

Heinz A. Staab und Christian Wünsche

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XI¹⁾

Zur Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Elektronenbeschuß

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. September 1967)

Die Massenspektren von *o*- und *m*-Polyphenylen, *o*- und *m*-Polyphenylenen und einigen anderen aromatischen Verbindungen werden analysiert. Die Strukturfaktoren, von denen die relativen Beiträge von Molekel- und Fragment-Ionen zum Gesamtionenstrom und die Häufigkeiten mehrfacher Ionisierungen abhängen, werden diskutiert. Die Fragmentierungen aromatischer Verbindungen werden für die untersuchten Verbindungsreihen vergleichend behandelt.

Über die Massenspektren unsubstituierter, ausschließlich aus Sechsringen aufgebauter aromatischer Kohlenwasserstoffe liegen bisher nur wenige systematische Untersuchungen vor. Die Darstellung mehrerer Vertreter der neuen Verbindungsgruppe der *m*-Polyphenylene und einiger strukturverwandter Verbindungen¹⁻⁴⁾ und deren ungewöhnliche Stabilität unter den Bedingungen der Massenspektrometrie veranlaßten uns zu einer eingehenderen massenspektrometrischen Untersuchung, in die auch die bisher bekannten Glieder der *o*-Polyphenylene, die entsprechenden *m*- und *o*-Polyphenyle sowie eine Reihe von kondensierten Aromaten einbezogen wurden. Hauptziel dieser Arbeit war, aus dem quantitativen Vergleich der Massenspektren Aufschlüsse über die Stabilität aromatischer Molekeln unter ionisierendem Elektronenbeschuß zu erhalten. Dazu wurde besonders von folgenden Fragestellungen ausgegangen: Wie verändern sich die Intensitäten von Molekel- und Fragment-Ionen in den Polyphenyl- und Polyphenylen-Reihen mit steigender Zahl der Sechsring-Einheiten und beim Ringschluß der Polyphenyl-Ketten zu den entsprechenden Polyphenylen-Ringen? Welche Strukturfaktoren bestimmen die bei einigen der untersuchten Verbindungen besonders hervortretende Häufigkeit mehrfacher Ionisierungen? Welche Fragmentierungsarten werden beobachtet, und wie verhalten sich diese im quantitativen Vergleich zu kondensierten aromatischen Verbindungen?

Obwohl Massenspektren des Benzols, des Biphenyls, der hier untersuchten kondensierten Aromaten und einiger Vertreter der offenkettigen Polyphenyle schon in der Literatur angegeben wurden, wurden sie für einen quantitativen Vergleich neu aufgenommen, da bei den veröffentlichten Spektren die relativen Intensitäten und die prozentualen Beiträge der Molekel- und Fragment-Ionen zum Gesamtionenstrom beträchtlich differieren. Die im folgenden diskutierten Ergebnisse wurden unter möglichst einheitlichen, am Schluß dieser Arbeit aus-

1) X. Mittel.: H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, Chem. Ber. 101, 879 (1968), vorstehend.

2) H. A. Staab und F. Binnig, Tetrahedron Letters [London] 1964, 319; Chem. Ber. 100, 293 (1967).

3) H. Bräunling, F. Binnig und H. A. Staab, Chem. Ber. 100, 880 (1967).

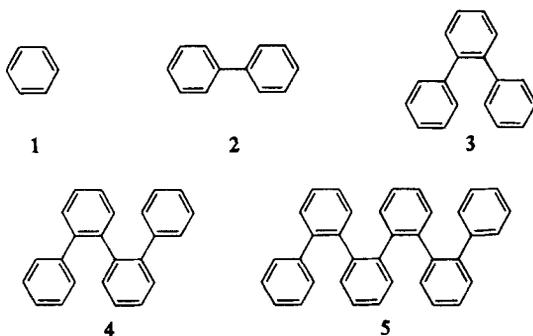
4) H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. 100, 889 (1967).

fürlicher angegebenen Bedingungen gewonnen. Zum Vergleich wurden sowohl die relativen Intensitäten (I_{rel}) der einzelnen Peaks als auch ihre prozentualen Anteile am Gesamtionenstrom ($\% \Sigma$) herangezogen. Zur Ermittlung des letzteren wurden alle Peaks mit mindestens 0.1% relativer Intensität von $m/e = 50$ bis zu den Molekel-Ionen M^+ berücksichtigt. Nur bei den niedrigsten Gliedern der hier untersuchten Verbindungsreihen treten noch unterhalb $m/e = 50$ Fragment-Ionen oder mehrfach geladene Molekel-Ionen auf, so daß bei Verbindungen mit Molekulargewichten unterhalb 230 der zur Ermittlung des Gesamtionenstroms dienende Bereich bis zu $m/e = 25$ ausgedehnt wurde. Die angegebenen Anteile der Molekel-Ionen am Gesamtionenstrom enthalten jeweils die den natürlichen ^{13}C - und 2H -Häufigkeiten entsprechenden Isotopenpeaks. Die Skala der I_{rel} -Werte ist dagegen auf den intensivsten Einzelpeak der Spektren bezogen, der bei allen hier untersuchten Verbindungen der $^{12}C/^{1}H$ -Peak des einfach geladenen Molekel-Ions ist.

Benzol, Biphenyl und *o*-Polyphenyle

Benzol (**1**) und Biphenyl (**2**) lassen sich formal als Grundeinheiten sowohl der *o*- wie auch der *m*-verknüpften Polyphenyle und Polyphenylene auffassen. In Tab. 1 werden daher die Häufigkeiten der einfach, zweifach und dreifach geladenen Molekel-Ionen außer für *o*-Terphenyl (**3**), *o*-Quaterphenyl (**4**) und *o*-Sexiphenyl (**5**) auch für **1** und **2** angegeben.

Bei den in der Literatur⁵⁾ angegebenen Massenspektren von **1** liegen die Werte für den Anteil des M^+ -Ions am Gesamtionenstrom Σ_{25}^M zwischen 44.5 und 53.7%, was die Schwierigkeiten des Vergleichs der Intensitäten von unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Massenspektren zeigt. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten ist dabei nur einer von mehreren Faktoren. Im Falle von **1** fanden wir, daß der Beitrag des Molekel-Ions zu Σ_{25}^M von 53.9 über 52.3 auf 50.4% abnahm, als die Temperatur des Einlaßsystems von 70 über 100 auf 140° und die der Ionenquelle von 100 über 150 auf 250° erhöht wurden. Daß sich bei Temperaturerhöhung das Verhältnis von Molekel- zu Fragment-Ionen zugunsten der letzteren verschiebt, ist eine Folge des erleichterten Zerfalls thermisch angeregter Molekeln⁶⁾.



⁵⁾ M. E. Wacks und V. H. Dibeler, J. chem. Physics **31**, 1557 (1959); P. Natalis und J. L. Franklin, J. phys. Chem. **69**, 2935 (1965); ferner Catalogue of Mass Spectral Data, API Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Spektren Nr. 175, 250, 304, 417, 1591 und 1612.

⁶⁾ Vgl. hierzu R. E. Fox und J. A. Hipple, J. chem. Physics **15**, 208 (1947); D. P. Stevenson, ebenda **17**, 101 (1949); M. Spitteller-Friedmann, S. H. Eggers und G. Spitteller, Mh. Chem. **95**, 1740 (1964).

Tab. 1. Molekel-Ionen von 1–5

	M ⁺		M ⁺⁺		M ⁺⁺⁺		Summe % Σ
	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	
1	100.0	53.9	3.2	1.7	<0.05		55.6
2	100.0	43.9	5.4	2.4	0.01		46.3
3	100.0	33.3	4.1	1.4	0.05	0.02	34.7
4	100.0	37.9	2.7	1.0	0.2	0.06	39.0
5	100.0	36.9	17.2	6.3	0.15	0.04	43.2

Die letzte Spalte der Tab. 1 zeigt, daß die Summe der Beiträge der Molekel-Ionen zum Gesamtionenstrom von 3 über 4 nach 5 — d. h. mit zunehmender Zahl der Phenyl-Einheiten — zunimmt. Die höheren Werte für 1 und 2 stehen dazu nur scheinbar im Widerspruch, da diesen formalen Anfangsgliedern der Reihe die aus sterischen Gründen stabilitätsmindernde *o*-Verknüpfung noch fehlt. Die Intensität der mehrfach geladenen Molekel-Ionen bleibt bis einschließlich 4 bemerkenswert gering. Erst beim *o*-Sexiphenyl (5) kann offenbar der größere durchschnittliche Abstand der positiven Zentren eine längere Lebensdauer des Dikations gewährleisten.

Bei der Fragmentierung von Kohlenwasserstoffen sind die Abspaltung von Wasserstoffatomen und der Abbau des Kohlenstoffskeletts durch Eliminierung von C_{*y*}H_{*z*}-Einheiten zu unterscheiden. Beide Möglichkeiten sind beim Benzol bekannt; hier besteht die Hauptfragmentierung in der Abspaltung von Acetylen zu dem Fragment-Ion C₄H₄ (*m/e* = 52), neben dem aber auch Ionen der Reihe C₆H₅ bis C₆H und die Fragment-Ionen C₄H₂, C₄H₃, C₄H₅ und C₃H₃ auftreten⁷⁾. Beim Biphenyl (2) kommt die Abspaltung von C₆-Einheiten hinzu, die zum Auftreten von Fragment-Ionen mit *m/e* = 75, 76 und 77 führt. Bei den Fragment-Ionen von 2, die durch Wasserstoffabspaltung entstehen, fällt die hohe Intensität des (M – 2)⁺-Ions (*I*_{rel} = 22.8) auf, die die Bildung eines stabilen Biphenylen-Kations nahelegen könnte. Dieser Annahme scheinen aber Versuche mit selektiv deuteriertem 2 zu widersprechen⁸⁾. In der Reihe der Verbindungen 3–5 ist die Wasserstoffabspaltung aus M⁺ bei 3 besonders ausgeprägt (Tab. 2). Der Vergleich der Intensitäten der Fragment-Ionen (M – 2)⁺,

Tab. 2. Wasserstoffabspaltung aus 3–5

	3		4		5	
	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ
(M – 1) ⁺	47.7	13.1	12.6	3.7	3.6	0.9
(M – 2) ⁺	24.1	6.6	4.3	1.3	1.7	0.4
(M – 3) ⁺	8.2	2.3	5.5	1.6	0.7	0.2
(M – 4) ⁺	11.5	3.1	6.2	1.8	0.4	0.1
(M – 5) ⁺	1.6	0.4	1.4	0.4	0.3	0.1
(M – 6) ⁺	1.4	0.4	2.1	0.6	0.3	0.1
(M – 7) ⁺	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1
(M – 8) ⁺			0.4	0.1	0.3	0.1
Summe (M – xH) ⁺	94.7	26.0	32.8	9.6	7.5	2.0

⁷⁾ Vgl. hierzu J. Momigny, L. Brakier und L. d'Or, Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique **48**, 1002 (1962), und die unter l. c.⁵⁾ aufgeführten Arbeiten.

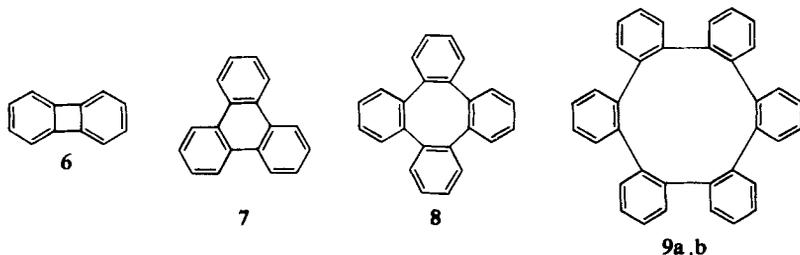
⁸⁾ J. G. Burr, J. M. Scarborough und R. H. Shudde, J. physic. Chem. **64**, 1359 (1960); vgl. hierzu auch die Appearance-Potential-Messungen von P. Natalis und J. L. Franklin, J. physic. Chem. **69**, 2935 (1965).

$(M - 3)^+$, $(M - 4)^+$ und $(M - 5)^+$ zeigt auch hier die Bevorzugung von Fragment-Ionen, die durch Abspaltung einer geraden Zahl von Wasserstoffatomen entstehen. Bei **4** und **5** tritt die Wasserstoffabspaltung trotz der Zunahme der Zahl der abspaltbaren Wasserstoffatome stark zurück.

Für die Abspaltung von C_6H_2 -Einheiten treten bei den höheren *o*-Polyphenylen keine einheitlichen, besonders bevorzugten Fragmentierungswege hervor. Für das $(M - 77)^+$ -Ion, das durch Abspaltung der vorgegebenen Phenyl-Einheit ($y - 6$) entsteht, findet man die folgenden relativen Intensitäten: **2** 2.5 (nach Abzug der aus dem Isotopenpeak 77.5 ermittelten M^{++} -Intensität), **3** 0.3, **4** 13.6 und **5** 1.5%. Nur bei **4** verliert also das Molekel-Ion in merklichem Ausmaß ein Phenyl-Radikal, wofür auch ein metastabiler Peak bei $m/e = 171.5$ vorhanden ist.

o-Polyphenylene

In der Reihe der *o*-Polyphenylene wurden Biphenylen (**6**), Triphenylen (**7**), *o*-Tetraphenylen (**8**) und *o*-Hexaphenylene (**9**) untersucht. Nach *G. Wittig*⁹⁾ wurden bei der Synthese von **9** zwei Isomere mit dem für **9** zu erwartenden Molekulargewicht 456 erhalten. Die Struktur dieser Verbindungen (**9a**: Schmp. 335°; **9b**: Schmp. 432°), die sich auch in ihren Massenspektren deutlich unterscheiden, ist noch nicht völlig geklärt. — Auch hier sind die beiden ersten Verbindungen mit den höheren Gliedern nicht streng vergleichbar; sie sind mit ihrer ebenen Struktur eigentlich kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, was auch in ihrem massenspektrometrischen Verhalten zum Ausdruck kommt.



Tab. 3. Molekel-Ionen von *o*-Polyphenylenen

	M^+		M^{++}		M^{+++}		Summe % Σ
	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	
6	100.0	54.9	8.6	4.7	0.05	0.02	58.6
7	100.0	45.6	12.7	5.8	0.15	0.06	51.5
8	100.0	32.5	9.2	3.0	0.07	0.02	35.5
9a	100.0	35.2	9.0	3.2	0.15	0.04	38.4
9b	100.0	40.1	7.0	2.1	0.11	0.03	42.2

⁹⁾ *G. Wittig*, persönl. Mitteilung; vgl. auch *G. Wittig* und *G. Klar*, Liebigs Ann. Chem. **704**, 91 (1967); wir danken Herrn Professor *G. Wittig* sehr für die Überlassung von Substanzproben der Verbindungen **7**, **8**, **9a** und **b**.

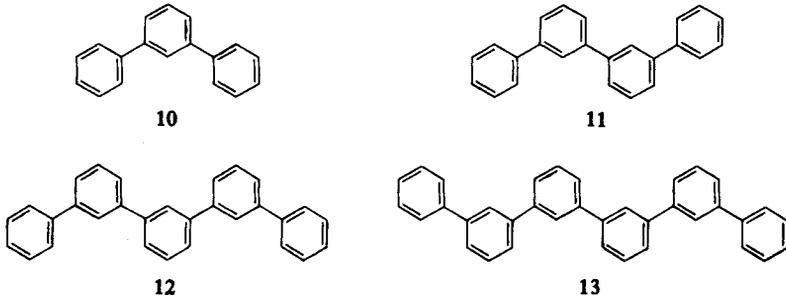
Tab. 4. Wasserstoffabspaltung bei *o*-Polyphenylenen

	6		7		8		9a		9b	
	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ	<i>I</i> _{rel}	% Σ
(M - 1) ⁺	18.9	8.9	10.5	4.0	45.4	11.4	2.5	0.6	3.9	1.1
(M - 2) ⁺	12.3	5.8	24.8	9.4	40.7	10.2	1.7	0.4	2.6	0.7
(M - 3) ⁺	1.4	0.7	5.3	2.0	7.2	1.8	1.8	0.4	2.3	0.6
(M - 4) ⁺	0.2	0.1	5.8	2.2	11.5	2.9	1.7	0.4	1.8	0.5
(M - 5) ⁺			1.3	0.5	1.5	0.4	1.6	0.4	1.9	0.5
(M - 6) ⁺			0.7	0.3	3.0	0.8	2.0	0.5	2.1	0.6
(M - 7) ⁺			0.1		0.5	0.1	0.8	0.2	0.8	0.2
(M - 8) ⁺					0.3	0.1	0.9	0.2	0.9	0.2
(M - 9) ⁺							0.2	0.1	0.2	0.1
(M - 10) ⁺							0.3	0.1	0.3	0.1
Summe										
(M - xH) ⁺	32.8	15.5	48.5	18.4	110.1	27.7	13.5	3.3	16.8	4.6

Tab. 3 gibt die Häufigkeiten der Molekel-Ionen der Verbindungen **6**–**9a, b** an, Tab. 4 die der durch Wasserstoffabspaltung entstehenden Ionen. Auch in dieser Reihe fällt die Bevorzugung von Fragment-Ionen auf, bei denen eine gerade Zahl von Wasserstoffatomen abgespalten wurde. Die relativ hohe Intensität der (M - 2)⁺-, (M - 4)⁺- und sogar der (M - 6)⁺-Ionen ist besonders ausgeprägt bei **8**, bei dem die Bildung von Biphenylen-Einheiten zu einer Einebnung der Molekel mit ausgedehnterem mesomeren π-Elektronensystem führen könnte. Bei den höheren Gliedern **9a** und **9b** tritt der Beitrag der (M - xH)⁺-Ionen zum Gesamtionenstrom stark zurück. Charakteristische C–C-Fragmentierungen sind bei **6** und **7** wie beim Benzol die C₂H₂-Eliminierung zum (M - 26)⁺-Ion (*I*_{rel} 6.0 bzw. 3.0). Bei beiden Hexaphenyleneen wird der stärkste Fragmentpeak bei der halben Massenzahl (*m/e* = 228) gefunden. Wird der Beitrag des M⁺⁺-Ions zu diesem Peak auf Grund der Intensität des Isotopenpeaks bei *m/e* = 228.5 abgezogen, so ergeben sich für **9a** und **b** die relativen Intensitäten 18.0 bzw. 7.1% (% Σ = 4.3 bzw. 2.0). Für die Bildung des einfach geladenen Fragment-Ions der Massenzahl 228 direkt aus dem Molekel-Ion sind in den Spektren beider Verbindungen metastabile Peaks *m'* = 114.0 erkennbar. Für dieses Ion, dem wohl die Triphenylen-Struktur zukommt, ist der Intensitätsunterschied zwischen **9a** und **b** bemerkenswert. Der wichtigste Unterschied im Verhalten der beiden Isomeren unter Elektronenbeschuß ist aber die ebenfalls in einem Schritt aus dem Molekel-Ion erfolgende Bildung des Fragment-Ions *m/e* = 241, die bei **9a** wesentlich ausgeprägter ist als bei **9b** (*I*_{rel}: 14.3 bzw. 2.1; % Σ: 3.4 bzw. 0.6; *m'* = 127.4). Entsprechend der Summenformel C₁₉H₁₃ kommt für dieses Ion die Struktur eines Tribenzotropylium-Ions oder eines dazu isomeren, aus einem Siebenring und drei kondensierten Sechsringen aufgebauten Ions in Frage. Für **9a** und **9b** läßt sich aus den Intensitäten der Molekel- und Fragment-Ionen eindeutig entnehmen, daß das höherschmelzende **9b** die unter den Bedingungen der Massenspektrometrie stabilere Verbindung ist.

m-Polyphenyle

In der Reihe der *m*-Polyphenyle wurden *m*-Terphenyl (**10**), *m*-Quaterphenyl (**11**), *m*-Quinquiphenyl (**12**) und *m*-Sexiphenyl (**13**) untersucht. Für diese Verbindungen sind die Intensitäten der Molekel-Ionen in Tab. 5 angegeben. Die Summe der Bei-



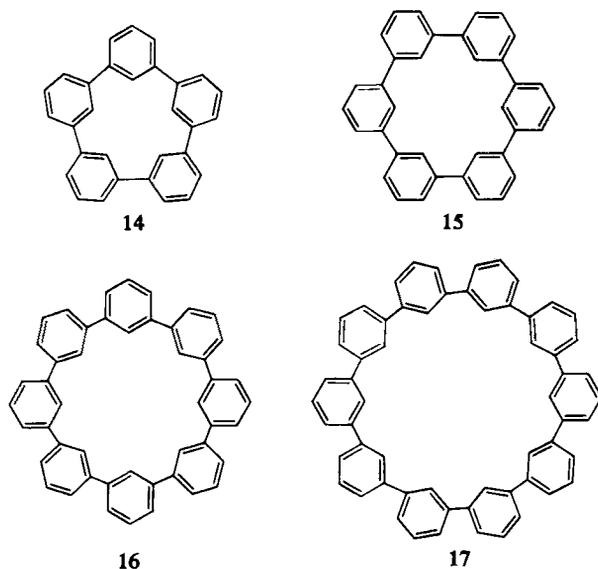
träge der einfach, doppelt und dreifach geladenen Molekel-Ionen zum Gesamtionenstrom steigt in der Reihe **10**–**13** bis auf 65.7% an, wofür die sehr beträchtliche Stabilitätszunahme der M^{++} -Ionen verantwortlich ist. Umgekehrt sinkt der Beitrag der aus den Molekel-Ionen durch Wasserstoffabspaltung entstehenden Fragment-Ionen mit wachsender Zahl der Phenyl-Ringe (% Σ : **10** 12.9; **11** 4.4; **12** 2.3; **13** 1.4). Fragmentierungen unter Abspaltung von Phenyl-Einheiten erreichen in dieser Reihe in keinem Fall einen Anteil von 1% am Gesamtionenstrom, was besonders bei **11** in deutlichem Gegensatz zu dem entsprechenden *o*-verknüpften Isomeren (**4**) steht.

Tab. 5. Molekel-Ionen von *m*-Polyphenylen

	M^+		M^{++}		M^{+++}		Summe % Σ
	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	
10	100.0	54.1	10.0	5.4	0.1	0.04	59.6
11	100.0	49.8	19.0	9.5	0.3	0.12	59.4
12	100.0	52.0	23.8	12.4	0.2	0.08	64.5
13	100.0	48.4	34.5	16.8	1.5	0.5	65.7

m-Polyphenylene

Die Massenspektren der kürzlich mit Binnig^{2,4)} synthetisierten Verbindungen *m*-Pentaphenylen (**14**), *m*-Hexaphenylen (**15**), *m*-Octaphenylen (**16**) und *m*-Decaphenylen (**17**) sind ebenfalls wegen ihrer ungewöhnlich intensiven Molekelpeaks besonders interessant. In den Reihen der einfach, doppelt und dreifach geladenen Molekel-Ionen steigt der Beitrag zum Gesamtionenstrom gleichsinnig mit der Zahl der Phenyl-Ringe an (Tab. 6). Mit 76.7% erreicht die Summe der Beiträge von M^+ , M^{++} und M^{+++} bei **17** den offenbar höchsten Wert, der bisher für den Intensitätsanteil von Molekel-Ionen beschrieben wurde. Bei den Verbindungen **15**, **16** und **17** werden keinerlei Fragment-Ionen mit Beiträgen zum Gesamtionenstrom oberhalb von 1%



gefunden. Das *m*-Pentaphenylene (**14**) fällt insofern etwas aus der Reihe, als hier die Intensität des M^+ -Peaks und besonders die Stabilität der doppelt und dreifach geladenen Ionen deutlich herabgesetzt sind und einige Fragmentpeaks mit Beiträgen zum

Tab. 6. Molekel-Ionen von *m*-Polyphenylenen

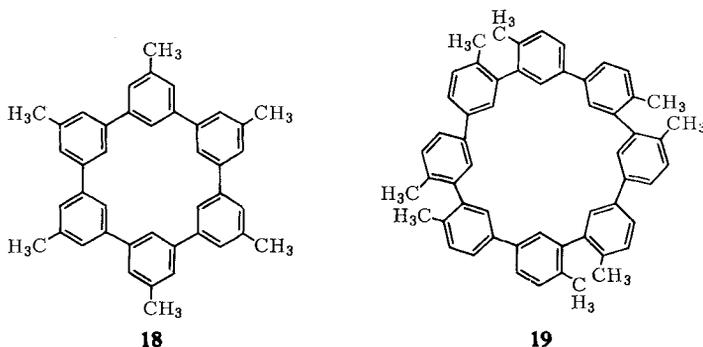
	M^+		M^{++}		M^{+++}		Summe % Σ
	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	
14	100.0	44.4	19.5	8.7	0.3	0.13	53.2
15	100.0	50.2	33.0	16.6	1.1	0.54	67.3
16	100.0	54.4	34.1	18.5	1.4	0.8	73.7
17	100.0	56.3	34.0	19.2	2.1	1.2	76.7

Gesamtionenstrom zwischen 1.0 und 1.5% auftreten ($m/e = 377, 376, 363$). Angesichts der besonders großen Ringspannung, die für **14** wegen der Abweichung von den normalen Valenzwinkeln und der Wechselwirkung zwischen den inneren fünf Wasserstoffatomen angenommen werden muß⁴), ist aber auch hier das Ausmaß der Fragmentierung überraschend klein.

Für die Frage, inwieweit die Stabilität der Kohlenwasserstoffe **14–17** unter Elektronenbeschuß auf deren makrocyclische Struktur zurückgeführt werden kann, steht wegen der besonderen sterischen Verhältnisse des *m*-Pentaphenylen (**14**) nur der Vergleich des *m*-Hexaphenylen (**15**) mit dem offenkettigen *m*-Sexiphenyl (**13**) zur Verfügung (Tab. 5 und 6). Er zeigt, daß der Ringschluß entgegen unserer ursprünglichen Erwartung nur einen sehr geringen stabilisierenden Einfluß hat. Damit entfällt auch der Versuch, die Stabilität der Molekel-Ionen der *m*-Polyphenylene mit der Annahme einer π -Elektronen-Delokalisation im makrocyclischen System zu erklären.

Gegen eine solche Annahme spricht ferner, daß beim Übergang von **14** und **15** mit nur relativ geringer Abweichung von der ebenen Struktur zu **16** und **17** mit beträchtlicher Verdrillung der Phenylen-Reste gegeneinander keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Stabilität der Molekel-Ionen gefunden wird. Der früher aus den NMR- und UV-Spektren für die Neutalmolekeln in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen¹⁰⁾ gezogene Schluß, daß eine ausgedehntere makrocyclische π -Elektronen-Wechselwirkung bei den *m*-Polyphenylenen nicht vorliegt, läßt sich also auch auf die Molekel-Kationen dieser Verbindungen ausdehnen.

Durch Methyl-Seitenketten wird normalerweise die Stabilität aromatischer Molekel-Ionen als Folge der zusätzlichen Fragmentierungsmöglichkeiten beträchtlich herabgesetzt; sinkt der Anteil der Molekel-Ionen am Gesamtionenstrom beim Übergang vom Benzol zum Toluol von etwa 55% auf rund 30% ab. Es ist daher sehr überraschend und wieder nur mit der besonderen Stabilität der Molekel-Ionen zu erklären, daß beim 5.5'.5''.5'''.5''''-Hexamethyl-*m*-hexaphenylen (**18**) sowohl der Gesamtbeitrag der Molekel-Ionen ($\% \Sigma = 67.2$) als auch die Häufigkeit der doppelten und dreifachen Ionisierung (16.5 bzw. 0.6) gegenüber **15** völlig unverändert bleiben. Die unbedeutende Abspaltung von C₁-Einheiten aus **18**, die insgesamt nur 4.5% zur Gesamtionisierung beiträgt, geschieht ganz auf Kosten der Wasserstoffabspaltung, obwohl bei allen bisher untersuchten Alkylaromaten die unter Wasserstoffabspaltung verlaufende Bildung eines Fragment-Ions vom Benzyl- bzw. Tropylium-Typ die bevorzugte Fragmentierung ist. Auch beim 4.6'.4''.6'''.4''''-Hexamethyl-*m*-hexaphenylen (**19**) zeigt der Vergleich mit **16**, daß die achtfache Methylsubstitution die Intensitäten der Molekel-Ionen kaum beeinflusst.



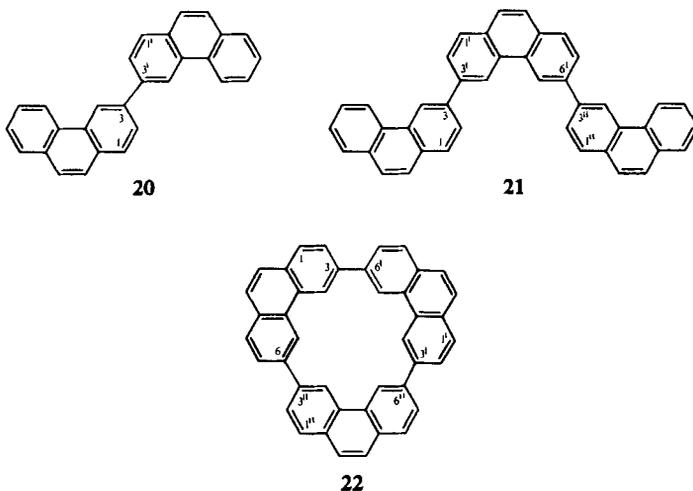
Dagegen wird bei dem zu **18** isomeren 4.6'.4''.6'''.4''''-Hexamethyl-hexa-*m*-phenylen, bei dem sich die zur Sechsring-Verknüpfung *o*-ständigen Methyl-Gruppen paarweise sterisch stark behindern, der Gesamtbeitrag der Molekel-Ionen — vor allem durch die Reduktion der M⁺⁺- und der M⁺⁺⁺-Intensität — deutlich herabgesetzt ($\% \Sigma 57.3$). Auch hier kommt es allerdings nicht zur Bildung von Fragment-Ionen des Benzyl- bzw. Tropylium-Typs, sondern es nimmt die Methylabspaltung zu.

3,3'-Biphenanthryl (**20**), 3,3';6'.3''-Terphenanthryl (**21**) und 3,6';3'.6'';3''.6'''-Triphenanthrylen (**22**)

Wie bei den Polyphenylenen nimmt die Stabilität der Molekel-Ionen von **20** nach **21** zu (Tab. 7). Bei der makrocyclischen Verbindung **22** ist zwar die Intensität des M⁺-Peaks und damit auch der Gesamtbeitrag der Molekel-Ionen zum Ionenstrom gegen-

¹⁰⁾ G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London] **23**, 149 (1967).

über **21** vermindert, doch ist hier die doppelte und dreifache Ionisierung in einem bisher unbekanntem Ausmaß begünstigt: das M^{++} -Ion erreicht mit einem Beitrag von 21.7% zum Gesamtionenstrom fast 50% der Intensität des M^+ -Peaks, und für das M^{+++} -Ion wurde mit 2.4% die bisher höchste relative Intensität bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet. Daß dieser Anstieg der mehrfachen Ionisierung wegen der erleichterten Fragmentierung der mehrfach geladenen Molekel-Ionen seinerseits dazu beiträgt, daß bei **22** der Gesamtbeitrag der Molekel-Ionen zum Ionenstrom im Vergleich zu **21** vermindert ist, wird noch ausführlicher behandelt. Die Fragmentierung beschränkt sich bei den Verbindungen **20**–**22** fast ausschließlich auf die Wasserstoffabspaltung.

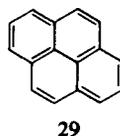
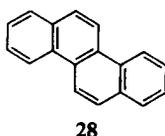
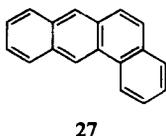
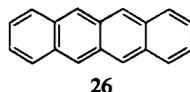
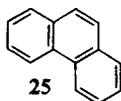
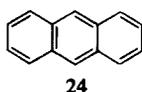
Tab. 7. Molekel-Ionen von **20**–**22**

	M^+		M^{++}		M^{+++}		Summe % Σ
	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	
20	100.0	43.7	29.1	12.7	1.2	0.5	56.9
21	100.0	56.9	32.6	18.6	1.2	0.7	76.2
22	100.0	44.6	48.6	21.7	2.4	1.1	67.4

Kondensierte Aromaten

Die Intensitäten der Molekel-Ionen für die aus kondensierten Sechsringen aufgebauten Kohlenwasserstoffe Naphthalin (**23**), Anthracen (**24**), Phenanthren (**25**), Tetracen (**26**), 1.2-Benzanthracen (**27**), Chrysen (**28**), Triphenylen (**7**) und Pyren (**29**) sind in Tab. 8 angegeben, in die auch die entsprechenden Werte für Benzol (**1**) aufgenommen wurden. Die Stabilität der Molekel-Ionen steht hier in keiner einfachen Beziehung zur Zahl der π -Elektronen. Dagegen zeigt sich sehr deutlich, daß bei isomeren Verbindungen gleicher π -Elektronenzahl die Stabilität der Molekel-Ionen von den linear angeordneten zu den höherkondensierten Aromaten — z. B. in der Reihe **26/27/28/7** —

abnimmt. Davon werden insbesondere die doppelt und dreifach geladenen Molekel-Ionen betroffen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß der gestreckte



Bau der linearen Aromaten einen größeren durchschnittlichen Abstand der Ladungszentren gewährleistet als die kompaktere Struktur der höherkondensierten Verbindungen. Spezielle Fragmentierungsmöglichkeiten, die generell natürlich auch für Unterschiede in den Intensitäten von Molekel-Ionen verantwortlich sein könnten,

Tab. 8. Molekel-Ionen kondensierter Aromaten

	M^+		M^{++}		M^{+++}		Summe % Σ
	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	I_{rel}	% Σ	
1	100.0	53.9	3.2	1.7	<0.05		55.6
23	100.0	57.7	8.3	4.8	0.05	0.03	62.5
24	100.0	52.9	15.9	8.4	0.3	0.1	61.4
25	100.0	51.5	13.9	7.2	0.2	0.1	58.8
26	100.0	50.1	22.0	11.0	0.9	0.4	61.5
27	100.0	48.3	18.1	8.7	0.6	0.3	57.3
28	100.0	47.1	16.5	7.8	0.5	0.2	55.1
7	100.0	45.6	12.7	5.8	0.15	0.06	51.5
29	100.0	49.7	23.2	11.5	0.6	0.3	61.5

treten bei den hier untersuchten kondensierten Aromaten ganz zurück, da die Bruchstückbildung in dieser Reihe eine weitgehende Übereinstimmung zeigt. Wie Tab. 9 angibt, variiert die Summe der durch Wasserstoffabspaltung entstehenden $(M - xH)^+$ -Ionen nur in recht engen Grenzen. Bemerkenswert ist hier aber, daß die Bevorzugung des $(M - 1)^+$ -Ions, die bei den niederen Gliedern sehr deutlich ist, bei den höheren Aromaten durch eine begünstigte Abspaltung von zwei $-$ und in geringerem Maße von vier $-$ Wasserstoffatomen abgelöst wird.

Von den C-C-Fragmentierungen ist die C_yH_z -Abspaltung mit $y = 1$ bei allen kondensierten Aromaten ganz unbedeutend, während die Abspaltung von Acetylen ($y = 2$) bei allen Verbindungen als Hauptfragmentierung beobachtet wird. Ihr Beitrag zum Gesamtionenstrom ist in der untersuchten Reihe größenordnungsmäßig nicht sehr verschieden, wenn die Acetylen-Abspaltung aus den $(M - 1)^+$ - und $(M - 2)^+$ -Ionen mitberücksichtigt wird, die durch metastabile Peaks gestützt wird. Nur bei Naphthalin (**23**) und Pyren (**29**) finden sich darüber hinaus weitere Peaks mit

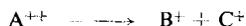
mehr als 1% relativer Intensität: die Abspaltung eines zweiten C₂-Fragments führt bei **23** zu Fragment-Ionen (M - 52)⁺ bis (M - 54)⁺; die direkte Abspaltung eines C₄-Fragments (Butadiin) ist bei **23** aus den M⁺- und (M - 1)⁺-Ionen und bei **29** aus dem (M - 2)⁺-Ion durch metastabile Peaks belegt¹¹⁾.

Tab. 9. Wasserstoffabspaltung bei kondensierten Aromaten (% Σ-Werte)

	1	23	24	25	26	27	28	7	29
(M - 1) ⁺	6.8	5.7	3.1	3.5	2.1	2.3	3.1	4.0	5.8
(M - 2) ⁺	2.6	3.1	6.3	6.8	6.7	7.8	8.7	9.4	6.9
(M - 3) ⁺	0.8	0.3	1.3	1.3	1.4	1.6	1.8	2.0	1.4
(M - 4) ⁺	2.0	0.1	0.7	0.8	1.8	2.0	2.2	2.2	1.0
(M - 5) ⁺	0.6		0.1	0.1	0.3	0.4	0.4	0.5	0.1
(M - 6) ⁺	0.1	0.1			0.2	0.2	0.2	0.2	
(M - xH) ⁺	12.9	9.3	11.5	12.5	12.5	14.3	16.4	18.3	15.2

Fragmentierungen mehrfach geladener Molekel-Ionen

Bei den untersuchten Verbindungen ist der hohe Anteil mehrfacher Ionisierungen besonders charakteristisch. Er ermöglichte in einigen Fällen den quantitativen Vergleich der Fragmentierungen doppelt und dreifach geladener Molekel-Ionen mit den entsprechenden Fragmentierungen der M⁺-Ionen. Generell ist die Fragmentierungsbereitschaft der energiereicheren mehrfach geladenen Ionen größer als die von analogen Monokationen¹²⁾. Bei den doppelt geladenen Ionen kann die Fragmentierung zwei verschiedenen Wegen folgen: Die Bildung zweier einfach geladener Ionen nach



scheint bevorzugt zu sein, wenn angenähert gleich große Fragment-Ionen mit ähnlicher Stabilität entstehen¹³⁾. Dagegen ist die Bildung doppelt geladener Fragment-Ionen nach



dann zu erwarten, wenn der Ladungsträger B für die Stabilisierung der doppelten Ladung ähnliche Voraussetzungen bietet wie das Ausgangssystem A, was bei der Eliminierung kleiner Neutralkomplexe C der Fall ist. Man findet daher doppelt geladene Fragment-Ionen bei der Wasserstoffabspaltung aus den M⁺⁺-Ionen der hier untersuchten aromatischen Verbindungen. In Tab. 10 sind für **14**, **22** und **24** die Werte der M⁺⁺-Fragmentierung derjenigen der M⁺-Fragmentierung gegenübergestellt, wobei zum besseren Vergleich auch die relative Intensität von M⁺⁺ gleich 100 gesetzt wurde. Diese Tabelle zeigt nicht nur die erleichterte Fragmentierung der M⁺⁺-Ionen, sondern auch qualitative Unterschiede, indem in der doppelt geladenen Reihe die Abspaltung gerader Zahlen von Wasserstoffatomen, durch die zwei Produkte mit gerader Elektronenzahl entstehen¹³⁾, begünstigt ist. In der Gruppe der o-

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten vgl. *Ch. Wünsche*, Dissertat., Univ. Heidelberg 1967.

¹²⁾ Vgl. hierzu auch *J. H. Beynon*, *Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry*, S. 283, Elsevier, Amsterdam 1960.

¹³⁾ Siehe *J. H. D. Eland* und *C. J. Danby*, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 5935.

Polyphenyle und *o*-Polyphenylene führt dies dazu, daß die $(M - 2)^{+-}$ - und $(M - 4)^{+-}$ -Peaks sogar intensiver sind als der M^{++} -Peak selbst¹⁴⁾. Auch bei der Abspaltung von C_2H_2 -Einheiten werden außer der Intensitätsverschiebung in der doppelt geladenen

Tab. 10. Vergleich der Wasserstoffabspaltung bei **14**, **22** und **24** in der einfach (a) und doppelt (b) geladenen Reihe

	14		22		24	
	a	b	a	b	a	b
M^+	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$(M - 1)^+$	2.1	4.7	3.4	9.7	6.8	11.3
$(M - 2)^{\pm}$	3.2	11.4	6.2	21.3	13.9	49.0
$(M - 3)^+$	3.7	10.4	2.5	10.5	2.8	5.7
$(M - 4)^+$	4.5	21.8	4.1	18.6	1.5	10.7
$(M - 5)^+$	2.2	8.3	1.9	7.5	0.2	0.6
$(M - 6)^{\pm}$	2.3	15.0	2.6	12.2		
$(M - 7)^+$	0.6	2.6	1.5	4.1		

Reihe qualitative Unterschiede in der Fragmentierung beobachtet. So konnten bei **27**, **28** und **29** metastabile Peaks für die schrittweise Abspaltung von zwei Molekeln Acetylen aus dem doppelt geladenen Molekel-Ion gefunden werden, während bei entsprechenden Aufnahmebedingungen für das M^+ -Ion die Abspaltung nur einer C_2H_2 -Einheit durch metastabile Peaks belegbar ist. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Befunden bei Biphenyl, Biphenylen und Phenanthren¹³⁾.

Dreifach geladene Fragment-Ionen wurden häufig selbst bei denjenigen Verbindungen beobachtet, die nur einen sehr schwachen M^{+++} -Peak haben. Wie sehr das Ausmaß der Fragmentierung das der einfach und auch der doppelt geladenen Ionen übersteigt, zeigen als Beispiel die jeweils auf die betreffenden Molekelpeaks bezogenen relativen Intensitäten der $(M - 2)$ -Peaks von *o*-Tetraphenylen (**8**): $(M - 2)^+$ 40.7%, $(M - 2)^{++}$ 200%, $(M - 2)^{+++}$ 430%.

Daß die erleichterte Fragmentierung der mehrfach geladenen Molekel-Ionen berücksichtigt werden muß, wenn aus dem Gesamtbeitrag der Molekel-Ionen zum Ionenstrom auf die Stabilität der Molekeln bei Elektronenbeschuß geschlossen werden soll, wurde schon bei dem Vergleich von **21** mit **22** deutlich. Eine Zunahme der Intensität des M^{++} -Ions hat wegen der leichteren Fragmentierung des doppelt geladenen Ions einen kräftigen Anstieg des Gesamtionenstroms zur Folge. Von dieser Zunahme entfallen z. B. bei dem Verbindungspaar **21/22** tatsächlich 86% auf den Massenbereich bis zum doppelt geladenen Molekel-Ion.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Als Kriterien für die Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Elektronenbeschuß werden die Beiträge der Molekel-Ionen zum Gesamtionenstrom der Massenspektren und die Häufigkeit mehrfacher Ionisierungen angesehen. Für *m*-Polyphenyle

¹⁴⁾ Bei den $(M - 2n)^{+-}$ -Peaks kann allerdings im Gegensatz zu den $(M - 2n - 1)^{+-}$ -Peaks, die bei halbzahligen Massenzahlen erscheinen, die Beteiligung einfach geladener Ionen nicht ausgeschlossen werden.

und *m*-Polyphenylene wird eine größere Stabilität beobachtet als bei den entsprechenden *o*-verknüpften Verbindungen und bei den kondensierten Aromaten. In den Reihen der *o*-Polyphenyle, *o*-Polyphenylene, *m*-Polyphenyle und *m*-Polyphenylene nimmt die Stabilität mit der Zahl der Phenylen-Einheiten zu. Der Ringschluß beim Übergang von *m*-Polyphenylen zu *m*-Polyphenylenen und die Frage, ob bei letzteren die Molekel eine ebene Struktur hat oder nicht, sind dagegen ohne größeren Einfluß auf die Stabilität. Bei kondensierten Aromaten ergibt sich bei isomeren Verbindungen gleicher π -Elektronenzahl, daß die Stabilität der Verbindungen unter Elektronenbeschuß von den linear kondensierten Acenen zu den höherkondensierten Verbindungen abnimmt.

Meßmethodik

Die Massenspektren wurden mit einem CH 4-Gerät der Varian MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der Kathodenemissionsstrom 20 μ A und die Beschleunigungsspannung 3 kV.

Die Substanzen **1** und **23** wurden über das Gaseinlaßsystem zugeführt ($T_{\text{Einlaß}}$ 70° C, T_{Quelle} 100° C). Bei den Substanzen **2**, **3**, **4**, **6**, **10** und **11** wurde das Hochtemperatureinlaßsystem benutzt (T_{HTE} 60–130° C, T_{Quelle} 160–200° C). Alle anderen Verbindungen wurden über eine Vakuumschleuse in die Festkörper-Ionenquelle TO 4 eingebracht und direkt in den Elektronenstrahl hineinverdampft. Eine exakte Temperaturmessung war hierbei nicht möglich, jedoch wurden die Spektren von **5**, **7** bis **9a**, **12** sowie **14** bis **29** bei der Minimaltemperatur von ca. 70° C aufgenommen. Ein Heizstrom von 0.2–0.7 A war bei den Verbindungen **9b** sowie **13** bis **22** notwendig.

Die Werte der relativen Intensitäten wurden bei Fragment-Ionen aus mindestens drei, bei Molekel-Ionen aus mindestens zehn Messungen gemittelt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchung. Ferner wird Herrn Dr. *F. Geiss*, Euratom Ispra, sowie den Herren Dr. *F. Binnig* und Dr. *H. Bräunling* aus unserem Arbeitskreis für die Überlassung von Substanzen gedankt.

[418/67]