

Der massenspektrometrische *ortho*-Effekt bei 2-Nitro-benzophenon

Von

Hans Berbalk, Max Knollmüller und Christine E. Weikowitsch

Analytische Abteilung, Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juli 1977)

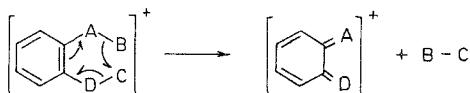
*The Mass Spectrometric Ortho Effect Observed for
2-Nitrobenzophenone*

An attempt has been made to interpret the mass spectrometric ortho-effect observed for 2-nitrobenzophenone. A sterically hindered planar conformation, stabilized by an intramolecular donor-acceptor complex, is proposed for the ground state.

1. Allgemeiner Teil

Die bisher gefundenen Verbindungen, die bei der Fragmentierung durch Elektronenstoß einen massenspektrometrischen *ortho*-Effekt zeigen, gehören zu einem relativ kleinen Kreis von Aromaten mit ganz bestimmten Strukturmerkmalen, die einen cyclischen Übergangszustand gestatten und durch Abspaltung kleiner Moleküle (Neutralteilchen) in Fragmentionen mit *ortho*-chinoiden Strukturen übergehen¹ (siehe Schema 1). Besonders interessant sind Verbindungen mit einer Nitrogruppe in Stellung 2².

Schema 1



A = CO (B = -OH, -OR, -NH₂, -S-Aryl!)

A = CH₂ (B = -OH, -OR, -SH, -NH₂, Aryl)

D - C = -CH₃, -NH₂, -SH, -NO₂, -OH

2. Ergebnisse und Diskussion

2-NO₂-Benzophenon (2-NO₂-B.) unterliegt einer Fragmentierung nach Schema 2. [Intensitätsangaben in RI%: 20 eV (70 eV).]

Es konnte ein unerwartetes und sehr massives Auftreten eines Bruchstückes mit der Massenzahl 134 registriert werden³, wobei es zunächst nicht ersichtlich war, ob es sich um ein Primär- oder ein Folgefragment handelt. Das Auftreten dieses Fragment-ions wurde von Heller⁴ bestätigt und von ihm auf Grund von Messungen der einzelnen Ionisierungspotentiale als Primärfragment erkannt.

Da das Ion mit der Massenzahl 134 aber nicht durch einfachen Bindungsbruch aus dem Molekül hervorgehen kann, müssen dem Bruch intramolekulare Umlagerungen vorausgehen. Oben genannter Arbeit konnte keine Erklärung für einen solchen Umlagerungsmechanismus entnommen werden.

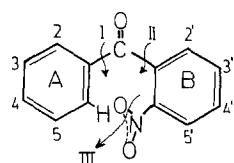


Abb. 1

Wir versuchen nun, auf Grund einfacher — der Primärerregungstheorie nahestehenden — Überlegungen für den beobachteten *ortho*-Effekt eine Erklärung zu finden.

In einer früheren Arbeit wurden in einer Reihe von monosubstituierten *B.* mit Hilfe von IR-, UV-Daten, relativen Reaktivitätsmessungen³ und MS-Daten^{3, 5} für die einzelnen Modellsubstanzen verschiedene Konformationen angenommen, die durch jüngste Dipolmessungen⁶ weitgehend bestätigt wurden.

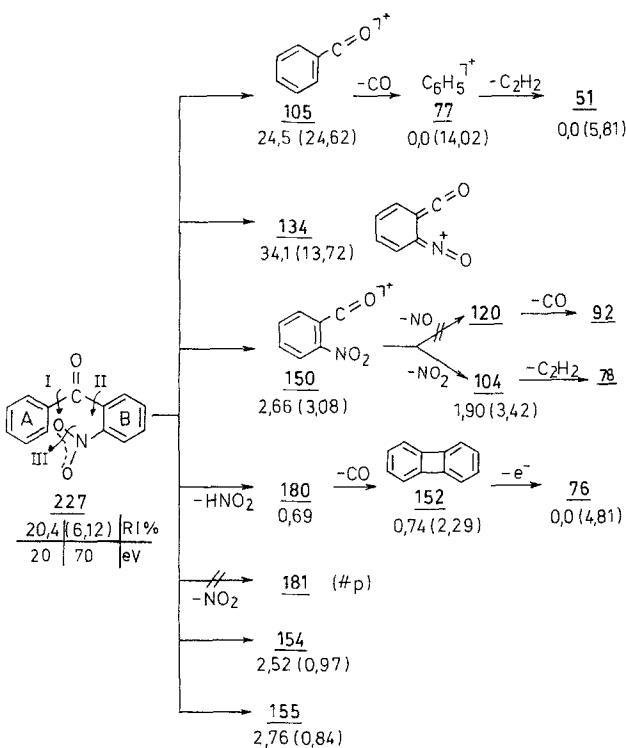
Ganz allgemein kann angenommen werden, daß bei monosubstituierten *B.* elektronenziehende und -liefernde Substituenten an einem der beiden Phenylkerne einen wesentlichen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse von Bindung I und II und in der weiteren Folge auf das Ausmaß der Verdrillung der beiden Aromatenebenen gegenüber der Ebene der CO-Bindung haben. Eine besondere Stellung nehmen *ortho*-substituierte Verbindungen ein: Sie können — relativ zu ihren 3- und 4-Isomeren — als weitgehend planar, starr und mit einem hohen Maß an innerer Energie angesehen werden. Das hier beschriebene 2-NO₂-*B.* kann daher untenstehendem Konformationszustand recht nahe kommen (siehe Abb. 1).

Dies könnte dadurch bedingt sein, daß bereits im Grundzustand die Nitrogruppe (Ring *B*) in Wechselwirkung tritt mit dem Ring *A* (etwa im Bereich von C-1 bzw. C-6), wodurch die Stellung der beiden Aromatenebenen zueinander weitgehend fixiert wird; das durch einen

derartigen intramolekularen Donor—Akzeptor-Komplex fixierte und vergrößerte π -Elektronensystem wird so weiter stabilisiert.

Wird nun aus dem π -Elektronensystem, etwa aus dem Ring A, ein Elektron entfernt, so wäre es möglich, daß es zu einer Sauerstoffübertragung von der Nitrogruppe (Ring B) auf den unsubstituierten, positivierten Ring A kommt und nach einer daraus resultierenden intra-

Schema 2



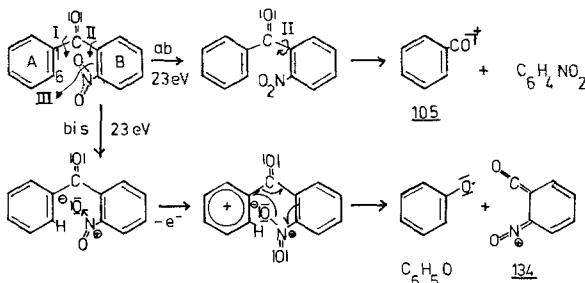
molekularen Ladungsverschiebung die Fixierung der sterisch extrem gehinderten Konformation partiell aufgehoben wird und der Bruch bevorzugt an Bindung I und III eintritt: C₆H₅O wird als Neutralteil abgespalten und C₇H₄NO₂ als Ion mit der Massenzahl 134 registriert (siehe Abb. 1 und Schemata 2 und 3).

Die Wahrscheinlichkeit dieses Fragmentierungsvorganges ist aber abhängig von der Höhe der Anregungsenergie: Der obengenannte Bruch mit dem Hauptfragment 134 dominiert bis etwa 23 eV; ab etwa 23 eV überwiegt der Bruch von Bindung II mit dem Hauptfragment 105. Der Spaltungsfaktor 105/134 beträgt bei 20 eV 0,71 und bei 70 eV 1,79⁵.

Daß eine derartige Konformation und damit die genannten Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen müssen, wird u. a. dadurch erhärtet, daß es bei 3- und 4-NO₂-B. zu keiner Bildung eines [134]- bzw. [M—HNO₂]-Ions mit der Massenzahl 180 kommt^{3, 5}.

In neuester Zeit werden in der Literatur sterisch ähnliche, in höchstem Maße behinderte Konformationen von einigen wenigen Autoren

Schema 3



diskutiert. *Jauregui* und *Lehmann-Feitler*⁷ kommen zur Erkenntnis, daß sie ihre Massenspektrometriedaten von 2-NO₂-Diphenyläther auf der Basis derartiger Konformationen erklären können, für die sie zwar keinerlei Anhaltspunkte aus Spektraldaten bzw. relativen Reaktivitätsmessungen, aber gewisse Hinweise aus Röntgenaufnahmen und Dipolmessungen besitzen [siehe Abb. 2 (2)]. — *Benamins* und *Chandler*⁸

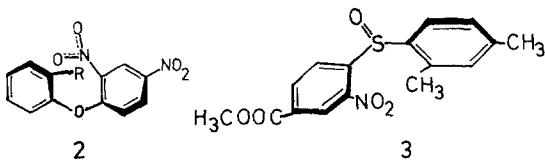


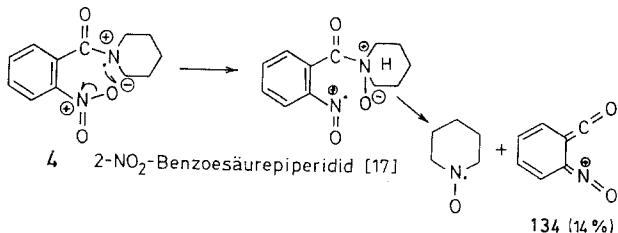
Abb. 2

kommen auf Grund von NMR-Untersuchungen von Diphenylsulfoxiden mit einer Nitrogruppe in Stellung 2 [siehe Abb. 2 (3)] zu ähnlichen Vorstellungen.

Als weitere Unterstützung für die obengenannten Annahmen können die Ergebnisse der Arbeitsgruppe um *Schwarz* (z. B.⁹) gesehen werden. Die genannten Autoren beschäftigen sich u. a. eingehend mit der Frage der Sauerstoffübertragung — vor der Fragmentierung des Moleküls — aus einer Nitrogruppe auf verschiedene Akzeptoren, indem sie die Strukturelemente A—B (siehe Schema 1) variierten, und kommen zur Ansicht, daß die Ursache hiefür in der unterschiedlichen Fähigkeit von

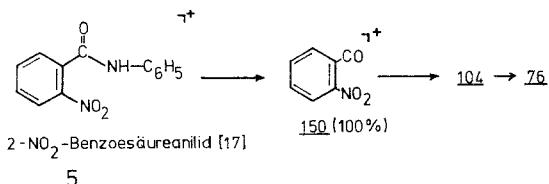
Stickstoff bzw. Schwefel zur Ladungsstabilisierung liegt. Ein Vergleich von Stickstoffverbindungen untereinander zeigt außerdem klar an, daß die Leichtigkeit der Sauerstoffwanderung von der Nitrogruppe zu einem

Schema 4a



N-Atom (Hydrazone, Hydrazid, Anilid, Piperidid, siehe Schema 4 a, 4 b) mit der Basizität des Akzeptors in direktem Zusammenhang steht. Weiters gelangen Schwarz und Mitarbeiter zur Auffassung, daß nicht nur

Schema 4b



die Art des Akzeptors für das Eintreten einer O-Wanderung von großer Bedeutung ist, sondern auch die Ketogruppe einen entscheidenden Anteil an dieser Umlagerung haben muß und daß die Frage nach der

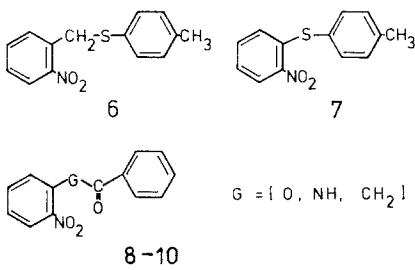


Abb. 3

spezifischen Funktion der NO₂-Gruppe in Stellung 2 bei der Umlagerung weiterhin offen bleibt (in *meta*- und in *para*-Stellung tritt keine Umlagerung auf) (siehe Abb. 3).

Der Unterschied der hier beschriebenen zu den in der Literatur genannten Verhältnissen besteht aber u. a. darin, daß es beim 2-NO₂-B. rein prinzipiell — wenn geeignete Konformationen eine genügend hohe Stabilität besitzen — zur Ausbildung eines gekreuzt konjugierten Systems kommen kann, während dies z. B. bei den Verbindungen **2—10** nicht möglich ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der bei 2-NO₂-B. beobachtete massenspektrometrische *ortho*-Effekt mit Hilfe einer bereits im Grundzustand vorliegenden besonders starren, planaren und energiereichen Konformation erklärbar ist und als mögliche Ursache für die im Molekül stattfindende Sauerstoffwanderung ein intramolekularer Donor—Akzeptor-Komplex angesehen werden kann.

Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten an einem Massenspektrometer der Type Varian MAT-SM 1B mit einer Datenerfassungsanlage Spektrosystem 100. Die Summierung erfolgte ab Masse 29; Ausdruck größer als 2% Basispeak; sämtliche Intensitäten werden angegeben in % relativer Intensität, d. h. es wird bezogen auf die Gesamtintensität aller Bruchstücke⁵.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. K. Varmuza, Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Wien, sei an dieser Stelle für die Aufnahme der Massenspektren sehr herzlich gedankt.

Für die Hilfe bei der Finanzierung des Massenspektrometers sei der Österreichischen Nationalbank gedankt.

Literatur

- ¹ F. W. McLafferty und R. S. Gohlke, Anal. Chem. **31**, 2076 (1959); F. W. McLafferty, Anal. Chem. **31**, 83 (1959); E. M. Emery, Anal. Chem. **32**, 1495 (1960); H. E. Lumkin und D. E. Nicholson, Anal. Chem. **32**, 74 (1960); G. Spiteller, Mh. Chem. **92**, 1147 (1961); H. Budzikiewicz, J. Rüllkötter und H. M. Schiebel, Org. Mass Spectrom. **6**, 251 (1973) und Folge-ref., J. A. Ballantine und C. T. Pillinger, Org. Mass Spectrom. **1**, 425 (1968); J. G. Smith, G. L. Wilson und J. M. Miller, ibid. **10**, 5 (1975); J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).
- ² D. Jonston, G. W. Smart und D. M. Smith, Org. Mass Spectrom. **9**, 798 (1974); **11**, 609 (1976); R. H. Shapiro und J. W. Serum, Org. Mass Spectrom. **2**, 533 (1969); J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, Ind. Chim. Belge No. **4**, 311 (1964); M. M. Bursey und F. W. McLafferty, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5023 (1966); J. Org. Chem. **33**, 124 (1968); F. Benoit und J. L. Holmes, Org. Mass Spectrom. **3**, 993 (1970).
- ³ C. E. Weikowitsch, Dissertation, Techn. Hochschule Wien, 1972.
- ⁴ R. Heller, Dissertation, Techn. Hochschule Wien, 1974; P. Krenmayr, R. Heller und K. Varmuza, Organ. Mass Spectrom. **9**, 998 (1974).
- ⁵ H. Berbalk und C. E. Weikowitsch, Z. Phys. Chem. [N.F.] **99**, 277 (1976).

⁶ *H. Berbalk und C. E. Weikowitsch*, in Vorbereitung.

⁷ *J. F. Jauregui und P. A. Lehmann-Feitler*, Org. Mass Spectrom. **9**, 58 (1974).

⁸ *H. Benjamins und W. D. Chandler*, Canad. J. Chem. **52**, 597 (1974).

⁹ *J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz.*, Ann Chem. **1975**, 62 und Folge-ref.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H. Berbalk

Institut für Organische Chemie

Technische Universität Wien

Getreidemarkt 9

A-1060 Wien

Österreich