

## 146. Notiz zum massenspektrometrischen Zerfall monohalogenerter Essigsäuren und Essigsäureester

36. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen<sup>1)</sup>

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 Bromessigsäuremethylester<sup>2)</sup> ( $M = 152^3$ ) liefert für Carbonsäuremethylester typische Fragmentationensignale. Ausser  $m/z$  59 ( $OCOCH_3^+$ , Basispek, 20%  $\Sigma_{33}$ ) werden auch die beiden anderen  $\alpha$ -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-deuteriomethylester<sup>5)</sup> ( $M = 155$ ), 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.

<sup>1)</sup> 35. Mitt. s. [1].

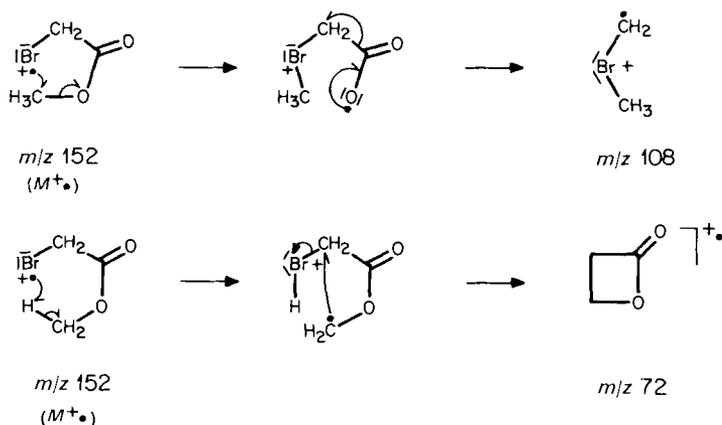
<sup>2)</sup> Alle Proben wurden durch GC/MS. auf Reinheit geprüft.

<sup>3)</sup> Die Massenangaben von halogenatomenthaltenden Fragmentationen beziehen sich jeweils auf das leichteste Halogenisotop.

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

<sup>5)</sup> 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 ( $\text{CO}_2$ -Abspaltung) und Jodessigsäuremethylester ( $\text{HI}$ -Abspaltung).

Bei den entsprechenden Di- und Trihalogenestern<sup>6)</sup> und Methoxysäuremethylestern werden diese Reaktionen nicht beobachtet. Die  $\text{CO}_2$ -Eliminierung aus den entsprechenden Carbonsäuren ist überraschend stark (vgl. *Tab.*). Üblicherweise spalten Carbonsäuren die  $\text{COOH}$ -Gruppe als solche ab oder es tritt unter Nachbargruppenbeteiligung eine  $\text{CO}_2$ -Eliminierung ein [2]. Interessanterweise zeigen Monohalogenpropionsäuren und deren Methylester<sup>7)</sup> 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 -estern<sup>2)</sup> <sup>a)</sup> (Angaben in %  $\Sigma_{33}$ )

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

<sup>a)</sup> Aufnahmebedingungen der Massenspektren: 70 eV, *Varian GC 3700/MS 112 S/SS 166*.

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

<sup>7)</sup> 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).