

ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE UMLAGERUNGEN  
IN  $\alpha$ -SUBSTITUIERTEN STICKSTOFF-HETEROCYCLEN

N. Neuner-Jehle

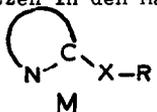
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 15 January 1968)

Beim elektronenstoß-induzierten Zerfall einer Reihe von  $\alpha$ -substituierten N-Heterocyclen des Strukturtyps M (X = NCH<sub>3</sub>, O, CO) treten Bruchstücke auf, deren Bildung aus den Molekülonen nur bei Annahme einer Skelett-Umlagerung unter Alkyl- bzw. Arylgruppenwanderung erklärt werden kann. \*)

TABELLE

Umlagerungs-Spitzen in den Massenspektren einiger substituierter N-Heterocyclen

Verbindungen des Strukturtyps		Umlagerungs- spitze	Fragment- ion	Relat. Int.(%)	Wandernde Gruppe R
I 2-Dimethylamino-pyridin		M-CH <sub>3</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sup>x</sup>	87	CH <sub>3</sub>
II 2-Dimethylamino-chinolin		M-CH <sub>3</sub> N	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	84	CH <sub>3</sub>
III 6-Dimethylamino-5-aza-azulen (2)		M-CH <sub>3</sub> N	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	61	CH <sub>3</sub>
IV 6-Dimethylamino-purin		M-CH <sub>3</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	100	CH <sub>3</sub>
V 2-Phenoxy-pyridin		M-CO	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sup>x</sup>	49	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VI 2-Acetyl-pyridin		M-CO	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	24	CH <sub>3</sub>
VII 2-Benzoyl-pyridin		M-CO	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N	87	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII 2-Benzoyl-pyrrol		M-CO	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
IX 2-Benzoyl-indol		M-CO	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Bildung sämtlicher Umlagerungsfragmente aus den Molekülonen wird durch das Auftreten von "metastabilen Peaks" belegt. Die Zusammensetzung der mit x gekennzeichneten Fragmentionen wurde mittels Hochauflösung bestätigt. Die angegebenen Intensitätswerte beziehen sich jeweils auf den Basispeak.

\*) Über Umfang und Bedeutung von elektronenstoß-induzierten Umlagerungen organischer Moleküle wurde kürzlich umfassend berichtet (1).

So zeigen die Massenspektren der in der Tabelle aufgeführten Dimethylamino-Verbindungen I - IV vom Typ M (  $X=NCH_3$ ,  $R=CH_3$  ) außerordentlich hohe Bruchstückspitzen bei M-29. Ihnen entsprechen Fragmentionen, welche durch Verlust eines Teilchens der Zusammensetzung  $CH_3N$  aus den Molekülonen entstanden sind. Die Abspaltung dieses Neutralteilchens aus den Verbindungen I - IV ist jedoch nur dann möglich, wenn entweder vor oder im Laufe der Fragmentierung eine der am exocyclischen Stickstoff gebundenen Methylgruppen an irgend eine Stelle des heterocyclischen Rings wandert.

Diese Skelett-Umlagerung läßt sich nicht nur an Dimethylamino-Verbindungen des Strukturtyps M, sondern auch an analog gebauten Äthern und Ketonen (  $X=O$ ,  $CO$  ) beobachten:

Im Falle der Ketone VI - IX wird die Wanderung des Restes R an den heterocyclischen Ring durch Fragmentionen bei M-X (M-CO), im Falle des 2-Phenoxy-pyridins durch ein Bruchstückion bei M-CX (M-CO) angezeigt.

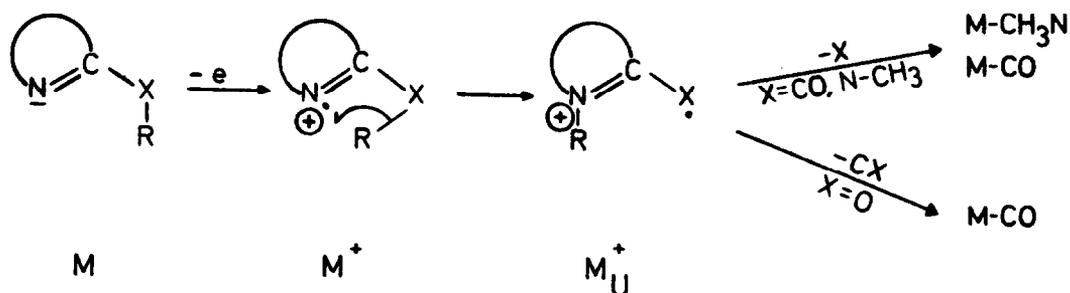
Zwar konnten auch in den Massenspektren der carbocyclischen Verbindungsreihe Ph-X-Ph (  $X = N_2, NH, O, CO, S$  ) Umlagerungsfragmente nachgewiesen werden (3), welche ebenfalls durch Abspaltung der Gruppe X bzw. CX entstehen. Im Gegensatz zu diesen auf Grund ihrer geringen Intensität (  $< 2\%$  ) \*) weniger charakteristischen Umlagerungsbruchstücken zeigen die umgelagerten Ionen in der heterocyclischen Reihe des Strukturtyps M folgende charakteristische Merkmale:

Die Umlagerungsfragmente treten nur in den Massenspektren jener Heterocyclen mit bemerkenswerter Intensität auf, welche die Gruppe X an einem zum heterocyclischen Stickstoff benachbarten Ring-Kohlenstoffatom tragen. Dagegen bleiben die rel. Intensitätswerte der Umlagerungsspitzen in den Massenspektren der Stellungsisomeren ( 3- bzw. 4-Dimethylamino-pyridin und 3- bzw. 4-Acetyl-pyridin ) - sofern überhaupt vorhanden - unterhalb 1%. Lediglich im Falle des 4-Phenoxy-pyridins tritt die Intensität des (M-CO)-Fragments (4,5%) - in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in der carbocyclischen Reihe - etwas stärker hervor.

---

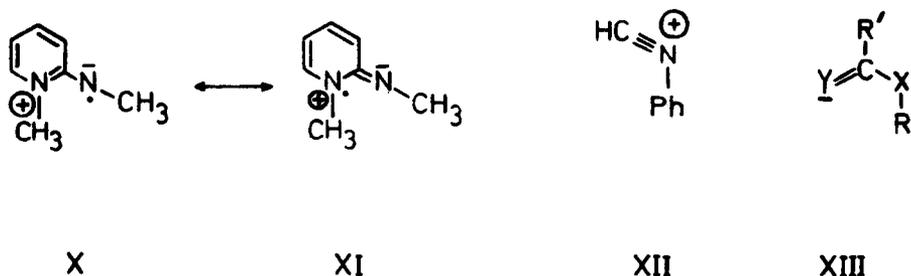
\*) Eine Ausnahme bildet der Diphenyläther, in dessen Massenspektrum die (M-CO)-Spitze höhere Intensität erreicht.

Die Stellungs-Spezifität bzw. -Selektivität dieser Umlagerung läßt vermuten, daß der heterocyclische Stickstoff als bevorzugte Akzeptorstelle für die wandernde Gruppe R fungiert. Es kann angenommen werden, daß ein Teil der Molekülonen in der ionisierten Form  $M^+$  vorliegt, und daß das am Stickstoff verbleibende ungepaarte Elektron die Wanderung des Restes R über einen viergliedrigen cyclischen Übergangszustand in die umgelagerte Form  $M_U^+$  induziert. Nachfolgender oder gleichzeitiger Austritt der Gruppe X bzw. CX führt zur Bildung der entsprechenden Umlagerungsfragmente:



Für die Existenz der Zwischenstufe  $M_U^+$  bzw. für die Fähigkeit des Ring-Stickstoffs, gegenüber der wandernden Gruppe R als Akzeptor zu wirken, sprechen folgende Befunde:

Im Falle des 2-Dimethylamino-pyridins sollte das umgelagerte Molekülion ( $M_U^+$ )X mesomer zum Molekülion ( $M^+$ ) des 1-Methyl-2-methylimino-1,2-dihydro-pyridins XI sein und deshalb in gleicher Weise fragmentieren. In Übereinstimmung mit dieser Forderung zeigt das Massenspektrum des zu Vergleichszwecken hergestellten 1-Methyl-2-methylimino-1,2-dihydro-pyridins ein Fragmentierungsmuster, welches in allen Einzelheiten im Spektrum des 2-Dimethylamino-pyridins enthalten ist.



Im Massenspektrum des 2-Phenoxy-pyridins tritt ferner ein anderes Umlagerungsfragment der Zusammensetzung  $C_7H_6N$  in Erscheinung, dem die Struktur XII zugeordnet werden kann. Die Bildung dieses Ions setzt ebenfalls die Wanderung der Phenylgruppe an den Ringstickstoff voraus. Im Massenspektrum des 4-Phenoxy-pyridins, das zu dieser Umlagerung nicht befähigt ist, fehlt erwartungsgemäß ein derartiges Fragmention.

Eine der Voraussetzungen für den bevorzugten Ablauf dieser Umlagerung scheint die Lokalisierung einer Radikal-Ladung am Ringstickstoff zu sein. Damit läßt sich die verminderte Intensität der Umlagerungsfragmente in den Massenspektren der Ketone VIII und IX gegenüber jener im Spektrum des Ketons VII erklären: Im 2-Benzoyl-pyridin führt der Verlust eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zu einem Molekülion, in welchem das ungepaarte Elektron am Stickstoff lokalisiert bleibt. Im Benzoyl-pyrrol bzw. -indol dagegen kann die Ionisation am Ringsystem nur unter Verlust eines  $\pi$ -Elektrons erfolgen. Dadurch ist eine Lokalisierung der Radikal-Ladung, wie sie im Pyridin-Analogen gegeben ist, nicht mehr möglich.

Der Einfluß der wandernden Gruppe R auf das Ausmaß der Umlagerung wird besonders deutlich bei Vergleich der Pyridyl-ketone VI und VII: Die Intensität des Umlagerungsfragments fällt stark ab beim Übergang von der Benzoyl- zur Acetylverbindung. Die daraus ableitbare verminderte Wanderungsfähigkeit einer Methyl- gegenüber Phenylgruppe mag erklären, daß ein Umlagerungsfragment im Massenspektrum des 2-Methoxy-pyridins nicht mehr zu beobachten ist.

Es kann erwartet werden, daß diese Skelett-Umlagerung auch in anderen geeignet substituierten Heterocyclen, in denen N durch Heteroatome wie O und S ersetzt ist, abläuft. Dies scheinen Untersuchungen des elektronenstoß-induzierten Zerfalls des 2-Benzoyl-thiophens (4),(5) und 2-Benzoyl-furans (6) zu bestätigen.

In der Reihe der substituierten Heterocyclen, in denen die Unterscheidung von Stellungs-isomeren mitunter Schwierigkeiten bereitet, liefert das Auftreten derartiger charakteristischer Umlagerungsfragmente ein brauchbares Mittel, um in den genannten und in analogen Fällen auf massenspektrometrischem Wege  $\alpha$ -substituierte Verbindungen von ihren Stellungs-isomeren zu unterscheiden.

Untersuchungen am N,N-Dimethyl-acetamidin (7) sowie an methylierten Guanidinen und Thioharnstoff-Derivaten (8) haben ergeben, daß eine analoge Methylgruppenwanderung unter Abspaltung eines Neutralteilchens der Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{N}$  auch in der acyclischen Reihe des Strukturtyps XIII (  $X = \text{NCH}_3$  ;  $Y = \text{NH,S}$  ;  $R = \text{CH}_3$  ;  $R' = \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$  ) auftreten kann, was den allgemeinen Charakter dieser Umlagerung unterstreicht.

Zusammenhänge, die Wanderungsfähigkeit der Gruppe R, die Variierbarkeit der Akzeptorgruppe Y sowie der Donatorgruppe X betreffend, sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Herrn Prof.Dr.K.Hafner (Darmstadt) und Herrn Dr.U.Müller-Westerhoff danke ich für eine Probe des 6-Dimethylamino-5-aza-azulens (2), dessen unerwartete Fragmentierung im Massenspektrometer diese Untersuchungen eingeleitet hat. Herrn Dr.D.Schumann (Berlin) sowie Herrn Dr.G.Schaden (Mühlheim a.d.R.) bin ich für die Hochauflösung einzelner Massenpeaks zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

1. P.Brown und C.Djerassi, Angew.Chem. 79, 481-540 (1967); Internat.Edit. 6, 477 (1967)
2. U.Müller-Westerhoff und K.Hafner, Tetrahedron Letters, 4341 (1967)
3. J.H.D.Eland and C.J.Danby, J.Chem.Soc., 5935 (1965)
4. J.H.Bowie, R.G.Cooks, S.-O.Lawesson, P.Jakobsen and G.Schroll, Chem.Comm., 539 (1966)
5. T.Nishiwaki, Tetrahedron 22, 2979 (1967)
6. R.Grigg, M.V.Sargent, D.H.Williams and J.A.Knight, Tetrahedron 21, 3441 (1965)
7. N.Neuner-Jehle, unveröffentlichte Ergebnisse
8. A.G.Loudon, A.Maccoll and K.S.Webb, Vortragsbericht anläßl. der Internat.Massenspektrometrie-Konferenz, Berlin, 25.-29.9.1967