

MASSENSPEKTREN ALICYCLISCHER VERBINDUNGEN—V

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CYCLOHEXAN-(4)-DI-CARBONSÄURE-(1,2)-ANHYDRIDEN

H. REMANE,* H. WERNER und R. FEHRE
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

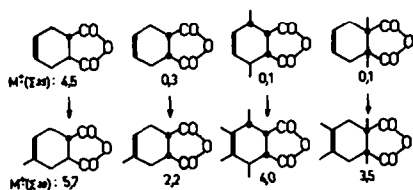
(Received in Germany 5 June 1974; Received in the UK for publication 12 June 1975)

Zusammenfassung—Die Elektronenstossmassenspektren von 21 verschiedenen Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydriden sind untersucht worden. Dabei wurde gefunden, dass der massenspektrometrische Fragmentierungsverlauf sowohl von der Konstitution und von der Konfiguration als auch von der Konformation der untersuchten Verbindungen beeinflusst wird. Die Intensität des Bruchstückes $[M-CO]^+$ und der Wert des Quotienten $[M-CO]^+/M^+$ sind in den *cis*-Verbindungen grösser als in den vergleichbaren *trans*-Isomeren. Desweiteren findet nach der Abspaltung von CO in den *cis*-Verbindungen bevorzugt die Eliminierung von CO_2H statt, während in den *trans*-Verbindungen die Abspaltung von CO_2 dominiert.

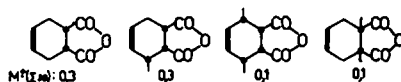
Abstract—The electron impact mass spectra of 21 4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydrides were analysed. It was found that the mass spectrometric fragmentation depends on the constitution, the configuration and the conformation. The intensity of the peak $[M-CO]^+$ and the abundance of the ratio $[M-CO]^+/M^+$ in *cis* compounds are greater than in *trans* isomers. The elimination of CO in the *cis* compounds is followed by elimination of CO_2H , in the *trans* isomers by elimination of CO_2 .

Die Massenspektren stereoisomerer Verbindungen sind im allgemeinen sowohl in der Anzahl als auch in der Intensität ihrer Bruchstücke sehr ähnlich.² Im Falle von vier stereoisomeren Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydriden fanden Karpati und Mandelbaum deutliche Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis der Intensitäten des Molekülions M^+ und des Fragmentes $[M-CO]^+$, die darauf hindeuten, dass die Abspaltung von CO ohne vorherige Isomerisierung abläuft.³

Um tiefere Kenntnisse über den Zusammenhang von Konstitution, Konfiguration und Konformation und dem massenspektrometrischen Fragmentierungsverlauf zu erhalten, haben wir die Massenspektren von 21 verschiedenen Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydriden untersucht. Dabei zeigte sich, dass in den Intensitäten der Molekülionenpeaks konstitutionell vergleichbarer *cis*- und *trans*-Anhydride nur geringfügige Unterschiede bestehen. Dagegen unterscheiden sich die Intensitäten der Fragmente $[M-CO]^+$ und die Quotienten $[M-CO]^+/M^+$ deutlich voneinander, wobei die Werte in den *cis*-Verbindungen grösser als in den vergleichbaren *trans*-Verbindungen sind. Bei Substitution der olefinischen Protonen durch Methylgruppen werden die Werte für die Quotienten $[M-CO]^+/M^+$ gegenüber den unsubstituierten Verbindungen verkleinert, s. Tabelle 1. Die Substitution an der Doppelbindung beeinflusst auch die Stabilität des Molekülions. Dies äussert sich beispielsweise in der steigenden Intensität von M^+ in folgenden Verbindungen:

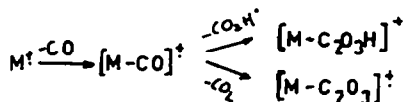


Die Einführung von CH_3 -Gruppen in andere Positionen am Molekül hingegen führt zu keiner signifikanten Stabilisierung der Molekülionen.



Der Verlauf der massenspektrometrischen Fragmentierung der Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydride ist bereits von S. J. Weininger *et al.*⁴ an den Verbindungen 1 und 5 beschrieben worden.

Die im Schema 1 wiedergegebenen Hauptfragmentierungsschritte konnten auch bei allen von uns untersuchten Anhydriden aus den Niedervoltspektren abgeleitet werden. Wir haben darüberhinaus bei einer Reihe von Substanzen die Abspaltung von CO_2 als Konkurrenzreaktion zur Abspaltung von CO_2H beobachtet.



In den Spektren aller methylsubstituierten Anhydride sind keine Fragmente der Massenzahlen $[M-CH_3]^+$ gefunden worden, d. h., dass auch in diesen Verbindungen zuerst der Anhydridring abgebaut wird, bevor Methylabspaltung erfolgt.

Geht man davon aus, dass nach der Bildung des Molekülions die Möglichkeit besteht, die durch die Verknüpfung des Anhydridrings mit dem Cyclohexen erzwungenen Konformationsunterschiede auszugleichen, müssten nach der Abspaltung von CO bei konfigurativer vergleichbaren Molekülen identische Ionen vorliegen, und es dürften in diesen Fällen keine Unterschiede im weiteren Fragmentierungsverlauf auftreten. Aus der Fragmentierung der *cis*- und der *trans*-Verbindungen wird ersichtlich, s. Abb. 1 und Abb. 2, dass nach der Abspaltung von CO bei ersteren bevorzugt CO_2H^+ (nach vorangegangener

Tabelle 1. Intensitäten von $[M-CO]^+$ und M^+ sowie Quotient $[M-CO]^+/M^+$ für die Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydride, bezogen auf Σ_{10}

Formel	$[M-CO]^+$	M^+	$\frac{[M-CO]^+}{M^+}$	Formel	$[M-CO]^+$	M^+	$\frac{[M-CO]^+}{M^+}$
1	14,8	0,3	49,3	2	5,5	4,5	1,2
3	9,3	2,2	4,2	4	3,1	5,7	0,6
5	5,3	4,4	1,2	6	1,1	1,4	0,8
7	6,0	5,5	1,1	8	2,6	2,0	1,3
9	6,5	0,3	21,7				
10	8,0	2,9	2,8				
11	8,4	1,9	4,4				
12	1,9	1,9	1				
13	2,8	0,1	28	14	0,8	0,1	8
15	6,7	0,1	67				
16	4,5	0,1	45	17	2,9	0,5	5,8
18	4,3	4,0	1,1				
19	6,9	0,1	69				
20	5,2	3,5	1,5				
21	9,7	0,1	97				

Umlagerung) abgespalten wird, während in letzteren die CO_2 -Abspaltung dominiert. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass nicht nur die Konstitution und die Konfiguration sondern auch die Konformationsunterschiede zwischen den *cis*- und den *trans*-Anhydriden die massenspektrometrische Fragmentierung beeinflussen, auch wenn bei der Ionisierung der die Konformationsun-

terschiede hervorrufoende Anhydridring geöffnet wird.

Die Konformationsunterschiede in den stereoisomeren Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydriden sind durch die 1H -NMR-Spektren bestätigt worden.⁵ Bei den *trans*-Anhydriden entspricht die Konformation des Cyclohexenringes der des unsubstituierten Cyclohexens. Es erfolgt lediglich eine etwas stärkere Faltung dieses

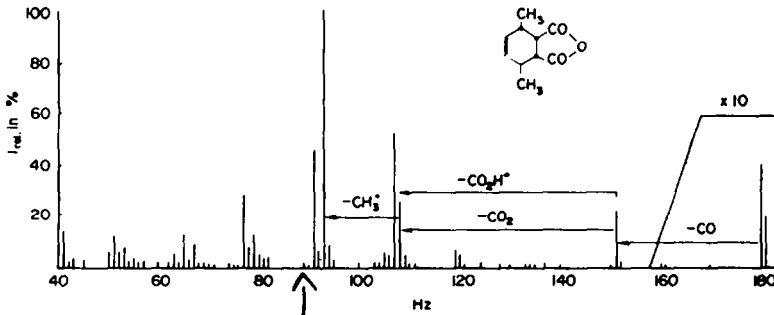


Abb. 1. 70 eV MS von 3,6-Dimethylcyclohexen-cis-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid 16.

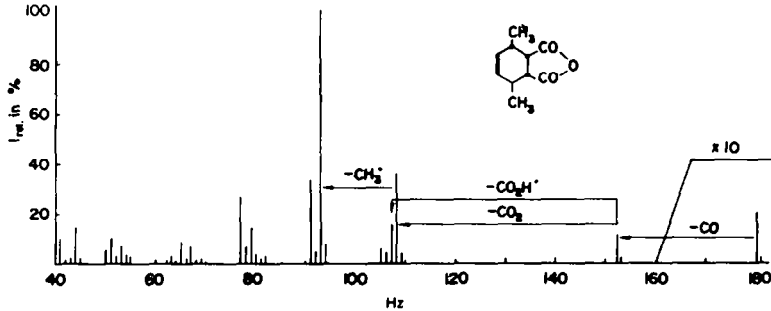
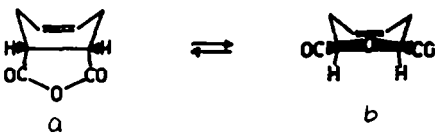


Abb. 2. 70 eV MS von 3,6-Dimethylcyclohexen-trans-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid 17.

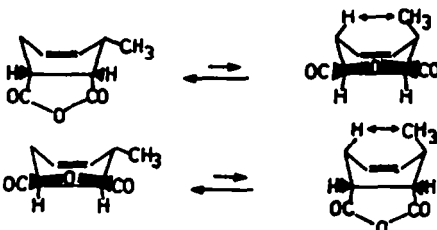
Molekülteil, wodurch die Spannung im *trans*-Anhydridring verringert wird.



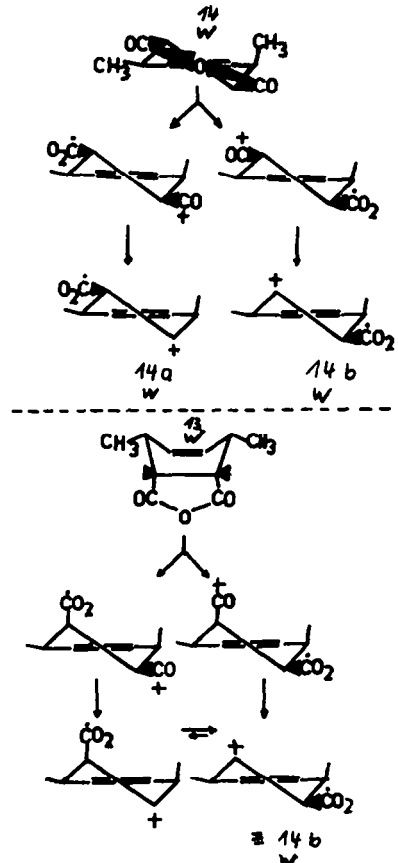
Bei den *cis*-verknüpften Anhydriden hingegen wird durch den Übergang des Cyclohexens aus der Halbsessel- in die Bootform das Vorliegen eines ekliptischen, spannungsfreien Anhydridrings ermöglicht.

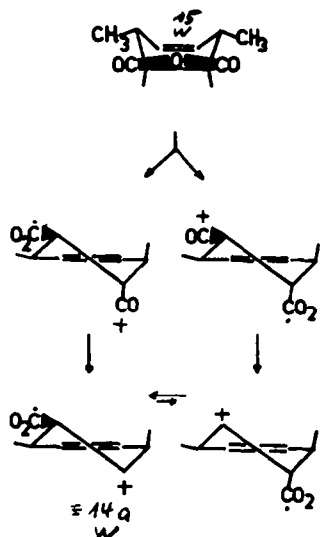


Die Lage des Konformerengleichgewichtes $a \rightleftharpoons b$ ist abhängig von der Konstitution und von der Konfiguration der Isomeren. Zum Anhydridring *cis*-ständige Methylgruppen begünstigen den Anteil des Konformeren a, *trans*-ständige verschieben das Gleichgewicht zugunsten von b. Diese unterschiedliche Bevorzugung von a und b in Abhängigkeit von der Konfiguration ist auf eine starke Wechselwirkung zwischen der "flagpole"-CH₃-Gruppe und dem "bowsprit"-H bzw. der "bowsprit"-CH₃-Gruppe in der energetisch benachteiligten Alternativkonformation zurückzuführen.



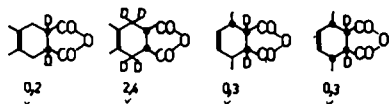
Der Einfluss der Konformation auf die massenspektrometrische Fragmentierung soll am Beispiel der in 3- und in 6-Stellung methylsubstituierten Substanzen 13, 14 und 15 erläutert werden:





In 14 kann sich nach der Aufspaltung des *trans*-Anhydridringes und der Abspaltung von CO sowohl das Ion 14a als auch 14b bilden. Die aus den entsprechenden *cis*-Isomeren entstehenden Ionen sind im Falle von 13 mit 14b, im Falle von 15 mit 14a identisch. Beständen keine Konformationsunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Anhydriden oder könnten sich diese nach erfolgter Ionisierung ausgleichen, müsste das Verhältnis $[M-CO-CO_2H]^+$ zu $[M-CO-CO_2]^+$ bei den unsubstituierten Verbindungen 1 und 2 gleich sein. Im Falle von 14 hingegen müsste es zwischen den für 13 und für 15 gefundenen Werten liegen. Tabelle 2 gibt die Quotienten von $[M-C_2O_3H]^+$ und $[M-C_2O_3]^+$ wieder. Vergleicht man diese Werte miteinander, so wird deutlich, dass sie für die *cis*-Verbindungen grösser als für die *trans*-Verbindungen sind, d.h., dass in ersteren die CO_2H^+ -Abspaltung bevorzugt ist, in letzteren hingegen die CO_2 -Abspaltung.

Die Abspaltung von CO_2H^+ ist erst möglich, wenn vorher eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung stattgefunden hat. Zur Klärung der Frage nach der Herkunft des abgespaltenen Wasserstoffs haben wir die Massenspektren partiell deuterierter Verbindungen herangezogen:



Die unter den Formeln angegebenen Quotienten aus den Intensitäten von $[M-C_2O_3D]^+$ und $[M-C_2O_3H]^+$ belegen, dass das Deuterium bzw. das Proton bevorzugt aus der Allylstellung, also aus der 3- oder 6-Stellung an die Radikalstelle gelangt.

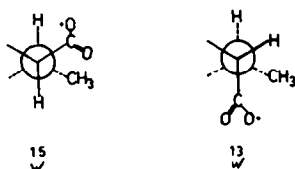


Tabelle 2. Intensitäten der Fragmente $[M-C_2O_3H]^+$ und $[M-C_2O_3]^+$ sowie Quotienten $[M-C_2O_3H]^+/[M-C_2O_3]^+$ einiger Cyclohexen - (4) - dicarbonsäure - (1,2) - anhydride bezogen auf Σ_{30}

Verbindung	$[M-C_2O_3H]^+$	$[M-C_2O_3]^+$	$\frac{[M-C_2O_3H]^+}{[M-C_2O_3]^+}$
1	31.4	12.6	2.5
3	27.0	5.0	5.4
4	11.3	11.7	1
5	20.6	3.4	6.1
7	7.4	2.0	3.7
8	4.3	3.6	1.2
9	15.7	11.6	1.4
10	16.1	5.0	3.2
11	25.6	4.5	5.7
13	7.1	8.4	0.8
14	4.6	7.7	0.6
15	13.7	5.7	2.4
16	10.4	7.3	1.4
17	4.3	9.1	0.5
18	9.7	4.5	2.2
19	10.6	6.9	1.5
20	25.2	4.5	5.7
21	14.9	8.0	1.9

Auch die unterschiedlichen Werte für das Verhältnis $[M-C_2O_3H]^+$ zu $[M-C_2O_3]^+$ in den Verbindungen 13 und 15 weisen darauf hin, dass sich das *cis*-ständige Proton aus der Allylstellung an der Umlagerung beteiligt und erklärt damit die bevorzugte Eliminierung von CO_2H^+ aus 15 gegenüber 13.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Massenspektren der stereoisomeren Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure - (1,2) - anhydride sowohl von der Konstitution und von der Konfiguration als auch von der Konformation dieser Verbindungen abhängen und sich somit auch Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen aus den Massenspektren ableiten lassen. Dies wird besonders bei der Betrachtung des Quotienten $[M-C_2O_3H]^+/[M-C_2O_3]^+$ deutlich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Synthesen der Cyclohexen - (4) - dicarbonsäure - (1,2) - anhydride erfolgten nach der in ⁵ angegebenen Weise.

Die Massenspektren wurden mittels eines Varian MAT CH 6 bei 70 eV aufgenommen; Ionenquelle IXF Temperatur 200°C, Emmissionsstrom 30 μ A, Kathode Re-Draht, indirekter Einlass, Temp. Vorratsbehälter 150°C, Doppelventil 155°C.

LITERATUR

- ¹R. Herzschuh und H. Remane, *Org. Mass Spectrom.* 9, 665 (1974).
- ²G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, S. 22 Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig Leipzig (1966).
- ³A. Karpati und A. Mandelbaum, *Org. Mass Spectrom.* 5, 1345 (1971).
- ⁴S. J. Weininger, Vu Thi Mai und E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3732 (1964).
- ⁵H. Werner, E. Kleinpeter, A. Zschunke und G. Mann, *Org. Magn. Resonance* 5, 179 (1973).