

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 11 · SEITE 481–540

7. JUNI 1967

## Elektronenstoß-induzierte Umlagerungen organischer Moleküle<sup>[\*\*]</sup>

von PETER BROWN UND C. DJERASSI<sup>[\*]</sup>

*Massenspektrometrische Fragmentierungen sind häufig von Wasserstoffwanderungen begleitet. Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktionen, vorwiegend mit Deuteriummarkierung, hat wesentlich zum Verständnis elektronenstoß-induzierter Bindungsspaltungen beigetragen. Später wurde gefunden, daß auch andere Gruppen wie Alkyl, Aryl, Hydroxyl usw. nach einem Elektronenbeschuß wandern können. Im vorliegenden Aufsatz werden derartige Umlagerungen organischer Verbindungen diskutiert. Diese Beobachtungen sind nicht nur von spezifisch mechanistischem Interesse, sondern die genaue Kenntnis über das Eintreten solcher Wanderungsreaktionen ist entscheidend für die richtige Deutung von Massenspektren und zur Vermeidung von Fehlinterpretationen bei der „Element-Kartographie“.*

### 1. Einleitung

Zu den wichtigsten Entwicklungen in der organischen Chemie während der letzten zehn Jahre gehört die häufige Verwendung der Massenspektrometrie zur Lösung von Strukturproblemen. Stenhagens<sup>[1]</sup> Voraussage (1961) „Es wird wahrscheinlich nicht lange dauern, bis der massenspektrometrischen Analyse bei Strukturbestimmungen in der organischen Chemie dieselbe Stellung zukommt wie jetzt z.B. der Infrarotspektrometrie und der magnetischen Kernresonanz“ hat sich in wenigen Jahren erfüllt. Die Ausübung der Naturstoffchemie ohne Massenspektrometrie ist undenkbar geworden<sup>[2]</sup>.

Das schnelle Vordringen der UV-, IR- und NMR-Spektroskopie oder der optischen Rotationsdispersion in organisch-chemische Laboratorien wurde weitgehend durch die Verfügbarkeit käuflicher Instrumente ausgelöst. Bei der Massenspektrometrie war dies nicht der Fall. Geeignete Massenspektrometer waren wenigstens zehn Jahre vor ihrer intensiven Verwendung für Strukturaufklärungen im Handel. Eine der wesentlichsten Anregungen ging offenbar von den

neueren „mechanistischen“ Untersuchungen aus, die ergaben<sup>[3]</sup>, daß zahlreiche elektronenstoß-induzierte Fragmentierungen organischer Verbindungen in der Alltagssprache des organischen Chemikers beschrieben werden können. Das Wort „Mechanismus“ ist in mancher Hinsicht ein Euphemismus, da die Produkte solcher Fragmentierungen im Massenspektrometer nicht isolierbar sind, sondern sich nur in Form ihrer Massen zu erkennen geben. Die wichtigste Technik besteht daher in der Isotopenmarkierung<sup>[4]</sup>, doch spielen auch der Nachweis metastabiler Ionen, hochauflösende Massenbestimmungen und Messungen des Erscheinungspotentials eine wesentliche Rolle.

Zahlreiche der durch Elektronenbeschuß im Massenspektrometer bewirkten Bindungsspaltungen sind von der Übertragung eines oder mehrerer Wasserstoffatome begleitet. Solche Wasserstoffwanderungen tragen wesentlich zur Einsicht in die möglichen Wege der Fragmentierung organischer Verbindungen bei. Ein großer Teil der Arbeiten in unserem Laboratorium<sup>[5]</sup> hat sich auf dieses Phänomen und seine Auslösung durch funktionelle Gruppen konzentriert. Als Beispiel für die Bedeutung derartiger Wasserstoffwanderungen für massenspektrometrische Fragmentierungs-„Mechanismen“ sei die „McLafferty-Umlagerung“<sup>[6]</sup> von Ketonen, z.B. Di-n-butylketon (1), genannt. Wie durch Deuterium-Markierung gezeigt werden konnte<sup>[7]</sup>, verläuft sie über die Übertragung

[\*] Dr. Peter Brown und Prof. Dr. Carl Djerassi  
Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford, Calif. (USA)

[\*\*] Teilweise vorgetragen von C. Djerassi auf der EUCHEM-Konferenz über Massenspektrometrie, Sarlat (Frankreich), September 1965.

[1] E. Stenhagen, Z. analyt. Chem. 181, 462 (1961).

[2] H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D. H. Williams: Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry. Holden-Day, San Francisco 1964; Bd. I, Alkaloids; Bd. II, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes.

[3] Vgl. z.B. H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D. H. Williams: Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. Holden-Day, San Francisco 1964.

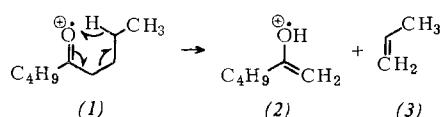
[4] Übersichtsarbeiten vgl. [2], Bd. I, Kap. 2, sowie K. Biemann: Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications. McGraw Hill, New York 1962, Kap. 5.

[5] 129. Mitteilung in der Stanford-Reihe „Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems“: A. M. Duffield, W. Carpenter u. C. Djerassi, Chem. Commun., im Druck.

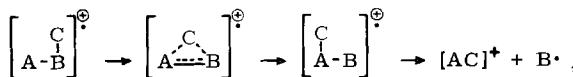
[6] F. W. McLafferty, Analytic. Chem. 31, 82 (1959).

[7] Jüngste Untersuchung: H. Budzikiewicz, C. Fenselau u. C. Djerassi, Tetrahedron 22, 1391 (1966), dort weitere Literatur.

eines  $\gamma$ -Wasserstoffs und die Spaltung der  $\alpha,\beta$ -Bindung unter Bildung des Enol-Radikalions (2)<sup>[8]</sup> und eines neutralen Olefins (3)<sup>[1\*</sup>]. Die „McLafferty-Umlagerung“ ist somit das massenspektrometrische Analogon der bekannten Norrish-Photolyse der Ketone vom „Typ II“<sup>[9]</sup>.



Das häufige Vorkommen von Wasserstoffumlagerungen führt zu der Frage, ob auch andere Gruppen nach einem Elektronenstoß wandern können. Die Antwort ist nicht nur von mechanistischem Interesse, sondern auch von entscheidender Bedeutung für Umfang und Grenzen der Biemannschen „Element-Kartographie“-Computertechnik<sup>[10]</sup>. Diese erfordert entweder, daß solche Umlagerungen nicht in nennenswertem Ausmaß eintreten, oder daß sie sich vorher berechnen lassen. Die elektronenstoß-induzierte Wanderung von Alkyl-, Aryl- und anderen funktionellen Gruppen hat während der beiden letzten Jahre erhebliche Aufmerksamkeit gefunden; anscheinend tritt sie sehr viel häufiger ein als bisher angenommen wurde. Wir befassen uns insbesondere mit dem Prozeß



wobei die wandernde Gruppe C niemals durch mehr als eine  $\sigma$ -Bindung an den Molekülrest gebunden ist.

## 2. Einfache Alkyl- und Arylumlagerungen

Als erstes kann man fragen, ob Alkylumlagerungen anstelle von Wasserstoffwanderungen (durch Isotopenmarkierung ermittelt) in solchen Substanzen auftreten, in denen alle in Frage kommenden Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind. Die Antwort ist eindeutig negativ<sup>[11, 12]</sup>. Beispielsweise ist 2,2,8,8-Tetramethylnonan-5-on (4) das vollständig methylierte

[8] Zusammenfassung von Beweisen s. S. Meyerson u. J. D. McCollum, Advances analytic. Chem. Instrumentation 2, 184 (1963).

[\*] Ein „Angelhaken“ (Pfeil mit einer halben Spitze) bezeichnet eine homolytische Spaltung ( $-C\overset{\curvearrowright}{-}C \rightarrow -C\bullet + \bullet C-$ ), während der konventionelle Pfeil eine Heterolyse ausdrückt ( $-C\overset{\curvearrowleft}{-}C \rightarrow -C^\oplus + C^\ominus$ ) (vgl. [2], Bd. II, S. 1). Mehrere Fragmentierungen sind als synchrone Mehrzentrenprozesse formuliert, doch ist dies nur aus Gründen der Bequemlichkeit geschehen, da es noch keine experimentellen Methoden für eine Differenzierung zwischen synchronen oder schrittweisen Prozessen gibt.

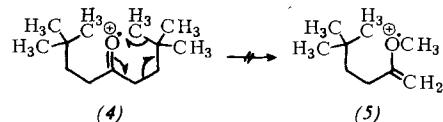
[9] J. G. Calvert u. J. N. Pitts jr.: Photochemistry. Wiley, New York 1966. Vgl. auch P. J. Wagner u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 87, 4009 (1965).

[10] K. Biemann, Pure appl. Chem. 9, 95 (1964), u. spätere Veröffentlichungen.

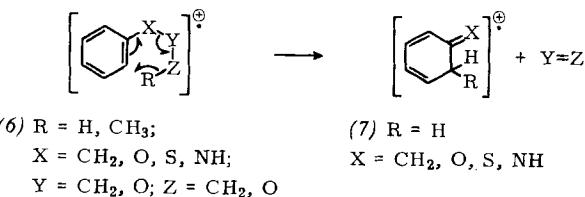
[11] R. R. Arndt u. C. Djerassi, Chem. Commun. 1965, 578.

[12] M. Fischer u. C. Djerassi, Chem. Ber. 99, 750 (1966).

Analogon des Di-n-butylketons (1). Eine „McLafferty-Umlagerung“ einer seiner Methylgruppen sollte demnach zu einem Ion (5) der Masse 142 führen, das jedoch nicht beobachtet wurde<sup>[11]</sup>.

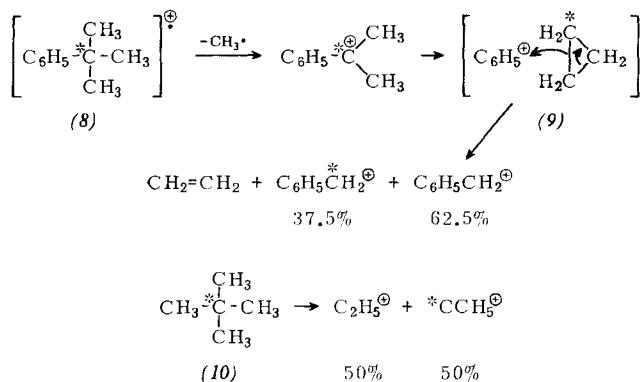


Ähnlich wurde durch Isotopenmarkierung gezeigt<sup>[13]</sup>, daß einige Benzolderivate vom Typ (6) unter Wasserstoffübertragung fragmentieren [(7), R = H]. Bei Substitution der betreffenden Wasserstoffatome durch Methylgruppen wurde hingegen keine analoge Methylwanderung zu (7), R = CH<sub>3</sub>, festgestellt<sup>[12]</sup>.



Diese Ergebnisse scheinen zunächst eine schlechte Prognose für das Auftreten von Methylwanderungen zu geben. Andererseits haben aber einige der frühen massenspektroskopischen Ergebnisse mit <sup>13</sup>C-markierten Kohlenwasserstoffen recht deutlich gezeigt, daß Methylwanderungen tatsächlich vorkommen, und zwar vermutlich über intermediäre kationische Cyclopropane<sup>[14]</sup>. So zeigt das Massenspektrum von tert.-Butylbenzol (8) eine Spur bei m/e = 91 (Benzyl- oder Tropylium-Kation), die im <sup>13</sup>C-markierten Analogon [vgl. das durch ein Sternchen bezeichnete C-Atom in (8)] auf m/e = 91 und 92 im angegebenen Verhältnis aufgeteilt ist. Dies stützt die Vermutung, daß Cyclopropan (9) als Zwischenstufe auftritt.

Ein analoger Schluß<sup>[14]</sup> läßt sich aus der Beobachtung<sup>[15]</sup> ziehen, daß die C<sub>2</sub>-Spezies im Massenspektrum des am zentralen Kohlenstoffatom <sup>13</sup>C-markierten Neopentans (10) je zur Hälfte durch markierte und nicht markierte Bruchstücke repräsentiert wird.

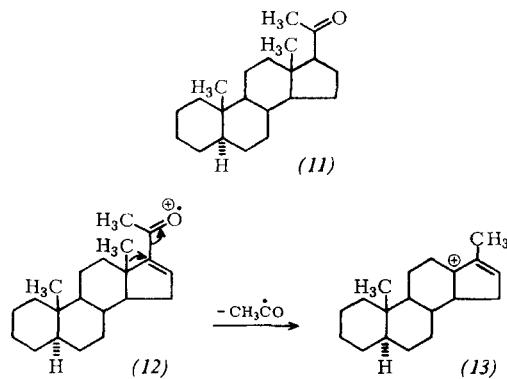


[13] Literaturzusammenstellung vgl. in [12].

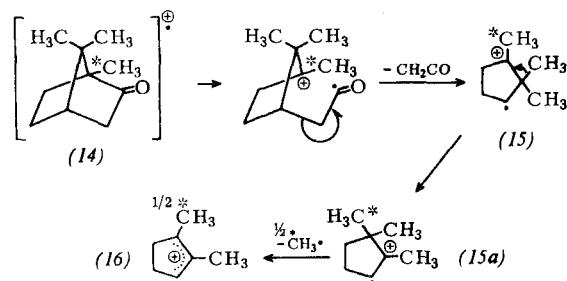
[14] P. N. Rylander u. S. Meyerson, J. Amer. chem. Soc. 78, 5799 (1956).

[15] C. P. Johnson u. A. Langer, J. physic. Chem. 61, 1010 (1957).

Ein anderer Typ einer Methylwanderung, der nicht wie eben besprochen experimentell geprüft werden kann, liegt im folgenden Beispiel vor, bei dem nur die beobachtete Art der Fragmentierung auf sein Auftreten schließen läßt. Die ( $M-43$ )-Spitze (Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{CO}$ ) in  $5\alpha$ -Pregnan-20-on (**11**) ist sehr viel schwächer als die entsprechende Spitze in  $\Delta^{16}\text{-}5\alpha$ -Pregnan-20-on (**12**). Dieses Ergebnis ist überraschend, da Vinylspaltungen gewöhnlich sehr ungünstige massenspektrometrische Prozesse sind. Infolgedessen wurde vermutet [16], daß die Abspaltung des Acetylradikals in (**12**) von der synchronen Wanderung der angularen Methylgruppe unter Bildung des sehr stabilen Carbeniumions (**13**) begleitet ist.

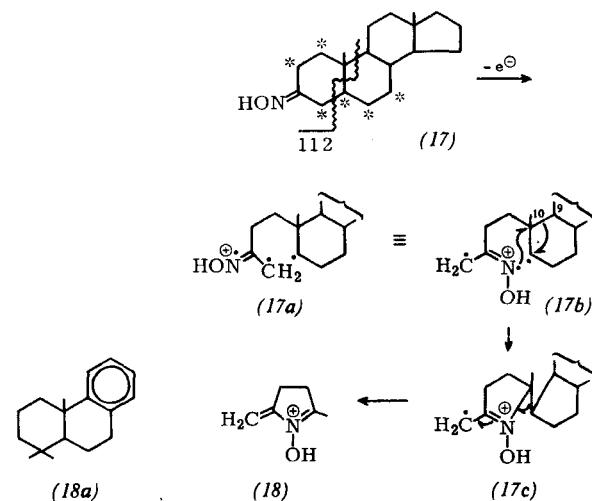


Ein ähnlicher Fall liegt beim Massenspektrum des Camphers (**14**) vor [17], dessen Basisspitze bei  $m/e = 95$  ( $\text{C}_7\text{H}_{11}$ ) (**16**) erscheint und auf die Abspaltung von Keten und einem Methylradikal zurückgeht. Wie durch Isotopenmarkierung gezeigt wurde, stammen fast 50 % der abgespaltenen Methylgruppen und nicht wie erwartet 33 % von C-1. Diese Tatsache läßt sich am besten durch die Annahme interpretieren, daß das Fragment-Ion (**15**), das durch Verlust von Keten entsteht, zunächst eine Methylwanderung zu (**15a**) erleidet (wobei die Triebkraft in der Erzeugung einer „ionisierten Doppelbindung“ besteht). Von diesem Ion aus ist die Abspaltung der markierten oder der unmarkierten Methylgruppe mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu erwarten.



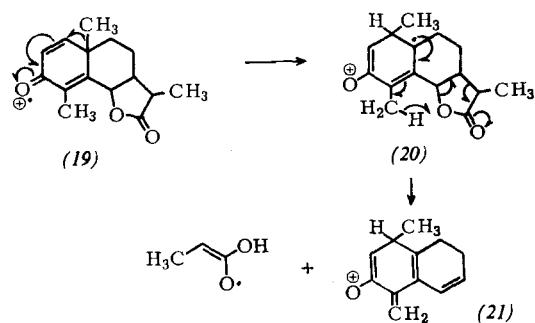
Ein weiteres Beispiel zeigt sich beim häufigsten Fragment-Ion der Masse 112 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}$ ) im Massenspektrum des  $5\alpha$ -Androstan-3-on-oxims (**17**). Durch Deuteriummarkierung (vgl. die durch Sternchen gekenn-

zeichneten Positionen) wurde gezeigt [18], daß dieses Ion formal durch die in (**17**) mit einer Schlangenlinie bezeichneten Spaltungen entsteht. Diese Formulierung würde jedoch die sehr ungünstige Spaltung von zwei Bindungen zum gleichen Kohlenstoffatom (C-10) erfordern. Aus diesem Grunde wurde die Wanderung der C-9-C-10-Bindung in der hypothetischen Zwischenstufe (**17b**) postuliert [18]. Es müßte sich dann ein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}$ -Bruchstück (**18**) bilden, was mit den Ergebnissen der Deuteriummarkierung in Einklang steht.



Eine sehr ähnliche Erklärung wurde für das Auftreten einer intensiven Spitze bei  $m/e = 117$  im Massenspektrum des Diterpen-Kohlenwasserstoffs (**18a**) gegeben [\*].

Die Postulierung solcher „nicht nachweisbaren“ Wanderungen, wie sie durch (**12**), (**15**) und (**17b**) repräsentiert werden, ist verlockend. Man sollte aber sehr vorsichtig sein, ehe man sich zu einer solchen mechanistischen Deutung entschließt. Ein Beispiel für eine unnötige Annahme einer Methylwanderung bietet der kürzlich vorgeschlagene Reaktionsweg (**19**)  $\rightarrow$  (**20**)  $\rightarrow$  (**21**) [19], der das Auftreten eines Ions der Masse 173 im Spektrum des Santonins (**19**) erklären sollte.

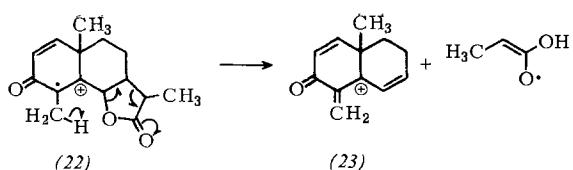


Tatsächlich läßt sich aber ein plausiblerer Weg formulieren [**(22)**  $\rightarrow$  (**23**)], der weder eine Methylwanderung noch das ungünstige Elektronensextett in (**20**) und (**21**) erfordert, indem man einfach annimmt, daß die Fragmentierung vom Molekülion (**22**) ausgeht.

[18] D. Goldsmith, D. Becher, S. Sample u. C. Djerassi, Tetrahedron, Suppl. 7, 145 (1966).

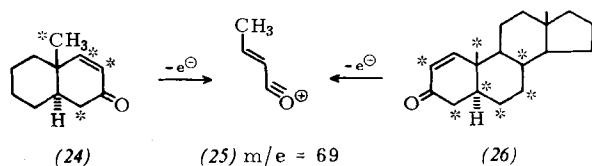
[\*] H. E. Audier, S. Bory, G. Defaye, M. Fétizon u. G. Moreau, Bull. Soc. chim. France, im Druck.

[19] D. G. B. Boocock u. E. S. Waight, Chem. Commun. 1966, 90.

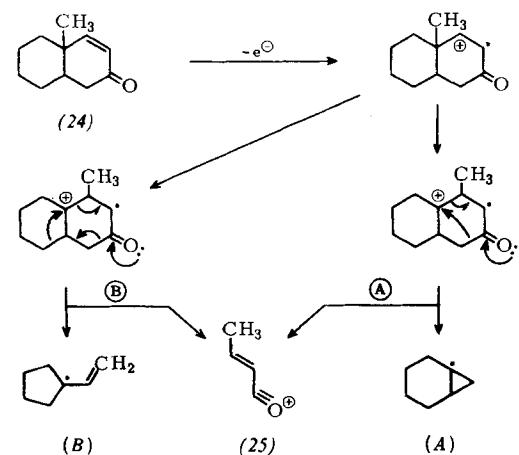


Mit obigem Material als Grundlage kann man nun mehr die neueren verbürgten Fälle einer Alkyl- oder Arylwanderung untersuchen. Sie lassen sich einteilen in Reaktionen, deren Haupttriebkraft offenbar in der Erzeugung günstiger Carboniumion- oder Radikal-Zwischenstufen besteht, und in solche, bei denen die Wanderung von der Abspaltung eines stabilen Neutralmoleküls wie CO oder CO<sub>2</sub> begleitet ist. Besonders der letztere Umlagerungstyp kann zu fehlerhaften Ergebnissen bei der „Element-Kartographie“<sup>[10]</sup> führen, sofern sein Auftreten nicht ohne weiteres erkannt werden kann.

Das erste Beispiel einer verbürgten 1,2-Alkylwanderung ergibt sich aus den Massenspektren von *trans*- $\Delta^3$ -4a-Methyl-2-octalon (24) und verwandten bicyclischen Ketonen, die eine intensive Spitze bei  $m/e = 69$  aufweisen. Hochauflösende Massenbestimmungen zeigten, daß sie der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O entspricht. Durch Isotopenmarkierung [vgl. Sternchen in (24) und (26)] ergab sich<sup>[20]</sup>, daß eine Methylwanderung eingetreten war und daß das entstandene Fragment wohl am besten durch (25) wiederzugeben ist. Gleichartige Schlüsse ließen sich aus dem Massenspektrum von  $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -Androsten-3-on (26) und seinen markierten Analoga ziehen<sup>[21]</sup>.



Es können zwei plausible Reaktionswege angegeben werden, die zum umgelagerten Ion (25) führen. Der Unterschied besteht hauptsächlich in der Natur der

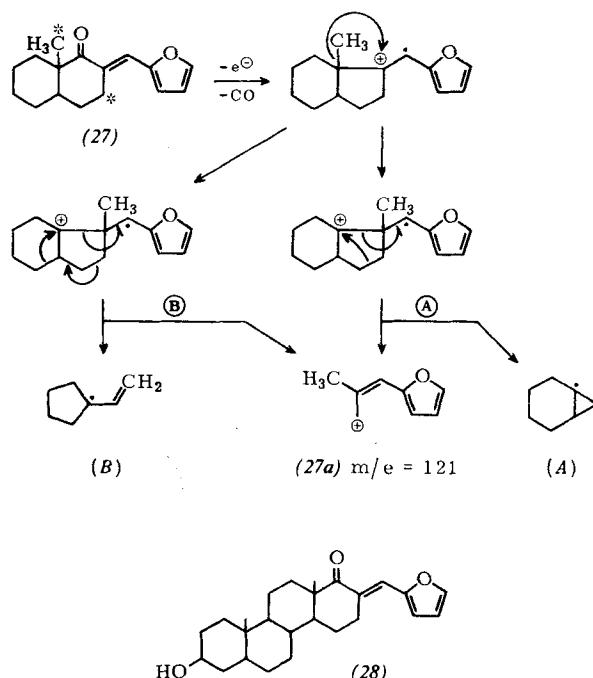


[20] F. Komitsky jr., J. E. Gurst u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 87, 1398 (1965).

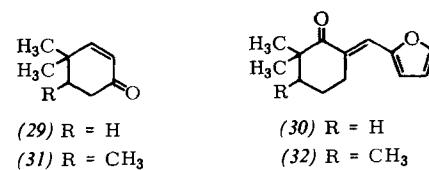
[21] R. H. Shapiro u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 86, 2825 (1964), sowie unveröffentlichte hochauflösende Massenbestimmungen, die ergaben, daß 70% der ( $m/e = 69$ )-Spitze im Massenspektrum von (26) der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O entsprechen.

ungeladenen Spezies, die entweder durch eine 1,3-Verschiebung (Weg A) oder durch zwei aufeinanderfolgende 1,2-Verschiebungen (Weg B)<sup>[22]</sup> entstehen kann.

Eine ähnliche Methylwanderung wurde durch Deuteriummarkierung [vgl. Sternchen in (27)] bei 2-Arylmethylen- und 2-Furylidene-1-dekalonen (27) sowie bei analogen D-Homosteroiden (28) entdeckt<sup>[23]</sup>. In den Massenspektren der Furylidenderivate findet sich die stärkste Spur bei  $m/e = 121$ , (27a), bei den Arylmethylenderivaten ist sie um das entsprechende Massenkrement verschoben. Wieder lassen sich zwei Reaktionswege (A und B) in Erwägung ziehen, die den für die Fragmentierung des Oktalons (24) oder des Steroids (26) vorgeschlagenen Wegen analog sind.



Zwischen A und B läßt sich entscheiden, wenn man die strukturellen Mindestfordernisse für solche Methylwanderungen untersucht. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (29) und 2-Furylidene-6,6-dimethylcyclohexanon (30) weisen in ihren Massenspektren praktisch keine Methylumlagerungsspitzen auf, während die Einführung eines weiteren Methylsubstituenten [vgl. (31) und (32)] an der ursprünglichen Ringverbindungsstelle die Neigung zu der in den bicyclischen Analoga (24) und (27) beobachteten Methylwanderung wieder herstellt<sup>[24]</sup>. Da die Anwesenheit dieser zusätzlichen Methylgruppe in (31) und (32) im Falle A keine

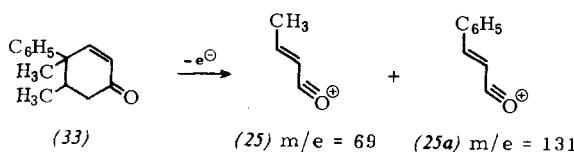


[22] Diese Möglichkeit wurde erstmals von Dr. W. J. Richter auf der EUCHEM-Konferenz über Massenspektrometrie, Sarlat (Frankreich) 1965, diskutiert.

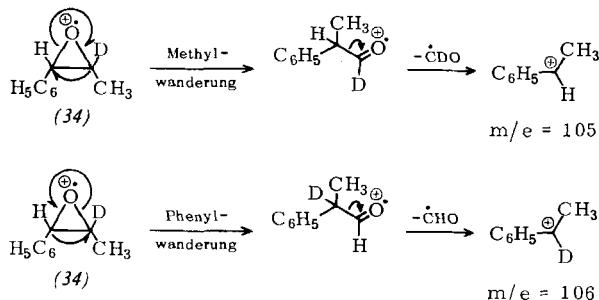
[23] C. Djerassi, A. M. Duffield, F. Komitsky jr. u. L. Tökés, J. Amer. chem. Soc. 88, 860 (1966).

nennenswerte Rolle spielen sollte, wahrscheinlich aber im Falle B, darf man B als plausiblere Alternative ansehen.

Derartige Wanderungen treten auch bei anderen Alkyl- und Arylgruppen auf<sup>[24]</sup>. Anhand dieser Beobachtungen erhebt sich die Frage nach der relativen Wanderungsfähigkeit von Substituenten bei elektronenstoß-induzierten Umlagerungen, verglichen mit der Wanderungsfähigkeit bei Carboniumion- oder Radikal-Umlagerungen<sup>[25]</sup>. So zeigt ein Vergleich der relativen Intensitäten der Spitzen bei  $m/e = 69$  (35) und 131 (25a) im Massenspektrum von 4,5-Dimethyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (33), daß die Phenylwanderung zehnmal häufiger als die Methylwanderung abläuft<sup>[24]</sup>. Dieser Schluß ist jedoch nur qualitativ, denn man nimmt dabei an, daß sich die umgelagerten Ionen der Masse 69 und 131 gleich schnell (oder gar nicht) weiter zersetzen.



Ein analoger Schluß hinsichtlich der Bevorzugung der Phenyl- gegenüber einer Methylwanderung ergibt sich beim Vergleich der relativen Intensitäten der Kohlenwasserstoff-Spitze ( $C_8H_9$ ) bei  $m/e = 105$  oder 106 im Massenspektrum des [2-D]-1-Phenyl-1,2-epoxypropan (34)<sup>[26]</sup>. Der Vorteil bei diesem Vergleich besteht darin, daß die beiden Kohlenwasserstoff-Spezies das gleiche Ion darstellen, so daß etwaige Unterschiede bei ihrer anschließenden Zersetzung nur auf einem Isotopeneffekt beruhen könnten.



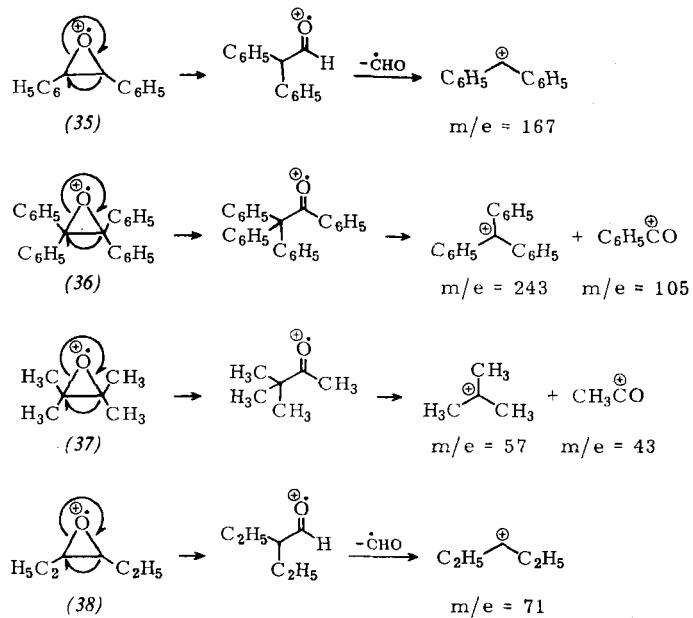
Epoxide scheinen sich recht gut für die Untersuchung von Moleküumlagerungen zu eignen. So beweisen die Spitzen bei  $m/e = 167$  bzw. 243 in den Massenspektren von Stilbenoxid (35) bzw. Tetraphenyläthylenoxid (36) den Eintritt von Phenylwanderungen<sup>[26]</sup>, während Messungen bei hoher Auflösung und Isotopenmarkierungsexperimente<sup>[27]</sup> in Dialkylepoxiden wie 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan (37) und 3,4-Epoxy-

[24] Unveröffentlichte Beobachtung von Dr. R. L. N. Harris.

[25] Vgl. z.B. E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 732 u. 921.

[26] H. Audier, J. F. Dupin, M. Fétilon u. Y. Hoppilliard, Tetrahedron Letters 1966, 2077, und persönliche Mitteilung von Prof. Fétilon.

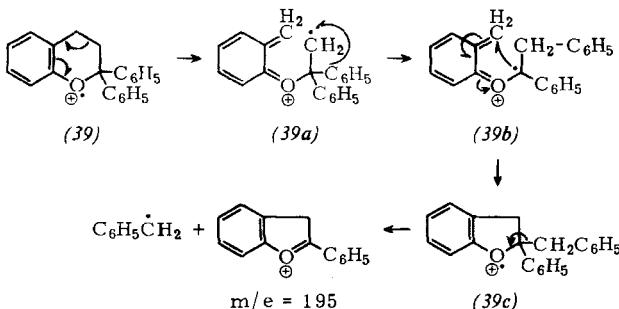
[27] P. Brown, J. Kossanyi u. C. Djerassi, Tetrahedron, Suppl. 8, Pt. 1, 241 (1966).



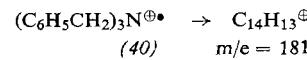
hexan (38) die Existenz von Äthyl- bzw. Methylwanderungen aufdeckten.

Diese Gerüstumlagerungen bei Epoxiden würden die Interpretation von „Element-Karten“<sup>[10]</sup> komplizieren oder verwirren, wenn nicht die Intensität der entsprechenden Spitzen relativ klein wäre. Bei anderen Verbindungen wurden jedoch erheblich stärkere Spitzen gefunden, welche Schlüsse aus der „Element-Kartographie“<sup>[10]</sup> tatsächlich beeinflussen könnten. Drei solche Beispiele, bei denen eine Aryl- oder Benzylwanderung beteiligt ist, seien in diesem Zusammenhang angeführt.

2,2-Diphenylchroman (39) zeigt im Massenspektrum<sup>[28]</sup> eine deutliche Spalte bei  $m/e = 195$ . Durch hochauflösende Massenbestimmung und Isotopenmarkierung wurde gezeigt<sup>[29]</sup>, daß hier eine Phenylwanderung eintritt, die schließlich zur Abspaltung eines Benzylradikals führt, welches im ursprünglichen Molekül (39) nicht anwesend war. Ein plausibler Mechanismus, der jedoch keineswegs der einzige denkbare ist<sup>[29]</sup>, führt über (39a), (39b) und (39c).



Das zweite Beispiel bietet die Beobachtung von Biemann<sup>[30]</sup>, daß das Massenspektrum des Tribenzylamins (40) eine erhebliche Spalte bei  $m/e = 181$  ( $C_{14}H_{13}$ ) aufweist. Da das ursprüngliche Amin (40) keine ununterbrochene Folge von 14 Kohlenstoffatomen enthält, muß eine Benzylumlagerung eingetreten sein.

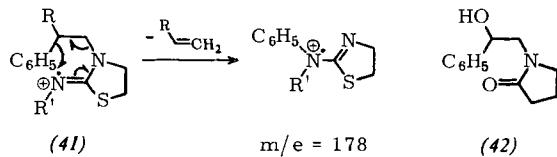


[28] C. S. Barnes, M. I. Strong u. J. L. Occolowitz, Tetrahedron 19, 839 (1966).

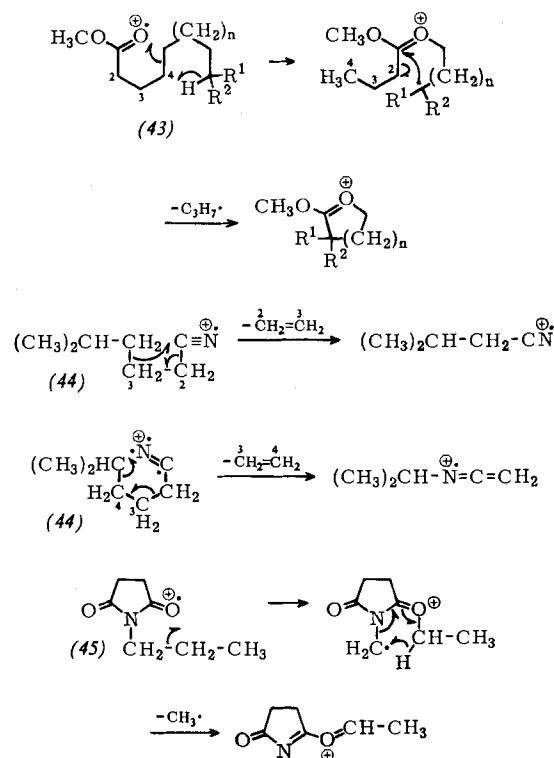
[29] S. D. Sample u. C. Djerassi, unveröffentlicht.

[30] K. Biemann, Abstracts 13. Annual Conf. on Mass Spectrometry, ASTM Committee E-14, St. Louis, Mo., 1965, S. 427.

Das dritte Beispiel besteht in der Erzeugung eines Ions  $C_9H_{10}NS$  ( $m/e = 178$ ) aus 3-( $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyläthyl)-2-iminothiazolidin (41),  $R = H + OH$ ;  $R' = H$ , durch einen einstufigen Prozeß (wie die Gegenwart des zugehörigen metastabilen Ions zeigt). Er kann als eine Sechszentren-Phenylwanderung aufgefaßt werden, doch müssen die strukturellen Erfordernisse für eine solche Wanderung recht spezifisch sein, da weder beim verwandten Pyrrolidon (42) noch beim Keton (41),  $R = O$ ;  $R' = H$ , oder  $N$ -Acetyl derivaten (41),  $R' = COCH_3$ ;  $R = O$  oder  $H + OH$ <sup>[31]</sup>, eine derartige Umlagerung beteiligt ist<sup>[32]</sup>.



Es darf nicht vergessen werden, daß zahlreiche Skeletumlagerungen zwar im Hinblick auf den Mechanismus wichtig sind und sich durch Isotopenmarkierung leicht nachweisen lassen, jedoch unabhängig von ihrer Häufigkeit keinen Einfluß auf die Interpretation von „Element-Karten“ haben. Zu diesen durch Isotopenmarkierung erwiesenen Beispielen zählt die Abspaltung eines die Kohlenstoffatome 2, 3 und 4 umfassenden Propylradikals<sup>[33]</sup> aus langkettigen Fettsäuremethylestern (43), die Äthylenabspaltung<sup>[34]</sup> aus den Positionen 2 und 3 (22 %) oder 3 und 4 (78 %) in Isohexylcyanid (44), sowie die bei der Abspaltung eines



[31] B. R. Webster, Chem. Commun. 1966, 124, und persönliche Mitteilung.

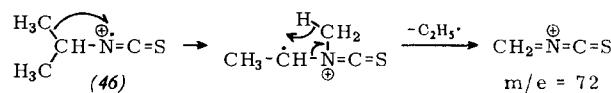
[32] Unveröffentlichte Ergebnisse von Dr. J. K. MacLeod.

[33] E. Stenhammar, Z. analyt. Chem. 205, 109 (1964); N. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhammar u. E. Stenhammar, Ark. Kemi 18, 393 (1961).

[34] R. Beugelmans, D. H. Williams, H. Budzikiewicz u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 86, 1386 (1964).

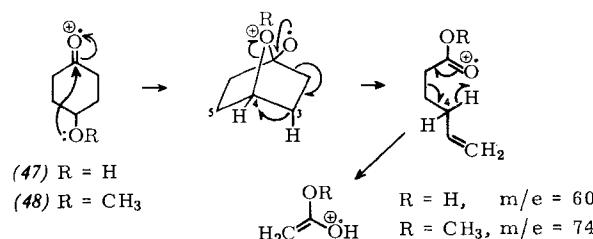
Methylradikals aus  $N$ -Propylsuccinimid (45) offensichtlich beteiligte Äthylwanderung<sup>[35]</sup>.

Die Abspaltung eines Äthylradikals<sup>[36]</sup> aus 2-Propylisothiocyanat (46) würde bei der „Element-Kartographie“ irreführen, doch ist dieses Ereignis glücklicherweise selten.



Alkyl- oder Arylgruppen sind nicht die einzigen Spezies, die wandern können. Wenn die wandernde Gruppe ein Heteroatom enthält, ergibt sich automatisch, daß die Zusammensetzung der entstehenden Spitze eine irreführende Information für die „Element-Kartographie“ enthält. Ob eine solche Information verhängnisvoll ist, hängt von der Anzahl derartiger Umlagerungsspitzen im Massenspektrum eines Moleküls und ihrer relativen Häufigkeit ab, sowie ferner davon, ob sich ihr Auftreten aus der inneren Inkonsistenz der vom Computer analysierten Daten feststellen läßt. Das Ergebnis einer solchen Umlagerung, nämlich eine Kombination von Heteroatomen und Kohlenstoffatomen im Fragment-Ion, die im Molekül-Ion nicht vorhanden war, kann auch auf der Abspaltung von Neutralmolekülen wie Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Nitrilen usw. beruhen. Vor einer näheren Diskussion scheint es angebracht, einige neuere Beispiele von Sauerstoffumlagerungen zu besprechen.

Eines der häufigsten Ionen im Massenspektrum des 4-Hydroxycyclohexanons (47) entspricht der Zusammensetzung  $C_2H_4O_2$  ( $m/e = 60$ )<sup>[37a]</sup>. Ebenso ist die Basis spitze im Massenspektrum des 4-Methoxycyclohexanons (48) einem Ion der Masse 74 ( $C_3H_6O_2$ ) zugeordnet. Die Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen in einem zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Bruchstück von (47) und in einem drei Kohlenstoffatome enthaltenden Bruchstück von (48) ist nur über eine Sauerstoffumlagerung zu erklären. Durch Deuterium-markierung aller Positionen wurde gefunden<sup>[37a]</sup>, daß eines der Wasserstoffatome am C-3 oder C-5 mit dem Wasserstoffatom an C-4 gleichwertig wird. Ein damit verträglicher Reaktionsweg ist nachstehend skizziert.



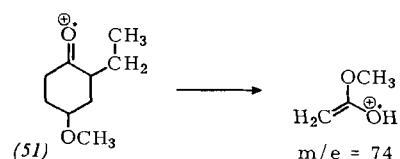
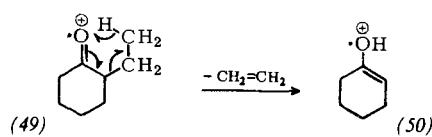
Diese Ergebnisse führen zur Frage, ob solche transannularen Umlagerungen von allgemeiner Bedeutung sind und inwieweit sie mit anderen Fragmentierungen konkurrieren können. Dabei erscheint der Hinweis wichtig, daß die zweitintensivste Spalte im Massen-

[35] A. M. Duffield, H. Budzikiewicz u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 87, 2913 (1965).

[36] E. Bach, A. Kjaer, R. H. Shapiro u. C. Djerassi, Acta chem. scand. 19, 2438 (1965).

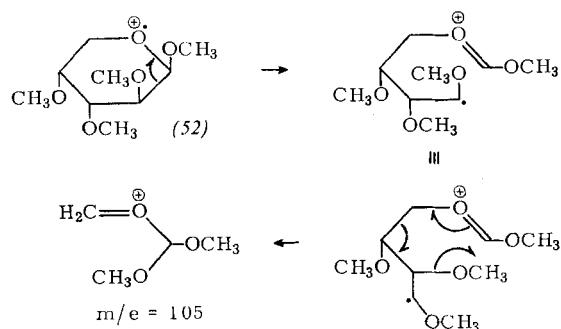
[37a] M. M. Green, D. S. Weinberg u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 88, 3883 (1966).

spektrum von 2-Äthylcyclohexanon (49) durch eine McLafferty-Umlagerung [vgl. (1) → (2)] unter Abspaltung von Äthylen zu (50) zustandekommt, während diese Fragmentierung im 2-Äthyl-4-methoxy-cyclohexanon (51) zugunsten der transannularen Methoxyumlagerung (unter Bildung des Ions mit m/e = 74) stark zurückgedrängt ist [37a].



Bei den entsprechenden Cyclohexandiol-Systemen treten im Falle der 1,3- und 1,4-Isomeren umgelagerte Ionen  $CH_3O_2$  (m/e = 47) mit der Häufigkeit  $\Sigma_{35} = 1,1\%$  (70 eV) [\*\*] auf, während bei der 1,2-Verbindung keine Anzeichen für eine Hydroxylwanderung gefunden wurden [37b].

Methoxyumlagerungen wurden auch bei permethylierten Zuckern angetroffen [38a]. Ein instruktives Beispiel ist die Entstehung der Spitze bei m/e = 105 im Massenspektrum von Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- $\beta$ -L-arabopyranosid (52), die durch Deuteriummarkierung bewiesen wurde. Eine analoge Acetoxy-Wanderung wurde auch zur Erklärung der Fragmentierung von Pyranosepenta- und -hexaacetaten vorgeschlagen [38b].



Umlagerungen unter Hydroxylwanderung wurden bei Benzoesäure [39,40] und den Oximen des Benzophenons [18] und Acetophenons [41] beobachtet (s. unten).

[37b] H. F. Grützmacher, J. Winkler u. K. Heyns, Tetrahedron Letters 1966, 6051.

[\*\*]  $\Sigma_{35}$  bedeutet Prozent Totalionisation > m/e 35.

[38a] K. Heyns u. D. Müller, Tetrahedron 21, 55 (1965); N. K. Kochetkov u. O. S. Chizhov, ibid. 21, 2029 (1965).

[38b] K. Heyns u. D. Müller, Tetrahedron Letters 1966, 6061.

[39] S. Meyerson u. J. L. Corbin, J. Amer. chem. Soc. 87, 3045 (1965).

[40] J. H. Beynon, B. E. Job u. A. E. Williams, Z. Naturforsch. 20a, 883 (1965).

[41] K. G. Das u. P. S. Kulkarni, 14. Annual Conf. on Mass Spectrometry, ASTM Committee E-14, Dallas, Texas, 1966.

### 3. Umlagerungen unter Abspaltung eines stabilen Neutralmoleküls

Viele Umlagerungen in der Massenspektrometrie haben die Abspaltung eines stabilen Neutralmoleküls aus einer nicht-terminalen Position des ursprünglichen Moleküls gemeinsam. Die Konsequenz für die Element-Karte [10] einer Verbindung ist offensichtlich: Es werden Ionen registriert, welche Atome enthalten, die im ursprünglichen Molekül nicht in einer zusammenhängenden Kette gebunden waren. Dies kann zu Irrtümern führen, sofern man nicht den Bereich solcher Reaktionen intensiv untersucht und abgrenzt.

Kinetische Methoden [42,43] können bisher noch nicht zur Interpretation der Massenspektren organischer Verbindungen herangezogen werden (außer bei den einfachsten Molekülen), eine Tatsache, die zur verstärkten Anwendung thermodynamischer Betrachtungen beitrug. Die wesentlichen Fragmentierungswege lassen sich fast immer in der Weise erklären (wenn nicht gar voraussagen), daß die positive Ladung (sowie, falls vorhanden, das Radikal) bei allen Zwischenstufen stabilisiert ist, und daß schließlich eine stabile neutrale (oder radikalische) Spezies abgespalten wird [44]. Es ist daher nicht allzu überraschend, daß ein großer Teil der elektronenstoß-induzierten Umlagerungen von einer Abspaltung solcher Neutralmoleküle wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefel-dioxid oder Formaldehyd begleitet ist, die alle eine erhebliche negative Bildungsenthalpie aufweisen (s. Tabelle 1) [45].

Tabelle 1. Bildungsenthalpie (gasförmiger Zustand) bei 298 °K.

| Verb.   | $\Delta H_f^{298}$ (kcal/mol) | Verb.    | $\Delta H_f^{298}$ (kcal/mol) |
|---------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| $CO_2$  | -94,05                        | $C_2H_4$ | 12,50                         |
| $SO_2$  | -70,96                        | $SO$     | 19,02                         |
| $COS$   | -32,8                         | $CS_2$   | 27,55                         |
| $CH_2O$ | -27,7                         | $HCN$    | 31,2                          |
| $CO$    | -26,42                        | $C_2H_2$ | 54,19                         |

#### a) Abspaltung von Kohlenmonoxid

In einer sehr wichtigen Arbeit hat Beynon [46] auf die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus p-Benzochinonen wie Anthrachinon (53) sowie aus Benzotropen (54) und Phenol (55) aufmerksam gemacht. Diese Umlagerungen verursachen in allen drei Fällen starke Spitzen.

Die Abspaltung eines Neutralmoleküls aus einem Ring ist nach unserer Definition keine „Gruppenwanderung“ (vgl. Einleitung). Der Ausdruck „Wanderung“ impliziert die Ver-

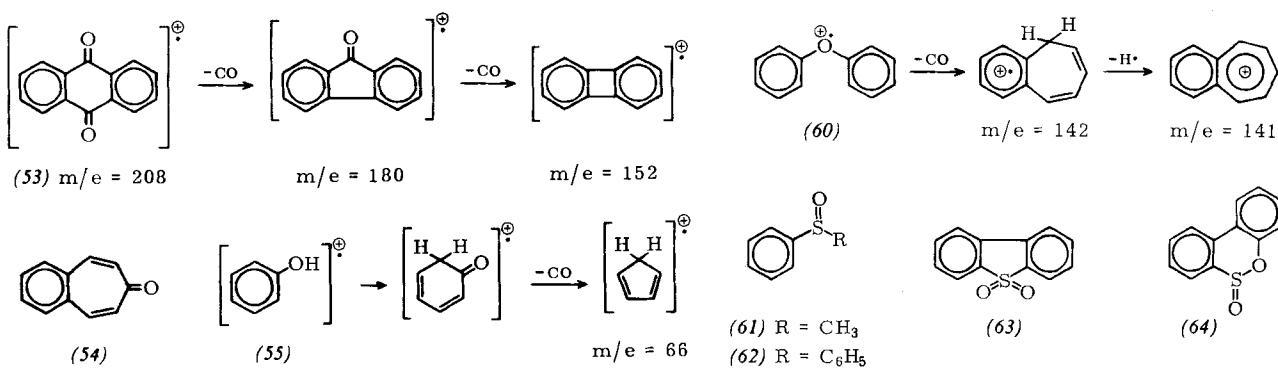
[42] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, Proc. nat. Acad. Sci. USA 38, 667 (1952).

[43] Vgl. aber M. M. Bursey u. F. W. McLafferty, J. Amer. chem. Soc. 88, 529, 4484, 5023 (1966); F. W. McLafferty, M. M. Bursey u. S. M. Kimball, ibid. 88, 5022 (1966); M. M. Bursey u. F. W. McLafferty, ibid. 89, 1 (1967).

[44] F. W. McLafferty in F. W. McLafferty: Mass Spectrometry of Organic Ions. Academic Press, New York 1963, S. 318.

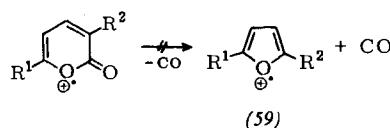
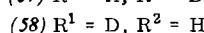
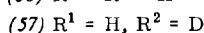
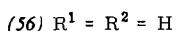
[45] „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“, Circular of the National Bureau of Standards No. 500, U.S.-Government Printing Office, Washington, D.C., 1952.

[46] J. H. Beynon, G. R. Lester u. A. E. Williams, J. physic. Chem. 63, 1861 (1959).



schiebung einer Gruppe von einer Stelle an eine andere unter gleichzeitiger Öffnung und Schließung von Bindungen im Übergangszustand. In vielen Fällen der Abspaltung eines stabilen Neutralmoleküls aus einem cyclischen Ion ist die Recyclisierung keine mechanistische Notwendigkeit<sup>[47]</sup>, obwohl sie in Fragmentierungsschemata fast durchweg als solche dargestellt wird.

Die Risiken, die in der Annahme stecken, die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus einer cyclischen Carbonylverbindung würde einfach ein recyceltes Ion ergeben, zeigte eine Untersuchung<sup>[48a]</sup> des 2-Pyrons (56) und seiner deuterierten Analoga (57) und (58). Würde eine symmetrische Spezies wie (59) gebildet, so sollten die Massenspektren von [3-D]-2-Pyron (57) und [6-D]-2-Pyron (58) identisch sein. Tatsächlich bemerkte man aber Unterschiede in der Isotopenverteilung in den durch weitere Zersetzung der (M-CO)-Spezies gebildeten Ionen. Die Interpretation dieser Ergebnisse von Pirkle<sup>[48a]</sup> wurde indessen kürzlich angezweifelt<sup>[48b]</sup>, so daß das intermediäre Auftreten eines cyclischen (M-CO)-Ions (59) bei der Fragmentierung des 2-Pyrons eine offene Frage bleibt.



Recht unerwartet zeigt sich eine Kohlenmonoxid-Eliminierung in den Massenspektren des Diphenyläthers<sup>[46, 49, 50]</sup> (60) und einiger arylsubstituierter Sulfone [z.B. Dibenzothiophen-S,S-dioxid (63)]<sup>[51, 52]</sup> und Sulfoxide [z.B. Methylphenylsulfoxid (61), Diphenylsulfoxid (62)]. Es wurde vermutet<sup>[51, 52]</sup>, daß das Molekülion von (63) vor der Abspaltung von Kohlenmonoxid zu dem des Sulfinatesters (64) isomerisiert. Bei Dialkylsulfonen und -sulfoxiden waren Umlagerungen, die zu (M-CO)-Ionen führen, nicht in nennenswertem Umfang beteiligt<sup>[52, 53]</sup>.

[47] Hinweise auf acyclische Ionen in den Massenspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe vgl. bei P. Natalis u. J. L. Franklin, J. physic. Chem. 69, 2935 (1965), und dort zitierte Literatur.

[48a] W. H. Pirkle, J. Amer. chem. Soc. 87, 3022 (1965).

[48b] P. Brown u. M. M. Green, J. org. Chemistry 32, 1681 (1967).

[49] P. Natalis u. J. L. Franklin, J. physic. Chem. 69, 2943 (1965).

[50] J. H. D. Eland u. C. J. Danby, J. chem. Soc. (London) 1965, 5935.

[51] E. K. Fields u. S. Meyerson, J. Amer. chem. Soc. 88, 2836 (1966).

[52] J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde u. G. Schroll, Tetrahedron 22, 3315 (1966).

[53] R. G. Gillis u. J. L. Ocołowicz, Tetrahedron Letters 1966, 1997; I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone u. B. J. Millard, J. chem. Soc. (London) C 1967, 302.

Eine Kohlenmonoxidabspaltung wurde ferner in den Spektren der in Tabelle 2 zusammengestellten Verbindungen beobachtet, sowie bei zahlreichen anderen Carbonylverbindungen, die wenigstens eine weitere ungesättigte Stelle enthalten<sup>[58b]</sup>.

Tabelle 2. Umlagerungsspitzen, die durch Kohlenmonoxidabspaltung zustandekommen.

| Verbindung  | Rel. Häufigkeit d. (M-CO)-Spitze (%) | Lit.  |
|---|--------------------------------------|-------|
| CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>                                 | (65)                                 | 10    |
| CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> [*]               | (66)                                 | 6     |
| CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [*] | (67)                                 | 4     |
| CH <sub>3</sub> -CO-O-C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>                               | (68)                                 | 6     |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH) <sub>2</sub> CO                                  | (69)                                 | 17    |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | (70)                                 | 10    |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO <sub>2</sub> H  | (71)                                 | 5     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         | (72)                                 | 5     |
| CCl <sub>3</sub> -CO-CF <sub>3</sub>  | (73)                                 | [58a] |

[\*] Durch <sup>18</sup>O-Markierung wurde gezeigt [54], daß hauptsächlich die Ketton-Carbonylgruppe als Kohlenmonoxid abgespalten wird.

Im 2-Phenoxy-4,5-benzotropen (74) wurde durch Markierung mit <sup>18</sup>O eine 1,4-Phenylwanderung in Verbindung mit einer CO-Abspaltung entdeckt<sup>[59]</sup>. Die getrennte Untersuchung der carbonyl-<sup>18</sup>O-markierten Verbindung und ihres äther-<sup>18</sup>O-markierten Analogons zeigte, daß bei der Bildung der beiden wichtigsten Spitzen hoher Masse (M-OH, 26%; M-CO, 60%) beide Sauerstoffatome beteiligt sind. Bei der Kohlenmonoxid-Abspaltung (M-CO) stammen 80% des Sauerstoffs von der Äther-Position. Dies läßt sich leicht verstehen, wenn man die relativen Stabilitäten der postulierten Zwischenstufen (76) und (77) betrachtet.

Bei der OH-Abspaltung (M-17) stammt der Sauerstoff ungefähr in gleichem Maße von beiden Stellungen<sup>[59]</sup>, was wiederum die Beteiligung einer 1,4-Phenylwan-

[54] J. H. Bowie, R. Grigg, D. H. Williams, S.-O. Lawesson u. G. Schroll, Chem. Commun. 1965, 403.

[55] J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson u. G. Schroll, J. org. Chemistry 31, 1384 (1966).

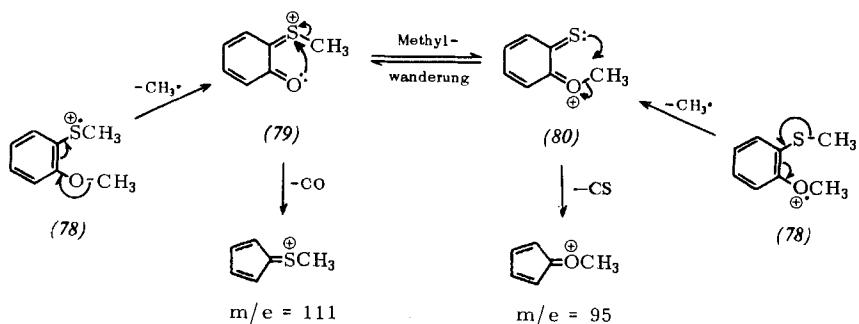
[56] J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, G. Schroll u. D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 87, 5742 (1965).

[57] A. S. Newton u. P. O. Strom, J. physic. Chem. 62, 24 (1958).

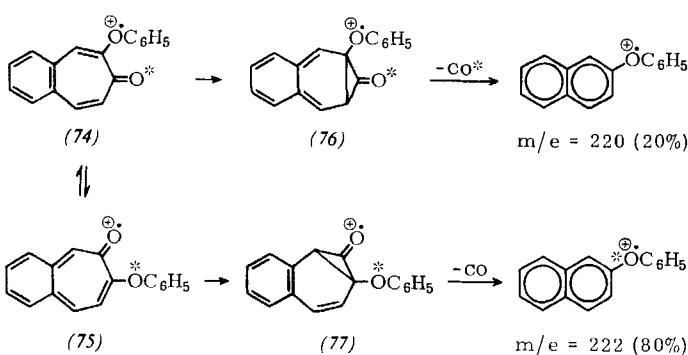
[58a] F. W. McLafferty, Appl. Spectroscopy 11, 148 (1957).

[58b] J. H. Bowie, R. G. Cooks, S.-O. Lawesson, P. Jakobsen u. G. Schroll, Chem. Commun. 1966, 539.

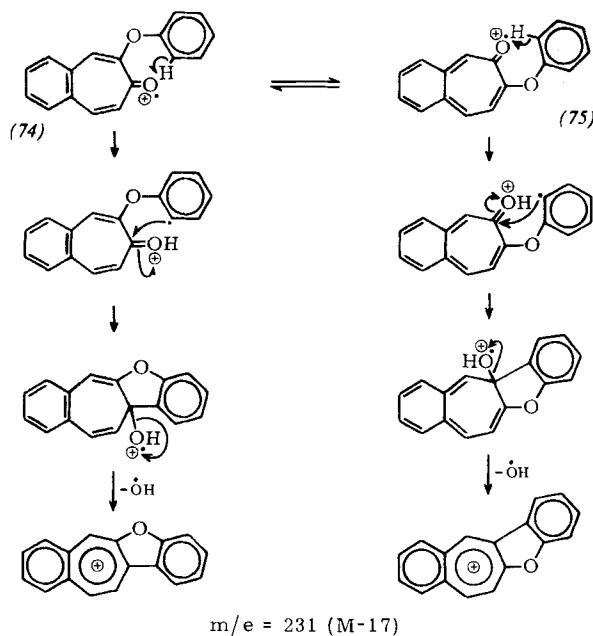
[59] O. L. Chapman, T. H. Kinstle u. M. T. Sung, J. Amer. chem. Soc. 88, 2618 (1966).



derung [ $(74) \rightleftharpoons (75)$ ] verlangt. Eine thermische Phenylwanderung wurde in diesem System nicht beobachtet, doch sind andere Beispiele einer photochemisch induzierten Phenylverschiebung zum Sauerstoff (1,5 in *cis*-Dibenzoyläthylen) verbürgt [60,61].



Bei der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung von 2-(Methylthio)anisol (78) wurde über eine nahe verwandte Methylwanderung berichtet [62]. Ein entsprechendes metastabiles Ion bewirkt die Abspaltung von Kohlenmonosulfid aus der (M-15)-Spezies (80), wodurch ein Ion der Masse 95 ent-



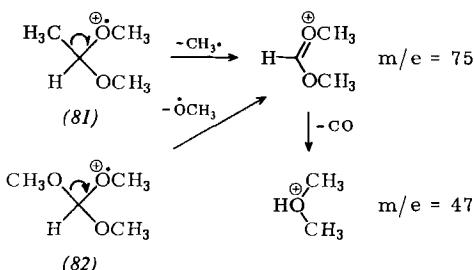
[60] G. W. Griffin u. E. J. O'Connell, J. Amer. chem. Soc. 84, 4148 (1962).

[61] H. E. Zimmermann, H. G. C. Durr, R. G. Lewis u. S. Braun, J. Amer. chem. Soc. 84, 4149 (1962).

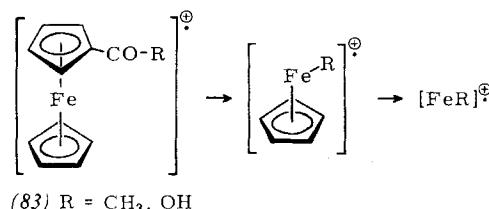
[62] J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde u. D. H. Williams, J. chem. Soc. (London) B 1966, 951.

steht. Im *S*-Trideuteriomethyl-Analogon verschiebt sich die (m/e = 95)-Spitze zu etwa 65 % nach m/e = 98, und wieder beobachtet man ein entsprechendes metastabiles Ion, was zeigt, daß eine Methylwanderung zwischen Schwefel (79) und Sauerstoff (80) der Kohlenmonosulfid-Abspaltung vor ausgeht.

Weitere Beispiele einer unter Umlagerung verlaufenden Kohlenmonoxidabspaltung sind die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung von Dimethylacetal (81) [6,46] und Trimethylorthoformiat (82) [63]. In beiden Fällen liefert eine  $\alpha$ -Spaltung ein Ion der Masse 75, welches dann Kohlenmonoxid abspaltet, unter Bildung der umgelagerten Spezies bei m/e = 47. Die relative Häufigkeit dieser Spitze beträgt 8 % bei (81) und 47 % bei (82).



Gleichfalls unter diese Kategorie fallen neuere Angaben [64,65] über eine Kohlenmonoxidabspaltung aus einigen  $\pi$ -gebundenen metallorganischen Verbindungen. Beispielsweise wandert bei Ferrocenderivaten (83) offenbar die Gruppe R an das Metallatom. Dieser Umlagerungstyp tritt bei zahlreichen  $\pi$ -Komplexen von Fe, Cr und Mn auf [65].



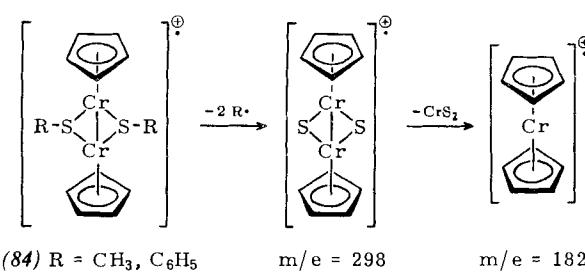
Eine andere Umlagerung beobachtete Reed [66] in den Massenspektren einiger zweikerniger Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe. So zerfällt der Chromkomplex (84) zu einem Ion der Masse 298, das seiterseits die Elemente von CrS<sub>2</sub> verliert. Ebenso

[63] G. Schroll, H. J. Jakobsen, S.-O. Lawesson, P. Brown u. C. Djerassi, Ark. Kemi 26, 279 (1966); M. J. Rix, A. J. C. Wakefield u. B. R. Webster, Chem. Commun. 1966, 748.

[64] A. Mandelbaum u. M. Cais, Tetrahedron Letters 1964, 3847.

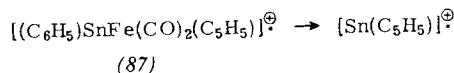
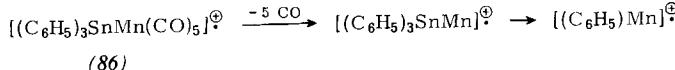
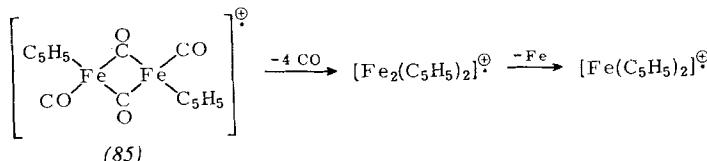
[65] N. Maoz, A. Mandelbaum u. M. Cais, Tetrahedron Letters 1965, 2087.

[66] F. J. Preston u. R. I. Reed, Chem. Commun. 1966, 51.

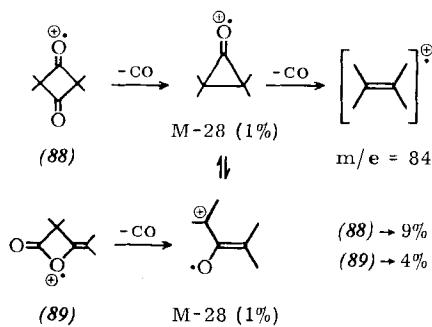


verhalten sich die entsprechenden Eisen- und Nickel-Derivate.

Umgelagerte Ionen wurden ferner in den Massenspektren zahlreicher anderer Übergangsmetallkomplexe [(85), (86), (87)] festgestellt [67].



In den Spektren des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions (88) und seines Photoisomeren (89) finden sich Spalten [68], die dem sukzessiven Verlust von zwei Kohlenmonoxidmolekülen entsprechen. Zwar sind die Strukturen der abgebildeten Ionen nicht als völlig gesichert anzusehen – dies gilt ebenso für viele andere Spezies, die in massenspektroskopischen mechanistischen Schemata angegeben werden – aber man kann in jedem Falle sagen, daß sich eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zur gleichen Zeit oder vor der abschließenden Kohlenmonoxidabspaltung bilden muß, damit das



Ion der Masse 84 entsteht. Die Beobachtung einer metastabilen Spitze für die Zersetzung des Molekülions bei m/e = 84 verrät die gleichzeitige Beteiligung eines synchronen (M-2CO)-Prozesses. Zusammenhänge zwischen dem elektronenstoß-induzierten und dem photochemischen Verhalten von Ketendimeren wie (88) sind mit Sicherheit festgestellt worden [68].

[67] J. M. Wilson u. M. Hass, Symposium on Newer Physical Methods in Structural Chemistry, Oxford 1966.

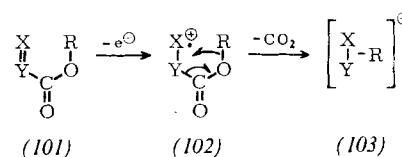
[68] N. J. Turro, D. C. Neckers, P. A. Leermakers, D. Seldner u. P. D'Angelo, J. Amer. chem. Soc. 87, 4097 (1965).

## b) Abspaltung von Kohlendioxid

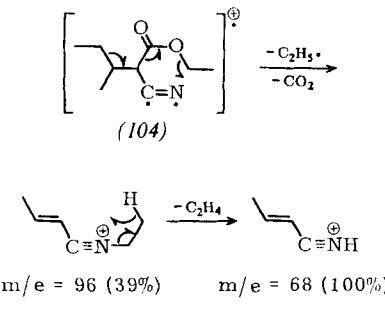
Die Umlagerung unter Kohlendioxidabspaltung im Massenspektrometer ist ein gut belegter Prozeß, der besonders bei manchen Typen von Estern und verwandten Verbindungen eintritt (vgl. Tabelle 3).

Stärkere Umlagerungsspitzen wurden in den Massenspektren der in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungen gefunden. Mit Ausnahme der Cyanacetate (94)–(97) und der Diäthylmalonsäureester (98) befindet sich ein ungesättigtes System in Konjugation zur Ester-Carbonylgruppe [69]. Eine Lokalisierung der Ladung an der benachbarten funktionellen Gruppe [wie in (102)] würde dann eine geeignete Stelle mit Elektronendefizit für die Alkylwanderung (102) → (103) unter gleichzeitiger Kohlendioxidabspaltung ergeben. Nur die einfacheren Alkylgruppen (z.B. Methyl, Äthyl) liefern wesentliche Umlagerungsspitzen, vielleicht weil bei den komplizierteren Gruppen eine größere Zahl alternativer Reaktionen möglich ist.

Während die Wanderung der Alkohol-R-Gruppe in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern ein recht allgemeiner Prozeß ist [73], wurde nur ein einziger umgekehrter Fall (d.h. Vinylester einer gesättigten Säure) beschrieben, bei dem Kohlendioxid unter gleichzeitiger Alkylverschiebung abgespalten wird [(100), Tabelle 3] [12]. Im Phenylpivalat wandert die tert.-Butylgruppe, während im Phenylacetat keine entsprechende Methylwanderung festgestellt werden konnte [12, 73].



Bei den substituierten Cyanacetaten (96) und (97) nimmt man an [70], daß synchron Spaltung in  $\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe, Alkylwanderung und Abspaltung von Kohlendioxid erfolgen [vgl. z.B. (104)]. Die weitere Eliminierung von Äthylen aus dem umgelagerten Ion der Masse 96 ist ein Weg zur Spezies mit m/e = 68, die für die Basisspitze im Spektrum verantwortlich ist.



[69] J. H. Bowie, D. H. Williams, P. Madsen, G. Schroll u. S.-O. Lawesson, Tetrahedron 23, 305 (1967).

[70] J. H. Bowie, R. Grigg, S.-O. Lawesson, P. Madsen, G. Schroll u. D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 88, 1699 (1966).

[71] J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson u. G. Schroll, J. org. Chemistry 31, 1792 (1966).

[72] F. Weiss, A. Isard u. G. Bonnard, Bull. Soc. chim. France 1965, 2332.

[73] Während in tert.-Butylbenzoat (93) Umlagerung eintritt, wurde im Methylbenzoat keine nennenswerte Methylwanderung festgestellt [12].

Tabelle 3. Kohlendioxidabspaltung aus Estern.

| Verbindung   | R   | Umlagerungsspitze   | Rel. Häufigkeit (%) | Lit.         |
|--|---|---|---------------------|--------------|
| $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$<br>(90)  | $\text{CH}_3$   | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 20<br>15            | [69]         |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | < 1<br>10           |              |
|  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                   | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 2<br>8              |              |
|  | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                   | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | < 1<br>3            |              |
|  | sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                 | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 1<br>3              |              |
|  | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$                                | $\text{M}-\text{CO}$<br>$\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$                   | —<br>4<br>8         |              |
|  | $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$                                | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 34<br>67            |              |
| $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$<br>(91)                     | $\text{CH}_3$   | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 40                  | [54]         |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 7                   | [69]         |
| cis<br>$\text{RO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$<br>(92)                 | $\text{CH}_3$   | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 1                   | [69]         |
| trans<br>$\text{RO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$<br>(93)               | $\text{CH}_3$<br>$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$               | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 4<br>6              | [69]         |
| $\text{NC}-\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{R}$<br>(94)  | $\text{CH}_3$   | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$   | 14<br>10            | [69]         |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{HCO}_2$   | 10                  | [70]         |
|  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                   | $\text{M}-\text{CO}_2$<br>$\text{M}-\text{HCO}_2$<br>$\text{M}-(\text{CH}_3 + \text{CO}_2)$ | 3<br>3<br>5         |              |
|  | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$                                | $\text{M}-\text{HCO}_2$   | 16                  |              |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}_2\text{R}$<br>(95)                      | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 8                   | [54]<br>[70] |
| $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$<br>(96) | $\text{R}^1 = \text{CH}_3$<br>$\text{R}^2 = \text{CH}_3$          | $\text{M}-(\text{CH}_3 + \text{CO}_2)$  | 27                  | [54]<br>[70] |
|  | $\text{R}^1 = \text{CH}_3$<br>$\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2)$   | 39                  |              |
|  | $\text{R}^1 = \text{H}$<br>$\text{R}^2 = \text{n-C}_3\text{H}_7$  | $\text{M}-(\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CO}_2)$   | 54                  |              |
|  | $\text{R}^1 = \text{H}$<br>$\text{R}^2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$  | $\text{M}-(\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CO}_2)$   | 43                  |              |
| $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}_2\text{CH}_3$<br>(97)          | $\text{R}^1 = \text{H}$<br>$\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$    | $\text{M}-(\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CO}_2)$   | 75                  | [70]         |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CR}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$<br>(98)                  | H   | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 17                  | [54]         |
|  | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 8                   | [71]         |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{R}$<br>(99)   | t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                   | m/e = 91  | 7                   | [12]         |
|  | $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$                                | $\text{M}-\text{HCO}_2$   | 6                   | [72]         |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CO <sub>2</sub> R<br>(100)                                 | $\text{C}_6\text{H}_5$  | $\text{M}-\text{CO}_2$  | 3                   | [12]         |

Bei der elektronenstoß-induzierten Zersetzung von Trimethylsilylestern wurden sowohl Alkyl- als auch Arylwanderungen beschrieben [74]. Umlagerungsspitzen [ $\text{M}-(15 + 44)$ ] traten in den Spektren der Trimethylsilylderivate der Octan-, Decan- und Octadecansäure (105) sowie des Alanins auf. Bei Derivaten aromatischer Säuren ergibt sich eine Stütze für das Schema (106)  $\rightarrow \text{M}-15 \rightarrow \text{M}-(15 + 44)$  aus der Anwesenheit metastabiler Spitzen sowie aus der Erhöhung der Intensität der [ $\text{M}-(15 + 44)$ ]-Spitze relativ zur ( $\text{M}-15$ )-Spitze bei Änderung von R von einer elektronen-

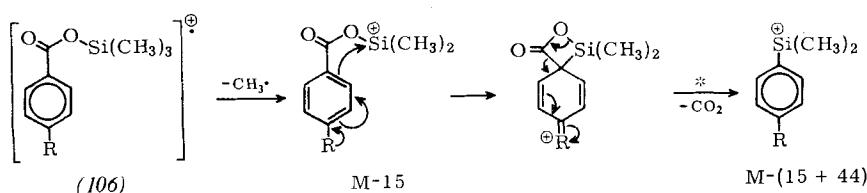
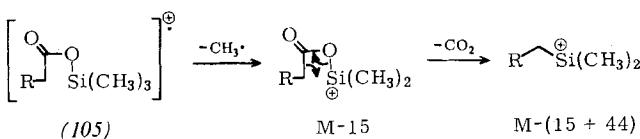
ziehenden zu einer elektronenabgebenden Gruppe. Im Mesitylenkarbonsäure-Derivat tritt die Umlagerung noch immer ein.

Ähnliche Umlagerungen wurden bei N-substituierten Äthylcarbamaten festgestellt [75, 76]. Wenn eine Spaltung in  $\alpha$ -Stellung zu Stickstoff möglich ist [z.B. bei Äthyl-N-äthylcarbamat (107)], geht sie offenbar der Äthylwanderung und Kohlendioxidabspaltung voran. Wenn keine derartige Spaltung möglich ist [z.B. bei Äthyl-N-phenylcarbamat (108)], ist die Reihenfolge offenbar umgekehrt. Untersuchungen mit Deuterium-

[74] R. M. Teeter, Abstracts 10. Annual Conf. on Mass Spectrometry, ASTM Committee E-14, New Orleans, La., 1962, S. 51.

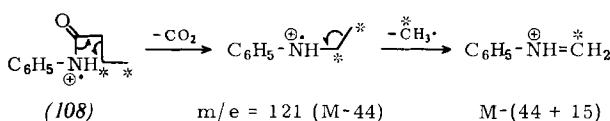
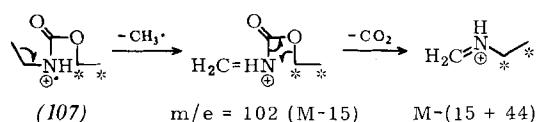
[75] C. P. Lewis, Analytic. Chem. 36, 176 (1964).

[76] C. P. Lewis, Analytic. Chem. 36, 1582 (1964).

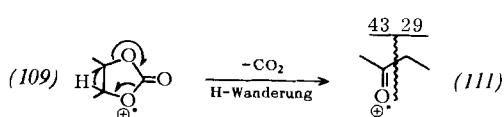
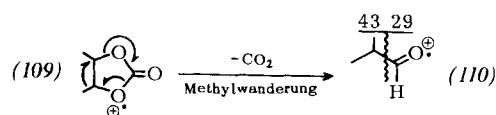


markierung [vgl. die Sternchen in (107) und (108)] stützen die vorgeschlagenen Reaktionswege.

Bei der Fragmentierung gewisser cyclischer Carbonate findet man sowohl Wasserstoff- als auch Methylverschiebungen, die von Kohlendioxidabspaltung begleitet sind<sup>[77]</sup>. In den entsprechenden cyclischen Sulfiten

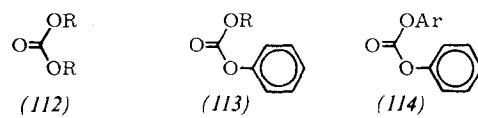


sind analoge Umlagerungen unter Schwefeldioxidabspaltung beteiligt<sup>[77]</sup>, die weiter unten diskutiert werden. Ein Beispiel für den zuerst genannten Fall bieten die beiden stärksten Spitzen im Massenspektrum des cyclischen Butan-2,3-diol-carbonats (109) bei  $m/e = 43$  (100 %) und  $m/e = 29$  (38 %). Jede Spur ist, wie exakte Massenbestimmungen ergeben, ein Dublett; dies zeigt, daß (110) und (111) im Verhältnis von ungefähr 1:3 gebildet werden.



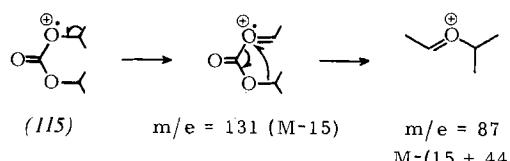
Dieser Umlagerungstyp ist auch in den Massenspektren symmetrischer Dialkylcarbonate (112), Alkylphenylcarbonate (113) und Arylphenylcarbonate (114) weit verbreitet<sup>[78]</sup>. Bei den Methylverbindungen (112) ( $R = CH_3$ , 53,2 %  $\Sigma_{40}$ ) und (113) ( $R = CH_3$ , 11,8 %  $\Sigma_{40}$ ) sowie bei der Diphenylverbindung (114) ( $Ar = C_6H_5$ , 8,3 %  $\Sigma_{40}$ ) besitzt die Umlagerungsspitze hohe Intensität, die jedoch bei größeren R-Gruppen rasch abnimmt. Offenbar verläuft die Zersetzung der Dialkylcarbonate (112) in zwei Stufen<sup>[78]</sup>, indem auf

die primäre  $\alpha$ -Spaltung Alkylwanderung und Kohlendioxidabspaltung folgen [vgl. (115), Di-isopropylcarbonat]. Bei den Alkylphenylcarbonaten (113) (mit Ausnahme von (113) mit  $R = CH_3$ ) tritt offenbar sowohl dieser Abbauweg als auch sein Gegenteil (primäre Kohlendioxidabspaltung, dann  $\alpha$ -Spaltung) ein,

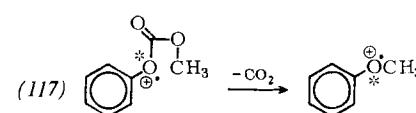
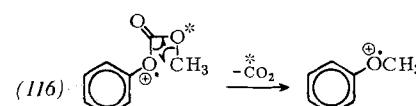


$R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, sec.-C_4H_9, i-C_4H_9, i-C_5H_{11}$        $Ar = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$

während bei den Diarylverbindungen (114) zuerst Kohlendioxid<sup>[79]</sup> und anschließend Kohlenmonoxid aus dem umgelagerten Diaryläther-Ion<sup>[46]</sup> abgespalten werden.



Der Mechanismus der Methylwanderung im Methylphenylcarbonat (113),  $R = CH_3$ , wurde inzwischen eingehend untersucht<sup>[80a]</sup>. Frühere Ergebnisse<sup>[78]</sup> hatten bereits gezeigt, daß die Wanderung zum Aryl-Sauerstoff und nicht zur *ortho*-Ringstellung führt.

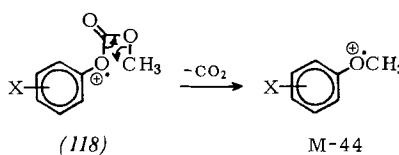


Durch zwei getrennte  $^{18}O$ -Markierungsversuche [vgl. die Sternchen in (116) und (117)] wurde sichergestellt<sup>[80a]</sup>, daß im (M-44)-Umlagerungssion tatsächlich ausschließlich der Aryl-Sauerstoff erhalten bleibt.

[79] Das pyrolytische Analogon dieser Reaktion beschrieb P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 1935, 1054.

[80a] P. Brown u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

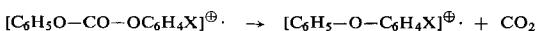
Durch Variierung der *meta*- und *para*-Substituenten im aromatischen Ring [X in (118)] ließ sich die Neigung zur Umlagerung durch kinetische Beziehungen ausdrücken<sup>[43, 80a]</sup>, wobei man ein Hammettsches  $\rho\sigma$ -Diagramm mit positiver Steigung erhielt. Eine plausible Deutung dieser Daten besteht in der Annahme, daß die Methylgruppe in diesem System bevorzugt zur stärker positiv geladenen Stelle wandert.



Es ist in diesem Zusammenhang nützlich sich zu erinnern, daß die Alkylwanderung in Dialkylcarbonaten (112)<sup>[78]</sup> und in Äthyl-N-äthylcarbamat (107)<sup>[75]</sup> erst nach einer  $\alpha$ -Spaltung eintritt. Diese Spaltung beseitigt den induktiv stabilisierenden Effekt einer Alkylgruppe auf das Radikalion und erzeugt zugleich eine volle positive Ladung an der „Rezeptorstelle“. Bei Methylphenylcarbonat (113), R = CH<sub>3</sub><sup>[78]</sup>, und Äthyl-N-phenylcarbamat (108)<sup>[75]</sup>, in denen der Phenylsubstituent den positiven Charakter der „Rezeptorstelle“ induktiv verstärken kann, findet eine Alkylwanderung im Molekülion statt. Die Daten für die Trimethylsilylderivate substituierter Benzoësäuren (106)<sup>[74]</sup> stützen ebenfalls die Hypothese, daß die wandernde Gruppe eine nucleophile Spezies und die „Rezeptorstelle“ elektrophiler Natur ist.

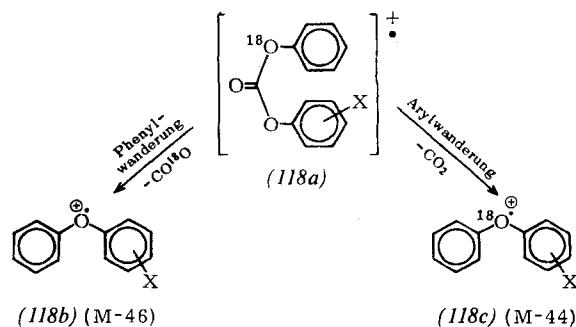
Auch bei der elektronenstoß-induzierten Decarboxylierung von Aryl-phenylcarbonaten wurde der Substituenteneffekt untersucht<sup>[80a]</sup>. Die Phenylwanderung (118a)  $\rightarrow$  (118b) wurde bei dieser Reaktion von der Arylwanderung (118a)  $\rightarrow$  (118c) durch <sup>18</sup>O-Markierung unterschieden. Auf diese Weise ließen sich den Arylgruppen in (118) relative Wanderungsfähigkeiten zuordnen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Relative Wanderungsfähigkeit von Arylgruppen bei der elektronenstoß-induzierten Decarboxylierung von Aryl-phenylcarbonaten.



| X                                 | Wandernde Gruppe |      | Aryl-Wanderungsfähigkeit |                |
|-----------------------------------|------------------|------|--------------------------|----------------|
|                                   | Phenyl           | Aryl | Carbonate                | Pinakole [80b] |
| p-OCH <sub>3</sub>                | 48               | 52   | 1,1                      | 500            |
| m-OCH <sub>3</sub>                | 30               | 70   | 2,3                      | 1,6            |
| <i>o</i> -OCH <sub>3</sub>        | >98              | < 2  | < 0,02                   | 0,3            |
| $\alpha$ -Naphthyl                | 95               | 5    | 0,05                     | —              |
| p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 39               | 61   | 1,6                      | 11,5           |
| 2,6-Dimethyl                      | 6                | 94   | 15,7                     | —              |
| p-CH <sub>3</sub>                 | 63               | 37   | 0,6                      | 15,7           |
| m-CH <sub>3</sub>                 | 23               | 77   | 3,4                      | 1,9            |
| <i>o</i> -CH <sub>3</sub>         | 21               | 79   | 3,8                      | —              |
| H                                 | 50               | 50   | 1,0                      | 1,0            |
| p-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 80               | 20   | 0,25                     | —              |
| p-Br                              | >99              | < 1  | < 0,01                   | 0,7            |
| p-F                               | >99              | < 1  | < 0,01                   | —              |
| p-CN                              | >99              | < 1  | < 0,01                   | —              |
| p-NO <sub>2</sub>                 | >99              | < 1  | < 0,01                   | —              |

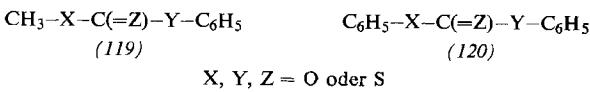
Die Ladungsverteilung im Molekülion und die relative Nucleophilie der wandernden Spezies sind wesentlich für die Gesamtwanderungstendenz. Ganz allgemein begünstigen elektronenanziehende Substituenten an der Arylgruppe die Phenylwanderung, während elektronenabgebende Substituenten eine stärkere Arylwanderung bewirken. Die Beziehung zwischen diesen Wanderungsfähigkeiten (1,3-Sauerstoff-zu-Sauerstoff-Verschiebung) und den in Lösung für die Pinakol-



(118b) (M-46) (118c) (M-44)

Umlagerung (1,2-Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Verschiebung) erhaltenen Werten<sup>[80b]</sup> ist jedoch nur sehr qualitativ (vgl. Tabelle 4).

Als logische Erweiterung unserer früheren Arbeiten<sup>[78]</sup> haben wir die relative Leichtigkeit der Eliminierung von Neutralmolekülen aus allen möglichen Methylphenyl- (119) und Diphenyl-, -mono-, -di- und -tri-thiocarbonaten (120) untersucht<sup>[81]</sup> (Tabelle 5). Neben dieser Umlagerung wurde ein weiterer Prozeß ent-



deckt, bei welchem eine Isomerisierung des Moleküliions von Verbindungen mit dem Strukturelement C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-CS beteiligt ist [vgl. (121)  $\rightarrow$  (122)]. Dieser Umlagerungstyp besitzt im thermischen Prozeß eine gute Analogie.

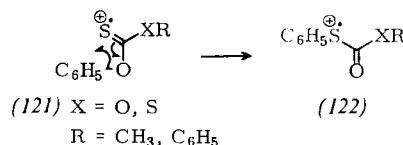


Tabelle 5. Spitzen in den Massenspektren von Thiocarbonaten. (Alle Zahlenwerte beziehen sich auf  $\Sigma_{40}$ .)

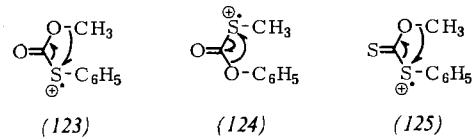
| Verbindung  | M-CO | M-CS | M-CO <sub>2</sub> | M-COS | M-CS <sub>2</sub> |
|---|------|------|-------------------|-------|-------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CO-OCH <sub>3</sub>               | —    |      | 11,8              |       |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CO-SCH <sub>3</sub>               | 13,8 |      | —                 | 2,4   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CO-OCH <sub>3</sub>               | —    |      | 7,4               | 0,1   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CS-OCH <sub>3</sub>               | 0,1  | —    | 9,0               | 3,9   |                   |
| $\alpha$ -Naphthyl-O-CS-OCH <sub>3</sub>                          | —    | —    | 2,7               | 4,2   |                   |
| $\beta$ -Naphthyl-O-CS-OCH <sub>3</sub>                           | —    | —    | 2,9               | 4,6   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CO-SCH <sub>3</sub>               | 14,0 |      |                   | 1,1   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CS-SCH <sub>3</sub>               | 4,8  | —    |                   | 0,2   | 0,1               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CS-OCH <sub>3</sub>               | —    | —    |                   | 14,3  | —                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CS-SCH <sub>3</sub>               | 0,7  |      |                   |       | 0,7               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CO-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | —    |      | 8,3               |       |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CO-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 10,0 |      | < 0,3             | —     |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CS-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 7,8  | —    | < 0,2             | 0,2   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-CS-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 6,7  | —    |                   | 0,4   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CO-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 12,0 |      |                   | 0,8   |                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-CS-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |      | 0,7  |                   |       | 1,5               |

Die beobachteten Eliminierungen (Tabelle 5) lassen sich deuten, indem man sich die Ladung an geeigneter Stelle lokalisiert denkt und eine

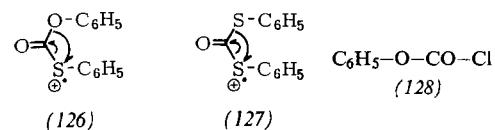
[80b] W. E. Bachmann u. J. W. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. 56, 2081 (1934).

[81] J. B. Thomson, P. Brown u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 88, 4094 (1966).

relative Wanderungsfähigkeit in der Reihenfolge  $\text{CH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5 > \text{SC}_6\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$  annimmt. Auf diese Weise werden bevorzugt neutrale Spezies mit negativer Bildungsenthalpie erzeugt (Tabelle 1), doch übt dieser Faktor nicht den einzigen kontrollierenden Einfluß aus. So wird in (123) mehr Kohlendioxid als Carbonylsulfid abgespalten, während in (124) die Abspaltung von Kohlenmonoxid gegenüber der von

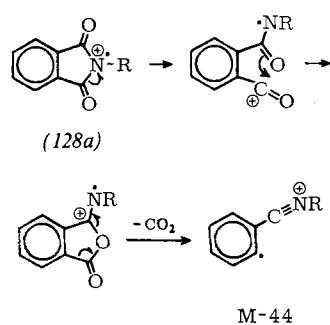


Carbonylsulfid oder von Kohlendioxid vorherrscht und in (125) schließlich nur Carbonylsulfid eliminiert wird. In der Diphenylreihe verliert (126) Kohlenmonoxid bevorzugt vor Kohlendioxid oder Carbonylsulfid, und (127) eliminiert Kohlenmonoxid bevorzugt vor Carbonylsulfid.



Während dieser Arbeit [81] zeigte sich [77], daß das Spektrum von Phenylchlorformiat (128) zwei Spitzen enthält, die auf der Abspaltung von Kohlenmonoxid (4 % relative Häufigkeit) und Kohlendioxid (14 %) beruhen.

Zwei neuere Arbeiten berichten über die Abspaltung von Kohlendioxid aus aromatischen Imiden, z.B. aus *N*-Methylphthalimid (128a), R = CH<sub>3</sub> [82a], und aus seinem *N*-Phenyl-Analogon (128a), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [82b]. (128a), R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, verliert gleichfalls Kohlendioxid, während (128a), R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ganz anders fragmentiert wird [82b].



### c) Abspaltung von Schwefeldioxid und Schwefelmonoxid

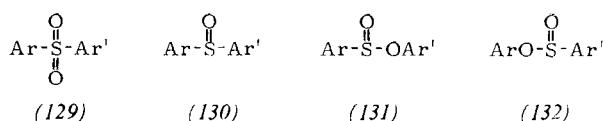
Die Massenspektren von Diarylsulfonen (129) [52, 83, 84] und Sulfoxiden (130) [52, 84] sind kürzlich veröffentlicht worden. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, sind Skelettlagerungen in diesen Verbindungen stärker aus-

[82a] R. A. W. Johnstone, B. J. Millard u. D. S. Millington, Chem. Commun. 1966, 600.

[82b] J. L. Cotter u. R. A. Dine-Hart, Chem. Commun. 1966, 809.

[83] S. Meyerson, H. Drews u. E. K. Fields, Analytic. Chem. 36, 1294 (1964).

[84] J. O. Madsen, C. Nolde, S.-O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie u. D. H. Williams, Tetrahedron Letters 1965, 4377.



geprägt als in den Dialkyl-Analoga [53]. Neben der unerwarteten Kohlenmonoxid-Abspaltung scheint auch die Abspaltung von Schwefeldioxid aus Sulfonen und von Schwefelmonoxid aus Sulfoxiden wenigstens einen aromatischen Ring (ungesättigte Stelle) im Molekül zu erfordern. Analoge Schwefeldioxid-Eliminierungen aus Sulfonen wurden auch bei der Radiolyse [85] und der Pyrolyse (600–700 °C) [86] beobachtet.

Tabelle 6. Einige Spitzen in den Massenspektren von Sulfoxiden und Sulfonen.

| Verbindung  | Spitze  | Rel. Häufigkeit (%) | Lit.         |
|---|---|---------------------|--------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO  | M-SO  | 0                   | [52]         |
| CH <sub>3</sub> SO-CH=CH <sub>2</sub>   | M-SO<br>M-HSO   | 10,6<br>17,0        | [53]         |
| (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> SO                                  | M-SO  | 0                   | [52]         |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO                    | M-SO<br>M-H <sub>2</sub> SO   | 30<br>16            | [84]         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO-CH <sub>3</sub>                                   | M-SO<br>M-HSO   | 5<br>10             |              |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO                                    | M-SO<br>M-HSO   | 64<br>10            |              |
| (p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO                  | M-SO<br>M-HSO   | 100<br>18           |              |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>                                     | M-SO <sub>2</sub>   | 0                   |              |
| CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                | M-SO <sub>2</sub><br>M-HSO <sub>2</sub>                                     | 4,7<br>4,2          | [53]         |
| (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>                     | M-SO <sub>2</sub>   | 0                   | [52]         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                     | M-SO <sub>2</sub>   | 0                   |              |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>       | M-SO <sub>2</sub>   | 0                   |              |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>                       | M-SO <sub>2</sub><br>M-HSO <sub>2</sub><br>M-H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | 2<br>4<br>5         | [83]<br>[84] |
| (o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> [*] | M-SO <sub>2</sub><br>M-HSO <sub>2</sub><br>M-H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | 5<br>21<br>67       | [83]         |
| (m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> [*] | M-SO <sub>2</sub><br>M-HSO <sub>2</sub><br>M-H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | 1<br>2<br>0         |              |
| (p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> [*] | M-SO <sub>2</sub><br>M-HSO <sub>2</sub><br>M-H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | 1<br>1<br>0         |              |
| 3,3'-Dithiophensulfon   | M-SO <sub>2</sub>   | 10                  | [52]         |

[\*] Repräsentative Beispiele der zahlreichen in [83] aufgeführten methylierten Diarylsulfone.

Eine weitere Umlagerung des unsymmetrischen Diarylsulfon-Molekiliens (129) zu den Sulfinsäureestern (131) und (132) soll für die Gegenwart von Aryloxy-Ionen im Massenspektrum verantwortlich sein [83]. Interessanterweise zeigte sich, daß der stärker methylierte aromatische Kern in allen Fällen bevorzugt wandert.

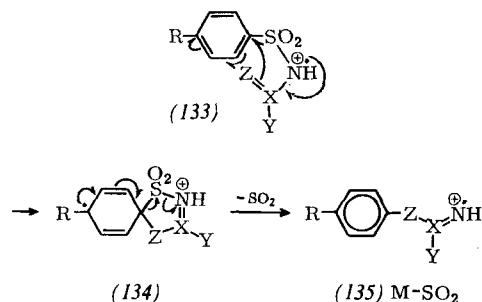
Auch bei Sulfonamiden ist über eine Schwefeldioxid-abspaltung nach einem Elektronenstoßprozeß berichtet worden [87] (Tabelle 7). Da die Intensität der

[85] L. Kevan, P. L. Hall u. E. T. Kaiser, J. physic. Chem. 70, 853 (1966).

[86] E. C. Leonard, J. org. Chemistry 30, 3258 (1965).

[87] G. Spiteller u. R. Kaschnitz, Mh. Chem. 94, 964 (1963).

$(M-SO_2)$ -Spitzen mit steigender Basizität von Z zunimmt [vgl. (133) und Tabelle 7], kann man, wenn man sterische Überlegungen einbezieht, ein allgemeines Schema vorschlagen [(133)  $\rightarrow$  (134)  $\rightarrow$  (135)]<sup>[87]</sup>. Zur weiteren Stütze dieses Schemas sei angemerkt, daß 4-Aminobenzolsulfonamid (Tabelle 7, R = H) keine  $(M-SO_2)$ -Spitze zeigt, während bei 4-Nitrobenzolsulfonamid dieser Prozeß für die Basisspitze verantwortlich ist.



Neuerdings wurde eine analoge Schwefeldioxidabspaltung aus *N*-n-Butyl-*N'*-*p*-toluolsulfonylharnstoff (136) gefunden<sup>[88]</sup>. Durch eine Kombination von exakter Massenbestimmung und Deuteriummarkierung wurden zwei Fragmentierungswägen nachgewiesen, wobei der wichtigere dem oben für andere Sulfonamide beschriebenen [(133)  $\rightarrow$  (134)  $\rightarrow$  (135)] entspricht. Bei kleiner Ionisierungsspannung (19 eV) erhöhte sich der relative Anteil der Umlagerungsprodukte.

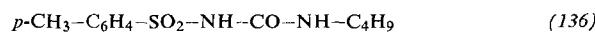
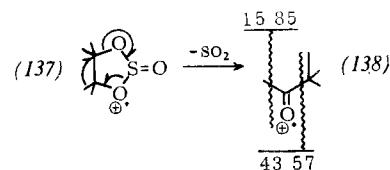


Tabelle 7. Spitzen in den Massenspektren von Sulfonamiden.  
 $p\text{-R--C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2\text{--NH--R}'$ .

| R               | R'                                    | Spitze    | Rel. Häufigkeit (%) |
|-----------------|---------------------------------------|-----------|---------------------|
| NH <sub>2</sub> | H                                     | $M-SO_2$  | —                   |
| NH <sub>2</sub> | -COCH <sub>3</sub>                    | $M-SO_2$  | —                   |
| NH <sub>2</sub> | -CONH-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | $M-SO_2$  | 4                   |
| NH <sub>2</sub> | -C(=NH)-NH <sub>2</sub>               | $M-SO_2$  | 6                   |
| NH <sub>2</sub> | 4,5-Dimethyl-2-oxazolyl               | $M-SO_2$  | 7                   |
| NH <sub>2</sub> | 1-Phenyl-5-pyrazolyl                  | $M-SO_2$  | 10                  |
| NH <sub>2</sub> | 2-Thiazolyl                           | $M-SO_2$  | 75                  |
| NH <sub>2</sub> | 1,3-Diazin-2-yl                       | $M-SO_2$  | 100                 |
| NH <sub>2</sub> | 5-Methyl-1,3-diazin-2-yl              | $M-HSO_2$ | 87                  |
| NH <sub>2</sub> | 5-Methoxy-1,3-diazin-2-yl             | $M-SO_2$  | 86                  |
| NH <sub>2</sub> | 2,6-Bis(methoxy)-1,3-diazin-4-yl      | $M-HSO_2$ | 100                 |
| NH <sub>2</sub> | 3,4-Dimethyl-5-isoxazolyl             | $M-SO_2$  | —                   |
| NO <sub>2</sub> | H                                     | $M-SO_2$  | 100                 |

Wie bereits erwähnt, gehen gewisse cyclische Sulfite eine von Schwefeldioxid-Abspaltung begleitete Alkylwanderung ein, die der Kohlendioxid-Abspaltung aus cyclischen Carbonaten (109)  $\rightarrow$  (110) entspricht. Bei-

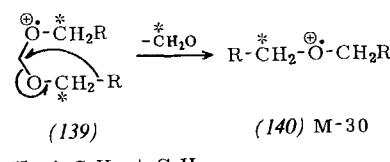


[88] H. F. Groat, R. J. Wnuk u. F. K. MacKellar, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4664 (1966).

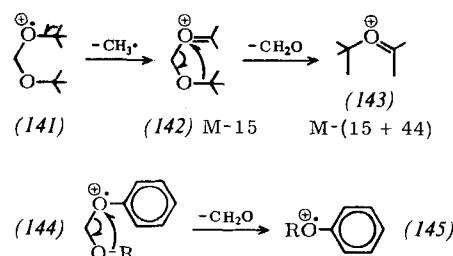
spielsweise lagert sich das cyclische Sulfit des 2,3-Dimethylbutan-2,3-diols (137) offenbar zum 3,3-Dimethyl-2-butanon-Molekülion (138) um. Man kann die Reaktion als eine Art elektronenstoß-induzierte Pinakol-Umlagerung beschreiben. Die Spitzen bei m/e = 43 und 57 haben die erwartete Zusammensetzung und machen zusammen 52 %  $\Sigma_{40}$  aus.

#### d) Abspaltung von Formaldehyd

Einer der wenigen gut belegten Fälle einer Skelettumlagerung unter Formaldehydabspaltung im Massenspektrometer wurde für Formaldehydacetale beschrieben<sup>[89]</sup>. Die Derivate primärer Alkohole (139) ergeben



schwache ( $M-CH_2O$ )-Spitzen (140), die überraschenderweise den Verlust des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms des Alkohols anzeigen. Die Acetale sekundärer und tertiärer Alkohole erleiden hingegen – wie die Dialkylcarbonate (112) – zunächst eine  $\alpha$ -Spaltung und anschließend Umlagerung (141)  $\rightarrow$  (142)  $\rightarrow$  (143). Alkyl-aryl-acetale (144) verlieren Formaldehyd direkt aus dem Molekülion, wieder in Übereinstimmung mit dem Verhalten der entsprechenden Carbonate (113), bei denen die Alkylgruppe bevorzugt zur stärker positiven Stelle wandert. Dithioacetale scheinen sich nicht analog umzulagern<sup>[90]</sup>.



Bei Deuterium-Markierungsstudien an Butylacetat (146)<sup>[91]</sup> wurde eine schwache, aber charakteristische ( $M-30$ )-Spitze gefunden. Die Abspaltung von Formaldehyd aus (146) und von Acetaldehyd aus 1-Methylpropylacetat (147) ließ sich durch präzise Massenbestimmungen beweisen. Ähnlich lagern sich Neopentylester von Essig-, Propion- und Benzoesäure sowie von einigen substituierten Benzoesäuren um<sup>[92]</sup>. In einer unabhängigen Untersuchung<sup>[93]</sup> an deuterium-markierten Estern wurde die Abspaltung von Formaldehyd

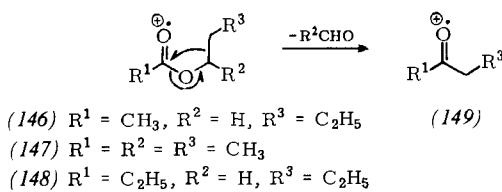
[89] P. Brown, C. Djerassi, G. Schroll, H. J. Jakobsen u. S.-O. Lawesson, J. Amer. chem. Soc. 87, 4559 (1965).

[90] T. M. Shuttleworth, Appl. Spectroscopy 18, 78 (1964).

[91] D. R. Black, W. H. McFadden u. J. W. Corse, J. physic. Chem. 68, 1237 (1964).

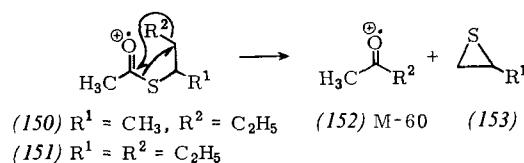
[92] W. H. McFadden, K. L. Stevens, S. Meyerson, G. J. Karabatos u. C. E. Orzech, J. physic. Chem. 69, 1742 (1965).

[93] C. Djerassi u. C. Fenselau, J. Amer. chem. Soc. 87, 5756 (1965).

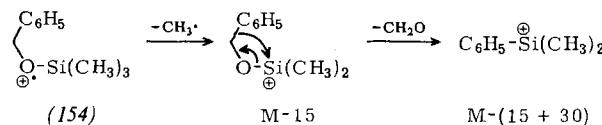


aus Butylpropionat (148) festgestellt. Als Umlagerungsprodukt wurde das Keton-Molekülion (149) angenommen, da eine  $\alpha$ -Spaltung in (149) eine sonst anomale Spitze ( $C_4H_7O^+$ ) bei  $m/e = 71$  erklärt.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß Thioester<sup>[94]</sup> keinen Thioformaldehyd abspalten, sondern vielmehr Thiirane (153). Die Umlagerungsspitze entspricht 3,8 %  $\Sigma_{40}$  beim (1-Methylbutylthio)acetat (150) und 1,2 %  $\Sigma_{40}$  bei (1-Äthylbutylthio)acetat (151).

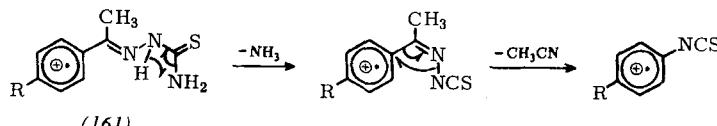
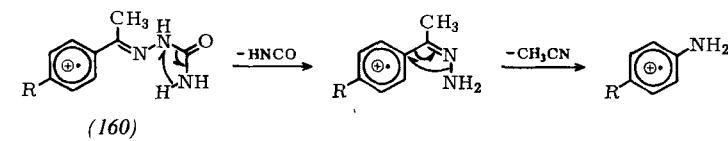


Bei der Untersuchung der Frage, ob neutrale Spezies (insbesondere Formaldehyd) aus Trimethylsilylderivaten von Alkoholen eliminiert werden können, wurde im Massenspektrum des Benzylalkohol-Derivats (154) eine starke Umlagerungsspitze (62 % relative Häufigkeit) gefunden<sup>[95]</sup>. Dieser Prozeß ist offenbar mit der Kohlendioxid-Abspaltung aus den Trimethylsilylestern von Benzoësäurederivaten (106)<sup>[74]</sup> eng verwandt. Eine analoge Untersuchung des Effekts von Substituenten im aromatischen Ring auf die Wanderungstendenz der Arylgruppe in diesem System ist im Gange<sup>[95]</sup>.



### e) Abspaltung von Cyanwasserstoff und Nitrilen

Eine Skelettumlagerung unter Eliminierung von Cyanwasserstoff als neutrale Spezies wurde in den Spektren gewisser Amidine beobachtet<sup>[96]</sup>. Bei  $N^1,N^1$ -Dime-



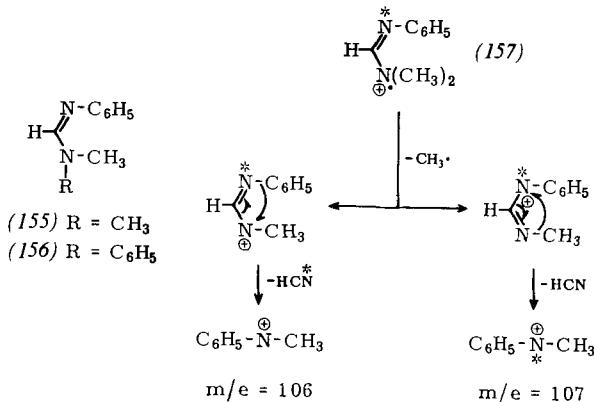
thyl- $N^2$ -phenyl-formamidin (155) erscheint die Umlagerungsspitze bei  $m/e = 106$  [ $M-(CH_3 + HCN)$ , 45 % relative Häufigkeit], und bei  $N^1$ -Methyl- $N^1,N^2$ -di-

[94] W. H. McFadden, R. M. Seifert u. J. Wasserman, Analytic. Chem. 37, 560 (1965).

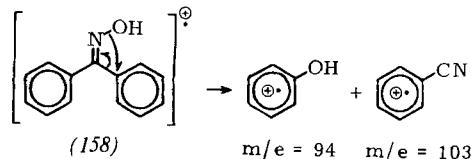
[95] J. B. Thomson, J. Diekman u. C. Djerassi, unveröffentlicht.

[96] A. K. Bose, I. Kugajevsky, P. T. Funke u. K. G. Das, Tetrahedron Letters 1965, 3065.

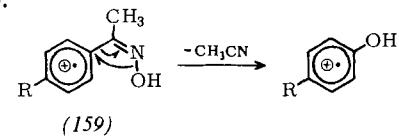
phenylformamidin (156) ist sie nach  $m/e = 168$  [ $M-(CH_3 + HCN)$ ] verschoben. Durch  $^{15}N$ -Markierung [(157), vgl. Sternchen] ließ sich zeigen, daß sowohl Methyl- als auch Phenylwanderung eintreten, da die ( $m/e = 106$ )-Spitze zum Teil nach  $m/e = 107$  verschoben war.



Die beiden Umlagerungsspitzen bei  $m/e = 94$  und  $m/e = 103$  im Massenspektrum von Benzophenonoxim (158) wurden einer Hydroxylwanderung zugeschrieben, bei der u.a. Benzonitril entsteht<sup>[18]</sup>. Ein Reaktionsverlauf nach diesem Schema wird sowohl durch präzise Massenbestimmung als auch durch die Beobachtung einer metastabilen Spitze für den Übergang gestützt.



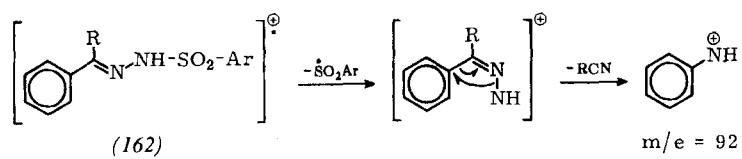
Ähnliche Umlagerungen wurden auch in den Spektren von Oximen (159), Semicarbazonen (160) und Thiosemicarbazonen (161) *p*-substituierter Acetophenone angenommen<sup>[41]</sup>.



$R = H, CH_3, OCH_3, Br, NO_2$

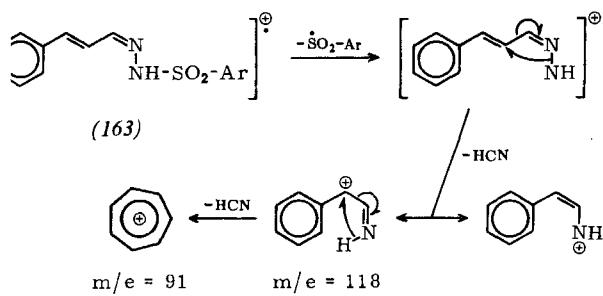
Bei der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung von Alkyl- und Arylsulfonylhydrazenen wurden kürzlich einige wichtige Umlagerungen festgestellt, die ebenfalls in diese Kategorie fallen<sup>[97]</sup>. Beispielsweise liefern die Benzolsulfonylhydrazone und Toluol-*p*-sul-

[97] A. Bhati, R. A. W. Johnstone u. B. J. Millard, J. chem. Soc. (London) C 1966, 358.

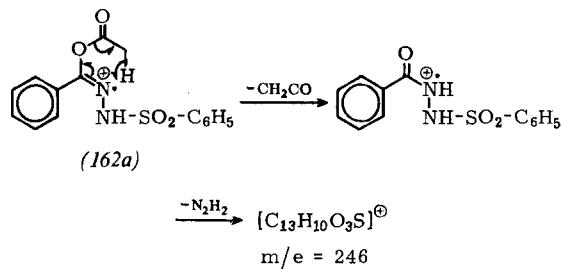


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

fonylhydrazone aromatischer Aldehyde und Ketone (162) charakteristische Spitzen bei  $m/e = 92$ . Beim Zimtaldehyd-Derivat (163) erkennt man zwei Umlagerungsspitzen bei  $m/e = 118$  und  $m/e = 91$ , die durch zwei sukzessive Eliminierungen von Cyanwasserstoff hervorgerufen werden.



Eine weitere Umlagerung wurde beim Acetyllderivat (162a) festgestellt. Nach einer konventionellen Abspaltung von Keten wird offenbar Diimid unter Bildung einer Umlagerungsspitze bei  $m/e = 246$  abgegeben.



### f) Abspaltung von Schwefel

Systematische Untersuchungen an Sulfiden [53, 62, 84] und Disulfiden [84, 98, 99a] haben eindeutig gezeigt, daß zahlreiche Skelettumlagerungen unter Schwefelabspaltung möglich sind (Tabelle 8). Wie bei den unter Kohlendioxid-Abspaltung verlaufenden Umlagerungen [69] wird angenommen [62, 98], daß eine ungesättigte Stelle im Molekül die notwendige Voraussetzung für eine nennenswerte Umlagerung ist. Das Fehlen von Umlagerungsspitzen in den Massenspektren der höheren Dialkylsulfide [99b] kann als Stütze für diese Annahme angesehen werden. Auch die im Vergleich zu anderen alkylsubstituierten Derivaten viel größere Neigung von Methylverbindungen (z.B. Dimethylsulfid [53], Dimethyldisulfid [98] und Thioanisol [62]) zu Umlagerungen ist auf das Fehlen möglicher Konkurrenzreaktionen zurückgeführt worden [62, 98].

[98] J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde, G. Schroll u. D. H. Williams, J. chem. Soc. (London) B 1966, 946.

[99a] J. Ø. Madsen, S.-O. Lawesson, A. M. Duffield u. C. Djerassi J. org. Chemistry, im Druck.

[99b] S. Sample u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 88, 1937 (1966).

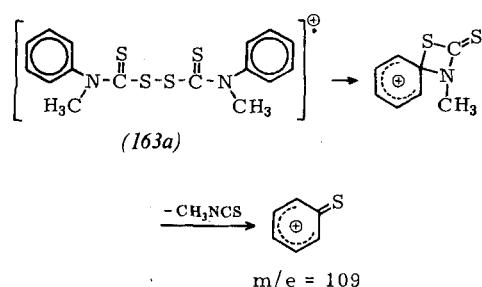
In phenylsubstituierten Sulfiden und Disulfiden ist offenbar stets das  $\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$ -Ion der Masse 91 zu finden. Es kommt beispielsweise zu 25 % bei Thioanisol [62] und zu 12 % bei Phenyl-allylsulfid vor (Tabelle 8). Be-

Tabelle 8. Spitzen in den Massenspektren von Sulfiden und Disulfiden, die auf Skelettumlagerungen hinweisen.

| Verbindung  | Umlagerungsspitze                | Rel. Häufigkeit (%) | Lit.         |
|---|----------------------------------|---------------------|--------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{S}$   | $\text{M}-\text{H}_2\text{S}$    | 3                   | [49, 53]     |
| $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$                               | $\text{M}-\text{S}$              | 3,6                 | [53]         |
|   | $\text{M}-\text{HS}$             | 95,1                |              |
| $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$                  | $\text{M}-\text{HS}$             | 2,6                 |              |
|   | $\text{M}-\text{H}_2\text{S}$    | 1,5                 |              |
| $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$                  | $\text{M}-\text{HS}$             | 5,5                 |              |
|   | $\text{M}-\text{H}_2\text{S}$    | 2,2                 |              |
| $\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}$                            | $\text{M}-\text{HS}$             | 10,0                |              |
|   | $\text{M}-\text{S}$              | 1,5                 |              |
| $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$   | $\text{M}-\text{HS}$             | 13,5                | [53, 98]     |
|   | $\text{M}-\text{H}_2\text{S}$    | 100                 |              |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$                                      | $\text{M}-\text{S}$              | 1,5                 | [98]         |
|   | $\text{M}-2\text{S}$             | 3,2                 |              |
| $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}_2$                         | $\text{M}-\text{S}$              | 9                   |              |
|   | $\text{M}-\text{SH}$             | 5                   |              |
|   | $\text{M}-\text{CH}_3\text{S}_2$ | 58                  |              |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_3$                               | $\text{M}-\text{HS}$             | 25                  |              |
| $\beta\text{-Naphthyl-S-CH}_3$  | $\text{M}-\text{HS}$             | 13                  | [62, 84]     |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$                 | $\text{M}-\text{HS}$             | 39                  |              |
|   | $\text{M}-\text{S}$              | 4                   | [49, 62, 84] |
|   | $\text{M}-\text{HS}$             | 6                   |              |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$  | $\text{M}-\text{H}_2\text{S}$    | 10                  |              |
|   | $\text{M}-\text{CS}$             | 3                   |              |
|   | $\text{M}-\text{CHS}$            | 4                   |              |
|   | $\text{M}-\text{CH}_2\text{S}$   | 2                   |              |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{S-C}_6\text{H}_5$                  | $\text{M}-\text{H}_3\text{S}$    | 4                   | [62, 84]     |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$                             | $\text{M}-\text{S}$              | 2                   |              |
|   | $\text{M}-\text{S}$              | 5                   |              |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S-S-CH}_3$                                    | $\text{M}-\text{HS}$             | 5                   | [98]         |
|   | $\text{M}-\text{HS}_2$           | 10                  |              |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$                                      | $\text{M}-\text{S}$              | 16                  |              |
|   | $\text{M}-\text{HS}$             | 15                  |              |
|   | $\text{M}-2\text{S}$             | 11                  | [62, 84]     |
|   | $\text{M}-\text{S}$              | 19                  |              |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$                           | $\text{M}-\text{CH}_2\text{S}$   | 10                  |              |
|   | $\text{M}-2\text{S}$             | 11                  |              |
| $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$   | $\text{M}-4\text{S}$             | 13                  |              |
|   | $\text{M}-4\text{S}$             | 7                   |              |
| $(\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | $\text{M}-4\text{S}$             | 1                   |              |
|   | $\text{M}-\text{S}$              | 2                   | [99a]        |
|   | $\text{M}-2\text{S}$             | 7                   |              |
|   | $\text{M}-4\text{S}$             | 5                   |              |

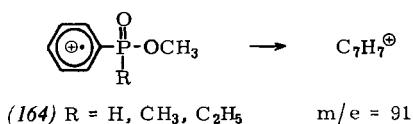
merkenswert ist ferner, daß bei Diphenyläther (60) der (M-CO)-Prozeß [46, 49, 50] relativ begünstigt ist (15 bis 25 % relative Häufigkeit [46, 49]), während im Diphenylsulfid die entsprechende (M-CS)-Spitze viel weniger bedeutend ist (3 %, Tabelle 8).

Thiuramdisulfide wie (163a) zeigen schwache Spitzen, die der Abspaltung von vier Schwefelatomen entsprechen [99a] (Tabelle 8). Außerdem erscheint eine stärkere Umlagerungsspitze (47 % relative Häufigkeit) bei m/e = 109, die sich am einfachsten durch die Annahme einer Phenylwanderung zum Schwefel und anschließende Eliminierung der Elemente von Methylisocyanat verstehen läßt.

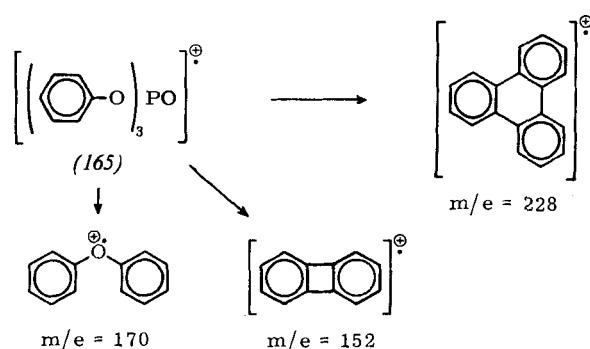


### g) Andere Umlagerungen

In den Massenspektren einer Reihe von Alkyl-aryl-phosphonaten (164) wurde eine Spalte bei m/e = 91 mit 20 % relativer Häufigkeit gefunden [100].



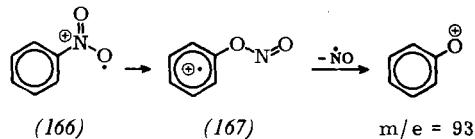
Zahlreiche ziemlich intensive Spitzen in den Spektren von Triarylphosphaten [101] [z.B. Triphenylphosphat (165)] müssen auf komplizierte Skelettumlagerungen zurückgehen. Beispielsweise sind die Spitzen bei m/e = 228 (12 % relative Häufigkeit), m/e = 170 (40 %) und m/e = 152 (8 %) als Anzeichen für solche Ereignisse gedeutet worden [101]. Die Trialkylphosphate andererseits fragmentieren auf besser vorhersagbare Weise, wobei Wasserstoffübertragungen dominieren.



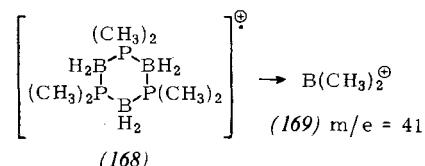
[100] H. Budzikiewicz u. Z. Pelah, Mh. Chem. 96, 1739 (1965).

[101] A. Quayle, Advances Mass Spectrometry 1, 365 (1959).

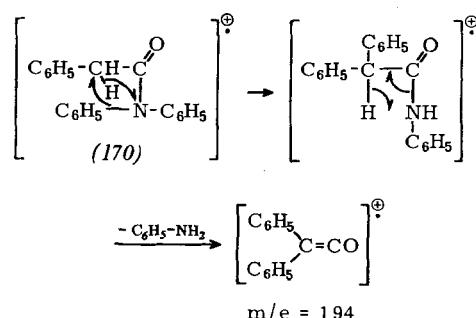
Eine deutliche Spitze (10 % relative Häufigkeit) bei m/e = 93 (M-30) im Massenspektrum des Nitrobenzols (166) wurde durch die Annahme gedeutet [102], daß das Molekülion vorher zu dem des Phenylnitrits (167) isomerisiert. Bei aliphatischen Nitroverbindungen ist keine entsprechende Umlagerung zu bemerken [103].



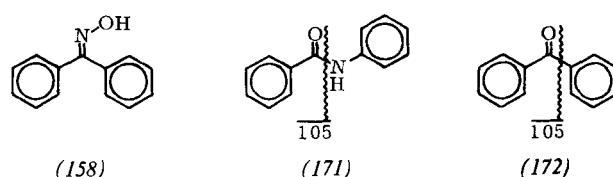
Im Spektrum des Triphospha-triboracyclohexans (168) [104] erscheint die Basisspitze bei m/e = 41. Dies wurde der Bildung von Dimethylbor (169) zugeschrieben. Interessanterweise liegt das Erscheinungspotential für diese Spezies oberhalb 20 eV.



Eine schwache Spalte (0,2 % Σ<sub>40</sub>) im Spektrum von N,N-Diphenyl-phenylacetamid (170) wurde durch Annahme einer Phenylwanderung interpretiert [105]. Zur Stützung dieser Annahme wurden die Ergebnisse der Markierung mit Substituenten und mit Deuterium (aber keine exakten Massenbestimmungen) angegeben.



In der gleichen Arbeit [105] wird eine elektronenstoß-induzierte „Beckmann-Umlagerung“ bei der Fragmentierung von Benzophenonoxim (158) postuliert, und zwar wegen der Anwesenheit einer sonst anomalen Spalte bei m/e = 105 (4 % Σ<sub>40</sub>),



die durch Spaltung des Beckmann-Produkts Benzalid (171) entstehen sollte. Eine Wiederholung der Versuche [106] läßt jedoch vermuten, daß die (m/e = 105)-Spalte von einer Ver-

[102] J. H. Beynon, R. A. Saunders u. A. E. Williams, Ind. chim. belg. 1964, 311.

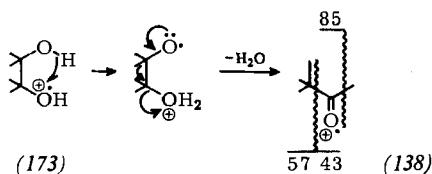
[103] R. T. Aplin, M. Fischer, D. Becher, H. Budzikiewicz u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 87, 4888 (1965).

[104] R. E. Florin, L. A. Wall, F. L. Mohler u. E. Quinn, J. Amer. chem. Soc. 76, 3344 (1954).

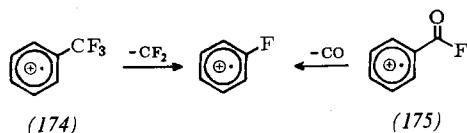
[105] P. T. Funke, K. G. Das u. A. K. Bose, J. Amer. chem. Soc. 86, 2527 (1964).

unreinigung des verwendeten Oxims durch Benzophenon (172) herrührte.

Ferner wurde die mechanistisch eher mögliche Behauptung aufgestellt [105], daß Pinakol (173) (und verwandte 1,2-Diole) eine elektronenstoß-induzierte „Pinakol-Umlagerung“ erleiden können. So beobachtet man im Spektrum des Pinakols (173) Spalten bei M-18, m/e = 85 (1,6 %  $\Sigma_{40}$ ), m/e = 57 (2,5 %) und m/e = 43 (0,8 %), doch wurden anscheinend keine exakten Massenbestimmungen durchgeführt.

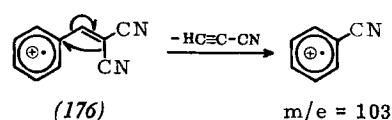


In den Massenspektren von Perfluorxylenen<sup>[106]</sup>, trifluormethylsubstituierten Benzolen, z.B. (174)<sup>[107]</sup>, und Aroylfluoriden, z.B. (175)<sup>[107]</sup>, verursacht die von Skelettumlagerung begleitete Fluorwanderung stärkere Spitzen. Auch wurde festgestellt<sup>[108]</sup>, daß die



Eliminierung von  $\text{CF}_2$  aus organischen Verbindungen bei Elektronenbeschuß sehr viel leichter erfolgt als die Eliminierung von  $\text{CH}_2$ . Ein weiteres Beispiel bietet die von  $\text{CF}_2$ -Eliminierung begleitete Umlagerung einfacher Perfluorkohlenwasserstoffe [109].

Eine starke Spitze (25 % relative Häufigkeit) im Spektrum des Benzyliden-malonsäurenitrils (176) bei m/e = 103 wurde auf Grund präziser Massenbestimmungen dem formalen Verlust der Elemente von Cyanacetylen aus dem Molekülion unter gleichzeitiger Wanderung einer Nitrilgruppe zugeschrieben [110].



In einer Reihe acyclischer 1,3-Diketon-enoläther (177) findet sich die Basis spitze bei  $m/e = 59$ <sup>[111]</sup>, entsprechend einem Ion  $C_2H_3O_2^+$ . Eine solche Spezies erfordert die formale Wanderung der Methoxy-Funktion. Die Anwesenheit entsprechender metastabiler Spitzen verrät, daß sie von ( $M-R$ )-Bruchstücken stammen. Der Beitrag von  $C_2H_3O_2^+$  zum gesamten Ionenstrom nimmt mit wachsender Größe von R ab.

In den Massenspektren von Benzylloxycarbonyl-Derivaten gewisser Aminosäureester wurde eine Benzyl-

[106] J. R. Majer, *J. appl. Chem.* **11**, 141 (1961).

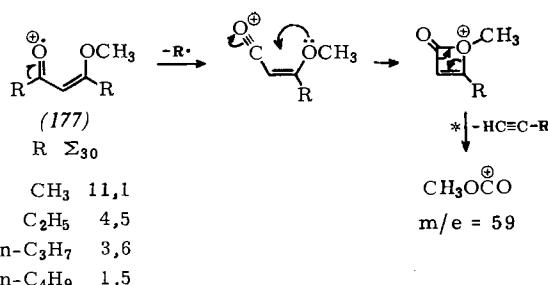
[107] *J. R. Majer*, Symposium on Newer Physical Methods in Structural Chemistry, Oxford 1966.

[108] Vgl. [44], S. 330.

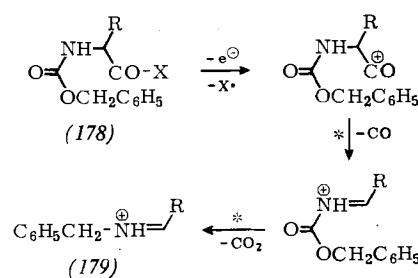
[109] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Chemistry. Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1960, S. 416.

[110] D. H. Williams, Symposium on Newer Physical Methods in Structural Chemistry, Oxford 1966.

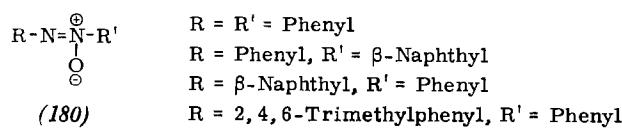
[111] *M. Vandewalle, N. Schamp u. M. Francque*, Bull. Soc. chim. belges, im Druck.



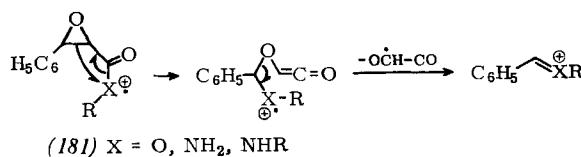
wanderung beobachtet [112]. Stärkere Spitzen (4 bis 52 % relative Häufigkeit), die Umlagerungssionen (179) entsprechen, wurden hauptsächlich bei einer Reihe von Dipeptid-methyl- [ $\text{I}(178)$ , X = OCH<sub>3</sub>], -äthyl- (X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und -phenylthio- (X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S) -estern registriert. Sehr wahrscheinlich ist der Umlagerungsschritt (Abspaltung von Kohlendioxid) mechanistisch dem entsprechenden Schritt bei Äthylcarbamat-Derivaten nahe verwandt [75, 76].



Anzeichen für eine intensive Umlagerung in den Molekülionen einiger aromatischer Azoxyverbindungen (180) ergeben sich aus ihrer Tendenz, bei Elektronenstoß Kohlenmonoxid und anschließend Stickstoff abzuspalten [113]. Bei (180), R = R' = Phenyl, scheint das umgelagerte Ion nicht mit dem Molekülion von *o*-Hydroxyazobenzol identisch zu sein, da das letztere Stickstoff und anschließend Kohlenmonoxid verliert.



In Glycidestern und -amiden (181) wurde ein wichtiger Umlagerungsprozeß beobachtet [114], der häufig die Basisspitze erzeugt. Bei ihm spielt der Verlust von  $C_2H_2O_2$  aus dem Molekülion eine Rolle. Wie auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus zu erwarten, trat diese Umlagerung bei 1,2-Epoxyketonen [z.B. (181),  $X-R = \text{Alkyl}$ ] nicht auf [115].



[112] R. T. Aplin, J. H. Jones u. B. Liberek, Chem. Commun. 1966, 794.

[113] J. H. Bowie, R. G. Cooks u. G. E. Lewis, Chem. Commun. 1967, 284.

[114] J. Baldas u. Q. N. Porter, Chem. Commun. 1966, 571.

[115] W. Reusch u. C. Djerassi, Tetrahedron im Druck.

#### 4. Zusammenfassung

Im Hinblick auf das relativ häufige Vorkommen elektronenstoß-induzierter Skelettumlagerungen ist es sehr wahrscheinlich, daß in naher Zukunft weitere Beispiele bekannt werden. Sie alle werden unabhängig von der Wahrscheinlichkeit des Prozesses von spezifisch mechanistischem Interesse sein, während bei der Interpretation von „Element-Karten“ nur die stärkeren Spitzen zu berücksichtigen sind.

Gegenwärtig ist die Eliminierung stabiler neutraler Spezies (z.B. CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>2</sub>O) aus nicht endständigen Positionen in aromatischen oder anderen ungesättigten Molekülen die größte Gruppe von Umlagerungsprozessen. Oft läßt sich die wandernde Gruppe als nucleophile Spezies ansehen, die bevorzugt zur positivsten Stelle wandert. In den Molekülionen der entsprechenden gesättigten Analoga treten diese Umlagerungen gewöhnlich selten oder überhaupt nicht auf. Häufig muß eine primäre Spaltung,

durch die eine volle positive Ladung erzeugt wird, die Wanderung einer Gruppe einleiten. Als wandernde Gruppen am besten geeignet sind offenbar Gruppen wie Methyl und Phenyl, die wenig Neigung zur Fragmentierung haben.

Betrachtet man die bereits erkennbaren Tendenzen, so ist es wahrscheinlich, daß thermische, photochemische und säurekatalysierte Umlagerungen wichtige Anhaltspunkte für den Entwurf elektronenstoß-induzierter Parallelreaktionen sein können. Gegenwärtig ist es sicher nicht falsch zu behaupten, daß bei der Entdeckung der meisten, wenn nicht aller massenspektrometrischer Umlagerungen glückliche Zufälle ihre Hand im Spiel hatten. Ein kritischer Vergleich solcher Prozesse mit Reaktionen aus der Radikal- und Carbeniumionen-Chemie ist nötig. In diesem Zusammenhang könnte sich die Kenntnis der relativen Wanderungsfähigkeiten als wertvoll erweisen. Sie werden gegenwärtig untersucht.

Übersetzt von Dr. G. Koch, Grünwettersbach über Karlsruhe  
Eingegangen am 8. August 1966 [A 583]

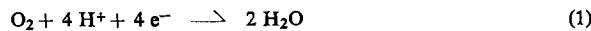
## Reaktionen mit molekularem Sauerstoff

VON S. FALLAB [<sup>1</sup>]

*Molekularer Sauerstoff spielt als Oxidationsmittel sowohl in technischen als auch in biologischen Prozessen eine bedeutende Rolle. Radikale, häufig paramagnetische Metallionen, sind dabei oft die bevorzugten Reaktionspartner des O<sub>2</sub>-Moleküls. Die in der Literatur beschriebenen homogenen Systeme dieser Art werden diskutiert, und es wird versucht, die für den Reaktionsverlauf und -mechanismus bestimmenden Faktoren zu ermitteln.*

### 1. Einleitung

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe ist molekularer Sauerstoff ein kräftiges Oxidationsmittel. Das für das Redoxgleichgewicht (1) errechnete Normalpotential beträgt +1,23 V<sup>[\*\*]</sup>. Dennoch verlaufen im



allgemeinen Reaktionen mit molekularem Sauerstoff bei Zimmertemperatur sowohl in der Gasphase als auch in homogener Lösung sehr träge. Dies ist um so erstaunlicher, als das Sauerstoff-Molekül im Grundzustand zwei unpaarige Elektronen besitzt.

Die Gründe für die Reaktionsträgheit liegen zum Teil im schrittweisen Ablauf der Reduktion (1). Das

volle Redoxpotential resultiert nur dann, wenn die Oxidation in einem mehr oder weniger gleichzeitigen Vierelektronen-Schritt bewerkstelligt werden kann. Es wird vermutet, daß in enzymatischen Oxidationen derartige Vierelektronen-Schritte eine Rolle spielen<sup>[1]</sup>. Sie setzen ein räumlich spezifisch fixiertes Substrat voraus, was vermutlich nur in hochmolekularer Umgebung möglich ist.



Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so muß die Reduktion des Sauerstoff-Moleküls in Zweielektronen-Schritten (2) und (3), oder gar in Einelektronen-Schritten (4) bis (7) erfolgen. Das Normalpoten-

[\*] Prof. Dr. S. Fallab  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Basel (Schweiz), Spitalstraße 51

[\*\*] Zum Vergleich seien hier verschiedene Redoxsysteme angeführt, deren Normalpotentiale in der gleichen Größenordnung liegen: Pb<sup>2+</sup>/PbO<sub>2</sub>: +1,46 V; Cl<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub>: +1,36 V; Cr<sup>3+</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>: +1,33 V; J<sub>2</sub>/JO<sub>3</sub><sup>-</sup>: +1,20 V; Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>: +1,07 V; VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>: +1,00 V.

[1] J. H. Wang u. W. S. Brinigar, Proc. nat. Acad. Sci. 46, 958 (1960); T. Nakamura, Biochim. Biophysica Acta 42, 499 (1960).