

# Gasphasenoxidation („Charge-Stripping“) von ionisierten Pagodanen und verwandten Käfigkohlenwasserstoffen. – Eine theoretisch-experimentelle Studie zu Tetramethylen-Dikationen

Thomas Drewello<sup>a</sup>, Wolf-Dieter Fessner<sup>b</sup>, Alexander J. Kos<sup>c</sup>, Carlito B. Lebrilla<sup>a</sup>, Horst Prinzbach<sup>\*b</sup>, Paul von Ragué Schleyer<sup>\*c</sup> und Helmut Schwarz<sup>\*a</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin<sup>a</sup>,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.<sup>b</sup>, Institut für Organische Chemie und Biochemie,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>c</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 26. August 1987

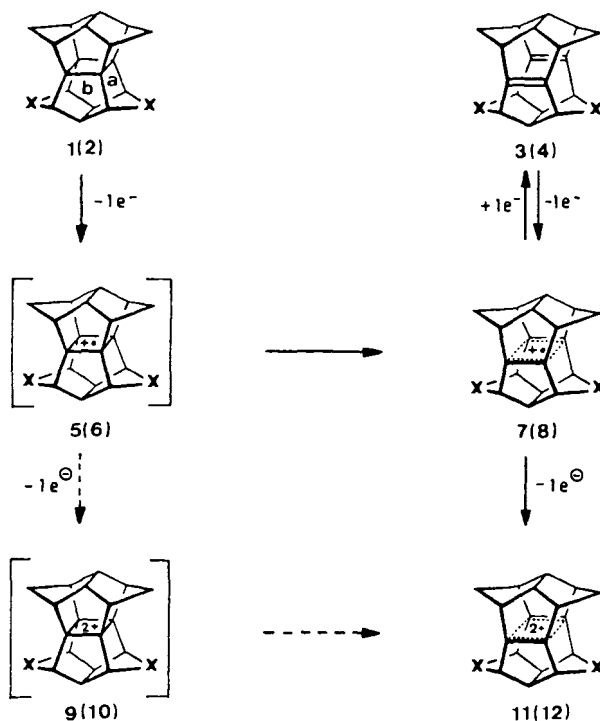
## Gas-Phase Oxidation („Charge Stripping“) of Pagodane Radical Cations and Related Cage Hydrocarbons. – A Theoretical-Experimental Search into Tetramethylene Dications

A theoretical screening of the family of tetramethylene dications furnished the open  $C_{2h}$  *trans* configuration as the global minimum. The pagodane dications must owe their stability to the rigidity of their molecular framework. By means of charge-stripping mass spectrometry stable dications could be generated for [1.1.1.1]pagodane, its diene valence isomer, and several analogues (including „half-pagodanes“). Ionization energies for the gas-phase oxidation of the radical cations were determined. A distinction whether common or isomeric radical cations serve as precursors in the charge stripping reactions could not be achieved due to either the relatively large uncertainties in the determination of the  $Q_{\min}$  values or due the fact that in these particular cases charge stripping does not discriminate between structurally closely related hydrocarbon isomers.

[1.1.1.1]Pagodan (1) ( $D_{2h}$ ) und das valenzisomere bis-*seco*-Dodecahedradien (3) ( $D_{2h}$ ) werden mit Einelektronenoxidantien ( $-40^\circ\text{C}$ ) zum gleichen, außergewöhnlich persistenten Radikalkation 7<sup>1)</sup>, in supersaurer Lösung ( $-70^\circ\text{C}$ ) zum gleichen, überraschend beständigen Dikation 11 oxidiert<sup>2)</sup>. 11 ist offensichtlich topologisch dem Dikation des Cyclobutadiens und dem Cycloaddukt aus Ethylen und Ethylenedikation<sup>3)</sup> verwandt; die Formulierung als delokalisiertes 4C/2-Elektronen-Hückel-System basiert vor allem auf <sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR-Daten. Die aus dem mobileren [2.2.1.1]Pagodan (2) erzeugten Kationen 8/12 sind signifikant weniger beständig als 7/11. Keine Kationen bzw. Dikationen konnten in Lösung bisher bei der Oxidation der Hexacyclen 13, 14 und 15, den „Molekülhälften“ von 1, 2 und 3, beobachtet werden<sup>1)</sup>. Erfolglos blieben auch die Versuche, in der Gasphase Cyclobutan zum Dikation zu oxidieren<sup>9)</sup>.

Daß das polycyclische Gerüst bei der Stabilisierung der Dikationen 11(12), sei diese thermochemischer oder kinetischer Natur, eine besondere Rolle zu spielen scheint, ist nicht sonderlich überraschend; auch ab-initio-Rechnungen weisen darauf hin, daß ein Cyclobutandikation ( $D_{2h}$ ) gegenüber dem offenkettigen Tetramethylenedikation  $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{CH}_2$  ( $C_{2h}$ ) erheblich destabilisiert ist: Die Energiedifferenz beträgt 22,4 kcal/mol (MP2/6-31G\*/6-31G\* + NSE) zugunsten der offenen Form, und die Analyse der Kraftkonstantenmatrix liefert drei imaginäre Frequenzen für das rechteckige cyclische Isomere. Ein Cyclobutandikation existiert demnach

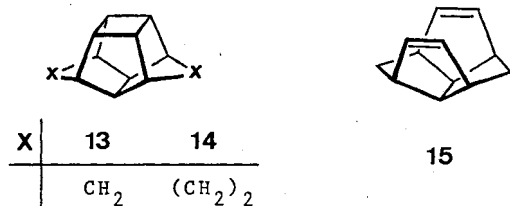
weder in einem Minimum, noch repräsentiert die rechteckige Spezies mit  $D_{2h}$ -Symmetrie eine Übergangsstruktur. Für Cyclobutandikationen läßt sich eine Spezies mit  $D_{2h}$ -Symmetrie lokalisieren, die sich durch eine relativ kurze transannuläre C–C-Bindung (1,68 Å; 6-31G\*) auszeichnet<sup>4)</sup>; diese stellt jedoch den Übergangszustand der dyotropen Umlagerung des offenkettigen Tetramethylenedikations dar.



X	Verbindung
CH <sub>2</sub>	1, 3, 5, 7, 9, 11
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2, 4, 6, 8, 10, 12

Die ESR- und die cyclovoltammetrischen Messungen<sup>1)</sup> hatten offen gelassen, ob oder inwieweit bei der Bildung der Dikationen 11(12) aus den Pagodanen 1(2) der Reaktionskanal 5(6) → 9(10) →

11(12) eine Rolle spielt. Die Erwartung war, daß die in der Regel sehr rasche, „symmetrieerlaubte“ Öffnung von Cyclobutan-Radikalkationen<sup>5)</sup> im Falle von 5(6) wegen der speziellen geometrischen Gegebenheiten in einem zum direkten Nachweis ausreichenden Ausmaß verlangsamt würde. Von der „Charge-stripping“- (CS)-Massenspektrometrie<sup>6)</sup>, erfolgreich eingesetzt für derartige Fragestellungen<sup>7)</sup>, wurden einschlägige Informationen erwartet<sup>8)</sup>.



Erzeugt man aus den Neutralmolekülen 1–3 und 13–15 durch Elektronenstoßionisation die entsprechenden Radikalkationen und unterwirft diese einem „Charge-stripping“-Experiment<sup>10)</sup>, so beobachtet man für *alle* Radikalkationen „Charge-stripping“-Signale, die leicht an ihrem nadelförmigen Aussehen erkennbar sind. Hieraus ist zu schließen, daß durchweg Dikationen mit einer Lebensdauer  $t > 10^{-5}$  s vorliegen.

Die für die Oxidation der Monokationen erforderlichen Ionisierungsenergien ( $Q_{\min}$ -Werte) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.  $Q_{\min}$ -Werte für die Reaktion  $m_1^+ \rightarrow m_1^{2+} + e^-$

Vorläufer	$Q_{\min}$ [eV]
1	13.4 ± 0.7
2	13.2 ± 1.0
3	13.1 ± 0.7
13	12.8 ± 1.0
14	13.0 ± 1.0
15	13.7 ± 1.0

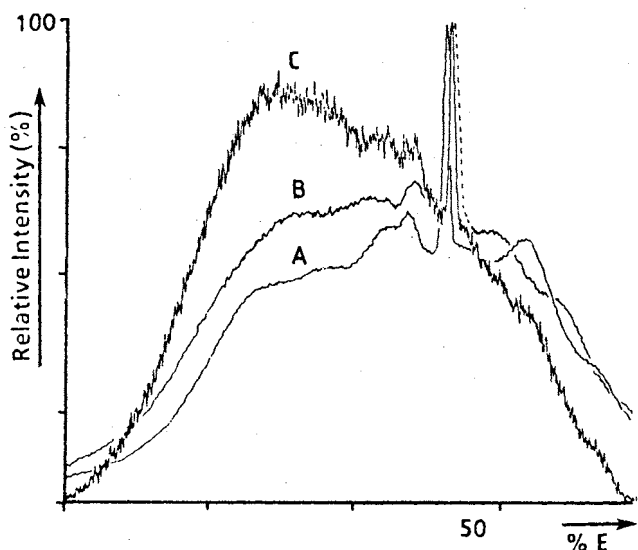


Abb. 1. CS-Signal für die Reaktion  $m_1^+ \rightarrow m_1^{2+}$ . Vorläufer (A) [2.2.1.1]Pagodan 2; (B) <sup>13</sup>C<sub>1</sub>-Isotopomer von 2 (natürliche Anreicherung von <sup>13</sup>C<sub>1</sub>); (C) <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Isotopomer von 2 (natürliche Anreicherung von <sup>13</sup>C<sub>2</sub>)

Diese Daten enthüllen zunächst einen unverhältnismäßig großen Meßfehler, der mit über ± 0.7 eV deutlich größer als üblich ist. Aus Abb. 1A wird ersichtlich, daß das CS-Signal von breiten Signalen überlagert wird, die auf stoßinduzierte Zerfälle des Typs  $m_1^+ \rightarrow m_i^+ + N$  zurückgehen. Folglich läßt sich der „Onset“ des CS-Signals nicht ermitteln, und der  $Q_{\min}$ -Wert muß stattdessen aus den Peakmaxima für  $m_1^+$  bzw.  $m_1^{2+}$  hergeleitet werden. Wegen des nadelförmigen Charakters der CS-Signale ist dies mit einem größeren Fehler behaftet. Der oft mit Erfolg genutzte Trick, das CS-Signal durch „Charge-stripping“ der Isotopomere in einen Bereich zu verschieben, bei welchem Interferenzen mit Signalen aus Zerfallsprozessen ausgeschlossen sind, scheiterte im vorliegenden Fall: Auch die CS-Signale der Vorläufer mit einem (Abb. 1B) bzw. zwei (Abb. 1C) <sup>13</sup>C-Atome enthaltenden Molekül(en) sind immer noch maskiert; analoge Effekte treten auch in den CS-Spektren von 1, 3, 13, 14 und 15 auf.

Der große Meßfehler bei der Bestimmung der  $Q_{\min}$ -Werte für die aus 1 und 3 bzw. 13 und 15 erzeugten Monokationen läßt einen Schluß hinsichtlich eines gemeinsamen Radikalkations (z. B. 5 oder 7) als Vorläufer der Dikationen nicht zu. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß „Charge-stripping“ in diesen Fällen zu wenig selektiv ist, um strukturell sehr ähnliche Kohlenwasserstoffisomere zu unterscheiden. Die Experimente belegen aber, daß bei allen hier untersuchten Polycyclen Dikationen durch Gasphasenoxidation aus Radikalkationen erzeugt werden können. Die Nichtbeobachtbarkeit der Dikationen von 13–15 in Lösung manifestiert die Bedeutung des Mediums.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 89683-62-5 / 2: 107914-52-3 / 3: 111160-94-2 / 4: 111160-95-3 / 5: 111160-96-4 / 6: 111160-97-5 / 7: 107914-53-4 / 8: 107914-54-5 / 9/11: 99828-64-5 / 10/12: 111209-27-9 / 13: 704-02-9 / 14: 62415-11-6 / 15: 60606-96-4 / Tetramethylen-Dikation: 111160-98-6

- 1) H. Prinzbach, B. A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* **99** (1987) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 451.
- 2) G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurty, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah; W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 836.
- 3) M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6193.
- 4) R. Hoffmann, *Science* **211** (1981) 995.
- 5) H. Schwarz, T. Drewello, C. B. Lebrilla, unveröffentlichte Resultate.
- 6) E. Haselbach, T. Bally, Z. Lanyiova, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 583; H. D. Roth, M. L. M. Schilling, T. Mukai, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5815.
- 7) Übersichten: <sup>7a)</sup> R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11** (1973) 490. — <sup>7b)</sup> D. L. Kemp, R. G. Cooks in *Collision Spectroscopy* (R. G. Cooks, Ed.), S. 257, Plenum Press, New York 1978. — <sup>7c)</sup> T. Ast, *Adv. Mass Spectrom., Part A*, **8** (1980) 555. — <sup>7d)</sup> T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Bull. Soc. Chem. Beograd.* **46** (1981) 135. — <sup>7e)</sup> K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77. — <sup>7f)</sup> T. Ast, *Adv. Mass Spectrom., Part A*, **10** (1986) 471.
- 8) Übersichten: <sup>8a)</sup> W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **39** (1985) 376. — <sup>8b)</sup> W. Koch, H. Schwarz in *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions* (P. Ausloos, S. G. Lias, Ed.), S. 413, Reidel Publishing Company, Dordrecht 1987. Ein relevantes Beispiel ist der Nachweis von zwei Radikalkationen ( $\text{NH}_2\text{BH}_2^{+\cdot}$ ;  $\text{NH}_3\text{BH}^{+\cdot}$ ) bei der Oxidation von Aminoboran ( $\text{NH}_2\text{BH}_2$ )<sup>9)</sup>.
- 9) T. Drewello, W. Koch, C. B. Lebrilla, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2922.

<sup>10)</sup> Experimentelle Bedingungen: Massenspektrometer ZAB-HF-3F der Firma Vacuum Generator; Ionisierungsenergie 70 eV; Beschleunigungsspannung 8 kV. Mit Hilfe des ersten Magneten ( $B_1$ ) werden Radikationen  $m^+$  der gewünschten Elementarzusammensetzung massenselektiert. In einer Kollisionzelle erfolgt „Charge-stripping“, indem die hochbeschleunigten Ionen  $m_1^+$  mit einem Kollisionsgas ( $O_2$ , Druck ca.  $10^{-4}$  Torr) zusammenstoßen. Ionen, die in der „Charge-stripping“-Reaktion  $m_1^+ + G \rightarrow m_1^{2+} + e^-$  erzeugt worden sind, werden registriert, wobei  $E$  jene Spannung darstellt, die erforderlich ist, um die Primärionen  $m_1^+$  den Sektor passieren zu lassen. Die für die

Ionisierung  $m_1^+ \rightarrow m_1^{2+}$  erforderliche Energie wird der kinetischen Energie von  $m_1^+$  entnommen, mit der Konsequenz, daß das „Charge-stripping“-Signal nicht exakt bei  $0.5 E$  sondern einem kleineren Wert ( $0.5 E - \delta$ ) auftritt. Das Energiedefizit (auch als  $Q_{\min}$  bezeichnet), das nach Kalibrierung der Energieskala aus dem „Onset“ der Signale normalerweise mit einer Genauigkeit von besser als  $+0.3$  eV bestimmt wird, entspricht in erster Näherung<sup>7)</sup> der Ionisierungsenergie  $IE(m_1^+)$ . Zur Kalibrierung wurde Toluol verwendet, dessen  $Q_{\min}$  für den Prozeß  $C_7H_8^+ \rightarrow C_7H_8^{2+}$  recht genau bekannt ist [F. M. Dorman, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 575].

[232/87]