

Massenspektrometrische Untersuchungen an isomeren α,β - und β,γ -ungesättigten Ketonen mit raumerfüllenden Substituenten

Hans-Günter Striegel, Klaus K. Mayer und Wolfgang Wiegreb^{*)}

NWF IV - Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 19. Februar 1991

Die Massenspektren der α,β - und β,γ -ungesättigten Ketone 1 - 4 (Schema 1) sind, abhängig von der Stereochemie an der Doppelbindung, stark unterschiedlich: bei Keton 2 mit *E*-Konfiguration überwiegt *McLafferty*-Fragmentierung, beim Keton 1 mit *Z*-Konfiguration dagegen ϵ -Spaltung. Bei den β,γ -ungesättigten Ketonen 3 und 4 überwiegt α -Spaltung unter Verlust des entspr. Allylradikals.

A Mass Spectrometric Study on Isomeric α,β - and β,γ -Unsaturated Ketones with Bulky Substituents

The mass spectra of the α,β - and β,γ -unsaturated ketones 1 - 4 (scheme 1) are very different depending on the stereochemistry of the double bond. The *E*-configured ketone 2 predominantly shows *McLafferty* fragmentation, whereas *Z*-configured ketone 1 reveals ϵ -cleavage. In the β,γ -unsaturated ketones 3 and 4, mainly loss of the pertinent allyl radical by α -cleavage was observed.

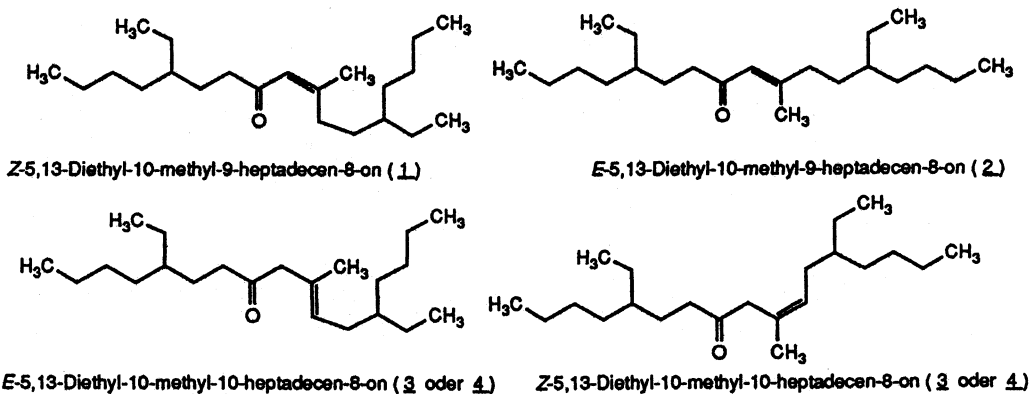
Vor kurzem berichteten wir über die Synthese eines gesättigten aliphatischen Ketons - $C_{22}H_{44}O$, das als störende Verunreinigung im Extraktionsmittel Kelex 100[®] enthalten ist¹⁾. Vorstufen zu dieser Verbindung waren die durch Aldolkondensation nebeneinander gebildeten α,β - und β,γ -ungesättigten Ketone 1 - 4 (Schema 1).

Zur Charakterisierung der Isomere wurden u.a. ihre EI-Massenspektren herangezogen, die sich bei 70 eV und 12 eV deutlich unterscheiden.

Die Ketone 1 und 2 sind auch in ihrem chromatographischen Verhalten unterschiedlich. Sie zeigen in DC, GC und

SC deutlich verschiedene Laufhöhen bzw. Retentionszeiten. Die gc Analyse der Verbindungen erfolgte an einer Kapillarsäule. Aber bereits an einer gefüllten Säule ist eine Basislinientrennung der Ketone 1 und 2 zu erreichen: lediglich die in den Proben mitenthaltenen Ketone 3 und 4 können unter diesen Bedingungen nicht mehr vollständig getrennt werden, die Isolierung mit Hilfe präp. GC gelang nicht.

Die Isolierung der isomeren Ketone 1, 2 und 4 erfolgte sc an SiO_2 mit Benzol-Hexan (1:1), die Fraktionen wurden



Schema 1

Tab. 1: ¹H-NMR Daten der Ketone 1 und 2

	Zuordnung	chemische Verschiebung δ (ppm)		ASIS $\Delta\delta$ (ppm)
		in $CDCl_3$	in $Benzol-d_6$	
1	H-9	6.03	5.87	+ 0.16
	H-11	2.57	2.72	- 0.15
	C-10 CH_3	1.85	1.63	+ 0.22
	H-7	2.37	2.23	+ 0.14
	H-5, H-13	1.58	(1.57)	(+0.01)
2	H-9	6.06	6.02	+ 0.04
	H-11	2.10	1.93	+ 0.17
	C-10 CH_3	2.13	2.22	- 0.09
	H-7	2.38	2.30	+ 0.08
	H-5, H-13	(1.46)	1.67	- 0.21

^{*)} Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. H. H. Inhoffen zum 85. Geburtstag in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

mittels DC und Kapillar-GC kontrolliert. Keton 3 konnte nicht isoliert werden.

Im einzelnen setzt sich die bei der Synthese anfallende $C_{22}H_{42}O$ -Ketonfraktion wie folgt zusammen: Keton 1, 39%; Keton 2, 55%; Keton 3, 2.5% und Keton 4, 3.5% (gc).

Kernresonanzspektroskopische Messungen ermöglichen eine eindeutige Strukturzuordnung für die α,β -ungesättigten Ketone 1 und 2.

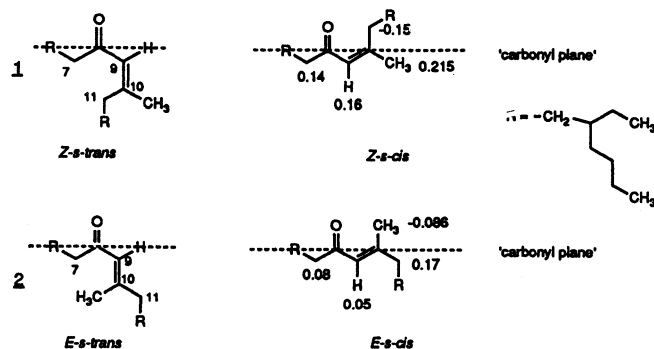
Anhand der chem. Verschiebungen für die allylischen Protonen an C-11 sowie für die Protonen der C-10 Methylgruppe kann die Konfiguration der Doppelbindung festgelegt werden. Keton 1 zeigt in $CDCl_3$ für die C-11-H ein Multipllett mit Zentrum bei $\delta = 2.57$ und für die C-10 Methylgruppe ein Dublett mit allylischer Kopplung bei $\delta = 1.85$; bei 2 erscheinen die beiden Gruppen bei $\delta = 2.10$ bzw. 2.13.

Diese deutlichen Unterschiede in den chem. Verschiebungen für dieselben funktionellen Gruppen in den beiden Isomeren beruhen auf einem Anisotropie-Effekt des Enon-Systems. Anhand einer von *Tori et al.*²⁾ aufgestellten empirischen Regel lassen sich doppelbindungsisomeren, konjugierten Enonen die *E*- oder *Z*-Konfigurationen zuordnen, wenn die chem. Verschiebungen allylständiger Protonen beider Isomere miteinander verglichen werden: die allylischen Protonen sind tieffeldverschoben, wenn der sie tragende Alkylrest an der olefinischen Doppelbindung *cis* zur konjugierten Carbonylgruppe steht, und hochfeldverschoben, wenn dieser *trans* steht.

Mit dieser Regel gelingt es auch, an höher alkylsubstituierten Doppelbindungen in Enonen Zuordnungen vorzunehmen (an α,β,β -trialkylsubstituierte Enonen: vgl. *Grigoreva et al.*³⁾).

Für 1 folgern wir eine *Z*-konfigurierte, für 2 eine *E*-konfigurierte olefinische Doppelbindung. Um diesen Befund zu sichern, wurden von beiden Ketonen NOE-Spektren aufgenommen. Durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz der C-9 Vinyl-H sollte sich bei der *E*-konfigurierten Verbindung für die allylischen C-11-Methylen-H ein positiver Nuclear-Overhauser-Effekt nachweisen lassen, bei der *Z*-konfigurierten ein NOE-Effekt mit den allylischen Methyl-H. Beides wurde im Experiment bestätigt.

Zusätzlich zu dieser Aussage zur Konfiguration konnten wir für beide Isomere eine Konformationsaussage machen. Sowohl Keton 1 als auch Keton 2 liegen in Lösung überwie-



Schema 2: $\Delta\delta$ -Werte aus dem ASIS-Experiment (vgl. Tab. 1; carbonyl plane rule von *Bhacca* und *Williams*⁵⁾).

gend als *s-cis* Konformere vor. Beim Übergang von $CDCl_3$ in ein aromatisches Lösungsmittel verändern sich die Werte der chemischen Verschiebung für die am π -System gebundenen Gruppen auf typische Weise; in Tab. 1 sind die Werte der chemischen Verschiebung in $CDCl_3$ und C_6D_6 einander gegenübergestellt: die shift-Differenzen (aromatic solvent induced shift = ASIS) decken sich mit den in Lit.⁴⁾ für *s-cis* Konformere angegebenen Werten (Schema 2).

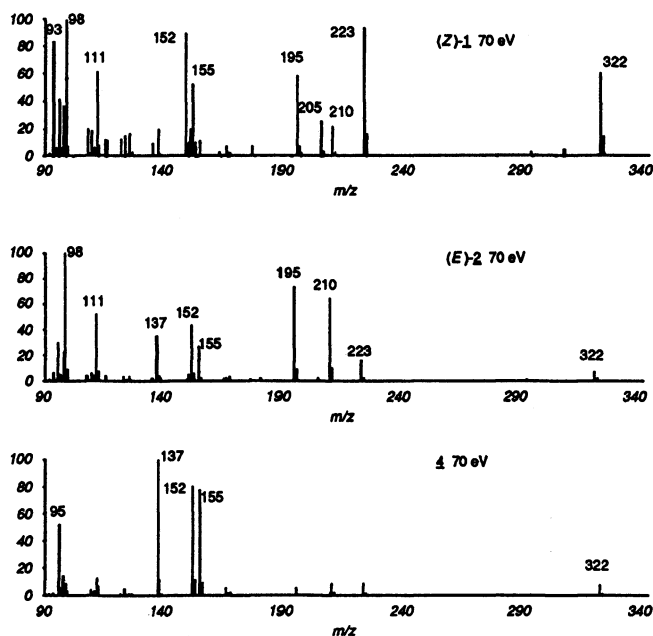
Bestätigt wurde dieser Befund wieder in den NOE-Spektren. Beim Einstrahlen auf das vinylische H an C-9 werden nicht nur die Intensitäten der Signale der jeweiligen allylischen Kerne erhöht, auch die Intensitäten der Signale der C-7-H nehmen zu. Dies ist nur erklärbar, wenn diese Kerne im zeitlichen Mittel vorwiegend in räumlicher Nähe zu H-9 liegen, dies ist in den *s-cis* Konformationen der Fall.

Die an beiden Enden des konjugierten Systems lokalisierten raumerfüllenden Alkylreste dürften die freie Drehbarkeit um die σ -Bindung im konjugierten System ebenso wie die Isomerisierung über die Enole behindern. Zwar gehen die beiden α,β -ungesättigten Ketone bei 5°C nach 12 Monaten jeweils in ein Gemisch aus 45% *Z*-Isomer (1) und 55% *E*-Isomer (2) über, bei -25°C jedoch blieben beide Ketone über 12 Monate stabil.

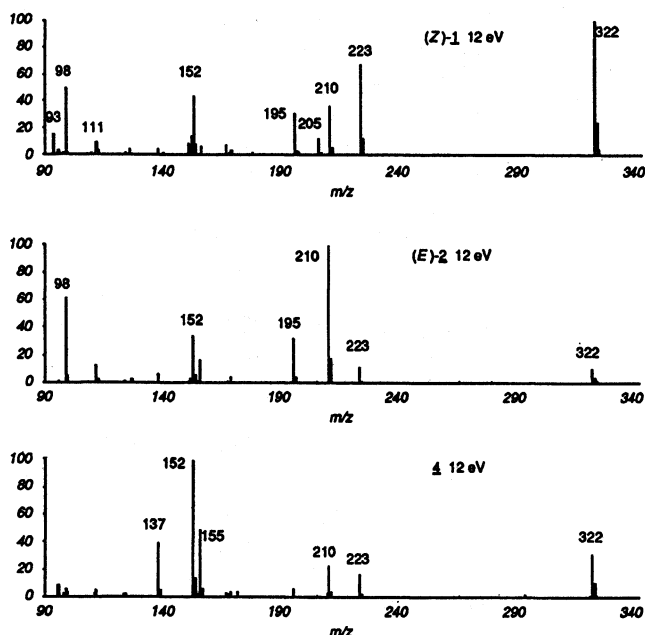
Mit den o.a. Zuordnungen läßt sich das deutlich unterschiedliche ms Verhalten dieser isomeren Ketone deuten:

Die in den 70eV EI-Spektren der isolierten Ketone beobachteten Unterschiede (Tab. 2, Spalten b/c, Exp. Teil) treten in den jeweiligen GC-MS (Tab. 2, Spalte a) nicht mehr in diesem Ausmaß auf: durch die zusätzlich thermische Anregung werden diese Unterschiede nivelliert. Dennoch bleiben auch im GC-MS signifikante Unterschiede erhalten.

Zur Klärung der Fragmentierungsfolge wurden von den isomeren Molekülionen und einigen Hauptfragmenten Spektren metastabiler Ionen im 1.FFR (B/E- und B²/E-MI-MS) aufgenommen. Intensitätsunterschiede waren nicht nur bei



Schema 3: 70 eV EI-MS der Ketone 1, 2 und 4.



Schema 4: 12 eV EI-MS der Ketone 1, 2 und 4.

den Reaktionen der kurzlebigen Molekülionen in den 12 eV und 70 eV EI-MS (Schema 3 und 4) zu verzeichnen, sondern ebenso in den B/E-Spektren der längerlebigen isomeren Molekülionen von 1 und 2 (Schema 5, Tab. 3, Exp. Teil). Offensichtlich kommt es auch bei längerer Lebensdauer der Molekülionen (10-20 μ s) nicht zu einem Gleichgewicht zwischen den Isomeren.

Nach Schemata 3 und 4 bestehen zwischen den EI-Spektren (Direkteinlaß) der α,β -ungesättigten Ketone 1 und 2 und dem β,γ -ungesättigten Keton 4 starke Unterschiede. So bilden 2 und 4 intensitätsschwache Molekülionen, ganz im Gegensatz dazu weist Keton 1 im 70 eV EI-MS noch ein

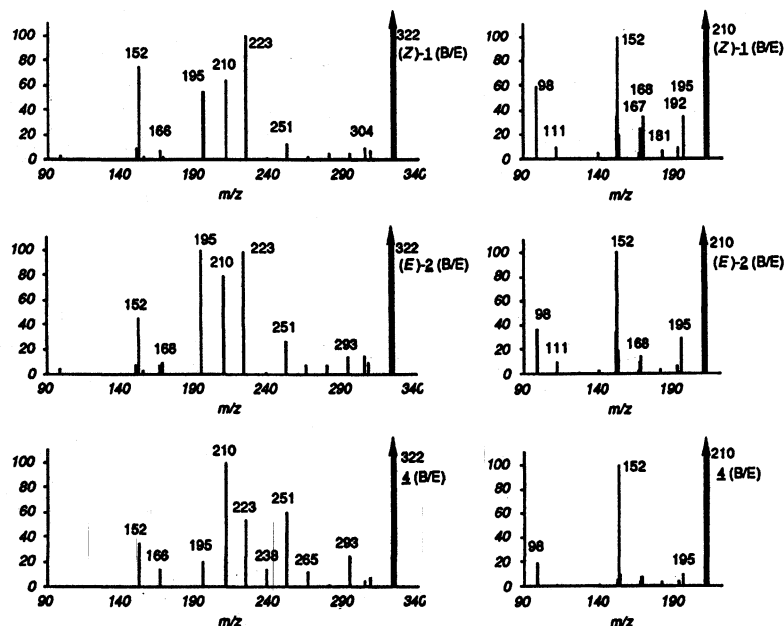
deutliches M^+ auf, im 12 eV-EI-MS dieser Verbindung liefert M^+ den base peak. Bei den Intensitäten der Hauptfragmente bei m/z 223 und m/z 210 zeigen sich ebenfalls große Unterschiede: Keton 2 zerfällt im EI-MS überwiegend zum *McLafferty*-Fragment bei m/z 210, Keton 1 überwiegend unter Abspaltung eines C_7H_{15} -Radikals zum Ion bei m/z 223. Das Ion bei m/z 93 ist im 70 eV-Spektrum von 1 mit 85% rel.Int. vertreten, im Spektrum von 2 mit nur 7%.

Das β,γ -ungesättigte Keton 4 bildet bei 70 eV und 12 eV als Hauptfragmente die Ionen bei m/z 152, m/z 155 und m/z 137. Im GC-MS (Tab. 2) unterscheiden sich die Ketone 3 und 4 noch deutlich im Intensitätsverhältnis dieser Ionen. Base peak im GC-MS ist jeweils das Ion bei m/z 152 (Tab. 2). Insgesamt bestehen auch in den GC-MS zwischen den α,β -ungesättigten Ketonen 1 und 2 größere Intensitäts-Unterschiede als unter den β,γ -ungesättigten Ketonen 3 und 4.

Die isomeren Ketone 1 - 4 können somit auch im GC-MS eindeutig identifiziert werden.

Fragmentierungsmuster

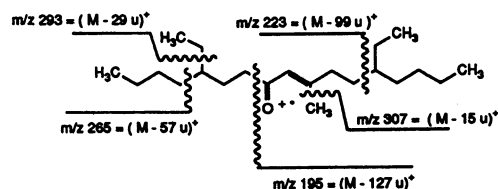
Aus den MI-Spektren lassen sich folgende Fragmentierungswege ableiten: die Ionen bei m/z 205 und m/z 137 entstehen in einem Sekundärprozess aus den Ionen bei m/z 223 bzw. m/z 155 (Δ 18u, B^2/E -Spektren, Tab. 3.4, Exp. Teil). Diese Übergänge sind bereits im 70 eV EI-MS der Ketone 1 und 2 an den Metastabilen-Signalen bei $m^* = 188.45$ bzw. $m^* = 121.09$ erkennbar. Die in diesen beiden Spektren weiter auftretenden Metastabilen-Signale bei $m^* = 154.44$ und $m^* = 136.96$ leiten sich von Zerfällen der Molekülionen ab: im ersten Fall entsteht durch "einfachen" Bindungsbruch m/z 223, im zweiten Fall bildet sich ein *McLafferty*-Fragmentation bei m/z 210. In Schema 5 (B/E-Spektren) sind die Fragmentierungen der Molekülionen und Ionen bei m/z 210 der Ketone 1, 2 und 4 wiedergegeben.

Schema 5: MI-MS (B/E) der Ionen bei m/z 322 (M^+) und m/z 210 aus den Ketonen 1, 2 und 4.

Im EI-MS sind insbesondere die Bildung des Ions bei m/z 223 und seine weitere Fragmentierung zum Ion bei m/z 205 ein deutliches Unterscheidungskriterium zwischen 1 und 2. Bei 1 steht dieser Prozeß in Konkurrenz mit der *McLafferty*-Fragmentierung, die Ausbildung des entspr. Übergangszustandes zum *McLafferty*-Fragment (m/z 210) scheint bei 1 behindert zu sein.

Im B/E-Spektrum der Ionen bei m/z 210 sind die Intensitätsunterschiede in den Folgefragmenten zwischen 1 und 2 gering (Schema 5). Zu beachten sind dagegen die Differenzen in den absoluten Intensitäten der Folgefragmente in bezug auf die absolute Intensität des Hauptstrahls im B/E-Spektrum des Ions bei m/z 210 (Tab. 3.3): im B/E-Spektrum des Ions bei m/z 210 bei Keton 1 hat der base peak bei m/z 152 0.4% der Intensität des Hauptstrahls, aber bei Keton 2 0.75%; so scheint bei den aus 1 gebildeten Ionen bei m/z 210 der Energieüberschuß kleiner zu sein. Damit ist die Tendenz zu weiterem Zerfall bei ihnen geringer als bei den gleichen Ionen aus 2.

Die MI-MS der metastabilen Ionen m/z 223 (B/E), 205, 137 und 98 (jeweils B²/E) zeigen große Übereinstimmung (Tab. 3.2 und 3.4, Exp. Teil).



Schema 6: Einfache Bindungsbrüche der verzweigten aliphatischen Seitenketten

Bei den Fragmenten bei m/z 307, m/z 293, m/z 265 und auch noch m/z 223 handelt es sich um strukturtypische Fragmente der verzweigten aliphatischen Seitenkette (Ab-

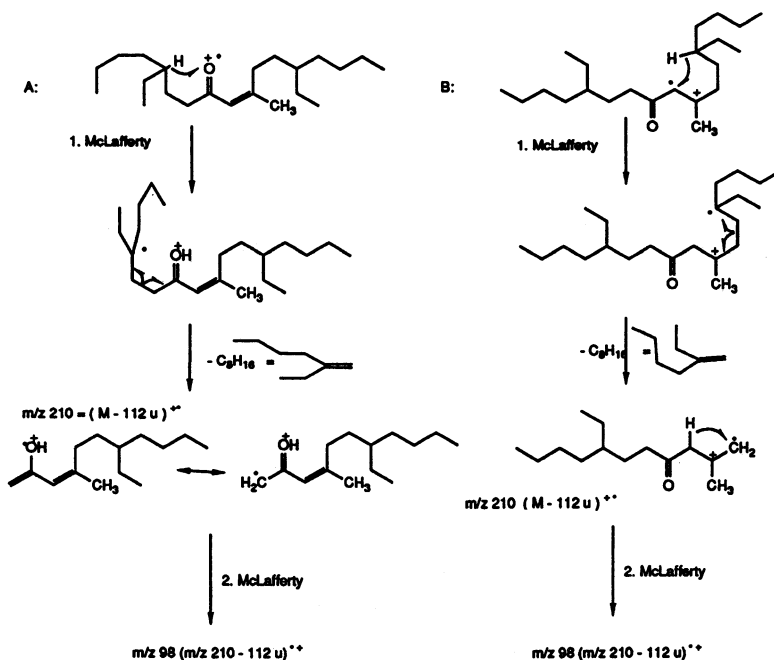
spaltung von CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , C_7H_{15} , Schema 6). Bis auf die Abspaltung des C_7H_{15} -Restes sind sie von geringer Intensität im EI-MS und B/E-Spektrum von M^+ bei 1 und bei 2. Das Ion bei m/z 195 entsteht durch α -Spaltung ($\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{19}$)⁺ und tritt in den B/E-Spektren von M^+ bei 1 und 2 hingegen mit deutlichen Intensitätsunterschieden auf.

Bei unseren Substanzen sind ausgedehnte H⁻-Austauschreaktionen zu erwarten. Über das Fragmentierungsverhalten vergleichbarer aliphatischer Ketone und Enone wurde mehrfach berichtet⁶⁾, wobei in einigen Fällen auch verborgene H-shifts⁷⁾ beschrieben wurden und die Bildungsmechanismen einzelner Fragmente durch Markierungsexperimente erhellt wurden⁸⁾.

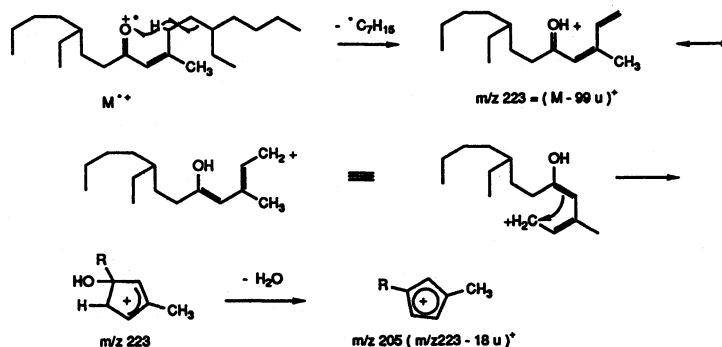
Die Wege A und B sind für eine entspr. *McLafferty*-Fragmentierung denkbar (Schema 7):

Die H-Wanderung über 6-gliedrige Übergangszustände im Zuge einer *McLafferty*-Spaltung stellt einen Sonderfall dar. In den Ketonen 1, 2 und 4 könnte diese für die Bildung des Ions bei m/z 210 ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}^+$) ebenso verantwortlich sein wie für die nachfolgende Bildung der $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$ -Anteile bei m/z 98 (Schema 7, lt. HR-MS ist m/z 98 ein Dublett aus $\text{C}_7\text{H}_{14}^+$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$).

Auch für die Abspaltung von aliphatischen Resten von C- δ (über die konjugierte Doppelbindung C- α = C- β hinweg gezählt) beschreibt Van de Sande⁹⁾ einen mit der *McLafferty*-Spaltung konkurrierenden Prozeß (Schema 8): nach 1,5-H-shift aus der allylischen Position (C- γ) auf den Carbonylsauerstoff tritt die C- δ -ständige Alkylkette - bei unseren Ketonen die endständige C_7H_{15} -Verzweigung - als Radikal aus dem Molekül aus (ϵ -Spaltung). Es bildet sich ein offenkettiges Dienon-Kation bei m/z 223 (die Auffassung, ϵ -Spaltung führe durch Angriff eines ungepaarten freien Elektrons am O-Atom auf die C- δ - C- ϵ Bindung (S_{Ni}) zu einem Dihydropyrylium-Ion⁸⁾, ist durch Ionenstrukturvergleich mittels CAD-MIKE-Spektroskopie durch Van de



Schema 7: Bildung der $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$ Ionen bei m/z 98 aus m/z 210



Schema 8: ϵ -Spaltung (Homoallylspaltung) analog zu Lit.⁹⁾ und hypothetischer Verlauf der anschließenden Wasserabspaltung

*Sande et al.*⁹⁾ widerlegt). Der Mechanismus der ϵ -Spaltung kann erklären, warum bei den vorliegenden Ketonen gerade die Abspaltung dieses C_7H_{15} -Radikals zum Ion bei $m/z\ 223$ mit wesentlich höherer Intensität erfolgt als die Abspaltung eines Butyl- oder Ethyl-Radikals an demselben *tert.* C-Atom (direkte Bindungsbrüche zu $m/z\ 265$ bzw. 293).

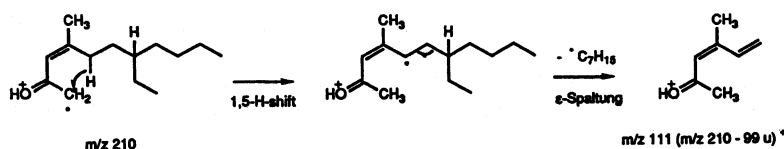
Als Erklärung der nachfolgenden Wasserabspaltung zum Ion bei $m/z\ 205$ stellen wir den in Schema 8 dargestellten Verlauf über eine cyclisierte Form des Ions bei $m/z\ 223$ zur Diskussion (zur Bildung der Folgefragmente bei $m/z\ 137$ und $m/z\ 205$ aus den Primärfragmenten $m/z\ 155$ bzw. $m/z\ 223$ vgl. Tab. 3.4, Exp. Teil).

Formuliert man einen zur Bildung von $m/z\ 223$ analogen Prozeß mit dem *McLafferty*-Fragment bei $m/z\ 210$, so gelangt man zum Sekundärfragment bei $m/z\ 111$ (Schema 9).

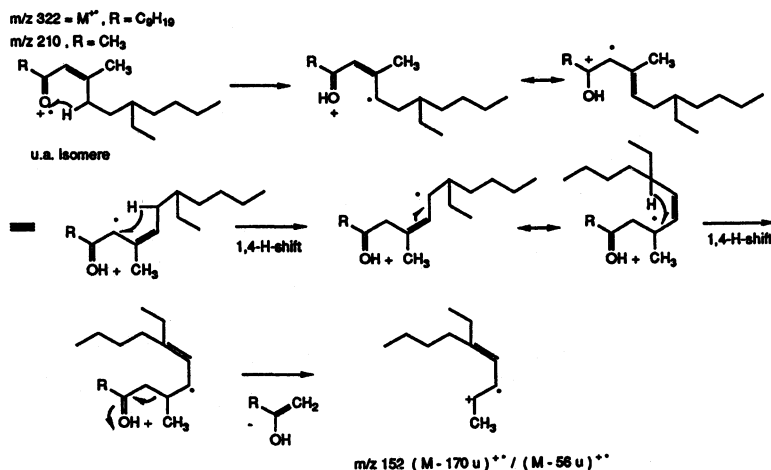
Für diesen Prozeß findet man in den B/E-Spektren von $m/z\ 210$ bei den Ketonen 1 und 2 ebenfalls einen metastabilen Zerfall mittlerer Intensität (Schema 5).

Die Reaktion, die zur Bildung des Ions bei $m/z\ 152$ ($C_{11}H_{20}^+$) führt, dürfte analog zu den bei *Djerassi*⁸⁾ beschriebenen Prozessen im 1. Schritt ebenfalls unter 1,5-H-shift verlaufen (Schema 10).

Bei den α,β -ungesättigten Ketonen liefert die α -Spaltung zum Ion bei $m/z\ 155$ als Fragmente neben einem stabilen Acyliumion ein Vinylradikal, das weniger gut stabilisiert ist. Die Dissoziationsenergie für die konjugierte Einfachbindung liegt höher als für eine nicht konjugierte¹⁰⁾. In den MS der isomeren β,γ -ungesättigten Ketone hat das Ion bei $m/z\ 155$ größere rel.Int.: durch α -Spaltung bildete sich bei 3 und 4 neben dem Acyliumion ein Allylradikal. Eine Isomerisierung



Schema 9: Bildung des Ions bei $m/z\ 111$ durch ϵ -Spaltung aus dem Ion bei $m/z\ 210$



Schema 10: Fragmentierung von M^+ ($R = C_9H_{19}$) und der Ionen bei $m/z\ 210$ ($R = CH_3$) nach H-shifts zu Ionen bei $m/z\ 152$ (vgl. dazu die "Aceton"-Abspaltung bei α,β -ungesättigten Methylketonen⁸⁾)

der α,β -ungesättigten Ketone unter Doppelbindungsverschiebung zu β,γ -ungesättigten Ketonen ist zu diskutieren (vgl. Schema 7, 1. Schritt in Reaktionsweg B). Es scheint plausibel, daß das Ion bei m/z 155 im Spektrum von 1 und 2 auch aus zum Teil isomerisierten Molekülonen hervorgeht. Gegen eine Isomerisierung in größerem Ausmaß spricht die geringe Intensität der entspr. Signale im B/E-Spektrum der Ketone 1 und 2 (3% für m/z 155 aus m/z 322).

Vergleicht man die metastabilen Spektren der Fragmentionen (Tab. 3.1 - 3.4) aus den Isomeren 1, 2 und 4 miteinander, so scheinen mit Ausnahme der Ionen bei m/z 210 alle Fragmentionen ihre strukturelle Eigenart eingebüßt zu haben: Die metastabilen Spektren der Sekundärfragmente bei α,β - und β,γ -ungesättigten Ketonen sind weitgehend identisch.

Für die starken Unterschiede in den MS der isomeren Ketone 1 - 4 sind sterische Wechselwirkungen der raumerfüllenden Seitenketten verantwortlich. Diese Reste behindern im Z-konfigurierten Keton 1 die Ausbildung des cyclischen Übergangszustandes zur *McLafferty*-Fragmentierung. Damit erhöht sich die Aktivierungsenergie für diese Fragmentierung. M^+ von 1 besitzt bei vergleichbarer Energiezufuhr eine höhere Lebensdauer als M^+ von 2. Energetisch aufwendigere Fragmentierungen - wie direkte Bindungsbrüche - konkurrieren mit der *McLafferty*-Fragmentierung. Die Ausbildung des cyclischen Übergangszustandes zur ϵ -Spaltung nach *Van de Sande*⁹⁾ zum Fragment bei m/z 223 (Schema 8) wird im Keton 1 sterisch weniger stark behindert als der Übergangszustand zur *McLafferty*-Spaltung (Abb. 1 und 2).

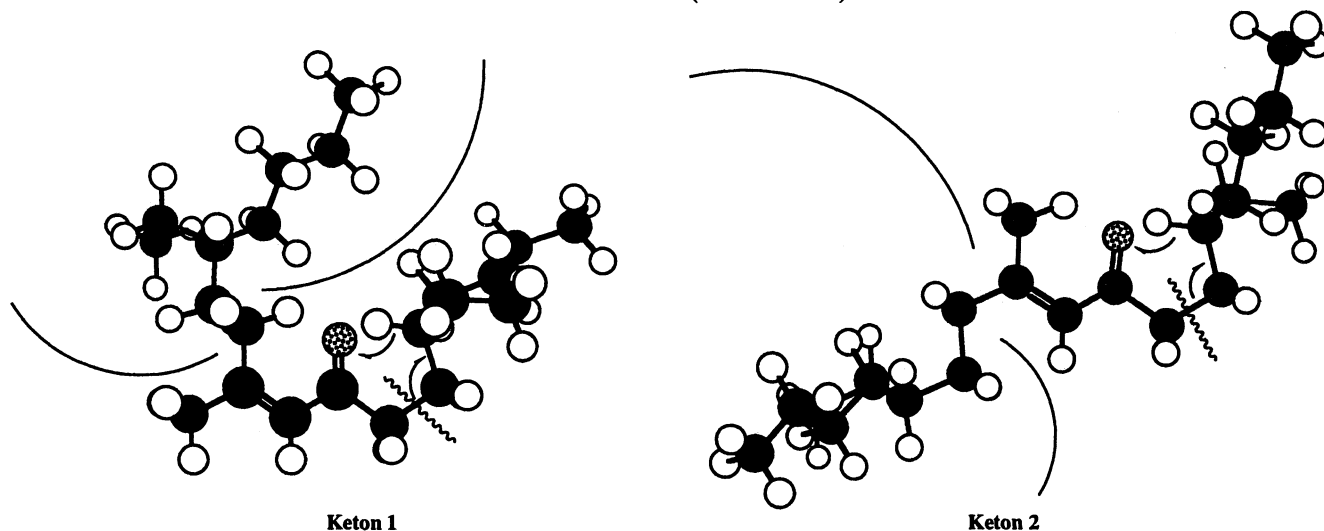


Abb. 1: Links Keton 1: starke sterische Hinderung im Übergangszustand zur *McLafferty*-Fragmentierung durch die an der Doppelbindung *cis*-ständige verzweigte Alkankette. Rechts Keton 2: geringe Gruppenhäufung im Übergangszustand zur *McLafferty*-Fragmentierung durch die an der Doppelbindung *cis*-ständige Methylgruppe.

Diskussion

Im allgemeinen sind die EI-MS der *E*-konfigurierten Olefine von denen der *Z*-Isomere nicht zu unterscheiden. Die Position der Doppelbindung läßt sich in Doppelbindungs-Isomeren in der Regel nicht mit Sicherheit festlegen. So verlieren diese Verbindungen unter den Bedingungen der EI-MS häufig ihre strukturelle Identität.

Ein Beispiel dafür, wie zyclische Übergangszustände durch langkettige Alkylsubstituenten in isomeren Verbindungen unterschiedlich stark sterisch behindert werden, geben *Thomas et al.*¹¹⁾ mit dem Fall des α - und β -Sinensals. Bei α - und β -Sinensal handelt es sich jedoch um Doppelbindungs-isomere, nicht um *E/Z*-Isomere. Ein Beispiel für Intensitätsunterschiede in den EI-MS von *E/Z*-isomeren Enon-Systemen beschreibt *Gil-Av*¹²⁾ mit dem Fall der MeOH-Abspaltung aus 3,4-Diethylmuconsäuredimethylestern. Ebenso wie bei den in jüngster Zeit berichteten Fällen unterscheidbarer EI-Massenspektren von *E/Z*-isomeren Acyloin¹³⁾ und Benzoin-Oximen¹⁴⁾, handelt es sich hierbei um eine anchimere Beschleunigung.

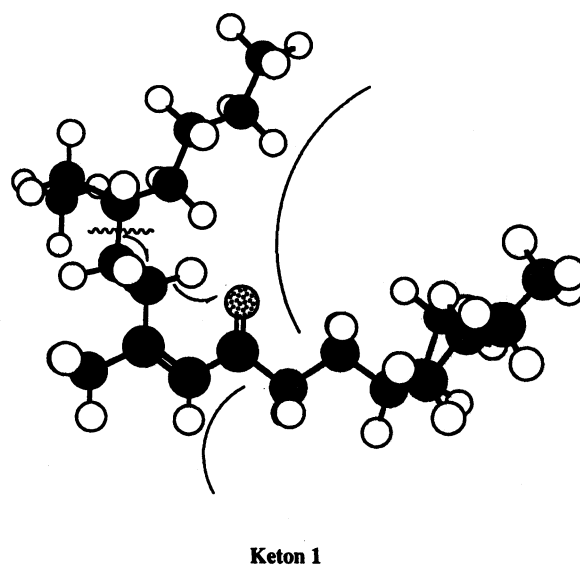


Abb. 2: Für die ϵ -Spaltung besteht im Keton 1 nur eine geringe Gruppenhäufung im Übergangszustand.

Tab. 2: Relative Intensitäten der Hauptfragmente in a) 70 eV GC-EI-MS, b) Direkt-einlaß 70 eV und c) Direkteinlaß 12 eV EI-MS der Ketone 1, 2, 3 und 4

m/z	1			2			3	4		
	a 70eV	b 70eV	c 12eV	a 70eV	b 70eV	c 12eV	a 70eV	a 70eV	b 70eV	c 12eV
322	43	61	100	10	7	11	3	7	31	8
307	4	5	-	1	1	1			-	1
293	5	4	-	2	2	1			1	3
265	2	2	-	1	1	1				
223	65	95	68	23	17	12	6	9	17	9
210	38	22	37	37	66	100	2	5	9	23
205	9	26	12	2	2	2	-	1	1	2
195	78	59	31	92	74	32	(1)	6	6	7
155	28	11	7	16	27	17	70	99	78	49
152	60	53	44	35	44	35	100	100	81	100
137	29	20	5	16	35	6	69	85	100	40
111	67	62	9	57	53	13	6	14	13	6
98	100	100	50	100	100	61	6	15	8	5
97	36			21			15	25		
95	43	42	3	26	31	2	48	60	52	9
93	46	85	16	11	7	2	3	-	2	-
83	44	41		35	30	1	15	21	17	3
81	33	38		18	24	1	40	48	43	6
71	18	17		11	15	-	20	30	23	
70	20	12		19	9	-	8	16	9	
69	64	75		40	46		39	55	39	
57	52	61		32	44		57	69	60	
55	65	59		39	42		43	53	35	
43	43	59		27	40		36	57	45	
41	52	47		37	32		28	62	27	

Tab. 3: Metastabile Übergänge (B/E und B²/E Spektren) einiger wichtiger Fragmente3.1. B/E m/z 322(M⁺⁺)

m/z	1 % rel.Int.	2 % rel.Int.	(3) 4 % rel.Int.
307	8	10	7
304	10	15	5
293	5	15	25
279	5	8	2
265	3	8	12
251	13	27	60
238	2	2	15
223	100 (0.6% m/z 322)	99	55
210	65	80	100 (0.3% m/z 322)
195	55	100 (1.0% m/z 322)	20
168	3	10	<1
166	8	8	15
155	3	3	<1
152	75	45	35
150	10	8	<1
98 (C ₇ H ₁₄ ⁺)	3	5	<1

3.2. B/E m/z 223

m/z	1 % rel.Int.	2 % rel.Int.	(3) 4 % rel.Int.
205	100 (1.8% m/z 223)	100 (1.6% m/z 223)	100 (0.8% m/z 223)
155	<1	1	2
149	<1	1	-
125	3	3	2
115	<1	1	-
93	10	8	5

3.3. B/E m/z 210

m/z	1 % rel.Int.	2 % rel.Int.	(3) 4 % rel.Int.
195	35	30	10
192	10	7	4
181	8	4	4
168	35	15	9
167	25	10	8
166	5	3	4
153	20	20	10
152	100 (0.4% m/z 210)	100 (0.75% m/z 210)	100 (0.8% m/z 210)
151	35	35	6
139	5	3	2
126	2	2	<1
111	10	10	2
98 (C ₆ H ₁₀ O ⁺)	60	37	20

Tab. 3: Cont..

3.4. B ² /E	1	2	(3) 4
B ² /E m/z 205 m/z 223	100 (2.7% m/z 205)	100 (3.0% m/z 205)	100 (4.0% m/z 205)
B ² /E m/z 137 m/z 155	100 (0.4% m/z 137)	100 (0.7% m/z 137)	100 (1.25% m/z 137)
B ² /E m/z 98 (C ₆ H ₁₀ O ⁺) m/z 196 210 322	5 100 (0.3% m/z 98) 10	3 100 (0.6% m/z 98) 2	- 100 (0.05% m/z 98) <1

Tab. 4: Chromatographische Eigenschaften: Laufhöhen und Retentionszeiten

Keton	DC rf SiO ₂ - Benzol/ Hexan	GC rt (min)				PGC 3% OV17 Prog. 170 -230 °C 2°C/min
		1) OV101 0.17 µm, 170°C	2) OV101 0.32 µm a) 190°C	b) 210°C	c) 230°C	d) Progr.
1	0.85	14.20	32.73	17.10	10.45	34.80
2	0.65	18.70	42.05	21.80	12.25	44.95
3	0.80	14.95	34.45	17.90	10.85	37.60
4	0.70	13.25	30.80	16.30	10.05	30.25
						20.10 21.3 19.6 18.45

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 390 (90 MHz, 26°C), int. Standard: TMS (CDCl₃ mit 1% TMS, MSD; C₆D₆ Merck 1789, TMS Merck 8183), unter TMS Lock gemessen.

Bruker Spectrospin WM 250 (250 MHz) für ¹H-NOE-Spektren und ¹H-Spektren, D-Lock.

GC

1) HP 5890 I (Schreiber SP 4290 Spectra physics, 4 Att, Papiervorschub 1 cm/min)

Säule: 1 = 40 m, ID = 0.32 mm, fused silica (Quarzkapillare), Phase: OV 101 crosslinked von HP, 0.17 µm. Trägergas: H₂, 4 ml/min (0.9 bar). Ofentemp. 170°C (isotherm). Injektor: V4A mit Glaseinsatz, Temp. 245°C. Probe: 0.2 µl 1% in CH₂Cl₂. Split: 100 ml/min. Septumpurge: 8 ml/min. Detektor: FID, Temp. 250°C, Nachbeschleunigung: 25 ml/min, Luft: 400 ml/min. Integrator: Input Range 1.

2) HP 5890 II (Integrator HP 3394 A, Att 2)

Säule: 1 = 50 m, ID = 0.31 mm, fused silica, Phase: OV 101, 0.32 µm. Trägergas: He, 2 ml/min (135 kPa). Ofentemp.: a) 190°C (isotherm), b) 210°C (isotherm), c) 230°C (isotherm), d) Programm: 130°C - 1 min, 1°C/min - 150°C, 150°C - 1 min, 2°C/min - 180°C, 5°C/min - 250°C. Injektortemp.: 250°C, Splitteinsatz (Glas). Probe: 1.0 µl 1% in CH₂Cl₂.

Split: 200 ml/min (1:100), Septumpurge: 2 ml/min. Detektor: FID, Temp. 250°C, Nachbeschleunigung: 25 ml/min (N₂), Luft: 400 ml/min. Integrator: Input Range 4.

Präp. GC: Carlo Erba Fractovap 2450 - Collector 210 (Shimadzu CR1B Chromatopac), FID, Trägergas N₂. Für präp. Trennungen: Stahlsäulen 10.0 mm x 2.5 m, 3% OV 17 auf Chromosorb G AW DMCS 80/100 mesh, Injektortemp. 275°C, Programm (LT Programmer 232): 170 (2 min) - 230°C (3°C/min).

GC-MS

a) GC: HP 5890 I. Säule: s.o., Trägergas: H₂, 1.5 ml/min (40 kPa), Ofentemp. 170°C (isotherm), Injektor: 250°C, Transferline: 170°C, Probe: 0.2 µl 1% in CH₂Cl₂, Kaltaufgabesystem: Split: 75 ml/min (1:50), Septumpurge: 3 ml/min. Detektor: MS, Delay 13.00 min.

b) MS: MAT 90 EI-MS (70 eV) B-scan (exp.): 35 amu - 400 amu, scan rate: 1 s/decade, interscan time: 0.10 s, resolution: 1130.

EI-MS:

Varian MAT CH5. Elektronenenergie 7-15 eV und 70 eV, Emittierstrom 0.3 mA, SEV 1.8 kV, T_Q = 180°C, p_Q = 2-6·10⁻⁶ hPa, Direkteinlaß, Probe an Aktivkohle gebunden, Einlaßtemp. T_E (°C) RT. Aufnahme mit Lichtpunktschreiber auf Oscilloscript (Agfa).

Varian MAT 112 V, Elektronenenergie = 70 eV, Emittierstrom 0.7 mA, SEV 1.8 kV, T_Q = 200°C, p_Q = 2-6·10⁻⁶ hPa, Direkteinlaß (Aktivkohle), Tectronic-Datensystem.

MI-MS: Varian MAT 90 (70 eV), V_{acc} = 4.774 keV, B/E und B²/E linked scan.

Isolierung der Ketone 1, 2 und 4: vgl.¹⁾

Literatur

- 1 H.-G. Striegel und W. Wiegrebe, Collect. Czech. Chem. Commun. 56, 2203 (1991).
- 2 M. Ohtsuru, M. Teraoka, K. Tori und K. Takeda, J. Chem. Soc. (B) 1976, 1033.
- 3 N.Y. Grigoreva, E.P. Prokofev und A.V. Semenovskii, Dokl. Akad. Nauk. SSR (engl. Transl.) 245, 366 (1979).
- 4 J. Ronayne und D.H. Williams, Ann. Rev. NMR Spectrosc. 2, 83 (1969).
- 5 N.S. Bhacca und D.H. Williams, Application of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 198, Holden Day, San Francisco 1965.
- 6 F. Turecek in: The Chemistry of Enones (S. Patai und Z. Rappoport, Hrsg.), S. 151, Wiley & Sons, New York 1989.
- 7 H. Schwarz, Top. Curr. Chem. 97, 1 (1981).
- 8 Y.S. Sheikh, A.M. Duffield und C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 4, 273 (1970).
- 9 C.C. Van de Sande, C. De Meyer und A. Maquestiau, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 79 (1976).
- 10 K.W. Egger und A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973).
- 11 A.F. Thomas, B. Willhalm und R. Müller, Org. Mass Spectrom. 2, 223 (1969).
- 12 E. Gil-Av, J.H. Leftin, A. Mandelbaum und S. Weinstein, Org. Mass Spectrom. 4, 475 (1970).
- 13 M. Lozynski und D. Rusinska-Roszak, Org. Mass Spectrom. 25, 457 (1990).
- 14 A.G. Harrison und R.K.M. Rao Kallury, Org. Mass Spectrom. 15, 249 (1980). [Ph902]