

## SKELETTUMLAGERUNGEN UNTER ELEKTRONENBESCHUSS—III BENZOTRIAZINONE UND 1,3-DIPHENYLTRIAZENE

C. WÜNSCHE\*, G. EGE, E. BEISIEGEL und F. PASEDACH

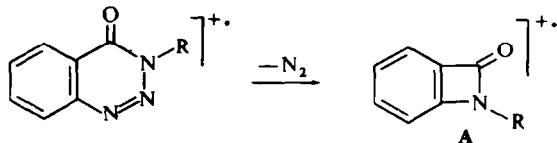
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 17 August 1969; Received in the UK for publication 18 August 1969)

**Zusammenfassung**—Durch Appearance-Potential-Messungen wird für das Produkt der primären Stickstoffabspaltung aus 3-Phenyl-naphthotriazinon eine Vierringstruktur ausgeschlossen. Die Fragmentierung einiger 3-Phenyl-benzotriazinone und vergleichbarer 1,3-Diphenyltriazene wird durch hochaufgelöste Messungen und  $^{15}\text{N}$ -Markierung untersucht. Die Methanoleliminierung aus orthosubstituierten Benzoesäuremethylestern ist über Sechs- und Siebenringe, nicht aber über Achtring-Übergangszustände möglich.

**Abstract**—Appearance potential measurements excluded a 4-membered ring structure of the  $(\text{P}—\text{N}_2)^+$ -ion in 3-phenylnaphthotriazinone. The fragmentation of some 3-phenylbenzotriazinones and 1,3-diphenyltriazenes was studied by high resolution measurements and  $^{15}\text{N}$ -labeling technique. *ortho*-Substituted methanoates eliminate methanol in 6- and 7-membered ring transition states, but not in 8-membered transition states.

Die Fragmentierung von Benzotriazinonen ist durch die primäre Abspaltung eines Stickstoffmoleküls charakterisiert.<sup>2</sup> Für das resultierende Fragmention wurde eine Vierringstruktur (A) angenommen.



Bei der Untersuchung einiger 3-Aryltriazinone (1–5) hatten wir im Falle des 3-Phenyl-naphthotriazinons **2** die Möglichkeit, durch Vergleich mit N-Phenyl-naphtho[2.3-*b*]azetinon **6**<sup>3</sup> die Richtigkeit dieser Annahme zu klären.

Die Massenspektren beider Verbindungen sind sehr ähnlich (Abb. 1). Auch die hochaufgelösten Messungen ergaben für alle untersuchten Ionen ( $\geq 0.5\% \text{ TI}$ ) analoge Elementarzusammensetzungen (Tabelle 1). Die mit 31.0%  $^{15}\text{N}$  in 3-Stellung markierte Verbindung **1a** bestätigt, dass in allen stickstoffhaltigen Fragmentionen ausschließlich das Stickstoffatom aus der 3-Stellung des Triazinonrings enthalten ist. Unterschiede bestehen nur hinsichtlich der Intensitäten, insbesondere zwischen **2** und **6** bei den Ionen  $a_2$  und  $b_2$  im Vergleich zu  $b_6$ , ferner bei  $c, c'$  und  $h$ . Sie rechtfertigen jedoch noch nicht die Annahme unterschiedlicher Strukturen für  $b_2$  und  $b_6$ .

\* Neue Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

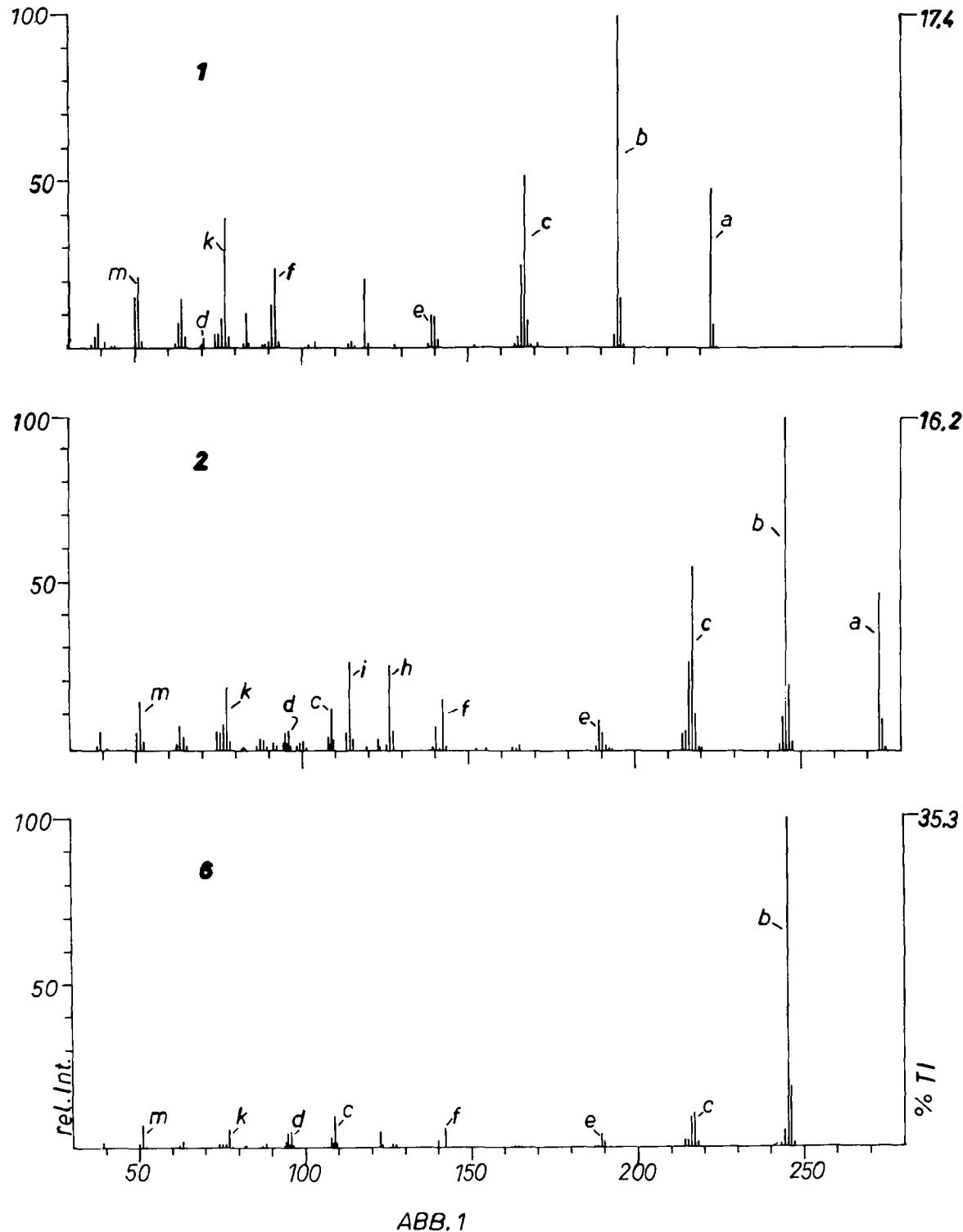


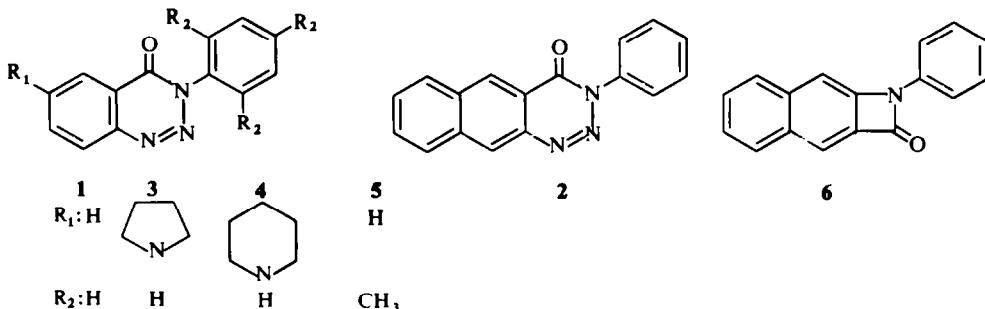
ABB. 1

Zur endgültigen Klärung wurden deshalb energetische Messungen an **2** und **6** durchgeführt. Für die Appearance-Potentiale (AP) von  $b_2$  und  $b_6$  gilt:<sup>4</sup>

$$AP_{(b_2)} = \Delta H_f(b_2) + \Delta H_{f(N_2)} - \Delta H_{f(M_2)} + E_2$$

$$AP_{(b_6)} = \Delta H_f(b_6) - \Delta H_{f(M_6)} + E_6$$

wobei  $\Delta H_f$  die Bildungsenthalpie,  $M$  das ungeladene Molekül und  $E$  mögliche kinetische Überschussenergie darstellt. Die Bildungsenthalpien von **2** und **6** wurden nach Pauling<sup>5</sup> berechnet. Das Ergebnis der Rechnung und der AP-Messungen ist in Tabelle 2 zusammengefasst.



Auch wenn man annimmt, dass die Überschussenergien  $E_2$  und  $E_6$  stark unterschiedlich sind und die kinetische Verschiebung<sup>6</sup> gross ist, können diese Ursachen nicht allein für die Differenz von 132,5 kcal/Mol für  $b_2$  und  $b_6$  verantwortlich sein. Deshalb müssen den Ionen  $b_2$  und  $b_6$  verschiedene Strukturen zukommen, d.h. die  $N_2$ -Abspaltung aus dem Triazinon führt nicht zu einem Vierring-Ion.

Die nachfolgende CO-Eliminierung zu  $c_2$  setzt eine Skeletumlagerung voraus, ebenso die Abspaltung von Isonitril zu  $f_2$ , die dem HCN-Verlust aus dem ( $M-28$ )-Ion des unsubstituierten Benzotriazinons entspricht.<sup>2</sup>

Der Hauptabbauweg der 3-Phenyl-triazinone ist in Schema 1 zusammengefasst. Bei den Verbindungen **3** bis **5** wird dieser Weg nach der primären  $N_2$ -Eliminierung von den Spaltungen der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  überlagert (Tabelle 3). **3** und **4** verlieren Alkylradikale und Olefine aus  $R_1$  (Schema 2 und 3), **5** ebenfalls von  $b$  ausgehend ein Methylradikal zum base peak  $m/e$  222 (Schema 4)\*. Die Skeletumlagerungen zu  $c$ ,  $c'$  und  $f$  werden weitgehend unterdrückt, während die HCN-Abspaltung schon vor der CO-Eliminierung stattfindet. Das starke Ansteigen von  $b'$  im Vergleich zu  $b$  zeigt, dass der Wasserstoff bevorzugt aus den Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  unter Bildung eines Ammonium- (bei **3**, **4**) bzw. chinoiden Ions (bei **5**) abstrahiert wird.

Bei der Bildung von  $h$  aus  $b_5$  verbleibt wie bei **1** die Ladung nur zum kleineren Teil auf dem Benzolkern, wesentlich intensiver ist das Isocyanat-Ion  $m/e$  161 (Schema 4).

Zur Frage der Struktur des ( $M-N_2$ )-Ions bei Triazinonen ist es aufschlussreich, dass auch das Triazenderivat **7**, das formal das Produkt einer Methanoladdition an **1** ist, die gleiche schrittweise  $N_2$ - und CO-Eliminierung zeigt (Schema 5). Für die mit einem Stern markierten Fragmentierungsschritte wurden metastabile Peaks gefunden).

\* Alle angegebenen Fragmentionen sind hochauflöset kontrolliert.

TABELLE 1\*. ELEMENTARZUSAMMENSETZUNGEN UND INTENSITÄTEN DER WICHTIGSTEN IONEN IM MASSENSPEKTRUM DER VERBINDUNGEN 1, 2 UND 6

Ion	Elementarzus.	1		2 und 6		2		6	
		<i>m/e</i>	% TI	Elementarzus.	<i>m/e</i>	% TI	% TI	% TI	% TI
a	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	223	8.43	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	273	7.63			
b	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO	195	17.4	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO	245	16.0	35.0		
					122.5	0.57	2.01		
b'	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> NO	194	0.65	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> NO	244	1.58	1.90		
c	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	167	8.53	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	217	8.25	3.28		
		83.5	1.82		108.5	2.06	3.46		
c'	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N	166	4.28	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N	216	4.22	3.39		
c''	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N	165	0.56	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N	215	0.81	0.78		
					107.5	0.60	1.20		
c'''	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N	164		C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N	214	0.75	0.99		
d	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N	70.5	0.52	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N	95.5	0.93	1.66		
d'	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N	140	1.00	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N	190	0.65	0.60		
e	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub>	139	1.55	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	189	1.41	1.30		
					94.5	0.86	1.59		
f	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	92	4.03	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O	142	2.60	2.36		
g	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	90		C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N	140	1.20	0.86		
h	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	(1.57)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	126	4.20	0.56		
i	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	64	(2.53)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub>	114	4.30	3.28		
i'	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	63	(1.37)	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub>	113	0.88	1.02		
j	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	38	(0.65)	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	88	0.47	0.49		
j'	C <sub>3</sub> H	37		C <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	87	0.58	0.39		
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	6.75			3.09	2.06		
k'	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	(1.57)			1.25			
l	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	64	(2.53)			0.60			
l'	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	63	(1.37)			1.17	0.86		
m	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	51	3.63			2.40	2.42		
m'	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	50	2.69			0.94	0.53		
n	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	39	1.34			0.93	0.64		

\* Bei Peaks mit mehreren Bildungsmöglichkeiten sind die Intensitätsangaben in Klammern gesetzt.

TABELLE 2. BILDUNGSENTHALPIEN UND APPEARANCE-POTENTIALE BEI DEN VERBINDUNGEN 2 UND 6

	<i>AP<sub>(b)</sub></i> eV	<i>H<sub>f(b)</sub></i> kcal/Mol	<i>H<sub>f(b)</sub></i> kcal/Mol
2	9.45	217.7	162.8
6	7.5	172.8	75.2

SCHEMA 1:

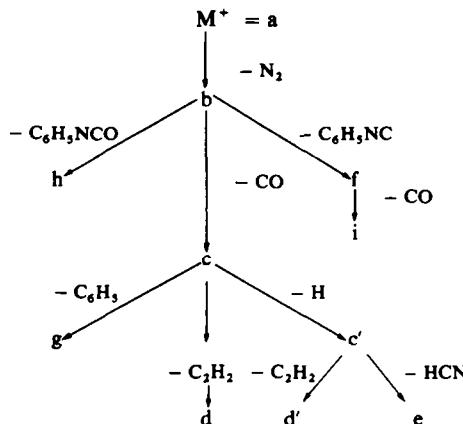
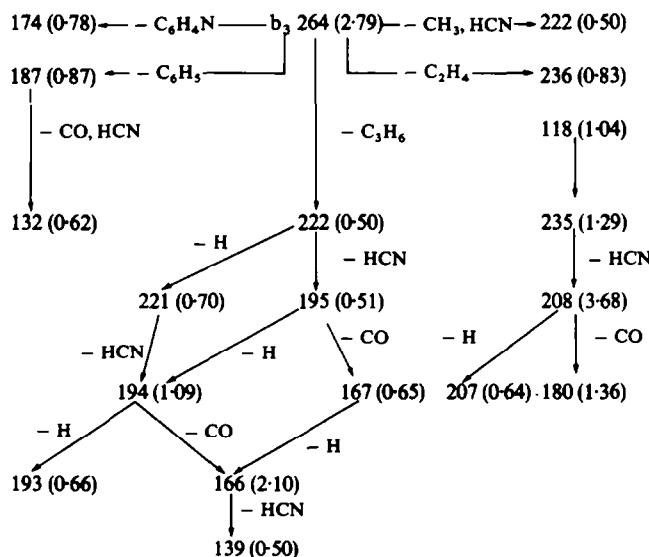


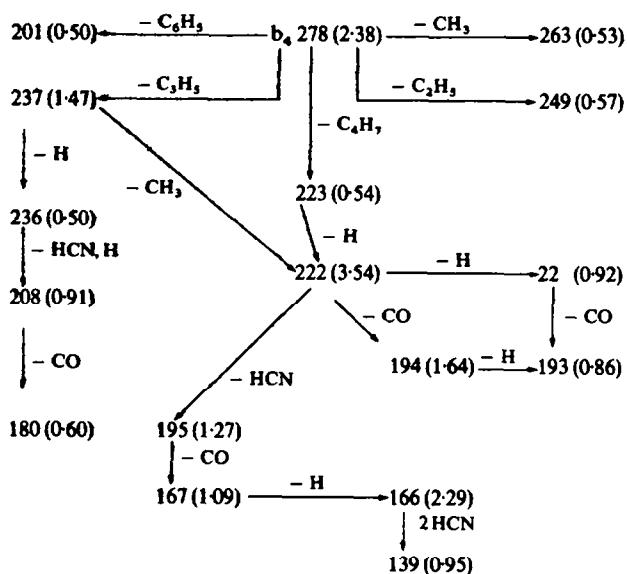
TABELLE 3. MASSENZAHLEN UND INTENSITÄTEN DER CHARAKTERISTISCHEN TRIAZINON-FRAGMENTE BEI DEN VERBINDUNGEN 3 BIS 5

	[3]		[4]		[5]	
	$m/e$	% TI	$m/e$	% TI	$m/e$	% TI
a	292	10.5	306	9.07	265	9.42
b	264	2.79	278	2.38	237	4.04
	132	0.51	139			
b'	263	11.6	277	11.1	236	3.46
b''	262	0.92	276	1.11	235	
c	236		250		208	2.07
c'	235	1.49	249	1.19	207	
b	145	1.15	159	0.82	76	1.29
b'	144	1.34	158	1.12	75	

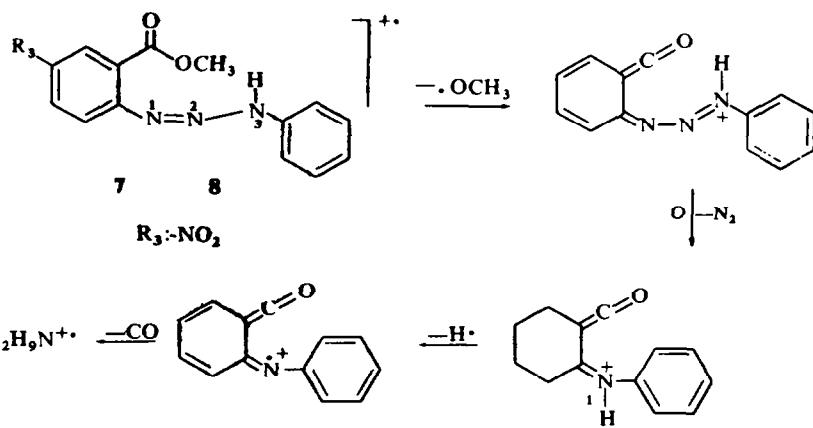
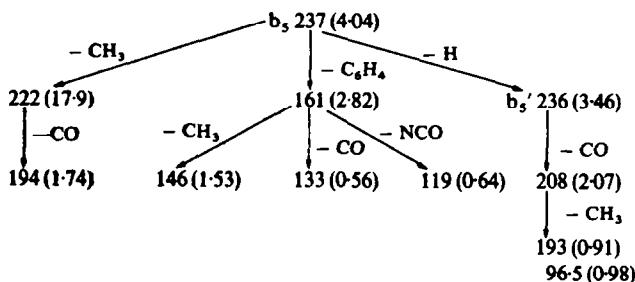
SCHEMA 2:



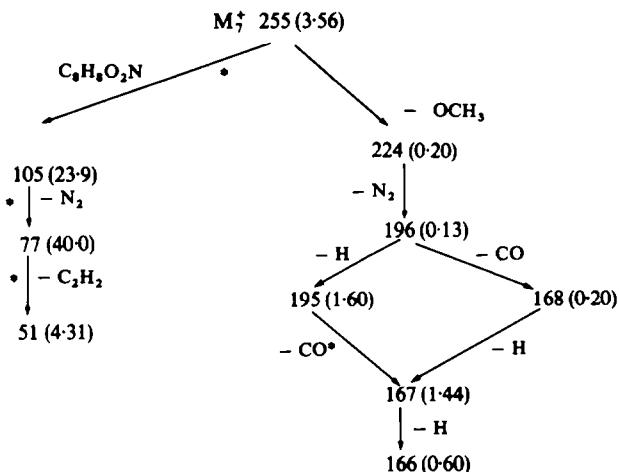
SCHEMA 3:



SCHEMA 4:

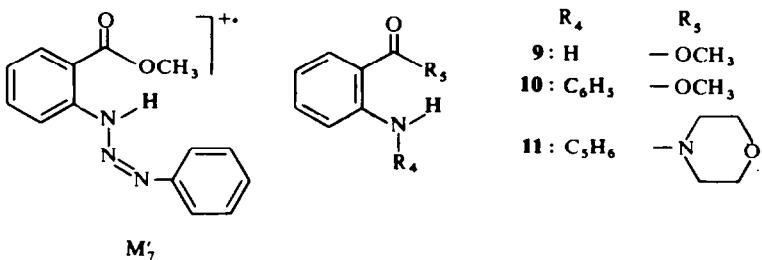


SCHEMA 5:



Der abgespaltene Stickstoff enthält quantitativ das N-Atom der 3-Stellung, wie die mit 31.0%  $^{15}\text{N}$  markierte Verbindung **7a** zeigt: das Intensitätsverhältnis der Peaks bei  $m/e 196/195$  beträgt 0.22 bei **7** und 0.21 bei **7a**. Eine solche Arylwanderung unter Abspaltung der Brückenglieder ist bei vielen Bisarylverbindungen beobachtet worden.<sup>7</sup> Insbesondere verliert auch Azobenzol  $\text{N}_2 + \text{H}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ).<sup>8</sup>

Der Hauptabbauweg von **7** liefert das Phenylazonium-Ion. Ein metastabiles Peak führt zu der Annahme, dass dieses Ion zumindest partiell direkt aus dem Molekeliion entsteht. Im Spektrum von **7a** ist die  $^{15}\text{N}$ -Markierung quantitativ in dem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ -Ion enthalten, die Spaltung setzt demnach an der ursprünglichen  $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung ein. Eine Tautomerisierung zu  $M'_7$  ist jedoch unwahrscheinlich, da ein solches Molekeliion nicht  $\text{OCH}_3$ , sondern  $\text{HOCH}_3$  verlieren müsste, wie das Spektrum des Anthranilesters **9**<sup>9</sup> und seiner Derivate **10** und **11** zeigt (Tab. 4). Das völlige Fehlen eines ( $M-32$ )-Ions bei **7** lässt darauf schliessen, dass als Übergangszustände der Methanoleliminierung aus orthosubstituierten Benzoesäureestern zwar Sechs-<sup>10</sup> und Sieben-,<sup>11</sup> nicht aber Achtringe möglich sind.



Es bleiben zwei Erklärungsmöglichkeiten: entweder ist die Bildung des Phenyl-diazonium-Ions eine rasche Folgereaktion der  $\cdot\text{OCH}_3$ -Abspaltung, so dass für beide Schritte ein gemeinsamer metastabiler Peak gefunden wird,<sup>12</sup> oder aber der Übergangszustand hat eine dritte, von M<sub>7</sub> und M'<sub>7</sub> abweichende Struktur.

Bei **8** verstärkt die Nitrogruppe noch den Hauptabbauweg: die durch  $\cdot\text{OCH}_3$ -, N<sub>2</sub><sup>-</sup> oder NO- und NO<sub>2</sub>-Abspaltung gebildeten Ionen bleiben alle unter 0·15 TI.

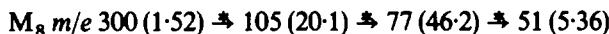


TABELLE 4

	<b>7</b>		<b>8</b>		<b>9</b>		<b>10</b>		<b>11</b>	
	<i>m/e</i>	% TI								
M	255	3.56	300	1.52	151	19.9	227	21.2	282	16.3
M-R <sub>3</sub>	224	0.20	269	0.12	120	5.86	196	1.19	196	13.8
M-HR <sub>3</sub>	223	—	268	—	119	28.5	195	32.9	195	28.0

## EXPERIMENTELLES

Die einfach-aufgelösten Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4-Gerät mehrfach in verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen registriert. Zur Bestimmung des Totalionenstroms wurden alle Peaks  $\geq 0\cdot1\%$  relater Intensität von *m/e* 15 bis M + 3 addiert. Den Intensitätsangaben im Text liegt das reine <sup>12</sup>C-Spektrum zugrunde, während die Abbildung unkorrigierte Spektren zeigt.

Alle Substanzen wurden bei 70, 17 und 12 eV vermessen; der Diskussion liegen die 70 eV-Spektren zugrunde, der <sup>15</sup>N-Gehalt wurde den 12 eV-Spektren entnommen.

Bei einem Kathodenstrom von rd. 3 A betrug die Emission 20  $\mu\text{A}$ . Verbindung **9** wurde über das auf 100°C geheizte Gaseinlass system der Ionenquelle AN 4 zugeführt, die eine Temperatur von 150° hatte.

Alle übrigen Verbindungen wurden in einer 1:1-Mischung mit Aktivkohle über die Vakuumschleuse in die Festkörperionenquelle TO 4 eingebracht und bei ca. 100–120° vermessen.

Die Appearance-Potentiale wurden durch Aufnehmen der Ionenausbeutekurven (Ionenquelle TO 4, Blendenspannung 0 Volt) gegen Benzol und Fluoren als Standard mit einer Genauigkeit von 0·1 eV (semi-logarithmische Extrapolation) bestimmt. Die hochaufgelösten Aufnahmen wurden mit einem CEC 110 B-Gerät gemacht. Die Auflösung betrug rd. 20,000 (10% Tal). Die Massenbestimmung erfolgte durch "peak matching" oder nach Photoplattenaufnahme mit dem Leitz-Plattenauswertegerät bei einer Abweichung von jeweils ca. 5 ppm. Die Benzotriazinone **1**, **2** und **5** und die Verbindung **7** wurden nach Mehner<sup>13</sup> und l.c.<sup>14</sup> hergestellt, die Verbindungen **3**, **4** und **8** nach l.c.<sup>15</sup>, **10** und **11** nach l.c.<sup>16</sup> und **6** nach l.c.<sup>3</sup>.

## LITERATUR

- Teil II: C. Wünsche, A. Sachs und W. Mayer, *Tetrahedron* **25**, 73 (1969), zugleich 4. Mitteilung über Ringspaltung cyclischer Azoverbindungen, III. Mitteilung l.c.<sup>14</sup>.
- J. C. Tou, L. A. Shadoff und R. H. Rigterink, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 355 (1969).
- G. Ege und E. Beisiegel, *Angew. Chem.* **80**, 316 (1968).
- R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 137 (1969).
- L. Pauling *Die Natur der Chemischen Bindung*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1968).
- W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **30**, 191 (1959).
- P. C. Wszolek, F. W. McLafferty und J. H. Brewster, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 127 (1968).
- J. H. Bowie, G. E. Lewis und R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. B*, 621 (1967).
- K. Biemann, *Angew. Chem.* **74**, 102 (1962).
- F. W. McLafferty und H. S. Gohlke, *Analyt. Chem.* **31**, 2076 (1959); G. Spiteller, *Mh. Chem.* **92**, 1147 (1961).

- <sup>11</sup> T. Aczel und H. E. Lumpkin, *Analyt. Chem.* **33**, 386 (1961).
- <sup>12</sup> K. R. Jennings, *Chem. Comm.* 283 (1966); H. Budzikiewicz, F.v.d. Haar, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann.* **701**, 23 (1967).
- <sup>13</sup> H. Mehner, *J. prakt. Chem.* [2] **63**, 263 (1901).
- <sup>14</sup> G. Ege und P. Pasedach, *Chem. Ber.* **101**, 3089 (1968).
- <sup>15</sup> G. Ege und E. Beisiegel, unveröffentlicht, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>16</sup> G. Ege, *Chem. Ber.* **101**, 3079 (1968).