

Der o-Effekt in den Massenspektren aromatischer Verbindungen

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 Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VIIb ist von dem seiner m- und p-isomeren Verbindung völlig verschieden und zeigt einen typischen massenspektrometrischen „o-Effekt“.

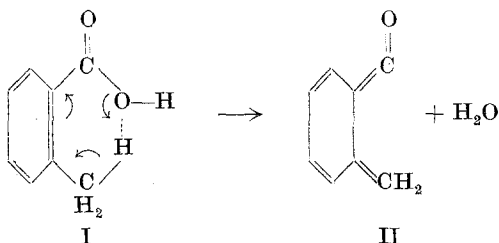
Die bisher aufgefundenen Verbindungen mit massenspektrometrischem „o-Effekt“ gehören einem relativ kleinen Kreis von Aromaten mit ganz bestimmten Strukturmerkmalen an. Die Bildung der für den „o-Effekt“ charakteristischen Bruchstücke kann in allen diesen Fällen nach einem von *McLafferty* aufgestellten Mechanismus zwanglos erklärt werden. Verbindung VIIb hätte unter der Voraussetzung, daß eine Entstehung der für den „o-Effekt“ typischen Fragmente nur nach diesem Mechanismus möglich ist, keinen „o-Effekt“ zeigen dürfen.

Das Auftreten des „o-Effektes“ im Massenspektrum von VIIb läßt erkennen, daß die Bedingung zur Bildung der für den „o-Effekt“ charakteristischen Bruchstücke lediglich in der Möglichkeit zur Ausbildung stabiler Spaltprodukte zu suchen ist, und daß daher weit mehr Verbindungen einen „o-Effekt“ zeigen sollten als bisher anzunehmen war.

Die größten Spitzen in den Massenspektren organischer Verbindungen können im allgemeinen Bruchstücken zugeordnet werden, die durch Spaltung von Einfachbindungen entstehen. Demgegenüber findet sich im Massenspektrum der o-Methylbenzoesäure¹ die höchste Spitze bei einer Massenzahl, die dem Verlust von H₂O entspricht, d. h. zur Bildung dieses Fragments mußten mindestens zwei Bindungen gleichzeitig gesprengt werden. Diese unerwartete Erscheinung wurde von *McLafferty* und *Gohlke*¹ auch an höher substituierten o-Methylbenzoesäuren beobachtet und als „o-Effekt“ bezeichnet. Die Ursache für den bevorzugten gleich-

¹ *F. W. McLafferty* und *R. S. Gohlke*, *Anal. Chem.* **31**, 2076 (1959).

zeitigen Bruch zweier Bindungen sahen die beiden Autoren in der Möglichkeit zur Ausbildung des cyclischen *Zwischenzustandes* I^{1, 2}, aus dem durch Umlagerung das stabile H₂O-Molekül und die o-chinoide Verbindung II hervorgehen kann.

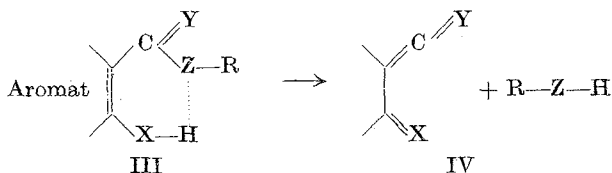


Ein ähnlicher „o-Effekt“ wurde auch an der Salicylsäure und ihren Estern³, Anthranilsäure-ester⁴, 5,7-Dimethyl-2-aminocumaronsäure-ester-(3)⁵ und an o-Methylbenzylalkohol und seinen Estern⁶ festgestellt.

Man wird also nicht fehlgehen, diesen massenspektrometrischen „o-Effekt“ als charakteristisches Merkmal für Verbindungen der allgemeinen Konstitutionsformel III anzusehen, wobei Z ein Atom mit ungepaarem Elektronenpaar sein muß. Der Rest R kann H oder Alkyl, Y gleich O oder H₂ sein. Eine Verbindung wird dann einen „o-Effekt“ geben, sofern

sich die an einem Aromaten sitzende $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \text{C} \\ \text{Z-R} \end{array}$ -Gruppe in o-Stellung

zu einem Substituenten befindet, der über eine X—H-Bindung verfügt. X kann hierbei eine CH₂-, OH-, NH₂- oder NHCOCH₃-Gruppe, aber auch, so wie im Falle der α -Naphthoesäure¹, selbst Glied eines aromatischen Ringes sein. Durch Wasser-, Alkohol-, NH₃- usw. Abspaltung entsteht ein Bruchstück, dem man wie bei IV o-chinoide Struktur zuteilen könnte; aber auch andere Formeln wurden diskutiert^{4, 6}.



² F. W. McLafferty, Anal. Chem. **31**, 83 (1959).

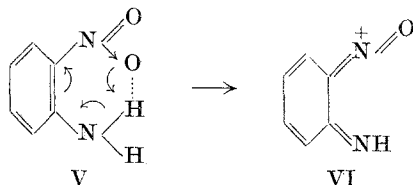
³ E. M. Emery, Anal. Chem. **32**, 1495 (1960).

⁴ K. Biemann, 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.

⁵ G. Spitteller, Mh. Chem. **92**, 1142 (1961).

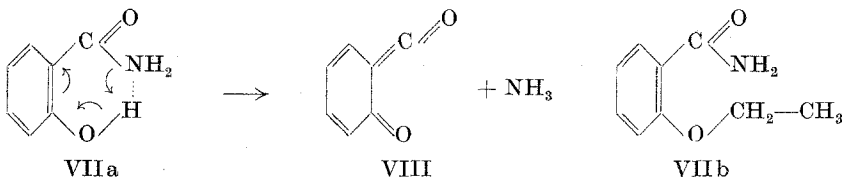
⁶ H. E. Lumpkin und D. E. Nicholson, Anal. Chem. **32**, 74 (1960).

In gleicher Weise dürfte die im Massenspektrum von o-Nitroanilin V beobachtete Abspaltung von OH⁷ nach einem ähnlichen Mechanismus als „o-Effekt“ deutbar sein.



In allen Fällen, in denen bisher ein „o-Effekt“ beobachtet wurde, läßt sich also die Entstehung der charakteristischen Bruchstücke nach dem von *McLafferty* vorgeschlagenen Mechanismus erklären.

Während sich vom Salicylsäureamid VII a ein „o-Effekt“ vorhersehen ließe (die Massenspektren derartiger Säureamide wurden noch nicht näher untersucht), da VII a unter Abspaltung von NH₃ und Bildung von VIII nach dem *McLafferty*-Mechanismus reagieren könnte, fehlt im O-Äthyl-salicylsäureamid VII b die bisher als essentiell anzusehende X—H-Bindung, so daß eine NH₃-Abspaltung über den von *McLafferty* postulierten Mechanismus nicht möglich erschien. Aus diesem Grunde war von VII b kein „o-Effekt“ zu erwarten und das Spektrum dieser Verbindung sollte dem ihres m- und p-Isomeren ähnlich sein.



In Abb. 1 sind die Massenspektren des o-, m-, und p-Äthoxybenzoesäureamides wiedergegeben. Die höchste Spitze wurde als Basisspitze gewählt. Alle Spitzen, deren Intensität 2% der Höhe der Basisspitze überstieg, wurden von Massenzahl 80 an aufgetragen.

Die Spektren von m-(IX) und p-Äthoxybenzoesäureamid (XIV) sind einander tatsächlich sehr ähnlich:

Auf die bei MZ 165 liegende, ziemlich starke Molekulargewichtsspitze folgt eine Spitze bei MZ 149. Dieses Bruchstück entspricht dem Verlust der NH₂-Gruppe. Es ist nicht überraschend, daß im Spektrum von XIV diese Spitze wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei IX: Das im Falle der p-Verbindung entstehende Ion XVI ist besser durch Resonanz stabilisiert als das aus der m-Verbindung gebildete XI.

⁷ J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).

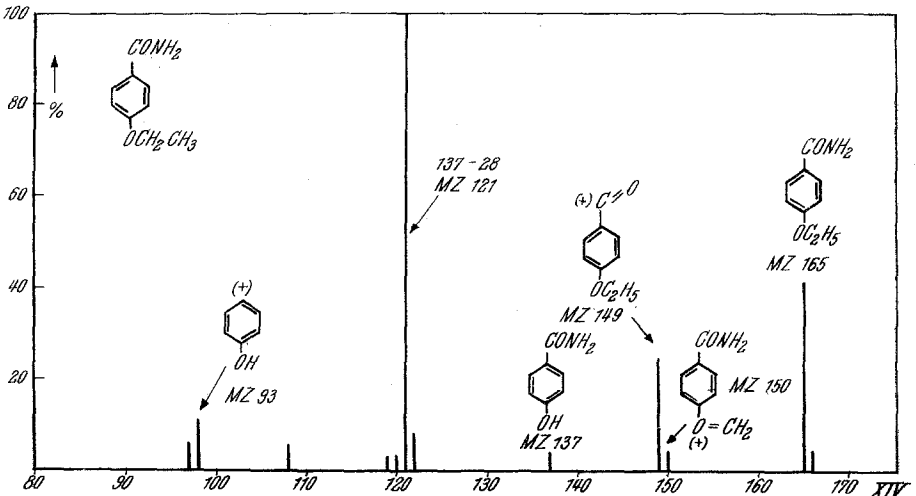
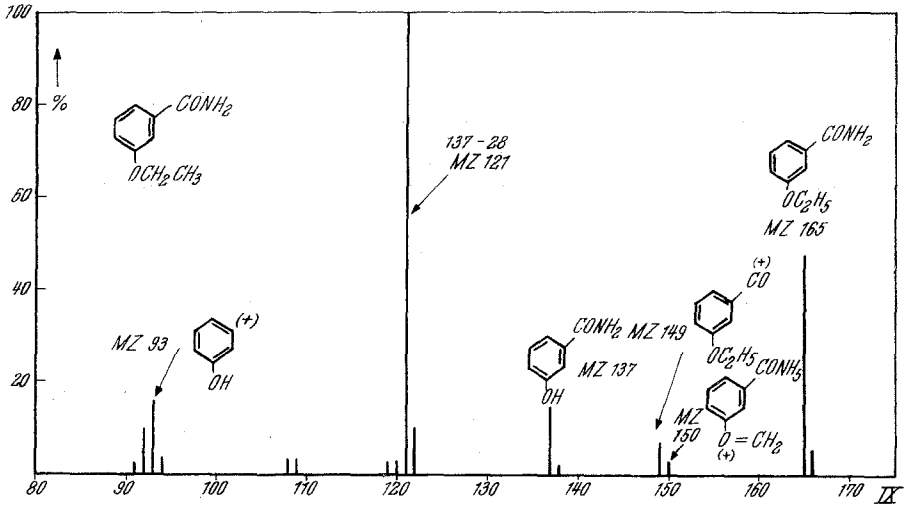
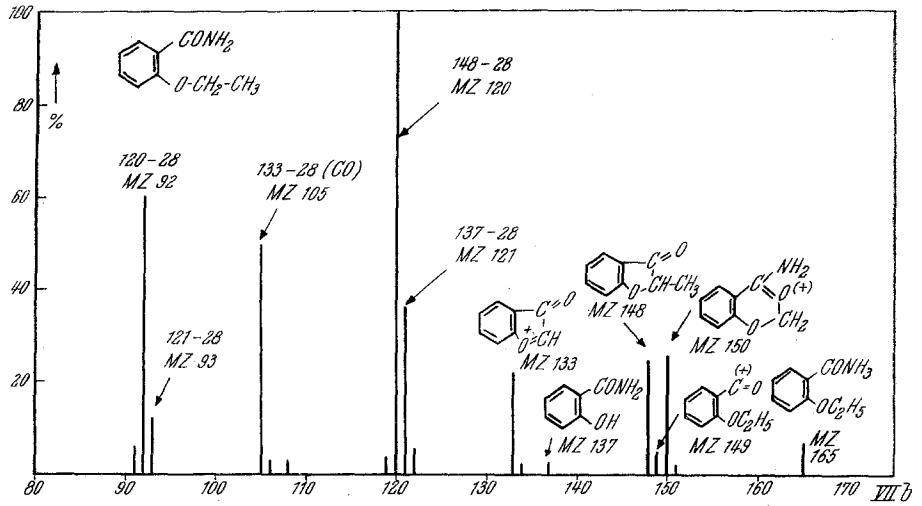
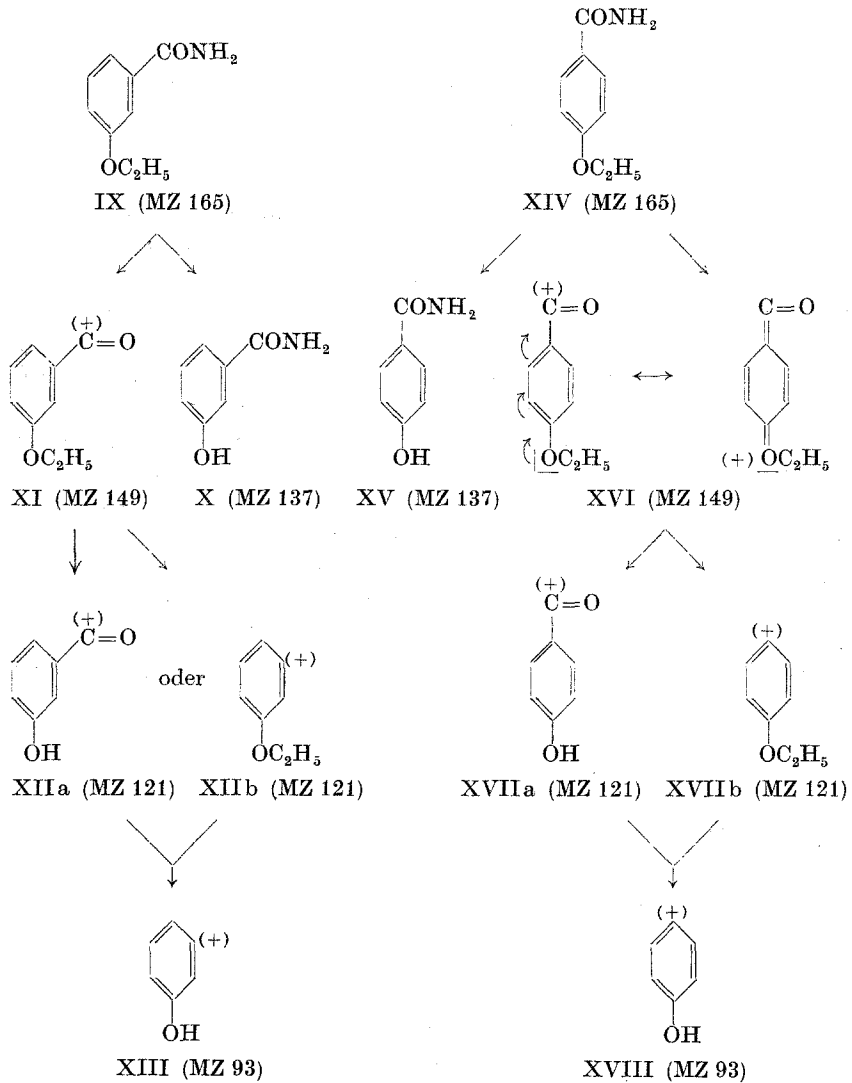


Abb. 1. Massenspektren von VII b, IX und XIV.

Die Spitze bei MZ 137 kommt durch Abspaltung von Äthylen aus IX und XIV unter Bildung der Bruchstücke X und XV zustande. Eine metastabile Spitze bei MZ 114, die dem Übergang 165 → 137 entspricht, beweist die Richtigkeit dieser Annahme.



Die höchste Spitze in den Massenspektren beider Verbindungen liegt bei MZ 121. Dieses Bruchstück entsteht, wie sich aus einer metastabilen Spitze bei MZ 98,5 (entsprechend dem Übergang 149 → 121) erkennen läßt, zumindest teilweise aus dem Fragment der MZ 149, entweder durch

den Verlust von CO oder $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, so daß für dieses Spaltstück die Formeln XII a oder XII b, bzw. XVII a und XVII b in Betracht kommen.

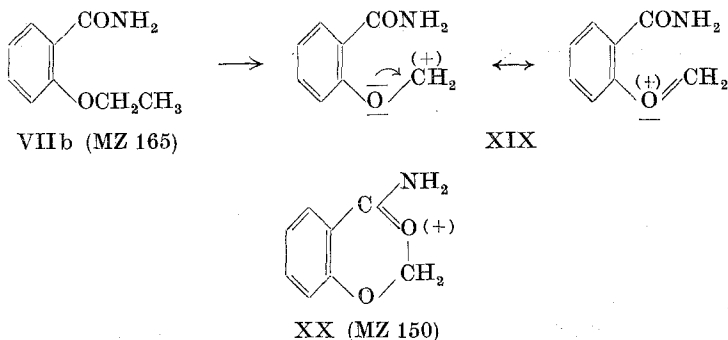
Die Spitze bei MZ 93 endlich leitet sich vom Fragment mit der MZ 121 (metastabile Spitze bei MZ 71,5 entsprechend $121 \rightarrow 93$) durch Abspaltung von CO oder $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ab. Die Formeln XIII und XVIII stellen mögliche Grenzzustände dieser Bruchstücke dar.

Die intensive Spitze bei MZ 65 könnte aus dem Spaltstück der MZ 93 durch Verlust von CO entstehen. Eine Abspaltung von C_2H_2 aus diesem Fragment würde schließlich die starke Spitze bei MZ 39 erklären.

Das Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b zeigt ein im Vergleich zu IX und X sehr verschiedenes Bild:

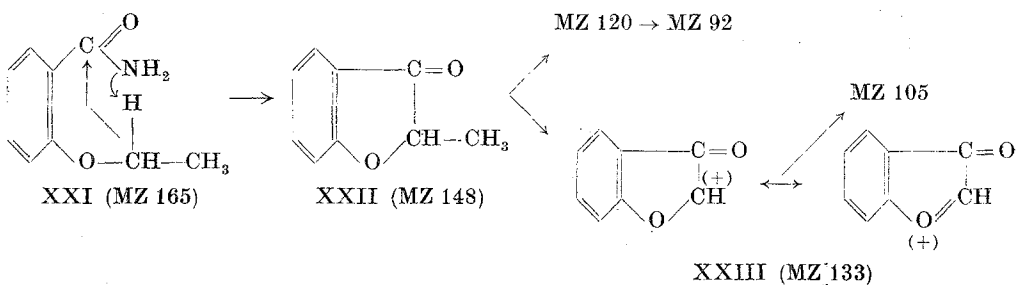
Die wesentlich geringere Intensität der Molekulargewichtsspitze führt zu der Annahme, daß VII b bedeutend leichter in Bruchstücke zerfällt. Die starken Spitzen bei den Massenzahlen 150, 148, 120, 105 und 92 finden sich nicht oder nur sehr schwach in den Spektren der m- und p-isomeren Verbindung. Daher muß angenommen werden, daß ihre Entstehung auf Grund der günstigeren Stellung der Substituenten in VII b möglich ist. VII b zeigt also einen „o-Effekt“.

Die Spitze bei MZ 150 (metastabile Spitze bei 136,5, entsprechend dem Übergang $165 \rightarrow 150$) kommt einem Bruchstück zu, das durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Weder im Spektrum von IX noch in jenem von X ist bei MZ 150 eine stärkere Spitze zu finden. Daher darf angenommen werden, daß das nach Verlust der Methylgruppe gebildete Ion XIX nicht nur durch Resonanz stabilisiert wird, wie dies auch bei IX und XIV möglich wäre, sondern eine weitere Stabilisierung durch Anteilwerden eines der benachbarten Elektronenpaare der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe eintritt, so daß dem Fragment die Formel XX zugeordnet werden kann.



Eine sehr schwache Spitze bei MZ 149 deutet an, daß der bei IX und XIV begünstigte Verlust der NH_2 -Gruppe hier nur im geringen Maß stattfindet. Dagegen weist die intensive Spitze bei MZ 148 darauf hin, daß die Amidgruppe als NH_3 abgespalten wird. Der Übergang $165 \rightarrow 148$

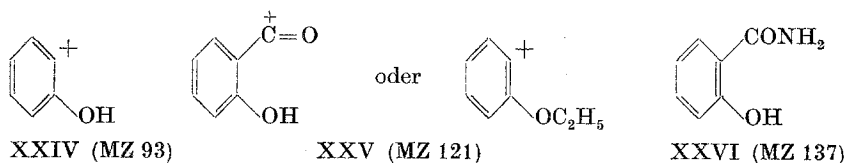
wird durch die metastabile Spitze bei MZ 133 bewiesen. Dieser typische massenspektrometrische „o-Effekt“ läßt sich nicht mit dem Mechanismus von *McLafferty* erklären, da in diesem Falle ein 7-gliedriger Ring als Zwischenzustand XXI angenommen werden muß. Das Bruchstück bei der MZ 148 verdankt also offenbar seine Entstehung nicht der Möglichkeit von VII b zur Ausbildung eines 6-gliedrigen Zwischenzustandes, sondern vielmehr der Fähigkeit, nach Abspaltung des stabilen NH_3 -Moleküls noch ein weiteres stabiles Spaltstück zu bilden. Für dieses Fragment dürfte die Konstitution XXII anzunehmen sein, da auch die bei niedrigeren Massenzahlen liegenden Spitzen durch weiteren Zerfall von XXII gut gedeutet werden können.



Aus XXII kann durch Abspaltung der Methylgruppe das Bruchstück XXIII bei MZ 133 entstehen. Dieses verliert nun seinerseits CO und ergibt das Fragment bei MZ 105. *Beynon* zeigte an vielen Beispielen, daß die Abspaltung stabiler Moleküle, insbesondere von CO, ein sehr häufiger Vorgang ist⁷.

Die höchste Spitze im Spektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b liegt bei MZ 120. Dieses Bruchstück kann entweder aus dem Fragment bei MZ 148 durch Abspaltung von 28 Masseneinheiten (CO oder C_2H_4) oder aber auch aus VII b durch Verlust von C_2H_4 und dann erst von NH_3 gebildet werden. Wahrscheinlich sind beide Wege möglich.

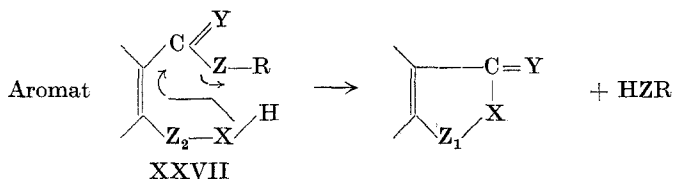
Die Spitze bei MZ 92 verdankt ihre Entstehung ganz offensichtlich dem Verlust von CO oder C_2H_4 aus dem Fragment der MZ 120.



Wie im Spektrum der m- und p-isomeren Verbindung liegen auch bei MZ 93, 121 und 137 stärkere Spitzen. Den diesen Massenzahlen entsprechenden Bruchstücken dürften die Formeln XXIV, XXV und XXVI zuzuschreiben sein.

Das Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b läßt sich mit Hilfe der Annahme, daß auf Grund eines bisher unbekanntes „o-Effektes“ ein Bruchstück der Formel XXII gebildet wird, befriedigend deuten. Zur weiteren Stützung dieser Theorie soll die Verbindung XXII synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht werden. Unter der Voraussetzung, daß bei dem Zerfall von VII b im Massenspektrometer tatsächlich XXII gebildet wird, sollten die Spektren von VII b und der synthetisch hergestellten Verbindung XXII einander sehr ähnlich sein.

Auf Grund der hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse ist anzunehmen, daß nicht nur Verbindungen der allgemeinen Konstitutionsformel III, sondern auch solche der Formel XXVII einen „o-Effekt“ zeigen; R, X, Y und Z müssen den für Formel III aufgestellten Bedingungen entsprechen, $Z_1 = O$ oder NR.



Die Massenspektren 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.