

TABELLEN ZUR MASSENSPEKTROMETRISCHEN STRUKTURAUFKLÄRUNG VON STEROIDEN— III*

SCHLÜSSELDIFFERENZEN VON FREIEN STEROIDEN

G. VON UNRUH und G. SPITELLER

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 20 February 1970; Received in the UK for publication 13 March 1970)

Zusammenfassung— Beim massenspektrometrischen Abbau werden in Abhängigkeit von der Struktur bevorzugt bestimmte Teile des Moleküls eliminiert. Aus der Differenz zwischen der Masse des Molekülions und der von Fragmentationen lassen sich wertvolle Strukturhinweise gewinnen. Derartige "Schlüsseldifferenzen" freier Steroide sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

In der ersten Spalte der Tabelle sind die Differenzen nach steigender Masse angeordnet, die zweite Spalte zeigt, für welche Steroide die Schlüsseldifferenz typisch ist. Unter "Bruchstück" ist die Summenformel des abgespaltenen Teilchens (bzw. aller Teilchen) angegeben, darunter werden die eliminierten C-Atome des Steroids angeführt. Die letzte Spalte enthält die Nummern der am Schluss zitierten Literaturstellen.

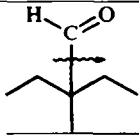
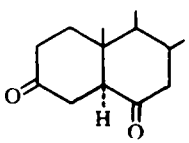
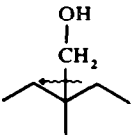
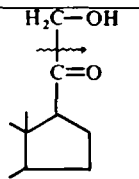
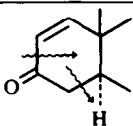
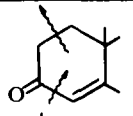
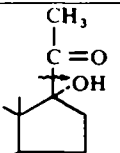
Abstract— In the course of mass spectrometric degradation reactions distinct parts of the molecule are preferentially eliminated according to the structure. Valuable hints concerning structure may be deduced by determination of the difference between the mass of the molecular ion and of fragmentations. Those "key differences" are arranged in the following Table.


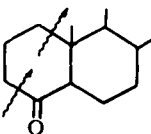
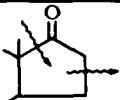
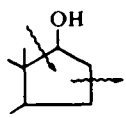
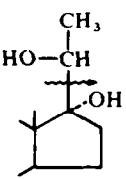
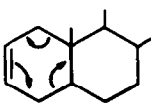
The differences are arranged in the first column of the Table according to increasing mass. The second column indicates those steroids for which the reported key difference is typical. The column "Bruchstück" indicates the elementary formula of the eliminated part (or parts), below are cited the eliminated C-atoms of the steroid. The last column contains the numbers of the literature cited at the end.

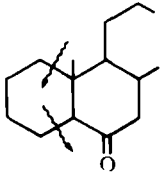
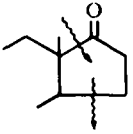
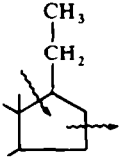
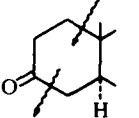
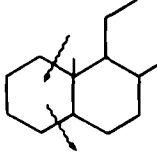
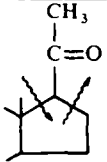
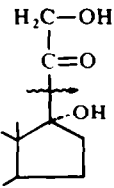
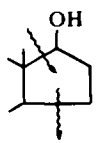
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|--|-------------------------------|-----------------|
| 15 | fast alle Steroide | CH ₃ | 10, 48 |
| 18 | Hydroxysterioide u. Steroidketone | H ₂ O | 10, 48 |
| 28a | gesättigte Steroidketone | CO | 9, 10 26, 31 |
| | α-Diketone | | 26 |
| | α-Hydroxyketone, besonders 14-OH-15-Keto | | 26, 53 |
| | α,β-ungesättigte Ketone; besonders bei Δ ⁴ -3,6-Diketonen | | 26 |
| | Steroidaldehyde (siehe auch M-29) | | 24 |
| b | Ring D unsubstituierte Androstane | C ₂ H ₄ | 9, 26 |
| | 16-Keto-pregnane | C-16 u. C-17 | 6, 48 |
| | 14-Hydroxy-20-keto-pregnane | C-20 u. C-21 | 7, 54 |
| | Östrogene | C-15 u. C-16 | 10, 26 |

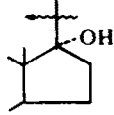
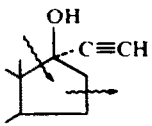
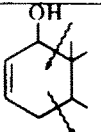
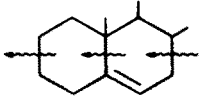
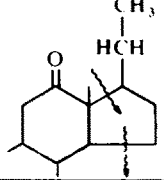
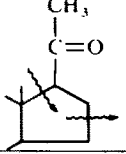
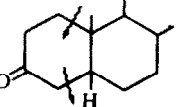
* Teil 1: *Tetrahedron* 26, 3039 (1970)

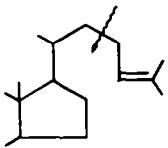
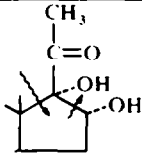
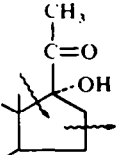
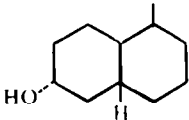
Teil 2: *Ibid.* 26, 3329 (1970)

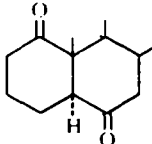
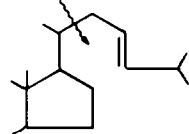
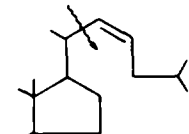
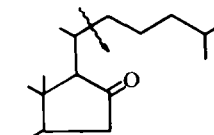
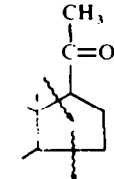
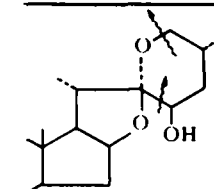
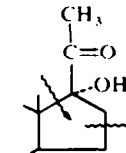
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|---|---|------------------------------|
| 29a |  Begleitung bei M-28 | CHO | 24 |
| b |  bei 5β unbedeutende Reaktion | C ₂ H ₅ | 26 |
| c | 17-Hydroxy-pregnane 12-Keto-pregnane | C ₂ H ₅ C-20 u. C-21 | 17, 26 46 |
| d | 15-Keto-androstane | C ₂ H ₅ C-16 u. C-17 | 15, 34 48 |
| 30 |  kleines Begleitung bei M-31 | CH ₂ O | 10, 11 20, 26 39, 48 |
| 31 |  intensive Reaktion; nicht bei 17-OH; kleines Begleitung bei M-30, wird bei Pyrolyse grösser! | CH ₃ O C-21 | 26, 47 |
| 33 | H ₂ O + CH ₃ | CH ₃ O | 26, 48 |
| 36 | 2 × H ₂ O | H ₄ O ₂ | 26, 48 |
| 42a |  M-42 spaltet C ₃ H ₆ ab zu M-84; beide Ionen nur bei 5α | C ₂ H ₂ O C-3 u. C-4 | 18, 26 48 |
| b |  | C ₂ H ₂ O C-2 u. C-3 | 10, 26 43, 45 48 |
| c | 15-Keto-androstane | C ₂ H ₂ O C-15 u. C-16 | 15 |
| 43a | CO + CH ₃ (besonders 1, 6 oder 12-Ketone) | C ₂ H ₃ O | 3, 10 13, 17 26, 38 |
| b |  auch bei 17β-OH und 17α-Alkyl; auch bei Δ ¹⁶ statt 17-OH; ohne Δ ¹⁶ oder 17-OH sehr schwach | C ₂ H ₃ O C-20 u. C-21 | 26, 48 26 23, 26 52 |

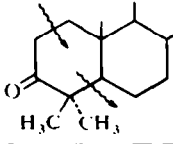
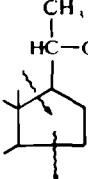
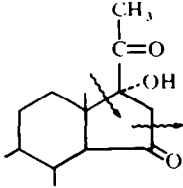
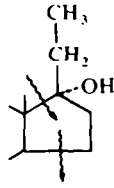
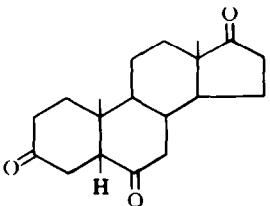
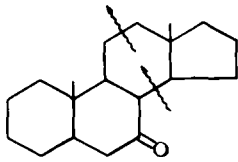
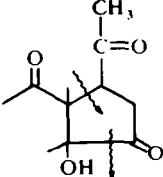
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|--|--|---------------------------|
| c |  <p>Begleitung bei M-42, dieses spaltet CH_3 (C-19) ab</p> | C_3H_7 C-15 bis C-17 | 9, 26 28, 31 44, 46 |
| d |  <p>ohne 4-Keto: sehr schwach</p> | C_3H_7 C-1 bis C-3 | 26, 31 |
| 44a |  <p>auch bei 11- oder 12- statt 17-Keto (Lit. 57 17)</p> | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ C-16 u. C-17 | 9, 19 26, 35 48, 51 |
| b | 14,15-Dihydroxy-20-keto-pregnane | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ C-15 u. C-16 | 23 |
| c |  <p>desgleichen bei $17\alpha\text{-OH}$</p> | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ C-16 u. C-17 | 19, 26 46 |
| 45 |  <p>auch bei $17\beta\text{-OH}$- 17α-pregnanen; ohne 17-OH unbedeutende Reaktion</p> | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ C-20 u. 2-21 | 4, 26 |
| 46a | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | CH_2O_2 | 19, 39 |
| b | $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 7, 23 |
| 47a | $\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ | CH_3O_2 | 39 |
| b | 7,17-Diketo-androstane | CH_3O_2 | 26, 30 |
| c | $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}$ | 26 |
| 48 | $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | CH_4O_2 | 20, 39 |
| 49 | $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | CH_5O_2 | 20, 26 |
| 51 | $\text{CH}_3 + 2 \times \text{H}_2\text{O}$ | CH_7O_2 | 4, 26 |
| 54a | $3 \times \text{H}_2\text{O}$ | H_6O_3 | 26, 32 |
| b |  | C_4H_6 C-1 bis C-4 | 8, 26 46, 57 |

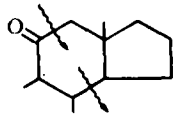
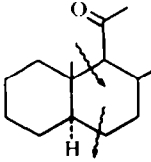
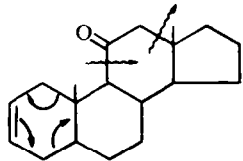
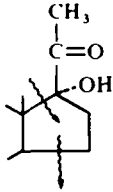
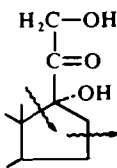
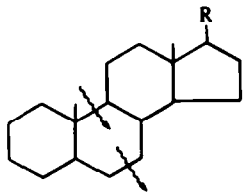
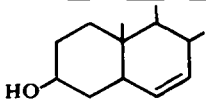
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|--|--|-----------------------|
| 55 |  <p>bei 5β höher</p> | C ₄ H ₇ C-1 bis C-4 | 9, 16 48 |
| 56a |  <p>Begleitung bei M-57; 16- statt 17-Keto: M-57 höher als M-56</p> | C ₃ H ₄ O C-15 bis C-17 | 9, 10 26, 49 51 |
| b |  <p>für 12-Keto-pregnane siehe Lit.: 17</p> | C ₄ H ₈ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26, 50 |
| 57a |  <p>bei 5β kleiner</p> | C ₃ H ₅ O C-1 bis C-3 | 9, 10 26, 44 |
| b |  <p>Begleitung bei M-56; kleine Ionen</p> | C ₄ H ₉ C-1 bis C-4 | 9, 15 26, 46 51 |
| 58a | 2- oder 16-Keto-androstane | C ₃ H ₆ O | 9, 28 |
| b |  <p>dazu: M-43</p> | C ₃ H ₆ O C-17, C-20 u. C-21 | 26, 52 |
| 59a |  <p>ohne 17-OH schwächer; Begleitung bei M-60 entsteht thermisch!</p> | C ₂ H ₃ O ₂ C-20 u. C-21 | 25, 26 47 |
| b |  <p>auch bei 17-Keto statt 17-OH</p> | C ₃ H ₇ O C-15 bis C-17 | 19, 26 46, 48 |
| c | C ₂ H ₄ O + CH ₃ | C ₃ H ₇ O | 17, 57 |

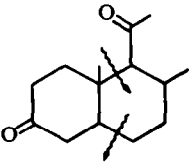
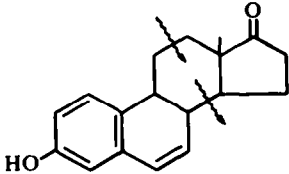
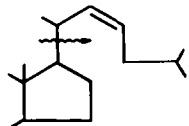
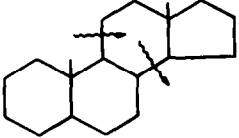
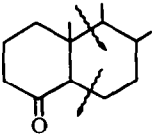
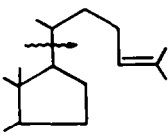
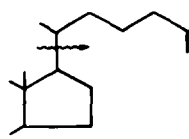
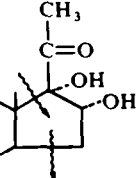
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur | |
|-----|---|--|---|-------------------------------------|
| 61a | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$  | spaltet H_2O ab, gibt M-79 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ C-20 u. C-21 | 26 |
| b | | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (M-43 a u. b) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ | 26, 36 |
| 62 | | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (M-44 a bis c) | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 19, 26 |
| 63 | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (M-45) | $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2$ | 4, 26 |
| 65 | | $\text{CHO} + 2 \times \text{H}_2\text{O}$ Begleitung: M-64 | CH_3O_3 | 39 |
| 67a | | $\text{CH}_2\text{OH} + 2 \times \text{H}_2\text{O}$ Begleitung: M-64 | CH_7O_3 | 20, 39 |
| b |  | | $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26 |
| 69a | | $\text{CH}_3 + 3 \times \text{H}_2\text{O}$ | CH_9O_3 | 33, 36 |
| b | | \triangleq M-67b bei Pregn-20-enen | $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ | 26 |
| c | | 1,6 Diketone, bei 5β höher | $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ | 1 |
| d |  | Begleitung bei M-70 | $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ C-1 bis C-4 | 19, 26 46 |
| e |  | | C_5H_9 C-3 bis C-7 | 26, 48 |
| f |  | dazu: M-29 | C_5H_9 C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 17, 26 48 |
| 70a |  | | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26, 52 |
| b |  | nicht bei 5α ; auch bei 3-OH- Δ^1 oder 3-OH- Δ^4 | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ C-1 bis C-4 | 9, 10 21, 22 26, 46 48, 55 |

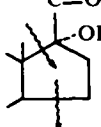
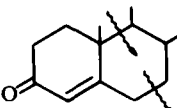
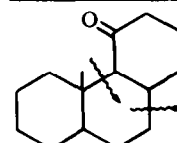
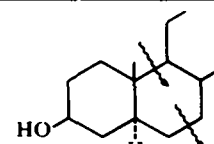
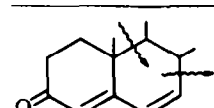
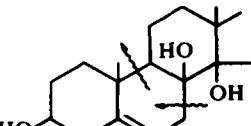
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|---|--|---------------------------|
| c |  | C_3H_{10} C-23 bis C-27 | 26, 37 59 |
| 71a |  dazu: M-43 | $C_3H_3O_2$ C-17, C-20 u. C-21 | 26 |
| b | $C_3H_4O + CH_3$ (M-56a) | C_4H_7O | 9, 10 26, 51 |
| c |  auch bei 17 α -Äthyl, 17 β -OH | C_4H_7O C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26, 60 |
| d | Steroide mit Ketogruppe an Ring A | C_4H_7O C-1 bis C-4 | 9, 10 13, 26 31, 38 |
| e | \triangleq M-43c bei Pregnanen, Begleitung bei M-70 | C_5H_{11} | 10, 26 50 |
| 72a | \triangleq M-56a bei 16-OH-verbindungen | $C_3H_4O_2$ | 26 |
| b | $C_4H_6 + H_2O$ (M-54b) | C_4H_8O | 26, 46 |
| c | 3-Ketosteroide | C_4H_8O | 10, 26 |
| d |  nur bei die- sem Isomeren | C_4H_8O Ring A? | 19, 26 |
| 74 | $C_3H_4O + H_2O$, Begleitung bei M-75 | $C_3H_6O_2$ | 19, 26 |
| 75 | \triangleq M-59b bei 16-OH-verbindungen | $C_3H_7O_2$ | 26 |
| 77a | $C_2H_3O_2 + H_2O$ (M-59a) | $C_2H_5O_3$ | 26, 47 |
| b | $C_3H_7O + H_2O$ (M-59b) | $C_3H_9O_2$ | 19, 26 |
| 79 | $C_2H_3O + 2 \times H_2O$ (M-43b) (siehe aber auch M-61a) | $C_2H_7O_3$ | 26, 54 |
| 81 | $C_2H_3O + 2 \times H_2O$ (M-45) | $C_2H_9O_3$ | 26 |

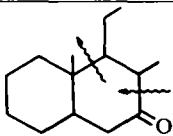
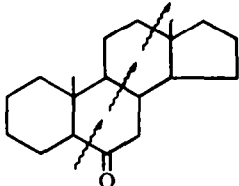
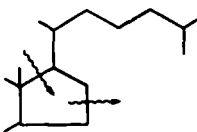
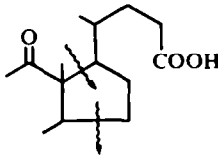
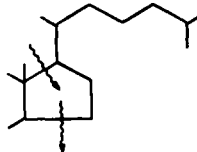
| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|--|---|--------------|
| 83a |  <p>bei 5β viel kleiner</p> | C ₅ H ₇ O C-1 bis C-5 | 1 |
| b |  | C ₆ H ₁₁ C-22 bis C-27 | 59 |
| 84a | 3-Keto- Δ^1 -5 α -steroid, dazu M-42 | C ₅ H ₈ O | 26, 43 |
| b |  <p>Begleitung bei M-111 u. M-113</p> | C ₆ H ₁₂ C-22 bis C-27 | 59 |
| c | Δ M-70c bei 24-Methylverbindungen ; Begleitungen bei M-99 u. M-127, nicht bei M-111 u. M-113! | C ₆ H ₁₂ C-23 bis C-28 | 59 |
| d |  <p>Begleitung bei M-85</p> | C ₆ H ₁₂ C-22 bis C-27 | 9 |
| 85a |  <p>durch Δ^{16} unterdrückt, durch 12 u. 14-OH verstärkt ; bei 14-OH Begleitung bei M-86</p> | C ₅ H ₉ O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 26, 52 54 |
| b | Δ M-69e bei 3-OH-verbindungen | C ₅ H ₉ O | 26, 46 |
| c |  | C ₅ H ₉ O C-23 bis C-27 | 40 |
| 86a |  <p>bei 16 oder 21-OH statt 17-OH viel kleiner</p> | C ₄ H ₆ O ₂ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26 |

| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|-----|--|---|-------------|
| b |  <p>dazu M-127, wenn Ring C unsubstituiert</p> | C ₅ H ₁₀ O C-2 bis C-4 C-30 u. C-31 | 26, 42 |
| c |  <p>bei 20α u. β-OH; Begleitung bei M-87; M-86 spaltet CH₃ ab zu M-101</p> | C ₅ H ₁₀ O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 19, 26 |
| 87a |  <p>ohne 15-Keto viel kleiner</p> | C ₄ H ₇ O ₂ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 53 |
| b |  <p>Gegensatz zu 20-OH: Begleitung bei M-86 nur etwa 1/5 so hoch</p> | C ₅ H ₁₁ O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 26, 46 |
| 88 | C ₄ H ₆ O + H ₂ O (M-70a u. b) | C ₄ H ₈ O ₂ | 2, 26 |
| 96a |  <p>nicht bei 5α</p> | C ₅ H ₄ O ₂ ? | 26 |
| b |  <p>daneben noch Ring A Abspaltung</p> | C ₇ H ₁₂ C-12 bis C-18 | 9, 10 26 |
| 97a |  <p>Begleitung bei M-98; ohne 14-OH: M-100</p> | C ₅ H ₅ O ₂ C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 53 |

| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|------|---|--|---------------------------------|
| b |  | C_7H_{13} C-12 bis C-18 | 9, 10 57 |
| c |  ohne 11-Keto geringe Intensität | C_7H_{13} C-1 bis C-5 C-10 u. C-19 | 9, 10 26, 57 |
| 98 |  | $C_6H_{10}O$ C-1 bis C-4 C-11 u. C-12 | 57 |
| 99 | Δ M-97a bei 15-OH statt 15-Keto, auch bei 16- statt 15-OH; ohne 12-Keto u. 14-OH sehr klein | $C_5H_7O_2$ | 23, 26 27, 53 |
| 101 |  bei 21- statt 17-OH nur sehr klein; dazu M-43, M-61 | $C_5H_9O_2$ C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 26 |
| 102 |  wenn C-11 unsubstituiert, Begleitung bei M-104 | $C_4H_6O_3$ C-16, C-17, C-20 u. C-21 | 26, 47 |
| 103a | $C_5H_9O + H_2O$ (M-85a bis c) | $C_5H_{11}O_2$ | 26, 54 |
| b | $C_4H_6O + CH_3 + H_2O$ (M-70a u. b) | $C_5H_{11}O_2$ | 26, 46 |
| 110 |  durch 11-Keto verstärkt; dann Begleitungen bei M-110 \pm 13 | C_8H_{14} C-1 bis C-6 C-10 u. C-19 | 9, 10 26, 50 53, 56 57 |
| 111a |  dazu M-85 | $C_7H_{11}O$ | 29, 37 41, 46 48 |

| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|------|--|---|----------------------------------|
| b |  <p>bei 5β doppelt so hoch wie bei 5α</p> | C ₇ H ₁₁ O C-1 bis C-5 C-10 u. C-19 | 29 |
| c |  <p>Begleitonen bei M-111 \pm 13; ohne Δ^6 schwächer</p> | C ₇ H ₁₁ O C-12 bis C-18 | 10, 29 |
| d |  <p>Begleitung bei M-113; dazu M-84</p> | C ₈ H ₁₅ C-20 bis C-27 | 48, 59 |
| e |  <p>daneben Abspaltung von Ring A mit C-6 u. C-19</p> | C ₈ H ₁₅ C-11 bis C-18 | 9, 26 |
| 112 |  <p>bei 5α und 5β gleich hoch</p> | C ₇ H ₁₂ O C-1 bis C-5 C-10 u. C-19 | 31, 48 |
| 113a | \triangleq M-111b bei 3-OH-verbindungen | C ₇ H ₁₃ O | 26 |
| b |  | C ₈ H ₁₇ C-20 bis C-27 | 26, 37 59 |
| c |  <p>dazu M-140 M-155</p> | C ₈ H ₁₇ C-20 bis C-27 | 10, 16 26, 29 37, 41 50 |
| 115 |  <p>Begleitung bei M-117; dazu M-43, M-71</p> | C ₃ H ₇ O ₃ C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 26 |

| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur | |
|------|---|--|---|----------------------|
| 117 | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$  | Begleitung bei M-119; durch $\Delta^{9(11)}$ verstärkt; nicht bei 11-OH | $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$ C-15 bis C-17 C-20 u. C-21 | 26, 47 |
| 119a | $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2$ (Seitenkette der Cholsäure) + H_2O | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_3$ C-20 bis C-24 | 12, 26 48 | |
| b | $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (M-101) | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_3$ | 26 | |
| 120 | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (M-102) | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ | 26, 47 | |
| 123a |  | Begleitung bei M-124 | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19 | 5, 26 43 48 58 |
| b |  | Begleitung bei M-125; auch bei 15 statt 11-Keto | C_9H_{15} C-1 bis C-7 C-10 u. C-19 | 9, 10 26, 57 |
| 126 |  | bei δ^5 schwächer; durch 11-Keto oder $\Delta^{9(11)}$ verstärkt | $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19 | 26, 41 |
| 127 | Δ M-113b u. c bei 24-Methylsterinen | C_9H_{19} | 37, 59 | |
| 131 | $\text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$ (M-113b u. c) | $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}$ | 26, 41 | |
| 135a | $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$ (M-117) | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_4$ | 26, 47 | |
| b |  | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ C-1 bis C-7 C-10 u. C-19 | 26, 48 | |
| 137 | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (M-119a) | $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_4$ | 26, 48 | |
| 138 |  | $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ C-1 bis C-7 C-10 u. C-19 | 23, 26 36, 48 | |

| M-X | Strukturelement | Bruchstück | Literatur |
|------|--|--|---|
| 139a |  | $C_9H_{15}O$ C-1 bis C-7 C-10 u. C-19 | 10 |
| b |  | $C_{10}H_{19}$ C-1 bis C-5 C-9 bis C-12 u. C-19 | 1, 48 |
| 140 |  durch $14\alpha\text{-CH}_3$ verstärkt | $C_{10}H_{20}$ C-16, C-17, C-20 bis C-27 | 16, 26 41, 42 50 |
| 141a |  ohne 12-Keto geringe Intensität | $C_8H_{13}O_2$ C-15 bis C-17 C-20 bis C-24 | 12 |
| b | \triangleq M-113c bei 24-Äthylsterinen | $C_{10}H_{21}$ | 26, 37 |
| 155a | $C_5H_{13}O_4 + H_2O$ (M-137) | $C_5H_{15}O_5$ | 26, 48 |
| b |  Begleitung bei M-154, dieses spaltet CH_3 ab; durch $14\alpha\text{-CH}_3$ verstärkt | $C_{11}H_{23}$ C-15 bis C-17 C-20 bis C-27 | 9, 10 13, 16 26, 29 37, 41 42, 50 |

LITERATURVERZEICHNIS

- R. T. Aplin und P. C. Cherry, *Chem. Commun.* 628 (1966)
- M. v. Ardenne, R. Tümmeler, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1032 (1964)
- H. Audier, J. Bottin, A. Diara, M. Fétizon, P. Foy, M. Golfier und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr* 2292 (1964).
- H. Audier, A. Diara, M. J. Durazo, M. Fétizon, P. Foy und W. Vetter, *Ibid.* 2827 (1963)
- H. Audier, M. Fétizon und W. Vetter, *Ibid.* 415 (1964)
- C. Beard, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 269 (1964)
- A. S. Bhatnagar, W. Stöcklin und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **51**, 133 (1968)
- H. Budzikiewicz, J. I. Braumann und C. Djerassi, *Tetrahedron* **21**, 1855 (1965)
- H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1430 (1962)
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products* Band 2, S. 5–120. Holden Day, San Francisco (1964)

- ¹¹ H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, *Mh. Chem.* **93**, 1033 (1962)
- ¹² P. D. G. Dean und R. T. Aplin, *Steroids* **8**, 565 (1966)
- ¹³ C. Djerassi, *Pure and Appl. Chem.* **9**, 159 (1964)
- ¹⁴ C. Djerassi, J. Karliner und R. T. Aplin, *Steroids* **6**, 1 (1965)
- ¹⁵ C. Djerassi, G. v. Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams und H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 817 (1965)
- ¹⁶ C. Djerassi, R. H. Shapiro und M. Vandewalle, *Ibid.* **87**, 4892 (1965)
- ¹⁷ C. Djerassi und L. Tököts, *Ibid.* **88**, 536 (1966)
- ¹⁸ H. Egger, *Mh. Chem.* **97**, 1291 (1966)
- ¹⁹ H. Egger und G. Spiteller, *Ibid.* **97**, 579 (1966)
- ²⁰ S. H. Eggers, *Tetrahedron Letters*, 733 (1965)
- ²¹ P. Eneroth, B. Gordon, R. Ryhage und J. Sjövall, *J. Lipid Res.* **7**, 511 (1966)
- ²² P. Eneroth, K. Hellström und R. Ryhage, *Ibid.* **5**, 245 (1964)
- ²³ V. Eppenberger, W. Vetter und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1505 (1966)
- ²⁴ M. B. E. Fayez und S. A. R. Negm, *Chem. & Ind.* 1361 (1968)
- ²⁵ P. Genard, M. Palem-Vliers, P. Coninx und M. Margoulies, *Steroids* **12**, 763 (1968)
- ²⁶ Göttinger Steroidmassenspektrenkartei
- ²⁷ M. F. Grostic und K. L. Rinehart jr., *J. Org. Chem.* **33**, 1740 (1968)
- ²⁸ J. E. Gurst und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5542 (1964)
- ²⁹ B. E. Gustafsson, J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1827 (1966)
- ³⁰ J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Europ. J. Biochem.* **6**, 227 (1968)
- ³¹ J. Gutzwiller und C. Djerassi, *Helv. chim. Acta* **49**, 2108 (1966)
- ³² P. Hauschild-Rogat, E. Weiss und T. Reichstein, *Ibid.* **50**, 2299 (1967)
- ³³ H. Hikino, Y. Hikino, K. Nomota und T. Takemoto, *Tetrahedron* **24**, 4895 (1968)
- ³⁴ A. R. van Horn und C. Djerassi, *Steroids* **9**, 163 (1967)
- ³⁵ G. Jones und C. Djerassi, *Ibid.* **10**, 653 (1967)
- ³⁶ B. M. Kapur, H. Allgeier und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2147 (1967)
- ³⁷ B. A. Knights, *J. Gaschromatography* **5**, 272 (1967)
- ³⁸ H. Powell, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc. Ibid.* **86**, 2837 (1964)
- ³⁹ P. Reichstein, W. Stöcklin, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2139 (1967)
- ⁴⁰ H. Ripperger, K. Schreiber und H. Budzikiewicz, *Chem. Ber.* **100**, 1741 (1967)
- ⁴¹ R. Ryhage und E. Stenhagen, *J. Lipid Res.* **1**, 361 (1960)
- ⁴² R. H. Shapiro und C. Djerassi, *Tetrahedron* **20**, 1987 (1964)
- ⁴³ R. H. Shapiro und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2825 (1964)
- ⁴⁴ R. H. Shapiro, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Ibid.* **86**, 2837 (1964)
- ⁴⁵ R. H. Shapiro, J. M. Wilson und C. Djerassi, *Steroids* **1**, 1 (1963)
- ⁴⁶ M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *J. Org. Mass Spectrometry* **1**, 231 (1968)
- ⁴⁷ M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *J. Org. Mass Spectrometry* **2**, 901 (1969)
- ⁴⁸ M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **12**, 440 (1969)
- ⁴⁹ C. C. Sweeley, W. H. Elliot, I. Fries und R. Ryhage, *Analyt. Chem.* **38**, 1549 (1966)
- ⁵⁰ L. Tököts, G. Jones und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5465 (1968).
- ⁵¹ L. Tököts, R. T. La Londe und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32**, 1012 (1967)
- ⁵² L. Tököts, R. T. La Londe und C. Djerassi, *Ibid.* **32**, 1020 (1967)
- ⁵³ R. Tschesche, H. G. Berscheid, H. W. Fehlhaber und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **100**, 3289 (1967)
- ⁵⁴ R. Tschesche, P. Welzel und H. W. Fehlhaber, *Tetrahedron* **21**, 1797 (1965)
- ⁵⁵ W. Vetter, W. Walther, M. Vecchi und M. Cereghetti, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1 (1969)
- ⁵⁶ D. H. Williams und C. Djerassi, *Steroids* **3**, 259 (1964)
- ⁵⁷ D. H. Williams, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2091 (1963)
- ⁵⁸ N. S. Wulfson, V. I. Zaretskii, V. G. Zaikin, G. M. Segal, I. V. Torgov und T. P. Fradkina, *Tetrahedron Letters*, No. 40, 3015 (1964)
- ⁵⁹ S. G. Wyllie und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **33**, 305 (1968)
- ⁶⁰ V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, V. N. Leonov und I. V. Torgov, *Tetrahedron* **24**, 2339 (1968)