

ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE BILDUNG VON BENZTHIAZOLIUM-IONEN  
 AUS THIOFORMANILIDEN DURCH INTRAMOLEKULARE SUBSTITUTION

W. Walter, R. F. Becker und H. F. Grützmacher

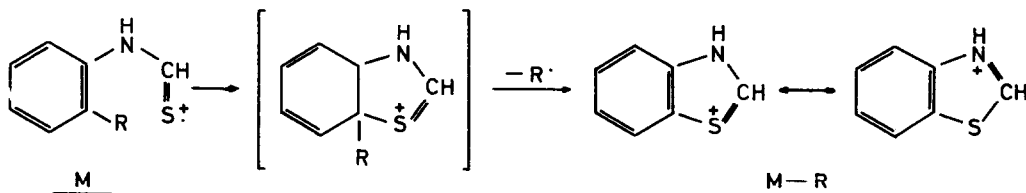
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Received in Germany 2 May 1968; received in UK for publication 8 May 1968)

Kürzlich berichteten R. H. Shapiro und Mitarbeiter<sup>1)</sup> über die Bildung von M-H-Ionen in den Massenspektren von N-Phenylthioharnstoffen. Es wurde angenommen, daß diese Ionen durch die Abspaltung eines H-Atoms aus dem Phenylkern entstehen. Im Verlauf einer Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von Thioformaniliden wurde jetzt beobachtet, daß die Massenspektren dieser Verbindungen einen erheblich größeren Peak von Ionen des Typs M-H besitzen als die N-Phenylthioharnstoffe. Diese Ionen entstehen mit gleich großer Intensität auch im Massenspektrum des Thioacetanilids, so daß bei den Thioformaniliden bei dieser Fragmentierung ein H-Atom von der Phenylgruppe und nicht von der Thioformyl-Gruppe abgespalten werden muß. Dies wird bewiesen durch die Massenspektren des Thioedeuteroformanilids, des Thioformanilids-d<sub>5</sub> und des Thioformanilids-d<sub>3</sub>-(2, 4, 6). Bei der ersten Verbindung tritt nur ein kleiner Peak der Ionen M-D auf, während sich bei den beiden anderen Verbindungen die Intensitäten der Ionen M-H und M-D etwa wie 1 : 3 verhalten.

Die Intensitätssumme der Ionen M-H und M-D ist bei den am Phenylkern deuterierten Verbindungen deutlich geringer als bei der undeutierten Verbindung. Die Abspaltung des D-Atoms ist daher mit einem großen Isotopieeffekt von  $k_H/k_D < 0,7$  verbunden.

Die leichte Bildung der M-H-Ionen läßt sich durch eine intramolekulare Substitution des Phenylkerns im Molekül-Ion zu Benzthiazolium-Ionen erklären:



Die selektive Abspaltung eines H-Atoms aus der ortho-Stellung, die aus dem Massenspektrum des Thioformanilids- $d_3$ -(2, 4, 6) hervorgeht, läßt sich auch durch die Massenspektren des o-Thioformtoluidids und des o-Chlor-thioformanilids stützen. Bei diesen Verbindungen wird bevorzugt nicht ein H-Atom, sondern der Substituent aus der ortho-Stellung abgespalten, während die entsprechenden meta- und para-substituierten Derivate wieder M-H-Ionen bilden. Es ist bemerkenswert, daß bei den Thioformaniliden der Abspaltung des H- bzw. D-Atoms aus dem Molekül-Ion keine statistische Verteilung der H-Atome im Phenylring vorausgeht, wie es bei der Bildung cyclischer Ionen durch intramolekulare Substitution eines Benzolkerns im Molekül-Ion bei anderen Verbindungen beobachtet wurde<sup>2)</sup>. Für Thioharnstoffe ist eine Ladungslokalisierung in den Molekül-Ionen am S-Atom nachgewiesen worden<sup>3)</sup>. Man kann daher vermuten, daß auch in den Molekül-Ionen der Thioformanilide die Ladung am S-Atom der Thioamidgruppe lokalisiert ist und bei der Ionisation des Moleküls keine Anregungsenergie auf den Phenylkern übertragen wird. In den Massenspektren von Formaniliden wird keine Bildung von Benzoxazolium-Ionen gefunden. Dies zeigt, daß für die Ringschlußreaktion das S-Atom der Thioformanilide entscheidende Bedeutung besitzt.

Zwei weitere charakteristische Zerfallsreaktionen der Molekül-Ionen von Thioformaniliden sind die Abspaltungen von HCN und eines SH-Fragments. Beide Reaktionen sind mit Umlagerungen des Molekül-Ions verbunden. Die Abspaltung von HCN aus Molekül- und Fragment-Ionen ist bei Anilin-Derivaten häufig beobachtet worden<sup>4)</sup>. Die Massenspektren der deuterierten Thioformanilide zeigen, daß bei diesen Verbindungen die NH-Gruppe und das C-Atom der Thioamidgruppe als HCN abgespalten werden.

Im Gegensatz zu den N-Phenylthioharnstoffen, bei denen bei der Bildung der Ionen M-SH die Abspaltung eines H-Atoms des Phenylkerns mit dem S-Atom angenommen wurde<sup>1)</sup>, enthält bei den Thioformaniliden das SH-Fragment das H-Atom der NH-Gruppe. Dies spricht für eine Umlagerung der Molekül-Ionen ( $\underline{M}$ ) in die im Grundzustand der Thioamide noch nicht beobachtete Thiolform.

Die Massenspektren der Thioformanilide werden in bemerkenswertem Ausmaß von der Art und Stellung der Substituenten am Phenylkern beeinflusst. Darüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

1. R.H. Shapiro, J.W. Serum und A.M. Duffield, J. Org. Chem. **33**, 243 (1968)
2. T. Sakan, S. Isoe, S.B. Hyeon, R. Katsmura, T. Maeda, J. Wolensky, D. Dickerson, M. Slabaugh und D. Nelson, Tetrahedron Letters **1965**, 4097
3. M. Baldwin, A. Kirkiien-Konasiewicz, A.G. Loudon, A. Maccoll und D. Smith, Chem. Comm. **1966**, 574
4. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, Inc. 1967