

MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNG EINIGER SCHWEFELHALTIGER AROMATISCHER HETEROCYCLEN SOWIE IHRER SULFOXIDE UND SULFONE

J. HEISS, K.-P. ZELLER und B. ZEEH

Chemisches Institut der Universität Tbingen

(Received in Germany 18 October 1967; accepted for publication 4 November 1967)

Zusammenfassung—Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten einiger cyclischer aromatischer Sulfide, Sulfoxide und Sulfone wird mit Hilfe von exakten Massenmessungen sowie Deuterium-Markierung untersucht. Die Sulfide eliminieren neben atomarem Schwefel ein CS-Moleköl, oft gefolgt von der Abspaltung eines Wasserstoffatoms, während die Sulfoxide und Sulfone allgemein eine Umlagerung erfahren, die zur Neubildung einer C—O-Bindung und anschliessender Eliminierung von Kohlenmonoxid führt.

Abstract—The mass spectrometrical fragmentation behaviour of some cyclic aromatic sulfides, sulfoxides, and sulfones is investigated by exact mass measurements and deuterium labeling. Let alone the loss of sulfur atoms sulfides decompose by elimination of CS, which is often followed by expulsion of a hydrogen atom, whereas sulfoxides and sulfones generally undergo a rearrangement leading to the formation of a C—O bond and subsequent elimination of carbon monoxide.

IN FRÜHEREN Untersuchungen über das Elektronenstoss-induzierte Fragmentierungsverhalten von offenkettigen Sulfiden, Sulfoxiden und Sulfonen¹⁻⁴ wurden mehrere Umlagerungsreaktionen gefunden, wie z.B. die Eliminierung von SH und CH₂S bei Sulfiden. Bei aromatisch substituierten Sulfoxiden und Sulfonen besteht eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von CO-Bindungen, die sich darin äussert, dass Kohlenstoffmonoxid abgespalten wird.³ Kürzlich wurde die Fragmentierung von zwei heterocyclischen Sulfonen, nämlich des Benzothiophensulfons⁶ und Dibenzothiophensulfons,^{3, 5} beschrieben, die sich ebenfalls umlagern und CO abspalten.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Reihe cyclischer aromatischer Sulfide, Sulfoxide und Sulfone, die sich unter Elektronenbeschuss in der Weise umlagern, dass CS bzw. ein HCS-Radikal eliminiert werden kann. Es ist anzunehmen, dass die Abspaltung von HCS· vorwiegend in zwei Stufen (CS + H·) verläuft.

Diskussion der Massenspektren

1. *Cyclische aromatische Sulfide*. Die Massenspektren der Verbindungen I-III† sind verhältnismässig einfach und weisen für nahezu alle Übergänge metastabile Peaks auf. Bei Verbindung I (Abb. 1) mit nur einem Schwefelatom ist die Abspaltung des Schwefels wenig begünstigt. Sie gewinnt bei II und III (Abb. 2) an Bedeutung.

† Die Spektren von II, III, IV und V sind in A. Cornu und R. Massot, "Compilation of Mass Spectral Data", Heyden and Son, London 1966, enthalten.

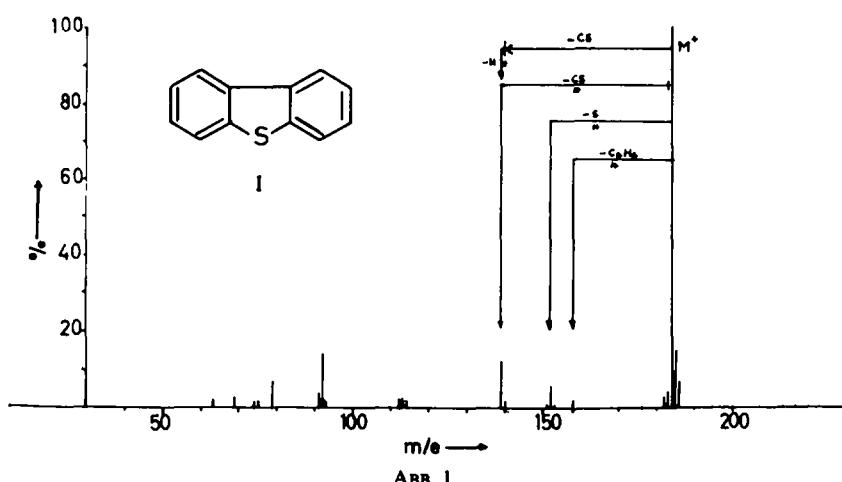
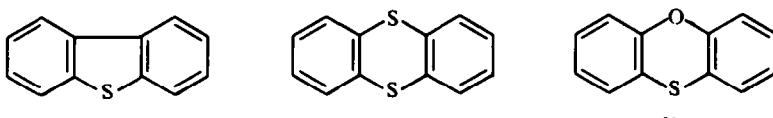


ABB. 1

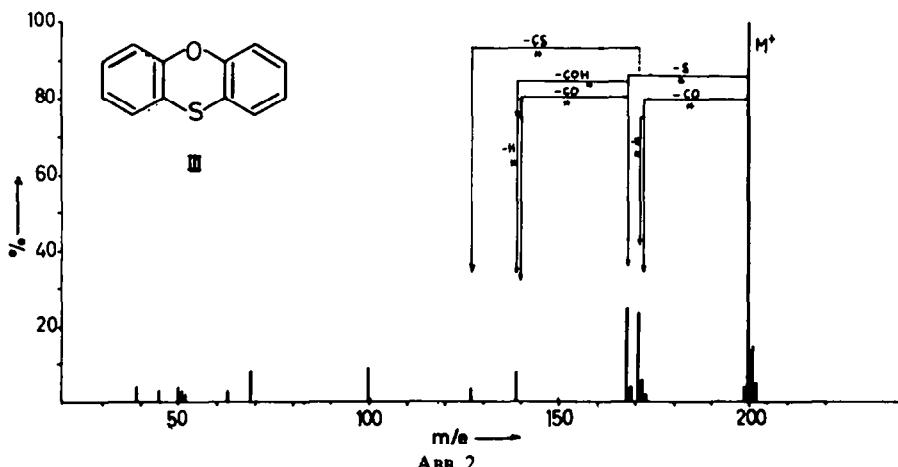
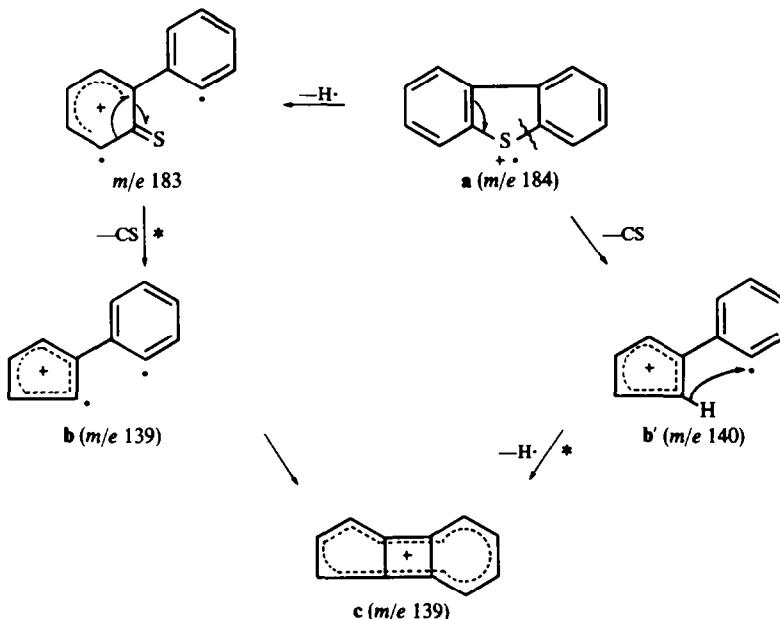


ABB. 2

Das dürfte darauf beruhen, dass der Schwefel im ebenen Konjugationssystem von I stärker gebunden ist als bei dem in der Mitte geknickten Thianthrenen (II).⁷ Eine Eigenart dieser Verbindungen stellt die Abspaltung von CS und einem Wasserstoff dar, die bei I und auch bei Benzothiophen⁶ aufgrund der beobachteten metastabilen Peaks† auf zwei Wegen erfolgen kann: Zuerst Verlust des Wasserstoffs (vermutlich aus der *o*-Stellung zum Schwefel) und dann Eliminierung von CS oder in der umgekehrten Reihenfolge, was im Schema A angezeigt ist.

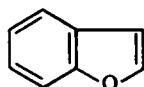
† Die durch metastabile Peaks belegten Übergänge sind in den Spektren durch * gekennzeichnet. Die berechneten metastabilen Peaks stimmen mit den experimentellen auf weniger als ± 0.1 Masseneinheiten überein.



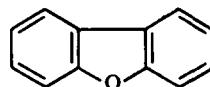
SCHEMA A

Thianthren (II) eliminiert zuerst CS und dann einen Wasserstoff (analog **a** → **b'** → **c**), belegt durch zwei metastabile Peaks. Anderseits ist aber auch ein metastabiler Peak für die Eliminierung des gesamten Radikals HCS^{\cdot} vorhanden, der den Schluss nahelegt, dass der HCS^{\cdot} -Verlust auch in einem Schritt stattfinden kann. Eine solche einstufige Fragmentierung kann jedoch nur auf sehr umständliche Weise formuliert werden, so dass wir annehmen, dass trotz des Auftretens des metastabilen Peaks für den direkten Übergang der Prozess dennoch in zwei Stufen stattfindet. Der gleiche Sachverhalt wurde erst kürzlich⁸ an einigen Verbindungen gezeigt, bei denen die aufgrund des metastabilen Peaks gleichzeitig abgespaltenen Gruppen an verschiedenen, weit voneinander entfernten Stellen im Molekül sitzen.

Durch Abspaltung von Schwefel geht II ausserdem in I über, so dass man von Fragment *m/e* 184 aus wieder die bei I auftretenden Bruchstücke einschliesslich einer weiteren $\cdot\text{HCS}$ -Eliminierung findet.



IV



V

Wird im Thianthren (II) ein Schwefel durch einen Sauerstoff ersetzt, so erhält man Phenothioxin (III). Im Massenspektrum (Abb. 2) von III tritt neben dem Fragment *m/e* 168 (Eliminierung von Schwefel) auch ein Bruchstück auf, das der Eliminierung von HCO^{\cdot} entspricht. Zur genaueren Festlegung des Verhaltens des Sauerstoffs als Heteroatom beim Elektronenbeschuss wurden deshalb auch die Spektren des Benzofurans (IV)⁹ und Dibenzofuran (V) zum Vergleich herangezogen. Die einzigen

Peaks merklicher Intensität neben dem Molekülpeak entsprechen einer CO- bzw. (CO + H[•])-Eliminierung; letztere verläuft aufgrund von metastabilen Peaks analog der (CS + H[•])-Eliminierung bei I und II in einem Zwei-Stufen-Prozess, wobei jedoch im Falle des Dibenzofurans ebenfalls ein metastabiler Peak für den direkten Übergang vorhanden ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch im Vergleich zur (CS + H[•])-Abspaltung: Während bei I und Benzothiophen⁶ zwei Wege dieser Eliminierung möglich sind (Schema A), tritt die Eliminierung von (CO + H[•]) ausschließlich in der Weise ein, dass zuerst CO und dann das Wasserstoffatom abgespalten werden.

Die (CS + H[•])- bzw. (CO + H[•])-Eliminierung liefert bei I (Abb. 1) bzw. V Ionen der Massen *m/e* 140 (M⁺-CS bzw. M⁺-CO) und 139 (M⁺-CS-H[•] bzw. M⁺-CO-H[•]). Dementsprechend ist das Intensitätsverhältnis von *m/e* 140 zu *m/e* 139 bei beiden Verbindungen gleich. Die analoge Erscheinung findet man bei dem Verbindungspaar Benzothiophen⁶ und Benzofuran (IV) in bezug auf die Peaks *m/e* 90 zu *m/e* 89.

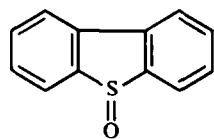
Man kann annehmen, dass die Peaks *m/e* 140 und 139 bei I deshalb niedriger sind, weil hier zusätzlich die Möglichkeit einer Schwefelabspaltung aus dem Molekülion (*m/e* 184) besteht, während bei V praktisch kein Sauerstoff eliminiert wird. Addiert man bei I die Höhe des Peaks *m/e* 152 (M⁺-S) zu der des Peaks *m/e* 139, so entspricht die Intensität des letzteren wiederum der des Fragments *m/e* 139 im Spektrum von V. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bruchstücke in beiden Fällen wahrscheinlich gleiche Struktur besitzen und die Sauerstoffheterocyclen (IV, V und auch III) ebenfalls nach dem für die Schwefelheterocyclen (I und II) angegebenen Weg fragmentieren, allerdings mit dem Unterschied, dass der Wasserstoff erst im zweiten Schritt eliminiert wird (Schema A, Weg a → b' → c).

Im Gegensatz zu den Schwefelheterocyclen treten in den Spektren der Sauerstoffheterocyclen IV und V die dem Verlust des Heteroatoms entsprechenden Fragmente M⁺-16 (M⁺-O) nur mit verschwindender Intensität auf. Dagegen besteht vielmehr eine starke Tendenz, über Umlagerungen CO zu eliminieren, was bei sauerstoffhaltigen Aromaten häufig beobachtet wird. Ein besonders prägnantes Beispiel dafür ist die Eliminierung von CO aus Nitronaphthalinen.¹⁰

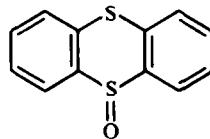
Im Phenothioxin (III) konkurrieren die beiden verschiedenartigen Heteroatome um die zur CS- bzw. CO-Abspaltung notwendige Umlagerungsreaktion. Der Sauerstoff ist, wie das Spektrum (Abb. 2) zeigt, eindeutig bevorzugt. Hat das Molekül den Schwefel verloren, dann kann es, wie auch direkt vom Molekülion aus, (CO + H[•]) eliminieren. In sehr geringem Ausmaße verliert das Fragment M-HCO (*m/e* 171) noch CS. Das dadurch entstehende CH-Bruchstück (als Naphthylium formulierbar) hat keine Tendenz mehr, einen weiteren Wasserstoff abzugeben.

Man kann also sagen, dass der Schwefel im Vergleich zum Sauerstoff im Ring schwächer gebunden und deshalb in höherem Maße atomar abgespalten werden kann.

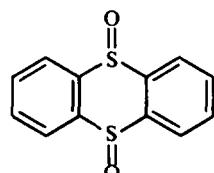
2. Cyclische aromatische Sulfoxide. Das massenspektrometrische Verhalten cyclisch aromatischer Sulfoxide ist bisher noch nicht untersucht worden. Wir haben deshalb die Verbindungen VI-IX vermessen. Die Monosulfoxide VI, VII und IX fragmentieren bevorzugt so, dass ein Dibenzothiophen- (*m/e* 184) oder Dibenzofuran-Kation (*m/e* 168) entsteht. Diese Ionen stellen in den Spektren von VI, VII und IX (Abb. 3, 4, 6) jeweils den 100%-Peak dar. Man kann also nicht allgemein von einer Neigung der Sulfoxide zur SO-Abspaltung sprechen, sondern muss auch die Stabilität der durch diese Abspaltung entstehenden Bruchstücke berücksichtigen. So ist beim



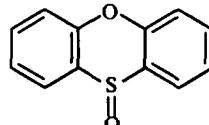
VI



VII



VIII



IX

Dibenzothiophensulfoxid (VI) das Dibenzothiophen-Kation wichtigstes Fragment (100 %-Peak), während alle übrigen auftretenden Massenpeaks nur eine sehr geringe relative Intensität (<12 %) besitzen (Abb. 3). Die metastabilen Peaks zeigen, dass bei VI keine einstufige SO-Abspaltung stattfindet, da die dem Biphenylen-Kation entsprechende Masse (m/e 152) aus dem Dibenzothiophen-Kation durch Schwefelabspaltung entsteht. Man könnte annehmen, dass dennoch ein direkter SO-Verlust vom Molekülion aus ohne Bestätigung durch einen metastabilen Peak auftritt. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Dibenzothiophen (Abb. 1) zeigt jedoch, dass der Biphenylen-Peak (m/e 152) von VI relativ zu I niedriger ist, so dass die direkte SO-Abspaltung wohl ausgeschlossen werden darf, da sie durch die Möglichkeit der Biphenylenbildung auf einem zweiten Weg eher zu höherer Intensität des Peaks m/e 152 führen sollte.

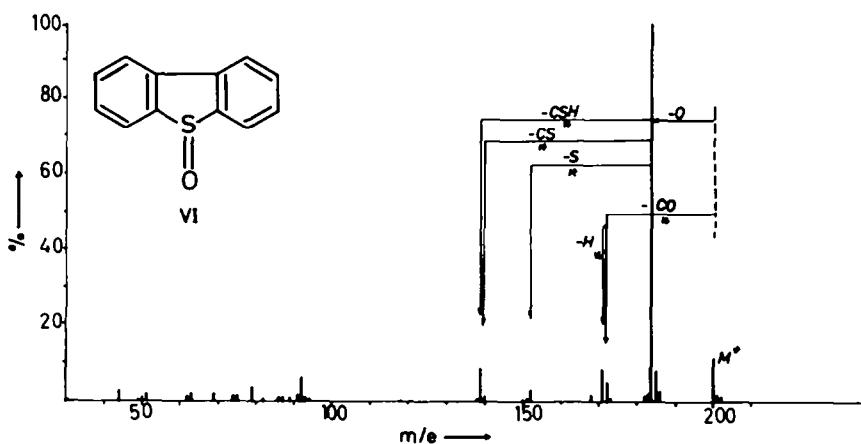
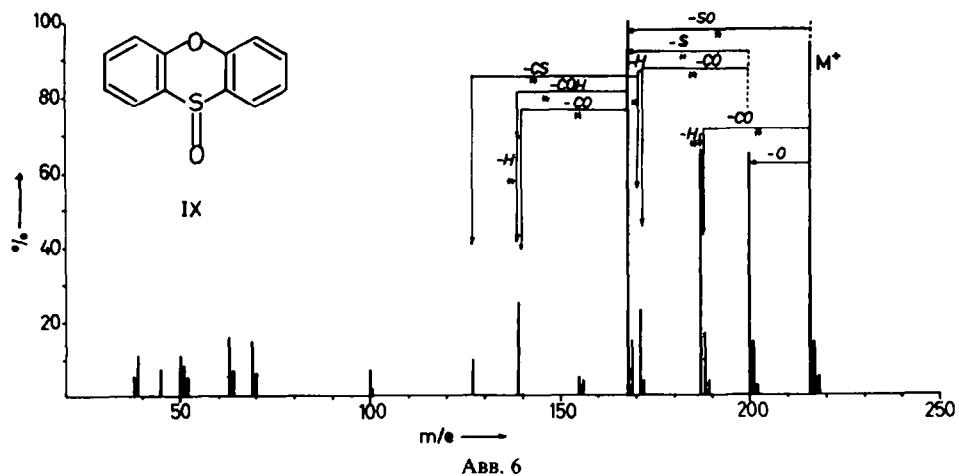
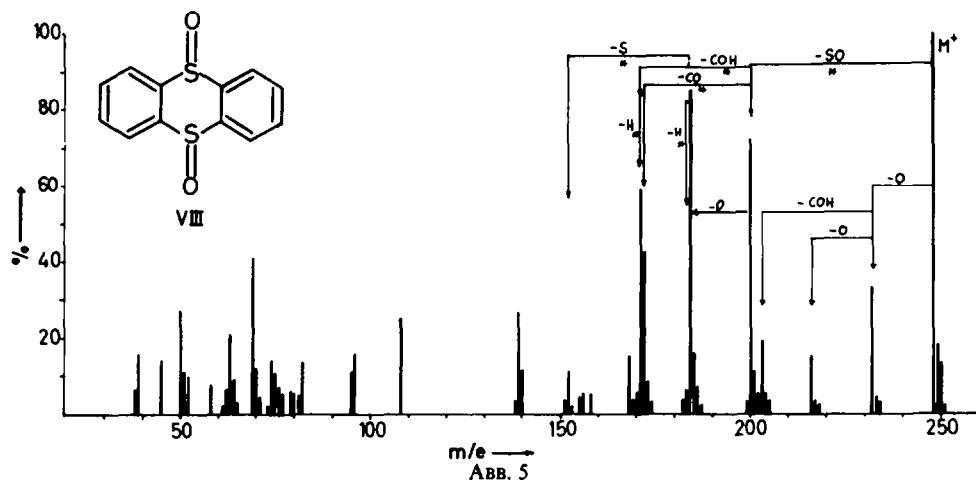
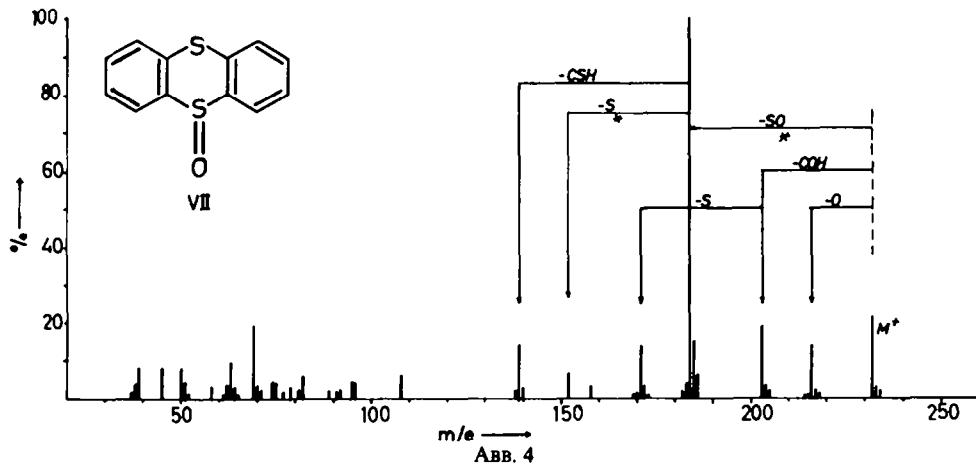
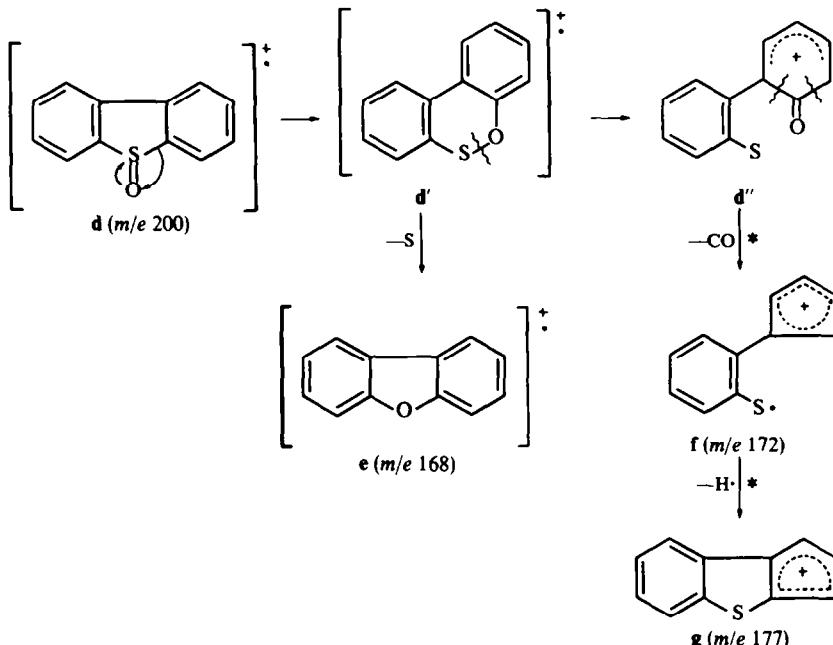


ABB. 3



Vom Dibenzothiophen-Kation aus tritt wieder die schon im ersten Teil beschriebene CS- bzw. (CS + H[·])-Abspaltung auf. Daneben findet sich aber auch eine vom Molekülion ausgehende CO- bzw. (CO + H[·])-Abspaltung. Sie kann über eine Umlagerungsreaktion, ähnlich der bei offenen Sulfoxiden postulierten,³ formuliert werden (Schema B).



SCHEMA B

Das intermediäre Auftreten eines durch Umlagerung entstehenden Ions **d'** wird durch den kleinen Massenpeak bei m/e 168 belegt, der dem Dibenzofuran-Kation (**e**) entspricht und in den Spektren von VI und VIII (Abb. 3 und 5) zu finden ist. **e** entsteht durch Schwefelabspaltung aus **d'**. Bei VII (Abb. 4) fehlt m/e 168 (**e**), weil hier die Eliminierung von SO direkt zum Dibenzothiophen-Kation (100%-Peak) führt und die genannte Umlagerung deshalb zurückgedrängt sein dürfte.

Die Verbindungen VII, VIII und IX mit 2 Heteroatomen im mittleren Ring verlieren SO und zeigen die (CO + H[·])- und CS- bzw. (CS + H[·])-Abspaltung. Aufälligerweise wird zunächst CO + H[·] und dann erst ein Schwefelatom eliminiert, was sich besonders gut am Spektrum von Thianthrenmonosulfoxid (VII) verfolgen lässt (Abb. 4).

Eine besonders grosse Zahl von Möglichkeiten, diese Umlagerungen auch an Fragmenten einzugehen (d.h. neben M^+ auch bei $M-O$, $M-S$) beobachtet man bei Phenothioxinsulfoxid (IX) (Abb. 6). Drei metastabile Peaks belegen diese Übergänge:

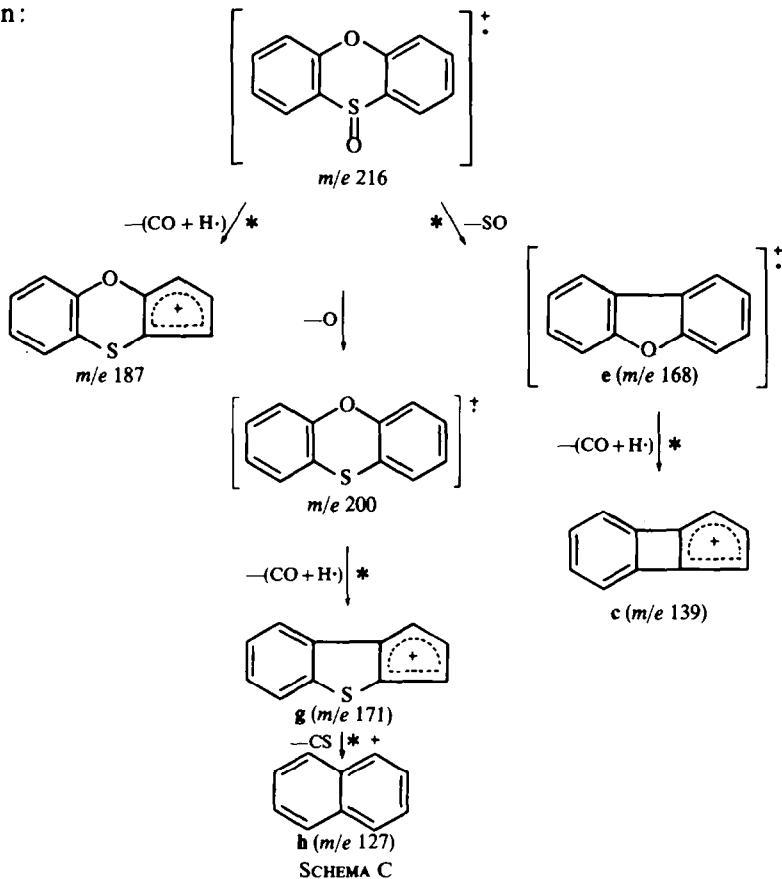
| | | | | |
|-------|-----|-------------------------------|-----|-----------------------------|
| M^+ | 216 | $\xrightarrow[-CO]{*}$ | 188 | (ber. 163·63, gef. 163–164) |
| | 188 | $\xrightarrow[-H^{\cdot}]{*}$ | 187 | (ber. 186·01, gef. 188·0) |

| | | | | |
|------------|-----|------------------------------|-----|---------------------------|
| $(M-O)^+$ | 200 | $\xrightarrow[-CO]{*}$ | 172 | (ber. 197.92, gef. 178.0) |
| | 172 | $\xrightarrow[-H]{*}$ | 171 | (ber. 170.01, gef. 170.0) |
| $(M-SO)^+$ | 168 | $\xrightarrow[-CO]{*}$ | 140 | (ber. 116.67, gef. 116.7) |
| | 140 | $\xrightarrow[-H]{*}$ | 139 | (ber. 138.01, gef. 138.0) |
| | 168 | $\xrightarrow[-(CO + H)]{*}$ | 139 | (ber. 115.01, gef. 115.0) |

Der erste dieser Zerfälle ($M^+ - CO - H^+$) schliesst den Sauerstoff der Sulfoxid-gruppe ein, denn er wird auch bei VII beobachtet, das keinen Ringsauerstoff bestitzt.

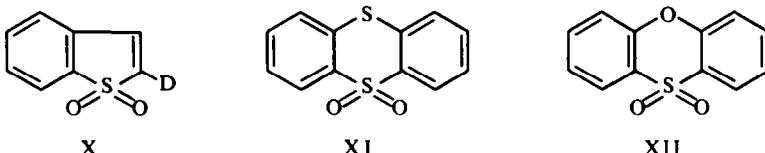
An den beiden folgenden Fragmentierungen von IX ist jedoch der Ringsauerstoff beteiligt. Dies geht daraus hervor, dass vom Fragment m/e 200 ab der weitere Zerfall mit dem des Phenothioxins (Abb. 2) übereinstimmt. Dazu kommt noch eine weitere Umlagerung von Fragment m/e 171 ($M-O \cdot HCO$) aus, die eine CS-Eliminierung zur Folge hat und zum Bruchstück $C_{10}H_7^+$ (g → h) führt.

Das nachstehende Zerfallsschema soll die Umlagerungsmöglichkeiten veranschaulichen:



Vergleicht man die Spektren von IX und III (Abb. 6 und 2), so fällt auf, dass die Abspaltung von SO bei IX gegenüber der Abspaltung von S bei III, die beide das Dibenzofuran-Kation (m/e 168) liefern, stark begünstigt ist.

3. *Cyclische aromatische Sulfone*. Das Fragmentierungsverhalten cyclischer aromatischer Sulfone ist bereits an zwei Beispielen, dem Benzothiophensulfon⁶ und



Dibenzothiophensulfon,^{3,5} untersucht worden. Überraschend ist dabei, dass diese Verbindungen praktisch kein SO_2 eliminieren. Stattdessen tritt eine Umlagerung mit anschliessender CO- und SO-Abspaltung ein. An die CO-Abspaltung schliesst sich im allgemeinen eine Wasserstoffabspaltung an.

Um beim Benzothiophensulfon zu entscheiden, welcher Wasserstoff daran beteiligt ist, wurde Benzothiophensulfon in α -Stellung zum Schwefel deuteriert (X, Abb. 7). Dies lässt sich auf einfache Weise durch basenkatalysierten Austausch erreichen ($\text{D}_2\text{O}/\text{Pyridin}$). Vermutlich wird dieser Austausch durch die Acidität des α -ständigen Wasserstoffes, der auf den induktiven Effekt der SO_2 -Gruppe zurückzuführen ist, ermöglicht. Bemerkenswert ist die Selektivität, mit der Benzothiophensulfon in α -Stellung deuteriert wird ($\alpha\text{-d}_1$ -Gehalt > 95%). Die Struktur von X ergibt sich aus seinem NMR-Spektrum. Im Vergleich zu Benzothiophensulfon, bei dem die beiden olefinischen Protonen des Fünfringes ein AB-System bilden (zwei Doublets bei $\tau = 2.76$ und 3.29 , $J = 7$ Hz), zeigt X nur noch ein Singulett bei $\tau = 2.78$. Wir ordnen dieses Singulett dem β -Proton zu, da im Spektrum von Benzothiophensulfon nur das Doublet bei teiferem Feld ($\tau = 2.76$) erwartungsgemäss eine geringe "long range"-Kopplung ($J = 0.7$ Hz) mit einem Proton des aromatischen Kernes zeigt.

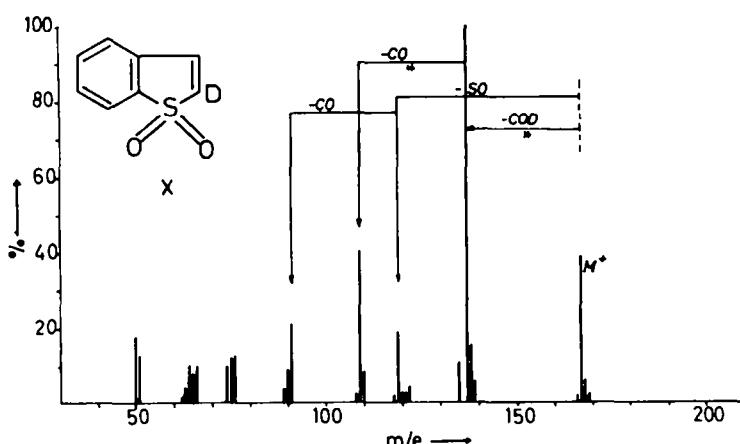


ABB. 7

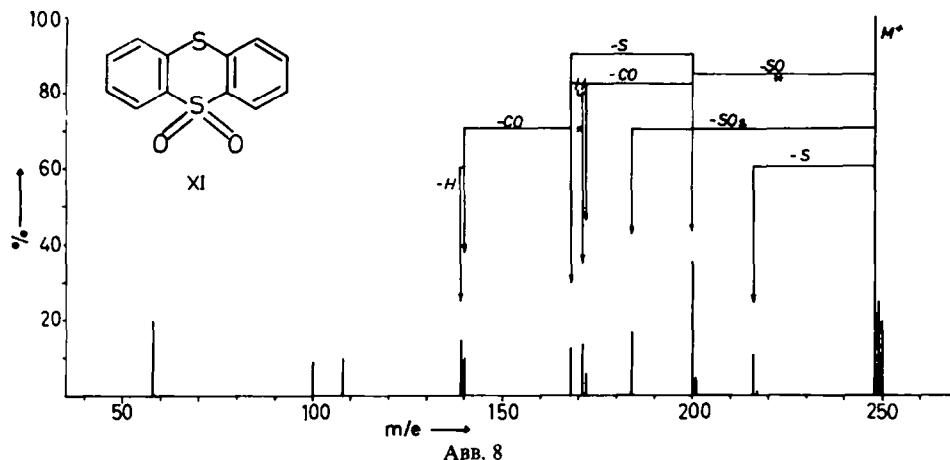


ABB. 8

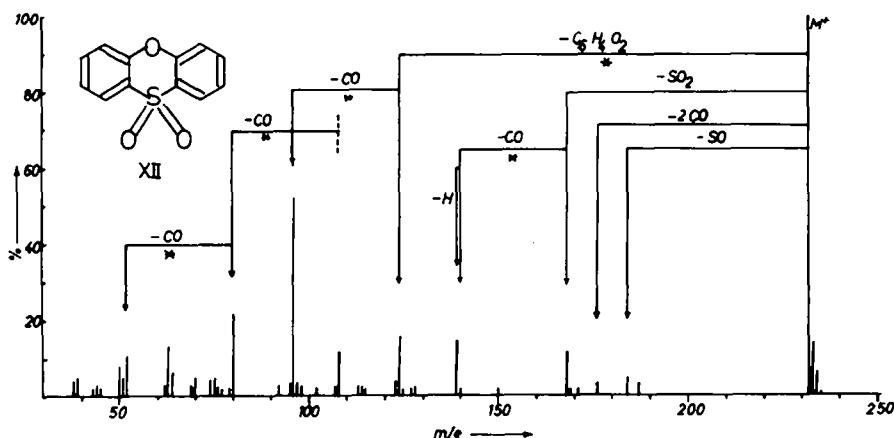
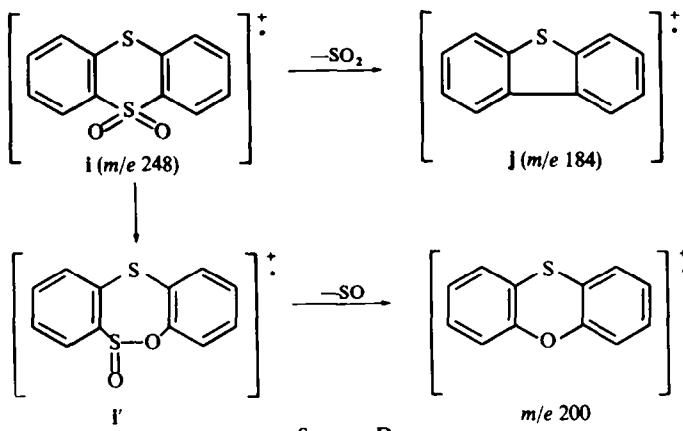


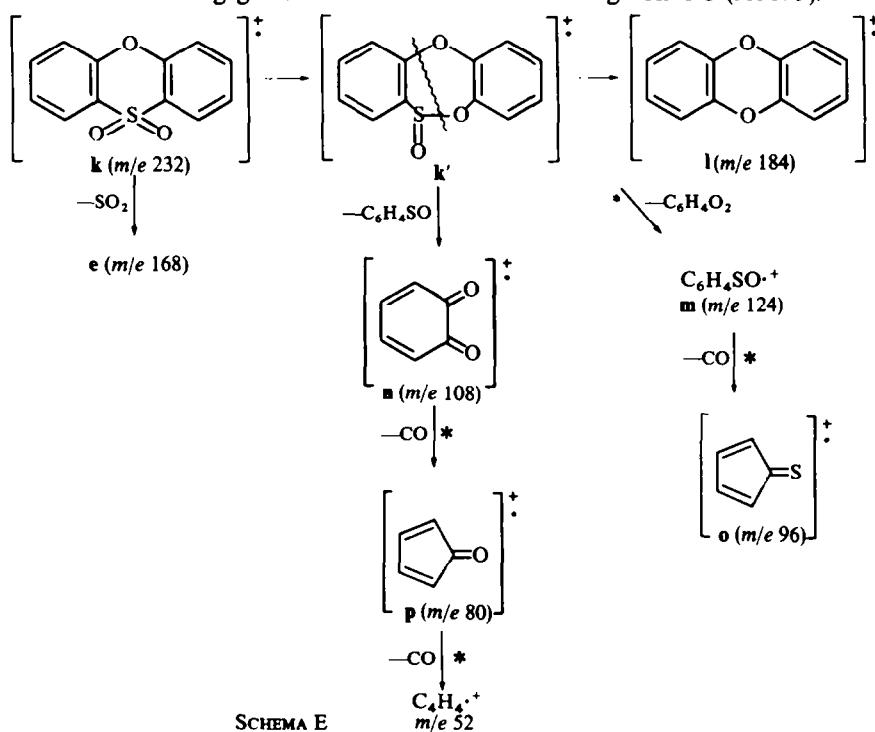
ABB. 9

Die durch $(\text{CO} + \text{H}\cdot)$ - bzw. $(\text{CO} + \text{H}\cdot)^+$ und CO-Verlust entstehenden Fragmente liegen im Spektrum der deuterierten Substanz X jeweils bei der gleichen Masse wie im Spektrum der nichtdeuterierten, das der SO-Abspaltung entsprechende Fragment ist dagegen um eine Einheit nach höherer Masse verschoben. Es wird demnach bei X ausschliesslich $\text{CO} + \text{D}\cdot$ anstelle von $\text{CO} + \text{H}\cdot$ eliminiert, d.h. das zum Schwefel α -ständige Wasserstoff-atom wird bei der Umlagerungsreaktion mit abgespalten.

Ein interessantes Beispiel im Rahmen der cyclischen aromatischen Sulfone stellt das Thianthrenmonosulfon (XI) dar. Infolge des zweiten Heteroatoms tritt hier bereits eine merkliche SO_2 -Abspaltung ($i \rightarrow j$) auf (m/e 184 in Abb. 8). Ausserdem sollte bei XI die Umlagerung ($i \rightarrow i'$) mit anschliessender SO-Eliminierung zum Phenothioxin-Kation (m/e 200) führen. Tatsächlich entspricht die Fragmentierung von XI unterhalb m/e 200 der des Phenothioxins (Abb. 2).



Wenn bei XI die Schwefel- durch eine Sauerstoffbrücke ersetzt wird, so gelangt man zum Phenothioxinsulfon (XII). Das Fragmentierungsverhalten von XII (Abb. 9) weicht überraschenderweise stark von XI ab. Die meisten Fragmentierungen verlaufen über das umgelagerte Molekülion **k'**. Lediglich die SO_2 -Abspaltung kann man direkt vom Molekülion **k** aus formulieren (**k** → **e**). Das Bruchstück *m/e* 176 entsteht merkwürdigerweise durch doppelte CO-Abspaltung (vermutlich aus Molekülion **k'**). Außerdem eliminiert **k'** ein SO_2 -Molekül (**k'** → **l**). Die Fragmente *m/e* 108 (**n**) und 124 (**m**) können gebildet werden, wenn **k'** im mittleren Ring auseinanderbricht. Sie zerfallen erwartungsgemäß weiter unter Eliminierung von CO (Abb. 9).



Von allen diskutierten Fragmenten liegen Hochauflösungsmessungen vor.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Massenspektren wurden am MS-9 der Firma Associated Electrical Industries Ltd., Manchester, aufgenommen. Die Substanzen wurden durch das Direkteinlasssystem eingeführt, wobei die Temperatur der Ionenquelle 250° und die Anregungsenergie 70 eV betrug. Die exakten Massenmessungen wurden bei einem Auflösungsvermögen von 10,000 (10% Taldefinition) und mit Heptacosfluortributylamin als Vergleichssubstanz durchgeführt.

Dibenzothiophensulfoxid (VI)¹¹ wurde aus Dibenzothiophen durch 15-stündiges Kochen mit 18% HNO₃ hergestellt.¹² Thianthrenmonosulfon (VIII)¹³ und Phenothiozinsulfon (XII)¹⁴ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Verbindungen I, II, III, IV, V sind aus dem Handel bezogen. 2-Deutero-benzothiophensulfon (X): 20 mg Benzothiophensulfon¹⁵ werden in ca. 50 µl Pentadeutero-pyridin gelöst, mit 50 µl D₂O versetzt und 90 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt.

Zur Messung des Massenspektrums wird ein Teil der Probe auf das Keramikstäbchen der Einführungs-sonde gegeben. Nach Verdunsten des Lösungsmittels und des D₂O konnte das Spektrum aufgenommen werden. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums wird ein grösserer Ansatz (100 mg Benzothiophensulfon) mit Deuterochloroform extrahiert und dann mit TMS als innerem Standard gemessen.

Danksagung—Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung des Massenspektrometers, Herrn Professor Dr. Eugen Müller für finanzielle Förderung und Herrn Dr. W. Rundel für die Überlassung der Substanzen III, VII, VIII und IX.

LITERATUR

- ¹ A. Quayle, *Chimia Colloquium Spectroscopicum Internationale* VIII, S. 259 (1959).
- ² S. Meyerson, H. Drews und E. K. Fields, *Analyt. Chem.* **36**, 1294 (1964).
- ³ J. H. Bowie, D. H. Williams, S. O. Lawesson, J. Madsen, C. Nolde und G. Schroll, *Tetrahedron* **22**, 3515 (1966).
- ⁴ R. T. Aplin und K. Bailey, *J. Chem. Soc. (B)* 513 (1967).
- ⁵ E. K. Fields und H. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2836 (1966).
- ⁶ Q. N. Porter, *Austr. J. Chem.* **20**, 103 (1967).
- ⁷ H. Lynton und E. G. Cox, *J. Chem. Soc.* 4886 (1956).
- ⁸ J. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **30**, 263 (1967); H. Budzikiewicz, F. v. d. Haar und H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann.* **701**, 23 (1967).
- ⁹ C. S. Barnes und J. L. Occolowitz, *Austr. J. Chem.* **24**, 1602 (1959).
- ¹⁰ J. H. Beynon, B. E. Job und A. E. Williams, *Z. Naturforsch.* **21a**, 210 (1966).
- ¹¹ A. Grew, G. Medena und P. E. Todesco, *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 671 (1960).
- ¹² F. Kraft und R. E. Lyons, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 441 (1896).
- ¹³ K. Fries und W. Vogt, *Liebigs Ann.* **381**, 323 (1911).
- ¹⁴ H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* 520 (1928).
- ¹⁵ M. Lanfry, *C.R. hebdo. Séances Acad. Sci.* **154**, 519 (1912).