

## Über den stufenweisen Abbau sekundärer und tertiärer Alkohole im Massenspektrometer

Von

**Manfred Kraft und Gerhard Spiteller**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1968)

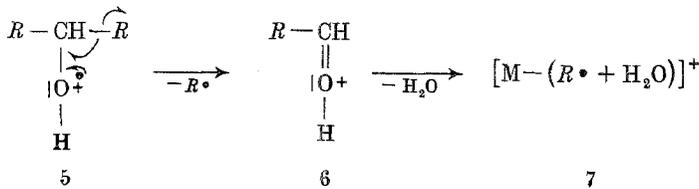
Höher molekulare sekundäre Alkohole werden im Massenspektrometer stufenweise abgebaut.

Als primäre Spaltprodukte entstehen aus den Molekülionen  $M-18$ -Fragmente und Schlüsselbruchstücke, die durch Bruch einer zur Hydroxylgruppe benachbarten C—C-Bindung gebildet werden ( $\alpha$ -Spaltung). Nahezu alle übrigen Fragmente entstehen durch weiteren Zerfall der  $\alpha$ -Spaltungsprodukte. Zunächst wird aus diesen Wasser eliminiert, danach  $C_nH_{2n}$ -Moleküle unter Bildung von  $C_nH_{2n-1}^+$ -Bruchstücken. Der Verlauf dieser Abbaureaktionen wurde mit Hilfe von deuteriummarkierten Verbindungen studiert.

Dagegen zeigen die  $\alpha$ -Spaltungsprodukte tertiärer Alkohole vorwiegend die Eliminierung von Alkoholmolekülen in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylreste. Dies konnte durch das Auffinden von Banden metastabiler Ionen belegt werden.

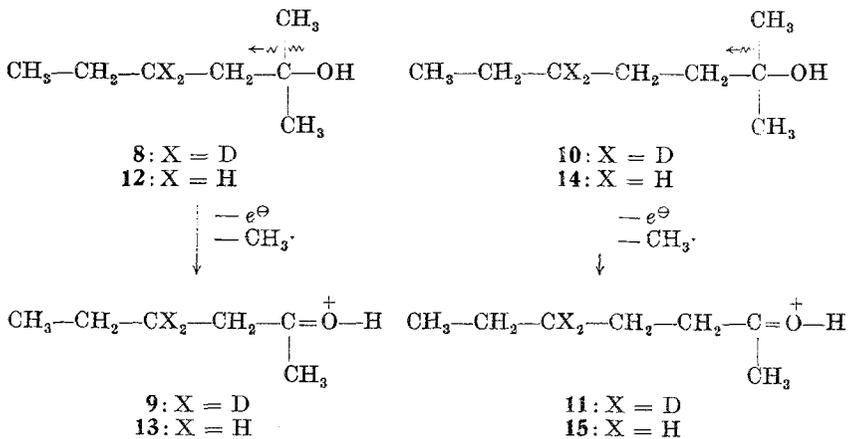
Secondary alcohols of higher molecular weight undergo stepwise fragmentation in the mass spectrometer. In a first step, parent molecular ions give rise to  $M-18$  fragments and key fragments formed by  $\alpha$ -cleavage, i.e. cleavage of carbon-carbon bonds  $\alpha$  to the hydroxyl group. Nearly all other fragments arise from further cracking of  $\alpha$ -cleavage products by elimination of water and  $C_nH_{2n}$  molecules producing  $C_nH_{2n-1}^+$  fragments. The course of this fragmentation was studied by means of deuterated compounds.  $\alpha$ -cleavage products of tertiary alcohols, however, eliminate alcohol molecules in dependence on the alkyl chain length. This was corroborated by the detection of peaks of meta-stabile ions.





Vom mechanistischen Standpunkt verdient die Wasserabspaltung aus **6** zu **7** großes Interesse, weil sie mit einer Reihe von Umlagerungsreaktionen verknüpft sein muß.

*Benz* und *Biemann* leiteten aus der Untersuchung der deuteriummarkierten tertiären Alkohole **8** und **10** ab, daß im Gegensatz zu den Molekülonen primärer Alkohole die Wasserabspaltung aus den Fragmentionen **9** und **11** nicht spezifisch verläuft: Aus beiden Bruchstücken wird zu je etwa 30% HDO eliminiert.



Wie eigene Untersuchungen zeigten, ist die Wasserabspaltung aus den Fragmentionen **13** und **15** der nicht deuterierten Verbindungen **12** und **14** ein Prozeß, der nur mit geringer Häufigkeit eintritt (die Ionen **13** und **15** erreichen nur 3% der Intensität der Basisspitze). Aussagen über das Ausmaß der HDO-Eliminierung aus **9** und **11** der deuterierten Verbindungen **8** und **10** werden durch die geringe Intensität dieser Bruchstücke eingeschränkt, denn bereits kleine Beiträge von Untergrundionen können erhebliche Abweichungen der Meßergebnisse zur Folge haben.

Um besseren Einblick in den Ablauf dieser und anderer Reaktionen zu gewinnen, untersuchten wir daher sekundäre Alkohole, in denen die Wassereliminierung aus Fragmentionen ein dominierender Prozeß ist.

So ist beispielsweise das Massenspektrum des 8-Pentadecanols (**16**) durch Schlüsselbruchstücke der Masse 210, 129, 111 und 69 gekenn-

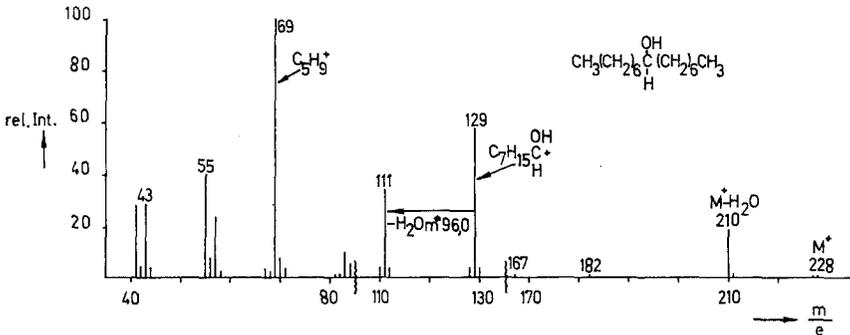


Abb. 1. Massenspektrum des 8-Pentadecanols, 70 eV, direkte Einführung, Ionenquellentemp. 70° C, Verdampfungtemp. 30° C

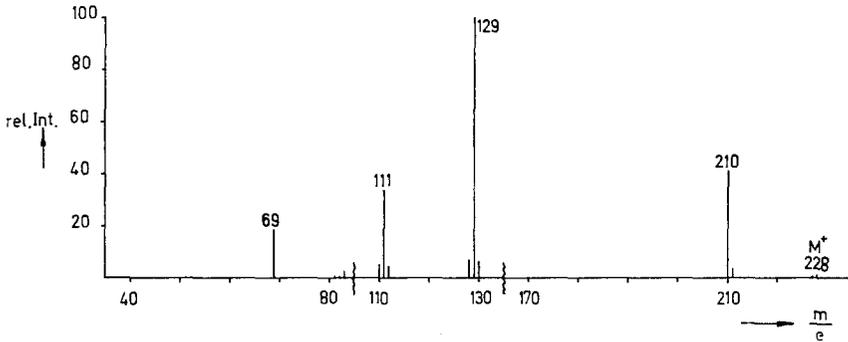


Abb. 2. Massenspektrum des 8-Pentadecanols, 18 eV, direkte Einführung, Ionenquellentemp. 70° C, Verdampfungtemp. 30° C

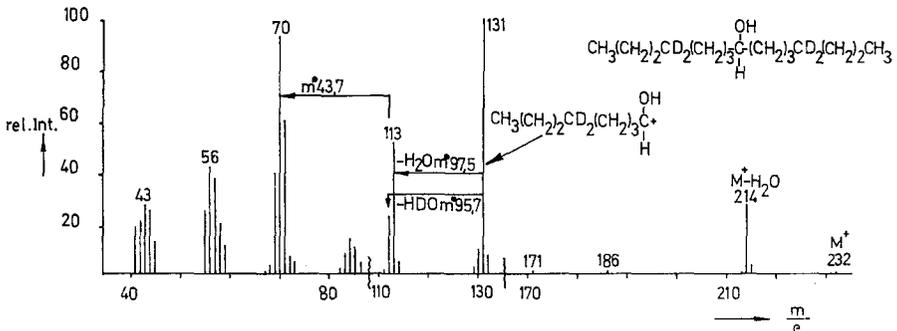
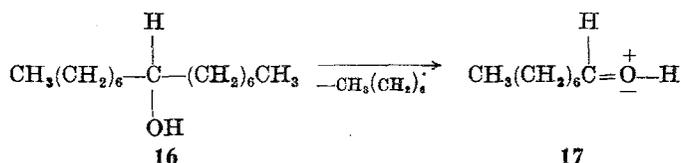


Abb. 3. Massenspektrum des 4,4,12,12-Tetradeutero-8-pentadecanols, Bedingungen wie bei Abb. 1

zeichnet (Abb. 1). Das Ion der Masse 210 entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Molekülion, jenes der Masse 129 (17) durch Bruch einer der zur Hydroxylgruppe benachbarten C—C-Bindungen. Aus diesem Ion wird

nun, wie eine metastabile Bande bei  $MZ$  96 beweist,  $H_2O$  eliminiert. Das resultierende Ion wird weiter abgebaut durch Verlust von  $C_3H_6$  zum Hauptfragment der Masse 69 (Bande eines metastabilen Ions bei  $MZ$  42,9; Summenformel  $C_5H_9^+$ )\*.



Analoge Hauptsplittingsreaktionen wurden auch in anderen sekundären Alkoholen beobachtet. Der Mechanismus der Abbaureaktionen wurde nun mit Hilfe deuterierter Verbindungen studiert.

### Molekülionen

Molekülionen wurden zwar in den meisten Spektren der von uns untersuchten sekundären Alkohole beobachtet, doch ist ihre Intensität meist nur sehr gering (unter 1% der Basisspitze). Selbst bei Aufnahme des Spektrums bei niedrigen Elektronenenergien und tiefer Ionenquellentemperatur steigt ihre relative Intensität nicht merkbar an. Sie können daher leicht übersehen werden.

### $M-1$ -Spitzen

Die Molekülionenspitzen sind begleitet von Fragmenten bei  $M-1$ , die die  $M^+$ -Spitzen oft an Intensität übertreffen. Wie deuterium-markierte Verbindungen zeigen, stammt der eliminierte Wasserstoff nahezu vollständig von dem C-Atom, das die Hydroxylgruppe trägt. Ähnliche Ergebnisse wurden schon früher bei der Untersuchung von Spektren deuterierter niedermolekularer Alkohole erhalten<sup>2, 5, 7-11</sup>.

### Wasserabspaltung aus dem Molekülion

Als Hauptfragment im hohen Massenbereich tritt ein  $M-18$ -Fragment auf. Der Vergleich des Massenspektrums des 7-Tridecanols (**18**, Abb. 4),

\* Für die genaue Massebestimmung danken wir Herrn Dr. W. Vetter, Hofmann La Roche AG, Basel.

<sup>7</sup> F. E. Condon, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4675 (1951).

<sup>8</sup> L. Friedmann und J. Turkevich, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1666 (1952).

<sup>9</sup> E. L. Eliel und T. J. Prosser, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4045 (1956).

<sup>10</sup> W. H. McFadden, M. Lounsbury und A. L. Wahrhaftig, Canad. J. Chem. **36**, 990 (1958).

<sup>11</sup> F. E. Condon, H. L. McMurry und V. Thornton, J. chem. Physics **19**, 1010 (1951).

mit seinem 4,4,10,10-Tetradeuteroderivat (19, Abb. 5), zeigt, daß die Wasserabspaltung so wie bei primären Alkoholen nahezu völlig spezifisch als 1,4-Eliminierung verläuft (Beteiligung von Wasserstoff aus anderen Methylengruppen zu maximal 0,5%).

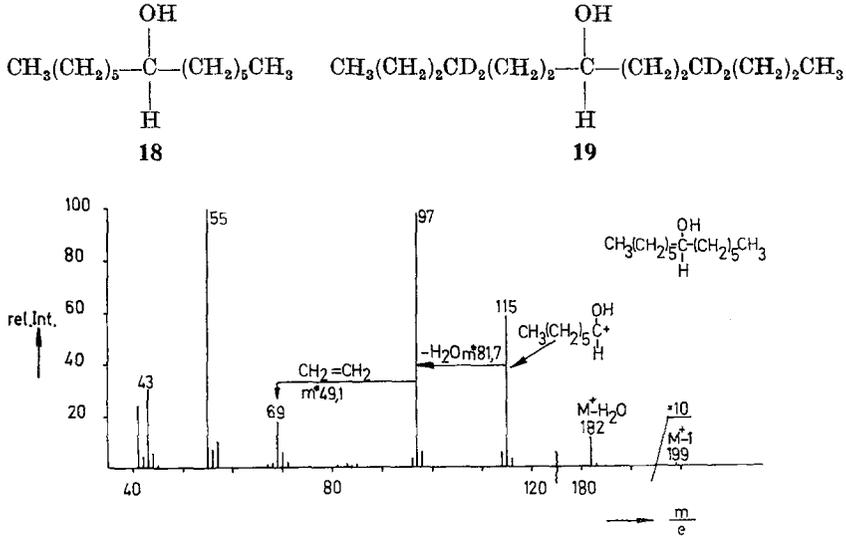


Abb. 4. Massenspektrum des 7-Tridecanols, 70 eV, direkte Einführung, Ionenquellentemp. 70° C, Verdampfungtemp. 30° C

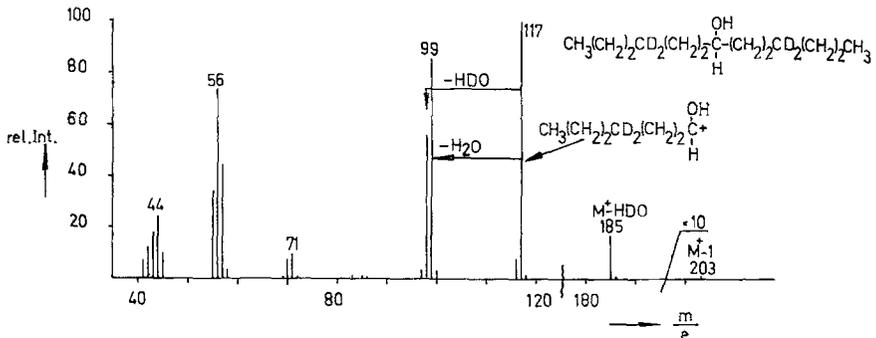


Abb. 5. Massenspektrum des 4,4,10,10-Tetradeuterio-7-tridecanols, Bedingungen wie bei Abb. 4

*Fragmente, die durch Bruch einer zur Hydroxylgruppe benachbarten C—C-Bindung entstehen, und ihre Folge-Abbauprodukte*

Gegenüber der Wassereliminierung aus den Molekülonen ist die Spaltung einer zur Hydroxylgruppe benachbarten C—C-Bindung noch mehr begünstigt (siehe 5 → 6).

Wie Messungen von Spektren schwach angeregter Moleküllionen ergeben, wird bei ungleicher Größe der Alkylreste eine bevorzugte Abspaltung des schwereren Restes in Spektren, die bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen wurden, vorgetäuscht, weil die entstehenden Spaltungsprodukte größerer Masse eine höhere Zerfallswahrscheinlichkeit besitzen (vgl. Abb. 6 und 7).

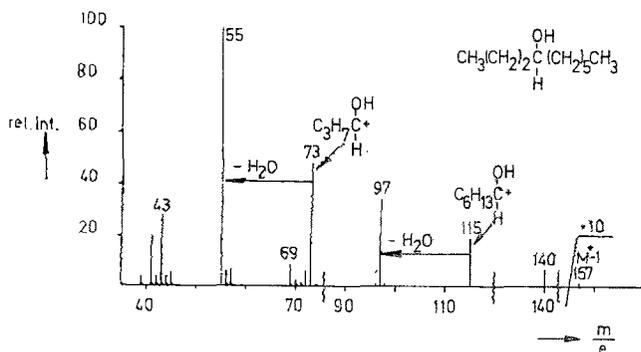


Abb. 6. Massenspektrum des 4-Decanols, 70 eV, direkte Einführung (Kühlstab), Ionenquellentemp. 70° C

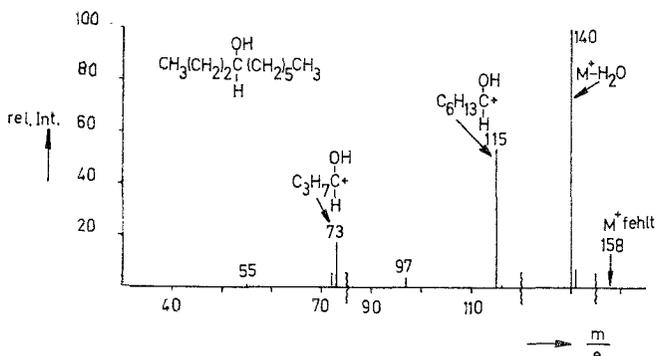


Abb. 7. Massenspektrum des 4-Decanols, 15 eV, sonstige Bedingungen wie bei Abb. 6

Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich bei der Untersuchung der Spektren unsymmetrischer Ketone<sup>12, 13</sup> und Äther<sup>13</sup> gemacht.

Der weitere Zerfall der „ $\alpha$ -Spaltungsprodukte“ führt zunächst zum Verlust eines Wassermoleküls. Die Intensität der dadurch entstehenden Ionen variiert in Abhängigkeit von der Kettenlänge sehr stark (vgl. Tab. 1).

Die geringe Intensität des Wasserabspaltungsproduktes im Spektrum des 3-Pentanol im Vergleich zu entsprechenden Fragmenten aus Alko-

<sup>12</sup> M. Kraft und G. Spiteller, Ann. Chem. **712**, 28 (1968).

<sup>13</sup> W. Carpenter, A. M. Duffield und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6167 (1967).

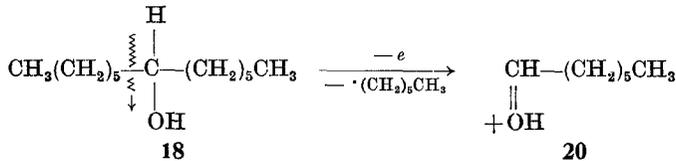
Tabelle 1

Alkohol	rel. Int. des $C_nH_{2n-1}^+$ -Ions 7 zu dem $\alpha$ -Spaltungsprodukt 6
$(C_2H_5)_2$ CHOH	26%
$(C_3H_7)_2$ CHOH	132%
$(C_4H_9)_2$ CHOH	172%
$(C_5H_{11})_2$ CHOH	156%
$(C_6H_{13})_2$ CHOH	173%
$(C_7H_{15})_2$ CHOH	59%
$(C_8H_{17})_2$ CHOH	11%
$(C_9H_{19})_2$ CHOH	4%

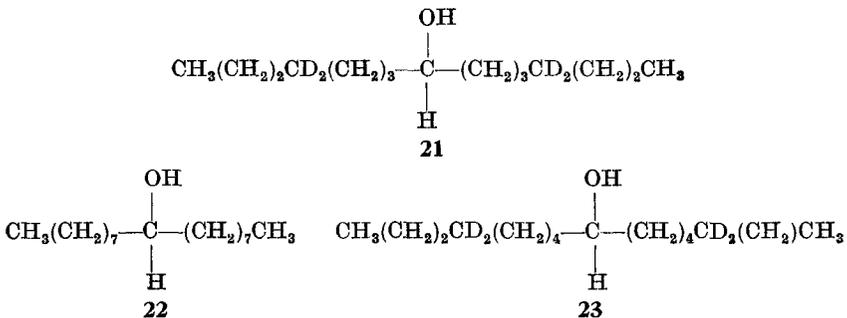
holen größerer Kettenlänge deutet darauf hin, daß die Wasserabspaltung erst bei genügend langen Alkylresten (mindestens 3 C-Atome) begünstigt ist.

Die starke Abnahme des Intensitätsverhältnisses zwischen den Ionen **6** und **7** bei 8-Pentadecanol und höheren sekundären Alkoholen hängt nicht mit einer verminderten Tendenz zur Wasserabspaltung aus **6** zu **7** zusammen, sondern ist zurückzuführen auf eine erhöhte Zerfallswahrscheinlichkeit dieser Fragmente **7** größerer Masse.

Wie das Spektrum des 4,4,10,10-Tetradeutero-7-tridecanols (**19**, Abb. 5) zeigt, verläuft die Wasserabspaltung aus dem Ion **20** nur zu etwa 40% als 1,4-Eliminierung.



Der Vergleich des Spektrums des 8-Pentadecanols (**16**, Abb. 1) mit seinem 4,4,12,12-Tetradeuteroderivat **21** (Abb. 3) ergibt, daß zu weiteren 30% eine 1,5-Eliminierung erfolgt. In geringem Umfang erfolgt auch eine 1,6-Eliminierung, wie aus dem Vergleich der Spektren des 9-Heptadecanols (**22**, Abb. 8) und seines 4,4,14,14-Tetradeuteroderivates **23** (Abb. 9) ableitbar ist.



Wahrscheinlich ist die Unspezifität der Wassereliminierung auch von der Kettenlänge abhängig, so daß die ermittelten Werte nur angenähert allgemeine Bedeutung haben. Immerhin läßt sich erkennen, daß vorzugsweise 6- und 7-gliedrige Übergangszustände ausgebildet werden.

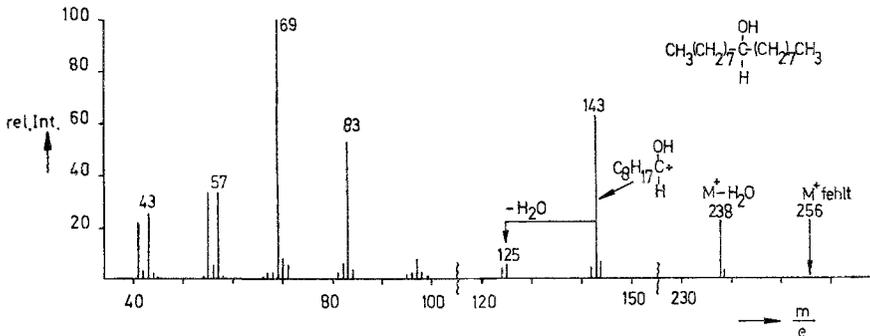


Abb. 8. Massenspektrum des 9-Heptadecanols, 70 eV, direkte Einführung, Ionenquellentemp. 70° C, Verdampfungstemp. 30° C

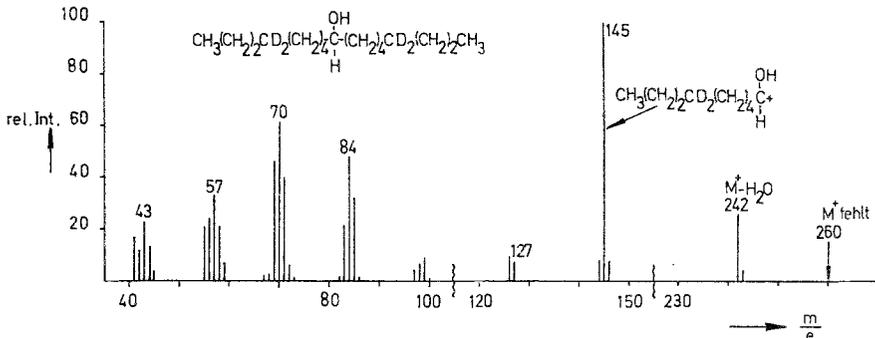


Abb. 9. Massenspektrum des 4,4,14,14-Tetradeutero-9-heptadecanols, 70 eV, Bedingungen wie bei Abb. 8

Der Mechanismus der Wasserabspaltung aus dem  $\alpha$ -Spaltungsprodukt läßt sich aus den Spektren der deuterierten Verbindungen und durch folgende Überlegungen erschließen:

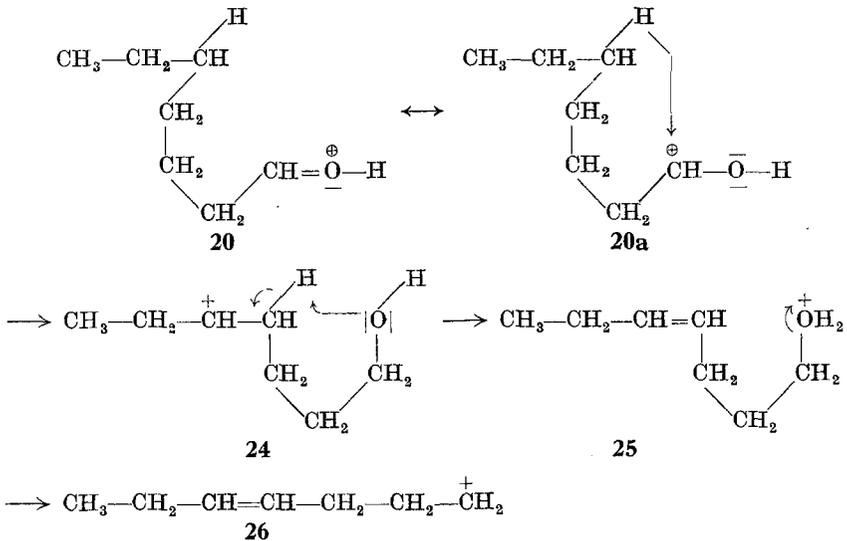
Voraussetzung für die Wasserabspaltung aus dem Fragmentation der allgemeinen Struktur **6** ist die Verschiebung eines Wasserstoffs aus der Kette an den Sauerstoff. Das Sauerstoffatom in **6** besitzt ein Elektronenoktett.

Die Verschiebung eines Hydridions aus der Kette zum Sauerstoff ist nicht möglich, weil dadurch am Sauerstoff ein Elektronenüberschuß entsteht. Die Umlagerung eines Wasserstoffatoms ist wegen des Fehlens eines radikalischen Zentrums am Sauerstoff auszuschließen. Bei beiden

Reaktionen müßten zusätzlich nicht-aktivierte Bindungen gespalten werden, so daß auch energetische Gründe gegen derartige Reaktionen sprechen. Bei der Wanderung eines Protons zum Sauerstoff entstünde an diesem eine doppelt positive Ladung und an dem Kohlenstoff, dem das Proton entzogen worden wäre, eine negative Ladung. Aus elektrostatischen Gründen ist eine solche Ladungstrennung innerhalb des Moleküls nicht möglich.

Die Reaktion muß daher mit einer Hydridionverschiebung zum Carbinol-Kohlenstoffatom eingeleitet werden.

Offensichtlich reagiert **20** in der Resonanzformel **20a** unter Umlagerung eines Hydridions aus einer sterisch günstig gelegenen Methylengruppe, so daß an dem betreffenden Kohlenstoffatom ein positives Ladungszentrum entsteht **20a**  $\rightarrow$  **24**:



Dadurch werden die Wasserstoffe an den benachbarten Methylengruppen aktiviert. Der nukleophile Angriff der freien Elektronen am Sauerstoff führt zur Abspaltung eines Protons von einer der aktivierten Methylengruppen **24**  $\rightarrow$  **25**. Aus **25** erfolgt schließlich die Wasserabspaltung zu **26**. Die Unspezifität der Wassereliminierung aus dem Fragment der  $\alpha$ -Spaltung ist also durch die unspezifische Umlagerung eines Hydridions zum positiven Carbinol-Kohlenstoff im ersten Reaktionsschritt bedingt.

#### Die Bildung der $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ -Fragmente

Aus Spektren schwach angeregter Moleküle läßt sich ableiten, daß die  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ -Fragmente, z. B. das Ion der Masse 69 im Spektrum des

8-Pentadecanols (**16**, Abb. 1) im Zuge sekundärer Abbaureaktionen entstehen (Abb. 2). Banden metastabiler Ionen zeigen, daß diese Spaltstücke aus den Bruchstücken der Struktur **26** und entsprechenden Doppelbindungsisomeren durch Verlust von  $C_nH_{2n}$ -Molekülen gebildet werden.

Aus den Spektren der deuterierten Verbindungen geht hervor, daß derartige Zerfallsreaktionen mit äußerst komplexen Umlagerungen verknüpft sind. Offenbar ist ein Abbau der Kohlenstoffkette von **26** und dessen Isomeren von beiden Seiten der Kette möglich. So zerfällt beispielsweise das  $\alpha$ -Spaltungsprodukt des 8-Pentadecanols nach der Wasserabspaltung zu einem Hauptfragment der Masse 69. Ist das Wasserstoffatom am Carbinol-Kohlenstoffatom durch Deuterium ersetzt, so wird diese Spitze zu etwa 54% zur Masse 70 verschoben. Demnach muß in einem Teil dieses Spaltstückes noch das ursprüngliche Carbinol-Kohlenstoffatom enthalten sein. Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn die  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen durch  $CD_2$  ersetzt sind. Der komplexe Verlauf der Abbaureaktionen erlaubt nach unseren bisherigen Untersuchungsergebnissen keine mechanistische Formulierung.

Bei Olefinen treten ähnlich komplexe Umlagerungen vor der Fragmentierung ein, so daß aus dem Massenspektrum die Lage der Doppelbindung nicht zu erschließen ist <sup>14</sup>.

#### *Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffbruchstücke*

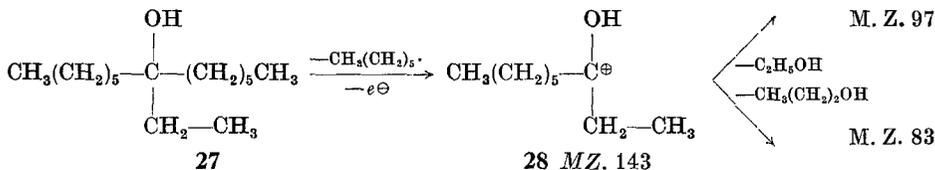
Mit steigender Kettenlänge nimmt die Neigung zur Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffbruchstücke der Masse 43, 57, 71 usw. zu. Die Reaktionswege, die zur Bildung dieser Bruchstücke führen, haben wir bisher nicht mit Sicherheit klären können. Möglicherweise entstehen sie aus den  $M-H_2O$ -Fragmenten. Die Alternativen der direkten Bildung aus Molekülonen, die an C—C-Bindungen durch Eliminierung eines  $\sigma$ -Elektrons ionisiert wurden, ist unwahrscheinlich: In diesem Falle müßte die positive Ladung mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit am Sauerstoff-haltigen und am Kohlenwasserstoff-haltigen Molekülteil verbleiben. Auch bei Aufnahme von Spektren schwach angeregter Moleküle konnten wir aber zwischen dem Fragment der  $\alpha$ -Spaltung und dem Molekülion keinerlei Fragmente der Summenformeln  $C_nH_{2n+1}O^+$  nachweisen.

#### *Abbaureaktionen tertiärer Alkohole*

In tertiären Alkoholen ist die Wasserabspaltung aus den Molekülionen nahezu völlig unterdrückt. Hauptspaltungsprodukte entstehen durch Verlust eines der Alkylreste, da das dadurch entstehende Frag-

<sup>14</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, in: „Mass Spectrometry of Organic Compounds“, Holden-Day, Inc., San Francisco 1967, S. 55.

ment durch den zusätzlichen induktiven Effekt des zweiten Alkylrestes besonders gut stabilisiert ist. Das Bruchstück von der  $\alpha$ -Spaltung wird nun im Gegensatz zu den sekundären Alkoholen nicht unter Verlust von einem Wassermolekül, sondern unter Abspaltung von Alkoholmolekülen abgebaut. So entsteht beispielsweise als eines der Hauptspaltprodukte aus 7-Äthyl-7-tridecanol (27, Abb. 10) ein Fragment der Masse 143 (28), das seinerseits — worauf das Auftreten der Banden metastabiler Ionen



bei  $MZ$  48,2 und 65,8 hinweist — unter Verlust von Propanol bzw. Äthanol zu Ionen der Masse 97 bzw. 83 weiter zerfallen kann. Folgeabbauprodukte werden aus diesen Ionen durch Verlust von Äthylen gebildet. Systematische Markierungsversuche zur Klärung der Mechanismen dieser Abbaureaktionen wurden bisher nicht unternommen.

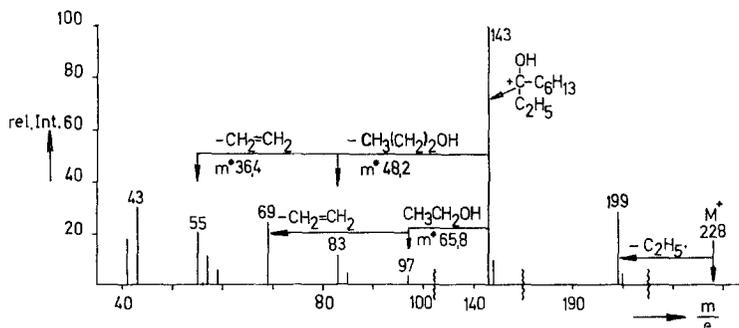


Abb. 10. Massenspektrum des 7-Äthyl-7-tridecanols, 70 eV, direkte Einführung, Ionenquellentemp. 70° C, Verdampfungstemp. 30° C

### Experimenteller Teil

Die deuteriummarkierten sekundären Alkohole wurden aus den entsprechenden Ketonen<sup>12</sup> durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid erhalten.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH 4-Gerät unter den jeweils angegebenen Bedingungen aufgenommen. Flüssigkeiten wurden an Aktivkohle adsorbiert, mit Hilfe eines Kühlstabs in die Ionenquelle eingebracht und dort verflüchtigt.

Wir danken der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ und dem „Fonds der chemischen Industrie“ für finanzielle Unterstützung.