

NACHBARGRUPPENEFFEKTE BEI DER ELEKTRONENSTOß-INDUZIERTEN FRAGMENTIERUNG VON ACETYLIERTEN 2,2'-DIAMINO- DIPHENYLMETHANEN

G. ECKHARDT, H.-W. FEHLHABER,* H. VOLK und P. WELZEL
Organisch-Chemisches Institut der Universität, 53 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168,
W. Germany

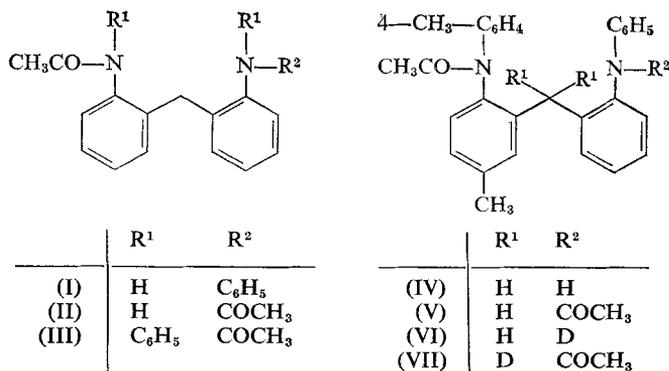
(Received 20 August 1973; accepted 3 September 1973)

Abstract—The mono- and bis-acetylated 2,2'-diamino-diphenylmethanes (I to V) exhibit strong elimination of water from the molecular ions upon electron-impact. The corresponding fragmentation processes were investigated by means of deuterium labelling.

Zusammenfassung—Die mono- und bis-acetylierten 2,2'-Diamino-diphenylmethane (I bis V) spalten beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall in starkem Maße aus den Molekülionen Wasser ab. Die zugrundeliegenden Fragmentierungsprozesse wurden mit Hilfe deuterierter Verbindungen untersucht.

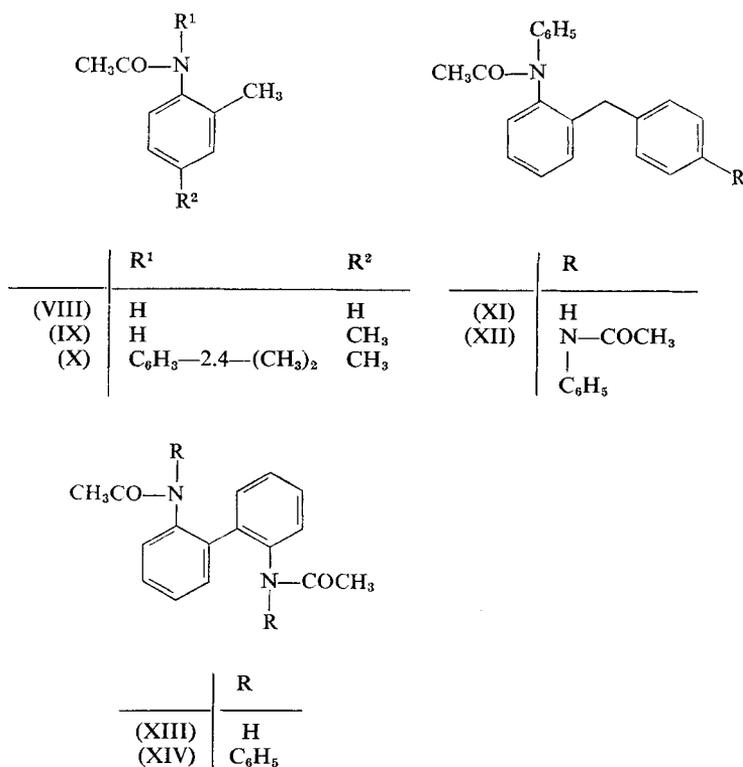
IM RAHMEN der Synthese von Modellverbindungen zur Untersuchung des Mechanismus der thermischen Umlagerung von Tetraarylhvdrzinen¹ wurden die mono-bzw. bis-acetylierten 2,2'-Diamino-diphenylmethane I bis V dargestellt.† Die Massenspektren dieser Verbindungen zeigen im oberen Massenbereich neben den nur mit geringer Intensität gebildeten Ionen $[M - CH_2CO]$ und $[M - CH_3CO]$ das äußerst ungewöhnliche Fragment $[M - H_2O]$, die Bisacetyl-Verbindungen (II, III und V) zusätzlich $[M - CH_3COOH]$.

Die Eliminierung von Wasser aus den Molekülionen ist von intensiven metastabilen Ionen begleitet; die Abspaltung von—formal—Essigsäure erfolgt, wie Defokussierungsmessungen ergaben, stufenweise (s.u.). Aufnahme der Massenspektren von I bis V bei 9 eV führte zum Verschwinden der genannten Peaks: Die Wasser- und Essigsäure-Eliminierung sind somit Elektronenstoß- und nicht thermisch induziert. Zur Erklärung dieses Fragmentierungsverhaltens muß ein Nachbargruppeneffekt angenommen werden, der jedoch, wie das Fehlen eines $[M - H_2O]$ -Fragments bei den strukturell abgewandelten Verbindungen (VIII bis XIV) beweist (s. Tabelle 1), im Unterschied zu 'normalen' *Ortho*-Effekten² die unmittelbare Nachbarschaft von drei funktionellen Gruppen (eine Acetylaminofunktion, eine zweite Aminofunktion und die Methylbrücke) erfordert.³



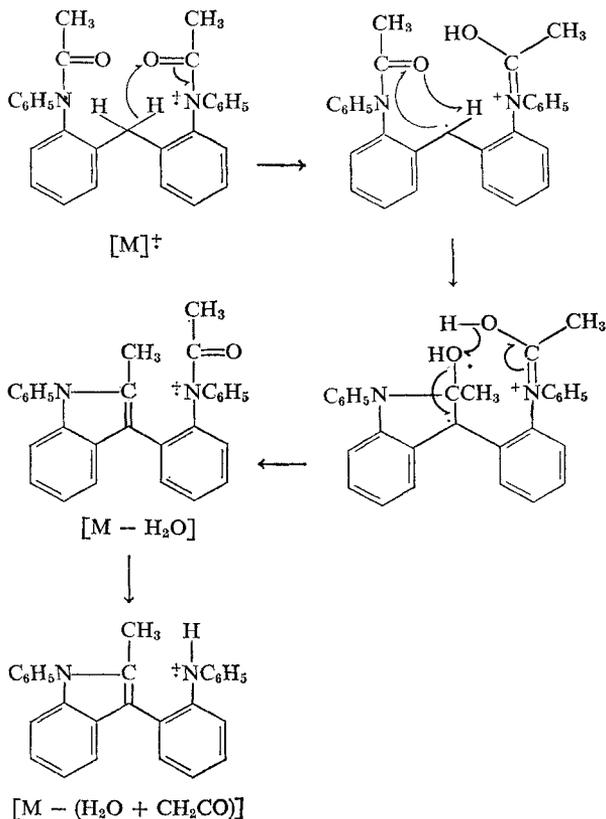
* Neue Anschrift: H.-W. Fehlhäber, Farbwerke Hoechst AG, 6320 Frankfurt 80, W. Germany.

† P. Welzel und H. Volk, unveröffentlicht.

TABELLE 1. ¹³C-KORRIGIERTE RELATIVE INTENSITÄTEN CHARAKTERISTISCHER IONEN BEI 70 eV^a

	[M] ⁺		[M - H ₂ O] ⁺		[M - CH ₂ CO] ⁺		[M - CH ₃ CO] ⁺		[M - CH ₃ COOH] ⁺		Sonstige	
	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I	m/e	%I
(I)	316	81	298	38	274	2	273	8	—	—	—	—
(II)	282	17	264	66	240	1	239	3	222	35	180	100
(III)	434	6	416	23	392	10	391	1	374	70	180	100
(IV)	420	80	402	100	378	2	377	3	—	—	180	31
											194	12
											208	25
(V)	462	61	444	45	420	29	419	6	402	100	180	47
											194	13
											208	47
(VIII)	149	47	—	—	107	100	106	63	—	—	—	—
(IX)	163	52	—	—	121	100	120	44	—	—	—	—
(X)	267	74	—	—	225	100	224	15	—	—	—	—
(XI)	301	100	283	1	259	71	258	48	—	—	180	89
(XII)	434	45	—	—	392	61	391	5	—	—	180	100
(XIII)	268	17	—	—	226	5	—	—	—	—	—	—
(XIV)	420	62	—	—	378	100	—	—	—	—	—	—

^a bei II, V und XII wurde die Zuordnung durch Bestimmung der Summenformeln mittels hochauflösender Massenspektrometrie überprüft.



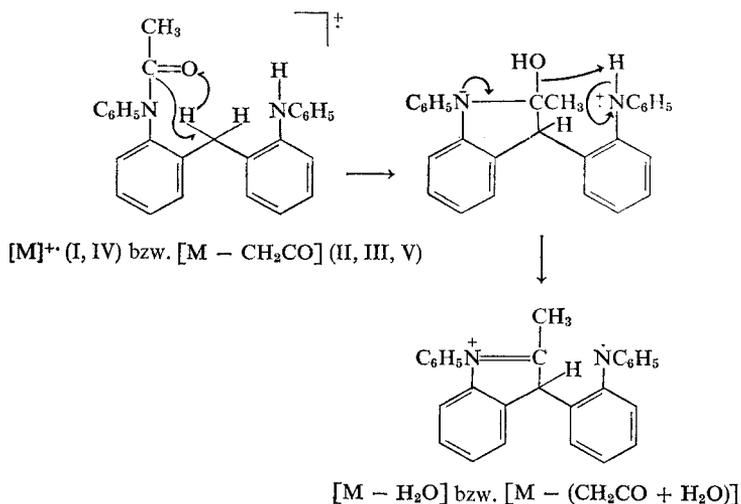
SCHEMA 1

[M - H₂O]. Zur Untersuchung dieses Prozesses wurden die deuterierten Verbindungen VI und VII hergestellt. Damit konnte gezeigt werden, daß bei der Bisacetyl-Verbindung (V) beide eliminierten Wasserstoffatome der Methylengruppe entstammen (Verlust der *d*₂-Markierung in VII zu 95%). Wir deuten diesen Befund mit dem im Schema 1 angegebenen Reaktionsverlauf.

Im Falle der Monoacetyl-Verbindung (IV) wird bei der Wasser-Abspaltung in starkem Maße der an das nicht-acetylierte Stickstoffatom gebundene Wasserstoff eliminiert (Verlust der *d*₁-Markierung in VI zu 66%). Dieser Prozeß kann durch den im Schema 2 angegebenen Mechanismus gedeutet werden.* Die Wasser-Eliminierung, wie sie von Millard und Mitarbb.³ bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von *o*-Methyl-*o*'-nitro-substituierten aromatischen Amiden aufgefunden worden ist, verläuft anders als die hier beschriebenen Prozesse.

[M - CH₃COOH]. Defokussierungsmessungen ergaben, daß die Essigsäure-Abspaltung der Bisacetyl-Verbindungen auf zwei Wegen geschieht, nämlich durch Wasser-Eliminierung aus [M - CH₂CO] und Keten-Eliminierung aus [M - H₂O]. Nach neueren Untersuchungen⁴ wird bei der Keten-Abspaltung aus *N*-Aryl-acetamiden ein Wasserstoffatom der Acetylgruppe auf das Stickstoffatom übertragen. Also können für die Essigsäure-Eliminierung beide Fragmentierungswege (Schema 1 und 2)

* Anm. b. d. Korr. (23.11.1973) In Übereinstimmung mit dem im Schema 2 formulierten Mechanismus eliminiert das in der Methylengruppe deuterierte Analogon von IV (R¹ = D, R² = H; 97% *d*₂) zu 75% HDO und zu 22% D₂O.



SCHEMA 2

wirksam werden—in Einklang mit der Isotopenzusammensetzung des betreffenden Ions bei VII (c. 30% d_2 -Verlust und 70% d_1 -Verlust bezogen auf eingesetztes d_2 -Material).

Die Massenspektren aller Amino-substituierten Diphenylmethane weisen intensive Peaks der Ionen $[C_{13}H_{10}N]^+$ (m/e 180) auf, denen die Struktur eines Acridinium-Ions zukommen dürfte. IV und V liefern zusätzlich die homologen Ionen m/e 194 und m/e 208.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden entweder mit dem Massenspektrometer MS-9 (AEI) oder CH-4 (MAT) bei einer Ionenquellentemperatur von 170 bis 200°C aufgenommen, je nach Flüchtigkeit der Verbindung über ein auf 150°C erhitztes Reservoir oder durch direkte Einführung in die Ionenquelle.

Die Darstellung der verwendeten Substanzen erfolgte nach folgenden Vorschriften: I, III, IV, V, VII (93% d_2 , 7% d_3), XI, XII nach Welzel;* II nach Lit.⁵; VI durch Behandlung von IV mit CH_3OD im Massenspektrometer (erzielter Deuteriumgehalt: 34% d_1); VIII nach Lit.⁶; IX nach Lit.⁷; X† aus 4-Brom-1.3-dimethylbenzol⁸ und IX in einer Cu-katalysierten Reaktion nach Walter⁹ (Schmp. 92°C aus CH_2Cl_2 /Petroläther); XIII, XIV nach Lit.^{1a}

Danksagungen—Herrn Prof. Dr. R. Tschesche danken wir für die Förderung unserer Arbeit, den Herren B. Lawrenz und W. Supp für geschickte experimentelle Mitarbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die bereitgestellten Massenspektrometer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

1. (a) P. Welzel, *Chem. Ber.* **103**, 1318 (1970); (b) P. Welzel, *Chem. Ber.* **104**, 808 (1971).
2. H. Budzikiewicz, J. Rullkötter und H. M. Schiebel, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 251 (1972) und dort zit. Lit.
3. G. H. Lord, B. J. Millard und J. Memel, *J. Chem. Soc. Perkin I* 572 (1973).
4. K. B. Tomer, S. Hammerum und C. Djerassi, *Tetrahedron Letters* 915 (1973) und dort zit. Lit.
5. M. W. Partidge und H. J. Vipond, *J. Chem. Soc.* 632 (1962).
6. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry* 3rd Edn, Longmans, London, 1961, S. 578.
7. C. Willgerodt und F. Schmierer, *Chem. Ber.* **38**, 1473 (1905).
8. R. W. Maxwell und R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 2959 (1930).
9. R. J. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5999 (1955).

* P. Welzel und H. Volk, unveröffentlicht.

† P. Welzel, unveröffentlicht.