

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN XVI
UMLAGERUNG VON HYDROXYLGRUPPEN UND VERWANDTEN GRUPPEN
MASSENSPEKTREN DER CYCLOHEXANDIOLE

H.-F. Grützmacher, J. Winkler und K. Hey.

Chemisches Staatsinstitut -Institut für Organische Chemie-
der Universität Hamburg

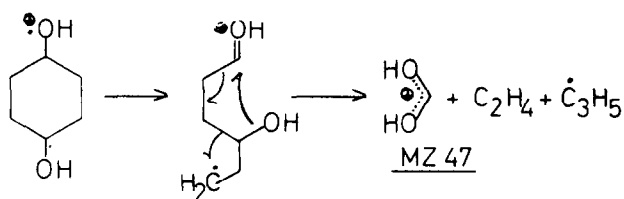
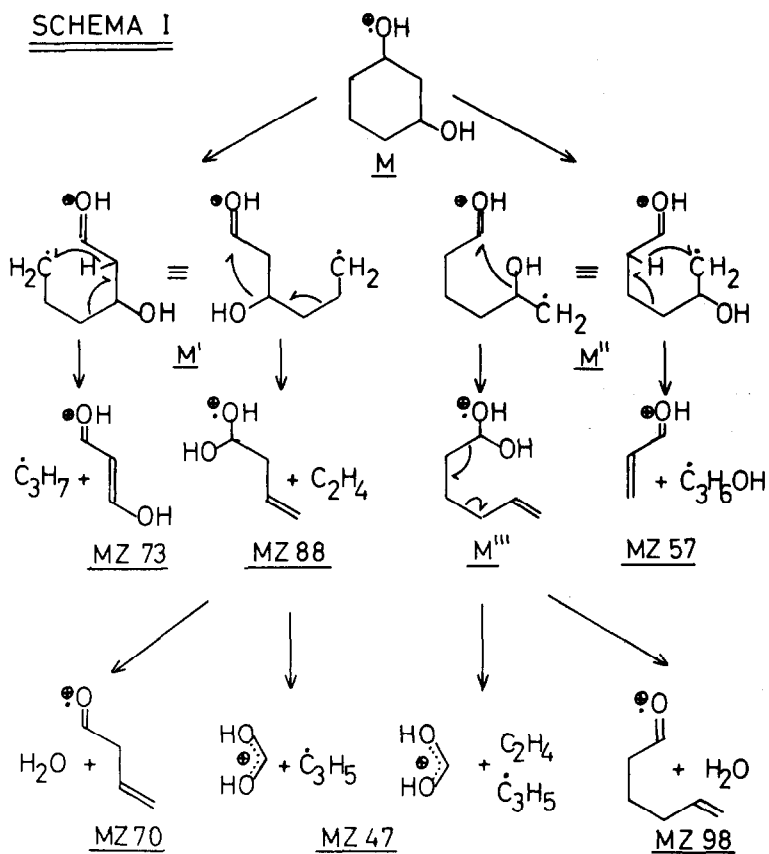
(Received 29 September 1966)

Bei der Elektronenstoß-Fragmentierung von permethylierten und peracetylierten Kohlenhydraten entstehen mit großer Intensität Ionen durch Wanderung von $-OCH_3$ bzw. $-OCOCH_3$ -Gruppen (1,2). Massenspektrometrische Zerfallsreaktionen unter Wanderung von RO-Gruppen sind im Gegensatz zu den gut untersuchten Wanderungen von H-Atomen wenig bekannt. Wir haben daher die Massenspektren von cyclischen und offenkettigen Polyhydroxyverbindungen und deren Methyläther und Acetate auf diese Reaktion hin untersucht. Es zeigte sich, daß die Wanderung von $-OH$, $-OCH_3$ und $-OCOCH_3$ Gruppen für den Zerfall der Molekül-Ionen dieser Verbindungen allgemeine Bedeutung besitzt. Das Ausmaß dieser Umlagerungsreaktionen ist von der Struktur der Polyhydroxyverbindung abhängig, einen besonderen Einfluß hat die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander. Als treibende Kraft für diese Reaktionen kann die gute Stabilität der entstehenden ionischen und neutralen Fragmente angenommen werden.

Eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung von C. Djerassi und Mitarb. (3) auf diesem Gebiet veranlaßt uns, einige Ergebnisse über die massenspektrometrischen Zerfallsreaktionen der Cyclohexandiole bereits jetzt mitzuteilen.

Die Massenspektren von trans-Cyclohexan-1,2-diol (I), Cyclohexan-1,3-diol (cis-trans-Gemisch) (II) und cis-Cyclohexan-1,4-diol (III), aufgenommen mit einem Atlas CH4 Massenspektrometer bei 70 eV und 170°C Ionenquellentemperatur, besitzen charakteristische Peaks bei den Massenzahlen (=MZ) 116 (M), 98 (M-H₂O), 83 (M-H₂O-CH₃), 80 (M-2H₂O), 70 (M-H₂O-C₂H₄), 57 (C₃H₅O), 54 (C₄H₆) und 44 (C₂H₄O), die relativen Intensitäten unterscheiden sich jedoch bei I, II und III erheblich. Das Massenspektrum von II zeichnet sich durch einen großen Peak MZ 73 und einen kleineren Peak MZ 88 aus, das von III durch den Hauptpeak MZ 58. Sowohl das Massenspektrum von II als auch das von III enthält einen Peak MZ 47 ($\sum_{35} 1,1\%$), der im Massenspektrum von I nicht auftritt. Die elementare Zusammensetzung des Ions MZ 47, CH₃O₂, zeigt eine Wanderung von OH-Gruppen beim Zerfall der Molekül-Ionen von II und III an.

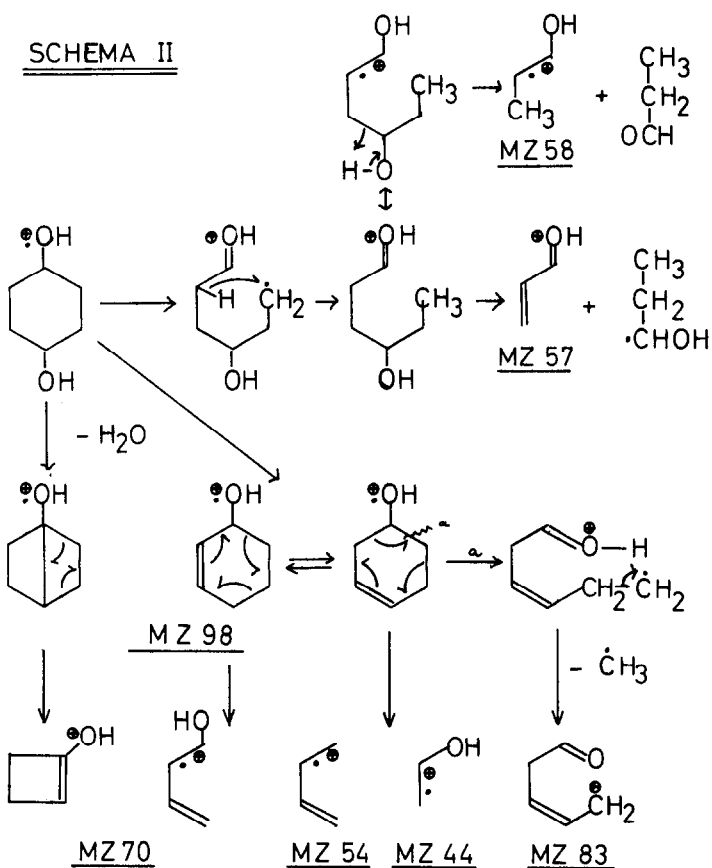
Zur Untersuchung der Zerfallsmechanismen wurden die Massenspektren von Cyclohexan-1,2-diol-1,2-O-d₂ (Ia), -1,2-diol-1,2,3,3,6,6-d₆ (Ib), -1,3-diol-1,3-O-d₂ (IIa), -1,4-diol-1,4-O-d₂ (IIIa), -1,4-diol-1,4-d₂ (IIIb) und -1,4-diol-1,2,2,6,6-d₅ (IIIc) aufgenommen. Die Mechanismen der Unlagerungsreaktionen von II und III sind im

SCHEMA I

Schema I wiedergegeben.

Aus dem Massenspektrum von IIA ergibt sich, daß bei der Bildung von 50% der Ionen MZ 98 und MZ 70 aus den Molekül-Ionen bzw. den Ionen MZ 88 eine der Hydroxylgruppen zusammen mit dem H-Atom der anderen Hydroxylgruppe als H_2O eliminiert wird. Dieser Wasserabspaltung kann eine 1,3-Wanderung einer OH-Gruppe zu Ionen mit geminalen Hydroxygruppen vorangehen. Eine entsprechende Reaktion ist bei der Eliminierung von Acetanhydrid aus Ionen peracetylierter Monosaccharide nachgewiesen worden (2). Wir nehmen an, daß wie beim Cyclohexanol (4) im Molekül-Ion M der Cyclohexanring durch Spaltung einer der Bindungen in α -Stellung zur OH-Gruppe gesprengt wird. Die Ionen M' und M'' zerfallen durch eine 1,3-Verschiebung eines H-Atoms (4) zu den Ionen MZ 73 und MZ 57. Mit der H-Wanderung konkurriert jedoch eine 1,3-Wanderung der Hydroxylgruppe, die aus den Ionen M' durch Abspaltung von C_2H_4 die Ionen MZ 88 entstehen läßt, die durch eine H_2O -Eliminierung aus den geminalen Hydroxygruppen in Ionen MZ 70 übergehen oder in Ionen MZ 47 und Allylradikale zerfallen. Eine 1,3-Wanderung der Hydroxygruppe in M'' ergibt Ionen M''', die gleichfalls H_2O aus den geminalen Hydroxygruppen zu den Ionen MZ 98 abspalten können oder in Ionen MZ 47, C_2H_4 -Moleküle und Allylradikale zerfallen.

Beim Abbau des Molekül-Ions von III sind Hydroxylgruppen-Wanderungen weniger häufig. Außer den Ionen MZ 47, zu deren Bildung eine OH-Wanderung erforderlich ist, werden ca. 30% der Ionen der MZ 98 durch Abspaltung einer



Hydroxylgruppe und des H-Atoms der anderen Hydroxylgruppe gebildet. An dieser Reaktion kann eine 1,4-Wanderung der Hydroxylgruppe beteiligt sein. Im Massenspektrum von I lassen sich Wanderungen von OH-Gruppen nicht nachweisen. Die Massenspektren der deuterierten Cyclohexandiole Ia - IIIa zeigen, daß für den Zerfall außer Wanderungen von Hydroxylgruppen zahlreiche Reaktionen charakteristisch

sind, an denen die H-Atome der OH-Gruppen beteiligt sind. Schema II gibt die wichtigsten Zerfallsreaktionen von III wieder. Der Hauptpeak MZ 58 entsteht durch Ionen, die nur ein O-Atom, aber beide H-Atome der OH-Gruppe enthalten. Die Mehrzahl der Ionen MZ 98 im Massenspektrum von IIIb werden zur MZ 99 verschoben, H₂O wird wie beim Cyclohexanol (4) durch eine 1,4-Eliminierung abgespalten. Die Ionen MZ 83 und MZ 80 jedoch, die aus denen der MZ 98 durch Abspaltung von CH₃ bzw. H₂O entstehen, werden zur MZ 85 und MZ 82 verschoben. Man muß daher annehmen, daß die durch eine 1,4-Eliminierung gebildeten Ionen MZ 98 langsam zerfallen und vorwiegend im Massenspektrum registriert werden, während die übrigen Ionen MZ 98, für deren Bildung wir eine bevorzugte 1,2-Eliminierung annehmen, schnell zu den Ionen MZ 83, MZ 80 und, durch eine Retro-Diels-Alder-Spaltung, zu den Ionen MZ 70, MZ 54 und MZ 44 zerfallen. Bei der Bildung der Ionen MZ 83 enthält das abgespaltene CH₃-Radikal das H-Atom der OH-Gruppe.

Dem Fond der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur:

- 1) K. Heyns, D. Müller; *Tetrahedron* 21 3151 (1965)
- 2) K. Heyns, D. Müller; *Tetrahedron Letters*, im Druck
- 3) M.M. Green, D.S. Weinberg, C. Djerassi; *J. Am. Chem. Soc.* 88 3883 (1966)
- 4) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams; *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds* Holden-Day, Inc., 1964, Kap. 2,2