

DIE GEZIELTE SYNTHESE VON CATENA- VERBINDUNGEN—IX¹

DAS MASSENSPEKTRUM EINER CATENA-VERBINDUNG*

W. VETTER und G. SCHILL

Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche A-G, Basel
und

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

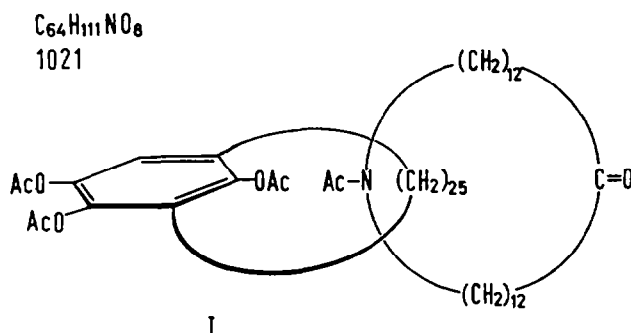
(Received in Germany 31 October 1966; accepted for publication 8 November 1966)

Zusammenfassung—Das Massenspektrum der Catena-Verbindung I zeigt im wesentlichen das erwartete Bild: Der Moleküllion-Peak erscheint bei einer Massenzahl, die gleich der Summe der Molekulargewichte der beiden zur Catena-Verbindung vereinigten Makrocyclen II und III ist. Die Peaks aller Fragmentionen der beiden Makrocyclen, die ohne Ringöffnung entstehen, sind im Spektrum der Catena-Verbindung um die Massenzahl des Partners zu höheren Massen verschoben. Alle Peaks, welche die Öffnung eines Ringes erfordern, erscheinen an derselben Stelle wie in den Spektren der isolierten Ringe. Ein Peak dieser Gruppe muss jedoch einem Ion zugeschrieben werden, das nach einer Wasserstoffübertragung von einem Ring auf den anderen entsteht.

Abstract—The mass spectrum of the catena compound I exhibits essentially the expected features. The molecular ion peak appears at a mass number which is equal to the sum of the mol. wts. of the two catenated macrocyclic compounds II and III. The peaks corresponding to all those fragment ions of the two macrocycles, which are formed without opening of one of the rings, are shifted to higher mass numbers, in the spectrum of the catenan, according to the mol. wt. of the catenated partner. All those ions, which require opening of one of the rings, are registered at the same mass numbers as in the spectra of the isolated macrocycles. One peak of this group must, however, be ascribed to an ion, which is formed after a hydrogen transfer from one of the catenated cycles to the other.

EINLEITUNG

DIE massenspektrometrische Untersuchung der ersten durch gezielte Synthese erhaltenen Catena-Verbindung I^{1,2} erschien aus verschiedenen Gründen wünschenswert. Einerseits war zu hoffen, dass das Massenspektrum einen weiteren Beweis



für die Catenan-Struktur der Verbindung erbringen würde, andererseits war es interessant, zu untersuchen, wie die Fragmentierungsprozesse zweier Moleküle

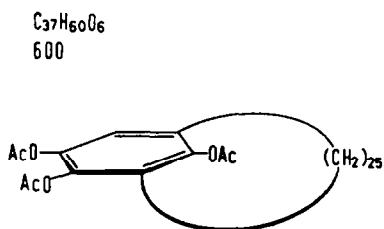
* Herrn Prof. Dr. A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ VIII. Mitteilung, G. Schill, *Chem. Ber.* im Druck

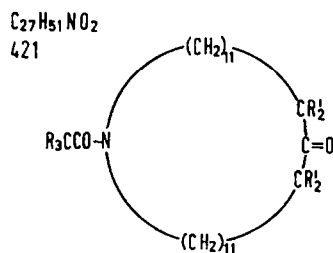
² Habilitationsschrift, G. Schill, Universität Freiburg i.Br. 1964; G. Schill und A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 76, 567 (1964); *Ibid.* internat. Edit. 3, 546 (1964).

verändert werden, wenn sie catenan-artig verbunden sind. Zum zweiten Punkt ist zu bemerken, dass die Fragmentierung eines organischen Moleküls nach Elektronenbeschuss unter den Bedingungen, wie sie zum Studium komplizierter Verbindungen angewandt werden, fast vollständig unimolekular verläuft. In einer Catena-Verbindung liegt nun der Fall vor, dass zwei chemisch abgesättigte und in Gasphase wie in Lösung stabile Moleküle in einer Art verbunden sind, dass zu ihrer Trennung mindestens die Energie, die zur Sprengung einer chemischen Bindung nötig ist, aufgebracht werden muss. Diese hohe "Bindungsenergie" bewirkt, dass die beiden zur Catena-Verbindung vereinigten Partner sich keinesfalls vor der Ionisierung trennen können (wenn man von extremen thermischen Bedingungen absieht) und nach der Ionisierung wenigstens noch für eine kurze Zeit vereinigt bleiben müssen. Dadurch sind nach der Ionisierung Wechselwirkungen zwischen den Catenan-Partnern möglich, die in gewisser Hinsicht bimolekular sind, da sie sich zwischen zwei chemisch nicht gebundenen Teilchen abspielen, die aber andererseits bei kinetischer Betrachtung als Reaktionen 1. Ordnung gelten müssen, da die reagierenden Partner kettengliederartig miteinander verbunden sind.

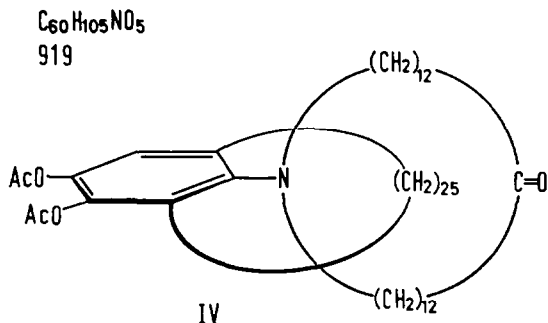
Um eine Grundlage für die Diskussion des Massenspektrums von I zu erhalten, sollen zunächst die Massenspektren von drei Verbindungen¹ betrachtet werden, die Teilstrukturen von I enthalten, jedoch selbst keine Catena-Verbindungen sind. Die Verbindungen II und III stellen die beiden Makrocyclen dar, aus denen sich die Catena-Verbindung I zusammensetzt. Die Verbindung IV ist strukturell der Catena-Verbindung I nahe verwandt. Sie enthält ebenfalls das Grundgerüst der makrocyclischen Verbindungen II und III, doch sind die beiden Ringe im Gegensatz zu I noch durch eine chemische Bindung verknüpft.



II



III : R = H, R' = H
IIIa. R = D, R' = H
IIIb. R = H, R' = D

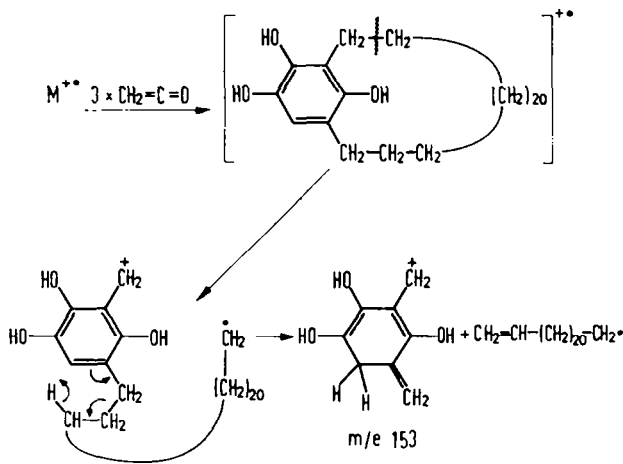


IV

Das Massenspektrum der makrocyclischen Verbindung II

Das Spektrum von II (Abb. 1) zeigt den Molekülion-Peak bei m/e 600, allerdings nur mit geringer Intensität. Ein beträchtlicher Teil des Gesamtionenstromes ist dagegen auf die drei Fragmentpeaks bei m/e 558, m/e 516 und m/e 474 verteilt, die den aufeinanderfolgenden Verlusten von drei Molekülen Keten entsprechen. Metastabile Peaks für die Ubergänge $558 \rightarrow 516$ (m^* : 477.3) und $516 \rightarrow 474$ (m^* : 435.5) sind im Originalspektrum deutlich zu erkennen. Der lange Abschnitt im Spektrum zwischen etwa m/e 470 und m/e 170 erscheint in der Zeichnung fast völlig frei von Peaks. Tatsächlich tritt jedoch im Originalspektrum eine regelmässige Reihe von Peaks sehr geringer Intensität (0.1 bis 0.3% des Basispeaks) auf. Sie erscheinen in Abständen von $(15 + n \cdot 14)$ -Masseneinheiten vom Molekülionpeak und entstehen durch Verlust von Teilen der Polymethylenkette als Alkylradikale.

Der intensive Peak bei m/e 153 ($C_8H_5O_3$) entsteht durch die Abspaltung der Polymethylenkette vom aromatischen Kern in beiden Benzylstellungen (m^* : 49.4 für $474 \rightarrow 153$). Wie von Aromaten, die mit zwei Alkylketten substituiert sind, bekannt ist, erfolgt der eine Bruch mit, der andere ohne Umlagerung eines H-Atoms an den Kern.³ Ob das Ion 153 die angegebene Struktur besitzt oder die an einfachen

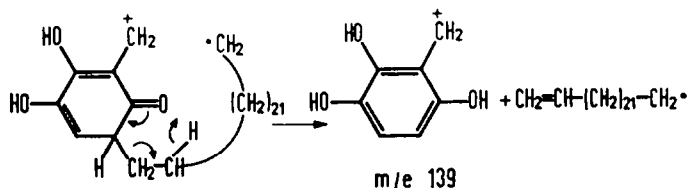


Benzolabkömmlingen mehrfach nachgewiesene Tropyliumstruktur⁴ oder vielleicht teilweise die phenolischen Hydroxyl-Funktionen in ketonischer Form enthält, wie sie wahrscheinlich bei der Abspaltung von Keten wenigstens intermediär entsteht, ist nicht bekannt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass die entsprechenden Fragmente, die noch alle oder einen Teil der Acetylgruppen enthalten, fast völlig fehlen. Dies ist vor allem deshalb erstaunlich, weil der intensive Peak bei m/e 153 einem Fragment zukommt, das formal durch vier Fragmentierungsprozesse mit H-Umlagerung und zusätzlich einem Bruch ohne Umlagerung entsteht. Der Peak bei m/e 139 gehört zu einem Fragment, das eine CH_2 -Gruppe weniger

³ S. Meyerson, *Appl. Spectroscopy* 9, 120 (1955).

⁴ H. M. Grubb und S. Meyerson in F. W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions* Chap. 10. Academic Press, New York (1963).

besitzt als m/e 153. Seine Deutung erscheint schwieriger, da der Bruch einer C—C-Bindung unmittelbar am Benzolkern nötig ist. Möglicherweise spielt sich dieser Bruch an einem teilweise ketonischen Zwischenprodukt ab:



Die restlichen Peaks im unteren Massenbereich stammen aus unspezifischen Fragmentierungen der Polymethylenkette und stellen mehr oder weniger gesättigte Alkylionen dar, oder sie kommen durch weiteren Zerfall des Fragmentes 153 zustande.

Alle Fragmente von II lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

- (a) Bruchstücke, entstanden durch Eliminierung von Keten aus dem Molekülion.
- (b) Bruchstücke, entstanden durch Abspaltung der Polymethylenkette nahe am aromatischen Kern.
- (c) Bruchstücke, entstanden aus unspezifischen Spaltungen in der Polymethylenkette.

Die Fragmente der Gruppe (a) können ohne Veränderung des Polymethylenringes entstehen, während für jene der Gruppe (b) eine Ringöffnung erforderlich ist. Die Gruppe (c) schliesslich könnte sowohl durch Öffnung als auch durch Kontraktion des Makrocyclus hervorgebracht werden.

Das Massenspektrum von III

Das Massenspektrum von III ist in Abb. 2 wiedergegeben—Da in III weder funktionelle Gruppen vorhanden sind, die eine besondere Stabilisierung des Molekülions bewirken, noch solche, die ausserordentlich günstige Bruchstellen bedingen, ist der Ionenstrom ziemlich gleichmässig über das ganze Spektrum verteilt.

Der Peak bei m/e 421 entspricht dem Molekülion. Bei m/e 406 befindet sich ein überraschend intensiver Peak, der nur durch die Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Molekülion gedeutet werden kann. Um festzustellen, ob dieses Ion durch den Verlust der Methylgruppe aus dem Acetylrest entsteht oder möglicherweise durch Abgabe eines Gliedes des Polymethylenringes mit einem zusätzlichen H-Atom, wurde das Trideuteroacetylderivat III a untersucht. Die Verschiebung des Peaks bei m/e 406 zeigt folgendes Ergebnis: 66% Verlust von CD_3 , 22% CD_2H , 9% CDH_2 und 3% CH_3 . Daraus geht eindeutig hervor, dass das verlorene Kohlenstoffatom praktisch vollständig aus der Acetylgruppe stammt, während ein Teil der D-Atome vor dem Verlust der Methylgruppe durch H-Atome aus den Polymethylenketten ersetzt wird. Solche Austauschreaktionen in Molekülionen sind mehrfach beschrieben worden^{5,6}. Für den Austausch von H-Atomen zwischen der Seitenkette und Ring D in Steroiden vom Typ des Cholestan-16-ons wurde von Djerassi *et al.*⁶ ein Mechanismus vorgeschlagen, der auch das vorliegende Ergebnis erklären könnte. Eine Durchsicht der Literatur über die Massenspektren von acetylierten Aminen zeigt, dass der Verlust der Methylgruppe aus dem Acetylrest meistens nur zu Peaks von sehr geringer

⁵ J. Collin und F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1568 (1958).

⁶ C. Beard, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 269 (1964).

Intensität führt (wenn man von kleinen Molekülen, wie Acetamid, absieht). Djerassi *et al.*⁷ veröffentlichten die Spektren einer Anzahl N-substituierter Acetamide mit verschiedenen aliphatischen Substituenten, z.B. N-Aethyl-N-cyclopentyl-acetamid, N-Acetyl-piperidin und 3-N-Acetylamino-androstan. In keinem dieser Spektren erreicht der Peak bei (M-15) eine Intensität von mehr als 5% des Basispeaks. Auch die Spektren von N_(a)-acetylierten Indolalkaloiden⁸ weisen nur sehr kleine (M-15)-Peaks auf. Gilpin⁹ untersuchte eine Reihe N-mono- und N,N-disubstituierter Acetamide, die aliphatische Ketten als Substituenten tragen, unter anderem N,N-Dibutyl-, N,N-Dipentyl- und N,N-Dioctylacetamid. Obwohl auch in allen diesen die Peaks, die dem Verlust einer Methylgruppe aus dem Molekülion entsprechen, ebenfalls nur geringe Intensität zeigen, ist es doch bemerkenswert, dass der weitaus intensivste unter ihnen im Spektrum des Dioctylderivates auftritt, wo er 17% des Basispeaks erreicht. Unseres Wissens sind in der Literatur bisher keine Massenspektren von N-Alkylacetamiden mit noch längeren Ketten und auch keine von makrocyclischen acylierten Aminen publiziert worden. Es bestehen also auffallende Unterschiede zwischen den Intensitäten der (M-15)-Peaks in den bisher untersuchten Typen von Acetylaminen ohne lange Alkylketten und der makrocyclischen Verbindung III. Ein einfacher Abbruch der Methylgruppe aus III mit Stabilisierung der Ladung als $\text{O}=\text{C}=\text{NR}_2^+$ ist daher sehr unwahrscheinlich, denn eine derartige Reaktion könnte in allen Acetylaminen eintreten und sollte auch dort zu relativ intensiven Peaks führen. Es bleibt nur die Annahme, dass der Makrocyclus in irgendeiner Form, geöffnet oder noch geschlossen, an der Abspaltung der Methylgruppe beteiligt ist. Das bedeutet, dass dieses Ion nicht entstehen kann, ohne dass, wenigstens im Zwischenzustand der Reaktion, eine Öffnung oder eine Verengung des Makrocyclus eintritt. Als Stütze für diese Annahme kann auch der oben erwähnte Austausch von H-Atomen zwischen der Acetylgruppe und den CH₂-Gruppen der Polymethylenketten angeführt werden. Eine eingehendere Untersuchung dieser Fragmentierung ist im Gange.¹⁰

Der nächste intensive Peak des Spektrums tritt bei *m/e* 378 auf und stammt zum überwiegenden Teil von einem Ion mit der Summenformel C₂₈H₄₈NO, was formal dem Verlust einer Acetylgruppe aus dem Molekülion entspricht. Die Spektren der beiden deuterierten Derivate III a und III b zeigen folgendes Bild:

Trideuteroacetylderivat III a: etwa 40% *m/e* 378 (Verlust von 3 D), 30% *m/e* 379 (2D), 5% *m/e* 380 (1D), 25% *m/e* 381 (0D). α,α; α',α'-Tetradeutero derivat III b: etwa 10% *m/e* 380 (Verlust von 2D), 20% *m/e* 381 (1D), 70% *m/e* 382 (0D).

Diese Zahlen zeigen, dass das Ion hauptsächlich durch Verlust der N-Acetylgruppe zustande kommt und nur zum kleineren Teil aus dem Bereich der Ketogruppe stammt. Wie schon beim (M-15)-Ion festgestellt wurde, geht jedoch der Abspaltung der N-Acetylgruppe ein Austausch von H-Atomen zwischen der CH₃-Gruppe und den CH₂-Gruppen des Makrocyclus voraus.

Die bei der Diskussion des (M-15)-Peaks bereits erwähnte Literatur⁷⁻⁹ zeigt, dass auch der Verlust der Acetylgruppe aus Acetylaminen aller Art kein bevorzugter Prozess ist und stets nur Peaks von geringer Intensität ergibt (wieder von kleinen

⁷ Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2470 (1963).

⁸ K. Biemann, *Mass Spectrometry* z.B. Seiten 318, 327. McGraw-Hill, New York (1962)

⁹ J. A. Gilpin, *Analyt. Chem.* **31**, 935 (1959).

¹⁰ W. Richter, G. Schill, W. Vetter—in Vorbereitung

Molekülen und ungeklärten Sonderfällen wie z.B. Lumicolchicin¹¹ abgesehen). Erneut zwingt der beobachtete Intensitätsunterschied zwischen dem (M-43)-Peak im Spektrum von III und denselben Peaks in anderen Acetylaminen zur Annahme einer Beteiligung des Makrocyclus bei der Abspaltung dieser Gruppe aus III.

Der kleinere Teil des Dubletts bei m/e 378 besitzt die Elementarzusammensetzung $C_{24}H_{44}NO_2$ und stammt demnach von einem Fragment, das ein C_3H_7 -Radikal aus dem Polymethylenteil des Moleküls verloren hat. Der intensive Peak bei m/e 364 lässt sich auf Grund der Summenformeln und der Verschiebungen in den Spektren der deuterierten Produkte III a und III b hauptsächlich einem Ion zuordnen, das durch Verlust von C_3H_5O aus dem Bereich der Carbonylgruppe gebildet wurde. Da die Hälfte des Peaks im Spektrum des Tetradeuteroderivats III b noch bei m/e 364 auftritt (m/e 364: 50%, m/e 365: 25%, m/e 366: 15%) muss in erster Linie eine Reaktion angenommen werden, die ähnlich der Bildung von Aceton aus makrocyclischen Ketonen¹² verläuft, allerdings mit umgekehrter Ladungsverteilung und ohne H-Transfer in der zweiten Stufe.

Die weiteren Peaks des Spektrums von m/e 352 bis etwa m/e 100 erwiesen sich bei hoher Auflösung meist als Dubletts oder Triplets. Sie entsprechen Ionen, die durch Abspaltung von Alkyl- oder Acylradikalen verschiedener Sättigungsgrade entstanden sind. Unterhalb m/e 340 treten auch Ionen auf, die frei von Sauerstoff sind. Aus den Verschiebungen der entsprechenden Peaks in den Spektren von III a und III b geht hervor, dass sie durch Verlust eines die Carbonylgruppe enthaltenden Radikals aus dem Makrocyclus und zusätzliche Eliminierung von Keten zustande kommen. Bemerkenswert ist schliesslich noch der Peak bei m/e 87. Er ist im Spektrum von III a zu etwa 90% auf m/e 90 verschoben, während er in III b nicht verschoben ist. Daraus und aus seiner Summenformel ergibt sich, dass das Ion aus der Acetylaminogruppe, zwei benachbarten CH_2 -Gruppen und zwei zusätzlichen H-Atomen entsteht. Die Bildungsweise und Struktur dieses Ions sind noch nicht geklärt.¹⁰

Die Peaks am unteren Ende des Spektrums stammen von wenig charakteristischen Bruchstücken des Makrocyclus.

Zusammenfassend kann über die Fragmentierung von III gesagt werden, dass alle Peaks ausser (M-15) und einem Teil von (M-43) durch Verlust von Teilen des Makrocyclus entstehen. Alle diese Ionen können daher nur unter Öffnung oder Kontraktion des Ringes gebildet werden. Aus der obigen Diskussion der Peaks bei m/e 406 und m/e 378 geht hervor, dass auch die Entstehung dieser Ionen nur unter Annahme einer Ringverengung oder Ringöffnung verstanden werden kann.

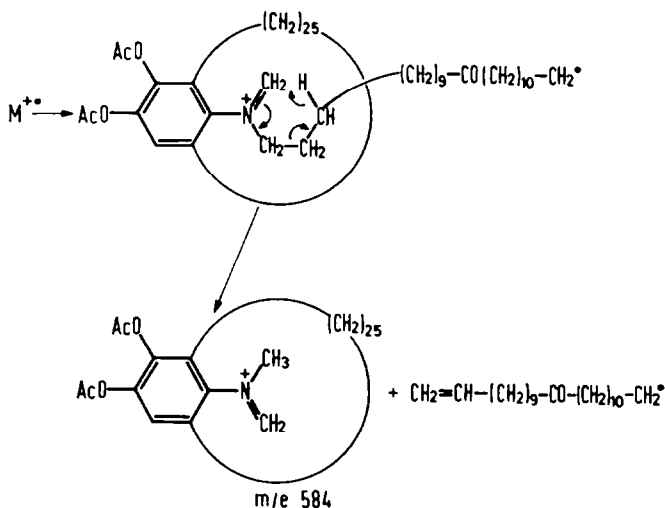
Das Massenspektrum von IV

Abbildung 3 zeigt das Massenspektrum von Verbindung IV. Der Peak bei m/e 919 ist der Molekülionpeak. Wie zu erwarten, findet man im Fragmentierungsbild von IV zahlreiche Parallelen zu den beiden vorher diskutierten Spektren, da ja die Strukturelemente von II und III zum grössten Teil auch in dieser Verbindung enthalten sind. Der Peak bei m/e 877 entspricht dem Verlust eines Ketenmoleküls, m/e 876 dem Verlust von C_3H_7 und/oder CH_3CO . Das Fragment mit Masse 834 entsteht durch Kombination beider Prozesse. Die folgende Reihe von Peaks herab bis zu etwa

¹¹ J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz, F. Santavy und C. Djerassi, *Tetrahedron* **19**, 2225 (1963).

¹² D. H. Williams, H. Budzikiewicz, Z. Pelah und C. Djerassi, *Monatsh.* **95**, 166 (1964).

Masse 500 zeigt den Verlust von Teilen der Makrocyclen als gesättigte Alkyl- oder Acylradikale in Kombination mit der Eliminierung von Keten. Nur bei m/e 584 gibt es einen Peak von relativ hoher Intensität, der aus der regelmässigen Reihe der anderen Peaks durch höheren H-Gehalt herausfällt. Folgender Mechanismus erscheint für die Bildung dieses Fragments wahrscheinlich:



Auffallend ist die Tatsache, dass dieses Fragment nur geringen Keten-Verlust erleidet.

Im Gegensatz zum Spektrum von II tritt in diesem Falle der Verlust der Polymethylenkette vom aromatischen Kern nur in sehr geringer Masse auf, wie aus der niedrigen Intensität der Peaks bei m/e 598, 556 und 514 hervorgeht. Der Massenbereich zwischen m/e 485 und etwa m/e 200 ist frei von intensiven Peaks. Offenbar spielt sich die Fragmentierung jeweils nur in einem der beiden Makrocyclen ab, während der andere intakt bleibt, so dass alle bedeutenden Fragmente mindestens die Masse des aromatischen Teils (nach Verlust von Keten) plus die eines der beiden Ringe besitzen. Im untersten Massenbereich befinden sich schliesslich noch die üblichen wenig spezifischen Alkyl- und Acylfragmente.

Um eine detaillierte Interpretation der Fragmentierungsprozesse (vor allem jener, die zu m/e 582 und m/e 722 führen) zu ermöglichen, sind Markierungsexperimente erforderlich. Für das vorliegende Problem scheint es jedoch ausreichend, folgende Punkte, die sich aus der obigen Diskussion des Spektrums ergeben, hervorzuheben.

Obwohl einige Fragmentierungsprozesse, die in IV vorkommen, gleich jenen sind, die sich in II und in III abspielen, erscheint kein bedeutender Peak im Spektrum von IV bei derselben Massenzahl wie in den Spektren von II oder III. Dieser Unterschied zwischen den Massenzahlen der Peaks von IV und jenen von II bzw. III lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass einerseits alle Fragmente den aromatischen Teil enthalten und daher von den entsprechenden Bruchstücken in III verschieden sein müssen. Andererseits sind alle Peaks gegenüber denen im Spektrum von II verschoben, weil die Substitution am aromatischen Kern verschieden ist.

Es kommt aber auch mindestens eine Fragmentierung vor, die weder in II noch in III zu beobachten ist, nämlich die oben diskutierte, die zum Peak bei m/e 584 führt. Leider steht uns bis jetzt die Verbindung IV als einzige in diesem Zusammenhang

interessante Substanz zur Verfügung, die II und III (minus eine Acetoxy- bzw. minus eine Acetylgruppe) *chemisch gebunden* enthält.

Es kann jedoch aus dem oben gesagten zwanglos gefolgert werden, dass jede Art von chemischer Bindung zwischen den Grundgerüsten der beiden Makrocyclen II und III, auch dann, wenn sie abseits vom aromatischen Kern und vom Stickstoff z.B. in der paraffinischen Region der Makrocyclen bestünde, zu bestimmten Verschiebungen im Fragmentierungsbild gegenüber den Spektren von II und III führen würde.

Massenspektren als Beweismittel für Catenanstrukturen

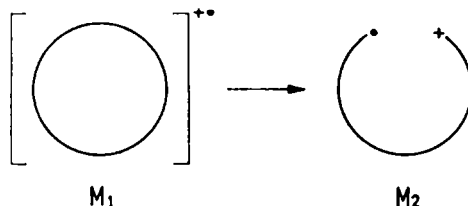
Eines der Ziele dieser Untersuchung ist der massenspektrometrische Beweis der Catenan-Struktur von I. Bevor nun das Spektrum von I diskutiert wird, muss daher auf die Frage eingegangen werden, welche Bedingungen dieses Spektrum erfüllen müsste, um als Mittel für diesen Zweck brauchbar zu sein. Eine Forderung ist offensichtlich: *Die Massenzahl des Molekülion-Peaks muss gleich der Summe der Molekulargewichte der beiden Bestandteile der Catena-Verbindung sein.*

Da die beiden Makrocyclen in einer Catena-Verbindung sozusagen *mechanisch verknüpft* sind und *nicht durch eine chemische Bindung*, werden bei dieser Verknüpfung keine Valenzen verbraucht. Die Zahl der H-Atome muss daher in einer solchen Verbindung um 2 höher sein als aus der Anzahl der übrigen Atome sowie der vorhandenen Doppelbindungen und Ringe berechnet werden kann.

Als Folge der Tatsache, dass die Oeffnung eines der beiden Makrocyclen die Grundlage der Catenan-Struktur zerstört und den anderen Ring aus der Bindung entlässt, ist ein Fragmentierungsbild gemäss folgender Regel zu erwarten:

Alle Peaks in den Spektren der beiden Bestandteile eines Catenans, die ohne Oeffnung eines der beiden Ringe zustande kommen, müssen im Spektrum des Catenans um das Molekulargewicht des Partners zu höheren Massenzahlen verschoben sein, während alle jene Peaks, die unter Ringöffnung entstanden sind, bei derselben Massenzahl bleiben müssen. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass zwischen den beiden Partnern nach der Ionisierung keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Ob das Molekülion der Catena-Verbindung als Peak im Spektrum auftritt, hängt natürlich von der Stabilität der Molekülionen der beiden Partner ab. Die Intensität des Catenan-Molekülion-Peaks im Vergleich zu jenen der beiden isolierten Partner kann jedoch durch einen Umstand stark verringert sein: In normalen Molekülen mit cyclischer Struktur tragen nicht nur jene Ionen zur Intensität des Molekülions bei, die noch dieselbe Struktur besitzen, wie das Molekül vor der Ionisation (M_1) sondern auch alle jene Ionen, deren Ring an einer Stelle geöffnet ist (M_2) und die daher als Isomere des Originalions aufgefasst werden können:



Im Falle einer Catena-Verbindung werden dagegen nur die Originalmolekülionen, also jene, in denen noch keiner der Makrocyclen einen Bruch erlitten hat, bei der

vollen Molekülmasse einen Peak erzeugen, während die "geöffneten Molekülionen" bei der Masse des entsprechenden Partners erscheinen müssen. Ob der Makrocyclus, auf dem die Ladung sitzt, aufbricht oder der nicht ionisierte Partner (wobei die zur Öffnung nötige Energie durch Zusammenstösse mit dem ionisierten Teil übertragen werden könnte) spielt dabei keine Rolle.

In diesem Zusammenhang muss vielleicht das Problem gestreift werden, ob eine Trennung der beiden Partner nach Öffnung eines der beiden Ringe in jedem Falle erfolgen wird oder ob es vielleicht möglich wäre, dass der geöffnete Ring im anderen Ringe "eingehängt" den Kollektor des Massenspektrometers erreichen könnte. Eine kurze Betrachtung der gegebenen Verhältnisse zeigt, dass ein "Hängenbleiben" der beiden Teile trotz Öffnung eines Ringes, wenigstens bei einer Catena-Verbindung, deren Struktur mit I vergleichbar ist, unwahrscheinlich ist. Das Kalottenmodell von I macht klar, dass der Hohlraum jedes Ringes gerade ausreicht, um den paraffinischen Teil des anderen bequem aufzunehmen. Dies bedeutet, dass bei Öffnung eines der Ringe das Durchziehen des paraffinischen Teiles, wenigstens in einer Richtung, durch die Ringöffnung ohne Schwierigkeiten möglich ist. (In *beiden* Richtungen ist das Durchziehen bei geöffnetem III sicher möglich, während es im anderen Falle fraglich ist, ob der relativ grosse Acetyl-phenolrest durch den Innenraum von III zu schlüpfen vermag.)

Der innere Durchmesser der beiden Ringe beträgt etwa 8 Å, die Länge der geöffneten, gestreckten Ketten etwa 35 Å. Die Weglänge vom Ionisationsort bis zum Austrittsspalt der Ionisationskammer ist etwa 3 mm, also etwa 10^6 mal grösser als die Dimensionen des Moleküls. Da meist nur einer von beiden Partnern des Catenanions, im allgemeinen jener mit geöffnetem Ring, eine Ladung trägt, wirkt das Repeller-Feld in der Ionisationskammer nur auf ihn ein. Es besteht daher, sobald ein Ring geöffnet ist, die Tendenz, den ionisierten Teil vom neutralen wegzuziehen und es ist anzunehmen, dass es auf dem relativ zu den Moleküldimensionen sehr langen Weg, unter Beihilfe der Rotations- und Schwingungsbewegungen fast stets gelingen wird, die Kette aus dem Ring zu ziehen.

Das Massenspektrum der Catena-Verbindung I

In Abb. 4 ist das Spektrum der Catena-Verbindung I dargestellt. Der kleine Peak bei m/e 1021 entspricht dem Molekülion. Tatsächlich ist diese Massenzahl gleich der Summe der Molekulargewichte der beiden Bestandteile II und III: $421 + 600 = 1021$.¹³

Die drei Peaks bei m/e 979, 937 und 895 (m^* : 897.0 für 979 \rightarrow 937; m^* : 855.2 für 937 \rightarrow 895) entsprechen den drei durch Kettenverlust entstandenen Fragmenten mit den Massen 558, 516 und 474 von II, nur um 421 Masseneinheiten, dem Molekulargewicht von III, zu höheren Massen verschoben. Da diese Fragmente, wie schon erwähnt, ohne Öffnung eines Makrocyclus entstehen, ist diese Verschiebung völlig in Einklang mit der Erwartung.

Die anderen Peaks in diesem Bereich, wie m/e 935, 933, 921, 919, 893, 891, sowie 879 sind als Peaks von Bruchstücken aus dem Molekülion schwierig zu erklären.

¹³ Um Unklarheiten zu vermeiden, sei festgestellt, dass 1021, die Massenzahl, die Anzahl der im isotoopenreinen (¹²C, H, ¹⁶O, ¹⁴N) Molekül vorhandenen Nukleonen bedeutet. Das Molekulargewicht derselben isotoopenreinen Verbindung beträgt 1021.828, das chemische Molekulargewicht 1022.5.

Ihre ungewöhnlichen Abstände von m/e 1021 deuten darauf hin, dass sie ihren Ursprung in thermischen Abbauprodukten des Catenans haben. Die Tatsache, dass die Intensität dieser Peaks im Verhältnis zu den regulären Peaks während der Verdampfung der Probe in die Ionenquelle zunimmt, ist ein weiterer Hinweis auf ihre Herkunft aus thermisch gebildeten Produkten. Leider gelingt es nicht, diese thermische Zersetzung vollständig zu unterdrücken, da zur Erreichung des nötigen Dampfdruckes in der Ionenquelle relativ derbe Bedingungen nötig sind.

Abgesehen von diesen Peaks erstreckt sich im Spektrum von I von etwa m/e 800 bis unter m/e 600 (Fig. 4) eine Zone, die praktisch völlig peak-frei ist (kein Peak über 0.01 % des Basispeaks). Die Erklärung der Abwesenheit von Peaks in diesem Bereich ergibt sich zwanglos aus der Tatsache, dass die Bildung aller Fragmente in III und II (mit Ausnahme der durch Kettenverlust entstandenen)—mindestens intermediär—entweder Ringöffnungen oder Ringkontraktionen erfordert. Da Ringkontraktionen aus sterischen Gründen wohl auszuschliessen sind, sind nur Ringöffnungen möglich, die jedoch zur Trennung der Catenan-Partner führen. Die Folge davon ist das Fehlen von Lageverschiebungen bei diesen Fragmentpeaks von II und III und damit die Abwesenheit von Peaks im Massenbereich über den Molekulargewichten dieser Verbindungen.

Wenn man die untere Hälfte des Spektrums von I (Fig. 4, oberer Abschnitt) mit den Spektren von II und III vergleicht, sieht man, dass fast alle Peaks, die in den Spektren von II und III (Abb. 1 und 2) anwesend sind, auch in diesem Spektrum vorkommen. Von den bedeutenden Peaks sind nur zwei, nämlich der Molekülion-Peak und der Peak bei m/e 558, beide im Spektrum von II bereits von geringer Intensität, nun abwesend. Diese Verschiedenheit zwischen den Spektren von I und II muss so gedeutet werden, dass die entsprechenden Ionen in II mit geschlossenem Makrocyclus vorliegen, so dass sie im Catenan-Spektrum vollständig—um 421 nach oben verschoben—bei m/e 979 bzw. 1021 erscheinen. (Dabei wird vorausgesetzt, dass sich der Ring des nicht ionisierten Partners III nicht öffnet.)

Bei den Peaks, die in den Spektren von III und I vorkommen, findet man in einigen Fällen stark veränderte Intensitätsverhältnisse. Besonders auffallend ist dies bei den Peaks bei m/e 364, 378 und 406. Diese Änderung von Intensitätsverhältnissen ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass sich in den zum Catenan vereinigten Makrocyclen wegen der Raumknappheit im Innenraum der Ringe cyclische Reaktionen, die zu Ringverengungen führen, nur sehr schwierig abspielen können. Für die Bildung der oben angeführten Ionen müssen aber gerade solche Prozesse in Betracht gezogen werden, wie bei der Diskussion des Spektrums von III ausgeführt wurde. Weitere Veränderungen von Intensitätsverhältnissen können durch die Verschiedenheit der Konformation der Makrocyclen im Catenan und im isolierten Zustand bedingt sein und schliesslich auch durch die Möglichkeit der Uebertragung von Energie und vielleicht auch Ladung zwischen beiden Partnern.

Der wesentliche Punkt ist, dass alle Peaks im Spektrum von I bei denselben Massenzahlen auftreten wie in den Spektren von II und III, oder anders ausgedrückt, dass keine Peakverschiebungen auftreten. Die Interpretation der Peaks im Spektrum von I muss natürlich gleich jener sein, die für dieselben Peaks in den Spektren von II bzw. III vorher gegeben wurde. Damit sind alle Forderungen, die eingangs für einen Beweis der Catenan-Struktur durch das Massenspektrum aufgestellt wurden,—nämlich Massenzahl des Molekülion-Peaks gleich der Summe der Molekulargewichte

von II und III, sowie charakteristisch verschobenes bzw. unverschobenes Fragmentierungsbild—durch das vorliegende Spektrum im wesentlichen erfüllt. Im Spektrum von I kommen jedoch einige Peaks vor, die in den Spektren der isolierten Bestandteile II und III abwesend sind. Solche Peaks würden natürlich Bedenken an der Stichhaltigkeit eines Strukturbeweises auf massenspektrometrischer Basis aufkommen lassen, wenn es nicht gelänge, sie aus der Catenan-Struktur abzuleiten. Wie schon im oberen Teil des Spektrums müssen einige kleine Peaks thermischen Abbauprodukten zugeschrieben werden. Dies gilt vor allem für die Peaks bei m/e 514, 512, 472, 470 und 458, die den vorher erwähnten Peaks bei m/e 933, 931, 893, 891 bzw. 879 entsprechen.

Der Peak bei m/e 447.5 stammt vom doppelt geladenen Fragment 895. Seine für eine grösstenteils aliphatische Verbindung ungewöhnliche Intensität kann mit der Catenan-Struktur in Zusammenhang stehen, da eine Verteilung der beiden Ladungszentren auf die beiden Bestandteile II und III das Auftreten doppelt geladener Fragmente begünstigen sollte. Die Deutung der beiden restlichen Peaks, die nur im Spektrum von I vorkommen, nämlich m/e 422 und 380 ist etwas schwieriger. Die Elementarzusammensetzungen der beiden Ionen ($C_{27}H_{52}NO_2$ und $C_{26}H_{50}NO$) zeigen deutlich, dass sie aus III stammen. Der Unterschied zwischen beiden Summenformeln und ein metastabiles Ion bei m/e 342.5, deuten darauf hin, dass das Ion mit Masse 380 aus dem mit der Masse 422 durch Verlust von Keten entsteht. Ein Vergleich der Summenformel des letzteren Ions mit jener des Molekülions von III ergibt eine Differenz von einem H-Atom. Das Ion mit Masse 422 muss daher als $(M + 1)$ -Peak von III betrachtet werden. Das einzige metastabile Ion, das auf die Trennung der beiden Ringe und damit die Zerstörung der Catenanstruktur hinweist, zeigt sich als breiter Peak bei etwa m/e 199.3, was dem Uebergang $895 \rightarrow 422$ entspricht.

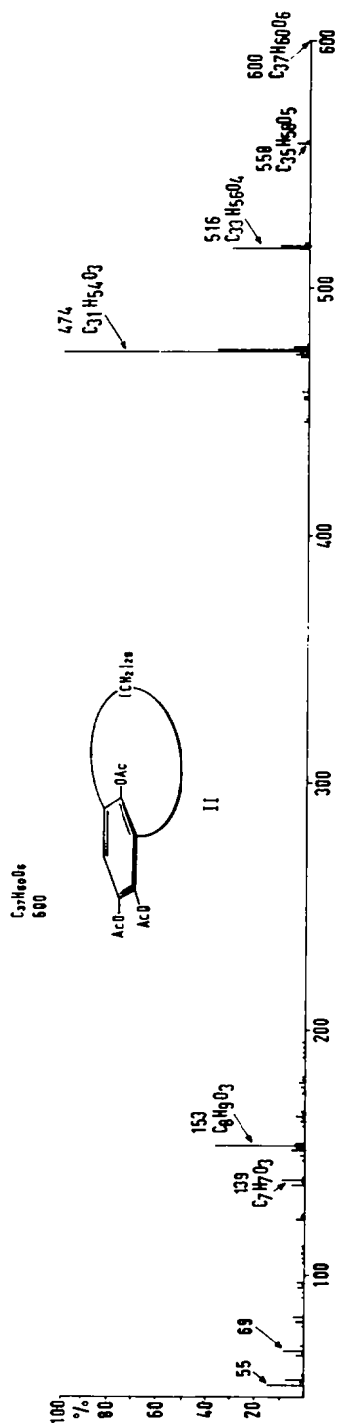
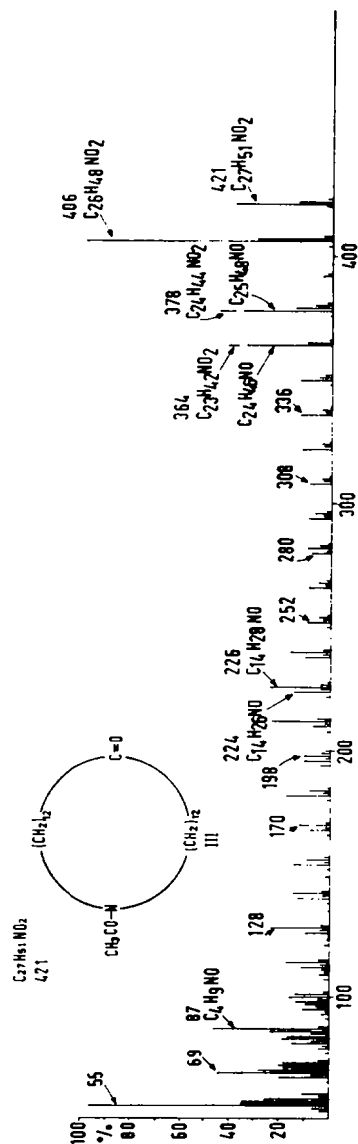
Obwohl $(M + 1)$ -Peaks sehr häufig beobachtet werden, besonders in Spektren von Verbindungen mit Heteroatomen, sind sie normalerweise nur von geringer Intensität.¹⁴ Letzteres ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass solche Ionen in bimolekularen Prozessen entstehen, die bei den üblichen geringen Dampfdrücken der Proben in der Ionisationskammer nur mit geringer Wahrscheinlichkeit auftreten.

Im vorliegenden Falle kann jedoch ein ionisiertes "Molekül" III ein H-Atom von einem "Molekül" II abstrahieren, mit dem es zum Catenan verbunden ist. Die Reaktion muss daher kinetisch erster Ordnung sein. Diese Tatsache sowie die räumliche Nähe der beiden Reaktionspartner zusammen mit dem grossen Angebot an H-Atomen im Makrocyclus von II machen die hohe Intensität des $(M + 1)$ -Peaks verständlich.

Der Platzwechsel eines H-Atoms von II auf III innerhalb der ionisierten Catena-Verbindung führt an sich nicht zur Öffnung eines Ringes. Es ist daher möglich, dass der Molekülionpeak der Catena-Verbindung selbst zum Teil von Ionen stammt, die aus protoniertem III und dem mit ihm noch verbundenen II, das durch den Verlust eines H-Atoms Radikalcharakter erhalten hat, bestehen. Dasselbe gilt auch für die Ionen 979, 937 und 895.

Auf der Basis der vorhandenen Daten ist es nicht möglich, eine Struktur für das $(M + 1)$ -Ion 422 anzugeben. Es kann nicht entschieden werden, welcher der beiden Ringe, der ionisierte oder der radikalische, geöffnet wird, wenn das Ion 422 in Freiheit

¹⁴ J. Beynon, *Mass Spectrometry* Seite 275. Elsevier (1960).

Abb. 1. Massenspektrum von II^{1a}Abb. 2. Massenspektrum von III^{1a}

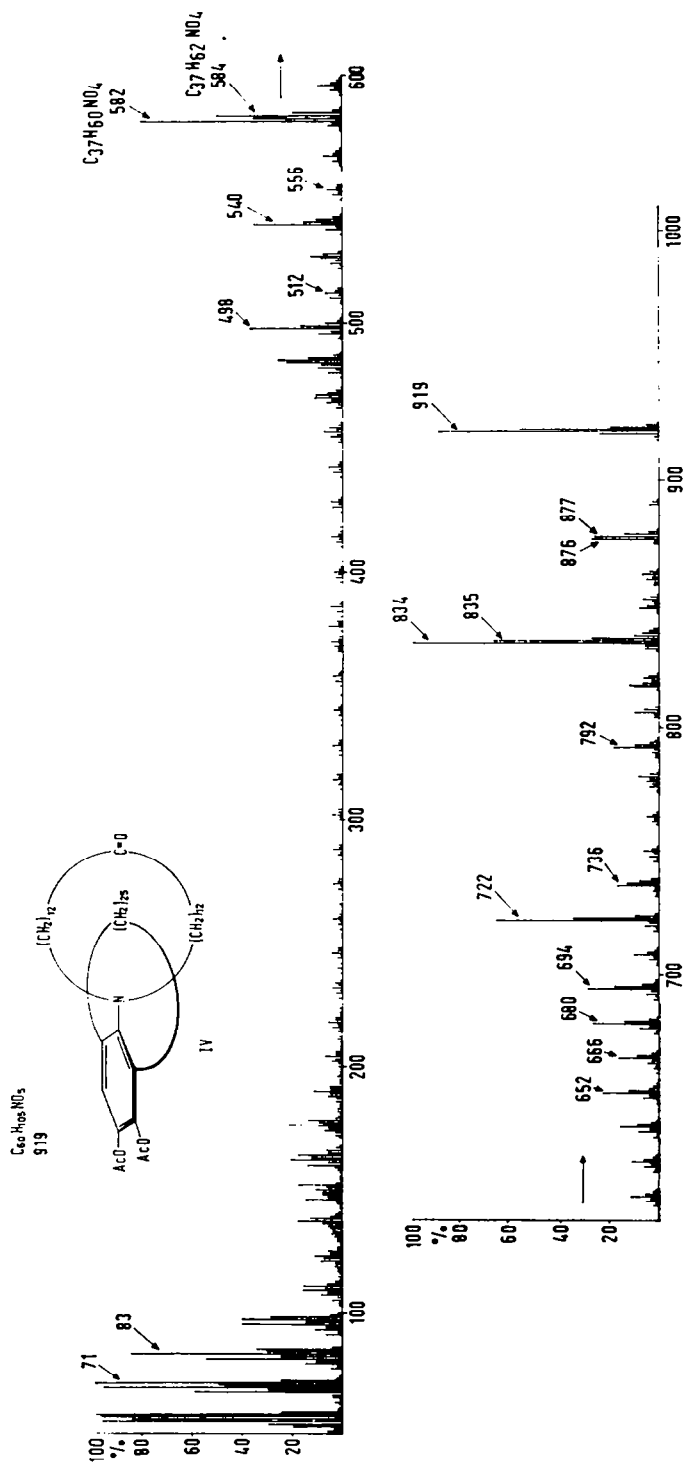


Abb. 3. Massenspektrum von IV^{1a}

gesetzt wird, oder ob die Uebertragung des Wasserstoffatoms erst im Zuge der Trennung beider Ringe erfolgt.

In Ermangelung einer eindeutigen Hypothese für die Struktur des $(M + 1)$ -Ions ist es auch nicht möglich, den Verlust von Keten, der zum Ion 380 führt, zu formulieren. Es ist bemerkenswert, dass einerseits das Ion 380 das einzige stickstoffhaltige Fragment im Spektrum des Catenans ist, das sich nicht vom Molekülion von III (421) ableiten lässt, und dass andererseits das Molekülion 421 keinen Verlust von Keten zeigt. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Ionen 421 und 422 liegt vermutlich in der Tatsache begründet, dass ersteres ein Radikal-Kation ist, während das $(M + 1)$ -Ion ein Kation mit gerader Elektronenzahl darstellt.¹⁵ Im Vergleich zur Fragmentierung von Radikationen verläuft jene von Kationen ohne Radikalcharakter allgemein weniger weitgehend und mit stark bevorzugter Abspaltung stabiler Moleküle.¹⁶ Damit erscheinen alle bedeutenden Peaks des Spektrums von I zwanglos mit der Catenan-Struktur vereinbar und das Massenspektrum kann umgekehrt als Bestätigung dieser Struktur betrachtet werden.

Die beschriebenen Ergebnisse lassen erwarten, dass Catena-Verbindungen allgemein für die Untersuchung der Struktur von Fragmentionen cyclischer Verbindungen sowie zum Studium von Ion-Molekül-Reaktionen von gewissem Wert sein werden.

EXPERIMENTELLES

Ein Massenspektrometer vom Typ MS 9 der Firma AEI Manchester diente zur Aufnahme der Spektren und zur Bestimmung der Summenformeln einzelner Ionen. Die Proben wurden direkt in die Ionenquelle eingeführt. Die Temperatur der Ionenquelle betrug bei den Proben II und III etwa 200°, bei I, IV und V 250–300°. Die Ionisierungs-Spannung war 70 V, der Strom 100 μ A.

Die Darstellung von I, II, III und IV ist an anderer Stelle beschrieben.¹ 14-(N-Trideutero-acetyl)-aza-cyclohexacosanon-(1) (IIIa) wurde durch Umsetzung von 14-Aza-cyclohexacosanon¹ mit Tri-deutero-acetylchlorid in Pyridin erhalten.

2,2,26,26-Tetradeutero-14-(N-acetyl)-aza-cyclohexacosanon-(1) (IIIb) wurde nach dem Verfahren von Djerassi und Mitarb.¹⁷ aus III gewonnen.

Den Herren Dr. W. Richter und Dr. D. Hofmann gebührt unser Dank für zahlreiche anregende Diskussionen, Herrn P. Meyer für die Aufnahme der Massenspektren und die Bestimmung der Summenformeln.

¹⁵ L. Friedman und F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2832 (1953).

¹⁶ F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **31**, 82 (1959).

¹⁷ E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1528 (1963).

¹⁸ Alle Peaks, deren Intensität mehr als 1% des Basispeaks beträgt sind eingezeichnet.