

Dieter Schumann, Emil Frese und Alexander Schönberg

## Das massenspektrometrische Verhalten nicht enolisierbarer Thioketone im Vergleich zu dem der entsprechenden Ketone und Diazoverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut und der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. März 1969)

Die Massenspektren der nicht enolisierbaren Thioketone **1b**–**6b**, bei denen die Thiocarbonylgruppe nicht Bestandteil eines Ringes ist, unterscheiden sich von denen der ihnen entsprechenden Ketone durch einen neuen Fragmentierungstyp. Dieser ist durch einstufige, radikalische Abspaltung der Sulfhydrylgruppe gemäß Schema (5) gekennzeichnet, die zur Bildung eines Fluorenyl-Kations führt. Der Vergleich der Massenspektren von Thiobenzophenon (**1b**) und 9-Mercapto-fluoren (**16**) weist darauf hin, daß vor der (M–SH)-Fragmentierung des Thioketons die Fluorenstruktur durch Umlagerung und Cyclisierung vorgebildet sein muß. Die Massenspektren der Thioketone **7b**–**14b**, bei denen die Thiocarbonylgruppe Bestandteil eines Ringes ist, zeigen keine Sulfhydrylabspaltung. Einige dieser Thioketone weisen gegenüber den entsprechenden Ketonen eine intensivere (M–I)-Fragmentierung auf.

Die untersuchten Diazoverbindungen zeigen primär (M–N<sub>2</sub>)-Fragmentierung und sekundär Wasserstoffabspaltung. Diese Sekundärfragmente der Diazomethane **1c**–**6c** haben die Struktur eines Fluorenyl-Kations.

Fragmentierungsmechanismen und Vergleiche mit thermo- und photochemischen Reaktionen dieser Verbindungen werden diskutiert.

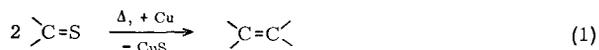
Verschiedene Autoren haben schon darauf hingewiesen, daß die Massenspektrometrie in enger Beziehung zur Photochemie steht. Bei einer Reihe von Verbindungen sind Parallelitäten zwischen der elektronenstoßinduzierten und photochemischen Fragmentierung festgestellt worden<sup>1)</sup>. Die in dieser Arbeit untersuchten Thioketone und Diazoverbindungen unterscheiden sich von den ihnen entsprechenden Ketonen vor allem durch besondere Reaktionsfreudigkeit. Schon thermisch werden die Diazoverbindungen und ein Teil der Thioketone mehr oder weniger leicht verändert, was bei den ihnen entsprechenden Ketonen nicht der Fall ist. Deshalb sollen diese Reaktionen in die vergleichenden Betrachtungen mit einbezogen werden. Dabei wollen wir untersuchen, inwieweit sich bei den sowohl durch Wärme als auch ionisierende oder nichtionisierende Strahlung hervorgerufenen chemischen Veränderungen Übereinstimmungen oder Unterschiede ergeben, die sich aber nicht auf den Reaktionsmechanismus und kinetischen Verlauf zu erstrecken brauchen. Bei den elektronenstoßinduzierten Fragmentierungen handelt es sich um monomolekulare, in der Gasphase ablaufende Prozesse.

<sup>1)</sup> W. Benz und H. Dürr, Tetrahedron [London] **24**, 6503 (1968), dort weitere Literaturangaben.

## Thermo- und Photochemie der nicht enolisierbaren Thioketone

### Thermochemisches Verhalten

Die Thermolyse von z. B. Thiobenzophenon (**1b**) führt zu Tetraphenyläthylen und elementarem Schwefel<sup>2)</sup>. Allgemeiner läßt sich die Äthylenbildung jedoch nach Schema (1) bei Gegenwart von Kupferpulver durchführen<sup>3)</sup>.



Die entsprechenden Ketone gehen diese Reaktion *nicht* ein.

### Photochemisches Verhalten

Bei Ausschluß von Sauerstoff und Abwesenheit von Reaktionspartnern werden bei der Einwirkung von Sonnen- oder UV-Strahlung sowohl die in dieser Arbeit behandelten nicht enolisierbaren Thioketone als auch die entsprechenden Ketone *nicht* verändert.

## Massenspektrometrie der nicht enolisierbaren Thioketone

### A. Thiobenzophenon und solche Derivate, bei denen die Thiocarbonylgruppe *nicht* Bestandteil eines Ringes ist

Das Massenspektrum des Thiobenzophenons (**1b**) zeigt ebenso die intensive Abspaltung eines Phenylrestes wie das des Benzophenons (**1a**). Das Spektrum des Thioketons **1b** unterscheidet sich jedoch erheblich von dem des Ketons **1a** durch das mit hoher relat. Intensität auftretende Fragment *m/e* 165, das ebenfalls bei der Fragmentierung des Benzophenonanils<sup>4)</sup> festgestellt worden ist. Es entsteht aus dem Thiobenzophenon unter Verlust von SH, wobei der dazugehörige metastabile Peak auf einen direkten Zerfallsprozeß des ionisierten Moleküls hinweist. Während die Thermolyse des Thiobenzophenons unter Schwefeleliminierung verläuft, liefert die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung kein Auftreten des (M – S)-Fragmentes, sondern ausschließlich M – SH.

Massenzahl und Summenformel des Fragmentes *m/e* 165 deuten auf die Struktur eines Fluorenyl-Kations hin. Sowohl bei thermischen als auch sonstigen chemischen Prozessen weist das Fluoren-Skelett eine bevorzugte Bildungstendenz auf, worauf wir später noch genauer eingehen. Photochemisch werden Stilben und seine Substitutionsprodukte in Phenanthren bzw. -Derivate übergeführt<sup>5)</sup>. Bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung des Stilbens ist wahrscheinlich gemacht, daß das Fragment *m/e* 165 die Struktur eines Fluorenyl-Kations besitzt. Es entsteht aus einem zunächst gebildeten Phenanthren-Kation durch dessen Umlagerung in 9-Methylfluoren-Kation und CH<sub>3</sub>-Abspaltung<sup>6)</sup>.

<sup>2)</sup> H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1582 (1928).

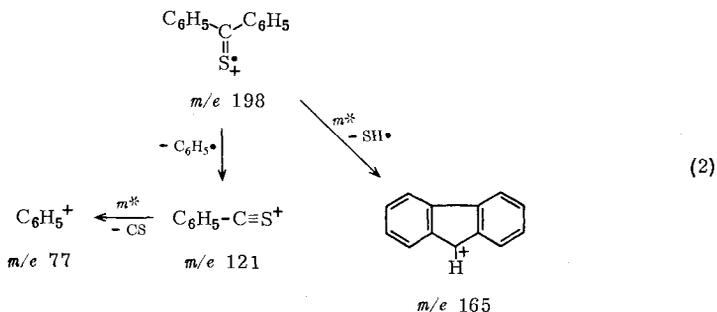
<sup>3)</sup> A. Schönberg in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 726, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>4)</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, S. 393, Holden-Day Inc., San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam 1967.

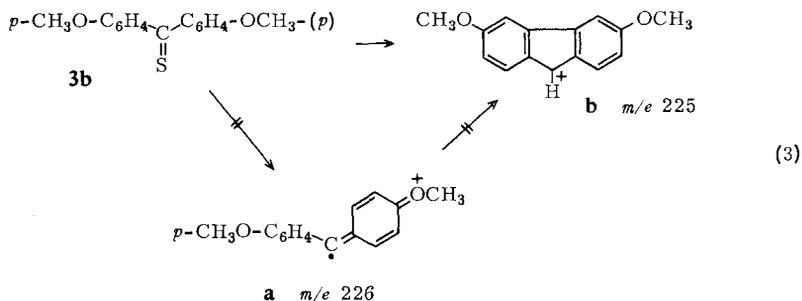
<sup>5)</sup> A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, S. 127, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

<sup>6)</sup> R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, Z. Naturforsch. **21 a**, 604 (1966).

Wird das Massenspektrum des Thiobenzophenons (**1b**) bei niedriger Elektronenstoßenergie (z. B. 14 eV) aufgenommen, so überwiegt ebenso wie beim Benzophenon (**1a**) die  $\alpha$ -Spaltung.



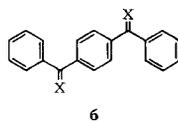
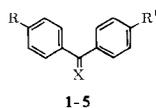
Das 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**3b**) zeigt einen dem Schema (2) analogen Fragmentierungsverlauf. Es unterscheidet sich gegenüber dem des 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**3a**) durch das mit hoher relat. Intensität auftretende Fragment  $m/e$  225 (M-SH). Ob die bei den Thioketonen **1b**–**6b** beobachtete SH-Abspaltung das Ergebnis eines *einzigsten* Zerfallsprozesses ist, oder ob die Fragmentierung so erfolgt, daß zuerst S abgespalten wird und nachträglich Stabilisierung unter Verlust eines Wasserstoffs erfolgt, muß diskutiert werden. Der Verlust von S würde beispielsweise beim 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**3b**) nach Schema (3) zu dem Fragment **a**  $m/e$  226 führen. Dieses angenommene Fragment **a** tritt aber bei den Spektren von Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylensulfid, dem entsprechenden Äthylen<sup>7)</sup> und 4,4'-Dimethoxy-diphenyldiazomethan (**3c**) tatsächlich auf und erweist sich als relativ stabil. Es zeigt nur sehr geringe Tendenz, sich unter Verlust eines Wasserstoffs in ein substituiertes Fluorenyl-Kation gemäß Schema (3) **a** nach **b** umzulagern. Das Fragment  $m/e$  226 tritt dagegen im Massenspektrum von **3b** nur in sehr geringem Maße auf.



Auch beim Thiobenzophenon (**1b**) tritt das analoge Zwischenfragment  $m/e$  166 *nicht* auf. Dieses wird aber z. B. aus Diphenyldiazomethan (**1c**) nach M-N<sub>2</sub> gebildet, und der Übergang zum Fluorenyl-Kation ist durch einen metastabilen Peak belegt.

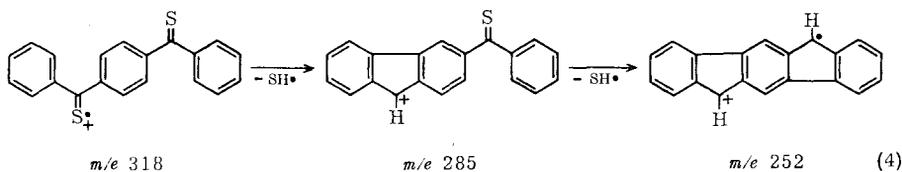
<sup>7)</sup> Über die Massenspektren dieser Verbindungsreihen berichten wir in Kürze ausführlich.

Tab. 1. Hauptfragmente der Massenspektren von 1–6



Verb.	X	R	R'	Summenformel	Temp. der Ionenquelle	Fragmente, in Klammern relat. Intensität in %
1a	O	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	80°	182 (42), 181 (5), 105 (100), 77 (46), 76 (10)
1b	S	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	50°	198 (100), 197 (26), 165 (96), 121 (92), 77 (30)
1c	N <sub>2</sub>	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	50°	194 (10), 166 (64), 165 (100), 139 (10), 115 (5), 113 (3)
2a	O	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	100°	212 (48), 211 (2), 180 (3), 135 (100), 105 (12), 92 (11), 77 (27)
2b	S	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> OS	70°	228 (100), 227 (17), 195 (63), 174 (9), 151 (43), 121 (18), 77 (12)
2c	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	70°	224 (20), 196 (100), 195 (14), 181 (51), 165 (27), 153 (50), 152 (58), 151 (14), 127 (12), 126 (10), 98 (16)
3a	O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	80°	242 (50), 241 (7), 211 (10), 199 (5), 135 (100), 107 (8), 105 (4), 92 (12), 77 (32)
3b	S	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S	120°	258 (100), 257 (10), 227 (16), 225 (64), 210 (14), 184 (5), 171 (10), 151 (50), 135 (41), 121 (7), 108 (10), 107 (6), 92 (8), 77 (10)
3c	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	110°	254 (9), 226 (100), 225 (6), 211 (71), 196 (4), 195 (9), 183 (15), 168 (15), 152 (16), 140 (18), 139 (24), 114 (10), 113 (19)
4a	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	180°	268 (86), 267 (22), 251 (12), 224 (22), 148 (100), 133 (8), 132 (6), 120 (18), 119 (16), 105 (11), 104 (9), 77 (13)
4b	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S	200°	284 (100), 283 (19), 267 (9), 251 (39), 240 (17), 235 (13), 224 (4), 164 (30), 148 (13)
5a	O	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	100°	227 (50), 152 (4), 150 (13), 135 (3), 105 (100), 104 (8), 77 (40), 76 (11)
5b	S	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S	140°	243 (100), 210 (20), 197 (17), 196 (17), 195 (7), 166 (8), 164 (10), 165 (7), 152 (16), 151 (6), 121 (61)
5c	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	110°	239 (17), 211 (65), 165 (100), 164 (52), 163 (30), 153 (6), 152 (11), 139 (14), 127 (4), 126 (5), 115 (10), 113 (4), 89 (5), 87 (7)
6a	O	—	—	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	165°	286 (35), 209 (41), 181 (7), 153 (4), 152 (8), 105 (100), 104 (12), 77 (87), 76 (25)
6b	S	—	—	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	170°	318 (80), 317 (7), 285 (15), 284 (10), 252 (20), 241 (19), 208 (7), 197 (21), 164 (10), 152 (7), 121 (100), 77 (26)
6c	N <sub>2</sub>	—	—	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	150°	282 (1), 254 (100), 252 (40), 151 (8)

Da Aromaten recht häufig (M–1)-Ionen aufweisen, wäre es auch denkbar, daß die SH-Abspaltung unter (M–1)-S-Fragmentierung verlaufen würde. Dafür fehlen als Hinweise z. B. metastabile Peaks. Interessant in diesem Zusammenhang ist das Spektrum des 1,4-Bis-thiobenzoyl-benzols (**6b**). Neben den in diesem Zusammenhang nicht näher diskutierten verschiedenen Fragmentierungswegen ist erwähnenswert, daß sowohl eine (M–SH)- als auch eine (M–2 SH)-Abspaltung erfolgt. Dabei entsteht nach Schema (4) ein dem Fluorenyl-Kation analoges Fragment *m/e* 252.



Für die Fragmentierung des Thiobenzophenons zum Fragment (M–SH) ist die Lokalisierung des Ladungsschwerpunktes in der Thiocarbonylgruppe anzunehmen. Die unten angegebene Abnahme der relat. Intensität der SH-Abspaltung in den Spektren von 4-Methoxy-thiobenzophenon (**2b**), 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**3b**) und 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (**4b**) kann durch die zusätzliche Möglichkeit, die positive Ladung innerhalb der Donatorsubstituenten zu lokalisieren, erklärt werden. Erwähnt werden muß an dieser Stelle, daß die unter SH-Abspaltung entstehenden Fragmente relativ stabil sind und ein weiterer Zerfall nur in geringem Maße eintritt.

	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>
(M–SH) %	96	63	64	39

Diese Abnahme der relat. Intensität findet eine Parallele in der Reaktivitätsabnahme bei den Umsetzungen dieser Thioketone mit Diaryldiazomethanen<sup>8)</sup> und gem. Dichloriden<sup>9)</sup>.

Im Spektrum des 4-Nitro-thiobenzophenons (**5b**) ist das Fragment (M–SH) mit 20% weniger intensiv als bei **1b**–**4b**. Andererseits ist bei **5b** die  $\alpha$ -Spaltung zum Fragment  $m/e$  121 ( $C_6H_5CS^+$ ) mit 61% relat. Intensität durch den Akzeptorsubstituenten begünstigt.

#### Fragmentierungsmechanismus

Die im Schema (2) wiedergegebene Fragmentierung gilt allgemein für die Thioketone **1b**–**6b**. Die aufgeführten Fragmente entstehen auf Grund der neben der Thiocarbonylgruppe stattfindenden  $\alpha$ -Spaltung und eines zweiten Zerfallsprozesses. Letzterer führt unter direkter Abspaltung des Sulfhydryl-Radikals zur Bildung eines Fluorenyl-Kations. Um diese Annahme weitgehend sicherzustellen, sind zum direkten Vergleich folgende Massenspektren untersucht worden.

1. Das in diesem Zusammenhang aufgenommene Massenspektrum von Diphenylketen (**15**) zeigt als Hauptfragment das unter (M–CO)–H-Abspaltung gebildete Fluorenyl-Kation. Dieser Fragmentierungsverlauf steht in Parallele zur Thermolyse des Diphenylketens, das bei 650–700° in Fluoren übergeführt wird<sup>10)</sup>.

2. Fluoren selbst geht unter (M–1)-Abspaltung in das Fluorenyl-Kation über.

3. 9-Mercapto-fluoren (**16**) spaltet, wie wir gefunden haben, in hohem Maße das Sulfhydryl-Radikal ab und bildet ebenfalls das Fluorenyl-Kation.

Der Vergleich dieser Spektren mit dem des Thiobenzophenons (**1b**) führt zu folgenden Ergebnissen: Die Massenspektren von **1b** und 9-Mercapto-fluoren (**16**) zeigen im

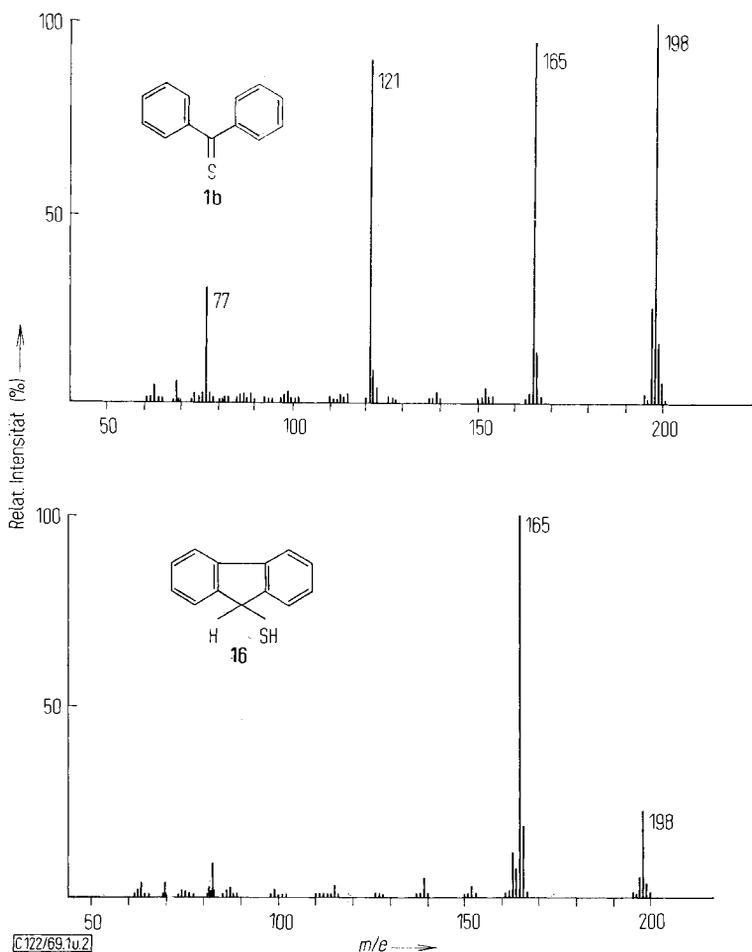
<sup>8)</sup> H. Staudinger und J. Siegart, *Helv. chim. Acta* **3**, 836 (1920).

<sup>9)</sup> A. Schönberg und E. Frese, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 697.

<sup>10)</sup> H. Staudinger und R. Endle, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 1437 (1913).

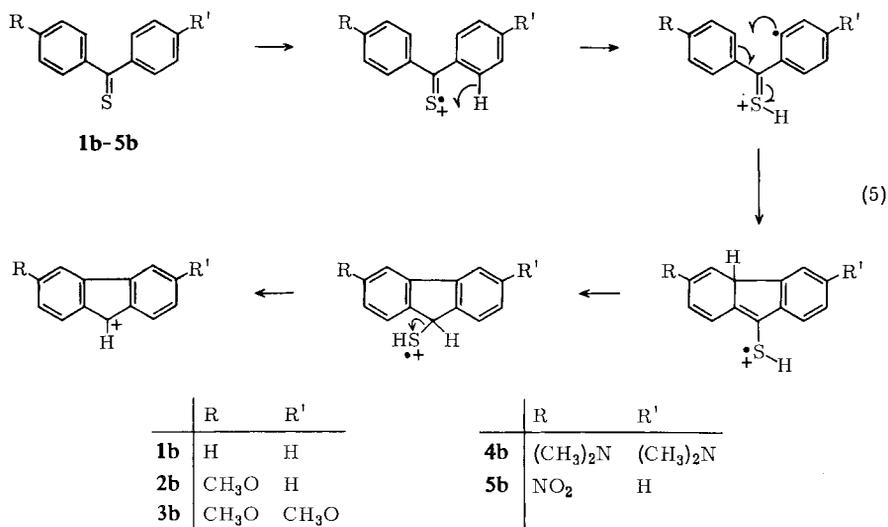
Bereich  $m/e$  60–165 *identische* Fragmentgruppen, ausgenommen die aus dem Thioketon durch  $\alpha$ -Spaltung entstandenen Massen 121 und 77. Gegenüber den Spektren des Fluorens und Diphenylketens zeigen sich zusätzliche Unterschiede bei den Massenzahlen 99, 98, die aber schwefelhaltigen Fragmenten zugeordnet werden müssen, und der Gruppe bei  $m/e$  152. Letztere ist charakteristisch für solche Fluorenderivate, bei denen das C-Atom 9 Bestandteil einer funktionellen Gruppe ist. Wir berichten darüber in einem anderen Zusammenhang.

Die herausgestellten Übereinstimmungen weisen nach unserer Ansicht darauf hin, daß vor der direkten Abspaltung des Sulfhydryl-Radikals die Umlagerungen und Cyclisierungen der Thioketone **1b**–**6b** in das Fluorensystem etwa nach Schema (5) schon stattgefunden haben müssen (Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1 (oben). Massenspektrum von **1b**

Abbild. 2 (unten). Massenspektrum von **16**



### B. Thioketone, bei denen die Thiocarbonylgruppe Bestandteil eines Ringes ist

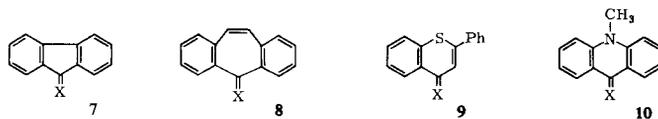
Die Fragmentierungen des Thiofluorenon (**7b**) und des 5-Thioxo-5*H*-dibenzo-[*a,d*]cycloheptens (**8b**) sind wie die ihrer O-Analogen **7a** und **8a** (siehe Tab. 2) vornehmlich durch die gleichen Zerfallstypen gekennzeichnet, wobei die Eliminierung von CS besonders charakteristisch ist. Neben dieser tritt bei den Thioketonen **7b** und **8b** zum Unterschied gegenüber den Ketonen **7a** und **8a** bevorzugt der Verlust von einem Wasserstoff auf, der zur Bildung von (*M*-1)-Fragmenten (**7b** 16 und **8b** 56%) führt. Auch bei diesen Thioketonen, wenn auch mit wesentlich geringerer relat. Intensität, ist eine (*M*-SH)-Fragmentierung zu beobachten. Im Gegensatz zu den unter A. abgehandelten Thioketonen erfolgt sie aus den (*M*-1)-Fragmenten unter anschließender Schwefel-Eliminierung, was durch die metastabilen Peaks belegt wird.

Eine ähnliche Verhalten ist bei den anschließend aufgeführten Derivaten der  $\gamma$ -Pyrone zu beobachten. So betragen die relat. Intensitäten der (*M*-1)-Fragmente von

Xanthon	( <b>11a</b> )	5%	Xanthion	( <b>11b</b> )	10%
10-Thioxanthon	( <b>12a</b> )	1%	Thioxanthion	( <b>12b</b> )	36%
1-Thio-flavon	( <b>9a</b> )	13%	Dithioflavon	( <b>9b</b> )	72%

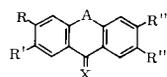
Beim 3,6-Dimethoxy-xanthon (**13a**) und dem entsprechenden Thioketon **13b** ist dieser Unterschied in der (*M*-1)-Fragmentierung nicht mehr vorhanden. Ebenso verhalten sich *N*-Methyl-acridon (**10a**) und das Thioketon **10b**. Beim 2,3;6,7-Bis-methylenedioxy-10-thioxanthon (**14a**) und dem Thioketon **14b** tritt die (*M*-1)-Fragmentierung kaum noch in Erscheinung. Das Verhalten dieser Verbindung läßt sich mit dem Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen im Molekül erklären. Eine bevorzugte Lokalisierung der Ladung im Molekül-Ion ist nicht mehr wahrscheinlich. Dadurch vergrößert sich die Zahl der möglichen Zerfallsrichtungen. Im Massenspektrum des Dithioflavons (**9b**) ist bemerkenswert, daß das Fragment *m/e* 152 (ca. 1%) entsprechend dem Fragment *m/e* 136 (46%), das im O-Analogen **9a** durch Abspaltung von Phenylacetylen gebildet wird, nur geringe relat. Intensität aufweist.

Tab. 2. Hauptfragmente der Massenspektren von 7–10



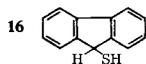
Verb.	X	Summenformel	Temp. der Ionenquelle	Fragmente, in Klammern relat. Intensität in %
7a	O	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	80°	180 (100), 152 (27), 151 (16), 150 (10), 126 (7), 76 (16)
7b	S	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> S	80°	196 (100), 195 (16), 163 (2), 152 (18), 151 (6), 126 (3)
7c	N <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	50°	192 (20), 164 (100), 163 (52), 137 (4)
8a	O	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	80°	206 (100), 178 (100), 176 (25), 151 (12), 150 (6)
8b	S	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	50°	222 (100), 221 (56), 189 (10), 187 (7), 178 (75), 176 (15), 152 (7), 151 (7), 150 (8)
8c	N <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	150°	218 (7), 190 (68), 189 (100), 188 (14), 187 (16), 163 (8)
9a	O	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> OS	100°	238 (100), 237 (13), 210 (60), 208 (8), 165 (10), 136 (46), 108 (31), 102 (4)
9b	S	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	160°	254 (100), 253 (72), 221 (15), 210 (12), 128 (5), 108 (10)
10a	O	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO	150°	209 (100), 208 (10), 194 (10), 181 (8), 180 (20), 166 (20), 152 (12), 140 (12), 139 (7), 90 (11), 77 (40), 76 (11)
10b	S	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NS	150°	225 (100), 224 (9), 210 (16), 209 (11), 181 (8), 180 (7), 166 (18)

Tab. 3. Hauptfragmente der Massenspektren von 11–16



11–14

Verb.	X	A	R	R'	R''	R'''	Summenformel	Temp. der Ionenquelle	Fragmente, in Klammern relat. Intensität in %
11a	O	O	H	H	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	110°	196 (100), 195 (5), 168 (37), 139 (33), 114 (6), 113 (5), 92 (7), 84 (10)
11b	S	O	H	H	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> OS	130°	212 (100), 211 (10), 168 (20), 139 (17), 106 (7)
12a	O	S	H	H	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> OS	140°	212 (100), 184 (21), 151 (3), 149 (8), 108 (3), 106 (4), 92 (10), 89 (5)
12b	S	S	H	H	H	H	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	140°	228 (100), 227 (36), 195 (4), 184 (24), 139 (8)
13a	O	O	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	160°	256 (100), 255 (6), 227 (5), 213 (13), 170 (5), 114 (8)
13b	S	O	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S	200°	272 (100), 256 (8), 242 (4), 213 (26), 198 (4), 185 (4), 170 (6), 158 (6), 114 (11)
14a	O	S	—OCH <sub>2</sub> O—	—OCH <sub>2</sub> O—			C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> S	160°	300 (100), 272 (11), 242 (7), 228 (5), 214 (9), 184 (9), 156 (10)
14b	S	S	—OCH <sub>2</sub> O—	—OCH <sub>2</sub> O—			C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	200°	316 (100), 284 (9), 258 (7), 214 (4), 201 (5), 200 (8), 158 (7), 156 (9)
15							C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O Diphenylketen	50°	194 (55), 166 (50), 165 (100), 139 (7), 115 (4)
16							C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	140°	198 (30), 197 (5), 165 (100), 163 (5), 152 (2)

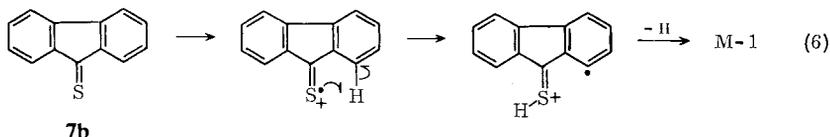


Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den Thioketonen **7b–14b** die Eliminierung von CS ebenso wie bei den Ketonen **7a–14a** die CO-Eliminierung die bevorzugte Fragmentierung ist. Neben dieser tritt eine mehr oder weniger starke (M–1)-Fragmentierung auf.

#### Fragmentierungsmechanismus

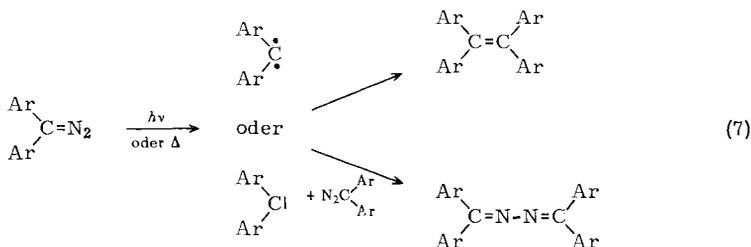
Für die Bildung des (M–1)-Fragmentes kann als erster Schritt auch hier die Übertragung eines Wasserstoffs zur ionisierten Thiocarbonylgruppe angenommen werden.

Die Abspaltung eines Wasserstoffs führt dann zu einem Fragment, das die Struktur eines Dehydroaromaten oder einer offenkettigen Verbindung haben kann, siehe Schema (6).



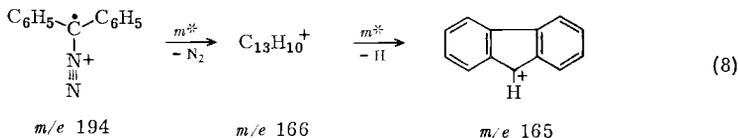
Neben dieser Fragmentierung und der Eliminierung von CS treten, wie Tab. 2 und 3 zeigen, auch noch andere Zerfallstypen auf, bei denen schwefelhaltige Bruchstücke beteiligt sind. Da diese aber nur eine untergeordnete Rolle spielen und die Deutung dieser Fragmente lediglich auf Vermutungen beruht, sollen sie in diesem Zusammenhang nicht weiter erörtert werden.

Die zuvor abgehandelten Ketone sowie Thioketone dienen unter anderem als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der ihnen entsprechenden Diazoverbindungen. Sowohl thermische Zersetzung<sup>11)</sup> als auch UV-Strahlung<sup>12)</sup> überführen Diaryldiazomethane nach Schema (7) primär in ein „Carben“ oder Diradikal, das bei Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner mit einem zweiten Teilchen unter Bildung eines Äthylens oder mit einem weiteren Molekül der Diazoverbindung zu einem Ketazin reagiert.



### Massenspektrometrie von Diaryldiazomethanen und Analogen

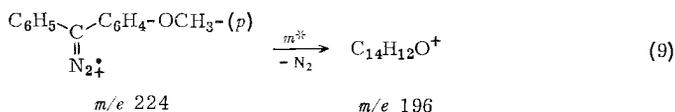
Die Fragmentierung von allen untersuchten Diazoverbindungen führt erwartungsgemäß zu dem Fragment  $M - N_2$ , das in einigen Spektren Basispeak ist, z. B. bei **2c**. In anderen Spektren wird durch nachträgliche Wasserstoffabspaltung aus dem Fragment  $M - N_2$  das Fragment  $(M - N_2) - H$  zum Basispeak, z. B. bei **1c**. Dieser Sekundärprozeß ist dann zu beobachten, wenn die Stabilität des primär entstehenden Fragments gering ist. Beim Diphenyldiazomethan (**1c**) führt die  $(M - N_2) - H$ -Fragmentierung nach Schema (8) zum Fluorenyl-Kation. Das Spektrum von **1c** stimmt im



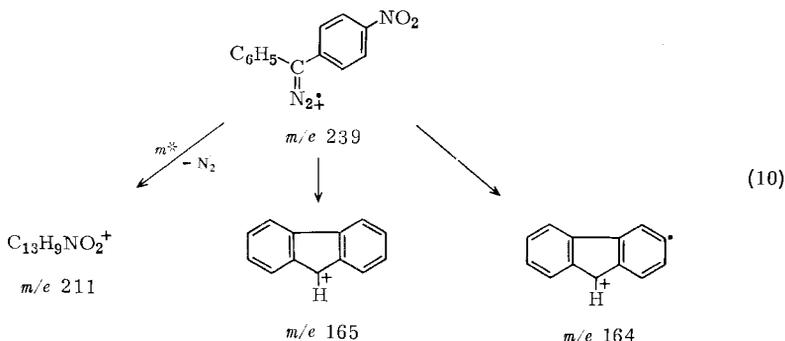
11) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/4, S. 611, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

12) I. c.<sup>5)</sup>, S. 274.

Massenbereich von  $m/e$  60–165 mit dem des Fluorens überein. Das massenspektrometrische Verhalten von **1c** entspricht damit dem des Diphenylketens. Für das Diphenyldiazomethan ist somit ebenfalls die Bildung des Fluorenyl-Kations bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung bewiesen. Während dieses aus der Diazoverbindung in zwei Fragmentierungsstufen gebildet wird, entsteht es aus z. B. Thio-benzophenon (**1b**) durch (M–SH)-Fragmentierung direkt. Trägt der Phenylkern einen Substituenten mit Donatorcharakter, so kann sich dadurch das primär entstehende Radikal-Kation, beispielsweise beim 4-Methoxy-diphenyldiazomethan (**2c**), durch Ladungsdelokalisierung stabilisieren, siehe Schema (9). Es zeigt deshalb wenig Tendenz, sich unter Wasserstoff-Eliminierung zum Fluorenyl-Kation umzulagern.



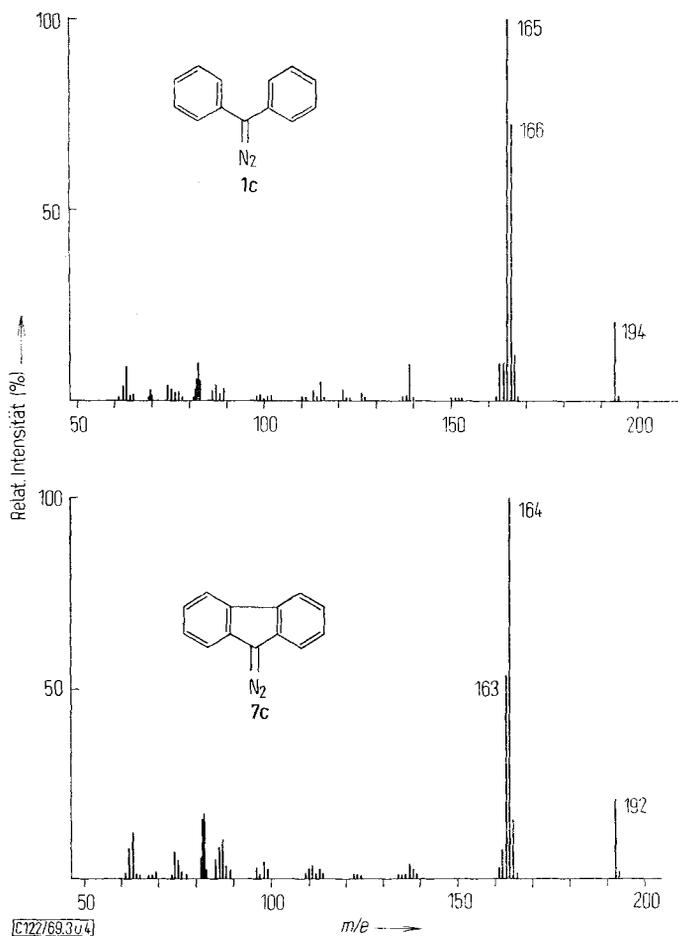
Eine solche Stabilisierung ist durch einen Substituenten wie z. B. die Nitrogruppe gemäß Schema (10) nicht mehr gegeben. Das als Basispeak auftretende Fragment  $m/e$



165 weist auf die leichte Abspaltung der Nitrogruppe hin, womit sich für das 4-Nitro-diphenyldiazomethan (**5c**) eine unter (M–N<sub>2</sub>)–NO<sub>2</sub> verlaufende Fragmentierung ergibt. Das beim 9-Diazo-fluoren (**7c**) auftretende Fragment (M–N<sub>2</sub>)–H von der Masse  $m/e$  163 (52%) besitzt vermutlich die Struktur eines Dehydrofluorenyl-Kations oder einer isomeren offenkettigen Verbindung (Abbild. 3 und 4).

Naheliegender ist die Frage, inwieweit auch Carben-Kationen als Strukturen bei diesen Fragmentierungen diskutiert werden können. Über solche Strukturen im angeregten Zustand weiß man jedoch zu wenig. Um diese Frage beantworten zu können, reichen die experimentellen Unterlagen nicht aus. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Massenspektrum des 1,4-Bis-[ $\alpha$ -dialzo-benzyl]-benzols (**6c**). Basispeak ist das Fragment M – 2 N<sub>2</sub>, das möglicherweise Carben und Radikal-Kation ist.

*Fragmentierungsmechanismus:* Über den Fragmentierungsmechanismus lassen sich ohne weitere Untersuchungen keine genauen Aussagen machen. Interessant ist vor allem die Frage, ob für die elektronenstoßinduzierte Abspaltung des Stickstoffs die Umlagerung des Molekel-Ions eine notwendige Voraussetzung ist. Sowohl die Diaryldiazomethane **1c**–**6c** als auch die cyclischen Verbindungen **7c** und **8c** weisen inten-



Abbild. 3 (oben). Massenspektrum von 1c

Abbild. 4 (unten). Massenspektrum von 7c

sive (M—N<sub>2</sub>)-Fragmente auf. Die hohe relat. Intensität des instabilen Fragments *m/e* 166 aus 1c und 15 kann mit der durch Entstehen der Neutralkmoleküle N<sub>2</sub> bzw. CO günstigen Energiebilanz dieser Spaltungsprozesse zu erklären sein. Es ist zu überlegen, ob auch eine Abspaltung von Stickstoff ohne eine vorausgehende Umlagerung des Molekül-Ions erfolgen kann. Das gilt besonders für die Diaryldiazomethane, deren Substituenten Donatoreigenschaften haben. Der Fragmentierungsmechanismus ist vermutlich verschieden von dem der Thioketone. Die primäre N<sub>2</sub>-Abspaltung in den Massenspektren entspricht formal der thermischen und photochemischen Zersetzung.

### Massenspektren der Ketone

In den Tabellen sind die Spektren der den Thioketonen und Diazoverbindungen analogen Ketone aufgeführt. Sie sind zu Vergleichszwecken vermessen worden, obwohl ihre Spektren zum Teil in der Literatur schon beschrieben sind.

## Darstellung der untersuchten Verbindungen

Die *Thioketone* sind mit Ausnahme des 4-Nitro-thiobenzophenons (**5b**) nach der Literatur hergestellt worden. **5b**, als grünblaue Substanz mit dem Schmp. 124° beschrieben<sup>13)</sup>, weist einen erheblichen Anteil an 4-Nitro-benzophenon (**5a**) auf und ist für eine genaue Vermessung ungeeignet. Wir haben es deshalb nach der Xanthogenatmethode<sup>14)</sup> aus dem gem. Dichlorid in siedendem DMF hergestellt. Auf Grund der erheblichen Sauerstoffempfindlichkeit haben wir **5b** aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser in nahezu reiner Form gefällt und sofort vermessen.

Die Diazoverbindungen haben wir aus den Hydrazonen nach der HgO-Methode durch Übertragung der in l. c.<sup>15)</sup> beschriebenen Vorschrift hergestellt. Dieses gilt auch für solche Diazomethane, die schon nach anderen Darstellungsverfahren gewonnen worden sind. Bemerkenswert ist, daß dabei z. B. **8c** in nahezu quantitativer Ausbeute, Schmp. 71–73° (Lit.<sup>16)</sup>: Ausb. 25%, Schmp. 62°), erhalten werden konnte. Das für diese Umsetzung benötigte Hydrazon ist durch Einwirkung von 80proz. Hydrazinhydrat auf das Thioketon leicht zu gewinnen.

9-Mercapto-fluoren (**16**)<sup>17)</sup> wurde aus dem Di-[fluorenyl-(9)]-disulfid mit Hilfe von Natriumboratanat hergestellt.

Herrn Professor Dr. F. Bohlmann sind wir für großzügige Förderung, der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung des Massenspektrometers sowie dem *Herrn Senator für Wirtschaft*, Berlin, für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MS 9 der Firma AEI, Manchester, aufgenommen. Die Substanzproben wurden durch Direkteinlaß in die Ionenquelle verdampft. Die Elektronenenergie betrug 70 eV. Die Temperaturen des Einlaßsystems sind in den Tabellen angegeben, ebenso alle Fragmente, die 5% und mehr betragen. Die mit geringerer Intensität angegebenen Peaks sind solche, die für den Fragmentierungsvorgang besondere Bedeutung haben.

*Darstellung der Thioketone:* Folgende Thioketone erhielten wir nach der Literatur: **1b**<sup>18)</sup>, **7b**<sup>19)</sup>, **2b**, **3b**, **4b**, **6b** und **8b**–**14b**<sup>14)</sup>.

4-Nitro-thiobenzophenon (**5b**) wurde nach der Xanthogenatmethode<sup>14)</sup> hergestellt: 2.82 g (0.01 Mol) *Dichlor-phenyl-[4-nitro-phenyl]-methan*<sup>20)</sup> wurden mit 1.6 g (0.01 Mol) *Kalium-xanthogenat* in 75 ccm absol. DMF unter Reinstickstoff bei Feuchtigkeitsschluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Durch Versetzen mit Wasser fiel ein tiefblaues Öl aus, das sofort vermessen wurde. In Lösung ist **5b** sauerstoffempfindlich. Je nach Einwirkungszeit entstehen blaugrüne, bei 90 und 120° schmelzende Kristalle, die mehr als 50% des Ketons **5a** enthalten. Der in l. c.<sup>13)</sup> angegebene Schmp. 124° kann von uns nicht bestätigt werden.

13) G. Sartori und C. Furlani, *Ann. Chimica* **44**, 113 (1954).

14) A. Schönberg und E. Frese, *Chem. Ber.* **101**, 701 (1968).

15) A. Schönberg und E. Frese, *Chem. Ber.* **95**, 2810 (1962).

16) S.-I. Murahashi, I. Moritani und M. Nishino, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1257 (1967).

17) Mabel M. Klenk, C. M. Suter und S. Archer, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3846 (1948).

18) H. Staudinger und H. Freudenberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1576 (1928).

19) E. Campaigne und W. Reid jr., *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 769 (1946).

20) G. Schroeter, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 3360 (1909).

*Darstellung der Diazomethane:* Alle untersuchten Diazoverbindungen stellten wir aus den Hydrazonen nach der HgO-Methode durch Übertragung der in l. c.<sup>15)</sup> beschriebenen Vorschriften her. Als Lösungsmittel können Benzin, Benzol oder Glykoldimethyläther verwendet werden. Bei **5c** und **8c** ergaben sich Unterschiede hinsichtlich der beschriebenen Schmelzpunkte. **5c** wurde aus Glykoldimethyläther umgelöst, Schmp. 80–84° (Lit.<sup>21)</sup>: 70–78°). **8c** wurde aus Benzin (60–70°) umgelöst. Ausb. über 90%, Schmp. 71–73° (Lit.<sup>16)</sup>: Ausb. 25%, Schmp. 62°).

*Hydrazon des 5-Oxo-5H-dibenzo[a,d]cycloheptens („Dibenzosuberenons“):* 2.22 g (0.01 Mol) 5-Thioxo-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**8b**) in 75 ccm Benzol und 25 ccm Äthanol wurden bei 40–50° tropfenweise mit einer 80proz. Hydrazinhydrat-Lösung versetzt. Dabei entwickelte sich rasch Schwefelwasserstoff. Die Zugabe erfolgte so lange, bis die Lösung hellgelb geworden war. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. von den Lösungsmitteln befreit und das Hydrazon als zurückbleibendes hellgelbes Öl erhalten.

*9-Mercapto-fluoren (16):* 3.94 g (0.01 Mol) Di-[fluorenyl-(9)]-disulfid<sup>22)</sup> in 75 ccm DMF wurden portionsweise während 15 Min. mit einem Überschuß Natriumborant versetzt. Nach weiteren 15 Min. wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in 1 l ca. 5proz. Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit wurde **16** abfiltriert und aus Äthanol umgelöst. Ausb. 3.7 g (93%), Schmp. 104–105° (Lit.<sup>17)</sup>: 105–106°).

<sup>21)</sup> R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, Chem. Ber. **93**, 1425 (1960).

<sup>22)</sup> E. Bergmann und J. Hervey, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 913 (1929).