

Reinhard W. Hoffmann und Christian Wünsche

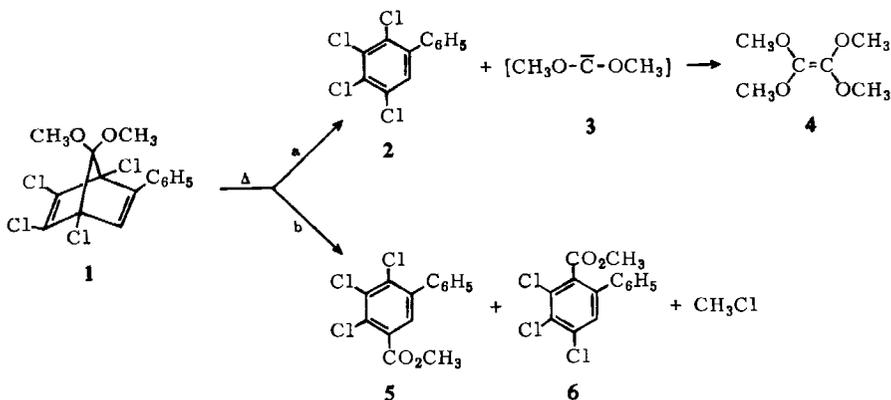
## Dimethoxycarben bei der Gasphasenpyrolyse eines 7,7-Dimethoxy-norbornadiens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 30. September 1966)

Die massenspektrometrische Verfolgung der Gasphasenpyrolyse von **1** zu **2** zeigte, daß die Brücke des Norbornadien-Systems als  $C_3H_6O_2$ -Molekül im Gasraum erscheint. Durch Bestimmung des Ionisationspotentials konnte nachgewiesen werden, daß es sich dabei um Methylacetat handelt, das aus dem primär zu erwartenden Dimethoxycarben durch Umlagerung hervorgeht.

Beim Erhitzen auf  $130^\circ$  erleidet 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-5-phenyl-norbornadien (**1**) eine Spaltung zu 2,3,4,5-Tetrachlor-biphenyl (**2**), wobei die Brücke in dimerer Form als Tetramethoxy-äthylen (**4**) erscheint<sup>1, 2</sup>.



Mit dieser Spaltung konkurriert ein Herausklappen der Brücke zu **5** und **6**. Das Ausmaß, in dem die beiden Reaktionswege **a** und **b** beschriftet werden, ist stark lösungsmittelabhängig, wobei in unpolarem Medium Weg **a** überwiegt<sup>1, 2</sup>. Es ist von Interesse festzustellen, ob bei dieser Pyrolyse Dimethoxycarben (**3**) als Zwischenstufe auftritt.

Die Pyrolyse von **1** in Gegenwart von Methanol oder Schwefel führte zu Orthoameisensäure-methylester bzw. zu Dimethylthioncarbonat<sup>1</sup>), was bereits als Hinweis für die Bildung von **3** gewertet werden kann. Die Pyrolyse von **1** verläuft nach erster

<sup>1</sup>) R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] **21**, 891 (1965).

<sup>2</sup>) D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. **88**, 582 (1966).

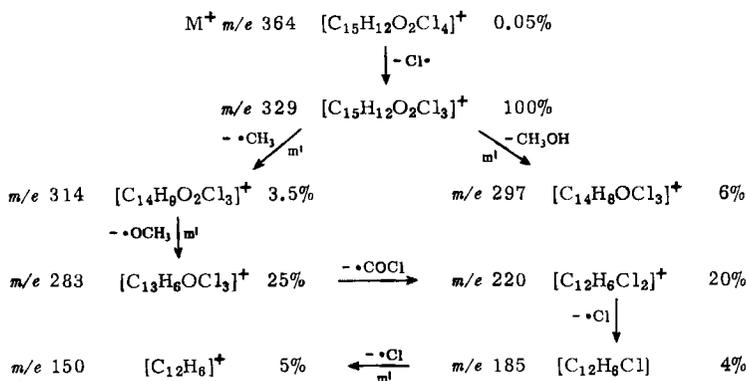
Ordnung<sup>2)</sup>; das zeigt, daß die Brücke in einem monomolekularen Schritt aus **1** herausgespalten wird. Es ist ungeklärt, ob Tetramethoxy-äthylen (**4**) durch eine rasche Folgereaktion der abgespaltenen Brücke mit **1** gebildet wird. Wahrscheinlicher jedoch entsteht **4** durch Dimerisierung von **3**, was eine hohe Stabilität von **3** voraussetzt, denn dessen Lebensdauer muß ausreichend lang sein, um eine nahezu quantitative Dimerisierung zu **4** zu ermöglichen. Diese Überlegung fordert dazu heraus, nach einem direkten Nachweis für **3** zu suchen.

Dies kann nur gelingen, wenn man die Dimerisierung von **3** unterdrückt. Da diese zwangsläufig bimolekular ist, ist es angezeigt, **1** in hoher Verdünnung zu pyrolysieren. Durch Arbeiten in der Gasphase unter Vakuum lassen sich sicher auch weitere unerwünschte Nebenreaktionen von **3** vermeiden. Um allerdings unter diesen Bedingungen den Ablauf der Reaktion zu verfolgen, bedarf es einer besonders empfindlichen Nachweismethode für die im Gasraum vorhandenen Moleküle, wofür sich die Massenspektrometrie anbietet. Deswegen untersuchten wir die Pyrolyse von **1** im Vakuum, wobei das Einlaßsystem eines Massenspektrometers als Reaktionsgefäß diente.

### A) Massenspektren

Kenntnis der Massenspektren und der charakteristischen Peaks möglichst aller auftretenden Substanzen ist eine Voraussetzung, um die Pyrolyse von **1** in der Gasphase sinnvoll zu verfolgen.

*1.2.3.4-Tetrachlor-7.7-dimethoxy-5-phenyl-norbornadien (1)*: Das Massenspektrum von **1** zeigt das folgende Fragmentierungsschema ( $M^+ =$  Molekülpeak):



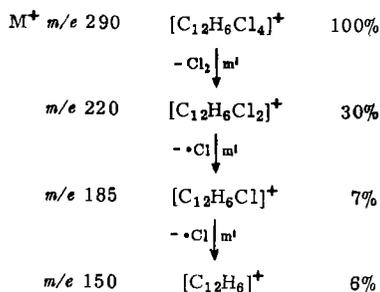
Dabei wurden für die mit  $m'$  gekennzeichneten Übergänge metastabile Peaks gefunden. Die Massenzahl der chlorhaltigen Ionen bezieht sich auf das <sup>35</sup>Cl-Isotop. In der Angabe der relativen Intensitäten ist jeweils die Summe der einer Bruttozusammensetzung entsprechenden Peaks enthalten, also unter Einschluß der <sup>37</sup>Cl- und <sup>13</sup>C-Isotopenpeaks.

Der Molekülpeak von **1** ist außerordentlich schwach, da das Molekül leicht ein Chloratom abspaltet, bevor die Brücke schrittweise eliminiert wird. Der leichte Chlorverlust kommt bei einem tertiären Chlorid nicht überraschend<sup>3)</sup>. Da von den zwei

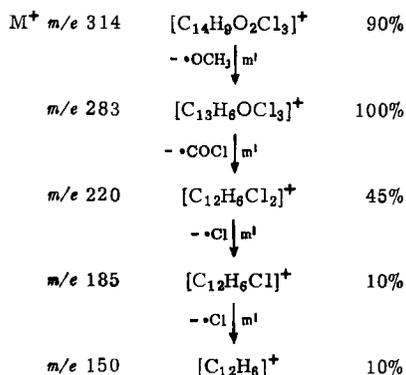
<sup>3)</sup> F. W. McLafferty, *Analytic. Chem.* **34**, 2 (1962).

tertiär gebundenen Chloratomen nur eines sofort abgespalten wird, muß dabei der Bindungszustand des zweiten Chloratoms verändert worden sein. Im Massenspektrum von Norbornadien selbst (Massenzahl 92) ist der stärkste Peak bei  $m/e$  91; dieses Ion ist mit dem aus Toluol, Cycloheptatrien u. a. gebildeten aromatischen Ion identisch<sup>4)</sup>. Somit sollte auch mit der ersten Chlorabspaltung aus **1** eine Aromatisierung parallel gehen.

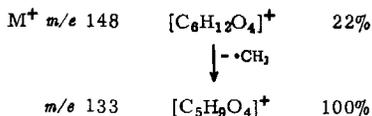
**2.3.4.5-Tetrachlor-biphenyl (2):** Die Fragmentierung von **2** beschränkt sich überwiegend auf eine schrittweise Chlorabspaltung:



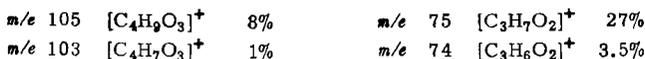
**2.3.4-Trichlor-biphenyl-carbonsäure-(5)-methylester (5)<sup>5)</sup>:** Die Fragmentierung von **5** entspricht weitgehend der von **1** und **2**:



**Tetramethoxy-äthylen (4):** Der Hauptpeak entspricht einer Methylabspaltung aus dem Molekül-Kation:



Weitere Fragment-Ionen sind:



4) 4a) V. Hanuš und Z. Dolejšek, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 652 (1963); 4b) S. Meyerson, J. D. McCollum und P. N. Rylander, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1401 (1961).

5) Auf die Untersuchung von **6** wurde verzichtet, da **6** bei der Pyrolyse von **1** nur in untergeordnetem Maß entsteht<sup>2)</sup>.



Gasphase als Funktion der Temperatur<sup>6)</sup>. Allerdings läßt sich Abbild. 2 nicht quantitativ auswerten, da die Peakintensitäten nur den Partialdrucken in der Ionisierungszone der Ionenquelle proportional sind, die infolge unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten aus dem Pyrolysegefäß den tatsächlichen Konzentrationen der Pyrolyseprodukte nur bedingt entsprechen.

Es ist jedoch deutlich, daß **2** und **5** in dem Maße entstehen, wie **1** verschwindet. Darüber hinaus wird sichtbar, daß das Verhältnis von **2** : **5**, d. h. das Verhältnis der Reaktionswege nach a und b mit steigender Temperatur größer wird. Dieses Verhältnis ist also nicht nur lösungsmittel-, sondern auch temperaturabhängig. Nimmt man nach *Lemal*<sup>2)</sup> für die beiden Reaktionswege verschiedene Mechanismen an und benutzt man die für jeden Reaktionsweg angenäherten Aktivierungsparameter<sup>2)</sup>, so läßt sich ein Anwachsen des **2** : **5**-Verhältnisses bei steigender Temperatur vorausagen. Dies wurde durch unsere Experimente bestätigt.

Ziel der Arbeit war es jedoch, das Schicksal der C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>-Brücke näher zu untersuchen. Eine Dimerisierung zu Tetramethoxy-äthylen (**4**) wurde nicht beobachtet, da sich **4** im Massenspektrum durch ein intensives Signal bei *m/e* 133 zu erkennen geben sollte. Wenn die Brücke monomer im Gasraum auftritt, sollte sie ein Signal bei *m/e* 74 zur Folge haben.

Allerdings besitzen auch **1**, **2** und **5** im *Massenspektrum* ein Signal geringer Intensität bei *m/e* 74:

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
relat. Intensität bei <i>m/e</i> 74	1.9	1.4	1.5
75	2.0	2.2	4.0

Um bei der *Pyrolyse* von **1** aus dem Signal bei *m/e* 74 Hinweise auf die Anwesenheit von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> zu erlangen, muß die Höhe dieses Signals erst für den zu **1**, **2** und **5** gehörigen, aus der Fragmentierung durch Elektronenstoß stammenden Anteil korrigiert werden. Die Höhe des Signals *m/e* 74 ist z. B. für **2**, gemessen an den anderen Signalen von **2**, konstant. Man kann jetzt die relative Intensität des Signals *m/e* 74 jeweils für reines **1**, **2** und **5** bestimmen. Als Bezugsgröße wählten wir die Intensität des Signals bei *m/e* 75. Denn dieses Signal ist in den Massenspektren von **1**, **2** und **5** enthalten, nicht aber in dem der herausgespaltenen Brücke, deren Molekulargewicht 74 beträgt. Bei einem Pyrolysespektrum läßt sich dann aus der Höhe des Peaks *m/e* 75 der maximal zu **1**, **2** und **5** gehörende Anteil am Signal *m/e* 74 errechnen und in Abzug bringen. Da bereits bei 100° unter den Pyrolyseprodukten **2** deutlich gegenüber **1** und **5** überwiegt, wird dieses Korrekturglied von **2** mit  $I_{\text{rel } 74}/I_{\text{rel } 75} = 0.6$  gegeben. Das heißt, daß man bei einem Pyrolysespektrum von der Intensität des Signals bei *m/e* 74 60% der beobachteten Intensität des Signals bei *m/e* 75 abzieht. Eine Restintensität des Signals bei *m/e* 74 kann dann nicht mehr von **1**, **2** oder **5** herrühren, sondern ist auf die Anwesenheit einer weiteren Molekel zurückzuführen.

<sup>6)</sup> Diese Analyse bestimmt die stationäre Zusammensetzung der Gasphase in einem Durchflußsystem<sup>7)</sup>. Da bei einer monomolekularen Reaktion die Konzentration als Variable ausfällt, läßt sich durch Änderung der Temperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit der Umsetzungsgrad im stationären Zustand verschieben, wovon wir ersteres ausnutzten.

<sup>7)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2. Aufl., S. 263, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

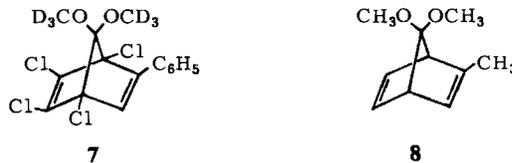
Auf  $m/e$  75 bezogene relative Intensität des  $m/e$  74-Signals bei der Pyrolyse von **1**

Temp.	80°	85°	100°	110°	130°	135°	190°
$I_{\text{rel}} 74/I_{\text{rel}} 75$	(0.95)	(0.37)	0.61	1.1	1.7	2.1	4.1

Für die Pyrolyse von **1** ist die relative Intensität der Signale bei  $m/e$  74 und 75 als Funktion der Temperatur in der Tab. angegeben. Die Signalhöhe überschreitet bei Temperaturen  $>100^\circ$  den Wert 0.6 um ein Mehrfaches; deswegen muß der Rest der Signalhöhe auf die Anwesenheit einer thermisch erzeugten Molekel der Masse 74 zurückzuführen sein.

Zunächst sollte aber sichergestellt werden, daß die Molekel der Masse 74 auch die Zusammensetzung  $C_3H_6O_2$  besitzt. Dies gelang durch Pyrolyse von **7**, denn nun erschien der thermisch erzeugte Peak bei  $m/e$  80. Weder **2**, noch trideuteriertes **5** zeigen ein Signal bei  $m/e$  80. Das Verhältnis von  $m/e$  74 : 75 ist wieder auf den für reines **2** charakteristischen Wert zurückgegangen.

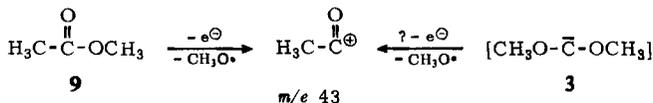
Damit steht fest, daß bei der Gasphasenpyrolyse von **1** die Brücke als Ganzes abgespalten wird und als  $C_3H_6O_2$ -Molekül im Gasraum erscheint.



### C) Die Natur der $C_3H_6O_2$ -Molekel

Offen bleibt, ob der beobachteten  $C_3H_6O_2$ -Molekel die Struktur des Dimethoxycarbens (**3**) oder etwa die des Methylacetats (**9**) zukommt. Eine Umlagerung von **3** in **9** erscheint plausibel, wurde doch **9** gelegentlich bei der Pyrolyse von 7.7-Dimethoxynorbordien-Derivaten beobachtet<sup>1, 2, 8)</sup>. Eine massenspektrometrische Untersuchung<sup>9)</sup> der Pyrolyse von **8** im Temperaturbereich  $450-800^\circ$  ergab ebenfalls ein Signal bei  $m/e$  74, als dessen Vorläufer **9** vermutet wurde. Eine Unterscheidung zwischen **3** und **9** könnte an Hand des massenspektrometrischen Fragmentierungsschemas möglich sein.

Methylacetat (**9**) wird nach der Ionisierung bevorzugt zum Acetyl-Kation gespalten.



Eine derartige Spaltung sollte aber, wenngleich mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit, auch dem Dimethoxycarben (**3**) offenstehen. Zumindest erscheint bei der Pyrolyse von **1** parallel zu dem Signal bei  $m/e$  74 auch ein Signal bei  $m/e$  43, das sich wie gefordert bei der Pyrolyse von **7** nach  $m/e$  46 verschiebt. Die relative Intensität der Signale bei  $m/e$  43 und 74 sollte im Prinzip über den Anteil des Signals  $m/e$  74 Auf-

<sup>8)</sup> D. M. Lemal, R. A. Lovald und R. W. Harrington, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2779.

<sup>9)</sup> F. P. Lossing, s. l. c. 2) und 8).

schluß geben, der maximal von **9** herrühren kann. Für eine derartige Analyse aber war die Genauigkeit unserer Anordnung zu gering. Deswegen suchten wir die Entscheidung, ob **3** oder **9** vorliegt, auf anderem Wege:

**3** und **9** sollten sich massenspektroskopisch an Hand des Erscheinungspotentials sowohl des Signals bei  $m/e$  74 als auch bei  $m/e$  43 unterscheiden — eine zufällige Übereinstimmung der Ionisierungspotentiale von **3** und **9** ist unwahrscheinlich. Das Erscheinungspotential der Signale bei  $m/e$  74 und 43 wurde für **9** zu 10.35 und 11.14 eV ( $\pm 0.05$ ) ermittelt. Die entsprechende Bestimmung bei der Pyrolyse von **1** ergab die Werte von 10.42 und 11.15 eV ( $\pm 0.05$ ), die mit denen von **9** bestens übereinstimmen.

Daraus muß gefolgert werden, daß nach der Pyrolyse von **1** die herausgespaltene Brücke  $C_3H_6O_2$  im Gasraum als Methylacetat (**9**) vorliegt. Da einerseits aus **9** kein Tetramethoxy-äthylen (**4**) zu erhalten ist, andererseits die Brücke aber in einem monomolekularen Schritt abgespalten wird<sup>2)</sup>, muß zwischen **1** und den Produkten **9** bzw. **4** noch mindestens eine Zwischenstufe auftreten, die bei hoher Konzentration zu **4** dimerisiert, aber in hoher Verdünnung zu **9** isomerisiert. Bei dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse kommt für diese Zwischenstufe nur das Dimethoxycarben (**3**) in Betracht.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. Dr. H. A. Staab für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Wir danken Herrn Doz. Dr. W. R. Roth, Köln, für anregende Diskussionen.

## Beschreibung der Versuche

*Massenspektren* wurden mit einem Atlas CH4-Massenspektrometer bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. Dabei betrug die Temperatur des Einlaßsystems zur Vermessung von **1** ca. 80°, bei **2**, **4**, **5**, **7** und **9** jeweils 190°.

Die Erscheinungspotentiale wurden nach der Bremsspannung-Differenz-Methode (RPD-Methode) von Fox<sup>10)</sup> gemessen. Als Standard diente Argon, dessen Erscheinungspotential zu  $15.70 \pm 0.05$  eV bestimmt wurde.

1.2.3.4-Tetrachlor-7.7-dimethoxy- $d_6$ -5-phenyl-norbornadien (**7**)<sup>11)</sup>: Zu einer Lösung von 2.81 g (50 mMol) Kaliumhydroxid in 4.00 ccm (100 mMol) Tetradeuteromethanol und 4 ccm Dioxan tropfte man langsam eine Lösung von 5.18 g (19 mMol) Hexachlorcyclopentadien in 4 ccm Dioxan, wobei sich unter starker Erwärmung Kaliumchlorid abschied. Nach 12stdg. Nachrühren wurde filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der flüssige Rückstand wurde mit zweimal 5 ccm Wasser gewaschen, die wäßr. Phase noch zweimal ausgeäthert und der äther. Extrakt mit der organischen Phase vereinigt. Nach Trocknen über Calciumsulfat wurde fraktioniert: 2.7 g (53%) 5.5-Dimethoxy- $d_6$ -tetrachlorcyclopentadien vom Sdp.<sub>2</sub> 89°.

Dieses wurde nach Lemal<sup>2)</sup> mit Phenylacetylen zu **7** umgesetzt: 6% vom Schmp. 94–95°.

<sup>10)</sup> R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove und T. Kjeldaa, Rev. sci. Instruments **26**, 1101 (1955).

<sup>11)</sup> Bearbeitet von Herrn Dipl.-Chem. U. Bressel.