

91. Vergleichende Untersuchung von Reaktivitäten und Ionenstrukturen beim monomolekularen Abbau isomerer Hydroxyzimtsäuremethylester unter Elektronenbeschuss

von Thomas Kuster, Hugo Mändli, Richard Robbiani und Josef Seibl

Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich, Universitätsstrasse 16, 8092 Zürich

(10.XI.77)

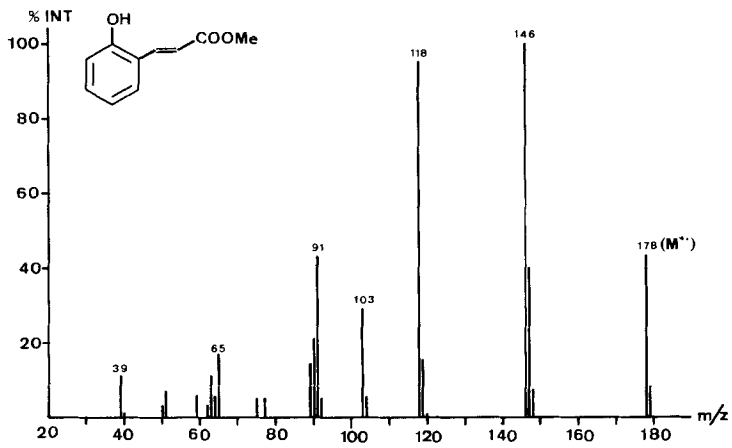
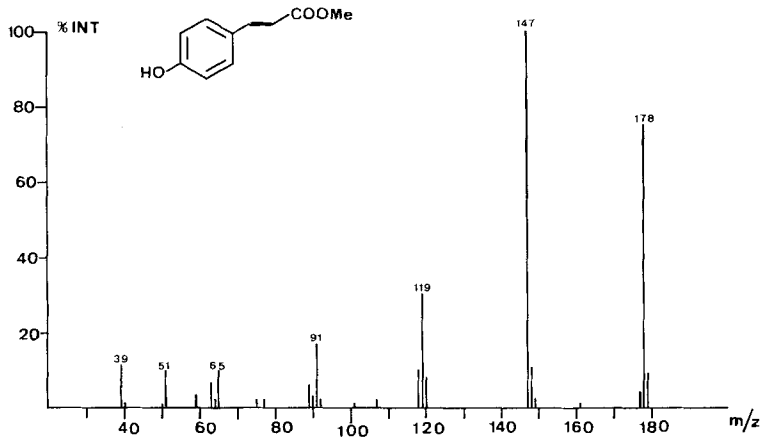
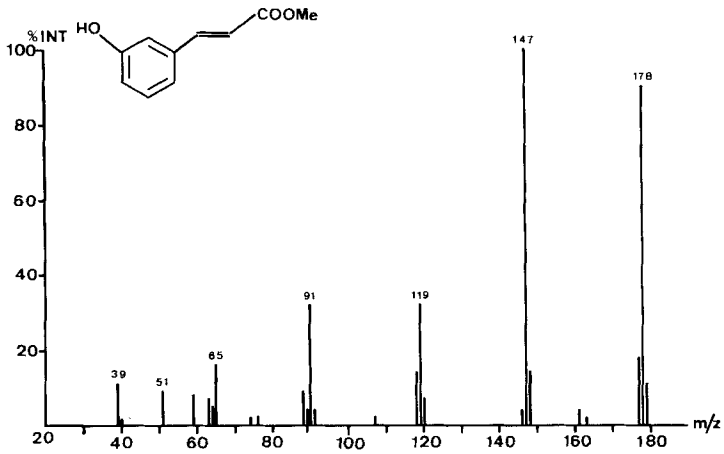
Comparative investigation of reactivities and ion structures upon electron impact induced degradations of the isomeric hydroxy cinnamic acid methyl esters

Summary

By analysis of energy release data in metastable peaks it is shown that *m*- and *p*-hydroxy cinnamic acid methylesters retain specific structural features upon degradation under electron impact, although their spectra are very similar and the shapes of the metastable peaks due to the initial methoxy cleavage are identical. A pronounced charge radical localization in the molecular ion is indicated. The *o*-isomer is found to yield a coumarin type structure by elimination of methanol, whose further degradation by decarbonylation involves at least three different mechanisms. The resulting ion structures are different from benzofuran.

Einleitung. - Die Messung der beim dissoziativen Abbau metastabiler Ionen freiwerdenden Energie und ihrer Verteilung in den Produkten ist eine der empfindlichsten und zuverlässigsten Methoden, um über Mechanismen, Übergangszustände und Produktstrukturen mehr als spekulative Aussagen zu machen [1-3]. Wir haben mit dieser modernen Messtechnik die isomeren Hydroxyzimtsäuremethylester vergleichend untersucht, um festzustellen, ob den Abbauprodukten definierte Ionenstrukturen zugeordnet werden können oder ob gemeinsame Zwischenprodukte entstehen.

Die unter analytischen Standardbedingungen aufgenommenen Spektren der *m*- und *p*-Isomeren (*Fig. 1a* und *1b*) gleichen einander so stark, dass die Annahme einer Tautomerisierung zu gleichen Zwischenprodukten naheliegt. Das Spektrum des *o*-Isomeren (*Fig. 1c*) unterscheidet sich dagegen wesentlich davon, da prominente Fragmente auftreten, die durch Eliminierung von Methanol und nachfolgende Decarbonylierung entstanden sind. Nach üblichen Vorstellungen über den Ablauf der von einem «*o*-Effekt» bestimmten Eliminierung könnte das Produkt die Struktur eines Cumarins besitzen, das seinerseits durch Decarbonylierung zu Benzofuran führen könnte. Die Spektren dieser möglichen Abbauprodukte sind in *Figur 1d* und *1e* wiedergegeben. Die Annahmen werden durch vergleichende detaillierte Analyse der Übergangssignale geprüft.

Fig. 1a-1c. Massenspektren der *m*-, *p*- und *o*-Hydroxycinnäuremethylester

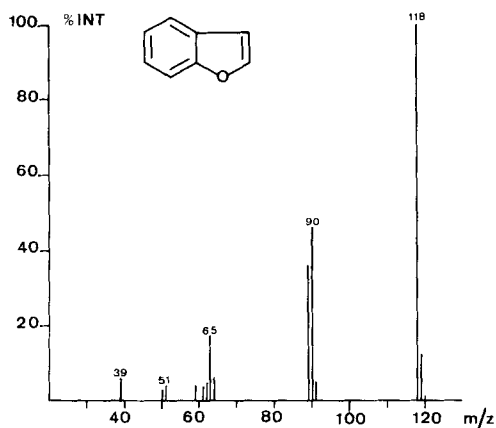
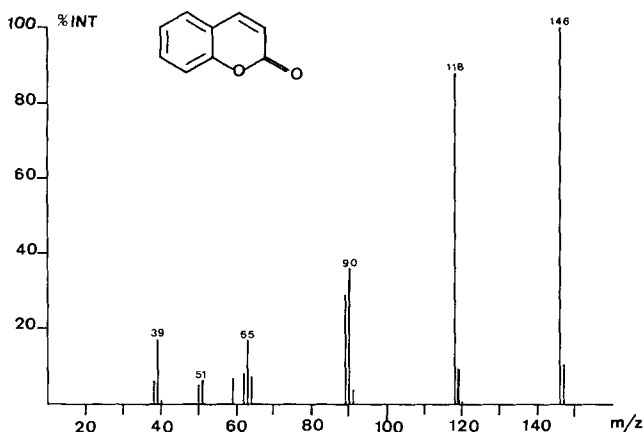


Fig. 1d und 1e. Massenspektren von Coumarin und Benzofuran

Experimentelles. - Hydroxyzimtsäuren, Coumarin und Benzofuran sind kommerzielle Produkte (*Fluka*). Die Säuren wurden nach Standardmethoden verestert, alle Messproben wurden für die Untersuchung gas-chromatographisch gereinigt. Die Massenspektren wurden an einem Gerät *Hitachi* RMU-6M bei 70 eV Ionisationsenergie und 180° Quelltemperatur aufgenommen. Die Pikformanalyse für die Bestimmung der freiwerdenden kinetischen Energie und der Energieverteilungskurven wurden an einem *AEI* MS 5074 durchgeführt nach einem Verfahren, das in unserem Laboratorium entwickelt wurde und an anderer Stelle näher beschrieben wird¹⁾. Betriebsbedingungen der Ionenquelle sind die gleichen wie bei der Aufnahme der Spektren.

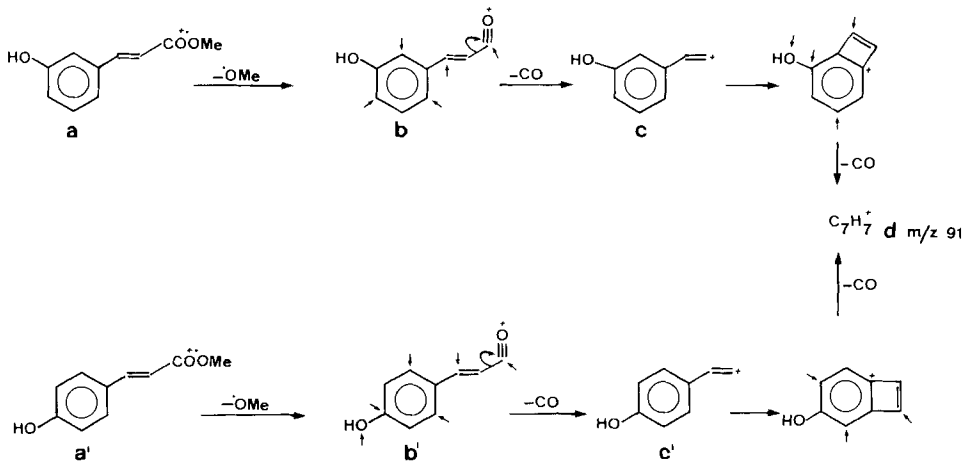
¹⁾ *H. Mändli, R. Robbiani, Th. Kuster und J. Seibl*, in Vorbereitung. Das Verfahren besteht im wesentlichen aus einer computergesteuerten akkumulierenden Acquisition der Signale aus Übergängen metastabiler Ionen im ersten feldfreien Raum in repetitiven Durchläufen der Beschleunigungsspannung, Glättung der Daten, multiparametrischer Kurvenanpassung an eine mathematische Funktion $y = f(x)$ und Berechnung der Energieverteilungsfunktion aus der resultierenden Kurve.

Resultate und Diskussion. - 1. *m*- und *p*-Hydroxyzimtsäuremethylester. Die gefundenen Messwerte für die mittlere freiwerdende Energie $T_{0,5}$ der untersuchten Übergänge sind in *Tabelle 1* zusammengefasst. *Schema 1* zeigt die zugrundeliegenden Prozesse.

Tabelle 1. Freiwerdende kinetische Energie ausgewählter metastabiler Übergänge aus m- bzw. p-Hydroxyzimtsäuremethylester

Verbindung	m_1	m_2	m_3	Übergang	$T_{0,5}$ [meV]
<i>m</i> -Hydroxyzimtsäuremethylester	178	147	31	a → b	22
	147	119	28	b → c	94
	119	91	28	c → d	190
<i>p</i> -Hydroxyzimtsäuremethylester	178	147	31	a' → b'	24
	147	119	28	b' → c'	113
	119	91	28	c' → d	265

Schema 1



Die Signale für die Methoxylabspaltung $a \rightarrow b$ bzw. $a' \rightarrow b'$ aus den Molekel-Ionen sind für die beiden isomeren Verbindungen praktisch identisch in Form und Betrag der freiwerdenden Energie, ebenso die Signale für die nachfolgende erste Decarbonylierung $b \rightarrow c$ bzw. $b' \rightarrow c'$. Man könnte aus dieser Übereinstimmung schliessen, dass die Molekel-Ionen der beiden Verbindungen zu einer gemeinsamen Struktur isomerisiert wurden, wenn nicht die weitere Decarbonylierung $c \rightarrow d$ bzw. $c' \rightarrow d$ einen prägnanten Unterschied der freiwerdenden Energiebeträge für die beiden Isomeren zeigen würde. Das Endprodukt der Abbausequenzen ist ein Kohlenwasserstoff-Ion m/z 91 ($C_7H_7^+$), von dem man annehmen kann, dass es bei beiden Isomeren die gleiche Struktur besitzt, weil alle Folgeprodukte (m/z 90, 89, 65, 63, 39) die gleiche relative Intensität zu m/z 91 aufweisen.

Wenn die Endprodukte identisch sind, bedeutet der Unterschied in der freiwerdenden kinetischen Energie bei ihrer Entstehung, dass die Strukturen c und c' bzw.

ihre Energieinhalte verschieden sein müssen. Dann können aber auch die reaktiven Zwischenprodukte b und b' nicht identisch sein. Das heisst, dass differenzierende Merkmale der Ausgangsstrukturen a und a' in allen Abbaustufen bis zum Kohlenwasserstoff-Ion $C_7H_7^+$ erhalten bleiben, trotz der Ähnlichkeit der Spektren und der übereinstimmenden Energieverteilung in den Übergangssignalen der ersten beiden Reaktionsschritte. Eine Erklärung für dieses Phänomen bietet die Annahme, dass in den reaktiven Molekel-Ionen, deren Abbau auf der gegebenen Zeitskala zu beobachten ist, Ladungs- und Radikalzentrum ausgeprägt in der funktionellen Gruppe lokalisiert sind und die Reaktion steuern, und sich erst nach Ablauf der zweiten Stufe über den Rest der Molekel delokalisieren. Bei einer früheren Delokalisierung sollte man für b' - wegen der Beteiligung des Hydroxylsauerstoffatoms und einer zusätzlichen Grenzstruktur (in *Schema 1* durch Pfeile angedeutet) - ein tieferes Energieniveau erwarten und damit eine grössere Aktivierungsenergie der Rückreaktion und, als Folge, einen grösseren Betrag an freiwerdender Energie für die Methoxylabspaltung $a' \rightarrow b'$. Dann sollten aber auch bei der folgenden Decarboxylierung zu c' Unterschiede gegenüber $b \rightarrow c$ auftreten.

In den Decarboxylierungsprodukten c bzw. c' ist die Situation umgekehrt. Wenn man annimmt, dass sich die energetisch ungünstigen Strukturen c und c' durch Cyclisierung stabilisieren, dann hat das Produkt c aus dem m -Isomeren - gegenüber c' - eine zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeit, unter Beteiligung des phenolischen Sauerstoffes (wieder durch Pfeile angedeutet). c braucht für die weitere Decarboxylierung zum gemeinsamen Produkt d weniger Aktivierungsenergie als c' , wie die relativ grössere Intensität von m/z 91 (*Fig. 1*) beim m -Isomeren zeigt. Entsprechend ist auch die Aktivierungsenergie der Rückreaktion und damit der Betrag der freiwerdenden Energie für das m -Isomere kleiner.

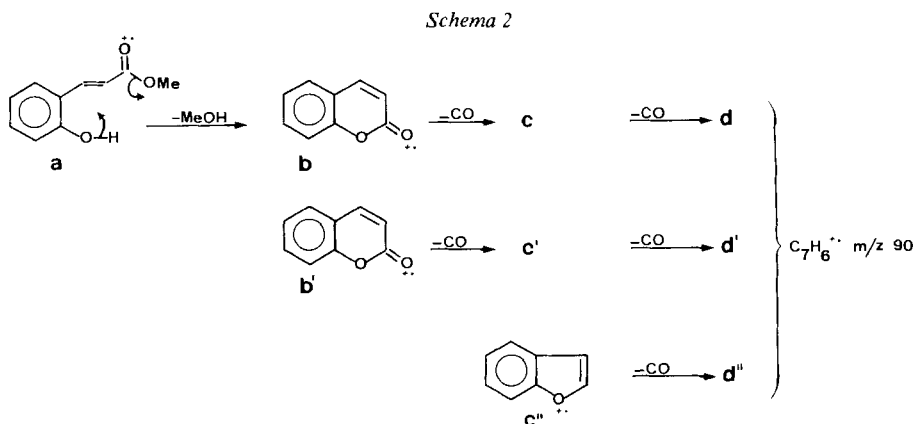
Dieses Beispiel zeigt, dass der Schluss auf identische Ionenstrukturen aus identischen Energieverteilungsbildern (und noch mehr aus gleichen $T_{0,5}$ -Werten) eines qualifizierten Vorbehaltes bedarf, da er auf identische Partialstrukturen beschränkt sein kann.

2. *o*-Hydroxyzimtsäuremethylester. Die Bildung des Basispiks durch Methanoleliminierung ist einem *o*-Effekt zuzuschreiben, der seit langem bekannt ist und strukturdiagnostisch viel verwendet wird. Es liegt nahe, für das Produkt die Struktur eines Cumarins anzunehmen und diese Annahme durch eine vergleichende Untersuchung von Cumarin zu verifizieren. Durch Decarboxylierung entsteht daraus ein Produkt, dessen Struktur in der Literatur bereits diskutiert wurde, wo Benzofuran und *o*-Ethinylphenol als Möglichkeiten erwogen werden [4-6]. Die vergleichende Messung von Betrag und Verteilung der freiwerdenden kinetischen Energie bei der Decarboxylierung von Benzofuran und dem entsprechenden Abbauprodukt von Cumarin gibt eine neue Möglichkeit, diese Fragen zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in *Tabelle 2* wiedergegeben und in *Schema 2* formelmässig erläutert.

Die Methanoleliminierung $a \rightarrow b$ aus dem Molekel-Ion des *o*-Hydroxyzimtsäuremethylesters ergibt ein bemerkenswert scharfes Signal mit nur 14 meV freiwerdender Energie. Die erste Decarboxylierung $b \rightarrow c$ des Eliminierungsproduktes führt zu einem breiten Signal mit einem Energiewert $T_{0,5}$, der innerhalb der Messgenauigkeit mit jenem der analogen Reaktion $b' \rightarrow c'$ des Molekel-Ions von Cumarin überein-

Tabelle 2. Freiwerdende kinetische Energie ausgewählter metastabiler Übergänge aus *o*-Hydroxyzimtsäuremethylester, Cumarin und Benzofuran

Verbindung	m_1	m_2	m_3	Übergang	$T_{0,5}$ [meV]
<i>o</i> -Hydroxyzimtsäure-methylester	178	146	32	a → b	14
	146	118	28	b → c	554
	118	90	28	c → d	306
Cumarin	146	118	28	b' → c'	536
	118	90	28	c' → d'	306
Benzofuran	118	90	28	c'' → d''	193



stimmt. Auch die zweite Decarbonylierung $c \rightarrow d$ bzw. $c' \rightarrow d'$ gibt in beiden Fällen gleiche $T_{0,5}$ -Werte, die aber deutlich verschieden sind von dem Betrag, der für die Decarbonylierung $c'' \rightarrow d''$ von Benzofuran gemessen wird. Es drängt sich der Schluss auf, dass das Produkt der Eliminierung von Methanol aus *o*-Hydroxyzimtsäuremethylester eine Cumarinstruktur besitze und das durch Decarbonylierung daraus entstehende Ion von Benzofuran verschieden sei. Der Befund bestätigt experimentell die Vermutung von *Occolowitz & White* [6], die aus energetischen Überlegungen ableiteten, dass bei der Decarbonylierung von Cumarin nicht Benzofuran entstehen sollte.

Die nach unserem Verfahren ermittelten Energieverteilungsbilder (*Fig. 2*) zeigen für die Decarbonylierung $c \rightarrow d$ und $c' \rightarrow d'$ zusammengesetzte Signale, die mindestens drei verschiedene konkurrierende Mechanismen andeuten, während $c'' \rightarrow d''$ bei Benzofuran ein schmaleres einheitliches Signal ergibt. Auch die Verteilungsbilder für $c \rightarrow d$ bzw. $c' \rightarrow d'$ sind nicht identisch, aber der Signaltyp ist derselbe, man hat dann den Eindruck, dass beide die gleichen Komponenten mit unterschiedlicher Gewichtung enthalten. Wir vermuten deshalb, dass bei beiden dieselben Mechanismen und Strukturen beteiligt sind, aber wegen der verschiedenen Energieinhalte von *b* (Fragment) und *b'* (Molekel-Ion) deren relative Häufigkeiten variieren. Dass mehr als ein Mechanismus an der Reaktion beteiligt ist, überrascht nicht, da beide

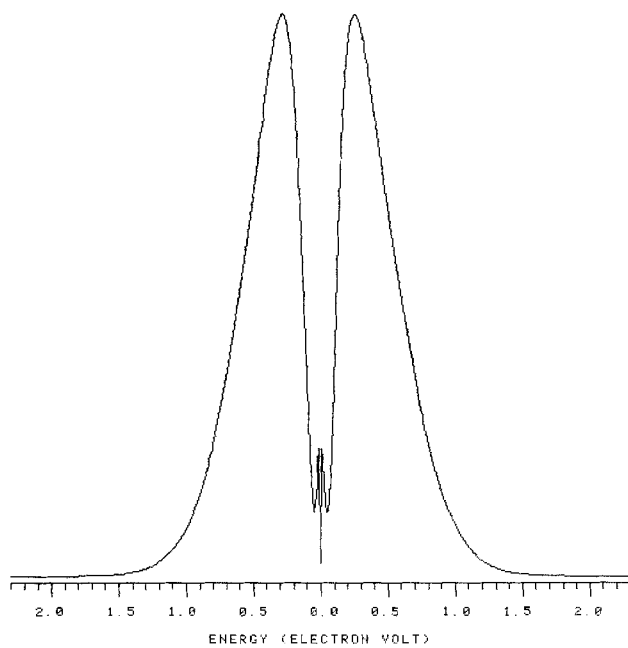


Fig. 2a. Energieverteilung des Übergangssignales 118→90 in *o*-Hydroxyzimtsäuremethylester

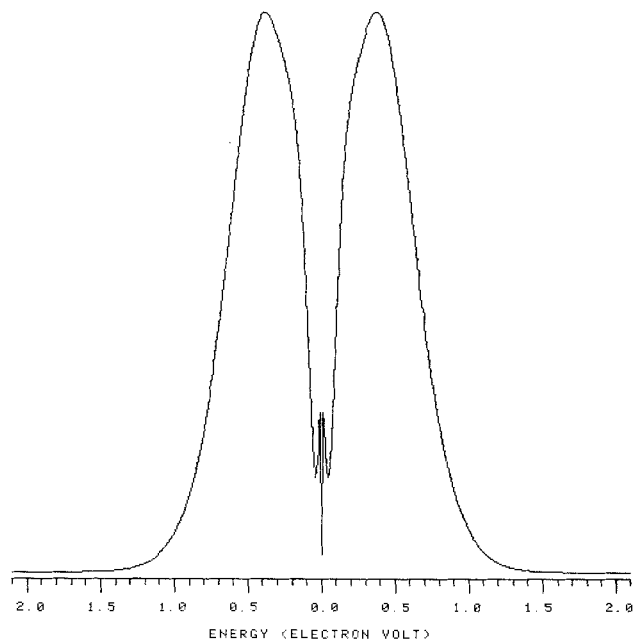


Fig. 2b. Energieverteilung des Übergangssignales 118→90 in Cumarin

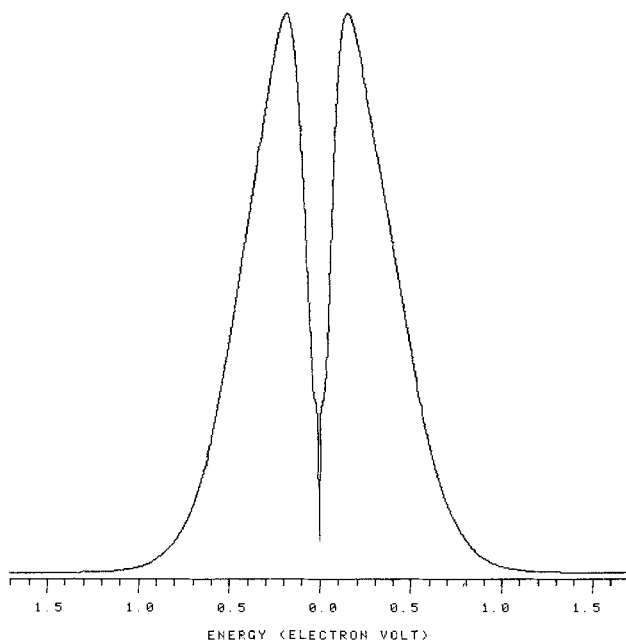


Fig. 2c. Energieverteilung des Übergangssignales 118 \rightarrow 90 in Benzofuran

Sauerstoffatome Anlass und Gegenstand einer Decarbonylierung sein können. Die Tatsache, dass mindestens drei Mechanismen und vermutlich auch mehr als eine Produktstruktur an den Übergängen $b \rightarrow c$ und $b' \rightarrow c'$ beteiligt sind, erklärt auch, dass die Diskussion in der Literatur zu keinem eindeutigen Ergebnis führte.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. G. Rowland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 7, 79 (1971).
- [2] D. T. Terwilliger, J. H. Beynon, F. R. S. & R. G. Cooks, *Proc. Roy. Soc. London A* 341, 135 (1974).
- [3] J. L. Holmes & A. D. Osborne, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 23, 189 (1977).
- [4] W. H. Pirkle, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3022 (1965).
- [5] P. Brown & M. M. Green, *J. org. Chemistry* 32, 1681 (1967).
- [6] J. L. Occolowitz & G. L. White, *Austral. J. Chemistry* 21, 997 (1968).