

Massenspektrometrische Untersuchungen XV  
UKLAGERUNGSREAKTIONEN BEI DER DURCH ELEKTRONENSTOSS  
INDUZIERTEN FRAGMENTIERUNG PERACETYLIERTER PENTO-  
UND HEXO-PYRANOSEN <sup>1)</sup>.

K. Heyns und D. Müller  
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

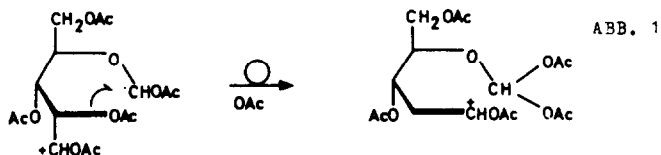
(Received 21 September 1966)

Die Massenspektren peracetylierter Pentosen und Hexosen wurden erstmalig von Heyns und Scharmann <sup>2)</sup>, sowie von Biemann und Mitarbeitern veröffentlicht <sup>3)</sup>. Auf Grund einiger weniger Deuterierungsexperimente formulierten Biemann et al. Fragmentierungsprozesse für die Bildung der wichtigsten Ionen. Im Zusammenhang mit massenspektrometrischen Untersuchungen peracetylierter 2-Amino-2-desoxy-hexopyranosen interessierten wir uns für diese Zerfallsmechanismen, da die Spektren der 2-Aminozucker fast identisch mit denen der peracetylierten Hexosen sind, abgesehen von Massenverschiebungen bestimmter Fragmente, die auf die Substitution des Sauerstoffs am C-Atom 2 durch Stickstoff zurückzuführen sind. Eigene Isotopenmarkierungen zeigten jedoch klar, daß entweder die von Biemann formulierten Zerfallsmechanismen für die 2-Aminozucker nicht zutreffen oder auf Grund der geringen Information aus den Markierungsexperimenten Fehler aufweisen. Wir entschlossen uns daher zu einer neuen, systematischen Untersuchung der peracetylierten Pento- und Hexopyranosen.

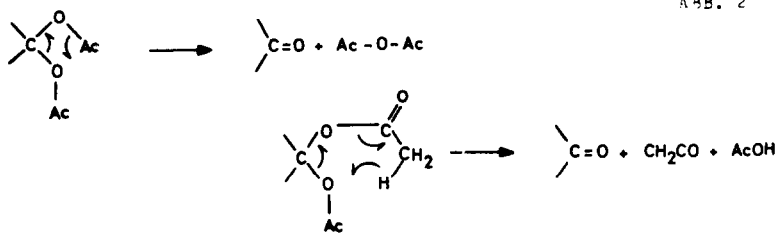
Folgende deuteriummarkierte Derivate wurden von uns synthetisiert und massenspektrometrisch vermessen: 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- $\alpha$ -glucose (I), 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-1-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -glucose (II), 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -glucose (III), 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-2-deutero-D-talose (IV), 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -glucose (V), 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-3-deutero-D-allose (VI), 1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-4-O-trideuteroacetyl- $\beta$ -glucose

(VII), 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-4-deutero- $\beta$ -talose (VIII), 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-6-O-trideuteroacetyl- $\beta$ -glucose (IX), 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-5-dideutero- $\alpha$ -glucose (X), 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -xylose (XI), 2,3,4-Tri-O-acetyl-1-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -xylose (XII), 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-1-deutero- $\beta$ -arabinose (XIII), 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -xylose (XIV), 1,2,4-Tri-O-acetyl-3-O-trideuteroacetyl- $\beta$ -arabinose (XV) und 1,2,3,4-Tetra-O-trideuteroacetyl- $\alpha$ -xylose (XVI).

Bei der Deutung der Massenspektren permethylierter Pentosen und Hexosen <sup>4)</sup> konnten wir zeigen, daß die Bildung einiger wichtiger Ionen über eine Umlagerungsreaktion abläuft, bei der eine Methoxy-Gruppe von C-3 nach C-1 wandert. Wir vermuteten eine ähnliche Reaktion bei den Acetaten der Pyranosen (Abb.1).



Nach Spaltung der C-1/C-2 Bindung sollte die Acetoxy-Gruppe des C-Atoms 3 in einem sechsgliedrigen Übergangszustand zum C-Atom 1 wandern. In der Tat zeigten die Markierungsexperimente, daß dieser Mechanismus abläuft (Abb.3). Während man bei den permethylierten Methylpyranosiden mit hoher Intensität ein Fragment-Ion der Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{OCH}_3$  findet, das das C-Atom 1 und die Methoxy-Gruppen von C-1 und C-3 enthält, fehlt bei den Acetaten das entsprechende Ion. Die geminalen Acetoxy-Gruppen spalten leicht Acetanhydrid bzw. Essigsäure und Keten ab. Für diese Eliminierung diskutieren wir einen vier- oder sechsgliedrigen Übergangszustand (Abb.2).



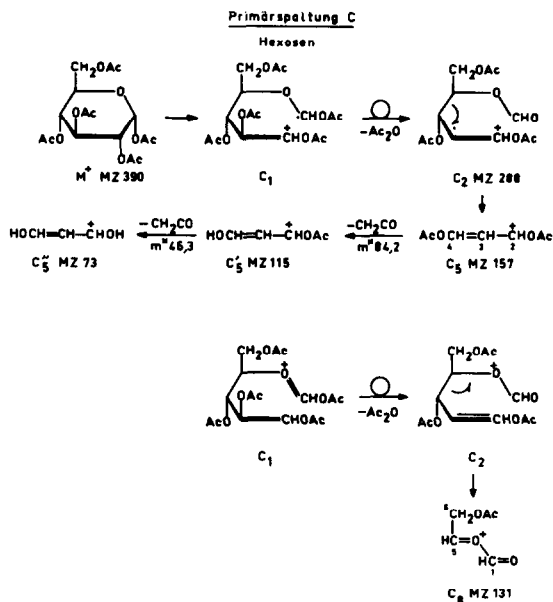
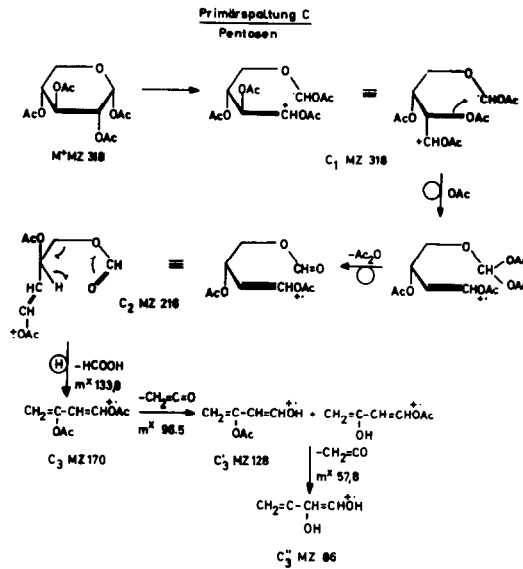


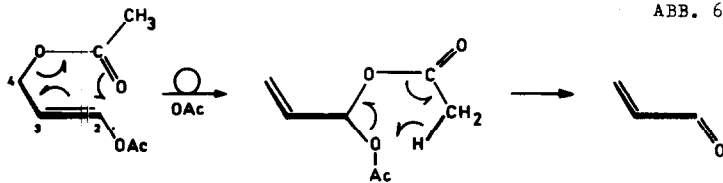
ABB. 3

Das Bruchstück  $\text{C}_2$  zerfällt weiter in das resonanzstabilisierte Allyl-Ion  $\text{C}_5$  der Massenzahl (MZ) 157, das wegen der Acetyl-Gruppen zweimal Keten verlieren kann. Diese Ionen sind mit hoher Intensität in den Massenspektren der Pentosen und Hexosen vorhanden. Das Fragment  $\text{C}_5'$  MZ 115 ist der base peak bei den Hexosen. Bei Verbleib der positiven Ladung an C-1 entsteht bei den Hexosen in gleicher Weise das Fragment-Ion  $\text{C}_8$  MZ 131, das aber nur geringe Intensität besitzt.

Das Produkt  $\text{C}_2$  des Umlagerungsprozesses kann auch in einer anderen Reaktion zerfallen. In einer McLafferty-Umlagerung wandert der Wasserstoff des C-4 an die Carbonyl-Gruppe des C-1, das als Ameisensäure abgespalten wird unter Bildung des hochkonjugierten Radikal-Ions  $\text{C}_3$ . Bei den Pentosen (Abb.4) ist dieses Fragment der base peak. Wegen der Acetoxy-Gruppen folgt auch hier doppelte Keten-Eliminierung. Die Hexosen (Abb.5) zeigen die gleiche Zerfallsreihe; wegen der Seitenkette an C-5 tritt die Keten-Eliminierung zurück. Der Hauptzerfallsweg besteht in der Eliminierung von Acetanhydrid oder Essigsäure und Keten.

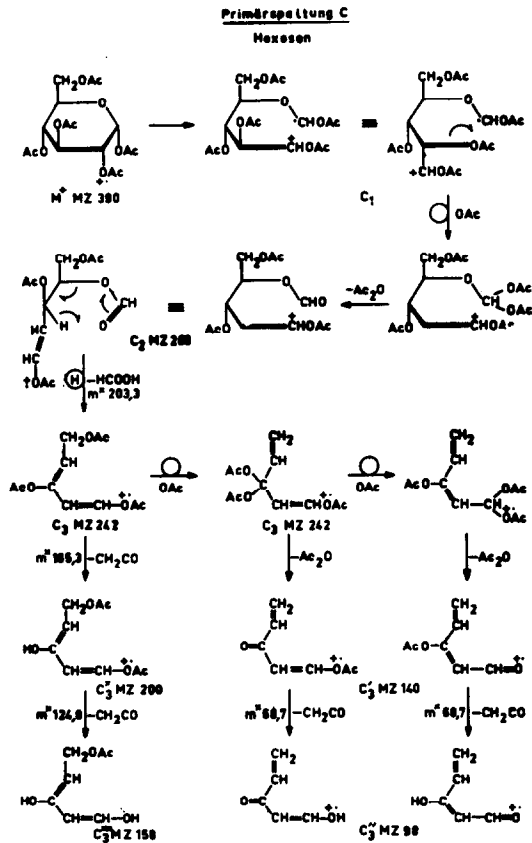


Die Massenspektren der deuteriummarkierten Verbindungen lassen sich nur deuten, wenn man die Gleichwertigkeit der drei Acetoxy-Gruppen annimmt. Eine plausible Erklärung ist die Wanderung einer Acetoxy-Gruppe, gefolgt von der Eliminierung von Essigsäure und Keten bzw. Acetanhydrid (Abb.6). Diese Reaktion kann auch simultan ablaufen. Reaktionsprodukt ist ein hochkonjugiertes Radikal-Ion  $\text{C}_3^+$  MZ 140, das noch einmal Keten eliminieren kann.



Biemann formuliert die Keten-Eliminierung als sechsgliedrigen Übergangszustand mit Wanderung eines Wasserstoffs zum benachbarten C-Atom unter Aufhebung des konjugierten Systems. Dagegen sprechen unsere Meßergebnisse und energetischen Betrachtungen. Wir erklären diese Reaktion durch einen viergliedrigen Übergangszustand und die Bildung

einer Hydroxy-Gruppe, deren induktive Stabilisierung der positiven Ladung größer ist als die einer Acetoxy-Gruppe. Das mesomere System bleibt erhalten.



Neben der C-1/C-2 Bindung wird die glykosidische Bindung leicht gespalten. Dabei entsteht das resonanzstabilisierte Primär-Ion B<sub>1</sub>. Bei den Pentosen und Hexosen (Abb.7-8) ist der nächste Schritt die 1,2-Eliminierung von Essigsäure unter Einschluß der Acetoxy-Gruppe an C-3. Weitere Fragmentierungsreaktionen sind die Eliminierung von Keten, Essigsäure und Acetanhydrid bzw. Essigsäure und Keten. Der letztere Prozess scheint an die 1,3-Stellung von zwei Acetoxy-Gruppen mit ei-

ner eingeschlossenen Doppelbindung gebunden zu sein (Abb.6). Bei den Hexosen findet man wegen der Seitenkette zusätzlich die Eliminierung von Essigsäure aus  $B_4$  zu  $B_5$

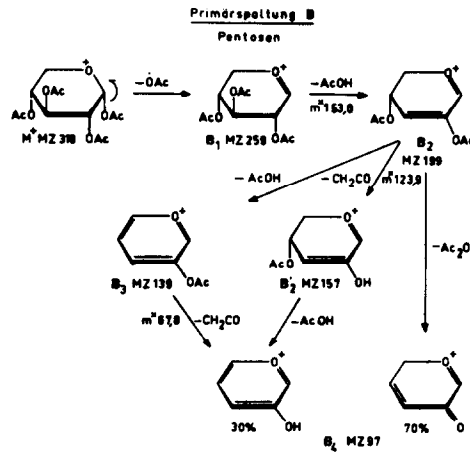
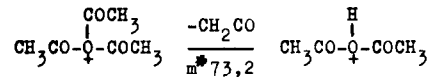


ABB. 7

Im oberen Massenbereich der Massenspektren peracetylierter Hexopyranosen beobachtet man einen charakteristischen peak geringer Intensität bei der MZ 317. Abspaltung der Seitenkette an C-5 führt zu dem  $B_1$  analogen, resonanzstabilisierten Ion  $E_1$ , das zweimal Essigsäure verlieren kann und in das Pyryllium-Ion  $E_3$  der MZ 197 übergeht.

Bemerkenswert sind zwei intensive peaks mit den Massenzahlen 145 und 103, die Tri- und Di-acetyloxonium-Ionen darstellen <sup>3)</sup>.



Unsere Markierungsversuche zeigen die Verknüpfung dieser beiden Fragmente. Die Acetyl-Gruppen stammen bei den Pentosen von den Acetoxy-Gruppen an C-1, C-2 und C-3, bei den Hexosen überwiegend von den Acetoxy-Gruppen an C-2, C-4 und C-6 ab. Für die Bildung dieser Ionen können wir keine Erklärung geben.

Unsere letzten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wanderung des RO-Substituenten an C-3 auch bei partiell methylierten Acetaten von

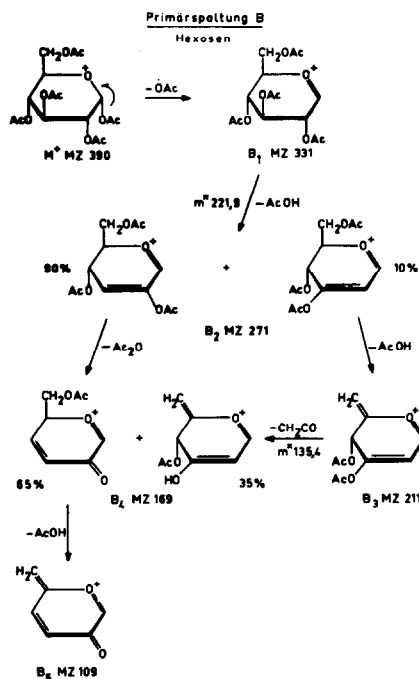


ABB. 8

Pyranosen auftritt. So wandert bei dem Methyl-2,3,4,6-tetra-O-acetylglucopyranosid eine Acetoxy-Gruppe und bei dem Tetraacetat der 3-Desoxy-3-O-methyl-glucopyranose eine Methoxy-Gruppe. Deuteriummarkierungen beweisen, daß ein Teil der MZ 103 in den Massenspektren dieser Derivate einem Fragment  $CH_3\overset{\delta+}{C}=CH-OAc$  mit dem C-Atom 1 entspricht, das Keten eliminiert und das Fragment  $CH_3\overset{\delta+}{C}=CH-OH$  bildet.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literaturzitate

- 1) D.Müller, Mass Spectroscopy Group Meeting - Chemistry Department, University of Birmingham, September 13.-15.1966
- 2) K.Heyns und H.Scharmann, Liebigs Ann. Chem. **667**, 183 (1963)
- 3) K.Biemann, D.C.DeJongh und H.K.Schnoes, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1763 (1963)
- 4) K.Heyns und D.Müller, Tetrahedron **21**, 55 (1965)