Organic Mass Spectrometry, 1968, Vol. 1, pp. 617 to 626. Heyden & Son Limited. Printed in Northern Ireland

MASSENSPEKTREN VON SEKUNDÄREN VINYLCARBINOLEN

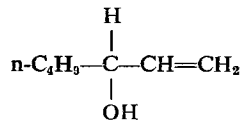
MANFRED KRAFT und GERHARD SPITELLER
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(*Received* 22 *May* 1968; *accepted* 19 *June* 1968)

Abstract—The mass spectra of secondary vinylcarbinols of the structure R—CH(OH)—CH=CH_2 show the same fragments as those of the isomeric ethylketones R—CO—C_2H_5. This is the result of a rearrangement of the molecular ions of the vinylcarbinols to molecular ions of the ethylketones before fragmentation occurs. Compounds of the two classes differ only slightly from one another in the intensity values.

Zusammenfassung—Die Massenspektren sekundärer Vinylcarbinole des Typs R—CH(OH)—CH=CH_2 zeigen die gleichen Bruchstücke wie die der isomeren Äthylketone R—CO—C_2H_5. Dies ist auf eine Umlagerung der Molekülionen der Vinylcarbinole in solche der Äthylketone vor Eintritt der Bruchstückbildung zurückzuführen. Die Massenspektren beider Verbindungsklassen unterscheiden sich nur geringfügig in den Intensitätswerten.

KÜRZLICH benötigten wir für eine Synthese Vinyl-n-butylcarbinol (I).



(I)

Das Massenspektrum der Verbindung (Abb. 1) zeigte Fragmente, deren Bildung nicht durch einfachen Bindungsbruch zu erklären ist.

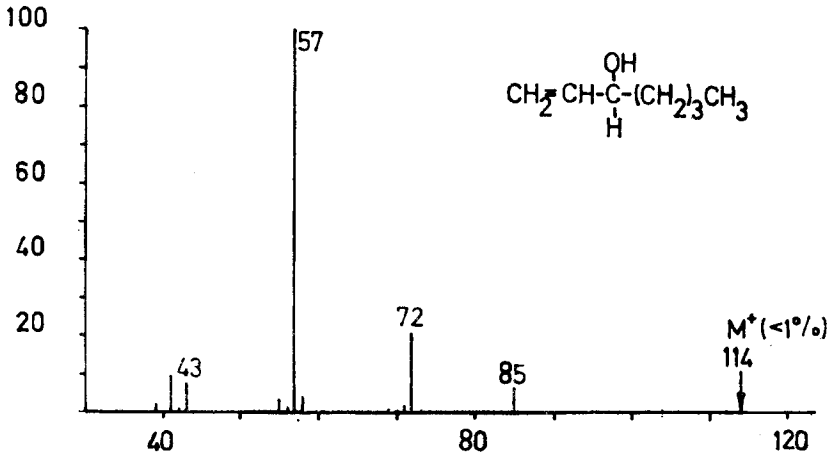
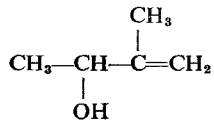


ABB. 1. Massenspektrum des n-Butyl-vinylcarbinols.

Eine Literatursuche ergab, daß die Massenspektren analoger ungesättigter Alkohole bisher noch wenig untersucht wurden. Es wurde lediglich erwähnt, daß die Bruchstückbildung des 2-Methyl-buten-1-ol-(3) (II) nicht ohne Annahme von Umlagerungsreaktionen deutbar ist[1,2].



(II)

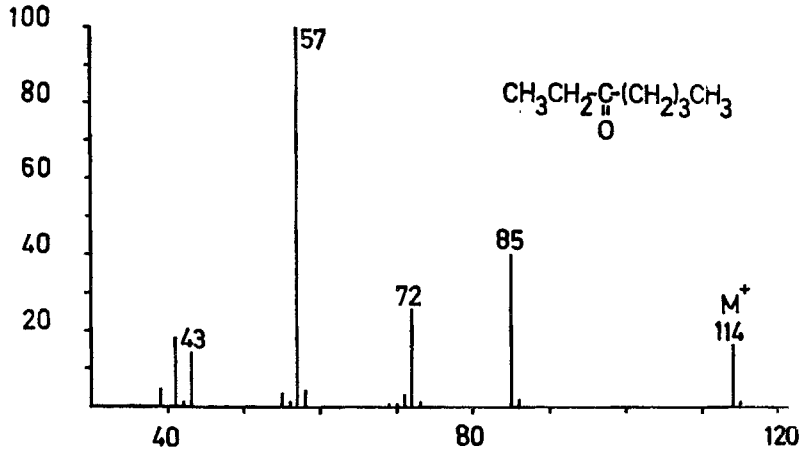


ABB. 2. Massenspektrum des n-Butyl-äthylketons.

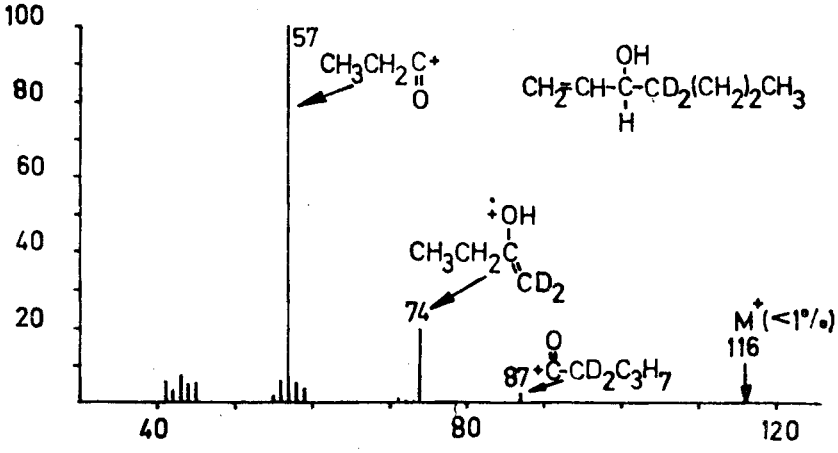


ABB. 3. Massenspektrum des 4,4-Dideutero-hepten-1-ol-(3).

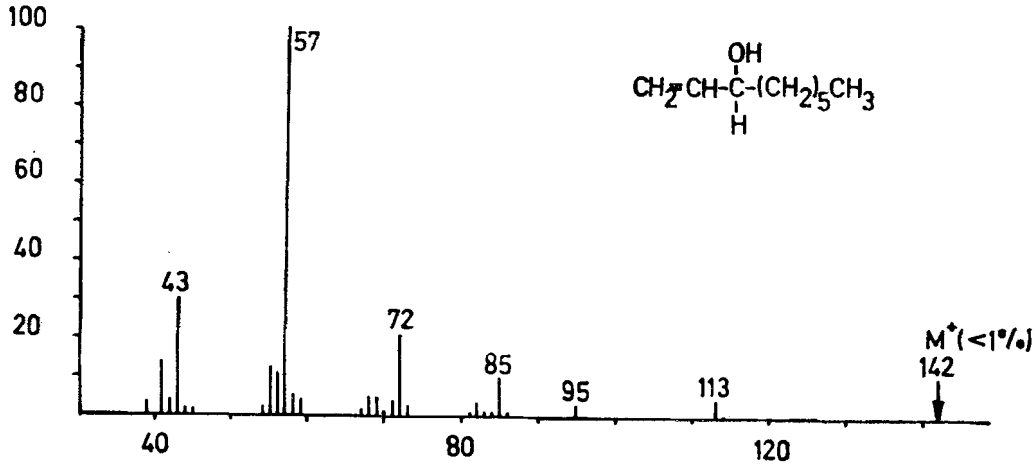
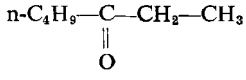


Abb. 4. Massenspektrum des n-Hexyl-vinylcarbinols.

Im Massenspektrum von (I) fiel uns die große Ähnlichkeit mit dem des n-Butyläthylketons (III) (Abb. 2) auf.



(III)

Die Spektren von I und III gleichen sich bezüglich der Fragmentmassen völlig. Auffallend ist allerdings eine Verschiebung der relativen Intensitätswerte und die geringe Intensität des Molekülions (<1%) im Spektrum des Vinylcarbinols I.

Eine Verlängerung der Alkylkette des gesättigten Reste ändert das Fragmentierrungsbild nicht: Auch die Spektren des n-Hexylvinylcarbinols (IV) und des

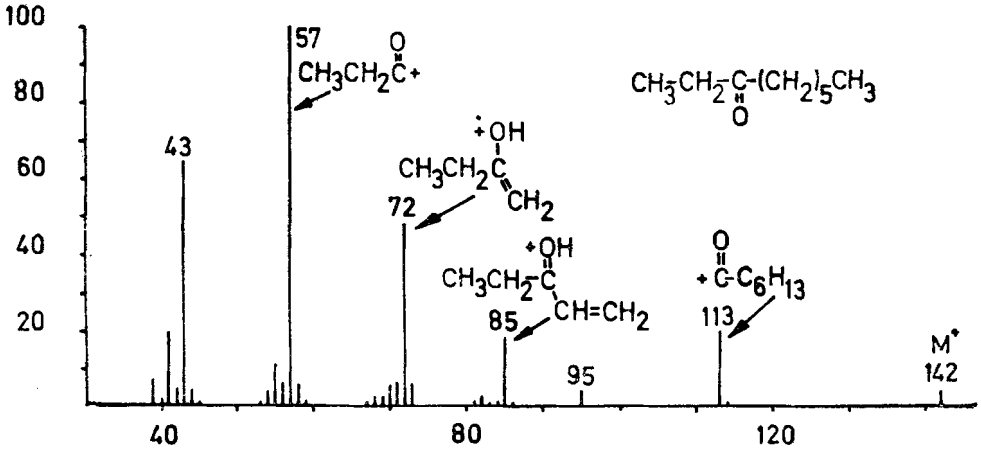


Abb. 5. Massenspektrum des n-Hexyl-äthylketons.

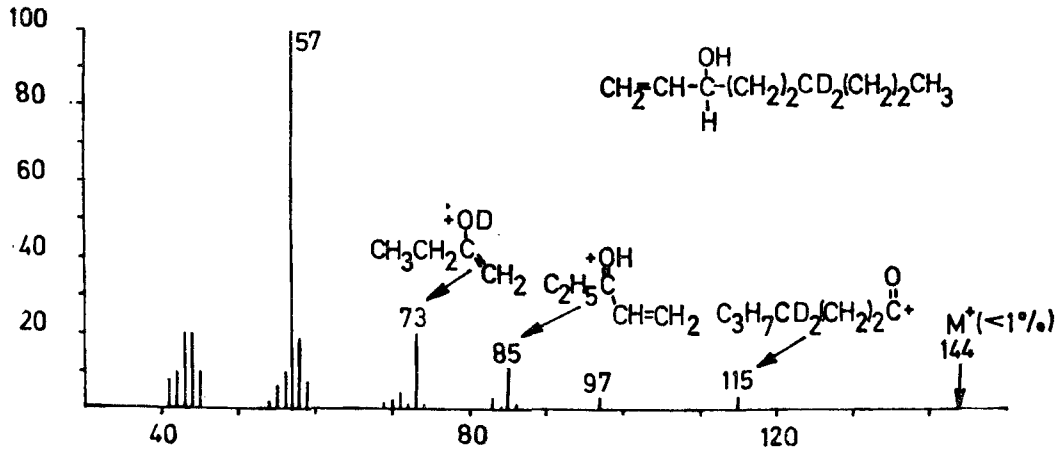
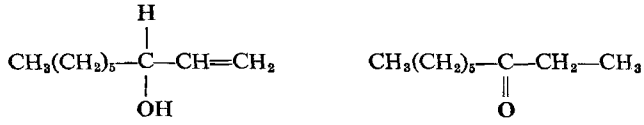


ABB. 6. Massenspektrum des 6,6-Dideutero-nonen-1-ol-(3).

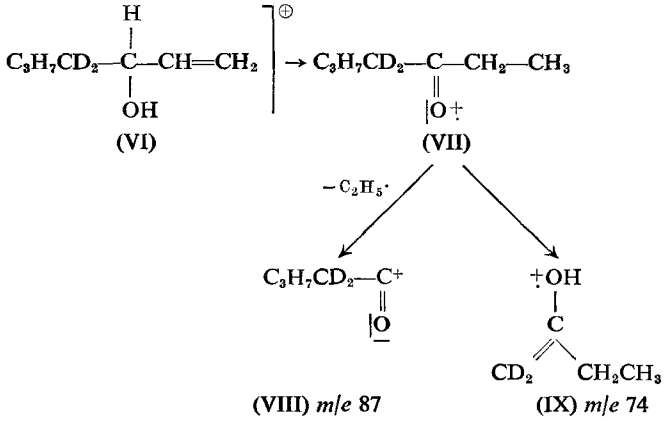
Hexyläthylketons (V) sind einander sehr ähnlich. (Abb. 4 und 5.)



(IV) (V)

Wir nahmen daher an, daß sich die Molekülionen der Vinylcarbinole noch vor Eintritt der Bruchstückbildung in solche der entsprechenden Äthylketone umlagern könnten. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden die Massenspektren deuteriummarkierter Vinylcarbinole aufgenommen.

Das Spektrum des 4,4-Dideutero-hepten-1-ol-(3) (VI) (Abb. 3) zeigte gegenüber dem undeuterierten Analogon (I) (Abb. 1) eine Verschiebung der Fragmente der Masse 72 und 85 um zwei Masseneinheiten nach den Massen 74 und 87. In beiden Bruchstücken ist also die α-ständige Methylengruppe enthalten, in Übereinstimmung mit folgendem Fragmentierungsweg:



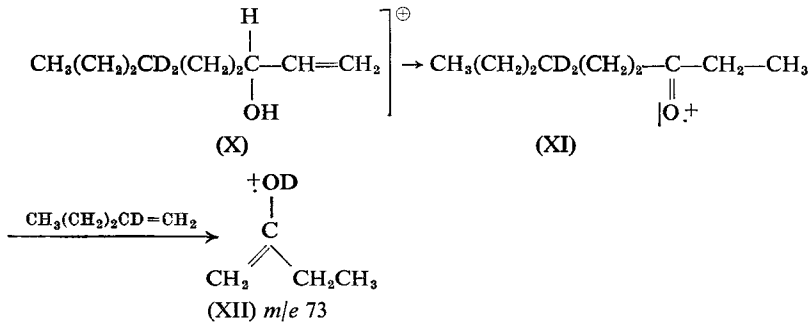
(VI) (VII)

(VIII) *m/e* 87 (IX) *m/e* 74

Um die Entstehung des Fragmentes (IX) im Zuge einer McLafferty-Umlagerung zu beweisen, war die Markierung der γ-ständigen CH_2-Gruppe erfordlich.

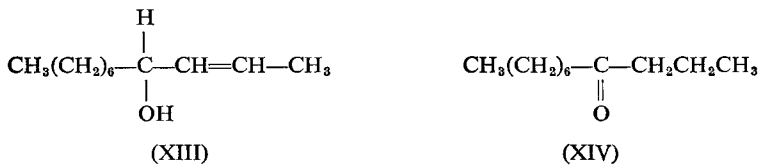
Erwartungsgemäß ist im Spektrum des 6,6-Dideutero-nonen-1-ol-(3) (X) das Fragment der Masse 72 nach 73 verschoben (Abb. 4 und 6), und damit ist bewiesen, daß Molekül-Ionen der Vinylcarbinole vor der Bruchstückbildung in solche der entsprechenden Ketone umgelagert werden.

Die Frage, ob diese Umlagerung quantitativ oder nur zum überwiegenden Teil



verläuft, läßt sich nicht entscheiden: Einerseits scheinen die Intensitätsunterschiede zwischen den Vinylcarbinol- und den Keton-spektren (Abb. 1 und 2) anzuzeigen, daß teilweise auch ein Zerfall der Molekülionen der Vinylcarbinole unter Spaltung der der Hydroxylgruppe und der der Vinylgruppe benachbarten C-C Bindung (Bildung eines Fragmentes der Masse 57) möglich ist, andererseits müßte man dann auch erwarten, daß in diesen Ionen so wie im Falle des Undecen-2-ol-(4) (XIII) eine Wasserabspaltung eintreten kann (siehe später), die aber nicht beobachtet wird. Dies spricht eher für eine quantitative Umlagerung.

Bei Alkylsubstitution an der Vinylgruppe tritt eine starke Verschiebung der relativen Intensitätswerte gegenüber dem Ketonspektrum auf. Als Nebenreaktion erfolgt jetzt die Eliminierung von Wasser aus den nicht umgelagerten Molekülionen, die besonders bei niedriger Elektronenenergie hervortritt. Offenbar ist ein überschüssiger Energiebetrag für die Isomerisierung der Molekül-Ionen des Alkohols in die des Ketons erforderlich. Als Beispiel ist das Massenspektrum des Undecen-2-ol-(4) (XIII) dem des n-Heptyl-n-propylketons (XIV) gegenübergestellt. (Abb. 7 und 8.)



Hinweise auf den Mechanismus der Isomerisierung ergaben sich aus dem Massenspektrum des 4-Deutero-undecen-2-ol-(4) (XV). Die durch McLafferty-Umlagerung aus den Molekülionen (XVI) bzw. XVII gebildeten Fragmente der Masse 87 XVIII bzw. XIX, zerfallen im Zuge einer erneuten McLafferty-Umlagerung zu den Bruchstücken der Masse 58 bzw. 59. (Abb. 10) Es ist also offenbar sowohl die Umlagerung des Wasserstoffs vom Carbinolkohlenstoffatom als auch die des Wasserstoffs der OH-Gruppe an beide Kohlenstoffatome der Vinylgruppe möglich. Die Umlagerung ist also unspezifisch.

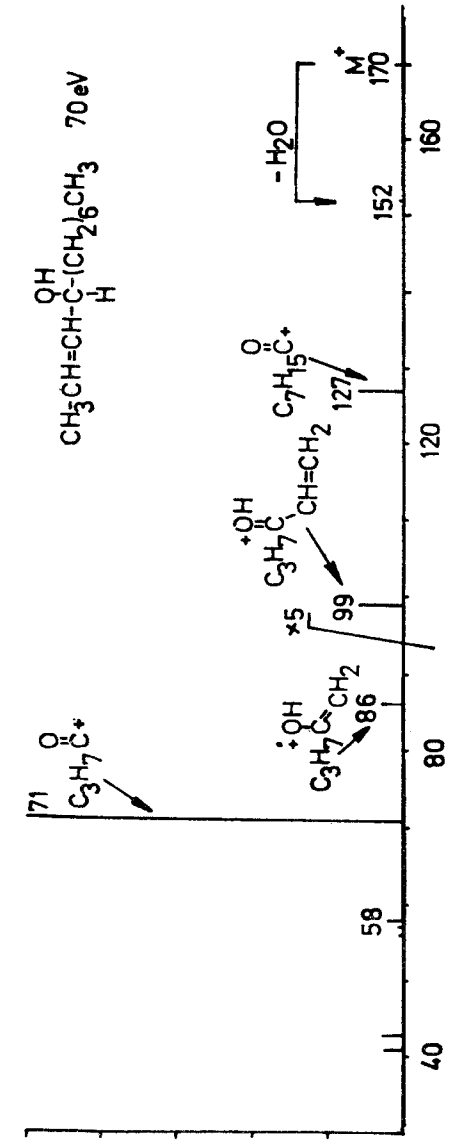


ABB. 7. Massenspektrum des Undecen-2-ol-(4), 70 eV.

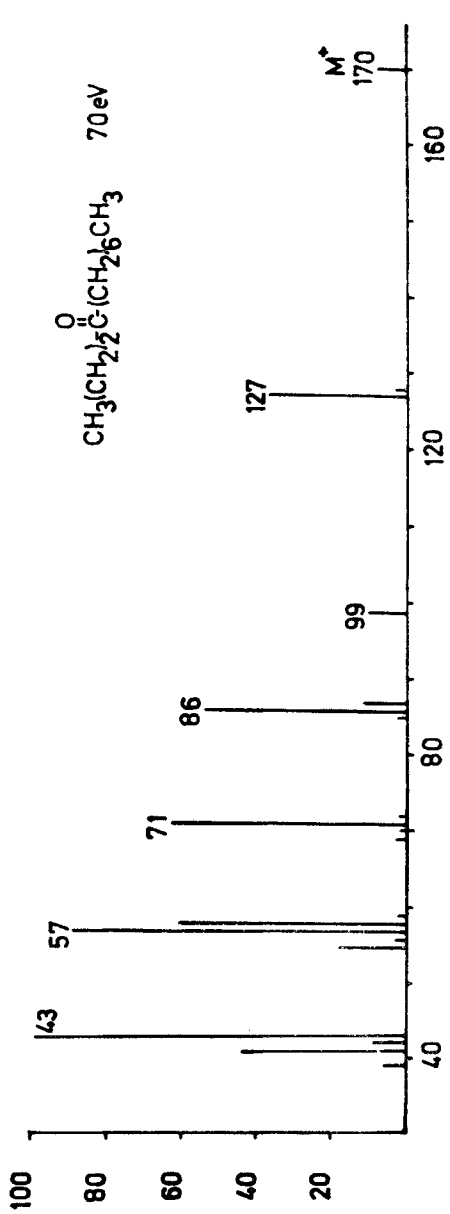


ABB. 8. Massenspektrum des n-Heptyl-n-propylketons.

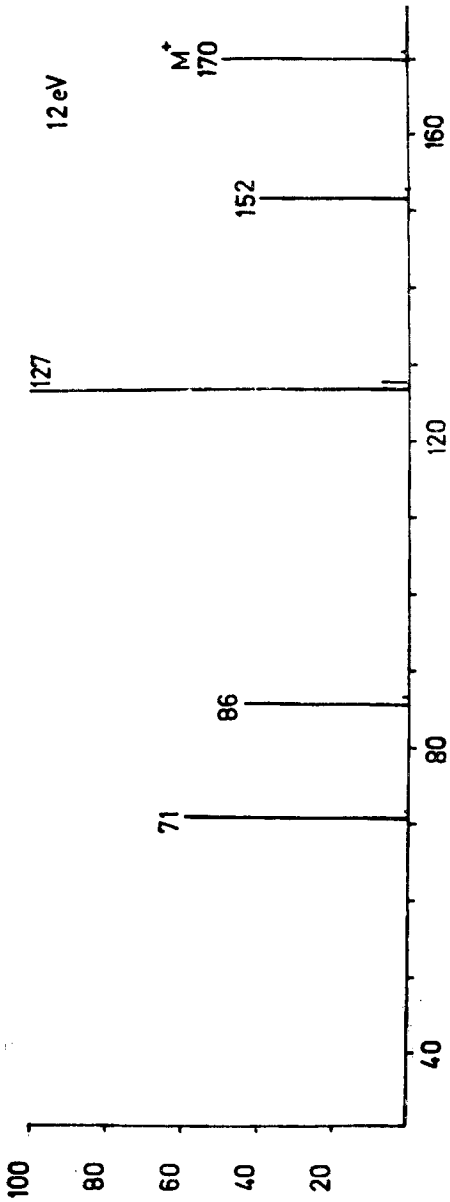


Abb. 9. Massenspektrum des Undecen-2-ol-(4), 12 eV.

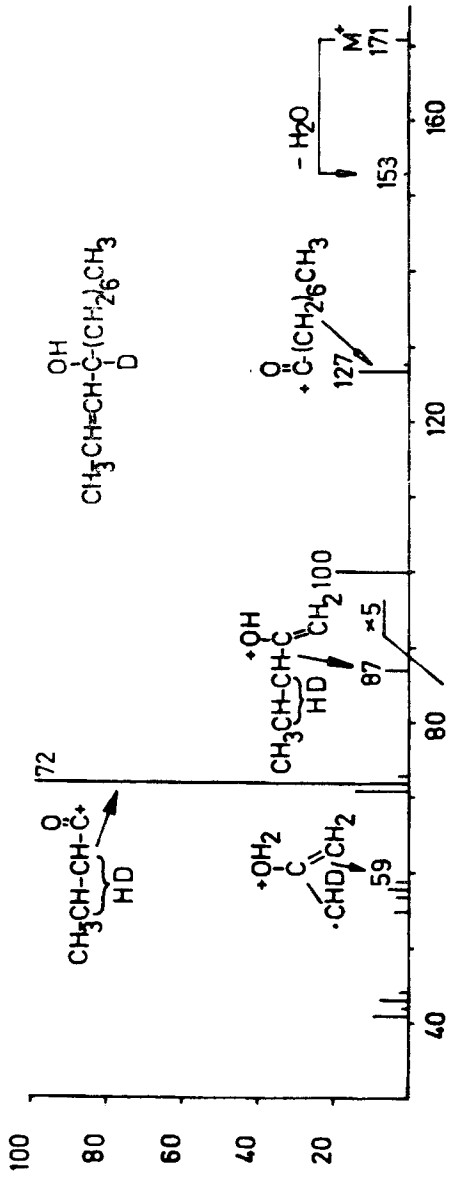
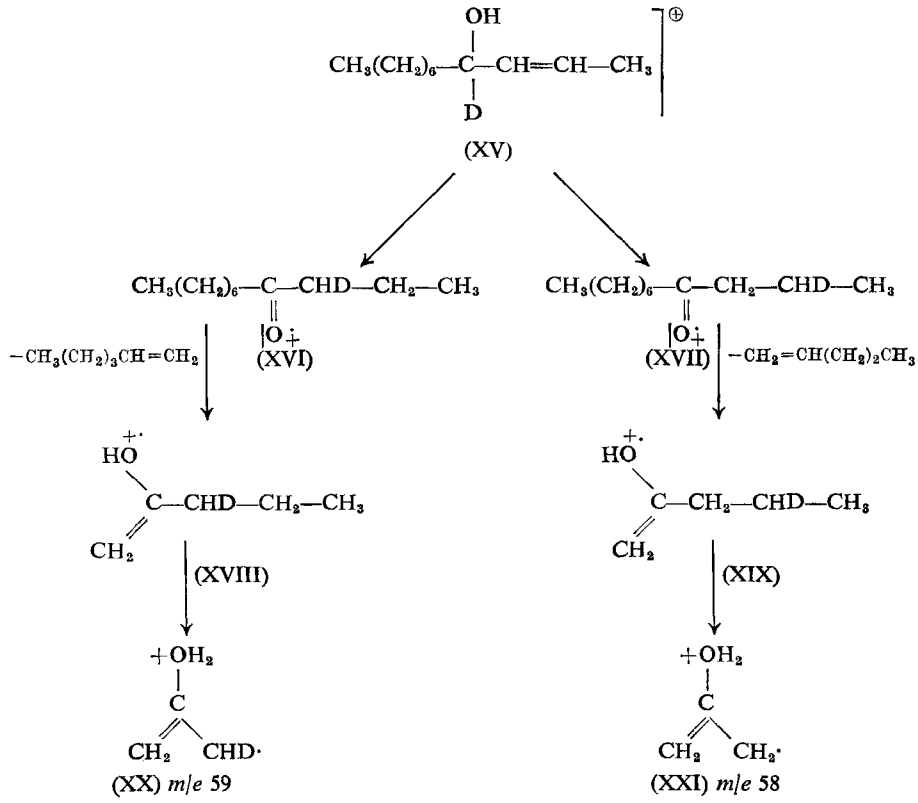
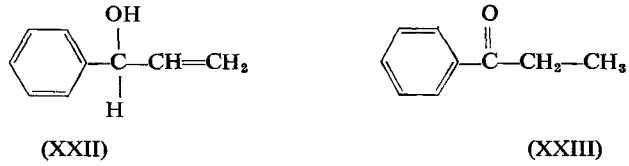


Abb. 10. Massenspektrum des 4-Deutero-undecen-2-ol-(4).



Um den Einfluß funktioneller Gruppen mit hoher Ionisierungswahrscheinlichkeit auf die Isomerisierung der Vinylcarbinole zu studieren, verglichen wir das Massenspektrum des Vinylphenylcarbinols (XXII) (Abb. 11) mit dem des isomeren Äthylphenylketons (XXIII) (Abb. 12).

Offenbar unterliegen nur diejenigen Molekülionen, die durch Ionisation an der Vinylgruppe oder dem Sauerstoffatom entstehen, der beschriebenen Umlagerung. Im Massenspektrum des Vinyl-phenylcarbinols (XXII) treten im Vergleich zu dem



(XXII) (XXIII)

des Äthyl-phenylketons (XXIII) zusätzliche Spitzen auf, da mit großer Häufigkeit bei Elektronenbeschuß ein π-Elektron des Phenylrestes eliminiert wird und die dadurch entstehenden Molekülionen andere Fragmentierungsreaktion eingehen.

Auch bei Einführung einer Dreifachbindung in die α,β-Position zur Hydroxylgruppe tritt die beschriebene Isomerisierung als Hauptreaktion ein.

Die Umlagerungsreaktion ist auf Vinylalkohole und Alkohole mit einer Dreifachbindung in der α-β-Position beschränkt. Bei anderer Lage der Doppelbindung konnten wir keine analoge Umlagerung in Ketone beobachten.

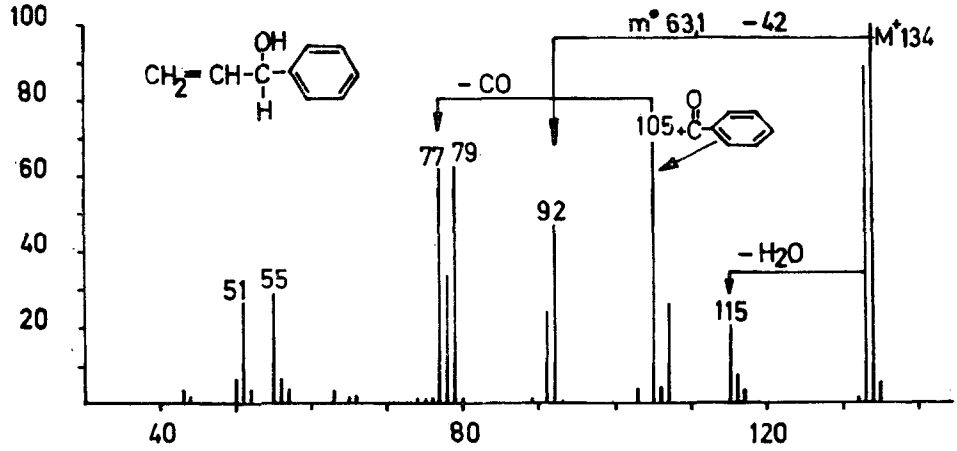


ABB. 11. Massenspektrum des Vinyl-phenylcarbinols

Anmerkung während der Korrektur: Auf der Masseuspektrometriker-Tagung in Hamburg (6.6.68) berichtele B. Willhalm über ähnliche Untersuchungen wie heir, die zu gleichen Schlußfolgerungen führlen.

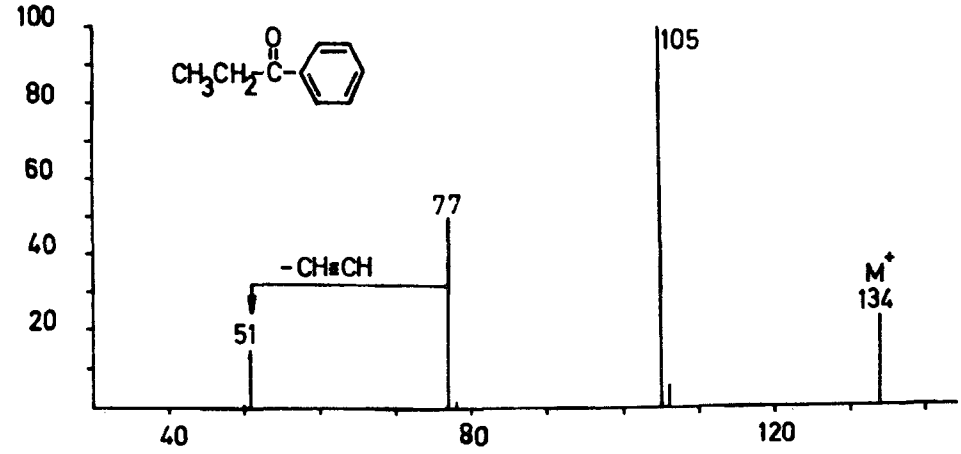


ABB. 12. Massenspektrum des Äthyl-phenylketons.

EXPERIMENTELLER TIEL

Darstellung von Hepten-1-ol-(3)[3]: Aus 6 g n-Butylbromid und 1·1 g Mg wurde in Äther eine Grignard-Lösung bereitet und 2·32 g Acrolein (frisch destilliert) in gleichem Vol. abs. Äther bei Kühlung mit Eis-Kochsalz zugetropft. Nach 2 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde über Nacht stehen gelassen und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute: 2·7 g, Kp_{15} = 75°C, IR: 3320 cm^{-1}, 1640 cm^{-1}, 990 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

Die übrigen Vinylcarbinole wurden in analoger Weise dargestellt.

Darstellung der deuterierten Vinylcarbinole:

Buttersäurechlorid wurde mit Lithiumaluminiumdeuterid reduziert und durch anschließende Reaktion mit Bromwasserstoffsäure das 1,1-Dideutero-n-butylbromid erhalten[4]. Dieses wurd wie oben beschrieben mit Acrolein zum 4,4-Dideutero-hepten-1-ol-(3) umgesetzt. Zur Darstellung des 6,6-Dideutero-nonen-1-ol-(3) wurde die Kette durch Malonestersynthese[4] vor der Umsetzung mit Acrolein um 2 C-Atome verlängert.

4-Deutero-undecen-2-ol-(4) wurde aus dem entsprechenden Keton durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

Die Spektren wurden mit einem Atlas CH 4 Gerät durch direkte Einführung der Probe in eine auf 60° geheizte Ionenquelle aufgenommen.

Die Elektronenenergie betrug, falls nicht anders angegeben, 70 eV.

Damksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

1. C. C. Price und D. D. Carmelite, *J. Am. Chem. Soc.* **88,** 4039 (1966).
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in *Mass Spectrometry of Organic Compounds,* Holden-Day, San Francisco, 1967.
3. W. Rosenmund und H. Bach, *Chem. Ber.* **94,** 2394 (1961).
4. M. Kraft und G. Spiteller, *Ann. Chem.* **712,** 28 (1968).