

Vladimír Kováčik und Ján Škamla

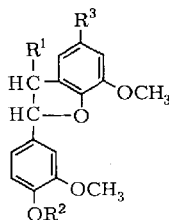
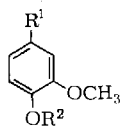
Massenspektrometrie einiger Modellsubstanzen des Lignins, II¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava
(Eingegangen am 5. Mai 1969)

Der Zerfallsmechanismus der monomeren und dimeren Lignin-Bauelemente 1—9 wird beschrieben.

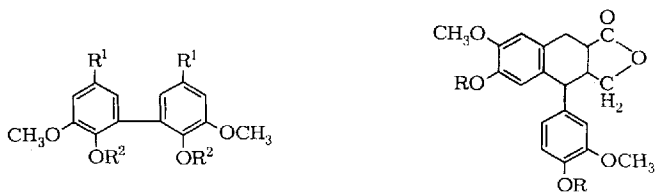
Im vorhergehenden Beitrag¹⁾ wurde ein Zerfallsmechanismus für monomere Lignin-Bauelemente vorgeschlagen und die Möglichkeit angedeutet, die Massenspektren für die Identifizierung der beim chemischen Abbau des Lignins entstandenen Produkte einzusetzen. In dieser Arbeit wurde das Studium der massenspektrometrischen Fragmentierung weiterer monomerer und einiger dimerer Phenylpropan-Modellsubstanzen fortgesetzt.

Die Massenspektren folgender Substanzen wurden aufgenommen: 5-Propylguajacol (1), Eugenol (2), Isoeugenol (3), Dehydro-diisoeugenol (4), Dehydro-dihydro-diisoeugenol (5), Dehydro-diconiferylalkohol (6), Dehydro-divanillin (7), Dehydro-dieugenol (8), Conidendrin (9) sowie die Massenspektren der *O*-deutierten Analoga 2a, 4a, 5a, 6a, 7a, 8a, 9a.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²	R ³
1	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	4	CH ₃	H	CH=CHCH ₃
2	CH ₂ CH=CH ₂	H	4a	CH ₃	D	CH=CHCH ₃
2a	CH ₂ CH=CH ₂	D	5	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
3	CH=CHCH ₃	H	5a	CH ₃	D	CH ₂ CH ₂ CH ₃
			6	CH ₂ OH	H	CH=CHCH ₂ OH
			6a	CH ₂ OD	D	CH=CHCH ₂ OD

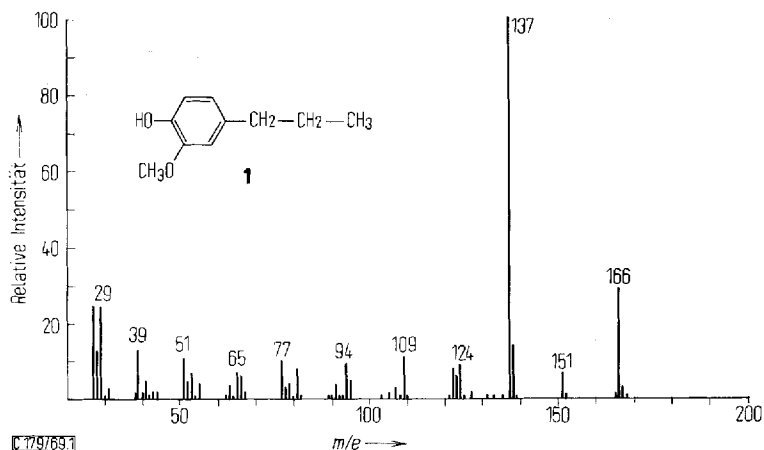
¹⁾ I. Mitteil.: V. Kováčik, J. Škamla, D. Joniak und B. Košíková, Chem. Ber. 102, 1513 (1969).



	R ¹	R ²		R
7	CHO	H	9	H
7a	CHO	D	9a	D
8	CH ₂ CH=CH ₂	H		
8a	CH ₂ CH=CH ₂	D		

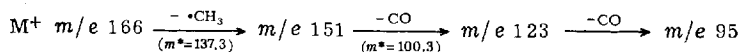
5-Propyl-guajacol (1)

Die Spaltung der Molekül-Ionen (Abbild. 1) verläuft in drei Serien. Serie A¹)

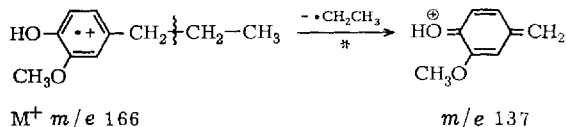


Abbild. 1. Massenspektrum des 5-Propyl-guajacols (1)

beginnt mit der Abspaltung des Radikals $\cdot\text{CH}_3$ und wird mit der zweimaligen Eliminierung von CO fortgesetzt:

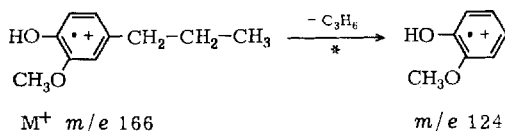


Bei der Fragmentierung der Molekül-Ionen dominiert die homolytische Spaltung der β -Bindung zum Benzolring unter Bildung von Ionen $m/e \ 137$ mit Chinonmethid-Struktur ($m^* = 113,1$).



Der Zerfall der Ionen mit m/e 137 verläuft nach der in unserer vorhergehenden Arbeit¹⁾ diskutierten Fragmentierung; dies bestätigt auch das Auftreten der zugehörigen metastabilen Peaks im Spektrum von **1**.

Die Bildung der Molekül-Ionen des Guajacols ist die dritte Art des Zerfalls von Molekül-Ionen des 5-Propyl-guajacols ($m^* = 92.7$).

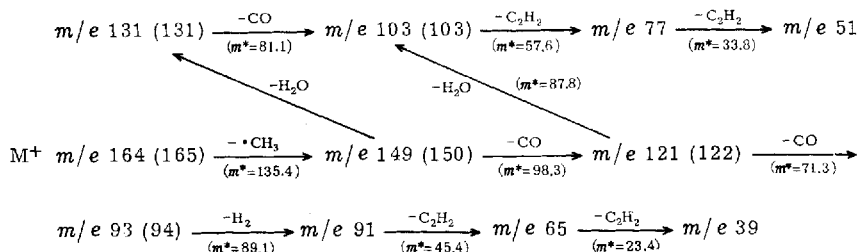


Der weitere Zerfall der Ionen m/e 124 verläuft im Sinne des Abbauweges A des Guajacols¹⁾.

Eugenol (2) und Isoeugenol (3)

Die Massenspektren beider Substanzen enthalten Peaks mit den gleichen m/e -Werten. Der Zerfall der Molekül-Ionen des Eugenols (**2**) und Isoeugenols (**3**) verläuft hauptsächlich nach dem Abbauweg A und gleicht dem Verlauf der Fragmentierung des 4-Hydroxy-3-methoxy-1-vinyl-benzols¹⁾. Die Ionen ($M - 15 - 28 - 28$)⁺ mit m/e 93 stabilisieren sich nach der Abspaltung eines H_2 -Moleküls unter Bildung von Tropylium-Ionen. Der metastabile Peak bei $m^* = 87.8$ beweist die Bildung von Ionen mit m/e 103 durch Dehydratisierung der Ionen ($M - 15 - 28$)⁺.

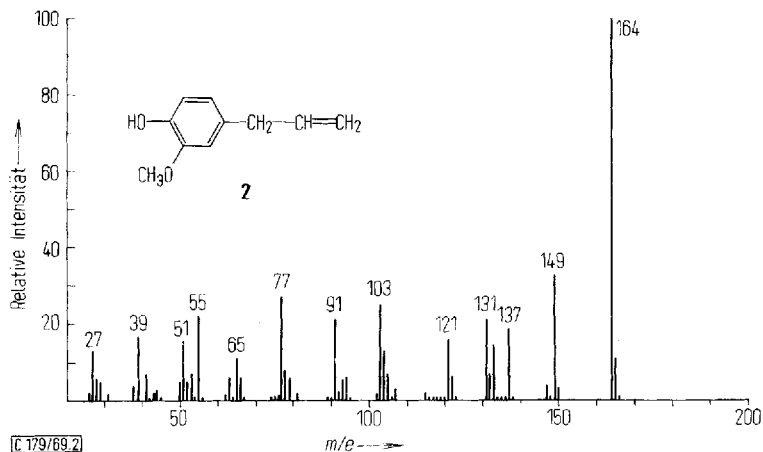
Ebenso wird die Entstehung von Ionen mit m/e 131 aus den Ionen ($M - 15$)⁺ mit m/e 149 vorausgesetzt:



Die m/e -Werte im Spektrum von **2a** sind in Klammern angeführt.

Die Ionen ($M - 15$)⁺ mit m/e 149 (150) und ($M - 15 - 28$)⁺ mit m/e 121 (122) werden, abgesehen von der Abspaltung von CO oder H_2O , auch noch einer Konkurrenzspaltung unterworfen, wobei Ionen mit m/e 55 (55) entstehen. Dies bestätigt die Gegenwart von metastabilen Peaks bei $m^* = 20.3$ und 25.0 .

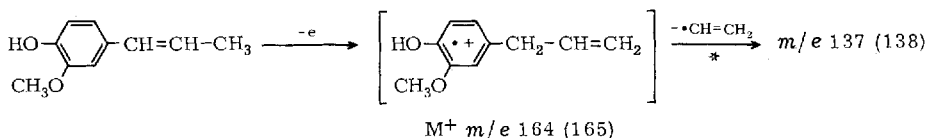
Alle diskutierten Peaks der Ionen in Serie A sowie der Peak mit m/e 55 haben in den Spektren des Eugenols (**2**, Abbild. 2) und Isoeugenols (**3**) die gleiche Intensität.



Abbild. 2. Massenspektrum des Eugenols (2)

Die Bildung von Ionen mit m/e 137 (138) aus Eugenol (2) ($m^* = 114.3$) setzt die Spaltung der α -Bindung zur Vinylgruppe voraus. Aus diesem Grunde ist die Bildung dieser Ionen im Vergleich mit Substanz 1 viel weniger wahrscheinlich (vergleiche Abbild. 1 und 2).

Beim Isoeugenol ist die Häufigkeit der Ionen mit m/e 137 noch etwa 2.5mal geringer als beim Eugenol (7.3% gegenüber 18.8%). Vor der Bildung der Ionen wird wahrscheinlich das Isoeugenol-Molekül zum Eugenol-Molekül umgelagert.

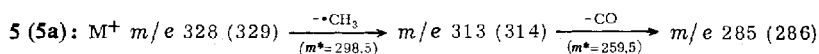
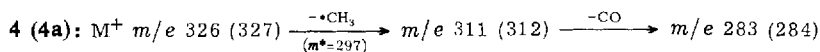


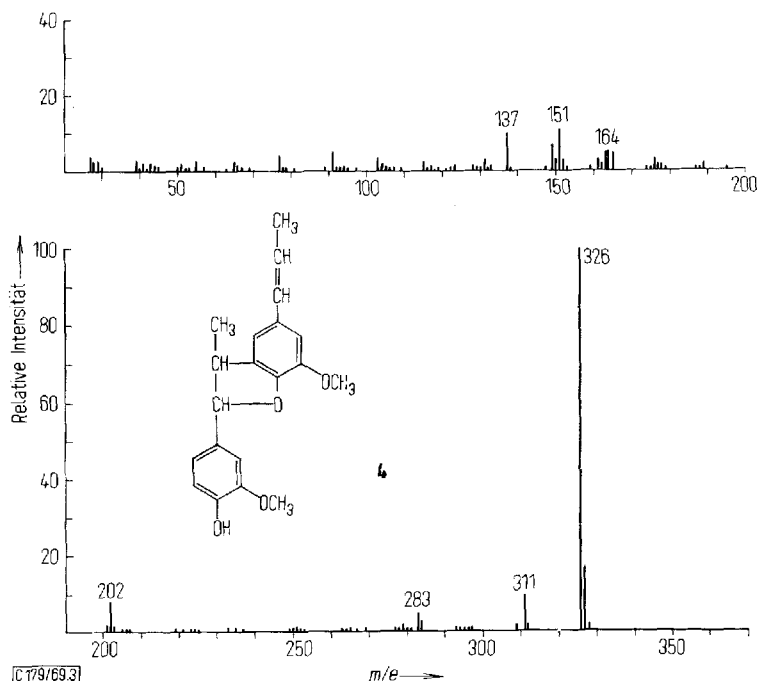
Die verschiedene Intensität der Ionen mit m/e 137 kann man zur Unterscheidung beider Isomeren ausnützen.

Außer der schon besprochenen Fragmentierung werden von den Molekül-Ionen noch $\cdot\text{OCH}_3$ -Radikale abgespalten, wobei Ionen $(M-31)^+$ mit m/e 133 (134) gebildet werden.

Dehydro-diisoeugenol (4) und Dehydro-dihydro-diisoeugenol (5)

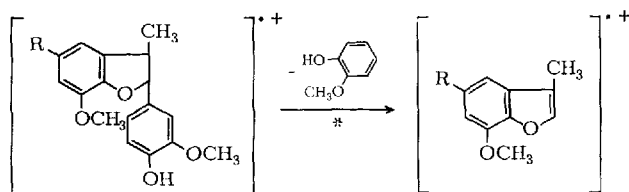
Die geringe Intensität der Peaks der Fragmente (4 in Abbild. 3) beweist die große Stabilität der Molekül Ionen dieser Substanzen. Der Verlauf der Abbaureaktionen der Serie A kann an der Gegenwart der Ionen $(M-15)^+$ und $(M-15-28)^+$ nachgewiesen werden:





Abbild. 3. Massenspektrum des Dehydro-diisoeugenols (4)

Die Molekül-Ionen werden jedoch vor allem am Dihydro-benzofuran-Ring gespalten. Die Abtrennung von Guajacol ergibt die Ionen $(M - 124)^+$ ($m^* = 125.1$), die vermutlich die Struktur der stabilen Ionen der Benzofuran-Derivate haben.



4 (4a): R = CH=CHCH₃ M⁺ m/e 326 (327)

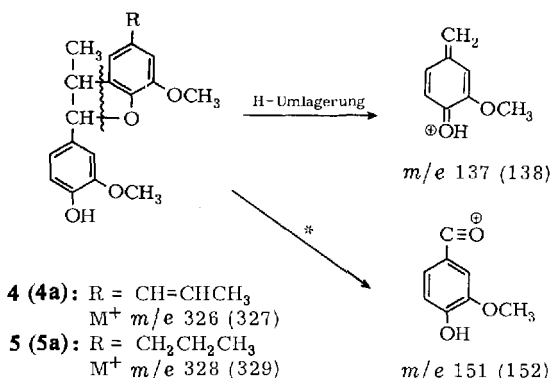
m/e 202 (202)

5 (5a): R = CH₂CH₂CH₃ M⁺ m/e 328 (329)

m/e 204 (204)

Die Spaltung des Dihydrofuran-Ringes unter Wasserstoffumlagerung führt zur Bildung von Ionen mit m/e 151 (152) ($m^* = 70.0$) und m/e 137 (138).

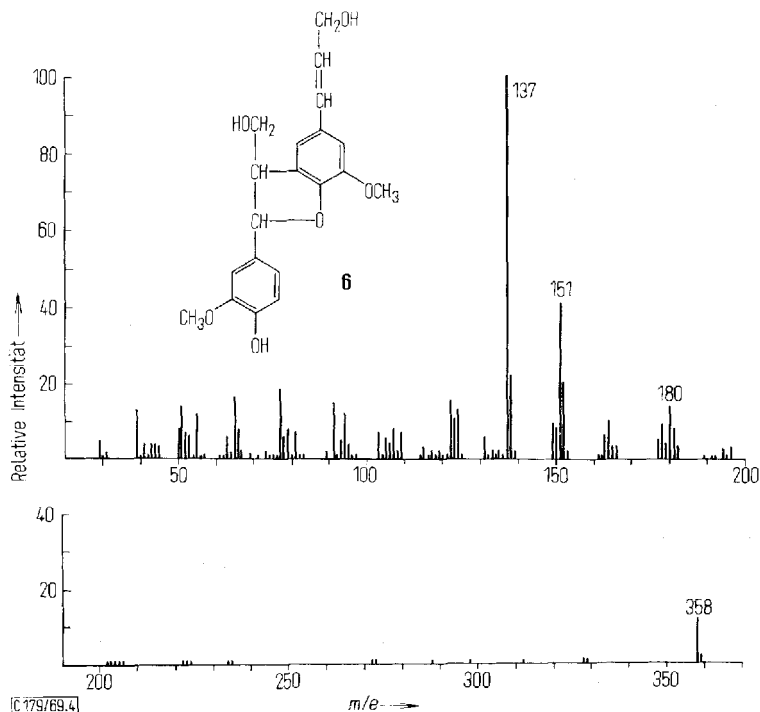
Die Spaltung der Molekül-Ionen in zwei Hälften (im folgenden Schema mit einer Wellenlinie angedeutet), ohne oder mit Wasserstoffumlagerung, führt zu einer Gruppe von Peaks mit m/e 161–165. Der Teil des Spektrums mit niedrigeren m/e -Werten enthält Peaks von Ionen, die bei der Fragmentierung des Isoeugenols und beim Zerfall der Ionen mit m/e 151 und 137¹⁾ besprochen wurden.



Das Massenspektrum des Dehydro-dihydro-diisoeugenols (**5**) enthält im Vergleich zu den Spektren des Dehydro-diisoeugenols einen Peak bei *m/e* 299 (300) – 14.8% rel. Intensität –, der Ionen anzeigt, die durch Abspaltung eines Äthyl-Radikals von der Kette R entstanden sind. Die Gegenwart der Ionen (M – 29)⁺ ermöglicht die Bestimmung der gesättigten Seitenkette auch in Dimeren dieses Typs.

Dehydro-diconiferylalkohol (**6**)

Im Vergleich zu den Substanzen **4** und **5** überrascht die besonders geringe Stabilität der Molekül-Ionen (Abbild. 4). Der Hauptpeak im Spektrum liegt bei *m/e* 137 (139).



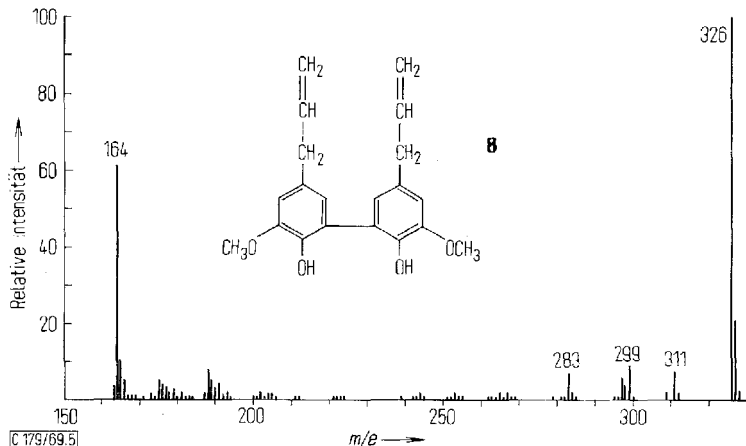
Abbild. 4. Massenspektrum des Dehydro-diconiferylalkohols (**6**)

Die Verschiebung des m/e -Wertes um zwei Einheiten in der deuterierten Verbindung zeigt, daß an der Bildung des Ions auch der Wasserstoff der Hydroxymethylgruppe teilgenommen hat.

Auch die Bildung der Ionen mit m/e 151 (152) verläuft im Vergleich zu den Substanzen **4** und **5** mit größerer Wahrscheinlichkeit. Eine Spaltung im Sinne der Bildung von Benzofuran-Ionen ($M-124$)⁺ wurde nicht beobachtet. Die Spaltung in zwei Hälften ergibt eine Gruppe von Peaks bei m/e 177–181; die Peaks im unteren Teil des Spektrums finden wir auch im Spektrum des Coniferylalkohols¹⁾ und beim Zerfall von Ionen mit m/e 137 und 151.

Dehydro-divanillin (**7**) und Dehydro-dieugenol (**8**)

Das Massenspektrum des Dehydro-divanillins enthält außer dem Peak der Molekül-Ionen mit m/e 302 (304) die Peaks der Serie B¹⁾, ($M-1$)⁺ mit m/e 301 und ($M-1-28$)⁺ mit m/e 273 (275) mit relativen Intensitäten von 5%. Die Molekül-Ionen sind außerordentlich stabil. Die übrigen Peaks des Spektrums haben sehr geringe Intensitäten (weniger als 3%). Die Molekül-Ionen des Dehydro-dieugenols (**8**) mit m/e 326 (328) hingegen werden gespalten (Abbild. 5) und bilden die Molekül-Ionen von Eugenol mit m/e 164 (165). Der Grund dieser Spaltung liegt wahrscheinlich in einer Umlagerung

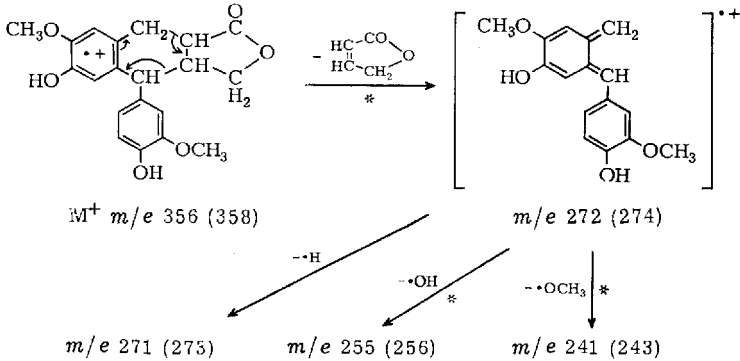


Abbild. 5. Massenspektrum des Dehydro-dieugenols (**8**)

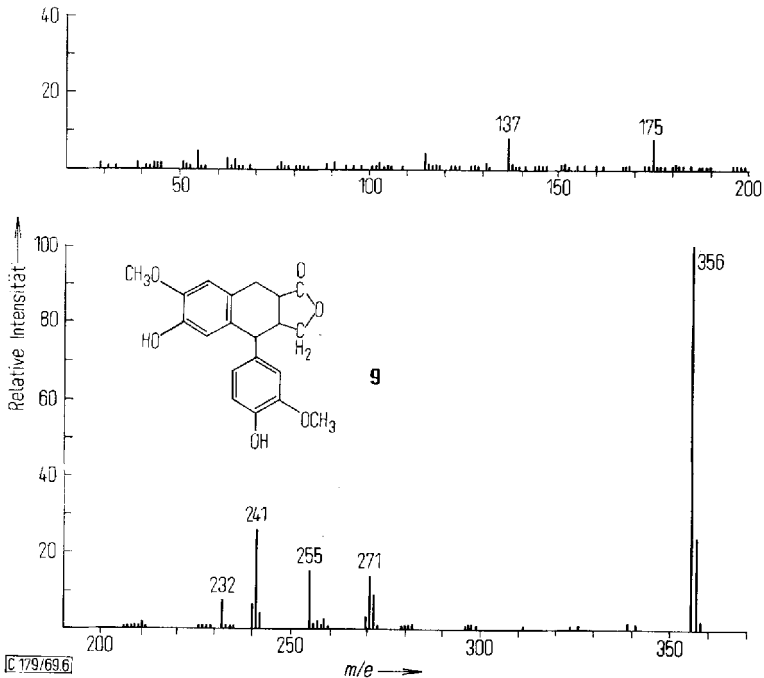
des Wasserstoffatoms aus der Propylen-Seitenkette des einen Benzolringes an den anderen Benzolring des Moleküls. Der Teil des Spektrums mit niedrigeren m/e -Werten stimmt mit dem Spektrum des Eugenols (Abbild. 2) vollkommen überein. Außer dieser Spaltung sieht man im Spektrum der Substanz **8** weitere Peaks der Ionen der Serie A ($M-15$)⁺ mit m/e 311 (313) und ($M-15-28$)⁺ mit m/e 283 (285) sowie den Peak der Ionen ($M-27$)⁺ mit m/e 299 (301) analog der Bildung der Ionen mit m/e 137 bei der Fragmentierung des Eugenols.

Conidendrin (9)

Die Fragmentierung des Conidendrins verläuft auf zwei charakteristischen Zerfallswegen. Retro-Diels-Alder-Fragmentierung der Molekül-Ionen mit m/e 356 (358) ergibt Ionen mit m/e 272 (274) ($m^* = 207.1$), die weiter Wasserstoff-, Hydroxyl- ($m^* = 239.5$) oder Methoxyl-Radikale ($m^* = 213.6$) abspalten, wobei Ionen mit m/e 271 (273), 255 (256) und 241 (243) entstehen.



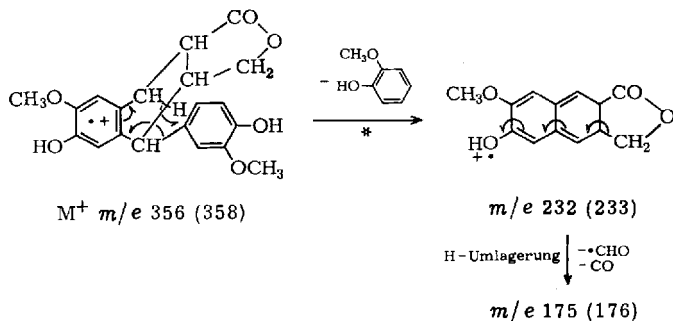
Auf einem zweiten Weg der Spaltung der Molekül-Ionen beobachtet man den für *ortho*-alkylsubstituierte Diarylmethan-Derivate²⁾ typischen *o*-Effekt, der zur Bildung



Abbild. 6. Massenspektrum des Conidendrins (9)

²⁾ G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 150, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

von Ionen mit m/e 232 (233) ($m^* = 151.4$) führt, die nach Abspaltung des Radikals $\cdot\text{CHO}$ und des Moleküls CO zu Ionen mit m/e 175 (176) zerfallen.



Außer den diskutierten Peaks befindet sich im Spektrum ein Peak mit m/e 137 (138) (8.2% relative Intensität). Diese Ionen entstehen aus den Molekül-Ionen. Die übrigen Peaks sind von geringer Intensität, unter 4%.

Beschreibung der Versuche

Die Substanzen **1** und **4–8** wurden nach Literaturangaben synthetisiert: **1**³⁾, **4**⁴⁾, **5**³⁾, **6**⁵⁾, **7**⁵⁾, **8**⁵⁾.

Die Massenspektren wurden mit dem (UdSSR) MCH 1306 Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV (0.5 mA Intensität). Je nach Flüchtigkeit der Proben betrug die Temperatur in der Verdampfungszone 20–90°, in der Ionisationskammer 130–160°.

Die Deuterierung der Proben erfolgte unmittelbar in der Ionenquelle des Massenspektrometers (Verdampfung der Lösungen der Stoffe in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$).

Erzielte, berechnete Gesamtstufen der Deuterierung (%):

2a: 33.8	5a: 60.8	7a: 48.5	9a: 51.8
4a: 44.2	6a: 33.3	8a: 41.5	

³⁾ E. M. van Duzee und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **57**, 147 (1935).

⁴⁾ B. Leopold, Acta chem. scand. **4**, 1531 (1950).

⁵⁾ J. C. Pew, J. org. Chemistry **28**, 1048 (1963).