

Elektronenstoß-induzierte Spaltung der Stilben-Doppelbindung

2. Teil: Untersuchungen zum Mechanismus

Klaus K. Mayer*, Silvia Prior und Wolfgang Wiegerebe

Naturwissenschaftliche Fakultät IV — Chemie und Pharmazie, Universität
Regensburg, D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 16. Mai 1985. Angenommen 4. Juni 1985)

Electron-Impact Induced Fission of the Stilbene Double Bond

Electron impact ionization succeeded by a twofold 1,5-H-shift causes fission of the double bond in stilbenes with a β -aminoethyl-(**1**) or a β -phenylethyl-(**4**) sidechain in *o*-position leading to ions at m/z 278 and m/z 253, respectively. Deuteriation and analysis of metastable ions reveal formation of indene cations at m/z 175 after benzylic cleavage of the side chains in **1** and **4**. The *McLafferty* fragment of **1** cyclizes to an indanyl radical-cation which is the precursor of the dimethoxybenzyl cation at m/z 151.

(*Keywords: Stilbenes, cleavage under EI-conditions; Metastable ion analysis; Deuteriated compounds*)

Einleitung

In unserer vorangehenden Arbeit^{1a} über die EI-induzierte Spaltung der Stilbendoppelbindung haben wir die Synthesen der Verbindungen **1**—**5** (s. Schema 1 in^{1a}) beschrieben, an denen die hier dargestellten massenspektrometrischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Der elektronenstoß-induzierte Zerfall der Urethane **1**—**3** zeigt neben den aus einer *McLafferty*-Umlagerung bzw. Benzylspaltung stammenden Fragmenten (M^+ —103 u bzw. 116 u)² einen strukturanalytisch signifikanten Bruch der Doppelbindung nach vorhergehender Wasserstoffverschiebung^{1b}. Bei unsubstituierten Stilbenen wird diese Fragmentierung nicht beobachtet³; sie tritt jedoch bei *o*-Methoxystilbenen in geringem Maße auf⁴. Ein analoges Verhalten wurde für Narceinimid-Derivate⁵ und Desescholinin⁶ beschrieben.

Diese für die massenspektrometrische Identifizierung *o*-substituierter Stilbene vom Strukturtyp **1** interessante Spaltung veranlaßte uns, den Zerfall der Molekülionen und die Genese strukturbeweisender Schlüsselionen am Beispiel von **1** ($R = H$)^{1a} bzw. **1 d₂** (Abb. 1) zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die EI-MS (70 eV) von **1** und **1 d₂**. Die Fragmentierung der aliphatischen Seitenkette führt zu Ionen hoher Intensität: *McLafferty*-Umlagerung zum Ion bei m/z 326 (**1 d₂**: 328) und Benzylspaltung zu m/z 313 (314) bzw. m/z 116 (117); dieses Ion zerfällt anschließend zu m/z 72 (73) und m/z 44 (45)².

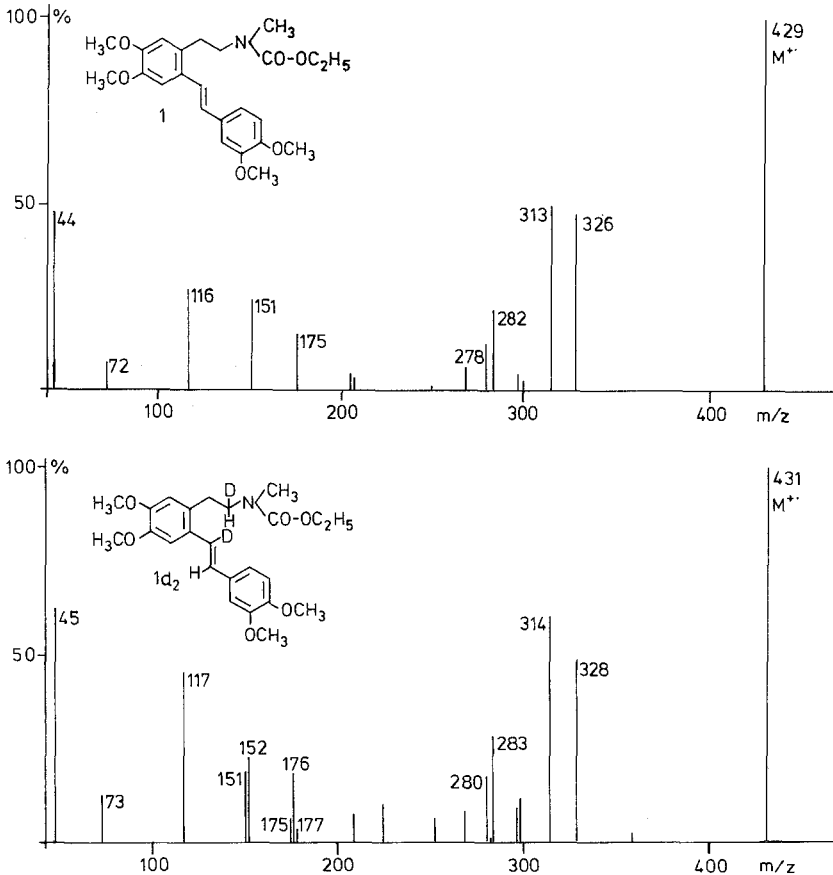


Abb. 1. EI-MS (70 eV) von **1** und **1 d₂**

Unsere ursprüngliche Arbeitshypothese einer zweifachen 1,5-H-Verschiebung in den M^{++} (Lit. ^{1b}) könnte die Ionen bei m/z 278 und 151 (**1**), bei m/z 278 und 91 (**3**) und bei m/z 280 (**1 d₂**) erklären, nicht jedoch die Entstehung des Ions bei m/z 152 aus **1 d₂**. Somit wurden weitergehende Messungen notwendig; wir haben daher die Genese der Fragmente an metastabilen Ionen im 1. feldfreien Raum (1. FFR) eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers mit der B/E und B²/E linked scan-Technik untersucht.

Tabelle 1. *MI-MS (B/E — linked scan) signifikanter Ionen aus 1⁺⁺ und 1 d₂⁺⁺ (70 eV)*

Verbindung	Ion	Fragmente (m/z , % $\sum F$)
1	429	326 (77.6) 313 (11.7) 278 (10.6) 151 (< 0.5)
1 d₂	431	328 (76.2) 314 (12.6) 280 (11.1) 151 (< 0.5)
1	326	325 (16.6) 311 (15.3) 295 (45.6) 188 (4.5) 175 (< 0.5) 151 (17.8)
1 d₂	328	327 (20.7) 326 (2.2) 313 (12.4) 297 (42.8) 190 (3.3) 176 (< 0.5) 177 (< 0.5) 152 (10.2) 151 (8.3)
1	313	311 (7.6) 298 (11.5) 297 (6.6) 282 (53.9) 176 (0.5) 175 (19.9)
1 d₂	314	312 (4.8) 311 (2.4) 299 (12.2) 298 (8.5) 283 (50.9) 176 (17.5) 175 (3.7)
1	278	250 (53.2) 247 (10.6) 234 (4.3) 232 (3.4) 221 (4.3) 206 (6.3) 204 (14.0) 175 (3.9).

Mittelwerte aus 3 Messungen.

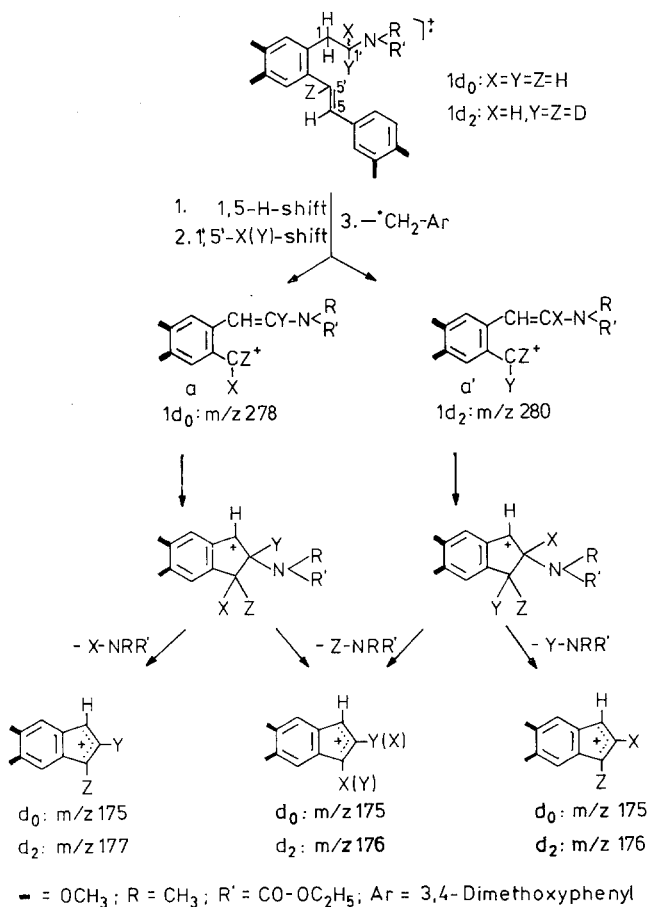
Tabelle 2. *Vorläuferionen (B²/E — linked scan) signifikanter Ionen aus 1⁺⁺ und 1 d₂⁺⁺ (70 eV)*

Verbindung	Ion (m/z)	Vorläuferionen (m/z , % $\sum F$)
1	278	429 (100%)
1 d₂	280	431 (100%)
1	175	326 (1%), 313 (94%), 278 (2%), 206 (2%) 176 (1%)
1	151	429 (2%), 326 (98%).

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Nach Tab. 1 und 2 entsteht das Bruchstück bei m/z 278 ($1d_2$: m/z 280) unmittelbar und ausschließlich aus dem Molekülion. Das komplementäre Fragment bei m/z 151 stammt hingegen überwiegend aus dem Produkt der *McLafferty*-Umlagerung bei m/z 326 (328) und nur zu einem sehr geringen Teil direkt aus M^+ bei m/z 429 (431). Damit ist die diskutierte zweifache 1,5-H-Verschiebung als Erklärung für die Genese von m/z 151 nicht ausreichend. Ebenso wird das Fragment bei m/z 175 aus **1**, das sich formal mit dem Ion bei m/z 151 zum *McLafferty*-Ion ergänzt, aus mehreren Vorstufen gebildet, von denen das Produkt der Benzylspaltung (s. Schema 2) bei m/z 313 die weitaus wichtigere ist (94% $\sum F$), während m/z 278 (s. Tab. 2) nur 2% beiträgt. Diese Befunde werden in den Schemata 1—3 interpretiert.

Schema 1

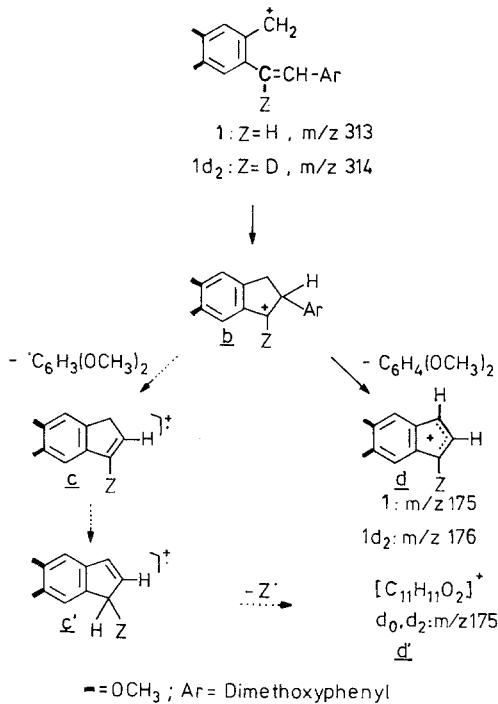


1. m/z 278 (Schema 1): Die $M^{+\cdot}$ von **1** bzw. **1d₂** isomerisieren sich durch zweifache 1,5-Wasserstoffverschiebung. Bruch der bisbenzylicsen C—C-Einfachbindung liefert die Schlüsselionen **a** (m/z 278) und **a'** (m/z 280). Eine Cyclisierung von **a** und **a'** zu Indanyl-Kationen⁷, die durch Abbau der Urethanfunktion weiter zerfallen (s. Tab. 1), kann die Bildung der Ionen bei m/z 175 (**d₀**) und m/z 176 sowie m/z 177 (**d₂**) erklären, ist aber für die Genese dieser Ionen von untergeordneter Bedeutung (s. Tab. 2). Eine partielle Isomerisierung von **a** und **a'** zu Dihydroisochinolinium-Ionen^{5,6} ist nicht auszuschließen.

2. m/z 175 (Schema 2): Hauptquelle dieses Ions ist das Produkt der Benzylspaltung bei m/z 313 (s. Tab. 2). Dieses kann sich zu einem Indanylkation **b** umlagern⁷, aus dem im 1. FFR 1,2-Dimethoxybenzol zu **d** abgespalten wird⁸.

Der geringe Anteil von Ionen bei m/z 175, der beim Zerfall metastabiler Ionen der Masse 314 (**1d₂**) entsteht, läßt sich über die mit schwachen Signalen belegte Reaktionsfolge **b** → **c'** erklären (s. Tab. 1 und 2): Das Indanylkation **b** verliert ein Dimethoxyphenyl-Radikal unter Bildung von

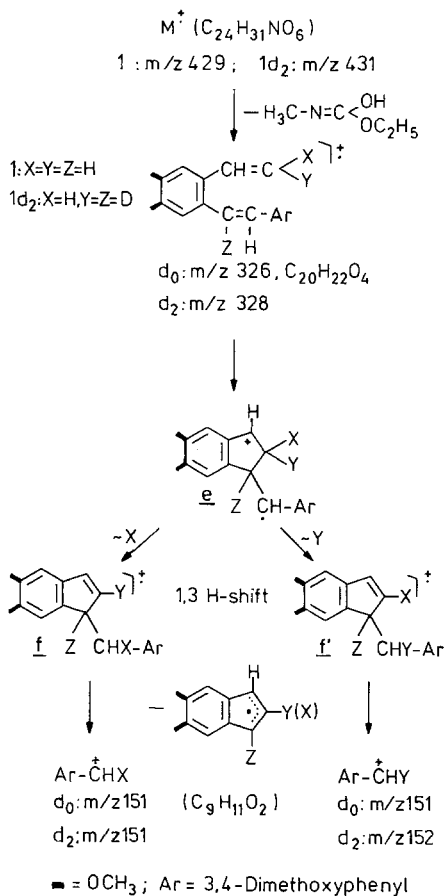
Schema 2



c, das sich durch zweifache 1,5-H-Verschiebung zu **c'** isomerisiert⁹ und durch D'-Verlust in das Indenylkation **d'** (m/z 175) übergeht^{7, *}.

3. m/z 151 (Schema 3): Das Ion $C_9H_{11}O_2^+$ (m/z 151) entstammt nahezu ausschließlich dem Ion der *McLafferty*-Umlagerung bei m/z 326, ein sehr geringer Teil aus den durch H-Umlagerungen isomerisierten Molekülionen (s. Schema 1 und Tab. 2).

Schema 3



* Die vorgeschlagenen Ionenstrukturen in den Schemata 1—3 dienen der Rationalisierung unserer Meßergebnisse. Ein Strukturbeweis ist weiteren Untersuchungen vorbehalten. Zur Problematik unsubstituierter Indanyl ($C_9H_9^+$)- und Indenyl ($C_9H_7^+$)-Kationen vergleiche Lit.^{7a-e}.

Nach zumindest teilweiser Isomerisierung von m/z 326 zum Radikal-kation **e** (Schema 3) und anschließender 1,3-Wasserstoffverschiebung zu den isotopomeren Inden-Ionen **f** und **f'**⁷ wird die exocyclische Benzylbin-dung gespalten, wobei die Ladung überwiegend vom 3,4-Dimethoxybenzylion übernommen wird. Im MI-MS von **1 d**₂ ist die Bildung von $C_9H_{11}O_2^+$ (m/z 151) und $C_9H_{10}DO_2^+$ (m/z 152) im Verhältnis von etwa 45 : 55 nachweisbar. Dieses Verhältnis zeigt, daß *X* und *Y* in **e** mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit auf das zur 3,4-Dimethoxyphenylgruppe α -ständige C-Atom übertragen werden.

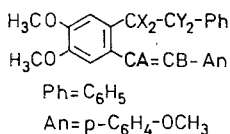
Nach unseren Untersuchungen stammt von den für *o*-alkylsubstituierte Stilbene des Typs **1** strukturanalytisch interessanten Schlüsselionen nur das bei m/z 278 allein aus dem Molekülion. Es enthält *X* und *Y*. Das Fragment m/z 151 entsteht dagegen überwiegend aus dem Produkt der *McLafferty*-Umlagerung; es enthält ein vormals zum N α -ständiges H-Atom.

Das Fragment bei m/z 175 aus **1** wird durch Benzylspaltung zu m/z 313, anschließende Cyclisierung und Eliminierung eines neutralen Aromaten (1,2-Dimethoxybenzol) gebildet. Auch in **2** wird die zentrale Doppelbindung fragmentiert: Unsere strukturanalytische Aussage gilt demnach auch für diese Verbindung. **2 d**₂ zeigt jedoch Benzylbruchstücke bei m/z 151 und m/z 152, letzteres enthält ein D-Atom. Die zum N α -ständige CH_3 -Gruppe bewirkt zudem weitere Zerfallreaktionen, die im Zusammenhang mit der Stilbenspaltung weiter untersucht werden müssen.

Nach unserer Interpretation der Spaltung von Stilben-Doppelbindungen ist die N-Funktion — entgegen der Auffassung von *Dolejs*⁶ — keine notwendige Voraussetzung.

Zur Prüfung unseres Vorschlags zum Fragmentierungsmechanismus untersuchten wir deshalb auch das **1** verwandte N-freie Stilben **4 a** und seine spezifisch deuterierten Derivate **4 b—4 f** (Schema 4).

Schema 4



4

- 4 a** $X = Y = A = B = H$
4 b $X = D, Y = A = B = H$
4 c $Y = D, X = A = B = H$
4 d $X = Y = D, A = B = H$
4 e $B = D, X = Y = A = H$
4 f $B = D, X = Y = A = H$

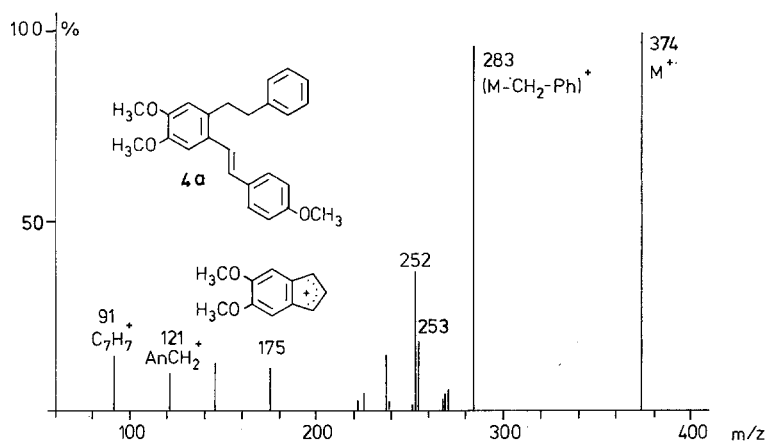
Abb. 2. EI-MS (70 eV) von **4a**

Abb. 2 zeigt das EI-MS (70 eV) von **4a**. Hauptreaktion von M^+ ist Benzylspaltung zum Ion bei m/z 283; daneben wird der Verlust von 121 u ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$) beobachtet ($\rightarrow m/z$ 253). Bei der N-freien Modells substanz **4a** wird demnach ebenso die Doppelbindung unter Wanderung von H-Atomen an die olefinischen C-Atome gebrochen. Für eine detaillierte Untersuchung dieser H-Verschiebungen wurde das Verhalten einheitlich deuterierter metastabiler M^+ von **4b–4f** im 1. FFR (B/E linked scan) geprüft (Tab. 3); so konnten im Bereich der Schlüsselionen $[M - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3]^+$ störende Überlagerungen mit Sekundärfragmenten (**4a**: m/z 252), insbesondere aus $[M - \text{C}_7\text{H}_7]^+ = m/z$ 283 stammend, ausgeschlossen werden.

Tabelle 3. MI-MS (1. FFR, B/E — linked scan; 70 eV) von **4a–4f**

Verbindung	M^+ m/z	Tochterionen (m/z , % $\sum F$)
4a	374	283 (89.8) 282 (0.9) 253 (7.8) 164 (1.5)
4b	376	285 (75.9) 284 (9.3) 254 (8.5) 253 (3.7) 166 (2.6)
4c	376	284 (11.8) 283 (76.5) 255 (8.8) 165 (2.9)
4e	375	284 (77.1) 283 (6.8) 254 (13.0) 165 (3.1)
4f	375	284 (72.8) 283 (11.8) 254 (3.3) 253 (9.2) 164 (2.9)
4d	378	286 (11.1) 285 (69.2) 284 (7.3) 256 (5.9) 255 (3.9) 167 (2.6)

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Das im 1. FFR zerfallende M^{++} (m/z 374) von **4a** verliert bevorzugt ein $\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ -Radikal ($\rightarrow m/z$ 283), alternativ aber auch eine p -Methoxybenzyl-Gruppe ($\rightarrow m/z$ 253). Das Verhältnis von $[\text{M} - \cdot\text{C}_7\text{H}_7]^+ / [\text{M} - \cdot\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3]^+$ ändert sich beim Vergleich der in der Ionenquelle mit den im 1. FFR fragmentierenden M^{++} nur wenig: Quelle 8 : 1; 1. FFR 7 : 1. Die Isomerisierung der M^{++} ist mit einer Folge von 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen analog Schema 1 erklärbar. Bei vollständiger Äquilibrierung der Wasserstoffatome X und B sowie Y und A sollten bei **4b—4f** zwei Reihen isomerer M^{++} mit je vier Isotopomeren entstehen und letztlich die Fragmente $[\text{M} - \text{An} - \text{CBX}]^+$ und $[\text{M} - \text{An} - \text{CX}_2]^+$ im Verhältnis 1 : 1 auftreten. Die Verteilung der m/z 253 entsprechenden Ionen bei **4** steht im Falle von **4b—4f** (m/z 254 — m/z 256) mit dieser Isomerisierung durch 1,5-Wasserstoffverschiebung im Einklang. Die entsprechenden Ionen treten allerdings nicht mit der statistischen Häufigkeit von 1 : 1 auf. Bevorzugt werden p -Methoxybenzyl-Radikale nach nur einfacher Isomerisierung (2 konsekutive 1,5-H-shifts) abgespalten. Dies spricht dafür, daß die Lebensdauer der im 1. FFR zerfallenden M^{++} für eine vollständige Äquilibrierung nicht ausreicht. Zudem können Isotopie-Effekte (Wanderung von H bzw. D) eine Rolle spielen.

Tabelle 4. Verteilung von $(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7)^+$ und $(\text{M} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3)^+$ in den MI-MS von **4b—4f** (1. FFR, B/E-linked scan; 70 eV; %)

Verbindung	$(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7)^+$ (m/z)	$(\text{M} - \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3)^+$ (m/z)
4b	284 (10.9) 285 (89.1)	253 (30.3) 254 (69.7)
4c	283 (86.6) 284 (13.4)	255 (100)
4e	283 (8.1) 284 (91.9)	254 (100)
4f	283 (13.9) 284 (86.1)	253 (74.6) 254 (25.4)
4d	284 (12.7) 285 (79.0) 286 (8.3)	255 (39.8) 256 (60.2)

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Schwieriger zu interpretieren sind die Verhältnisse bei der Abspaltung der $\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ -Radikale. Diese werden offensichtlich auch aus dem metastabilen M^{++} vorwiegend vor den erwähnten Isomerisierungen abgespalten. Bei **4b—4f** weist die Verteilung der $[\text{M} - \text{Benzyl}]^+$ -Ionen jedoch darauf hin, daß ein geringer Teil von ihnen nach Wasserstoff-Verschiebung entstanden sein muß (s. Tab. 4). Das Auftreten der Fragmente $M-92$ u (**4b** und **4f**) und $M-94$ u (**4d**) ist nicht durch eine Folge von ausschließlich 1,5-H-Verschiebungen erklärbar. Insbesondere die Abspaltung von 94 u

(C₇H₄D₃) aus **4d**⁺ (X = Y = D) deutet auf einen reversiblen Austausch der Wasserstoffatome X mit den H-Atomen der Phenylgruppe hin. Da zudem X und B ihre Positionen über 1,5-H-Verschiebungen austauschen können, wird auch das Auftreten von M-92 u bei **4f** (B = D) verständlich.

Ein ähnlicher Austausch zwischen benzylicischen und aromatischen H-Atomen wurde von Grützmacher¹⁰ beschrieben. Auch die im 1. FFR zerfallenden M⁺ von **5** zeigen ein analoges Verhalten (s. Tab. 5): Neben dem Produkt der Benzylspaltung bei m/z 151 [M - C₇H₂D₅]⁺ treten Signale geringer Intensität bei m/z 152 und m/z 153 auf, entsprechend der Abspaltung von C₇H₃D₄⁻ bzw. C₇H₄D₃-Radikalen.

Tabelle 5. EI-MS und MI-MS von **5** (m/z 247)

Methode							
EI (70 eV)	247 (18)	246 (2)	153 (3)	152 (9)	151 (100)	136 (2)	
m/z (% r. I.)	135 (7)	117 (11)	116 (6)	96 (22)	95 (3)		
EI (12 eV)	247 (100)	246 (8)	153 (0.8)	152 (6)	151 (38)		
m/z (% r. I.)	96 (2)	95 (~0.1)					
B/E 1. FFR	246 (0.5)	153 (0.7)	152 (6.8)	151 (89.4)	96 (2.5)		
m/z (% ΣF)	95 (0.1)						
MIKE 2. FFR	246 (0.8)	231 (0.4)	153 (0.6)	152 (8.2)	151 (86.3)		
m/z (% ΣF)	96 (3.4)	95 (0.3)					

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Experimentelle Angaben: Siehe Lit.^{1a}.

Literatur

- 1 a) Mayer K. K., Prior S., Wiegrebe W., Monatsh. Chem. **116**, 511 (1985). b) Prior S., Dissertation, Regensburg 1980.
- 2 Wiegrebe W., Fricke J., Budzikiewicz H., Pohl L., Tetrahedron **28**, 2849 (1972).
- 3 Güsten H., Klasinc L., Kramer V., Marsel V., Org. Mass Spectrom. **8**, 323 (1974).
- 4 Mintas M., Jakopcic K., Klasinc L., Güsten H., Org. Mass Spectrom. **12**, 544 (1977).
- 5 Proška B., Votický Z., Coll. Czech. Chem. Commun. **45**, 2125 (1980).
- 6 Dolejš L., Slavík J., Org. Mass Spectrom. **7**, 775 (1973).
- 7 a) Johnstone R. A. W., Ward S. D., J. Chem. Soc. (C) **1968**, 1805. b) Köppel C., Schwarz H., Bohlmann F., Org. Mass Spectrom. **8**, 25 (1974). c) Wesdemiotis C., Schwarz H., Levsen K., Borchers F., Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1889. d) Kuck D., Grützmacher H.-F., Adv. Mass Spectrom. **8A**, 867 (1980). e) Dytnerki D. M., Ranaganayakulu K., Singh B. P., Sörenson T. S., Can. J. Chem. **60**, 2993 (1982).

- ⁸ Abspaltungen von neutralen Aromaten sind bekannt; vgl. z. B.: *Gross M. L., Wilkins C. L., Regulski T. G.*, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 99 (1971) und Lit.^{7d}.
- ⁹ a) *Roth W. R.*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009. b) *Anh N. T.*, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln*, S. 88. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.
- ¹⁰ *Kuck D., Grützmacher H.-F.*, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 86 (1979).