

## Zur elektronenstoßinduzierten Isomerisierung und Fragmentierung von Butencarbonsäuremethylestern

On the Isomerisation and Fragmentation of Butenoic Acid Methyl Esters under Electron Impact

RUPERT HERRMANN und HELMUT SCHWARZ  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **31b**, 1013–1014 [1976]; eingegangen am 22. März 1976)

Ion Structure, Neighbouring Group Participation, Alkoxy Rearrangement, Mass Spectrometry, Unsaturated Esters

On the contrary to the photochemical behavior the title compounds do not isomerise to a common intermediate prior to or during electron impact induced fragmentation. The unusual methyl elimination from the *trans*(2)-butenoic acid methyl ester probably is accompanied by a concerted [1.3] methoxy rearrangement from the ester function on to the  $\beta$  carbon atom.





Eine massenspektrometrische Unterscheidung von Verbindungen mit *trans*- bzw. *cis*-konfigurierter Doppelbindung ist im allgemeinen nicht möglich, da oft der eigentlichen Fragmentierung entweder eine Isomerisierung der Doppelbindung oder eine Wanderung derselben vorgelagert ist.

Wir berichten hier über das Verhalten von C<sub>4</sub>-ungesättigten Carbonsäuremethylestern, bei denen die Molekül-Ionen vor oder während den elektronenstoßinduzierten Zerfällen nicht zu einer gemeinsamen reaktiven Struktur isomerisieren, wie es von anderen Autoren für diese Verbindungen postuliert<sup>1</sup> bzw. unter photochemischen Bedingungen tatsächlich nachgewiesen werden konnte<sup>2</sup>. Die Daten in Tab. I belegen klar, daß die Zerfälle der Molekül-Ionen 1–4 weitgehend durch die Konstitutionen der nicht ionisierten Verbindungen beschreibbar sind. So wird Methanol bevorzugt aus dem *cis*-Ester (1) eliminiert (allgemeiner *ortho*-Effekt<sup>3</sup>), während die Allylsplaltung (Bildung von COOCH<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) besonders ausgeprägt bei dem Vinylessigsäuremethylester (3) abläuft. Auch die  $\alpha$ -Spaltung zur Keto-Gruppe (Eliminierung von OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>) spiegelt den Einfluß der Konstitution wider (relativ schwaches Signal bei 3 und ausgeprägte Abspaltung bei 1, 2 und 4, bei denen stabilisierte Ionen als Produkte entstehen).

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. HELMUT SCHWARZ, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

Aus den Daten folgt ferner, daß die Methyl-Eliminierung aus den Molekül-Ionen 1) nicht aus der Ester-Funktion 2) besonders ausgeprägt beim *trans*-Crotonsäuremethylester erfolgt. Die Tatsache, daß bei 1 und 3 der analoge Prozeß nur minimal abläuft, schließt ebenfalls eine der Fragmentierung vorgelagerte, zur Photochemie<sup>2</sup> analoge Isomerisierung aus. Daß dieser Prozeß beim  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäuremethylester (4) ebenfalls retardiert ist, aber dort noch stärker als bei 1 und 3 zu beobachten ist, weist darauf hin, daß der Reaktion ein besonderer Mechanismus zugrunde liegen muß<sup>4</sup>. Von den prinzipiell möglichen mechanistischen Rationalisierungen scheidet die Bildung eines Vinylkations (Eliminierung der CH<sub>3</sub>-Gruppe vom  $\beta$ -C-Atom der Doppelbindung ohne Nachbargruppenbeteiligung der Esterfunktion) aus energetischen Gründen aus. Ferner wäre der Zusammenhang von sterischer Hinderung und Intensität der [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Signale nicht erklärbar. Der von BLOCH *et al.*<sup>1</sup> diskutierte Mechanismus (Methyl-Eliminierung unter gleichzeitiger Cyclisierung zu einem substituierten Oxacyclobutadienylkation) ist energetisch für die „stabilen“, d.h. nicht zerfallenden [M-Methyl]<sup>+</sup>-Ionen wenig attraktiv, obwohl er prinzipiell möglich wäre. Als beste Erklärung erscheint uns der in Schema 1 skizzierte Prozeß, bei dem eine spezifische Wechselwirkung der Esterfunktion mit dem  $\beta$ -C-Atom in Form einer [1.3]-Methoxywanderung<sup>6</sup> ermöglicht wird, die über den Übergangszustand *a* zu einem stabilen Produkt-Ion *b* führt. Da einerseits aufgrund der Daten in Tab. I eine Isomerisierung der Molekül-Ionen weitgehend auszuschließen ist und andererseits das in Schema 1 skizzierte Modell den Einfluß der sterischen Hinderung auf die ungewöhnliche Methyl-Eliminierung berücksichtigt, favorisieren wir diesen Mechanismus. Auch die Be-

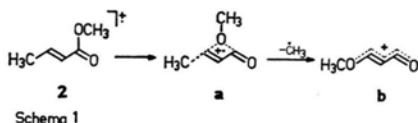
Tab. I<sup>a,b</sup>. Auszug aus den Massenspektren der Verbindungen 1 bis 4.

Ion				
	1a,b	2a,b	3a,b	4a,b
(M) <sup>+</sup>	17,3	7,3	8,5	14,5
(M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0,8	6,9	0,7	1,8
(M-OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	27,1	36,4	8,5	30,9
(M-HOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	5,1	1,1	0,7	3,9
(COOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	1,6	2,6	12,1	1,5
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>	—	—	—	13,2
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	17,3	17,4	27,5	—
(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	16,0	14,9	15,1	7,4

<sup>a</sup> Die Tabelle enthält nur die Daten der nichtmarkierten Ester (1a–4a mit R=CH<sub>3</sub>). Die Daten der markierten Verbindungen (1b–4b mit R=CD<sub>3</sub>) werden von den Autoren auf Anfrage zur Verfügung gestellt<sup>7</sup>.

<sup>b</sup> Die Intensitäten sind bezogen auf %  $\Sigma$  30.

obachtung, daß die  $[M-CH_3]^+$ -Ionen *kein* CO verlieren, stützt die Struktur *b*, da aufgrund der Mesomeriestabilisierung des resultierenden Ions dieser Prozeß hier gegenüber der CO-Abspaltung aus Acylium-Ionen  $R-C\equiv O^+$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) energetisch blockiert sein sollte.



### Experimenteller Teil

Die Herstellung der *cis*-Crotonsäure erfolgte nach der Vorschrift von RAPPE<sup>9</sup> durch Bromierung von Butanon-(2) und anschließende Farvorski-Umlagerung des (1.3)-Dibrombutan(2)-on in einer Gesamtausbeute von 25% (bezogen auf Butanon-(2)). Die entsprechenden Methyl- bzw. Methyl-D<sub>3</sub>-Ester (1a, b) wurden dann über die Silbersalze<sup>10</sup> mit CH<sub>3</sub>J bzw. CD<sub>3</sub>J in 60-proz. Ausbeute erhalten.

Vinyllessigsäure wurde in 49-proz. Ausbeute nach GAUDEMAR<sup>11</sup> und THIELE<sup>12</sup> aus Allylbromid über Zinkdiallyl und Umsetzen desselben mit Trockeneis hergestellt. Durch Reaktion mit Oxalylchlorid wurde das Säurechlorid erhalten, aus dem mit CH<sub>3</sub>OH bzw. CD<sub>3</sub>OD die Ester 3a, b hergestellt wurden. Die *trans*-Crotonsäuremethylester (2a, b) bzw.  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylacrylsäuremethylester (4a, b) wurden ebenfalls über die Säurechloride gewonnen.

Alle Verbindungen wurden entweder durch Hochvakuumdestillation bzw. Säulenchromatographie gereinigt.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH7 der Varian MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV; Emissionsstrom 300  $\mu$ A; Temperatur der Ionenquelle ca. 200 °C; indirekte Probenzufuhr (Raumtemperatur).

Für die Förderung der Arbeit aus Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt und des Forschungsprojektschwerpunktes „Massenspektrometrie“ (FPS 5/1) der Technischen Universität Berlin sei bestens gedankt.

<sup>1</sup> R. BLOCH, J.-H. DEDIEU und J.-M. CONIA, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 1875.

<sup>2</sup> R. R. RANDO und W. v. E. DOERING, J. Org. Chem. **33**, 1671 [1968].

<sup>3</sup> D. H. WILLIAMS, R. G. COOKS, J. H. BOWIE, P. MADSEW, G. SCHROLL und S.-O. LAWESSON, Tetrahedron **23**, 3173 [1967].

<sup>4</sup> Dies erkennt man auch daran, daß die Reaktion  $M_2^{2+} \rightarrow (M-CH_3)^+$  durch ein intensives breites Übergangssignal ( $T_{Kin} \approx 0,3$  eV) angezeigt wird, was nach BEYNON *et al.*<sup>5</sup> (l.c. 5) auf einen aktivierten Komplex mit einer geringen Zahl von Freiheitsgraden hinweist („tight transition state“).

<sup>5</sup> R. G. COOKS, J. H. BEYNON, R. M. CAPRIOLI und G. R. LESTER, Metastable Ions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1973.

<sup>6</sup> Analoge [1.3]-Stickstoffwanderungen konnten kürzlich bei Amiden  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren wahrscheinlich gemacht werden:

a B. RICHTER und H. SCHWARZ, Org. Mass Spectrom **10**, 522 [1975];

b K. LEVSEN, G. BERENDSEN, N. M. M. NIBBERING und H. SCHWARZ, Org. Mass Spectrom. 1976, im Druck.

<sup>7</sup> Bei allen D<sub>3</sub>-Estern sind die Methoxy- und die Methanol-Eliminierungen mit einem *quantitativen* Verlust der Markierung verbunden, während bei der Methyl-Abspaltung *kein* Deuterium in das Neutralteil eingebaut wird (l.c. 8).

<sup>8</sup> R. HERRMANN, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1976.

<sup>9</sup> a C. RAPPE, Org. Synthesis **53**, 123 [1973];

b C. RAPPE, Arkiv Kemi **21**, 503 [1963];

c C. RAPPE, Acta Chem. Scand. **17**, 2766 [1963].

<sup>10</sup> G. H. JEFFEREY und A. I. VOGEL, J. Chem. Soc. **1948**, 658.

<sup>11</sup> M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr. **1962**, 974.

<sup>12</sup> K. H. THIELE, J. KÖHLER und P. ZDUNNEK, Zeitschr. f. Chemie **7**, 307 [1967].