

67. Notiz über die Massenspektren cyclischer Ketalen

von R. Böhm^{b)}, N. Bild^{a)} und M. Hesse^{a)}

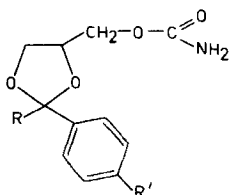
a) Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

b) Sektion Pharmazie der Martin-Luther-Universität Halle (Saale)

(26. I. 72)

Summary. The mass spectral behavior of substituted 2-phenyl-1,3-dioxolanes has been studied. In the spectra of this group of compounds the most important peak is m/e 105 for which benzoyl-onium structure **b** is proposed. Another interesting ion in the mass spectra of these compounds is **c**. This ion is protonated benzoic acid.

In einer früheren Arbeit wurde über die Synthese und die Eigenschaften cyclischer Ketalen der allgemeinen Formel **1** berichtet [1]. In Fortsetzung dieser Untersuchungen diskutieren wir hier die Massenspektren dieser Verbindungsklasse, die in einigen

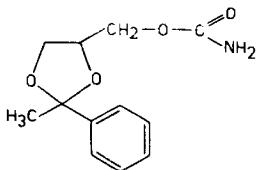


1 R = H, Alkyl; R' = H, Cl, Br, Alkyl

Punkten von den zu erwartenden Spektren stark abweichen und deshalb das Interesse des Spektroskopikers erwecken¹⁾.

Das ausserordentliche Fragmentierungsverhalten von Äthylenketalen wird seit langer Zeit als Methode zur Lokalisierung von Ketongruppen in cyclischen Verbindungen verwendet, vgl. [2] [3]. Auch das Fragmentierungsverhalten von anderen 1,3-Dioxolanen ist Gegenstand eingehender Studien gewesen [4].

Die hier zur Diskussion stehende Gruppe von Verbindungen wird durch das Massenspektrum von 2-Methyl-2-phenyl-4-carbamoylhydroxymethyl-1,3-dioxolan (**2**) repräsentiert. Das Auffallende am Spektrum dieser Verbindung (**2**) ist der intensive Fragmentationepik bei m/e 105 (vgl. Fig. 1 a). Ein derartig intensives Signal bei dieser Massenzahl wird im allgemeinen nur in den Spektren von Verbindungen beobachtet, die den Benzoylrest als solchen enthalten. Völlig analog wie **2** verhalten sich auch die



2

¹⁾ Die Massenspektren wurden mit einem CEC-Gerät Typ 21-110 B (70 eV, 8 kV, Direkteinlass) gemessen. Hochoflösungswerte erhielt man nach der «peak-matching»-Methode.

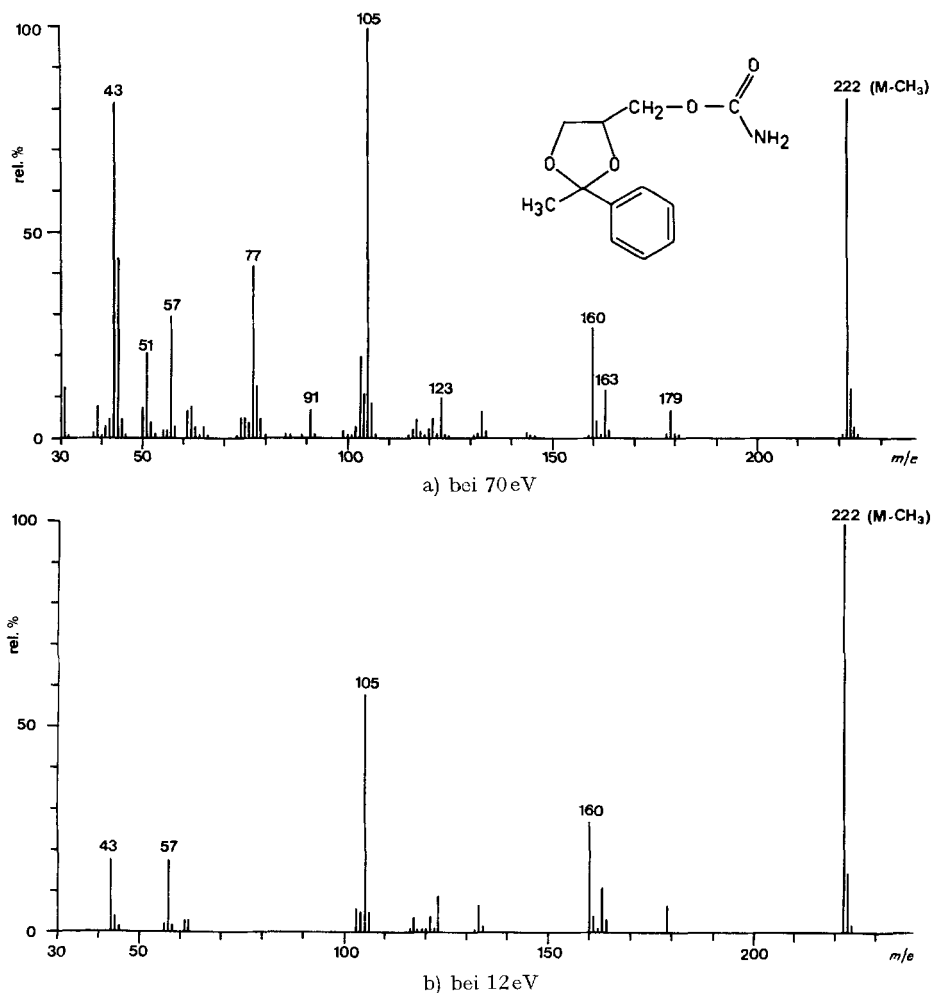


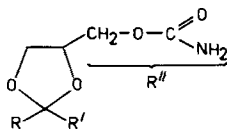
Fig. 1. Massenspektrum von 2-Methyl-2-phenyl-4-carbamoyl-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (2)

anderen Derivate dieses Verbindungstyps, in denen jeweils m/e 105 oder das entsprechende Signal Basispek des jeweiligen Spektrums ist (vgl. Tabelle). Auf Grund dieses Verhaltens kann die Analyse von Massenspektren von Verbindungen des Typs **1** leicht zu Fehlschlüssen bezüglich der Strukturen dieser Verbindungen Anlass geben, da bei diesen Substanzen der Benzoylrest nicht als solcher, sondern in Form von Derivaten vorliegt.

Zwei weitere Charakteristika in den Massenspektren der erwähnten Verbindungen sind ein Pik bei m/e 123 und das Fehlen des Molekularions. Letzteres wird auch in den 12-eV-Spektren nicht registriert.

Die Bildungsmechanismen der zwei erwähnten Ionen aus **2** sind im Schema formuliert. Das Molekularion kann drei Spaltungsreaktionen in α -Stellung zu den zwei Ringsauerstoffatomen erleiden: $M - \text{CH}_3 \rightarrow m/e$ 222 (**a**); $M - \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow m/e$ 160 und

Gegenüberstellung einiger Daten aus den Massenspektren 2-aryl-2,4-dialkylsubstituierter 1,3-Dioxolane
Rel. Intensitäten in ()



R	R'	M	M - R, a	M - R'	M - R''	b	c	M - R - HNCO
CH ₃	C ₆ H ₅	237 (0)	222 (81)	160 (25)	163 (11)	105 (100)	123 (9)	179 (7)
			C ₁₁ H ₁₂ NO ₄	C ₆ H ₁₀ NO ₄	C ₁₀ H ₁₁ O ₂	C ₇ H ₅ O	C ₇ H ₇ O ₂	C ₁₀ H ₁₁ O ₃
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	251 (0)	222 (74)	174 (7)	177 (4)	105 (100)	123 (12)	179 (8)
nC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	265 (0)	222 (88)	188 (10)	191 (4)	105 (100)	123 (11)	179 (17)
H	C ₆ H ₅	223 (28)	222 (17)	146 (8)	149 (22)	105 (100)	123 (6)	179 (10)
CH ₃	<i>p</i> -iC ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	279 (0)	264 (94)	160 (7)	205 (6)	147 (100)	165 (8)	221 (13)
CH ₃	<i>p</i> -Cl·C ₆ H ₄ ^{a)}	271 (0)	256 (75)	160 (13)	197 (9)	139 (100)	157 (10)	213 (5)
CH ₃	<i>p</i> -Br·C ₆ H ₄ ^{a) b)}	315 (0)	300 (46)	160 (15)	241 (5)	183 (54)	201 (7)	257 (6)

a) Die Pikangaben beziehen sich auf ³⁵Cl bzw. ⁷⁹Br.

b) Basispek dieses Spektrums ist *m/e* 43.

$M - \text{CH}_2\text{OCONH}_2 \rightarrow m/e$ 163. Das intensivste Signal dieser Gruppe entspricht dem Ion nach Abspaltung der Methylgruppe, was verständlich ist, da diese sowohl zu zwei Sauerstoffatomen α -ständig, als auch nicht vinylständig ist (wie z. B. der Phenylrest). Das Ion **a** ist Ausgangs-Ion für die beiden anderen Bruchstücke, die die Massen 105 und 123 besitzen. Bei der Bildung von **b** (*m/e* 105) scheint in **a** eine Ringkontraktion einzutreten, während für die Entstehung von **c** (*m/e* 123) eine zweimalige Onium-Fragmentierung [5] abläuft (vgl. Schema).

Die angegebene Struktur und Entstehung für das Ion **b** wird durch folgende Beobachtungen gestützt: 1) **b** besitzt die Summenformel C₇H₅O. 2) Der Übergang **a** \rightarrow **b** wird im 70-eV- wie im 12-eV-Spektrum durch einen intensiven metastabilen Pik angezeigt. 3) In den Spektren von Derivaten, die im Phenylkern einen Substituenten tragen, wird **b** korrekt verschoben. 4) Die Bildung von **b** ist unabhängig von der Art des Alkylsubstituenten an C(2) und des Substituenten an C(4), vgl. auch

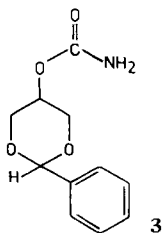
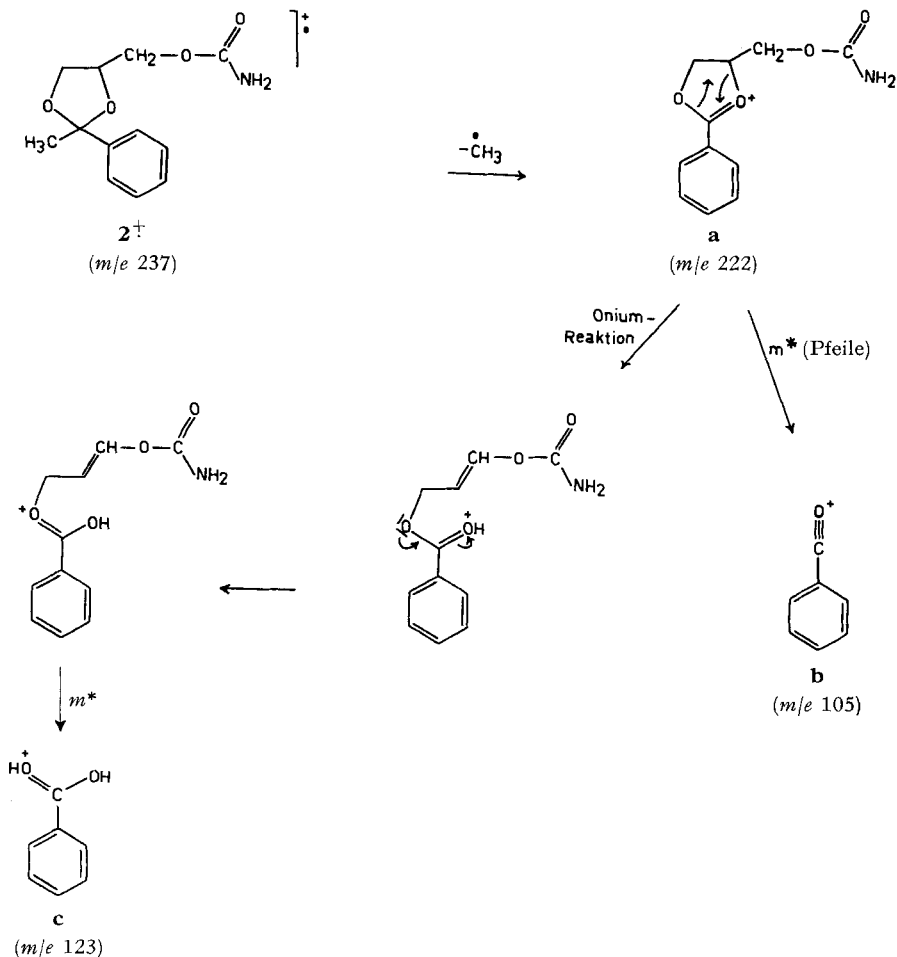


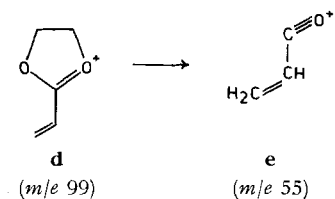
Tabelle. 5) Schliesslich hat auch die Ringgrösse des Ketal- bzw. Acetal-Ringes keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung von **b**. So ist z. B. auch im Spektrum der Verbindung **3** *m/e* 105 Basispek.

Für die Bildung des wesentlich weniger intensiven Signales **c** bei *m/e* 123 wurden analoge Beobachtungen gemacht.

Schema



Ein zum Übergang $a \rightarrow b$ entsprechender Reaktionsschritt wird, wenn auch mit wesentlich geringerer Intensität, in den Spektren der 2,2-disubstituierten Äthylenketale gefunden. So enthalten z. B. Steroidketale, die das Ion der Masse 99 (**d**) bilden, auch ein Signal bei $m/e\ 55$ (vgl. [3]), welches analog zu **b** im Sinne von **e** formulierbar ist. Die beobachteten Intensitätsunterschiede der Ionen **b** und **e** sind vermutlich auf den unterschiedlichen Stabilisierungsgrad der Ladung zurückzuführen. Dies zeigt sich auch daran, dass Verbindungen vom Typ **1** mit zwei Alkylsubsti-



tuenten an C(2) zwar ein zu **b** analoges, aber wesentlich intensitätsschwächeres Ion bilden.

Im Spektrum von **2** erwähnenswert ist schliesslich noch das Ion der Masse 179, welches dem Verlust von HNC₂O und CH₃ aus dem Molekularion entspricht. – Verbindungen vom Typ **1**, die am Zentrum 2 einen alicyclischen Ring tragen, verhalten sich massenspektrometrisch völlig analog zu den bereits erwähnten Äthylenketalen von Steroidketonen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass in den Massenspektren von 1,3-Oxathiolanen mit gleichen Substituenten wie in **1** neben dem stets intensiveren Ion **b** auch das entsprechende Thioanalogon registriert wird.

Die Arbeit in Zürich wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Böhm & E. Hannig, *Pharmazie* 24, 526 (1969), 26, 396, 598, 600 (1971).
 [2] H. Audier, A. Diara, M. de J. Durazo, M. Fetizon, P. Foy & W. Vetter, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 2827.
 [3] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. II: Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous classes, Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
 [4] R. A. Friedel & A. G. Sharkey, *Analytical Chemistry* 28, 940 (1956); vgl. auch von 1,3-Oxathiolanen: D. J. Pasto, *J. Heterocycl. Chemistry* 6, 175 (1969); J. Møller & C. Th. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* 24, 2489 (1970).
 [5] C. Djerassi & C. Fenselau, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5752 (1965).

68. The Conformation and Chirality of α -Diketones

by W. Hug¹⁾ and G. Wagnière

Institute of Physical Chemistry, University of Zurich

(10. II. 72)

Summary. Our deductions of the chirality of α -diketones from the skewed glyoxal model [2] have recently been questioned [1]. In particular it has been suggested [1] that the longest-wavelength Cotton effect is not determined by the chirality of the chromophore, but rather by contributions from substituents. Arguments against this view are given here and it is concluded that the skewed glyoxal model is still the best starting point for discussion of the optical activity of α -diketones. To settle the question unambiguously, further spectroscopic data are necessary, however.

For a series of α -diketones Burgstahler & Naik [1] question the chirality deduced by us from MO calculations on the twisted glyoxal model [2]. On the basis of these results we predict that for a cisoid righthanded dione chromophore the Cotton effect appearing at longest wavelength (350–500 nm) is positive whereas that at shorter wavelength (260–330 nm) is negative. As explicitly stated in our paper, these predictions are based on the assumption that the inherent chirality of the dione chromophore is the decisive factor in determining the sign and magnitude of the long-wavelength

¹⁾ Present address: Department of Chemistry, University of California, Berkeley, Ca. 94720, USA.