

Der massenspektrometrische Verlust eines *N*-Substituenten aus monoacylierten 1,3-Diaminopropanen

Gert Eckhardt und Ennio Gessi

Organisch Chemisches Institut der Universität, 5300 Bonn, Max Planck Str., BRD

Under electron impact *N*-acyl-*N*',*N*'-dialkyl-1,3-diaminopropanes eliminate one of the substituents on nitrogen from the molecular ions. Whether an acyl or an alkyl group is lost preferentially is determined by the nature of all the substituents on nitrogen.

N-Acyl-*N*',*N*'-dialkyl-1,3-diaminopropane spalten beim elektronenstoßinduzierten Zerfall einen *N*-Substituenten aus den Molekülionen ab. Die Natur aller *N*-Substituenten bestimmt, ob vorzugsweise die Acyl- oder eine Alkylgruppe eliminiert wird.

Das massenspektrometrische Verhalten substituierter α,ω -Diaminoalkane war in den letzten Jahren Thema zahlreicher Untersuchungen und zwar sowohl wegen der biologischen und medizinischen Bedeutung vieler Verbindungen dieser Substanzklasse als auch wegen der beim elektronenstoßinduzierten Zerfall generell zu beobachtenden Wechselwirkungsreaktionen der funktionellen Gruppen.¹

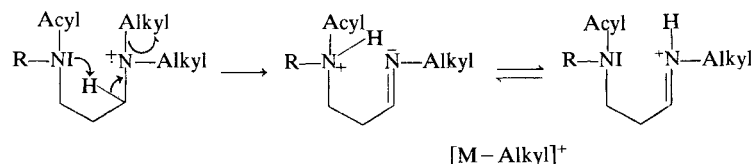
1971 publizierten Hesse *et al.* die Massenspektren einer ganzen Reihe von *N,N'*-substituierten α,ω -Diaminoalkanen, die im Gegensatz zu denen der einfachen Amine und Amide deutliche Peaks der Ionen $[M - N\text{-Substituent}]^+$ aufweisen, und zwar im Falle der *N,N'*-Diacylverbindungen ausschließlich $[M - \text{Acyl}]^+$, im Falle der *N*-Acyl-*N*',*N*'-dialkyl-derivate ausschließlich $[M - \text{Alkyl}]^+$.² Aus den Ergebnissen bei einer größeren Zahl der letztgenannten unsymmetrischen Verbindungen wurde gefolgert, daß jeweils derjenige Substituent abgespalten wird, der sich am Stickstoffatom mit dem niedrigsten Ionisierungspotential befindet.¹

Wir waren daher überrascht, daß die im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Diaminopropanen³ hergestellten Verbindungen **13** und **18** deutlich größere $[M - \text{Acyl}]^+$ - als $[M - \text{CH}_3]^+$ -Ionen lieferten.

Deshalb wurden die Massenspektren einer Reihe von Modellverbindungen (**1–21**) näher untersucht. Die wichtigsten Ionen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

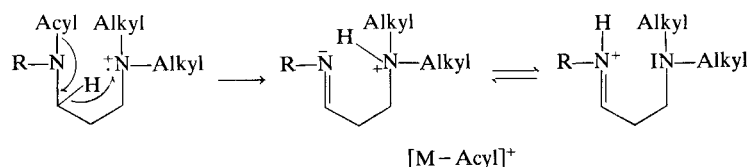
Besonders interessant ist die—stets von metastabilen Übergängen begleitete—Bildung der Primärfragmente $[M - \text{Alkyl}]^+$ und $[M - \text{Acyl}]^+$. In den 70 eV Spektren der *N,N*-Diäthyl-derivate beträgt $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ zwischen 8 und 20% (Ausnahme **12** s.u.), bei 12 eV liegen die Werte zwischen 60 und 100%. Der Anteil der $[M - \text{Acyl}]^+$ -Ionen ist im allgemeinen geringer, nimmt jedoch zu, wenn man in **1** die Acetylgruppe und das an Stickstoff gebundene H-Atom durch größere Reste ersetzt. Im Spektrum von **11** ist $[M - \text{PhCO}]^+$ intensiver als $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$. Bei den *N,N*-Dimethyl-derivaten sowie **21** überwiegen ganz eindeutig die $[M - \text{Acyl}]^+$ -Ionen.

In allen Fällen nehmen beim Übergang zu niedrigen Elektronenenergien die Intensitäten sowohl der $[M - \text{Alkyl}]^+$ - als auch der $[M - \text{Acyl}]^+$ -Ionen zu, und zwar um den Faktor 5 bis 10. Das deutet darauf hin, daß es sich nicht um einfache Bindungsspaltungen handelt, sondern daß bei diesen Fragmentierungen Umlagerungen im Spiel sind. Für die Abspaltung von Alkyl haben Hesse *et al.* den folgenden Mechanismus vorgeschlagen (Schema 1):²



Schema 1

Für die Abspaltung von Acyl läßt sich ganz analog formulieren (Schema 2):



Schema 2

Tabelle 1. Relative Intensitäten charakteristischer Ionen bei 70 eV und 12 eV^a

Nr.	eV	[M] ⁺		α		[M-Alkyl] ⁺		[M-Acyl] ⁺		[M-N(Alkyl) ₂] ⁺		$\frac{[M-Alkyl]^+}{[M-Acyl]^+}$
		m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	
1	70	172	6,2	86	100	143	9,5	129	0,2	100	19,9	58,3
	12		59,4		63,1		100		—		2,5	>100
2	70	186	4,7	86	100	157	8,7	129	0,2	114	14,1	43,0
	12		42,6		56,4		100		—		2,4	>100
3	70	234	5,3	86	100	205	14,4	129	0,2	162	14,0	68,3
	12		23,1		87,7		100		—		6,1	>100
4	70	228	5,2	86	100	199	9,2	185	0,5	156	17,2	22,9
	12		25,2		100		70,0		1,4		22,4	49,3
5	70	214	5,5	86	100	185	8,2	171	0,5	142	12,5	17,5
	12		26,4		100		59,5		2,5		17,1	22,7
6	70	254	8,3	86	100	225	10,1	211	0,9	182	9,8	11,7
	12		75,5		100		77,6		5,0		12,2	15,2
7	70	268	10,5	86	100	239	12,0	211	1,6	196	10,5	7,7
	12		99,7		83,7		100		9,5		18,4	10,5
8	70	316	7,4	86	100	287	11,9	211	3,0	244	8,0	4,0
	12		100		33,2		86,4		23,2		29,1	3,4
9	70	248	10,7	86	100	219	19,3	205	2,7	176	16,3	7,3
	12		50,8		59,8		100		13,9		3,3	7,1
10	70	262	7,6	86	100	233	11,6	205	1,7	190	10,8	6,9
	12		88,9		72,2		100		15,0		3,3	6,7
11	70	310	8,6	86	100	281	10,3	205	16,2	238	9,4	0,62
	12		65,6		52,1		57,3	100			2,6	0,57
12	70	228	7,8	86	100	199	2,8	185	3,5	156	1,0	0,81
	12		16,4		100		14,9		11,9		1,9	1,23
13	70	158	20,8	58	100	143	2,3	115	4,8	114	1,7	0,47
	12		95,5		100		22,8		43,3		2,8	0,52
14	70	200	11,2	58	100	185	0,4	157	2,0	156	5,3	0,20
	12		56,9		100		3,9		15,0		18,0	0,26
15	70	226	6,4	58	100	211	0,2	183	4,6	182	4,5	0,05
	12		100		45,3		2,4		56,0		32,8	0,04
16	70	240	18,7	58	100	225	0,2	183	6,7	196	5,5	0,03
	12		100		26,8		0,9		26,0		11,3	0,03
17	70	288	12,0	58	100	273	0,1	183	9,7	244	3,7	0,01
	12		100		9,4		0,6		55,9		10,0	0,01
18	70	220	10,2	58	100	205	0,5	177	16,2	176	1,4	0,03
	12		62,1		78,5		2,5		100		0,2	0,03
19	70	234	10,3	58	100	219	0,5	177	13,8	190	1,6	0,04
	12		85,6		33,7		3,0		100		1,3	0,03
20	70	282	4,5	58	100	267	0,1	177	26,4	238	1,0	0,002
	12		16,2		37,1		0,3		100		1,5	0,003
21	70	116	6,0	30	100	—	—	73	29,1	—	—	0
	12		37,2		100	—	—		66,0	—	—	0

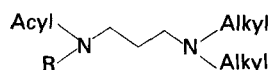
^a Bei 1, 5, 6, 12–15 wurden die Elementarzusammensetzungen der Ionen mittels hochauflösender Massenspektrometrie überprüft.

Diese Mechanismen, die beide von der Ladungslokalisierung am basischen Stickstoffatom ausgehen, können die Konkurrenz der Zerfälle gut erklären: Die Reaktion nach $[M-Alkyl]^+$ wird begünstigt durch größere Radikalstabilität der Alkylgruppe ($C_2H_5 > CH_3 > H$), weniger leichte Abspaltbarkeit der Acylgruppe und Stabilisierung des Immoniumions durch den verbleibenden Alkylrest. Die Reaktion nach $[M-Acyl]^+$ wird begünstigt durch geringe Radikalstabilität von Alkyl, leichte Abspaltbarkeit des Acylrestes und die Stabilisierung des Immoniumions durch den Substituenten R. Vergleicht man die entsprechenden Reihen, so erhält man ein wenigstens qualitativ richtiges Bild.

Das Spektrum des *tert*-Butylderivats (12) zeigt bei *m/e* 171 den Peak eines Fragments $[C_9H_{19}N_2O]^+$ (bei 70 eV 1,4%; bei 12 eV 7,5%), das nach Mechanismus $[M-Acyl]^+$, jedoch unter Abspaltung von *tert*-C₄H₉·

statt CH₃CO· gebildet sein muß. Dies ist in Anbetracht der rel. Stabilität des *tert*-Butylradikals durchaus erklärlich. 12 zeigt auch besonders gut die von Hesse *et al.*² beschriebene Sekundärreaktion—die Abspaltung von Amin aus $[M-N-Substituent]^+$ —und zwar ausgehend sowohl vom $[M-Alkyl]^+$ - als auch vom $[M-Acyl]^+$ -Ion unter Bildung der Fragmente $[C_7H_{14}N]^+$ (*m/e* 112; 6%) und $[C_5H_{10}N]^+$ (*m/e* 84; 7%). Diese Folgefragmentierung ist jedoch nicht bei allen Verbindungen deutlich ausgeprägt.

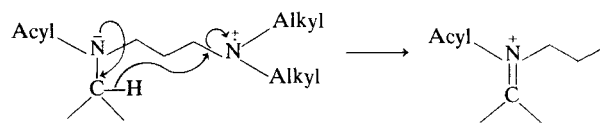
Neben dem Verlust eines N-Substituenten sowie α - und in geringem Umfang β -Spaltungen zeigen 1–20 als einzige weitere allgemeine Primärfragmentierung die Abspaltung von N(Alkyl)₂ aus den Molekülonen, im Gegensatz zu nicht-acylierten 1,3-Diaminopropanen, die intensive $[M-Amin]^+$ -Ionen liefern.^{3,4} Die $[M-N(Alkyl)_2]$ -Peaks sind bei den *N,N*-Diäthylderivaten stärker als bei den *N,N*-



	Alkyl	R	Acyl
1	Et	H	MeCO
2	Et	H	EtCO
3	Et	H	PhCO
4	Et	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	MeCO
5	Et	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	MeCO
6	Et	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	MeCO
7	Et	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	EtCO
8	Et	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	PhCO
9	Et	Ph	MeCO
10	Et	Ph	EtCO
11	Et	Ph	PhCO
12	Et	$\text{tert-C}_4\text{H}_9$	MeCO
13	Me	Me	MeCO
14	Me	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	MeCO
15	Me	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	MeCO
16	Me	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	EtCO
17	Me	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	PhCO
18	Me	Ph	MeCO
19	Me	Ph	EtCO
20	Me	Ph	PhCO
21	H	H	MeCO

Dimethylverbindungen, wohl wegen der größeren Stabilität von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ verglichen mit $\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$. Weiter fällt auf, daß sie bei niedrigen Elektronenenergien nur dann intensiver werden als bei 70 eV, wenn R in α -Stellung zum acylierten Stickstoff ein H-Atom trägt. Somit läßt sich folgender Mechanis-

mus vorschlagen (Schema 3):



Schema 3

Bei 70 eV können daneben noch weitere Mechanismen diskutiert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit dem MS-9 der A.E.I. bei einer Ionenquellentemperatur von 120–150 °C, einem Emissionsstrom von 100 μA und Ionisierungsenergien von 12 und 70 eV aufgenommen. Die Einführung der Proben erfolgte über den Direkteinlaß.

Die Darstellung von **1–3** erfolgte durch Umsetzung von *N,N*-Diäthyl-1.3-diaminopropan mit Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridin. Zur Synthese von **4** wurden 10 g *N*-(3-Chlorpropyl)-*N,N*-diäthylammoniumchlorid in 10 ml Wasser und 35 ml *n*-Butylamin gelöst und die Mischung 12 h auf 90 °C erhitzt. Das entstandene *N-n*-Butyl-*N',N'*-diäthyl-1.3-diaminopropan wurde mit Chloroform extrahiert, durch Destillation gereinigt (Kp. 75 °C/3 Torr) und anschließend mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. **5–12** wurden ganz analog dargestellt, desgleichen **13–20** unter Verwendung von *N*-(3-Chlorpropyl)-*N,N*-dimethylammoniumchlorid. **21** wurde durch Umsetzung von 1.3-Diaminopropan mit Äthylacetat erhalten.⁵

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 252 (1974).
2. H. J. Veith, A. Guggisberg und M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **54**, 653 (1971).
3. G. Eckhardt, K. J. Goebel, G. Tondorf und S. Goenechea, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 1073 (1974).
4. F. Mayerl und M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **59**, 127 (1976).
5. S. R. Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2160 (1940).

Received 14 June 1977; accepted 29 June 1977

© Heyden & Son Ltd, 1978