

# TABELLEN ZUR MASSENSPEKTROMETRISCHEN STRUKTURAUFKLÄRUNG VON STEROIDEN II\*

## SCHLÜSSELBRUCHSTÜCKE VON FREIEN STEROIDEN

G. VON UNRUH und G. SPITELLER

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

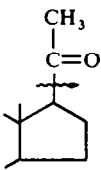
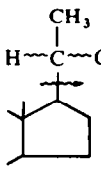
(Received in Germany 20 February 1970; Received in the UK for publication 13 March 1970)

**Zusammenfassung**—Wichtige Schlüsselbruchstücke in den Massenspektren natürlich vorkommender Steroide sind in Form einer Tabelle zusammengestellt.

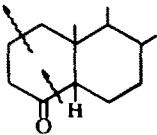
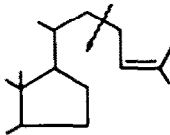
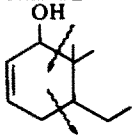
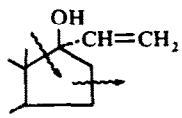
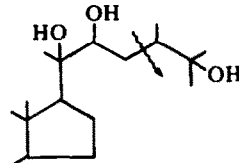
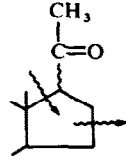
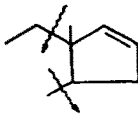
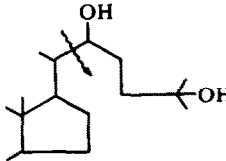
In der ersten Spalte der Tabelle ist die Masse des Bruchstücks angegeben. In der Spalte "Strukturelement" wird derjenige Teil des Moleküls gezeigt, der für die Bildung des Schlüsselbruchstücks verantwortlich ist. In der Spalte "Bruchstück" sind unter der Summenformel des Bruchstücks die C-Atome des Steroids notiert, die im Fragment enthalten sind. Die letzte Rubrik enthält die Nummern der am Schluss zitierten Literaturstellen.

**Abstract**—Important key fragments in the mass spectra of naturally occurring steroids are arranged in a Table.

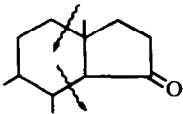
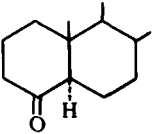
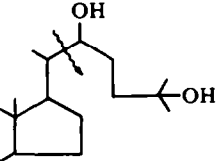
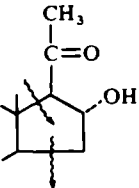
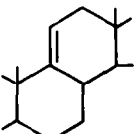
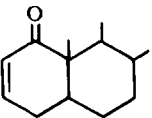
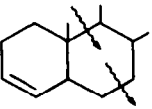
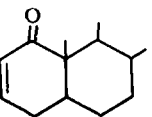
The first column of the Table indicates the mass of the fragment. In the second column "Strukturelement" that part of the molecule is shown, which causes the production of the corresponding key fragment. The column "Bruchstück" contains the elementary composition of the fragment, and in addition those C atoms of the steroid which are included in the fragment. The last column contains the literature citation.

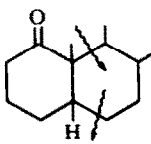
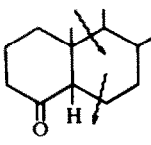
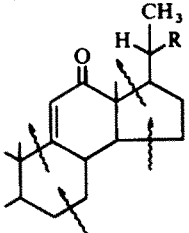
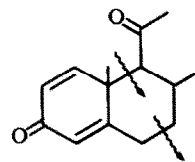
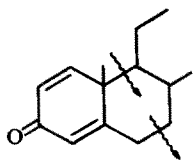
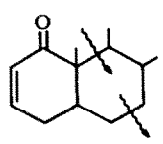
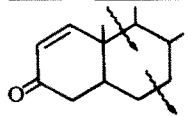
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
43a		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O C-20 u. C-21	28, 29 57, 61
b	desgleichen mit Δ <sup>16</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O C-20 u. C-21	28, 39
45		20α u. 20β —OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O C-20 u. C-21	2, 28 47

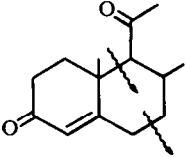
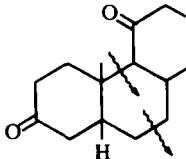
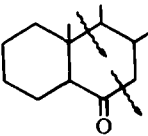
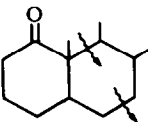
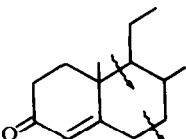
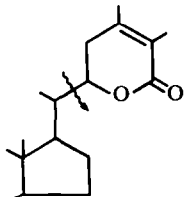
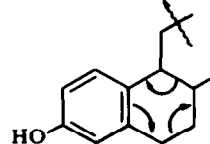
\* Teil *Tetrahedron* 26, 3039 (1970).

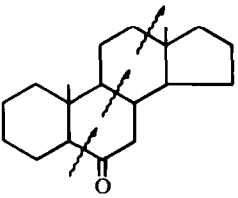
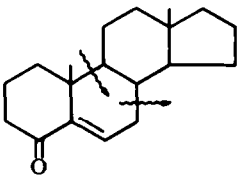
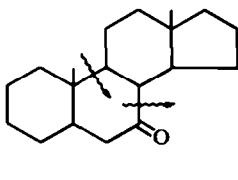
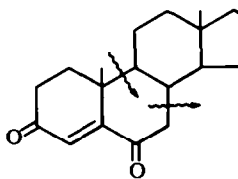
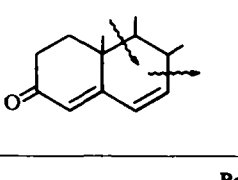
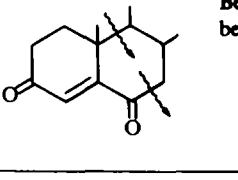
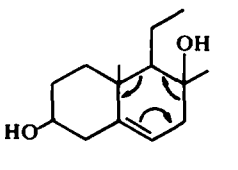
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
55	 <p>schwächer bei 5<math>\alpha</math></p>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O C-2 bis C-4	28, 30 57
69	 <p>muss deutlich erhöht sein</p>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> C-23 bis C-27	26, 28 40, 72
70a		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O C-1 bis C-4	21, 28 55
b		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O C-16, C-17, C-20 u. C-21	28
c	 <p>dazu <i>m/e</i> 113, <i>m/e</i> 131</p>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C-24 bis C-28	34, 35
71	 <p>bei 17<math>\alpha</math>-Pregnanen höher</p>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O C-16, C-17, C-20 u. C-21	28, 63 74
79		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> C-13 bis C-18	28
81a	 <p>117 - H<sub>2</sub>O gibt 99; 99 - H<sub>2</sub>O gibt 81</p>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> C-22 bis C-27	37, 57

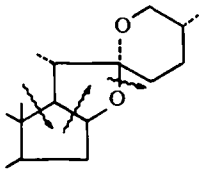
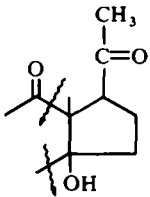
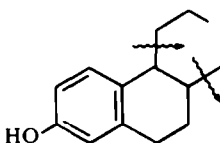
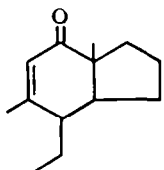
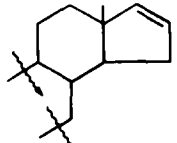
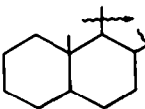
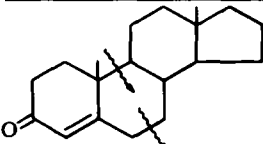
m/e	Strukturelement	Bruchstück	Literatur	
b		C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> C-13 bis C-18	28, 41	
82		C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> C-1 bis C-4 C-30 u. C-31	8	
84a	Δ 70c bei 24-Äthyl-verbindungen	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	34	
b		fehlt oft bei Gegenwart weiterer Substituenten, insbesondere bei Vorhandensein von Doppel- bindungen	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21	28, 57 63
85		auch bei 17α-OH, 17β-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O C-15 bis C-17 C-20 u. C-21	28, 55 57, 76
91		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Atome des Ringes C	28	
94a		Dien-Zerfall von Ring B	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> C-1 bis C-5 C-10 u. C-19	26
b		C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	28, 57	
97a		auch ohne Δ <sup>9(11)</sup> , 11-OH; auch mit 12-OH statt 12-Keto	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O C-13 bis C-18	23, 36 45, 67

<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
b	 auch bei 17-Keto statt 15-Keto	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O C-13 bis C-18	10, 13 16, 30 33, 57
98	 bei 5β viel kleiner	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	9, 30 57
99	 117-H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O C-22 bis C-27	32, 37 57
100	 bei 16α-OH höher als bei 16β-OH; statt 16-OH-15-OH; bei 15β vorhanden, bei 15α nicht	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> C-15 bis C-17 C-20 u. C-21	28, 29 75
105	 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Atome des Ringes C	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Atome des Ringes C	28
108a	 Begleitung <i>m/e</i> 109	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O C-1 bis C-6 u. C-10	42, 57
b	≅ 122 c bei 19-Norverbindungen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	28, 48
c	 statt Δ <sup>3</sup> : 3-OH gibt 126, 126 -H <sub>2</sub> O gibt 108	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	28, 57
109	 statt 1-Keto, Δ <sup>2</sup> 3-Keto, Δ <sup>1</sup> : nur bei 5β hoch	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	42, 57 20

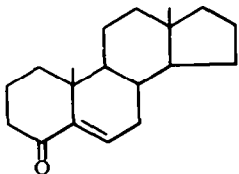
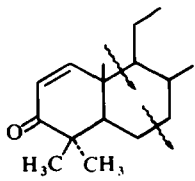
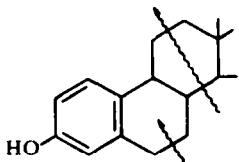
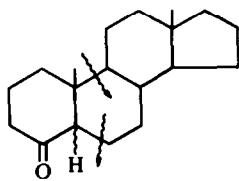
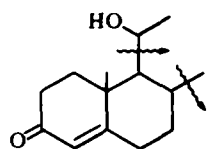
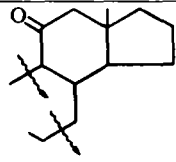
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
110	≅ 124 b bei 19-Norverbindungen	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	3, 76
111a	 bei 5β höher als bei 5α; durch 6-Keto erheblich verstärkt	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O C-1 bis C-5 C-10 u. C-19	1, 9 10, 28 42, 57
b	 bei 5β höher als bei 5α; durch Δ <sup>3</sup> unterdrückt	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O C-1 bis C-5 C-10 u. C-19	9, 30 57
120	≅ 138 bei Δ <sup>3</sup> statt 3-OH	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	26
121a	 R=H oder Alkyl	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O C-7 bis C-9 C-11 bis C-14 u. C-18	28, 57 61
b	 auch bei 11-OH statt 11-Keto; Begleitung <i>m/e</i> 122	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	28, 65
122a		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	3, 25 28, 57 65
b		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	10, 42 57
c	 bei 5β höher als bei 5α; Begleitonen bei <i>m/e</i> 122 ± 13	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	10, 13 20, 28 50, 52

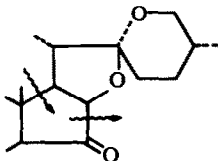
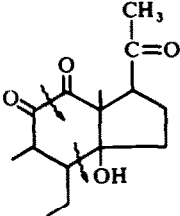
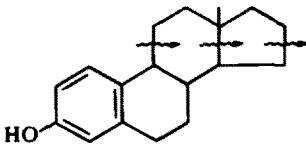
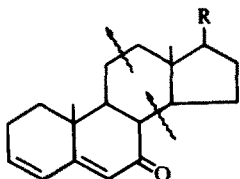
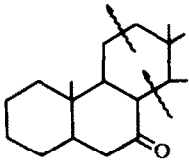
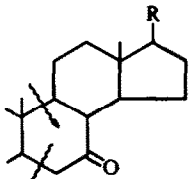
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
d		$C_9H_{10}O$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	6, 28 50, 56 57
e	 Begleitung bei <i>m/e</i> 109; beide bei $5\alpha$ klein	$C_9H_{10}O$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	28, 41
123	 entsprechendes Ion bei 3,11-Diketonen	$C_9H_{11}O$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	17, 57 65
124a	 bei $5\beta$ höher als bei $5\alpha$ ; Begleitonen bei <i>m/e</i> $124 \pm 13$	$C_9H_{12}O$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	9, 10 28, 42 57
b	 dazu M-42	$C_9H_{12}O$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	3, 13 28, 29 50, 51
125		$C_7H_9O_2$ C-22 bis C-28	57, 66
127	$\cong$ 99 mit Äthylseitenkette an C-24; 145-H <sub>2</sub> O gibt 127	$C_9H_{15}O$ C-22 bis C-29	35, 58
133	 Dienzerfall von Ring B; durch $\Delta^6$ oder $\Delta^7$ unterdrückt	$C_9H_9O$ C-1 bis C-6 C-9 bis C-11	10, 19 28, 49 57

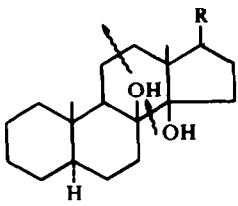
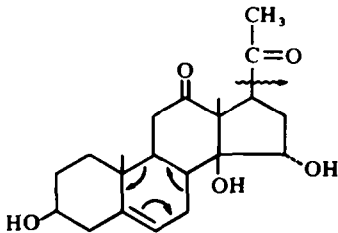
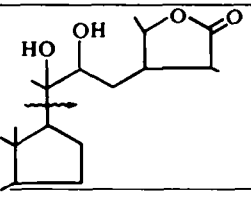
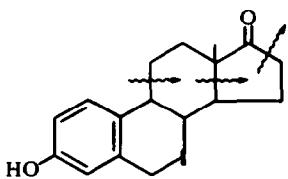
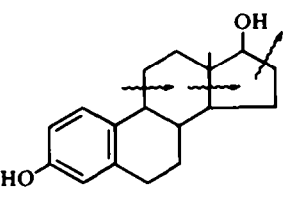
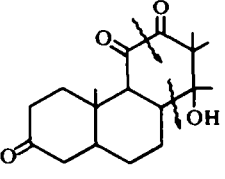
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
135a	 <p>fehlt oft bei Gegenwart zusätzlicher Substituenten</p>	$C_9H_{11}O$ C-6 bis C-8 C-13 bis C-18	1, 9 28, 57
b	 <p>Begleitung bei <i>m/e</i> 137</p>	$C_{10}H_{15}$ C-8, C-9, C-11 bis C-18	30
c	 <p>schwach auch ohne 7-Ketogruppe</p>	$C_{10}H_{15}$ C-8 u. C-9 C-11 bis C-18	9, 10 28
d		$C_{10}H_{15}$ C-8 u. C-9 C-11 bis C-18	15, 28
136		$C_9H_{12}O$ C-1 bis C-7 C-10 u. C-19	28, 57
137	 <p>Begleitung bei <i>m/e</i> 136</p>	$C_9H_9O_2$ C-1 bis C-6 C-10 u. C-19	15, 28 52, 57
138	 <p>Dien-Zerfall von Ring B;                      138-H<sub>2</sub>O gibt 120</p>	$C_9H_{14}O$ C-1 bis C-7 C-10 u. C-19	23, 36 57

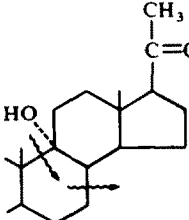
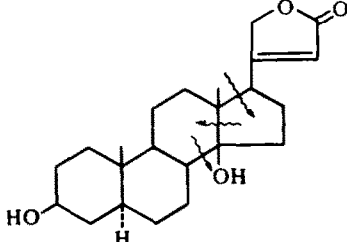
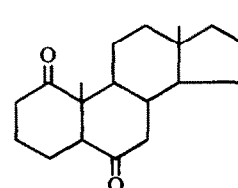
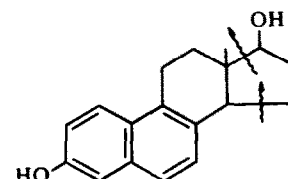
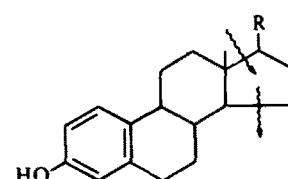
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
139		C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O C-17, C-20 bis C-27	10, 11 44, 52 53, 57
140	△ 124b bei 4-OH-Verbindungen oder deren Ketoform	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3, 28
141	 dazu <i>m/e</i> 43, <i>m/e</i> 97	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> C-13 bis C-18 C-20 u. C-21	67
145	△ 149a bei 3-Hydroxy-Δ <sup>5</sup> -Verbindungen (163-H <sub>2</sub> O), bei 14-OH besonders hoch	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub>	23, 28 43, 46 47
146	 durch Δ <sup>9(11)</sup> unterdrückt	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O C-1 bis C-10	10, 14 19, 28 49, 57 70
147		C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O Atome der Ringe C und D	28, 61
148	 dazu <i>m/e</i> 79, <i>m/e</i> 94	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> C-7 bis C-9 C-11 bis C-18	28, 57
149a	 durch 11-Keto verstärkt; bei 5α höher als bei 5β	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> C-1 bis C-10 u. C-19	6, 9 14, 28 52, 69
b		C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> C-7 bis C-9 C-11 bis C-18	9, 28 50, 57

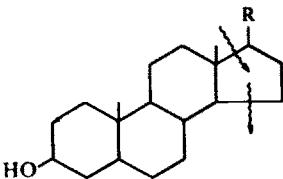
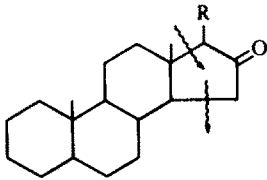
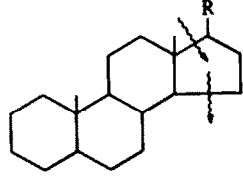
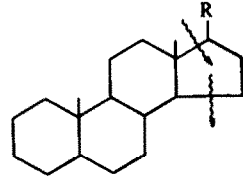
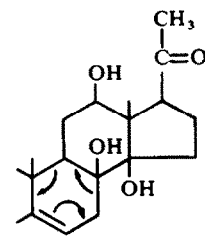
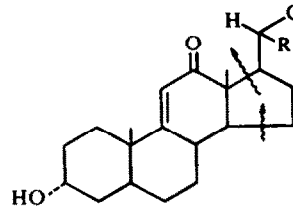


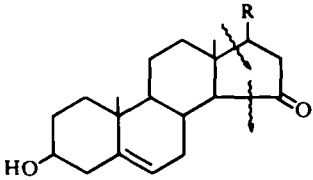
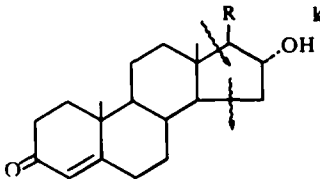
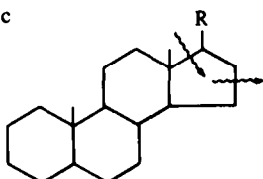
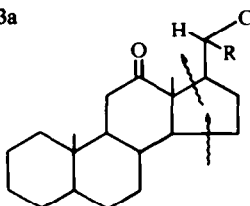
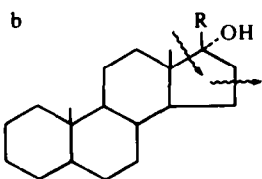
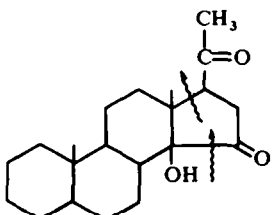
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
c	 <p>dazu <i>m/e</i> 135, <i>m/e</i> 137</p>		30
150	 <p>H<sub>3</sub>C CH<sub>3</sub></p>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O C-1 bis C-6 C-10, C-19, C-30 u. C-31	3, 28
159	 <p>HO</p>	Begleitung <i>m/e</i> 160; beide durch Δ <sup>9(11)</sup> unterdrückt	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O C-1 bis C-11 14, 19 28, 49 57, 69
162	 <p>O H</p>	dazu <i>m/e</i> 111; beide durch Δ <sup>5</sup> unterdrückt	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> C-6 bis C-9 C-11 bis C-18 30, 57
163a	<p>≅ 149a bei 3-Keto-Verbindungen; bei 5α höher als bei 5β</p>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O	9, 28
b	 <p>HO</p>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O C-1 bis C-10 u. C-19	28, 29 56, 57 75
164		Begleitonen bei <i>m/e</i> 164 ± 13	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O C-7 bis C-9 C-11 bis C-18 9, 10 13, 14 28, 53 57, 68
165	<p>≅ 149a bei 3-Hydroxy-Verbindungen, bei 5α höher als bei 5β</p>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O	28

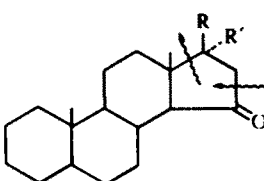
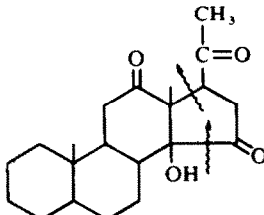
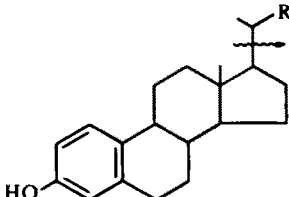
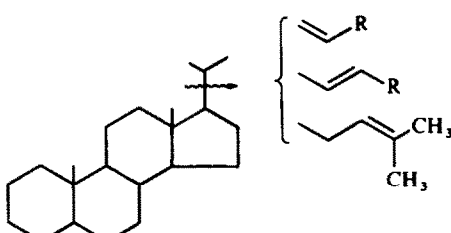
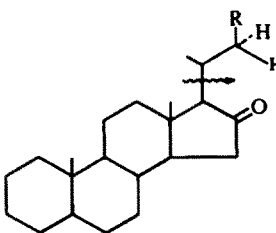
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück k	Literatur
168		$C_{10}H_{16}O_2$ C-16, C-17, C-20 bis C-27	11
169	 dazu <i>m/e</i> 43, <i>m/e</i> 97, <i>m/e</i> 141	$C_9H_{13}O_3$ C-12 bis C-18 C-20 u. C-21	67
172		$C_{12}H_{12}O$ C-1 bis C-10 C-14 u. C-15	10, 14 19, 49 57
174	 $\Delta$ 178 a; Begleitonen bei <i>m/e</i> $174 \pm 13$	$C_{12}H_{14}O$ C-1 bis C-11 u. C-19	6
178a	 Begleitonen bei <i>m/e</i> $178 \pm 13$	$C_{12}H_{18}O$ C-1 bis C-11 u. C-19	6, 9 14, 28 53, 57
b	 für R = H	$C_{12}H_{18}O$ C-6 bis C-18	5, 9 10, 28 57

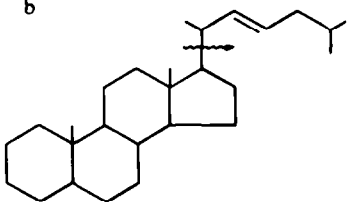
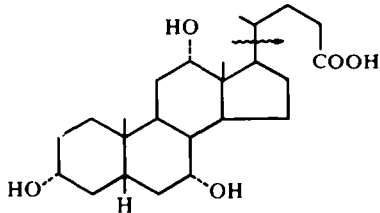
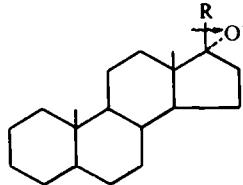
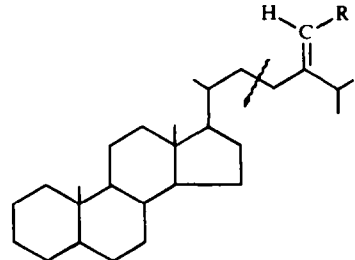
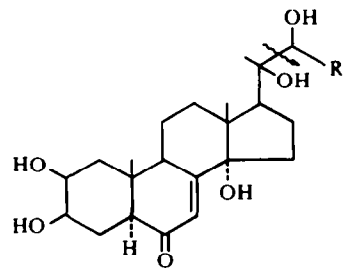
<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
179	 <p>Begleitonen bei <i>m/e</i> 179 ± 13</p>	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O C-1 bis C-11 u. C-19	28, 57
180		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> C-8, C-9, C-11 bis C-18	23
183a	 <p>201-H<sub>2</sub>O gibt 183; dazu <i>m/e</i> 157</p>	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> C-20 bis C-29	31
b	<p>△ 185 für Δ<sup>6</sup>-verbindungen</p>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O	10, 19
185	 <p>durch Δ<sup>9(11)</sup> unterdrückt</p>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O C-1 bis C-10 C-14 bis C-16	10, 14 19, 28 49, 52 57
186		C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O C-1 bis C-10 C-14 bis C-16	10, 28
191		C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> C-1 bis C-11 u. C-19	67

m/e	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
194	 dazu m/e 43	$C_{12}H_{18}O_2$ C-8, C-9, C-11 bis C-18 C-20 u. C-21	29
203a		$C_{15}H_{23}$ C-1 bis C-13 C-18 u. C-19	2, 7 24, 54 57
b	218- $CH_3$ (C-19, zum Teil aber auch C-18) gibt 203; Strukturelement siehe 218	$C_{15}H_{23}$ C-1 bis C-14 u. C-18 (C-19)	9, 10 28, 33 46, 52
205	 bei $5\alpha$ : 100% bei $5\beta$ : 25%	$C_{14}H_{21}O$	1, 57
209		$C_{15}H_{13}O$ C-1 bis C-14 u. C-18	57, 73
213	 $\cong$ 217 a	$C_{15}H_{17}O$ C-1 bis C-14 u. C-18	19, 28 49, 57
214	$\cong$ 218; Begleitung von 213	$C_{15}H_{19}O$	19, 28

m/e	Strukturelement	Bruchstück	Literatur	
215		233-H <sub>2</sub> O gibt 215; auch bei R = H	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	21, 28 46, 57
216			C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	4, 14 28, 57
217		wird durch 17-OH stark gefördert und gegenüber 218 begünstigt, desgleichen durch 20-Keto	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	4, 9 14, 28 46, 53 55, 57 63
218		R = H oder Alkyl: 218 etwas kleiner als 217; durch 17-OH oder 20-Keto unterdrückt; durch 20-OH begünstigt!	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	9, 28 33, 46 52, 57 62
226		bei 17 $\alpha$ -Verbindung unbedeutende Reaktion	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> C-8, C-9, C-11 bis C-18 C-20 u. C-21	36, 57
229a	$\cong$ 217 bei 3-Keto- $\Delta^4$ -verbindungen		C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O	27, 29
b		R = H oder Alkyl; dazu 121	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	28

<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
230a		$C_{16}H_{22}O$ C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	64
b	$\triangleq$ 218 bei 3-Keto- $\Delta^4$ -verbindungen	$C_{16}H_{22}O$	28
231a		$C_{16}H_{23}O$ C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	28, 29 75
b	$\triangleq$ 217 bei 3-OH- $\Delta^5$ -verbindungen, Begleitung, <i>m/e</i> 132	$C_{16}H_{23}O$	25, 28 38, 46
c		$C_{17}H_{27}$ C-1 bis C-15 C-18 u. C-19	4, 9 10, 28 46, 52 55, 60
233a		$C_{16}H_{25}O$ C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	6, 9 10, 13 18, 28 57
b		$C_{17}H_{29}$ C-1 bis C-15 C-18 u. C-19	28, 55 57
	auch bei 17 $\alpha$ -R und 17 $\beta$ -OH; dazu <i>m/e</i> 217		
234		$C_{16}H_{26}O$ C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	9, 64

<i>m/e</i>	Strukturelement	Bruchstück	Literatur
245	 <p>klein, wenn R = R' = H; 100%, wenn R = H<sub>3</sub>C—C=O u. R' = OH</p>	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O C-1 bis C-15 C-18 u. C-19	16, 33 57, 64
249	 <p>dazu <i>m/e</i> 43, <i>m/e</i> 97, <i>m/e</i> 141, <i>m/e</i> 169</p>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> C-1 bis C-14 C-18 u. C-19	28, 45 64
255		C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O C-1 bis C-18	49
257a		C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> C-1 bis C-19	57, 61 63, 72
b	275 —H <sub>2</sub> O; Strukturelement siehe 275	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> C-1 bis C-19	28
259a	 <p>274—CH<sub>3</sub> (C-18) gibt 259</p>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O C-1 bis C-17 u. C-19	4, 6 9, 10 13, 28 51, 57

m/e	Strukturelement	Bruchstück	Literatur	
b	 <p>ohne Aktivierung der C-17-C-20-Bindung: unbedeutende Reaktion</p>	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> C-1 bis C-19	28, 57 2	
271		289-H <sub>2</sub> O gibt 271; 271-H <sub>2</sub> O gibt 253	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O C-1 bis C-19	12, 22 28, 46 57
275		275-H <sub>2</sub> O gibt 257	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> O C-1 bis C-19	28, 55
300			C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> C-1 bis C-22	57, 72
363		dazu M-363	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5</sub> C-1 bis C-21	28, 31 34, 57 58, 59

## LITERATURVERZEICHNIS

<sup>1</sup> R. T. Aplin und P. C. Cherry, *Chem. Commun.* 628 (1966)

<sup>2</sup> M. v. Ardenne, R. Tümmeler, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* 47, 1032 (1964)

<sup>3</sup> H. Audier, M. Fétizon und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 415 (1964)



- <sup>4</sup> C. Beard, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 269 (1964)
- <sup>5</sup> R. Beugelmans, R. H. Shapiro, L. J. Durham, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Ibid.* **86**, 2832 (1964)
- <sup>6</sup> K. Biemann, *Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications* S. 338–348. McGraw-Hill, New York (1962)
- <sup>7</sup> R. Brandt, W. Stöcklin und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1662 (1966)
- <sup>8</sup> H. Budzikiewicz, J. I. Braumann und C. Djerassi, *Tetrahedron* **21**, 1855 (1965)
- <sup>9</sup> H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1430 (1962)
- <sup>10</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products* Band 2; S. 5–120, Holden Day, San Francisco (1964)
- <sup>11</sup> H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, *Mh. Chem.* **93**, 1033 (1962)
- <sup>12</sup> P. D. G. Dean und R. T. Aplin, *Steroids* **8**, 565 (1966)
- <sup>13</sup> C. Djerassi, *Pure and Appl. Chem.* **9**, 159 (1964)
- <sup>14</sup> C. Djerassi, *Hormonal Steroids (Biochemistry, Pharmacology und Therapeutics)*, Band II; S. 3–9. Academic Press, New York (1965)
- <sup>15</sup> C. Djerassi, J. Karliner und R. T. Aplin, *Steroids* **6**, 1 (1965)
- <sup>16</sup> C. Djerassi, G. v. Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams und H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 817 (1965)
- <sup>17</sup> C. Djerassi, R. H. Shapiro und M. Vandewalle, *Ibid.* **87**, 4892 (1965)
- <sup>18</sup> C. Djerassi und L. Tótkés, *Ibid.*, **88**, 536 (1966)
- <sup>19</sup> C. Djerassi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und J. W. Chamberlin, *Ibid.* **84**, 4544 (1962)
- <sup>20</sup> H. Egger, *Mh. Chem.* **97**, 1291 (1966)
- <sup>21</sup> H. Egger und G. Spitteller, *Ibid.* **97**, 579 (1966)
- <sup>22</sup> P. Eneroth, B. Gordon, R. Ryhage und J. Sjövall, *J. Lipid Res.* **7**, 511 (1966)
- <sup>23</sup> V. Eppenberger, W. Vetter und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1505 (1966)
- <sup>24</sup> M. B. E. Favez und S. A. R. Negm, *Chem. & Ind.* 1361 (1968)
- <sup>25</sup> H. J. M. Fitches in *Advances in Mass Spectrometry* Bd. 2, S. 428. Pergamon Press, Oxford (1962)
- <sup>26</sup> G. Galli und S. Maconi, *Steroids* **10**, 189 (1967)
- <sup>27</sup> P. Genard, M. Palem-Vliers, P. Coninx und M. Margoulies, *Ibid.* **12**, 763 (1968)
- <sup>28</sup> Göttinger Steroidmassenspektrenkartei
- <sup>29</sup> M. F. Grostic und K. L. Rinehart jr., *J. Org. Chem.* **33**, 1740 (1968)
- <sup>30</sup> J. Gutzwiller und C. Djerassi, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2108 (1966)
- <sup>31</sup> H. Hikino, Y. Hikino, K. Nomota und T. Takemoto, *Tetrahedron* **24**, 4895 (1968)
- <sup>32</sup> H. Hoffmeister und H. F. Grützmacher, *Tetrahedron Letters* 4017 (1966)
- <sup>33</sup> A. R. van Horn und C. Djerassi, *Steroids* **9**, 163 (1967)
- <sup>34</sup> S. Imai, M. Hori, S. Fujioka, E. Murata, M. Goto und K. Nakanishi, *Tetrahedron Letters* No 36, 3883 (1968)
- <sup>35</sup> S. Imai, S. Fujioka, E. Murata, Y. Sasakawa und K. Nakanishi, *Ibid.* No. 36, 3887 (1968)
- <sup>36</sup> B. M. Kapur, H. Allgeier und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2147 (1967)
- <sup>37</sup> P. Karlson, H. Hoffmeister, H. Hummel, P. Hocks und G. Spitteller, *Chem. Ber.* **98**, 2394 (1965)
- <sup>38</sup> B. A. Knights, *J. Gaschromatography* **5**, 272 (1967)
- <sup>39</sup> B. P. Lisboa und J.-Å. Gustafsson, *Steroids* **12**, 249 (1968)
- <sup>40</sup> T. A. Miettinen und T. Luukkainen, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2603 (1968)
- <sup>41</sup> H. Obermann, M. Spitteller-Friedmann und G. Spitteller, *Chem. Ber.* **103**, 1497 (1970)
- <sup>42</sup> H. Powell, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2623 (1964)
- <sup>43</sup> P. Reichstein, W. Stöcklin und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2139 (1967)
- <sup>44</sup> H. Ripperger, K. Schreiber und H. Budzikiewicz, *Chem. Ber.* **100**, 1741 (1967)
- <sup>45</sup> K. D. Roberts, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1645 (1967)
- <sup>46</sup> R. Ryhage und E. Stenhagen, *J. Lipid Research* **1**, 361 (1960)
- <sup>47</sup> H. H. Sauer, E. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **48**, 857 (1965)
- <sup>48</sup> G. Schulz, *Tetrahedron Letters* No. 19, 1803 (1967)
- <sup>49</sup> C. J. Sih, K. C. Wang und H. H. Tai, *Biochemistry* **7**, 796 (1968)
- <sup>50</sup> R. H. Shapiro und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2825 (1964)
- <sup>51</sup> R. H. Shapiro, J. M. Wilson und C. Djerassi, *Steroids* **1**, 1 (1963)
- <sup>52</sup> G. Spitteller *Massenspektrometrische Strukturuntersuchung organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim (1966)

- <sup>53</sup> G. Spitteller in H. Kienitz, *Massenspektrometrie* S. 536–549. Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- <sup>54</sup> G. Spitteller, *Z. Analyt. Chem.* **197**, 1 (1963)
- <sup>55</sup> M. Spitteller-Friedmann und G. Spitteller, *J. Org. Mass Spectrometry* **1**, 231 (1968)
- <sup>56</sup> M. Spitteller-Friedmann und G. Spitteller, *Ibid.* **2**, 901 (1969)
- <sup>57</sup> M. Spitteller-Friedmann und G. Spitteller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **12**, 440 (1969)
- <sup>58</sup> T. Takemoto, Y. Hikino, T. Arai und H. Hikino, *Tetrahedron Letters*, No. 37, 4061 (1968)
- <sup>59</sup> T. Takemoto, K. Nomoto, Y. Hikino und H. Hikino, *Ibid.* No. 47, 4929 (1968)
- <sup>60</sup> L. Tökés, G. Jones und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5465 (1968)
- <sup>61</sup> L. Tökés und C. Djerassi, *Steroids* **6**, 493 (1965)
- <sup>62</sup> L. Tökés, R. T. La Londe und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32**, 1012 (1967)
- <sup>63</sup> L. Tökés, R. T. La Londe und C. Djerassi, *Ibid.* **32**, 1020 (1967)
- <sup>64</sup> R. Tschesche, H. G. Berscheid, H. W. Fehlhaber und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **100**, 3289 (1967)
- <sup>65</sup> R. Tschesche, I. Mörner und G. Snatzke, *Liebigs Ann.* **670**, 103 (1963)
- <sup>66</sup> R. Tschesche, H. Schwang, H. W. Fehlhaber und G. Snatzke, *Tetrahedron* **22**, 1129 (1966)
- <sup>67</sup> R. Tschesche, P. Welzel und H. W. Fehlhaber, *Ibid.* **21**, 1797 (1965)
- <sup>68</sup> D. H. Williams und C. Djerassi, *Steroids* **3**, 259 (1964)
- <sup>69</sup> D. H. Williams, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2091 (1963)
- <sup>70</sup> N. S. Wulfson, V. I. Zaretskii, V. L. Sadovskaya, A. V. Zakharychev, S. N. Ananchenko und I. V. Torgov, *Tetrahedron* **23**, 3667 (1967)
- <sup>71</sup> 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)
- <sup>72</sup> S. G. Wyllie und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **33**, 305 (1968)
- <sup>73</sup> V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. L. Sadovskaya, S. N. Ananchenko und I. V. Torgov, engl. *Übersetzung*: S. 880 aus *Ber. Akad. Wiss. USSR* **158**, 385 (1964); *Chem. Abstr.* **62**, 2805 (1965)
- <sup>74</sup> V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson und V. G. Zaikin, *Tetrahedron* **23**, 3683 (1967)
- <sup>75</sup> V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, L. M. Kogan, N. E. Voishvillo und I. V. Torgov, *Ibid.* **22**, 1399 (1966)
- <sup>76</sup> V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, V. N. Leonov und I. V. Torgov, *Ibid.* **24**, 2339 (1968)