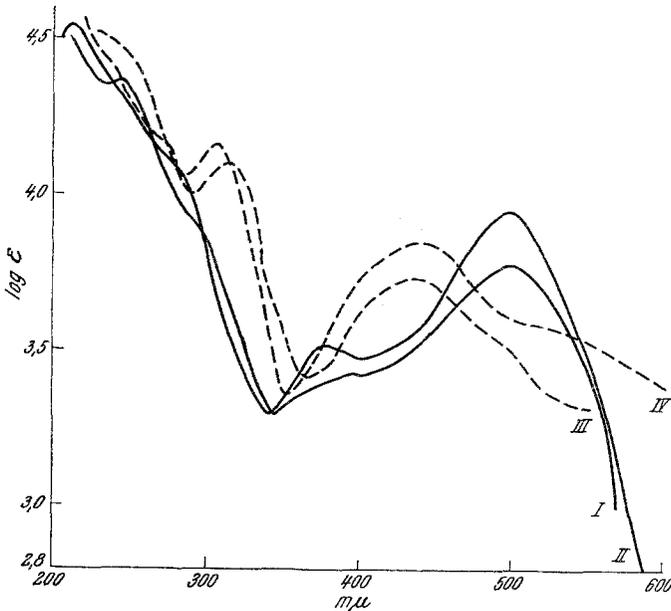


Abb 1. UV-Spektren:

- I: Farbstoff IV in 0,1m-Phosphatpuffer pH 7,1
- II: Rhodommatin in 0,1m-Phosphatpuffer pH 7,4
- III: Farbstoff IV in 5n-HCl
- IV: Rhodommatin in 5n-HCl

gereinigtem Ommin A. Dieses Material ist zweifellos noch nicht vollständig proteinfrei. Das Restprotein stört jedoch bei der folgenden Hydrolyse nicht, es wird dabei abgebaut, wasserlöslich und bei der weiteren Aufarbeitung abgetrennt.

Wie bereits früher beschrieben³, wird Ommin A in Ameisensäure—Salzsäure 1 : 1 in einer Verdünnung von 1 : 4000 in 3-Hydroxy-kynurenin und einen roten „Farbstoff IV“ gespalten, den wir heute durch Chromatographie an Ekteola-Cellulose rein darstellen können. Der rote Farbstoff schmilzt nicht bis 350° und ist stabil gegen weitere Hydrolyse mit Ameisen-

¹⁰ W. Grassmann, H. Endres, W. Pauckner und H. Mathes, Chem. Ber. **90**, 1125 (1957).

¹¹ A. Butenandt, E. Biekert, H. Kübler und B. Linzen, Z. physiol. Chem. **319**, 238 (1960).

säure—Salzsäure. Er zeigt ein dem Rhodommatin überraschend ähnliches UV-Spektrum (Abb. 2), ist jedoch wesentlich von ihm verschieden. Rhodommatin ist das β -Glucosid des Dihydroxanthommatins $C_{20}H_{15}N_3O_7$ (I)¹. „Farbstoff IV“ besitzt nach unserer heutigen Kenntnis die Elementarzusammensetzung $C_{21}H_{14}N_4O_7S$. Ein Stickstoff befindet sich in der Seitenkette des 3-Hydroxy-kynurenins, drei weitere N-Atome gehören zum

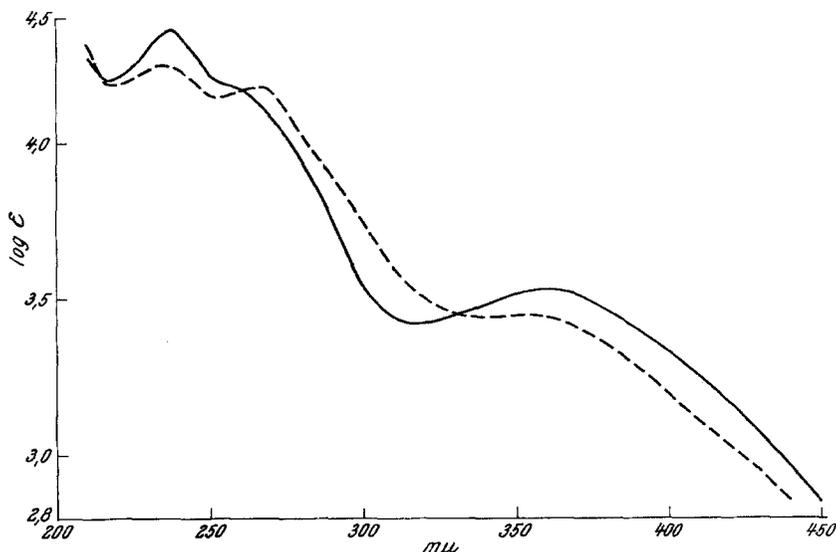


Abb. 2. UV-Spektren:

--- Abbauchinon in Wasser
 — Abbauchinon in n-HCl

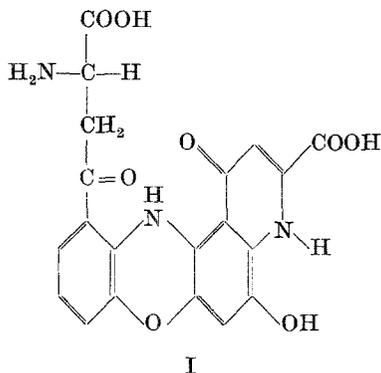
chromophoren System. Rhodommatin enthält im Chromophor zwei Stickstoffatome, „Farbstoff IV“ enthält (wie das Ommin A) Schwefel. Der rote Farbstoff liegt wie Rhodommatin im reduzierten Zustand vor, ist aber im Gegensatz zu diesem in alkalischer und saurer Lösung gegen Luftsauerstoff stabil; er enthält offenbar ein gegen Luftoxydation stabiles Phenoxazin-system.

Untersuchungen an Modellverbindungen hatten ergeben, daß Phenoxazone mit Alkali in o-Aminophenole und Hydroxy-chinone gespalten werden¹². Diese Eigenschaft wurde bisher bei allen natürlich vorkommenden Phenoxazonfarbstoffen, den Ommatinen⁷, den Aktinomyocinen¹³ und Pilzfarbstoffen¹⁴ beobachtet. Xanthommatin wird bereits bei pH 8 und

¹² A. Butenandt, J. Keck und G. Neubert, Ann. Chem. **602**, 61 (1957).

¹³ H. Brockmann und H. Muxfeldt, Chem. Ber. **91**, 1242 (1958).

¹⁴ J. Gripenberg, Acta Chem. Scand. **12**, 603 (1958).



37° in 3-Hydroxy-kynurenin und 4.6-Dihydroxy-chinolinchinon-(5.8)-carbonsäure-(2) gespalten¹¹. „Farbstoff IV“ läßt sich in Ameisensäure mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit oder Natriumbichromat momentan zu einem gelben Farbstoff oxydieren, der durch Einleiten von Schwefeldioxid zum Ausgangsmaterial reduziert wird. Das gelbe Oxydationsprodukt ist in Phosphatpuffer p_H 8 instabil; es wird bei Raumtemperatur in 3-Hydroxy-kynurenin und ein Chinon gespalten. Das Chinon ist wasserlöslich und kann aus stark saurer Lösung mit Nitromethan extrahiert werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind 3-Hydroxy-kynurenin und das Chinon die einzigen Spaltprodukte; wir haben bisher keine anderen gefunden. Kondensiert man das Chinon mit 3-Hydroxy-kynurenin in Ameisensäure, so erhält man ein Gemisch aus vier roten Farbstoffen, von denen einer papierchromatographisch mit „Farbstoff IV“ identisch ist. In 80proz. Essigsäure, analog der Xanthommatin-Synthese⁷, gelingt die Kondensation nicht. Das UV-Spektrum des Chinons (Abb. 3) ist ähnlich dem der 4.6-Dihydroxy-chinolinechinon-(5.8)-carbonsäure-(2). Wir haben das Chinon als Phenazin charakterisiert. Dessen Elementarzusammensetzung wurde mit Hilfe der Elektronenlagerungsmassenspektroskopie und aus Elektronenstoß-Massenspektren hoher Auflösung zu $C_{17}H_8N_4O_3S$ (*MG* 348) bestimmt. Das Molekülion fragmentiert zuerst unter Abspaltung von CO_2 . Das so entstandene Ion $C_{16}H_8N_4OS$ spaltet dann CO ($\rightarrow C_{15}H_8N_4S$) und CS ($\rightarrow C_{15}H_8N_4O$) ab; die letzteren Übergänge sind durch das Auftreten von Signalen metastabiler Ionen gesichert. Das UV-Spektrum des Phenazins in Methanol, 1*n*-Salzsäure und 0.1*n*-Natronlauge ist für den Phenazin-chromophor typisch und sehr ähnlich dem des Phenazins, das wir aus der 4.6-Dihydroxy-chinolinechinon-(5.8)-carbonsäure-(2) erhalten haben. Das IR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit einer Carboxylgruppe; man beobachtet im Bereich der $C=O$ -Valenzschwingungen eine scharfe Bande bei 5.68μ , deren Deutung noch ungewiß ist; die Bande ist sicher nicht einer Enol-acetatgruppierung zuzuordnen.

Aus der Elementarzusammensetzung des Phenazins läßt sich für das Chinon die Summenformel $C_{11}H_4N_2O_5S$ (MG 276) herleiten; diese wurde massenspektroskopisch bestätigt. Nach Austausch mit Deuteromethanol wird das Signal des Molekülions von 276 nach 278 verschoben. Von den vier H-Atomen im Chinon sind also zwei an O, N oder S und zwei an Kohlenstoff gebunden. In Übereinstimmung damit beobachten wir im KMR-Spektrum Signale zweier nichtkoppelnder Protonen bei 7.77 und 9.57 ppm, die nach Zusatz von Deuteriumoxid nicht ausgetauscht werden. Die ungewöhnliche Lage eines C-gebundenen Protons bei 9.57 ppm läßt vermuten, daß dieses H-Atom zwischen einem Stickstoff im Ring und der Chinongruppierung steht.

Das Chinon kann in methanolischer Lösung mit Schwefeldioxid zum Hydrochinon und dann mit Acetanhydrid zu einem Polyacetat der Elementarzusammensetzung $C_{17}H_{12}N_2O_8S$ (MG 404) acetyliert werden. Eine eindeutige, alle chemischen und physikalischen Daten erklärende Struktur für das Chinon können wir noch nicht angeben. Weitere Experimente müssen nun klären, wie die beiden Stickstoff-Atome und der Schwefel im Chinon zueinander angeordnet sind.

Wir danken Herrn Dr. *P. Dohrn* und der Zoologischen Station Neapel sehr für die Sammlung und Präparation großer Mengen Sepia-Augen. Zu einer Zeit, als wir selbst noch keine Massenspektren aufnehmen konnten, haben uns geholfen: Herr Prof. Dr. *F. Weygand*, München, Herr Prof. Dr. *G. Spiteller*, Göttingen, Herr Prof. *M. v. Ardenne*, Dresden, Herr Dr. *R. M. Elliott*, Manchester, Mr. *W. A. Wolstenholme*, Manchester, und Herr Dr. *W. Vetter*, Basel; allen danken wir für ihre Hilfsbereitschaft herzlich. Herrn Dr. *Th. Funck* und Herrn Dr. *J. Sonnenbichler* danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der IR- und KMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Isolierung des Ommins A aus Augen von Sepia officinalis

Aus 6000 in Methanol konservierten Augen von *Sepia officinalis* wurden die Pupillen herausgeschnitten, das Material im Starmix zerkleinert, mit 6×10 l Benzol—Aceton (1:1) bei 50° entfettet und anschließend mit 30 l Methanol gewaschen. Die Farbstoffe, verunreinigt mit Protein, wurden mit insgesamt 80 l 0,05*n*-Methanol/HCl bei Raumtemp. extrahiert, sofort mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung gefällt und abzentrifugiert (Rohommin I a). Man löste das Rohommin in 5 l 0,05*n*-Methanol/HCl, zentrifugiert von unlöslichem Material ab und fällte wieder mit $NaHCO_3$. Der Niederschlag wurde nun in 15 l 0,1*m*-sek. Natriumphosphat gelöst, erneut vom unlöslichen Material abzentrifugiert und der Farbstoff unter Kühlung mit 0,5*n*-HCl gefällt (Rohommin I c). Dieses Umfällen wiederholte man dreimal. Das so vorgereinigte Ommin wurde nun in 2 l Phenol/0,1*m*-Phosphatpuffer pH 7,1 (4:1) gelöst, vom Unlöslichen abzentrifugiert und der unlösliche Teil mit Äther phenolfrei

gewaschen. Die rotviolette Lösung wurde portionsweise mit 1,5 l Methanol, 1,5 l Methanol, 1,5 l Methanol/Äther (1:1) und 1,5 l Äther versetzt, das ausfallende Material jeweils abzentrifugiert und die Niederschläge mit Äther phenolfrei gewaschen. Alle Fraktionen wurden nochmals wie oben aus 0,1 n-Methanol/HCl—NaHCO₃-Lösung umgefällt, gewaschen und getrocknet.

Chromatographie an Polyamid

Ultramid (BASF) wurde 24 Stdn. in Wasser aufgeschlämmt, dann eine Säule 3 × 30 cm gestopft und 3 Tage mit 0,01 m-Pyridin-Acetatpuffer pH 6,45 gewaschen. 1,6 g Rohommin II a löste man in 75 ml Puffer und chromatographierte mit diesem Puffer über die Perlonsäule. Als erste Komponente wurde das Ommin A in Fraktionen von 10 ml eluiert und jede Fraktion papierchromatographisch im System Collidin—Lutidin—Wasser (1:1:2) geprüft. Sobald die roten Komponenten im Eluat erscheinen, was man bei einiger Übung ohne Chromatographie erkennt, wurde die Säule mit 2 m-Pyridin-Acetatpuffer pH 7,5 weitereluiert und so das Gemisch der roten Komponenten und Reste von Ommin A eluiert. Löst man die Farbstoffe nicht sofort von der Säule, werden sie irreversibel absorbiert. Aus 1,6 g Rohommin II a erhielten wir 865 mg Ommin A und 170 mg Farbstoffgemisch (Ommin A + fünf rote bis rotviolette Komponenten).

Abbau des Ommins zum „Farbstoff IV“

Jeweils 500 mg Ommin A, gelöst in 1 l Ameisensäure p. a., wurden mit 1 l konz. HCl (p. a.) versetzt und 24 Stdn. im Ölbad von 125—128° erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde i. Vak. bei maximal 25° einrotiert, der Rückstand in 150 ml Ameisensäure aufgenommen und der rote Farbstoff IV mit Wasser gefällt, neutral gewaschen und getrocknet. Im Rundfilterchromatogramm zeigt der rote Farbstoff eine am Start sitzende Komponente (Substanz I³), den roten „Farbstoff IV“ (R_f 0,5) und wenig gelbe Komponente (R_f 0,7).

Chromatographie an Ecteola-Cellulose

Eine Säule 3 × 25 cm wurde wie üblich mit Ecteola-Cellulose in 0,1 m-Phosphatpuffer pH 7,1 eingeschlämmt, und dann im Wechsel 3mal mit 500 ml 3 m-Pyridin-Acetatpuffer pH 6,1 und 3 l 0,1 m-Phosphatpuffer pH 6,45 aufgetragen und die Säule anschließend mit 1 m-Pyridin-Acetatpuffer pH 6,45 eluiert, bis kein gelber Farbstoff mehr abtropft. Dabei wandert die rote Zone langsam vom Kopf der Säule, während die dunkle Komponente sitzen bleibt. „Farbstoff IV“ ließ sich dann mit ca. 1 l 3 m-Pyridin-Acetatpuffer pH 6,1 eluieren. Das Eluat wurde bei maximal 40° i. Vak. einrotiert, der Rückstand in wäßrigem Pyridin aufgenommen und der Farbstoff unter Kühlung mit HCl ausgefällt, abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, nochmals aus Ameisensäure/Wasser umgefällt, neutral gewaschen und getrocknet. Ausb. 130—160 mg.

Oxydativer Abbau des „Farbstoffs IV“

100 mg „Farbstoff IV“ wurden in 25 ml Ameisensäure gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit der Lösung von 65 mg NaNO₂ in 1 ml Wasser oxydiert; beim Zutropfen des Oxydationsmittels wird die rote Lösung zunächst dunkel und hellt sich dann nach gelb auf. Die Lösung wird nach 5 Min. eingefroren und lyophilisiert. Der trockene Rückstand wird in 30 ml 0,1 m-Phosphatpuffer pH 8,1 übergossen, 1 Stde. gerührt und das pH durch Zusatz

einer Lösung von sek. Natriumphosphat zwischen 8,0 und 8,1 gehalten. Nach Kühlen und Ansäuern mit 2*n*-HCl wurde von einem braunroten Niederschlag (nach Trocknen 26 mg) abzentrifugiert und die überstehende Lösung erschöpfend mit Nitromethan extrahiert. Beim Schütteln mit Wasser geht das Chinon in die wäßrige Phase. Nach erneutem Ansäuern wird wieder in Nitromethan aufgenommen, mit wenig Tierkohle geschüttelt und das Lösungsmittel bei 20° entfernt. Man erhält 24 mg eines gelben Rückstandes, der im Rundfilterchromatogramm (Butanol—Eisessig—Wasser 4:1:1,5) einheitlich ist. Kristallisationsversuche haben wir nicht unternommen. Das Chinon zersetzt sich oberhalb 290° langsam.

Elementarzusammensetzung: $C_{11}H_4N_2O_5S$ (275,98390) massenspektroskopisch bestimmt; 2 H sind mit Deuteromethanol gegen D austauschbar. UV in Äthanol $m\mu$ ($\log \epsilon$): 237 (4,37), S 260—270 (4,17—4,08), 360 (3,54). KMR in Deuterodimethylsulfoxid (ppm, Tetramethylsilan = 0): 7,55 sing. (1), 9,57 sing. (1); beide Signale bleiben bei Zusatz von D_2O erhalten.

Das bei der Spaltung entstehende 3-Hydroxykynurenin haben wir bei den ersten Spaltungsversuchen durch präparative Rundfilterchromatographie im System 0,1*n*-HCl/Butanol/Benzol (1:8:1) gereinigt und nach Umkristallisieren mit Tierkohle aus Wasser durch Aufnahme der IR- und UV-Spektren charakterisiert.

Phenazin

49 mg Chinon wurden in 20 ml 80proz. Essigsäure bei 60° gelöst und zu der gelbbraunen Lösung 80 mg o-Phenylendiamin in 2 ml Eisessig unter Rühren zugetroppt. Nach ca. 30 Sek. begann das gelbe kristalline Phenazin sich abzuscheiden. Man erwärmte 1 Stde. auf 60°, kühlte dann auf Raumtemp. und dann 3 Stdn. auf 0°. Der kristalline Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet: 60,5 mg. Das Phenazin schmilzt bis 350° nicht.

Elementarzusammensetzung: $C_{17}H_8N_4O_3S$ (348,0310), massenspektroskopisch bestimmt. UV in Äthanol $m\mu$ ($\log \epsilon$): 243 (4,35), 293 (4,41), 387 (3,87), 406 (3,96); in 0,1*n*-NaOH: 244 (4,39), 270 (4,42), 294 (4,37), 333 (3,90), 430 (3,74); in 1*n*-HCl: 253 (4,50), 307 (4,24) 374 (3,89), 400 (3,97),

Reduktion und Acetylierung

24 mg Chinon wurden in 20 ml Methanol gelöst und in die gelbe Lösung unter Eiskühlung SO_2 eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Nach 1 Stde. bei 0° wurde abzentrifugiert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 16 mg Hydrochinon. Die Substanz ist papierchromatographisch im System Butanol—Eisessig—Wasser 4:1:1,5 einheitlich; das KMR-Spektrum zeigt wie das Chinon in Deuterodimethylsulfoxid Signale C-gebundener Protonen bei 6,55 und 9,22 ppm.

15 mg Hydrochinon wurden mit 1 ml frisch destill. Ac_2O und dann mit 0,1 ml absol. Pyridin übergossen und gelöst. Die Substanz ging in ca. 5 Min. vollständig in Lösung. Nach 48 Stdn. hatte sich ein farbloser kristalliner Niederschlag abgeschieden, nach Abzentrifugieren, Waschen mit kaltem Ac_2O und Trocknen über P_2O_5/KOH 13,2 mg, Schmp. 251° (Zers.). Das Massenspektrum zeigt das Signal für das Molekülion bei m/e 404 sowie die aufeinanderfolgende Abspaltung von 3×42 (Keten aus der Phenolacetatgruppierung). Mit Kenntnis der Elementarzusammensetzung des Chinons ergibt sich für das Acetat die Summenformel $C_{17}H_{12}N_2O_8S$.

*Massenspektren**Phenazin* (Massenspektrometer MS 9, AEI, Manchester)

Masse	Ref.-Masse	gemess. Verh.	errechn. Masse	Summenf.	Diff. ppm z. err. Masse
348	$C_8F_{14}N^+$ (325,9839)	1,067632	348,0310	$C_{17}H_8N_4O_3S$	+ 2
304	$C_6F_{11}N^+$ (294,9855)	1,030697	304,0425	$C_{16}H_8N_4OS$	- 2
276	$C_5F_{10}N^+$ (263,9871)	1,045682	276,0466	$C_{15}H_8N_4S$	+ 1
260	$C_6F_9N^+$ (256,9887)	1,011988	260,0695	$C_{15}H_8N_4O$	+ 1

Chinon (Massenspektrometer SM 1, Fried. Krupp MAT, Bremen)

276	$C_6F_{11}^+$ (280,9824)	1,018116	275,98390	$C_{11}H_4N_2O_5S$	- 1
-----	--------------------------	----------	-----------	--------------------	-----