

# Musterlösung PdW3

Von den Regeln über die direkte Fragmentierung ist im Wesentlichen nur die Regel IV anwendbar:

**Regel IV:** Elektronendonatoren (Heteroatome) fördern die Spaltung der Bindung zum C-Atom, welches das Heteroatom trägt. Es bricht also nicht die Bindung zum Heteroatom, sondern die daneben liegende.

Das in den Molekülen vorhandene O-Atom steuert demnach die Fragmentierungen. Auf der Rückseite sind die Spektren mit den richtig zugeordneten Strukturen gezeigt. Die "Sollbruchstellen" in den Molekülen gemäss Regel IV und die Massen der entstehenden Fragmente sind eingezeichnet. Dazu folgende Bemerkungen:

Beim Brechen einer Bindung in einem bestimmten Molekül kann die positive Ladung nur auf einem der Fragmente erscheinen. Der elektrisch neutrale Teil ist im Spektrum nicht sichtbar, da er nicht in den Detektor gelangt. Auf welcher Seite die Ladung bevorzugt zu finden ist, kann oft nur schwer oder gar nicht vorhergesagt werden. Es kommt auch vor, dass beide Fragmente sichtbar sind. Manchmal hilft die Regel V:

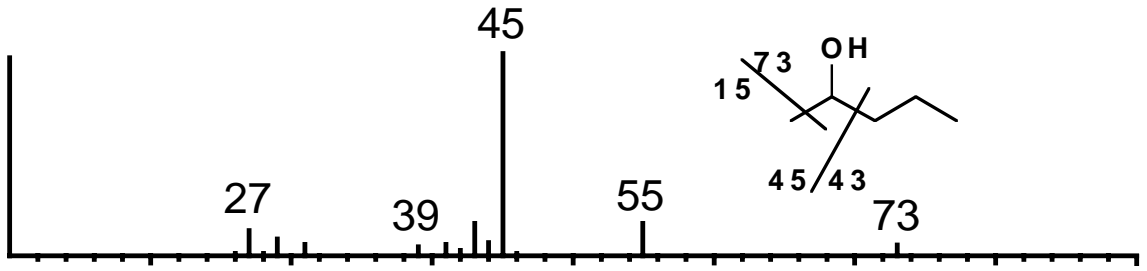
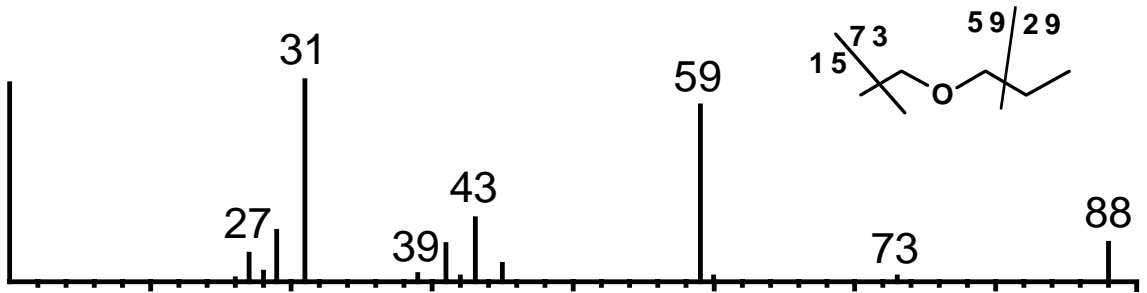
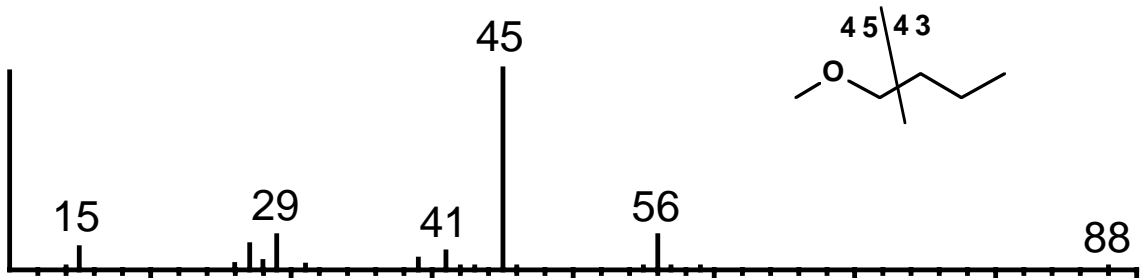
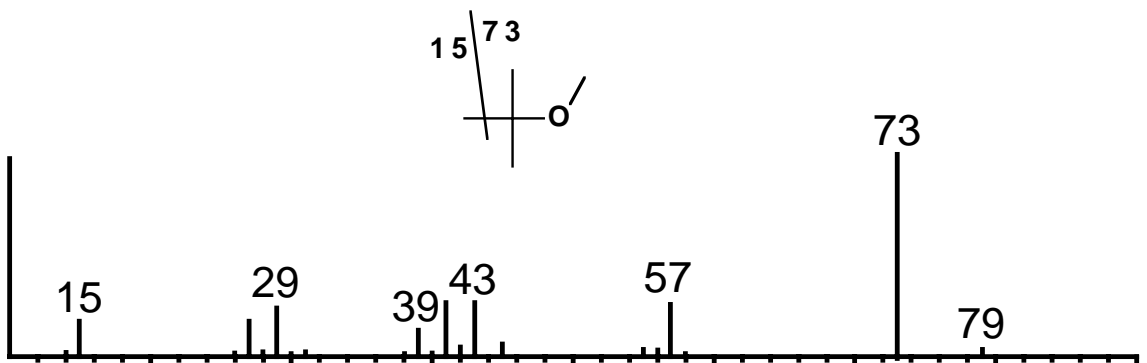
**Regel V:** Wenn durch induktive Spaltung die Bindung zu einem elektronegativen Heteroatom bricht, ist die Ladung bevorzugt auf der C-Seite lokalisiert.

Bei den hier diskutierten Molekülen ist aber die Spaltung einer C–O-Bindung nicht bevorzugt. Findet sie dennoch statt, wird die Regel befolgt, z.B. 57 statt 31 im vierten Spektrum.

Wenn mehrere Fragmente begünstigt entstehen können, sind oftmals nicht alle im Spektrum sichtbar. Der energetisch günstigste Weg wird am häufigsten beschritten. Im zweiten Spektrum findet man nur eine Spur 73 und kein 15, obwohl die entsprechende Fragmentierung erwartet wird. Offenbar ist die andere Spaltung noch günstiger.

Nicht alle prominenten Fragmente entstehen durch direkte Fragmentierung. So wird 56 im dritten Spektrum durch die Abspaltung von Methanol (32) gebildet. Der Peak 55 im ersten Spektrum dürfte durch die Abspaltung von H<sub>2</sub>O aus 73 entstehen. Der Basispeak 31 im zweiten Spektrum ist ebenfalls nicht durch die unmittelbare Spaltung einer Bindung zu erklären. Der vermutete Bildungsweg führt über eine H-Umlagerung (siehe Reaktionsschema auf separatem Blatt).

Das Signal 79 im vierten Spektrum kann auf keine vernünftige Art erklärt werden. Es handelt sich um eine Verunreinigung, wie sie in Routinespektren aus einer Datenbank immer wieder gefunden werden.

**D****B****C****A**

Vermuteter Reaktionsweg zur Bildung von 31 im Spektrum 2.

