

Vladimír Kováčik, Ján Škamla, Dušan Joniak und Božena Košíková

Massenspektrometrie einiger Modellsubstanzen des Lignins, I

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

(Eingegangen am 30. September 1968)

Der Zerfallsmechanismus einiger monomerer Lignin-Bauelemente (1--13) mit verschiedener Struktur der Seitenkette wird beschrieben.

Beim Studium der Struktur von Lignin werden Reaktionen angewandt, die zum Abbau des Lignins führen. Die entstehenden Produkte haben meist phenolischen Charakter. Die Trennung dieses Gemisches von Abbauprodukten mit der präparativen Papier-¹⁾ oder Dünnschichtchromatographie²⁾ gestattet die Isolierung der einzelnen Substanzen in nur geringen Mengen. Deshalb konnten sie mit Hilfe von klassischen Methoden oft nur mit Schwierigkeiten identifiziert werden.

Wir studierten nun die Fragmentierung von Modellsubstanzen vom Typ monomerer Lignin-Bauelemente mit verschiedener Struktur der Seitenketten. Von einigen Lignanen, die strukturell den Lignin-Bauelementen ähnlich sind, wurden kürzlich die Massenspektren veröffentlicht³⁻⁶⁾.

Die Massenspektren folgender Substanzen wurden aufgenommen: Guajakol (1), *p*-Hydroxy-benzaldehyd (2), Vanillin (3), Syringaaldehyd (4), Vanillinsäure (5), Syringasäure (6), Acetovanillon (7), 4.ω-Dihydroxy-3-methoxy-propiofenon (8), 4-Hydroxy-3-methoxy-phenylelessigsäure (9), 1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) (10), 3-Hydroxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) (11), Ferulasäure (12), Coniferylalkohol (13) sowie die Massenspektren deuterierter Analoga der Verbindungen: 1a, 2a, 3a, 4a, 7a, 8a, 10a, 11a, 13a. In diesen wurden die Wasserstoffatome der phenolischen und alkoholischen OH-Gruppen durch Deuterium ersetzt, in den Substanzen 10a und 11a teilweise auch die sauren Wasserstoffatome der Seitenketten, die in α-Position zum Benzolring und zur Ketogruppe des Propanons-(2) stehen.

1) O. Töppel, *Holzforschung* **14**, 139 (1960).

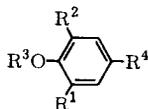
2) K. Kratzl und G. Pushman, *Holzforschung* **14**, 1 (1960).

3) A. Pelter, A. P. Stainton und M. Barber, *J. heterocycl. Chem.* **3**, 191 (1967).

4) A. M. Duffield, *J. heterocycl. Chem.* **4**, 16 (1967).

5) A. Pelter, P. Stainton und A. P. Johnson, *J. chem. Soc. [London]* **C 1967**, 1376.

6) A. Pelter, *J. chem. Soc. [London]* **C 1968**, 74.

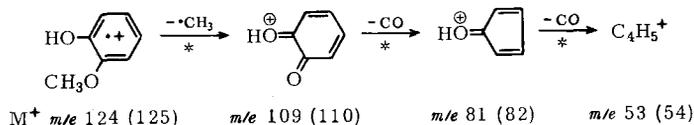


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	OCH ₃	H	H	H	7a	OCH ₃	H	D	COCH ₃
1a	OCH ₃	H	D	H	8	OCH ₃	H	H	COCH ₂ CH ₂ OH
2	H	H	H	CHO	8a	OCH ₃	H	D	COCH ₂ CH ₂ OD
2a	H	H	D	CHO	9	OCH ₃	H	H	CH ₂ CO ₂ H
3	OCH ₃	H	H	CHO	10	OCH ₃	H	H	CH ₂ COCH ₃
3a	OCH ₃	H	D	CHO	10a	OCH ₃	H	D	CD ₂ COCH ₃
4	OCH ₃	OCH ₃	H	CHO	11	OCH ₃	H	H	CH ₂ COCH ₂ OH
4a	OCH ₃	OCH ₃	D	CHO	11a	OCH ₃	H	D	CD ₂ COCH ₂ OD
5	OCH ₃	H	H	CO ₂ H	12	OCH ₃	H	H	CH=CHCO ₂ H
6	OCH ₃	OCH ₃	H	CO ₂ H	13	OCH ₃	H	H	CH=CHCH ₂ OH
7	OCH ₃	H	H	COCH ₃	13a	OCH ₃	H	D	CH=CHCH ₂ OD

Guajakol (1)

Die Massenspektren des Guajakols und seines OD-Analogen bestätigten die von *Barnes*⁷⁾ vorgeschlagene Fragmentierung im Sinne eines Abbauweges (weiter als Serie A bezeichnet), der mit der Abspaltung des Radikals $\cdot\text{CH}_3$ von der Methoxygruppe beginnt ($m^* = 95.8; 60.2; 34.7$).

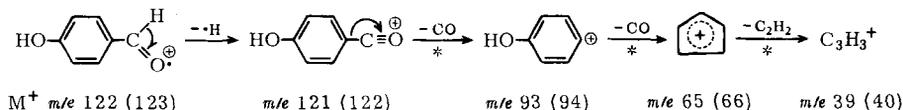
Serie A



p-Hydroxy-benzaldehyd (2)

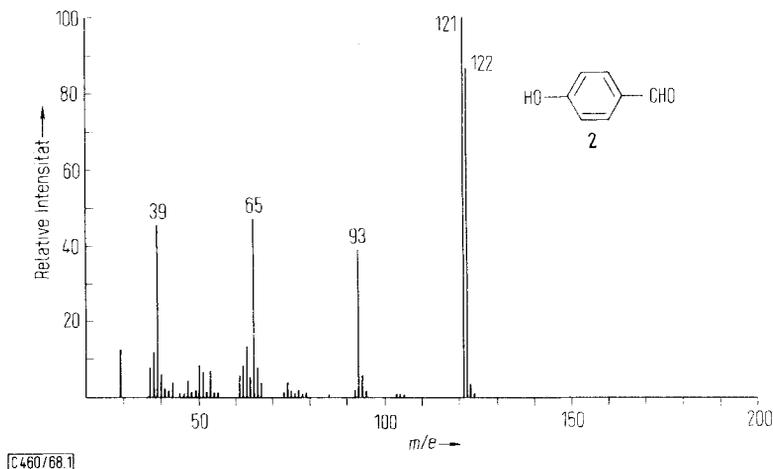
Hier verläuft die Fragmentierung (Abbild. 1) in einer Serie (B), die mit der Abspaltung des Wasserstoffatoms an der Carbonylgruppe beginnt und mit Eliminierung von CO ($m^* = 71.5; 45.4$) und C₂H₂ ($m^* = 23.4$) fortgesetzt wird.

Serie B

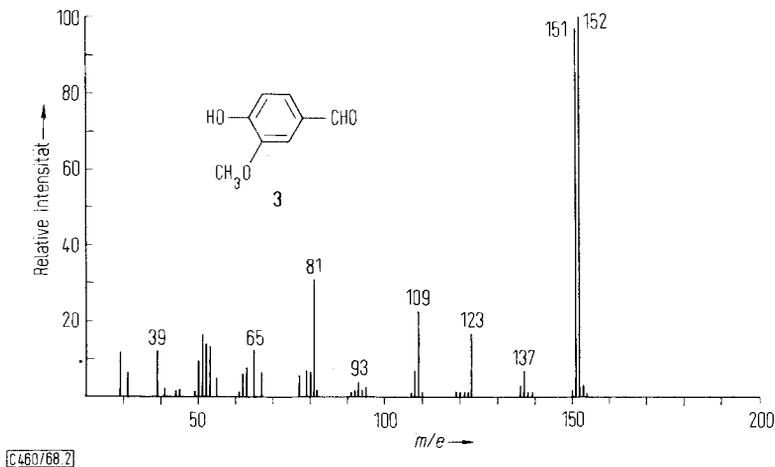


Das Spektrum von **2a** enthält die Peaks mit m/e 39 und 40 in gleicher Intensität. Diese Tatsache beweist, daß die Abspaltung von C₂H₂ und C₂HD aus den Ionen m/e 66 mit gleicher Wahrscheinlichkeit verläuft.

⁷⁾ C. S. Barnes und J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem. **16**, 219 (1963).

Abbild. 1. Massenspektrum des *p*-Hydroxy-benzaldehyds (2)**Vanillin (3)**

Bei der Fragmentierung von Vanillin (Abbild. 2) wurden Spaltprozesse, die nach den Serien A und B verlaufen, beobachtet. Im Gegensatz zum *p*-Hydroxy-benzaldehyd sind in diesem Fall in die Spaltungsreaktionen der Serie B auch Abbaureaktionen eingeschlossen, die unter Abspaltung von CH_2O verlaufen.

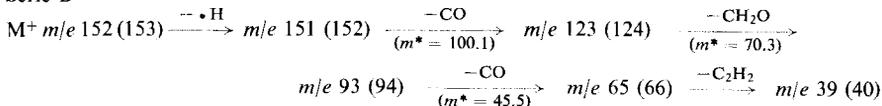


Abbild. 2. Massenspektrum des Vanillins (3)

Serie A



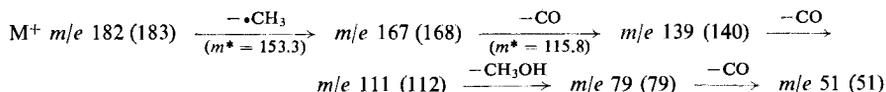
Serie B



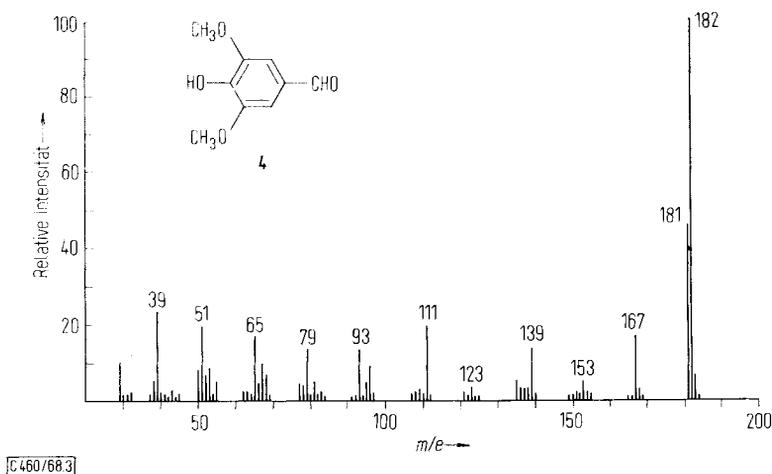
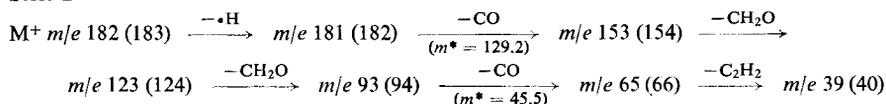
Syringaaldehyd (4)

Die steigende Anzahl von Methoxygruppen (Abbild. 3) äußert sich in der Reaktionsfolge B durch eine zweimalige Eliminierung von CH_2O . In der Zerfallsserie A entsteht nach Abspaltung des Methylradikals unter doppeltem Verlust von CO ein Ion mit m/e 111. Dieses zerfällt vielleicht weiter durch Abspaltung eines Methanolmoleküls zum Ion mit m/e 79, das CO zum Ion m/e 51 eliminieren kann.

Serie A



Serie B



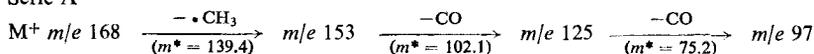
Abbild. 3. Massenspektrum des Syringaaldehyds (4)

Beim Vergleich der Massenspektren von 2–4 (Abbild. 1–3) beobachtet man, daß mit steigender Anzahl von Methoxygruppen die Intensität der $(\text{M}-1)^+$ -Ionen und somit auch der nach der Fragmentierungsserie B entstehenden Bruchstücke sinkt. Die Intensität der $(\text{M}-15)^+$ -Ionen und der Ionen der Serie A ist bei 4 im Vergleich zu 3 größer (Abbild. 2, 3).

Vanillinsäure (5)

Ihre Fragmentierung verläuft wie bei Vanillin in zwei Reaktionsfolgen. Der Zerfall im Sinne der Serie A verläuft mit hoher Wahrscheinlichkeit und gibt Ionen mit m/e 153, 125 und 97.

Serie A



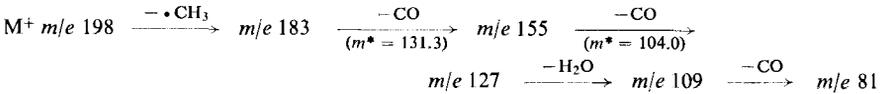
Ionen mit m/e 97 werden wahrscheinlich zu Bruchstücken mit m/e 79 dehydratisiert, die nach Eliminierung von CO Ionen mit m/e 51 ergeben.

Die Serie B beginnt mit der Abspaltung des $\cdot\text{OH}$ -Radikals der Carboxylgruppe. Es entstehen $(M-17)^+$ -Ionen mit m/e 151, die mit den $(M-1)^+$ -Ionen des Vanillins identisch sind und in dieser Serie die gleichen Ionen ergeben.

Syringasäure (6)

Die Fragmentierung in Serie A verläuft genau so wie beim Syringaaldehyd (4), nur wird eine Dehydratisierung der Ionen $(M-15-28-28)^+$ vorausgesetzt.

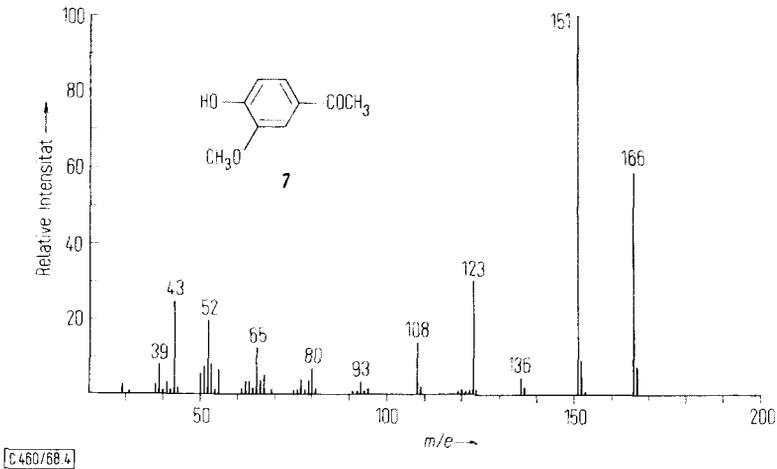
Serie A



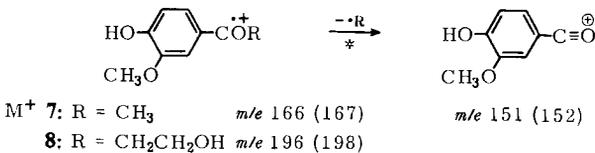
Die Serie B beginnt mit der Abspaltung des $\cdot\text{OH}$ -Radikals zu den Ionen mit m/e 181, die genau so zerfallen wie beim Syringaaldehyd.

Acetovanillon (7) und 4. ω -Dihydroxy-3-methoxy-propiofenon (8)

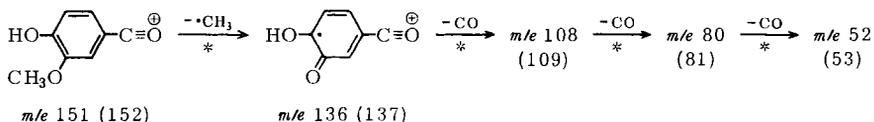
Bei der Fragmentierung dieser Substanzen (7 siehe Abbild. 4) dominiert die Serie B. Die α -Spaltung zur Ketogruppe verläuft unter Bildung von Ionen mit m/e 151 ($m^* = 137.3$ für 7; 116.2 für 8).



Abbild. 4. Massenspektrum des Acetovanillons (7)



Der weitere Zerfall der Ionen m/e 151 gleicht dem in der Serie B des Vanillins. Außerdem wurde wider Erwarten ein anderer, weniger ausgeprägter Zerfallsverlauf der Ionen mit m/e 151 beobachtet. Nach Abspaltung des Methyl-Radikals ($m^* = 122.5$) bilden sie Ionen mit m/e 136, die dann nach dreifacher Eliminierung von CO ($m^* = 85.8; 59.3; 33.8$) Ionen mit m/e 52 ergeben:

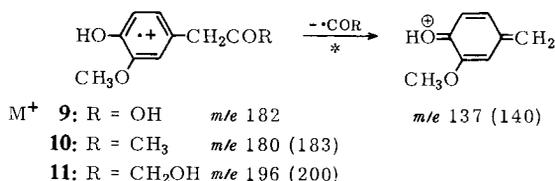


Die doppelte Abspaltung von Methyl-Radikalen aus dem Molekül-Ion des Acetovanillons im Zerfallsweg $166 \rightarrow 151 \rightarrow 136$ wurde auch durch Messung der Masse 136 mit Hochauflösung bewiesen*). Die Masse des Ions ist zu $9/10$ 136.016224 (ber. 136.016041) und entspricht so dem Verlust von zwei Methyl-Radikalen aus dem Molekül-Ion.

Im Massenspektrum der Verbindung **8** beobachtet man die Peaks $(M-18)^+$ und $(M-30)^+$. Diese Ionen mit m/e 178 (179) und 166 (168) sind wahrscheinlich durch Dehydratisierung bzw. Eliminierung von CH_2O aus der Seitenkette des Molekül-Ions entstanden. Der Peak mit m/e 43 der CH_3CO^+ -Ionen fehlt im Spektrum von **8**.

4-Hydroxy-3-methoxy-phenyllessigsäure (**9**), 1-[4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(**2**) (**10**) und 3-Hydroxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(**2**) (**11**)

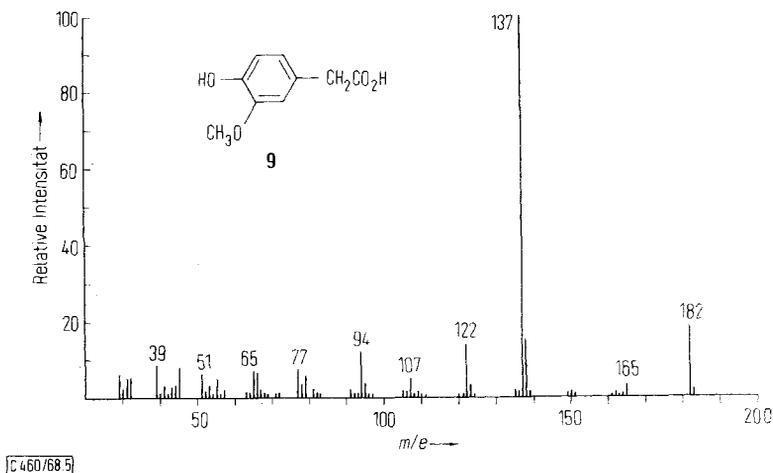
Die dominierende Spaltung der Molekül-Ionen von **9–11** (9 s. Abbild. 5) ist die α -Spaltung zur Carbonylgruppe mit der Bildung von Ionen mit Chinonmethinstruktur ($m^* = 104.2$ für **10**; 95.6 für **11**).



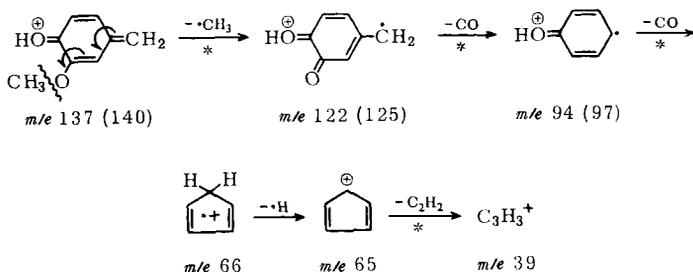
Der kleine Peak $(M-17)^+$ im Spektrum von **9** beweist, daß in diesem Falle die Bildung der Ionen m/e 137 auch zweistufig über die Übergänge $M \xrightarrow{-\text{OH}} M-17 \xrightarrow{-\text{CO}} M-45$ verlaufen kann.

Der Zerfall der Ionen mit m/e 137 verläuft in zwei Serien. In der ersten wird das $\cdot\text{CH}_3$ -Radikal unter Bildung von Ionen mit m/e 122 abgespalten ($m^* = 108.7$). Der weitere Zerfall wird durch zwei Eliminierungen von CO ($m^* = 72.4; 46.4$), des $\cdot\text{H}$ -Radikals und von C_2H_2 ($m^* = 23.4$) fortgesetzt.

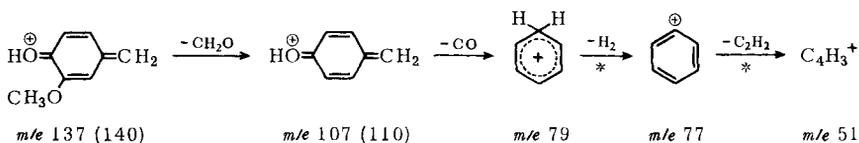
*) Für diese Messung danken die Autoren Herrn Prof. G. Spittler, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.



Abbild. 5. Massenspektrum der 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyllessigsäure (9)



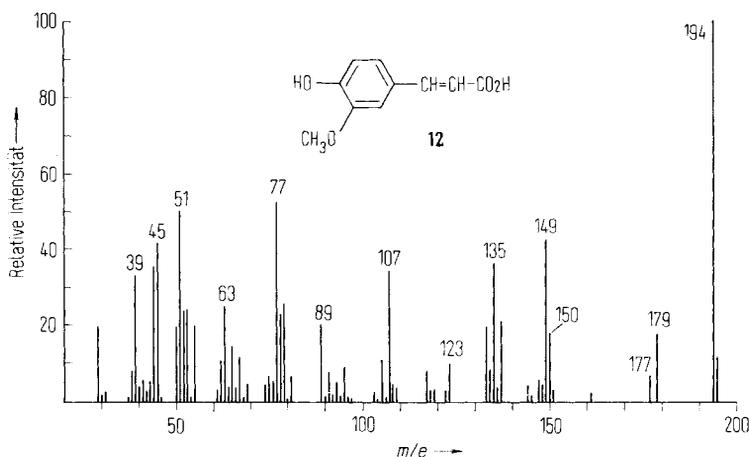
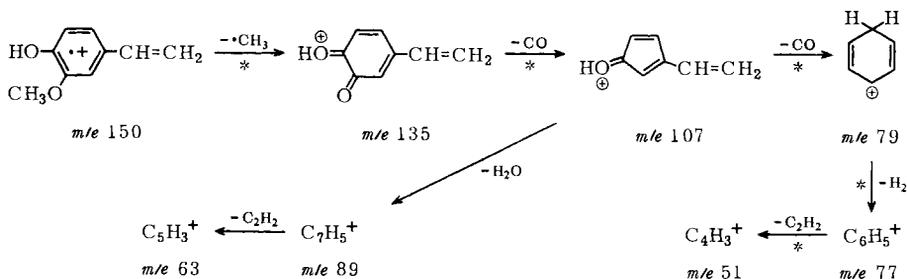
Der zweite Zerfallsweg verläuft über die Bildung von C_6H_7^+ - und C_6H_5^+ -Ionen mit m/e 79 und 77 und beginnt wahrscheinlich unter Eliminierung von CH_2O und CO .



Ferulasäure (12)

Die Abspaltung der CO_2H -Gruppen von den Molekül-Ionen der Ferulasäure (Abbild. 6) verläuft in einer oder in zwei Stufen zu Ionen mit m/e 149. Die folgende Abspaltung von C_2H_2 führt zur Bildung der Ionen mit m/e 123, deren Zerfall in der Serie B des Vanillins veranschaulicht ist.

Auch bei milden Bedingungen erfolgt eine teilweise thermische Decarboxylierung zu 4-Hydroxy-3-methoxy-1-vinyl-benzol. Dessen Molekül-Ionen mit m/e 150 fragmentieren im Sinne der Serie A folgendermaßen ($m^* = 121.3; 84.9; 58.3; 75.0; 33.8$):



C 460/68.6

Abbild. 6. Massenspektrum der Ferulasäure (12)

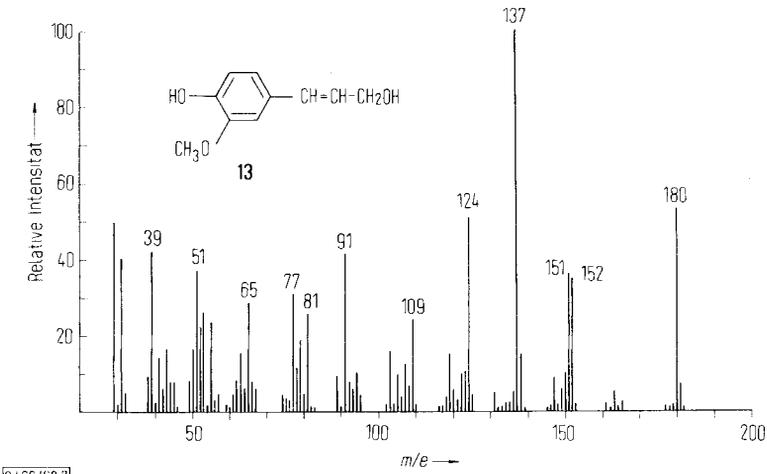
Der Beweis für die thermische Decarboxylierung der Ferulasäure-Moleküle ist das bei höherer Temperatur gemessene Spektrum (150° an der Verdampfungsstelle der Probe, 250° in der Ionisationskammer). In diesem Spektrum treten nur die Peaks des Decarboxylierungsproduktes auf.

Coniferylalkohol (13)

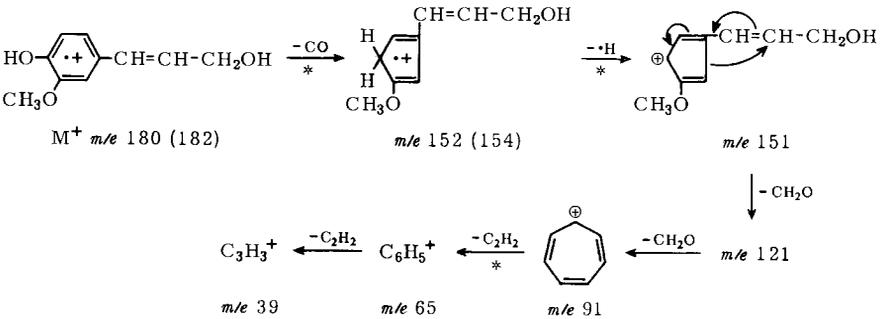
Der hohe Konjugationsgrad des Coniferylalkohols ist wahrscheinlich die Ursache für die vollkommen verschiedene Fragmentierung (Abbild. 7) im Vergleich zu den Substanzen 1–11.

Die Abspaltung von CO aus dem Benzolring ($m^* = 128.3$) gleicht der Fragmentierung des Phenols⁸⁾. Die entstandenen Ionen ($M-28$)⁺ mit m/e 152 ergeben nach Abspaltung des Wasserstoff-Radikals ($m^* = 150.1$) Ionen ($M-29$)⁺, die vielleicht nach zweifacher Eliminierung von CH_2O das Tropylium-Ion mit m/e 91 bilden, das in bekannter Weise zerfällt:

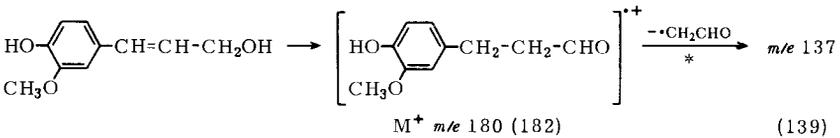
⁸⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden Day, San Francisco 1967.



Abbild. 7. Massenspektrum des Coniferylalkohols (13)

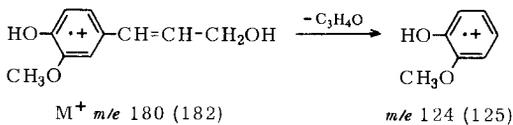


Eine weitere charakteristische Spaltung bilden die Prozesse mit gleichzeitiger Umlagerung des Wasserstoffatoms. Die erste bildet Ionen mit $m/e 137$ ($m^* = 104.2$). Vor der Bruchstückbildung wird der Coniferylalkohol wahrscheinlich zum Aldehyd umgelagert:



Die Fragmentierung des Ions $m/e 137$ wird bei den Derivaten des Propanons-(2) 10, 11 und bei 9 diskutiert.

Ein weiterer Prozeß mit der Umlagerung eines Wasserstoffatoms führt wahrscheinlich zur Bildung der Ionen mit $m/e 124$, die den Charakter eines Molekül-Ions von Guajakol haben. Der weitere Zerfall wird bei der Fragmentierung dieser Substanz besprochen.



Beschreibung der Versuche

Die Substanzen **7**–**10** wurden nach Literaturangaben synthetisiert (**7**⁹⁾, **8**¹⁰⁾, **9**¹¹⁾, **10**¹²⁾). Die übrigen Verbindungen waren kommerzielle Präparate.

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MCH 1306 (UdSSR) unter Verwendung von 70-eV-Elektronen bei 0.5 mA Intensität gemessen. Dieses Gerät wurde für den direkten Einlaß der Proben in die Ionenquelle umgebaut.

Je nach Flüchtigkeit der Proben betrug die Temp. in der Verdampfungszone 20–75°; Ionisationskammer: 130–160°.

Die Deuterierung der Proben erfolgte unmittelbar in der Ionenquelle des Massenspektrometers durch Verdampfung der Lösungen der Stoffe in D₂O. Erreichte Gesamtstufen der Deuterierung [%]:

1a : 92.1	3a : 72.0	7a : 50.5	10a : 58.7
2a : 87.2	4a : 71.2	8a : 38.8	11a : 42.6

⁹⁾ K. H. West und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1170 (1943).

¹⁰⁾ H. E. Fischer und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1208 (1947).

¹¹⁾ M. Kulka und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1180 (1943).

¹²⁾ J. A. F. Gardner, Canad. J. Chem. **32**, 532 (1954).