

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON AMIDEN - II (1):
ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON PHENYLESSIGSÄURE-
AZIRIDID, -PYRROLIDID UND -PIPERIDID

Helmut Schwarz und Ferdinand Bohlmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Germany

(Received in Germany 19 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

Die Hauptzerfallswege bei der elektronenstossinduzierten Fragmentierung von Piperididen konnten mit Hilfe energetischer Betrachtungen aufgeklärt werden.¹ Es wurde gezeigt, dass die den Base-Peak bildenden Ionen $R-CO^+$ ($R = CH_3, C_6H_5, CH_3CH=CH, p-CH_3-C_6H_4$ ²) über einen cyclischen Fragmentierungsmechanismus direkt aus dem Molekül-Ion gebildet werden und anschliessend unter Verlust von Kohlenmonoxid in R^+ übergehen. Die alternative Bildung von R^+ durch eine α -Spaltung der Molekül-Ionen findet praktisch nicht statt. Phenylessigsäurepiperidid fragmentiert dagegen vollständig anders, was uns zu dieser Mitteilung veranlasst:

- 1) Der Anteil von $R-CO^+$ am Totalionenstrom ist kleiner als 1 %.
- 2) Das Ion R^+ ($C_7H_7^+$) entsteht zu mehr als 95 % direkt aus dem Molekül-Ion (nachgewiesen durch die defokus. Technik³).
- 3) Die Hauptzerfallsreaktion der Molekül-Ionen besteht in der Abspaltung von $C_7H_7^+$ unter Erzeugung des Ions $C_6H_{10}N_1O_1$, das seinerseits unter HNCO-Elimination in $C_5H_9^+$ übergeht.

Der letztgenannte Prozess ist bei allen oben aufgeführten Piperididen nur von mässiger Bedeutung. Dieser Sachverhalt veranlasste uns, mehrere Phenylessigsäureamide massenspektrometrisch zu untersuchen, um entscheiden zu können, wie weit die Benzylgruppierung die Primärfragmentierung dirigiert.

Aus Tabelle 1 geht klar hervor, dass bei den 6- und 5-Ringamiden die α -Spaltung unter Bildung des stabilen Benzylradikals und der entsprechenden N,N-Dialkylisocyanat-Ionen gegenüber der Erzeugung von $C_7H_7^+$ begünstigt ist. Die erheblich grössere Aktivierungsenergie

(und entsprechend kleinere Ionenintensität) des gleichen Prozesses bei dem Aziridid dürfte

Tabelle 1: Relative Intensitäten^a ausgewählter Ionen und Aktivierungsenergie ϵ ^b von Phenyllessigsäureamiden:

	Piperidid			Pyrrolidid			Aziridid		
	Intensität		ϵ/eV	Intensität		ϵ/eV	Intensität		ϵ/eV
	70 eV	20 eV		70 eV	20 eV		70 eV	20 eV	
$[M]^+$	30	50	-	18	31	-	3	7	-
$[M-C_7H_7]^+$	100	100	1.1	100	100	1.2	20	30	3.6
$[C_7H_7]^+$	35	3	7.0	50	6	6.2	100	100	5.4

a: Die Intensitäten sind bezogen auf den Base-Peak und in % angegeben

b: ϵ wurde nach dem Verfahren von Johnstone et al⁴ ermittelt, indem die nach der semi-log. Methode⁵ ermittelten Auftritts- und Ionisationspotentiale unter den von Howl et al⁶ diskutierten Voraussetzungen korreliert wurden.

einerseits mit der Ausbildung eines extrem gespannten ionischen Systems und andererseits mit einem "degree of freedom effect"⁷ zusammenhängen.

Die Genese der $C_7H_7^+$ -Ionen, die in allen hier untersuchten Amiden praktisch nur aus dem Molekül-Ion entstehen, ist wesentlich komplexer. Weder eine nur schwer begründbare Annahme unterschiedlicher Frequenzfaktoren noch ein "degree of freedom effect" können erklären, warum z. B. bei dem Aziridid das Ion m/e 91 trotz einer beträchtlich grösseren Aktivierungsenergie sowohl bei hohen als auch bei tiefen Ionisierungsenergien gegenüber dem $(M - C_7H_7)^+$ Fragment dominiert. Wie wenig die Entstehung dieses Ions aus Phenyllessigsäureamiden bis-

her verstanden ist, geht aus der Untersuchung des Δ -2-Piperideids hervor.⁸ Hier werden nur ca. 60 % aller $C_7H_7^+$ -Ionen direkt aus dem Molekül-Ion gebildet, während der Rest aus dem fast quantitativen Zerfall von m/e 119 ($C_8H_7O^+$) stammt, was für Formyl-Tropylium-Ionen oder ähnliche Systeme typisch zu sein scheint.⁹

Wir hoffen, durch die weitere Untersuchung geeigneter Modellverbindungen das komplizierte Fragmentierungsschema dieser Substanzklasse besser verstehen zu können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren, der Auftritts- und Ionisationspotentiale erfolgte mit dem MS-902 der AEI, Manchester, bei folgenden Bedingungen: Direkteinlass, Temperatur der Ionenquelle $130^{\circ}C$, Emissionsstrom $20 \mu A$, Repeller-Spannung 2.0 V. Die Defokussierungsaufnahmen erfolgten mit dem Massenspektrometer CH 711, VARIAN MAT, Bremen.

Danksagung — Dem ERP-Sondervermögen und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. Schiebel danken wir besonders für die Möglichkeit, die AP/IP-Messungen im Institut für Molekularbiologie, Stöckheim, durchführen zu können. Herrn B. Steinert, Stöckheim, sei für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Messungen gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) a) als I. Mitteilung gilt: H. Schwarz und F. Bohlmann, Org. Mass Spectrom. (1973)
im Druck
- b) F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 106, 1328 (1973)
- 2) H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate
- 3) K. R. Jennings, in R. Bonnett und J. G. Davis (Eds.) "Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry", United Trade Press, London, 1967, S. 105
- 4) R. A. W. Johnstone und D. W. Payling, Chem. Commun. 601 (1968)

- 5) F. P. Lossing, L. W. Tickner und W. A. Bryce, J. Chem. Phys. 19, 1254 (1951)
- 6) R. G. Cooks, J. Howl und D. H. Williams, Org. Mass Spectrom. 2, 137 (1969)
- 7) J. L. Holmes, in A. Maccoll (Ed.), "MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Vol. 5, Mass Spectrometry", Butterworth Press, London 1972, S. 260 und weitere Literatur dort.
- 8) H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate
- 9) H. Schwarz, F. Bohlmann und W. Vorlaender, Org. Mass Spectrom. (1973) im Druck