

ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN

XII*—EINFLUß EINER STERISCHEN HINDERUNG DER MESOMERIE BEI DER FRAGMENTIERUNG VON *N,N*-DIMETHYL-*N'*-4-BIPHENYLFORMAMIDINEN

HEINZ KUSCHEL und HANS-F. GRÜTZMACHER

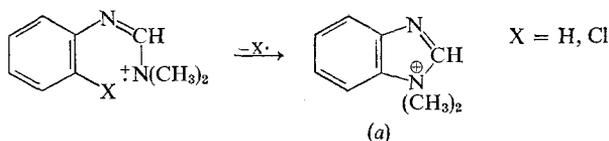
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
2 Hamburg 13, Papendamm 6, Deutschland

(Received 18 September 1973; accepted (revised) 20 November 1973)

Abstract—The formation of cyclic $[M - H]^+$ ions (*a*) in the mass spectra of *N,N*-dimethyl-*N'*-arylformamidines is suppressed by electron donating groups in the aryl group *para* to the formamide group, due to the participation of resonance structures of type *c*. This effect is also observed in the mass spectra of *N,N*-dimethyl-*N'*-4-biphenylformamidines (III) substituted in the 4'-position. By substitution in the 2-, 2'-, 6- and 6'- positions of III, the formation of resonance structure *c'* in the molecular ions is so difficult that these derivatives show the normal fragmentations. This is observed with two methyl groups in the 2- and 2'- positions of III.

Zusammenfassung—Die Entstehung cyclischer $[M - H]^+$ -Ionen (*a*) in den Massenspektren von *N,N*-Dimethyl-*N'*-arylformamidinen wird durch elektronenabgebende Substituenten an der Arylgruppe in *para*-Stellung zur Formamidgruppe wegen der Ausbildung von Resonanzstrukturen des Typs *c* unterdrückt. Dieser Effekt wird auch in den Massenspektren von in 4'-Stellung substituierten *N,N*-Dimethyl-*N'*-4-biphenylformamidinen (III) beobachtet. Durch Einführung von Substituenten in die 2-, 2'-, 6- und 6'-Stellung von III wird die Ausbildung der Resonanzstrukturen *c'* in den Molekül-Ionen so erschwert, daß diese Derivate ein normales massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten aufweisen. Dafür reichen zwei Methylgruppen in 2- und 2'-Stellung aus.

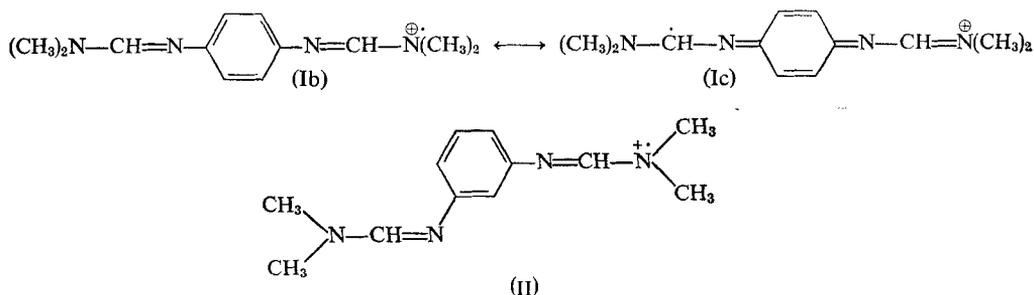
IN VORHERGEHENDEN Untersuchungen war gezeigt worden,^{1,2} daß die Fragmentierung der Molekül-Ionen von *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidinen durch eine intramolekulare Ringschlußreaktion unter Abspaltung eines *ortho*-ständigen Atoms aus der Phenylgruppe und Bildung cyclischer Benzimidazolium-Ionen (*a*) durch elektronenabgebende Substituenten in *p*-Stellung stark herabgesetzt wird



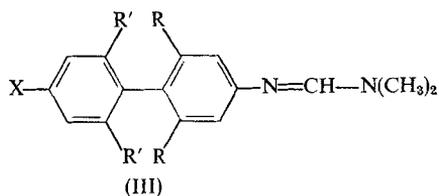
Dieser Effekt läßt sich durch die mesomere Wechselwirkung zwischen *para*-ständigem Substituenten und Formamidgruppe erklären, die in den Molekül-Ionen zu energetisch günstigen zusätzlichen elektronischen Zuständen führt. Besonders deutlich wird dieser Effekt in den Massenspektren der aus *p*-Phenylendiamin und *m*-Phenylendiamin erhaltenen Bis-*N,N*-dimethylformamidine (I und II). Im Vergleich zum unsubstituierten *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidin wird durch die *meta*-ständige zweite Formamidgruppe in II das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer nicht charakteristisch verändert, insbesondere beobachtet man die

* Für XI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

Bildung der cyclischen $[M - H]^+$ -Ionen mit nahezu unveränderter Intensität (40% statt 48% rel. Intensität). Im Massenspektrum von 1 wird dagegen die Bildung von $[M - H]^+$ -Ionen mit nur noch 9% rel. Intensität weitgehend unterdrückt, da die von den Molekül-Ionen bevorzugte Ladungsverteilung durch die Resonanzstruktur *c* wiedergegeben werden kann



Die Massenspektren von *N,N*-Dimethyl-*N'*-arylformamidinen sollten daher gut geeignet sein, um eine *sterische Hinderung der Mesomerie* in Molekül-Ionen nachzuweisen. Dies wurde am Beispiel substituierter *N,N*-Dimethyl-*N'*-4-biphenylformamidine (III) geprüft.



	X	R	R'
(IIIa)	H—	H	H
(IIIb)	NO ₂ —	H	H
(IIIc)	CH ₃ CO—	H	H
(III d)	CH ₃ O—	H	H
(III e)	(CH ₃) ₂ NCH=N—	H	H
(III f)	(CH ₃) ₂ NCH=N—	CH ₃	H
(III g)	(CH ₃) ₂ NCH=N—	CH ₃	CH ₃

Das Massenspektrum der unsubstituierten Verbindung IIIa zeigt neben dem Peak der Molekül-Ionen die Peaks der für *N,N*-Dimethyl-*N'*-arylformamidine typischen Fragment-Ionen^{1,2} $[M - H]^+$, $[M - CH_3]^+$, $[M - H - HCN]^+$ und $[M - H - CH_3CN]^+$ oder $[M - CH_3 - HCN]^+$. Ein Vergleich mit dem Massenspektrum des *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidins² ergibt, daß durch die Einführung der zusätzlichen C₆H₅-Gruppe in *para*-Stellung zur Formamidinogruppe die Bildung der $[M - H]^+$ -Ionen zurückgedrängt wird.

Die Tabelle 1 zeigt, daß Substituenten in der 4'-Position von III den gleichen Einfluß auf die Intensität der $[M - H]^+$ -Ionen besitzen wie beim *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidine.²

Besonders stark macht sich auch bei diesen Formamidinen die Einführung einer zweiten *N,N*-Dimethylformamidinogruppe in IIIe bemerkbar infolge der Beteiligung

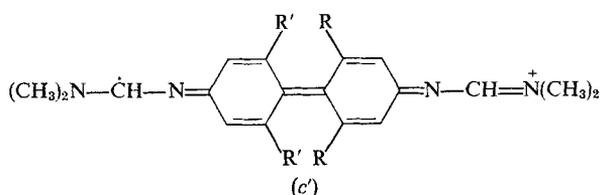
TABELLE 1. REL. INTENSITÄTEN CHARAKTERISTISCHER FRAGMENT-IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN VON *N,N*-DIMETHYL-*N'*-4-BIPHENYLFORMAMIDINEN

Ion	(IIIa)	(IIIb)	(IIIc)	(IIId)	(IIIe)	(IIIf)	(IIIg)	(IV)
[M] ⁺	100	100	100	100	100	100	100	100
[M - H] ⁺	25	27	30	18	9	26	33	7
[M - CH ₃] ⁺	66	67	46	61	24	47	46	24
[M - H - HCN] ⁺	27	20	16	19	9	27	32	6
[M - 42] ⁺ ^a	75	66	116 ^b	65	20	38	31	14

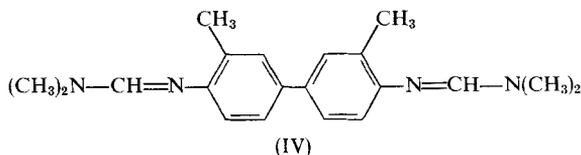
^a [M - H - CH₃CN]⁺ oder [M - CH₃ - HCN]⁺.

^b Enthält [M - CH₂=C=O]⁺.

der Resonanzstruktur *c'* (R = R' = H.)



Die Ausbildung der Resonanzstruktur *c'* im Molekül-Ion setzt aber voraus, daß beide Phenylgruppen in einer Ebene ohne größeren Widerstand angeordnet werden können. Dies kann bekanntlich durch Einführung von Substituenten in die 2-, 2', 6- und 6'-Positionen des Biphenyls erschwert oder verhindert werden.³ In den Molekül-Ionen der Verbindungen IIIf bewirken bereits zwei Methylgruppen in 2- und 2'-Stellung, daß die Intensität der [M - H]⁺-Ionen auf den Wert der unsubstituierten Verbindung IIIa zurückkehrt. Bei IIIg mit insgesamt vier Methylgruppen in den Positionen 2, 2', 6, 6' ist die Intensität der [M - H]⁺-Ionen sogar etwas größer als bei IIIa. Auch hinsichtlich der Intensitätsverteilung der übrigen Fragment-Ionen im oberen Massenbereich der Spektren sind IIIf und IIIg der unsubstituierten Verbindung IIIa ähnlicher als IIIe, das ebenfalls zwei *N,N*-Dimethylformamidingruppen besitzt. Das Massenspektrum der Verbindung IV mit zwei Methylgruppen in 3- und 3'-Stellung, das dem Spektrum von IIIe weitgehend entspricht, beweist, daß die Unterschiede zwischen IIIe und IIIf bzw. IIIg nicht durch einen Effekt von Methylsubstituenten auf das Fragmentierungsverhalten infolge induktiver Effekte oder Vermehrung der Freiheitsgrade bewirkt wird, sondern durch eine sterische Hinderung der Resonanz.



Aus der Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem 2,2'-Dimethylbiphenyl ist die Aktivierungsenergie für die Rotation der beiden Arylgruppen in 2,2'-Dimethylbiphenyl-Derivaten zu 15,1 kcal/Mol bestimmt worden.⁴ Damit stimmt überein, daß diese Derivate bei Raumtemperatur nicht in die Antipoden aufgetrennt

werden können, da hierfür die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung > 16 kcal/Mol sein muß.³ Da die Massenspektren bei einer Ionenquellentemperatur von 250°C aufgenommen worden sind und bei der Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV-Elektronen erhebliche Anregungsenergien auf die Molekül-Ionen übertragen werden, ist es unwahrscheinlich, daß in den Molekül-Ionen von IIIf die Rotation der beiden Arylgruppen gegeneinander völlig verhindert wird. Es überrascht daher zunächst, daß bereits die Einführung von nur zwei Methylgruppen in die *ortho*-Position der Biphenyl-Derivate III das massenspektrometrische Verhalten so stark beeinflusst. Ein deutlicher Effekt wird jedoch auch bereits in den u.v.-Spektren von 2,2'-Dimethylbiphenyl-Derivaten beobachtet.^{5,6}

Man muß annehmen, daß in den Molekül-Ionen von IIIf ebenfalls elektronische Zustände möglich sind, die durch die Resonanzstruktur c' beschrieben werden können. Während aber bei dem sterisch ungehinderten Derivat IIIe ein entsprechender Zustand des Molekül-Ions energetisch besonders günstig ist, wird die Energie dieses Zustands in den Molekül-Ionen von IIIf und IIIg durch die sterische Kompression der *ortho*-Substituenten erhöht. Entsprechend den Vorstellungen der Quasigleichgewichts-Theorie der Massenspektren,⁷ bewirkt diese Energieerhöhung, daß in den Molekül-Ionen die Besetzung der Zustände c' zurückgedrängt wird zugunsten von Zuständen, in denen positive Ladung und Radikalelektron in einer Formamidin-Gruppe lokalisiert und die für die Bildung der $[\text{M} - \text{H}]^+$ -Ionen reaktiv sind. Nimmt man an, daß die Energieerhöhung eines Zustandes c' in IIIg durch zwei *ortho*-ständige Methylgruppen der Aktivierungsenergie der Rotation in 2,2'-Dimethylbiphenyl entspricht, so reichen 15 kcal/Mol oder $0,65$ eV offensichtlich aus, um eine erfolgreiche Konkurrenz mit den übrigen reaktiven Zuständen der Molekül-Ionen zu verhindern.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH-4 (Varian MAT) bei einer Ionenquellentemperatur von 250°C und einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. Da insbesondere die Bis-*N,N*-dimethylformamide als freie Basen zu wenig beständig waren, wurden die Hydrochloride mit Hilfe des Direkteinlaßsystems untersucht.

Die Darstellung der *N,N*-Dimethyl-*N'*-arylformamide erfolgte nach Literaturvorschrift⁸ durch Umsetzen eines Komplexes aus Dimethylformamid und Phosphoroxichlorid mit dem entsprechenden Amin. *Para*- und *meta*-Phenylendiamin wurden aus dem Handel bezogen, die 4-Aminobiphenyl-derivate nach Literaturvorschriften hergestellt.

Substanz	Fp. (unkorr.)	Ausb. %	Ausgangamin
(I)	Hydrochlorid $> 300^\circ\text{C}$	23	<i>p</i> -Phenylendiamin
(II)	88–90 $^\circ\text{C}$	67	<i>m</i> -Phenylendiamin
(IIIa)	Hydrochlorid 254°C	53	4-Amino-biphenyl
(IIIb)	Hydrochlorid 282°C	43	4-Amino-4'-nitro-biphenyl
(IIIc)	Hydrochlorid 161°C	44	4'-Acetyl-4-amino-biphenyl
(IIId)	Hydrochlorid $270^\circ\text{C}(Z)$	12	4-Amino-4-methoxy-biphenyl
(IIIe)	Hydrochlorid $> 300^\circ\text{C}$	73	Benzidin
(IIIf)	Hydrochlorid $> 300^\circ\text{C}$	67	2,2'-Dimethylbenzidin
(IIIg)	Hydrochlorid $> 300^\circ\text{C}$	83	2,2',6,6'-Tetramethylbenzidin
(IV)	Hydrochlorid $> 300^\circ\text{C}$	81	3,3'-Dimethylbenzidin

Danksagungen—Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemie sind wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

1. XI. Mitteilung, H. Kuschel und H. F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 395 (1974).
2. H. F. Grützmaker und H. Kuschel, *Org. Mass. Spectrom.* **3**, 605 (1970).
3. E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, Kapitel 6, 4, S. 182ff.
4. W. Theilacker und H. Böhm, *Angew. Chem.* **79**, 232 (1967).
5. M. T. O'Shaughnessy und W. H. Rodebusch, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2906 (1940).
6. D. W. Sherwood und M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1350 (1942).
7. H. M. Rosenstock und M. Krauss, in F. W. McLafferty (Hrsg.), *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York, 1963, Kapitel 1, S. 2 ff.
8. H. Brederick, F. Effenberger und H. Botsch, *Chem. Ber.* **97**, 3397 (1964).