

Protonierte Fluorenon-Ionen aus *N,N*-diarylsubstituierten 1,4-Diazaspiro[4.4]nonanen: Eine neue elektronenstossinduzierte Arylwanderung (1,2)

H. Schwarz (3), A. Schönberg und E. Singer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D 1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, W-Germany

U. Rapp, H. Kaufmann und S. Meier

Varian MAT, D 2800 Bremen 10, Woltmershauser Strasse 442

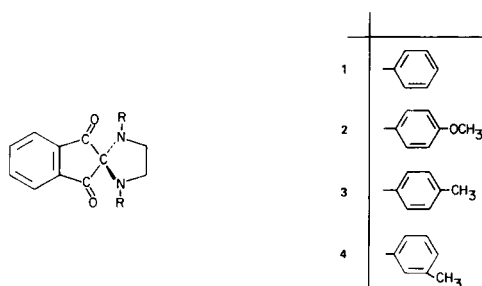
Eingegangen am 20 Mai 1976

English Summary

Using collisional activation mass spectrometry (CA) and suitable reference ions it can be shown that the title compounds rearrange to protonated fluorene ions. The mechanism of this novel aryl migration as well as possible alternative ion structures are discussed.

J. Heterocyclic Chem., 13, 877 (1976).

Spiro[1.3-diphenylimidazolidin-2.2'-indandion-1'.3'] (1) und dessen 1,3-diarylsubstituierte Derivate 2-4 sind die ersten Vertreter einer neuen Substanzklasse mit einem 1,4-Diazaspiro[4.4]nonan Gerüst (4). Die in einem simplen Eintopfverfahren aus Ninhydrin und *N,N'*-disubstituierten Äthylendiaminen synthetisierbaren Verbindungen besitzen bemerkenswerte spektroskopische Eigenschaften, die sich u. a. in der Farbe der Verbindungen und den UV-Spektren widerspiegeln (4).



An dieser Stelle soll berichtet werden über das ungewöhnliche massenspektrometrische Verhalten von 1-4, wobei besonders Gewicht gelegt wird auf einen neuen Typ einer Arylwanderung (5). Neben der für aromatische Ketone typischen CO-Eliminierung (6) und der Bildung von Bruchstücken durch α -Spaltungen, beobachtet man als Basis-Peak in den Spektren von 1-4 (Tabelle 1) ein Ion *d*, das aufgrund von Defokussierungsaufnahmen direkt

Schema 1: Unimolekulare Abbaureaktionen der Molekül-Ionen 1-4.

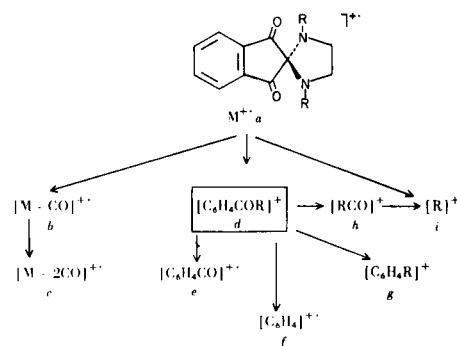


Tabelle 1 (a)

Auszug aus den Massenspektren der Verbindungen 1-4

Ion	1	2	3	4
<i>a</i>	62	61	68	60
<i>b</i>	20	17	20	21
<i>c</i>	24	18	25	26
<i>d</i>	100	100	100	100
<i>e</i>	24	20	18	21
<i>f</i>	17	14	16	15
<i>g</i>	22	5	18	19
<i>h</i>	11	30	14	16
<i>i</i>	48	21	42	44

(a) Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf den Basis-Peak = 100%.

Tabelle 2 (a)

Elementarzusammensetzung der Ionen *d*

	Gefunden	Berechnet für angegebene Summenformel	Fehler in <i>mamu</i>
1	181.0654	181.0653 (C ₁₃ H ₉ O)	+ 0.1
2	211.0755	211.0759 (C ₁₄ H ₁₁ O ₂)	- 0.4
3	195.0806	195.0810 (C ₁₄ H ₁₁ O)	- 0.4
4	195.0812	195.0810 (C ₁₄ H ₁₁ O)	+ 0.2

(a) Auflösungsvermögen bei der Massenfeinbestimmung 10⁴ (10% Tal - Def.).

aus den jeweiligen Molekül-Ionen entsteht (Schema 1) und dessen Elementarzusammensetzungen durch Massenfeinbestimmungen gesichert sind (Tabelle 2).

Zur Klärung der Struktur der "stabilen", d.h. *nicht* weiterzerfallenden Ionen des Typs *d* haben wir die Stossaktivierungsmassenspektren (CA-Spektren) des Ions *m/e* 181 aus **1** bzw. der Referenzverbindungen **5**, **6** und **7** aufgenommen. Das Interesse an dieser Fragestellung rührt daher, dass einmal beim Übergang **1** → **d** erhebliche strukturelle Änderungen eintreten müssen und andererseits geprüft werden soll, ob selbst unter diesen Umständen die CA-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt werden kann.

Die Verbindungen **5** und **6** liefern durch elektronenstossinduzierte CH₂Br bzw. Br-Eliminierung *m/e* 181, während aus **7** durch Protonenanlagerung *via* chemische Ionisation (CI) mit CH₅⁺ ebenfalls *m/e* 181 erzeugt wird. Aufgrund der grossen Unterschiede der Protonenaffinitäten von Carbonylgruppen einerseits und substituierten Benzolen (**7**) andererseits, sollte *m/e* 181 aus **7** bevorzugt als *m* vorliegen, während das [M-CH₂Br]⁺-Ion primär als Biphenylacylium-Ion *o* und das [M-Br]⁺-Ion aus **6** als Benzoylphenylkation *e* erzeugt werden.

Die CA-Spektroskopie wurde deshalb gewählt, weil diese Methode (8) in jüngster Zeit als *die* Sonde für Strukturbestimmungen stabiler langlebiger Ionen in der Gasphase erkannt und erfolgreich eingesetzt wurde. Bei dem Verfahren werden hochbeschleunigte Ionen durch Stoss mit einem Neutralgas angeregt, wobei die Anregungsenergie zu sogenannten stossinduzierten Zerfällen führt. Wenn nun das Kollektiv der stossinduzierten Zerfallsreaktionen, also das CA-Spektrum, (*m/e*-Werte und Intensitäten) für ein zu untersuchendes Ion (z.B. *m/e* 181 aus **1**) und ein Referenz-Ion, z.B. *m* aus **7**, identisch sind, dann bedeutet dies, dass entweder *beide* Ionen die *gleiche* Struktur besitzen oder eine *Mischung interkonvertierender* Strukturen vorliegt, wobei im letzten Fall die Aktivierungsenergie der Isomerisierung deutlich geringer sein muss als die derjenigen Fragmentierung mit minimalster Aktivierungsenergie. Umgekehrt weisen verschiedene CA-Spektren auf unterschiedliche, nicht equilibrierende Strukturen hin.

Dies bedeutet, dass mit Hilfe dieser vergleichenden Methode bei Referenzionen bekannter Strukturen eine Strukturzuordnung unbekannter Ionen möglich ist.

Wie aus den Daten in Tabelle 3 hervorgeht, sind die CA-Spektren des Ion *m/e* 181 aus **1**, des (M + H)⁺-Ions aus **7** und des [M - Br]⁺-Ions aus **6** innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen praktisch identisch, während das Spektrum des [M-CH₂Br]⁺-Ions aus **5** auffallende Intensitätsunterschiede (z.B. *m/e* 101) aufweist, die hier nur mit einer zweiten nicht interkonvertierbaren Struktur erklärbar sind.

Aufgrund der Tatsache, dass durch die chemische Ionisation aus **7** nur energiearme, praktisch nicht isomerisierungsfähige Spezies erzeugbar sind, muss angenommen werden, dass diesem Ion tatsächlich die Struktur *m*, zukommen muss. Dies bedeutet aber wegen der identischen CA-Spektren, dass 1) die (M-Br)⁺-Ionen *e* ebenfalls zu *m* isomerisiert sein müssen und 2) das uns interessierende Fragment-Ion *m/e* 181 aus der Spiroverbindung **1** ebenfalls als protoniertes Fluorenon-Ion *m* vorliegen muss. Dass *o* und *m* *nicht* interkonvertierbar sind, kann damit zusammenhängen, dass beide Ionen aufgrund ihrer grossen Stabilität durch hohe Energiebarrieren getrennt sind, während das energiereichere Benzoylphenylkation *e* aufgrund der beim Elektronenstoss übertragenen Überschussenergie zu *m* umgewandelt werden kann. Ein solch unterschiedliches Verhalten steht im Einklang mit Beobachtungen anderer Autoren (9).

Die Tatsache, dass aus dem Ion *m/e* 181 aus **1** (Schema 1, *d*) die Fragmente R-CO⁺ (*h*) bzw. C₆H₄CO⁺ (*e*) entstehen, während in den CA-Spektren Ionen dieser Massen nicht auftreten, weist ausserdem darauf hin, dass die *reaktiven*, d.h. die bereits in der Ionenquelle zerfallenden Ionen *d* *nicht* strukturidentisch sind mit den stabilen Ionen gleicher Elementarzusammensetzung. Die Bildung von *e* und *h* deutet darauf hin, dass als mögliche Struktur für diese Species ein Ion *l* (Schema 2) in Frage kommen könnte.

Abschliessend bleibt festzuhalten, dass bei den stabilen Ionen *m/e* 181 - und in Analogie wahrscheinlich auch bei den übrigen Fragmenten *d*, Schema 1, aus den Molekül-Ionen **2-4** die unter Arylwanderung verlaufende Eliminierung des Imidazolidinteiles wahrscheinlich eingeleitet wird durch Bruch der C-N-Bindung und anschliessenden Aryltransfer, während der alternative Bindungsbruch (α -Spaltung zur Carbonylgruppe) für diese Ionen - wenn überhaupt - nur untergeordnet stattfindet (11). Ob während des tatsächlichen Reaktionsverlauf von **1** → *m* auch die Spezies *j* und *k* intermediär auftreten, oder ob vielmehr in einer konzertierten, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verlaufenden Arylübertragung unter gleichzeitiger Eliminierung der Neutralteile und unter Cyclisierung verlaufender H-Verschiebung *j* direkt in *m*

Schema 2

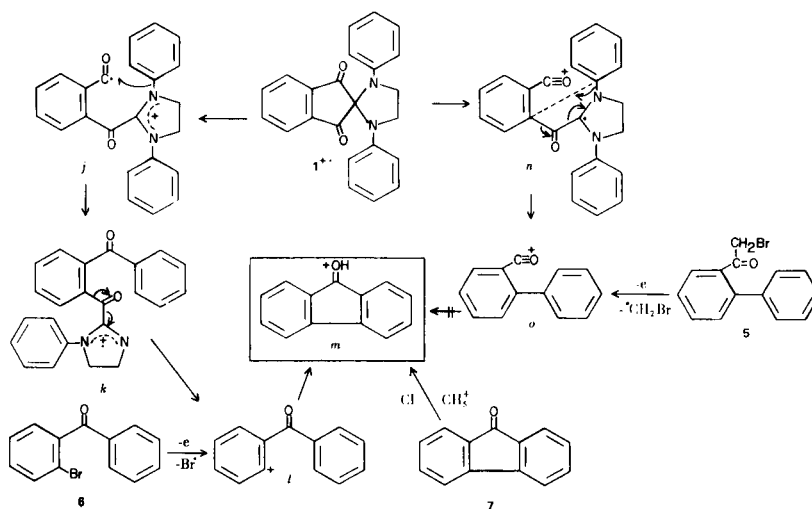


Tabelle 3 (a)

CA-Spektren von m/e 181 der Verbindungen 1, 5, 6 und 7

	1	5	6	7
180	55.6	67.7	60.3	59.3
152	291	240	280	277
138	8.5	8.9	8.4	8.7
126	21.4	17.8	20.4	21.2
112	7.3	7.3	7.4	7.6
101	12.7	19.9	13.0	12.0
86	10.1	8.3	10.5	10.3
75	23.0	23.0	22.7	23.2
62	8.1	6.8	8.5	7.7
50	7.0	6.8	7.2	7.5
38	1.8	1.2	1.9	1.8

(a) Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf die Summe der stossinduzierten Fragmente = 100%. Ausgenommen von der Normierung sind die Ionen m/e 180 und 152, die auch in den DADI-Spektren (10) auftreten und deren Intensitäten deshalb sowohl von der Ionenstruktur als auch der Energieverteilungsfunktion abhängig sind (8). Aufgrund der relativ kleinen Energieauflösung des elektrischen Sektors am MAT 311 A, der geringen Beschleunigungsspannung (3 kV), der grossen Masse des Vorläufer-Ions (m/e 181) und der Tatsache, dass beim Zerfall aromatischer Species oftmals ein erheblicher Betrag von Translationsenergie freigesetzt wird (Peakverbreiterung), entsprechen die meisten m/e-Werte in Tabelle 3 nur einer partiell aufgelösten Signalgruppe, die sich manchmal über 1-3 Masseneinheiten erstreckt. Entscheidend ist aber, dass die CA-Spektren von 1, 6 und 7 innerhalb der Fehlergrenzen auch in der Feinstruktur der Signale übereinstimmen, während bei 5 grössere Unterschiede auftreten. Dies bedeutet, dass selbst bei einer Unsicherheit bezüglich der genauen Massenzuordnung die CA-Spektren als "fingerprint" benutzt werden können.

übergeht, kann nicht entschieden werden.

Wichtig ist aber, dass mit Hilfe geeigneter Referenzverbindungen unter Verwendung der CA-Spektroskopie

klar entschieden werden kann, welche Strukturen für die stabilen, d.h. innerhalb von 10^{-5} sec unimolekular nicht zerfallenden Ionen möglich und welche auszuschliessen sind. Dies bedeutet aber zwangsläufig, dass durch die CA-Spektroskopie auch Informationen zum Reaktivitätsverhalten von Ionen in der Gasphase erhalten werden können, die sonst nicht zugänglich sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Synthese, die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von 1-4 wurden bereits beschrieben (4), und die Verbindungen 5 und 6 wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Bohlmann, TU Berlin, überlassen.

Die niederaufgelösten Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer CH 7 der Varian MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen vermessen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle 270°, direkte Probenzufuhr (Verdampfungstemperatur 120-140°). Die Masseneinstimmungen und die Defokussierungsaufnahmen erfolgten an einem MAT 711: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 800 μ A; Temperatur der Ionenquelle 280°, direkte Probenzufuhr (Verdampfungstemperatur 130°), Auflösungsvermögen 10^4 (10% Tal-Def.).

Die CA-Spektren und die der unimolekularen Zerfälle metastabiler Ionen (MI-Spektren, hier DADI-Spektren (10)) wurden an einem MAT 311 A der gleichen Firma bei folgenden Bedingungen aufgenommen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 mA, Temperatur der Ionenquelle 200°, direkte Probenzufuhr. Zur Aufnahme der CA-Spektren wurden der Magnetstrom und das Potential des elektrostatischen Sektors so eingestellt, dass jeweils nur die zu untersuchenden Ionen (hier m/e 181) am Kollektor registriert wurden. Anschliessend wurde Luft in die Stosskammer eingelassen, bis die Ionenintensität infolge Streuung und stossinduzierter Zerfälle auf 1/5 ihres ursprünglichen Wertes abgesunken war (Stossgasdruck 5×10^{-5} torr). Die CA-Spektren wurden durch Scannen des elektrostatischen Sektorpotentials mit Hilfe eines XY-Schreibers aufgenommen. Die Protonierung des Fluorenons 7 durch chemische Ionisation erfolgte am gleichen Gerät unter Verwendung einer kombinierten EI/Cl-Quelle bei folgenden Bedingungen: Emissionsstrom 1 mA, Elektronen-

beschleunigungsspannung 200 V, Temperatur in der Ionenquelle ca. 200°, direkte Probenzufuhr, Reaktandgas CH₄ (Druck 0.2 torr).

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) XXIV Mitteilung "Massenspektrometrische Untersuchung organischer Stickstoffverbindungen". Als XXIII Mitteilung dieser Serie gilt: F. Bohlmann, R. Herrmann, H. Schwarz, H.-M. Schiebel und N. Schröder, *Tetrahedron*, im Druck.
- (2) Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise aus Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und des Forschungsprojektschwerpunktes "Massenspektrometrie" (FPS 5/1) der Technischen Universität Berlin gefördert. Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sei für die finanzielle Unterstützung ebenfalls gedankt.
- (3) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.
- (4) A. Schönberg, E. Singer, M. Osch und G.-A. Hoyer, *Tetrahedron Letters*, 3217 (1975).
- (5a) P. Brown und C. Djerassi, *Angew. Chem.*, **79**, 481 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 477 (1967); (b) H. Schwarz, A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 660 (1974).
- (6) R. C. Dougherty, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **45**, 93 (1974) und ausführliche Literaturzitate dort.
- (7a) J. Long und B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2427 (1973); (b) S.-L. Chong und J. L. Franklin, *ibid.*, **94**, 6630 (1972).
- (8a) W. F. Haddon und F. W. McLafferty, *ibid.*, **90**, 4745 (1968); (b) K. R. Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1**, 227 (1968); (c) W. F. Haddon und F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **41**, 31 (1969); (d) J. H. Beynon, R. M. Caprioli und T. Ast, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **7**, 88 (1971); (e) F. W. McLafferty, P. F. Bente III, R. Kornfeld, S.-C. Tsai und I. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2120 (1973); (f) F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente III, S.-C. Tsai und H. D. R. Schuddemage, *ibid.*, **95**, 3886 (1973); (g) Für eine ausführliche Diskussion dieser neuen Methode und eine vollständige Literaturübersicht siehe: K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, im Druck (1976).
- (9) Untersuchungen von Levsen haben ergeben, dass die Isomerisierungsbarriere von Ionen bei Anwesenheit von ladungslokalisierenden Heteroatomen gegenüber der Barriere bei reinen Carbenium-Ionen erheblich angehoben werden kann: (a) K. Levsen, *Tetrahedron*, **31**, 2431 (1975); (b) *loc. cit.* (8g).
- (10a) K. H. Maurer, C. Brunnee, G. Kappus, K. Habfast, U. Schröder und P. Schulze, 19. Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, ASMS, Atlanta, 1971; (b) U. P. Schlunegger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 679 (1975).
- (11) Eine solche Interpretation ist auch im Hinblick auf die unterschiedlichen Eigenschaften von N und C=O bezüglich der Stabilisierung der positiven Ladung vernünftig. Zu diesem in der Literatur kontrovers diskutierten Thema siehe aber auch: (a) H. Budzikiewicz und R. Pesch, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 861 (1974); (b) D. H. Williams und J. H. Beynon, *ibid.*, **11**, 103 (1976).