

# Massenspektren und Stereochemie von Hydroxyverbindungen, 2. Mitt.:<sup>1</sup>

Metalloccen-carbinole

Von

**H. Egger**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1966)

Aus den Massenspektren einer Anzahl von primären, sekundären und tertiären Metalloccen-carbinolen werden die Hauptfragmentierungswege unter Heranziehung deuterierter Verbindungen abgeleitet. Die Eliminierung von Wasser aus diesen Verbindungen kann nach mehreren, z. T. bisher nicht beobachteten Mechanismen erfolgen. Wenn in einem Ferrocencarbinol die OH-Gruppe in einem zusätzlichen Ring steht, werden charakteristische Unterschiede zwischen Stereoisomeren durch spezifische Umlagerungsreaktionen unter Beteiligung des Zentralatoms festgestellt.

The main fragmentation pathways of a number of primary, secondary and tertiary metallocene-carbinols are derived with the help of deuterium labelling. The elimination of water from these compounds is explained by several mechanisms, some of which have not been previously observed. Stereoisomeric cyclic ferrocene-carbinols are distinguished by means of specific rearrangement reactions involving the central atom.

Im Rahmen von allgemeineren Studien über Zusammenhänge zwischen Massenspektren (*MS*) und Stereochemie von Hydroxyverbindungen einerseits und im Zuge von stereochemischen Problemstellungen<sup>2, 3, 4, 5</sup> bei Metalloccenen andererseits war das massenspektrometrische Verhalten von Metalloccen-carbinolen von Interesse. Während über *MS* von anderen

<sup>1</sup> 1. Mitt.: H. Egger und G. Spiteller, Mh. Chem. **97**, 579 (1966).

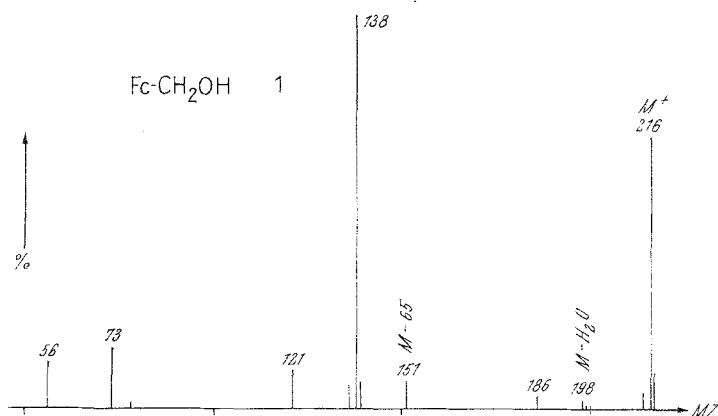
<sup>2</sup> K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

<sup>3</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 266 (1965).

<sup>4</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965).

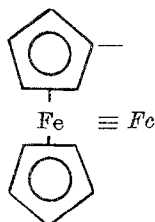
<sup>5</sup> S. G. Cottis, H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron Letters **1965**, 2857.

Metallocenderivaten bisher einige wenige Arbeiten<sup>6-9</sup> erschienen sind, wurde über Alkohole dieser Verbindungstypen noch nicht berichtet. Ein in unserer Arbeitsgruppe gefundener interessanter Spezialfall wurde kürzlich diskutiert<sup>10</sup>.

Abb. 1. *MS* von 1

Wie bei Hydroxyverbindungen allgemein, ist auch bei Metallocenderivaten mit OH-Gruppen die Verwendung einer Direkteinführungsmethode mit „kalter“ Ionenquelle vorteilhaft, bei vielen Verbindungen wegen besonders leichter thermischer Dehydratisierung sogar unumgänglich. Einige untersuchte Ferrocenderivate erleiden jedoch bereits bei Ionenquellentemperaturen unter  $70^\circ\text{C}$  thermisch-katalytische Dehydratisierung.

Zu einer Klärung der Hauptfragmentierungsreaktionen wurden die *MS* einer Auswahl repräsentativer Vertreter von Metallocen-carbinolen aufgenommen. Zunächst sollen als Beispiele primäre Alkohole, die homologen  $\omega$ -Ferrocenyl-alkanole  $\text{Fc}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$  1 bis 4 (mit  $n = 1$  bis 4), diskutiert werden:



<sup>6</sup> L. Friedman, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3689 (1955).

<sup>7</sup> R. I. Reed und F. M. Tabrizi, Appl. Spectrosc. **17**, 124 (1963).

<sup>8</sup> A. Mandelbaum und M. Cais, Tetrahedron Letters **1964**, 3847.

<sup>9</sup> N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais, Tetrahedron Letters **1965**, 2087.

<sup>10</sup> H. Egger und H. Falk, Tetrahedron Letters **1966**, 437.

Verbindung 1 (Hydroxymethyl-ferrocen) weist, wie sämtliche untersuchten Ferrocen-carbinole, eine Molgewichtsspitze hoher Intensität auf. Überraschenderweise kann das Molekül — wenn auch mit geringer In-

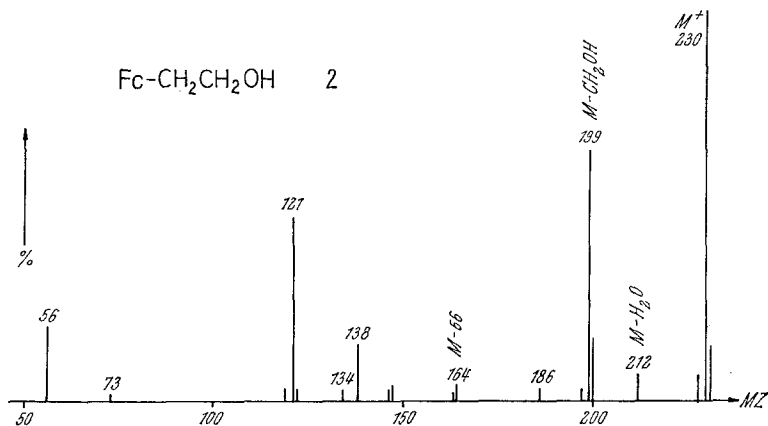


Abb. 2 a

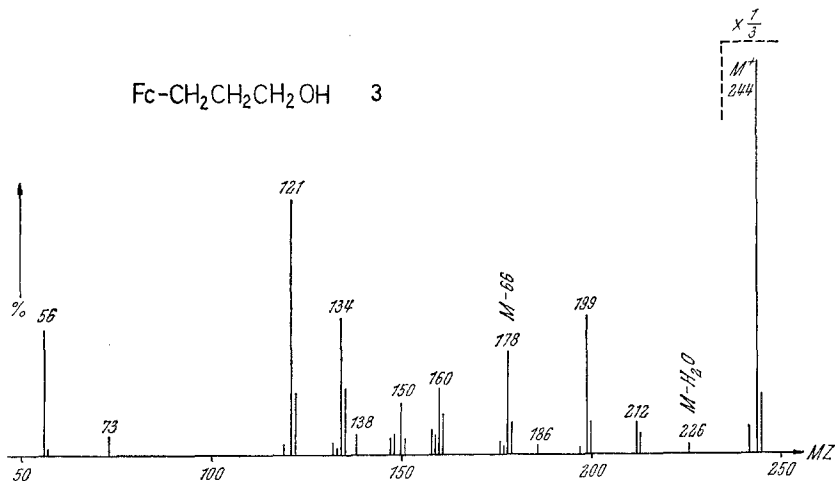


Abb. 2 b

Abb. 2. MS der Verb. 2 und 3

tensität — 1 Molekül H<sub>2</sub>O eliminieren (metastabile Bande\* bei der Masse 181,5(\*)). Das MS der dideutერიerten Verbindung Fc—CD<sub>2</sub>OH (1b) beweist die Heranziehung eines H-Atoms aus einem Cyclopentadienylring (CP) zur Wassereliminierung, da die Spitze von der Massenzahl (MZ)

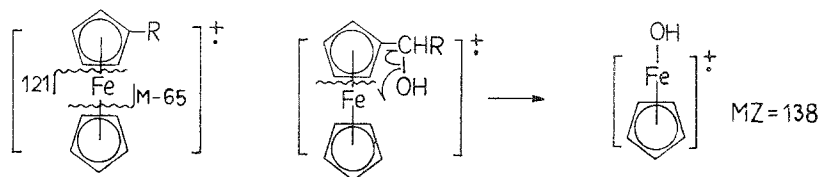
\* Im folgenden sind Übergänge, denen metastabile Banden zugeordnet werden können, mit (\*) bezeichnet.

198 auf 200 verschoben ist, also die durch Deuterium ersetzten Wasserstoffatome nicht beteiligt sind. Auch bei anderen untersuchten Carbinolen wurden bisher nicht nachgewiesene Mechanismen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierung gefunden (vgl. weiter unten).

Eine ebenfalls kleine, aber bei sehr vielen Ferrocenderivaten auftretende Spitze bei der *MZ* 186 entsteht durch Abspaltung der Seitenkette unter Wanderung eines zum *CP*-Ring  $\alpha$ -ständigen H-Atoms, wie die Verschiebung auf 187 in **1b** zeigt.

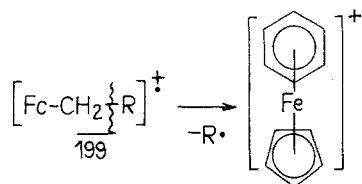
Die Bruchstücke der *MZ* 151 (= *M*—65) und 121 entstehen durch die für Ferrocene generelle Spaltung an jeweils einer der beiden Fe—Ring- $\pi$ -Bindungen, wobei die positive Ladung am Fe-enthaltenden Teil bleibt. Allerdings enthält das Ion der Masse 121, wie in anderen Fällen, Anteile, die durch Umlagerung unter Beteiligung der Seitenkette gebildet werden; es tritt nämlich in der deuterierten Verbindung **1b** teilweise Verschiebung auf 122 ein (vgl. Diskussion auf S. 610). Das  $\text{Fe}^+$ -Ion der *MZ* 56 (Hauptisotop) beansprucht kein weiteres Interesse; es hat bei den mit unserer Technik aufgenommenen Spektren immer nur geringe bis mittlere Intensität.

Die Basisspitze im *MS* von **1** ist das Ion mit der *MZ* 138. Es entsteht unter Spaltung der  $\pi$ -Bindung des Eisens zum substituierten Ring mit gleichzeitiger Übertragung der OH-Gruppe an das Zentralatom. Durch Abspaltung des zweiten *CP*-Ringes wird daraus das Ion  $\text{FeOH}$  (*MZ* = 73) gebildet. Analoge Umlagerungsbruchstücke fanden Mandelbaum und Cais<sup>8</sup> bei Acyl-ferrocenen  $\text{Fc}-\text{CO}-\text{R}$ , wo R an das Eisen wandert. Im Verlaufe unserer Untersuchungen zeigte sich, daß diese Umlagerung bei Metallocenen allgemeineren Charakter hat und daß insbesondere bei Alkoholen interessante Zusammenhänge mit der Position der OH-Gruppe bestehen. Das Ion der *MZ* 138 wird im Gegensatz zum Ion der *MZ* 121 immer ohne Beteiligung von H-Atomen der Seitenkette gebildet, wie aus den *MS* der deuterierten Verbindungen hervorgeht.



Das Spektrum der homologen Verbindung **2** ( $\beta$ -Hydroxyäthylferrocen) zeigt folgende Charakteristika: Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  ist auch hier von untergeordneter Bedeutung. Es dominiert erwartungsgemäß die Abspaltung von  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  und Bildung des „Ferrocyli-ions“ (*MZ* = 199) analog der bevorzugten Spaltungsstelle in Benzolderivaten. Eine Stabili-

sierung durch Ringerweiterung zum Benzolring, entsprechend dem Tropyliumion<sup>11</sup> wäre plausibel.



Bemerkenswert (im Vergleich zu **1**) ist der Abfall des Intensitätsverhältnisses der Spitzen bei den *MZ* 138 und 121, entsprechend einer für die OH-Übertragung weniger günstigen Position. Die Betrachtung der *MS* der nächsthöheren Homologen **3** und **4** zeigt diese Tendenz klar. In Tab. 1 ist das Intensitätsverhältnis 138/121 der Verbindungen **1** bis **4** verglichen:

Tabelle 1

Verbindung	Intensitätsverhältnis 138/121
<b>1</b>	10
<b>2</b>	0,30
<b>3</b>	0,077
<b>4</b>	~ 0,03

Mit zunehmender Länge der Seitenkette wird das Molekül gegen Fragmentierung stabiler, obwohl die Anzahl der verschiedenen Bruchstücke zunimmt. Bei **3** tritt neben der Masse 199 das Ion der *MZ* 134 (= 199—65) hervor, das dem Verlust eines *CP*-Ringes aus 199 entspricht. Eine Umlagerungsreaktion (Übertragung eines H-Atoms auf den unsubstituierten *CP*-Ring) führt zur Abspaltung von Cyclopentadien (**66**) aus *M*<sup>+</sup> (metastabile Bande bei der *MZ* 130 entsprechend dem Übergang 244 → 178). H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus dem Ion der *MZ* 178 ergibt das Ion 160 (\*).

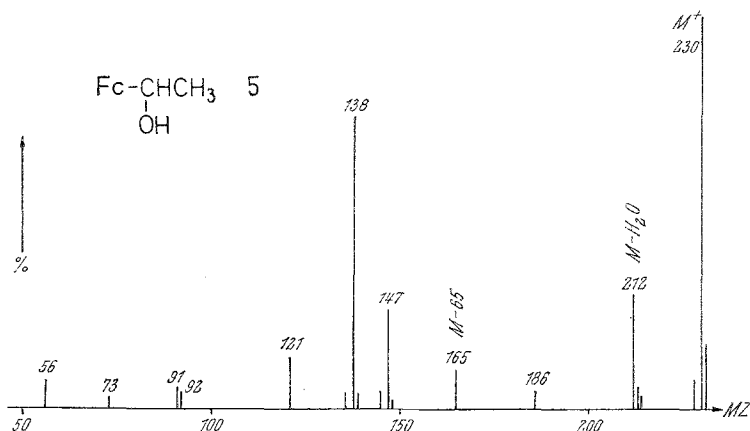
Als charakteristische Vertreter monosubstituierter Ferrocenderivate mit sekundärer OH-Gruppe wurden die *MS* der Verbindungen **5**, **6** und **7** aufgenommen.



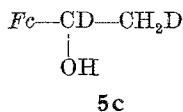
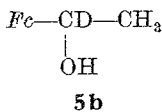
Ferrocenyl-methyl-carbinol (**5**) spaltet aus dem Molekülion erheblich leichter H<sub>2</sub>O ab als die prim. Alkohole (metastabile Bande bei 195,5) Durch Untersuchung der deuterierten Verbindungen **5b** und **5c** konnte —

<sup>11</sup> P. N. Rylander, S. Meyerson und H. M. Grubb, J. Amer. chem. Soc. **79**, 892 (1957).

u. W. erstmals bei sekundären Alkoholen — ein 1,2-Mechanismus der elektronenstoßinduzierten Wasserabspaltung nachgewiesen werden. Während nämlich bei der monodeuterierten Verbindung **5b** keine  $M-19$ -Spitze auftritt, ist in der dideuterierten Verbindung **5c** eine teilweise Verschiebung auf  $M-19$  ( $213 = 232-19$ ) festzustellen. Infolge der Diskriminierung von Deuterium durch den Isotopeneffekt bleibt der verschobene Anteil etwas hinter dem auf Grund der Statistik erwarteten Wert von 1 : 2 für  $MZ$  213 : 214 zurück ( $\sim 1 : 2,4$ ).

Abb. 3. *MS* der Verb. 5

Ionen der  $MZ$  165 und 147 entstehen durch Abspaltung von  $CP$ , gefolgt von  $H_2O$ . Die Spitze bei 138 ist die zweithöchste im Spektrum, was eine leichte  $OH$ -Wanderung ans Eisen erweist (vgl. Tab. 2). Die Masse 92 entspricht  $M-138$ ; 91 dürfte  $M-18-121$ , also Vinyl-cyclopentadienyl oder ein Umlagerungsprodukt davon sein. In einer kürzlich erschienenen

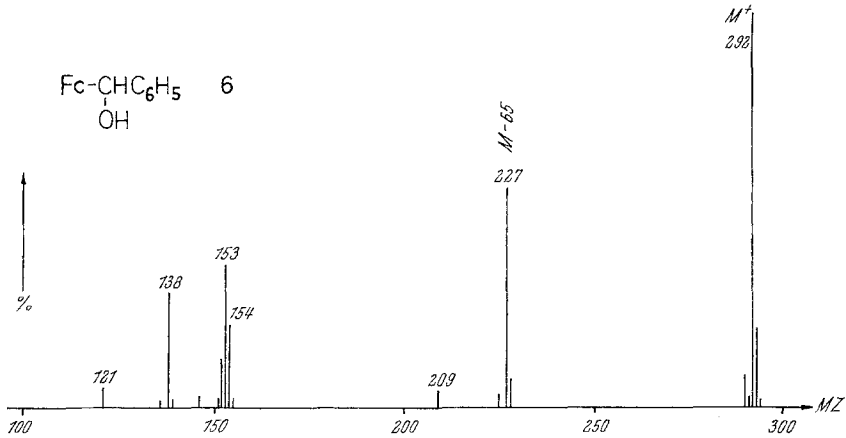
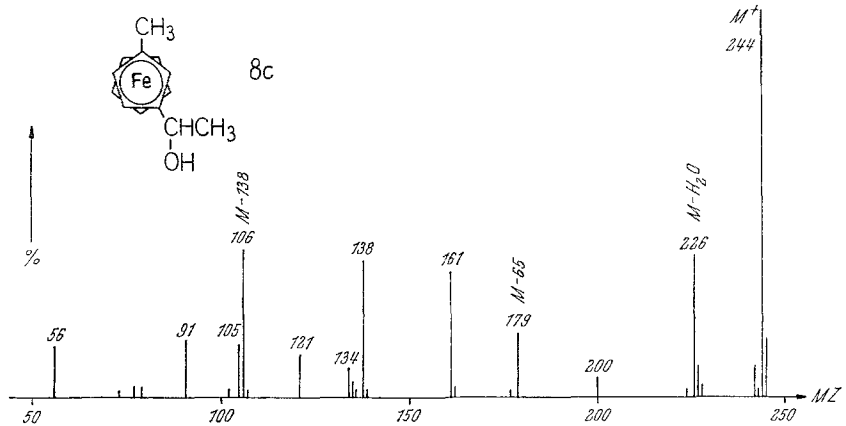


Arbeit<sup>12</sup> über die *MS* von Alkyl-cyclopentadienen wird die starke Beteiligung von Umlagerungen bei solchen Ionen sehr wahrscheinlich gemacht.

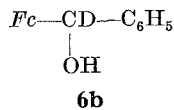
**5** neigt sehr zur thermischen Wasserabspaltung, was leicht daran zu erkennen ist, daß in den ersten Minuten der Aufnahme des *MS* (bei völlig kalter Ionenquelle) das Verhältnis  $M/M-18$  praktisch konstant bleibt, worauf dann ein rascher zeitlicher Anstieg der  $M-18$ -Spitze erfolgt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Verbindungen **8** und **9**.

<sup>12</sup> A. G. Harrison, P. Haynes, S. McLean und F. Meyer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5099 (1965).

Das *MS* von Ferrocenyl-phenyl-carbinol (**6**) enthält erwartungsgemäß nur wenige Bruchstücke: 227 =  $M-CP$  (\*), 209 =  $227-H_2O$  (\*), 154 =  $M-138$ , 153 =  $209-Fe$  (\*) und die bei den anderen Carbinolen

Abb. 4. *MS* der Verb. **6**Abb. 5. *MS* der Verb. **8c**

auf tretenden Ionen im unteren Massenbereich. Die Untersuchung von **6b** bestätigt die Zuordnung

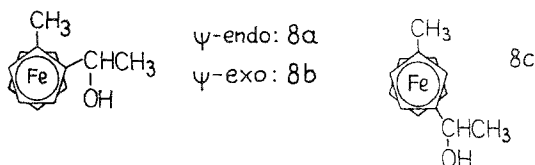


und erweist auch in diesem Fall für die  $H_2O$ -Eliminierung aus dem Ion der *MZ* 227 die Beteiligung von aromatischen Ring-H-Atomen. Die Ver-

bindung **6** erleidet in der Ionenquelle allmählich eine merkwürdige thermische Disproportionierung in Benzyl-ferrocen und Benzoyl-ferrocen.

Noch erheblich rascher tritt die Disproportionierungsreaktion bei Diferrocenyl-carbinol (**7**) auf, so daß hier kein *MS* der reinen Verbindung mehr erhalten werden konnte. Man ersieht jedoch, daß  $M-138$  das Hauptfragment ist. Die positive Ladung verbleibt hier bevorzugt am größeren Fragment.

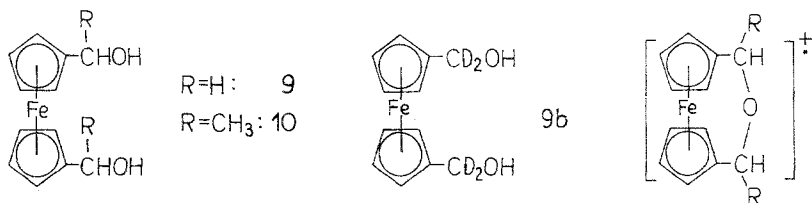
In den homoanular disubstituierten Verbindungen **8** standen Stellungsisomere ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) zur Verfügung, wobei das  $\alpha$ -Isomere in den stereoisomeren Formen  $\psi$ -endo- und  $\psi$ -exo- existiert<sup>13</sup>. Die drei Verbindungen **8 a, b**



und **c** sind thermisch sehr empfindlich und unterscheiden sich nur etwas in den Intensitäten einiger Bruchstücke. Die Fragmentierung verläuft, wie auf Grund der bisher besprochenen Verbindungen zu erwarten:  $226 = M - H_2O$  (\*), 200 entspricht 186 bei den monosubstituierten Verbindungen,  $179 = M - CP$ ,  $161 = 179 - H_2O$  (\*),  $138$  (OH-Übertragung),  $106 = M - 138$ ,  $91 = 106 - CH_3$  (\*).

Die *MS* der heteroanularen Dirole **9** und **10** weisen einige bemerkenswerte Abbauege auf:

Die  $H_2O$ -Eliminierung aus dem Molekülion führt sehr wahrscheinlich zu einem überbrückten Äther:



Dafür spricht die bekannt leichte chemische Bildung solcher Äther<sup>14</sup>, das *MS* der deuterierten Verbindung **9b** (nur  $M-18$ ) und die stark erschwerte Abspaltung einer zweiten Molekel Wasser aus **10**, was bei einer 1,2-Eliminierung (wie in der monosubstituierten Verbindung **5**) kaum verständlich wäre. Die Basisspitze im Spektrum von **9** ist ein Ion der *MZ* 78 (80 in **9b**). Seine Bildung entspricht völlig der des Ions der *MZ* 138 bei monosubstituierten Carbinolen:  $\pi$ -Bindungsspaltung und OH-Wanderung an das Zentralatom. Auch hier ist wohl Ringerweite-

<sup>13</sup> E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4216 (1961).

<sup>14</sup> K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).



zung zum stabilen isomeren Benzolkation anzunehmen. Bleibt die positive Ladung am anderen Fragment, so entsteht das Ion der *MZ* 168, dessen Dehydratisierung die *MZ* 150 liefert (\*).

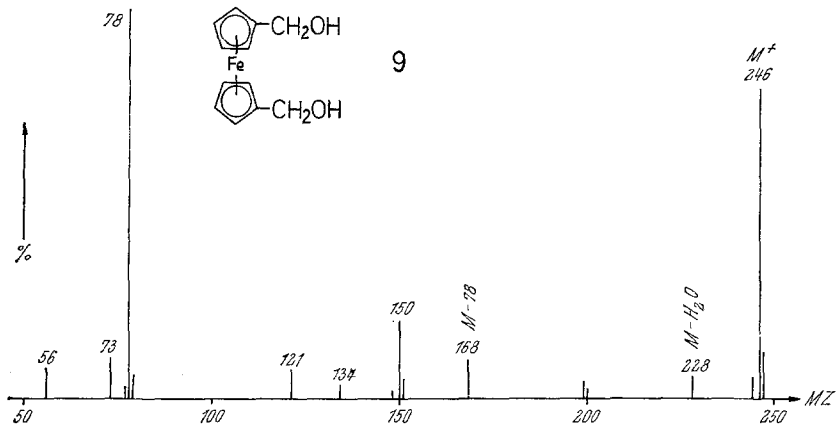


Abb. 6a

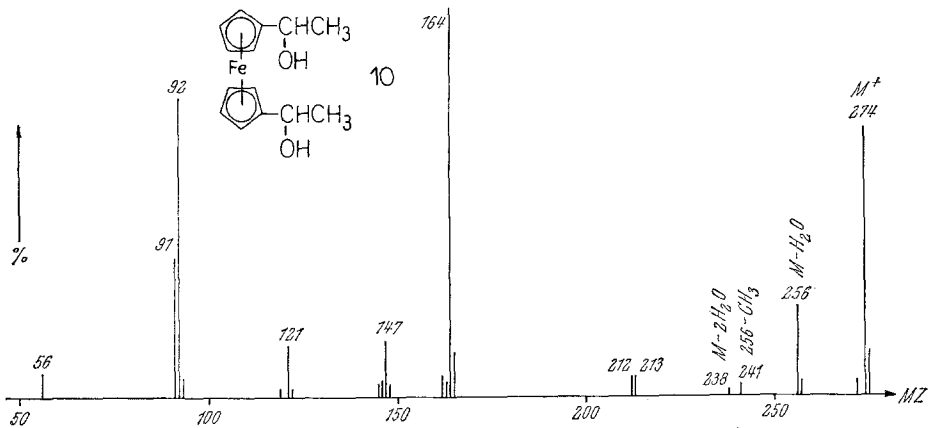
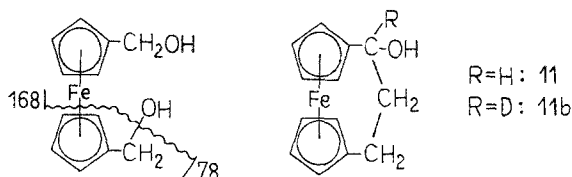


Abb. 6b

Abb. 6. MS der Verbindungen **9** und **10**

Überraschend ist das Auftreten des Ions der *MZ* 121 in recht beachtlicher Intensität bei beiden Diolen **9** und **10** (und auch bei der heteroanular überbrückten Verbindung **11**). Es muß hier durch eine Umlagerung entstehen, da es durch einfache Bindungsspaltung nur aus monosubstituierten und homoanular substituierten Ferrocenen hervorgehen kann. Der kürzlich von *Maoz*, *Mandelbaum* und *Cais*<sup>9</sup> gemachte Vorschlag, dieses Ion zur Unterscheidung von homo- und heteroanular substituierten

Ferrocenen heranzuziehen, scheint daher kaum von Wert, zumal in einigen untersuchten Verbindungen, die tatsächlich einen unsubstituierten *CP*-Ring enthalten, das Ion der Masse 121 nur geringe Intensität hat. Es werden also weiterhin die 9,10  $\mu$ -Regel von *Rosenblum*<sup>15</sup> und vor allem die NMR-Spektren<sup>15, 16</sup> die einzig sicheren Kriterien bleiben.



Bei **10** dürften Ätherbildung und 1,2-Eliminierung von Wasser nebeneinander ablaufen. Das Ion mit der *MZ* 241 entsteht durch Methyl-Abspaltung aus *M*-18. Das Ion der Masse 92 ist analog dem Ion der *MZ* 78 bei **9** (OH-Wanderung); Verbleiben der Ladung am anderen Fragment und Dehydrati-

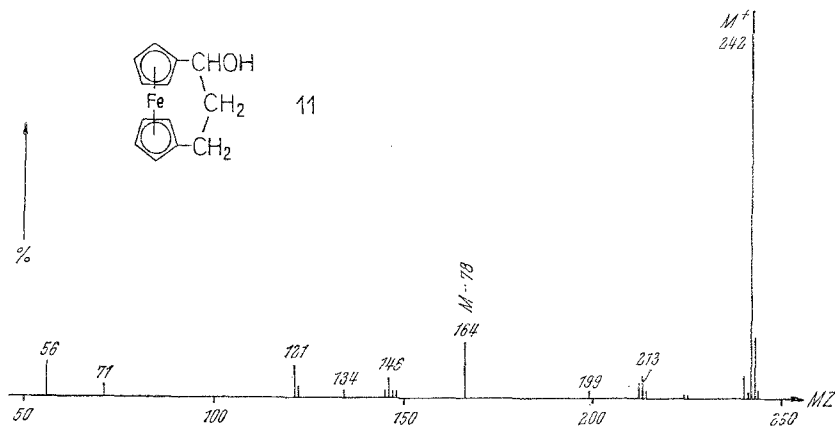


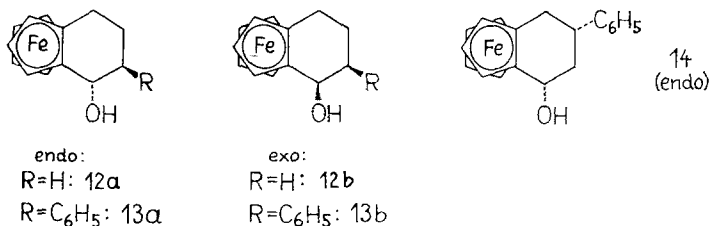
Abb. 7. *MS* der Verb. **11**

sierung führt zur Masse 164. 147 ist wohl als ionisiertes Vinylcyclopentadienyl-eisen (oder ein Isomerisierungsprodukt), 91 als das entsprechende eisenfreie Bruchstück zu deuten (vgl. S. 607). Die heteroanular überbrückte Verbindung **11**, 1,1'-( $\alpha$ -Hydroxytrimethylen)-ferrocen, fragmentiert nur ziemlich wenig und es ist, offenbar durch den kompakten Bau der Molekel, eine Anzahl unübersichtlicher Umlagerungen beteiligt, worauf das *MS* von **11 b** hinweist. Das Hauptbruchstück der *MZ* 164 entsteht durch Abspaltung von 78 *ME* (=  $C_6H_6$ , \*). Es kann zum Ion der *MZ* 146 dehydratisieren (\*).

<sup>15</sup> *M. Rosenblum*, Chemistry of the Iron Group Metalloenes, Part I, Interscience, New York 1965.

<sup>16</sup> *K. L. Rinehart jr.*, *D. E. Bublitz* und *D. H. Gustafson*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 970 (1963).

Die im folgenden diskutierten *MS* der sekundären cyclischen Alkohole **12** bis **19** zeigen interessante Zusammenhänge mit der Stellung der OH-Gruppe relativ zum Zentralatom (*endo* oder *exo*). (Bezüglich einer Konformationsanalyse dieser Verbindungen vgl. <sup>17</sup>.) Das Fragmentierungsverhalten zweier Stereoisomere unterscheidet sich hier beträchtlich. Dies geht sofort aus einem Vergleich der *MS* von *endo*- und *exo*-1,2-( $\alpha$ -Hydroxy-tetramethylen)-ferrocen hervor:



Das Hauptfragment des *endo*-Isomeren **12a** ist das Ion der *MZ* 118, was der Abspaltung von 138 *ME* aus dem Moleküllion entspricht. Dieses Ion hat im *exo*-Isomeren nur geringe Intensität. Parallel damit geht die Intensität des Ions der Masse 138. In Tab. 2 ist das Intensitätsverhältnis 138/121 als grobes Maß angegeben (121 als entsprechendes Ion ohne OH-Übertragung). Zum Vergleich sind auch acyclische sek. Alkohole aufgenommen:

Tabelle 2

Verbindung	Intensitätsverhältnis 138/121
<b>5</b>	5
<b>6</b>	5,8
<b>8 c</b>	3
<b>12 a</b> ( <i>endo</i> )	1,5
<b>12 b</b> ( <i>exo</i> )	0,2
<b>13 a</b> ( <i>endo</i> )	1,0
<b>13 b</b> ( <i>exo</i> )	0,15
<b>19 a</b> ( <i>endo/endo</i> )	2,8
<b>19 b</b> ( <i>exo/endo</i> )	1,8

<sup>17</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).

Tab. 2 bestätigt ebenso wie Tab. 1 die sterischen Erfordernisse des OH-Übertragungsmechanismus. Auch aus den IR-Spektren dieser Verbindungen geht klar hervor, daß nur bei solchen mit einer zum Fe ge-

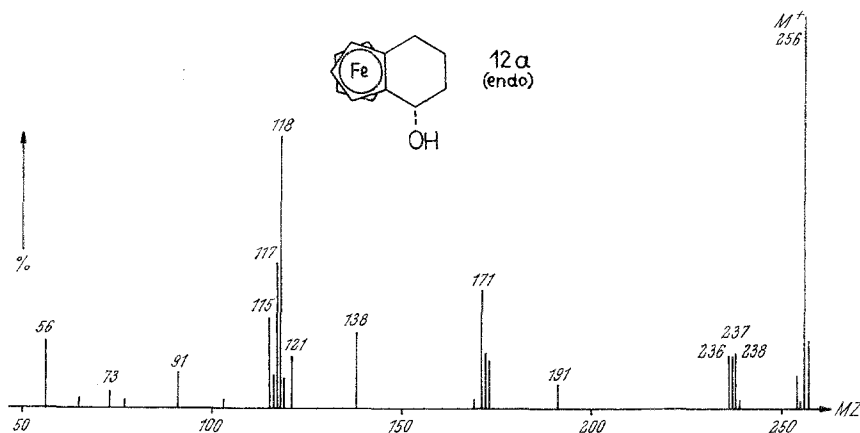


Abb. 8 a

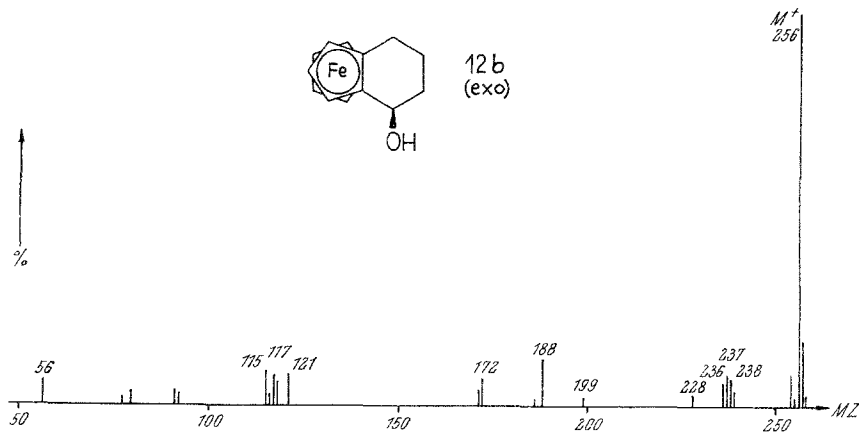


Abb. 8 b

Abb. 8. MS der Verb. 12a und 12b

nügend nahen OH-Gruppe über eine Fe... H-O-Brücke Wechselwirkung mit dem Zentralatom eintritt<sup>18</sup>.

Der Wassereliminierung aus dem Molekülion von 12a und 12b folgt eine Dehydrierung (Aromatisierung des Sechsrings zum Benzolring). Eine analoge Dehydrierung führt von dem Ion der Masse 117 (=  $M-121-H_2O$ )

<sup>18</sup> D. S. Trijan und R. Bacskai, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5010, (1960) und eigene unveröffentlichte Versuche.

zum Ion der  $MZ$  115 und von 173 (=  $M-CP-H_2O$ ) zum Ion 171 (bei **12a**). Die Spektren der deuterierten Verbindungen **12c**, **d**, **e** stützen diese Zuordnungen.

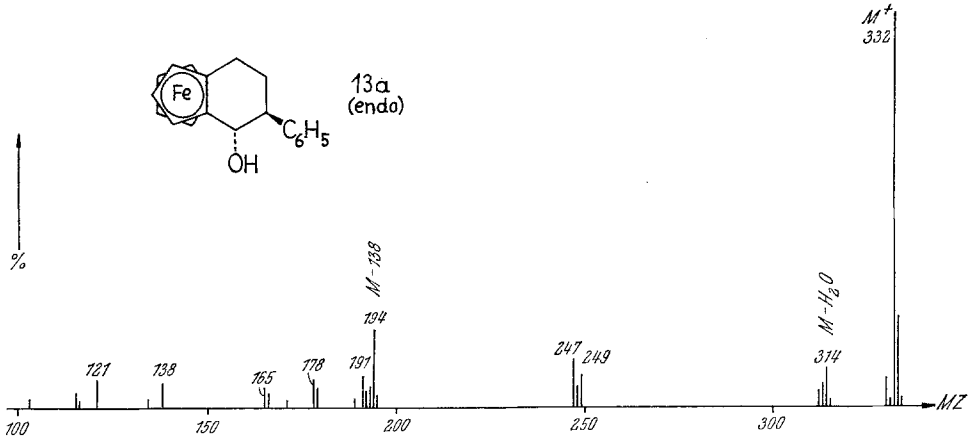


Abb. 9a

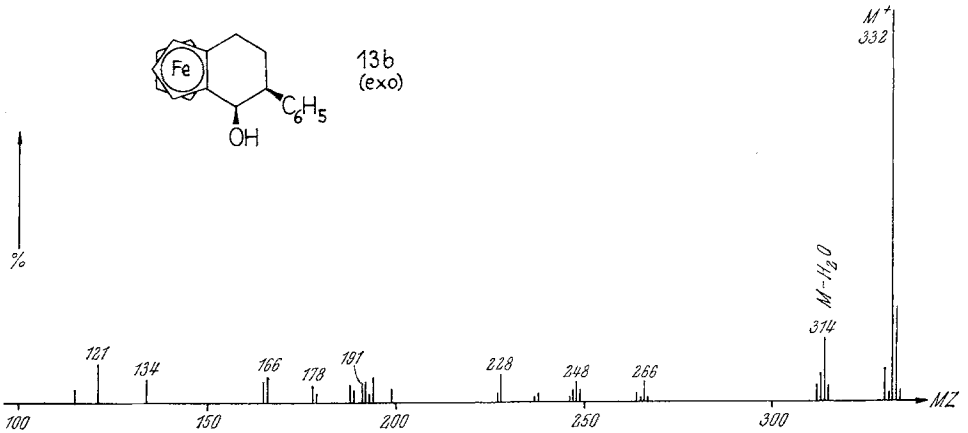
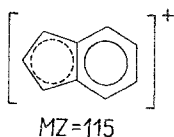


Abb. 9b

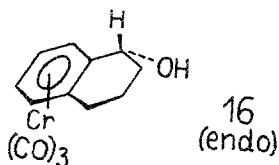
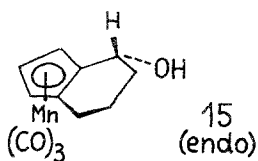
Abb. 9. MS der Verb. **13a** und **13b**

Die MS der phenylsubstituierten Carbinole **13a** und **13b** lassen ebenso deutlich den Unterschied zwischen *endo*- und *exo*-Isomeren erkennen:  $M-138 = 194$  bildet wieder bei der *endo*-Verbindung (**13a**) das Hauptfragment. Im übrigen verläuft die Fragmentierung vielfach ähnlich wie bei **12** (häufige Dehydrierungen!). Auch das stellungsisomere *endo*-Carbinol **14** folgt prinzipiell denselben Abbauegen.

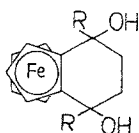
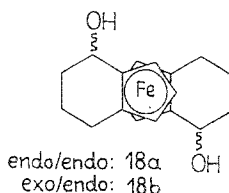
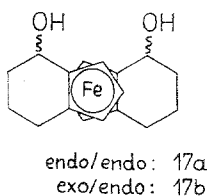
Als Vertreter von Metallocen-alkoholen mit einem anderen Zentralatom als Fe wurden die Spektren der Mn-Verbindung **15** und der Cr-Verbindung **16** untersucht (die zu **12a** analogen *endo*-Carbinole).



Ihr massenspektrometrischer Abbau verläuft recht übersichtlich:  
 Mn-Verbindung **15**:  $218 = M - 2 \text{ CO}$ ,  $190 = M - 3 \text{ CO}$  (vgl. <sup>9</sup>),  
 $172 = 190 - \text{H}_2\text{O}^*$ ,  $170 = 172 - \text{H}_2^*$ ,  $117 = 172 - \text{Mn}$ ,  $115 = 117 - \text{H}_2^*$ ,  
 $72 = \text{MnOH}^+$ ,  $55 = \text{Mn}^+$ .



Cr-Verbindung **16**:  $228 = M - 2 \text{ CO}$ ,  $200 = M - 3 \text{ CO}$ ,  $198 = 200 - \text{H}_2$ ,  
 $196 = 198 - \text{H}_2^*$ ,  $182 = 200 - \text{H}_2\text{O}^*$ ,  $180 = 198 - \text{H}_2\text{O}^*$ ,  
 $131 = 200 - \text{CrOH}$ ,  $69 = \text{CrOH}^+$ ,  $52 = \text{Cr}^+$ . Es besteht also auch hier die starke Tendenz zur Bildung aromatischer Systeme durch Dehydrierung.



endo/endo: R=H: **19a**, R=D: **19c**.

exo/endo: R=H: **19b**, R=D: **19d**.

Das Verhalten der vier bekannten Bis-( $\alpha$ -Hydroxytetramethylen)-ferrocene **17 a, b** und **18 a, b**, von denen je zwei (*endo/endo* und *exo/endo*) bei der Reduktion des *meso*-Diketons bzw. des *rac.* Diketons<sup>3</sup> entstehen, wurde kürzlich an anderer Stelle erörtert<sup>10</sup>.

Die beiden stereoisomeren homoanularen Diole **19a** und **19b** zeigen einen merkwürdigen Verlauf der Dehydratisierung.

Während beim *exo*—*endo*-Isomeren **19b** neben einer starken Spitze bei der *MZ* 236, entsprechend  $M-2\text{H}_2\text{O}$ , auch eine Spitze bei der

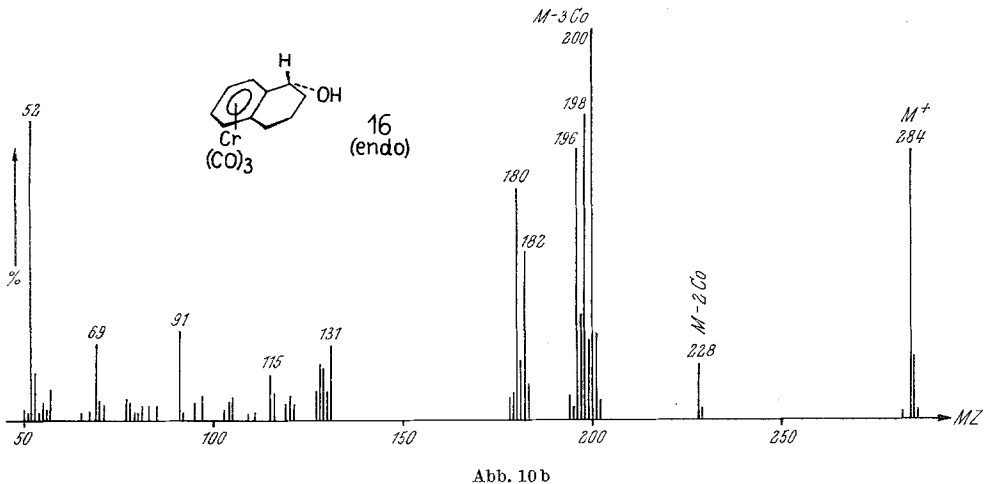
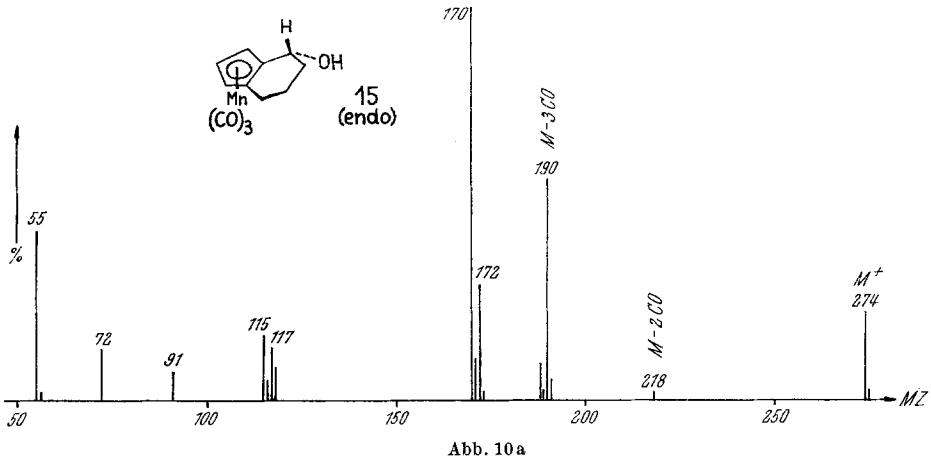


Abb. 10. MS der Verb. **15** und **16**

Masse 254 (=  $M-\text{H}_2\text{O}$ ) mit mittlerer Intensität zu finden ist, ist die der Abspaltung eines Molekels  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $M^+$  entsprechende Spitze beim *endo*—*endo*-Isomeren nur äußerst klein. Dementsprechend findet sich für den Übergang  $254-\text{H}_2\text{O} = 236$  nur bei **19b** eine metastabile Bande. Dagegen tritt bei beiden Isomeren eine metastabile Bande bei der Masse 205 auf, die einem Übergang  $M-36 = 236$  zugeordnet werden kann. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß hier beide Molekel  $\text{H}_2\text{O}$  synchron

eliminiert werden; dies wird offenbar durch die so erreichbare Aromatisierung begünstigt. In den *MS* der Dideuteroverbindungen **19c** und **19d** ist bei den  $H_2O$ -Eliminierungen kein Deuteriumverlust fest-

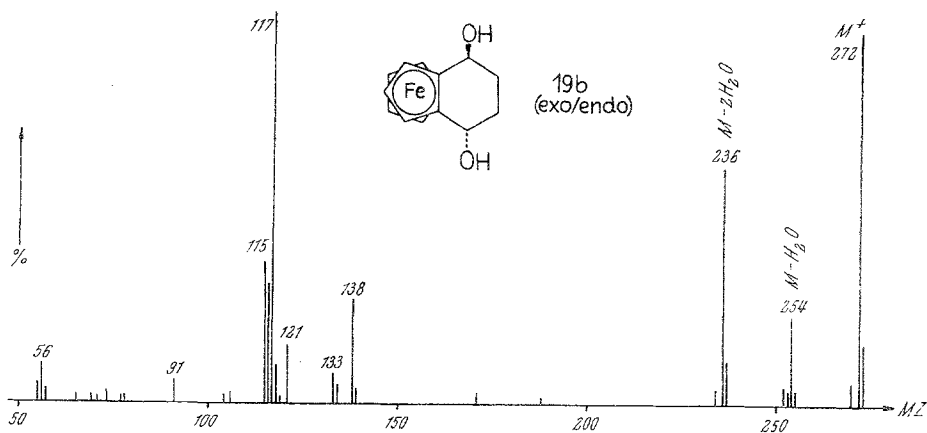
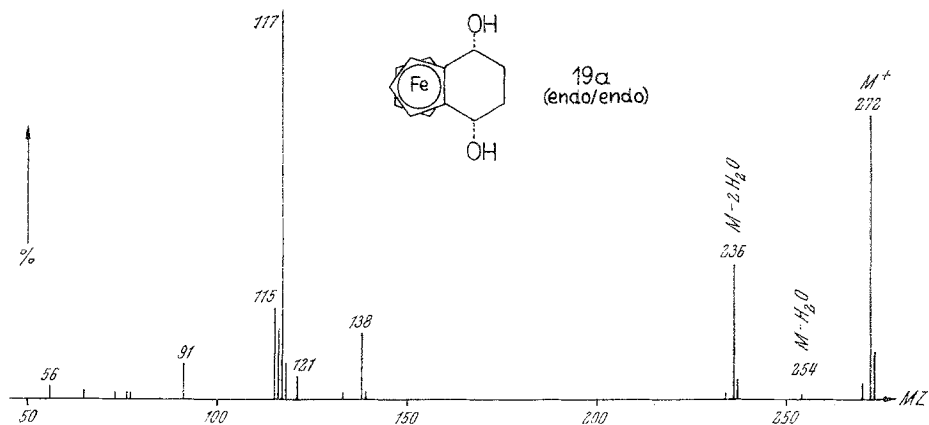


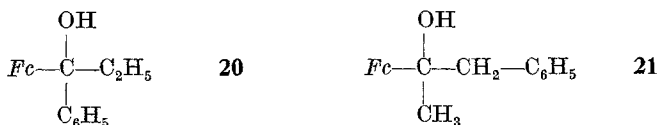
Abb. 11. *MS* der Verb. **19a** und **19b**

zustellen, was für eine 1,2-Eliminierung spricht. Das bei **19a** und **19b** verschiedene Intensitätsverhältnis 138/121 (vgl. Tab. 2) entspricht den Erwartungen. Die Basisspitze der *MZ* 117 entsteht durch Fe—Ring-Bindungsspaltung und Verlust beider OH-Gruppen ( $M-121-2\text{OH}$ ). Dehydrierung führt zu dem bereits mehrfach erwähnten Ion der Masse 115.

Schließlich wurden die beiden isomeren *tertiären Alkohole* **20** und **21** untersucht. **20** dehydriert wesentlich leichter als **21** ( $M = 320$ ,  $M-H_2O = 302$ ).



Bei beiden tritt auch die übliche kombinierte Abspaltung von  $H_2O$  und  $CP$  ein (Ion der  $MZ$  237). **21** erleidet als Hauptabbauweg den Verlust der Benzylgruppe ( $M-91 = 229$ ) und nachfolgende Abspaltung von  $43 ME (= C_2H_3O, *)$  zum Ion der Masse 186 (H-Wanderung an den  $CP$ -Ring!). Das Intensitätsverhältnis der Ionen 138/121 liegt mit 0,4 (bei **20**) und 0,2 (bei **21**) erheblich unter dem von vergleichbaren sek. Alkoholen.



Herrn *H. Falk* bin ich für die freundliche Bereitstellung von Substanzen und für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* danke ich für die großzügige Förderung, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* für die Ermöglichung dieser Arbeit. Das Massenspektrometer wurde in dankenswerter Weise vom Österreichischen Forschungsrat zur Verfügung gestellt.

### Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden auf einem Atlas CH 4-Gerät mit Vakuumschleuse und TO 4-Ionenquelle aufgenommen, die Verdampfungstemp. in der Ionenquelle betrug ca.  $40-70^\circ$ , die Elektronenenergie 70 eV.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach bekannten, in der Literatur beschriebenen Verfahren. Alle Substanzen wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie<sup>19</sup> auf ihre Einheitlichkeit überprüft, z. T. durch präparative Schichtchromatographie gereinigt.

Bezeichnung der Verbindung	Herstellung
<b>1—4</b>	<i>LAH</i> -Reduktion der Säuren,
<b>5—8, 10—14, 17, 18</b>	<i>LAH</i> -Reduktion der Ketone,
<b>9</b>	<i>LAH</i> -Reduktion des Dimethylesters,
<b>15, 16</b>	Natriumborhydrid-Reduktion der Ketone,
<b>19</b>	Unveröffentlichte Versuche von <i>H. Falk</i> ,
<b>20, 21</b>	Lit. <sup>20</sup>

#### Herstellung der deuterierten Verbindungen:

<b>5 b, 6 b, 11 b, 12 c, d</b>	<i>LAD</i> -Reduktion der Ketone,
<b>1 b, 9 b</b>	<i>LAD</i> -Reduktion der Methyl- bzw. Dimethylester,
<b>5 c</b>	Energische <i>LAD</i> -Reduktion von $\text{Fc}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , vgl. <sup>21</sup>
<b>12 e, 13 c</b>	Austausch der Ketone mit $\text{NaOD}/\text{THF}$ <sup>22</sup> und <i>LAH</i> -Reduktion.

<sup>19</sup> *K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. 92, 533 (1961).*

<sup>20</sup> *H. Egger und K. Schlögl, J. Organometall. Chem. 2, 398 (1964).*

<sup>21</sup> *K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. 94, 376 (1963).*

<sup>22</sup> Vgl.: *H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Structure Elucid. of Natural Prod. by Mass Spectrometry, San Francisco 1964, Vol. I, S. 19.*