

Ferdinand Bohlmann, Dieter Schumann, Hartmut Bethke und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, CXLI¹⁾

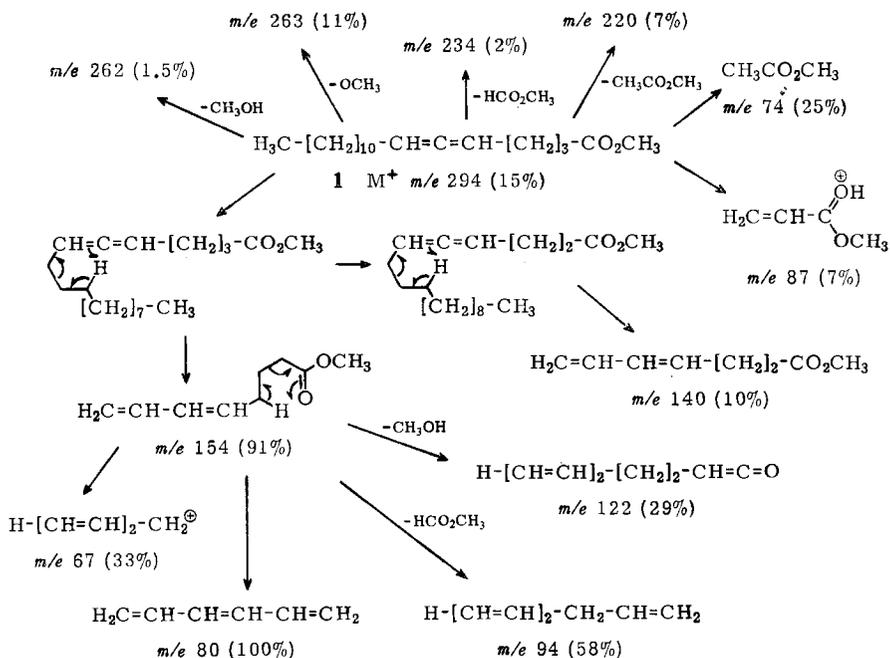
Über die Massenspektren von Acetylen-carbonsäureestern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Die Zerfallsschemata verschiedener Acetylen-carbonsäureester im Massenspektrometer zeigen, daß in dieser Reihe cyclische Fragmentierungen vorherrschen und daß erhebliche Isomerisierungen zu beobachten sind. Für Strukturzuordnungen erweist es sich als unumgänglich, die Spektren bei niedriger Elektronenenergie aufzunehmen. Mit Hilfe deuterierter Verbindungen lassen sich die Fragmentierungsmechanismen sicherstellen.

Kürzlich haben wir aus *Dicoma zeyheri*²⁾ einen Allencarbonsäureester (**1**) isoliert und das Massenspektrum dieses Esters aufgenommen. Die Analyse des Fragmentierungsschemas zeigt, daß hier eine große Tendenz zur cyclischen Fragmentierung zu



¹⁾ CXI. Mittel.: F. Bohlmann und U. Niedballa, Chem. Ber. 100, 3703 (1967), vorstehend.

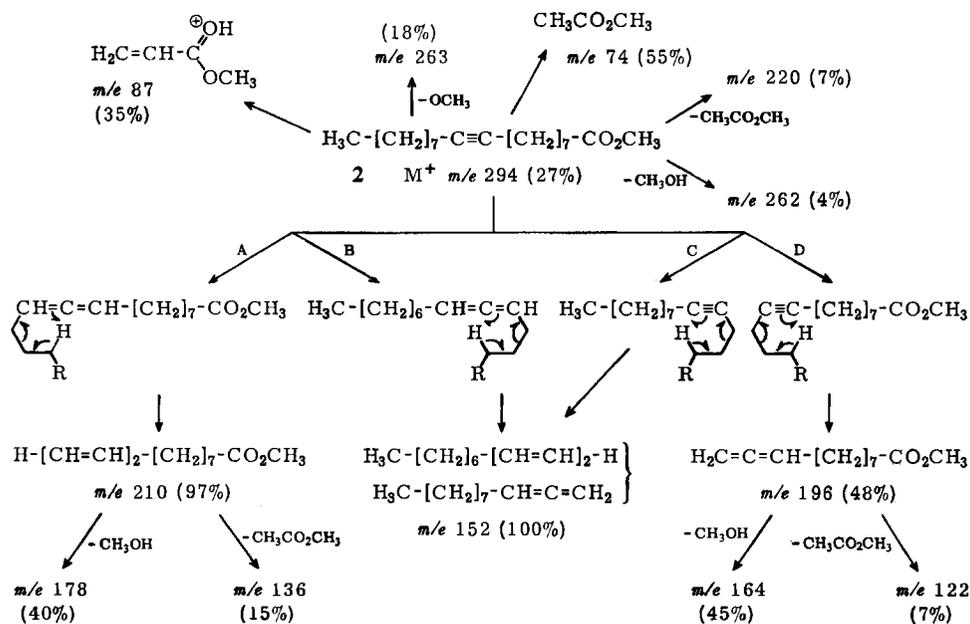
²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Rode und M. Grenz, Chem. Ber. 100, 3201 (1967).

beobachtet ist, was sich im Auftreten zahlreicher geradzahlgiger Massenpeaks zu erkennen gibt, deren Summenformeln durch Hochauflösung bestimmt wurden und deren Entstehung durch entsprechende metastabile Peaks erkennbar ist. Außerdem isomerisiert offenbar die Allenbindung in Richtung auf die Estergruppe. Vorstehendes Schema ist mit den beobachteten Peaks am besten vereinbar.

Bemerkenswert ist die im Vergleich zur normalen McLafferty-Spaltung sehr starke cyclische Fragmentierung, ausgehend von der Allenbindung (m/e 294 \rightarrow m/e 154), vor allem wenn man berücksichtigt, daß auch m/e 80, m/e 94, m/e 122 und m/e 67 aus m/e 154 gebildet werden.

Zieht man zum Vergleich den Stearinsäure-methylester heran, so führt erwartungsgemäß die McLafferty-Spaltung (m/e 74) zum Base-Peak.

Beim Stearolsäure-methylester (2) beobachtet man dagegen wiederum ein sehr ähnliches Bild wie bei 1. Auch hier treten zahlreiche geradzahlgige Spaltstücke auf, was nur mit cyclischen Fragmentierungen und Isomerisierungen zu erklären ist. Folgende Hauptfragmente lassen sich zuordnen:



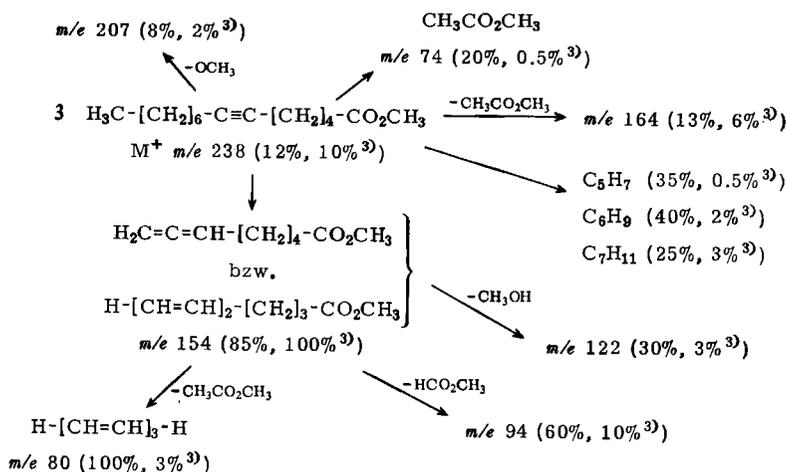
Ob die Bildung des Base-Peaks (m/e 152) nach B oder C erfolgt, ist nicht zu entscheiden. Neben den direkten Spaltstücken findet man die entsprechenden Fragmente, die durch Isomerisierungen und anschließende analoge Spaltungen entstanden sein könnten: 1) m/e 178 (40%), m/e 164 (45%), m/e 150 (17%), m/e 136 (15%), m/e 122 (7%), m/e 94 (18%). 2) m/e 152 (100%), m/e 166 (30%), m/e 138 (18%), m/e 124 (40%), m/e 110 (35%), m/e 96 (55%), m/e 82 (65%), m/e 68 (60%), m/e 54 (30%).

Weniger charakteristisch sind die ungeradzahlgigen Fragmente der Summenformeln C_5H_7 (75%), C_6H_9 (95%) und C_7H_{11} (80%), bei denen es sich um zweifach un-

gesättigte Allyl- bzw. Propargyl-Kationen handeln muß. Diese Spaltstücke treten völlig in den Hintergrund, wenn man die Spektren mit niedriger Elektronenenergie aufnimmt. Jetzt wird das Bild völlig von cyclischen Fragmentierungen beherrscht, m/e 210 wird „Base-Peak“ und die übrigen Fragmente haben folgende Intensitäten: m/e 196 (60%), m/e 152 (90%), m/e 178 (20%), m/e 164 (15%), m/e 136 (10%) und die McLafferty-Spaltung zu m/e 74 (10%). Die nach vorheriger Isomerisierung gebildeten Spaltstücke sind weniger intensiv: m/e 166 (20%), m/e 138 (10%), m/e 124 (30%), m/e 110 (15%), m/e 96 (15%), m/e 82 (10%), m/e 68 (10%), m/e 54 (1%).

Noch ausgeprägter ändert sich das Bild, wenn man das Spektrum von 1 bei niedriger Elektronenenergie aufnimmt. Es findet praktisch nur noch die Fragmentierung zu m/e 154 statt (100%), während die McLafferty-Spaltung zu m/e 74 auf 0.2% abfällt.

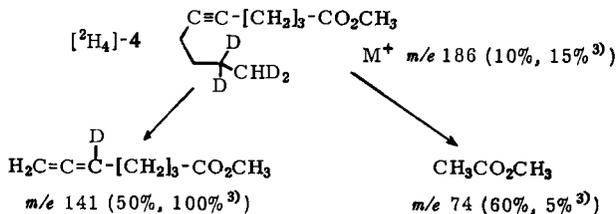
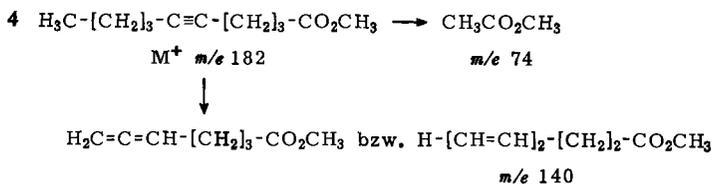
Um zu prüfen, wie weit diese Ergebnisse allgemein bei Acetylcarsbonsäureestern zu beobachten sind, haben wir die Massenspektren mehrerer Ester aufgenommen. Bis auf starke quantitative Unterschiede ist das Verhalten völlig analog. Der Ester 3 fragmentiert nach folgendem Schema:



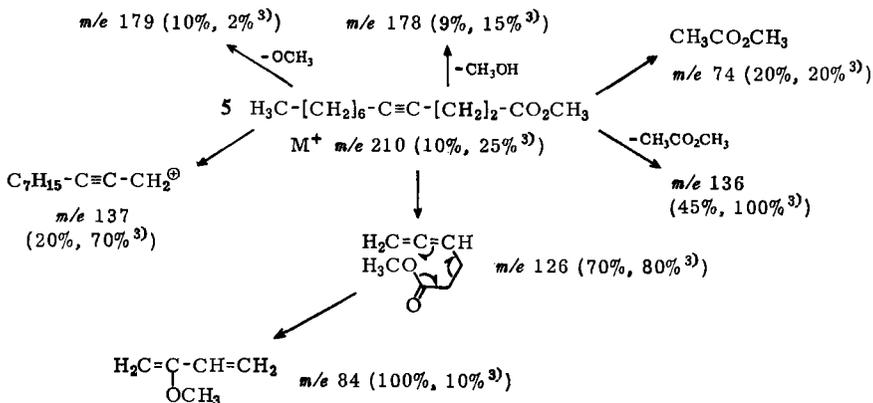
Auch hier ist die Frage offen, ob m/e 154 nach Weg A oder D entsteht. Im Gegensatz zum Spektrum von 2 fehlt hier die cyclische Fragmentierung nach dem Schema B bzw. C, die offenbar nur eintritt, wenn eine längere Kette zwischen Ester- und Acetylengruppierung steht. Wiederum zeigt sich, daß bei niedriger Energie die cyclische Fragmentierung nach A bzw. D stark überwiegt.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus zu sichern, haben wir das Spektrum des Esters 4 und der Tetradeuteroverbindung ebenfalls untersucht. Man beobachtet die zu erwartende Fragmentierung mit der zu fordernden Erhöhung der Massenzahl m/e 140 auf m/e 141 bei der deuterierten Verbindung:

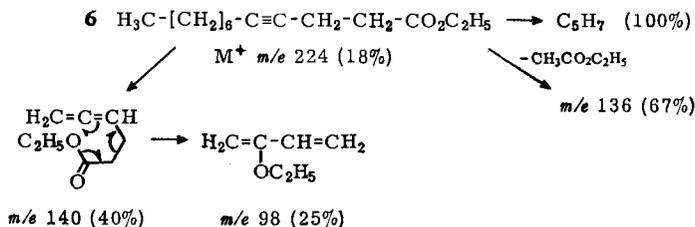
³⁾ Prozentzahlen bei 12–14 eV.



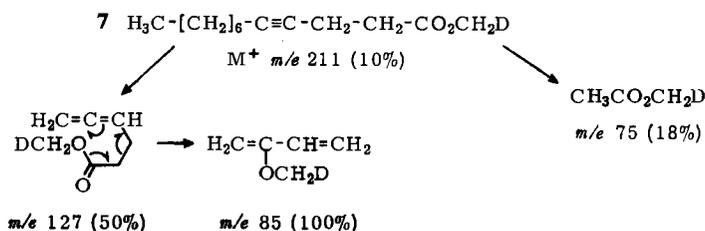
Die weitere Verkürzung des Abstandes zwischen Carboxylgruppe und Dreifachbindung gibt einen zusätzlichen cyclischen Spaltungsmechanismus, wie das Spektrum des Esters **5** zeigt:



Der Übergang von $m/e \ 126$ nach $m/e \ 84$ wird wahrscheinlich gemacht durch das Spektrum des Äthylesters **6**. Der Peak bei $m/e \ 84$ fehlt fast völlig, allerdings ist der entsprechende Peak bei $m/e \ 98$ nicht so intensiv:

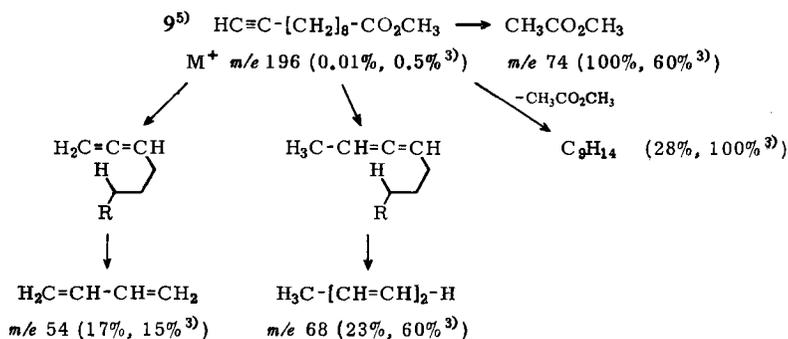
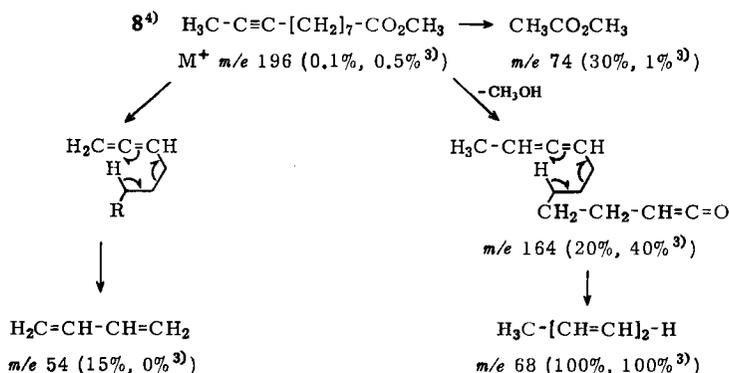


Eindeutig bewiesen wird der Mechanismus durch das Spektrum des Monodeuteromethylesters **7**:



Die Fragmentierung von $m/e \quad 126$ zu $m/e \quad 84$ spricht dafür, daß beim Ester 5 vor allem der Weg D abläuft.

Dagegen scheint bei den Estern 8 und 9 der Weg A wichtiger zu sein:

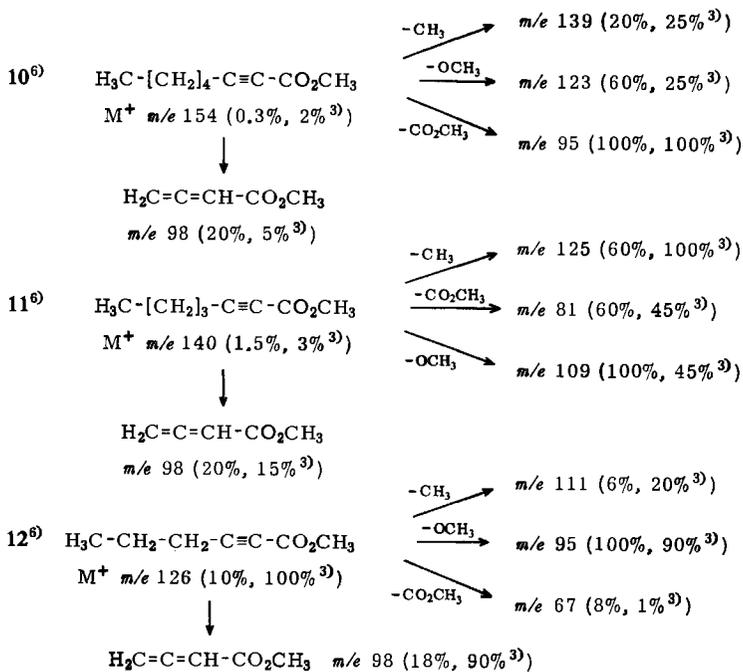


Wie bei allen Verbindungen mit endständiger Acetylengruppe, ist der Molpeak im Spektrum von 9 sehr niedrig.

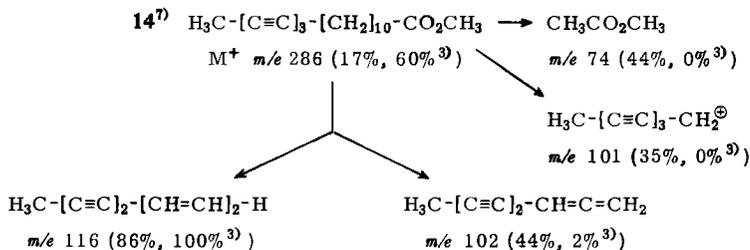
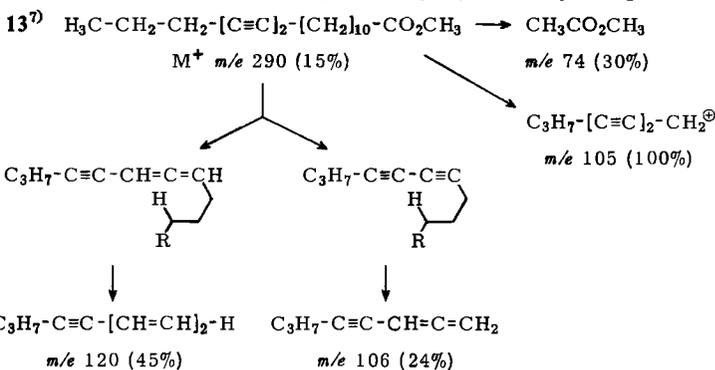
Bei konjugierten Acetylcarsäureestern ist die cyclische Fragmentierung ebenfalls zu beobachten, wenn auch in geringem Maße, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß das Bild dadurch stark verändert wird, daß die Abspaltung von OCH_3 , CH_3 sowie des Carboxylrestes im Vordergrund steht:

⁴⁾ L. Ruzicka, Pl. Plattner und W. Widmer, Helv. chim. Acta 25, 1090 (1942).

⁵⁾ Org. Syntheses 32, 104 (1952).



Auch Diin- und Triin-carbonsäureester zeigen analoge cyclische Spaltungen:



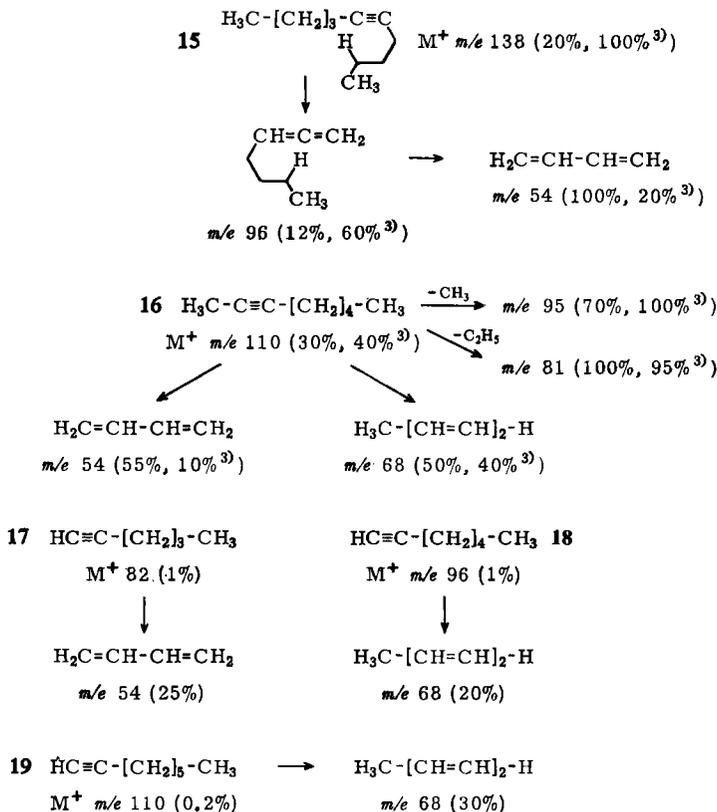
⁶⁾ A. O. Zoss und G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1152 (1941).

⁷⁾ G. Dehmel, Dissertat., Techn. Univ. Berlin, 1967.

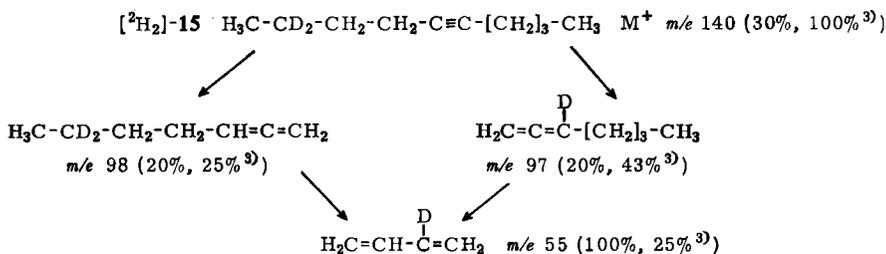
Das Spektrum von **14** zeigt besonders bei niedriger Elektronenenergie, daß hier offenbar bevorzugt Fragmentierung über eine Allenstufe (Weg A) erfolgt.

Orientierende Untersuchungen zeigen, daß auch Acetylen-Kohlenwasserstoffe cyclisch fragmentieren, wobei das Spektrum von **15** vermuten läßt, daß sowohl die cyclische Spaltung über die Dreifachbindung als auch über die Allenbindung leicht erfolgt.

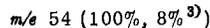
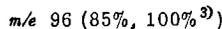
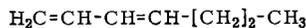
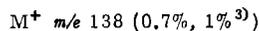
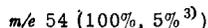
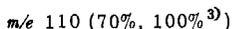
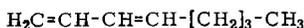
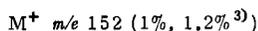
Bei **17–19** erfolgt die Spaltung wahrscheinlich über Allene.



Das Spektrum von 2,2-Dideutero-**15** zeigt klar, daß tatsächlich der angenommene cyclische Mechanismus richtig ist:



Zusammenfassend kann man feststellen, daß bei Acetylen-carbonsäureestern, besonders bei niedriger Elektronenenergie, eindeutige cyclische Fragmentierungen ablaufen, die zur Strukturauflärung unbekannter Ester herangezogen werden können. Die überraschende Tatsache, daß bei den untersuchten Estern die sonst sehr ausgeprägte McLafferty-Spaltung völlig in den Hintergrund tritt, steht im Einklang mit Beobachtungen bei anderen Acetylen- und Polyacetylenverbindungen, bei denen ebenfalls die sonst sehr bevorzugten Spaltungen an funktionellen Gruppen zurücktreten. Offenbar wird eine Acetylen- und besonders eine Allenbindung sehr viel leichter ionisiert als eine Sauerstoff-Funktion. Im Zusammenhang mit dieser leichten Ionisierung steht zweifellos auch die starke Tendenz zur Wasserstoffverschiebung, die generell bei Acetylenverbindungen zu beobachten ist. Offen ist lediglich in den meisten Fällen die Frage, ob eine cyclische Spaltung von der Dreifachbindung ausgeht oder ob zunächst Isomerisierung zum Allen erfolgt. Wenn man die Spektren der Allene **20** und **21** mit dem von **15** vergleicht, erkennt man, daß die cyclische Fragmentierung ausgehend von der Allenbindung offensichtlich leichter verläuft als die ausgehend von der Dreifachbindung.



Der Stiftung *Volkswagenwerk* danken wir für die Mittel zur Beschaffung eines Massenspektrometers.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren in CCl_4 wurden im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI gemessen. Die Substanzen wurden über die „hot box“ in die Ionenquelle eingeführt, Temp. $70-100^\circ$. Die Summenformeln aller wichtigen Fragmente wurden durch Hochauflösung bestimmt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Acetylen-carbonsäureester 3, 4, [2H₄]-4 und 5: 0.05 Mol des *Tetrahydropyranyläthers des Acetylenalkohols* mit endständiger Dreifachbindung in 20 ccm absol. THF metallierte man in flüss. Ammoniak mit der ber. Menge *Lithiumamid* (30 Min. Rühren bei -40°). Anschließend versetzte man mit 0.05 Mol des *Alkylbromids* in 30 ccm absol. THF und rührte über Nacht bei -40° . Nach Verdampfen des Ammoniaks nahm man in Äther auf, löste den Eindampfrückstand in 20 ccm Methanol und erwärmte 15 Min. mit 5 ccm 2*n* H_2SO_4 . Nach Wasserzugabe extrahierte man zweimal mit Äther und oxydierte den erhaltenen Alkohol ohne weitere Reinigung in 20 ccm Aceton mit der ber. Menge *Chromschwefelsäure* (5 g CrO_3 , 8 g H_2SO_4 auf 25 ccm mit H_2O aufgefüllt) bei 0° . Die erhaltene

⁸⁾ Dargestellt analog: *W. Moore* und *H. Ward*, *J. org. Chemistry* **27**, 4179 (1960).

Säure wurde ausgeäthert und mit Natriumhydrogencarbonat von Neutralteilen getrennt. Die rohe Säure löste man in Methanol und trennte durch Zugabe von ammoniakalischer Silbernitratlösung von beigemengter Acetylen-H-Säure. Die nach Abzentrifugieren verbleibende Methanolphase wurde mit Wasser verdünnt und die Säure in Äther aufgenommen. Nach Einengen veresterte man mit *Diazomethan* und destillierte den erhaltenen *Ester* i. Vak. Ausb. 20–30%, bez. auf eingesetzten Tetrahydropyranyläther. Die erhaltenen Ester wurden gaschromatographisch auf Reinheit überprüft (Perkin-Elmer F 7, Carbowachs-Säule, Helium als Trägergas).

Tetradecin-(6)-säure-(1)-methylester (3): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 105–110° (Badtemp.). M⁺ m/e 238.192, ber. für C₁₅H₂₆O₂ 238.193.

IR: –CO₂R 1750/cm.

NMR: –CH₂CO₂CH₃ t 7.74 τ (2) (*J* = 6 Hz), s 6.40 τ (3); –CH₂–C≡ m 7.9 τ (4); –CH₂– m 8.2–8.8 τ (14); –CH₃ t (verbr.) 9.10 τ (3) (*J* = 6).

Decin-(5)-säure-(1)-methylester (4): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 90° (Badtemp.). M⁺ m/e 182.131, ber. für C₁₁H₁₈O₂ 182.131.

IR: –CO₂R 1750/cm.

NMR: –CH₂CO₂CH₃ t 7.75 τ (2) (*J* = 6 Hz), s 6.40 τ (3); –CH₂–C≡ m 7.9 τ (4); –CH₂– m 8.1–8.8 τ (6); –CH₃ t (verbr.) 9.11 τ (3) (*J* = 6).

Dodecin-(4)-säure-(1)-methylester (5): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 100° (Badtemp.). M⁺ m/e 210.163, ber. für C₁₃H₂₂O₂ 210.162.

IR: –CO₂R 1750/cm.

NMR: –CH₂CO₂CH₃ t 7.70 τ (2) (*J* = 6 Hz), s 6.40 τ (3); –CH₂–C≡ m 7.85 τ (4); –CH₂– m 8.6 τ (10); –CH₃ t (verbr.) 9.10 τ (3) (*J* = 6).

Durch Umesterung in *Äthanol* mit *Natriumäthylat* erhielt man den *Äthylester* 6, farbloses Öl, Sdp._{0.1} 105° (Badtemp.). M⁺ m/e 224.177, ber. für C₁₄H₂₄O₂ 224.178.

IR: –CO₂R 1750/cm.

9.9.10.10-Tetradetero-decin-(5)-säure-(1)-methylester ([²H₄]-4): 0.5 g *Butin-(3)-ol-(1)* wurden in 10 ccm Äther in Gegenwart von 200 mg Pd/BaSO₄ (5proz.) mit *Deuterium* geschüttelt. Nach beendeter Aufnahme filtrierte man den Katalysator ab und löste den Eindampfrückstand (370 mg) zusammen mit 1.24 g *Triphenylphosphin* in 5 ccm absol. DMF. Unter N₂-Atmosphäre versetzte man bis zur bleibenden Gelbfärbung mit *Brom*⁹⁾ und destillierte die flüchtigen Bestandteile ab. Das Destillat versetzte man mit Wasser und nahm das gebildete Bromid in Petroläther (30–50°) auf. Der Eindampfrückstand (260 mg) war nach dem NMR-Spektrum praktisch reines 3.3.4.4-Tetradetero-butylbromid. [CHD₂– s (breit) 9.1 τ (1); –CH₂– m 8.7 τ (2); –CH₂Br t 6.66 τ (2) (*J* = 6).] Dieses setzte man analog der obigen Vorschrift mit [*Hexin-(5)-yl*]-tetrahydropyranyläther um und erhielt schließlich in 25proz. Ausb. den Ester [²H₄]-4, farbloses Öl, Sdp._{0.1} 70°. Deuterierungsgrad ~90%.

NMR: HCD₂CD₂CH₂CH₂C≡C– s (breit) 9.12 τ (1), t 8.59 τ (2) (*J* = 6), t 7.92 τ (2) (*J* = 6); ≡C–CH₂CH₂CH₂–CO₂CH₃ t 7.90 τ (2) (*J* = 6), m 8.25 τ (2), t 7.66 τ (2) (*J* = 6).

Dodecin-(4)-säure-(1)-[²H]-methylester (7): 100 mg 5 verseifte man mit *methanol. KOH* und erwärmte die erhaltene Säure 15 Min. mit 1 ccm *Thionylchlorid*. Das erhaltene Säurechlorid destillierte man i. Vak., Sdp._{0.1} 80–90° (Badtemp.), löste in 0.5 ccm absol. Dioxan und erwärmte 15 Min. mit 1 ccm D₂O auf 60°. Nach dem Eindampfen setzte man mit überschüss. *Diazomethan* um und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., farbloses Öl, Sdp._{0.1} 90° (Badtemp.). Deuterierungsgrad >95%.

⁹⁾ Analog G. Wiley, R. Hershkowitz, B. Rein und B. Chung, J. Amer. chem. Soc. 86, 964 (1964).

2.2-Dideutero-decin-(5) ($[2H_2]$ -15): 0.72 g *Nonin-(4)-säure-(1)-chlorid* in 5 ccm absol. Benzol tropfte man zu einer benzolischen Lösung von *Dimethylcadmium* (aus 2.62 g $CdCl_2$) und erwärmte 30 Min. zum Sieden. Nach Erkalten zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und destillierte das Reaktionsprodukt i. Vak. Sdp._{0.01} 60° (Badtemp.). Ausb. 54% an *Decin-(5)-on-(2)*.

340 mg Keton reduzierte man in absol. Äther mit 100 mg *Lithiumaluminiumdeuterid* und überführte den erhaltenen Alkohol ohne weitere Reinigung mit 500 mg *p-Toluolsulfochlorid* in 3 ccm Pyridin durch 20stdg. Stehenlassen bei 20° in das Tosylat. Dieses (365 mg) erwärmte man in absol. THF mit 50 mg *Lithiumaluminiumdeuterid* 45 Min. auf 60°. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure wurde die THF-Lösung vorsichtig eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 110° (Badtemp.), Ausb. 60.4%. Deuterierungsgrad >95%.

NMR: $-CH_3$ Triplett, durch verbreitertes Singulett überlagert, bei 9.08 τ (6), $-CH_2-$ m 7.8–8.7 τ (10).

Decadien-(4.5) (21): Farbloses Öl, Sdp.₁₅ 60–70° (Badtemp.). $M^+ m/e$ 138.141, ber. für $C_{10}H_{18}$ 138.141.

IR: $-CH=C=CH-$ 1970/cm.

NMR: $-CH=C=CH-$ m 5.03 τ (2); $-CH_2-CH=$ m 8.05 τ (4); $-CH_2-$ m 8.6 τ (6); $-CH_3$ t 9.08 τ (6) ($J = 6$ Hz).

Undecadien-(5.6) (20): Farbloses Öl, Sdp.₁₅ 70–80°. $M^+ m/e$ 152.155, ber. für $C_{11}H_{20}$ 152.157.

IR: $-CH=C=CH-$ 1970/cm.

NMR: $-CH=C=CH-$ m 5.04 τ (2); $-CH_2-CH=$ m 8.04 τ (4); $-CH_2-$ m 8.6 τ (8); $-CH_3$ t 9.09 τ (6) ($J = 6$ Hz).

[254/67]