

ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN—II:*

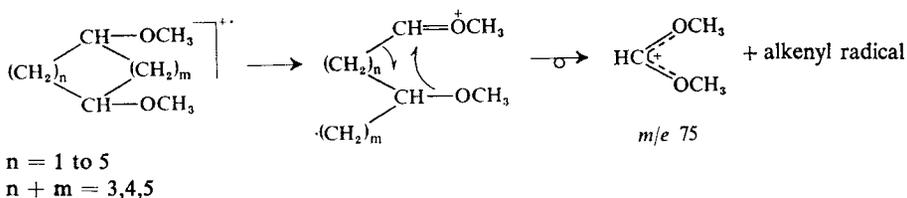
METHOXYGRUPPENWANDERUNGEN UND RINGFRAGMENTIERUNGEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER METHYLÄTHER CYCLISCHER POLYALKOHOLE

JOHANN WINKLER und HANS-FRIEDRICH GRÜTZMACHER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, 2 Hamburg, Germany

(Received 13 February 1970; accepted 6 March 1970)

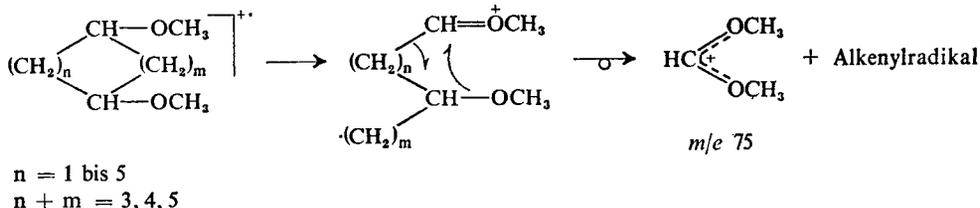
Abstract—The mass spectra of methyl ethers of cyclopentane-, cyclohexane- and cycloheptanediols contain a characteristic *m/e* 75 peak of ions of the structure $\oplus\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, which are formed by 1,3-, 1,4- or 1,5-migration of a methoxy group. The formation of these ions does not depend on the stereochemistry of the original molecule; probably the methoxy group migration occurs after α -cleavage of the molecular ion in an open chain radical ion:



In the case of cycloalkanes with three or more methoxy groups the *m/e* 75 rearrangement ions give rise to one of the most prominent peaks of the mass spectra.

Chemical bonds, terminating at a carbinol-C-atom, are weaker than normal. The presence of several carbinol-C-atoms in the molecular ions of cyclic polymethoxy compounds therefore favours fragmentations which differ from those of simple derivatives of cyclanols and which are typical of the position of the methoxy groups.

Zusammenfassung—Die Massenspektren der Methyläther von Cyclopentan-, Cyclohexan- und Cycloheptandiolen besitzen einen deutlichen Peak *m/e* 75 von Ionen der Struktur $\oplus\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, die durch 1,3-, 1,4- oder 1,5-Wanderung einer Methoxygruppe entstehen. Die Bildung dieser Ionen ist nicht abhängig von der Stereochemie des Ausgangsmoleküls, vermutlich erfolgt die Methoxygruppenwanderung in einem durch α -Spaltung entstandenen offenkettigen Radikal-Ion:



Bei Cycloalkanen mit drei und mehr Methoxygruppen geben die Umlagerungsionen *m/e* 75 durchweg einen der größten Peaks der Massenspektren.

* Für I Mitteilung, siehe Lit. 1.

Die von einem Carbinol-C-Atom ausgehenden Bindungen sind geschwächt. Die Anwesenheit mehrerer Carbinol-C-Atome in den Molekül-Ionen cyclischer Polymethoxyverbindungen begünstigt daher Fragmentierungen, die von den Zerfallsreaktionen einfacher Cyclanolderivate abweichen und charakteristisch für die Stellung der Methoxygruppen sind.

EINLEITUNG

EINE Wanderung von Methoxygruppen bei der durch Elektronenstoß induzierten Fragmentierung organischer Moleküle ist wiederholt beobachtet worden.^{1 bis 6} Der vorliegende Bericht befaßt sich mit dem Auftreten dieser sowohl in mechanistischer Hinsicht als auch für die massenspektrometrische Analyse wichtigen Umlagerungsreaktionen der mehrfach methoxy-substituierten Cyclopentane, Cyclohexane und Cycloheptane I bis XX (Tabelle 1). Tabelle 1 enthält auch die Intensitäten des Dimethoxymethyl-Umlagerungsions *a* *m/e* 75. Die Massenspektren der Verbindungen

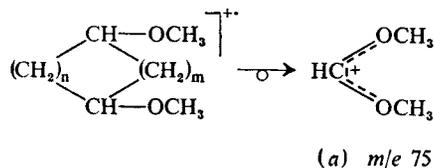
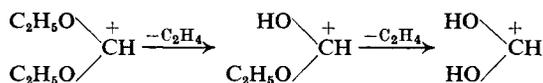


TABELLE 1. DIMETHOXYMETHYL-URLAGERUNGSIONEN IN DEN 70-eV-MASSENSPEKTREN VON POLYMETHOXYCYCLOALKANEN

Verbindung	Umlagerungs-Ion <i>a</i> % rel. Int.	<i>m/e</i> 75 % Σ_{39}
(I) <i>trans</i> -1,2-Dimethoxycyclopentan	4	0,7
(II) <i>trans</i> -1,3-Dimethoxycyclopentan	74	9
(III) 1,3/2-Trimethoxycyclopentan	82	11
(IV) 1,2/3,4-Tetramethoxycyclopentan	63	16
(V) 1,2,4/3,5-Pentamethoxycyclopentan	9	6
(VI) <i>trans</i> -1,2-Dimethoxycyclohexan	3	0,5
(VII) <i>trans</i> -1,3-Dimethoxycyclohexan	9	1,5
(VIII) <i>trans</i> -3,5-Dimethoxy-methylcyclohexan	10	1,5
(IX) <i>trans</i> -3,5-Dimethoxycyclohexanol	9	1,1
(X) <i>trans</i> -3,5-Dimethoxycyclohexanon	30	6
(XI) <i>trans</i> -1,4-Dimethoxycyclohexan	6	1,3
(XIA) <i>trans</i> -1,4-Diäthoxycyclohexan	15 ^a	1,7 ^a
(XII) <i>trans</i> -2,5-Dimethoxy-methylcyclohexan	19	1,8
(XIII) 1,3/2-Trimethoxycyclohexan	24	4
(XIV) 1/2,4-Trimethoxycyclohexan	21	4
(XV) 1/3,5-Trimethoxycyclohexan	37	7
(XVI) 1,3/2,4-Tetramethoxycyclohexan	78	12
(XVII) 1,2,3,5/4,6-Hexamethoxycyclohexan ^b	34	12
(XVIII) <i>trans</i> -1,2-Dimethoxycycloheptan	4	0,6
(XIX) <i>trans</i> -1,3-Dimethoxycycloheptan	13	2,1
(XX) <i>trans</i> -1,4-Dimethoxycycloheptan	27	2,1

^a Summe der Intensitäten bei *m/e* 103, 75 und 47. Die Ionen *a* zerfallen bei der Verbindung XIA leicht durch folgende Sequenz:



^b H. Scharmann, Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, unveröffentlicht.

I bis XX sowie entsprechender deuterierter Derivate sind entweder tabelliert (Tabelle 2) oder als Strichspektrum (Abb. 1 bis 5) wiedergegeben.

Für eine Diskussion der Massenspektren von Methyläthern der Cycloalkanpolyole sind 4 Strukturmerkmale zu berücksichtigen: Ringgröße, Anzahl der Methoxygruppen, Stellung der Methoxygruppen am Kohlenwasserstoffring sowie die Stereochemie des Moleküls.

Bei der Eliminierung der Methoxygruppen aus den verschiedenen Molekül-Ionen treten markante sterische Effekte auf, die im nachfolgenden Bericht⁷ behandelt werden.

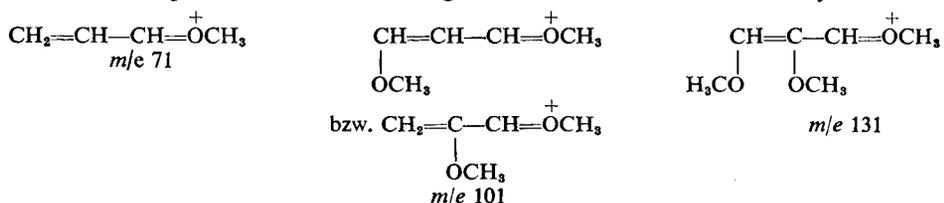
Die Fragmentierung unter Methoxygruppenwanderung und andere Zerfallsreaktionen, bei denen im ersten Reaktionsschritt der Cycloalkanring gespalten wird (Ringfragmentierungen), sind weitgehend unabhängig von der Stereochemie. Bei der Besprechung dieser Fragmentierungen wird deshalb in der vorliegenden Arbeit in jeder Gruppe nur ein Stereoisomeres (mit *trans*-ständigen Methoxygruppen) berücksichtigt.

Unabhängig von der Ringgröße wird die Intensität des Molekül-Ions sehr stark von der Stellung der Methoxysubstituenten am Ringsystem beeinflusst. Wie in den Massenspektren offenkettiger aliphatischer Polymethyläther ist die Intensität des Molekül-Ions cyclischer Polymethyläther sehr gering, wenn keine vicinalen Methoxygruppen vorhanden sind. Bei Cycloalkanen mit benachbarten Methoxygruppen werden jedoch deutliche Molekül-Peaks gefunden, weil die Ringspaltung im Molekül-Ion besonders günstig ist. In dem entstandenen offenkettigen Ion wird sowohl die Ladung als auch das Radikalelektron durch Methoxysubstituenten stabilisiert. Der weitere Zerfall dieser modifizierten Molekül-Ionen erfolgt daher relativ langsam. Zusätzliche Methoxygruppen fördern jedoch weitere Fragmentierungen, so daß in diesen Fällen die Intensität des Molekül-Ions wieder sinkt.

Die Massenspektren aliphatischer Polymethoxyverbindungen^{1,8,*} enthalten häufig Peaks der Äthylenfragmente *m/e* 58 und *m/e* 88. Diese Ionen werden auch bei der Fragmentierung der cyclischen Polymethyläther beobachtet. In den Massenspektren



der Cyclanole C₅ bis C₈⁹ entspricht der Hauptpeak *m/e* 57 einem Ion CH₂=CH—⁺CH=OH, das aus den Molekül-Ionen nach α-Spaltung und H-Wanderung entsteht. Bei Cyclohexan-polyolen^{10,11} werden zusätzlich Ionen *m/e* 73 und *m/e* 89 gebildet, die dem gleichen Strukturtyp angehören. Die O-Methyl-derivate dieser Fragment-Ionen besitzen die *m/e*-Werte 71, 101 bzw. 131, sie sind typisch für die Massenspektren von Polymethoxyverbindungen.^{1,5,6,8,*} Für ihre Bildung aus den Molekül-Ionen von I bis XX kann der gleiche Mechanismus angenommen werden wie bei den Cyclanolen.



Methyläther von Cyclopentan-polyolen

Die Methoxycyclopentane I bis V (Abb. 1 bzw. Tabelle 2) wurden untersucht sowie das deuterierte Derivat IIa (Abb. 1c), in dessen Massenspektrum die Peaks der

* H. Scharmann, Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, unveröffentlicht.

TABELLE 2. 70-eV-MASSENSPEKTREN VON CYCLISCHEN POLYMETHOXYVERBINDUNGEN.

M = MOLEKULARGEWICHT. B = INTENSITÄT DES BASISPEAKS IN % Σ_{99}

<i>m/e</i>	(IV) (M) 190 (B) 25,0	(V) 220 60,4	(VIII) 158 14,8	(IX) 160 12,6	(X) 158 21,8	(XIA) 172 11,5	(XII) 158 9,4	(XVI) 204 15,9	(XVII) ^a 264 34,2
39			25	17	20	16	40	10	1
41	12	3	47	32	23	48	58	30	6
42	3	1	9	12	11	16	10	10	1
43	4	2	30	40	22	48	17	27	2
45	24	12	30	19	9,5	13	96	51	21
46						5,5		2,5	
47	4	1	2,5	1,5	3,5	8	7	6	2
50					1,5				
51			2	2	2	5	11	1	
52			1	1	1	3,5		1	
53	2	0,5	9,5	5,5	5	12	18	4	1
54	1		3,5	3,5	1,5	15			
55	3	1	19	10	13	28	37	12	2
56	2	0,5	3	2	1,5	6,5	4	6	1
57	3	1	4,5	8	5	36	8	7	2
58	3	0,5	100	100	100	11	55	30	1
59	7	2	16	63	13	100	12	13	2
60				2,5	1	5,5		2	
61				11	1				
63					1,5				
65			2,5	2	4	4	10	2	
66			2	2	5	3,5	8		
67	0,6		14	8	5,5	14	24	4	
68	1		10	8,5	21	4,5	26	2,5	
69	2	1	10	9	5	17	16	9	1
70	0,6			5		16		2	
71	26	1	12	9	3,5	5,5	48	33	5
72	4		16	6	8,5	34	36	6	1
73	8	3	2	3	1,5	6	37	10	9
74	2	2		1				1	1
75	63	9	10	8,5	30	4,5	19	78	34
76	2				1	2		4	1
77			5	2	1	5,5	20	2	
78				3	1	1,5	7	1	
79			8,5	4,5		17	36	3	
80				3,5		11	6		
81	1		5,5	2,5		34	10	2	1
82				1		11		2	
83	1,5		3,5	3	1,5	16	8	6	1
84	1,5		25	16	12	8	14	10	
85	4	1,5	38	15	17	16	34	9	3
86		0,5	4	1,5	1	8	10	1	
87	1,6			36	0,7	87	100	1	
88	8	5		2		9	10	42	26
89	1,6	1						3	1
91			3				22	2	
92							12		
93			3,5				10	1	
94			6	3,5	10	4,5	20	2	
95	1,5	0,7	15	11	2,5	3,5	22	2	
96	0,7		3	9	3,5	3,5	7	1,5	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	(IV) (M) 190	(V) 220	(VIII) 158	(IX) 160	(X) 158	(XIA) 172	(XII) 158	(XVI) 204	(XVII) ^a 264
<i>m/e</i>	(B) 25,0	60,4	14,8	12,6	21,8	11,5	9,4	15,9	34,2
97	1,5		3,5	4	4,5	11	21	7	
98	0,5		15	1,5	3,5	26	8		1
99	1,2	0,4	6	3	1	5		6	1
100				1	3			2	
101	100	100	16	13	20			100	100
102	10	6	2,5	1	1,5			6	5
103	1	1		0,5		2,5		3,5	1
107					0,4				
108				1				1,5	
109				6,5				7	
110				97				2	
111	0,9	0,4	31	8,5	1,2	7	16	1,5	
112	0,3		4	1,5			4		
113	0,4			2				1	
114	0,4	3		0,2		2		57	8
115	1,5	0,3		0,4		2	4	9	1
116	0,3	0,3						2	
117	3	0,6		0,3	2,5				1
118	0,5	0,1							
119	1,5	0,2		0,2					2
124					1				
125	0,3		12	0,2	1,5	7	7	1,5	
126	0,6		52	1,5	26	65	48		
127	20	0,4	8	2	3	9	6	10	1
128	2			30		3,5	4	1,5	
129	2,8			2,5					3
130				1,3					1
131	17	3						6	9
132	2,5	0,4							1
133	0,4							2,5	
140								2,5	
141		0,1		0,4				2	
142				1,2					
143	8,5	0,2		0,2		2			
144	0,8			0,2					19
145	0,3	0,1		0,2					4
157	1,3	1,7			0,2				1,5
158	20	0,2		0,1	0,6				1,1
160				0,1					
169									0,3
172						1,7		12	
173								3	
175	1,4								
185									0,3
188		0,1							
190	0,3								
200									0,5
201									0,5
204								3	
220		1,7							
264									3,5

^a H. Scharmann, Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, unveröffentlicht.

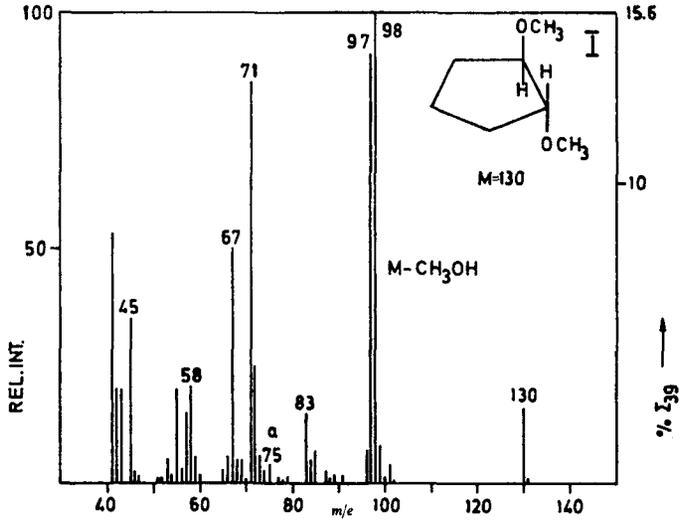


ABB. 1a. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,2-Dimethoxycyclopentan (I).

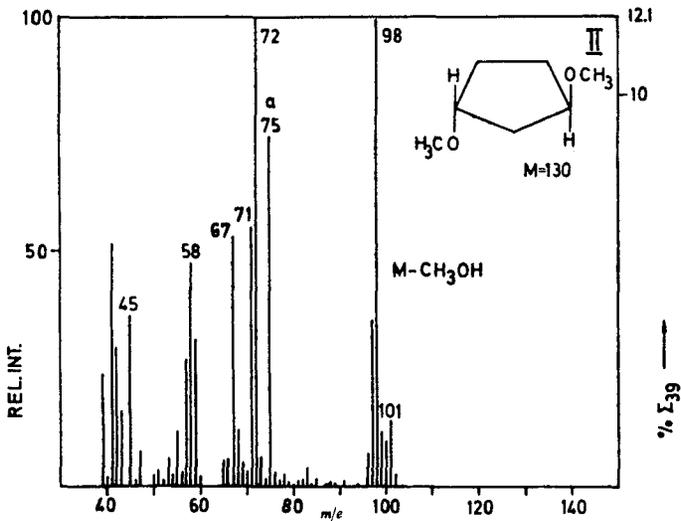


ABB. 1b. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,3-Dimethoxycyclopentan (II).

nachfolgend diskutierten Fragment-Ionen in Übereinstimmung mit den angenommenen Reaktionsmechanismen zu höheren m/e -Werten verschoben sind.

Die bereits erwähnten CH_3O -substituierten Äthylen-Ionen m/e 58 geben deutliche Peaks in den Spektren von I, II und III. Ionen m/e 88 treten nur bei mindestens drei vicinalen Methoxygruppen im Molekül-Ion auf. Bei I wird die Bindung zwischen den benachbarten Carbinol-C-Atomen bevorzugt gespalten, so daß wohl Ionen m/e 58, aber keine Ionen m/e 88 entstehen können.

Entsprechend der Anzahl und der Stellung der Methoxygruppen werden deutliche Peaks bei m/e 71, m/e 101 und m/e 131 gefunden, diese Ionen entstehen durch Ringfragmentierung unter H-Wanderung. Die Ionen m/e 71 bei IV und 101 bei V müssen

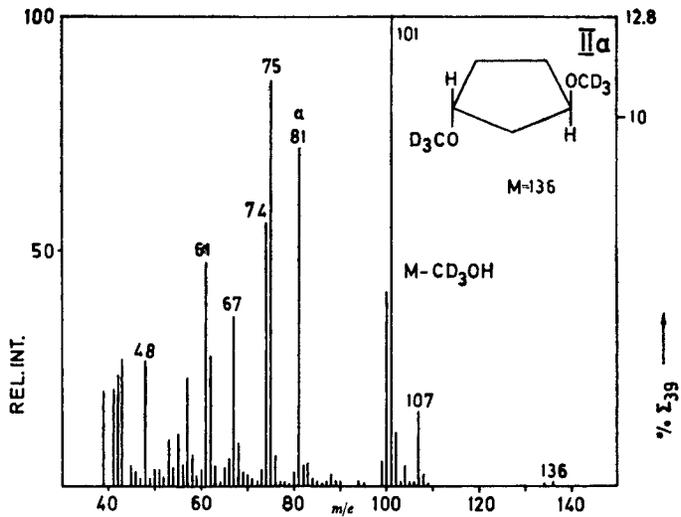
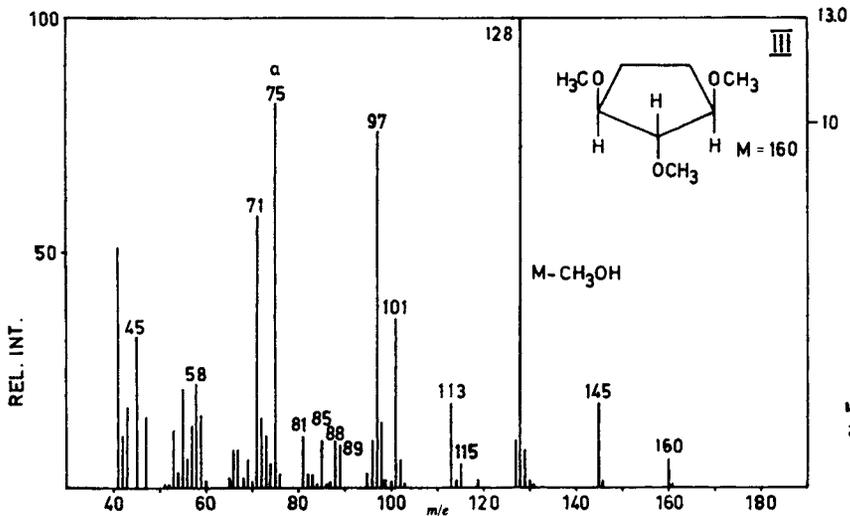

 ABB. 1c. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,3-Di- d_3 -methoxycyclopentan (IIa).


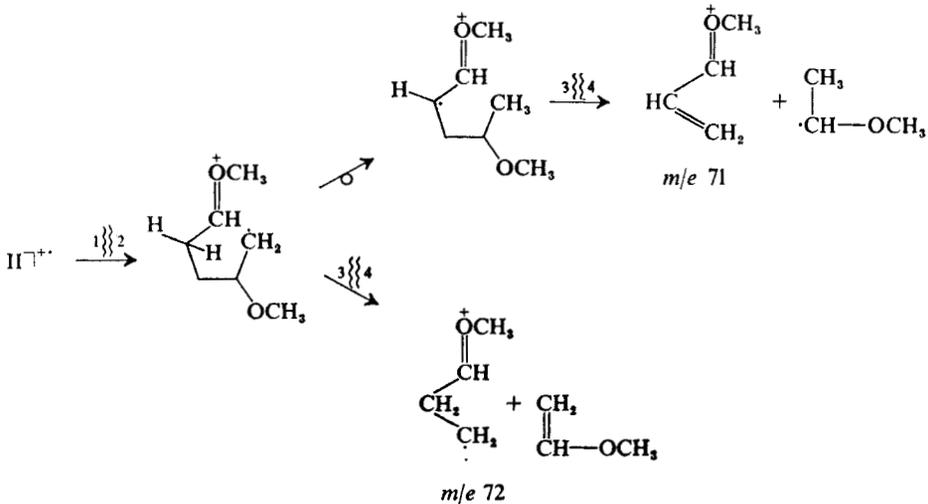
ABB. 1d. 70-eV-Massenspektrum von 1,3/2-Trimethoxycyclopentan (III).

jedoch durch eine analoge Wanderung der Methoxygruppen entstehen. Derartige Methoxygruppenwanderungen sind bei anderen Polymethoxyverbindungen^{8,*} durch Deuterium-markierungen nachgewiesen worden. Die komplementären Fragment-Ionen mit m/e 59 (bei II, III und IV), m/e 89 (bei III) und m/e 119 (bei IV) liefern gleichfalls deutliche Peaks.

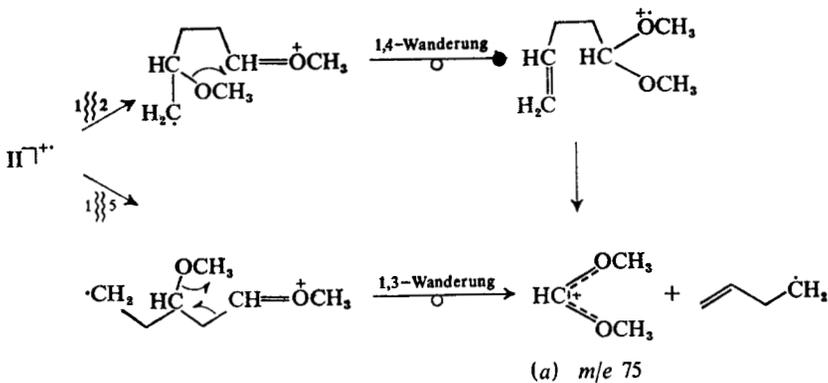
Ungewöhnlich ist die Bildung der Ionen m/e 72 im Massenspektrum von II. Diese Ionen entstehen durch die Abspaltung eines Moleküls Methyl-vinyl-äther aus dem Molekül-Ion. Offenbar ist die C_3-C_4 -Bindung in einem offenkettigen Radikal-Ion, das durch α -Spaltung der C_1-C_2 -Bindung entsteht, durch die Methoxygruppe

* H. Scharmann, Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, unveröffentlicht.

am C₃-Atom so geschwächt, daß eine Spaltung dieser Bindung mit der für die Bildung der Ionen *m/e* 71 notwendigen H-Atomwanderung konkurrieren kann:



In allen Massenspektren der Verbindungen I bis V wird das Dimethoxy-Umlagerungsion *a* mit *m/e* 75 beobachtet. Überraschend für eine Dimethoxyverbindung ist die hohe Intensität von *a* bei II; dies ist ein spezifischer Struktureffekt des Fünfringes. Die Bildung von *a* kann durch eine 1,4- oder eine 1,3-Wanderung einer Methoxygruppe in einem offenkettigen Molekül-Ion erfolgen, das durch α -Spaltung der C₁-C₂- bzw. C₁-C₅-Bindung entsteht:



Zugleich mit der Wanderung der Methoxygruppe wird aus dem offenkettigen Molekül-Ion ein Butenylradikal abgespalten, das sich durch eine Wasserstoffverschiebung zu einem Radikal mit Allylstruktur stabilisieren kann.

Es handelt sich bei der Bildung von *a* aus II um einen analogen zweistufigen Mechanismus wie bei der Bildung der Ionen *a* in den Massenspektren der Methyläther von verzweigten offenkettigen Polyolen.¹ Bei diesen Verbindungen erfolgt die Methoxygruppenwanderung in einem Radikal-Ion, das durch Abspaltung von

Methanol aus dem Molekül-Ion entsteht. Ein vergleichbares Radikal-Ion entsteht bei II durch die α -Spaltung des Molekül-Ions.

Die Endprodukte der Fragmentierung von II durch eine 1,3- oder eine 1,4-Methoxygruppenwanderung sind gleich, so daß zwischen den beiden im Reaktionsschema gezeigten Zerfallswegen nicht unterschieden werden kann.

Durch die Einführung weiterer Methoxygruppen in III und IV wird eine Fragmentierung unter Methoxygruppenwanderung zunehmend gefördert. Eine der Ursachen dafür ist die zusätzliche Stabilisierung des Butenylfragments. Wie die Peaks m/e 85 und m/e 115 bei III und IV zeigen, kann dieses Fragment bei Anwesenheit von Methoxygruppen auch die positive Ladung übernehmen. Weiterhin ist bei III und IV die im ersten Schritt erfolgende α -Spaltung wegen der vicinalen Methoxygruppen energetisch begünstigt. Bei III sollte daher auch eine 1,4-Methoxygruppenwanderung gegenüber einer 1,3-Wanderung bevorzugt sein. Genaue Information über die Konkurrenz der einzelnen Reaktionswege sind aber schwierig zu erhalten.

Bei V erfolgt offenbar die Bildung des Ions m/e 101 so leicht, daß diese Reaktion allen anderen bevorzugt wird.

Methyläther von Cyclohexan-polyolen

In den Massenspektren der Methoxycyclohexane VI bis XVII (Abb. 2, 3 und 4 bzw. Tabelle 2) ist die Bildung der CH_3O substituierten Äthylen-Ionen m/e 58 und m/e 88 in besonderem Maße begünstigt. Dieser Einfluß der Ringgröße ist aus den Massenspektren permethylierter Monosaccharide¹² bekannt, die in der Pyranoseform gleichfalls erheblich mehr substituierte Äthylen-Ionen liefern als in der Furanose- und Septanoseform. Die Ursache ist der Zerfall der Molekül-Ionen der Cyclohexanderivate in drei C_2 -Fragmente durch eine cyclische Elektronenverschiebung. Die Richtung des Zerfalls wird dabei von der Stellung der Methoxygruppen am Ring

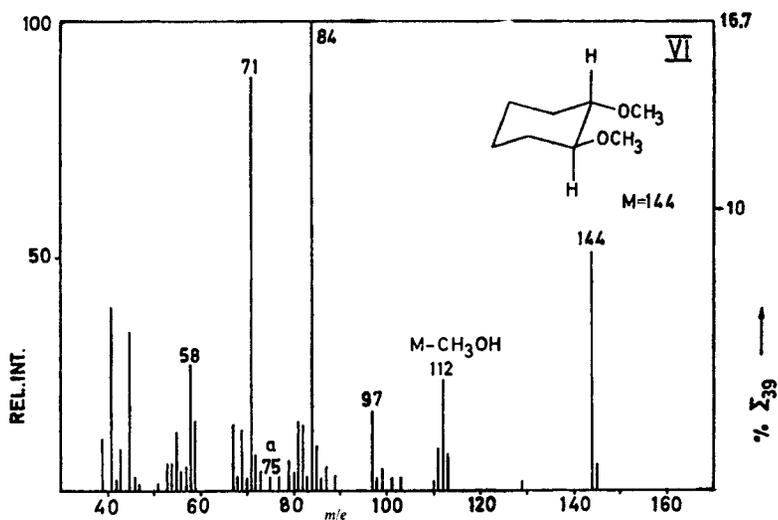


ABB. 2a. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,2-Dimethoxycyclohexan (VI).

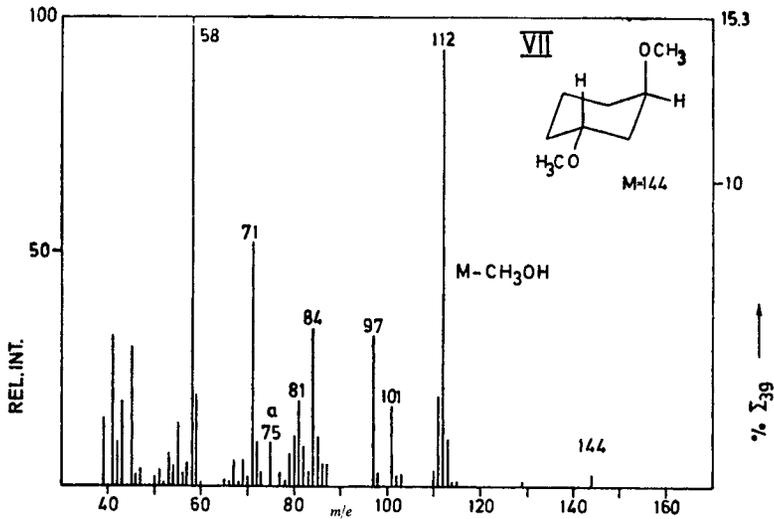


Abb. 2b. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,3-Dimethoxycyclohexan (VII).

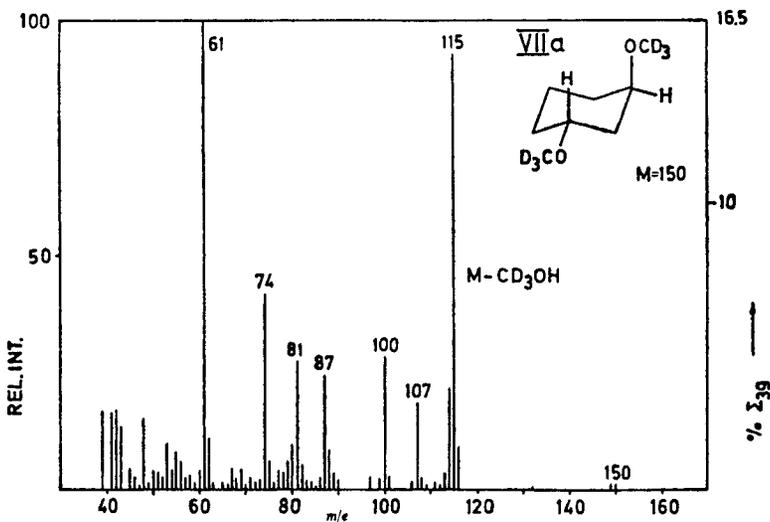
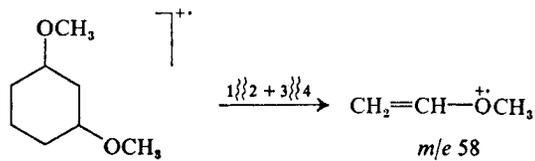
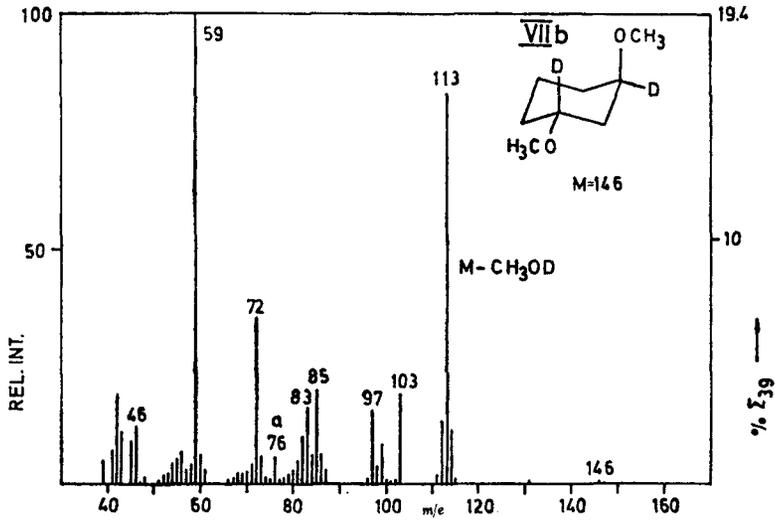
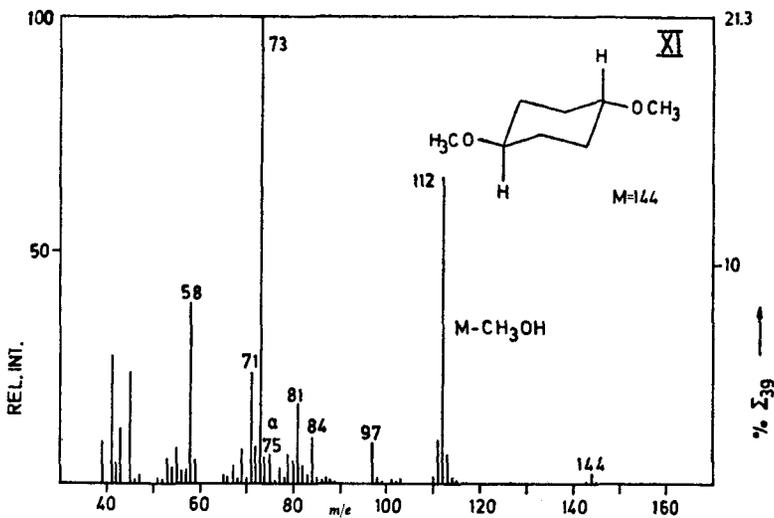


Abb. 2c. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,3-Di- d_3 -methoxycyclohexan (VIIa).

gesteuert. So begünstigt eine 1,3-Stellung der Methoxygruppen die Bildung der Ionen m/e 58, da zwei energetisch günstige α -Spaltungen möglich sind:




 ABB. 2d. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,3-Dimethoxycyclohexan-1,3-d₂ (VIIb).

 ABB. 3a. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,4-Dimethoxycyclohexan (XI).

Das Fragment m/e 58 wird daher bei VII bis X, XIV und XV zum Haupt-Ion. Deutliche Peaks der 1,2-Dimethoxyäthylen-Ionen m/e 88 treten nur auf, wenn, wie bei XIII, XIV, XVI und XVII, außer vicinalen Methoxysubstituenten mindestens noch eine weitere Methoxygruppe vorhanden ist. Beim 1,2-Dimethoxycyclohexan (VI) fehlt wie beim entsprechenden Derivat der Cyclopentanreihe wegen der bevorzugten Spaltung der C₁—C₂-Bindung das Ion m/e 88.

Typisch für die vicinalen Methoxygruppen im Molekül sind Fragment Ionen m/e 84 bzw. deren methoxysubstituierte Derivate m/e 114 und m/e 144. In den Massenspektren von VI und XIII erscheint der Basispeak bei m/e 84, bei XIV, XVI und

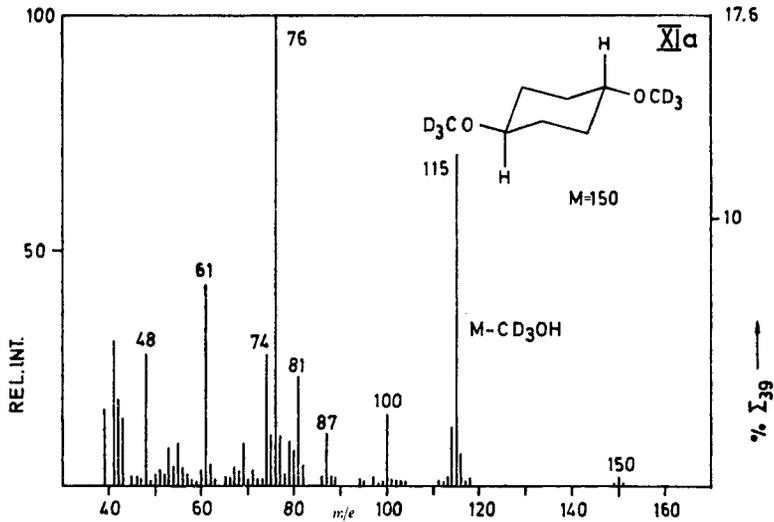


ABB. 3b. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,4-Di- d_3 -methoxycyclohexan (XIa).

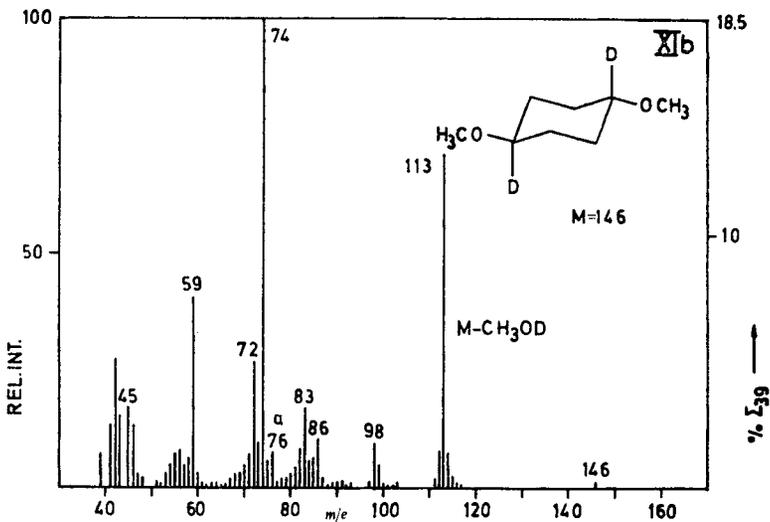
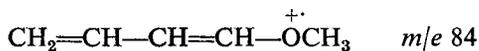


ABB. 3c. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,4-Dimethoxycyclohexan-1,4- d_2 (XIb).

XVII liefern die Ionen m/e 84 bzw. m/e 114 oder m/e 144 ebenfalls sehr intensive Peaks. Mit merklicher Intensität tritt das Ion m/e 84 jedoch auch in den Spektren der 1,3- und 1,4-Dimethoxycyclohexane auf. Nach den Ergebnissen der Deuteriummarkierungen kann für die Bildung dieser Ionen kein einheitlicher Mechanismus angegeben werden. Formal entstehen sie durch Verlust eines Methanolmoleküls und eines Äthylenfragments aus den Molekül-Ionen. Vermutlich handelt es sich um CH_3O -substituierte Butadien-Ionen, in denen eine gute Stabilisierung der positiven Ladung und des Radikalelektrons möglich ist:



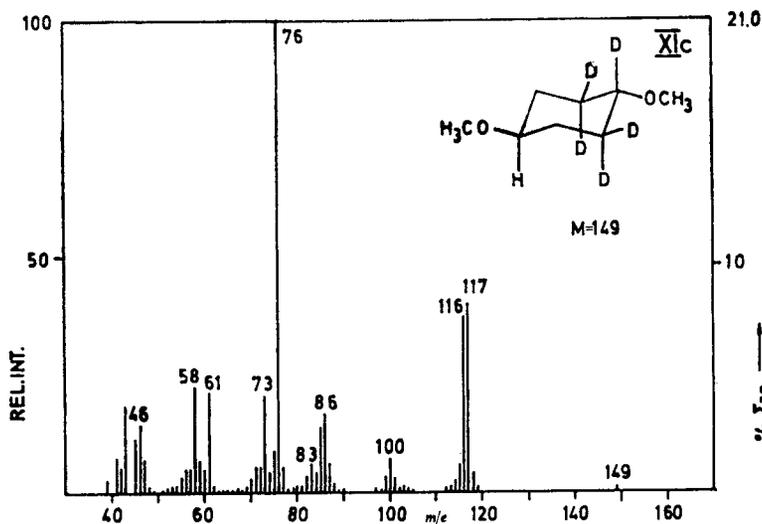
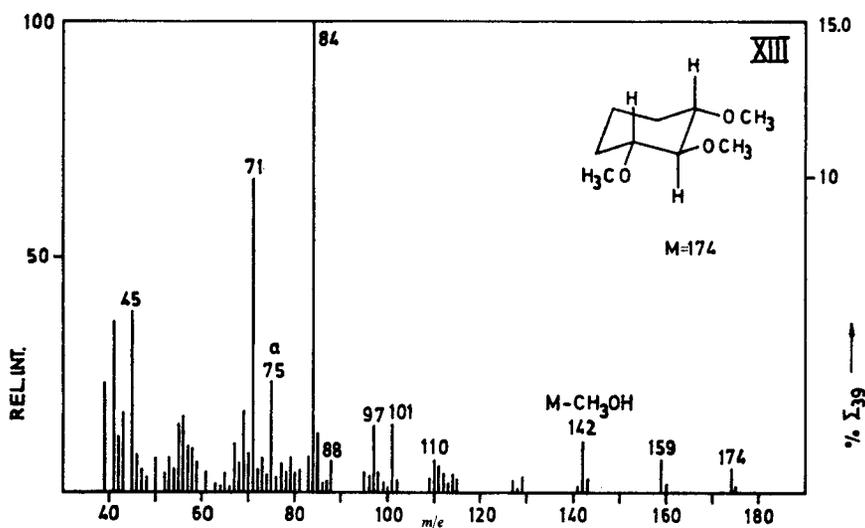

 Abb. 3d. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,4-Dimethoxycyclohexan-1,2,2,6,6,-d₆ (XIc).


Abb. 4a. 70-eV-Massenspektrum von 1,3/2-Trimethoxycyclohexan (XIII).

Fragment-Ionen der Serie m/e 71, m/e 101 und m/e 131 liefern auch in den Massenspektren der Cyclohexanderivate deutliche Peaks. Wie zu erwarten fehlt ein Peak der Ionen m/e 101 bei VI, XI und XII. Die Bildung der Ionen m/e 71 bei XV und m/e 101 bei XVII erfolgt entweder durch Methoxygruppenwanderung^{8,*} oder durch Abspaltung eines Äthylenfragments und eines Methoxyradikals. Deuteriummarkierungen (VIIa, VIIb, XIa, XIb und XIc) sowie Untersuchungen von Homologen mit Methylsubstituenten am Ring (VIII und XII) bestätigen die Bildung dieser Ionen nach dem üblichen Zerfallsmechanismus.¹⁰

* H. Scharmann, Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, unveröffentlicht.

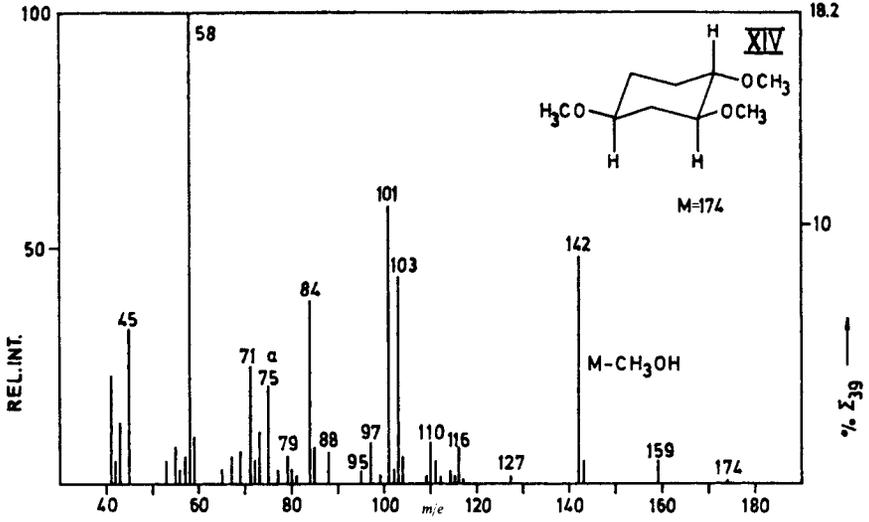


Abb. 4b. 70-eV-Massenspektrum von 1/2,4-Trimethoxycyclohexan (XIV).

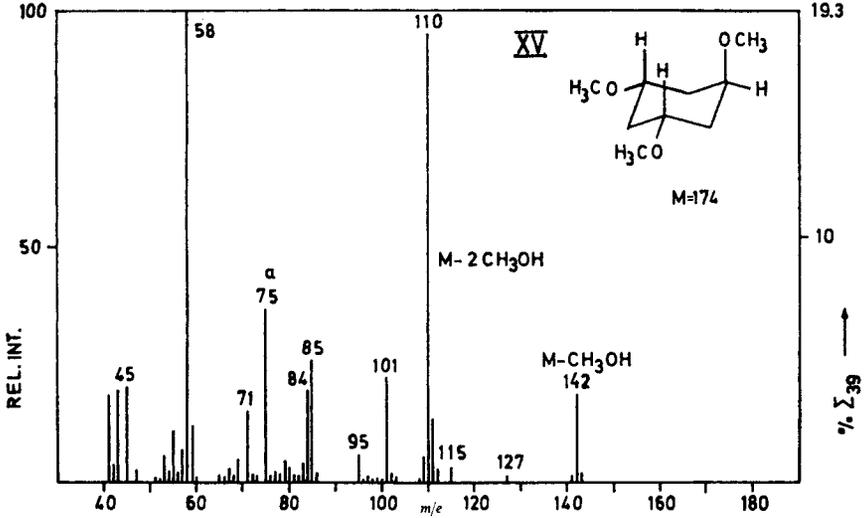
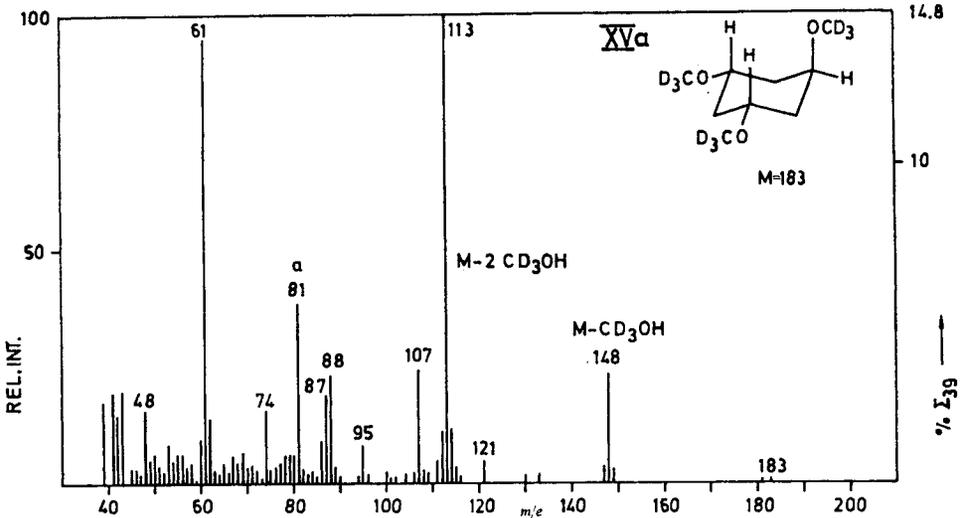
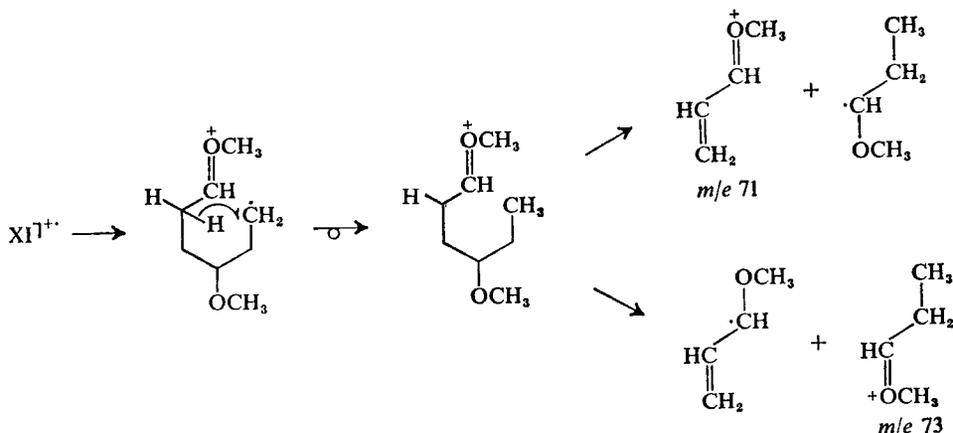


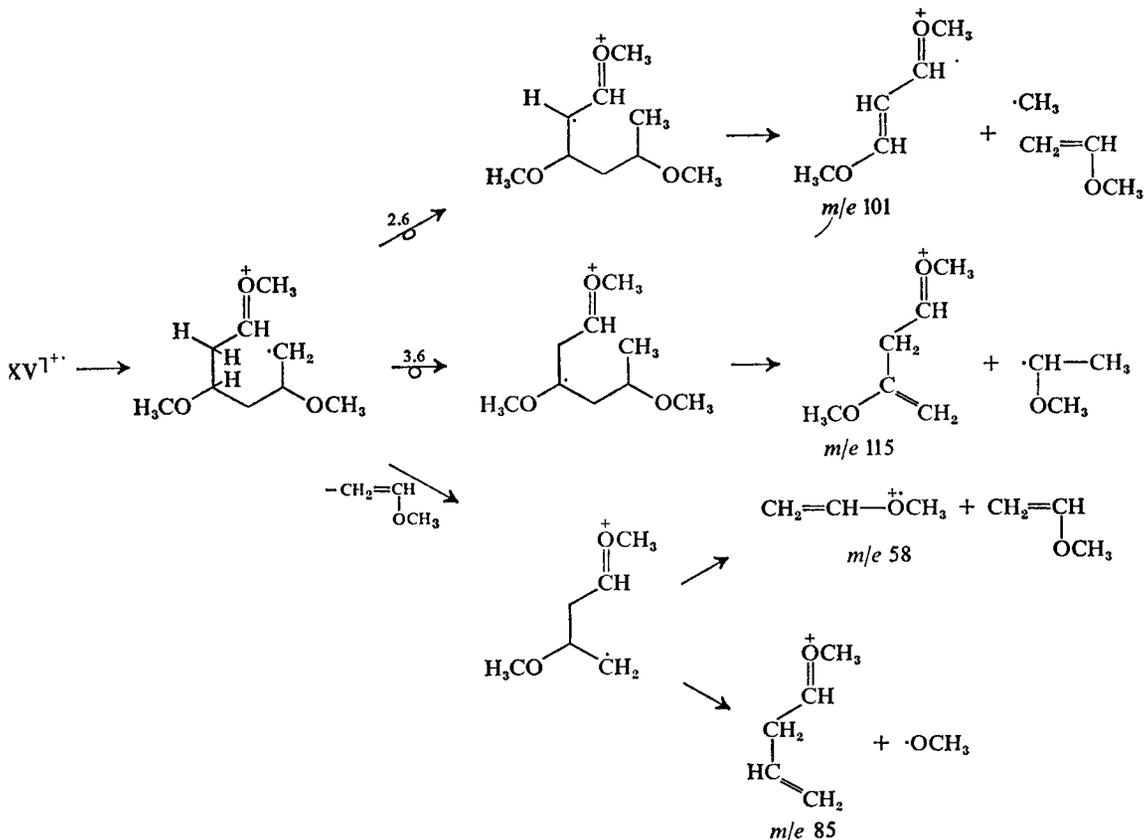
Abb. 4c. 70-eV-Massenspektrum von 1/3,5-Trimethoxycyclohexan (XV).

Abb. 4d. 70-eV-Massenspektrum von 1/3,5-Tri-d₃-methoxycyclohexan (XVa).

Ungewöhnlich ist bei den Verbindungen XI, XII und XIV mit einer 1,4-Dimethoxycyclohexanstruktur die Ladungsstabilisierung in den Gegenfragmenten mit einer Propylstruktur, während im allgemeinen die Ladung bei dem Allylfragment verbleibt. Die so entstehenden Ionen m/e 73 bzw. m/e 87 geben bei XI und XII den Basispeak, während bei XIV die entsprechenden Ionen m/e 103 einen intensiven Peak liefern. Die Deuteriummarkierungen beweisen für diese Ionen einen gleichen Bildungsmechanismus wie für die Ionen m/e 71, m/e 101 oder m/e 131:

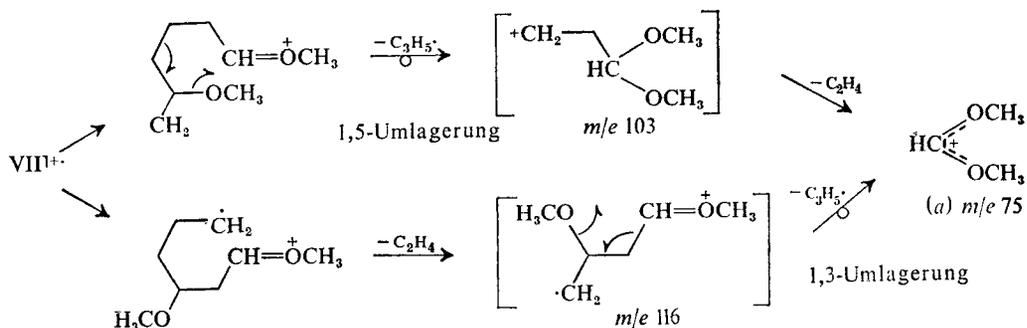


Die Massenspektren der Trimethoxycyclohexane XIII und XIV mit benachbarten Methoxygruppen zeigen neben Peaks der zu erwartenden Ionen auch einen strukturspezifischen Peak m/e 97. Für XV sind dagegen größere Intensitäten der Ionen m/e 85 und m/e 115 strukturspezifisch. Die Bildung dieser Ionen kann als Konkurrenzreaktion zur Bildung der Ionen m/e 58 und m/e 101 aufgefaßt werden:

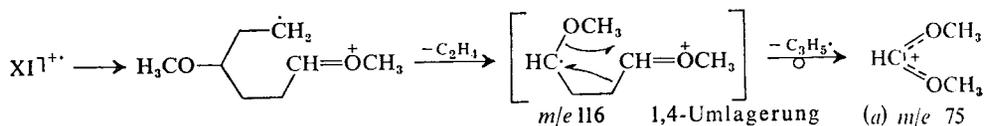


Nach der Öffnung des Ringes durch α -Spaltung der C_1-C_6 -Bindung kann die Wanderung des H-Atoms vom Carbinol- C_3 -Atom an das C_6 -Atom erfolgreich mit der üblichen Wanderung des H-Atoms vom C_2 -Atom konkurrieren, weil die Dissoziationsenergie der Bindung eines H-Atoms an ein Carbinol-C-Atom um 20 kcal/Mol kleiner ist als die einer normalen C-H-Bindung.¹³ Anschließend entstehen unter Abspaltung eines $CH_3O-\dot{C}H-CH_3$ -Fragments die Ionen m/e 115. Wegen der Schwächung der C_5-C_4 -Bindung durch die Methoxygruppe an C_5 kann nach der α -Spaltung ein Molekül Methyl-vinyl-äther vor einer H-Wanderung abgespalten werden. Das resultierende Radikal-Ion kann sich entweder durch Spaltung der C_3-C_2 -Bindung unter Bildung der Ionen m/e 58 stabilisieren oder durch Abspaltung eines Methoxyradikals zu Ionen m/e 85.

Bei den Methyläthern VI, VII und XI der einfachen Cyclohexandiole sind die Peaks des Umlagerungs-Ions a m/e 75 klein, aber merklich größer als bei Methyläthern offenkettiger Dirole. Die Bildung der Ionen a ist bei 1,3- und 1,4-Stellung der Methoxygruppen am Cyclohexanring gegenüber einer 1,2-Stellung nur etwa um den Faktor 3 begünstigt. Die sehr große Intensität der Ionen a im Massenspektrum des 1,3-Dimethoxycyclopentans II wird somit in der Cyclohexanreihe nicht gefunden. Dies ist für 1,3-Dimethoxycyclohexan überraschend, weil von den Massenspektren permethylierter Zucker bekannt ist, daß die Bildung des Ions a im Sechsring bevorzugt durch eine 1,3- oder 1,5-Methoxygruppenwanderung erfolgt.⁸ Bei gleichem Bildungsmechanismus für die Ionen a im Massenspektrum des 1,3-Dimethoxycyclohexans entstehen als neutrale Fragmente Pentenylradikale oder Allylradikale und Äthylenmoleküle:

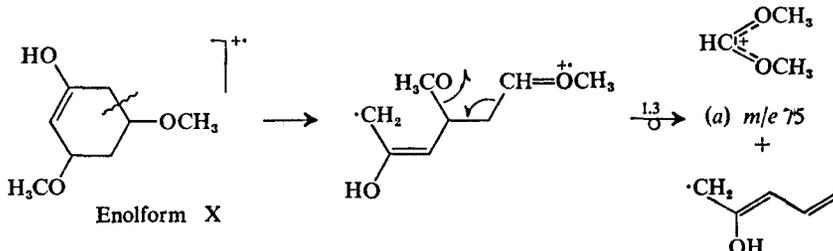


In geringerem Ausmaß wird bei den permethylierten Zuckern eine Bildung der Ionen a durch eine 1,4-Methoxygruppenwanderung beobachtet. Analog kann die Bildung der Dimethoxymethyl-Ionen m/e 75 im Massenspektrum des 1,4-Dimethoxycyclohexans XI erfolgen:



Die *trans*-1,3-Dimethoxycyclohexanderivate (VIII, IX und X) besitzen in 5-Stellung zusätzlich eine Methyl- oder Hydroxylgruppe bzw. eine Carbonylfunktion. Die Methyl- und die Hydroxylgruppe beeinflussen die Intensität der Ionen a in den Massenspektren dieser Verbindungen kaum. Bei IX tritt neben a auch ein Methoxyhydroxy-methyl-Umlagerungsion m/e 61 auf mit 11% rel. Intensität (1,4% Σ_{39}).

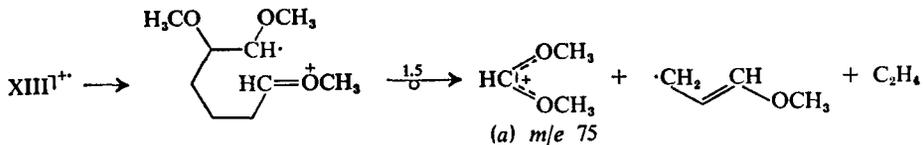
Im Massenspektrum des Ketons X liefern die Ionen *a* bei *m/e* 75 jedoch den zweitgrößten Peak. Der günstige Einfluß der Ketogruppe läßt sich durch Methoxygruppenwanderung in einem Molekül-Ion der Enolform von X erklären, bei der als neutrales Bruchstück ein substituiertes Pentadienylradikal entsteht und die zusätzlich zu den bei VII besprochenen Umlagerungsreaktionen erfolgen kann:



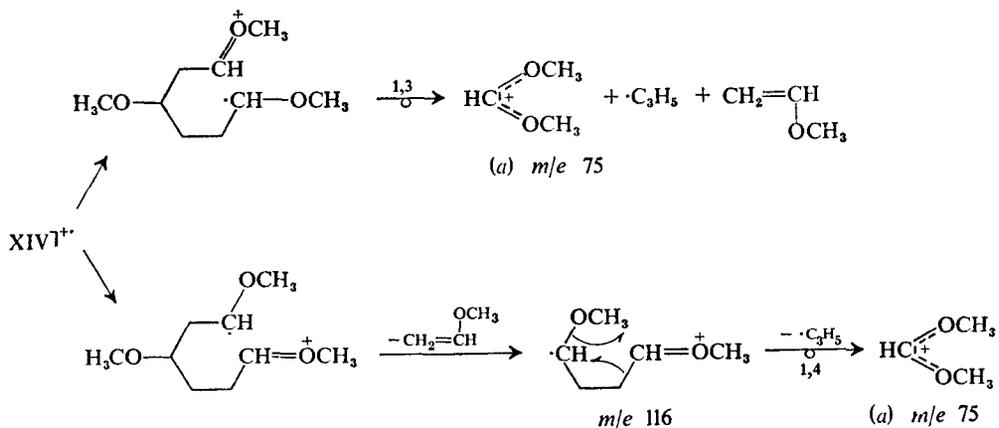
Eine Wanderung der Methoxygruppe an das Carbonyl-C-Atom unter Bildung eines Ion *m/e* 74, wie sie in den Massenspektren von 4-Methoxy- und 3-Methoxycyclohexanon beobachtet worden ist,³ tritt bei X dagegen nicht ein.

In den Massenspektren von Methoxycyclohexanen mit mehr als zwei Methoxygruppen kommt eine statistische Zunahme der Bildungswahrscheinlichkeit des Ions *a* und ein mechanistisch-energetischer Effekt zur Auswirkung.

Für XIII ist eine Bildung von *a* durch eine 1,5-Methoxygruppenwanderung besonders wahrscheinlich, weil eine α -Spaltung der C_1-C_2 -Bindung wegen der vicinalen Methoxygruppen energetisch günstig ist:



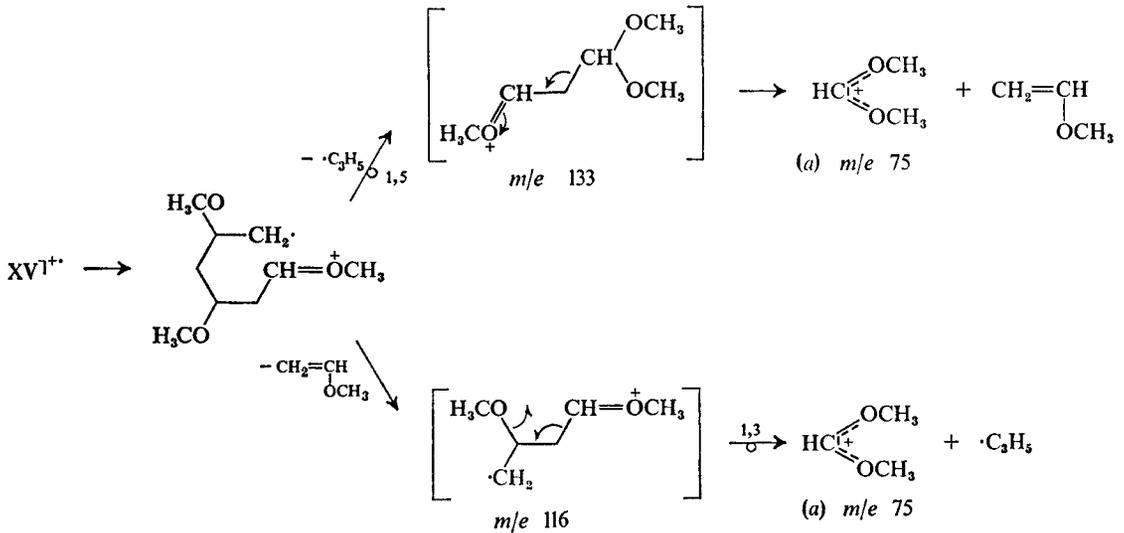
Bei XIV kann die Bildung der Ionen *a* im Anschluß an eine α -Spaltung der C_1-C_2 -Bindung je nach der Ladungsverteilung sowohl wie beim 1,3-Dimethoxycyclohexan durch eine 1,3-Umlagerung erfolgen oder wie beim 1,4-Dimethoxycyclohexan durch eine 1,4-Wanderung:



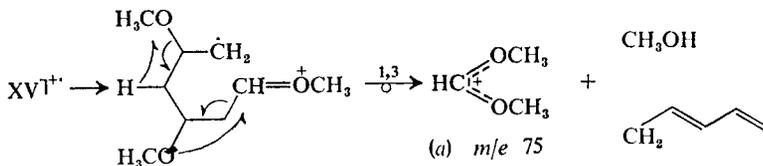
Im Massenspektrum von XIV werden Ionen *m/e* 116 nachgewiesen, die als Zwischenprodukte bei der 1,4-Wanderung aufgefaßt werden können.

Im Massenspektrum des 1,3,5-Trimethoxycyclohexans (XV) findet man im

Vergleich zu XIII und XIV eine Verdoppelung der Intensität der Umlagerungsionen *a*. Für die besonders hohe Intensität von *a* lassen sich mehrere Ursachen angeben. So besitzt XV im Gegensatz zu XIII und XIV keine vicinalen Methoxygruppen. Das durch α -Spaltung aus XV entstehende offenkettige Radikal-Ion ist daher nicht besonders stabil und kann schneller weiterzerfallen. Für einen Zerfall durch Methoxygruppenwanderung stehen sowohl die Methoxygruppe in 3-Stellung als auch die Methoxygruppe in 5-Stellung in einer günstigen Position. In beiden Fällen werden bei dieser Fragmentierungsreaktion durch Methoxysubstituenten geschwächte C—C-Bindungen gespalten. Die bei einem zweistufigen Zerfall als Zwischenprodukte zu erwartenden Ionen können jedoch nicht nachgewiesen werden:



Schließlich kann bei XV, nicht aber bei XIII und XIV, eine Bildungsreaktion der Ionen *a* formuliert werden, bei der als energetisch besonders günstige neutrale Bruchstücke Methanol und ein Pentadienylradikal entstehen. Die Bildung eines Pentadienylradikals ist auch als Grund für die bevorzugte Bildung der Ionen *a* im Massenspektrum der Ketonverbindung X vermutet worden.



Methyläther von Cycloheptandiolen

In den Massenspektren der drei strukturisomeren Dimethoxycycloheptane XVIII, XIX und XX (Abb. 5) wird der Basis-Peak vom Ion $CH_2=CH-CH=OCH_3$ m/e 71 gebildet. Daneben findet man auch einen intensiven Peak für die Fragment-Ionen $CH_2=CH-OCH_3$ m/e 58. Spezifisch für die Stellung der beiden Methoxysubstituenten am Siebenring ist für XIX wie erwartet die häufige Bildung von Ionen m/e 101. Das Massenspektrum von XX zeichnet sich durch größere Peaks der Ionen m/e 72 und m/e 87 aus. Die Ionen m/e 72 wurden auch im Massenspektrum des 1,3-Dimethoxycyclopentans II beobachtet. Wie dort erfolgt bei XX infolge der Schwächung der C—C-Bindungen durch den zweiten Methoxysubstituenten nach der α -Spaltung des Molekül-Ions die weitere Fragmentierung des Kohlenstoffgerüsts mit

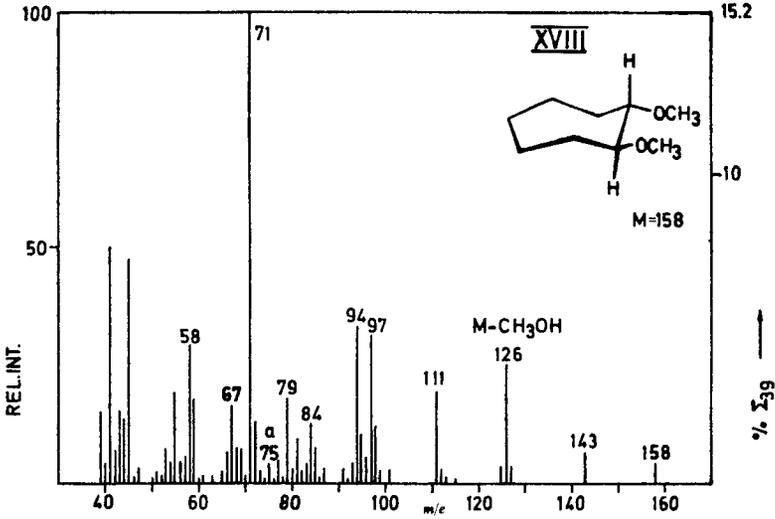


Abb. 5a. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,2-Dimethoxycycloheptan (XVIII).

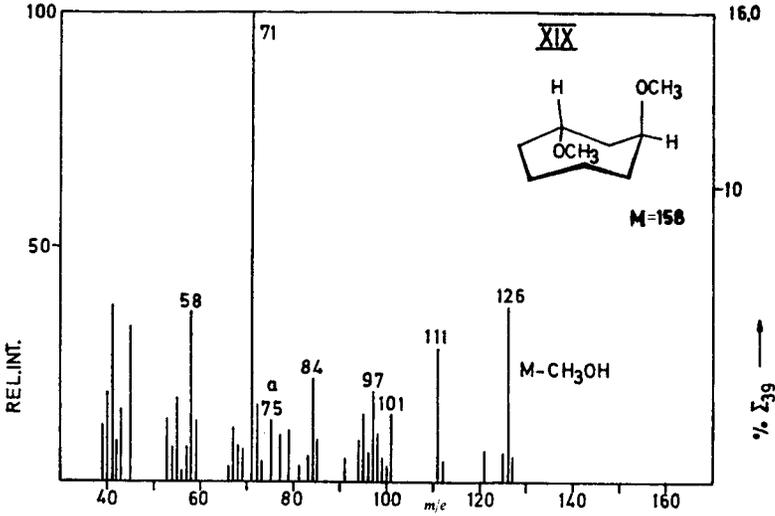


Abb. 5b. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,2-Dimethoxycycloheptan (XIX).

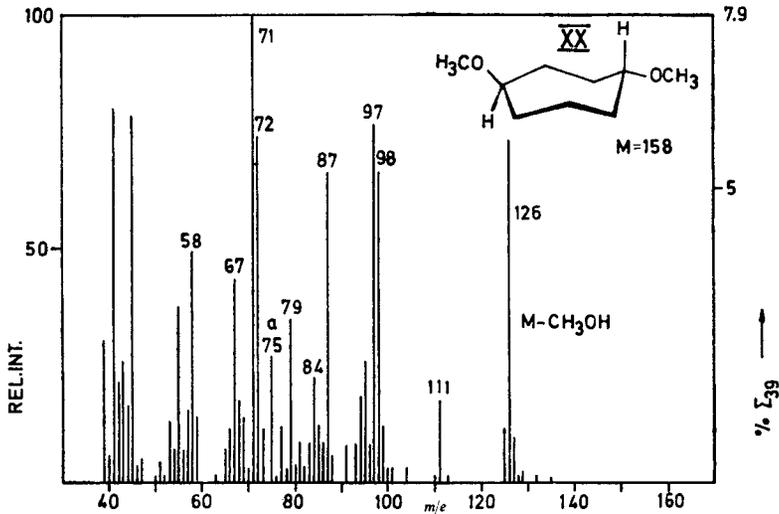
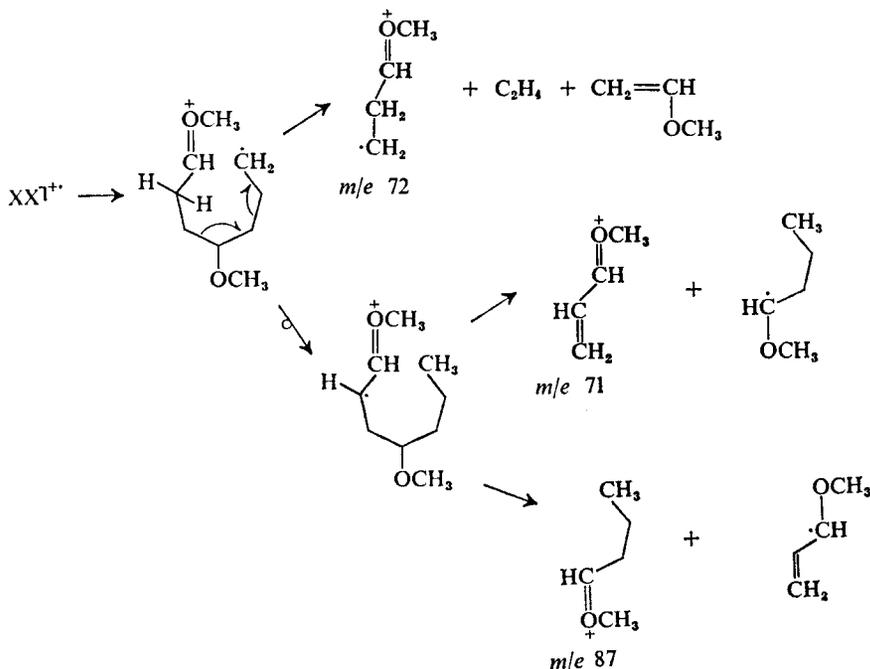


Abb. 5c. 70-eV-Massenspektrum von *trans*-1,4-Dimethoxycycloheptan (XX).

vergleichbarer Geschwindigkeit wie die H-Wanderung. Diese H-Umlagerung ergibt auf dem üblichen Wege die Ionen m/e 71 oder durch heterolytische Spaltung der C_3-C_4 -Bindung die Ionen m/e 87. Eine analoge, durch eine Methoxygruppe an C_4 induzierte heterolytische Bindungsspaltung führt im Massenspektrum des 1,4-Dimethoxycyclohexans zu den Ionen m/e 73. Die Intensität des Umlagerungsions a



ist wie beim 1,2-Dimethoxycyclopentan und -cyclohexan auch im Massenspektrum des 1,2-Dimethoxycycloheptans XVIII unbedeutend. In den Massenspektren des 1,3- und 1,4-Dimethoxycycloheptane XIX und XX ist der Peak der Ionen a nur unwesentlich größer als in den Spektren der entsprechenden Dimethoxycyclohexane VII und XI. Der beim 1,3-Dimethoxycyclopentan aufgetretene Struktureffekt wiederholt sich also bei dem ebenfalls ungradzahligen Cycloheptanring nicht. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von a in den Massenspektren von XIX und XX entspricht dem für die Cyclohexanderivate angegebenen Verlauf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Methyläther

Die Hydroxyverbindungen wurden mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran in die Na-Alkoholate überführt und mit überschüssigem Methyljodid 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt.¹⁴ Die Methyläther wurden durch fraktionierte Destillation isoliert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die Destillationsfraktionen zeigten unterschiedliche Gehalte an partiell methylierten Derivaten. Bei einigen Reaktionsansätzen wurden durch präparative Gaschromatographie die Methyläther isoliert. Als Mikromethode wurde bei ringdeuterierten Cyclohexandiolen die Methylierung mit Hilfe von Diazomethan und Bortrifluorid angewendet.¹⁵ Zu einer Lösung von 10 mg Diol in 2 ml Tetrahydrofuran wurden bei $-10^\circ C$ unter Rühren $1 \mu l$ $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ und 0,6 ml 0,7 n CH_2N_2 in Äthylchlorid zugegeben. Nach 2 Stunden wurde der Polyäthylenniederschlag abfiltriert und die eingeeingte Probe gaschromatographisch untersucht.

Die Darstellungsmethoden der Hydroxyverbindungen werden in der nachfolgenden Arbeit⁷ angegeben.

Deuteriumderivative wurden nach den bekannten Verfahren, die im nachfolgenden Bericht⁷ im einzelnen aufgeführt werden, dargestellt und massenspektrometrisch auf Deuteriumgehalt geprüft. Wegen der äußerst geringen Intensität der Molekül-Peaks mußte der Deuterierungsgrad an Hand der Peaks geeigneter Fragmente berechnet werden. Hierbei konnten nur Mindestangaben erhalten werden. Die Deuterierung erfolgte in allen Fällen zu mehr als 95%. Der tatsächliche Deuterierungsgrad ist vermutlich größer als der Mindestwert, da Reagentien (CD_3J , LiAlD_4 , D_2O) mit einem Gehalt von mindestens 99% D verwendet wurden.

Die *Massenspektren* wurden bei 70 eV Elektronenergie mit einem CH4-Massenspektrometer (Varian MAT GmbH, Bremen) in Kombination mit einem Gaschromatographen aufgenommen unter den Arbeitsbedingungen A bzw. B. (A) Die gaschromatographische Trennkapillare wurde über ein auf Säulentemperatur beheiztes CS_2 -Kapillarsystem (Varian MAT GmbH, Bremen) an das Massenspektrometer angeschlossen, wobei nur ein Teil des Eluats in das Massenspektrometer eintritt. Die hierbei benutzte Ionenquelle TO 4 zeigte eine Betriebstemperatur von 150° bis 180°C. (B) Der Ausgang der Kapillarsäule wurde direkt an das Massenspektrometer gekoppelt und das aus der Säule austretende Gas (0,6 bis 1 ml/Min) vollständig in das Massenspektrometer eingeleitet. Die Messungen erfolgten mit einer E4B-Ionenquelle bei einer Ionenquellentemperatur von 150° bis 180°C.

Die Mehrzahl der aufgeführten Massenspektren wurde nach dem Verfahren A gemessen. Die Arbeitsbedingungen B gelten für die Spektren der Verbindungen II, VII, VIII, X, XII, XV, XVIII, XIX und XX. Das Spektrum IX wurde über ein auf 150°C geheiztes HTE-System mit dem CH-4-Gerät gemessen (Ionenquelle TO 4).

Gaschromatographie

Die Daten über präparative gaschromatographische Trennungen werden im Bericht über die stereochemischen Untersuchungen⁷ angegeben.

Als Trennsäulen für analytische Zwecke und für die Kombination Gaschromatograph/Massenspektrometer wurden 50-m-Stahlkapillaren verwendet mit 0,25 mm i.D. und 0,5 bis 0,8 μ mittlerer Filmdicke der stationären Phase.

Die permethylierten Verbindungen wurden an Polypropylenglykol (Uncon LB-500 x, Serva, Heidelberg) bei Säulentemperaturen von 100° bis 175°C getrennt. Ferner wurde Marlophen 87 (Chemische Werke Hüls) als Trennflüssigkeit eingesetzt bis zu einer maximalen Temperatur von 150°C. Diese Phase ist auch für die partiell methylierten Polyole und für Ketone wie die Substanz X optimal trennwirksam im Gegensatz zu Polypropylenglykol.

Stickstoff bzw. Helium wurde als Trägergas benutzt (1 ml/min bei Strömungsteilung 1:100).

Die Kapillarsäulen zeigten Trennleistungen (Trennzahl nach Kaiser)¹⁶ von $TZ = 30$ bis 35 und erlaubten eine sichere gaschromatographische Trennung und Identifizierung der untersuchten Proben und Isomerengemische.

Danksagungen—Herrn Prof. Dr. K. Heyns danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaftliche Forschung sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

1. I. Mitteilung, H. F. Grützmaker und J. Winkler, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 295 (1968).
2. K. Heyns und D. Müller, *Tetrahedron* **21**, 55 (1965).
3. (a) M. M. Green, D. S. Weinberg und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3883 (1966); (b) M. M. Green und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5190 (1967).
4. (a) R. G. Cooks, J. Ronayne und D. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 2601 (1967); (b) I. Howe und D. H. Williams, *Chem. Commun.* 733 (1967).
5. L. S. Golovkina, N. S. Wulfson und O. S. Chizhov, *Zh. Org. Khim.* **4**, 737 (1968).
6. W. G. Niehaus, Jr. und R. Ryhage, *Anal. Chem.* **40**, 1840 (1968).
7. H. F. Grützmaker und J. Winkler, *Org. Mass Spectrom.* **3**, (1970) im Druck.
8. K. Heyns, H. F. Grützmaker, H. Scharmann und D. Müller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **5**, 448 (1966).
9. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco 1967, s. 107 bis 115.

10. H. F. Grützmacher, J. Winkler und K. Heyns, *Tetrahedron Letters* 6051 (1966).
11. A. Buchs, E. Charollais, T. Posternak, *Helv. Chim. Acta* **51**, 695 (1968).
12. K. Heyns, D. Müller, R. Stute und H. Paulsen, *Chem. Ber.* **100**, 2664 (1967).
13. R. H. Martin, F. W. Lampe und R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1353 (1966).
14. D. M. Lemal, P. D. Pacht und R. B. Woodward, *Tetrahedron* **18**, 1275 (1969).
15. I. O. Mastronardi, S. M. Flematti, J. O. Deferrari und E. G. Gros, *Carbohydrate Res.* **3**, 117 (1966).
16. R. Kaiser, *Z. Anal. Chem.* **189**, 1 (1962).