Organic Mass Spectrometry, 1975, Vol. 10, pp. 469 to 472. © Heyden & Son Limited. Printed in Northern Ireland

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG ZUM MECHANISMUS DER METHYLABSPALTUNG AUS VICINALEN METHYLFURANCARBONSÄURE-METHYLESTERN

HELMUT SCHWARZ,† HANS BORNOWSKI UND GERD-MICHAEL PETRUCK
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135, Germany

(*Received* 4 *February* 1975; *accepted* 25 *February* 1975)

Abstract—By the investigation of some model compounds the elimination of $CH_3\cdot$ from the title compounds has been elucidated. It has been shown that the reaction proceeds via a proximity effect. The genesis of the $[M - CH_3]^+$ ions depends decisively on the distance between the hydrogen donator and the acceptor.

Zusammenfassung—Die Methyl-Eliminierung aus den Titelverbindungen wird durch die Untersuchung mehrerer Modellverbindungen aufgeklärt. Es wird gezeigt, daß die Reaktion unter Nachbargruppenbeteiligung verläuft und daß der Abstand zwischen dem Wasserstoffdonator und dem -akzeptor von entscheidender Bedeutung für die Bildung der $[M - CH_3]^+$-Ionen ist.

DIE ELEKTRONENSTOßINDUZIERTE Abspaltung eines CH_3-Radikals durch Bruch der O-Alkyl-Bindung findet bei Carbonsäuremethylestern praktisch nicht statt.[1] Sie wird nur dann beobachtet, wenn das energiereiche Carboxylkation in Form von Nachbargruppenbeteiligungen geeigneter Funktionen stabilisiert werden kann. Beispiele für solche Prozesse stellen die CH_3-Eliminierung aus 2,3-disubstituierten Methylpyrrolcarbonsäuremethylestern,[2] 2,3-disubstituierten Methylfurancarbonsäuremethylestern[3] und 2-Äthoxybenzoesäuremethylester[4] dar, die nur deshalb ablaufen, weil formal die Lösung der O-Alkyl-Bindung mit einem H-Transfer unter Bildung einer O—H-Bindung gekoppelt ist. Der mechanistisch entscheidende Schritt dieser seltenen Reaktion besteht in der Wasserstoffübertragung.[5] Eine Bedingung für das Eintreten solcher Umlagerungen besteht darin, daß der Abstand Δ zwischen dem zu übertragenden Wasserstoff und dessen Akzeptor einen bestimmten Wert nicht überschreiten darf. Handelt es sich bei dem Akzeptor beispielsweise um Carbonylfunktionen und verläuft die Übertragung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, dann muß $\Delta < 1{,}8$ Å sein.[5b,6]

Zur Klärung der Frage, ob der Abstand Δ auch bei der CH_3-Eliminierung aus Methylfurancarbonsäuremethylestern eine entscheidende Rolle spielt, haben wir die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen I bis VI synthetisiert. Aus den Massenspektren (Auszug in Tabelle 1) folgt zwingend, daß (1) das Methylradikal *nur* aus der Esterfunktion stammt und (2) bei den 3,4-disubstituierten Furanen praktisch keine $[M - CH_3]^+$-Ionen beobachtet werden. Legt man der Reaktion ausschließlich den von Budzikiewicz[2] und Williams[3] diskutierten Mechanismus zugrunde (Schema 1), *ohne* der Distanz zwischen der Methylgruppe und der Esterfunktion besondere Bedeutung beizumessen, dann sollte auch bei V und VI eine CH_3-bzw.

† Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

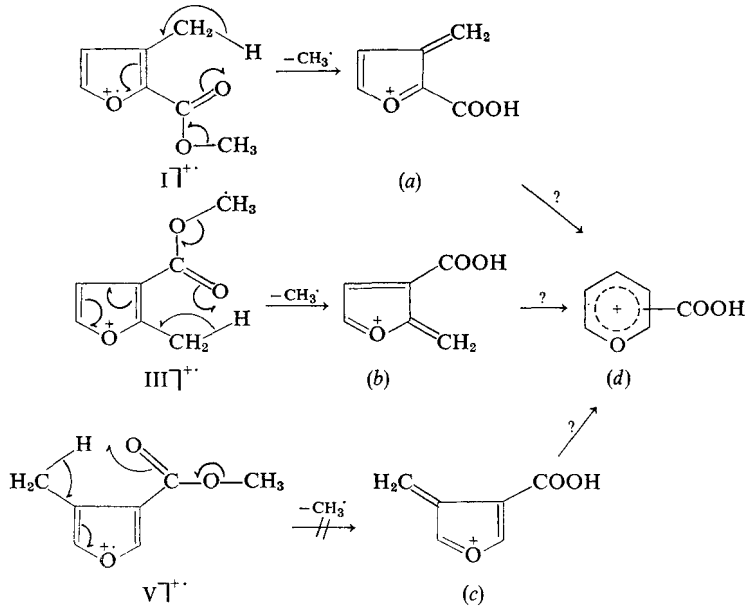
TABELLE 1.[a,b] AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN DER METHYLFURANCARBONSÄUREMETHYLESTER I BIS VI

Fragment-Ion	(I)[c]	(II)	(III)[c]	(IV)	(V)	(VI)
$[M]^{+\cdot}$	24,5	24,6	16,3	16,5	24,4	24,5
$[M - CH_3]^+$	9,2	—	13,6	—	<0,1	—
$[M - CD_3]^+$	—	8,8	—	13,2	—	<0,1
$[M - OCH_3]^+$	4,9	—	15,7	—	57,8	—
$[M - OCD_3]^+$	—	4,9	—	14,9	—	58,1
$[M - HOCH_3]^{+\cdot}$	61,4	—	54,4	—	17,8	—
$[M - HOCD_3]^{+\cdot}$	—	61,7	—	55,4	—	17,4

[a] $R_1 = CH_3$; $R_2 = COOCH_3$; $R_3 = COOCD_3$.

[b] Die in % angegebenen Intensitäten beziehen sich auf die Summe der Signalintensitäten der Ionengruppe $[M]^{+\cdot}$ bis $[M - HOCD_3]^{+\cdot}$, die gleich 100% gesetzt wurde.

[c] Die Massenspektren von I und III wurden bereits von Williams *et al.*[3] diskutiert.



SCHEMA 1

CD_3-Abspaltung möglich sein, da die [M − Methyl]$^+$-Ionen *a* bis *c* (bzw. *d*†) aus allen hier untersuchten Verbindungen in erster Näherung ähnliche Bildungsenthalpien besitzen sollten. Darüber hinaus sind auch die elektronischen Verhältnisse bezüglich der Induzierung und des Verlaufs der Reaktion bei I bis VI vergleichbar. Eine plausible Erklärung für die Methyl-Eliminierung nur bei den 2,3-disubstituierten Furanen erhält man, wenn man aus Dreiding-Modellen den Abstand Δ zwischen dem Wasserstoff der Methylgruppe und dem H-Akzeptor Carbonylsauerstoff bestimmt. Er beträgt bei I bis IV 1,74 Å und bei V und VI 2,84 Å, was für eine effektive H-Übertragung auf Carbonylgruppen über sechsgliedrige Übergangszustände zu groß ist.‡

Ein erheblicher Unterschied zwischen den Verbindungen I bis IV auf der einen und V und VI auf der anderen Seite besteht auch hinsichtlich der Methoxy-bzw. Methanol-Eliminierung. Die 2,3-disubstituierten Furane verlieren bevorzugt Methanol und untergeordnet durch α-Spaltung ein Methoxy-Radikal, während bei V und VI die Verhältnisse umgekehrt sind. Für die Methanol-Eliminierung via *ortho*-Effekt[8] ist neben der Erzeugung energiearmer Neutralteile[9] auch ein bestimmter Mindestabstand zwischen dem zu übertragenden Wasserstoff und dessen Akzeptor erforderlich. Bei V und VI ist diese Distanz mit 2,84 Å für einen direkten Transfer zum Carbonylsauerstoff zu groß, so daß bevorzugt eine α-Spaltung eintritt. Daß der bei der Methanol-Eliminierung aus V und VI übertragene Wasserstoff tatsächlich aus der CH_3-Gruppe stammt, kann indirekt dadurch nachgewiesen werden,

† Zur Isomerisierung Furfurylkation (*a*, *b*, *c*) → Pyrylium-Ion (*d*) siehe *loc. cit.* Lit. 7.

‡ Zulässig ist diese Betrachtung nur unter der Voraussetzung, daß sowohl bei M als auch bei [M]$^{+\cdot}$ vergleichbare Bindungslängen vorliegen.

daß bei Furancarbonsäuremethylestern und Methylfurancarbonsäuremethylestern ohne vicinale Substituentenanordnung CH_3OH nicht eliminiert wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH-7 der Varian MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μA, Temperatur der Ionenquelle 250 °C, direkte Probenzufuhr (Verdampfungstemperatur 25 bis 50 °C).

Die Darstellung der in der Literatur beschriebenen Ester I, III und V erfolgte, indem aus den Carbonsäuren mit $SOCl_2$ in Benzol die Säurechloride hergestellt wurden, die nach destillativer Reinigung mit CH_3OH bzw. bei II, IV und VI mit CD_3OD in die Ester überführt wurden. Alle untersuchten Verbindungen waren d.c. gereinigt und der Gehalt an $^2H_3$ betrug bei II, IV und VI 99%.

Danksagung—Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und aus Mitteln des Forschungsprojektschwerpunktes 'Massenspektrometrie' (FPS 5/1) der Technischen Universität Berlin gefördert.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Odham und E. Stenhagen, in G. R. Waller (Hrsg.) *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 211.
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. J. Newmann und J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.* 1949 (1964).
3. R. Grigg, M. V. Sargent, D. H. Williams und J. A. Knight, *Tetrahedron* **21,** 3441 (1965).
4. H. Schwarz, C. Wesdemiotis und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **9,** 1226 (1974).
5. (a) H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86,** 256 (1974); (b) D. G. I. Kingston, J. T. Bursey und M. M. Bursey, *Chem. Rev.* **74,** 215 (1974); (c) M. A. Winnik, *Org. Mass Spectrom.* **9,** 920 (1974); (d) H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **9,** 988 (1974).
6. (a) C. Djerassi, G. v. Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams und H. Budzikiewicz, *J. Amer. Chem. Soc.* **87,** 817 (1965); (b) A. F. Thomas und B. Willhalm, *Helv. Chim. Acta* **50,** 826 (1967).
7. Q. N. Porter und J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1971, Kapitel 4.
8. H. Budzikiewicz, J. Rullkötter und H. M. Schiebel, *Org. Mass Spectrom.* **6,** 251 (1972).
9. J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* im Druck.