

ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGEN VIII:⁴⁾
STEREOSPEZIFISCHE FRAGMENTIERUNGEN VON BICYCLO-(2, 2, 2)-OCTANPOLYOLEN
UND IHRER METHYLÄTHER

H. F. Grützmacher und K. H. Fechner

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Germany

(Received in Germany 5 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

In bisherigen Arbeiten wurde über die massenspektrometrische Fragmentierung von Cycloalkandiolen^{1, 2)} und Bicyclo-(2, 2, 2)-octandiolen³⁾ sowie ihrer Methyläther berichtet. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Isomeren des Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 3-diols, des Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 6, 7-triols sowie ihrer Methyläther.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte auf bekannten Wegen^{4, 5)}. Die Massenspektren der Alkohole wurden mit einem Varian-SM-1B-Gerät, die der Methyläther über die Kopplung Gaschromatograph - Massenspektrometer (Varian CH-4) aufgenommen, jeweils bei 70 eV und Ionenquellentemperaturen von 150° C.

Der massenspektrometrische Zerfall der beiden stereoisomeren Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 3-diole 1a und 1b ähnelt dem der Bicyclo-(2, 2, 1)-heptan-2, 3-diole³⁾. Die Spektren zeigen so geringe Intensitätsunterschiede, daß sich 1a und 1b nur über Vergleichsspektren unterscheiden lassen. Wie zu erwarten³⁾, zeigt das cis-Isomere den größeren Molekülpeak (47,1 % Σ ₃₉ gegenüber 31,2 % Σ ₃₉). Die Spektren der Methyläther jedoch sind praktisch identisch.

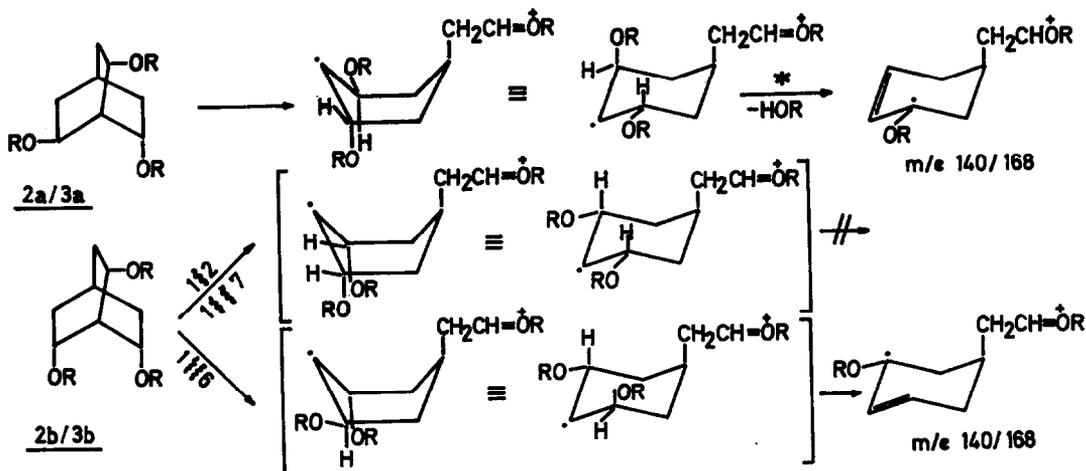


Die massenspektrometrische Fragmentierung der Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 6, 7-triole 2a und 2b und ihrer Methyläther 3a und 3b erfolgt wie üblich. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten bicyclischen Diolen treten hier aber deutliche Unterschiede sowohl zwischen den Massenspektren von 2a und 2b als auch 3a und 3b auf. Durch diese ausgeprägten stereospezifischen Fragmentierungen lassen sich die Isomeren eindeutig voneinander unterscheiden.

Tab. I: Intensitäten (in % Σ_{39}) charakteristischer Ionen der 70 eV-Massenspektren von Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-1, 5, 6-triolen und deren Methyläther

m/e	140	122	112	107	95	84	78	73	70
2a	57,0	13,9	100	14,6	208	30,8	14,3	33,9	40,8
2b	15,9	23,3	35	6,1	98	17,1	82,2	23,3	57,5
=====									
m/e	168	170	138	136	121	109	84	75	58
3a	71,6	0,2	-	53,7	17,4	198	26,4	17,0	18,8
3b	29,6	2,5	0,9	50,0	8,9	102	38,0	29,5	59,9

Dies ist bedingt durch die Tatsache, daß nach einer bei den bicyclischen Diolen bevorzugten Ringspaltung ³⁾ die geometrischen Unterschiede nicht aufgehoben sind und die Eliminierung beeinflussen.



Bei 2a und 3a kann nach jeder α -Spaltung eine H_2O - bzw. CH_3OH -Eliminierung unter Beteiligung eines leicht abspaltbaren Carbinol-H-Atoms erfolgen, bei 2b und 3b nur nach Spaltung der C_1/C_6 -Bindung. Unter der Annahme, daß nur α -Spaltungen auftreten und nur die Carbinol-H-Atome eliminiert werden, ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der $[M-HOR]^+$ -Ionen von 3 : 1. Die gefundenen Werte betragen für 2 3,5 : 1 und für 3 2,5 : 1. Eine Analyse der metastabilen Übergänge zeigt, daß die $[M-HOR]^+$ -Ionen Zwischenstufen bei

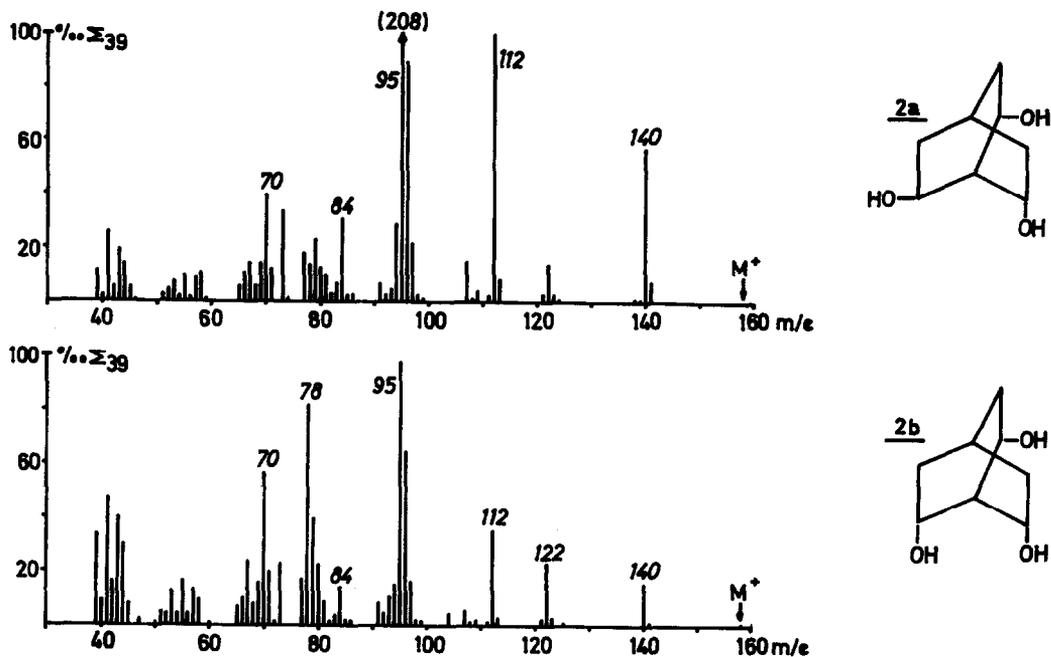


Abb. 1: 70eV-Massenspektrum des sym. (2a) und asym. (2b)
 Bicyclo-[2, 2, 2]-octan-2, 6, 7-triols

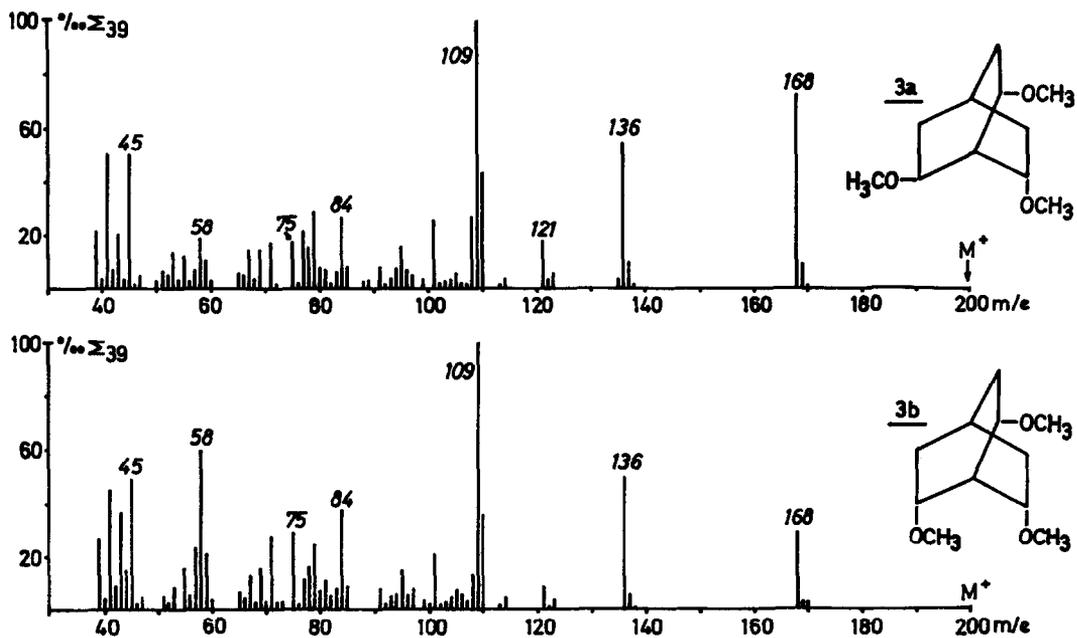
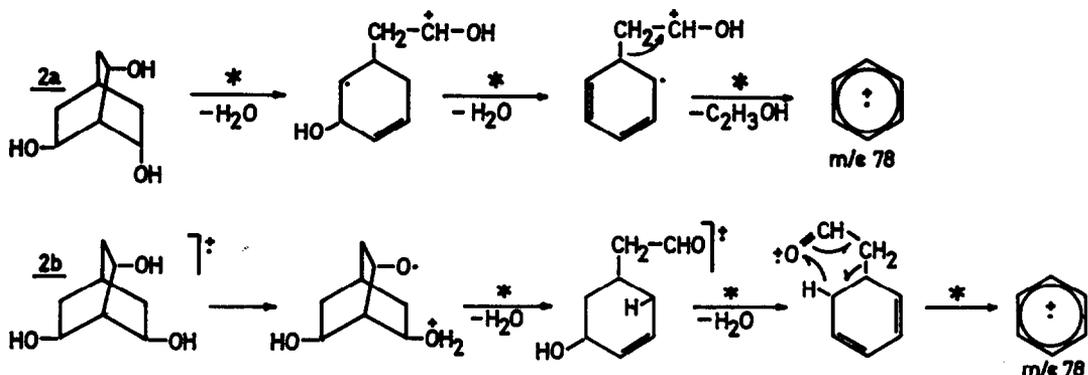


Abb. 2: 70eV-Massenspektrum des sym. (3a) und asym. (3b)
 2, 6, 7-Trimethoxy-bicyclo-[2, 2, 2]-octans

der Bildung zahlreicher Fragment-Ionen sind. Die unterschiedlichen Intensitäten der Ionen m/e 112 ($[M-H_2O-CO]^{\ddagger}$), m/e 95 ($[M-H_2O-C_2H_4OH]^+$) und m/e 84 ($[M-H_2O-CO-C_2H_4]^{\ddagger}$) bei 2a und 2b sowie der Ionen m/e 109 ($[M-CH_3OH-C_2H_4OCH_3]^+$) bei 3a und 3b lassen sich daher durch die verschiedene Intensität und Struktur der $[M-H_2O]^{\ddagger}$ -Ionen bei den Stereoisomeren erklären.

Die Ionen m/e 78 werden bei 2a und 2b vermutlich auf verschiedenen Wegen gebildet:



Hiermit stimmt überein, daß die Intensität der Ionen m/e 78 bei den Methyläthern 3a und 3b ebenso wie bei 2a gering ist. Eine Bildung der Ionen m/e 78 analog 2b ist bei den Methyläthern nicht möglich.

Als stereospezifische Fragmentierung erfolgt bei dem Trimethyläther 3b zusätzlich zu den übrigen Abbaureaktionen eine CH_2O -Eliminierung aus den Molekül-Ionen zu Ionen m/e 170. Diese Eliminierungsreaktion wurde schon bei anderen Dimethoxycycloalkanen beobachtet ^{1b)}, nicht aber bei den übrigen bisher untersuchten bicyclischen Dimethoxyverbindungen ³⁾. Diese Fragmentierung ist streng stereospezifisch und daher trotz der geringen Intensität der Ionen m/e 170 charakteristisch für die räumlich dicht benachbarten Dimethoxygruppen in 3b.

Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-1, 3-diol und der entsprechende Dimethyläther wurden gleichfalls massenspektrometrisch untersucht. Der Abbau der Molekül-Ionen dieser Verbindungen im Massenspektrometer weicht wegen des Substituenten am Brückenkopfatom beträchtlich von dem der anderen untersuchten Verbindungen ab und gleicht dem der 1-Methyl-bicyclo-(2, 2, 2)-octanole ⁶⁾.

Literatur :

- ⁺) VII. Mitteilung siehe Zit. 3)
- 1 a) H.F. Grützmaier, J. Winkler, Org. Mass Spectrom. 3, 1117 (1970)
 - 1 b) H.F. Grützmaier, J. Winkler, Org. Mass Spectrom. 3, 1139 (1970)
 - 2) A. Buchs, Helv. Chim. Acta 51, 688 (1968)
 - 3) H.F. Grützmaier, K.H. Fechner, Tetrahedron, im Druck
 - 4) H.M. Walborski, P.F. Loncrini, J. Org. Chem. 76, 5398 (1954)
 - 5) G. Rüdiger, Dissertation Hamburg 1968
 - 6) W. Kraus, K.H. Fechner, C. Chassin, in Vorbereitung