

108. Stereospezifische Fragmentierungen in den Massenspektren von Cyclohexandiaminen und Bis(aminomethyl)cyclohexanen

33. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen¹⁾²⁾

von Hans Süess und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. A. Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

(1. II. 79)

Stereospecific Fragmentations in the Mass Spectra of Cyclohexanediamines and Bis(aminomethyl)cyclohexanes

Summary

The mass spectral behaviour, especially loss of NH_3 , of the six isomeric cyclohexanediamines 1-3 (*cis* and *trans* each, Scheme 1) as well as of the six isomeric bis(aminomethyl)cyclohexanes 4-6 (*cis* and *trans* each, Scheme 6) has been investigated. The *cis*- and *trans*-compounds of the 1,2-isomers 1 and 4 show very similar spectra, because of the ease of ring cleavage at C(1)-C(2) and the similar geometrical relations in all ring conformations. The *cis*- and *trans*-compounds of both the 1,3- and 1,4-isomers 2, 3, 5 and 6 show striking differences in their mass spectra due to stereospecific elimination of NH_3 from the molecular ion.

In der voranstehenden Mitteilung [1] berichteten wir über den massenspektrometrischen Zerfall der Diacylderivate der Titelverbindungen. Es zeigte sich, dass bei den Diacetylderivaten keine signifikanten stereospezifischen Fragmentierungen auftreten, die zur Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomeren herangezogen werden könnten. Demgegenüber zeigen die *N*-Acetyl-*N'*-benzoyl-*N'*-phenäthyl-Derivate der Cyclohexandiamine eine ausgeprägte Stereospezifität beim massenspektrometrischen Zerfall.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das Fragmentierungsverhalten von Cyclohexandiaminen und Bis(aminomethyl)cyclohexanen, insbesondere über stereospezifische NH_3 -Abspaltungen.

1. Cyclohexandiamine. - Es wurden die *cis*- und *trans*-Isomeren der 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiamine (1-3) untersucht sowie von den 1,3- und 1,4-

¹⁾ 32. Mitt. s. [1].

²⁾ Teil der Dissertation von H. S., Universität Zürich.

Schema 1

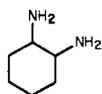
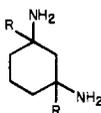
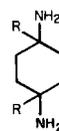
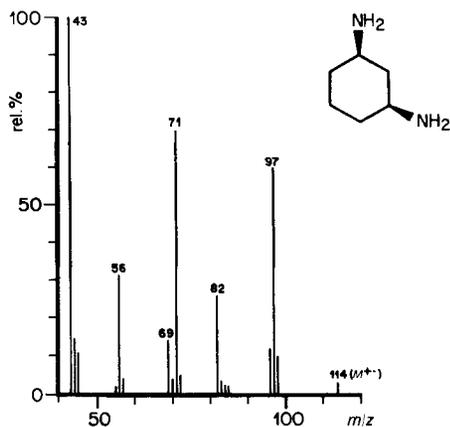
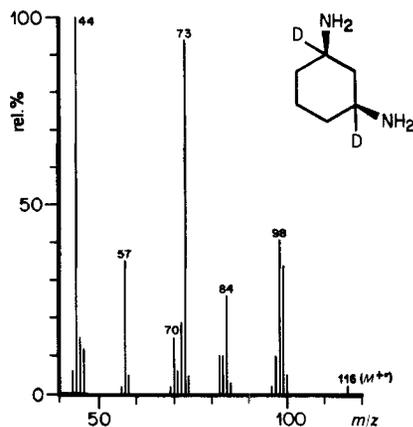
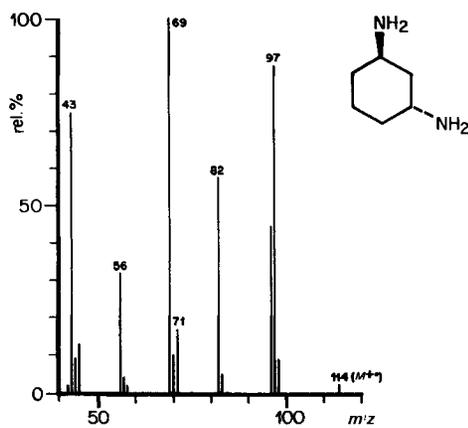
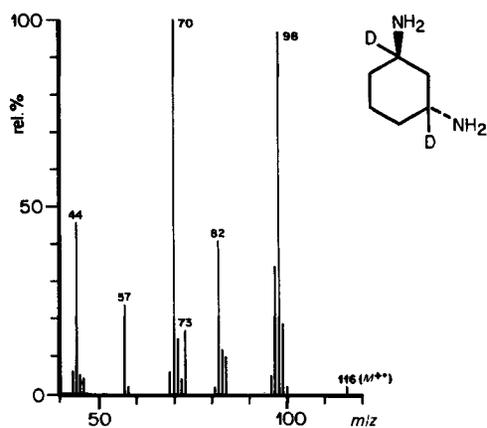
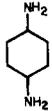
**1** (*cis* und *trans*)**2** R = H (*cis* und *trans*)**2a** R = D (*cis* und *trans*)**3** R = H (*cis* und *trans*)**3a** R = D (*cis* und *trans*)Fig. 1. Massenspektrum von *cis*-1,3-Cyclohexandiamin (*cis*-2) bei 15 eVFig. 2. Massenspektrum von *cis*-1,3-Dideuterio-1,3-cyclohexandiamin (*cis*-2a) bei 15 eVFig. 3. Massenspektrum von *trans*-1,3-Cyclohexandiamin (*trans*-2) bei 15 eVFig. 4. Massenspektrum von *trans*-1,3-Dideuterio-1,3-cyclohexandiamin (*trans*-2a) bei 15 eV

Tabelle 1. Intensitäten (rel. %) der charakteristischen Signale in den Massenspektren der Cyclohexandiamine 1-3 bei 15 eV

m/z						
	cis-1	trans-1	cis-2	trans-2	cis-3	trans-3
114 ($M^{+\cdot}$)	29	24	3	2	2	2
97	39	35	60	88	12	54
96	10	10	12	45	7	15
82	11	10	26	58	8	11
71	16	15	70	17	-	-
70	32	31	4	10	-	-
69	61	69	14	100	9	9
58	5	-	-	-	100	100
56	100	100	32	32	24	17
43	57	65	100	75	40	18

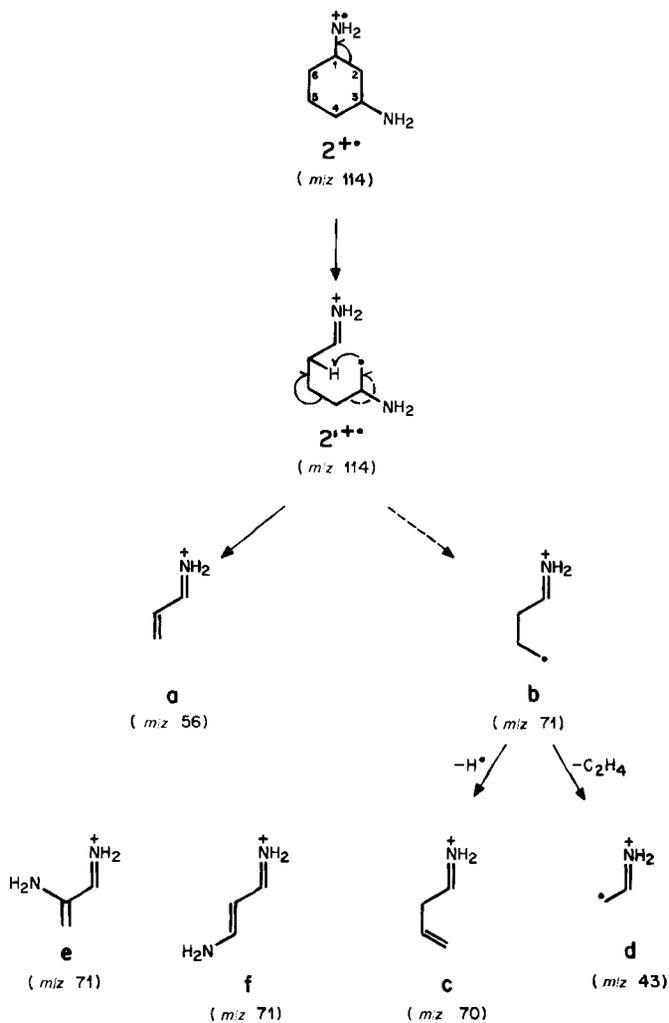
Isomeren die deuterierten Derivate **2a** (*cis* und *trans*) und **3a** (*cis* und *trans*; Schema 1). Da in den Niedrigvolt-Spektren die Signale im höheren Massenbereich, insbesondere die $[M-NH_3]^+$ -Pike, wesentlich stärker hervortreten als in den 70-eV-Spektren, und da erstere ausgeprägtere Unterschiede zwischen den Isomeren zeigen, werden im folgenden die 15-eV-Spektren besprochen (70-eV-Spektren, s. exper. Teil).

Ein Vergleich der in Tabelle 1 zusammengefassten Signale zeigt, dass die Massenspektren von Konstitutionsisomeren signifikante Unterschiede aufweisen; ferner sind die Spektren der *cis*- und *trans*-Verbindungen im Falle der 1,3-Isomeren deutlich verschieden, bei den 1,4-Isomeren ist der Unterschied weniger ausgeprägt, und bei den 1,2-Isomeren schliesslich geben *cis*- und *trans*-Verbindung praktisch die gleichen Spektren.

Die Fragmentierung der Cyclohexandiamine, die im folgenden am Beispiel der 1,3-Isomeren (vgl. Fig. 1-4) dargestellt ist, wird durch zwei Primärreaktionen bestimmt: a) α -Spaltung und b) NH_3 -Verlust.

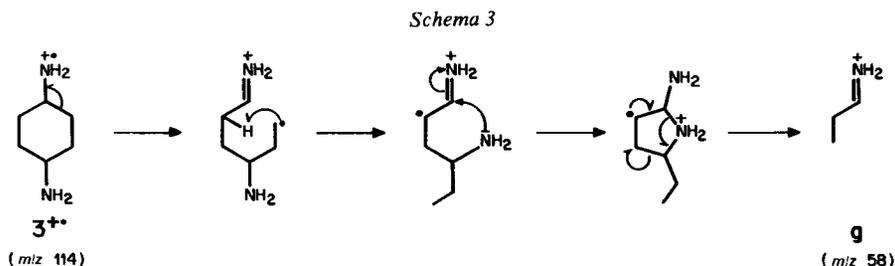
a) α -Spaltung. In Schema 2 sind die wichtigsten Ionen, die durch α -Spaltung entstehen, zusammengefasst. Die Ionen **a** (m/z 56), **c** (m/z 70) und **d** (m/z 43), deren Bildung unabhängig von der relativen Konfiguration der Aminogruppen ist, geben in den Spektren der *cis*- und *trans*-Verbindungen zu Piken von je ähnlichen Intensitäten Anlass, jedoch zeigen diese Signale sehr ausgeprägte Unterschiede in den Spektren der Konstitutionsisomeren 1, 2 und 3: Im Falle der 1,2-Cyclohexandiamine sind die Pike bei m/z 56 und 70 deutlich intensiver als bei den 1,3- und 1,4-Isomeren, was als Hinweis für die leichte Spaltbarkeit der doppelt aktivierten C(1), C(2)-Bindung angesehen werden kann. Die Ionen **b**, **e** und **f** (m/z 71) sowie **c** (m/z 70) können bei den 1,4-Isomeren nicht entstehen; die entsprechenden Signale sind, wie zu erwarten, in den Spektren von *cis*-3 und *trans*-3 nicht vorhanden.

Schema 2



Die Bildung der Ionen **c** (*m/z* 70) und **d** (*m/z* 43) erfolgt wahrscheinlich überwiegend durch eine konzertierte Reaktion aus dem ringgeöffneten Molekül-Ion **2⁺**; das Ion *m/z* 71 entspricht nämlich nur zu einem kleinen Teil der Zusammensetzung C₄H₉N (zu 20-25% bei den 1,3-Isomeren); die Zusammensetzung C₃H₇N₂ überwiegt, die ebenfalls durch α -Spaltung, nämlich durch Bruch der C(1),C(6)-Bindung, entsteht, was bei den 1,2-Isomeren zu Ion **e** (*m/z* 71), bei den 1,3-Isomeren zu Ion **f** (*m/z* 71) führt. Auffallend ist der Intensitätsunterschied des Piks *m/z* 71 in den Spektren von *cis*- und *trans*-1,3-Cyclohexandiamin (70 rel. % in *cis*-2, davon 80% C₃H₇N; 17 rel. % in *trans*-2, davon 50% C₃H₇N₂), s. unter b).

Das Signal bei m/z 58 ist Basispik in den Spektren der 1,4-Isomeren, ist aber in denjenigen der anderen Isomeren praktisch nicht vorhanden. Das Ion hat die Zusammensetzung C_3H_8N ; in den Spektren der dideuterierten Verbindungen *cis*-**3a** und *trans*-**3a** ist das Signal nach m/z 59 verschoben. In *Schema 3* ist ein wahrscheinlicher Zerfallsmechanismus angegeben³⁾.



b) $[M-NH_3]^+$ und m/z 69. Im Gegensatz zu Cyclohexylamin⁴⁾ zeigen alle sechs isomeren Cyclohexandiamine in den Massenspektren deutliche Pike für die NH_3 -Abspaltung bei m/z 97. Bei m/z 96 und 98 finden sich in allen Fällen begleitende Signale. Diese Signale sowie die Verschiebungen in den Spektren der deuterierten Derivate **2a** und **3a** sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Daraus ist das unterschiedliche Ausmass dieser Reaktion bei den sechs Isomeren ersichtlich: Die Spektren von *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiamin (**1**) zeigen keine nennenswerten Unterschiede, was aufgrund der leichten Spaltbarkeit der doppelt aktivierten C(1),C(2)-Bindung sowie wegen der ähnlichen geometrischen Verhältnisse in allen Konformationen des *cis*- und *trans*-Isomeren plausibel ist. Bei den 1,3-Isomeren **2** ist der $[M-NH_3]^+$ -Pik für die *trans*-Verbindung etwas intensiver als für die *cis*-Verbindung, bei den 1,4-Isomeren **3** zeigt die *trans*-Verbindung ein ca. 4mal stärkeres Signal als die *cis*-Verbindung.

Tabelle 2. Intensitäten (% \sum_{40}) der $[M-NH_2]^+$, $[M-NH_3]^+$ und $[M-NH_4]^+$ -Signale in den Spektren der Cyclohexandiamine 1-3 bei 15 eV, korrigiert um den natürlichen Isotopengehalt (die Werte der deuterierten Verbindungen sind normiert auf die Intensitäten der entsprechenden unmarkierten Verbindungen)

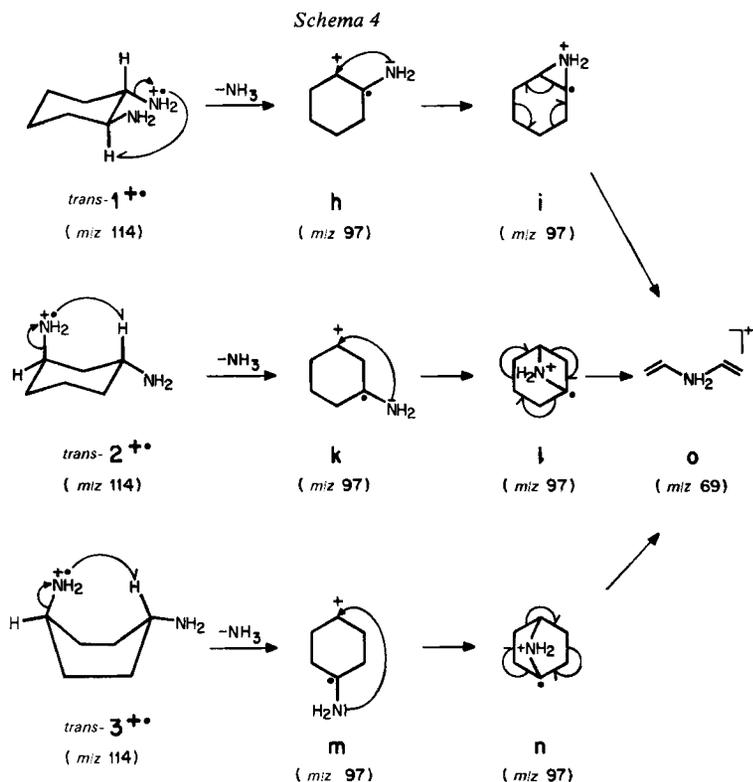
Ion ^{a)}	<i>m/z</i>	<i>cis</i> -1	<i>trans</i> -1	<i>cis</i> -2	<i>cis</i> -2a	<i>trans</i> -2	<i>trans</i> -2a	<i>cis</i> -3	<i>cis</i> -3a	<i>trans</i> -3	<i>trans</i> -3a
M^+	114	6,5	5,6	0,8	-	0,4	-	0,7	-	0,7	-
	100	-	-	-	0,8	-	0,2	-	0,4	-	0,3
	99	-	-	-	7,7	-	2,5	-	1,3	-	5,9
	98	0,1	0,3	1,3	9,8	0,5	18,7	0,1	3,8	0,5	14,0
$[M-NH_3]^+$	97	8,6	8,0	16,0	2,2	18,0	6,6	4,3	1,5	17,9	3,4
	96	2,2	2,4	3,2	-	9,5	-	2,6	-	5,1	-

a) der unmarkierten Verbindung.

³⁾ Es sei erwähnt, dass ein **g** entsprechendes Ion (m/z 86) im Spektrum von *trans*-*N,N'*-Diäthyl-1,4-cyclohexandiamin den Basispik bildet.

⁴⁾ Im Spektrum von Cyclohexylamin beträgt die Intensität des $[M-NH_3]^+$ -Piks ca. 1 rel. % (bei 70 und bei 15 eV).

Wie aus den Spektren der deuterierten Verbindungen **2a** und **3a** hervorgeht (Tab. 2, Fig. 2 und 4), wird sowohl bei den 1,3- wie bei den 1,4-Isomeren bevorzugt ein Wasserstoffatom aus einer α -Stellung zum Stickstoffatom eliminiert, besonders ausgeprägt beim *trans*-1,3-Cyclohexandiamin, wo die NH_3 -Abspaltung praktisch vollständig einer 1,3-Eliminierung entspricht; diese ist hier aus sterischen und energetischen Gründen besonders günstig, da das Molekel-Ion in der Grundkonformation reagieren kann (Schema 4). Beim *trans*-1,4-Cyclohexandiamin ist das Überwiegen der 1,4-Eliminierung weniger ausgeprägt, da das Molekel-Ion für die Übertragung des H-Atoms an C(4) auf das N-Atom die Wannens- oder Twistkonformation annehmen muss (Schema 4).



Bemerkenswert ist, dass auch die *cis*-Isomeren bevorzugt eine 1,3-Eliminierung (*cis*-2) bzw. eine 1,4-Eliminierung (*cis*-3) zeigen, obwohl eine konzertierte NH_3 -Abspaltung aus dem intakten Molekel-Ion aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Es stellt sich daher die Frage, welches der Mechanismus dieser Reaktion ist. Es gibt dafür die folgenden drei Möglichkeiten:

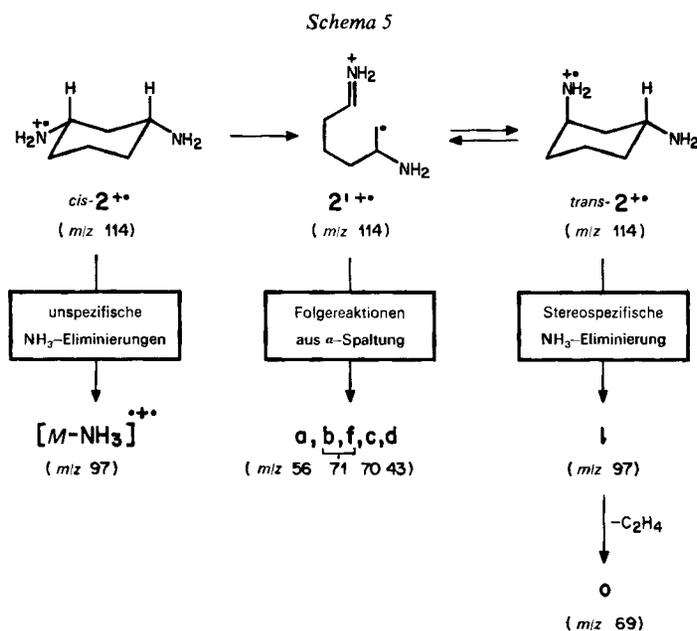
1) Der NH_3 -Abspaltung geht eine *cis/trans*-Isomerisierung durch reversible Ringöffnung voraus;

2) Durch intramolekulare Austauschreaktionen von Wasserstoffatomen (Verschmierung) kann ein H-Atom vom tertiären C-Atom auf die Aminogruppe gelangen oder eine Isomerisierung eintreten (*Blanc et al.* haben gezeigt, dass 1,6-Hexandiamin vor der Fragmentierung eine Verschmierung der H-Atome erleidet [2]);

3) NH_3 kann durch stufenweise Abspaltung von $\cdot\text{NH}_2$ und $\cdot\text{H}$ eliminiert werden, wofür keinerlei sterische Voraussetzungen erforderlich sind. (In den Spektren von allen Isomeren findet sich ein metastabiles Ion für den Übergang m/z 98 \rightarrow 97.)

Es ist anzunehmen, dass neben der konzertierten, stereospezifischen 1,3- bzw. 1,4-Eliminierung von NH_3 in den *trans*-Isomeren alle drei erwähnten Mechanismen an der NH_3 -Abspaltung beteiligt sind.

Das Ion m/z 69 (**o**, *Schema 4*) bildet in den Spektren der 1,2-Isomeren ein intensives Signal (61 bzw. 69 rel. %), ist in den Spektren der 1,4-Isomeren schwach (9 rel. %) und zeigt in denjenigen der 1,3-Isomeren einen sehr ausgeprägten Unterschied zwischen der *cis*- und der *trans*-Verbindung: Bei *trans*-2 bildet m/z 69 den Basispeak, während es bei *cis*-2 nur eine Intensität von 14 rel. % aufweist (s. *Fig. 1* und 3). Eine Erklärung für die Intensitätsunterschiede dieses Signals bei den verschiedenen Isomeren ist in *Schema 4* (für die *trans*-Isomeren) dargestellt: Nach der NH_3 -Abspaltung kann in den Fragment-Ionen **h**, **k** bzw. **m** das N-Atom durch Cyclisierung die positive Ladung übernehmen, wobei die bicyclischen Ionen **i**, **l** bzw. **n** entstehen. Diese spalten in einer Entcyclisierungsreaktion C_2H_4 ab, was zu Ion **o** (m/z 69) führt. Bei den 1,2-Isomeren erfolgt diese Reaktion sehr schnell, da ein sehr gespannter, 3gliedriger Ring im bicyclischen

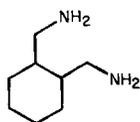


Gerüst **i** geöffnet wird. Bei den 1,3-Isomeren wird ein ebenfalls gespannter, 4gliedriger Ring (**I**) gespalten, während bei den 1,4-Isomeren die C_2H_4 -Abspaltung aus dem relativ stabilen Bicyclus **n** erfolgt, der weniger rasch weiterzerfällt als **i** und **I**.

Dass der Pik bei m/z 69 im Spektrum von *trans*-1,3-Cyclohexandiamin viel intensiver ist als im Spektrum der *cis*-Verbindung, erklärt sich daraus, dass die zu **I** führende Reaktion bei der *trans*-Verbindung schneller erfolgt als bei der *cis*-Verbindung. Erstere kann nämlich in einer konzertierten 1,3-Eliminierung aus der Grundkonformation des intaken Molekel-Ions NH_3 abspalten, während bei letzterer, wie oben dargelegt, NH_3 stufenweise oder durch vorgängige Ringöffnung, also weniger schnell, eliminiert wird (*Schema 5*). Ist der Ring aber einmal geöffnet, dann ist nicht mehr die NH_3 -Abspaltung, deren Folge-Ion m/z 69 (**o**) ist, die dominierende Reaktion, sondern die zu den Ionen m/z 56 (**a**), 71 (**b, f**) und 43 (**d**) führenden Fragmentierungen (*Schema 2*). Die Ionen m/z 43 (**d**) und ganz besonders m/z 71 (**b, f**) geben daher im Spektrum der *cis*-Verbindung die intensiveren Signale als in demjenigen der *trans*-Verbindung.

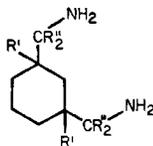
Die gleichen Überlegungen gelten für die 1,4-Cyclohexandiamine.

2. Bis(aminomethyl)cyclohexane. - Beim Zerfall der Cyclohexandiamine 1-3 (Kap. 1) ist die energetisch sehr günstige α -Spaltung (unter Ringöffnung) eine Konkurrenzreaktion zur stereospezifischen NH_3 -Abspaltung. Bei den Bis(aminomethyl)cyclohexanen 4-6 (*Schema 6*) ist die α -Spaltung nicht mit einer Zerstörung des Ringgerüsts verbunden, und es ist daher zu erwarten, dass diese Verbindungen eine noch grössere Stereospezifität bei der Fragmentierung aufweisen. Um dies abzuklären, wurden neben den *cis*- und *trans*-Isomeren der Bis(aminomethyl)cyclohexane 4-6 deren deuterierte Derivate **5a**, **5b** und **6a** (*Schema 6*) synthetisiert und untersucht.



4 (*cis* und *trans*)

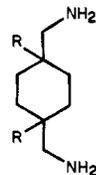
Schema 6



5 R' = R'' = H (*cis* und *trans*)

5a R' = D; R'' = H (*cis* und *trans*)

5b R' = H; R'' = D (*cis* und *trans*)



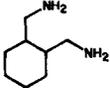
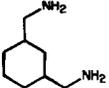
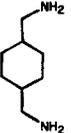
6 R = H (*cis* und *trans*)

6a R = D (*cis* und *trans*)

Aus den gleichen Gründen wie in Kap. 1 werden auch hier die 15-eV-Spektren diskutiert, die in *Tabelle 3*⁵⁾ zusammengefasst sind (70-eV-Spektren s. exper. Teil). Zur Illustration sind die Spektren von *cis*- und *trans*-1,3-Bis(amino-

⁵⁾ Mit Ausnahme von *cis*-1,2-Bis(aminomethyl)cyclohexan (*cis*-4) zeigen alle Isomeren m/z 30 als zum Teil stark dominierenden Basispek. Da die Bildung dieses Ions ($CH_2=NH_2^+$) keine Diskussion erfordert, wird im folgenden das zweitintensivste Signal = 100% gesetzt. - Auch im Spektrum von Aminomethylcyclohexan ist m/z 30 Basispek.

Tabelle 3. Intensitäten (rel. %) der charakteristischen Signale in den Massenspektren der Bis(amino-methyl)cyclohexane 4-6 bei 15 eV⁵)

<i>m/z</i>						
	<i>cis</i> -4	<i>trans</i> -4	<i>cis</i> -5	<i>trans</i> -5	<i>cis</i> -6	<i>trans</i> -6
142 (<i>M</i> ⁺)	5	5	1	-	3	3
125	4	3	72	39	30	100
113	100	100	100	37	100	66
112	2	3	15	15	13	81
108	2	3	10	100	6	20
96	31	38	25	20	17	28
82	13	19	18	6	9	6
81	14	27	12	10	8	9
56	23	57	4	10	6	6
30	67	133	118	143	111	313

methyl)cyclohexan (*cis*-5 und *trans*-5) abgebildet (Fig. 5 und 6). Die beiden Hauptfragmentierungen dieser Verbindungsklasse sind a) NH₃-Abspaltungen und b) Abspaltung der Seitenketten.

a) NH₃-Abspaltungen. Die Intensitäten der [M-NH₃]⁺- und [M-2(NH₃)]⁺-Signale (*m/z* 125 bzw. 108) sowie deren Verschiebungen in den Spektren der deuterierten Derivate sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den Cyclohexandiaminen (s. Kap. 1) zeigen die hier besprochenen Verbindungen fast keine [M-NH₂]⁺- und [M-NH₄]⁺-Ionen.

Wie aus den Tabellen 3 und 4 hervorgeht, sind die Signale bei *m/z* 125 ([M-NH₃]⁺) und 108 ([M-2(NH₃)]⁺) in den Spektren sowohl der Konstitutionsisomeren als auch der *cis/trans*-Isomeren von sehr unterschiedlicher Intensität. Bei den 1,2-Isomeren 4 ist der NH₃-Verlust sehr gering. In den Spektren der 1,3-Isomeren 5 ist das Signal für die einmalige NH₃-Abspaltung (*m/z* 125) sowohl bei der *cis*- wie bei der *trans*-Verbindung deutlich vorhanden, bei *cis* mit ca. doppelter Intensität gegenüber *trans*; das Signal für die 2malige NH₃-Abspaltung (*m/z* 108) wird dagegen im Spektrum der *cis*-Verbindung nur sehr schwach registriert, während es im Spektrum der *trans*-Verbindung den intensivsten Pik (ausser *m/z* 30⁵) darstellt. Bei den 1,4-Isomeren 6 zeigt die *trans*-Verbindung sowohl für die einmalige wie für die 2malige NH₃-Eliminierung einen doppelt so intensiven Pik wie die *cis*-Verbindung.

In Schema 7 sind die wichtigsten Mechanismen für die NH₃-Abspaltungen, wie sie aus den Spektren der deuterierten Verbindungen hergeleitet werden können, am Beispiel der 1,3-Isomeren dargestellt. Bei der *cis*-Verbindung wird vorwiegend (zu ca. 60%) ein H-Atom aus der durch das N-Atom aktivierten Methylengruppe der Seitenkette eliminiert; in den übrigen Fällen wird wahrscheinlich zum überwiegenden Teil das H-C(5) eliminiert. (Bei 1,4-Butandiamin [3] und 1,6-Hexandiamin [2] wird NH₃ vorwiegend über einen 6gliedrigen Übergangs-

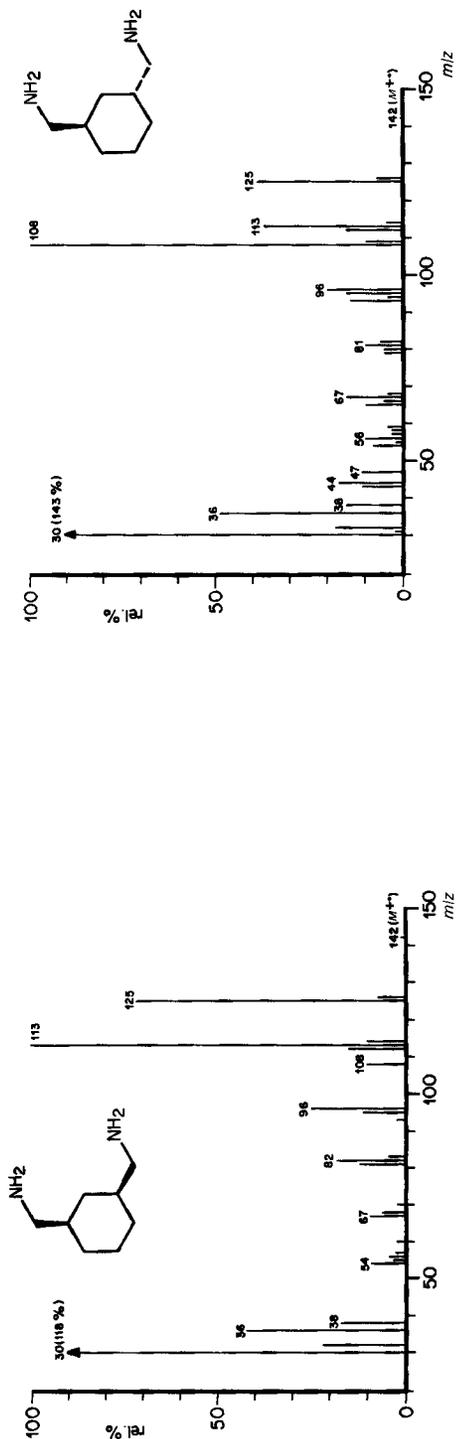


Fig. 5. Massenspektrum von *cis*-1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan (*cis*-5) bei 15 eV

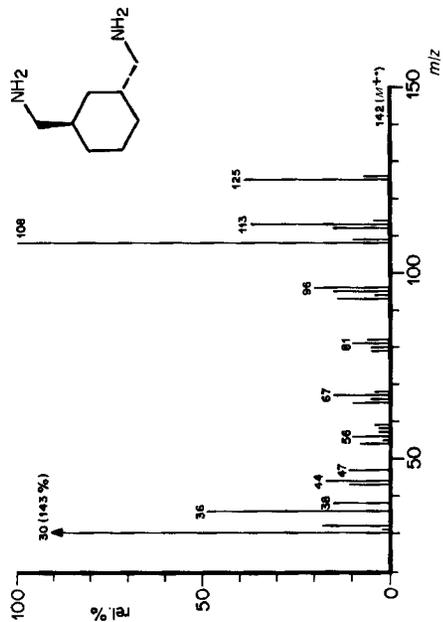


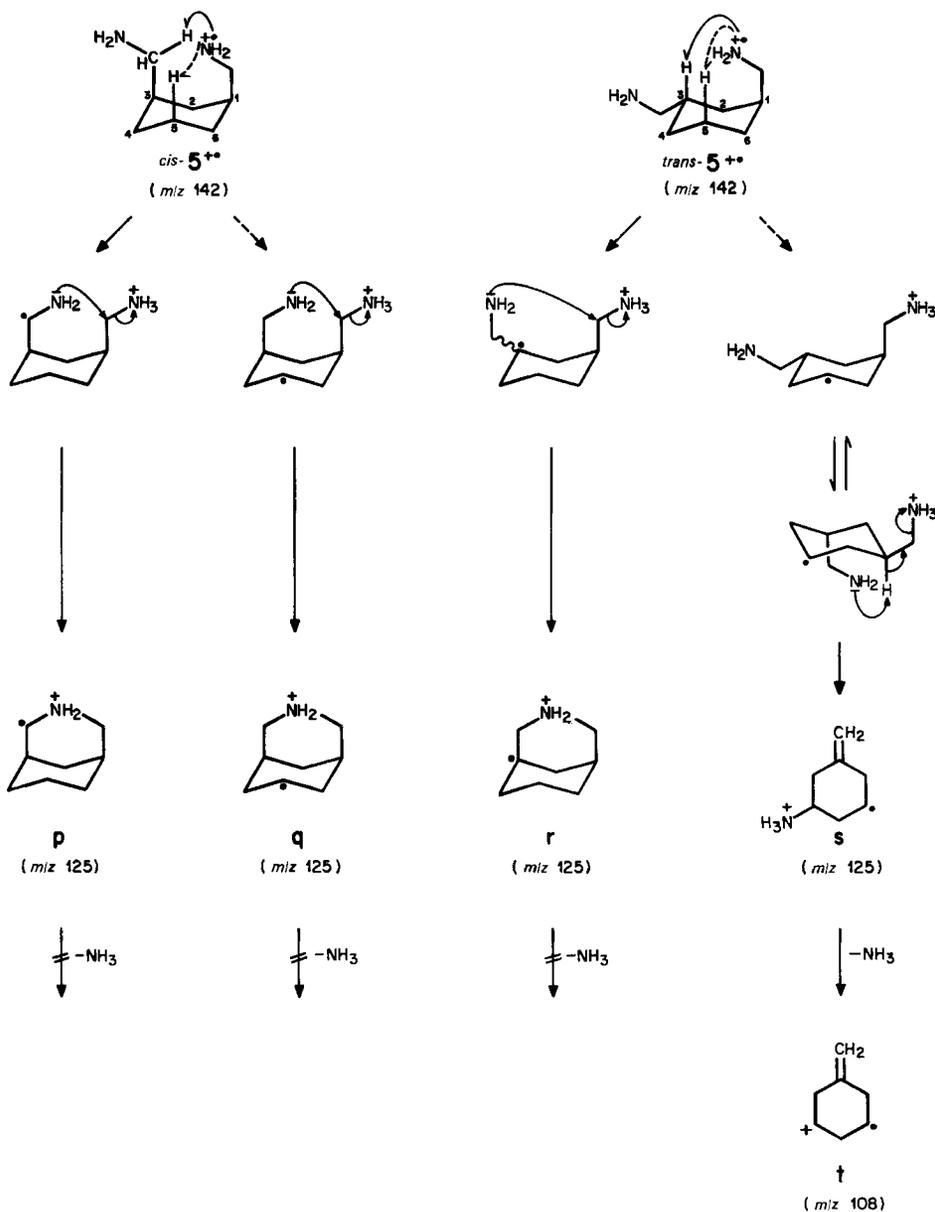
Fig. 6. Massenspektrum von *trans*-1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan (*trans*-5) bei 15 eV

Tabelle 4. Intensitäten (% \sum_{40}) der $[M-NH_3]^{+}$ - und $[M-2(NH_3)]^{+}$ -Signale in den Spektren der Bis(aminomethyl)cyclohexane 4-6 bei 15 eV, korrigiert um den natürlichen Isotopengehalt (die Werte der deuterierten Verbindungen sind normiert auf die Intensitäten der entsprechenden unmarkierten Verbindungen)

Ion ^a	<i>m/z</i>	<i>cis</i> -4	<i>trans</i> -4	<i>cis</i> -5	<i>cis</i> -5a	<i>cis</i> -5b	<i>trans</i> -5	<i>trans</i> -5a	<i>trans</i> -5b	<i>cis</i> -6	<i>cis</i> -6a	<i>trans</i> -6	<i>trans</i> -6a
M^{+}	142	1.5	1.2	0.3	-	-	-	-	-	0.8	-	-	0.7
	129	-	-	-	-	5.2	-	-	8.1	-	-	-	-
	128	-	-	-	-	11.0	-	0.2	2.1	-	0.2	-	0.3
	127	-	-	-	17.8	2.5	-	4.2	0.3	-	8.9	-	9.2
	126	-	-	-	1.2	0.5	0.4	5.8	-	0.1	2.6	0.3	13.3
$[M-NH_3]^{+}$	125	1.2	0.7	19.2	0.2	-	10.1	0.3	-	12.0	0.4	24.4	1.6
	112	-	-	-	-	0.7	-	-	20.8	-	-	-	-
	111	-	-	-	-	1.5	-	-	5.1	-	-	-	-
	110	-	-	-	0.9	0.5	-	0.8	-	-	1.2	-	0.9
	109	-	-	-	1.8	-	-	24.6	-	-	1.2	-	3.3
$[M-2(NH_3)]^{+}$	108	0.6	0.7	2.7	-	-	25.9	0.5	-	2.4	-	4.8	0.6

a) der unmarkierten Verbindung.

Schema 7



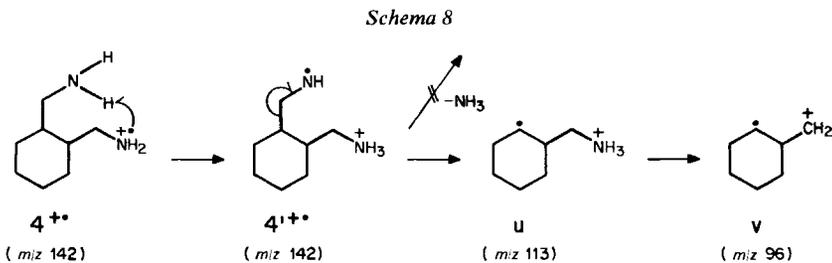
zustand abgespalten, was hier der Eliminierung von H-C(5) entspricht.) Die NH₃-Abspaltung wird unterstützt durch eine S_Ni-artigen Angriff der zweiten Aminogruppe, die dadurch Ringglied wird (**p** und **q**, Schema 7); eine zweite NH₃-Eliminierung ist deshalb nicht mehr möglich. Die an die tertiären, ring-

ständigen C-Atome gebundenen H-Atome bleiben fast vollständig (zu über 90%) erhalten: für eine konzertierte 1,4-Eliminierung können diese H-Atome aus sterischen Gründen ohne Zerstörung des Ringgerüsts nicht auf das N-Atom übertragen werden, und eine 1,2-Eliminierung tritt offenbar auch nicht ein.

Umgekehrt verhält es sich bei der *trans*-Verbindung: hier wird hauptsächlich das H-Atom am tertiären, ringständigen C-Atom eliminiert; dagegen bleiben diejenigen der exocyclischen Methylengruppe erhalten. Da nach dieser H-Abstraktion die Konfiguration am C(3) nicht mehr starr ist, kann auch hier die zweite Aminogruppe bei der Abspaltung von NH_3 cyclisch gebunden werden, und das gebildete Ion **r** kann kein NH_3 mehr verlieren. Wie bei der *cis*-Verbindung kann das H-Atom aber auch von C(5) auf das geladene, radikalische N-Atom übertragen werden; dabei ist eine Cyclisierung durch die zweite Aminogruppe bei der NH_3 -Abspaltung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. Vielmehr übernimmt diese Aminogruppe das Proton an C(1), und das so gebildete Ion **s** kann nun nochmals NH_3 eliminieren (**t**, m/z 108)⁶.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf die 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexane übertragen. Allerdings ist hier die Stereospezifität bei der Fragmentierung geringer. Der Grund liegt darin, dass das Molekel-Ion zur Übertragung eines aktivierten H-Atomes auf die Aminogruppe die Wannens- oder Twistkonformation annehmen muss und dass diese Übertragung einen 7- bzw. 8gliedrigen Übergangszustand erfordert (bei den 1,3-Isomeren: 6- bzw. 7gliedrig). Beides verlangsamt die spezifischen NH_3 -Eliminierungen, so dass die in Kap. 1 erwähnten unspezifischen NH_3 -Abspaltungen in Konkurrenz treten können.

b) m/z 113 und 96. Diese Ionen entstehen durch Abspaltung von CH_2NH (m/z 113) aus dem Molekel-Ion mit nachfolgendem NH_3 -Verlust (m/z 96), wie in *Schema 8* am Beispiel der 1,2-Isomeren gezeigt ist. Ein H-Atom wird vom ungeladenen auf das geladene N-Atom übertragen; das so entstandene isomere Molekel-Ion spaltet nun bemerkenswerterweise nicht NH_3 ab, sondern geht durch homolytische Spaltung in **u** über, das erst jetzt NH_3 verliert (\rightarrow **v**). Diese Reaktion ist bei den 1,2-Isomeren **4** bei weitem dominierend, sie verdrängt hier sogar die NH_3 -Abspaltung aus dem Molekel-Ion. Ein Grund für diese starke Bevorzugung besteht möglicherweise darin, dass in den Molekel-Ionen der 1,2-Isomeren



⁶) Im Spektrum von *trans*-5a wird für m/z 127 \rightarrow 109 ein metastabiles Ion gefunden, nicht aber für m/z 126 \rightarrow 109.

schon in der Grundkonformation eine H-Brücke vorgebildet ist, was bei den anderen Isomeren nicht möglich ist.

Wie zu erwarten, ist das Signal m/z 113 in den Spektren der 1,3- und 1,4-Isomeren **5** bzw. **6** für die *cis*-Verbindungen intensiver als für die *trans*-Verbindungen, es ist aber überraschend, dass auch bei den *trans*-Verbindungen dieses Ion recht häufig gebildet wird, obschon die dazu erforderliche H-Übertragung aus sterischen Gründen aus dem intakten Molekel-Ion äusserst unwahrscheinlich ist. Es scheint uns plausibler, dass dieser Reaktion eine Isomerisierung, z. B. Verschmierung der H-Atome, vorausgeht.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die gewährte Unterstützung sowie Frau Dr. *Annalaura Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für ihre Mithilfe bei der Aufnahme von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. - Zur Herstellung der Diamine wurde das entsprechende *N,N'*-Diacetyl-derivat [1] 12 Std. mit 20proz. wässriger HCl-Lösung unter Rückfluss gekocht, die Lösung zur Trockne eingedampft und das entstandene Diamin-dihydrochlorid aus CH_3OH /Isopropylalkohol umkristallisiert. - Massenspektren (MS.), s. [1]. Die Diamine wurden als Dihydrochloride gemessen ($M^{+\cdot}$ entspricht dem Molekulargewicht des Diamins). Angabe der Pike ab m/z 40 sowie m/z 30 ($\geq 5\%$, bei deuterierten Verbindungen $\geq 10\%$, ausser $M^{+\cdot}$) bei 70 eV. - Die Bestimmung des D-Gehaltes erfolgte massenspektrometrisch an den *N,N'*-Diacetylderivaten [1]; wegen des sehr intensitätsschwachen Molekularpikis ist dies an den Diamindihydrochloriden nicht möglich gewesen.

1. Cyclohexandiamine. - 1.1. *cis-1,2-Cyclohexandiamin (cis-1)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 20), 97 (30), 96 (7), 82 (10), 72 (7), 71 (14), 70 (25), 69 (60), 59 (6), 58 (8), 57 (10), 56 (95), 45 (14), 44 (16), 43 (100), 42 (30), 41 (25), 30 (72).

1.2. *trans-1,2-Cyclohexandiamin (trans-1)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 22), 97 (26; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$), 96 (10; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$), 82 (20; $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$), 72 (7), 71 (15; 93% $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$, 7% $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$), 70 (26), 69 (52; $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$), 59 (10), 57 (9), 56 (100), 45 (10), 44 (9), 43 (66), 42 (13), 41 (12), 30 (35).

1.3. *cis-1,3-Cyclohexandiamin (cis-2)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 0), 71 (15; 80% $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$, 20% $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$), 56 (30; $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$), 54 (10), 44 (20), 43 (100), 42 (70), 41 (35), 30 (38).

1.4. *trans-1,3-Cyclohexandiamin (trans-2)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 0,2), 82 (5; $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$), 71 (10; 50% $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$, 25% $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$, 25% C_5H_{11}), 69 (10; $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$), 56 (30; $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$), 54 (10), 44 (16), 43 (100; 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, 10% C_3H_7), 42 (95), 41 (40), 30 (40).

1.5. *cis-1,3-Dideuterio-1,3-cyclohexandiamin (cis-2a)*. MS.: 116 ($M^{+\cdot}$, 0), 73 (11), 58 (10), 57 (25), 45 (12), 44 (100), 43 (56), 42 (34), 41 (24), 40 (15), 31 (20), 30 (25). - D-Gehalt: 91% d_2 , 8% d_1 , 1% d_0 .

1.6. *trans-1,3-Dideuterio-1,3-cyclohexandiamin (trans-2a)*. MS.: 116 ($M^{+\cdot}$, 0), 70 (14), 58 (10), 57 (22), 45 (14), 44 (100), 43 (65), 42 (27), 41 (16), 40 (22), 31 (26), 30 (29). - D-Gehalt: 98% d_2 , 2% d_1 .

1.7. *cis-1,4-Cyclohexandiamin (cis-3)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 1), 97 (9; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$), 96 (5; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$), 82 (7; $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$), 69 (7), 68 (10), 58 (100), 57 (16), 56 (24), 44 (10), 43 (54), 42 (10), 41 (7), 30 (10).

1.8. *trans-1,4-Cyclohexandiamin (trans-3)*. MS.: 114 ($M^{+\cdot}$, 1), 97 (20; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$), 96 (6), 82 (6; $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$), 69 (6; $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$), 68 (7; $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$), 58 (100; $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$), 57 (15), 56 (20; $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$), 44 (10), 43 (45), 42 (7), 41 (7), 30 (10).

1.9. *cis-1,4-Dideuterio-1,4-cyclohexandiamin (cis-3a)*. MS.: 116 ($M^{+\cdot}$, 1), 59 (100), 58 (12), 57 (30), 45 (14), 44 (71), 43 (26), 42 (20), 31 (17), 30 (20). - D-Gehalt: 83% d_2 , 16% d_1 , 1% d_0 .

1.10. *trans-1,4-Dideuterio-1,4-cyclohexandiamin (trans-3a)*. MS.: 116 ($M^{+\cdot}$, 1), 99 (10), 98 (24), 70 (11), 59 (100), 58 (25), 57 (27), 45 (14), 44 (65), 43 (16), 42 (11), 30 (10). - D-Gehalt: 83% d_2 , 16% d_1 , 1% d_0 .

2. Bis(aminomethyl)cyclohexane. – 2.1. *cis-1,2-Bis(aminomethyl)cyclohexan (cis-4)*. MS.: 142 (M^+ , 2), 113 (26; $C_7H_{15}N$), 96 (15; 85% C_7H_{12} , 15% $C_6H_{10}N$), 95 (5), 82 (14; C_5H_8N), 81 (17; C_6H_9), 79 (5), 68 (12; C_5H_8), 67 (22; C_5H_7), 56 (42; C_3H_6N), 55 (9), 54 (16), 43 (30), 41 (16), 30 (100).

2.2. *trans-1,2-Bis(aminomethyl)cyclohexan (trans-4)*. MS.: 142 (M^+ , 2), 113 (45; $C_7H_{15}N$), 96 (16; 80% C_7H_{12} , 20% $C_6H_{10}N$), 82 (10; C_5H_8N), 81 (17; C_6H_9), 68 (10; 85% C_5H_8 , 15% C_4H_6N), 67 (20; C_5H_7), 56 (35; 97% C_3H_6N , 3% C_4H_8), 55 (7), 54 (10), 43 (17), 41 (35), 30 (100).

2.3. *cis-1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan (cis-5)*. MS.: 142 (M^+ , 0,5), 125 (42), 113 (60; $C_7H_{15}N$), 112 (10), 108 (5; C_8H_{12}), 96 (15; C_7H_{12}), 95 (16; C_7H_{11}), 82 (15; C_5H_8N), 81 (16; C_6H_9), 79 (8), 68 (10), 67 (20), 56 (15), 55 (14), 54 (17), 53 (5), 43 (5), 41 (12), 30 (100).

2.4. *trans-1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan (trans-5)*. MS.: 142 (M^+ , 0), 125 (50), 113 (41; $C_7H_{15}N$), 112 (16), 109 (10), 108 (100; C_8H_{12}), 96 (22; C_7H_{12}), 95 (33; C_7H_{11}), 94 (8), 93 (20; C_7H_9), 82 (12), 81 (25), 80 (8), 79 (16), 70 (6), 69 (16), 68 (17), 67 (29), 56 (20), 55 (19); 54 (26; C_4H_6), 44 (7), 43 (8), 41 (10), 30 (60).

2.5. *cis-1,3-Bis(aminomethyl)-1,3-dideuteriocyclohexan (cis-5a)*. MS.: 144 (M^+ , 1), 127 (61), 115 (100), 114 (18), 98 (18), 97 (22), 83 (14), 69 (10), 68 (11), 57 (10), 56 (11), 55 (12), 30 (24). – D-Gehalt: 97% d_2 , 2% d_1 , 1% d_0 .

2.6. *trans-1,3-Bis(aminomethyl)-1,3-dideuteriocyclohexan (trans-5a)*. MS.: 144 (M^+ , 0), 127 (25), 126 (31), 115 (50), 114 (22), 110 (12), 109 (100), 98 (20), 97 (40), 94 (11), 83 (19), 82 (13), 70 (15), 69 (15), 68 (16), 57 (13), 56 (13), 55 (14), 30 (62). – D-Gehalt: 96% d_2 , 3% d_1 , 1% d_0 .

2.7. *cis-1,3-Bis(amino-1,1-dideuteriomethyl)cyclohexan (cis-5b)*. MS.: 146 (M^+ , 1), 129 (19), 128 (30), 116 (17), 115 (76), 114 (19), 98 (19), 97 (20), 83 (12), 69 (10), 68 (11), 67 (10), 57 (11), 56 (10), 54 (11), 32 (100). – D-Gehalt einer exocyclischen Methylengruppe⁷⁾: 85% d_2 , 14% d_1 , 1% d_0 .

2.8. *trans-1,3-Bis(amino-1,1-dideuteriomethyl)cyclohexan (trans-5b)*. MS.: 146 (M^+ , 0), 129 (14), 115 (13), 112 (29), 97 (14), 32 (100). – D-Gehalt einer exocyclischen Methylengruppe⁷⁾: 84% d_2 , 14% d_1 , 2% d_0 .

2.9. *cis-1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan (cis-6)*. MS.: 142 (M^+ , 3), 125 (32; $C_8H_{15}N$), 114 (7), 113 (100; $C_7H_{15}N$), 112 (20), 96 (17; C_7H_{12}), 95 (15; C_7H_{11}), 82 (10), 81 (15; C_6H_9), 79 (9), 68 (10), 67 (18; C_5H_7), 56 (15), 55 (10), 54 (11), 41 (7), 30 (55).

2.10. *trans-1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan (trans-6)*. MS.: 142 (M^+ , 4), 125 (75; $C_8H_{15}N$), 113 (46; $C_7H_{15}N$), 112 (60; $C_7H_{14}N$), 108 (14; C_8H_{12}), 96 (20; 80% C_7H_{12} , 20% $C_6H_{10}N$), 95 (20), 94 (6), 93 (5), 82 (10), 81 (20; C_6H_9), 79 (13), 70 (6), 68 (12), 67 (20; C_5H_7), 56 (15; C_3H_6N), 55 (12), 54 (12; 80% C_4H_6 , 20% C_3H_4N), 41 (7), 30 (100).

2.11. *cis-1,4-Bis(aminomethyl)-1,4-dideuteriocyclohexan (cis-6a)*. MS. ($\geq 5\%$, ausser M^+): 144 (M^+ , 1), 127 (5), 115 (16), 114 (5), 83 (5), 69 (7), 57 (6), 56 (6), 55 (6), 42 (5), 30 (100). – D-Gehalt: 87% d_2 , 12% d_1 , 1% d_0 .

2.12. *trans-1,4-Bis(aminomethyl)-1,4-dideuteriocyclohexan (trans-6a)*. MS. ($\geq 5\%$, ausser M^+): 144 (M^+ , 1), 127 (5), 126 (6), 115 (6), 114 (11), 69 (5), 57 (7), 56 (6), 55 (5), 42 (6), 30 (100). – D-Gehalt: 87% d_2 , 12% d_1 , 1% d_0 .

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. Süess & M. Hesse, *Helv.* 62, 1040 (1979).

[2] P.-A. Blanc, G.A. Singy & A. Buchs, *Org. Mass Spectr.* 11, 995 (1976).

[3] F. Mayerl & M. Hesse, *Helv.* 59, 127 (1976).

⁷⁾ Bestimmt am Pik m/z 30 bzw. 32.