

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON ACETYLENVERBINDUNGEN—XII^a

UMLAGERUNGEN VON BIS-(TRIMETHYLSILYL)- ÄTHERN UNGESÄTTIGTER α,ω -DIOLE UND MASSENSPEKTROMETRISCHE IDENTIFIZIERUNG ISOMERER PHENOLE

H. SCHWARZ,* C. KÖPPEL und F. BOHLMANN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Strasse des 17.
Juni 135, Germany

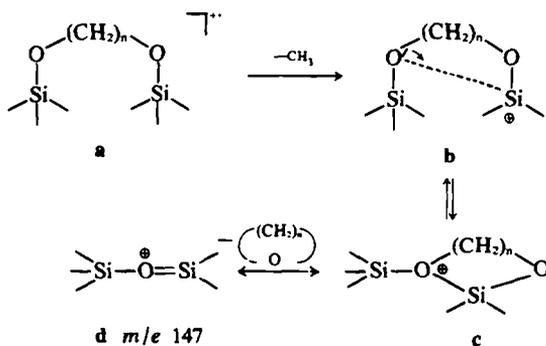
(Received in Germany 27 August 1973; Received in the UK for publication 30 October 1973)

Zusammenfassung—Elektronenstossinduzierte Wanderungen von TMS-Funktionen können entgegen den bisherigen Vorstellungen auch in konfigurativer fixierten Systemen auftreten, wenn durch Elektronenstoss eine Änderung der Molekülgeometrie erzwungen wird, die eine Wechselwirkung nichtgebundener Zentren zur Folge hat. Die Bis-TMS-Derivate von 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenolen lassen sich massenspektrometrisch eindeutig unterscheiden, was für die Phenole selbst nur bedingt gilt.

Abstract—In contradiction to previous concepts, electron impact induced migrations of TMS-functions are possible in configuratively fixed systems, if electron impact results in a change of the molecular geometry which causes an interaction of non-bonded centers. The bis-TMS-derivatives of 1,2-, 1,3- and 1,4-phenols can be distinguished clearly whereas for the phenols this is possible only with limitations.

Massenspektrometrische Untersuchungen polyfunktioneller Modell-Verbindungen sind aus verschiedenen Gründen interessant. Einmal erleichtern sie die Interpretation der Spektren komplizierter Naturstoffe und andererseits ist ihr Studium wichtig für das Verständnis der Wechselwirkung solcher Funktionen bei der Gasphasenkinetik von Ionen. Ausserdem legen sie die Grundlage zu einer computerunterstützten Auswertung der spektralen Daten. Innerhalb solcher Untersuchungen interessieren besonders jene Reaktionstypen, bei denen nichtgebundene Zentren kooperieren und Anlass zur Entstehung ungewöhnlicher Fragment-Ionen liefern.¹⁻⁴ In jüngster Zeit wurde als besonders wanderungsfreudige Gruppe die Trimethylsilyl-(TMS)-Funktion erkannt,⁵⁻¹⁹ die ausserdem bei der gaschromatographischen Identifizierung schwer flüchtiger Verbindungen eine grosse analytische Bedeutung gewonnen hat.^{5,20-25} So wurde bei einer Vielzahl bis-silylierter Derivate von Alkoholen, Hydroxyestern etc. ein resonanzstabilisiertes Di-silyloxonium-Ion *d* (Schema 1) als Produkt einer Umlagerung beobachtet.

Die Bildung von *d* über einen makrocyclischen Übergangszustand ist nach Ansicht mehrerer Auto-

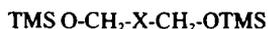


SCHEMA 1.

ren nur möglich, wenn entweder konformativ flexible Ketten^{5,8,14} vorliegen, die in Form einer Charge-Transfer-Wechselwirkung¹¹ zusammengehalten werden, oder aber bei polycyclischen Verbindungen eine sowohl konfigurativer als auch konformativ optimale Stereochemie gegeben ist,^{6,18} die eine gegenseitige Annäherung der nichtgebundenen Zentren ermöglicht. Bei offenkettigen, starren α,ω -Bis-TMS-Äthern sollte also nach dieser Vorstellung die Genese von *d* entweder unterdrückt werden oder aber nur dann stattfinden, wenn zusätzliche elektronische Effekte die Donator-

* XI. Mitteilung; C. Köppl, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* im Druck (1973).

Acceptor-Wechselwirkung *b* unter Veränderung der Molekül-Geometrie begünstigen. Aus diesem Grund haben wir verschiedene Bis-TMS-Derivate nach dem Verfahren von Langer *et al.*²⁶ synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht.



X

1	-CH ₂ -CH ₂ -*
2	-CH=CH-, <i>cis</i>
3	-CH=CH-, <i>trans</i>
4	-C≡C-
5	-[C≡C] ₂ -

Aus den Daten in Tabelle 1 geht hervor, dass *d* am leichtesten bei der *cis*-konfigurierten Verbindung **2** gebildet wird. Bei dem *trans*-Äther **3** und den Acetylderivaten **4** und **5** muss aber vor der Fragmentierung eine *trans* → *cis*-Isomerisierung²⁷ stattfinden bzw. ein elektronischer Anregungszustand durchlaufen werden, bei dem eine Symmetrieänderung der Acetylenverbindung unter Annäherung der endständigen Funktionen stattfindet (Schema 2).

Ob dieser Prozess über die Sequenz *e* → *f* → *g* oder *e* → *i* → *g* (Schema 2) abläuft, kann nicht entschieden werden. Ebenfalls ungeklärt bleibt die

*Der Massenspektrum von **1** wurde bereits von Diekmann *et al.*⁸ diskutiert.

Tabelle 1. Bildung von C₅H₁₁OSi₂⁺ (*m/e* 147) aus **1** bis **5**

	1	2	3	4	5
^a	100	100	99	100	31
^b	39	65	23	44	7

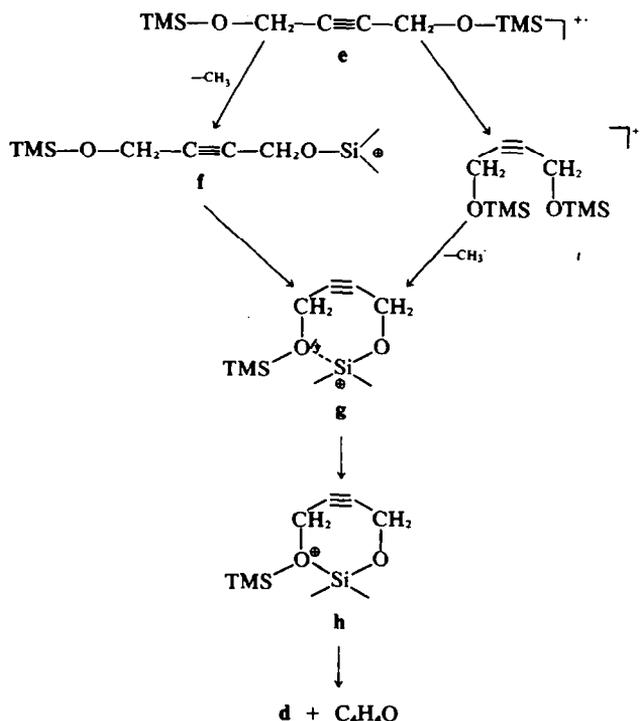
^a Intensität in % bezogen auf Base Peak.

^b Anteil am Totalionenstrom % Σ₇₁.

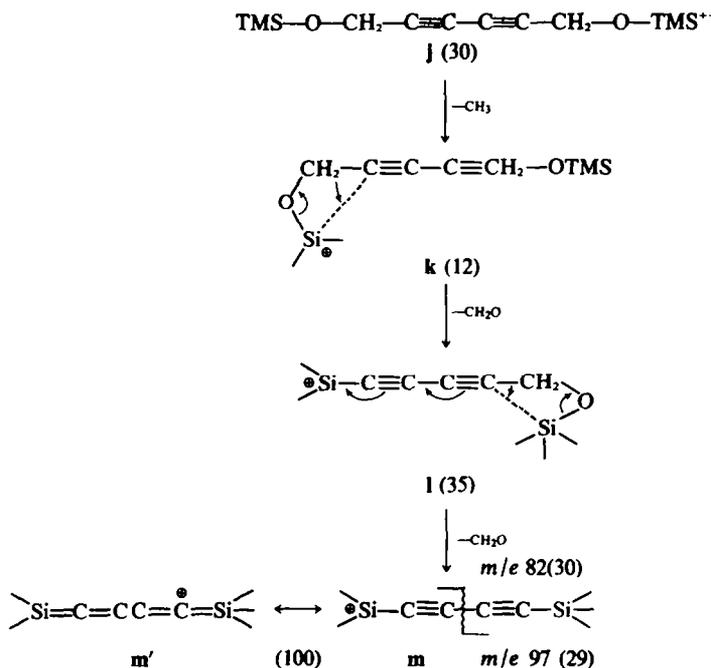
wichtige Frage nach der Struktur des Neutralteiles C₄H₄O. Aus energetischen Gründen scheint aber ein Fünfringäther mit einer Dreifachbindung (bei **4**) auszuschließen, viel eher könnte über eine doppelte H-Verschiebung Furan gebildet werden. Die Aufhebung der D_{∞h}- bzw. C_{∞v}-Symmetrie von Acetylenverbindungen bei elektronenstossinduzierten Fragmentierungen muss aber, wie auch aus der Untersuchung vieler anderer Systeme hervorgeht,²⁸⁻³⁵ leicht eintreten.

Bei der Diacetylenverbindung **5** treten neben der Bildung des Ions *d* weitere, bisher unbekannte Umlagerungen auf (Schema 3). Eine alternative Formulierung der TMS-Umgruppierung über einen Sechsringübergangszustand scheidet allerdings aus, da sonst die Entstehung der Ionen *m/e* 82 bzw. 97 aus *m* über eine homo- bzw. heterolytische Spaltung der zentralen C-C-Bindung schwer verständlich wäre.

Dass aber nicht nur eine optimale Geometrie des



SCHEMA 2.



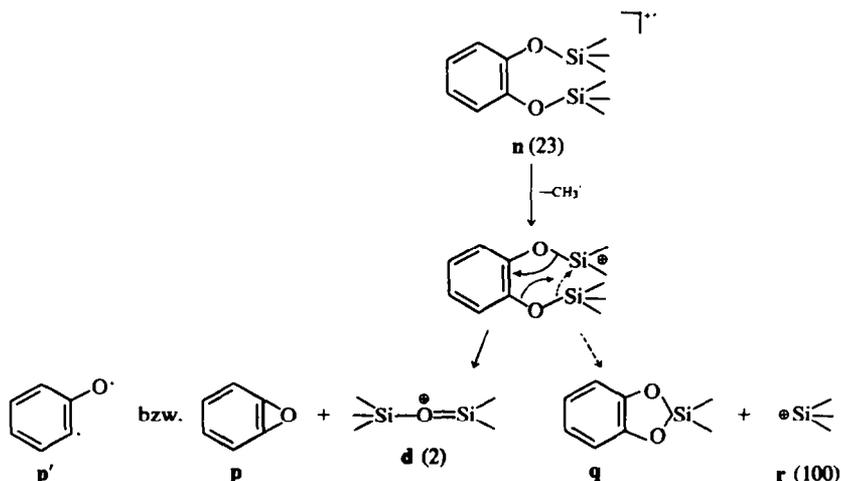
SCHEMA* 3.

Übergangszustandes Voraussetzung zur Entstehung des Disilyxonium-Ions *d* ist, sondern andere Faktoren von wesentlicher Bedeutung sein können, geht aus der Untersuchung der Bis-TMS-Äther von Hydrochinon **6**, Resorcin **7** und Brenzcatechin **8** hervor (Schema 4 für **8**, Tabelle 2). Bei **8** entscheidet offensichtlich die Stabilität der Neutralteile (*p*, *p'* bzw. *q*), welcher Reaktionskanal benutzt wird. Die Tatsache, dass bei den *meta*- und *para*-Verbin-

dungen *r* nur minimal gebildet wird und gleichzeitig das (M-CH₃)⁺-Ion den Base-Peak liefert, stützt die Vorstellung von der Wichtigkeit energiearmer Neutralteile bei elektronenstossinduzierten Fragmentierungen.³⁶

Aus den Daten in Tabelle 2 geht ausserdem klar hervor, dass die isomeren Phenole, deren Massenspektren sehr ähnlich und deshalb nur bedingt zur Identifizierung dieser Substanzen benutzbar sind,³⁷ eindeutig über die TMS-Derivate unterschieden werden können. Während der 1,2-Bis-TMS-Äther aufgrund des in Schema 4 skizzierten *ortho*-

*Die Werte in Klammern entsprechen den Intensitäten in % bezogen auf den Base Peak.



SCHEMA 4.

Table 2. Massenspektren der Bis-TMS-Äther von Hydrochinon 6, Resorcin 7 und Brenzcatechin 8^a

<i>m/e</i>	6	7	8
M ⁺ 254	75	70	23
239	100	100	16
147	2	6	2
112	30	15	1
75	4	11	9
73	32	33	100
45	25	24	28

^a Intensitätsangaben in % bezogen auf den Base-Peak.

Effektes leicht erkennbar ist, können die 1,3- bzw. 1,4-Verbindungen an der unterschiedlichen Intensität des (M-30)²⁺-Ions (*m/e* 112) diagnostiziert werden. Die Intensität dieses doppelt geladenen Ions kann einfach aus dem ¹³C-Satelliten-Peak bestimmt werden. Der erhebliche Intensitätsunterschied von (M-30)²⁺ hängt in erster Näherung mit den elektrostatischen Abstossungskräften der beiden Ladungen zusammen, die wesentlich durch den Abstand der beiden Ladungszentren bestimmt sind.³⁸⁻⁴² Gleiches gilt auch für die Intensität dieser doppelt geladenen Fragmente aus den offenkettigen Verbindungen, für die folgende Werte ermittelt wurden: 2 (2%), 3 (4%), 4 (3%) und 5 (12%).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH 711/Spectrosystem 100 der Varian Mat, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV Emissionsstrom 800 μ A, Direkteinlass (Raumtemperatur), Temperatur der Ionenquelle 220°C. Die Elementarzusammensetzungen der Ionen wurden entweder durch Hochauflösung bestimmt (Auflösung 10⁴ bei 10% Tal-Definition) oder aus den Isotopenmustern ermittelt.

Synthese der Verbindungen. 1 mMol der entsprechenden Dihydroxyverbindung wurden 1 h mit 1 g einer Mischung von 90% Hexamethyldisilazan und 10% Trimethylsilylchlorid im Bombenrohr auf 100°C erhitzt. Vom ausgefallenen Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Reaktionsprodukt durch präparative Gaschromatografie (GC 5750 der Firma Hewlett Packard, 2m SE 30, Säulentemperatur 150°C) isoliert. Die Retentionsindices nach Kováts der Verbindungen 1 bis 8 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Retentionsindices

1	1155 ^a
2	1170
3	1175
4	1220
5	1525
6	1405
7	1380 ^b
8	1325

Danksagung—Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. U. Faass, TU Berlin, für die Hilfe bei der GC-Isolierung der Verbindungen und Herrn G. Bieshalski, TU Berlin, für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- ¹F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* **31**, 82 (1959)
- ²P. Brown und C. Djerassi, *Angew. Chem.* **79**, 481 (1967); *Angew. Chem. int. Edit.* **6**, 477 (1967)
- ³T. W. Bentley und R. A. W. Johnstone, in V. Gold (Ed.) *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, New York, S. 152 (1970)
- ⁴R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 481 (1969)
- ⁵J. A. McCloskey, R. N. Stillwell und A. M. Lawson, *Anal. Chem.* **40**, 233 (1968)
- ⁶J. Å. Gustafsson, R. Ryhage, J. Sjövall und R. M. Moriarty, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1234 (1969)
- ⁷J. Diekman, J. B. Thomson und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32**, 3904 (1967)
- ⁸J. Diekman, J. B. Thomson und C. Djerassi, *Ibid.* **33**, 2271 (1968)
- ⁹J. Diekman, J. B. Thomson und C. Djerassi, *Ibid.* **34**, 3147 (1969)
- ¹⁰W. Richter, M. Vecchi, W. Vetter und W. Walther, *Helv. Chim. Acta* **50**, 364 (1967)
- ¹¹W. J. Richter und A. L. Burlingame, *Chem. Commun.* 1158 (1968)
- ¹²H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, Inc. San Francisco, S. 471 (1967)
- ¹³G. Eglinton, D. Hunneman und A. McCormick, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 593 (1968)
- ¹⁴G. H. Draffan, R. N. Stillwell und J. A. McCloskey, *Ibid.* **1**, 669 (1968)
- ¹⁵R. T. Gray, J. Diekman, G. L. Larson, W. K. Musker und C. Djerassi, *Ibid.* **3**, 973 (1970)
- ¹⁶P. D. Woodgate, R. T. Gray und C. Djerassi, *Ibid.* **4**, 257 (1970)
- ¹⁷G. G. Smith und C. Djerassi, *Ibid.* **5**, 487 (1971)
- ¹⁸S. Sloan, D. J. Harvey und P. Vouros, *Ibid.* **5**, 789 (1971)
- ¹⁹D. Hunneman und W. J. Richter, *Ibid.* **6**, 909 (1972)
- ²⁰A. G. Sharkey, Jr., R. A. Friedel und S. H. Langer, *Anal. Chem.* **29**, 770 (1957)
- ²¹C. C. Sweely, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2495 (1963)
- ²²C. E. Dalglish, E. C. Horning, M. G. Horning, K. L. Knox und K. Yarger, *Biochem. J.* **101**, 792 (1966)
- ²³W. J. A. VandenHeuvel, *J. Chromatog.* **27**, 85 (1967)
- ²⁴E. C. Horning, M. G. Horning, N. Ikekawa, E. M. Chambaz, P. I. Jaakonmaki und C. J. W. Brooks, *J. Gas Chrom.* **5**, 283 (1967)
- ²⁵H. Steiner, Dissertation, ETH Zürich, 1970, Nr. 4569
- ²⁶S. H. Langer, S. Connell und I. Wender, *J. Org. Chem.* **23**, 50 (1958)
- ²⁷R. Large und K. J. Saunders, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 291 (1973)
- ²⁸F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, *Chem. Ber.* **101**, 1553 (1968)
- ²⁹H. Schwarz und F. Bohlmann, *Tetrahedron Letters* 1899 (1972)
- ³⁰H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 23 (1973)
- ³¹H. Schwarz und F. Bohlmann, *Ibid.* **7**, 23 (1973)

- ³²H. Schwarz und F. Bohlmann, *Ibid.* **7**, 395 (1973)
- ³³C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Tetrahedron* **29**, 1735 (1973)
- ³⁴C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* (1973) im Druck als VIII., IX. und XI. Mitteilung dieser Serie
- ³⁵P. D. Woodgate, K. K. Mayer und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3115 (1972)
- ³⁶H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 815 (1972)
- ³⁷T. Aczel und H. E. Lumpkin, *Anal. Chem.* **32**, 1819 (1960)
- ³⁸J. L. Beck, W. J. A. VandenHeuvel und J. L. Smith, *Org. Mass Spectrom.* **4**, 237 (1970)
- ³⁹W. J. A. VandeHeuvel, J. L. Smith und J. L. Beck, *Ibid.* **4**, 563 (1970)
- ⁴⁰J. L. Smith, J. L. Beck und W. J. A. VandeHeuvel, *Ibid.* **5**, 473 (1971)
- ⁴¹G. G. Smith und C. Djerassi, *Ibid.* **5**, 505 (1971)
- ⁴²P. Vouros und K. Bieman, *Ibid.* **2**, 375 (1969)