

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN—VIII¹

SAUERSTOFF-TRANSFER UND CYCLISIERUNGSREAKTIONEN BEI DER ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTEN FRAGMENTIERUNG VON ALIPHATISCHEN ω -NITRO-THIOCARBONSÄURE-S-*p*-TOLYLESTERN

J. MARTENS,² K. PRAEFCKE* und H. SCHWARZ

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

(Received in Germany 5 July 1974; Received in the UK for publication 26 November 1974)

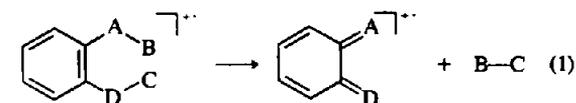
Abstract—Under electron impact conditions the *S-p*-tolylester of β -nitro-thiopropionic acid yields an ion *m/e* 139. The formation of this ion is rationalized by an oxygen transfer, found here for the first time, via a six-membered transition state. The [M-S-tol]⁺-ions from the *S-p*-tolylesters of β -nitro-thiopropionic and γ -nitro-thiobutyric acid are produced by neighbouring group participation of the nitro-function.

Zusammenfassung— β -Nitro-thiopropionsäure-S-*p*-tolylester liefert unter Elektronstoßbedingungen ein Ion *m/e* 139, dessen Genese durch einen hier erstmals gefundenen Transfer eines Sauerstoffatoms über einen sechsgliedrigen Übergangszustand rationalisierbar ist. Die [M-S-Tol]⁺-Ionen aus β -Nitro-thiopropionsäure- und γ -Nitro-thiobuttersäure-S-*p*-tolylester entstehen durch Wechselwirkung mit der NO₂-Funktion.

Massenspektrometrische Zerfallsreaktionen, bei denen Nachbargruppenwechselwirkungen selektive Umlagerungen induzieren, werden in jüngster Zeit von vielen Arbeitsgruppen intensiv diskutiert.³ Sowohl aus analytischen⁴ als auch aus reaktionsmechanistischen^{1/2} Gründen werden oft 1,2-disubstituierte Aromaten untersucht, bei denen über sechsgliedrige Übergangszustände bevorzugt ein Wasserstoff-Atom und seltener andere Atome^{1c,d} oder Molekülgruppen auf geeignete Akzeptoren übertragen werden (Schema 1).

2,2'-Dithiodiphensäure-bis-(*S-p*-tolyl)esters^{1c}—immer konfiguratив fixierte Systeme vorliegen, bei denen bereits das nicht ionisierte Molekül eine für den Sauerstoff-Transfer optimale Stereochemie besitzt (Schema 2 für z. B. *o*-Nitro-thiobenzoessäure-S-*p*-tolylester (1)^{1d}).

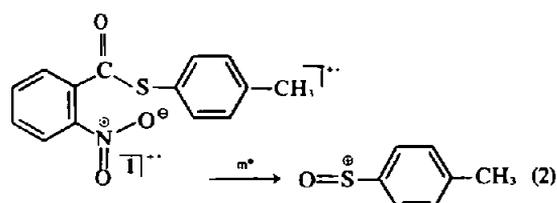
Zur Klärung der Frage, ob die Genese von **2** nur bei Verbindungen mit *cis*-Fixierung des Sauerstoffdonators und -akzeptors möglich ist (z.B. in **1**) oder aber auch in konformativ flexiblen Systemen stattfinden kann, haben



A = C=O (B = O—H, O-Alkyl, O-Aryl, NH₂, N(Alkyl)₂, S-Aryl),
CH₂ (B = O—H, O-Alkyl, S—H, NH₂, Aryl)
D—C = CH₃, NH₂, O—H, S—H, NO₂

Schema 1.

Im Rahmen unserer photochemischen^{1/2,5} und massenspektrometrischen^{1c,16} Arbeiten über substituierte aromatische Mono- und Dicarbonsäurederivate haben wir eine Reihe bisher unbekannter Umlagerungen beobachtet. Hierbei wird z. B. unter Elektronenstoßbedingungen vor dem Zerfall der Molekül-Ionen ein Sauerstoff aus einer Nitro-^{1c,6} bzw. Thiolestergruppe^{1c} auf verschiedene Akzeptoren [Schwefel (in *S-p*-Tolylestern)^{1c,e} Stickstoff (in Amidn)⁶ und Kohlenstoff (in Estern)^{1c}] übertragen. Gemeinsam ist diesen, an anderen Systemen⁷ auch beobachteten Redoxreaktionen, dass—mit Ausnahme des

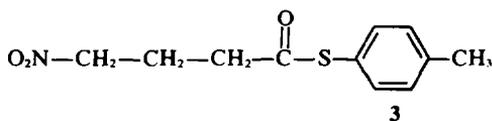
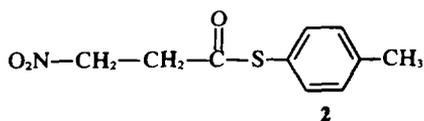


Schema 2.

wir die Modellverbindungen **2** und **3** erstmalig synthetisiert* und massenspektrometrisch untersucht.

Die Massenspektren von **2** und **3** (Tabelle 1) belegen zwingend, dass die Existenz einer *cis*-substituierten Doppelbindung keine notwendige Voraussetzung für einen Sauerstoff-Transfer darstellt, d. h. diese Reaktion verlangt weder eine präformierte Geometrie der nicht-

*Die Darstellung des in der Literatur nicht beschriebenen Nitrothioessigsäure-S-*p*-tolylesters (5-Ringübergangszustand für den zu erwartenden elektronenstoßinduzierten Sauerstoff-Transfer aus der Nitrogruppe an den Schwefel der Thiolesterfunktion) aus (1) Nitroessigsäure,^{8a} (2) Nitroacetylchlorid^{8b} oder (3) Bromthioessigsäure-S-*p*-tolylester analog *loc. cit.*¹⁵ gelang uns nicht.

Tabelle 1.^a Massenspektren der Verbindungen 1 bis 3 in % Σ 40

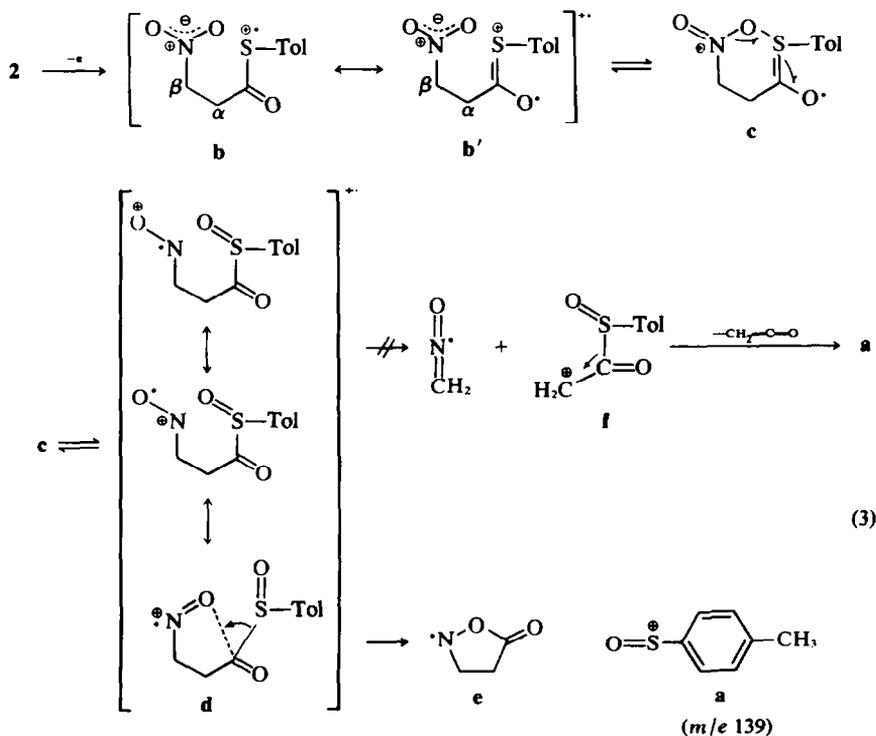
<i>m/e</i>	1	2	3
239 (M_3^+)	—	—	6.9
225 (M_2^+)	—	2.5	—
150	11.9	—	—
139	<u>17.8</u>	5.2	0.4
135	3.8	—	—
124	1.0	15.3	<u>26.0</u>
123	5.3	12.6	<u>10.7</u>
116	—	—	13.5
104	4.0	—	—
102	—	2.0	—
91	1.8	10.0	5.2
88	—	—	4.9
79	3.9	5.0	3.9
77	4.7	6.2	4.2
76	7.2	—	—
69	—	—	5.4
65	1.1	—	3.1
59	—	—	3.0
55	—	<u>25.0</u>	3.3
51	7.1	—	—
45	4.8	6.9	3.9
43	5.4	7.4	6.2

^a Signale mit einer Intensität $\leq 1\%$ blieben unberücksichtigt. Die Basispeaks der Spektren sind unterstrichen.

ionisierten Moleküle, noch eine Beteiligung der π -Elektronen in Form einer konzertierten Reaktion. Auf-

grund der starken Intensitätsabnahme des Signals *m/e* 139 (Schema 3, a) bei Veränderung der Ringgröße des Übergangszustandes (2: 6-Ring, 3: 7-Ring) vermuten wir, dass bei ω -Nitro-thiocarbonsäure-S-*p*-tolylestern die einzige Bedingung für die Umlagerung in der Ringgröße des Übergangszustandes liegt. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Fragmentierung in Form einer mehrstufigen Reaktion, ähnlich der McLafferty-Umlagerung,⁹ verläuft (Schema 3), die für den ersten Schritt [b (bzw. b') \rightarrow c] einen sechsgliedrigen Übergangszustand voraussetzt. Die für eine solche Umlagerung erforderliche Existenz einer formalen Doppelbindung und nichtbindender Elektronenpaare ist durch die mesomere Form b' beschreibbar. Ähnliche Situationen von Thioestern wurden bereits früher von uns bei photochemischen und elektronenstossinduzierten Fragmentierungen von Thioestern diskutiert und belegt.^{15,17} Dass für den Sauerstoff-Transfer eine Doppelbindung am Acceptor (b) von Bedeutung ist, geht indirekt aus einem Vergleich der Massenspektren von 1 und deren Desoxo-Verbindung, dem 2-Nitro-4'-methylphenylsulfid,^{1c} hervor. Während bei 1 der Anteil des Ions a (*m/e* 139) am Totalionenstrom 17.8% beträgt, beläuft er sich bei dem Sulfid nur noch auf 1.6%.

Die Mesomeriestabilisierung des Nitrosoradikalkations d dürfte für den O-Transfer besonders wichtig sein, da nach quantenmechanischen Berechnungen von Boer *et al.*^{9b} für die klassische McLafferty-Umlagerung ein stabiles Radikal am γ -Zentrum den Energieinhalt des Übergangszustandes erheblich vermindert und somit die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erhöht.



Schema 3.

Wesentliche Unterschiede zur klassischen McLafferty-Umlagerung bestehen darin, dass 1) statt eines Wasserstoffs hier erstmalig ein zweibindiges Element, Sauerstoff, übertragen wird, 2) der Akzeptor kein Carbonyl-Sauerstoff, sondern der Schwefel einer Thiolesterfunktion ist und 3) nach dem O-Transfer nicht auch die α - β -Bindung (in **b** bzw. **b'**), sondern stattdessen die energieärmere S-Acyl-Bindung gelöst wird, wobei anstelle eines Olefins das Neutralteil **e** entsteht, das möglicherweise cyclische Struktur besitzt.

Die Alternativsequenz **d** (bzw. **c**) \rightarrow **f** \rightarrow **a**, die formal der Eliminierung eines Neutralteiles unter Bruch der α - β -Bindung entspricht, findet nicht statt, da (1) nur ein Übergangssignal für den Prozess $M^+ \rightarrow$ **a** nachweisbar ist und (2) aus Defokussierungsaufnahmen am Varian MAT 711 folgt, dass nur das Molekülion direkter Vorläufer für **a** ist. Der Intensitätsunterschied der Signale m/e 139 beim Vergleich von 1 und 2 (s. Tabelle 1) dürfte damit zusammenhängen, dass bei 2 im Gegensatz zu 1 leicht ein Wasserstofftransfer¹⁰ stattfindet, der zu einem intensiven Signal bei m/e 124 (C_7H_8S) führt. Die gleiche Konkurrenz-Reaktion wird auch bei 3 beobachtet, wo sie sogar zum Basis-Peak führt.

Die Herkunft der übertragenen Wasserstoffe und die genauen Bildungsmechanismen sind noch ungeklärt. Bemerkenswert für das Fragmentierungsverhalten von γ -Nitro-thiobuttersäure-S-*p*-tolylester (3) ist ferner die Tatsache, dass hier das Molekül-Ion im Gegensatz zum entsprechenden γ -Nitro-buttersäure-O-methylester weder OH noch HNO_2 verliert, die nach Nibbering *et al.*¹¹ durch spezifische 1,1-Eliminierung entstehen. Die Ursachen für das stark unterschiedliche Verhalten der beiden Ester könnten darin liegen, dass (1) der Schwefel im S-*p*-Tolylester im Gegensatz zum Sauerstoff im O-Methylester ein hervorragender Akzeptor sowohl für den Sauerstoff aus der Nitrogruppe als auch für Wasserstoffe der Methylengruppen darstellt (Bildung von m/e 124) und (2) die Bindungsenergie der S-Acylbindung deutlich geringer ist als die der O-Acylbindung und unter Nachbargruppenbeteiligung der Nitrofunktion leicht gespalten werden kann. Der letzte Effekt führt sowohl bei 2 als auch bei 3 zur Ausbildung ungewöhnlicher Fragmentionen, deren Genese durch Schema 4 rationalisierbar ist.

*Das Massenspektrum von 4-Tolylthiolacetat wurde—allerdings ohne Angabe bzw. Analyse von Übergangssignalen—bereits von Grunwell *et al.*¹³ publiziert.

Dass die Bildung von **g** und **i** nicht durch eine einfache α -Spaltung zur Carbonylfunktion erfolgt, sondern durch Wechselwirkung mit der ω - NO_2 -Gruppe eine Cyclisierung eintritt, erkennt man an der Existenz intensiver und breiter Übergangssignale. Diese weisen klar auf eine Umlagerung oder eine Produkt-Stabilisierung¹² in Form einer S_Ni -Reaktion³ hin. Im Massenspektrum von 4-Tolylthiolacetat* haben wir für den Prozess $M^+ \rightarrow [M-S-Tol]^+$ ein Signal dieser Form und Intensität nicht beobachtet.

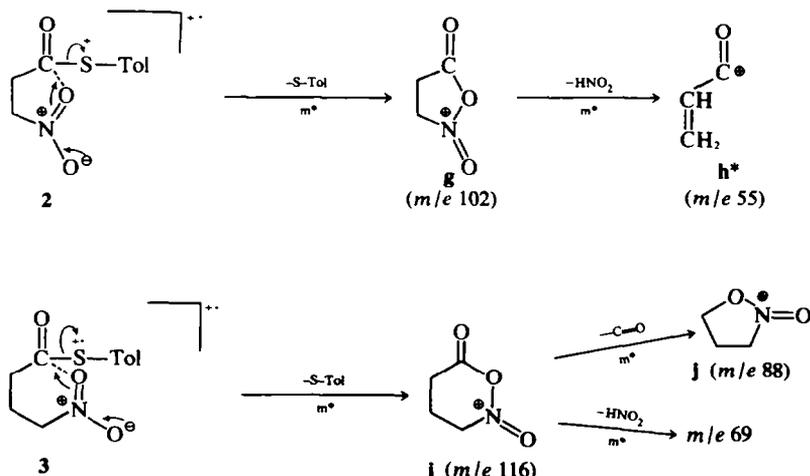
EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgte mit einem CH 7 der VARIAN MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV; Emissionsstrom 300 μ A; Temperatur der Ionenquelle 220°C; direkter Einlass (Verdampfungstemperatur 50°C). Die Massenfeinbestimmungen und die Defokussierungsaufnahmen wurden mit einem MAT 711/Datensystem 100 MS der gleichen Firma bei ähnlichen Bedingungen aufgenommen. Das Auflösungsvermögen betrug 10^4 (bei 10% Tal-Def.) und der Emissionsstrom 800 μ A.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren (δ -Skala, Tetramethylsilan als innerer Standard) mit einem VARIAN DP 60 gemessen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3 - Nitro - thiopropionsäure - S - *p* - tolylester (2). Die Darstellung erfolgte in 0-02-molarem Ansatz durch Umsetzen des mit Thionylchlorid in der üblichen Weise aus kommerzieller 3-Nitro-propionsäure erhaltenen Säurechlorides mit äquimolaren Mengen *p*-Thiokresol und Pyridin in abs. Äther. Ausbeute 3-1 g (67%). Schmp. 72°C (farblose Nadeln aus Äther). IR (CCl_4): $\nu_{C=O}$ 1705, ν_{NO_2} 1560 cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$): Ar- CH_3 s 2-33 (3H), α - CH_2 t 3-23 (2H, $J \approx 7$ cps), β - CH_2 t 4-60 (2H, $J \approx 7$ cps), Ar-H m 7-05-7-37 ppm (4H). $C_{10}H_{11}NO_3S$ M^+ Ber. 225-0459; Gef. 225-0454.

4 - Nitro - thiobuttersäure - S - *p* - tolylester (3). 0-1 Mol 4-Nitro-buttersäure-äthylester¹⁵ (Sdp. 120°C/12 Torr; Lit.¹⁶: Sdp. 123°C/12 Torr) wird durch Kochen mit der 10-fachen Menge 10-proz. wässrigem Kaliumhydroxid verseift und die erhaltene 4-Nitro-buttersäure mit Thionylchlorid ins Säurechlorid überführt, das ohne weitere Reinigung mit äquimolaren Mengen *p*-Thiokresol und Pyridin in abs. Äther umgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird nacheinander mit Wasser, 5-proz. wässriger Kalilauge und nochmals mit Wasser extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther unter Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt. Der Rückstand wird durch Chromatographieren an Silicagel (Eluiermittel: Mischungen aus Benzin (30-70°C) und Aceton mit ansteigender Polarität) von nicht umgesetztem *p*-Thiokresol befreit. Es resultieren 8-9 g (37%) 3. Schmp. 14 bis 15°C. IR (CCl_4): $\nu_{C=O}$ 1707, ν_{NO_2} 1556 cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$): Ar- CH_3 s 2-36 (3H), β - CH_2 tt 2-35 (2H,



Schema 4.

$J_{\alpha\beta} \approx 6$ cps, $J_{\alpha\gamma} \approx 7$ cps), α -CH₂ t 2.77 (2H, $J \approx 6$ cps), γ -CH₂ t 4.42 (2H, $J \approx 7$ cps), Ar-H m 7.12–7.32 ppm (4H). C₁₁H₁₃NO₅S M⁺ Ber. 239-0616; Gef. 239-0610.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. J. Martens dankt der Stiftung Stipendien Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für ein Chemiefonds-Stipendium.

LITERATUR

- ¹Gleichzeitig als "Organische Schwefelverbindungen XIV" und "Massenspektrometrische Untersuchung organischer Stickstoffverbindungen XIII". Die folgenden Veröffentlichungen wurden zu dieser Serie zusammengefaßt: ^aVII. Mitteilung: G. Höhne, F. Marschner und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **29b**, 546 (1974); ^bVI.: H. Schwarz, K. Praefcke und G. Höhne, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 609 (1974); ^cV.: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* (1975) im Druck; ^dIV.: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 317 (1974); ^eIII.: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Tetrahedron Letters*, 3707 (1973); ^fII.: H. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, *Tetrahedron* **29**, 2877 (1973); ^gI.: A. Schönberg, K. Praefcke und R. v. Ardenne, *Chem. Ber.* **102**, 2207 (1969).
²Teil der geplanten Dissertation, Technische Universität Berlin.
³Für eine Übersicht siehe: H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974).
⁴H. Budzikiewicz, J. Rullkötter und H. M. Schiebel, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 251 (1972).
^{5a}K. Praefcke, *Tetrahedron Letters*, 973 (1973); ^bJ. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron* **30**, 2565 (1974); ^cJ. Martens und K. Praefcke, *Chem. Ber.* **107**, 2319 (1974); ^dG. Buchholz, J.

Martens und K. Praefcke, *Angew. Chem.* **86**, 562 (1974); ^eG. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Synthesis* 1666 (1974); ^fH. Simon, Diplomarbeit, TU Berlin, 1974; K. Praefcke und H. Simon, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

- ⁶H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 283 (1974).
^{7a}J. Seibl und J. Völlmin, *Ibid.* **1**, 713 (1968); ^bF. Benoit und J. L. Holmes, *Can. J. Chem.* **47**, 3611 (1969); ^cJ. Seibl, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 417 (1970); ^dJ. Cable, S. A. Kagal und J. K. MacLeod, *Ibid.* **6**, 301 (1972).
^{8a}W. Steinkopf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 3925 (1909); ^bI. V. Martynov, Z. I. Khromova und Y. L. Kruglyak, *Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk. S.S.S.R. Otd. Obshch. i. Tekhn. Khim.* **60** (1965); *C. A.* **64**, 8023 b (1966).
^{9a}F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* **28**, 306 (1956); *Ibid.* **31**, 82 (1959); ^bF. P. Boer, T. W. Shannon und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7239 (1968); ^cD. G. I. Kingston, J. T. Bursley und M. M. Bursley, *Chem. Rev.* **74**, 215 (1974).
¹⁰Für durch Nachbargruppeneffekte eingeleitete Wasserstoff-Umlagerungen siehe *loc. cit.*^{1c,3} und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 988 (1974).
¹¹T. A. Molenaar-Langeveld und N. M. M. Nibbering, *Ibid.* **9**, 257 (1974).
¹²R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973, S. 25 und ausführliche Literaturzitate dort.
¹³J. R. Grunwell, N. A. Marron und S. I. Hanhan, *J. Org. Chem.* **38**, 1559 (1973).
¹⁴P. D. Shaw und J. A. McCloskey, *Biochemistry* **6**, 2247 (1967).
¹⁵Darstellung in 95-proz. Ausbeute aus ω -Brom-buttersäure-äthylester analog: N. Kornblum und R. K. Blackwood, *Org. Syn., Coll. Vol.* **4**, S. 454, John Wiley and Sons, Inc., New York und London 1963.
¹⁶J. Colonge und J.-M. Pouchol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 596 (1962).