

Dieter Hasselmann und Wolfgang Kirmse

## Synthese und Massenspektrometrie deuterierter Methyl-allyl-äther

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)<sup>1)</sup>

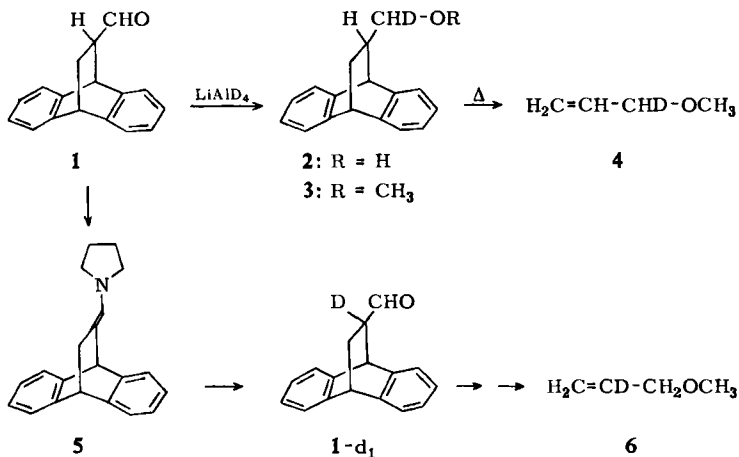
(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

3-Methoxy-propen-3-d<sub>1</sub> (4), 3-Methoxy-propen-2-d<sub>1</sub> (6) und 3-Methoxy-propen-1-d<sub>1</sub> (8) wurden dargestellt. Der Bruch der C-2–C-3-Bindung unter Elektronenstoß erfolgt nach Umverteilung des Deuteriums im Molekül-Ion, die in der Reihenfolge 4 ≈ 6 > 8 abnimmt.

### Synthesis and Investigation of Deuterated Allyl Methyl Ether in the Mass Spectrometer

3-Methoxypropene-3-d<sub>1</sub> (4), 3-methoxypropene-2-d<sub>1</sub> (6) and 3-methoxypropene-1-d<sub>1</sub> (8) have been synthesized. Fragmentation at the C-2–C-3 bond under electron impact proceeds after redistribution of the deuterium within the molecular ion which decreases in the order 4 ≈ 6 > 8.

Die Massenspektren niedermolekularer Äther sind durch Fragmente gekennzeichnet, die durch Spaltung einer dem Sauerstoff benachbarten C–C-Bindung entstehen<sup>2)</sup>. Bei 1-deuterierten 1-Methoxy-butanen enthielt die Bandengruppe  $m/e = 45-47$  (H<sub>3</sub>C–O–CH<sub>2</sub><sup>+</sup> und dessen deuterierte Analoge) das gesamte Deuterium<sup>3)</sup>. Bei ähnlich glatt verlaufender Fragmentierung deuterierter Methyl-allyl-äther würde



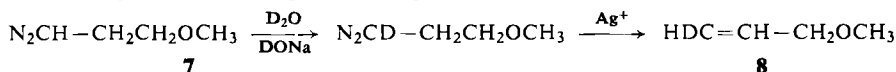
<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

<sup>2)</sup> F. W. McLafferty, *Analytic. Chem.* **29**, 1782 (1957).

<sup>3)</sup> W. Kirmse und H. A. Rinkler, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 57 (1967).

sich eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Deuterium-Verteilung ergeben, die für uns im Zusammenhang mit den Reaktionen deuterierter Allyldiazonium-Ionen<sup>4)</sup> interessant war. Wir haben daher spezifisch deuterierte Methylallyl-äther dargestellt und ihre Massenspektren aufgenommen.

Das Diels-Alder-Addukt aus Acrolein und Anthracen (**1**) wurde mit Lithiumaluminiumdeuterid zum Alkohol **2** reduziert und dieser mit Diazomethan und Tetrafluoroborsäure methyliert. Pyrolyse von **3** ergab 3-Methoxy-propen-3-d<sub>1</sub> (**4**). Die Synthese von 3-Methoxy-propen-2-d<sub>1</sub> (**6**) ging ebenfalls von **1** aus, das durch Deuterolyse seines Enamins **5** in  $\alpha$ -Stellung deuteriert wurde. Durch Reduktion mit Lithiumalanat, Methylierung und Pyrolyse gelangten wir zu **6**. Zur Darstellung von 3-Methoxy-propen-1-d<sub>1</sub> (**8**) nutzten wir den Austausch des CHN<sub>2</sub>-Wasserstoffs von Diazoalkanen in alkalischer Lösung<sup>3)</sup>. 3-Methoxy-1-diazo-propan (**7**) wurde mit D<sub>2</sub>O/DONa behandelt und anschließend in aprotischer Lösung mit Silbersulfat zersetzt<sup>5)</sup>. Durch Wasserstoffverschiebung in einer carbenoiden Zwischenstufe entstand **8**; der Deuteriumgehalt betrug allerdings nur 40%.



Zur Bestimmung des Deuteriumgehalts von **4**, **6** und **8** wurde bei jeder Analyse die markierte und die nicht markierte Verbindung unter gleichen Bedingungen vermessen. Zur weitgehenden Unterdrückung des (M-1)-Peaks wurde mit niedriger Elektronenenergie (je nach Charakteristik der Ionenquelle 6.5–10 eV) gearbeitet. Die Fragmentierung wurde mit Elektronenenergien von 30–70 eV untersucht. Das Verhältnis der Peaks  $m/e$  45 und 46 (CH<sub>3</sub>O–CH<sub>2</sub><sup>+</sup> und CH<sub>3</sub>O–CHD<sup>+</sup>) war in diesem Bereich von der Elektronenenergie unabhängig.

Tab. Fragmentbildung deuterierter Methyl-allyl-äther

Verbindung	D-Gehalt (g-Atom/Mol)	$\left[ \frac{46}{45} \right]_{\text{theor.}}^{\text{a)}$	$\left[ \frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}}^{\text{b)}$
H <sub>2</sub> C=CH–CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00
<b>4</b>	0.961	24.6	4.24
<b>6</b>	0.780	0.00	0.139
<b>8</b>	0.395	0.00	0.050

<sup>a)</sup> Erwartetes Intensitätsverhältnis der Peaks  $m/e$  46 und 45 ohne D-Verteilung im Molekül-Ion.

<sup>b)</sup> Gefundenes Intensitätsverhältnis der Peaks  $m/e$  46 und 45.

Wie die Tab. zeigt, wurden im Methoxymethyl-Fragment aus **4** nur 84.2% des ursprünglich dort vorhandenen Deuteriums gefunden. Die Methoxymethyl-Fragmente aus **6** und **8**, welche deuteriumfrei sein sollten, enthielten 15.6% bzw. 12.1% des Deuteriums aus der 2- bzw. 1-Stellung. Diese Deuterium-Verteilung kann nicht mit cyclischen Mechanismen erklärt werden, sondern gehört in die Gruppe der „statistischen Umlagerungen“<sup>6)</sup>. Das Auftreten solcher Prozesse bei Allyläthern im

<sup>4)</sup> W. Kirmse, D. Hasselmann und U. Seipp, Chem. Ber. **105**, 850 (1972), vorstehend.

<sup>5)</sup> W. Kirmse und K. Horn, Chem. Ber. **100**, 2698 (1967).

<sup>6)</sup> F. W. McLafferty, Analytic. Chem. **31**, 82 (1959).

Gegensatz zu Alkyläthern dürfte mit dem erschwerten Bruch der Bindung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atom zusammenhängen ( $C_2H_3-CH_3$  92 kcal/Mol gegenüber  $C_2H_5-CH_3$  85 kcal/Mol<sup>7)</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. U. Zahorszky und Herrn K. Kunkel für Mithilfe bei der Aufnahme der Massenspektren.

### Beschreibung der Versuche

*3-Methoxy-propen-3-d<sub>1</sub>* (4): 10.0 g (42.7 mMol) **1**<sup>8)</sup> in 60 ccm Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren während 2 Stdn. zu 0.6 g (14.3 mMol) *LiAlD<sub>4</sub>* in 430 ccm Tetrahydrofuran, erhitze 15 Stdn. unter Rückfluß und zersetzte mit 10proz. Schwefelsäure. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans bei 30° wurde der Rückstand viermal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase mit 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Ausb. 7.4 g (73%) **2**, Schmp. 107–108° (aus Äther/Petroläther). Lit.-Schmp.<sup>9)</sup> der undeutierten Verbindung 110°.

Zu 3.0 g (12.7 mMol) **2** in 40 ccm Methylenchlorid und 0.28 mMol *Tetrafluoroborsäure* in 2.75 ccm Äther/Methylenchlorid (3:1) tropfte man unter Rühren und Eiskühlung eine aus 6.1 g (60 mMol) Nitrosomethylharnstoff, 30 ccm 40proz. Kalilauge und 100 ccm Methylenchlorid bereitete *Diazomethan*-Lösung. Nach Stehenlassen über Nacht wurde filtriert, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das ölige, langsam erstarrende Rohprodukt wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.4 g **3** (77%), Schmp. 78°.

$C_{18}H_{18}O$  (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25  
(undeuterte Verbindung) Gef. C 86.35 H 7.23

2.0 g (8 mMol) **3** in einer kleinen Destillationsapparatur mit 10-cm-Vigreux-Kolonnen wurden in ein auf 280° geheiztes Metallbad getaucht und die Temp. rasch auf 350–360° gesteigert. In der gut gekühlten Vorlage kondensierten 477 mg (83%) **4**. Von geringen Verunreinigungen wurde **4** durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 × 200 cm, 15% Polyäthylenglykol 20000 auf Kieselsgur, 50°, 0.5 atü Helium) abgetrennt.

*3-Methoxy-propen-2-d<sub>1</sub>* (6): 40 g (0.17 Mol) **1**, 14.6 g (0.21 Mol) *Pyrrrolidin*, 0.17 ccm *Ameisensäure* und 150 ccm Toluol wurden 4 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt und anschließend i. Vak. eingedampft. Das rohe **5** wurde abgesaugt, mit wenig Toluol gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Äther umkristallisiert. Ausb. 34 g (70%), Schmp. 117–118°.

$C_{21}H_{21}N$  (287.4) Ber. C 87.76 H 7.37 N 4.87 Gef. C 87.39 H 7.30 N 4.85

Zu 15 g (52 mMol) **5** in 275 ccm Äther tropfte man unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß eine Mischung von 3.66 g (60 mMol) *Deuteroessigsäure* und 6.0 g (0.3 Mol) *D<sub>2</sub>O*, erhitze 3 Stdn. unter Rückfluß, versetzte mit 200 ccm Wasser, trennte die Ätherphase ab und schüttelte noch dreimal mit je 50 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und auf wenige ccm eingengt. **1-d<sub>1</sub>** wurde abgesaugt und über Silicagel getrocknet; Ausb. 8.8 g (72%), Schmp. 92–95°, Lit.-Schmp.<sup>8)</sup> der undeutierten Verbindung 95–96°.

Die Umwandlung von **1-d<sub>1</sub>** in **6** durch Reduktion mit Lithiumalanat, Methylierung und Pyrolyse folgte den Angaben für **4**.

<sup>7)</sup> S. W. Benson, J. chem. Educat. **42**, 502 (1965).

<sup>8)</sup> F. Weiss und R. Rusch, Bull. Soc. chim. France **1964**, 550.

<sup>9)</sup> P. D. Bartlett und F. A. Tate, J. Amer. chem. Soc. **75**, 91 (1953).

3-Methoxy-propen-1- $d_1$  (**8**): Zu 368 mg (0.016 g-Atom) Natrium in 10 ccm 1,2-Dimethoxyäthan tropfte man bei 0° langsam 8 ccm  $D_2O$  und anschließend 2.5 g (15.5 mMol) *N-Nitroso-N-[3-methoxy-propyl]-harnstoff*<sup>10)</sup> in 30 ccm Dimethoxyäthan. Nach 30 Min. Rühren gab man Kaliumcarbonat zu, trennte die obere, orangegelb gefärbte Phase ab und tropfte sie auf einige Spatelspitzen Silbersulfat (lebhaftes Stickstoffentwicklung, Abscheidung von Silber). Durch fraktionierte Destillation wurde **8** angereichert und aus den ersten 17 ccm Destillat durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **4**) rein gewonnen.

Massenspektren wurden mit einem Atlas CH4-Gerät aufgenommen; Probeneinführung als Gas ohne Heizung der Ionenquelle. Mit undeutertem 3-Methoxy-propen wurden jeweils die zur Unterdrückung des ( $M-1$ )-Peaks notwendigen Bedingungen eingestellt (Elektronenenergie 6.5–10 eV) und anschließend die deuterierten Äther vermessen. Die Bruchstückbildung wurde bei 30, 40, 50, 60 und 70 eV untersucht; eine systematische Abhängigkeit war nicht festzustellen; die Tab. enthält Mittelwerte (Abweichung der Einzeldaten 1–2%).

<sup>10)</sup> W. Kirmse, H. J. Schladetsch und H. W. Bücking, Chem. Ber. **99**, 2579 (1966).