

Ferdinand Bohlmann und Hartmut Bethke

Polyacetylenverbindungen, 188¹⁾. Elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von Acetylenverbindungen, III²⁾

Über die Fragmentierung von Spiroketalenolätherpolyinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. August 1970)

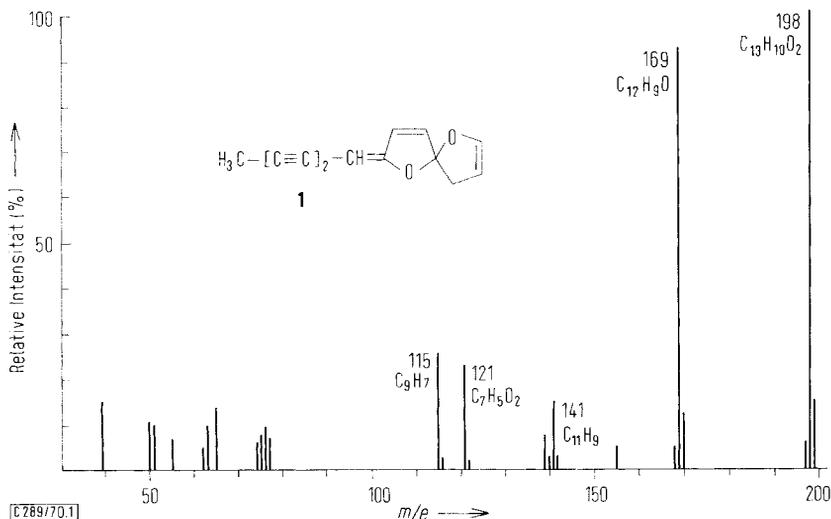
Spiroketalenolätherpolyine zeigen charakteristische Fragmentierungen, die durch Untersuchung mehrerer Derivate einschließlich deuterierter Verbindungen weitgehend geklärt werden.

Polyacetylenic Compounds, 188¹⁾. Electron Impact-Induced Fragmentation of Acetylenic Compounds, III²⁾

On the Fragmentation of Spiroketalenoetherpolyynes

Spiroketalenoetherpolyynes show characteristic fragmentations, which are elucidated by investigating several derivatives including deuterated compounds.

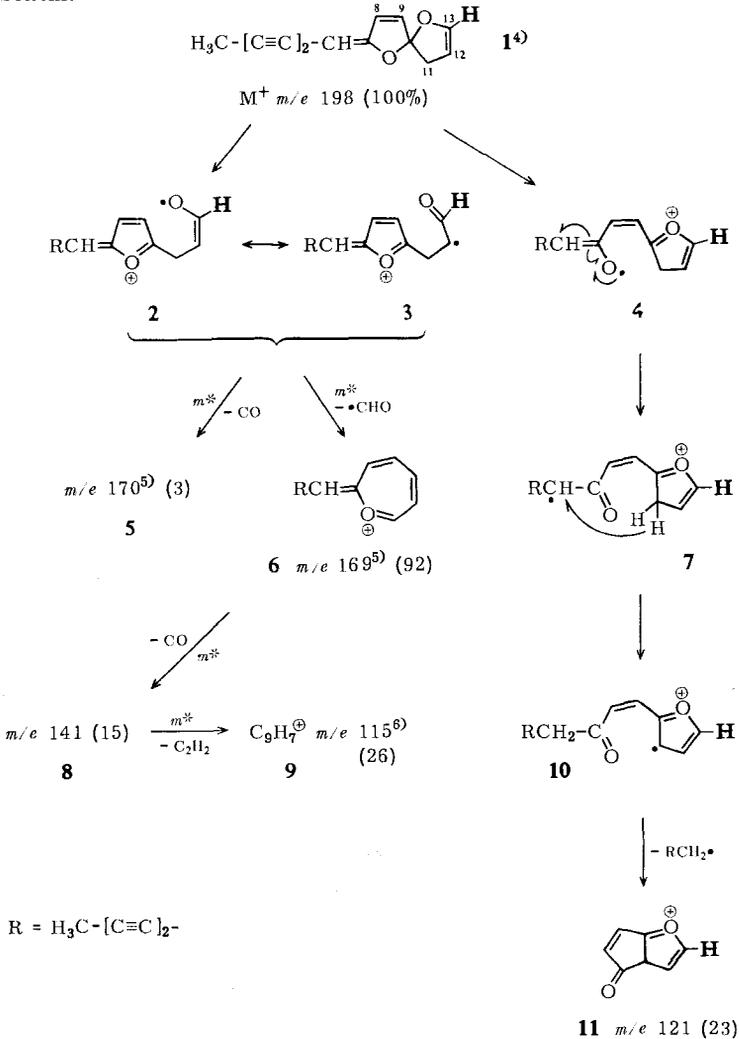
Polyine vom Typ 1, die im Tribus *Anthemideae* sehr verbreitet sind³⁾, zeigen im Massenspektrometer ein zunächst nicht leicht zu deutendes Fragmentierungsverhalten (s. Abbild. 1), das ein eingehenderes Studium erforderte. Wir haben daher mehrere



Abbild. 1. Massenspektrum des Polyins 1

derartige Substanzen genau untersucht, indem alle wesentlichen Fragmente hochaufgelöst aufgenommen, die metastabilen Peaks ausgewertet und fragliche Spaltungen unter Hinzuziehung deuterierter Verbindungen⁴⁾ geklärt wurden. Für die Fragmentierung von **1** ergibt sich daraus das folgende Schema:

Schema 1



1) 187. Mitteil.: F. Bohlmann, W. Skuballa, C. Zdero, T. Kühle und P. Steirl, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

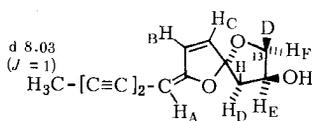
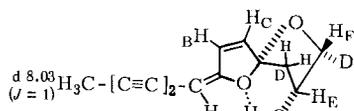
2) II. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, Chem. Ber. **101**, 1553 (1968).

3) F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **XXV**, 1 (1967).

4) Das in den Formeln fettgedruckte H kann auch durch Deuterium ersetzt sein.

Wichtig für die Aufstellung dieses Schemas war die Tatsache, daß die Hydroxy-Verbindung **12** primär Wasser abspaltet und anschließend die gleiche Fragmentierung wie **1** zeigt. Da eine direkte Synthese von deuteriertem **1** nicht gelang, konnten wir somit deuteriertes **12** einsetzen.

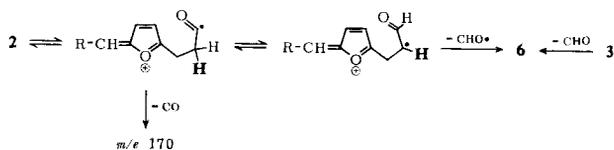
Die Hydroborierung (Deuteroborierung) von **1** liefert nach oxydativer Aufarbeitung die beiden isomeren Alkohole **12** und **13** (bzw. $[13\text{-}^2\text{H}]\text{-12}$ und -13), deren Konfigurationen aus den NMR-Spektren sowie den IR-Spektren zu entnehmen sind. Während bei **13** offenbar eine H-Brücke vorliegt (IR: 3590/cm), fehlt diese bei **12** (IR: 3630/cm). Weiterhin liegen die Signale für die Protonen H_E und H_C , bedingt durch Wechselwirkung mit O-Atomen, im Spektrum von **12** bei tieferen Feldern. Wie Modellbetrachtungen für **13** zeigen, wird durch die Wasserstoffbrücke eine Konformation erzwungen, bei der die Methylenprotonen H_D so angeordnet sind, daß die hier beobachtete gleiche Kopplung beider Protonen mit dem Proton H_E verständlich wird.

[13- ^2H]-**12**[13- ^2H]-**13**

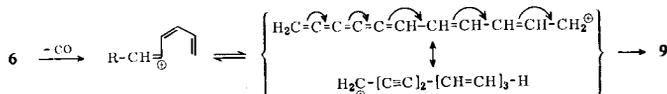
	[13- ^2H]- 12 (τ , J in Hz)	[13- ^2H]- 13 (τ , J in Hz)
H_A	s (br) 5.17	s (br) 5.10
H_B	d 3.37	d 3.35
H_C	dd 3.81	dd 3.96
H_D	dd 7.55 + dd 7.92 ($J = 14 + 6$) ($J = 14 + 3.5$)	d 7.83 ($J = 3.5$)
H_E	ddd 5.41 ($J = 6, 4.5 + 3.5$)	dt 5.61 ($J = 4.5 + 3.5$)
H_F	d 5.93	d 5.91
$J_{AC} = 1.5$; $J_{BC} = 5.5$; $J_{EF} = 4.5$		

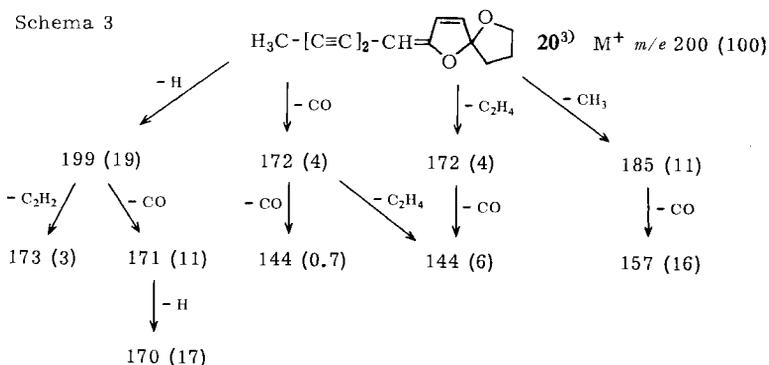
Wichtig ist weiterhin, daß sowohl bei $[13\text{-}^2\text{H}]\text{-12}$ als auch bei $[13\text{-}^2\text{H}]\text{-13}$ im Massenspektrometer eindeutig eine 1.2-*trans*-Eliminierung von Wasser erfolgt, so daß in beiden Fällen $[13\text{-}^2\text{H}]\text{-1}$ entsteht. Vergleicht man jetzt die Massenspektren von **1** und

5) Die Abspaltung von CO und CHO aus **2** bzw. **3** könnte evtl. wie folgt formuliert werden:

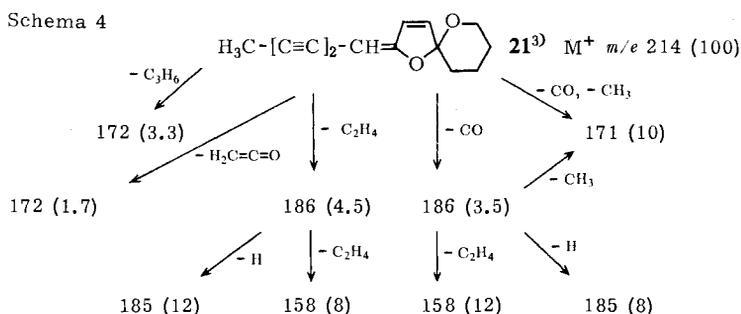


6) Da das Fragment $m/e\ 115$ noch teilweise Deuterium enthält, kann man evtl. folgendes Schema annehmen:

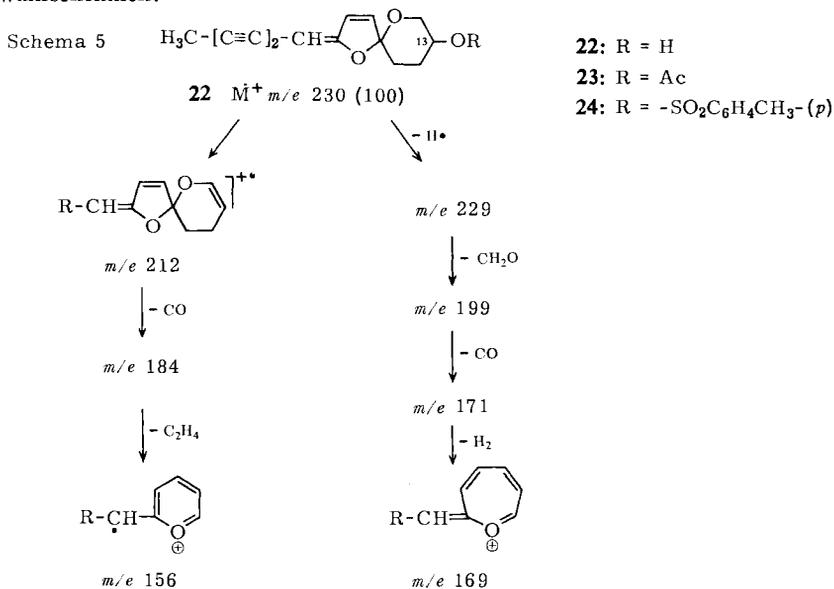




Das gleiche gilt noch stärker für die 6-Ring-Enoläther (Schema 4).

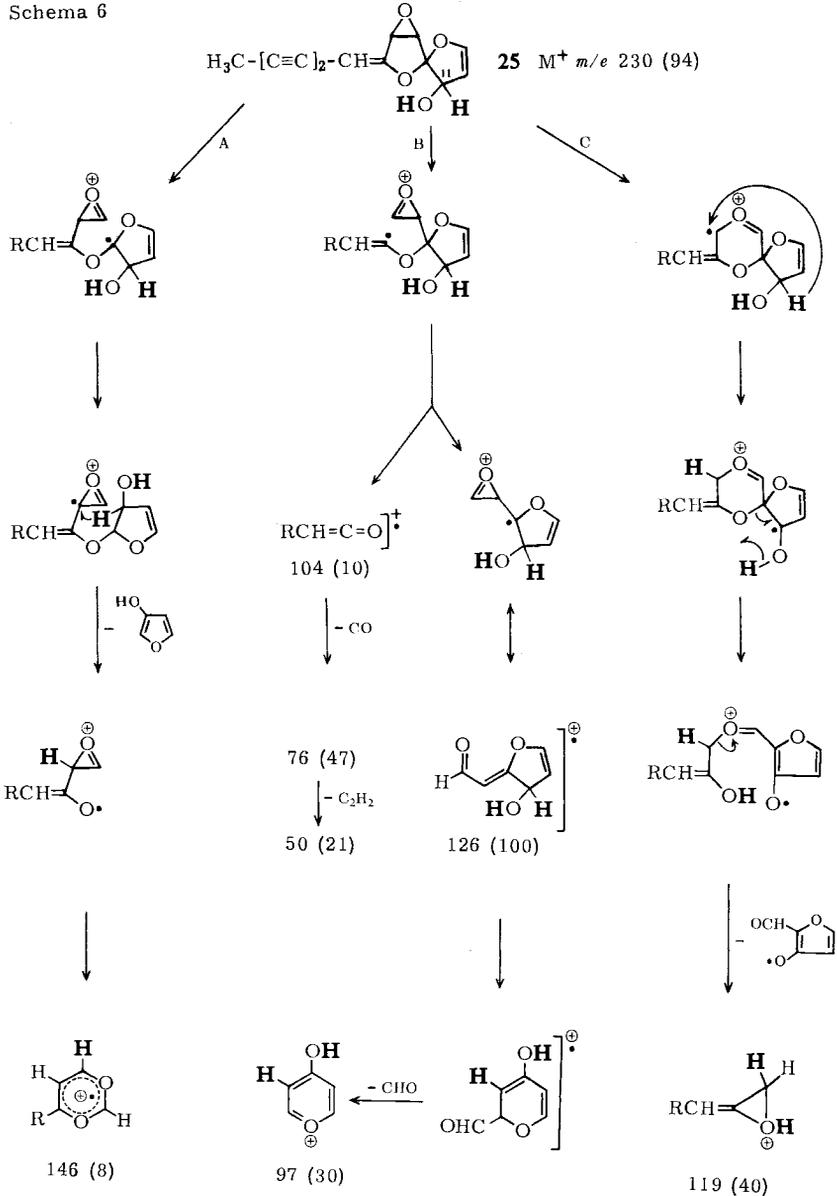


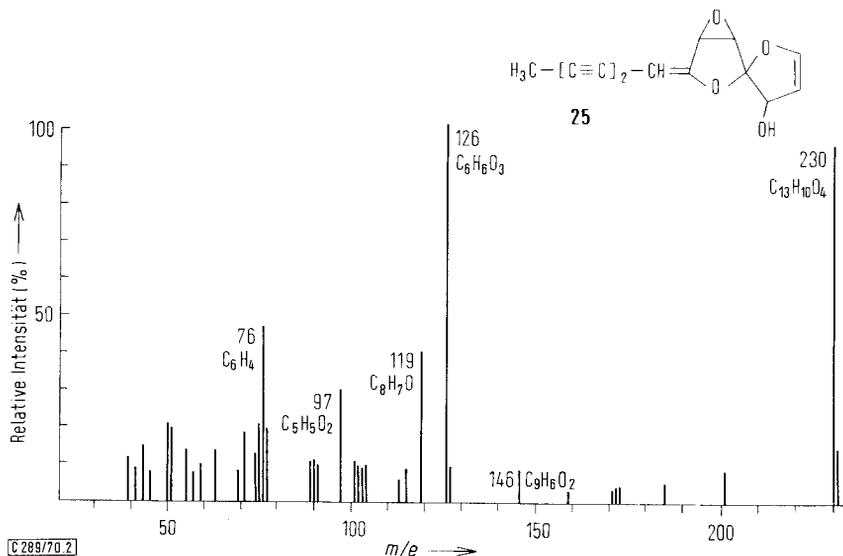
Das 13-Hydroxyderivat **22**³) erinnert in seinem Fragmentierungsverhalten an das von **12**. Das gleiche gilt für das entsprechende Acetat bzw. Tosylat. Schema 5 ist für **22** wahrscheinlich:



Sehr viel komplexer ist dagegen das Verhalten der Spiroketalenoläthereperoxide vom Typ **25**³⁾ (s. Abbild. 2), das am besten zu erklären ist, wenn man eine Primärionisierung am Epoxid-Sauerstoff annimmt. Das so gebildete Radikal-Kation könnte sich anschließend in drei Richtungen durch β -Spaltungen stabilisieren, was die beobachtete Fragmentierung gut deuten würde. Zur Stützung dieses Schemas haben wir die [²HO]- und [11-²H]-Derivate mit in die Untersuchung einbezogen (Schema 6).

Schema 6

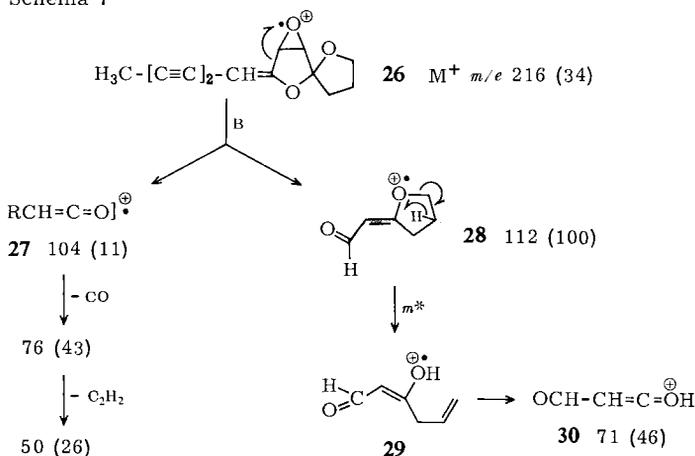




Abbild. 2. Massenspektrum des Spiroketalenolätherepoxids **25**

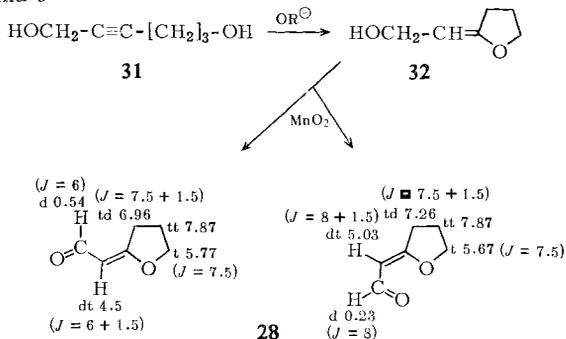
Die Spektren der deuterierten Verbindungen entsprechen klar diesem Schema. Die Peaks bei m/e 104 und 76 sind unverändert, sowohl im Spektrum von $[2\text{HO}]\text{-25}$ als auch in dem von $[11\text{-}^2\text{H}]\text{-25}$, und jene bei m/e 119, 126 und 97 sind verschoben, während m/e 146 nur bei $[11\text{-}^2\text{H}]\text{-25}$ verschoben ist. Damit dürfte weitgehend geklärt sein, daß die Fragmentierung in der Tat über das primär gebildete Epoxy-Radikal-Kation verläuft, das sich dann durch β -Spaltungen stabilisiert. Wesentlich ist jedoch auch hier die Doppelbindung, die die Bildung stabiler Furanstrukturen als Neutralfragmente ermöglicht. Entsprechend werden gesättigte Epoxide³⁾ praktisch nur nach Weg B gespalten (Schema 7).

Schema 7



Zur Bestätigung der Fragmente **28**, **29** und **30** haben wir **28** synthetisch dargestellt. Ausgehend vom Diol **31** erhält man durch Erhitzen mit Butylat das Carbinol **32**, das mit Mangandioxid **28** liefert (Schema 8).

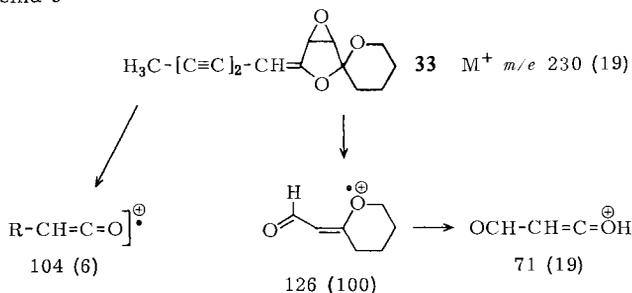
Schema 8



Das Massenspektrum von **28** zeigt in der Tat praktisch nur die Bildung des Fragments $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ (m/e 71).

Analog wie **26** verhält sich auch das 6-Ring-Epoxid **33**³⁾:

Schema 9



Bei allen Spiroketalenolätherpolyin-epoxiden beobachtet man also ein charakteristisches Fragmentierungsschema, das völlig durch das sauerstoffreiche Spiroketal-system bestimmt wird. Die Spektren der übrigen Spiroketalenoläther sind ebenfalls charakteristisch, wenn man die durch Hochoauflösung ermittelten Summenformeln der Bruchstücke berücksichtigt, so daß die Massenspektroskopie in dieser Naturstoffklasse, von der bereits 36 Vertreter bekannt sind, ein wertvolles Hilfsmittel für die Strukturaufklärung und Identifizierung darstellt.

Dem ERP-Sondervermögen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß), die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die UV-Spektren in Äther im Beckman DK 1 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man SiO_2 und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel HF 254. Für die Darstellung der [2HO]-Verbindung wurde nach 30 Min. „Spülen“ des MS 9 mit D_2O die jeweilige Verbindung zusammen mit D_2O in das geheizte Einlaß-System gebracht. Der Austausch erfolgte jeweils zu ca. 90%.

Darstellung von [13-2H]-12: Bei 0° leitete man unter Rühren in eine Lösung von 50 mg 1³) in 20 ccm THF das aus 50 mg Natriumborodeuterid und Borfluoridätherat gewonnene Hexadeuterodiboran im N_2 -Strom ein. Nach 1 stdg. Rühren bei 25° versetzte man mit 1 ccm H_2O und oxydierte mit 1 ccm 30proz. H_2O_2 -Lösung und 3 ccm 3*n* NaOH. Man nahm in Äther auf, reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Äther) und erhielt 14 mg [13-2H]-12, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 128°. M^+ 217.085 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{DO}_3$ 217.085).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 318.5, 263.5, 248, 236 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2150; $-\overset{\text{D}}{\text{C}}=\overset{\text{D}}{\text{C}}-\text{OR}$ 1630/cm.

Die polarere Fraktion enthielt 11 mg [13-2H]-13, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 74°.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 318, 264, 248, 235 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{OH}$ 3590; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2150; $-\overset{\text{D}}{\text{C}}=\overset{\text{D}}{\text{C}}-\text{OR}$ 1630/cm.

Als Nebenprodukte erhielt man auch die entsprechenden Hydroperoxide, wie eine genaue Analyse der Massenspektren zeigte:

M^+ 233.080 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{DO}_4$ 233.080); $-\text{O}$ 217.085 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{DO}_3$ 217.085); $-\text{H}_2\text{O}$ 215.069 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{DO}_3$ 215.069); 156.057 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ 156.0575).

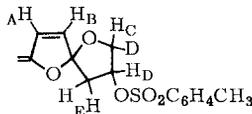
Darstellung von [13-2H]-18: 5 mg [13-2H]-12 wurden in 1 ccm Benzol mit 0.1 ccm Acetanhydrid und 0.01 ccm Pyridin 12 Stdn. bei 25° stehengelassen. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 4 mg [13-2H]-18, dünnschichtchromatographisch übereinstimmend mit dem natürlichen Acetat⁸⁾, dessen Konfiguration damit ebenfalls geklärt wurde.

Darstellung von [13-2H]-19: 4 mg [13-2H]-12 in 2 ccm abs. Äther rührte man mit 10 mg KOH und 6 mg *p*-Toluolsulfochlorid in 2 ccm abs. Äther 12 Stdn. bei 25°. Man reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3), Ausb. 7 mg farbloses Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 318, 264 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2150; $-\overset{\text{D}}{\text{C}}=\overset{\text{D}}{\text{C}}-\text{OR}$ 1635; $-\text{OSO}_2-$ 1195, 1185/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}[\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{CH}=\text{d}$ τ 0.035 ($J = 1 \text{ Hz}$) (3), s (br) 5.15 (1); H_A d 3.36 ($J = 6$);



H_B dd 3.87 ($J = 6 + 1.5$); H_C d 5.93 ($J = 5$); H_D ddd 5.23 ($J = 6, 5 + 4$); H_E dd 7.46 (1) ($J = 15 + 6$) und dd 7.79 (1) ($J = 15 + 4$); Aromat d 2.71 (2) ($J = 8$), d 2.27 (2) ($J = 8$), s 7.54 (3).

⁸⁾ F. Bohmann, L. Fanghänel, K. M. Kleine, H. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, Chem. Ber. 98, 2596 (1965).

Darstellung von 24: 5 mg **22**³⁾ wurden wie oben mit *p*-Toluolsulfochlorid verestert und der erhaltene Ester durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3) gereinigt, Ausb. 50%. Die Reinheit wurde massenspektroskopisch überprüft.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2160; $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$ 1635; $-\text{OSO}_2-$ 1190, 1180/cm.

M^+ 384.102 (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ 384.103).

Darstellung von [11-²H]-25: 30 mg unmarkiertes **25**³⁾ in 25 ccm absol. Äther rührte man 12 Stdn. mit 500 mg MnO_2 . Anschließend versetzte man mit 1 mg LiAlD_4 und reinigte das Reaktionsgemisch durch DC (Äther/Petroläther 4 : 1). Man erhielt 4 mg [11-²H]-**25**, dünn-schichtchromatographisch übereinstimmend mit **25**.

2-Formylmethylen-tetrahydrofuran (28): 1.5 g *Hexin-(2)-diol-(1.6)* (**31**) in 150 ccm tert.-Butylalkohol versetzte man mit einer Lösung von *Kalium-tert.-butylat* (aus 0.12 g *Kalium*) in tert.-Butylalkohol und erhitzte 20 Stdn. zum Sieden. Man erhielt 1 g **32**, das ohne weitere Reinigung in Äther mit 10 g MnO_2 12 Stdn. gerührt wurde. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 20) erhielt man die öligen *cis-trans*-Isomeren des *Aldehyds* **28** (Ausb. zusammen 40%). M^+ 112.054 (ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ 112.052).

Hauptfragmente von **1**, **12**, [13-²H]-**12**, [13-²H]-**18**, [13-²H]-**19**, **25**, [11-²H]-**25** und [2HO]-**25** (in %)

<i>m/e</i>	Summenformel	1	12	[13- ² H]- 12	[13- ² H]- 18	[13- ² H]- 19
M^+		100	100	100	64	30
199	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{DO}_2$			55	54	100
198	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$	100	51			
171	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{DO}$			20	18	34
170	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	3	19			
170	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{DO}$			31	29	52
169	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}$	92	46	21	19	21
142	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{D}$			29	37	44
141	C_{11}H_9	15	35	10	7	15
122	$\text{C}_7\text{H}_4\text{DO}_2$			6	6	8
121	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$	23	11	3	4	11
116	$\text{C}_9\text{H}_6\text{D}$			9	7	12
115	C_9H_7	26	46	35	8	15
<i>m/e</i>	Summenformel		25	[11- ² H]- 25	[2HO]- 25	
M^+			94	100		100
147	$\text{C}_9\text{H}_5\text{DO}_2$			8		
146	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$		8	3		9
127	$\text{C}_6\text{H}_5\text{DO}_3$			75		90
126	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$		100	9		14
120	$\text{C}_8\text{H}_6\text{DO}$			33		27
119	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$		40	3		7
98	$\text{C}_5\text{H}_4\text{DO}_2$			26		25
97	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$		30	3		3

[289/70]