

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON AMIDEN -V:¹
 ÜBER DEN EINFLUSS DER N-DONATORSTÄRKE AUF DIE AKTIVIERUNGS-
 ENERGIE DER METHYL-ABSPALTUNG AUS CROTONSÄUREAMIDEN

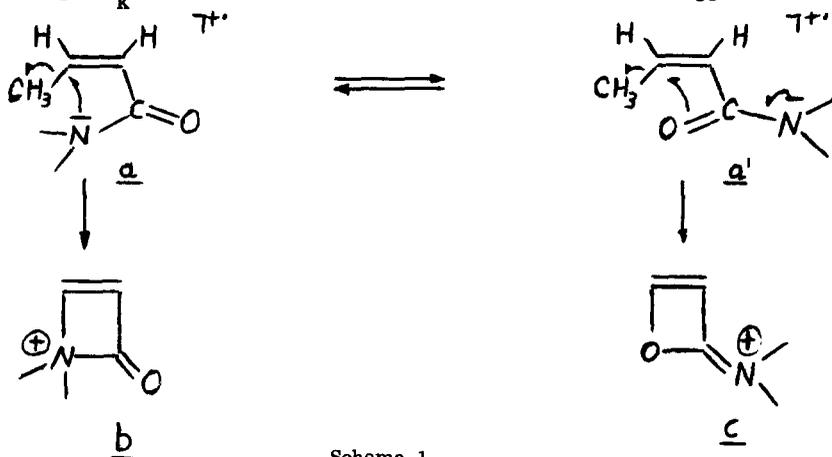
Wolfgang Mathar, Ferdinand Bohlmann und Helmut Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

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

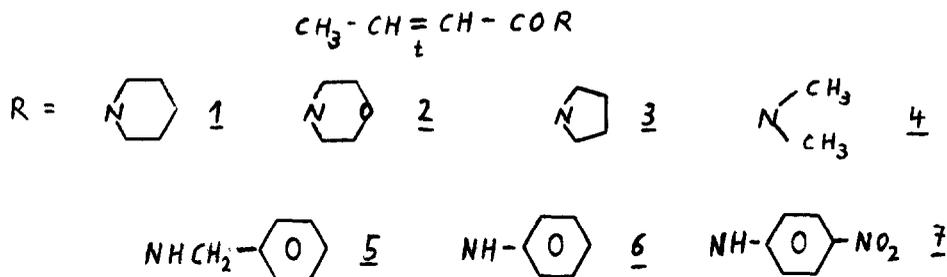
(Received in Germany 17 September 1973; received in UK for publication 5 October 1973)

Die Methyl-Abspaltung aus vinylogenen Piperididen des Typs $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n \text{CONC}_5\text{H}_{10}$ verläuft, wie energetische Untersuchungen kürzlich ergeben haben,² bei $n=1-3$ nicht über einen Ringkontraktionsprozess, wie er von Richter et al³ für $n=0$ durch die Analyse markierter Verbindungen bewiesen werden konnte. Bei der Fragmentierung bildet sich vielmehr unter Nachbargruppenbeteiligung der Amid-Funktion ein cyclischer Übergangszustand aus (Schema 1, $n=1$), wobei sowohl die Aktivierungsenergie ϵ als auch die bei der Reaktion freigesetzte kinetische Energie E_k von der durch die Laufzahl "n" bestimmten Ringgröße abhängig sind.²



Schema 1

Zur Prüfung, wie weit die Donatorstärke der Amidfunktion einerseits die Intensität des $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ -Ions und andererseits die Aktivierungsenergie des Prozesses $\text{M} \longrightarrow (\text{M} - \text{CH}_3)^+$ beeinflusst, haben wir verschiedene Crotonsäureamide synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht.



Die in Tabelle 1 aufgeführten Daten belegen deutlich den vermuteten Einfluss der Donatorstärke auf die Methyl-Abspaltung in Form einer intramolekularen nucleophilen Fragmentierungsreaktion: Mit abnehmender Basizität sinkt die Intensität des $(M - CH_3)^+$ -Signals und gleichzeitig steigt die Aktivierungsenergie ϵ an.

Obwohl eine quantitative Korrelation zwischen den pK-Werten und ϵ unter Benutzung einer vereinfachten Form der Quasi-Gleichgewichts-Theorie bisher nicht möglich ist,¹⁰ bestätigen die vorliegenden Ergebnisse, dass Moleküleigenschaften aus der Chemie nicht angeregter Systeme (wie z. B. Basizität) zur phänomenologischen Beschreibung elektronenstossinduzierter Reaktionen tauglich sein können.

Tabelle 1 Intensitäten der Molekül- und $(M - CH_3)^+$ -Ionen, Auftritts- und Ionisationspotentiale^a und Aktivierungsenergie^b

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
$(M)^+$	100	100	100	100	100	100	100
$(M - CH_3)^+$	240	260	236	174	206	6	2
AP/eV	11.1	11.1	11.2	11.1	10.7	12.1 ^c	13.6 ^c
IP/eV	8.9	8.8	9.0	9.0	8.6	8.7	9.1
ϵ /eV	2.2	2.3	2.2	2.1	2.1	3.4	4.5

a: Die AP/IP-Messungen, deren Abweichungen kleiner als ± 0.1 eV waren, wurden nach der semi-log. Methode von Lossing et al⁵ ausgewertet

b: ϵ wurde bestimmt nach dem Verfahren von Johnstone et al⁶ und Brown,⁷ wobei die von

Cooks⁸ und Howe⁹ diskutierten Voraussetzungen benutzt wurden.

c: Der Fehler dieser Messungen beträgt ± 0.3 eV, da die $(M - \text{CH}_3)^+$ - Signale sehr schwach sind.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Massenspektren und die der Ionenausbeutekurven erfolgte mit dem MS 902 der AEI, Manchester, unter den früher bereits diskutierten Bedingungen.^{11, 12} Die Synthese der Verbindungen 1 bis 7, deren Konstitutionen und Konfiguration durch spektroskopische Daten gesichert sind, wurde nach bekannten Methoden über die Säurechloride durchgeführt.⁴

Danksagung

Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Den Herren Dr. Schiebel, TU Braunschweig, und H. Steinert, Stöckheim, sei besonders für die Unterstützung bei der Aufnahme der Massenspektren im Institut der Gesellschaft für Molekularbiologie, Stöckheim, gedankt.

Literatur

- 1) als IV. Mitteilung gilt: H. Schwarz und F. Bohlmann, Org. Mass Spectrom. (1973) im Druck
- 2) H. Schwarz, W. Mathar und F. Bohlmann, ibd (1973) im Druck
- 3) W. J. Richter, J. G. Liehr und A. L. Burlingame, ibd 6, 443 (1972) und weitere Literaturzitate dort
- 4) W. Mathar, Diplomarbeit, TU Berlin, 1973
- 5) F. P. Lossing, I. W. Tickner und W. A. Bryce, J. Chem. Phys 19, 1254 (1951)
- 6) R. A. W. Johnstone und D. W. Payling, Chem. Commun. 601 (1968)
- 7) P. Brown, Org. Mass Spectrom. 4, 519, 533 (1970) und weitere Literaturzitate dort
- 8) R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, ibd. 2, 137 (1969)
- 9) I. Howe, in D. H. Williams (Ed.) "Mass Spectrometry I, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, Burlington House, London, 1971, S. 31
- 10) H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate
- 11) H. Schwarz und F. Bohlmann, Tetrahedron Letters 1899 (1972)
- 12) F. Bohlmann, C. Köppel, B. Müller, H. Schwarz und P. Weyerstahl, Tetrahedron (1973), zur Publikation eingereicht