

## ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGEN—VII\*

### MASSENSPEKTREN VON STELLUNGS- UND STEREOISOMEREN DER BICYCLO[2.2.1]HEPTANDIOLE UND IHRER METHYLÄTHER

H. F. GRÜTZMACHER und K. H. FECHNER

Institut für Organische und Biochemie der Universität Hamburg, West Germany

(Received in Germany 26 April 1971; Received in the UK for publication 13 May 1971)

**Zusammenfassung**—Das massenspektrometrische Verhalten der Stereoisomeren aller Bicyclo[2.2.1]-heptandiole mit sekundären Hydroxylgruppen sowie ihrer Methyläther wurde untersucht und einige Fragmentierungen mit Hilfe deuterierter Verbindungen aufgeklärt.

Die von den Cycloalkandiolen und ihren Methyläthern<sup>1,3</sup> zu erwartenden sterisch kontrollierten Fragmentierungen treten infolge schneller Ringspaltungen nicht auf. Eine Ausnahme ist die H<sub>2</sub>O-Eliminierung unter Beteiligung beider Hydroxylgruppen, die bevorzugt aus räumlich dicht benachbarten Gruppen erfolgt und zu einer deutlichen Intensitätserhöhung der (M—H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>-Ionen führt. Die stellungsisomeren Bicyclo[2.2.1]heptandiole können anhand der Massenspektren voneinander unterschieden werden, in den meisten Fällen gelingt dies auch bei den stereoisomeren Diolen.

**Abstract**—The mass spectrometric fragmentation of the stereoisomers of all bicyclo[2.2.1]heptanediols with secondary OH-groups and their methyl ethers has been investigated and some reactions have been studied by deuterated compounds.

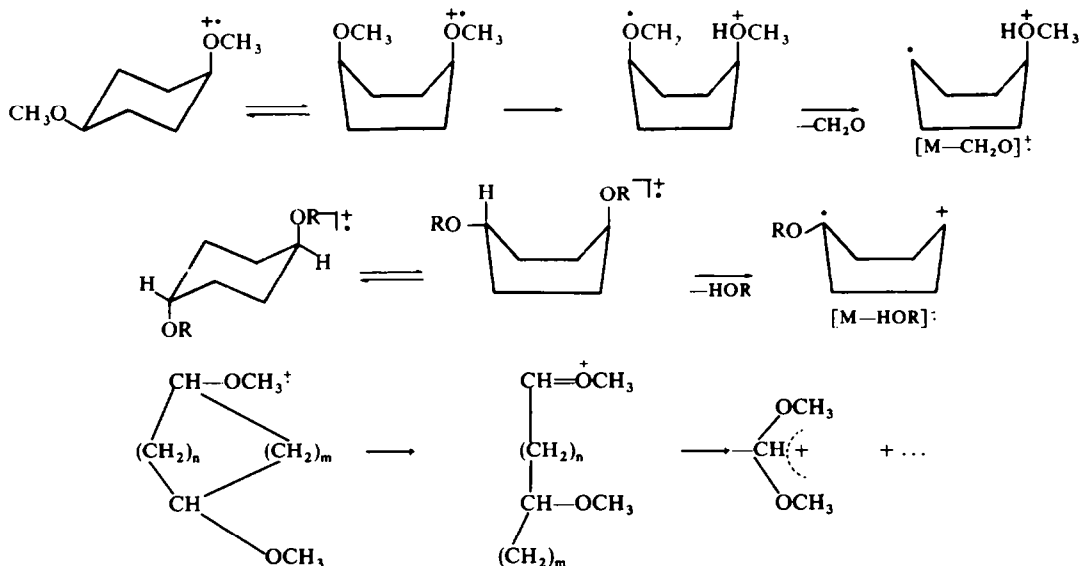
Stereochemical controlled fragmentations, expected by analogy with cycloalkane diols and their methyl ethers<sup>1-3</sup> have not been observed because of fast ring fragmentations. An exception is the elimination of water with participation of both OH groups, which occurs preferably owing to the spatial arrangement of neighbouring groups and leads to an increase in the intensity of the ions (M—H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>. By means of the mass spectra, positional isomers of bicyclo[2.2.1]heptane diols, and in most cases also stereoisomers, can be distinguished from each other. The mass spectra of the methyl ethers resemble each other closely.

IN DEN Massenspektren monocyclischer Polyalkohole und Polymethoxycycloalkane existieren eine Reihe von stereospezifischen Fragmentierungsreaktionen, anhand derer sich die Geometrie der Verbindungen eindeutig bestimmen lässt.<sup>1,3</sup>

Die beiden wichtigsten Fragmentierungen dieser Art sind die Eliminierung von Formaldehyd aus den Molekül-Ionen der Methyläther und die stereospezifische Wasserstoffwanderung bei der Wasser- bzw. Methanol-Abspaltung. Beide Reaktionen treten nur bei günstiger Anordnung der beteiligten Gruppen bzw. Atome auf, so dass die relative Stellung der Gruppen am Ring aus den Massenspektren abgelesen werden kann.<sup>2</sup>

Charakteristisch für die Massenspektren von Polyhydroxy- und Polymethoxyverbindungen ist weiterhin eine Hydroxy- bzw. Methoxygruppenwanderung, die zuerst in den Massenspektren permethylierter Methylpentopyranoside nachgewiesen wurde.<sup>4</sup>

\* VI. Mitteilung: H. F. Grützmacher, M. Puschmann, *Chem. Ber.* **104**, 2079 (1971)



Es ist nun zu prüfen, wieweit die bei den Cycloalkanderivaten gefundenen stereochemisch kontrollierten Reaktionen allgemeine Gültigkeit besitzen. Dazu wird in dieser Arbeit die massenspektrometrische Fragmentierung der 13 isomeren Bicyclo[2.2.1]heptandiole mit sekundärer OH-Gruppe sowie ihrer Methyläther untersucht. In anschliessenden Arbeiten werden die massenspektrometrischen Fragmentierungen von Bicyclo[2.2.2]octandiolen und Decalindiolen sowie ihrer Methyläther behandelt. Untersuchungen über die Massenspektren anderer meist monofunktionaler bicyclischer Verbindungen sind schon verschiedentlich erfolgt.<sup>5-8</sup>

Die untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptandiole sind in Tabelle I aufgeführt:

Die Darstellung der isomeren Bicyclo[2.2.1]heptandiole erfolgte auf bekannten Wegen, ebenso die Synthese spezifisch deuterierter Derivate.<sup>9,10</sup> Die Reinheit der Alkohole (als Trifluoracetate) und der Methyläther wurde gaschromatographisch untersucht. Tabelle II enthält die Kováč-Indices der Isomeren I-XIII.

Die Verbindungen I-XIII sowie an den C-Atomen deuterierte Isomere wurden mit einem doppelfocussierenden Massenspektrometer (Varian-SM-1B) mittels des auf 20° temperierten Direkteinlasses, die entsprechenden Methyläther über die Kopplung Gaschromatograph-Massenspektrometer (Varian MAT CH-4) untersucht, wobei das Ende der Kapillarsäule direkt in die Ionenquelle geführt wurde. Die Ionenquellentemperatur betrug jeweils 150°. Metastabile Übergänge wurden mit der Defocussierungsmethode am SM-1B-Massenspektrometer gemessen.

In den Massenspektren der Diole treten nur relativ wenige Primär-Ionen auf (Schema 1), von denen die für Alkohole typischen Ionen  $m/e$  110 ( $M-H_2O$ )<sup>+</sup> sehr intensiv sind. Diese Ionen bilden durch eine Anzahl weiterer Zerfälle viele intensive Fragment-Ionen. Durch Eliminierung von meist sauerstoffhaltigen Fragmenten entstehen dabei wenig charakteristische Kohlenwasserstoff-Ionen. Die anderen Primär-Ionen mit grösserer Intensität ( $m/e$  81, 82) zerfallen nur auf wenigen Wegen weiter.

TABELLE I

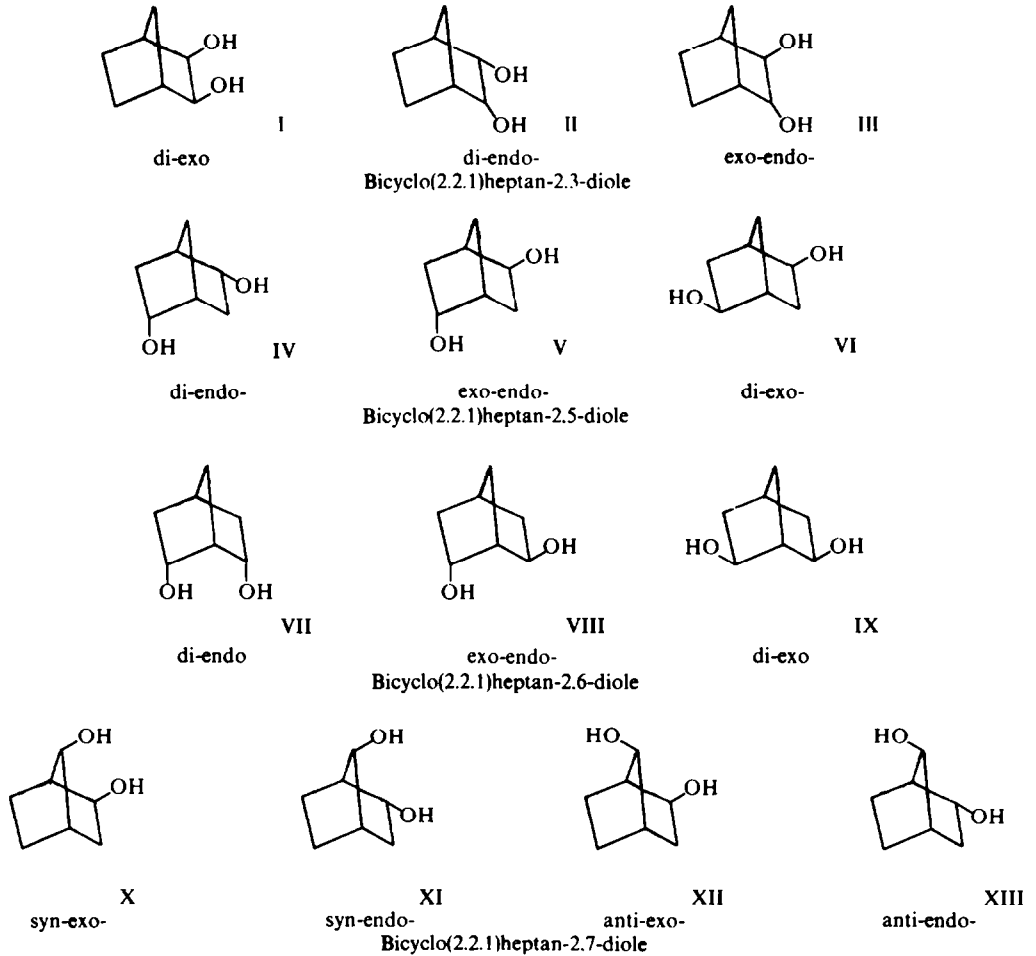
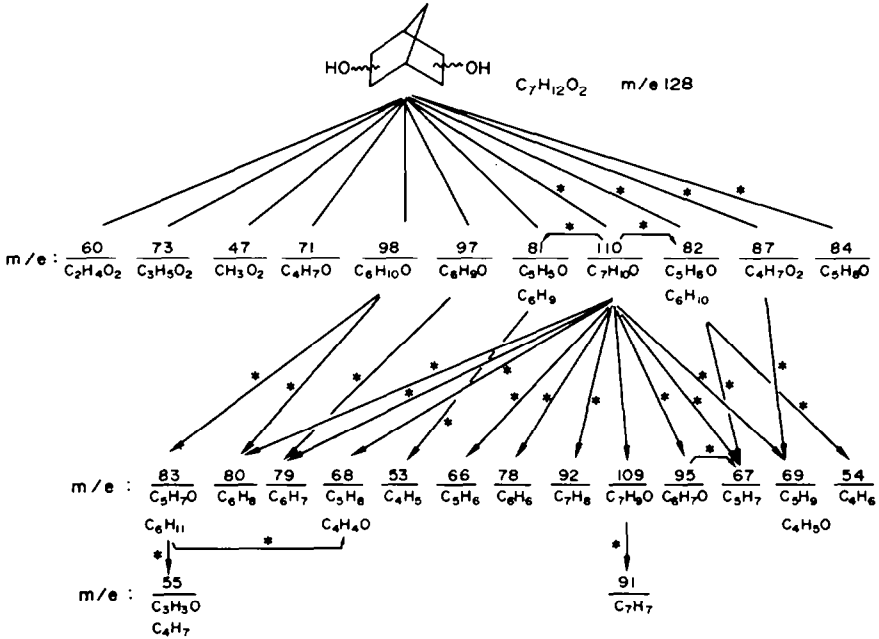


TABELLE II. KOVAČ-INDICES UND IR-BANDEN (CM<sup>-1</sup> †

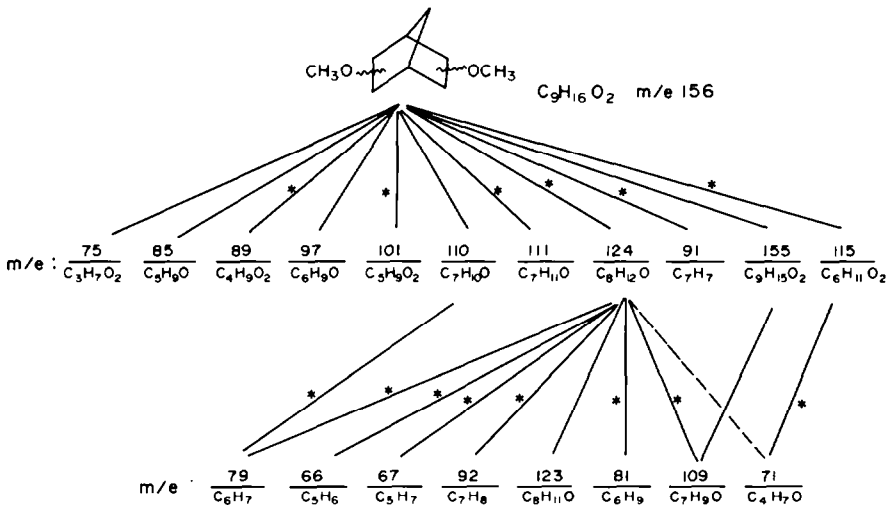
Isomeres	Kovac-index*		ν <sub>OH</sub>	Isomeres	Kovac-index*		ν <sub>OH</sub>
	Diol	Äther			Diol	Äther	
I	1641	1430	2533	VII	1832	1398	3500
II	1643	1429	3540	VIII	1642		—
III	1541	1432		IX	1672		—
IV	1719		—	X	1767	1369	3565
V	1640		—	XI	1647	1433	—
VI	1692	1429	—	XII	1628	1430	—
				XIII	1612		—

\* Kovac-Indices der Alkohole als Trifluoracetate auf Siliconöl-QF-1, Methyläther auf Polypropylen-glycol

† IR-Banden für intramolekulare OH-Brückenbindungen



SCHEME 1



SCHEME 2

Die Fragmentierung der Methyläther (Schema 2) verläuft im Prinzip gleich: Es erfolgt Abspaltung von Methylalkohol unter Bildung der Ionen  $m/e \ 124$ , die ihrerseits in viele relative uncharakteristische Kohlenwasserstoff-Ionen zerfallen. Die Summe aller sauerstoffhaltigen Ionen ist hier jedoch grösser wegen der besseren Ladungsstabilisierung, die eine Methoxygruppe gegenüber einer OH-Gruppe besitzt.

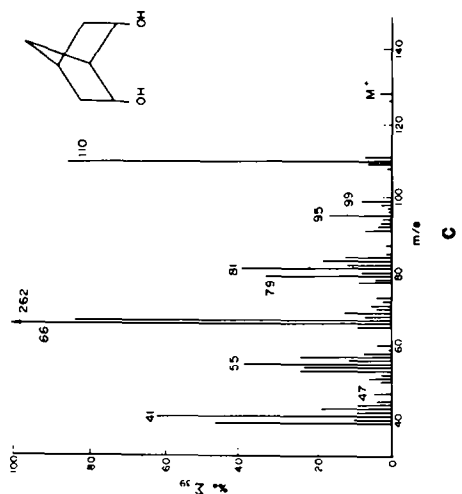
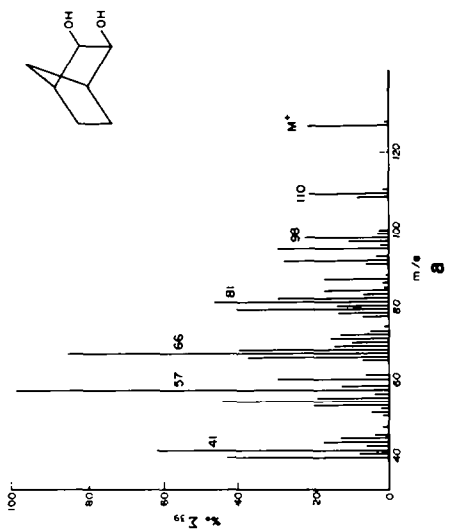
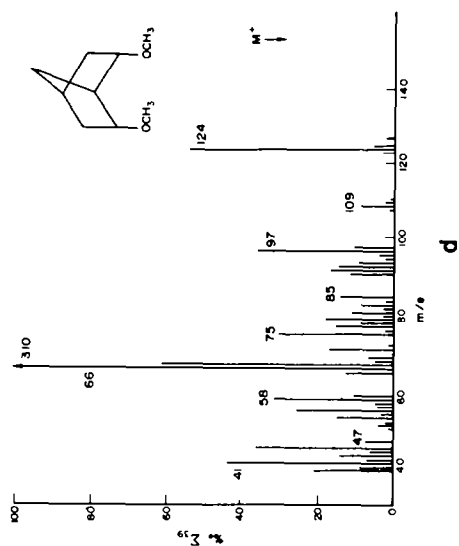
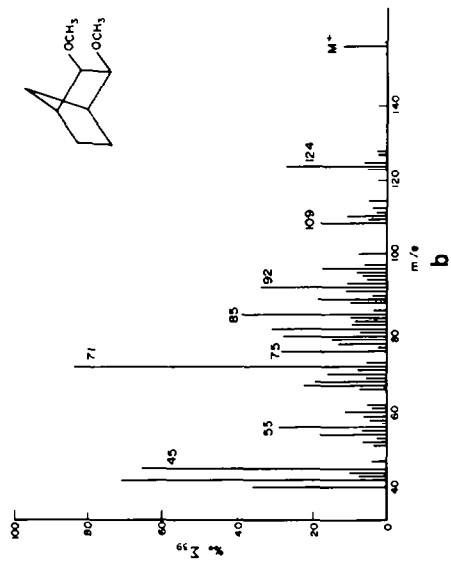
Eine Methoxygruppenwanderung wie in den Massenspektren der Dimethoxycycloalkane<sup>1</sup> unter Bildung der Ionen  $m/e$  75 tritt hier ebenfalls auf. Auch bei den Alkoholen erscheinen die entsprechenden Ionen  $m/e$  47, allerdings nur mit geringer Intensität.

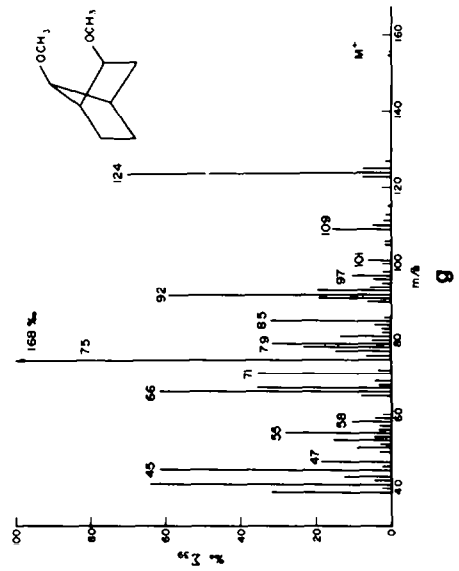
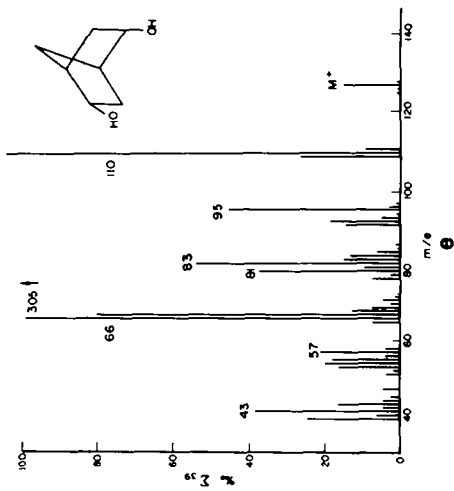
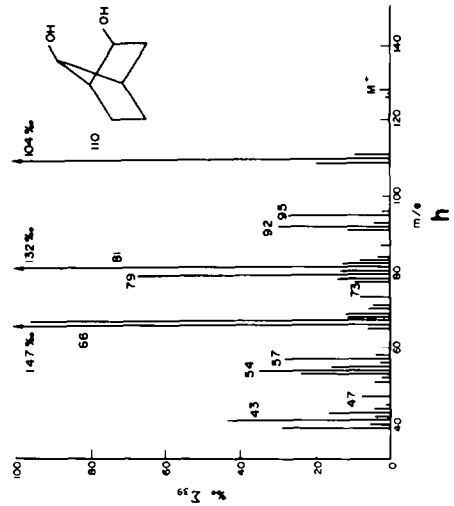
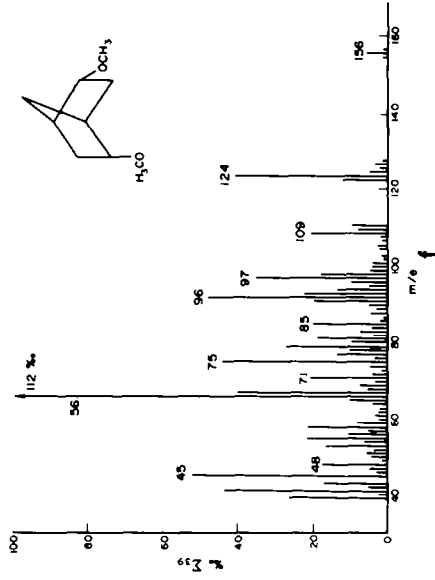
TABELLE III. INTENSITÄTEN DER UMLAGERUNGS-IONEN  $m/e$  47 UND  $m/e$  75

	Diole	Methyläther	
Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-	1·5-1·8	27-49	% $\Sigma_{39}$
Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-	1·6-4·5	37-44	% $\Sigma_{39}$
Bicyclo[2.2.1]heptan-2,6-	4·5-6·3	15-31	% $\Sigma_{39}$
Bicyclo[2.2.1]heptan-2,7-	4·0-10·0	138-168	% $\Sigma_{39}$

Die Bildung der Umlagerungs-Ionen erfolgt vermutlich direkt aus den Molekül-Ionen; metastabile Übergänge treten nicht auf. Die geringen Intensitätsunterschiede zwischen Stereoisomeren weisen auf eine überwiegende Entstehung aus Molekül-Ionen hin, in denen die sterischen Unterschiede durch Aufspaltung des bicyclischen Kohlenstoffgerüsts aufgehoben sind. Diese modifizierten Molekül-Ionen können verschiedene Anregungsenergie besitzen und unterschiedlich schnell weiter zerfallen. Bei den 2,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptanen bilden die Ionen  $m/e$  75 die Hauptfragment-Ionen. Die hohen Intensitäten von 138-168%  $\Sigma_{39}$  hängen offenbar mit der 1,3-Anordnung der Substituenten an einem Fünfring zusammen. Der gleiche Effekt wurde auch in den Massenspektren von 1,3-Dimethoxycyclopentanen beobachtet.<sup>2,3</sup> Die Ursache für diesen spezifischen Einfluss des Fünfringes auf die Bildung der Ionen  $m/e$  75 ist bisher nicht bekannt.

Bicyclo[2.2.1]heptan besitzt ein starres Kohlenstoffgerüst, entsprechend nehmen auch die Wasserstoffatome und die Substituenten an den C-Atomen räumlich fixierte Positionen ein. Überträgt man die Befunde über sterisch kontrollierte Abbaureaktionen der Molekül-Ionen von den Cycloalkandiolen<sup>1-3,11</sup> und deren Methyläther auf die Bicyclo[2.2.1]heptanderivate, so sollte in den Massenspektren der Dimethyläther von VII und X sowie eventuell von IV die für zwei räumlich nahe beieinanderstehende Methoxygruppen charakteristische Eliminierung von  $\text{CH}_2\text{O}$  auftreten. Andererseits sollten sich die Massenspektren der Dimethyläther von V, VIII, XI und XII durch hohe Intensitäten der Ionen  $(\text{M}-\text{CH}_3\text{OH})^+$  auszeichnen, wobei das H-Atom an dem zweiten Carbinol-C-Atom bevorzugt an der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Eliminierung beteiligt ist. Diese H-Atome sollten auch bei der Bildung der Ionen  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$  aus den Molekül-Ionen der Dirole V, VIII, XI und XII bevorzugt abgespalten werden, während bei VII, X und eventuell auch IV eine OH-Gruppe zusammen mit dem H-Atom des zweiten OH-Substituenten bevorzugt als  $\text{H}_2\text{O}$  eliminiert werden müsste. In den Massenspektren der vicinalen Dirole I-III und denen der entsprechenden Methyläther schliesslich sollten die Unterschiede gering sein, weil die vicinale Glycolgruppierung eine Ringfragmentierung durch Spaltung der Bindung zwischen beiden Carbinol-C-Atomen energetisch stark begünstigt. Da in den aufgespaltenen Molekül-Ionen positive Ladung und Radikal-Elektron durch Methoxysubstituenten gut stabilisiert werden, müsste die Intensität des Molekül-Peaks bei I-III und ihren Methyläthern deutlich grösser sein als bei den übrigen untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptanderivaten.





Diese Voraussagen lassen sich für die Intensitäten der Molekül-Ionen und die Bildung der  $(M-CH_2O)^+$ -Ionen leicht durch einen Spektrenvergleich überprüfen. Hinsichtlich der  $CH_3OH$ - und  $H_2O$ -Abspaltung müssen jedoch die Massenspektren entsprechend deuterierter Derivate herangezogen werden, weil sich eine stereochemische Kontrolle dieser Eliminierungen nicht zwangsläufig in Intensitätserhöhungen der Fragment-Ionen bemerkbar machen muss ("hidden stereochemistry").<sup>12</sup>

#### Molekül-Ionen

Wie erwartet weisen die Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diole und ihre Methyläther die grössten relativen Intensitäten der Molekül-Ionen auf (Tabelle IV):

Die Intensitäten sind bei den 2.5-Isomeren bedeutend geringer, und bei den 2.6- und 2.7-Isomeren liegen sie unter 3% $\Sigma_{39}$ . Auftretende Intensitätsunterschiede der Molekül-Ionen zwischen geometrischen Isomeren lassen sich auf eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen, die offenbar eine Stabilisierung bewirken, denn die Intensitäten der Molekül-Ionen laufen mit der Verschiebung der IR-Frequenzen für die intramolekulare OH-Brücke konform. (Tabelle II).

#### Ionen $(M-CH_2O)^+$

Ein Peak für die Ionen  $(M-CH_2O)^+$  bei  $m/e$  126 wird in keinem der Massenspektren der Dimethyläther von VII, X oder IV gefunden, obwohl der Abstand zwischen den beiden Methoxygruppen dieser Bicyclo[2.2.1]heptanderivate gering ist und eine Wasserstoffübertragung zwischen den Methoxygruppen begünstigen würde.

Wie sich anhand der Massenspektren der Trideuteromethyläther zeigen liess, fehlen auch die Ionen  $(M-CD_3OD)^+$ , die bei den Cycloalkan-1,3-diol-bis-trideuteromethyläthern auftreten und deren Bildung durch entsprechende Deuteriumwanderung zwischen den beiden Methoxygruppen zustandekommt.<sup>2,3</sup> Dieser bei den Dimethoxycycloalkanen auftretende sterische Effekt auf die Massenspektren lässt sich mithin nicht auf die Bicyclo[2.2.1]heptandioldimethyläther übertragen.

#### Ionen $(M-HOR)^+$

Wie bereits in Schema I und II angeführt wurde, enthalten die Massenspektren aller untersuchter Bicyclo[2.2.1]heptandiole einen grossen Peak für  $(M-H_2O)^+$ -Ionen und die ihrer Methyläther einen grossen Peak für  $(M-CH_3OH)^+$ -Ionen. In Tabelle IV sind für die entsprechenden Isomeren die Intensitäten dieser Ionen aufgeführt.

Bei den Dimethyläthern sind die Intensitätsunterschiede der  $(M-CH_3OH)^+$ -Ionen in den Massenspektren der verschiedenen Stellungsisomeren nicht sehr gross und bei den Stereoisomeren gering. So werden für die di-*endo/exo-endo*-Isomerenpaare IV und V sowie VII und VIII praktisch die gleichen Intensitäten gefunden, obwohl nur jeweils im *exo-endo*-Isomeren die energetisch günstige Beteiligung des H-Atoms der anderen Carbinolgruppierung im intakten Molekül-Ion auch sterisch möglich ist. Bei den 2.7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptanen besitzt überraschenderweise sogar das *syn-exo*-Isomere X den höchsten Anteil der  $(M-CH_3OH)^+$ -Ionen am Gesamtionenstrom, obwohl gerade für dieses Isomere eine sterisch kontrollierte Methanolabspaltung ungünstig ist.

Diese Befunde sprechen gegen einen ähnlich sterisch kontrollierten Verlauf der Methanoleliminierung wie in den Massenspektren der Dimethoxycycloalkane. Dies



TABELLE IV. INTENSITÄTEN EINIGER IONEN  $\% \Sigma_{39}$ 

Isomere	Dirole			Methyläther		
	M <sup>+</sup>	(M—H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	%*	M <sup>+</sup>	(M—CH <sub>3</sub> OH) <sup>+</sup>	m/e 75
I	21.8	22.7	44	11.9	27.0	27.0
II	27.3	34.5	42	20.5	42.2	40.3
III	13.2	28.3	34	21.0	40.3	49.3
IV	14.8	108	37	5.8	40.0	43.7
V	4.8	102	41			
VI	7.0	102	45	6.9	39.3	37.2
VII	2.8	86.4	87	<1.0	54.6	30.6
VIII	0.8	64.0	32	..	50.7	21.1
IX	1.0	1.0	38	..	50.0	15.2
X	1.8	104.5	86	..	70.2	168
XI	1.3	60.8	28	..	51.3	142
XII	2.9	96.0	30	..	51.2	138
XIII	0.9	70.0	32			

\* Anteil der H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus beiden Hydroxylgruppen

TABELLE V. ELIMINIERUNG VON METHANOL

Di-endo-Methoxygruppen:									
m/e	d <sub>0</sub> (IV)		2.5-d <sub>2</sub>		3.3.6.6-d <sub>4</sub>		-OCD <sub>3</sub>		
123	13.2	23.2%	—	—	—	—	—	—	—
124	38.6	74.5%	12.1	39.0%	—	—	—	—	—
125	1.1	2.0%	18.8	60.8%	0.8	2.2%	—	—	—
126	—	—	0.1	0.2%	8.3	23.1%	16.6	23.5%	—
127	—	—	—	—	8.9	24.8%	52.2	74.5%	—
128	—	—	—	—	16.6	46.3%	2.5	2.0%	—
129	—	—	—	—	1.2	3.8%	—	—	—

exo-endo-Methoxygruppen:									
m/e	d <sub>0</sub> (V)		2.5-d <sub>2</sub>		3.3.6.6-d <sub>4</sub>				
123	11.7	22.5%	—	—	—	—	—	—	—
124	38.0	73.3%	—	—	—	—	—	—	—
125	2.2	4.4%	12.6	34.1%	3.3	9.1%	—	—	—
126	—	—	24.2	65.4%	8.0	22.0%	—	—	—
127	—	—	0.4	0.5%	9.1	24.8%	—	—	—
128	—	—	—	—	15.9	44.1%	—	—	—
129	—	—	—	—	—	—	—	—	—

wird durch die Untersuchung deuterierter Derivate bestätigt. In Tabelle V sind die Intensitätsverteilungen innerhalb der Peakgruppe (M—CH<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> bis (M—CH<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> für IV und V der 2.5-Dideutero- und 3.3.6.6-Tetradedeutero-derivate angegeben.

Aus den Werten lässt sich ablesen, dass bei IV ein H-Atom einer Carbinolgruppe zu 19% und bei V zu 16.5% an der CH<sub>3</sub>OH-Abspaltung beteiligt ist. Weiterhin stammen bei IV 36% und bei V 39.5% der mit dem Methanol abgespaltenen H-Atome aus den Positionen 3 und 6. Die Methanolabspaltung aus den Molekül-Ionen verläuft somit trotz unterschiedlicher Molekülgeometrie sehr ähnlich. Nimmt man eine

statistische Beteiligung aller am Bicyclo[2.2.1]heptangerüst vorhandenen H-Atome an dieser Fragmentierung an, so würden die H-Atome in 2- und 5-Stellung zu 20%, die in den Positionen 3 und 6 zu 40% an der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Abspaltung teilnehmen. Die geringen Differenzen zwischen diesen und den experimentellen Werten zeigen, dass bei den Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptanen die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Eliminierung eine wenig einheitliche Reaktion ist.

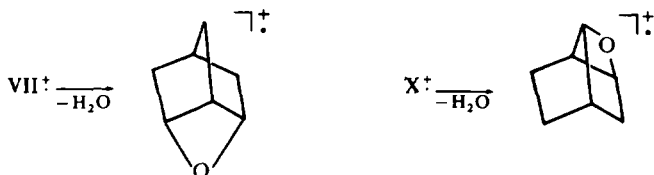
Für die Bildung der  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Ionen in den Massenspektren der Bicyclo[2.2.1]-heptandiole wird die Voraussage insofern bestätigt, als diese Ionen bei den 2.6-Diolen im Spektrum von VII und bei den 2.7-Diolen im Spektrum von X mit deutlich höherer Intensität gebildet werden. Ein Austausch der H-Atome der OH-Gruppen gegen Deuterium beweist, dass wie erwartet bei diesen Isomeren  $\text{H}_2\text{O}$  zu mehr als 85% unter Beteiligung beider OH-Gruppen abgespalten wird, während bei den anderen Stereoisomeren eine Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus beiden OH-Gruppen nur zu 32–38% eintritt (siehe Tabelle IV).

Das Massenspektrum des 2.5-Diols IV, bei dem in Analogie zum *cis*-1.4-Cyclohexandiol<sup>11</sup> ebenfalls eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung unter Beteiligung beider OH-Gruppen erwartet werden kann, zeichnet sich dagegen im Vergleich zu den Spektren der Stereoisomeren V und VI nicht durch eine erhöhte Intensität der  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Ionen aus. Ausserdem ergibt die Untersuchung der  $\text{O}-d_2$ -Derivate bei IV und V praktisch den gleichen Wert von *ca* 40% für eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus beiden Hydroxylgruppen. Bei IV tritt also eine besondere Wechselwirkung zwischen beiden Hydroxylgruppen nicht ein.

Für V, VIII, XI und XII wurde eine bevorzugte Abspaltung des H-Atoms an den Carbinol-C-Atomen bei der Wassereliminierung aus den Molekül-Ionen erwartet. Die Massenspektren dieser Diole enthalten jedoch weder auffallend grosse Peaks der  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Ionen, noch ergibt die Untersuchung am Kohlenstoffgerüst deuterierter Derivate Hinweise für eine besondere Beteiligung der H-Atome der Carbinolgruppen an der Reaktion. Eine sterische Kontrolle der  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus den Molekül-Ionen beschränkt sich daher auf die Wanderung eines H-Atoms der einen Hydroxylgruppe zum Sauerstoffatom der anderen OH-Gruppe. Die Wanderungen an Kohlenstoffatome gebundener H-Atome an die OH-Gruppen sind wie bei den entsprechenden Dimethyläthern wenig stereospezifisch.

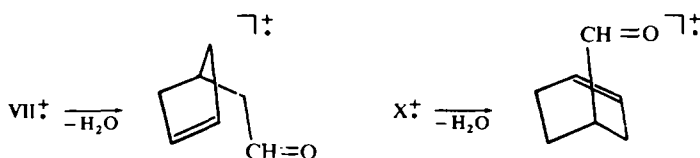
Es ist auffallend, dass bei VII und X die Wechselwirkung zwischen den beiden OH-Gruppen nicht nur zu einem sterisch einheitlichen Verlauf der  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus den Molekül-Ionen führt, sondern ausserdem die  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Ionenintensität erhöht wird. Da die Dissoziationsenergie einer O—H-Bindung grösser ist als die einer C—H-Bindung,<sup>13</sup> sollte die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus beiden Hydroxylgruppen energetisch nicht begünstigt sein. In Übereinstimmung damit wird im Massenspektrum des *cis*-1.3-Cyclohexandiols, bei dem in der 1,3-diaxialen Konformation die räumlichen Verhältnisse zwischen den OH-Gruppen ähnlich sind bei VII und X, zwar ebenfalls bevorzugt  $\text{H}_2\text{O}$  unter Beteiligung beider OH-Gruppen abgespalten, die  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Intensität ist jedoch geringer als beim *trans*-Isomeren, bei dem im Verlauf der  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung bevorzugt die relativ schwache C—H-Bindung der Carbinolgruppierung abgespalten wird.<sup>14</sup>

Die hohe Intensität der  $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^{\ddagger}$ -Ionen bei VII und X muss daher durch eine besondere Stabilität dieser Ionen erklärt werden. Am einfachsten wäre eine Erklärung durch Bildung von Ionen mit Sauerstoffbrücken:



SCHEME 3

Wegen der erheblichen Ringspannungen in diesen tricyclischen Ionen ist eine besondere Stabilität fraglich. Wahrscheinlicher ist, dass die Wanderung eines H-Atoms der OH-Gruppe zur zweiten OH-Gruppe von einer Ringspaltung begleitet ist und Ionen mit der Struktur von monocyclischen ungesättigten Aldehyden entstehen:



SCHEME 4

Bei VII und X wird die Wasserstoffwanderung durch die starken H-Brückenbindungen erleichtert. Sie kann daher bereits vor der Spaltung einer C—C-Bindung in wenig angeregten Molekül-Ionen ablaufen. Bei den Molekül-Ionen der übrigen Isomeren kann diese H-Wanderung erst nach Spaltung einer C—C-Bindung in entsprechend stark angeregten Molekül-Ionen eintreten. Vermutlich ist die Anregungsenergie so hoch, dass auch die  $(M-H_2O)^+$ -Ionen schnell weiterzerfallen. Hauptprodukt des weiteren Abbaus der  $(M-HOR)^+$ -Ionen sind die Ionen  $m/e$  66.

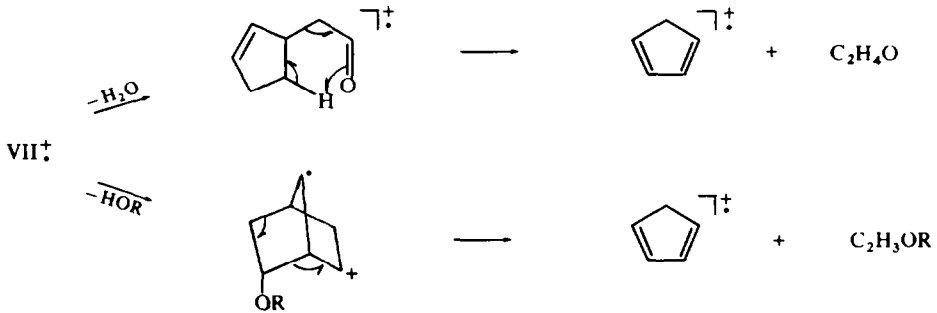
#### Ionen $m/e$ 66

Wie sich aus den hohen Intensitäten der  $C_5H_6^+$ -Ionen bei  $m/e$  66 auch in den 17 eV-Spektren ergibt, ist die Bildung dieser Ionen bei allen untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptanderivaten ein energetisch günstiger Prozess. Das Auftretspotential der  $C_5H_6^+$ -Ionen im Massenspektrum von VII wurde zu 10.9 eV bestimmt. Daraus ergibt sich eine Bildungsenthalpie von 242 Kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit der Bildungsenthalpie von 239 Kcal/Mol der Cyclopentadien-Ionen.<sup>15</sup>

Die leichte Bildung von Cyclopentadien-Ionen bei der massenspektrometrischen Fragmentierung teilen die Bicyclo[2.2.1]heptandiole und ihre Methylläther mit anderen Bicyclo[2.2.1]heptanderivaten.<sup>16</sup>

Durch metastabile Übergänge lässt sich nachweisen, dass die Ionen  $m/e$  66 durch Abspaltung von  $CH_2=CH-OR$  aus den Ionen  $(M-HOR)^+$  gebildet werden. Da bereits die HOR-Eliminierung in den meisten Fällen nicht einheitlich verläuft, gibt auch die Untersuchung der deuterierten Verbindungen kein einheitliches Bild für die weitere Fragmentierung zu den  $C_5H_6^+$ -Ionen. Die Ergebnisse lassen sich bei den Diolen mit einer Aldehydstruktur als Zwischenstufe vereinbaren, z.B.:

Zwischen den Stellungsisomeren bestehen grosse Unterschiede in der Intensität der Ionen  $m/e$  66. Dies lässt sich einleuchtend durch die verschiedene Struktur der  $(M-HOR)^+$ -Ionen erklären. So ist aus den  $(M-HOR)^+$ -Ionen der 2.3-

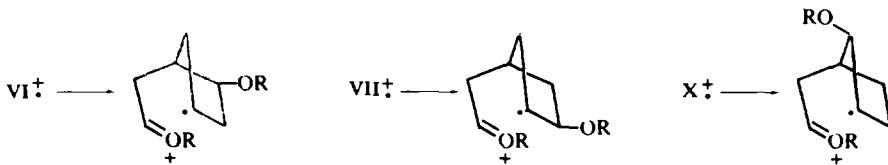


disubstituierten Derivate die Abspaltung von  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$  nur nach einer vorhergehenden Wasserstoffwanderung möglich. Gleiches gilt für die 2.7-disubstituierten Verbindungen, wenn im ersten Schritt die OR-Gruppe am (C-Atom 2 entfernt wurde.

TABELLE VI. INTENSITÄTEN DER IONEN  $m/e$  66 ( $\% \Sigma_{39}$ )

	Diol	Methyläther
Bicyclo[2.2.1]heptan-2.3-	37-43	22-32
Bicyclo[2.2.1]heptan-2.5-	247-309	98-112
Bicyclo[2.2.1]heptan-2.6-	262-422	224-327
Bicyclo[2.2.1]heptan-2.7-	97-178	50-78

Die Untersuchungen zeigen, dass eine sterische Kontrolle bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von Bicyclo[2.2.1]heptandiolen und deren Methyläthern nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dieser Unterschied zum Verhalten entsprechender monocyclischer Verbindungen lässt sich erklären, wenn nicht nur in den Molekül-Ionen der 2.3-disubstituierten Bicyclo[2.2.1]heptane, sondern auch in denen der übrigen Isomeren die geometrischen Unterschiede durch eine schnelle Aufspaltung eines Ringes aufgehoben werden. Da bei allen untersuchten Verbindungen die OR-Gruppen benachbart zu einem Brücken-C-Atom stehen, ist eine  $\alpha$ -Spaltung wegen der Bildung sekundärer Radikale günstig, z.B.:



Eine Herabsetzung der stereochemisch kontrollierten Fragmentierungen durch Verzweigungen am Ring ist auch bei Cyclohexanderivaten gefunden worden.<sup>1-3</sup> Weiterhin begünstigt offenbar die geringe Beweglichkeit des Bicyclo[2.2.1]heptangerüsts eine Aufspaltung der Ringe. Dieser Effekt macht sich auch in der Reihe der monocyclischen Derivate durch geringere sterische Effekte in den Massen-

spektren der wenig beweglichen Cyclopentanverbindungen bemerkbar.<sup>1-3</sup> Vielleicht ist die eingeschränkte Möglichkeit der Bicyclo[2.2.1]heptane, die Überschussenergie in den Molekül-Ionen durch Molekülschwingungen aufzufangen, auch die Ursache für H-Wanderungen im Molekül-Ion vor einem weiteren Zerfall. Dies würde die annähernd statistische Beteiligung der H-Atome an der HOR-Eliminierung erklären, die ähnlich bei der Fragmentierung von anderen Bicyclo[2.2.1]heptanverbindungen gefunden wurde.<sup>7</sup>

Wegen der fehlenden sterischen Kontrolle des massenspektrometrischen Zerfalls ist man bei einer solchen Identifizierung der Stereoisomeren der Bicyclo[2.2.1]-heptandiole wie bei vielen anderen Verbindungen auch<sup>17</sup> auf quantitative Unterschiede in den Massenspektren angewiesen, die nur durch einen Spektrenvergleich mit genügender Sicherheit erkannt werden können. Die wichtigsten Unterschiede sind im Folgenden aufgeführt.

### 2.3-Isomere

Diese Isomeren besitzen wegen der günstigen Stabilisierung nach einer Ringspaltung die intensivsten Molekül-Ionen, dafür wenig intensive Ionen  $(M-HOR)^+$  und  $C_5H_6^+$ . Die Ionen  $m/e$  57 ( $m/e$  71 der Methyläther) bilden den Basispeak (100–112%  $\Sigma_{39}$  bzw. 83–100%  $\Sigma_{39}$ ). Ausserdem treten charakteristische Ionen  $m/e$  60 (unter Wasserstoffwanderung  $m/e$  89 der Methyläther),  $m/e$  97 ( $m/e$  111),  $m/e$  98 und  $m/e$  87 ( $m/e$  115) auf. Geometrisch bedingte Unterschiede bestehen dagegen kaum. Die Molekül-Ionen der Diole I und II sind wegen der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken etwas intensiver als bei III, die Intensität des Ions  $m/e$  98 ist etwas geringer. Bei den Methyläthern verschwinden auch diese Unterschiede.

### 2.5-Isomere

Charakteristische Fragmentierungen gegenüber den anderen Stellungisomeren treten nicht auf. Die hohe Intensität der Ionen  $m/e$  66 wird auch bei den 2.6-Isomeren beobachtet.

Innerhalb der geometrischen Isomeren besitzt das di-*endo*-Diol intensivere Ionen  $M^+$ ,  $m/e$  47 und  $m/e$  109, dagegen weniger intensive Ionen  $m/e$  55, 57 ( $m/e$  71 der Methyläther), 71 (85), 83 (97), 84 (98) und 86. Die isomeren Diole V and VI lassen sich voneinander nur über die Ionen  $m/e$  67, 83 und 84 unterscheiden. Die Unterschiede werden bei den entsprechenden Methyläthern so gering, dass Unterscheidungen schwierig sind.

### 2.6-Isomere

Auch hier existieren keine charakteristischen Fragmentierungen gegenüber den Stellungisomeren; auffällig ist die geringe Intensität der Ionen  $(M-2HOR)^+$  mit 5–8%  $\Sigma_{39}$  bzw. 16–17%  $\Sigma_{39}$  bei den Methyläthern.

Die Massenspektren der stereoisomeren Methyläther sind nur anhand der Ionen  $m/e$  75 und  $m/e$  97, das bei IX doppelt so intensiv ist wie bei VII und VIII, voneinander zu unterscheiden.

Das di-*endo*-Diol VII zeigt gegenüber VIII und IX erhöhte Intensitäten der Ionen  $M^+$ ,  $(M-H_2O)^+$ ,  $m/e$  99 und  $m/e$  81, erniedrigte Intensitäten bei den Ionen  $m/e$  66 und  $m/e$  83 und lässt sich so leicht erkennen.

## 2.7-Isomere

Die 2,7-Isomeren besitzen als wichtigstes Charakteristikum deutliche Peaks der Ionen  $m/e$  47, bei den Methyläthern geben die entsprechenden Ionen bei  $m/e$  75 den Basispeak (Tabellen III und IV). Weitere Unterschiede gegenüber den anderen Stellungsisomeren bestehen für die Alkohole bei den Ionen  $m/e$  81,  $m/e$  87 und besonders bei den Ionen  $C_3H_3(OR)_2^+$ ,  $m/e$  73 (für die Methyläther  $m/e$  101).

Sterisch bedingte Unterschiede in den Massenspektren der Diole sind die hohe Intensität des Ions  $(M-H_2O)^+$  bei X und das Ansteigen der Intensität des Ions  $(M-H_2O)^+$  bei X und das Ansteigen der Intensität besonders der Ionen  $m/e$  57, 73, 83, 87 in der Reihe  $X < XI$ ,  $XII < XIII$ . Die Dimethyläther zeigen ein weniger differenziertes Fragmentierungsverhalten; Intensitätsunterschiede bestehen nur noch bei den Ionen  $m/e$  75, 92 und 124.

Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> H. F. Grützmacher und J. Winkler, *Org. Mass. Spectr.* **1**, 295 (1968)
- <sup>2</sup> H. F. Grützmacher und J. Winkler, *Ibid.* **3**, 1117 (1970)
- <sup>3</sup> H. F. Grützmacher und J. Winkler, *Ibid.* **3**, 1139 (1970)
- <sup>4</sup> K. Heyns und D. Müller, *Tetrahedron* **21**, 55 (1965)
- <sup>5</sup> R. Ryhage und E. v. Sydow, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2025 (1963)
- <sup>6</sup> E. v. Sydow, *Ibid.* **18**, 1099 (1964)
- <sup>7</sup> I. L. Holmes and D. McGillivray, Vortrag auf der *International Conference of Mass Spectrometry*, Brüssels (1970)
- <sup>8</sup> D. C. DeJongh *et al.*, *Org. Mass. Spectr.* **2**, 919 (1969)
- <sup>9</sup> G. Rüdiger, Diplomarbeit und Dissertation, Hamburg 1964 und 1968; weitere Literatur siehe dort
- <sup>10</sup> H. Krieger, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2*, 119 (1961)
- <sup>11</sup> H. F. Grützmacher und J. Winkler, *Tetrahedron Letters* 6051 (1966)
- <sup>12</sup> M. M. Green and R. B. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6368 (1970)
- <sup>13</sup> R. H. Martin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 688 (1966)
- <sup>14</sup> R. Schubert und H. F. Grützmacher, unveröffentl. Resultate
- <sup>15</sup> H. G. Harrison *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5593 (1960)
- <sup>16</sup> W. C. Steele *et al.*, *J. Org. Chem.* **30**, 2886 (1965)
- <sup>17</sup> S. Meyerson, *Org. Mass Spectr.* **2**, 603 (1969)