

Organische Schwefelverbindungen V <sup>1)</sup>  
 ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE SAUERSTOFFWANDERUNG  
 IM DITHIODIPHENSÄURE-BIS-(S-p-TOLYL)ESTER

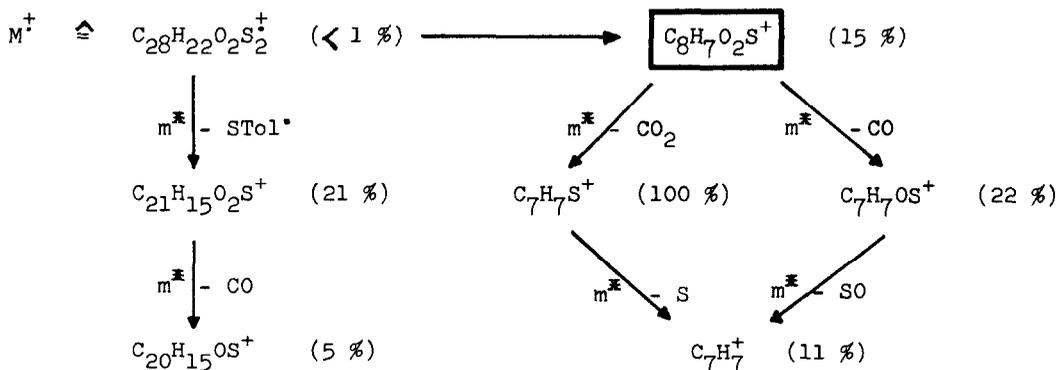
J. Martens <sup>2)</sup>, K. Praefcke <sup>3)</sup> und H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
 D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 23 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

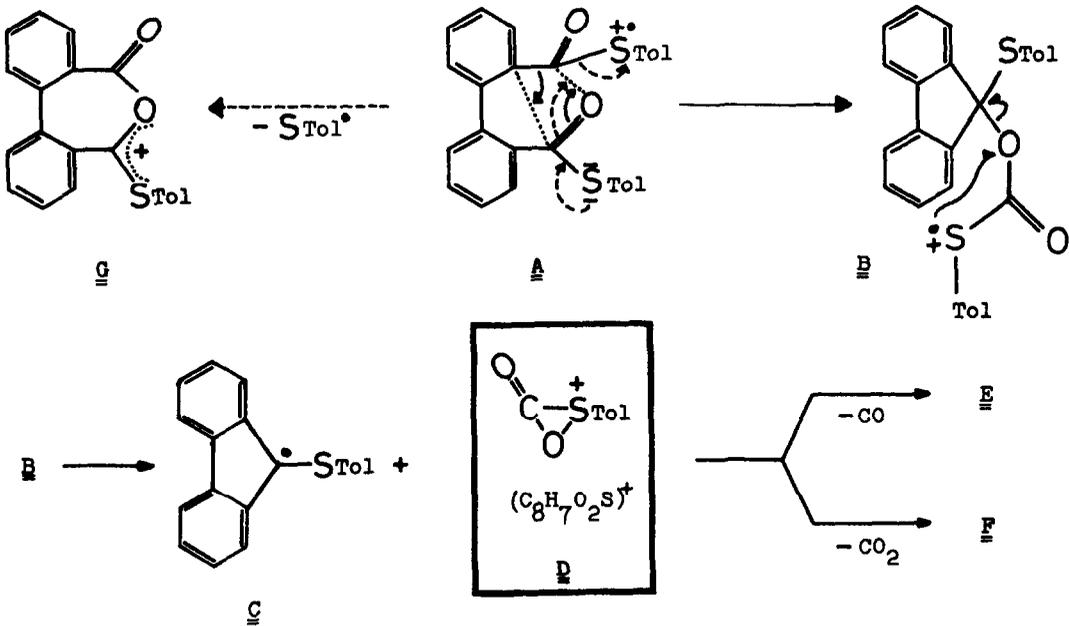
Eine Analyse der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung von Bis-(S-aryl)-estern der Dithiophthalsäure ergab <sup>3)</sup>, daß das Haupt-Ion  $[M^+ - STol]^+$  der Struktur I unter Nachbargruppenbeteiligung durch Spaltung einer S-Acyl-Bindung entsteht. Das Fragment  $C_7H_7S^+$  entsteht nur zu 1 % (bezogen auf I). Sauerstoffwanderungen sind in den Massenspektren dieser und ähnlich substituierter Dithiophthalsäureester bzw. Phthalide nicht nachweisbar <sup>3,4)</sup>.

Beim Bis-(S-p-tolyl)ester der Dithiodiphensäure (A) findet neben der  $[M - STol]^+$  Bildung eine ungewöhnliche und bisher unbekannte Sauerstoffwanderung unter Bildung des Ions  $C_8H_7O_2S^+$  statt, das anschließend CO bzw.  $CO_2$  verliert (Schema 1).

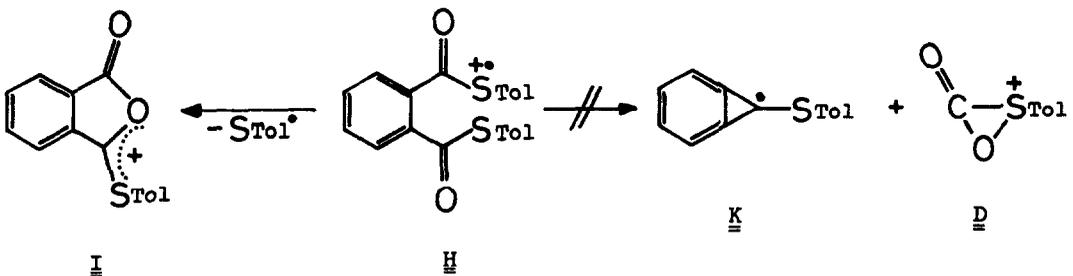


- Schema 1 -

Der Mechanismus dieser neuartigen Sauerstoffumlagerung ist in Schema 2 formuliert. Wir vermuten, daß die enormen Unterschiede im Fragmentierungsverhalten des Dithiodiphensäureesters A (Schema 2) gegenüber den Dithiophthalsäurearylestern <sup>3)</sup> (z.B. H, Schema 3) im wesentlichen durch die unterschiedlichen Radikalstabilitäten von C bzw. K hervorgerufen werden. Hierbei nehmen wir an, daß



- Schema 2 -



- Schema 3 -

das Radikal  $\underline{\underline{K}}$  aufgrund der Ringspannung viel energiereicher ist als das Radikal  $\underline{\underline{C}}$ , und somit - bei gleichem Kation  $\underline{\underline{D}}$  - der Prozeß  $\underline{\underline{A}} \rightarrow \underline{\underline{D}}$  (Schema 2) gegenüber dem Prozeß  $\underline{\underline{H}} \rightarrow \underline{\underline{D}}$  (Schema 3) begünstigt ist. Die bei dem Dithiophthalsäureester  $\underline{\underline{H}}$  bevorzugte Entstehung von  $\underline{\underline{I}}$  gegenüber der von  $\underline{\underline{G}}$  aus dem Dithiodiphensäuresystem könnte damit zusammenhängen, daß hier bei gleichem Radikal ( $\text{STol}^{\cdot}$ ) der unterschiedliche Energieinhalt dieser Ionen den Reaktionsweg  $\underline{\underline{A}} \rightarrow \underline{\underline{G}}$  (Schema 2) gegenüber  $\underline{\underline{H}} \rightarrow \underline{\underline{I}}$  benachteiligt.

Daß die im Schema 2 skizzierte Umlagerung an die Acceptorwirkung der Thiolestergruppe gebunden ist, belegt das Massenspektrum des Diphensäure-diphenylesters<sup>4)</sup>, in dem keine entsprechenden Umlagerungsprodukte nachweisbar sind. Dieses Resultat bestätigt außerdem umfangreiche Untersuchungen über die Donator/Acceptorbedingungen bei elektronenstoßinduzierten Sauerstoffwanderungen über sechs- und höhergliedrige Übergangszustände<sup>1,5,6)</sup>, die bisher folgende Ergebnisse geliefert haben: als Sauerstoffdonator können  $-\text{NO}_2$  und, wie bei dem Dithiodiphensäuresystem hier erstmals gezeigt wird, unter gewissen Voraussetzungen eine Carbonylgruppe fungieren.

Wie unsere massenspektrometrische Untersuchung des o-Methylsulfonylthiobenzoesäure-S-p-tolylestere ergeben hat, kann aus einer  $\text{CH}_3\text{-SO}_2$ -Gruppe kein Sauerstoff auf eine Thiolesterfunktion übertragen werden.

Von allen bisher von uns untersuchten Carbonylfunktionen des Typs  $-\text{CO-X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NH}, \text{CH}_2$  und  $\text{O}$ ) ist nur die Thiolestergruppe unter Elektronenstoß zur Sauerstoffübernahme befähigt.

Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie und der  
Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin  
für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) IV. Mittell.: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, Org. Mass Spectrom. (1973), im Druck.

- 2) J. Martens, Teil der geplanten Diplomarbeit, TU Berlin, 1973.
- 3) H. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, Tetrahedron 29, (1973), im Druck.
- 4) J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate.
- 5) J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, Publikation in Vorbereitung.
- 6) a) J. Seibl und J. Völlmin, Org. Mass Spectrom. 1, 713 (1968);  
b) J. Seibl, ebenda 3, 417 (1970);  
c) J. Cable, S. A. Kagal und J. K. MacLeod, ebenda 6, 301 (1972).

---

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer CH 7 der VARIAN MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Direkteinlass (150° C), Temperatur der Ionenquelle 120° C.

Die Konstitutionen der zum Zwecke dieser Untersuchungen von uns erstmalig nach üblichem Verfahren aus den entsprechenden Säurechloriden und p-Thiokresol in absol. Diäthyläther/Pyridin hergestellten Thiolester:

- a) Dithiodiphensäure-bis-(S-p-tolyl)ester,  
Schmp. 89° (unkorr.), farblose Blättchen  
aus Diäthyläther,
- b) o-Methylsulfonylthiobenzoessäure-S-p-tolyylester,  
Schmp. 121° (unkorr.), farblose Prismen  
aus Diäthyläther,

sind durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren belegt.

Über das photochemische Verhalten dieser Thiolester wird an anderer Stelle berichtet.

---