

TABELLEN ZUR MASSENSPEKTROMETRISCHEN STRUKTURAUFKLÄRUNG VON STEROIDEN—IV* SCHLÜSSELBRUCHSTÜCKE UND SCHLÜSSELDIFFERENZEN VON STEROIDDERIVATEN

G. VON UNRUH und G. SPITELLER

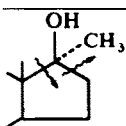
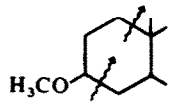
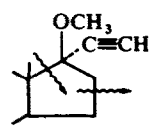
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

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

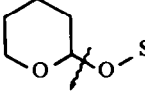
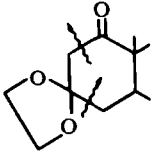
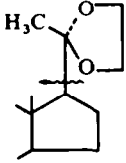
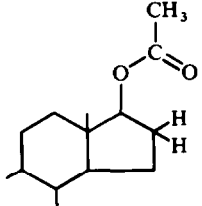
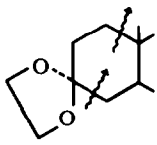
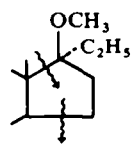
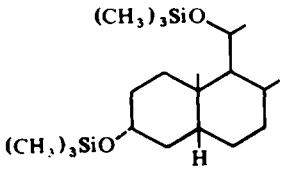
Zusammenfassung—In dieser Arbeit werden Schlüsselbruchstücke und Schlüsseldifferenzen wichtiger, stickstofffreier Steroidderivate abgehandelt. Die Tabellen sind analog denen von Teil 2 und 3 aufgebaut.

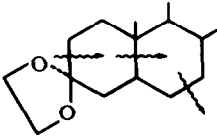
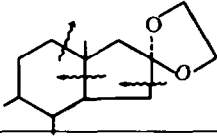
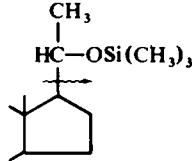
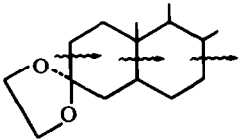
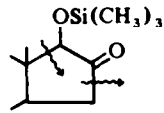
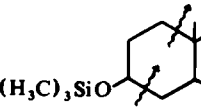
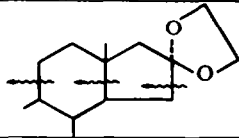
Abstract—This publication deals with key fragments and key differences of important, nitrogen-free steroid-derivatives. The Tables are arranged as in part II and III.

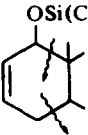
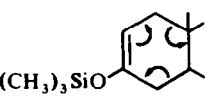
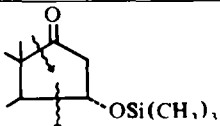
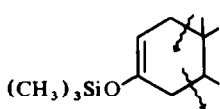
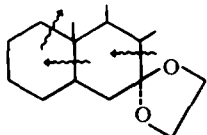
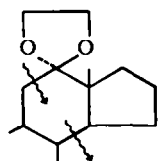
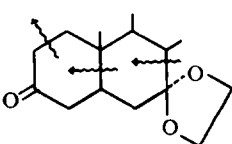
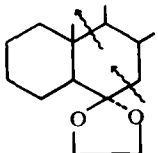
SCHLÜSSELBRUCHSTÜCKE VON STEROIDDERIVATEN

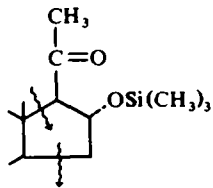
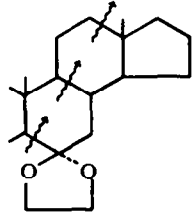
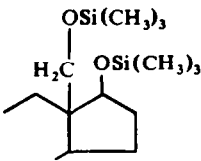
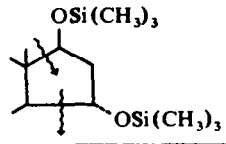
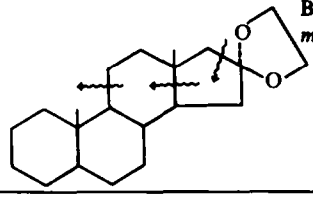
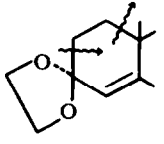
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
43a	Steroidacetate	C ₂ H ₃ O Acetylkation	22, 38 39, 40
b	 gibt auch <i>m/e</i> 71 (C-15 bis C-17 u. C-20)	C ₂ H ₃ O C-17 u. C-20	22 51
60	Dithioäthylenketale; auch M-60	C ₂ H ₄ S	20
71	 Methoxygruppe an C-17 statt an C-3: gleiches Fragment, geringere Intensität, enthält C-15 bis C-17	C ₄ H ₇ O C-1 bis C-3	22 51
73	Steroid-trimethylsilyläther	C ₃ H ₉ Si (CH ₃) ₃ Si	1, 2 12, 22 29, 35
75	Steroid-trimethylsilyläther	C ₂ H ₇ OSi (CH ₃) ₂ SiOH	47, 50
82		C ₃ H ₆ O C-16, C-17, C-20 u. C-21	22, 46

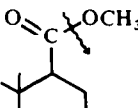
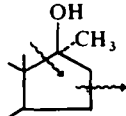
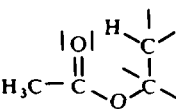
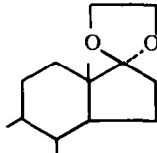
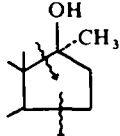
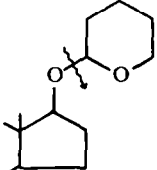
- * Teil 1: *Tetrahedron* **26**, 3039 (1970)
- * Teil 2: *Ibid.* **26**, 3329 (1970)
- * Teil 3: *Ibid.* **26**, 3289 (1970)

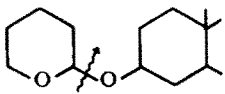
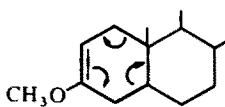
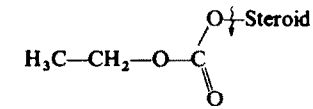
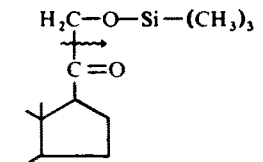
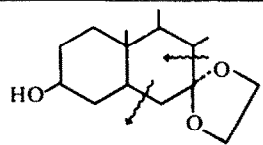
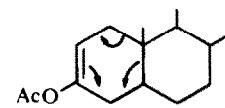
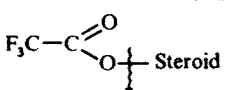
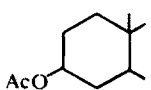
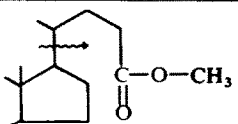
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
84	\triangleq 82 bei 17 α -Äthyl-17 β -methoxy-verbindungen	C ₃ H ₈ O	22, 46
85a	\triangleq 71 bei Äthyläthern	C ₃ H ₈ O	22, 47
b	 Steroid	C ₃ H ₈ O	22, 30 47
86a	 Äthylendioxygruppe an C-17 statt an C-3: gleiches Fragment, geringere Intensität, enthält C-16 u. C-17	C ₄ H ₆ O ₂ C-2 u. C-3	3
b	\triangleq 82 bei 17 α -Äthyl-17 β -methoxyverbindungen	C ₃ H ₁₀ O	22, 46
87		C ₄ H ₇ O ₂ C-20 u. C-21	4, 7 36
94	 nach Abspaltung von Essigsäure Bildung des Fragmentes wie aus Δ^{16} Steroiden	C ₇ H ₁₀	22
96	\triangleq 82 bei 17-Äthyläthern	C ₆ H ₈ O	22
98	\triangleq 84 bei 17-Äthyläthern	C ₆ H ₁₀ O	22
99a	 kommt ebenfalls vor bei Äthylenketalen von 2, 4, 6, 7, 12, 15, 16 und 17-Keto-steroiden; durch Δ^4 oder Δ^5 nicht behindert	C ₃ H ₇ O ₂ C-1 bis C-3	3, 4 5, 7 10, 20 22, 36 37, 49
b	 auch bei 17 β -Pregnanen; Begleitung <i>m/e</i> 86	C ₆ H ₁₁ O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21	22, 46
100	\triangleq 86b bei 17-Äthyläthern	C ₆ H ₁₂ O	22
108	 nicht bei 5 α	C ₈ H ₁₂ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	27

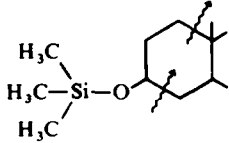
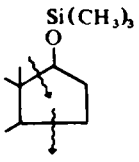
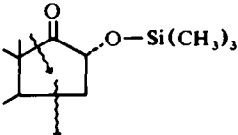
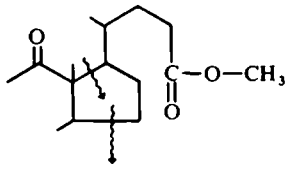
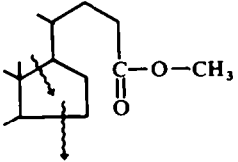
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
112	 <p>Äthylendioxygruppe an C-7 statt an C-3; gleiches Fragment, enthält C-4 bis C-7</p>	$C_6H_8O_2$ C-3 bis C-6	3, 4 7, 22 37, 47
113a	\cong 99a bei 1-Keto-3-äthylenketalen	$C_3H_5O_3$	3
b	\cong 99a bei Propylenketalen	$C_6H_9O_2$	3
c	\cong 99b bei 17-Äthyläthern	$C_7H_{13}O$	22
114		$C_6H_{10}O_2$ C-13, C-16 bis C-18	7, 37 47
117		$C_5H_{13}OSi$ C-20 u. C-21	22, 29 33, 43 47
125	 <p>Äthylendioxygruppe an C-7 statt an C-3; gleiches Fragment mit denselben C-Atomen</p>	$C_7H_9O_2$ C-3 bis C-7	3, 4 7, 10 20, 22 36, 37 45, 47
126	\cong 112 bei 6-Ketoverbindungen	$C_6H_6O_3$	3
129a	 <p>Begleitung bei <i>m/e</i> 143</p>	$C_3H_9O_2Si$ C-16 u. C-17	2
b	 <p>durch Δ^5 verstärkt; TMSi-Äthergruppe an C-17 statt an C-3; gleiches Fragment, enthält C-15 bis C-17</p>	$C_6H_{13}OSi$ C-1 bis C-3	1, 9 19, 22 24, 29 32, 44 47, 48
131	\cong 99a bei Dithio-äthylenketalen	$C_5H_7S_2$	3, 36
139		$C_6H_{11}O_2$ C-11 bis C-13 C-16 bis C-18	3, 7 37, 47
141a	\cong 125 bei 6-Keto-3-äthylenketalen	$C_7H_9O_3$	3, 47
b	\cong 125 bei 3-OH-7-äthylenketalen	$C_7H_9O_3$	7, 37

<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
142a		C ₇ H ₁₄ OSi C-1 bis C-4	22, 29
b		auch bei Δ ³ statt Δ ² ; spaltet CH ₃ ab, gibt 127	C ₇ H ₁₄ OSi C-1 bis C-4 50
143a		auch bei 16-Keto-17-TMSi-äthern	C ₆ H ₁₁ O ₂ Si C-15 bis C-17 27 2
b		auch bei Δ ³ statt Δ ²	C ₇ H ₁₅ OSi C-1 bis C-4 50
153a		C ₉ H ₁₃ O ₂ C-1 bis C-7	4, 7 47
b		C ₉ H ₁₃ O ₂ C-12 bis C-18	3, 47
154		C ₈ H ₁₀ O ₃ C-2 bis C-7	3, 4 22
156a	≅ 154 bei 3-OH-7-äthylenketalen	C ₈ H ₁₂ O ₃	7, 37
b	12-Keto-cholansäuremethylester	C ₉ H ₁₆ O ₂	15
167		C ₁₀ H ₁₅ O ₂ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	3, 47

<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur	
172		Begleitung <i>m/e</i> 157	$C_8H_{16}O_2Si$ C-15 bis C-17 C-20 u. C-21	24, 28 33
179			$C_{11}H_{15}O_2$ C-6 bis C-8 C-13 bis C-18	3, 47
183	\cong 125 bei 3,7-Diäthylenketalen		$C_9H_{11}O_4$	7
191		zweite TMSi-äthergruppe an C-15 statt an C-18: gleiches Fragment	$C_7H_{19}O_2Si_2$ C-17	25, 26 27
217			$C_9H_{21}O_2Si_2$ C-15 bis C-17	26, 27
247		Begleitung <i>m/e</i> 139	$C_{16}H_{23}O_2$ C-1 bis C-10 C-14 bis C-16 u. C-19	3, 7 37, 47
SCHLÜSSELDIFFERENZEN VON STEROIDDERIVATEN				
M-X	Strukturelement	Bruckstück	Literatur	
15	Steroid-trimethylsilyläther, TMSi-gruppe spaltet CH_3 ab	CH_3	9, 22 29, 44	
20	Fluor-haltige Steroide	HF	22	
28		C_2H_4 C-1 u. C-2	49	
29	\cong M-15 bei Triäthylsilyläthern	C_2H_5	9	

M-X	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
31	 Begleitung bei M-32	CH ₃ O	12, 14 18, 22 38
32	Steroidmethyläther	CH ₄ O	11, 22
36	Chlorhaltige Steroide (u. M-38)	HCl	11, 22
42	Enolacetate (Keten-abspaltung)	C ₂ H ₂ O	18, 50
46	Steroidäthyläther	C ₂ H ₆ O	22, 47
58	 auch bei 17 α -OH, 17 β -CH ₃ ; durch $\Delta^{9(11)}$ verstärkt	C ₃ H ₆ O C-16, C-17 u. C-20	22, 51
60		C ₂ H ₄ O ₂	6, 7 21, 22 38, 39
62	 Abspaltung von Äthylenglykol auch bei anderen Äthylenketalen	C ₂ H ₆ O ₂	7, 47
73	 entsprechend bei 17-Methoxy statt 17-CH ₃ , 17-OH	C ₄ H ₈ O C-15 bis C-17 u. C-20	22, 51
75	C ₂ H ₄ O ₂ + CH ₃ (M-60)	C ₃ H ₇ O ₂	21, 22
78	C ₂ H ₄ O ₂ + H ₂ O (M-60)	C ₂ H ₆ O ₃	22, 40
83		C ₃ H ₇ O	22, 47

M-X	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
84a		C_3H_8O	22, 47
b		C_3H_8O C-1 bis C-4	7
90a		$C_3H_6O_3$	12
b	TMSi-äther spalten $(CH_3)_3SiOH$ ab	$C_3H_{10}OSi$	9, 17 29, 35
103		$C_4H_{11}OSi$ C-21	28
104		$C_4H_8O_3$ C-6 u. C-7	7, 22
105	$C_3H_{10}OSi + CH_3$ (M-90b)	$C_4H_{13}OSi$	22, 23 42, 43 44, 48
112		$C_6H_8O_2$ C-1 bis C-4	7, 50
114a		$C_2HO_2F_3$	14, 15 42
b	 1. Abspaltung von AcOH 2. Dienzerfall	$C_6H_{10}O_2$ C-1 bis C-4	7, 22 47
115		$C_6H_{11}O_2$ C-20 bis C-24	8, 12 14, 31 41, 52

M-X	Strukturelement	Bruchstück	Literatur	
120	$2 \times \text{H}_3\text{CCOOH}$ (M-60)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$	22, 38	
122	Steroid-benzoesäureester	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	40	
129	 durch Δ^5 verstärkt	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSi}$ C-1 bis C-3	9, 16 19, 22 29, 43	
131	 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSi}$ C-15 bis C-17	1, 27	
133	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (M-115)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3$	31, 41	
144	 $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}$ C-15 bis C-17	2	
155	 $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$ C-15 bis C-17 C-20 bis C-24	12, 15 41	
157	 $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	Begleitung bei M-156	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2$ C-15 bis C-17 C-20 bis C-24	14, 42
180	Steroid-di-TMSi-äther	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$	22, 44	
195	$2 \times (\text{CH}_3)_3\text{SiOH} + \text{CH}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Si}_2$	22, 47	
228	$2 \times \text{F}_3\text{CCOOH}$ (M-114)	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{F}_6$	14	

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ H. Adlercreutz, C. J. Johansson und T. Luukkainen. *Ann. Med. exp. Fenn.* **45**, 269 (1967)
- ² H. Adlercreutz und T. Luukkainen. *Acta Endocrinol. Copenhagen* Suppl. **124**, 101 (1967)
- ³ H. Audier, J. Bottin, A. Diara, M. Fétizon, P. Foy, M. Golfier und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2292 (1964)
- ⁴ H. Audier, A. Diara, M. J. Durazo, M. Fétizon, P. Foy und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2827 (1963)

- ⁵ H. Audier, M. Fétizon, J. C. Gramain, *Ibid.* 3088 (1965)
- ⁶ A. S. Bhatnagar, W. Stöcklin und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **51**, 133 (1968)
- ⁷ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products Band 2*. Holden Day, San Francisco (1964)
- ⁸ P. D. G. Dean und R. T. Aplin, *Steroids* **8**, 565 (1966)
- ⁹ J. Diekman und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32**, 1005 (1967)
- ¹⁰ C. Djerassi, *Pure and Appl. Chem.* **9**, 159 (1964)
- ¹¹ C. Djerassi, R. H. Shapiro und M. Vandewalle, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4892 (1965)
- ¹² H. Egger, *Mh. Chem.* **99**, 1163 (1968)
- ¹³ S. H. Eggers, *Tetrahedron Letters* 733 (1965)
- ¹⁴ P. Eneroth, B. Gordon, R. Ryhage und J. Sjövall, *J. Lipid Res.* **7**, 511 (1966)
- ¹⁵ P. Eneroth, B. Gordon und J. Sjövall, *Ibid.* **7**, 524 (1966)
- ¹⁶ P. Eneroth, K. Hellström und R. Ryhage, *Ibid.* **5**, 245 (1964)
- ¹⁷ P. Eneroth, K. Hellström und R. Ryhage, *Steroids* **6**, 707 (1965)
- ¹⁸ V. Eppenberger, W. Vetter und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1505 (1966)
- ¹⁹ H. Eriksson, J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Europ. J. Biochem.* **6**, 219 (1968)
- ²⁰ C. Fenselau, L. Milewich und C. H. Robinson, *J. Org. Chem.* **34**, 1374 (1969)
- ²¹ G. Galli und S. Maconi, *Steroids* **10**, 189 (1967)
- ²² Göttinger Steroidmassenspektrenkartei
- ²³ B. E. Gustafsson, J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1827 (1966)
- ²⁴ B. E. Gustafsson, J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Europ. J. Biochem.* **4**, 568 (1968)
- ²⁵ J. Å. Gustafsson, B. P. Lisboa und J. Sjövall, *Ibid.* **5**, 437 (1968)
- ²⁶ J. Å. Gustafsson, R. Ryhage, J. Sjövall und R. M. Moriarty, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1234 (1969)
- ²⁷ J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Europ. J. Biochem.* **6**, 227 (1968)
- ²⁸ J. Å. Gustafsson und J. Sjövall, *Ibid.* **6**, 236 (1968)
- ²⁹ W. Hölzel, Diplomarbeit Göttingen (1968)
- ³⁰ S. J. Isser, A. M. Duffield und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **33**, 2266 (1968)
- ³¹ A. Kallner, *Acta Chem. Scand.* **21**, 322 (1967)
- ³² T. Laatikainen und R. Vihko, *Europ. J. Biochem.* **10**, 165 (1969)
- ³³ B. P. Lisboa und J. Å. Gustafsson, *Steroids* **12**, 249 (1968)
- ³⁴ T. Luukkainen und H. Adlercreutz, *Ann. Med. exp. Fenn* **45**, 264 (1967)
- ³⁵ T. A. Miettinen und T. Luukkainen, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2603 (1968)
- ³⁶ G. v. Mutzenbecher, Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Steroids* **2**, 475 (1963)
- ³⁷ Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3722 (1964)
- ³⁸ K. D. Roberts, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1645 (1967)
- ³⁹ R. Ryhage und E. Stenhagen, *J. Lipid, Research* **1**, 361 (1960)
- ⁴⁰ L. Sawlewicz, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 530 (1967)
- ⁴¹ L. O. Severina, I. V. Torgov, G. K. Skrjabin, N. S. Wulfson, V. I. Zaretskii und I. B. Papernaja, *Tetrahedron* **24**, 2145 (1968)
- ⁴² J. Sjövall, *Memoirs of the Society for Endocrinology* (Edited by J. K. Grant) Nr. 16, 243 (1967)
- ⁴³ J. Sjövall und R. Vihko, *Steroids* **7**, 447 (1966)
- ⁴⁴ J. Sjövall und R. Vihko, *Acta Endocrinol. Copenhagen* **57**, 247 (1968)
- ⁴⁵ G. Spittler, *Massenspektrometrische Strukturuntersuchung organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim (1966)
- ⁴⁶ M. Spittler-Friedmann und G. Spittler, *J. Org. Mass Spectrometry* **1**, 231 (1968)
- ⁴⁷ M. Spittler-Friedmann und G. Spittler, *Fortschr. Chem. Forschung* **12**, 440 (1969)
- ⁴⁸ C. C. Sweeley, W. H. Elliot, I. Fries und R. Ryhage, *Analyt. Chem.* **38**, 1549 (1966)
- ⁴⁹ P. Toft und A. J. Liston, *Steroids* **12**, 447 (1968)
- ⁵⁰ W. Vetter, W. Walther, M. Vecchi und M. Cereghetti, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1 (1969)
- ⁵¹ V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, V. N. Leonov und I. V. Torgov, *Tetrahedron* **24**, 2339 (1968)
- ⁵² S. A. Ziller Jr., E. A. Doisy Jr. und W. H. Elliot, *J. Biol. Chem.* **243**, 5280 (1968)