

ZUR MASSENSPEKTROMETRIE VON NITROPHENYLVERBINDUNGEN—I

NITROPHENYLHYDRAZONE AROMATISCHER ALDEHYDE UND KETONE UND VERWANDTE VERBINDUNGEN

J. SEIBL and J. VÖLLMIN

Organ.-Chem. Laboratorium, Chem. Institut Eidgen. Techn. Hochschule,
8006 Zürich, Universitätstrasse 6/8, Schweiz

(Received 27 June 1968; accepted 10 July 1968)

Abstract—Fragmentation under electron impact of phenylhydrazones of aromatic aldehydes and ketones, of nitrostilbenes, nitrobenzalacetophenones and analogous compounds is determined by intramolecular oxidation reactions. Oxygen transfer from the *o*-nitrogroup on to the hydrazon- or stilbene-double bond is taking place; degradation of the resulting rearrangement products provides some of the most characteristic features in the mass spectra of such compounds. The spectra of 20 out of 40 compounds investigated are presented and discussed. Several other rearrangement reactions are observed. An additional conjugated double bond in the hydrazone chain completely changes the reactivity under electron impact. Even saturated substituents (cyclopropyl) can be drastically affected in their mode of fragmentation by an *o*-substituted nitrogroup.

Zusammenfassung—Die Fragmentierung von Nitrophenylhydrazonen aromatischer Aldehyde und Ketone, von Nitrostilbenen, Nitrobenzalacetophenonen und analogen Verbindungen unter Elektronenbeschuss wird entscheidend durch intramolekulare Oxidationsreaktionen beeinflusst, sofern sich eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zum ungesättigten Substituenten befindet. Es findet eine Sauerstoffübertragung von der *o*-Nitrogruppe auf die Hydrazon- oder Stilbendoppelbindung statt; ein wesentlicher Teil der charakterisierenden Fragmente in den Massenspektren dieser Verbindungen stammt aus dem Zerfall dieser Sauerstoffübertragungsprodukte. 20 Spektren von 40 untersuchten Verbindungen werden präsentiert und diskutiert. Eine Reihe weiterer Umlagerungsreaktionen werden beobachtet. Eine konjugierte zusätzliche Doppelbindung in der Hydrazonkette ändert die Reaktivität der Verbindung vollständig. Auch die Fragmentierung gesättigter Substituenten (Cyclopropyl) kann durch eine *o*-Nitrogruppe entscheidend beeinflusst werden.

EINLEITUNG

IM RAHMEN gelegentlicher Untersuchungen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (DNPH) von Aldehyden und Ketonen zwecks Charakterisierung und Isotopenanalyse haben wir eine Reihe ungewöhnlicher Fragmentierungsreaktionen beobachtet. Die wichtigsten unter diesen scheinen über eine primäre intramolekulare Oxidation der Hydrazon-Doppelbindung durch die *o*-Nitrogruppen abzulaufen und bestimmen den Charakter der Massenspektren so nachdrücklich, dass eine Kenntnis dieser Vorgänge Voraussetzung für die Interpretation ist. Als neuer Fall einer Sauerstoffumlagerung bei der massenspektrometrischen Fragmentierung organischer Molekeln veranlassten uns diese Befunde, eine grössere Zahl von *o*-Nitrophenylverbindungen auf ihr diesbezügliches Verhalten hin zu untersuchen. Wegen der allgemeinen Bedeutung solcher Umlagerungsreaktionen für die strukturanalytische Anwendung der Massenspektrometrie (für einen zusammenfassenden Ueberblick siehe¹) scheint es uns geraten, die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen mitzuteilen.

In jüngerer Zeit sind einige Arbeiten über die massenspektrometrische Fragmentierung von Nitrophenylhydrazonen in der Literatur erschienen,²⁻⁵ in denen solche Umlagerungen nicht erwähnt werden. Wohl aber sind analoge Reaktionen aus der

Photochemie bekannt^{6,7} und zeigen einmal mehr die engen Beziehungen zwischen photochemischen und elektronenstossinduzierten Reaktionen in organischen Molekeln. Sauerstoffumlagerungen ähnlicher Art, wie wir sie hier als Sekundärreaktionen von Zwischenprodukten formulieren müssen, sind in den Massenspektren von Nitronen^{8,9} beobachtet worden.

Wir haben in diesem Zusammenhang u.a. die Spektren der in Tab. 1 aufgeführten 35 Verbindungen untersucht, die Nitrophenylhydrazone von aromatischen Aldehyden

TABELLE 1. LISTE DER UNTERSUCHTEN NITROVERBINDUNGEN

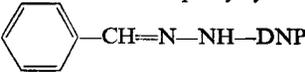
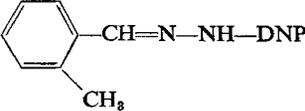
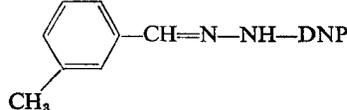
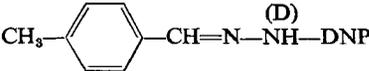
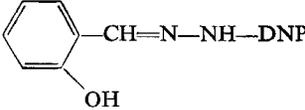
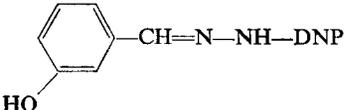
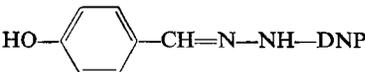
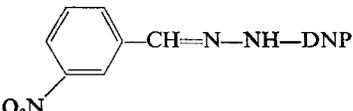
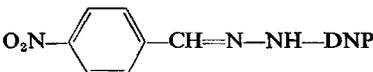
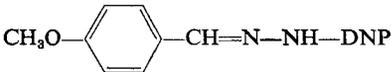
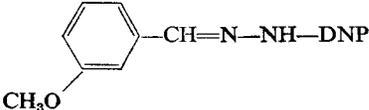
		SMP. Lit.	SMP. Exp.
<i>Nitrophenylhydrazone arom. Aldehyde</i>			
(1)		237°	237°
(2)		194°	192°
(3)		194°	210°
(4)		233°	233°
(5)		252°	254°
(6)		259°	260°
(7)		280°	261°
(8)		292°	294°
(9)		320°	323°
(10)		254°	253°
(11)		—	217°

Tabelle 1 (Forts.)

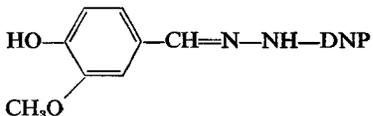
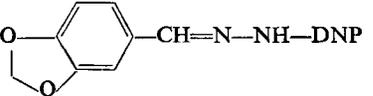
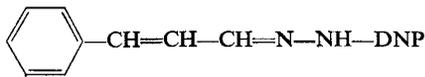
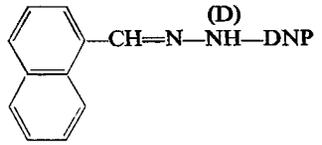
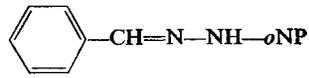
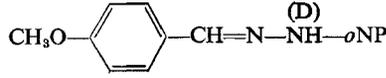
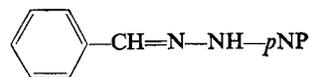
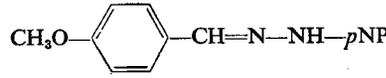
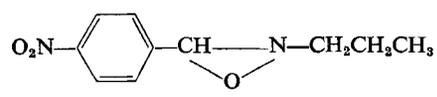
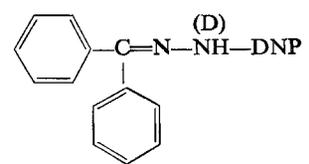
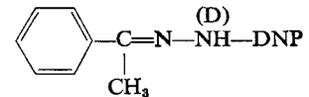
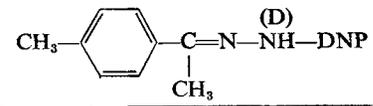
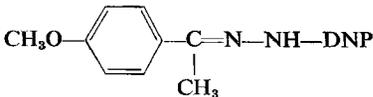
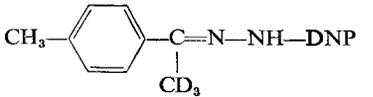
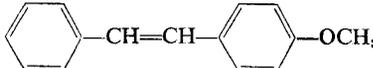
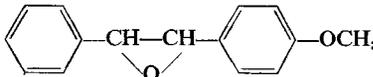
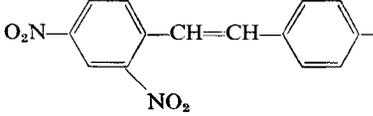
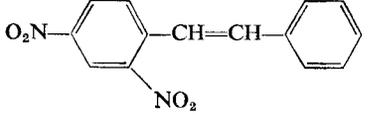
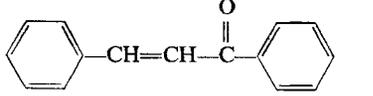
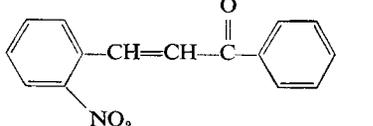
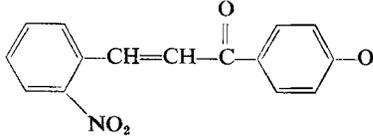
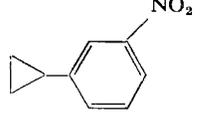
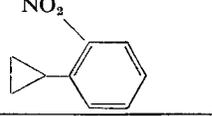
		SMP. Lit.	SMP. Exp.
(12)		271°	271°
(13)		265°	265°
(14)		225°	250°
(15)	 (D)	—	261°
(16)		190°	192°
(17)	 (D)	204°	203°
		SMP. Lit.	SMP. Exp.
(18)		192°	192°
(19)		161°	166°
	<i>Oxaziran</i>		
(20)		—	—
	<i>DNPH arom. Ketone</i>		
(21)	 (D)	238°	237°
(22)	 (D)	250°	252°
(23)	 (D)	258°	261°

Tabelle 1 (Forts.)

		SMP. Lit.	SMP. Exp.
(24)		220°	218°
(25)		—	—
<i>Stilbene und Benzalacetophenone</i>			
(26)		135°	134°
(27)		118°	—
(28)		162°	162°
(29)		140°	136°
(30)		57°	56°
(31)		125°	123°
(32)		100°	98°
<i>Cyclopropylnitrobenzole</i>			
(33)			
(34)			
(35)			

und Ketonen, Nitrostilbene, Nitrobenzalacetophenone und Cyclopropylnitrobenzole einschliessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Ausgangspunkt für die Diskussion können die Massenspektren des 2,4-Dinitrophenylhydrazons (10) (DNPH), des 4-Nitrophenylhydrazons (19) (*p*NP) und des 2-Nitrophenylhydrazons (17) (*o*NP) von Anisaldehyd dienen (Abb. 1). Bei ersteren beiden liefert das Molekülion den Basispeak; die stärksten Fragmentensignale stammen von Bruchstücken mit Massenzahlen um 136. Bei letzterem ist *m/e* 137 Basispeak, die Signale *m/e* 136 bis 134 und M^+ sind sehr stark.

Die Elementarzusammensetzung der besonders interessierenden Fragmente *m/e* 137 bis 132 wurde mit der Technik der hochauflösenden Massenspektrometrie bestimmt; das Ergebnis ist in Tab. 2 zusammengefasst.

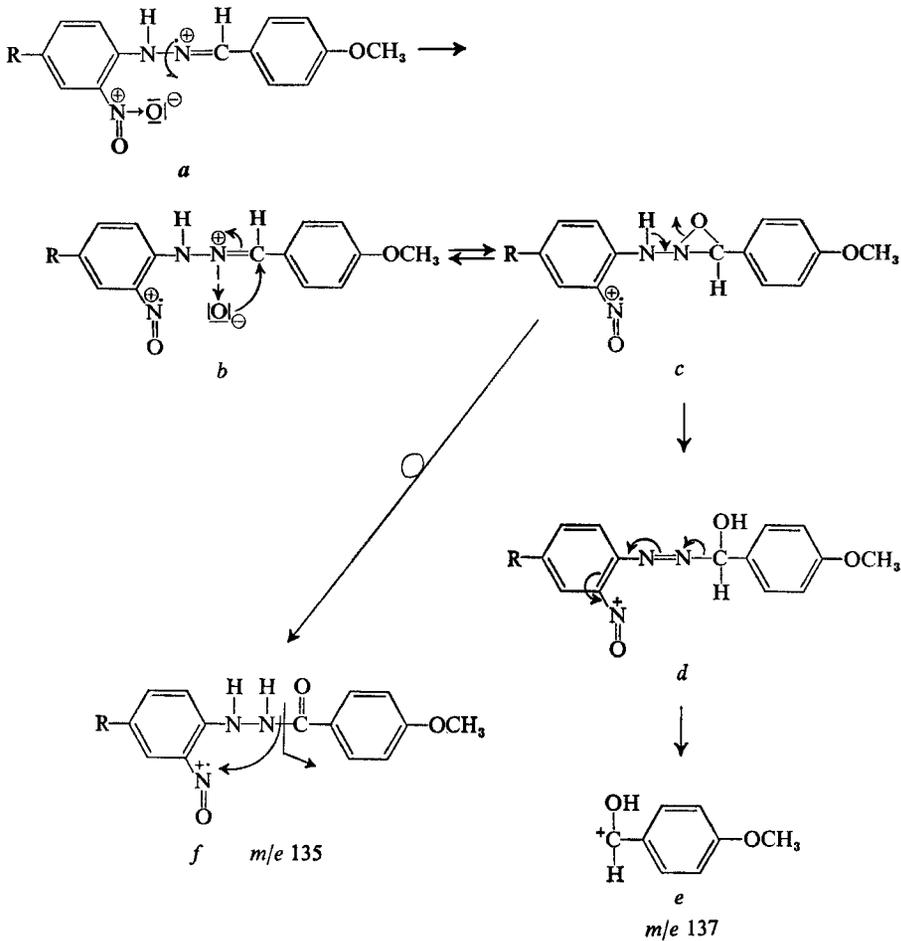
TABELLE 2. Elementarzusammensetzung der Fragmente *m/e* 137–132 in Anisaldehydderivaten (10), (17), (19)

<i>m/e</i>	DNPH	<i>o</i> NP	<i>p</i> NP v. Anisaldehyd
137	C ₈ H ₉ O ₂ (100%)	C ₈ H ₉ O ₂ (100%)	¹³ C ¹² C ₆ H ₄ N ₂ O ₂
136	C ₈ H ₈ O ₂ (95%) + C ₈ H ₁₀ NO	C ₈ H ₈ O ₂	C ₈ H ₄ N ₂ O ₂ (83%) + C ₈ H ₆ N ₃ O
135	C ₈ H ₇ O ₂ (70%) + C ₈ H ₉ NO (30%) + C ₇ H ₅ NO ₂ (wenig)	C ₈ H ₇ O ₂	C ₆ H ₅ N ₃ O (40%) + ¹³ C ¹² C ₇ H ₈ NO
134	C ₈ H ₈ NO		C ₈ H ₈ NO
133	C ₈ H ₇ NO		C ₈ H ₇ NO (70%) + C ₇ H ₅ N ₂ O
132	C ₈ H ₆ NO		C ₈ H ₆ NO

In den Spektren der Verbindungen mit einer *o*-ständigen Nitrogruppe ist offenbar ein Sauerstoff an die Methingruppe des Anisaldehydrestes gewandert; die Ionen von protoniertem Anisaldehyd (*m/e* 137), von Anisaldehyd (*m/e* 136) und von Anisoyl (*m/e* 135) geben die wichtigsten Fragmentationen der Spektren. Die DNPH und *o*NP der übrigen Aldehyde in Tab. 1 ausser (14) (Zimtaldehydderiv.) verhalten sich diesbezüglich analog. Das Intensitätsmaximum innerhalb der Gruppe liegt mehrheitlich bei den jeweiligen Ionen der protonierten Aldehyde. Diese protonierte Spezies kann aber auch relativ schwach auftreten zugunsten der Aldehyd- oder entsprechenden Benzoylionen wie bei den Verbindungen (12), (13) und (8) (Abb. 2). Eine Regel für die Abhängigkeit dieser Intensitätsverteilung von Substituenteneffekten ist innerhalb des vorliegenden Materials nicht erkennbar.

Als Reaktionsmechanismus kommt eine Sauerstoffumlagerung in Frage, die mit einem Angriff eines Sauerstoffs der *o*-Nitrogruppe auf den doppelt gebundenen ionisierten Stickstoff des Hydrazinrestes *a* startet unter Bildung eines nitronartigen Zwischenproduktes *b*, das zur Oxaziranform *c* tautomerisierbar ist. Die Protonierung des Sauerstoffs erfolgt unter Umlagerung des Hydrazinwasserstoffs nach *c* → *d*. Diese Hypothese wird belegt durch Austauschexperimente, die mit einigen Verbindungen dieser Reihe durchgeführt wurden. Bei gemeinsamer Zuführung der Probe mit schwerem Wasser wird das Hydrazinproton weitgehend durch ²H ersetzt, und das Signal des protonierten Aldehyds verschiebt sich quantitativ um eine Masseneinheit. Aldehyd- und Benzoylionen können aus dem protonierten Fragment durch

Dehydrierung entstehen oder direkt aus dem Oxaziranzwischenprodukt mit oder ohne Umlagerung des Aldehydprotons gebildet werden.



Dass es sich bei dieser Oxidation um eine elektronenstossinduzierte intramolekulare Reaktion handelt und nicht um einen intermolekularen thermischen Prozess bei der Zuführung der Probe, haben wir durch ein Kreuzungsexperiment bewiesen. DNPH von Benzaldehyd (1) und *p*NPH von Anisaldehyd (19) wurden zu diesem Zweck gründlich vermischt und gemeinsam dem Instrument zugeführt. Das resultierende Spektrum ist in jeder Hinsicht eine genaue Summe der beiden Einzelspektren ohne erkennbare Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten. Bei intermolekularer Oxidation müsste man ein protoniertes Anisaldehydion m/e 137 (Abb. 1) erwarten. Unter unseren normalen Arbeitsbedingungen tritt also eine intermolekulare Oxidation nicht ein. Bei einer Pyrolyse unter drastischeren Bedingungen sind aber auch intermolekulare Oxidationen beobachtet worden.¹⁴

Zwecks Ueberprüfung der Hypothese eines Oxaziranzwischenproduktes haben wir die *p*-Nitrophenyl-*n*-propyl-Verbindung (20) synthetisiert. Ihr Massenspektrum (Abb. 3) zeigt als Basispeak das Benzoylion m/e 150 (gemessen $C_7H_4NO_3$) und

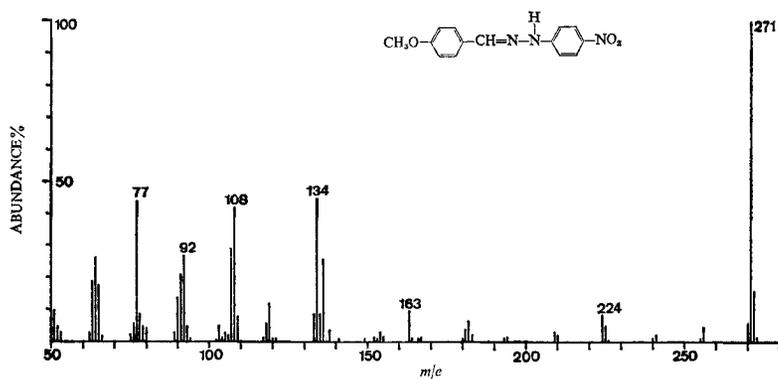


ABB. 1a

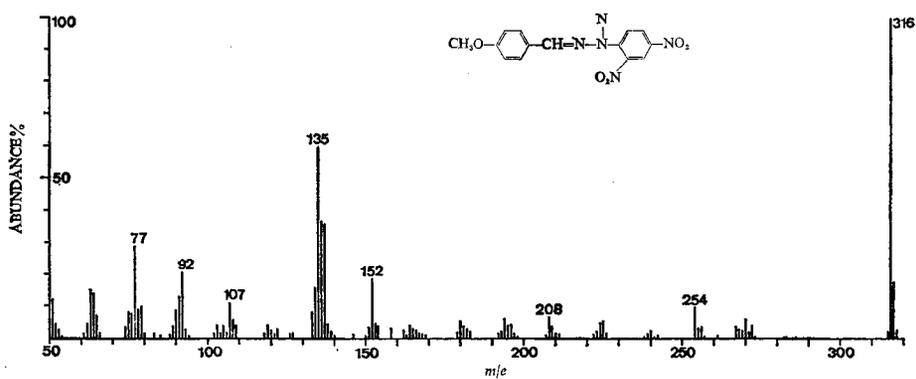


ABB. 1b

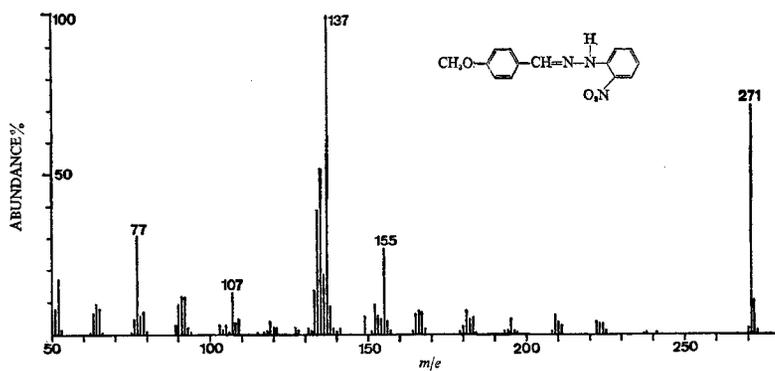


ABB. 1c

ABB. 1. Massenspektren des *p*-Nitrophenylhydrazons (19) 2,4-Dinitrophenylhydrazons (10), und *o*-Nitrophenylhydrazons (17) von Anisaldehyd.

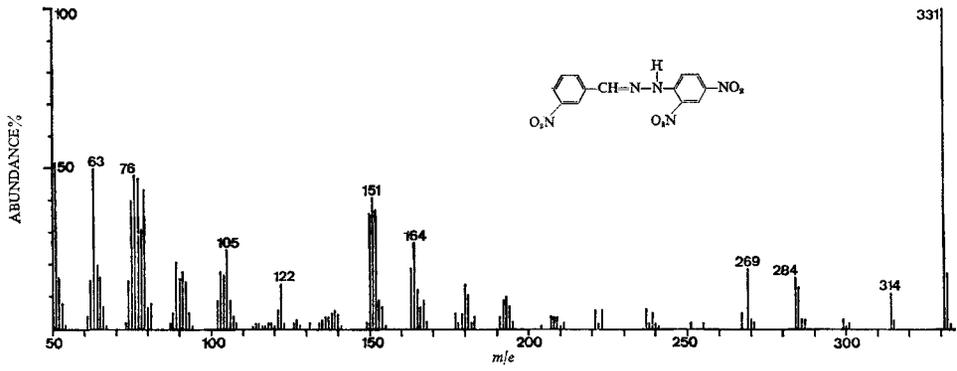


ABB. 2a

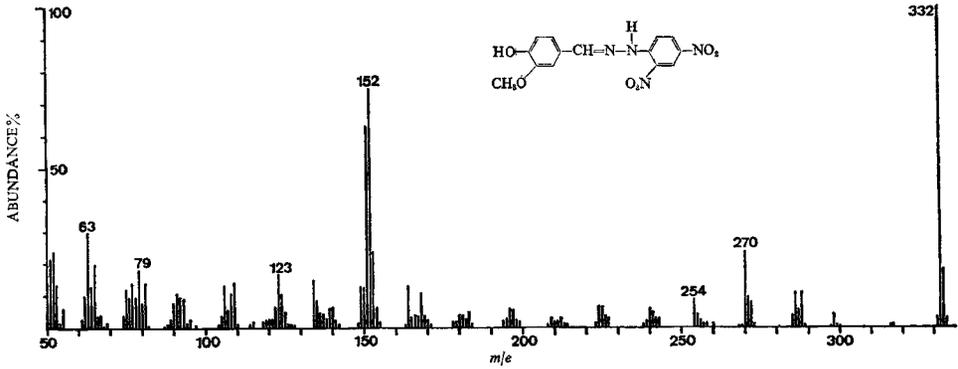


ABB. 2b

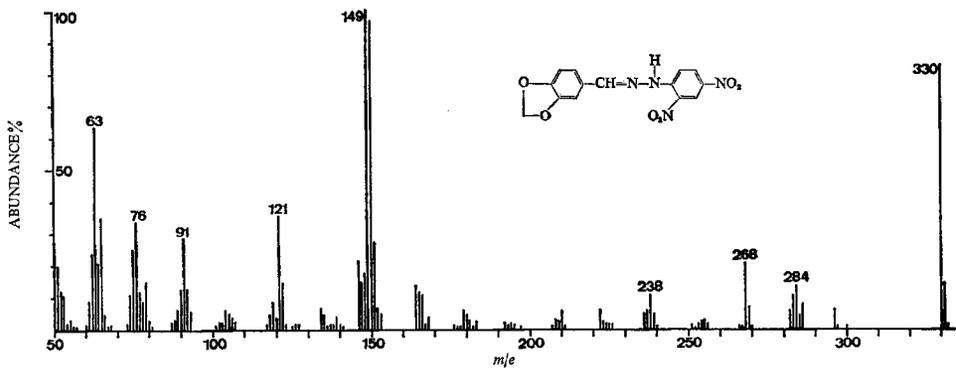


ABB. 2c

ABB. 2. Massenspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von *m*-Nitrobenzaldehyd (8), Vanillin (12) und Piperonal (13).

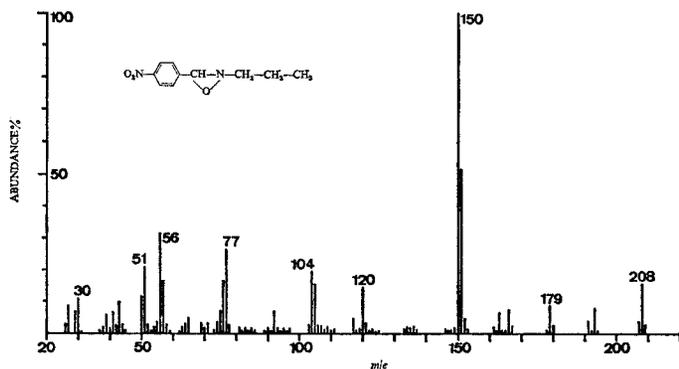
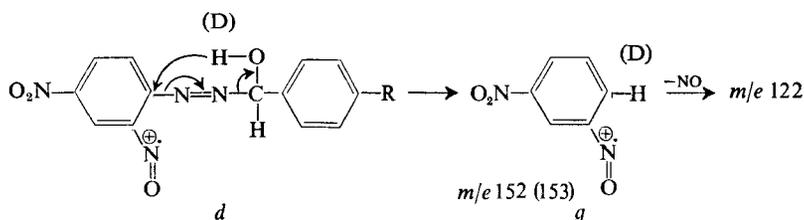


ABB. 3. Massenspektrum von C-*p*-Nitrophenyl-*N*-*n*-propyl-oxaziran (20).

wenig schwächer das Aldehydion m/e 151 ($C_7H_5NO_3$), aus denen durch Abspaltung der Nitrogruppe die Fragmente m/e 104 (gemessen C_7H_4O) und 105 (C_7H_5O) entstehen. m/e 105 enthält daneben noch ein Bruchstück der Zusammensetzung C_7H_7N , welches zeigt, dass der Oxaziranring auch unter Lösung der C—O-Bindung geöffnet werden kann. Das Auftreten eines protonierten Aldehydions ist bei diesem Oxaziran nicht zu erwarten, da das bewegliche Wasserstoffatom fehlt, das im Fall der DNPH offenbar ausschliesslich für die Bildung solcher Ionen verwendet wird.

Das Ion *d* im ersten Formelschema ist vermutlich Ausgangspunkt für eine Rückumlagerung des umgelagerten Wasserstoffs unter Bildung des Nitro-nitrosobenzolions m/e 152 (*g*), das in einer Reihe dieser Verbindungen ein wesentliches Fragment darstellt und durch Verlust von NO m/e 122 gibt. Beide Signale sind in den Austauschexperimenten wenigstens überwiegend um eine Einheit verschoben.



Ortho-Effekte von Substituenten am Benzaldehydest sind unterschiedlich ausgeprägt. Das Spektrum des DNPH von Salicylaldehyd (5) ist denen der *m*- und *p*-Isomeren (6) (7) so ähnlich, dass von einem *o*-Effekt kaum gesprochen werden kann (Abb. 4). Dagegen ist das Spektrum von *o*-Tolualdehyd-DNPH (2) von denen der isomeren *m*- und *p*-Verbindungen (3) (4) recht verschieden (Abb. 5). Der auffallendste Unterschied ist die Intensität von m/e 117 im Fall von (2), das die Elementarzusammensetzung von Tolunitril hat. Zu seiner Bildung ist eine Wasserstoffumlagerung erforderlich, die bei den isomeren Verbindungen nicht auftritt und

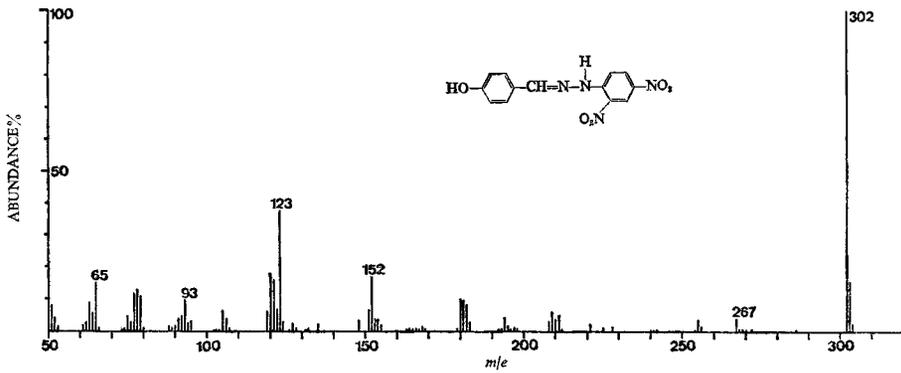


ABB. 4a

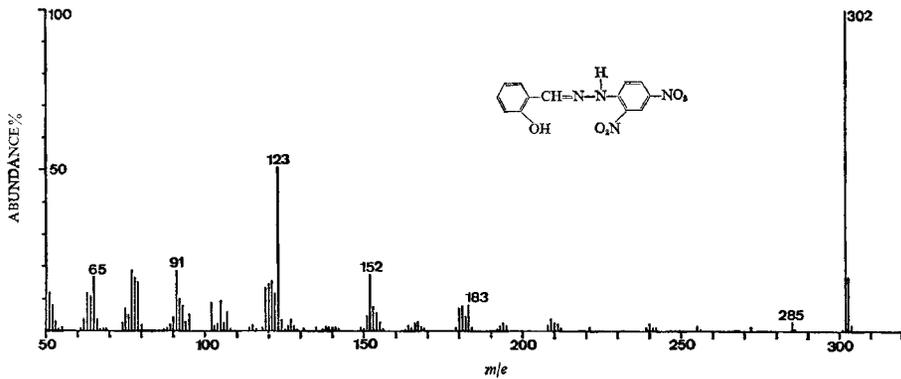
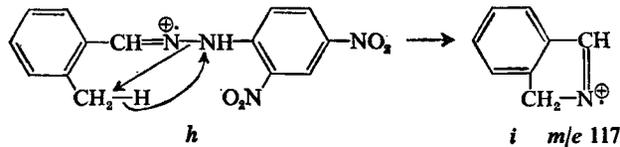


ABB. 4b

ABB. 4. Massenspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von *p*(7)- und *o*(5)-Hydroxybenzaldehyd.

daher wahrscheinlich die 2-ständige Methylgruppe betrifft. Die Reaktion könnte durch die Bildungstendenz eines stabilen Isoindolions (*i*) ausgelöst werden:



Es besteht aber auch die Möglichkeit einer Umlagerung des Aldehydprotons, wie die Spektren der *p*NPH von Benzaldehyd (18) und Anisaldehyd (19) zeigen (Abb. 6 u. 1). In beiden tritt ein starkes Signal m/e 108 mit der Elementarzusammensetzung C_6H_6NO auf, das durch Elimination von Benzo- bzw. Methoxybenzonnitril und Abspaltung von NO aus der *p*-ständigen Nitrogruppe entsteht. Treibende

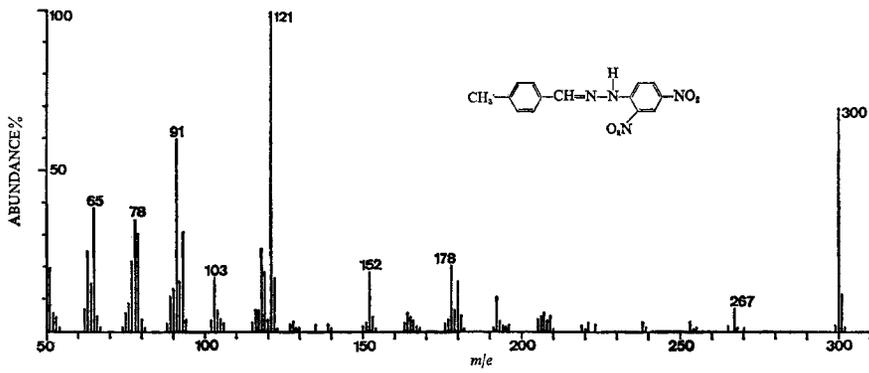


ABB. 5a

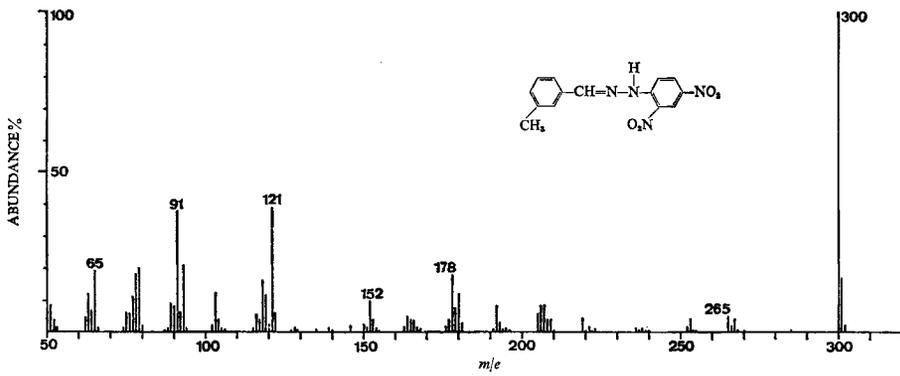


ABB. 5b

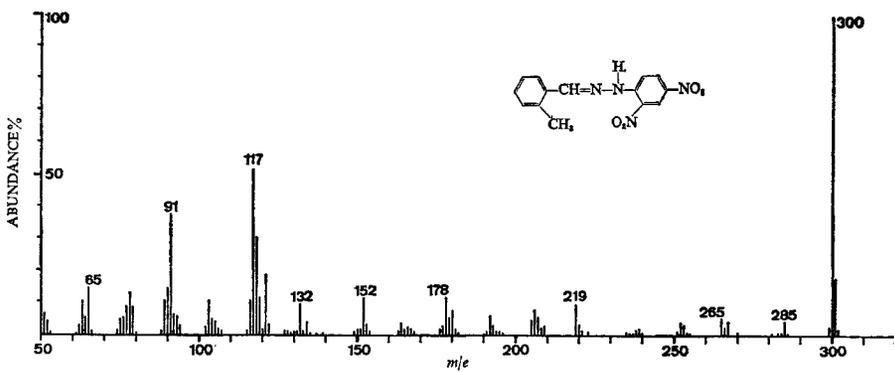


ABB. 5c

ABB. 5. Massenspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von *p*(2)-, *m*(3)- und *o*(4)-Tolualdehyd.

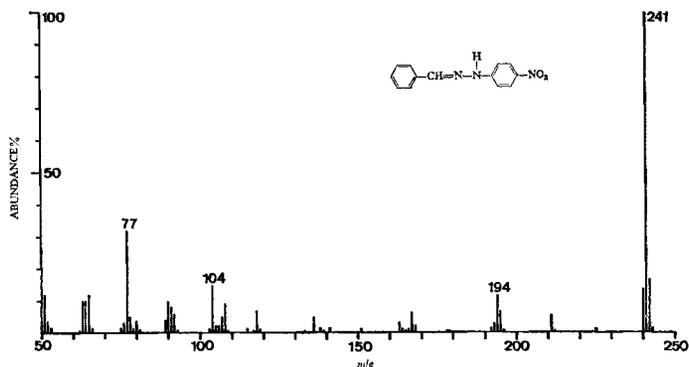
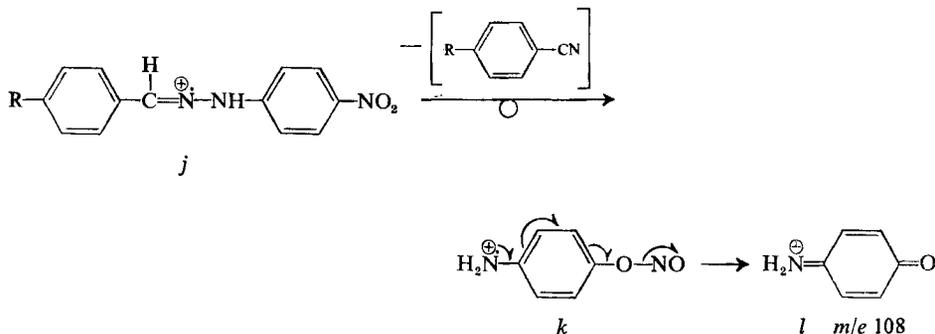


ABB. 6. Massenspektrum des *p*-Nitrophenylhydrazons von Benzaldehyd (18).

Kraft ist hier wohl die Bildung von neutralem Benzonitril und eines stabilen Chinoniminiumions *l*:



DNPH von Naphthaldehyd (15), $[M - 35]^+$

In den Spektren aller untersuchten DNPH und oNPH finden sich Signale kleiner bis mittlerer Intensität 34 und 35 Masseneinheiten unterhalb des Molekülions, die durch aufeinanderfolgende Abspaltung von zwei OH-Gruppen oder einer OH-Gruppe und Wasser entstehen. Diese Reaktion wurde bereits von anderen Autoren untersucht und diskutiert. Goldsmith und Djerassi⁵ schlagen für DNPH aliphatischer Ketone einen Mechanismus vor, der die Umlagerung von drei H-Atomen aus dem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest verlangt, die dann bei der Bildung des Fragmentes $[M - 35]^+$ abgespalten werden. Innerhalb der hier untersuchten Reihe von DNPH aromatischer Aldehyde ist diese Reaktion beim DNPH von Naphthaldehyd am stärksten ausgeprägt (Abb. 7), auf den der vorgeschlagene Mechanismus nicht übertragbar ist. Dieser Mechanismus muss auch im Fall von DNPH aliphatischer Aldehyde und Ketone insofern modifiziert werden, als der Hydrazinwasserstoff in allen markierten Verbindungen, die wir untersucht haben, bei dieser Reaktion verloren geht. Die Massenzahlen der Fragmente $[M - 17]^+$, $[M - 34]^+$ und $[M - 35]^+$ sind bei den N-deutierten Verbindungen nicht verschoben.

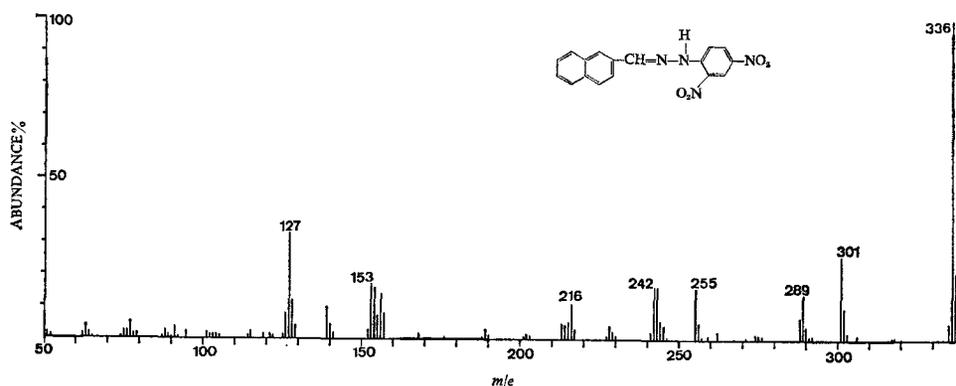
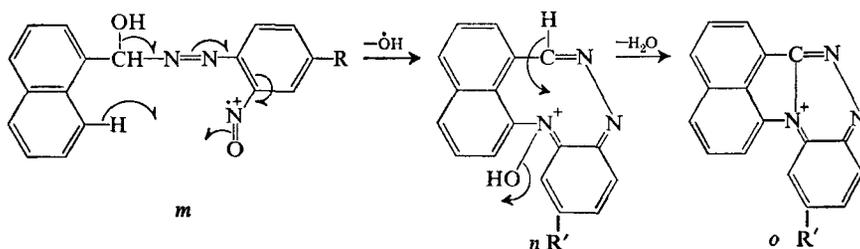


ABB. 7. Massenspektrum des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von Naphthaldehyd (15).

Eine mechanistisch überzeugende Formulierung ist problematisch; wir meinen, dass vom Analogon zu *d* im ersten Reaktionsschema ausgehend zuerst ein OH-Radikal abgespalten und dann in einem produktkontrollierten Uebergangszustand Wasser eliminiert wird. Das Endprodukt ist ein vollaromatisches, ausgezeichnet stabilisiertes Ion *o*, dessen Bildungstendenz als treibende Kraft angenommen wird.



DNPH von Zimtaldehyd, $[M - 48]^+$

Die zusätzliche konjugierte C=C-Doppelbindung im DNPH (14) des Zimtaldehyds verursacht eine völlig verschiedene Reaktivität unter Elektronenbeschuss. Die von der oben beschriebenen O-Umlagerung zu erwartenden Fragmente m/e 132 ± 1 sind überhaupt nicht vorhanden; ein Ion m/e 105, das Benzoyl sein könnte und als Produkt einer internen Oxidation der zur Hydrazondoppelbindung konjugierten C=C-Doppelbindung durch die 2-NO₂-Gruppe denkbar wäre, ist nicht von auffallender Bedeutung. Basispeak des Spektrums (Abb. 8) ist ein Fragment m/e 264, durch Verlust von 48 Masseneinheiten aus dem Moleküllion entstanden. Einen Hinweis auf die Bildungsweise gibt ein Uebergangssignal ('metastable peak') m/e 236 für den Zerfall $295 \rightarrow 264 + 31$, welches besagt, dass nach Verlust eines OH-Radikals NO und H abgespalten werden. Wir nehmen an, dass sowohl der Sauerstoff für die Hydroxylabspaltung wie auch das anschliessend eliminierte NO aus der 2-ständigen Nitrogruppe stammen, da ein starkes Signal m/e 218, das aus m/e 264 stammt (Uebergangssignal m/e $180 = 264 \rightarrow 218 + 46$), eine intakte Nitrogruppe verlangt, die in einer weiteren Zerfallsstufe verloren geht. Die grosse Intensität

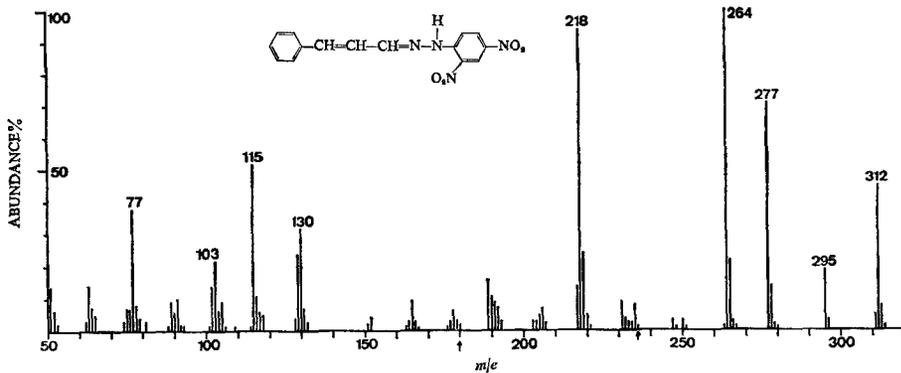
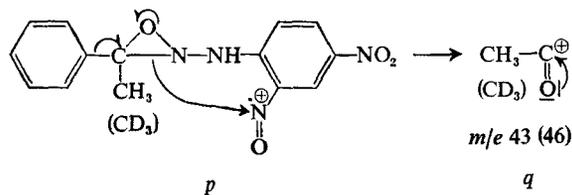


ABB. 8. Massenspektrum des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von Zimtaldehyd (14).

des Peaks lässt darauf schliessen, dass auch hier ein besonders stabiles polycyclisch-aromatisches Reaktionsprodukt entsteht.

DNPH aromatischer Ketone

Von den fünf untersuchten Verbindungen liefern die Acetophenonderivate (22), (23), (24) starke Signale durch *O*-Umlagerung in der oben für Aldehydderivate beschriebenen Weise. Sie liegen bei *m/e* 121 für das Acetophenon-, bei *m/e* 135 für



das *p*-Me-acetophenon- und bei *m/e* 151 für das *p*-Methoxyacetophenonderivat (Abb. 9) und enthalten wie erwartet das Hydrazinproton. Eine Reihe weiterer wesentlicher Fragmente in diesen Spektren scheinen durch weiteren Zerfall dieser Umlagerungsprodukte zu entstehen. Bei allen findet sich ein relativ starker Acetylpeak *m/e* 43, der die Sauerstoffumlagerung voraussetzt (*p* → *q*). Die intensivsten Signale ausser den Moleküllionen, die jeweils den Basispeak liefern, stammen von Fragmenten,

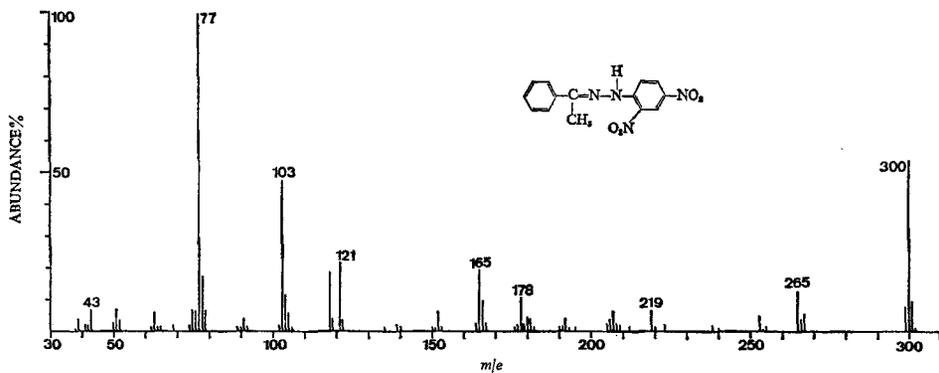


ABB. 9a

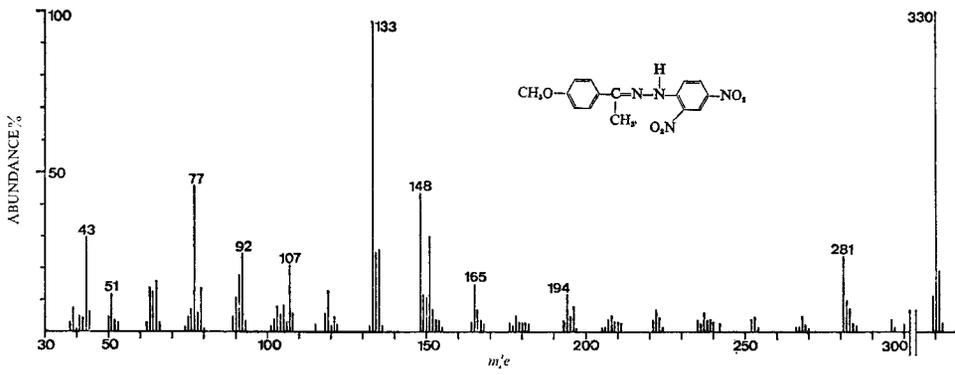


ABB. 9b

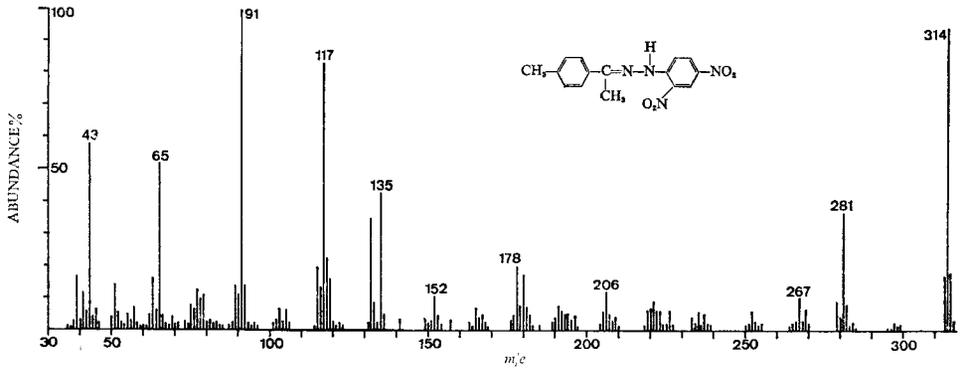


ABB. 9c

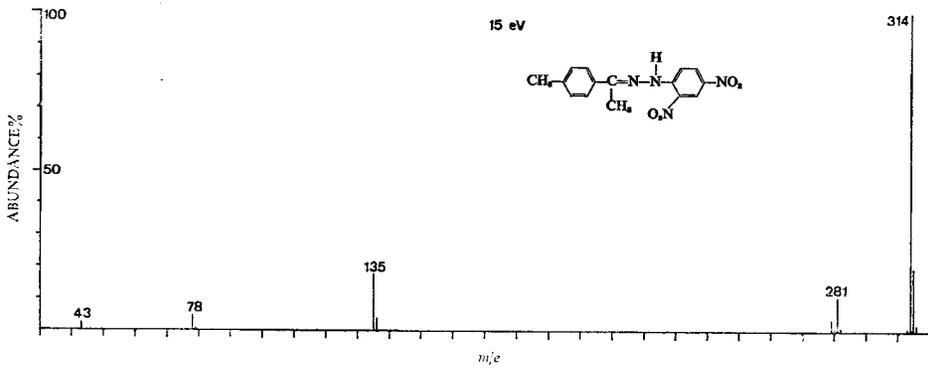


ABB. 9d

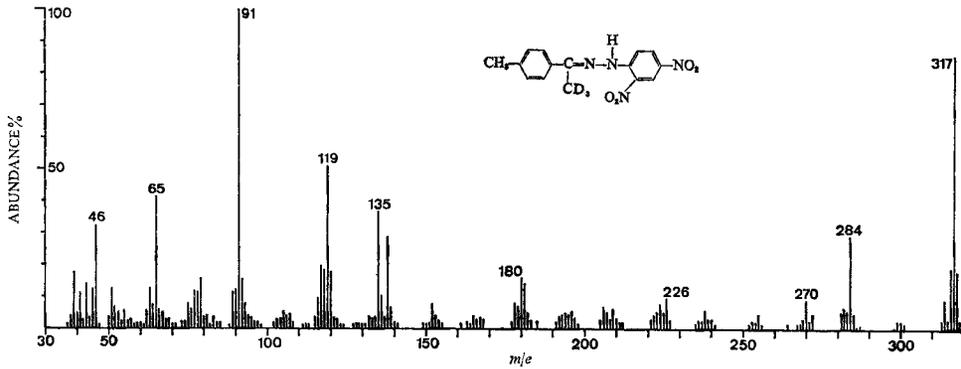
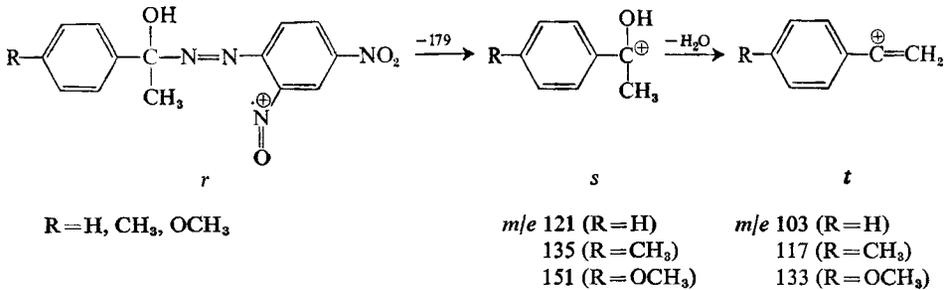


ABB. 9e

ABB. 9. Massenspektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Acetophenon (22), *p*-Methoxyacetophenon (24) *p*-Methylacetophenon (23) und (bei 70 und 15 eV), *p*-Methyltri deutoacetophenon (25).

die durch Dehydratisierung aus den Ionen der protonierten Ketone entstanden sein könnten nach folgendem Schema:

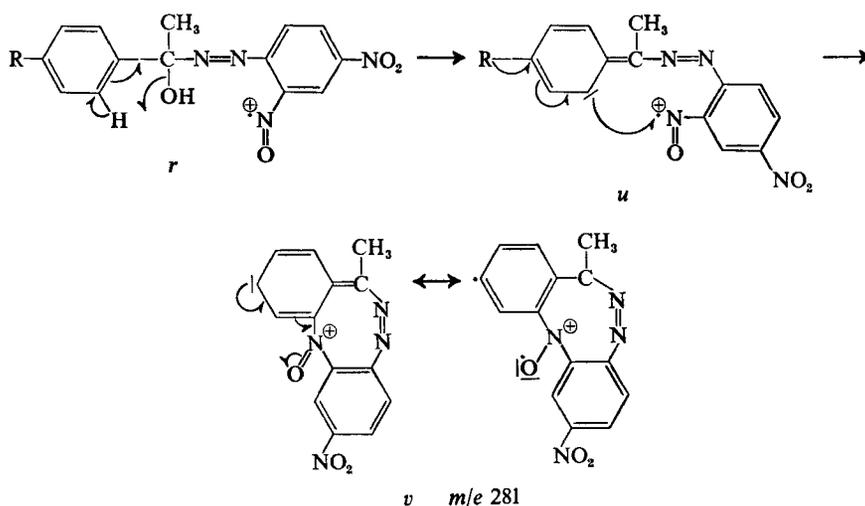


Uebergangssignale für die Reaktion $r \rightarrow s$ sind in allen Fällen vorhanden.

Die Annahme einer Wassereliminierung nach $s \rightarrow t$ liegt nahe; auch die Herkunft der Wasserstoffatome für das gebildete Wasser ist durch die Formulierung richtig wiedergegeben, wie die Spektren der deuterierten Verbindung (25) (Abb. 9) und des Austauschexperimentes zeigen. Das Fehlen der entsprechenden Uebergangssignale für $s \rightarrow t$ in allen Fällen weckt aber Zweifel an der Richtigkeit dieser Hypothese. Im allgemeinen treten bei Dehydratisierungsreaktionen von Fragmentionen die entsprechenden Uebergangssignale in den Massenspektren recht zuverlässig und deutlich auf; es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass ein anderer Bildungsmechanismus für die Entstehung dieser Fragmente verantwortlich ist. Analoge Bruchstücke sind auch in den Spektren von DNPH aliphatischer Aldehyde und Ketone von Bedeutung und werden dort noch näher untersucht.

Von Interesse ist noch das auffallend starke Signal m/e 281 in den Spektren der DNPH von *p*-Me- und *p*-OMe-acetophenon, dessen mittels Hochauflösung ermittelte Elementarzusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3$ ist. In beiden Fällen zeigen Uebergangssignale die direkte Herkunft aus dem Molekülion. Die gleiche Elementarzusammensetzung in beiden Fällen verlangt Verlust der *p*-ständigen Substituenten, zusammen mit zwei H-Atomen und einem Sauerstoff. Der austauschbare Hydrazinwasserstoff

wird auch hier abgespalten; das zweite H-Atom stammt nicht aus der Methylgruppe des Acetophenonrestes, muss also ein Proton von einem der aromatischen Kerne sein. Als Ausgangspunkt kommt wieder das umgelagerte Zwischenprodukt *r* in Frage, an dem man die Fragmentierung über benzyn- oder carbenartige Zwischenstufen formulieren könnte. Der Nitrophenylrest muss an der Auslösung der Reaktion und der Stabilisierung der Produkte beteiligt sein; in *v* gibt es noch eine Reihe weiterer Resonanzmöglichkeiten, an denen auch die 4-Nitrogruppe Anteil hat. Erstaunlich ist hier die grosse Intensität des Signals und das niedrige Auftrittspotential. Das



Fragment gehört zu den wenigen, die bei 15 V (nominelle Spannung, nicht geeicht) noch übrig bleiben (Abb. 9). Analoge Bruchstücke treten auch in den Spektren von Aldehydderivaten auf [(z.B. m/e 267 = $C_{13}H_7N_4O_3$ bei DNPH von *p*-Tolualdehyd (4) (Abb. 5)], aber sie sind dort nicht so intensiv und auffallend.

DNPH von Benzophenon

DNPH von Benzophenon (21) (Abb. 10) gibt die Sauerstoffumlagerungsprodukte m/e 183, 182 (gemessen $C_{13}H_{11}O/C_{13}H_{10}O$) nur in mittlerer Intensität, aber ein starkes Benzoylsignal m/e 105 und ein ebenfalls starkes Signal m/e 165 ($C_{13}H_9$), das 'Dehydratisierungsprodukt' von m/e 183. Ähnlich wie beim DNPH von Naphthaldehyd ist auch hier $[M - 35]^+$ (m/e 327) auffallend stark¹⁰ und $[M - 47]^+$ (m/e 315) ist von mittlerer Intensität. Ein Austauschexperiment zeigt, dass beide Fragmente den Hydrazinwasserstoff nicht mehr enthalten. Für die Abspaltung von 35 Masseneinheiten ($HO + H_2O$) ist hier ein anderer Mechanismus als im Fall des Naphthaldehydderivates (15) wahrscheinlicher. Wir nehmen an, dass die allgemeine Tendenz von Diphenylmethanderivaten und ähnlichen Verbindungen, die beiden Phenylkerne zu kuppeln, auch hier wirksam ist. Auch m/e 165 hat

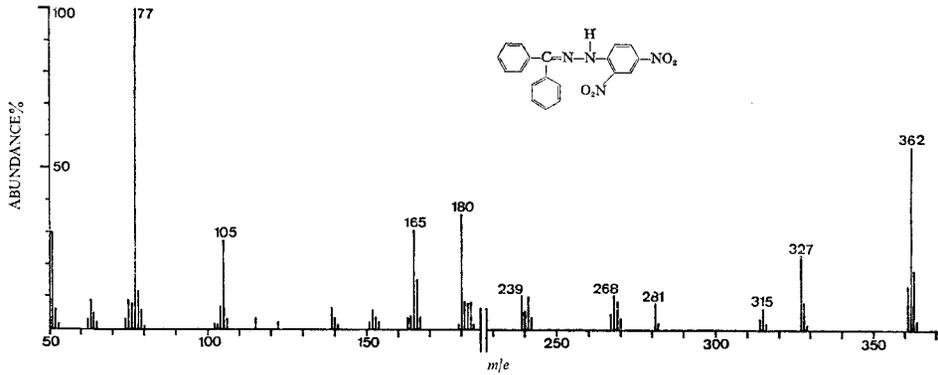
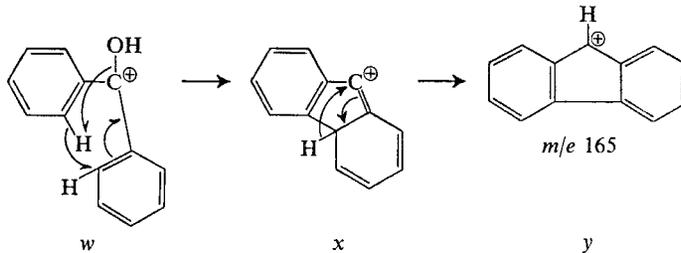


ABB. 10. Massenspektrum des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von Benzophenon (21).

vermutlich Fluorenylstruktur y , die als Dehydratisierungsprodukt aus m/e 183 formuliert in folgender Weise entstehen könnte:



Aber auch hier fehlt das Uebergangssignal für diese Wasserabspaltung.

Das bedeutende Fragment m/e 180 hat ausschliesslich die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N$ und enthält kein $C_{13}H_8O$ (Fluorenonion) wie man vermuten und als Dehydrierung von m/e 182 formulieren könnte.

Nitrostilbene und Nitrobenzalacetophenone

Um die Sauerstoffumlagerung auf $C=C$ -Doppelbindungen zu prüfen, haben wir das Verhalten von 2,4-Dinitrostilben (29), 2,4-Dinitro-*p*-Methoxystilben (28), 2-Nitrobenzalacetophenon (31) und 2-Nitro-*p*-Methoxybenzalacetophenon (32) untersucht und mit den Spektren von *p*-Methoxystilben (26) und *p*-Methoxystilbenoxyd (27), bzw. Benzalacetophenon (30) verglichen.

p-Methoxystilben (26) zeigt in seinem Massenspektrum (Abb. 11) wenig Tendenz zu fragmentieren. Die wichtigsten Bruchstücke entstehen durch Abspaltung von Methyl, Formaldehyd, Methoxyl, CO und H, wobei der Kohlenstoff für die primäre Methylabspaltung überwiegend aus der Aethylenbrücke zwischen den aromatischen Ringen stammt. Diese Reaktion ist bereits bekannt von Stilben¹¹ und verläuft hier analog.

p-Methoxystilbenoxyd (27) gibt ein Spektrum (Abb. 11), in dem der Grossteil der Ionenausbeute von Fragmenten stammt, die in Umlagerungsreaktionen (Wanderung von Phenyl, *p*-Methoxyphenyl und Wasserstoff) entstehen, ähnlich wie bei Stilbenoxyd.¹² Zu diesen Produkten gehören die Ionen m/e 105 (Benzoylion),

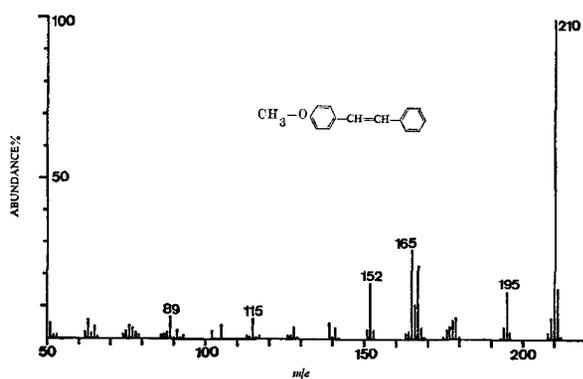


ABB. 11a

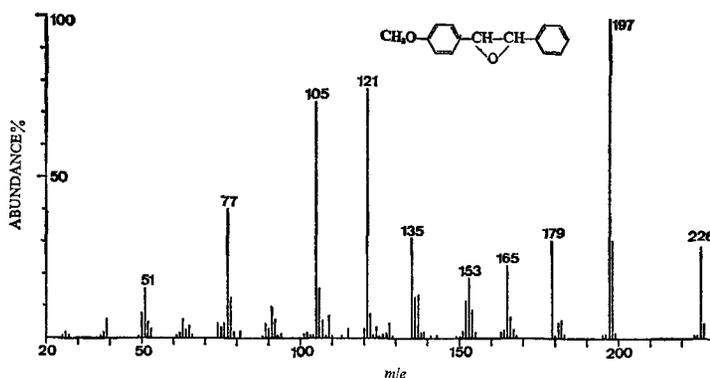


ABB. 11b

ABB. 11. Massenspektren von *p*-Methoxystilben (26) und *p*-Methoxystilbenoxyd (27).

121 (Methoxybenzylion), 135 bis 137 (Methoxybenzoylion und Hydrierungsprodukte), die über eine Wasserstoffwanderung gebildet werden, sowie der Basispeak *m/e* 197, (Phenylmethoxyphenyl-methylion), der via Phenyl- oder Methoxyphenylwanderung durch Abspaltung von CHO entsteht. Auch die Bildungsweise der Fragmente *m/e* 179, 165 und 153 ± 1 ist interessant, soll aber nicht in diesem Zusammenhang besprochen werden.

2,4-Dinitro-*p*-methoxystilben (28) (Abb. 12) gibt als Basispeak das *p*-Methoxybenzoylion *m/e* 135, als zweitstärkstes Signal das Methoxybenzylion *m/e* 121, für deren Entstehung in Analogie zum oben diskutierten Modell ein intermediär gebildetes Epoxyd oder Epoxydäquivalent angenommen wird. Auch die Abspaltung von CHO aus dem Molekülion wird beobachtet; für das resultierende Ion *m/e* 271 wurde die Elementarzusammensetzung $C_{14}H_{11}N_2O_4$ gemessen. Im Fall von

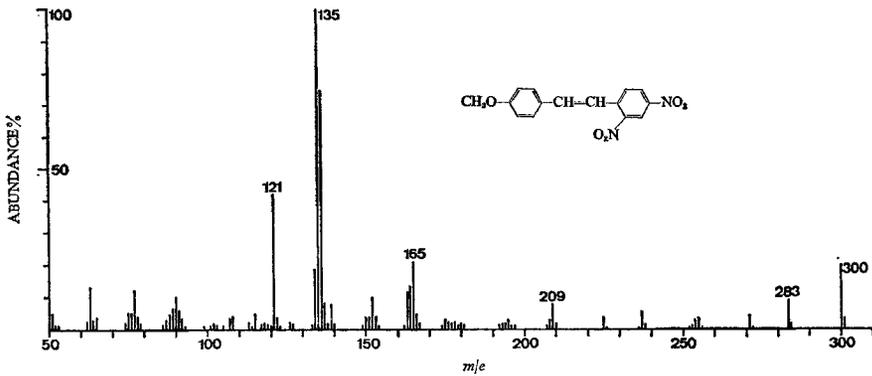


ABB. 12a

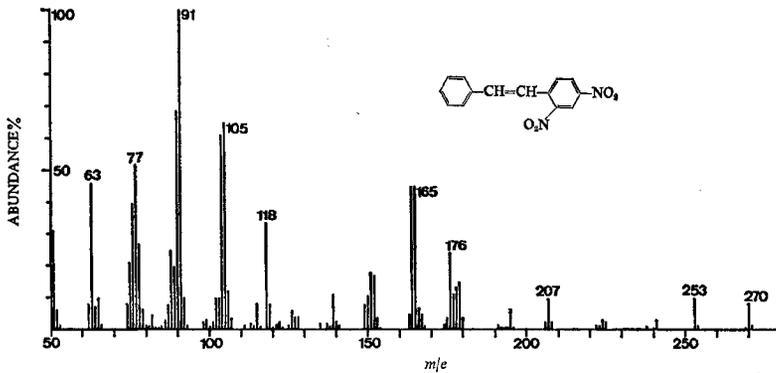


ABB. 12b

ABB. 12. Massenspektren von 2,4-Dinitrostilben (29) und 2,4-Dinitro-*p*-methoxystilben (28).

2,4-Dinitrostilben (29) (Abb. 12) sind die Sauerstoffumlagerung und ihre Folgeprodukte in ähnlicher Weise bestimmend für den Charakter des Spektrums und die Entstehung der intensivsten Fragmentensignale wie bei der *p*-Methoxyverbindung (28). m/e 241 $[M - CHO]^+$, 179 (Nitronitrosobenzoylion), 118 (Abspaltung der Nitrogruppe aus m/e 165), 105 (Benzoylion), 91 (Benzylion), 77, 63, 51 (Fragmente aus Benzoyl- und Benzylionen) sind solche Folgeprodukte der Sauerstoffumlagerung und konstituieren allein schon etwa die Hälfte der gesamten Ionenausbeute.

Der Vergleich zwischen Benzalacetophenon (30) als Referenzverbindung und 2-Nitrobenzalacetophenon (31), bzw. 2-Nitro-Methoxybenzalacetophenon (32) zeigt auch hier eine sehr starke Beeinflussung durch die Sauerstoffumlagerung.

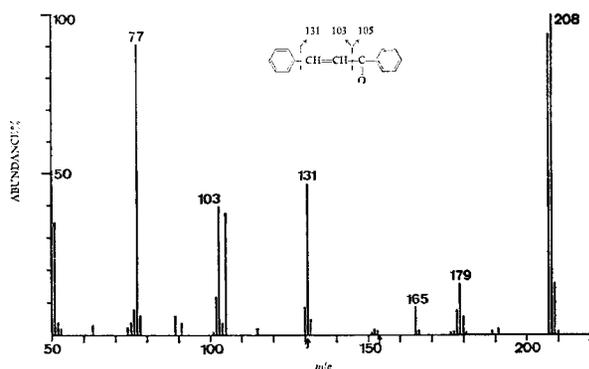
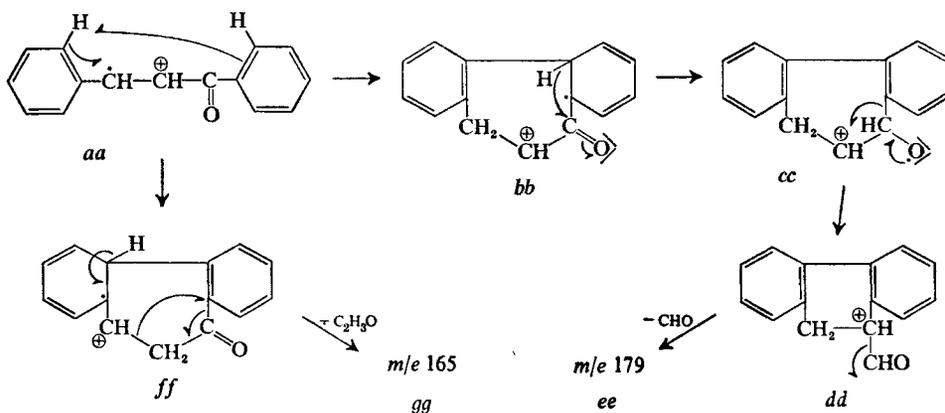


ABB. 13. Massenspektrum von Benzalacetophenon (30).

Das Spektrum von Benzalacetophenon (30) (Abb. 13) ist bemerkenswert als neuartiges Beispiel für eine Umlagerungsreaktion, die von Johnstone und Millard¹¹ für die Methylabspaltung aus Stilben publiziert wurde. Das starke Fragmentensignal m/e 179 und das mittlere m/e 165 stammen von Kohlenwasserstofffragmenten $C_{14}H_{11}$, bzw. $C_{13}H_9$, die somit durch Verlust von CHO , bzw. C_2H_3O entstanden sein müssen. Die entsprechenden Uebergangssignale finden sich bei m/e 153,5 und 131. Die Reaktionsfolge ist aus dem folgenden Formelschema ($aa \rightarrow ee$ und $aa \rightarrow gg$) ersichtlich:



In den Spektren der 2-Nitroverbindungen (31) und (32) (Abb. 14) sind nach Vergleich mit diesem Modell zumindest die Basispeaks m/e 91, bzw. 121 (ll) und die starken Fragmentensignale m/e 119, bzw. 149 (mm) (Abspaltung von Nitrosobenzoyl aus M^+) und m/e 105, bzw. 135 (nn) als Folgeprodukte einer primären Sauerstoffumlagerung zu betrachten und über ein intermediäres Epoxyd kk zu formulieren. Analoge Befunde für den Zerfall von Epoxyketonen, hier als Zwischenprodukt postuliert, sind für Glycidester bekannt geworden.¹³

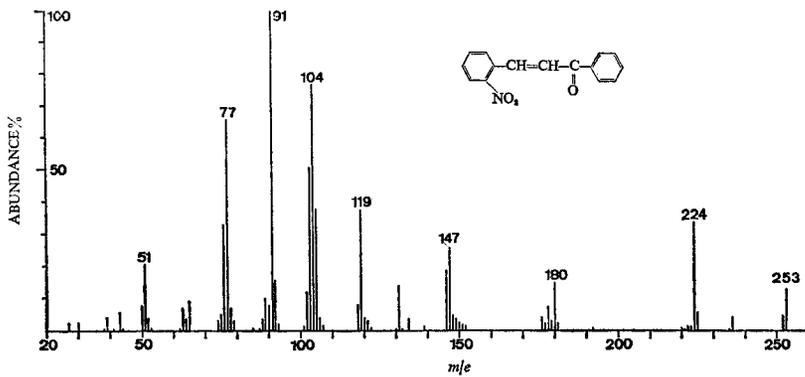


ABB. 14a

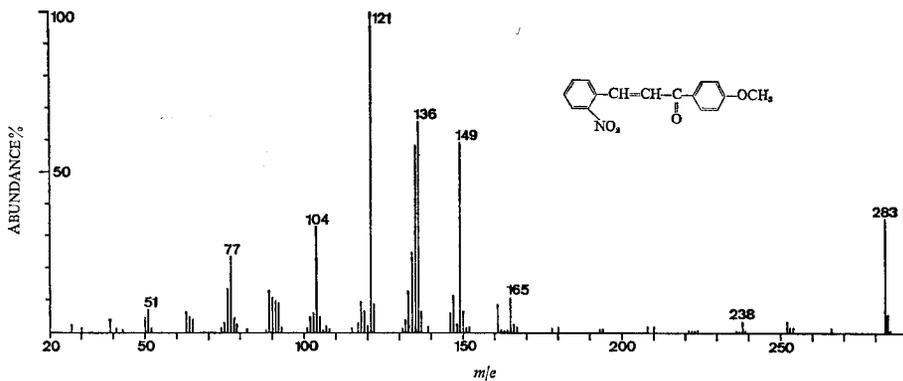
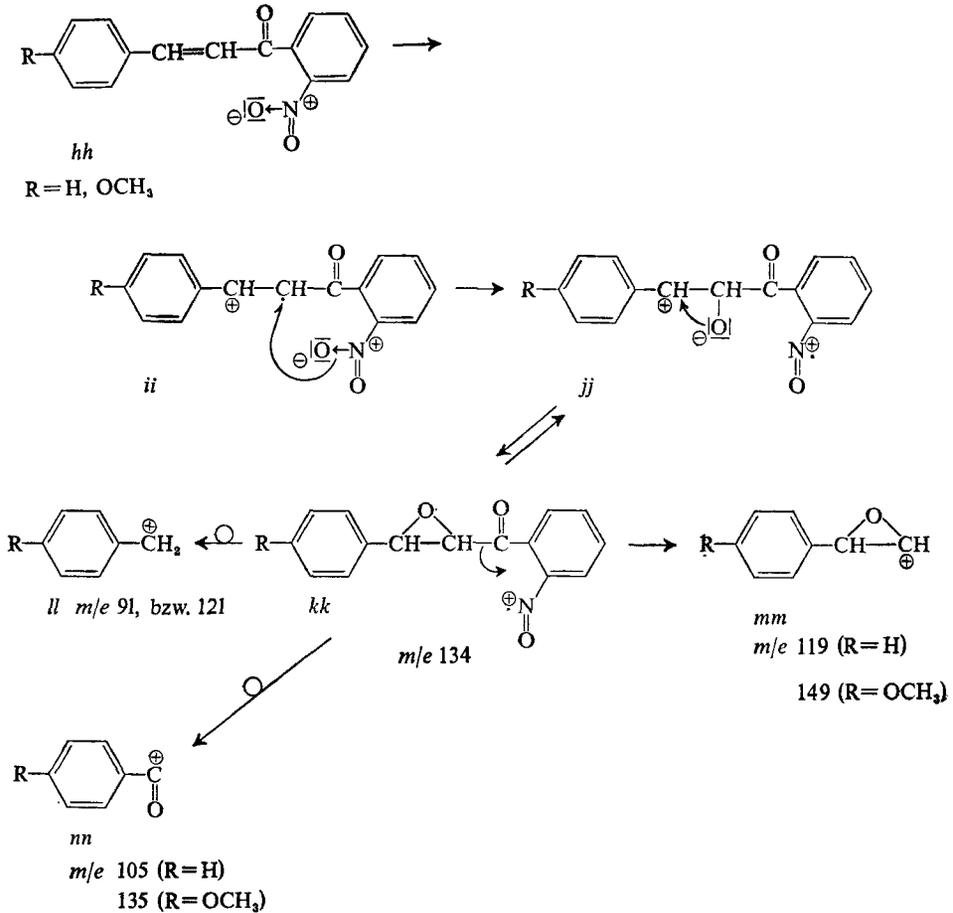


ABB. 14b

ABB. 14. Massenspektren von 2-Nitrobenzalacetophenon (31) und 2-Nitrobenzal-*p*-Methoxyacetophenon (32).

Als Ergänzung zu den oben diskutierten Ergebnissen bezüglich der intramolekularen Oxydation von Doppelbindungen durch *o*-ständige Nitrogruppen ist zu vermerken, dass auch noch andere Wechselwirkungen zwischen Nitrogruppen und *o*-ständigen Substituenten zu beobachten sind als die hier mitgeteilten oder aus der Literatur bekannten.

Ein Spektrenvergleich der isomeren Cyclopropylnitrobenzole (33), (34), (35) zeigt ein sehr ähnliches Verhalten der *p*- und *m*-Isomeren, das von dem der *o*-Verbindung sehr stark verschieden ist (Abb. 15). Der auffallendste Unterschied neben der praktischen Abwesenheit eines Molekülions bei letzterer ist das Fragment m/e 135, das beim *o*-Isomeren das Basispeak liefert, aber bei den anderen beiden fehlt. Die gemessene Elementarzusammensetzung ist $C_7H_5NO_2$; es resultiert also aus einer Abspaltung von Aethylen und entspricht somit einem Nitrosobenzaldehyd oder einem Aequivalent davon. Wahrscheinlich erfolgt ein Angriff eines Sauerstoffs



der Nitrogruppe auf das benzyliche Kohlenstoffatom unter Oeffnung des Cyclopropanringes und anschliessender Elimination von Aethylen, aber eine experimentell begründete Formulierung bleibt einer Untersuchung markierter Verbindungen vorbehalten. Den Spektren der *m*- und *p*-Isomeren ist zu entnehmen, dass für die Abspaltung von OH aus aromatischen Nitroverbindungen ein *o*-Effekt nicht unbedingte Voraussetzung ist; sogar 35 (OH + H₂O) kann unter Umständen abgespalten werden, ohne dass die Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Wasserstoff tragenden Substituenten steht. Das korrespondierende Signal *m/e* 128 ist allerdings sehr schwach.

Die Reproduzierbarkeit der Massenspektren ist bei einer Reihe der hier untersuchten Verbindungen stark von den experimentellen Bedingungen der Probenzuführung abhängig. Sie scheinen thermisch empfindlich zu sein und erfordern möglichst schonende direkte Verdampfung in die Ionenquelle. Von bis- und tris-Dinitrophenylhydrazonen polyfunktioneller Aldehyde und Ketone konnten bislang keine strukturanalytisch brauchbaren Massenspektren erhalten werden. Selbst sichere MG-Bestimmungen sind nicht immer durchführbar.

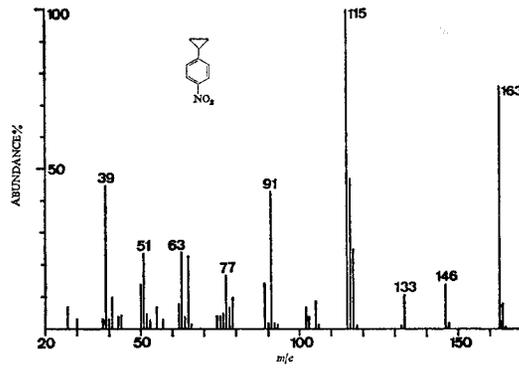


ABB. 15a

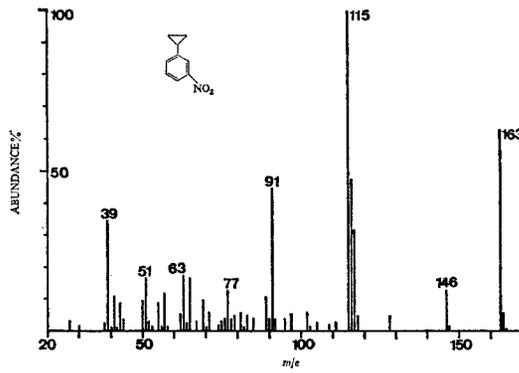


ABB. 15b

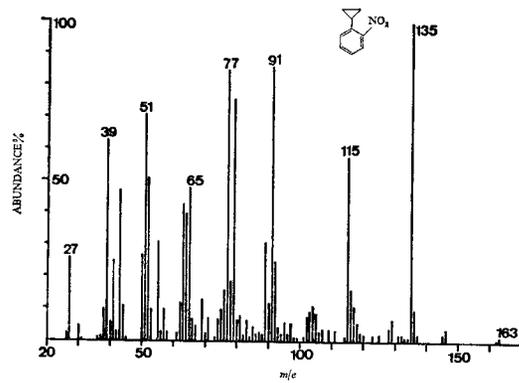


ABB. 15c

ABB. 15. Massenspektren der *p*(35)-, *m*(34)- und *o*(33)-Nitrocyclopropylbenzole.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden an Instrumenten des Typs Hitachi-Perkin Elmer RMU 6A, bzw. RMU 6D aufgenommen, Ionenquellentemperatur 200°, 70 eV, direkte Probenzuführung bei 150–200°. Genaue Massenmessungen wurden mit einem doppelt fokussierenden Gerät des gleichen Typs nach der peak-matching-Methode durchgeführt.

Die Schmelzpunkte der untersuchten Verbindungen und die entsprechenden Literaturdaten sind in Tabelle 1 angeführt. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisch hergestellt:

2,4-Dinitrostilben

Aus 2,4-Dinitrotoluol und Benzaldehyd.¹⁵

o-Nitrobenzalacetophenon, o-Nitro-benzal-p-Methoxyacetophenon

Aus *o*-Nitroacetophenon und Benzaldehyd, resp. Anisaldehyd (Claisen-Schmidt-Reaktion).¹⁶

p-Methoxy-stilbenoxyd

Aus *p*-Methoxy-stilben durch Oxydation mit Peressigsäure analog der Synthese von Stilbenoxyd.¹⁷

Trideuteromethyl-p-tolylketon

Grignardsynthese mit *p*-Br-Toluol und Trideuteroacetonitril (Fluka puriss.).¹⁸

2-n-Propyl-3-p-nitrophenyl-Oxaziran:

Schiffbase aus *p*-Nitrobenzaldehyd und *n*-Propylamin, Oxidation nach,¹⁹ aber mit *m*-Chlorperbenzoesäure statt Peressigsäure.

u.v.: $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ (ϵ ca. 10,000).

i.r.: 1248 cm^{-1} als neue Bande gegenüber der Schiffbase, (C—N Str.?) Keine Bande 1645 cm^{-1} (C=N Str.).

n.m.r.: (100 MHz in CDCl_3) 4,52 ppm (singl.) Oxaziranproton.

Danksagung—Unser Dank geht an das Zentrallaboratorium der Firma H.F. & Ph.F. Reemtsma in Hamburg für verschiedene Proben von Dinitrophenylhydrazonen, an Prof. E. Heilbronner vom hiesigen Laboratorium für die Cyclopropylbenzole, Frl. B. Brunoni für technische Assistenz bei Aufnahme und Verarbeitung der Spektren und Herrn E. Tajima für die Durchführung der genauen Massenmessungen und Austauschexperimente.

LITERATURVERZEICHNIS

1. P. Brown und C. Djerassi, *Angew. Chem.* **79**, 481 (1967).
2. R. J. C. Kleipool und J. I. Heins, *Nature* **203**, 1280 (1964).
3. C. Djerassi und J. D. Sample, *Nature* **208**, 1314 (1965).
4. R. W. McKinney und J. F. Light, *Appl. Spectry.* **19**, 193 (1965).
5. D. Goldsmith und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **31**, 3661 (1966).
6. P. De Mayo und S. T. Reid, *Quat. Rev. (London)* **15**, 393 (1961).
7. G. M. J. Schmidt in *Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*, Interscience London, 1967.
8. I. Omura, Y. Nakajima und H. Sato, ASTM Committee E-14, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and allied topics, Montreal 1964.
9. B. S. Larsen und G. Schroll, *Chem. & Ind.* 321, (1968).
10. J. Seibl, *Helv. Chim. Acta* **50**, 263 (1967).
11. R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, *Z. Naturforsch.* **21a**, 604 (1966).
12. H. Audier, J. F. Dupin, M. Fetizon und Y. Hoppiliard, *Tetrahedron Letters*, 2077 (1966) und eigene Befunde.
13. J. Baldas und Q. N. Porter, *Chem. Commun.* 571 (1966).
14. W. Simon, P. Kriemler, J. A. Völlmin und H. Steiner, *J. Gas Chromatog.* **5**, 53 (1967).
15. K. R. Hargreaves und A. McGookin, *J. Soc. Chem. Ind.* **69**, 186 (1950).
16. A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longmans, London, 1959.
17. D. Reif und H. Home, *Org. Syn. IV*, 860 (1963).
18. *Org. Syn. Coll. Vol. III*, 562.
19. W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5739 (1957).