

Schlüsselbruchstücke in den Massenspektren von Alkaloiden, 7. Mitt.¹:

Chinolizidinalkaloide mit Lactamfunktion

Von

D. Schumann

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

N. Neuner-Jehle

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

und **G. Spittler**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1967)

Derivate von Chinolizidinalkaloiden, die eine Lactamfunktion enthalten, werden im Vergleich zu den Grundkörpern in verschiedener Weise abgebaut: Bei Gegenwart eines basischen Amin- und eines nichtbasischen Amidstickstoffatoms erfolgt die Ionisation bevorzugt am basischen N-Atom. Dieses induziert also die Hauptabbaureaktionen, in deren Verlauf fast immer der die Lactamgruppe enthaltende Teil des Moleküls eliminiert wird. Aus den Spektren sind daher Rückschlüsse auf die Lage der Lactamgruppierung möglich.

Die Ionisierung einer organischen Verbindung bei Beschuß mit Elektronen im Massenspektrometer erfolgt nicht an jeder Bindung mit gleicher Wahrscheinlichkeit, sondern bevorzugt dort, wo ein Elektron am leichtesten, d. h. mit geringstem Aufwand an Energie, abspaltbar ist.

Sind mehrere Stickstoffatome in einem Molekül vorhanden, so wird vorzugsweise *das* ionisiert, an dem die größte negative Ladungsdichte

¹ 6. Mitt.: N. Neuner-Jehle, D. Schumann und G. Spittler, Mh. Chem. **98**, 836 (1967).

herrscht. Beispiele hierfür sind die Massenspektren von Chinolizidin-alkaloiden²⁻⁴.

Im Tetrahydro-cytisin (**1**) ist die Ionisation am Stickstoffatom N-7* wegen seiner verminderten Basizität gegenüber der an N-3 bedeutend un-

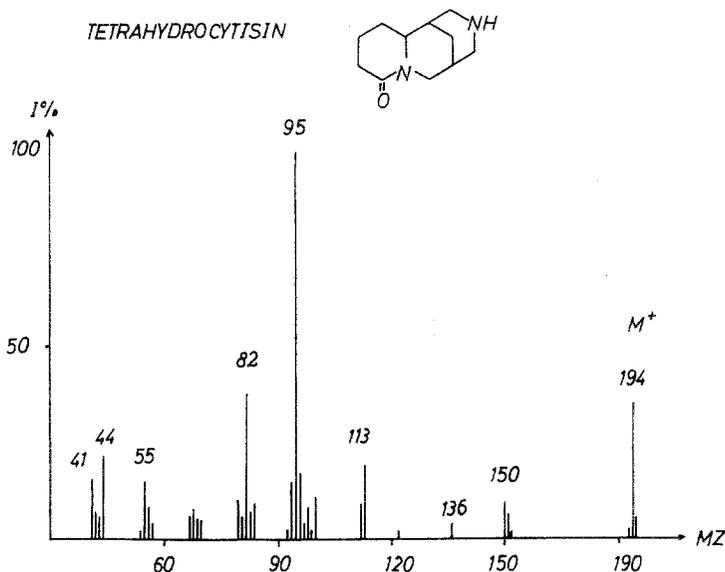
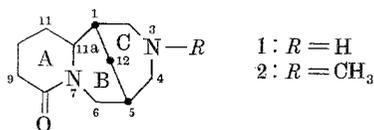


Abb. 1. Massenspektrum des Tetrahydro-cytisins (**1**)

wahrscheinlicher. Da der Sitz des Ladungszentrums den Ablauf der Hauptspaltungsreaktionen bestimmt, werden die wichtigsten Schlüsselbruchstücke aus dem Ring C gebildet.



Das Spektrum des Tetrahydro-cytisins (**1**), Abb. 1, ist durch das Auftreten von zwei Schlüsselbruchstücken der Masse 82 ($M-112$) und 95 ($M-99$), die im Spektrum des N-Methyl-tetrahydro-cytisins (**2**), Abb. 2,

* Wir beziffern in der vorliegenden Abhandlung die Poly-heterocyclen nach den IUPAC-Regeln (Ringindex).

² N. Neuner-Jehle, H. Nesvadba und G. Spiteller, Mh. Chem. **95**, 687 (1964).

³ N. Neuner-Jehle, Dissertat. Universität Göttingen 1966.

⁴ G. Spiteller in: „Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen“, S. 306, Verlag Chemie, 1966.

um 14 *ME* zu den *MZ* 96 und 109 verschoben sind, gekennzeichnet. Beide Spaltstücke müssen demnach das Stickstoffatom N-3 enthalten.

Analoge Bruchstücke werden auch aus Lupanin und 9-Hydroxy-lupanin gebildet (s. später). Daraus ergibt sich, daß in diesen Hauptspaltstücken auch das C-Atom 4 enthalten ist. Ferner wurde beim Lupanin durch Hochauflösung die Bruttozusammensetzung der analogen Ionen

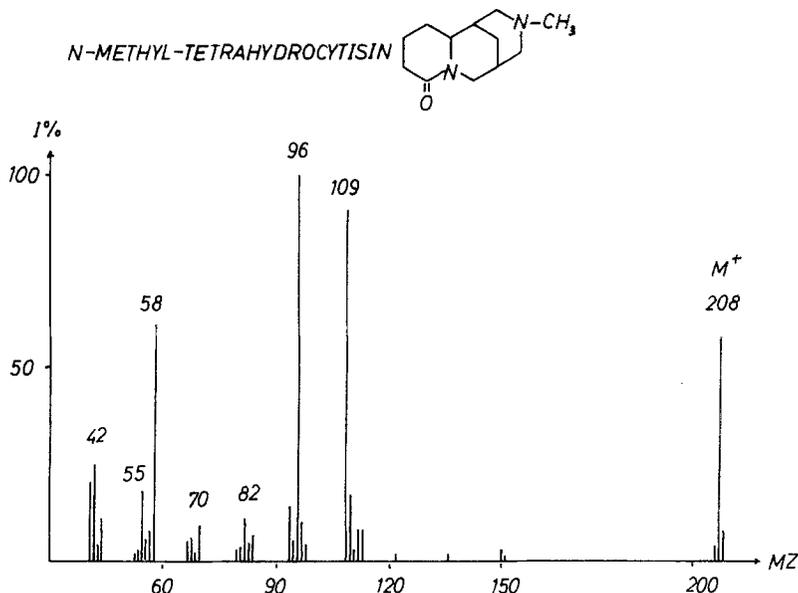
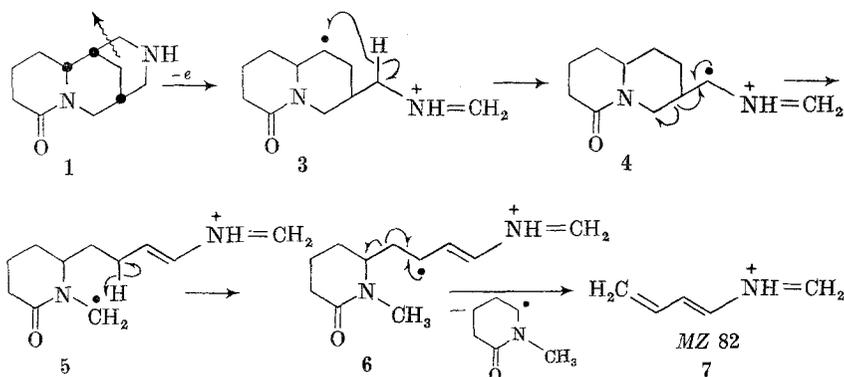


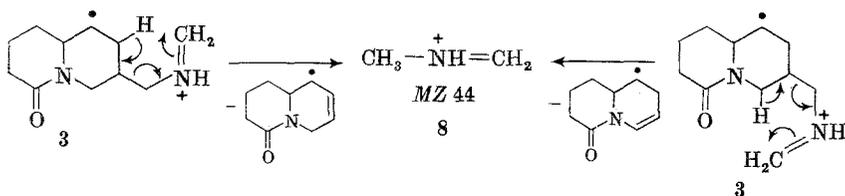
Abb. 2. Massenspektrum des *N*-Methyl-tetrahydro-cytisins (2)

bestimmt und festgestellt, daß sie nur ein N-Atom, aber keinen Sauerstoff enthalten (s. später), so daß in ihnen der Ring A nicht mehr vorhanden sein kann. Demnach läßt sich die Bildung der Hauptspaltungsprodukte in folgender Weise deuten:

Das Fragment der Masse 82 wird im Zuge einer mehrstufigen Abbaureaktion gebildet. Durch primäre Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-2 entsteht zunächst das Zwischenprodukt 3. Die Aktivierung der Wasserstoffatome an C-4 durch die benachbarte $\text{—NH}^+\text{=CH}_2$ -Gruppe erleichtert die Umlagerung eines Wasserstoffatoms nach der radikalischen Stelle an C-1, so daß 4 entsteht, das seinerseits zu 5 zerfällt. Im Zwischenprodukt 5 ist die Methylengruppe an C-12 wieder durch die benachbarte Doppelbindung aktiviert. In der Folge kommt es daher erneut zu einer Wasserstoffumlagerung. Das so gebildete Radikalkation 6 zerfällt schließlich zum Fragment der Masse 82 (7):



Durch *McLafferty*-Umlagerung des Zwischenproduktes 3 wird das Fragment der Masse 44 gebildet: 3 \rightarrow 8.



Der analog verlaufende Abbau des N-Methyltetrahydro-cytisins (2) führt zur Bildung der homologen Bruchstücke der Masse 58 und 96.

Schwieriger ist die mechanistische Deutung der Entstehung des Schlüsselbruchstückes der Masse 95 im Spektrum des Tetrahydro-cytisins: Die Bildung dieses Fragmentes ist nur durch primäre Spaltung der Bindung zwischen den C-Atomen 11 a und 1 zu interpretieren. Es ist aber fraglich, ob bei dieser Spaltung das Ladungszentrum am C-1 errichtet wird — wie es in der Formel 9 aus Übersichtlichkeitsgründen formuliert wurde — oder am Stickstoffatom, das dann unter 3-Ringbildung die C-11 a/C-1-Bindung angreift — ein Prozeß, der bei Abbaureaktionen von Piperidin⁵ und Isochinolinalkaloiden^{6, 7} eintritt.

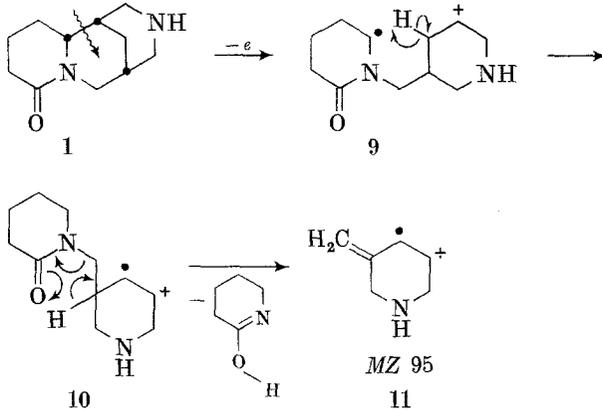
Da im Laufe der Spaltungsreaktion 2 Wasserstoffe vom geladenen Teil auf das abzuspaltende Neutralteilchen übertragen werden müssen, nehmen wir an, daß das als 9 formulierte Zwischenprodukt zunächst eine Wasserstoffverschiebung zu 10 erleidet, an die sich eine *McLafferty*-Umlagerung zu 11 (oder einem Isomeren, das die Ladung am Stickstoff trägt) anschließt.

⁵ M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, Mh. Chem. **96**, 104 (1965).

⁶ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Tetrahedron Letters **1963**, 153.

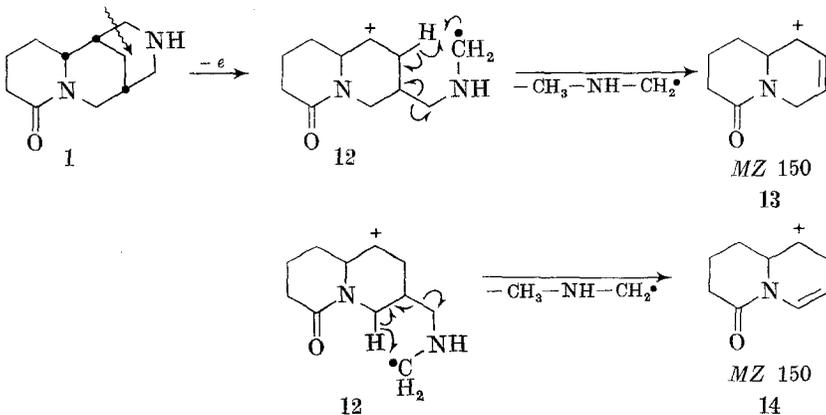
⁷ H. Budzikiewicz, S. C. Pakrashi und H. Vorbrüggen, Tetrahedron [London] **20**, 399 (1964).

Während die Hauptmenge der beim Zerfall des Tetrahydro-cytisins entstehenden Bruchstücke Atome enthält, die im ursprünglichen Ring C enthalten waren, werden in geringer Zahl auch positive Ionen aus dem



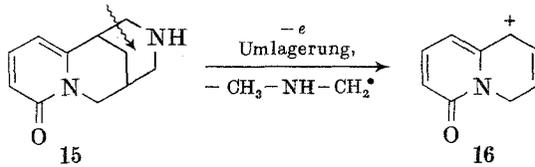
A/B-Ringsystem gebildet, in dem ebenfalls Ionisation erfolgen kann, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit:

So müssen die Bruchstücke der Masse 150 im Spektrum des Tetrahydro-cytisins (Abb. 1) durch Verlust eines Teilchens, das das Atom N-3 enthält, entstehen, weil auch im Spektrum seines N-Methylderivates (2) Ionen gleicher Masse — allerdings wegen der erhöhten Neigung zur Ionisation am N-3 (tertiärer Aminstickstoff) mit geringerer Intensität — beobachtet werden können. Ihre Bildung läßt sich daher auf folgende Weise deuten $1 \rightarrow 12 \rightarrow 13$; bzw. $1 \rightarrow 12 \rightarrow 14$:

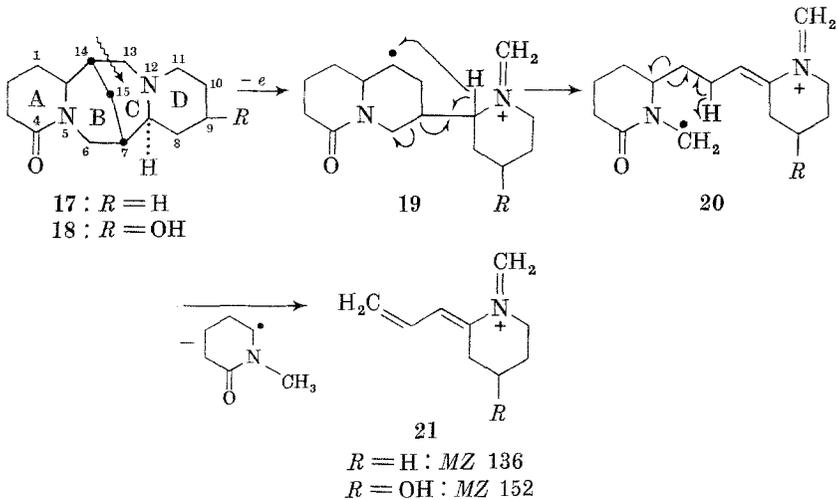


Beim Cytisin (15) wird die Ausbildung eines positiven Ladungszentrums am C-1 durch das benachbarte ungesättigte System weitaus mehr

gefördert als beim Tetrahydro-cytisin. Demzufolge zeigen die zu **13** analogen Spaltstücke (**16**) sehr viel höherer Intensität².



Die Hauptabbaureaktionen des Lupanins (**17**) gleichen weitgehend jenen des Tetrahydro-cytisins (**1**):



Wieder treten die wichtigsten Schlüsselbruchstücke bei $M-112$ (MZ 136) und $M-99$ (MZ 149) auf (Abb. 3). Sie sind im Spektrum des 9-Hydroxy-lupanins (**18**) um 16 ME , entsprechend dem Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms, zu den MZ 152 und 165 verschoben. Dem Ion der Masse 136 im Spektrum des Lupanins kann daher in Analogie zur Bildung des Fragmentes der Masse 82 (**7**) aus Tetrahydro-cytisin die Struktur **21** zugeteilt werden: $17 \rightarrow 19 \rightarrow 20 \rightarrow 21$.

In gleicher Weise läßt sich für den Hauptanteil der Ionen der Masse 149 die zu **11** analoge Struktur **22** ableiten.

Wie die Aufnahme eines Spektrums mit hoher Auflösung ergab, haben allerdings nur etwa 75% der Ionen der Masse 149 die dem Fragment **22** entsprechende Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. 25% der Ionen der Masse 149 ist die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ zuzuordnen, sie müssen demnach den Ring A enthalten.

In ähnlicher Weise haben die Ionen der Masse 150 zwei verschiedene Bruttoformeln: für etwa 85% der Bruchstücke ließ sich durch Hochauflösung die Bruttoformel $C_{10}H_{16}N$ und für etwa 15% die Bruttoformel

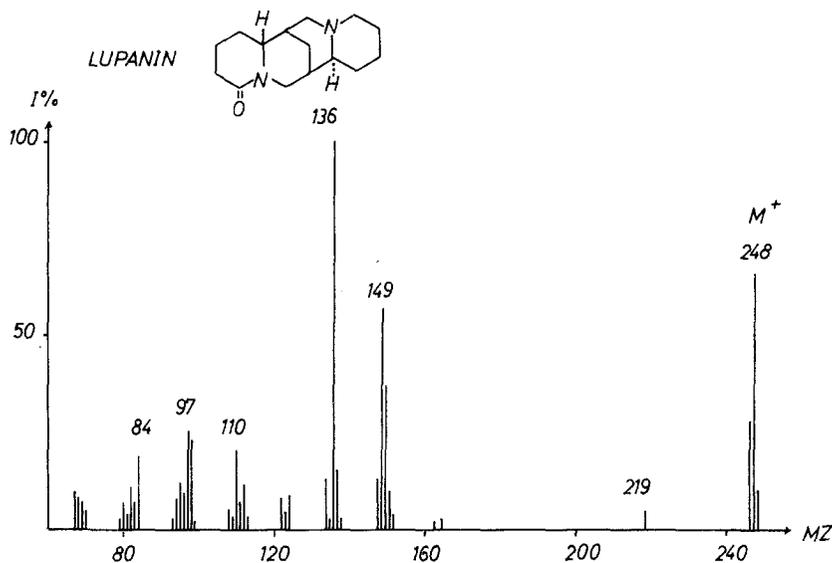
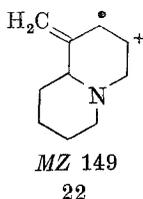


Abb. 3. Massenspektrum des Lupanins (Konfig. s. Formel 17, S. 397)

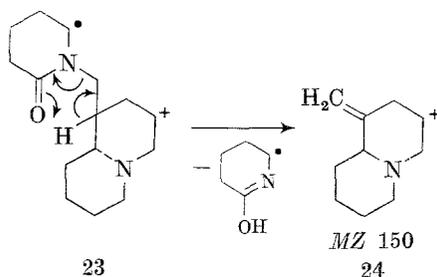
$C_9H_{12}NO$ ableiten. Die Ionen der Summenformel $C_{10}H_{16}N$ entstehen offenbar aus dem zu **9** analogen Zerfallsprodukt **23** durch nur einmalige Wasserstoffverschiebung $23 \rightarrow 24$.



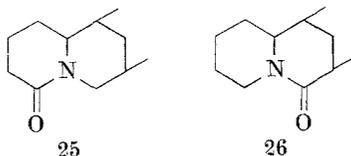
Im Spektrum des 9-Hydroxy-lupanins **18** tritt ein entsprechendes Ion erwartungsgemäß bei der *MZ* 166 auf.

Den Ionen der Summenformel $C_9H_{12}NO$ muß die Strukturformel **13** bzw. **14** zukommen. Ionen gleicher Masse entstehen, wie bereits erwähnt, auch aus Tetrahydro-cytisin und seinem N-Methylderivat sowie aus dem 9-Hydroxy-lupanin. Aus dem Auftreten derartiger Ionen kann daher auf das Vorliegen des Strukturelements **25** oder **26** geschlossen werden.

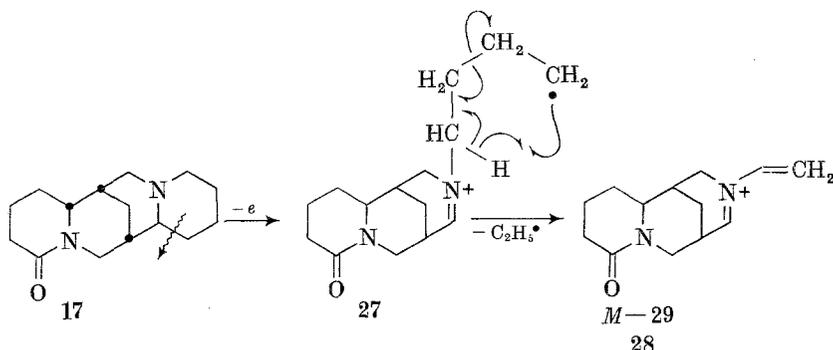
Gegenüber dem Tetrahydro-cytisin entsteht aus Lupanin ein zusätzliches Spaltstück bei $M-29$ (*MZ* 219). Es muß also durch Eliminierung



eines Äthylradikals aus dem Ring D gebildet werden. Im Spektrum des 9-Hydroxy-lupanins tritt dieses Fragment ebenfalls bei der *MZ* 219 auf.

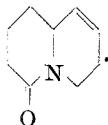


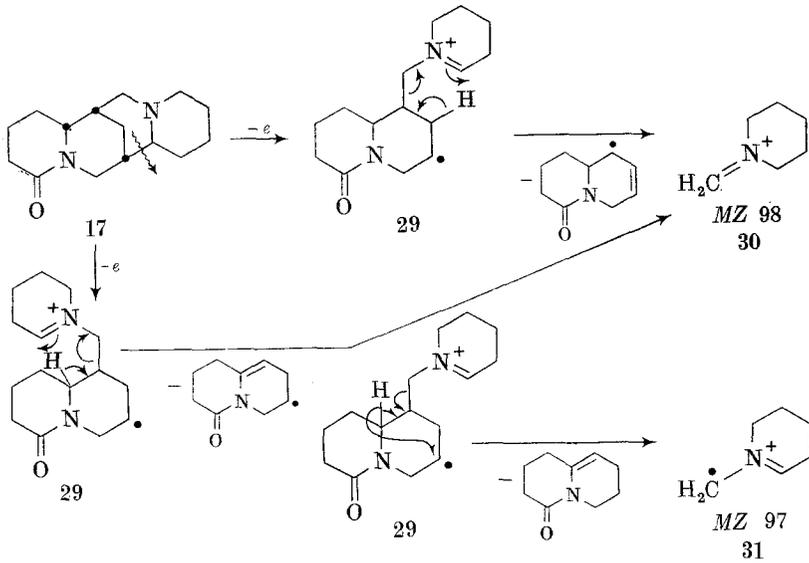
Demnach entspricht es dem Verlust der C-Atome 8 und 9, so daß sich der folgende Mechanismus ableiten läßt $17 \rightarrow 27 \rightarrow 28$:



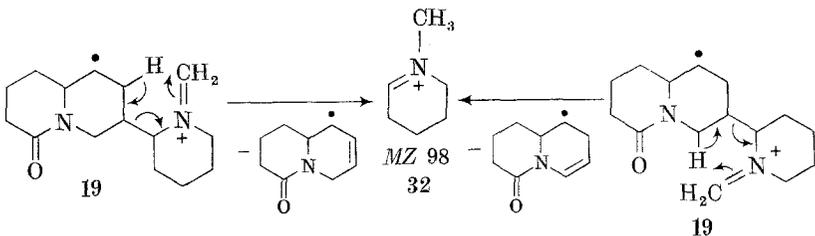
Durch Spaltung der Bindung zwischen den C-Atomen 7 und 7a entsteht ein Zwischenprodukt **29**, das entweder durch *McLafferty*-Umlagerung* zu einem Fragment der Masse 98 **30** oder durch radikalische Wasserstoffverschiebung zu **31** weitergespalten wird:

* Die Formel des Übergang $29 \rightarrow 30$ abgesprengten Spaltstücks ist verzeichnet; wie schon die angedeuteten Elektronenverschiebungen zeigen, soll die Formel (S. 398) richtig heißen:





Ionen der Masse 98 können aber auch nach einem zur Bildung des Spaltstückes der Masse 44 (8) aus Tetrahydro-cytisin (1) analogen Abbau-prozeß entstehen: $19 \rightarrow 32$. Umgekehrt ist auch für die Bildung des Fragmentes der Masse 44 aus 1 eine zu $17 \rightarrow 29 \rightarrow 30$ analog verlaufende Umlagerung in Betracht zu ziehen.



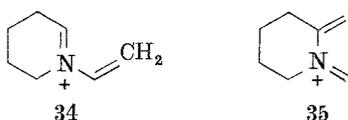
Zwei weitere Bruchstücke verhältnismäßig hoher Intensität liegen bei den *MZ* 84 und 110. Das Auftreten von Bruchstücken dieser Masse wird sehr häufig in den Spektren von Sparteinverbindungen beobachtet:

Das Vorhandensein eines Fragmentes der Masse 84 ist ein Hinweis dafür, daß mindestens einer der äußeren Ringe des Sparteinskelettes unsubstituiert ist, d. h., daß in der untersuchten Verbindung die Teilstruktur 33 vorliegt:



33

Das Bruchstück der Masse 110 hat die durch Hochauflösung gesicherte Summenformel $C_7H_{12}N$. Es muß demnach im Falle des Lupanins (17) den Ring A oder D zusammen mit noch zwei Kohlenstoffatomen enthalten. Für dieses Fragment ergeben sich somit zwei mögliche Strukturformeln (34 und 35):



Wie die relativ geringe Intensität der Spitze bei MZ 124 ($110 + 14$, Ersatz von CH_2 durch CO) zeigt, wird ein den Ring A enthaltendes, zu 35 analoges Ion aus Lupanin nur in kleiner Menge gebildet.

Daraus könnte der Schluß gezogen werden, daß ein Fragment der Masse 110 mit höherer Wahrscheinlichkeit nur aus dem das basische Stickstoffatom enthaltenden Teil einer Chinolizidinverbindung mit Lactamfunktion entsteht. Daß dieser Schluß nicht zutrifft, beweist das Spektrum des 10e-Hydroxy-13-oxo-sparteins (Abb. 7), in dem die Spitze der MZ 110 zum Großteil zur MZ 126 verschoben ist. Dies zeigt, daß bei Vorliegen eines Sparteinalkaloides mit einer Lactamfunktion in einem inneren Ring das Fragment der Masse 110 zumindest teilweise auch den nicht basischen Stickstoff enthalten kann. Aus dem Auftreten eines Fragmentes der Masse 110 läßt sich also nur schließen, daß einer der äußeren Ringe unsubstituiert ist.

Bei der Verschiebung der Lactamfunktion vom äußeren in einen inneren Ring des SparteinGrundgerüsts ist die Bildung eines Schlüsselbruchstückes der Masse 149 (22) in Analogie zu dem beim Tetrahydrocytisin abgeleiteten Mechanismus $9 \rightarrow 10 \rightarrow 11$ nicht mehr möglich. Demzufolge entsteht ein Fragment dieser Masse nur in bescheidender Menge im Zuge anderer Spaltungsreaktionen: Wie wir bereits zeigten, entstehen auch aus Lupanin in geringer Menge Ionen der Masse 149, die nicht auf einem zu $9 \rightarrow 10 \rightarrow 11$ analogen Weg gebildet werden. Solche Ionen geringer Intensität dürfen aber im allgemeinen bei der Ableitung der Struktur unbekannter Alkaloide unberücksichtigt bleiben.

Da das Aphyllin (36) nicht die Möglichkeit hat, im Zuge einer zu $9 \rightarrow 10 \rightarrow 11$ analogen Zerfallsreaktion gespalten zu werden, entstehen die Hauptspaltstücke durch primären Bruch der Bindung zwischen den C-Atomen 13 und 14 ($36 \rightarrow 37$). In der Folge wird in Analogie zu dem beim Tetrahydrocytisin beschriebenen Abbauprozess ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$) als Hauptspaltstück das Ion der Masse 136 (21) gebildet. Gegenüber dem Lupanin ist aber auch der Zerfall des Zwischenproduktes 37 unter Verlust von CO zu 38 möglich (Abb. 4):

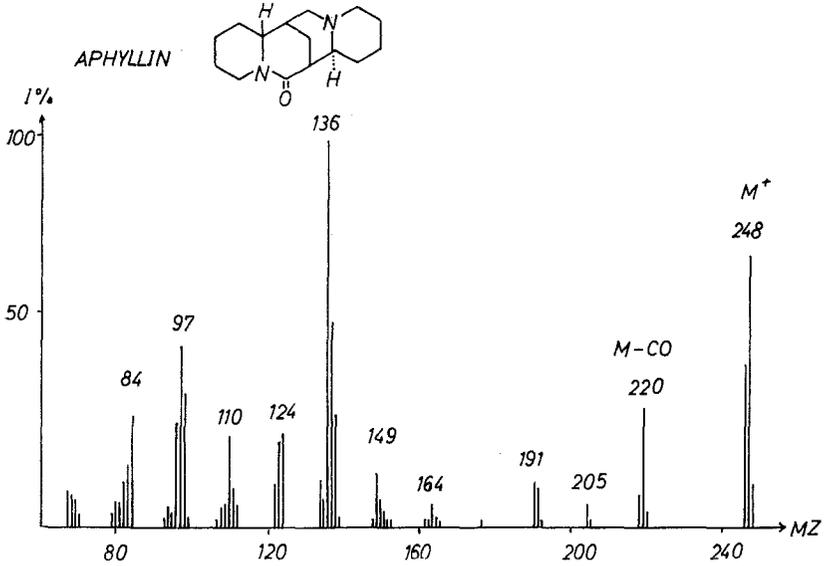
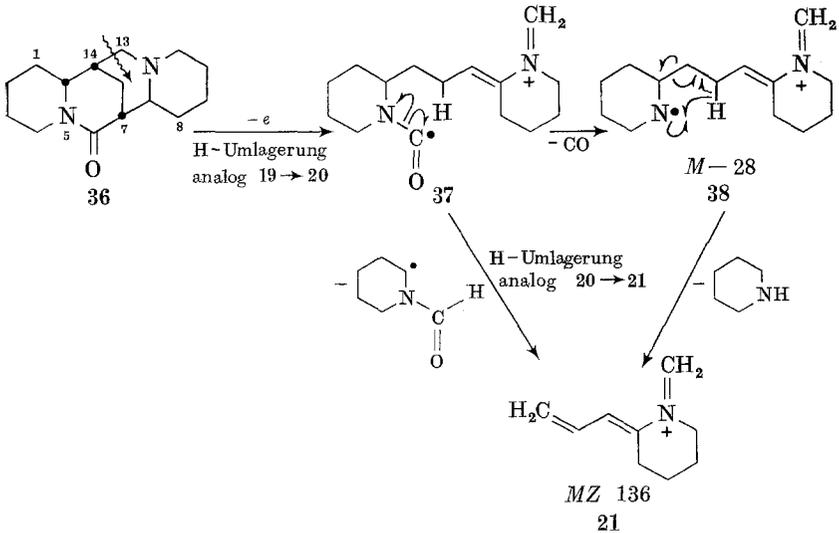


Abb. 4. Massenspektrum des Aphyllins (Konfig. siehe Formel 36).



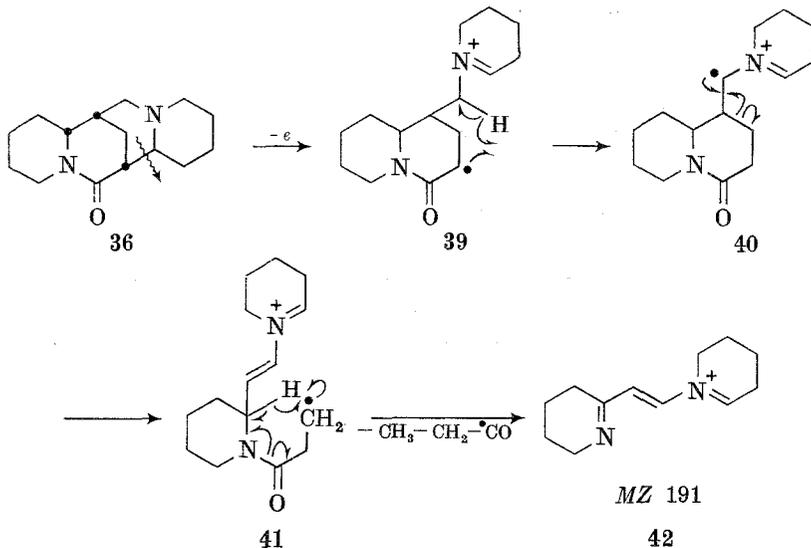
Dementsprechend sind die Massenspektren von Sparteinderivaten, die eine Lactamfunktion in einem inneren Ring enthalten, durch das Auftreten einer Spitze bei $M-28$, entsprechend dem Verlust von einem

Molekül CO (die Bruttoformel des $M-28$ -Ions wurde durch genaue Massebestimmung mit einem Gerät hoher Auflösung gesichert) gekennzeichnet.

Weitere, für Sparteine mit einer Lactamfunktion in einem inneren Ring typische Bruchstücke treten bei $M-56$ und $M-57$ auf. Wie durch Hochauflösung nachgewiesen werden konnte, entsprechen im Falle des 13-Oxosparteins 85% der Ionen der Masse 192 dem Verlust von C_3H_4O und 90% der Ionen der Masse 191 der Abspaltung von C_3H_5O .

Die Bildung des Ions der Masse 57 läßt sich in folgender Weise deuten:

Bei der Ionisation am basischen Stickstoffatom kann nicht nur die C-13/C-14-Bindung, sondern auch die C-7/C-7a-Bindung gespalten werden. Das zunächst entstehende Radikalkation **39** wird durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms aus der allylisch aktivierten Methylengruppe C-13 zu **40** umgelagert. Dadurch wird die Spaltung der Bindung zwischen C-14 und C-15 eingeleitet (**40** → **41**). Daran schließt sich eine neuerliche Wasserstoffumlagerung mit nachfolgender Spaltung der N-5/C-6-Bindung zu **42**:



Zerfällt das Zwischenprodukt **41** ohne Wasserstoffverschiebung durch Eliminierung von Äthylen und CO, so resultiert das Fragment der Masse 192.

Die Bildung der Ionen der Masse 84, 97, 98 und 110 ist in ähnlicher Weise möglich, wie dies bei der Besprechung der Zerfallsreaktionen des Lupanins (**17**) diskutiert wurde.

Das Massenspektrum des „11-Epiaphyllins“ (7a-Epiaphyllins, **43**, Abb. 5) zeigt die gleichen Spaltungsprodukte wie das des Aphyllins. Obwohl

sich die beiden Verbindungen nur in der Stereochemie des C-Atoms-7a unterscheiden, weisen ihre Spektren doch beträchtliche Intensitätsunterschiede auf: Da die Ionisation bevorzugt am basischen Stickstoff erfolgt und somit die Spaltung benachbarter Bindungen begünstigt ist, ist das C-7a an einer der primären Hauptspaltungsreaktionen unmittelbar beteiligt. In diesem Fall wirkt sich eine Änderung der Stereochemie stark aus. Im vorliegenden Fall steigt die Intensität der Fragmente, deren Bil-

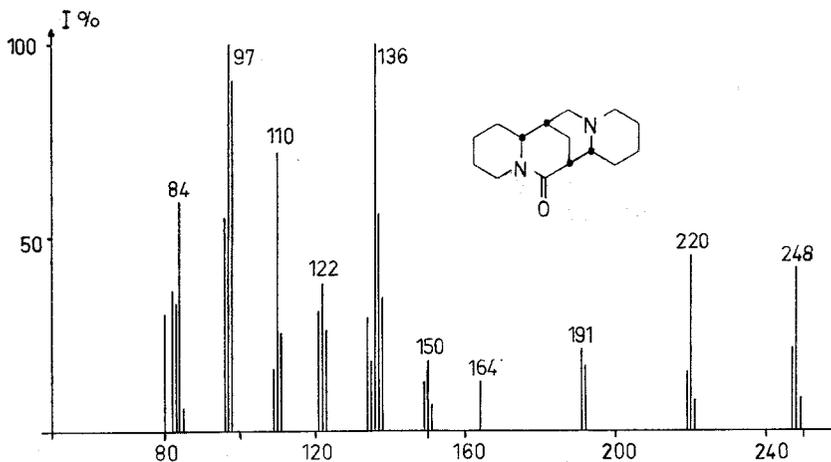
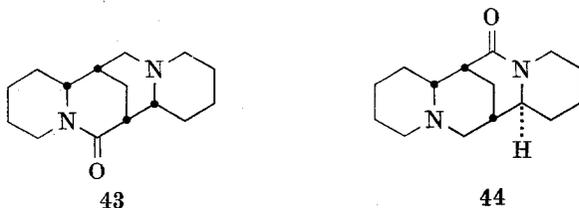


Abb. 5. Massenspektrum des „11-Epiaphyllins“ (= 7a-Epiaphyllin)

dung durch Zerfall des primären Abbauproduktes **39** induziert wird (Ionen der Masse 84, 97, 98, 110 und 191), gegenüber solchen, deren Entstehung auf die primäre Spaltung der C-14—C-13-Bindung zurückzuführen ist (Ionen der Masse 136), stark an.



Im Falle des „17-Oxosparteins“ (**44**), in dem der basische Molekülteil gleiche Konfiguration wie im 7a-Epilupanin (**43**) hat, ist in analoger Weise der Bruch der C-6/C-7-Bindung begünstigt, wodurch als Hauptfragmente ebenfalls Ionen der Masse 97, 98 und 110 auftreten (Abb. 6).

Die Einführung einer Hydroxylgruppe in der Stellung 9 oder 10 eines Monolactams beeinflusst den Ablauf der Haupt-Spaltungsreaktionen nicht

wesentlich. Wie das Spektrum des 10 e -Hydroxy-13-oxosparteins (45⁸, Abb. 7) zeigt, werden so wie aus dem „17-Oxosparteins“ Hauptbruchstücke der Masse 97 und 98 gebildet. Die Stellung der Hydroxylgruppe im Ring D

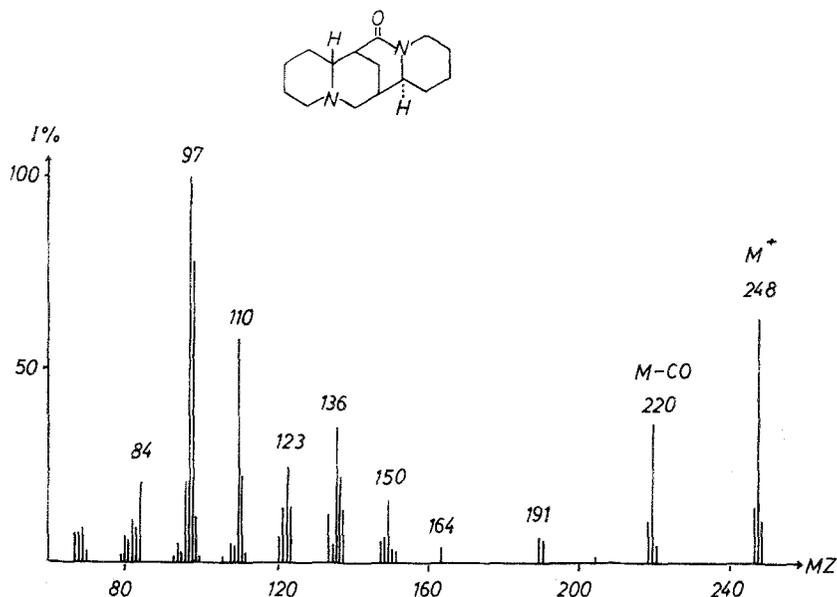
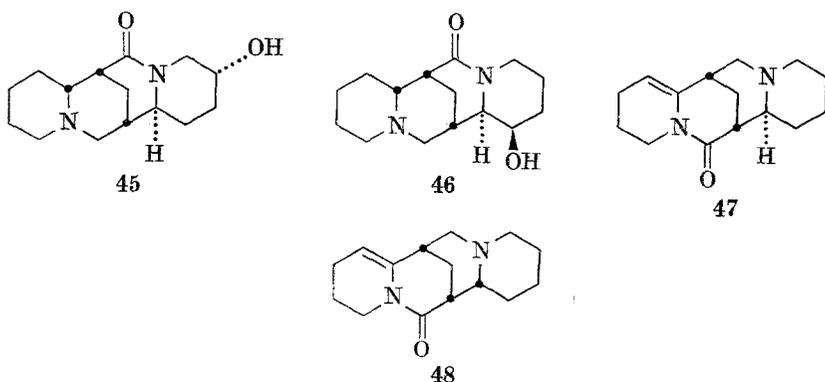


Abb. 6. Massenspektrum des „17-Oxosparteins“ (= 13-Oxosparteins; Konfig. s. Formel 44)

läßt sich aus der Verschiebung des Schlüsselbruchstückes der Masse 150 (13) um 16 ME zur Masse 166 erkennen. Bemerkenswerterweise ist das



⁸ F. Bohlmann, E. Winterfeldt, D. Schumann und B. Gatscheff, Chem. Ber. 98, 653 (1965).

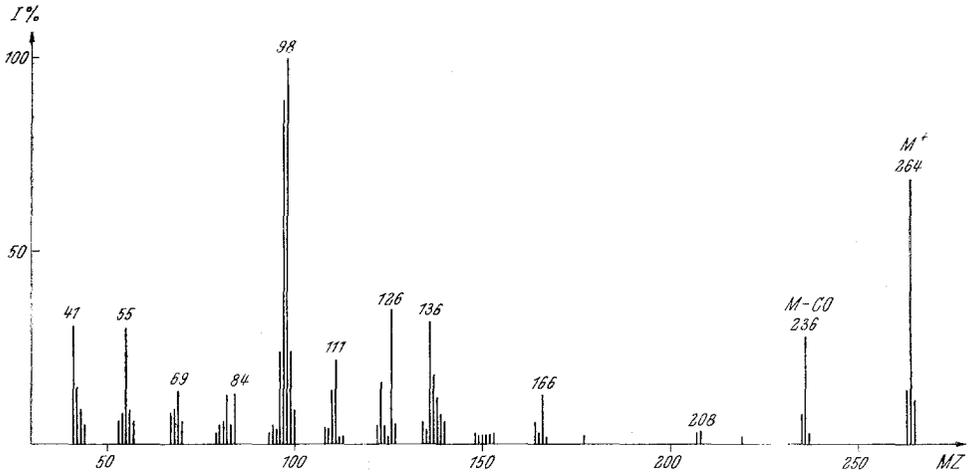
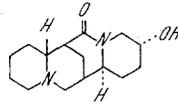


Abb. 7. Massenspektrum des „14e-Hydroxy-17-oxosparteins“ (= 10e-Hydroxy-13-oxosparteine; Konfig. s. Formel 45)

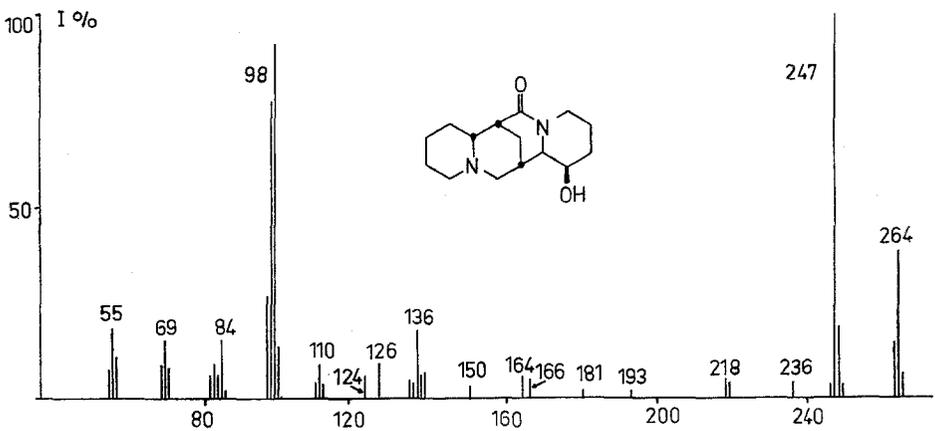


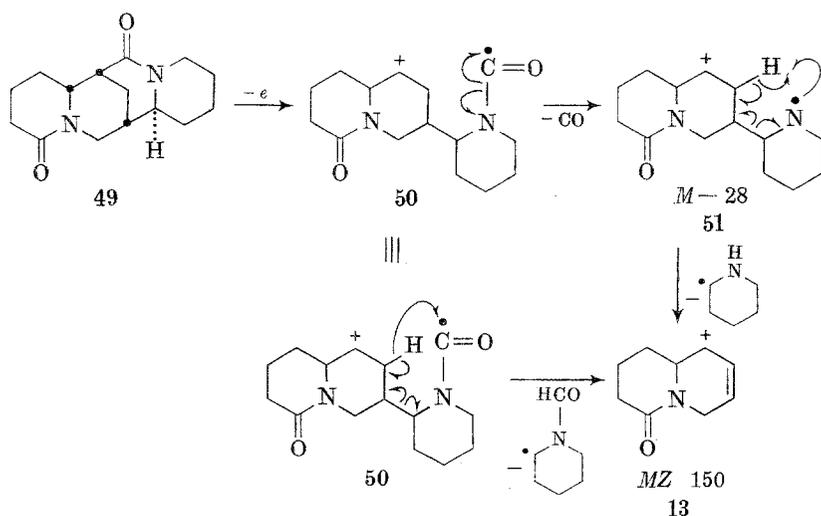
Abb. 8. Massenspektrum des „17-Oxoretamins“ (= 13-Oxoretamine; Konfig. s. Formel 46). Die Spitze bei *MZ* 126 ist versehentlich um 2 *ME* zu weit rechts eingezeichnet worden.

Fragment der Masse 110 des „17-Oxosparteins“ teilweise zur Masse 126 verschoben. In diesem Fragment muß daher die Hydroxylgruppe und somit der Ring D enthalten sein.

Während die Einführung einer zusätzlichen Hydroxylgruppe in Position 9 oder 10 den Ablauf der Hauptsplittingsreaktionen nicht wesentlich beeinträchtigt, tritt im Spektrum des „17-Oxoretamins“ (46⁹, Abb. 8) ein neues charakteristisches Spaltstück bei $M-17$ auf und zeigt damit, daß in dieser Verbindung, so wie im Retamin selbst¹, die Eliminierung der Hydroxylgruppe — wahrscheinlich wegen der Möglichkeit zur Ausbildung eines Dreiringes^{5, 6, 7} — eine überaus begünstigte Abbaureaktion ist. Durch die bevorzugte Bildung des Ions bei $M-17$ werden vor allem die unter CO-Abspaltung und zur Entstehung des Ions der Masse 136 führenden Abbaureaktionen stark unterdrückt.

Die Einführung einer Doppelbindung zwischen C-1 und C-14a in das Aphyllin (36) macht den Ablauf der zur Bildung des Ions der Masse 136 führenden Reaktion (vgl. 20 → 21) unmöglich. Daher fehlt ein derartiges Schlüsselbruchstück in dem Massenspektrum des Aphyllidins (47, Abb. 9) und des Monspessulanins (48). Mit sehr großer Häufigkeit entstehen aus diesen Verbindungen die Ionen der Masse 97 und 98.

Im „17-Oxolupanin“ (49¹⁰, Abb. 10) erfolgt vorzugsweise primär die Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 13 und 14 (49 → 50). Das Radikalion 50 zerfällt unter CO-Abspaltung entweder zu 51 oder durch Umlagerung eines Wasserstoffatoms zu 13:



⁹ F. Bohlmann und D. Schumann, Tetrahedron Letters 1965, 2433.

¹⁰ F. Bohlmann und E. Winterfeldt, Chem. Ber. 93, 1956 (1960).

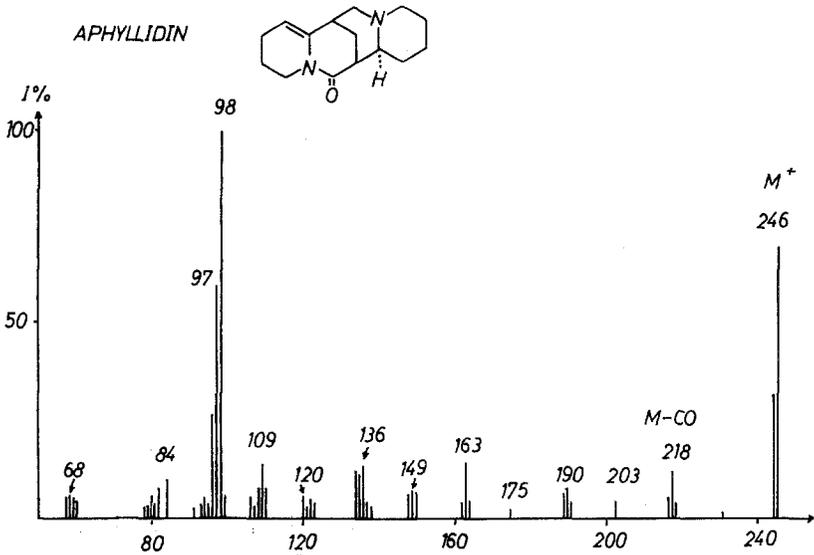


Abb. 9. Massenspektrum des Aphyllidins (Konfig. s. Formel 47)

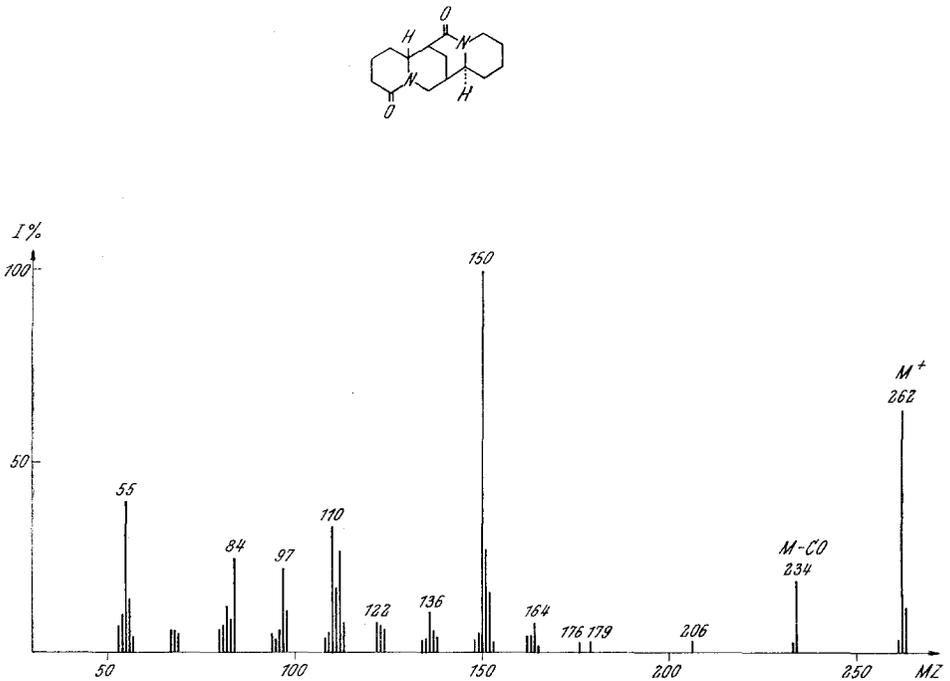


Abb. 10. Massenspektrum des „17-Oxolupanins“ (= 13-Oxolupanine; Konfig. s. Formel 49)

Bei Monolactamen treten derartige Abbaureaktionen nur in geringem Maß ein, weil dort bevorzugt die Ionisation an dem basischen Stickstoffatom erfolgt, wodurch in der Folge Bindungen in Nachbarschaft zum Ladungszentrum gespalten werden.

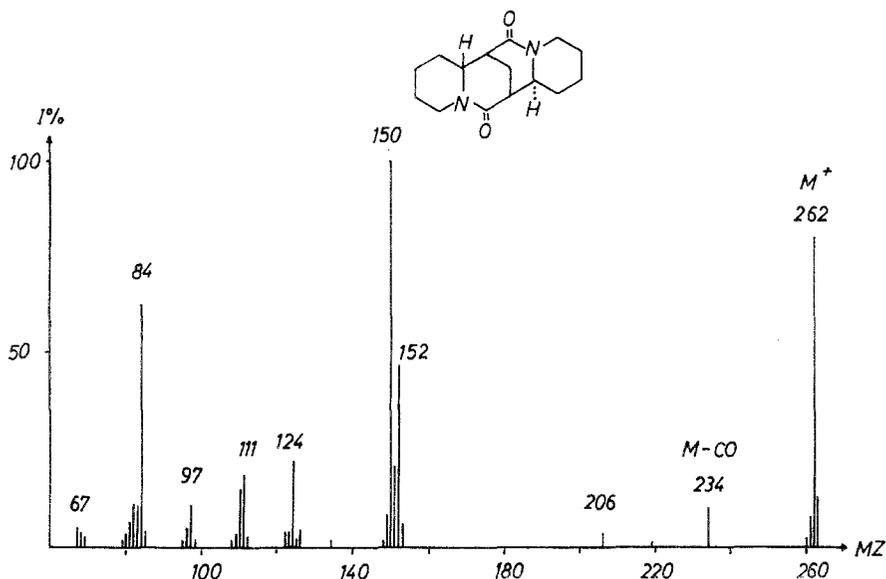
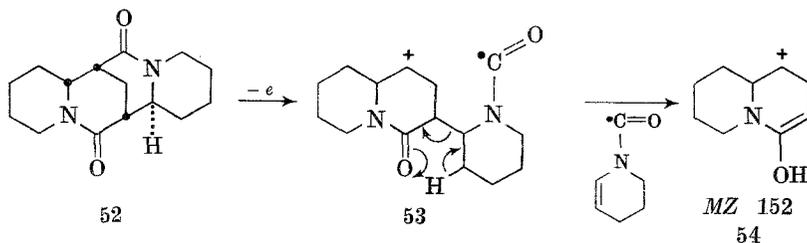


Abb. 11. Massenspektrum des „10,17-Dioxosparteins“ (= 6,13-Dioxosparteine; Konfig. s. Formel 52)

Als weiteres Hauptspaltstück wird zusätzlich das Ion der Masse 84 gebildet.



Im Falle des 6,13-Dioxosparteins („10,17-Dioxosparteins“, 52¹¹, Abb. 11) kann das primär entstehende Radikalkation 53 bzw. dessen CO-Eliminierungsprodukt auch im Zuge einer *McLafferty*-Umlagerung zu einem

¹¹ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. O. Hanke und E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 (1957).

Ion der Masse 152 (58) abgebaut werden. Im „17-Oxolupanin“ (49) tritt diese Reaktion nur in sehr geringem Maß ein (Abb. 10). Als weiteres Hauptabbauprodukt entsteht das Ion der Masse 84.

Aus den Massenspektren von Dilactamen lassen sich also Hinweise darauf, welche Stellung die beiden Lactamgruppen haben, erhalten.

Nach Abschluß unserer Arbeiten erschien eine Abhandlung von *McLean* und Mitarbeitern über die Strukturaufklärung eines Chinolizidinalkaloides mit zwei Lactamgruppen, des 11-Oxo-tetrahydro-rhombifolins, in der die Massenspektren dieses Alkaloides und einiger Derivate eingehend diskutiert wurden¹². Unsere hier abgeleiteten Schlußfolgerungen werden durch die *McLeanschen* Untersuchungsergebnisse weitgehend gestützt.

Experimentelles:

Die Spektren niederer Auflösung wurden mit einem Atlas CH 4-Gerät durch direkte Einführung der Proben in die Ionenquelle bei einer Temperatur von ca. 70° und einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen.

Bruttoformeln wurden durch Hochauflösung auf einem MS-9-Massenspektrometer bestimmt.

Bezüglich der Herstellung der Verbindungen, über die im Text keine Angaben gemacht wurden, siehe *N. J. Leonhard*, „The Alkaloids“ (*R. H. F. Manske*) Vol. 7, Kap. 14, Academic Press, New York (1960), und *F. Bohlmann* und *D. Schumann*, *ibid.* Vol. IX; im Druck.

Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten durch eine Sachbeihilfe.

¹² *S. McLean*, *A. G. Harrison* und *D. G. Murray*, *Canad. J. Chem.* **45**, 751 (1967).