

146. Notiz zum massenspektrometrischen Zerfall monohalogenerter Essigsäuren und Essigsäureester

36. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen¹⁾

von Annalaura Lorenzi-Riatsch, Norbert Bild und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(6. V. 81)

Note on the Mass Spectral Decomposition of Monohalogenated Acetic Acids and its Esters

Summary

Besides the well known ester fragmentation reactions two unusual decomposition reactions are observed in the mass spectra of the title compounds, leading to the ions $[M-CO_2]^+$ and $[M-HX]^+$. The rearrangement reactions involved in the formation of these ions are discussed.

Die Analyse des Massenspektrums von Bromessigsäuremethylester²⁾ ($M = 152^3$) liefert für Carbonsäuremethylester typische Fragmentationensignale. Ausser m/z 59 ($OCOCH_3^+$, Basispek, 20% Σ_{33}) werden auch die beiden anderen α -Spaltungen nachgewiesen ($BrCH_2^+ = m/z$ 93 und $BrCH_2C\equiv O^+ = m/z$ 121). Daneben werden aber zwei Signale registriert, die von Ionen ungewöhnlicher Bildungsweise stammen: m/z 108 ($C_2H_5Br^4$) und m/z 72 ($C_3H_4O_2$) (*Schema*). Im Bromessigsäuretri-deuteriomethylester⁵⁾ ($M = 155$), werden eindeutige Verschiebungen der beiden Signale nach m/z 111 bzw. 74 registriert. Daraus folgt, dass zur Bildung von m/z 108 CO_2 und von m/z 72 HBr aus dem Molekular-Ion abgespalten werden. In beiden Fällen handelt es sich um Umlagerungsreaktionen: Bei der CO_2 -Abspaltung muss die Methylgruppe zur Methylengruppe wandern und beim HBr-Verlust (es werden weder $[M-H]^+$ - noch $[M-Br]^+$ -Ionen registriert) tritt ein H-Atom der Methylgruppe zusammen mit dem Br-Atom aus dem Molekular-Ion aus (m^*). Ein Vorschlag für die Bildung dieser Ionen ist im *Schema* dargestellt.

¹⁾ 35. Mitt. s. [1].

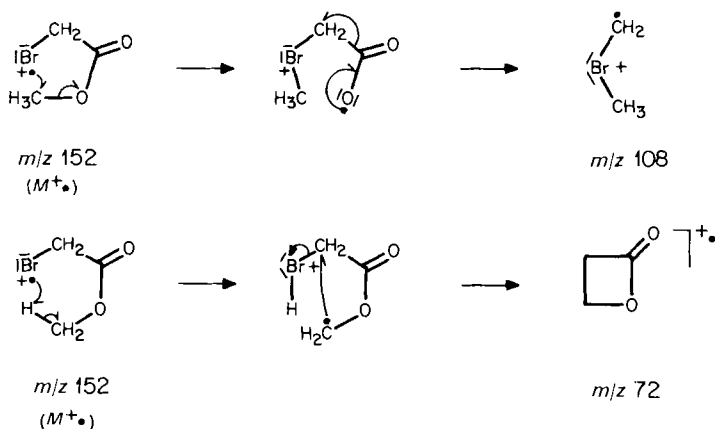
²⁾ Alle Proben wurden durch GC/MS. auf Reinheit geprüft.

³⁾ Die Massenangaben von halogenatomenthaltenden Fragmentationen beziehen sich jeweils auf das leichteste Halogenisotop.

⁴⁾ Für alle angegebenen Summenformeln liegen exakte Massenbestimmungen vor (*Varian* MAT 711).

⁵⁾ Aus Bromessigsäurechlorid und CD_3OH . Die Strukturzuordnung wurde durch Aufnahme der IR. ($CHCl_3$)- und 1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz)-Spektren der markierten und unmarkierten Verbindung gestützt.

Schema



Die gleichen Reaktionen ($M\text{-CO}_2$ und $M\text{-HX}$) werden, wenn auch in geringerem Ausmass, beim massenspektrometrischen Zerfall anderer Derivate beobachtet: Chloressigsäuremethylester (beide Reaktionen), Chloressigsäureäthylester und Bromessigsäureäthylester (CO_2 -Abspaltung) und Jodessigsäuremethylester (HI -Abspaltung).

Bei den entsprechenden Di- und Trihalogenestern⁶⁾ und Methoxysäuremethylestern werden diese Reaktionen nicht beobachtet. Die CO_2 -Eliminierung aus den entsprechenden Carbonsäuren ist überraschend stark (vgl. *Tab.*). Üblicherweise spalten Carbonsäuren die COOH -Gruppe als solche ab oder es tritt unter Nachbargruppenbeteiligung eine CO_2 -Eliminierung ein [2]. Interessanterweise zeigen Monohalogenpropionsäuren und deren Methylester⁷⁾ ein für gewöhnliche Car-

Tabelle. Intensitäten der Fragmentationensignale $[M\text{-CO}_2]^+$, $[M\text{-HX}]^+$, $[M\text{-COOR}]^+$ und $[M\text{-OR}]^+$ in den Massenspektren einiger Halogenessigsäuren und -estern²⁾ ^{a)} (Angaben in % Σ_{33})

Verbindung (Molekular-Ionenmasse)	M^+	$[M\text{-CO}_2]^+$	$[M\text{-HX}]^+$	$[M\text{-COOR}]^+$	$[M\text{-OR}]^+$
$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ (94)	3,7	52,0	0	17,1	1,3
$\text{Cl-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (108)	2,8	7,1	0,2	19,2	14,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ (122)	0,3	1,1	0	16,2	39,2
$\text{Br-CH}_2\text{-COOH}$ (138)	19,6	38,8	0	14,9	1,5
$\text{Br-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (152)	8,7	7,8	12,2	17,5	12,0
$\text{Br-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ (166)	2,3	0,6	0	9,6	24,0
$\text{I-CH}_2\text{-COOH}$ (186)	26,7	2,0	0,8	6,0	0,9
$\text{I-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (200)	19,0	0	0,6	12,2	7,4

^{a)} Aufnahmebedingungen der Massenspektren: 70 eV, *Varian GC 3700/MS 112 S/SS 166*.

⁶⁾ $\text{F}_3\text{CCOOCH}_3$, $\text{F}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{Cl}_2\text{CHCOOCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{Cl}_3\text{CCOOCH}_3$, $\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$ wurden untersucht.

⁷⁾ Von $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CHBrCOOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{COOH}$ wurden Massenspektren gemessen.

boxylderivate typisches Verhalten und unterscheiden sich damit eindeutig von demjenigen des Bromessigsäuremethylesters (vgl. [3]). Die Ursache für die ungewöhnliche Reaktionsweise der in der *Tabelle* angegebenen Halogenessigsäuremethylester und -carbonsäuren ist in der Fähigkeit der Halogene - besonders Cl und Br - zur Ausbildung von Oniumionen zu suchen, vgl. [4].

Unser Dank gilt dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Huggenberg & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 63, 2295 (1980).
- [2] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', Holden-Day, Inc., San Francisco, 1967.
- [3] R. G. Cooks, J. Ronayne & D. H. Williams, *J. Chem. Soc. C* 1967, 2601.
- [4] F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* 34, 2 (1962).