

## Elektronenstoß-induzierte Spaltung der Stilben-Doppelbindung

### 2. Teil: Untersuchungen zum Mechanismus

**Klaus K. Mayer\***, **Silvia Prior** und **Wolfgang Wiegrebe**

Naturwissenschaftliche Fakultät IV — Chemie und Pharmazie, Universität  
Regensburg, D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 16. Mai 1985. Angenommen 4. Juni 1985)

#### *Electron-Impact Induced Fission of the Stilbene Double Bond*

Electron impact ionization succeeded by a twofold 1,5-H-shift causes fission of the double bond in stilbenes with a  $\beta$ -aminoethyl-(**1**) or a  $\beta$ -phenylethyl-(**4**) sidechain in *o*-position leading to ions at  $m/z$  278 and  $m/z$  253, respectively. Deuteration and analysis of metastable ions reveal formation of indene cations at  $m/z$  175 after benzylic cleavage of the side chains in **1** and **4**. The *McLafferty* fragment of **1** cyclizes to an indanyl radical-cation which is the precursor of the dimethoxybenzyl cation at  $m/z$  151.

(*Keywords: Stilbenes, cleavage under EI-conditions; Metastable ion analysis; Deuteriated compounds*)

### Einleitung

In unserer vorangehenden Arbeit<sup>1a</sup> über die EI-induzierte Spaltung der Stilbendoppelbindung haben wir die Synthesen der Verbindungen **1**—**5** (s. Schema 1 in<sup>1a</sup>) beschrieben, an denen die hier dargestellten massenspektrometrischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Der elektronenstoß-induzierte Zerfall der Urethane **1**—**3** zeigt neben den aus einer *McLafferty*-Umlagerung bzw. Benzylspaltung stammenden Fragmenten ( $M^+$ —103 u bzw. 116 u)<sup>2</sup> einen strukturanalytisch signifikanten Bruch der Doppelbindung nach vorhergehender Wasserstoffverschiebung<sup>1b</sup>. Bei unsubstituierten Stilbenen wird diese Fragmentierung nicht beobachtet<sup>3</sup>; sie tritt jedoch bei *o*-Methoxystilbenen in geringem Maße auf<sup>4</sup>. Ein analoges Verhalten wurde für Narceinimid-Derivate<sup>5</sup> und Desescholinin<sup>6</sup> beschrieben.

Diese für die massenspektrometrische Identifizierung *o*-substituierter Stilbene vom Strukturtyp **1** interessante Spaltung veranlaßte uns, den Zerfall der Molekülionen und die Genese strukturbeweisender Schlüsselionen am Beispiel von **1** ( $R = H$ )<sup>1a</sup> bzw. **1d<sub>2</sub>** (Abb. 1) zu untersuchen.

### Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die EI-MS (70 eV) von **1** und **1d<sub>2</sub>**. Die Fragmentierung der aliphatischen Seitenkette führt zu Ionen hoher Intensität: *McLafferty*-Umlagerung zum Ion bei  $m/z$  326 (**1d<sub>2</sub>**: 328) und Benzylspaltung zu  $m/z$  313 (314) bzw.  $m/z$  116 (117); dieses Ion zerfällt anschließend zu  $m/z$  72 (73) und  $m/z$  44 (45)<sup>2</sup>.

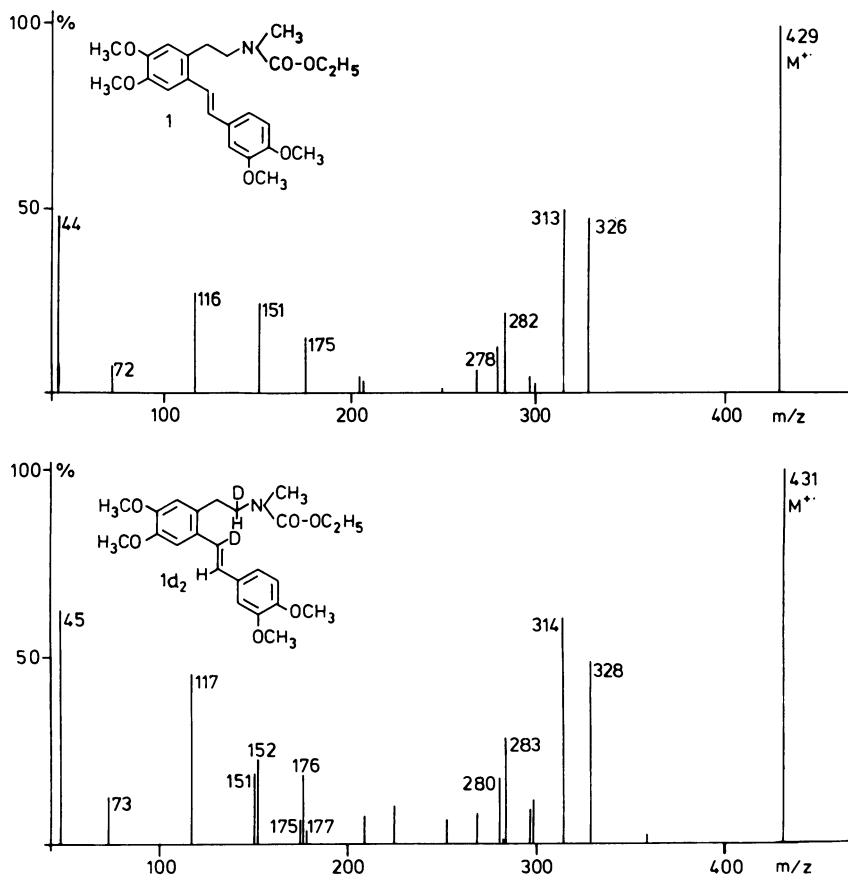


Abb. 1. EI-MS (70 eV) von **1** und **1d<sub>2</sub>**

Unsere ursprüngliche Arbeitshypothese einer zweifachen 1,5-H-Verschiebung in den  $M^+$  (Lit. <sup>1b</sup>) könnte die Ionen bei  $m/z$  278 und 151 (**1**), bei  $m/z$  278 und 91 (**3**) und bei  $m/z$  280 (**1 d<sub>2</sub>**) erklären, nicht jedoch die Entstehung des Ions bei  $m/z$  152 aus **1 d<sub>2</sub>**. Somit wurden weitergehende Messungen notwendig; wir haben daher die Genese der Fragmente an metastabilen Ionen im 1. feldfreien Raum (1. FFR) eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers mit der B/E und B<sup>2</sup>/E linked scan-Technik untersucht.

Tabelle 1. *MI-MS (B/E — linked scan) signifikanter Ionen aus 1<sup>+</sup> und 1 d<sub>2</sub><sup>+</sup> (70 eV)*

Verbindung	Ion	Fragmente ( $m/z$ , % $\sum F$ )
<b>1</b>	429	326 (77.6) 313 (11.7) <b>278</b> (10.6) <b>151</b> (<0.5)
<b>1 d<sub>2</sub></b>	431	328 (76.2) 314 (12.6) <b>280</b> (11.1) <b>151</b> (<0.5)
<b>1</b>	326	325 (16.6) 311 (15.3) 295 (45.6) 188 (4.5) <b>175</b> (<0.5) <b>151</b> (17.8)
<b>1 d<sub>2</sub></b>	328	327 (20.7) 326 (2.2) 313 (12.4) 297 (42.8) 190 (3.3) 176 (<0.5) 177 (<0.5) <b>152</b> (10.2) <b>151</b> (8.3)
<b>1</b>	313	311 (7.6) 298 (11.5) 297 (6.6) 282 (53.9) 176 (0.5) 175 (19.9)
<b>1 d<sub>2</sub></b>	314	312 (4.8) 311 (2.4) 299 (12.2) 298 (8.5) 283 (50.9) 176 (17.5) 175 (3.7)
<b>1</b>	278	250 (53.2) 247 (10.6) 234 (4.3) 232 (3.4) 221 (4.3) 206 (6.3) 204 (14.0) <b>175</b> (3.9).

Mittelwerte aus 3 Messungen.

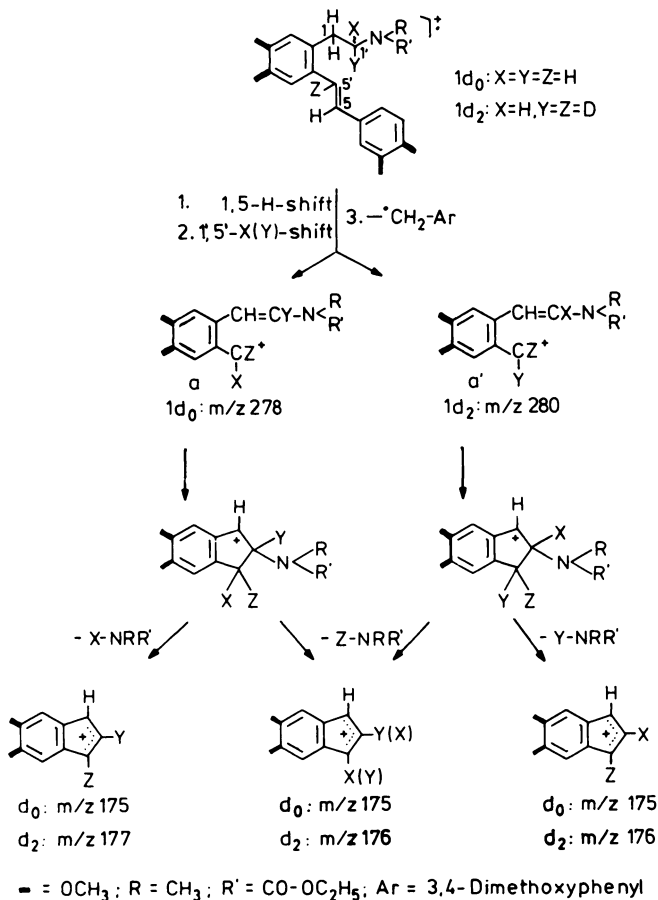
Tabelle 2. *Vorläuferionen (B<sup>2</sup>/E — linked scan) signifikanter Ionen aus 1<sup>+</sup> und 1 d<sub>2</sub><sup>+</sup> (70 eV)*

Verbindung	Ion ( $m/z$ )	Vorläuferionen ( $m/z$ , % $\sum F$ )
<b>1</b>	278	429 (100%)
<b>1 d<sub>2</sub></b>	280	431 (100%)
<b>1</b>	175	326 (1%), 313 (94%), 278 (2%), 206 (2%) 176 (1%)
<b>1</b>	151	429 (2%), 326 (98%).

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Nach Tab. 1 und 2 entsteht das Bruchstück bei  $m/z$  278 ( $1d_0$ ;  $m/z$  280) unmittelbar und ausschließlich aus dem Molekülion. Das komplementäre Fragment bei  $m/z$  151 stammt hingegen überwiegend aus dem Produkt der *McLafferty*-Umlagerung bei  $m/z$  326 (328) und nur zu einem sehr geringen Teil direkt aus  $M^+$  bei  $m/z$  429 (431). Damit ist die diskutierte zweifache 1,5-H-Verschiebung als Erklärung für die Genese von  $m/z$  151 nicht ausreichend. Ebenso wird das Fragment bei  $m/z$  175 aus **1**, das sich formal mit dem Ion bei  $m/z$  151 zum *McLafferty*-Ion ergänzt, aus mehreren Vorstufen gebildet, von denen das Produkt der Benzylspaltung (s. Schema 2) bei  $m/z$  313 die weitaus wichtigere ist (94%  $\sum F$ ), während  $m/z$  278 (s. Tab. 2) nur 2% beiträgt. Diese Befunde werden in den Schemata 1—3 interpretiert.

Schema 1

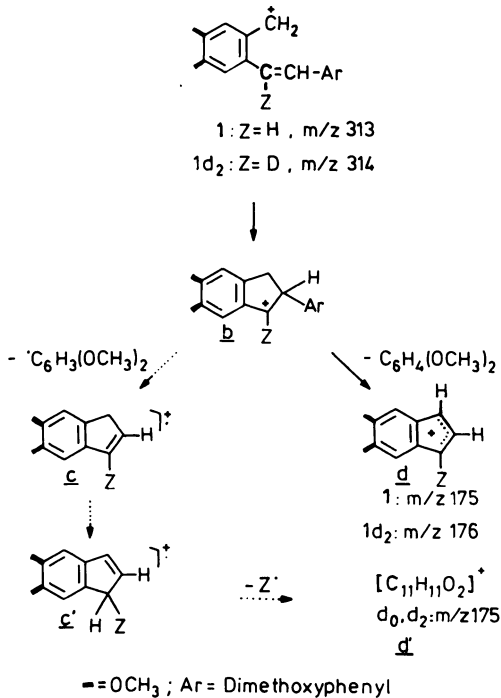


1.  $m/z$  278 (Schema 1): Die  $M^{+}$  von **1** bzw. **1 d<sub>2</sub>** isomerisieren sich durch zweifache 1,5-Wasserstoffverschiebung. Bruch der bisbenzylichen C—C-Einfachbindung liefert die Schlüsselionen **a** ( $m/z$  278) und **a'** ( $m/z$  280). Eine Cyclisierung von **a** und **a'** zu Indanyl-Kationen<sup>7</sup>, die durch Abbau der Urethanfunktion weiter zerfallen (s. Tab. 1), kann die Bildung der Ionen bei  $m/z$  175 ( $d_0$ ) und  $m/z$  176 sowie  $m/z$  177 ( $d_2$ ) erklären, ist aber für die Genese dieser Ionen von untergeordneter Bedeutung (s. Tab. 2). Eine partielle Isomerisierung von **a** und **a'** zu Dihydroisochinolinium-Ionen<sup>5,6</sup> ist nicht auszuschließen.

2.  $m/z$  175 (Schema 2): Hauptquelle dieses Ions ist das Produkt der Benzylspaltung bei  $m/z$  313 (s. Tab. 2). Dieses kann sich zu einem Indanylkation **b** umlagern<sup>7</sup>, aus dem im 1. FFR 1,2-Dimethoxybenzol zu **d** abgespalten wird<sup>8</sup>.

Der geringe Anteil von Ionen bei  $m/z$  175, der beim Zerfall metastabiler Ionen der Masse 314 (**1 d<sub>2</sub>**) entsteht, läßt sich über die mit schwachen Signalen belegte Reaktionsfolge **b** → **c'** erklären (s. Tab. 1 und 2): Das Indanylkation **b** verliert ein Dimethoxyphenyl-Radikal unter Bildung von

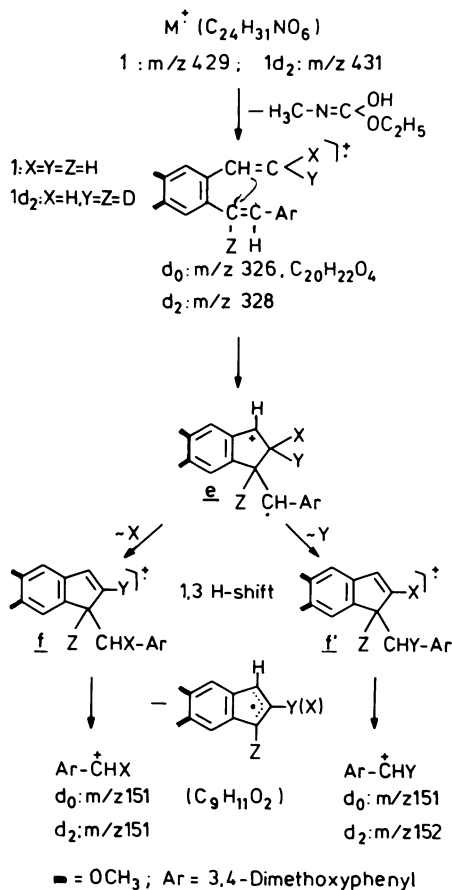
Schema 2



c, das sich durch zweifache 1,5-H-Verschiebung zu c' isomerisiert<sup>9</sup> und durch D'-Verlust in das Indenylkation d' (m/z 175) übergeht<sup>7,\*</sup>.

3. m/z 151 (Schema 3): Das Ion C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z 151) entstammt nahezu ausschließlich dem Ion der *McLafferty*-Umlagerung bei m/z 326, ein sehr geringer Teil aus den durch H-Umlagerungen isomerisierten Molekülionen (s. Schema 1 und Tab. 2).

### Schema 3



\* Die vorgeschlagenen Ionenstrukturen in den Schemata 1—3 dienen der Rationalisierung unserer Meßergebnisse. Ein Strukturbeweis ist weiteren Untersuchungen vorbehalten. Zur Problematik unsubstituierter Indanyl (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>)- und Indenyl (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>)-Kationen vergleiche Lit.<sup>7a-c</sup>.

Nach zumindest teilweiser Isomerisierung von  $m/z$  326 zum Radikalkation **e** (Schema 3) und anschließender 1,3-Wasserstoffverschiebung zu den isotopomeren Inden-Ionen **f** und **f**<sup>7</sup> wird die exocyclische Benzylbindung gespalten, wobei die Ladung überwiegend vom 3,4-Dimethoxybenzylion übernommen wird. Im MI-MS von **1 d**<sub>2</sub> ist die Bildung von C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z$  151) und C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>DO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z$  152) im Verhältnis von etwa 45 : 55 nachweisbar. Dieses Verhältnis zeigt, daß *X* und *Y* in **e** mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit auf das zur 3,4-Dimethoxyphenylgruppe  $\alpha$ -ständige C-Atom übertragen werden.

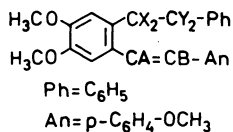
Nach unseren Untersuchungen stammt von den für *o*-alkylsubstituierte Stilbene des Typs **1** strukturanalytisch interessanten Schlüsselionen nur das bei  $m/z$  278 allein aus dem Molekülion. Es enthält *X* und *Y*. Das Fragment  $m/z$  151 entsteht dagegen überwiegend aus dem Produkt der *McLafferty*-Umlagerung; es enthält ein vormalig zum N  $\alpha$ -ständiges H-Atom.

Das Fragment bei  $m/z$  175 aus **1** wird durch Benzylspaltung zu  $m/z$  313, anschließende Cyclisierung und Eliminierung eines neutralen Aromaten (1,2-Dimethoxybenzol) gebildet. Auch in **2** wird die zentrale Doppelbindung fragmentiert: Unsere strukturanalytische Aussage gilt demnach auch für diese Verbindung. **2 d**<sub>2</sub> zeigt jedoch Benzylbruchstücke bei  $m/z$  151 und  $m/z$  152, letzteres enthält ein D-Atom. Die zum N  $\alpha$ -ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe bewirkt zudem weitere Zerfallreaktionen, die im Zusammenhang mit der Stilbenspaltung weiter untersucht werden müssen.

Nach unserer Interpretation der Spaltung von Stilben-Doppelbindungen ist die N-Funktion — entgegen der Auffassung von *Dolejs*<sup>6</sup> — keine notwendige Voraussetzung.

Zur Prüfung unseres Vorschlags zum Fragmentierungsmechanismus untersuchten wir deshalb auch das **1** verwandte N-freie Stilben **4 a** und seine spezifisch deuterierten Derivate **4 b**—**4 f** (Schema 4).

Schema 4



4

- |            |                        |
|------------|------------------------|
| <b>4 a</b> | $X = Y = A = B = H$    |
| <b>4 b</b> | $X = D, Y = A = B = H$ |
| <b>4 c</b> | $Y = D, X = A = B = H$ |
| <b>4 d</b> | $X = Y = D, A = B = H$ |
| <b>4 e</b> | $B = D, X = Y = A = H$ |
| <b>4 f</b> | $B = D, X = Y = A = H$ |

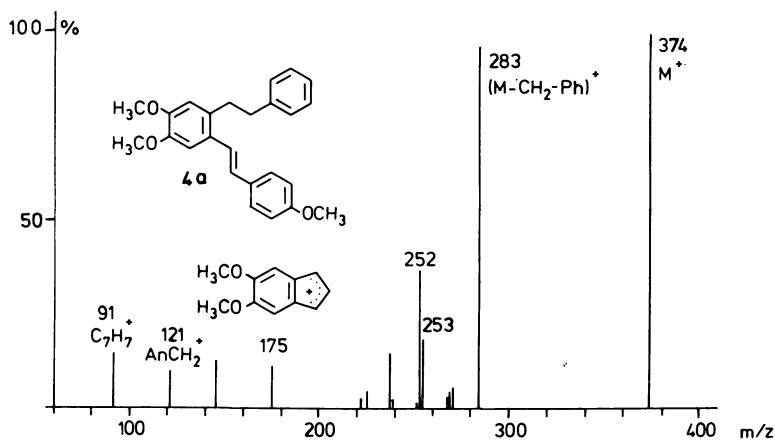
Abb. 2. EI-MS (70 eV) von **4a**

Abb. 2 zeigt das EI-MS (70 eV) von **4a**. Hauptreaktion von  $M^+$  ist Benzylspaltung zum Ion bei  $m/z$  283; daneben wird der Verlust von 121 u ( $C_8H_9O$ ) beobachtet ( $\rightarrow m/z$  253). Bei der N-freien Modellsubstanz **4a** wird demnach ebenso die Doppelbindung unter Wanderung von H-Atomen an die olefinischen C-Atome gebrochen. Für eine detaillierte Untersuchung dieser H-Verschiebungen wurde das Verhalten einheitlich deuterierter metastabiler  $M^{++}$  von **4b**—**4f** im 1. FFR (B/E linked scan) geprüft (Tab. 3); so konnten im Bereich der Schlüsselionen  $[M - CH_2 - C_6H_4 - OCH_3]^+$  störende Überlagerungen mit Sekundärfragmenten (**4a**:  $m/z$  252), insbesondere aus  $[M - C_7H_7]^+ = m/z$  283 stammend, ausgeschlossen werden.

Tabelle 3. MI-MS (1. FFR, B/E — linked scan; 70 eV) von **4a**—**4f**

Verbindung	$M^+$ $m/z$	Tochterionen ( $m/z$ , % $\sum F$ )
<b>4a</b>	374	283 (89.8) 282 (0.9) 253 (7.8) 164 (1.5)
<b>4b</b>	376	285 (75.9) 284 (9.3) 254 (8.5) 253 (3.7) 166 (2.6)
<b>4c</b>	376	284 (11.8) 283 (76.5) 255 (8.8) 165 (2.9)
<b>4e</b>	375	284 (77.1) 283 (6.8) 254 (13.0) 165 (3.1)
<b>4f</b>	375	284 (72.8) 283 (11.8) 254 (3.3) 253 (9.2) 164 (2.9)
<b>4d</b>	378	286 (11.1) 285 (69.2) 284 (7.3) 256 (5.9) 255 (3.9) 167 (2.6)

Mittelwerte aus 3 Messungen.



Das im 1. FFR zerfallende  $M^{+\cdot}$  ( $m/z$  374) von **4a** verliert bevorzugt ein  $\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ -Radikal ( $\rightarrow m/z$  283), alternativ aber auch eine  $p$ -Methoxybenzyl-Gruppe ( $\rightarrow m/z$  253). Das Verhältnis von  $[\text{M} - \cdot\text{C}_7\text{H}_7]^+ / [\text{M} - \cdot\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3]^+$  ändert sich beim Vergleich der in der Ionenquelle mit den im 1. FFR fragmentierenden  $M^{+\cdot}$  nur wenig: Quelle 8 : 1 ; 1. FFR 7 : 1. Die Isomerisierung der  $M^{+\cdot}$  ist mit einer Folge von 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen analog Schema 1 erklärbar. Bei vollständiger Äquilibrierung der Wasserstoffatome  $X$  und  $B$  sowie  $Y$  und  $A$  sollten bei **4b—4f** zwei Reihen isomerer  $M^{+\cdot}$  mit je vier Isotopomeren entstehen und letztlich die Fragmente  $[\text{M} - \text{An} - \text{CBX}]^+$  und  $[\text{M} - \text{An} - \text{CX}_2]^+$  im Verhältnis 1 : 1 auftreten. Die Verteilung der  $m/z$  253 entsprechenden Ionen bei **4** steht im Falle von **4b—4f** ( $m/z$  254 —  $m/z$  256) mit dieser Isomerisierung durch 1,5-Wasserstoffverschiebung im Einklang. Die entsprechenden Ionen treten allerdings nicht mit der statistischen Häufigkeit von 1 : 1 auf. Bevorzugt werden  $p$ -Methoxybenzyl-Radikale nach nur einfacher Isomerisierung (2 konsekutive 1,5-H-shifts) abgespalten. Dies spricht dafür, daß die Lebensdauer der im 1. FFR zerfallenden  $M^{+\cdot}$  für eine vollständige Äquilibrierung nicht ausreicht. Zudem können Isotopie-Effekte (Wanderung von H bzw. D) eine Rolle spielen.

Tabelle 4. Verteilung von  $(\text{M} - \cdot\text{C}_7\text{H}_7)^+$  und  $(\text{M} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3)^+$  in den MI-MS von **4b—4f** (1. FFR, B/E-linked scan; 70 eV; %)

Verbindung	$(\text{M} - \cdot\text{C}_7\text{H}_7)^+ (m/z)$	$(\text{M} - \text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3)^+ (m/z)$
<b>4b</b>	284 (10.9) 285 (89.1)	253 (30.3) 254 (69.7)
<b>4c</b>	283 (86.6) 284 (13.4)	255 (100)
<b>4e</b>	283 (8.1) 284 (91.9)	254 (100)
<b>4f</b>	283 (13.9) 284 (86.1)	253 (74.6) 254 (25.4)
<b>4d</b>	284 (12.7) 285 (79.0)	255 (39.8) 256 (60.2)
	286 (8.3)	

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Schwieriger zu interpretieren sind die Verhältnisse bei der Abspaltung der  $\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ -Radikale. Diese werden offensichtlich auch aus dem metastabilen  $M^{+\cdot}$  vorwiegend vor den erwähnten Isomerisierungen abgespalten. Bei **4b—4f** weist die Verteilung der  $[\text{M} - \text{Benzyl}]^+$ -Ionen jedoch darauf hin, daß ein geringer Teil von ihnen nach Wasserstoff-Verschiebung entstanden sein muß (s. Tab. 4). Das Auftreten der Fragmente  $M-92$  u (**4b** und **4f**) und  $M-94$  u (**4d**) ist nicht durch eine Folge von ausschließlich 1,5-H-Verschiebungen erklärbar. Insbesondere die Abspaltung von 94 u

( $C_7H_4D_3$ ) aus  $4d^+$  ( $X = Y = D$ ) deutet auf einen reversiblen Austausch der Wasserstoffatome  $X$  mit den H-Atomen der Phenylgruppe hin. Da zudem  $X$  und  $B$  ihre Positionen über 1,5-H-Verschiebungen austauschen können, wird auch das Auftreten von  $M-92$  u bei  $4f$  ( $B = D$ ) verständlich.

Ein ähnlicher Austausch zwischen benzylicischen und aromatischen H-Atomen wurde von Grützmacher<sup>10</sup> beschrieben. Auch die im 1. FFR zerfallenden  $M^+$  von **5** zeigen ein analoges Verhalten (s. Tab. 5): Neben dem Produkt der Benzylspaltung bei  $m/z$  151 [ $M - \cdot C_7H_2D_5$ ]<sup>+</sup> treten Signale geringer Intensität bei  $m/z$  152 und  $m/z$  153 auf, entsprechend der Abspaltung von  $\cdot C_7H_3D_4$ - bzw.  $\cdot C_7H_4D_3$ -Radikalen.

Tabelle 5. EI-MS und MI-MS von **5** ( $m/z$  247)

Methode	
EI (70 eV) $m/z$ (% r. I.)	247 (18) 246 (2) 153 (3) 152 (9) 151 (100) 136 (2) 135 (7) 117 (11) 116 (6) 96 (22) 95 (3)
EI (12 eV) $m/z$ (% r. I.)	247 (100) 246 (8) 153 (0.8) 152 (6) 151 (38) 96 (2) 95 (~ 0.1)
B/E 1. FFR $m/z$ (% $\Sigma F$ )	246 (0.5) 153 (0.7) 152 (6.8) 151 (89.4) 96 (2.5) 95 (0.1)
MIKE 2. FFR $m/z$ (% $\Sigma F$ )	246 (0.8) 231 (0.4) 153 (0.6) 152 (8.2) 151 (86.3) 96 (3.4) 95 (0.3)

Mittelwerte aus 3 Messungen.

Experimentelle Angaben: Siehe Lit.<sup>1a</sup>.

#### Literatur

- 117, (1986)*
- a) Mayer K. K., Prior S., Wiegrebe W., Monatsh. Chem. **116**, 511 (~~1985~~); b) Prior S., Dissertation, Regensburg 1980.
  - Wiegrebe W., Fricke J., Budzikiewicz H., Pohl L., Tetrahedron **28**, 2849 (1972).
  - Güsten H., Klasinc L., Kramer V., Marsel V., Org. Mass Spectrom. **8**, 323 (1974).
  - Mintas M., Jakopcic K., Klasinc L., Güsten H., Org. Mass Spectrom. **12**, 544 (1977).
  - Proška B., Votický Z., Coll. Czech. Chem. Commun. **45**, 2125 (1980).
  - Dolejš L., Slavík J., Org. Mass Spectrom. **7**, 775 (1973).
  - a) Johnstone R. A. W., Ward S. D., J. Chem. Soc. (C) **1968**, 1805. b) Köppel C., Schwarz H., Bohlmann F., Org. Mass Spectrom. **8**, 25 (1974). c) Wesdemiotis C., Schwarz H., Levsen K., Borchers F., Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1889. d) Kuck D., Grützmacher H.-F., Adv. Mass Spectrom. **8A**, 867 (1980). e) Dytnerki D. M., Ranganayakulu K., Singh B. P., Sörenson T. S., Can. J. Chem. **60**, 2993 (1982).

- <sup>8</sup> Abspaltungen von neutralen Aromaten sind bekannt; vgl. z. B.: *Gross M. L., Wilkins C. L., Regulski T. G.*, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 99 (1971) und Lit.<sup>7d</sup>.
- <sup>9</sup> a) *Roth W. R.*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009. b) *Anh N. T.*, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln*, S. 88. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.
- <sup>10</sup> *Kuck D., Grützmacher H.-F.*, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 86 (1979).