

Die Strukturbestimmung des 5,7-Dimethyl-2-amino-cumaroncarbonsäure-(3)-äthylesters mit Hilfe der Massenspektrometrie

Von

G. Spittler

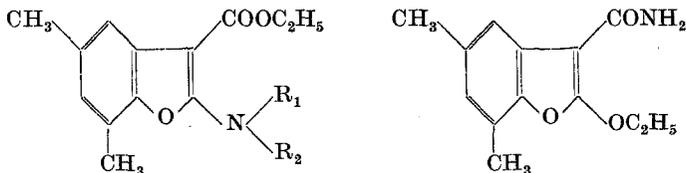
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. August 1961)

Das Anlagerungsprodukt von Cyanessigester an das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat hat — entgegen früheren Annahmen¹ — die o-Amino-carbonsäureesterstruktur I. Dies läßt sich aus dem Massenspektrum dieser Verbindung eindeutig ableiten.

Bei der Einwirkung von Cyanessigsäure-äthylester auf das 2,4-dimethyl-o-chinolacetat entsteht ein Anlagerungsprodukt¹. Auf Grund IR-spektroskopischer und chemischer Befunde konnte kürzlich dieser Verbindung die Struktur eines 5,7-Dimethyl-2-amino-cumaron-3-carbonsäureäthylesters I zugeschrieben werden². Im Verlaufe der Untersuchungen wurde neben der nun bewiesenen Formel I auch jene eines 2-Äthoxy-cumaron-3-carbonsäure-amids II zur Diskussion gestellt.



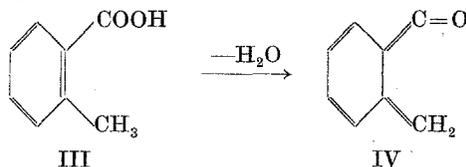
¹ F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Klezl, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

² J. Derkosch und I. Specht, Mh. Chem. **92**, 542 (1961).

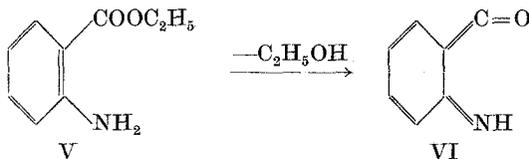
Weil zunächst eine eindeutige Strukturbestimmung auf Grund der IR-Spektren nicht möglich erschien, wurde versucht, eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formulierung mit Hilfe der Massenspektrometrie zu treffen.

Durch die massenspektroskopische Untersuchung konnte die 2-Aminocumaroncarbonsäureester-Struktur I bewiesen und die Formulierung II ausgeschlossen werden. Da dieses Beispiel anschaulich die Möglichkeiten der Massenspektrometrie zur Lösung von Strukturproblemen beleuchtet, seien die Ergebnisse der Untersuchung hier mitgeteilt.

Wie *McLafferty* und *Gohlke*³ zeigten, unterscheiden sich die Massenspektren von o-Methylbenzoesäure einerseits und m- und p-Methylbenzoesäure andererseits außerordentlich. Die höchste Spitze in o-Methylbenzoesäure entspricht der Abspaltung von H₂O (18), während an der gleichen Stelle des Spektrums des m- bzw. p-Isomeren praktisch keine Spitze auftritt. Dieser massenspektrometrische „o-Effekt“ wurde von *McLafferty* und *Gohlke* dahingehend gedeutet, daß durch die sterische Lage von COOH- und CH₃-Gruppe in o-Methylbenzoesäure III die Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Ausbildung der o-quinoiden Struktur IV sehr begünstigt ist.



Später stellte *Emery*⁴ bei der Untersuchung des Massenspektrums der Salicylsäure und ihrer Ester die gleiche Erscheinung fest. In ähnlicher Weise konnte kürzlich *Biemann*⁵ zeigen, daß die höchste Spitze im Spektrum des Anthranilsäure-äthylesters V nur durch Abspaltung von Alkohol unter Ausbildung von VI erklärt werden kann.



Ein Vergleich von Formel I und V zeigt, daß diese Verbindungen wohl verschiedene aromatische Systeme besitzen, jedoch in beiden Fällen die Aminogruppe zur Carbäthoxylgruppe o-ständig angeordnet ist.

³ *F. W. McLafferty* und *R. S. Gohlke*, *Anal. Chem.* **31**, 2076 (1959).

⁴ *E. M. Emery*, *Anal. Chem.* **32**, 1495 (1960).

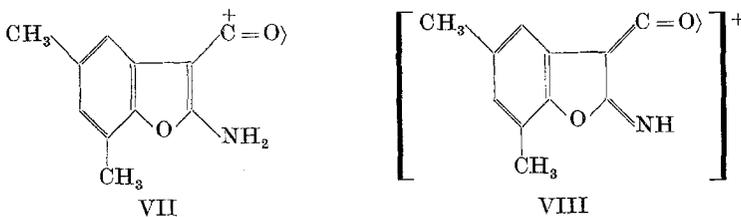
⁵ *K. Biemann*, *The Application of Mass Spectrometry for the Determination of the Structure of Natural Products* in *A. Weissberger*, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. 1, 3rd ed. Interscience, New York.

Zur Spaltung aromatischer Systeme ist wesentlich mehr Energie erforderlich als zum Brechen von Einzelbindungen. Daher war zu erwarten, daß das Massenspektrum einer Verbindung der Struktur I im Bereich der höheren Massenzahlen jenem des Salicyl- und Anthranilsäureesters sehr ähnlich sein müsse, weil diese Bruchstücke durch die weniger Energie beanspruchende Spaltung der Einfachbindungen in den Substituenten zustande kommen. Insbesondere war aber vorherzusehen, daß eine Verbindung der Formel I in charakteristischer Weise so wie V C_2H_5OH verlieren sollte. Dagegen mußte eine Verbindung der Struktur II ein völlig anderes Spektrum zeigen: Da durch Abspaltung von Äthanol kein resonanzstabilisiertes Bruchstück entstehen kann, durfte bei der entsprechenden Massenzahl keine oder höchstens nur eine sehr kleine Spitze auftreten.

In Abb. 1 ist das Massenspektrum der Anlagerungsverbindung des Cyanessigsäure-äthylesters an 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat wiedergegeben. Als Basisspitze wurde die höchste Spitze gewählt und alle Spitzen, deren Intensität 2% oder mehr der Basisspitze beträgt, von Massenzahl 100 an aufgetragen.

Die Molekulargewichtsspitze (MZ 233) ist, da es sich um eine aromatische Verbindung handelt, stark ausgeprägt. Aus der Höhe der Isotopenspitze (MZ 234, 14,5% der Intensität der Molekulargewichtsspitze) ergibt sich, daß die Verbindung nicht mehr als 13 Kohlenstoffatome haben kann.

Die kleine Spitze bei MZ 204 entspricht dem Verlust der C_2H_5 -Gruppe. Eine sehr starke Spitze tritt bei MZ 188 auf. Dieses Bruchstück entsteht offenbar durch Abspaltung der OC_2H_5 -Gruppe [233—45 (OC_2H_5) = 188]. Die große Intensität der Spitze deutet bereits auf das Vorliegen einer Estergruppierung: Während aus I durch Verlust von OC_2H_5 das durch Resonanz stabilisierte Ion VII gebildet werden kann, läßt sich von einer Verbindung der Formel II nach Abspaltung von OC_2H_5 keine günstige Resonanzformel aufzeichnen und daher wäre von einer Verbindung dieser Struktur bei MZ 188 keine so intensive Spitze zu erwarten.



Die Basisspitze der Anlagerungsverbindung liegt bei der MZ 187. Eine metastabile Spitze bei MZ 152, die dem Übergang 233 → 187 entspricht, beweist, daß dieses Bruchstück (VIII) in einem Schritt aus dem

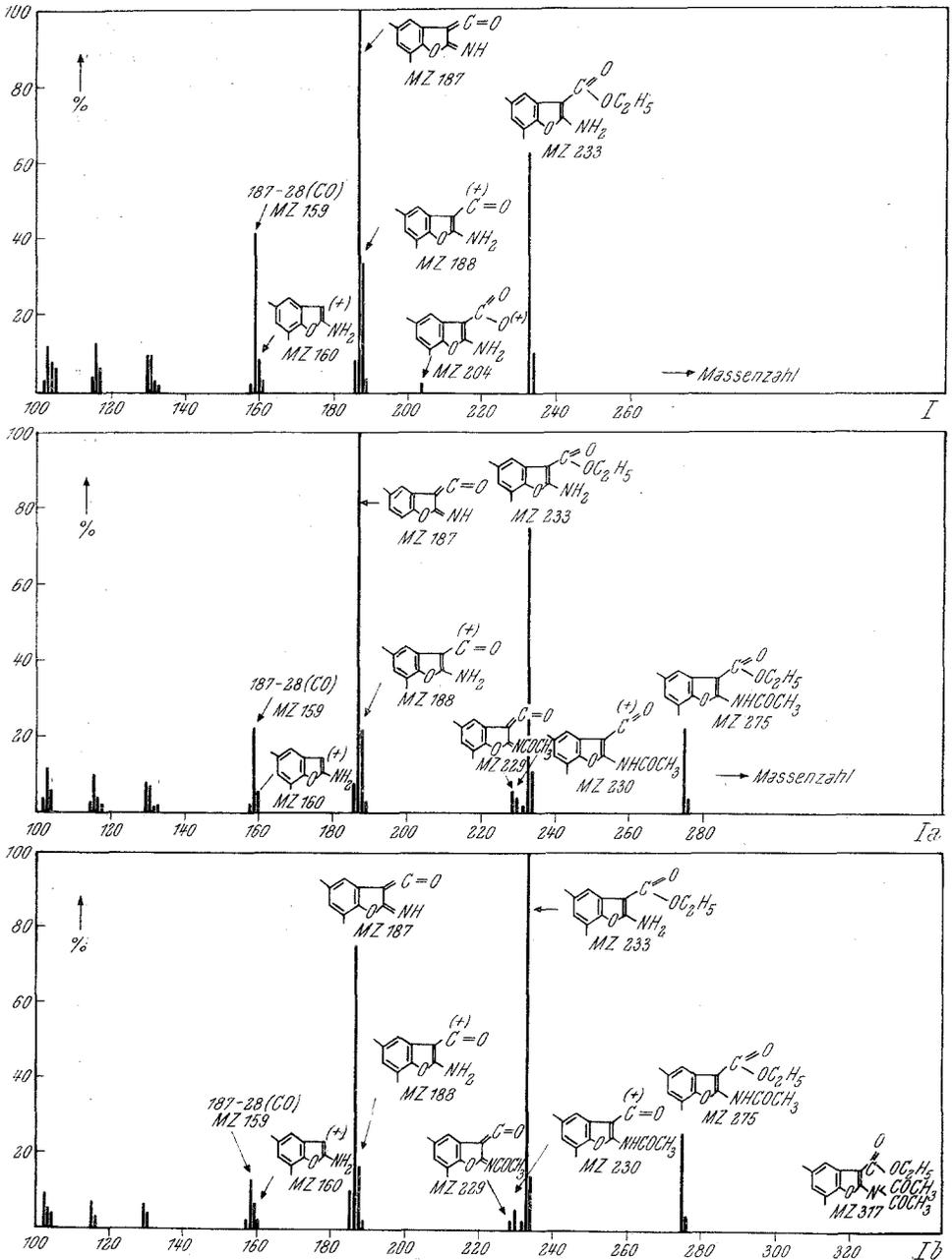


Abb. 1. Massenspektrum von I, Ia und Ib

Molekül gebildet wird. Der Verlust von Masse 46 ($233 - 46 = 187$) ist in gleicher Weise wie bei dem Salicyl- oder Anthranilsäure-äthylester durch Abspaltung von Alkohol zu deuten. Da dieser starke massenspektrometrische „o-Effekt“ nur von einer Verbindung der Struktur I zu erwarten ist, kann man die Formel II ausschließen. Diese Feststellung wird durch die Spitzen bei den niederen Massenzahlen weiter untermauert.

Aromatische Carbonsäure-ester spalten leicht die COOR-Gruppe ab³. Demnach ist es nicht überraschend, daß bei MZ 160 eine relativ starke Spitze auftritt, die durch Verlust der COOC₂H₅-Gruppe entsteht.

Durch Abspaltung von CO aus dem Bruchstück der Massenzahl 187 wird die intensive Spitze bei MZ 159 ($187 - 28 = 159$) gebildet. Beweisend für diese Annahme ist das Auftreten einer metastabilen Spitze bei MZ 136,5. Der Verlust des stabilen CO-Moleküls wird sehr häufig beobachtet⁶. Auch in den Spektren des Salicyl- und Anthranilsäureesters findet sich eine starke Spitze, die durch Abspaltung von Masse 28 (CO) aus den Bruchstücken IV und VI entsteht^{3, 5}.

Die bei niedrigeren Massenzahlen auftretenden Spitzen entsprechen Spaltstücken, die durch Bruch des aromatischen Systems gebildet werden. Ihre Deutung ist nicht mit Sicherheit möglich.

Die Massenspektren der Acetylverbindungen von I wurden ebenfalls aufgenommen und sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Monoacetylverbindung I a verliert, wie von einer Acetylverbindung zu erwarten ist⁵, sehr leicht Keten. Eine metastabile Spitze bei MZ 198, die dem Übergang $275 \rightarrow 233$ entspricht, untermauert diese Annahme. Da auf diese Weise I gebildet wird, ist das Spektrum von I a dem von I sehr ähnlich. Zwei schwache Spitzen bei MZ 229 und 230, die im Spektrum von I a im Vergleich zu I zusätzlich vorhanden sind, zeigen, daß neben der überwiegenden Abspaltung von Keten aus I a im geringen Maß auch ein Verlust von C₂H₅OH und C₂H₅O stattfindet.

Die Ketenabspaltung aus der Diacetylverbindung I b erfordert so wenig Energie, daß im Massenspektrum von I b die Molekulargewichtsspitze gerade noch gut sichtbar ist. Auch hier wird dieser Übergang ($317 \rightarrow 275$) durch eine metastabile Spitze bei MZ 240 angezeigt. Das Spektrum dieser Verbindung ist daher dem von I und I a analog.

Die Massenspektren der Verbindungen I, I a und I b wurden an einem Massenspektrometer der Consolidated Engineering Corp. (CEC) Modell 21—103 c aufgenommen. Das Einführungssystem war auf 140° geheizt, die Ionisierungsspannung betrug 70 eV.

Herrn Prof. Dr. K. Biemann (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge) danke ich für die Erlaubnis zur Aufnahme der Spektren an seinem Instrument im massenspektrometrischen Labor des MIT.

⁶ J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).