

Massenspektrometrie heterocyclischer Verbindungen, 2. Mitt.:

Das Fragmentierungsverhalten einiger 2-Acylmethylbenzo-thia-, -sena- und -imid-azole

Von

Gh. Ciurdaru, Z. Moldovan und I. Oprean

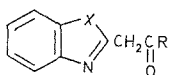
Institut für Chemie und Institut für Stabile Isotope,
Cluj-Napoca, Rumänien

(Eingegangen am 22. Juni 1977)

Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds: II. The Behaviour of Some 2-Acylmethylbenzo-Thia-, -Sena-, and -Imid-Azoles Under Electron Impact

The effect of the second heteroatom, X, on the fragmentation mode of compounds 1—7 is analyzed.

Die Massenspektren von 2-Methylbenzthiazol, 2-Methylselenazol und 2-Methylimidazol wurden bereits analysiert²⁻⁵, so daß uns das Verhalten einiger ihrer C-Acylderivate, der Verbindungen 1—7, unter Elektronenbeschuß interessant erschien.



- | | | |
|----------|---------|--|
| 1 | X = S; | R = CH ₃ |
| 2 | X = S; | R = C ₆ H ₅ |
| 3 | X = S; | R = C ₆ H ₄ —Cl (p) |
| 4 | X = S; | R = C ₆ H ₄ —NO ₂ (p) |
| 5 | X = Se; | R = C ₆ H ₅ |
| 6 | X = NH; | R = CH ₃ |
| 7 | X = NH; | R = C ₆ H ₅ |

Ein Vergleich der Massenspektren von 1—7 (Tab. 1) zeigt, daß die Thia- und die Selenaverbindungen erwartungsgemäß nahezu gleiche Fragmentierungs-Reaktionen aufweisen, welche sich von denen der Imidazole unterscheiden. Die Verbindungen 1—7 weisen jedoch z. T. gleiche Zerfallswege auf.

Alle hier besprochenen Fragmentierungen wurden durch metastabile Ionen belegt. Die Zusammensetzung der Hauptionen wurde durch Hochauflösungsmessungen bestimmt. Sie stimmen innerhalb ± 2 mME mit den genauen berechneten Massenwerten überein.

Tabelle 1. *Massenspektren der Verbindungen 1—8**

2-Acetylbenzothiazol (1); C ₁₀ H ₉ NOS (<i>M</i> = 191)										
<i>m/e</i>	194	193	191	178	177	176	162	151	150	149
Rel. Int.	1,8	4,6	32,6	1,8	3,9	24,8	1,4	4,3	11,1	100
	148	147	146	122	121	120	117	116	110	109
	22,7	0,9	1,8	2,6	6,5	1,8	2,9	2,1	1,8	8,3
	108	107	105	104	103	102	96	95	94	93
	16,7	1,8	8,5	2,3	2,3	2,4	1,4	1,8	1,4	1,8
	83	82	81	78	77	76	75	74	71	70
	1,4	7,9	2,8	2,8	8,8	3,7	3,2	2,8	1,4	2,8
	69	65	64	63	62	59	58	57	52	51
	21,1	5,6	2,8	10,6	2,8	1,4	6,5	0,9	2,3	6,5
	50	47	46	45	44	43				
	4,2	1,8	1,4	35,2	2,8	93,2				
2-(Phenacyl)-benzothiazol (2); C ₁₅ H ₁₁ NOS (<i>M</i> = 253)										
<i>m/e</i>	255	254	253	252	238	236	226	225	224	223
Rel. Int.	1,6	6,5	40,6	35,1	0,9	1,1	2,1	20,3	2,2	1,1
	177	176	175	149	148	121	112,5	111	106	105
	0,9	18,7	1,1	0,9	9,1	1,9	4,9	2,1	8,4	100
	104	78	77	76	69	63	58	57	51	50
	2,0	3,7	66,4	1,2	3,7	2,3	0,9	0,9	8,9	1,1
	45									
	7,0									
2-(4'-Chlorphenacyl)-benzothiazol (3); C ₁₅ H ₁₀ ClNOS (<i>M</i> = 287)										
<i>m/e</i>	291	290	289	288	287	286	274	273	272	271
Rel. Int.	1,9	2,8	12,2	13,5	31,7	24,2	1,3	1,0	2,9	1,4
	270	269	262	261	260	259	258	245	223,5	223
	2,1	1,3	1,7	6,7	3,7	16,7	2,1	1,1	2,1	3,7
	222	178	177	176	175	149	148	142	141	140
	1,5	1,4	2,8	20,0	3,7	2,0	10,6	3,3	32,8	8,2
	139	130	129,5	121	114	113	112	111	110	109
	100	2,8	9,3	3,9	1,6	13,5	6,2	42,7	1,2	2,4
	108	105	104	103	78	77	76	75	74	69
	4,4	1,7	5,3	1,4	1,1	6,4	5,9	16,1	2,0	8,0
	65	64	63	62	58	51	50			
	2,0	1,2	4,8	1,2	2,8	4,7	4,4			
2-(4'-Nitrophenacyl)-benzothiazol (4); C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (<i>M</i> = 298)										
<i>m/e</i>	301	300	299	298	297	283	282	281	280	272
Rel. Int.	1,0	7,5	20,8	100	56,2	2,0	1,2	3,7	1,1	2,5

* Die Intensität ist in Prozent des Basispeaks angegeben.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	270,5	270	269	268	252	251	250,5	250	225	224
	6,4	37,3	4,8	2,9	2,0	20,9	16,0	2,0	1,5	4,9
	223	222	178	177	176	175	152	151	150	149
	10,2	2,5	3,9	6,3	48,9	1,5	1,2	7,4	76,6	6,3
	148	146	122	121	120	112	111,5	109	108	105
	30,9	1,8	2,6	10,1	40,6	3,8	15,9	6,4	7,8	5,3
	104	103	102	93	92	91	90	89	82	81
	42,3	3,8	1,8	4,8	13,9	1,5	1,1	2,1	4,1	1,5
	80	79	78	77	76	75	74	70	69	65
	1,0	5,4	2,4	12,2	25,8	10,7	1,6	1,1	9,5	8,5
	64	63	62	60	58	57	53	52	51	50
	4,8	8,3	1,8	7,4	5,6	2,6	1,3	5,4	7,4	10,2
2-(Phenacyl)-benzoselenazol (5); C ₁₅ H ₁₁ NOSe (<i>M</i> = 301)										
<i>m/e</i>	304	303	302	301	300	299	298	297	296	275
Rel. Int.	1,2	2,9	3,7	15,2	7,9	7,3	6,1	4,3	1,3	2,1
	274	273	272	271	270	226	225	224	223	222
	1,5	7,2	1,7	4,4	1,9	2,0	1,2	4,3	1,1	2,8
	221	220	196	194	193	192	191	169	156	154
	1,5	2,9	3,5	2,1	2,9	1,1	1,0	1,8	2,8	1,6
	136,5	136	117	116	115	114	113	107	106	105
	3,5	2,1	2,8	4,5	1,7	1,3	1,1	1,2	9,3	100
	104	103	102	93	91	90	89	77	76	75
	2,4	1,0	1,3	2,6	2,0	1,2	3,9	63,2	2,7	3,3
2-Acetonylbenzimidazol (6); C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O (<i>M</i> = 174)										
<i>m/e</i>	176	175	174	173	159	158	146	145	135	134
Rel. Int.	1,4	14,3	100	8,9	4,2	3,4	2,8	9,5	5,7	54,1
	133	132	131	130	118	117	116	107	106	105
	5,6	16,0	38,8	5,8	2,7	5,6	1,5	27,9	36,0	14,1
	104	103	102	92	90	88	87	80	79	
	8,0	3,8	1,7	3,1	5,4	10,4	4,6	2,0	2,3	15,1
	78	77	76	75	74	73	65	64	63	62
	13,3	8,8	4,5	2,6	2,5	4,9	7,3	7,3	8,1	2,2
2-(Phenacyl)-benzimidazol (7); C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O (<i>M</i> = 236)										
<i>m/e</i>	238	237	236	235	208	207	206	205	196	195
Rel. Int.	1,1	7,4	79,9	3,4	1,0	3,7	1,6	1,1	1,9	18,4
	194	193	192	168	167	166	165	159	139	134
	100	13,0	1,8	1,8	2,7	3,2	1,0	1,6	1,5	2,6
	133	131	129	106	105	104	103	102	92	91
	1,1	1,8	1,9	1,7	3,0	10,0	7,3	3,2	2,4	10,0

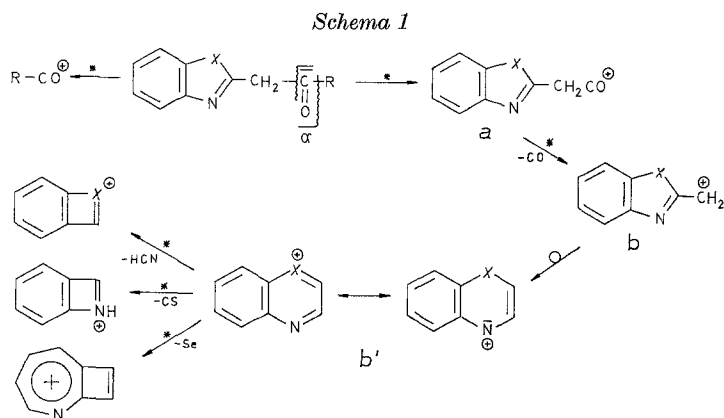
Tabelle 1 (Fortsetzung)

	90	89	79	78	77	76	75	74	66	65
	6,6	3,9	1,6	5,2	18,2	3,7	2,4	1,2	1,9	6,1
	64	63	62							
	10,4	8,3	1,2							
2-Benzylbenzothiazol (8); C ₁₄ H ₁₁ NS (<i>M</i> = 225)										
<i>m/e</i>	227	226	225	224	223	152	112,5	111,5	92	91
Rel. Int.	2,9	15,0	86,0	100	14,7	1,3	1,5	5,2	1,9	37,5
	90	89	82	77	69	65	63			
	2,6	4,4	1,3	1,9	4,5	13,0	4,5			

Gemeinsame Spaltungsreaktionen

Die Verbindungen **1**–**7** weisen die für Ketone charakteristischen Spaltungen auf, und zwar Abtrennung der zur Carbonylgruppe α - bzw. α' -ständigen Gruppen (Schema 1). Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Abspaltungen für **1**–**5** einen Hauptweg der Fragmentierung darstellen, während sie für die Benzimidazolanalogen **6** und **7** kaum feststellbar sind (Tab. 1).

Durch α -Spaltung entsteht Ion **a**, welches durch CO-Verlust in Ion **b** übergeht. Nach einer anzunehmenden Ringerweiterung von **b** zu **b'** finden HCN- und CS- (für Verbindungen **1**–**4**) oder Se-Abspaltungen (für Verbindung **5**) statt (Schema 1).

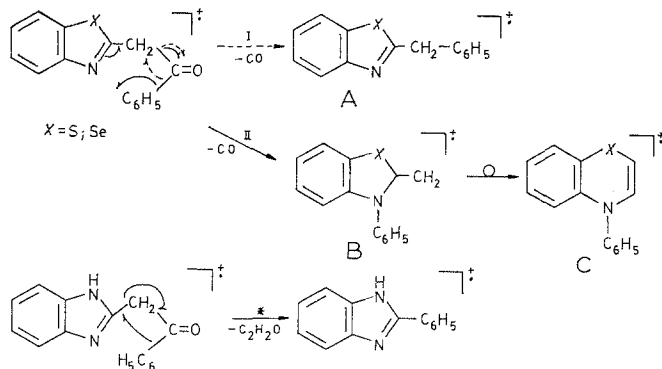


α' -Spaltung führt zu den entsprechenden Acyliumionen, RCO^+ .

Eine gemeinsame Abbaureaktion, doch nur für Verbindungen **2**–**5**, ist CO-Abspaltung. Die den Ionen $[\text{M}-\text{CO}]^+$ entsprechenden Peaks zeigen eine unerwartet hohe Intensität (Tab. 1). Diese Abspaltung kann entweder I) als eine 1,2- oder II) als eine Aryl-Wanderung zum N-Atom

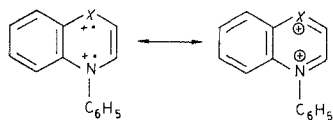
hin angesehen werden (Schema 2). Diese beiden Wege führen zu den Ionen **A** bzw. **B**. Die nach I) gebildeten Bruchstücke müßten den Molekulationen von 2-Aryl-methyl-benzo-thia- und -selen-azolen entsprechen, so daß es nahe lag, das Massenspektrum von 2-Benzylbenzthiazol (**8**)* mit dem von Verbindung **2** zu vergleichen. Die Intensität des Molekülions

Schema 2



der Verbindung **8**, m/e 225, steht zu derjenigen ihres Tochterions, m/e 224 $[M-H]^+$, in einem Verhältnis von 4/5, während die Intensitäten der entsprechenden Ionen von **2**, m/e 225 $[M-CO]^+$ und m/e 224 $[M-CO-H]^+$, das Verhältnis 10/1 aufweisen. Ein für **8** charakteristischer Peak, m/e 91, fällt im Spektrum von **2** ebenfalls völlig aus. Die Ionen $[M-CO]^+$ scheinen äußerst stabil zu sein, da wir keine für Toch-

Schema 3



terionen sprechenden Peaks feststellen konnten. Demzufolge konnten wir schließen, daß die CO-Abspaltung nicht nach I), sondern nach II) stattfindet. Dafür spricht auch das Auftreten intensiver (10%) doppelt geladener $[M-CO]^{++}$ -Ionen, **B**. Ähnliche Ionen finden sich auch in den Spektren aller gleichartigen Heterocyclen. Es ist bekannt^{5, 6}, daß bei Ionen des Typs **B** durch Einschluß der exocyclischen Methylengruppe in das heterocyclische Skelett eine Ringerweiterung stattfindet. In solcherart erweiterten Ringen, **C** in unserem Fall (Schema 2), wird die Bildung doppelt positiv geladener Ionen sowohl durch Aromatisierung des Systems als auch durch gute Ladungstrennung begünstigt (Schema 3).

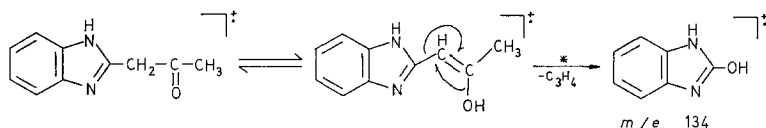
* Ohne Formelbild; vgl. Radikalion A in Schema 2.

Besondere Spaltungsreaktionen

Die hauptsächliche Abbaureaktion von 2-Acetylbenzthiazol (1) ist Eliminierung von Keten, wobei sich m/e 149 $[M-C_2H_2O]^+$, die Basisspitze des Spektrums, bildet. Dieses Ion entspricht dem Molekülion von 2-Methylbenzthiazol und zerfällt weiter wie dieses².

Das Molekülion von 2-Acetylbenzimidazol (6) spaltet kein Keten ab, weist jedoch eine interessante Fragmentierung auf, bei der ein dem Ion m/e 134 $[M-C_3H_4]^+$ entsprechender intensiver Peak auftritt. Das abgespaltene Bruchstück ist wahrscheinlich Methylacetylen. Als Erklärung dafür kann eine Umlagerung der Enolform von 6 durch OH-Wanderung und gleichzeitige Abspaltung von C_3H_4 über ein 4-atomiges Übergangsstadium angesehen werden (Schema 4). Das $[M-C_3H_4]^+$ -Ion zerfällt ferner in das m/e 106 $[M-C_3H_4-CO]^+$ -Ion. Verbindung 6 liefert auch ein durch Formyleliminierung entstandenes Fragment m/e 145 $[M-HCO]^+$.

Schema 4



Verbindung 7 weist besondere Zerfallsreaktionen auf. Der Basispeak des Spektrums wird vom $[M-C_2H_2O]^+$ -Ion (m/e 194) gebildet, welches mit dem Molekülion von 2-Phenylbenzimidazol identisch ist⁵ (Schema 2). Auch weist das Spektrum von 7 die den Abspaltungen von Formyl — m/e 207 $[M-HCO]^+$ — und Phenylacetylen — m/e 134 $[M-C_8H_6]^+$ — entsprechenden Peaks auf, doch haben diese eine niedrige Intensität.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät Varian MAT-311 mit Hilfe des Direkt-Einlaßsystems (Quellentemp. 50—130 °C) aufgenommen; Ionisierungsenergie 70 eV.

Die genauen Massenmessungen wurden durch „peak matching“ bei einem Auflösungsvermögen von 5000—7000 (10% Tal) bestimmt.

Die metastabilen Ionen wurden mittels „defocusing“-Techniken sowie der direkten Analyse der Tochterionen „DADI“ gemessen.

Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Dünnschichtchromatographie und Schmelzpunkte geprüft.

Literatur

- ¹ M. Bologa, N. Palibroda, Z. Moldovan und Gh. Ciuraru, Org. Mass Spectrom. **12**, 562 (1977).
- ² B. J. Millard und A. F. Temple, Org. Mass Spectrom. **1**, 285 (1968).

- ³ *P. R. Briggs, T. W. Shannon und P. Vouros, Org. Mass Spectrom. 5, 545 (1971).*
- ⁴ *A. Croisy, P. Jacquignon, R. Weber und M. Renson, Org. Mass Spectrom. 6, 1321 (1972).*
- ⁵ *S.-O. Lawesson, G. Schroll, G. H. Bowie und R. G. Cooks, Tetrahedron 24, 1875 (1968).*
- ⁶ *A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Fammang, M. C. Pardo und J. Elguero, Org. Mass Spectrom. 10, 313 (1975).*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Z. Moldovan
Institut für Chemie
und Institut für Stabile Isotope
P.O.B. 243
Cluj-Napoca
Rumänien*