

Die Massenspektren cyclischer Acylale

Von

H. Egger*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1967)

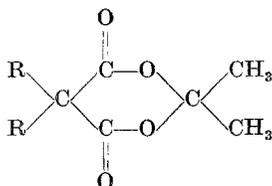
Vergleichende Studien der Massenspektren von 26 cyclischen Acylalen (Derivaten der *Meldrumsäure*) lassen Zusammenhänge zwischen der Art der Substituenten und der Stabilität des Moleküls sowie das allgemeine Fragmentierungsschema des Acylalrings erkennen. Charakteristisch ist die Eliminierung von Aceton mit nachfolgender mehrmaliger Abspaltung von CO bzw. CO₂. Daneben tritt in bestimmten Fällen die Abspaltung von 57 Masseneinheiten (unter H-Wanderung) in den Vordergrund. In aliphatischen oder alicyclischen Acylalen tritt zusätzlich H₂O-Eliminierung auf. An ortho-substituierten Benzolderivaten wurde eine stark begünstigte Abspaltung des ortho-Substituenten beobachtet.

Comparative studies of the mass spectra of 26 cyclic acylals (derivatives of *Meldrum's acid*) revealed correlations between the nature of substituents and the stability of the molecular ion as well as a general fragmentation pattern. One of the characteristic features is the elimination of acetone, followed by multiple eliminations of CO and CO₂. In certain cases 57 mass units are eliminated predominately (with hydrogen migration). Aliphatic and alicyclic acylals eliminate H₂O. Among ortho-substituted benzene derivatives a very favoured loss of the ortho-substituent is observed.

Derivate der „*Meldrumsäure*“ (1 a), eines cyclischen Acylals der Malonsäure, haben als ein neuer Typ stabiler organischer *Lewis*-Säuren vor allem vom theoretischen Standpunkt neuerdings einiges Interesse

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *F. Wessely* in dankbarer Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

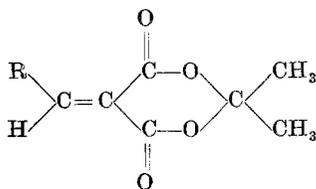
Formelübersicht



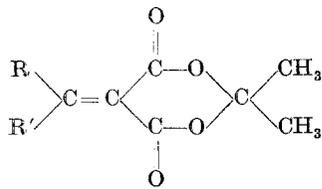
1a, R = H

1b, R = Phenyl

Meldrumsäuren



„Typ A“



„Typ B“

2, R = *tert.* Butyl

3, R = Phenyl

4 a, R = *o*-Chlorphenyl4 b, R = *p*-Chlorphenyl5, R = *p*-Hydroxyphenyl6 a, R = *o*-Methoxyphenyl6 b, R = *m*-Methoxyphenyl6 c, R = *p*-Methoxyphenyl7, R = *p*-Dimethylaminophenyl8 a, R = *o*-Nitrophenyl8 b, R = *p*-Nitrophenyl9, R = C₆H₅-CH=CH10, R = α -Thienyl11, R = β -Indolyl

12, R = R' = Methyl

13, R = R' = Phenyl

14, R = Phenyl, R' = Äthyl

15, R = Phenyl, R' = *n*-Propyl

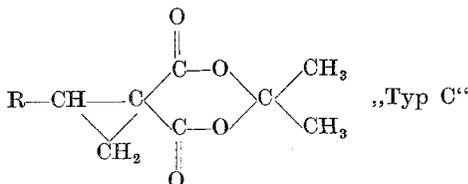
16, R = Phenyl, R' = Isopropyl

R mit R' cyclisiert:

17, Cyclopentyliden-meldrumsäure

18, Cyclohexyliden-meldrumsäure

19, Fluorenyliden-meldrumsäure



„Typ C“

20, R = (CH₃)₂CH21, R = C₆H₅-CH=CH-CH₂22, R = (C₈H₆N)-CH₂(C₈H₆N) = β -Indolyl23, R = (C₁₀H₉Fe)-CH₂-(C₁₀H₉Fe) = Ferrocenyl

gefunden^{1, 2, 3}. Im Zusammenhang mit umfassenderen Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden auch ihre Massenspektren (*MS*) studiert. Hier soll über die all-

¹ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron* **22**, Suppl. VIII/2, 53 (1966).

² P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Mh. Chem.* **95**, 53 (1964).

³ G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **97**, 1293 (1966).

gemeine Fragmentierung des Acylalringes und deren Substituentenabhängigkeit berichtet werden.

Außer der *Meldrumsäure* (und Diphenyl-*meldrumsäure*) wurden folgende Verbindungstypen massenspektrometrisch untersucht (vgl. Formelübersicht):

Alkylden- und Aryliden-*meldrumsäuren* (2—11); d. h. Kondensationsprodukte der *Meldrumsäure* mit Aldehyden (1 H-Atom an der Doppelbindung): „Typ A“.

Kondensationsprodukte der *Meldrumsäure* mit Ketonen (12—19), (kein H-Atom an der Doppelbindung): „Typ B“.

Spiroverbindungen (20—23); durch Reaktion mit Diazomethan an der C=C-Doppelbindung entstanden: „Typ C“.

Die unsubstituierte *Meldrumsäure* zeigt in ihrem *MS*, wie hier vorweggenommen sei, nicht die charakteristischen Merkmale ihrer Derivate. Ein Molekülion ist nicht erkennbar ($M = 144$); als höchste Massenzahl (*MZ*) tritt 129 = $M - \text{CH}_3$ auf. CO_2 -Abspaltung führt zum Ion der Masse 100. Das Ion der Masse 43, CH_3CO^+ , stellt die Basis Spitze; es entsteht wahrscheinlich aus dem Ion $M - \text{CH}_3$. Außerdem tritt noch ein hoher Peak bei 42 auf, ionisiertem Keten entsprechend.

Das Fragmentierungsverhalten der Diphenyl-*meldrumsäure* (1 b) wird von den in hohem Maße ladungsstabilisierenden Phenylresten dirigiert, ist also für einen Vergleich nicht gut geeignet.

Die Derivate der *Meldrumsäure* schienen auf Grund ihres starren, weitgehend planaren Baues mit der Möglichkeit zur Weiterleitung elektronischer Substituenteneffekte über das Konjugationssystem zum Studium von Substituenteneinflüssen auf die Fragmentierung des Acylalringes wohl geeignet. Obwohl sie die Grundzüge der gemeinsamen stufenweisen Ringfragmentierung erkennen lassen, ist doch eine recht starke Abhängigkeit von der Natur der Aldehyd- bzw. Ketonkomponente festzustellen. Schon die relative Intensität der Molgewichtsspitze variiert mit dem Substituenten in weiten Grenzen. Bei Acylalen mit aliphatischen und alicyclischen Resten ist die Molgewichtsspitze allgemein sehr klein, teilweise nicht mehr erkennbar. Dies gilt sowohl für Aldehyd- als auch Ketonkondensationsprodukte (Typ A und B), bei letzteren auch für solche, bei denen der zweite Substituent Phenyl ist. Arylsubstituierte Produkte des Typs A weisen mittlere bis hohe Molgewichtspeaks auf. Bei ihnen findet man, daß in groben Zügen die Stabilität des Molekülions mit den Elektronendonoreigenschaften des Substituenten parallel geht. Die Extremfälle 7 (*p*-Dimethylamino-) bzw. 6 (Methoxy-) und 8 (Nitro-) mögen dies illustrieren: Höhe des Molgewichtspeaks in Prozent des Basispeaks: 7: 79%; 6 a: 42%, 6 b: 16% (*meta* ist keine Mesomerieposition!), 6 c: 52%; 8 a: 2%, 8 b: 2%. Dies ist wohl z. T. darauf zurückzuführen, daß ein Substituent mit guter Fähigkeit zur Stabilisierung einer positiven Ladung, wie die Dimethylaminogruppe, erfolgreich mit dem Acylalring

Tabelle 1. Massenspektren von Acylalolen

Verbindung	M	M-57=, K'	M-58=, L'	L-28	L-44	L-2×28	(L-44)-28	43	andere Fragmente
6 a	262 (42)	205 (32)	204 (100)	176 (14)*	—	148 (41)	—	(10)	173 (L-OCH ₃), 131, 89 (C ₇ H ₅ ⁺) (49) (46) (10)
6 b	262 (16)	205 (25)	204 (100)	—	160 (42)*	148 (4)	—	(18)	173, 130, 102, 89 (3) (26) (21) (13)
6 c	262 (52)	205 (31)	204 (80)	176 (40)*	160 (100)	148 (36)*	132 (9)	(23)	145 (160-15), 117, 89 (29)* (28) (30)
8 a	277 (2)	220 (25)	219 (100)	191 (10)*	—	—	—	(68)	202 (L-OH), 173 (L-NO ₂) (22)* (85)* 172 (202-NO), 101, 89, 75 (101-26) (10) (9) (16) (7)
8 b	277 (2)	220 (21)	219 (100)	191 (5)	175 (12)	—	—	(49)	202 173, 172 (59)* (7) (20)* 129 (175-NO ₂), 101, 89, 75 (9) (26) (5) (10)
9	258 (29)	201 (24)	200 (100)	172 (30)*	—	144 (51)*	128 (93)	(23)	155, 116, 115, 102 (15) (12) (15) (23)
10	238 (28)	181 (37)	180 (100)	152 (6)	136 (77)	124 (3)	108 (33)	(33)	
11	271 (19)	214 (9)	213 (32)	185 (1)	169 (100)	—	141 (23)*	(24)	140 (141-H), 114 (141-HCN), 113 (12) (12)
5	248 (27)	191 (27)	190 (70)	162 (35)*	146 (100)	134 (27)*	118 (48)*	(38)	89 (C ₇ H ₅ ⁺), 63 (89-C ₂ H ₂) (21) (9)

Verbindungen **3**, **4 a**, **4 b**, **18** siehe Abb. 1

Tabelle 2

Verbindung	M	M-15	K	L	K-18	L-18	L-28	L-44	48	andere Fragmente
2	—	197 (50)	155 (59)	154 (100)	137 (43)	136 (95)*	126 (26)	110 (4)	(51)	139 (L-15), 95, 68 (37) (12) (65)
12	184 (0,5)	169 (14)	127 (76)	126 (100)	—	109 (6)*	98 (72)*	82 (46)	(57)	70 (L-2×28), 67 (82-15) (3) (52)
13	308 (< 1)	293 (1)	251 (28)	250 (100)	—	—	—	206 (11)*	—	205, 178 (L-44-28) (21) (35)*
14	260 (1,5)	245 (1,5)	203 (21)	202 (100)	185 (4)*	—	174 (10)	—	(12)	173 (202-C ₂ H ₅), 157 (28)* (12)
15	274 (3)	259 (2)	217 (20)	216 (100)	199 (3)*	198 (2)	188 (3)*	—	—	129 (157-CO), 115 (23)* (10)
16	274 (< 1)	259 (1)	217 (20)	216 (100)	199 (9)*	198 (16)	188 (1)	—	—	173 (216-C ₃ H ₇), 160 (L-2×28) (36)* (7)*
17	—	195 (10)	153 (59)	152 (100)	—	134 (12)*	124 (46)*	108 (25)	(32)	157, 129, 115, 144 (L-44-28) (10) (18) (18) (25)
19	306 (37)	—	249 (21)	248 (100)*	220 (52)*	—	—	204 (37)	—	173, 157, 129 (22)* (10) (19)
										79 (31)
										176 (L-44-28), 164 (C ₁₃ H ₈ +), (70)* (14)
										150 (176-C ₂ H ₂) (11)*

Fortsetzung der Tabelle Seite 1250

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung	M	M-15	K	L	K-18	L-18	L-28	L-44	48	andere Fragmente
20	—	197 (3)	155 (10)	154 (50)	137 (12)	136 (18)	—	110 (30)	100 (100)	82 (23)
21	286 (5)	271 (4)	229 (24)	228 (83)	211 (25)	210 (86)	200 (4)	—	—	182, 155, 118 (81) (41) (100)
22	299 (18)	—	242 (8)	241 (31)	224 (7)	223 (14)	—	—	—	195 (L-18-28), 168, 130 (12) (100) (51)
23	368 (100)	353 (3)	311 (21)	310 (69)	293 (3)	—	—	266 (52)	—	238 (266-CO), 199 (46) (23)

Die Zahlen bedeuten m/e -Werte; in Klammern ist jeweils darunter die rel. Intensität in % angegeben. Durch metastabile Ionen belegte Übergänge sind mit * gekennzeichnet. In der Intensität der (M-57)-Spitze und der (K-18)-Spitze ist der Beitrag der Isotopenpeaks von M-58 bzw. L-18 enthalten!

1 a 129 (M-15), 100 (M-44), 43, 42. **1 b**: 296 (M), 194, 183, 166 (194-CO), 165 (166-H), 139 (165-C₂H₂).
(12) (12) (100) (36) (19) (100) (14) (76)* (84)* (5)

7: 275 (M), 218 (K), 189 (K-29), 173 (K-45), 172 (173-H), 145 (173-28), 144 (145-H), 129 (173-44), 43.
(79) (12) (9) (100) (51)* (15) (38)* (10) (18)

um den Sitz des Ladungszentrums konkurrieren kann und damit die die Ringfragmentierung einleitende Elektronenlücke bevorzugt in einem anderen Molekülteil auftritt*.

Überraschend ist ein Intensitätsvergleich der Molgewichtsspitzen von **13** und **19**, die sich in ihrer Struktur nur dadurch unterscheiden, daß im Fluorenderivat die beiden Benzolringe starr zu einem ebenen Konjugationssystem verbunden sind, während sie in **13** gegeneinander verdrillt sind. Im Produkt aus Benzophenon (**13**) ist die Molgewichtsspitze kleiner als 1%, in dem aus Fluorenon (**19**) 37% des Basispeaks. Da die Fragmentierungswege der beiden Verbindungen (bis auf *ein* Fragment) sehr ähnlich sind, scheint tatsächlich das ausgedehnte aromatische System in **19** dem Acylal besondere Stabilität gegen Fragmentierung zu verleihen.

Die Diazomethan-Umsetzungsprodukte vom Typ C (**20—23**), in denen die mit den beiden C=O-Gruppen konjugierte Doppelbindung fehlt, werden erwartungsgemäß nach der Ionisation im Massenspektrometer durchwegs leichter abgebaut. Hier tritt nämlich zusätzlich leicht Spaltung neben oder an dem Cyclopropanring ein. Daß im Ferrocenderivat **23** trotzdem das Molekülion den höchsten Peak stellt, ist auf die an sich geringe Fragmentierungstendenz von Ferrocenderivaten zurückzuführen⁴; offensichtlich ist das Eisen als Ladungszentrum prädestiniert.

Der Abbau des Acylalringes erfolgt nach der Elektronenstoßionisation recht übersichtlich, aber nicht ohne Umlagerungen. Er sei am *MS* der Benzyliden-meldrumsäure (**3**) als charakteristischem Fall für den Typ A diskutiert.

Die (*M*—15)-Spitze, durch die Abspaltung einer der geminalen Methylgruppe gebildet, hat im allgemeinen nur geringe Intensität, ist aber bei Alkylderivaten ohne erkennbare Molgewichtsspitze immer auffindbar und deshalb von gewissem diagnostischen Wert. Der Hauptspaltungsweg fast aller Derivate der *Meldrumsäure* wird durch die Eliminierung von 58 Masseneinheiten (*ME*), einem Acetonmolekül, eingeleitet. Dieser Peak bildet bei den untersuchten Verbindungen jeweils den höchsten (oder zweithöchsten) Peak im Spektrum, ist daher für die ganze Verbindungsklasse charakteristisch. (Die ganz wenigen Ausnahmen werden weiter unten besonders erläutert.) Auch in anderen Isopropylidenverbindungen (z. B. Zuckerderivaten) wurde diese Spaltung gefunden⁵.

Für den Übergang *M* → *M*—58 konnte nur im *MS* des Fluorenderivates **19** ein metastabiles Ion (bei *m/e* = 201) nachgewiesen werden.

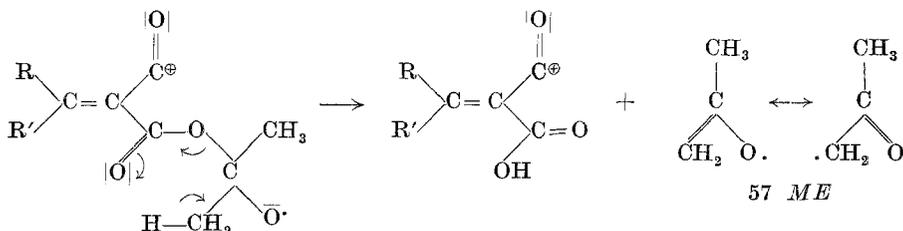
Neben der Abspaltung von Aceton (58 *ME*) aus dem Molekülion ist auch mit unterschiedlicher, im allgemeinen geringerer Intensität eine

* Durch metastabile Peaks belegte Übergänge sind mit * gekennzeichnet.

⁴ H. Egger, *Mh. Chem.* **97**, 602 (1966).

⁵ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Struct. Elucid. of Nat. Prod. by Mass Spectrometry*, San Francisco 1964 (Vol. II, S. 227).

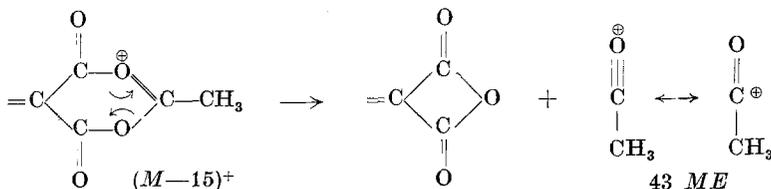
(*M*—57)-Spitze festzustellen. Ihre Entstehung ist nur durch eine Wasserstoffwanderung möglich. Diese läßt sich nach Art einer *McLafferty-Umlagerung*⁶ (sechsgliedriger Übergangszustand) formulieren, wobei die vorangehende Ringöffnung die sterischen Erfordernisse für die H-Übertragung schafft.



In einigen Derivaten erreicht das Ion *M*—57 (verglichen mit *M*—58) ziemlich hohe Intensität (2, 6 c, 7, 12, 17). Auffallenderweise befinden sich darunter gerade die Acylale mit Elektronendonorsubstituenten.

Der weitere Abbau des Acylalringes erfolgt vom Ion *M*—58 aus (vgl. Abb. 1): CO₂-Abspaltung (174—44), gefolgt von CO (130—28) bzw. drei aufeinanderfolgende Abspaltungen von CO. Letztere Folge erfordert bereits bei der zweiten CO-Eliminierung eine Umlagerung⁷. Alle genannten Übergänge sind bei der Benzyliden-*meldrumsäure* durch metastabile Peaks belegt. Das Ion der Masse 102 (C₈H₆⁺) kann noch Acetylen (26 ME) eliminieren, eine typische Fragmentierung aromatischer Systeme.

Der Peak der Masse 43, der bei allen untersuchten *Meldrumsäure*-derivaten mit oft beträchtlicher Intensität auftritt, ist ebenfalls als charakteristisches Bruchstück anzusehen. Die Bildung dieses Ions, des Acetylions CH₃CO⁺, ist zunächst etwas überraschend, da eine solche Gruppierung nirgends präformiert ist. Eine Entstehung aus ionisiertem Aceton ist auszuschließen, da der entsprechende Peak bei 58 nicht vorhanden ist. Dagegen ist die Bildung dieses Fragments aus dem Ion *M*—15 bei Verbleiben der positiven Ladung auf dem kleineren Bruchstück etwa nach folgendem Schema plausibel:



⁶ G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse org. Verb., Weinheim 1966, S. 73.

⁷ J. H. Bowie, R. G. Cooks, S.-O. Lawesson, P. Jakobsen und G. Schroll, Chem. Comm. 1966, 539.

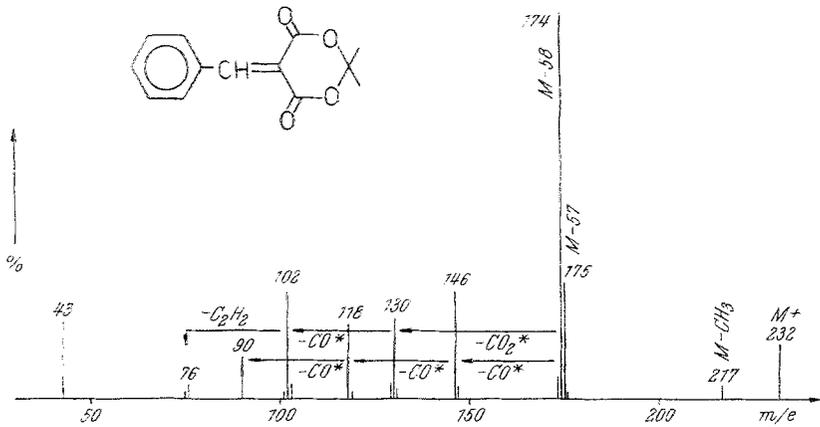


Abb. 1. Massenspektrum von 3

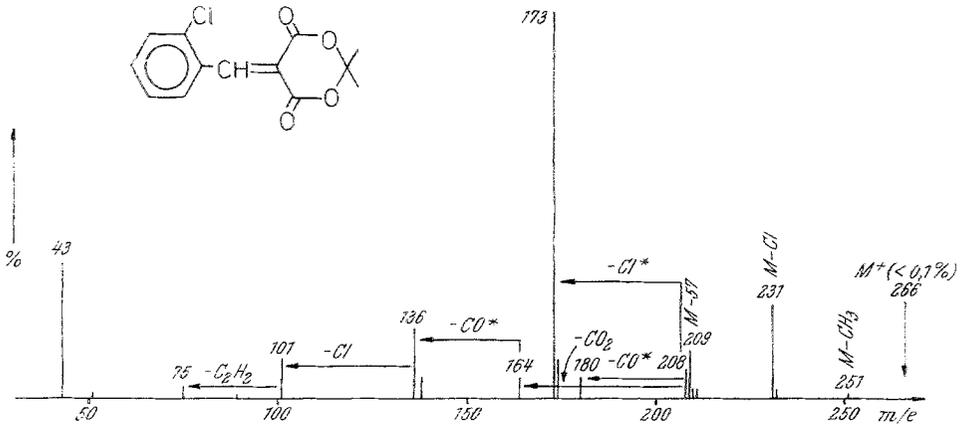


Abb. 2.

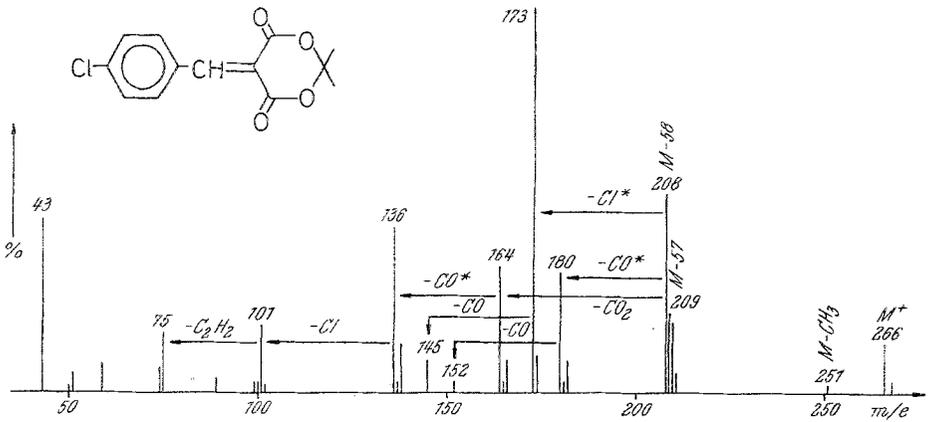


Abb. 3.

Abb. 2 und 3. Massenspektren von 4a und 4b

Ganz analog gestaltet sich das Fragmentierungsschema bei **5**, **9**, **10** und **11**. Beim Indolderivat **11** findet man nach Abbau des Acylalringes die für N-Heterocyclen charakteristische Eliminierung von HCN (27 *ME*), die der Abspaltung von C₂H₂ (26 *ME*) aus Benzolringen entspricht. Bei allen erreicht der Peak (*M*—58)—44 sehr hohe Intensität.

An den Verbindungen **4**, **6** und **8** wurde das Verhalten von stellungs-isomeren Benzolderivaten studiert. Es handelt sich um Verbindungen, in denen auch der Substituent am Benzolring abgespalten werden kann. Die Unterschiede sind z. T. erstaunlich groß. Ein Vergleich der Monochlor-derivate **4 a** (*o*-Chlorbenzyliden-*meldrumsäure*) und **4 b** (*p*-Chlorbenzyliden-*meldrumsäure*) zeigt dies (Abb. 2 und 3). Die Zuordnung wird durch das typische Isotopenverhältnis des Chlors (3:1) erleichtert.

Man sieht sofort, daß alle Peaks, in denen noch Chlor enthalten ist, in der *ortho*-Verbindung wesentlich geringere Intensität aufweisen. Diese Tendenz, einen *o*-Substituenten besonders leicht zu eliminieren, findet man ebenso in den Verbindungen **6 a** und **8 a**. Es handelt sich um einen neuartigen „*ortho*-Effekt“. Dementsprechend ist das Molekülion der *o*-Verbindung **4 a** (rel. Intensität < 0,1%) sehr viel instabiler und es tritt ein Peak bei *M*—Cl auf.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei den drei stellungsisomeren Methoxyderivaten **6 a**, **6 b** und **6 c**. Die Spitze für (*M*—58)—OCH₃ (*MZ* 173) tritt nur bei der *o*-Verbindung mit hoher Intensität auf. Bei den Nitroverbindungen **8 a** und **8 b** fällt zunächst, wie schon erwähnt, die für aromatische Verbindungen des Typs A sehr niedrige Molgewichtsspitze auf. Auch hier hat nur das *ortho*-Isomere einen hohen Peak (*M*—58)—NO₂ (*m/e* = 173). Die bekannte Fragmentierung von Nitrogruppen⁸ (Eliminierung von NO und OH) macht sich bei beiden Isomeren stark bemerkbar.

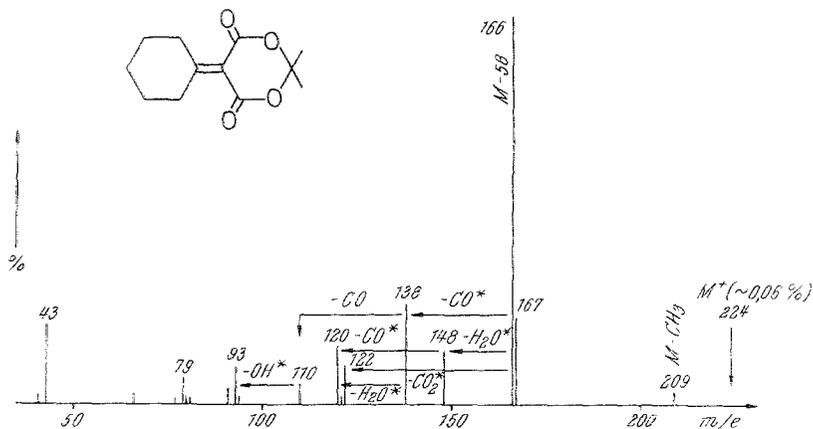
Eine Sonderstellung nimmt unter den substituierten Benzyliden-*meldrum*-säuren die *p*-Dimethylaminoverbindung **7** ein. Infolge einer bevorzugten Lokalisierung der positiven Ladung am basischen Stickstoff weicht hier das Fragmentierungsschema stark von dem der übrigen Acylale ab. *M*—58 tritt überhaupt nicht auf, jedoch findet man das Ion *M*—57, darauffolgend die Abspaltung von 29 *ME* (CHO) bzw. 45 *ME* (COOH). Die leichte Abspaltung von H aus den Ionen (*M*—57)—45 und (*M*—57—45)—28 ist zwanglos mit der bevorzugten „ α -Spaltung“ an Aminen⁹ zu interpretieren, wie sie auch im *MS* des N,N-Dimethylanilins selbst¹⁰ zum (*M*—1)-Ion als intensivster Fragmentation führt (Abspaltung von H aus einer N-Methylgruppe). Für beide Übergänge sind die zugehörigen metastabilen Peaks vorhanden.

⁸ J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, Ind. chim. belg. **29**, 311 (1964).

⁹ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Interpret. of Mass Spectra of Org. Compounds, San Francisco 1964, S. 63.

¹⁰ A. Cornu und R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, 1966.

Die rein aliphatisch bzw. alicyclisch substituierten Acylale **2**, **12**, **17** und **18** unterscheiden sich, abgesehen von der z. T. nicht mehr nachweisbaren Molgewichtsspitze, nicht auffallend von den bisher diskutierten. Als charakteristisches Merkmal kommt bei ihnen noch die Abspaltung von H_2O nach Eliminierung von Aceton hinzu. Es ist offensichtlich, daß hierbei ein komplizierter Umlagerungsmechanismus (Wanderung von 2 H!) ablaufen muß, für den die Anwesenheit von aliphatisch gebundenen

Abb. 4. Massenspektrum von **18**

H-Atomen erforderlich ist. Abb. 4 zeigt das *MS* der Cyclohexylidenmeldrumsäure.

Den aliphatisch substituierten Acylalen schließen sich im wesentlichen die Spiroverbindungen des Typs C an (vgl. auch S. 1251). Auch hier findet man die Wasserabspaltung aus *M*-58. Sie folgen trotz des Fehlens der C=C-Doppelbindung im wesentlichen den charakteristischen Abbauebenen, was für die Konstitutionsermittlung von einigem Nutzen ist². Dasselbe gilt für die Kondensationsprodukte von Arylketonen **13**, **14**, **15**, **16** und **19**.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH 4 der Fried. Krupp MAT, Bremen, aufgenommen. Die Temperatur der Ionenquelle (TO 4, Direkteinführung) lag zwischen 40 und 70°, die Elektronenenergie betrug 70 eV.

Herrn *H. Begutter* danke ich für die geschickte Mithilfe bei der Aufnahme der *MS*. Für die Überlassung der Substanzproben danke ich den Herren Dr. *P. Schuster*, Dr. *A. Hochrainer* und Dr. *G. Bihlmayer*. Das Massenspektrometer wurde vom Österreichischen Forschungsrat zur Verfügung gestellt.