

**H.** – Die in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetall-cyclopentadienide zeigen neben der Fragmentierung der Molekel-Ionen eine Anzahl langlebiger Ion-Molekel-Komplexe, wie auch tertiäre Ionen, die aus dem Zerfall dieser Aggregate stammen. Die Bildung dieser aktivierten Komplexe erfolgt offenbar mit sehr hohem Reaktionsquerschnitt. Das Intensitätsverhältnis der sekundären zu den primären Ionen sinkt mit steigender Repeller-Feldstärke, d. h. steigender kinetischer Energie des Mutter-Ions. Hingegen konnten keine eindeutigen Hinweise auf die Beteiligung angeregter Ionen an den Assoziationsreaktionen gefunden werden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn H. J. SCHÄRER danken wir für die Mithilfe bei den massenspektrometrischen Messungen.

#### SUMMARY

Photographically recorded high-resolution mass spectra of the dimeric cyclopentadienyl metal carbonyls of Fe, Ni and Mo and of the trinuclear  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  show distinct ion-molecule associates and fragments of associates. Several of the carbonyl containing fragment ions exhibit structural dependence to some degree. Due to experimental limitations, ionisation efficiency curves allow only a rough estimation of the appearance-potentials.

Anorganisch-chemisches Institut  
der Universität, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHUMACHER & R. TAUBENEST, *Helv.* **47**, 1525 (1964).
- [2] B. F. HALLAM, O. S. MILLS & P. L. PAUSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **7**, 312 (1955).
- [3] E. O. FISCHER & C. PALM, *Chem. Ber.* **91**, 1725 (1958).
- [4] R. G. HAYTER, *J. inorg. Chemistry* **2**, 1031 (1963).
- [5] R. E. WINTERS & R. W. KISER, *J. inorg. Chemistry* **3**, 699 (1964); **4**, 157 (1965).
- [6] GRUBB & MEYERSON, in McLAFFERTY, «Mass-Spectr. of Org. Ions».
- [7] R. E. WINTERS & R. W. KISER, *J. physic. Chemistry* **69**, 1618 (1965).
- [8] C. PALM, *Diss. München* 1959.
- [9] E. W. ABEL, *Quart. Rev.* **1963**, 133.
- [10] F. C. WILSON & D. P. SHOEMAKER, *J. chem. Physics* **27**, 809 (1957).
- [11] J. A. COTTON & R. R. MONCHAMP, *J. chem. Soc.* **1960**, 533; vgl. ferner: J. A. COTTON *et al.* *J. Amer. Soc.* **81**, 800 (1959).
- [12] L. F. DAHL, E. ISHISHI & R. E. RUNDLE, *J. chem. Physics* **26**, 1750 (1957); L. F. DAHL & R. E. RUNDLE, *Acta Crystallogr.* **16**, 419 (1960).

## 167. Massenspektren einiger SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(10. IV. 66)

**1. Einleitung.** – In Fortsetzung unserer Arbeiten über das thermische Verhalten gemischter Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe mit Stickstoff-Donor-Liganden untersuchten wir die als bidentate Liganden fungierenden SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds auf ihr Fragmentierungsverhalten unter Elektronenbeschuss.

Soweit die aus hochaufgelösten Spektren erhältlichen Daten es erlaubten, haben wir den Versuch unternommen, die Abbaureaktionen mechanistisch zu interpretieren. Markierungsexperimente sind nicht unternommen worden.

**2. Experimentelles.** – 2.1. Die Spektren der untersuchten Substanzen wurden mehrmals mit wechselnder Auflösung und variierten Fokussierungsbedingungen mit einem doppelfokussierenden Instrument CEC 21–110 aufgenommen. Der Probeneinlass erfolgte in der schon beschriebenen Weise [1] mit Molekularsieb als Trägermaterial über ein heizbares Direkteinlass-System. Für den Ionen-Nachweis verwendeten wir einen Photoplattendetektor.

Das Ionisationspotential ist im Hinblick auf die damit zu erzielende grössere Häufigkeit des Molekel-Ions und der schwereren Fragmente einheitlich zu 20 Volt gewählt worden. Durch geeignete Wahl der Ionenquellenfokussierung und der Treiber-Potentiale sowie durch verlängerte Expositionszeiten bei normalem Probendruck konnten die Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen mit grosser Deutlichkeit registriert werden.

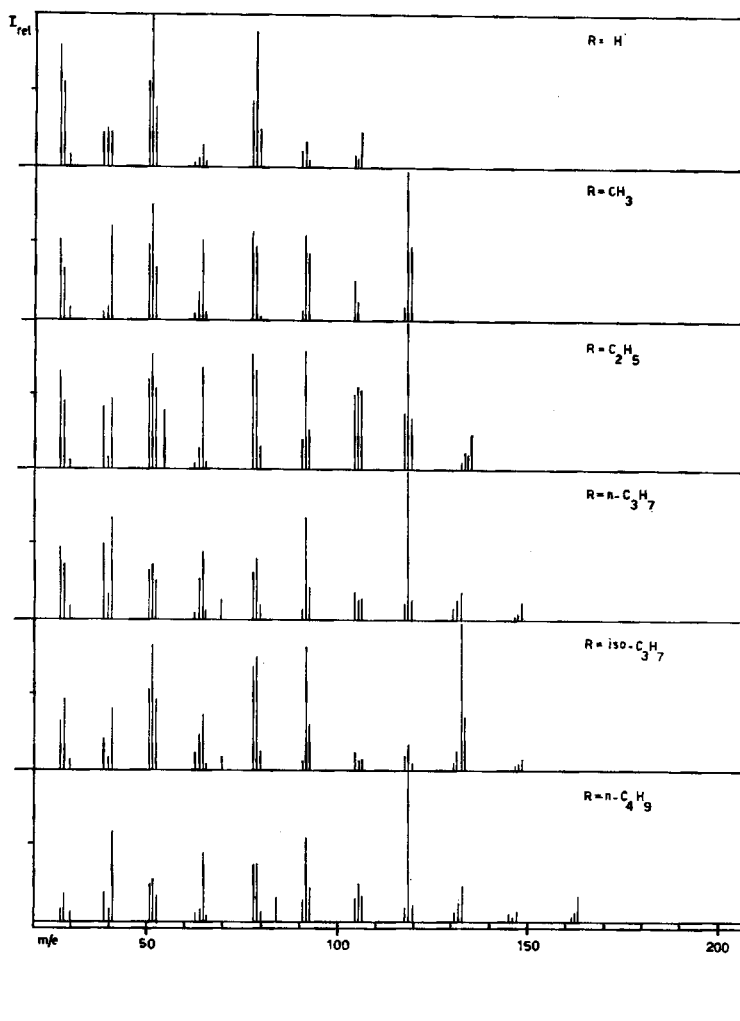
Die Spektren wurden nach den üblichen densitometrischen Methoden ausgewertet [2].

2.2. Pyridin-2-aldehyd (FLUKA) und die verwendeten wasserfreien Amine (B.D.H. und EASTMAN) wurden nach bekannten Verfahren nachgereinigt [3] und massenspektrometrisch geprüft. Die Synthese der SCHIFF'schen Basen geschah nach einem modifizierten Verfahren von HARRIES & LENART [4]. Durch Destillation äquimolekularer Mengen von Aldehyd und Amin in einer lichtgeschützten Glas-Vakuumanlage erhält man die Phenylverbindung in farblosen Kristallen, Smp. 38,5°. Auch das einfache Aldimin  $C_5H_4N-CH=NH$  gewinnt man so als farbloses Kristallisat, Smp. 107°. Die Verbindung  $C_5H_4N-CH=N-CH_3$ , Sdp. 71°/10 Torr, kristallisiert in der Kälte zu farblosen Nadeln, Smp. 224° (Zers.). Die übrigen Aldimine sind farblose Flüssigkeiten, die in analoger Weise dargestellt und deren Reinheit kontrolliert wurde. Ihre Darstellung und die physikalischen Konstanten sind in der Literatur<sup>1)</sup> schon beschrieben.

**3. Resultate.** – 3.1. In den 20-Volt-Massenspektren dieser SCHIFF'schen Basen tritt das Molekel-Ion mit geringer Häufigkeit auf, hingegen führt eine druckabhängige Ion-Molekel-Reaktion zumeist zu einem deutlicheren  $(M + 1)^+$ -Pik. Höhere Ion-Molekel-Assoziat sind in keinem Fall beobachtet worden. Trotz dem niedrig gewählten Ionisationspotential treten einige doppeltgeladene Ionen auf, die von den stickstoffhaltigen Hauptfragmenten stammen. Unter der grossen Anzahl der registrierten metastabilen Maxima sind einige Übergänge gefunden worden, in denen die Fragmentierung mit der Freisetzung geringer Beträge kinetischer Energie verbunden ist [7].

3.2. Der dominierende Fragmentierungsprozess der SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds, in denen  $R = n$ -Alkyl ist, ist die  $\beta$ -Spaltung. Diese Reaktion führt zum Basispik der Spektren und ist regelmässig von einem intensiven metastabilen Maximum begleitet. Im Spektrum der Methylverbindung tritt sogar die Ion-Molekel-Reaktion  $M^+ + (H - M) \rightarrow (M + 1)^+$ ,  $m/e$  120 [ $(H - M) = M$ ], hinter die Reaktion  $M^+ - H \rightarrow d$ ,  $m/e$  119, zurück. Für das Hauptfragment  $d$  lassen sich eine Anzahl von Strukturen formulieren, von denen mehr als eine hinreichend stabil wäre, um einen Beitrag zur Intensität des Ions  $d$  liefern zu können. Der Versuch, durch Messung der Ionisationsausbeute in Abhängigkeit von der Elektronenenergie einen Hinweis auf die Existenz solcher Strukturen zu erhalten, misslang, da eine auch nur geringfügige Verlängerung der Expositionszeit ungewöhnlich starke Oberflächenladungerscheinungen in der Umgebung der Masselinie 119 und damit verbunden erhebliche Liniendeformationen auf der photographischen Platte zur Folge hatte.

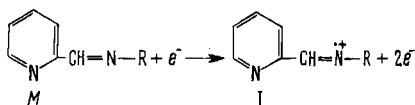
<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeiten über SCHIFF-Basen-Komplexe von BÄR & THÄMLITZ [5] und von KRUMHOLZ [6].



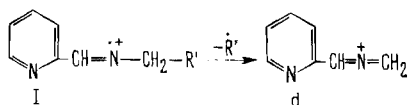
Normierte Massenspektren einiger SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds  $C_5H_4N-CH=NR$   
(R = Alkyl).

Basispik = 100 Einheiten; Ionisationspotential: 20 Volt; Temperatur des Einlass-Systems: 24°C.

Wenn das Molekel-Ion durch Verlust eines nichtbindenden Elektrons am Imin-Stickstoff entsteht,



so lässt sich die  $\beta$ -Spaltung als  $I \rightarrow d$  formulieren,

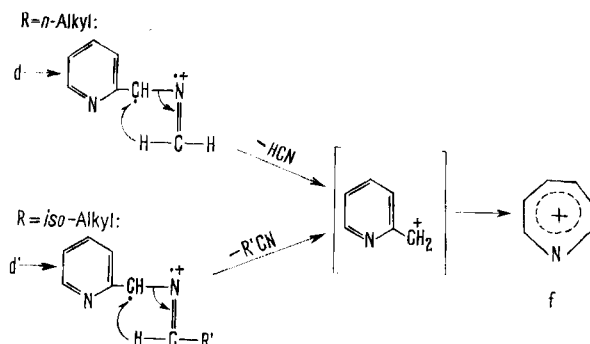


wobei die Reaktion  $I \rightarrow d$  als Spezialfall der Reaktion  $I \rightarrow d'$  mit  $R' = H$  zu betrachten ist.

Mit relativ geringer Häufigkeit ist die Abspaltung der Aldimin-Gruppierung vom Pyridinkern beobachtbar, ausgenommen im einfachsten Aldimin.

Ein metastabiles Maximum bei  $m/e$  71,3 zeigt an, dass das Fragment  $d$  unter Verlust von HCN in ein Teilchen  $f$ ,  $m/e$  92, übergeht. Da diese Abbaureaktion über wenigstens zwei Wege in der Aldimin-Gruppe erfolgen kann und ausserdem eine der Hauptzerfallsreaktionen des Pyridyl-Ions darstellt, war eine Lokalisation der HCN-Abspaltung wünschenswert. Wir fanden, dass in den Verbindungen, in denen der Substituent  $R$  eine  $\alpha$ -Verzweigung besitzt, die auf die  $\alpha$ -Spaltung folgende Reaktion nicht die Elimination von HCN, sondern eine Elimination von  $R'CN$  ist ( $R' =$  Alkylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom des Amins).

Diese Beobachtung lässt sich plausibel mit der Annahme eines 4gliedrigen Übergangszustandes beschreiben:



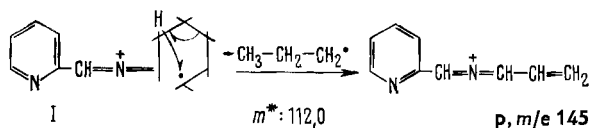
Diese Interpretation würde bedeuten, dass die Abspaltung von HCN im Übergang  $m/e$  119  $\rightarrow$   $m/e$  92 weder den Pyridin-Ring noch das zum Ring  $\alpha$ -ständige C-Atom berührt.

Das Ion  $f$ ,  $m/e$  92,  $C_6H_6N^+$ , als Azatropylium-Ion formulierbar, dessen relative Häufigkeit in den verschiedenen Spektren auf Grund seiner Genese ziemlich konstant ist, geht wiederum unter Verlust von 27 Masseneinheiten (HCN) über in das Teilchen  $i$ ,  $m/e$  65,  $m^*$ : 46,2 ( $C_5H_5^+$ ). Im Dublett  $m/e$  65 ist das stickstoffhaltige Isobare  $C_4H_3N$  nur sehr gering vertreten.

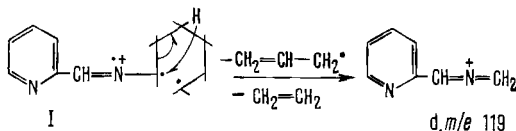
Die Herkunft des Ions  $k$ ,  $m/e$  52,  $C_4H_4^+$ , muss in allen Fällen der Reaktion  $g \rightarrow k$ ,  $m/e$  79+  $\rightarrow$  52+ + 27,  $m^*$ : 34,3 zugeschrieben werden, der charakteristischen Zerfallsreaktion des Pyridyl-Ions.

Die Cyclohexyl-Verbindung zeigt ein etwas komplizierteres Spektrum, doch ist die Zugehörigkeit zur Gruppe der bisher untersuchten SCHIFF'schen Basen hinreichend deutlich. Erwartungsgemäss beginnt die Fragmentierung mit der Aufspaltung des

Cyclohexanringes, verbunden mit der Elimination von Propyl-Radikal, eine Reaktion, die wir auch beim Cyclohexyl-hexahydrotriazin beobachten konnten [1].

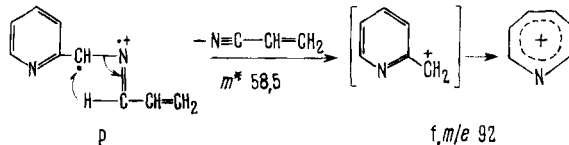


Die Fragmente r und r', durch Abspaltung von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> aus dem Mutter-Ion entstanden, sind ohne zusätzliche Information nur schwierig zu formulieren. Hingegen kann die Genesis des Teilchens d, m/e 119, wiederum mit β-Spaltung und γ-Wasserstoff-Übertragung beschrieben werden.



Für die Liniengruppe m/e 107/106/105 konnte infolge einer Verbreiterung die Bruttozusammensetzung nicht bestimmt werden; jedoch ist anzunehmen, dass diese Spezies Folgeprodukte einer Reaktion sind, die ähnlich der α-Spaltung ist, die im Spektrum der Phenylverbindung zu den Teilchen c, n, m/e 105, 104, führt.

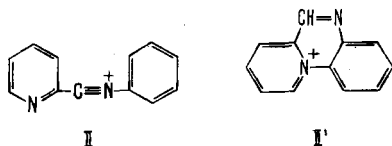
Deutlich erkennbar und von einem metastabilen Maximum bei m/e 58,5 begleitet ist die Reaktion p → f. Sie lässt sich zwanglos mit dem schon beschriebenen 4gliedrigen Übergangszustand darstellen:



Die übrigen Fragmente im Bereich kleinerer Massen sind im wesentlichen die bekannten Bruchstücke des Pyridingerüsts. Die Teilchen s, t, m/e 56/55, mit der Bruttozusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, entstehen anscheinend auf zwei Wegen. Den vermutlich grösseren Anteil liefern die Reaktionen M<sup>+</sup> → r<sup>+</sup> + 56 und 56<sup>+</sup>, und 56<sup>+</sup> → 55<sup>+</sup> + 1. Ein metastabiles Maximum zeigt jedoch zusätzlich die Reaktion 83<sup>+</sup> → 55<sup>+</sup> + 28, m\* 36,4 an, eine Reaktion, die die Elimination einer neutralen Äthylenmolekel involviert und die markanteste Degradationsstufe des Cyclohexyl-Ions darstellt [1].

Die Massenslinie 41 ist ein Triplet aus den Isobaren CHN<sub>2</sub><sup>+</sup>/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>/C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, wovon das stickstofffreie Teilchen den weitaus grössten Anteil stellt und wahrscheinlich Allylstruktur besitzt [8].

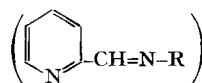
Das Spektrum der Phenylverbindung zeigt einen intensiven Molekel-Pik und mit nahezu gleicher Häufigkeit das Teilchen (M - 1)<sup>+</sup>. Die Bildungsweise dieses Ions ist



ohne weitere Information nicht sicher, doch nehmen wir in Anlehnung an die Beobachtungen im Spektrum des Triphenylhexahydrotriazins an, dass die beiden Strukturen II und II' gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen.

Da die erste beobachtbare Abbaureaktion, die Elimination von HCN, im Hinblick auf die Stabilität des Benzolkernes auf mehreren Wegen ablaufen kann, liefert die Zusammensetzung der Teilchen b und a, *m/e* 154/155, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N und C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N, keinen eindeutigen Hinweis auf ihre Strukturen. Unter Umständen wäre eine Reaktionsfolge denkbar wie bei gewissen aromatischen Ketonen [8], bei denen der Ausstoss einer neutralen CO-Molekel über eine intermediäre Einelektronenbindung zu einer stabilen Ringannellierung führt [9], wie auch das Azobenzol<sup>2)</sup> in einem Einstufenzerfall unter Elimination von 30 Masseneinheiten (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) zum Biphenylen reagiert.

Tabellc I. Massenspektren einiger SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds\*)



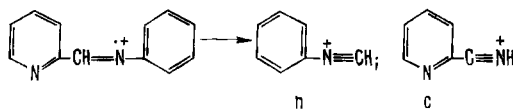
(*p*Quelle: 2,2 · 10<sup>-5</sup> Torr)

R:	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Mol.-Gew.:	106	120	134	148	148	162
<i>m/e</i>						
28	82,3	44,1	74,1	47,8	26,7	29,7
29	33,1	13,0	53,6	34,0	46,4	33,6
39	15,1	47,4	40,0	27,4	24,0	19,7
41					54,3	
42	1,6	81,0	22,7	18,7	42,1	6,3
51	55,3	48,2	55,2	22,3	44,7	14,6
52	100,0	78,5 (k)	79,8	43,0	85,9	30,0
65	7,7	46,6 (i)	61,1	41,4	43,9	22,0
78	36,8	41,5	52,0	23,5	52,1	22,0
79	91,0	36,4 (g)	45,5	27,0	55,4	24,5
92	7,1	49,3 (f)	69,0	63,0	71,8	59,3
105	8,0	25,5	33,5	13,2	18,3	15,2
106	16,9	11,6	31,6	12,0	12,0	23,1
107	(19,6)					
118		19,2	27,2	7,3	6,3	7,7
119		100,0 (d)	100,0	100,0	18,1	100,0
120		43,1	41,5	9,5	3,5	14,8
121		(22,7)				
133			19,0	6,6	100,0 (d')	16,5
134			14,6		12,1	
135			(30,1)			
148				2,3	2,7	
149				(9,7)	(0,7)	
162						5,6
163						(26,5)

\*) Molekel-Ion kursiv; in Klammern: druckabhängiger (*M*+1)<sup>+</sup>-Pik. Die Ionenintensitäten der Tabellen I und II sind auf 100 Einheiten für den Basis-Pik normiert.

<sup>2)</sup> Eigene Vergleichsmessungen.

Die Spezies c und n,  $m/e$  105/104 sind Produkte der auch bei den Alkylverbindungen in geringem Umfang beobachteten  $\alpha$ -Spaltung.



Beide Fragmente gehen unter Verlust von HCN in die Ionen h und l,  $m/e$  78/77 über,  $m^*$ : 58/57. Im unteren Massenbereich ist die bekannte Zerfallsreaktion des Phenylions, die Abspaltung von Acetylen, deutlich beobachtbar,  $77^+ \rightarrow 51^+ + 26$ ,  $m^*$ : 33,8. Das Fragment k,  $m/e$  52, hat die Zusammensetzung  $C_4H_4$ . Ein metastabiler Übergang bei  $m/e$  34,4 indiziert seine Herkunft aus der Reaktion  $g \rightarrow k$ ,  $79^+ \rightarrow 52^+ + 27$ .

3.3. Die Massenspektren der SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds zeigen in den Grenzen der durch Hochauflösung interpretierbaren Zerfallsreaktionen bemerkenswerte Übereinstimmungen, die für die massenspektrometrische Identifikation und Strukturbestimmung von Wert sind. Die auffällige Häufigkeit des Teilchens

Tabelle II. Massenspektren der SCHIFF'schen Basen des Pyridin-2-aldehyds (s. Tab. I) mit  $R = \text{Cyclohexyl}$  und  $R = \text{Phenyl}$   
( $p_{\text{Quelle}}$ :  $1,8 \cdot 10^{-5}$  Torr)

R: Mol.-Gew. $m/e$	Cyclohexyl 188	$m/e$	Phenyl 182
		27	39,5
28	61,7	28	38,4
29	52,1	29	2,6
		39	35,9
41	98,3	51	96,3
55	71,4 (t)	52	77,0 (k)
56	59,5 (s)	53	33,0
65	34,2	63	26,6
66	19,5	64	23,3
67	34,1	76	23,0
78	36,3	77	100,0 (l)
79	60,9	78	56,8 (h)
80	39,1	79	73,9 (g)
83	32,7		
92	49,6 (f)	104	32,4 (n)
93	41,2	105	36,2 (c)
105	43,7	154	32,0 (b)
106	36,8	155	43,6 (a)
107	64,0	180	9,8
118	43,3	181	80,5
119	47,2 (d)	182	83,5
131	61,4 (r)	183	(38,8)
132	64,0 (r')		
145	100,0 (p)		
159	30,8		
187	19,2		
188	57,5		
189	(26,5)		

Tabelle III. *Metastabile Übergänge*

R: H	R: <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
$m^* = 59,0:106^+ \rightarrow 79^+ + 27$	$m^* = 119,5:148^+ \rightarrow 133^+ + 15$
34,3: $79^+ \rightarrow 52^+ + 27$	63,7: $133^+ \rightarrow 92^+ + 41$
33,3: $78^+ \rightarrow 51^+ + 27$	
R: CH <sub>3</sub>	R: <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -
$m^* = 71,2:119^+ \rightarrow 92^+ + 27$	$m^* = 87,5:162^+ \rightarrow 119^+ + 43$
58,0: $105^+ \rightarrow 78^+ + 27$	71,2: $119^+ \rightarrow 92^+ + 27$
34,3: $79^+ \rightarrow 52^+ + 27$	46,2: $92^+ \rightarrow 65^+ + 27$
33,3: $78^+ \rightarrow 51^+ + 27$	37,4: (nicht indiziert)
R: C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R: Phenyl
$m^* = 71,2:119^+ \rightarrow 92^+ + 27$	$m^* = 132,2:182^+ \rightarrow 155^+ + 27$
46,2: $92^+ \rightarrow 65^+ + 27$	131 : $181^+ \rightarrow 154^+ + 27$
37,4: (nicht indiziert)	58 : $105^+ \rightarrow 78^+ + 27$
	34,4: $79^+ \rightarrow 52^+ + 27$
	33,8: $78^+ \rightarrow 51^+ + 26$
R: <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R: Cyclohexyl
$m^* = 71,2:119^+ \rightarrow 92^+ + 27$	$m^* = 112 : 188^+ \rightarrow 145^+ + 43$
46,2: $92^+ \rightarrow 65^+ + 27$	58,5: $145^+ \rightarrow 92^+ + 53$
37,4: (nicht indiziert)	36,4: $83^+ \rightarrow 55^+ + 28$

d in den Verbindungen, in denen R = *n*-Alkyl ist, kann formal mit der Stabilität der Ammonium-Struktur erklärt werden, übereinstimmend mit der stark erhöhten relativen Häufigkeit der Teilchen (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CN<sup>+</sup> in den Massenspektren von *n*-Nitrilen [10], wenn  $x = 5, 6$  oder  $7$  ist, wobei durch Cyclisierung eine Stabilisierung erreicht wird.

Die in geringem Umfang beobachtete  $\alpha$ -Spaltung gleichermassen wie die Teilungsreaktion zwischen dem Pyridinkern und der Aldimin-Gruppierung folgen keiner beobachtbaren und korrelierbaren Neigung; diese Reaktionen können nicht als signifikant betrachtet werden. Hingegen ist die Empfindlichkeit der Spektren auf die Struktur des Substituenten R besonders gross und vorläufig mit dem vorgeschlagenen 4gliedrigen Übergangszustand zutreffend beschreibbar. In ähnlicher Weise signifikant ist das Auftreten des ( $M + 1$ )<sup>+</sup>-Piks, dessen analytischer Wert bereits demonstriert worden ist [11]. Da für die Intensität dieses Teilchens quadratische Druckabhängigkeit beobachtet worden ist, kann man annehmen, dass diese Partikel über eine Ion-Molekel-Kollision entstanden ist. Auch eine Assoziation vorgängig der Ionisation ist denkbar. Für einfache Systeme ist diese Annahme wiederholt geprüft worden [12]. Im vorliegenden Fall ist von Interesse, dass Auftreten und Intensität des ( $M + 1$ )<sup>+</sup>-Ions von der Struktur des Aggregates R' abhängig sind.

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt A 92) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

Photographically recorded high-resolution mass spectra of some SCHIFF bases of pyridine-2-aldehyde are presented. Fragmentation patterns of the primary ions formed under electron impact are discussed in connection with a proposed four-membered cyclic transition state.

Anorganisch-Chemisches Institut  
der Universität, Zürich



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHUMACHER & R. TAUBENEST, *Helv.* **49**, 1439 (1966).  
 [2] E. B. OWENS & N. A. GIARDINO, *Analyt. Chemistry* **35**, 1172 (1963).  
 [3] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER & J. A. RIDDIK, «Organic Solvents» (1955).  
 [4] C. HARRIES & G. LENARD, *Liebigs Ann. Chem.* **410**, 100 (1915).  
 [5] G. BÄR & H. THÄMLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 3 (1955).  
 [6] P. KRUMHOLZ, *Inorg. Chemistry* **4**, 609, 612 (1965).  
 [7] J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS & A. E. WILLIAMS, *Z. Naturforsch.* **20a**, 180 (1965).  
 [8] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Interpretation of Mass-Spectra of Organic Compounds» (1964).  
 [9] J. H. BEYNON, «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry» (1960).  
 [10] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **34**, 26 (1962).  
 [11] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).  
 [12] F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, «Electron Impact Phenomena», Acad. Press, N. Y. 1957; vgl. ferner: H. EYRING, J. O. HIRSCHFELDER & H. S. TAYLOR, *J. chem. Physics* **4**, 479 (1936); F. H. FIELD, J. L. FRANKLIN & F. W. LAMPE, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2419 (1957).

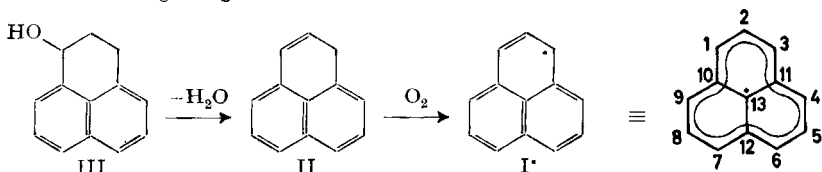
## 168. Notiz über das ESR.-Spektrum des Phenalenyl-Radikals

von F. Gerson

(28. IV. 66)

Für unsere Untersuchungen des 1,2,3-Trihydroropyrens, eines 1,9-Alkylderivats des Phenalenyls [1], war es von Interesse, die Kopplungskonstanten der Protonen in diesem Derivat mit den entsprechenden Daten des unsubstituierten Radikals zu vergleichen. Das Phenalenyl<sup>1)</sup> ist seit mehreren Jahren als ein in Lösungen beständiges Radikal bekannt [2]. Sein ESR.-Spektrum wurde zuerst von SOGO *et al.* [3] beobachtet, die das Radikal durch eine Luftoxydation des Phenalens in Tetrachlorkohlenstoff erhielten. Später berichteten BENNETT [4] und andere Autoren [5], dass sich Phenalenyl auch in hochsiedenden Pyrolyse-Produkten des Erdöls ESR.-spektroskopisch nachweisen lässt. Da die von verschiedenen Autoren [3] [4] angegebenen Messwerte für die Kopplungskonstanten der Protonen erheblich voneinander abweichen, wurden sie in unserem Laboratorium anhand einer verdünnten Lösung des Phenalenyls in Tetrachlorkohlenstoff überprüft. Die verbesserte Auflösung der ESR.-Hyperfeinstruktur erlaubte dabei, auch die Kopplungskonstanten der <sup>13</sup>C-Kerne in zwölf von insgesamt dreizehn Zentren des Radikals zu bestimmen.

**Experimentelles.** – *Darstellung.* Das Phenalenyl-Radikal I' wurde auf dem von SOGO *et al.* [3] beschriebenen Wege dargestellt.



<sup>1)</sup> Der ältere Name für Phenalenyl ist Perinaphthenyl [1].