

Hans-Fr. Grüzmacher und Manfred Puschmann

Zum Mechanismus massenspektrometrischer Fragmentierungsreaktionen, VI *)

Äthylen-Eliminierung aus Molekül-Ionen des Tetralins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 24. März 1971)



Aus den Massenspektren deuterierter Tetraline läßt sich ablesen, daß der Zerfall der Molekül-Ionen des Tetralins unter Verlust von Äthylen nicht wie bisher angenommen durch eine Retro-Diels-Alder-Spaltung erfolgt, sondern daß Ionen mit der Struktur von Phenylcyclobutan oder Tetrahydroazulen als Zwischenstufe auftreten müssen. Die metastabilen Zerfälle und Bildungsenthalpien der $[C_8H_8]^+$ -Ionen in den Massenspektren dieser Verbindungen werden untersucht und mit entsprechenden Werten für $[C_8H_8]^+$ -Ionen anderen Ursprungs verglichen. Die Ergebnisse sprechen für eine Umwandlung der Tetralin-Ionen in Tetrahydroazulen-Ionen.

Mechanisms of Mass Spectrometric Fragmentation Reactions, VI *)

Elimination of Ethylene from Molecular Ions of Tetralin

From the mass spectra of deuterated tetralins it is concluded that loss of ethylene from the molecular ion of tetralin is not a retro-Diels-Alder reaction but involves the formation of ions having the structure of phenylcyclobutane or tetrahydroazulene as intermediates. Metastable ions and heats of formation of the $[C_8H_8]^+$ ions in the mass spectra of these compounds have been determined and have been compared with the corresponding values of $[C_8H_8]^+$ ions of different origin. The results indicate rearrangement of tetralin ions to tetrahydroazulene ions.



Molekül-Ionen von Cyclohexenderivaten fragmentieren im Massenspektrometer häufig durch eine sogenannte Retro-Diels-Alder-Spaltung (RDA-Spaltung) in Dien- und Olefin-Bruchstücke. Da eine Analogie der massenspektrometrischen RDA-Spaltung zu thermischen und photolytischen electrocyclischen Reaktionen vermutet wurde, ist der Mechanismus dieser Reaktion bereits früher untersucht worden^{1, 2)}.

Als Beispiel für die RDA-Spaltung wird in vielen Lehrbüchern³⁾ der Massenspektrometrie die Abspaltung von Äthylen aus den Molekül-Ionen des Tetralins angeführt,

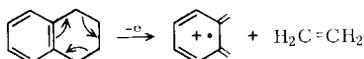
*) V. Mittel.: H.-Fr. Grüzmacher und H. Kuschel, Org. Mass Spectrom. **3**, 605 (1970).

1) H. Wincel und Z. Kecki, Nukleonika [Warszawa] **8**, 215 (1963).

2) H. Budzikiewicz, J. I. Brauman und C. Djerassi, Tetrahedron [London] **21**, 1865 (1965).

3) 3a) K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, 1. Aufl., S. 105, Verlag McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1962; 3b) G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, 1. Aufl., S. 149, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966; 3c) H. Budzikiewicz, C. D. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, 1. Aufl., S. 68, Verlag Holden-Day Inc., San Francisco 1967.

die den Basispeak des 70-eV-Massenspektrums bei m/e 104 liefert (Abbild. 1). Die Ionen m/e 104 dominieren auch noch bei kleinen Elektronenenergien, so daß Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie⁴⁾ diese Reaktion begünstigen:



Tetralin sollte sich daher gut als Modellsubstanz eignen, um den Einfluß von sterischen und polaren Substituenteneffekten auf die RDA-Spaltung zu untersuchen. Uns interessierte der Effekt von Substituenten in den Stellungen 1 und 4; während dieser Untersuchungen sind zwei Arbeiten erschienen, in denen der Einfluß von polaren Substituenten in Position 5 und 6⁵⁾ sowie eines Austausches einer CH_2 -Gruppe im hydrierten Ring gegen ein Heteroatom⁶⁾ beschrieben wurde. Überraschend ergab jedoch die Analyse der Massenspektren 1.4-disubstituierter Tetraline, daß die Molekül-Ionen dieser Verbindungen Äthylen nur in untergeordnetem Maße verlieren und statt dessen ein Olefinfragment $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit einem der Substituenten abgespalten wird. Aufgrund dieser Beobachtungen ist es wenig wahrscheinlich, daß die Molekül-Ionen des unsubstituierten Tetralins wie bisher angenommen durch eine RDA-Spaltung abgebaut werden. Die Äthylen-Eliminierung aus den Molekül-Ionen des Tetralins wurde daher mit Hilfe spezifisch deuterierter Derivate untersucht.

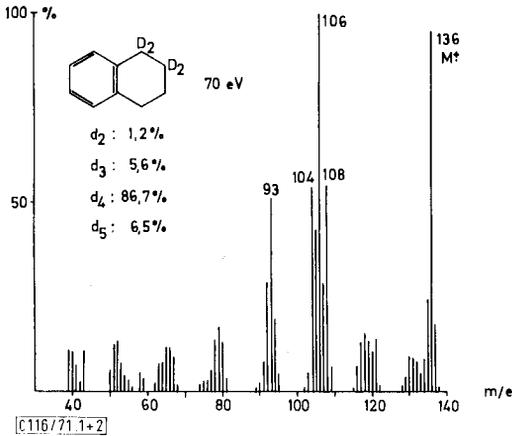
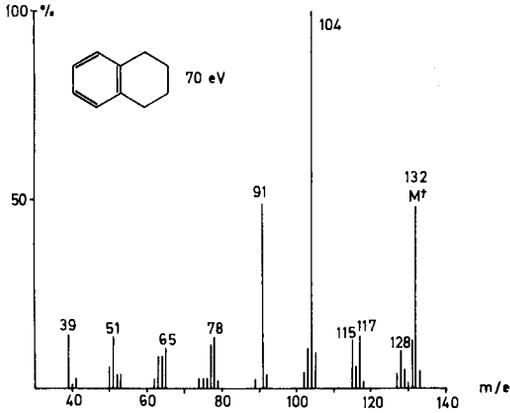
Eine RDA-Spaltung des Molekül-Ions von Tetralin wurde zuerst von *Wincel und Kecki*¹⁾ auf Grund energetischer Betrachtungen vorgeschlagen. Weitere Hinweise wurden den Massenspektren von 1- und 2-Methyl-tetralin entnommen. Im Massenspektrum des 2-Methyl-tetralins werden durch Abspaltung von Propylen $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen mit ähnlicher Intensität gebildet wie beim Tetralin selbst. Die Molekül-Ionen von 1-Methyl-tetralin spalten dagegen vorwiegend ein Methyl-Radikal ab, eine Eliminierung von Äthylen tritt ebenso wie die von Propylen nur in geringem Umfang ein. Deuterierte oder mit C-13 markierte Derivate des Tetralins wurden bisher massenspektrometrisch nicht untersucht.

Es ist bekannt, daß in den Molekül-Ionen partiell deuterierter aromatischer Verbindungen durch schnellen Platzwechsel der H- bzw. D-Atome vor einer Fragmentierung die Stellungsspezifität der D-Atome verloren gehen kann. Es wurde daher zunächst das Massenspektrum des Tetralins-5.6.7.8- d_4 aufgenommen, um festzustellen, ob eine Untersuchung der C_2H_4 -Abspaltung mit Hilfe von Deuterium-Markierungen durch einen H/D-Austausch gestört wird. Tatsächlich werden aus den Molekül-Ionen des Tetradeuteriotetralins nicht nur C_2H_4 , sondern auch deuterierte Äthylene abgespalten. Der Peak m/e 108 im 70-eV-Massenspektrum erreicht nur etwa 80% der erwarteten Größe zugunsten einer Erhöhung der Peaks m/e 107 bis 104. Von einer statistischen Verteilung der H- und D-Atome über alle Stellungen im Molekül-Ion ist man jedoch noch weit entfernt; in diesem Fall sollte eine C_2H_4 -Eliminierung nur noch zu ca. 17,5% eintreten. Der Verlauf der C_2H_4 -Eliminierung kann daher durch Deuteriummarkierungen im aliphatischen Teil des Tetralinmoleküls verfolgt werden, wobei ein H/D-Austausch als Korrektur berücksichtigt werden muß.

⁴⁾ R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spektrom.* **2**, 137 (1969).

⁵⁾ D. A. Lightner und F. S. Steinberg, *Org. Mass Spektrom.* **3**, 1095 (1970).

⁶⁾ A. G. Loudon, A. Maccoll und K. S. Wong, *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 1727.



Abbild. 1. Massenspektrum des Tetralins, 70 eV

Abbild. 2. Massenspektrum des Tetralins-1.1.2.2-d₄, 70 eV

In Abbild. 2 ist das 70-eV-Massenspektrum von Tetralin-1.1.2.2-d₄ wiedergegeben. Wie ein Vergleich mit dem Massenspektrum der undeuterten Verbindung zeigt, ist die Intensität des Peaks m/e 104 ungefähr im Verhältnis 1 : 2 : 1 auf die Peaks m/e 102, 106 und 108 verteilt.

Für eine quantitative Auswertung müssen der Deuterierungsgrad der Verbindung, der C-13-Gehalt der verschiedenen Ionen und die zusätzliche Abspaltung von H, D, H₂ und HD berücksichtigt werden. In Tab. 1 sind die relativen Intensitäten der Ionen m/e 102–109 Werten gegenübergestellt, die sich bei Berücksichtigung der Korrekturen für verschiedene Mechanismen der Äthylen-Abspaltung ergeben. Die gefundene Intensitätsverteilung stimmt befriedigend mit der Abspaltung von C₂H₄, C₂H₂D₂ und C₂D₄ im Verhältnis 1 : 2 : 1 aus den Molekül-Ionen des Tetralins-1.1.2.2-d₄ überein, die Abweichungen können durch H- bzw. D-Wanderungen entstanden sein.

Tab. 1. Relat. Intensitäten der Ionen m/e 102–109 im Massenspektrum des Tetralins-1.1.2.2- d_4 ($\Sigma(102-109) = 100\%$)

| m/e | beob. Int. bei | | | a) | b) | c) | d) |
|-------|----------------|------|------|------|------|------|------|
| | 70eV | 15eV | 12eV | | | | |
| 102 | 0.4 | — | — | 0.1 | — | 0.2 | — |
| 103 | 1.7 | — | — | 2.3 | 0.2 | 4.4 | — |
| 104 | 20.2 | 20.2 | 20.1 | 22.7 | 2.8 | 42.6 | 0.4 |
| 105 | 14.0 | 14.9 | 15.1 | 6.3 | 9.5 | 3.1 | 7.4 |
| 106 | 35.1 | 34.0 | 33.0 | 42.9 | 83.3 | 2.8 | 33.7 |
| 107 | 8.1 | 8.7 | 8.9 | 4.5 | 4.2 | 4.7 | 43.5 |
| 108 | 19.8 | 22.2 | 22.9 | 20.2 | — | 40.2 | 14.6 |
| 109 | 0.7 | — | — | 1.0 | — | 2.0 | 0.4 |

a) Berechnet für Abspaltung von C-1/C-2, C-2/C-3 und C-3/C-4 im Verhältnis 1 : 2 : 1 bei 70 eV.

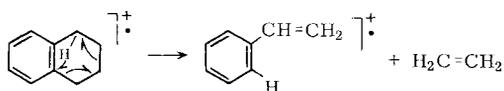
b) Berechnet für RDA-Spaltung bei 70 eV.

c) Berechnet für Abspaltung von C-1/C-2 und C-3/C-4 im Verhältnis 1 : 1 bei 70 eV.

d) Berechnet für statistische Verteilung der H- und D-Atome vor der Äthylen-Abspaltung.

Auf einen gewissen H/D-Austausch deuten auch die metastabilen Übergänge im Massenspektrum der deuterierten Verbindung hin, die in einem breiten Bereich zwischen m/e 79.5 und m/e 86 auftreten. Wegen der Überlappung der einzelnen metastabilen Peaks ist eine quantitative Auswertung nicht möglich, jedoch weicht die Intensitätsverteilung der metastabilen Übergänge $136 \rightarrow 108$ bei m/e 85.8, $136 \rightarrow 106$ bei m/e 82.6 und $136 \rightarrow 104$ bei m/e 79.6 erheblich von der 1 : 2 : 1-Verteilung der normalen Ionen ab. Zusätzlich werden metastabile Übergänge für die Abspaltung von C_2H_3D und C_2HD_3 ($136 \rightarrow 107$; m/e 84.2 und $136 \rightarrow 105$; 81.2) gefunden. Besonders hohe Intensitäten werden für die Abspaltung von C_2H_4 , C_2H_3D und $C_2H_2D_2$ beobachtet, während für die C_2D_4 -Abspaltung nur ein kleiner metastabiler Peak auftritt. Da metastabile Übergänge durch langsam reagierende Molekül-Ionen entstehen, in denen ein H/D-Austausch weiter fortgeschritten ist, läßt sich die im Vergleich zu den normalen Ionen erhöhte Intensität für die C_2H_4 - und C_2H_3D -Abspaltung auf eine zunehmende Abwanderung der D-Atome aus dem aliphatischen Teil des Moleküls zurückführen.

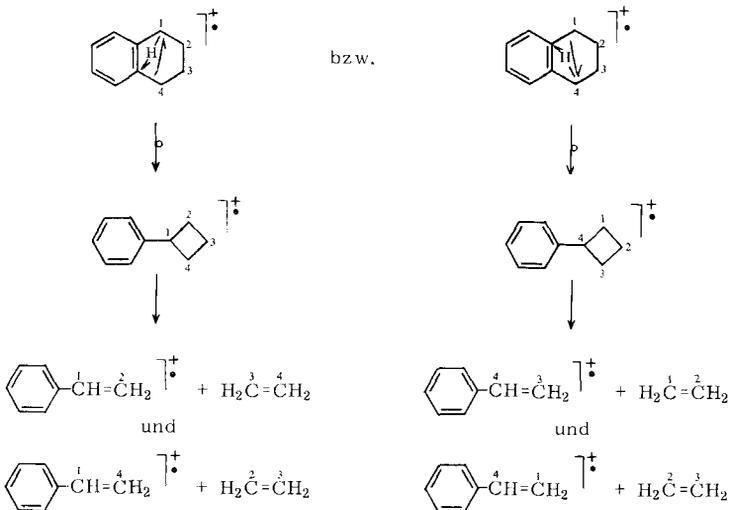
Die Abspaltung von C_2H_4 bzw. C_2D_4 aus den Molekül-Ionen von Tetralin-1.1.2.2- d_4 schließt eine RDA-Spaltung als einzigen Mechanismus der Äthylen-Eliminierung aus, da in diesem Fall nur der Verlust von $C_2H_2D_2$ möglich wäre. Die 1 : 2 : 1-Verteilung für die Abspaltung von C_2H_4 , $C_2H_2D_2$ und C_2D_4 könnte jedoch ein zufälliges Ergebnis der Überlagerung einer Äthylen-Eliminierung durch RDA-Spaltung mit einer zweiten Fragmentierungsreaktion sein, bei der die C-Atome 1 und 2 bzw. 3 und 4 unter gleichzeitiger H-Wanderung und Bildung eines Styrol-Ions abgespalten werden:



Wie Tab. 1 zeigt, ändert sich die Intensitätsverteilung innerhalb der Peakgruppe m/e 102–109 bis zu einer Elektronenenergie von 12 eV praktisch nicht. Das gleiche wurde von Loudon und Mitarbb.⁶⁾ beim Tetralin-1.4- d_2 beobachtet. Dies würde bedeuten, daß beide Fragmentierungsreaktionen bei allen Elektronenenergien mit gleicher

Geschwindigkeit verlaufen und daher nicht nur eine gleiche Aktivierungsenergie besitzen, sondern auch den gleichen Frequenzfaktor. Da bei der RDA-Spaltung entweder nur eine cyclische Elektronenverschiebung eintritt oder zwei einfache Bindungsspaltungen aufeinander folgen, bei der zweiten Fragmentierung dagegen außer Bindungsspaltungen auch noch eine H-Wanderung erfolgen muß, sind gleiche Frequenzfaktoren für beide Reaktionen sehr unwahrscheinlich. Man muß daher annehmen, daß die Verteilung der D-Atome auf die abgespaltenen Äthylenmoleküle die besondere Symmetrie eines Übergangszustandes oder für die Äthylen-Abspaltung aktivierten Molekül-Ions widerspiegelt. Phenylcyclobutan und 1.2.3.3a-Tetrahydroazulen besitzen die erforderliche Symmetrie für die Beteiligung der C-Atome 1 und 2, 2 und 3 sowie 3 und 4 im Verhältnis 1 : 2 : 1 an der Äthylen-Abspaltung aus aktivierten Molekül-Ionen.

Ionen mit der Struktur von Phenylcyclobutan können aus den Molekül-Ionen des Tetralins durch eine Umlagerungsreaktion entstehen, bei der entweder die Bindung zwischen C-4 und C-4a unter Wanderung eines H-Atoms von C-1 nach C-4a gespalten wird, oder Bindungsspaltung zwischen C-1 und C-8a unter Wanderung eines H-Atoms von C-4 nach C-8a eintritt. Beide Ionen unterscheiden sich nur durch die Reihenfolge der C-Atome 1—4 des Tetralins im entstandenen Cyclobutanring. Aus dem einen Ion kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit C-2/C-3 oder C-3/C-4 als Äthylen abgespalten werden, aus dem anderen C-1/C-2 oder C-2/C-3, so daß die experimentell gefundene 1 : 2 : 1-Verteilung resultiert.

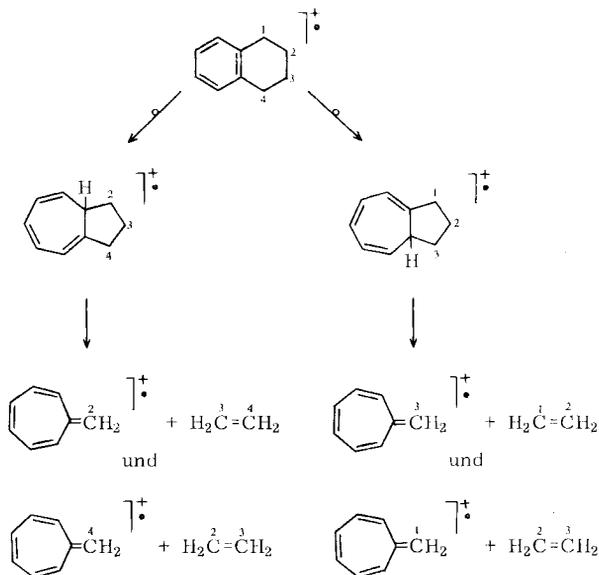


Die Wanderung von H-Atomen aus geeigneten Positionen der Seitenkette an den Benzolkern ist in Molekül-Ionen von Alkylaromaten häufiger beobachtet worden. So wird z. B. aus dem Molekül-Ion von 2-Methyl-diphenylmethan die Phenylgruppe und ein H-Atom des Methylsubstituenten als Benzol eliminiert⁷⁾. Eine Abspaltung von

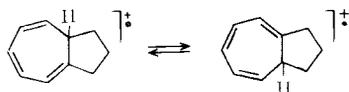
⁷⁾ S. Meyerson, H. Drews und E. K. Field, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4964 (1964).

Benzol tritt auch bei 1-Phenyl-tetralinen mit großer Intensität ein. Die Untersuchung in 4-Stellung deuterierter Derivate beweist dafür eine sterisch einheitliche 1,4-Eliminierung⁸⁾.

Die Umwandlung der Molekül-Ionen des Tetralins in solche des Tetrahydroazulens kann durch die aus den Massenspektren von Alkyларomaten gut bekannte Ringerweiterung von Benzolderivaten zu Cycloheptatrienderivaten eintreten⁹⁾. Je nachdem, ob bei der Ringerweiterung C-1 oder C-4 des Tetralins in den Siebenring einbezogen wird, entstehen zwei Ionen, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder C-2/C-3 und C-3/C-4 oder C-1/C-2 und C-2/C-3 als Äthylen absplalten können. Das auf diese Weise gebildete $[C_8H_8]^+$ -Ion besitzt die Struktur von Heptafulven.



Da in Bezug auf den hydrierten Fünfring die Anordnung der Doppelbindungen im Siebenring des Tetrahydroazulens unsymmetrisch ist, muß für eine symmetrische Beteiligung der C-Atome des Fünfringes an der Äthylen-Abspaltung eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen mindestens zwei Isomeren angenommen werden:



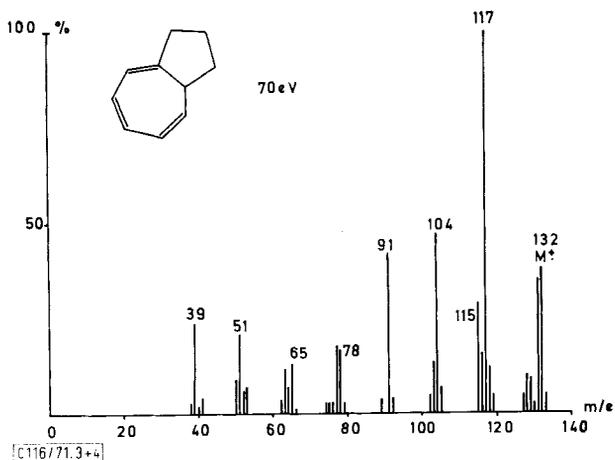
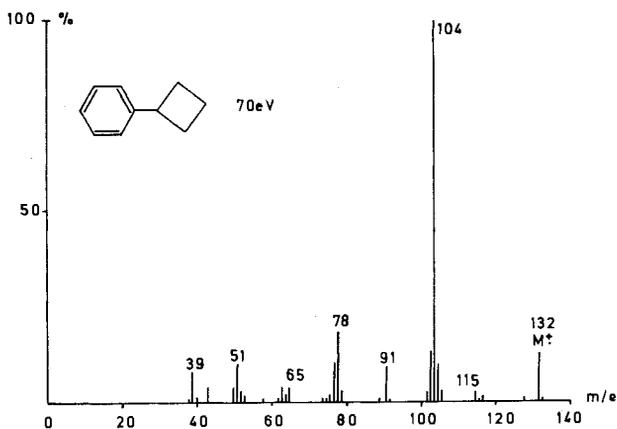
Schnelle H-Wanderungen in angeregten Zwischenstufen müssen auch für andere massenspektrometrische Fragmentierungen angenommen werden, bei denen Cycloheptatrienyl-⁹⁾ oder Cyclooctatrienyl-Strukturen¹⁰⁾ auftreten.

⁸⁾ Diplomarbeit *M. Puschmann*, Univ. Hamburg 1969.

⁹⁾ *H. M. Grubb* und *S. Meyerson*, Mass Spectrometry of Organic Ions (Herausgeber: *F. W. MacLafferty*), 1. Aufl., Kap. 10, S. 453, Verlag Academic Press Inc, New York 1963.

¹⁰⁾ ^{10a)} *N. M. M. Nibbering* und *T. J. de Boer*, Org. Mass Spectrom. **2**, 157 (1969); ^{10b)} *H. F. Grützmacher*, ebenda **3**, 131 (1970).

Es wurde versucht, zwischen diesen beiden Mechanismen der Äthylen-Eliminierung durch Messungen metastabiler Übergänge und Bestimmung der Bildungsenthalpien verschiedener $[C_8H_8]^+$ -Ionen zu unterscheiden. In Abbild. 3 und 4 sind die 70-eV-Massenspektren von Phenylcyclobutan und Tetrahydroazulen wiedergegeben. Bei beiden Verbindungen, insbesondere beim Phenylcyclobutan, beobachtet man eine C_2H_4 -Eliminierung aus den Molekül-Ionen, jedoch weichen die Peakmuster der Spektren beträchtlich von dem des Tetralin-Spektrums ab.

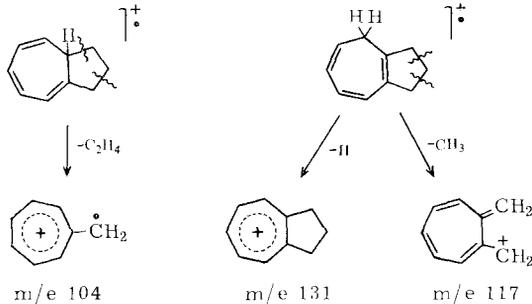


Abbild. 3. Massenspektrum des Phenylcyclobutans, 70 eV

Abbild. 4. Massenspektrum des Tetrahydroazulens, 70 eV (Isomerengemisch)

Beim Vergleich der Massenspektren muß berücksichtigt werden, daß nur die Äthylen-Abspaltung aus den Tetralin-Molekül-Ionen über eine Umwandlung in Phenylcyclobutan- bzw. Tetrahydroazulen-Ionen verlaufen soll. Eine sehr weitgehende Identität der Massenspektren von Tetralin und Phenylcyclobutan bzw. Tetrahydroazulen ist nicht gefordert, weil die übrigen Fragment-Ionen durch unterschiedliche

Fragmentierungsmechanismen gebildet werden können. Beim Tetrahydroazulen muß zudem berücksichtigt werden, daß die untersuchte Probe durch CH_2 -Insertion in Indan¹¹⁾ erhalten wurde und ein Gemisch unbekannter Zusammensetzung dreier Isomere ist, die nicht getrennt werden konnten. Nur in einem Isomeren ist Äthylen-Abspaltung durch primäre Bindungsspaltung am angulären C-Atom begünstigt. Für die beiden anderen Isomere bietet sich eine Fragmentierung durch H-Abspaltung oder durch Spaltung einer C—C-Bindung in β -Stellung zur Ringverknüpfung an, die bei gleichzeitiger H-Wanderung eine CH_3 -Abspaltung zu einem Ion m/e 117 begünstigen würde:



Dies erklärt die besonders hohen Intensitäten der $[\text{M}-\text{H}]^+$ - und $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ -Ionen im Massenspektrum des Tetrahydroazulens.

Ionen gleicher Massen, aber verschiedener Struktur lassen sich in manchen Fällen durch die Intensität der metastabilen Übergänge unterscheiden, die beim weiteren Zerfall auftreten¹²⁾. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß bei gleicher Struktur der Fragment-Ionen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten der weiteren Fragmentierungen gleich sein sollten, unabhängig von der Struktur der Ausgangsverbindung. Da bei der Äthylen-Eliminierung aus den Molekül-Ionen des Tetralins durch eine RDA-Spaltung $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen mit der Struktur von *o*-Chinodimethan entstehen, bei einem Verlauf über Phenylcyclobutan-Ionen solche mit der Struktur von Styrol und bei Tetrahydroazulen als Zwischenstufe $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen mit Heptafulven-Struktur vorliegen, sollten sich die isomeren $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen in ihren weiteren Reaktionen unterscheiden. Ein geeigneter metastabiler Übergang läßt sich mit Hilfe der Defokussierungstechnik¹³⁾ für die Abspaltung von C_2H_2 zu den Ionen $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ m/e 78 beobachten.

In Tab. 2 sind die Intensitäten der metastabilen Ionen, bezogen auf das Ausgangs-Ion m/e 104, für die C_2H_2 -Abspaltung aus $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen verschiedenen Ursprungs angegeben. Man erkennt, daß die Intensitätswerte für $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen aus Tetralin, Phenylcyclobutan und Tetrahydroazulen dicht beieinander liegen und keine Entscheidung zugunsten einer der Ionenstrukturen zulassen. Außerdem variieren die

¹¹⁾ 11a) S. Dev, J. Indian chem. Soc. **30**, 729 (1953); 11b) W. von E. Doering, J. R. Mayer und C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2386 (1953); 11c) K. Alder und P. Schmitz, Chem. Ber. **86**, 1539 (1953).

¹²⁾ M. M. Bursey und F. W. MacLafferty, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5023 (1966).

¹³⁾ T. W. Shannon, T. E. Mead, C. G. Warner und F. W. MacLafferty, Analytic. Chem. **39**, 1748 (1967).

Tab. 2. Intensitäten der metastabilen Ionen beim Zerfall von $[C_8H_8]^+$ -Ionen

| $[C_8H_8]^+$ aus | $\frac{[m^*]}{[m/e \cdot 104]} \cdot 10^3$ |
|--|--|
| Essigsäure- $[\beta$ -phenyl-äthylester] | 4.5 – 5 |
| 1,4-Dihydro-naphthalin | 7 – 8 |
| Tetralin | 8 – 8.5 |
| Tetrahydroazulen | 8.5 – 9 |
| Phenylcyclobutan | 9 – 9.5 |
| <i>o</i> -Methyl-benzylalkohol | 11 – 11.5 |
| Isochroman | 11.5 – 12.5 |
| Styrol | 21 – 22 |
| Indanon-(2) | 22 – 24 |
| Indanon-(1) | 27 – 28 |
| Cyclooctatetraen | 27 – 29 |
| Benzocyclobuten | 27 – 30 |
| <i>o</i> -Methyl-benzylbromid | 32 – 34 |
| <i>o</i> -Methyl-benzylchlorid | 37 – 39 |

Intensitäten der metastabilen Ionen nahezu kontinuierlich von $4.5 \cdot 10^{-3}$ bis $39 \cdot 10^{-3}$, obwohl die unterschiedlichen Strukturen der Ausgangsverbindungen auch für die $[C_8H_8]^+$ -Ionen unterschiedliche Strukturen erwarten lassen. Offenbar wird die Weiterreaktion der Kohlenwasserstoff-Ionen stärker von einer unterschiedlichen Überschußenergie bestimmt als von der Ionenstruktur. Metastabile Ionen-Charakteristiken lassen sich in diesem Fall nicht für eine Strukturbestimmung der Ionen benutzen.

Eine andere Möglichkeit, um zwischen isomeren Ionen zu unterscheiden, ist die Bestimmung der Bildungsenthalpien ΔH_B der Ionen mit Hilfe von Ionisations- (IP) und Auftritts-Potentialen (AP). Zwischen diesen Größen bestehen folgende Beziehungen:

$$IP = \Delta H_B(\text{Ion}) - \Delta H_B(\text{Ausgangsverbindung})$$

$$AP = \Delta H_B(\text{Ion}) + \Delta H_B(\text{Neutralteil}) - \Delta H_B(\text{Ausgangsverbindung})$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß alle Ionen und neutralen Moleküle im Grundzustand vorliegen und eine kinetische Verschiebung des AP vernachlässigt werden kann. Die Bildungsenthalpien der $[C_8H_8]^+$ -Ionen verschiedener Struktur sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Werte für Ionen mit der Struktur von Benzocyclobuten, Styrol und Cyclooctatetraen können direkt bestimmt werden. *o*-Chinodimethan und Heptafulven sind jedoch instabil, so daß keine experimentellen Werte für IP und die Bildungsenthalpien bekannt sind. Für Heptafulven ergibt die Hydrierwärme von -92.6 kcal/Mol zum Methylcycloheptan¹⁴⁾, dessen Bildungsenthalpie mittels Inkrementen¹⁵⁾ bestimmt werden kann, eine Bildungsenthalpie von $+50$ kcal/Mol. Das Ionisationspotential des Heptafulvens läßt sich nach der Gruppenorbital-Methode von Lennard-Jones, Hall und Franklin¹⁶⁾ zu 8.7 eV abschätzen, der Fehler

¹⁴⁾ R. B. Turner, W. R. Meador, W. von E. Doering, L. H. Knox, J. R. Mayer und D. W. Wiley, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4127 (1957).

¹⁵⁾ Taschenbuch für Chemiker und Physiker (*D'Ans-Lax*), 3. Aufl., 2. Bd., S. 1045, Springer-Verlag, Berlin 1964.

¹⁶⁾ ^{16a)} R. W. Kiser, Introduction to Mass Spectrometry and its Applications, 1. Aufl., S. 179, Verlag Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs 1965; ^{16b)} J. Lennard-Jones und G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **213**, 102 (1952); ^{16c)} J. L. Franklin, J. chem. Physics **22**, 1304 (1954).

ist wegen mehrerer vereinfachender Annahmen bei der Berechnung mit ± 0.5 eV jedoch groß. Ein entsprechend großer Fehler gilt auch für die daraus berechnete Bildungsenthalpie eines Heptafulven-Ions von 250 kcal/Mol. Die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethan-Ions ist von *Wincel* und *Kecki*¹⁾ auf Grund ähnlicher Berechnungen zu 240 kcal/Mol abgeschätzt worden.

Tab. 3. Bildungsenthalpien isomerer $[C_8H_8]^+$ -Ionen

| Ursprung der $[C_8H_8]^+$ -Ionen | ΔH_B in kcal/Mol |
|----------------------------------|--|
| Styrol | 232–242 ¹⁷⁾ |
| Cyclooctatetraen | 267 \pm 6, 255–270 ¹⁷⁾ |
| Benzocyclobuten | 221 ¹⁾ |
| <i>o</i> -Chinodimethan | 240 ¹⁾ |
| Heptafulven | 250 \pm 10 |
| Tetralin | 255 \pm 6, 252 ¹⁾ , 251 ⁶⁾ |
| Tetrahydroazulen | 245 \pm 6 |
| Phenylcyclobutan | 228 \pm 6 |

Da $\Delta H_B(C_2H_4)$ mit 12.5 kcal/Mol¹⁶⁾ gut bekannt ist, können aus den AP der $[C_8H_8]^+$ -Ionen in den Massenspektren von Tetralin, Phenylcyclobutan und Tetrahydroazulen deren Bildungsenthalpien ebenfalls berechnet werden, wenn die ΔH_B -Werte der Ausgangsverbindungen bekannt sind. Für Tetralin wird eine Bildungsenthalpie von 3.3 kcal/Mol angegeben¹⁶⁾, für Phenylcyclobutan ergibt sich aus Berechnungen mit Hilfe von Inkrementen eine Bildungsenthalpie von 24 kcal/Mol und für Tetrahydroazulen ein Wert von 40 kcal/Mol. Mit den experimentell bestimmten AP ergeben sich dann die in der Tabelle aufgeführten Bildungsenthalpien für die $[C_8H_8]^+$ -Ionen.

Wie erwartet, wird für die aus Phenylcyclobutan gebildeten $[C_8H_8]^+$ -Ionen innerhalb der Fehlergrenzen eine gleiche Bildungsenthalpie gefunden wie für Styrol-Ionen. Die Bildungsenthalpien der $[C_8H_8]^+$ -Ionen in den Massenspektren des Tetralins und Tetrahydroazulens liegen deutlich höher und passen eher zu dem Wert für Heptafulven-Ionen.

Es sei aber mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß wegen der geringen Unterschiede in den Bildungsenthalpien der $[C_8H_8]^+$ -Ionen verschiedener Struktur, der beträchtlichen Fehler massenspektrometrischer AP-Messungen und der Unsicherheit hinsichtlich eventuell vorhandener zusätzlicher Anregungsenergien in den Fragment-Ionen ein sicherer Strukturbeweis auch auf diesem Wege nicht geführt werden kann. Die bisherigen experimentellen Befunde widerlegen jedoch den Mechanismus einer RDA-Spaltung für die Äthylen-Eliminierung aus den Molekül-Ionen des Tetralins. Sie lassen sich dagegen in Einklang bringen mit einem Reaktionsverlauf, bei dem als reaktive Zwischenstufe für die Äthylen-Abspaltung Ionen mit der Struktur von Tetrahydroazulen auftreten. Dieser Reaktionsverlauf zeigt, daß sich Tetralin in seinem massenspektrometrischen Verhalten hinsichtlich der Instabilität des Benzolkerns im Molekül-Ion und dessen Umwandlung in ein Cycloheptatrien nicht von anderen Alkylaromaten unterscheidet.

¹⁷⁾ J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl und F. H. Field, Ionisation Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (USA), **26** (1969).

Beschreibung der Versuche

Die *Massenspektren* wurden bei 70 eV Elektronenenergie mit einem CH-4-Massenspektrometer (Varian Mat GmbH, Bremen) aufgenommen. Die Bestimmung metastabiler Peaks erfolgte mit der Defokussierungstechnik an einem SM-IB-Massenspektrometer (Varian Mat GmbH, Bremen). Alle Substanzen wurden den Geräten über ein auf 150° geheiztes HTE-System zugeführt.

Ionisations- und Aufttrittspotentiale (IP und AP) wurden mit dem CH-4-Massenspektrometer durch Extrapolation aus den auf 30 eV normierten und im halblogarithmischen Maßstab aufgetragenen Ionenausbeutekurven bestimmt. Als Bezugssubstanz wurde gleichzeitig eingelassenes Benzol (IP = 9.5 eV) gewählt.

Die *Reinigung und Trennung* der Substanzen erfolgte durch präparative Gaschromatographie (Perkin-Elmer F 21 und F u. M Modell 770) an Apiezon L-Säulen (bei 170°) und Fluorsilikonöl FS 1265-Säulen (bei 150°).

Tetralin-5.6.7.8-d₄: 1.9 g α -Tetralon-5.6.7.8-d₄ (aus 10 ccm Hexadeuteriobenzol und 1.7 ccm γ -Butyrolacton¹⁸⁾) wurden mit 1.9 g 80proz. Hydrazinhydrat-Lösung, 2.1 g fein gepulvertem Ätzkali und 20 ccm Triglykol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Gemisch von Hydrazin und Wasser abdestilliert und bis Ende der Stickstoff-Entwicklung 4 Stdn. auf 190° erhitzt. Ausb. 1.0 g (58%), Sdp.₁₆ 93°, n_D^{25} 1.5416. |

Deuteriumgehalt (massenspektrometrisch bestimmt): d₁: 1.5%, d₂: 7.6%, d₃: 22.6%, d₄: 66.8%, d₅: 1.5%.

Tetralin-1.1.2.2-d₄: 3.0 g α -Tetralon wurden in 12 ccm Dioxan mit 4 ccm D₂O und 100 mg Natrium 4 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Dioxan und D₂O/H₂O wurde abdestilliert und der Austausch mit D₂O dreimal wiederholt¹⁹⁾. Extraktion mit Äther ergab 2.3 g α -Tetralon-2.2-d₂ (77%), welches mit 10 ccm konz. DCl (aus 10 ccm D₂O und 1 g PCl₅) und 3.5 g amalgamiertem Zink unter Rühren 16 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Nach jeder Stde. wurde 1 ccm DCl zugesetzt. Ausb. 0.6 g (ca. 28%), Sdp.₁₃ 91°, n_D^{25} 1.5412.

Deuteriumgehalt (massenspektrometrisch bestimmt): d₂: 1.2%, d₃: 5.6%, d₄: 86.7%, d₅: 6.5%.

*Phenylcyclobutan*²⁰⁾: 3 g 1-Phenyl-cyclobutanol-(1) (aus Phenylmagnesiumbromid und Cyclobutanon) wurden bei -70° in Äther mit Na/NH₃ reduziert. Ausb. 1.6 g (60%), Sdp._{0.4} 30° (Lit.²⁰⁾; Sdp.₂₅ 89–91°, n_D^{25} 1.5256 (Lit.²⁰⁾; n_D^{20} 1.5267).

*Tetrahydroazulen*¹¹⁾: In 4 Ansätzen wurde Diazomethan (aus 15 g Nitroso-methylharnstoff und 40 ccm 50proz. Kalilauge²¹⁾) in 180 g Indan 7 Stdn. bis zum Ende der Stickstoffentwicklung mit Hilfe einer wassergekühlten UV-Tauchlampe (Typ S 81, Quarzlampen GmbH, Hanau/Main) unter Rühren bestrahlt. Ausb. 5.6 g Reaktionsprodukte (3%).

Die präparative gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte (Perkin-Elmer F 21, Apiezon M-Säule bei 170°) ergab 3 Fraktionen, die sich als 2-Methyl-indan, Tetrahydroazulen und einem Produkt mit einem Mol.-Gew. von 168 identifizieren ließen. Das Tetrahydroazulen enthielt verschiedene Isomere, die sich nicht weiter trennen ließen. Sdp.₂₀ 75–80° (Lit.¹¹⁾; Sdp.₁₃ 71°, n_D^{25} 1.5360 (Lit.¹¹⁾; n_D^{20} 1.5369).

¹⁸⁾ C. E. Olson und A. R. Bader, Org. Syntheses **33**, 93 (1955).

¹⁹⁾ ^{19a)} E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1528 (1963); ^{19b)} J. S. Shannon, Austral. J. Chem. **16**, 683 (1963).

²⁰⁾ Yu. S. Shabarow, N. A. Donskaya und R. Ya. Levina, J. of General Chem. USSR **33**, 3360 (1963).

²¹⁾ F. Arndt und J. Amende, Angew. Chem. **43**, 444 (1930).