

# ORGANISCHE SCHWEFELVERBINDUNGEN – III<sup>1</sup>

## ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE UNTERSUCHUNGEN VON ARYLESTERN DER MONOTHIO- UND DITHIOPHTHALSÄURE UND DER ISOMEREN 3,3-SUBSTITUIERTEN PHTHALIDE

H. SCHWARZ, K. PRAEFCKE\* und J. MARTENS<sup>2</sup>

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

(Received in Germany 28 February 1973; Received in the UK for publication 18 April 1973)

**Abstract**—The enthalpy of formation of the uncommon intensive  $[M^+ - RS]^-$ -ions (R = phenyl, *p*-tolyl) from arylesters of monothio- and dithiophthalic acid resp. as well as of their isomeric 3,3-substituted phthalides has been estimated by measuring and correlating the appearance potentials with thermochemical data. Results of the defocusing technique show that identical transition states are involved in the formation of these fragment ions from both isomers which are best described by cyclic structures. The structures of these ions correspond formally to the radical intermediates discussed in the photolysis of the same starting materials.

**Zusammenfassung**—Durch die Messung der Auftrittspotentiale und deren Korrelation mit thermochemischen Daten wird die Bildungsenthalpie der aussergewöhnlich intensiven  $[M^+ - RS]^-$ -ionen (R = Phenyl oder *p*-Tolyl) aus Arylestern der Monothio- bzw. Dithiophthalsäure und der isomeren 3,3-substituierten Phthalide abgeschätzt. Ergebnisse der defokussierenden Technik zeigen, dass identische Übergangszustände an der Bildung dieser Fragmentionen—die am besten durch cyclische Strukturen beschrieben werden—aus beiden Isomeren beteiligt sind. Die Strukturen dieser Ionen entsprechen formal den bei der Photolyse dieser Ausgangsverbindungen diskutierten radikalischen Zwischenstufen.

Kürzlich wurde das photochemische Verhalten mehrerer Arylester der Monothio- bzw. Dithiophthalsäure und deren isomere 3,3-bis-(arylm-ercapto) substituierte Phthalide bei der UV-Bestrahlung durch Quarzglas untersucht.<sup>2</sup> Die Massenspektren dieser Verbindungen besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft, dass 85 bis 95% der Gesamtionenintensität auf ein Ion entfallen, das durch Abspaltung von R-S· (R = Phenyl, *p*-Tolyl) aus dem Molekül-Ion gebildet wird und bis auf eine Ausnahme praktisch nicht weiter fragmentiert. Dieser Sachverhalt veranlasste uns, durch eine energetische und kinetische Untersuchung der in Tabelle 1 aufgeführten Modellverbindungen zu prüfen, welche strukturellen Faktoren für die Stabilität dieser Ionen verantwortlich gemacht werden können.

Zu diesem Zweck wurden die Auftrittspotentiale AP gemessen und mit den thermochemischen Daten der Neutalmoleküle M und der Radikale R· kombiniert, um daraus unter Vernachlässigung von Überschussenergietermen<sup>4</sup> die Bildungsenthalpie  $\Delta H_{f,X}$  der Ionen X<sup>+</sup> abschätzen zu können (Tabelle 2).

Aus Tabelle 2 geht klar hervor, dass den aus den Verbindungen 1 bis 2a gebildeten Ionen  $[M^+ - \text{Phenyl-S}]^+$  bzw.  $[M^+ - p\text{-Tolyl-S}]^+$  ein gleicher Energieinhalt und somit wahrscheinlich eine identische Struktur zukommt. Der Unter-

schied der  $\Delta H_f^\circ$ -Werte bei den aus 1 bzw. 2 gebildeten Ionen hängt damit zusammen, dass eine Methylgruppe gegenüber einer C<sub>bz</sub>-H-Bindung  $\Delta H_{f,X}^\circ$  um ca 5 bis 7 kcal·Mol<sup>-1</sup> verringert.<sup>8</sup> Der gross Unterschied der Bindungsenergien der C—S- bzw. C—O-Bindung erklärt auch die erhebliche Energiedifferenz beim Übergang zu den aus 3 und 3a gebildeten Fragment-Ionen. Aus den thermochemischen Daten allein kann aber nicht entschieden werden, durch welche Strukturen diese Ionen am besten beschreibbar sind. Aus diesem Grund wurden die Intensitäten der Übergangssignale (Tabelle 3) für den Prozess  $[M]^+ \xrightarrow{m^+} [M^+ - R - S]^+ + R - S\cdot$  (R = Phenyl,

Tabelle 1. Strukturen der Modellverbindungen

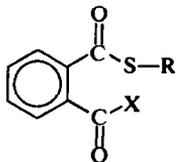
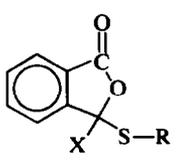
		
	1,2,3	1a,2a,3a
	X	R
1, 1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2, 2a	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3, 3a	CH <sub>3</sub> -O	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Tabelle 2<sup>a</sup>. Aufttrittspotentiale und Bildungsenthalpien

Verbindung	AP/eV <sup>b</sup>	$\Delta H_{f,M}^{\circ,c}$	$\Delta H_{f,R}^{\circ,e}$	$\Delta H_{f,X}^{\circ}$
1	10.3	34	Phenyl-S· 25	248
1a	10.3	35 <sup>d</sup>	Phenyl-S· 25	248
2	10.1	28	<i>p</i> -Tolyl-S· 18	243
2a	9.9	31 <sup>d</sup>	<i>p</i> -Tolyl-S· 18	242
3	10.8	-50	<i>p</i> -Tolyl-S· 18	181
3a	10.7	-49 <sup>d</sup>	<i>p</i> -Tolyl-S· 18	178

<sup>a</sup>Die  $\Delta H_f^\circ$ -Werte sind in kcal·Mol<sup>-1</sup> angegeben.

<sup>b</sup>Die nach dem semi-log. Verfahren von Lossing *et al.*<sup>5</sup> ermittelten Daten stellen Mittelwerte von 3 Messungen dar; die Abweichungen waren stets kleiner als  $\pm 0.2$  eV.

<sup>c,d</sup>Die Bildungsenthalpien der Neutralteile wurden nach dem Bindungsenergieschema von Cox<sup>8</sup> abgeschätzt. Bei den Phthaliden wurde für die Ringspannung ein Wert von 7 kcal·Mol<sup>-1</sup> angenommen.

<sup>e</sup>Die Bildungsenthalpie dieser Radikale wurde ermittelt aus einem Vergleich der Bildungsenthalpie des Phenoxyradikals<sup>7</sup> und der Bindungsenergien der Verbindungen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O—CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S—CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>S—CH<sub>3</sub>.

Tabelle 3. Intensitäten der Übergangssignale

	1	1a	2	2a	3	3a
$(I_m/I[M^+ \cdot R-S]^+) \times 10^3$	6.0	6.1	6.5	6.4	4.0	4.1

*p*-Tolyl) nach der defokussierenden Technik<sup>9a-c</sup> gemessen, um feststellen zu können, ob vor oder während der Fragmentierung ein gemeinsamer Übergangszustand durchlaufen wird.<sup>10a-e</sup>

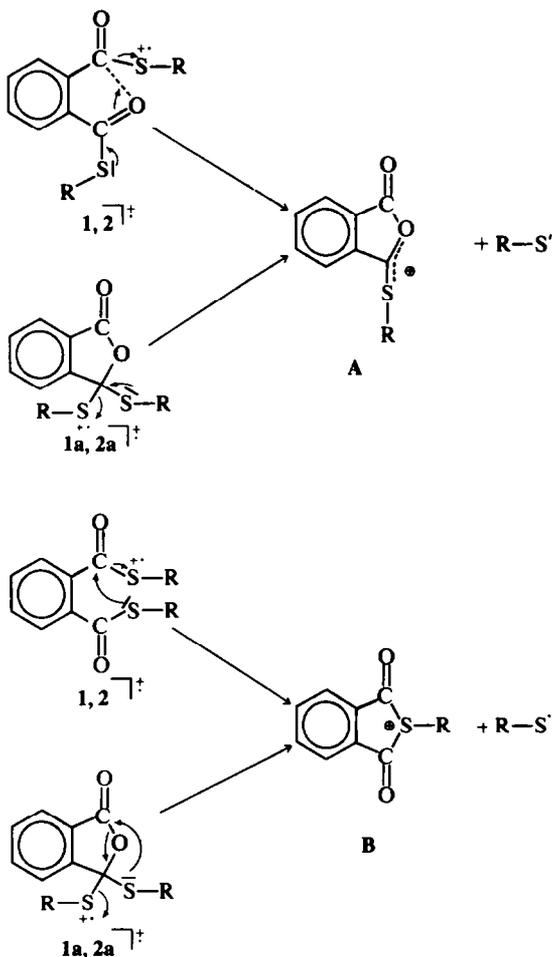
Die in Tabelle 3 zusammengestellten Daten demonstrieren, dass ein solcher gemeinsamer Übergangszustand mit einer identischen Energieverteilung existiert und wahrscheinlich ein Folge-Ion A entsteht, dessen Bildung durch Schema 1 formuliert werden kann. Obwohl der nucleophile Angriff des Schwefels an einer Elektronenlücke unter Ringschlussbildung für das massenspektrometrische Verhalten von S-Verbindungen fast charakteristisch ist,<sup>11a-e</sup> muss in den von uns untersuchten Systemen viel eher die Bildung eines Ions der Struktur A angenommen werden. Sowohl kinetische Gründe (grössere Nucleophilie der Ketofunktion des Thioesters<sup>12</sup>) als auch thermodynamische (Ausbildung eines stabilisierten Oniumions der Struktur A) begünstigen eine solche Gruppierung gegenüber einem Diacylalkylsulfonium-Ion der Struktur B sehr stark. A und in geringerem Umfang B können erklären, warum dieses Ion praktisch nicht unter der für solche Systeme sonst üblichen Bildung stabiler Neutralteile wie CO, CO<sub>2</sub>, COS oder Phenyl-S· weiterzerfällt (Totalionisation dieser Folge-Ionen < 1%).

Die elektronenstossinduzierte Bildung von A findet eine Analogie in der Photolyse der vier Verbindungen 1, 1a, 2 und 2a bei der statt eines Kations ein Radikal der Struktur A als Zwischenstufe diskutiert wird.<sup>3</sup>

Bei dem Monothioester 3 bzw. dem Phthalid 3a, bei denen ebenfalls während der Fragmentierung ein strukturidentisches Ion entsteht (Tabellen 2 und 3), wird mit hoher Wahrscheinlichkeit die Dialkoxycarboniumstruktur C gegenüber dem energiereicheren Diacylalkyloxonium-Ion D bevorzugt (Schema 2).

Betrachtet man nämlich die elektronenstossinduzierte Cyclisierungsreaktion:  $37^+ \rightarrow C$  unter dem Gesichtspunkt eines Nachbargruppeneffektes, dann wird die Annahme, dass die Bildung von C wahrscheinlicher ist als die von D, gestützt 1) durch die Analogie zur Photolyse von 3, bei der durch Cyclisierung ein freies Radikal der Struktur C gebildet wird, das zum 3,3'-Dimethoxy-diphthalidyl-(3,3') dimerisiert<sup>3</sup> und 2) durch die Hydrolyseuntersuchungen von <sup>18</sup>O-markierten  $\gamma$ -Halogen-carbonsäureestern, die eindeutig zeigen, dass der Carbonylsauerstoff wesentlich nucleophiler ist als die Methoxyfunktion.<sup>13</sup>

Die Beobachtung, dass das Ion C unter Abspaltung von CH<sub>2</sub>O (8% Totalionisation dieses Folgeions) fragmentiert, während bei den S-haltigen Fragment-Ionen A die Abspaltung stabiler Neutralteile praktisch zu vernachlässigen ist, kann durch folgende Überlegungen plausibel gemacht werden: 1) bei C ist im Gegensatz zu A ein cyclischer Prozess möglich, der die Aktivierungsenergie bezüglich der Bildung von Folgeprodukten erniedrigt, 2) bei A wird durch den starken +M- und geringen -I-Effekt des Schwefels das Ion so stark stabilisiert, dass hier die Zerfallswahrschein-

SCHEMA 1. (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. *p*-Tolyl)

lichkeit um Größenordnungen kleiner ist als bei dem weniger stabilisierten Ion C (geringerer +M- und grösserer -I-Effekt der Methoxyfunktion gegenüber der R-S-Gruppe).

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die energetischen und kinetischen Messungen zusammen lassen den Schluss zu, dass die direkt aus den Molekül-Ionen der Modellverbindungen 1 bis 3a der Tabelle 1 gebildeten Fragment-Ionen [M<sup>+</sup>-RS]<sup>+</sup> am besten durch cyclische Strukturen (A bzw. C) formulierbar sind. Solche Strukturen wurden auch bei der Photolyse dieser Verbindungen als Radikalzwischenstufen diskutiert.<sup>3</sup>

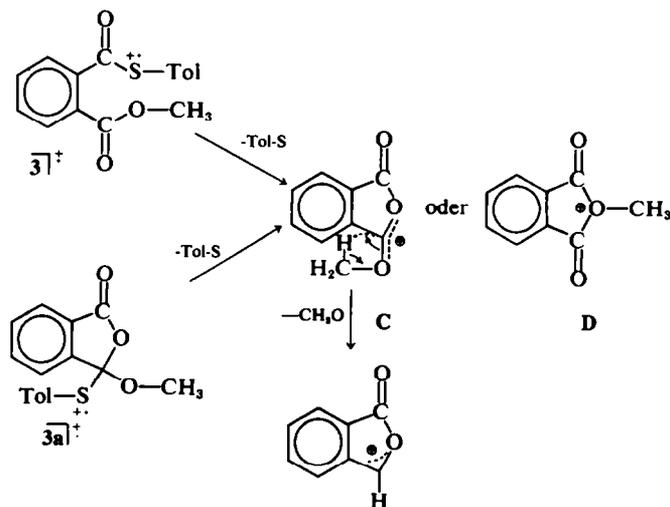
Die starke, aber unterschiedliche Stabilisierung der Kationen A und C erklärt die aussergewöhnliche Intensität dieser Fragmente. Die bei dem Phthalid-carboniumion C beobachtete Abspaltung von Formaldehyd resultiert aus der in diesem Fall gegebenen Möglichkeit eines cyclischen Fragmentierungsvorganges.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Auftrittspotentiale wurden mit dem Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester, bei folgenden Bedingungen aufgenommen: Temp. der Ionenquelle 140°, Druck in der Ionenquelle kleiner als 1·10<sup>-6</sup> torr, Emissionsstrom 15 μA, Repeller-Spannung 3-4 V. Die Normierung des Ionenstromes erfolgte bei einer Ionisierungsenergie von 50 eV und einer Auflösung von 2000 (10% Tal-Definition).

Die Defokussierungsaufnahmen<sup>9a-c</sup> wurden mit dem Massenspektrometer CH 711 der Varian GmbH, Bremen, bei einer Ionenquellentemperatur von 150° unter Niederauflösungsbedingungen durchgeführt. Die Intensitäten der Übergangssignale wurden bezogen auf die der Ionen (M<sup>+</sup> - R-S)<sup>+</sup>, die auf 100% normiert wurde.

Die Darstellung der Verbindungen 1<sup>13</sup>, 1a<sup>14,15</sup>, 2<sup>2</sup>, 2a<sup>2</sup> und 3<sup>16</sup> ist in der Literatur beschrieben.



SCHEMA 2.

3-Methoxy-3-(p-tolyl)-mercaptophthalid (3a) erhält man bei der UV-Bestrahlung von 3<sup>3</sup>, wenn anstelle eines Quarztauchrohres<sup>3</sup> ein solches aus Solidexglas verwendet wird.

Bei einem 0,08-molaren Ansatz in Toluol unter Reinstickstoff und 67-stdg. Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) erhält man nach Abfiltrieren von 500 mg 3,3'-Dimethoxydiphthalidyl-(3,3')<sup>3</sup> und Chromatographie des nach Einengen des Filtrates verbleibenden gelben Öles an 80 g Silicagel/Benzol-Petroläther im Verhältnis 1:1 210 mg 3a in farblosen Nadeln, Schmp. 91° (reproduzierbar, unkorrigiert), a. Essigester/Petroläther (30–70°). Der Vergleich nachstehender Daten mit den Messergebnissen von 3<sup>2</sup> beweist die angenommene Struktur 3a dieses Photoproduktes: IR: (Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>)<sub>ν</sub>C=O (γ-Lacton) 1790, CH<sub>3</sub>O 2840/cm; NMR: (Varian HA 100, CDCl<sub>3</sub>, δ-Skala): arom. CH<sub>3</sub> s 2,29 (3H), O-CH<sub>3</sub> s 3,67 (3H), arom. H m 6,94–7,68 ppm (8H). C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (286,34) Ber.: C 67,11, H 4,93, S 11,19%; Gef.: C 67,16, H 4,89, S 11,23%.

*Danksagung*—Wir danken der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fond der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser und der unter loc. cit.<sup>3</sup> zitierten Arbeit, Frau Dr. U. Faass für die Ausführung der Elementaranalyse und Herrn Dr. G. Pfundt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, für die Bereitstellung einer UV-Bestrahlungsapparatur aus Solidexglas.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup>II. Mitteilung: K. Praefcke, G. Höhne, P. Weyerstahl und B. Klabuhn, *Tetrahedron Letters* 977 (1973)  
<sup>2</sup>Teil der geplanten Diplomarbeit, TU Berlin, 1973  
<sup>3</sup>K. Praefcke, *Tetrahedron Letters* 973 (1973)

- <sup>4</sup>H. Schwarz und F. Bohlmann, *Ibid.* 1899, (1972) und weitere Literaturzitate dort  
<sup>5</sup>F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, *J. Chem. Physics* 19, 1254 (1951)  
<sup>6</sup>J. D. Cox, *Tetrahedron* 18, 1337 (1962)  
<sup>7</sup>J. P. Fisher, T. F. Palmer und F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2741 (1964)  
<sup>8</sup>J. L. Franklin, *Ind. Engng. Chem.* 41, 1070 (1949)  
<sup>9a</sup>K. R. Jennings, *J. Chem. Phys.* 43, 4176 (1965); <sup>9</sup>K. R. Jennings und J. H. Futrell, *Ibid.* 44, 4315 (1966); <sup>9</sup>P. Schulze und A. L. Burlingame, *Ibid.* 49, 4870 (1968)  
<sup>10a</sup>F. W. McLafferty und T. A. Bryce, *Chem. Commun.* 1215 (1967); <sup>10</sup>T. W. Shannon und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5021 (1966); <sup>10</sup>F. W. McLafferty und W. T. Pike, *Ibid.* 89, 5951 (1967); <sup>10</sup>I. Howe, D. H. Williams und R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* 2, 137 (1969); <sup>10</sup>N. A. Uccella, I. Howe und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)* 1933 (1971)  
<sup>11a</sup>R. H. Shapiro, J. W. Serum und A. M. Duffield, *J. Org. Chem.* 33, 243 (1968); <sup>11</sup>W. Walter, R. F. Becker und H. F. Grützmacher, *Tetrahedron Letters*, 3515, (1968); <sup>11</sup>S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles und J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.* 18, 673 (1965); <sup>11</sup>R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* 2, 481 (1969); <sup>11</sup>M. A. Baldwin und A. G. London, *Ibid.* 2, 549 (1969)  
<sup>12</sup>R. A. Nyquist und W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* 514 (1959)  
<sup>13</sup>D. B. Denney und J. Ciacin, *Tetrahedron* 20, 1377 (1964)  
<sup>14</sup>J. C. Sheehan und G. F. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5631 (1956)  
<sup>15</sup>W. Knapp, *Mh. Chem.* 58, 176 (1931)  
<sup>16</sup>J. W. Cook, G. T. Dickson, J. Jack, J. D. Loudon, J. McKeown, J. MacMillan und W. F. Williamson, *J. Chem. Soc.* 139 (1950)