

Journal of Organometallic Chemistry, 218 (1981) 61–68
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

WASSERSTOFF-UMLAGERUNGEN BEIM ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTEN ZERFALL VON η^6 -BENZOESÄURE-n-PROPYLESTER-TRICARBONYLCHROM

JÖRN MÜLLER *, GÜNTER KREBS, FRERK LÜDEMANN,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

und ERWIN BAUMGARTNER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz, Schubertstrasse 1,
A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 13. März 1981)

Summary

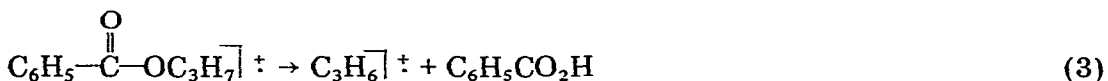
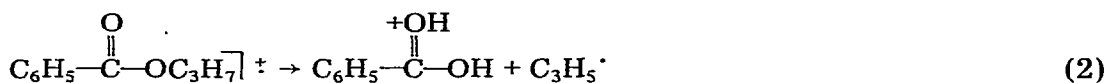
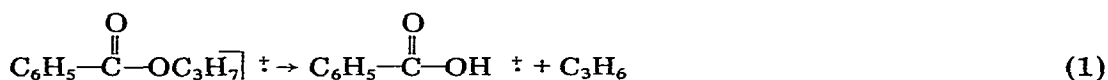
The fragmentation of η^6 -benzoic acid n-propyl ester tricarbonylchromium under electron impact is accompanied by several hydrogen transfer processes which were studied by deuterium labeling of the propyl group in the 1-, 2- or 3-position. Propylene elimination from the ester function is either specific (McLafferty rearrangement) or largely random, depending on the pressure of CO ligands at the decomposing ion. Another rearrangement involves transfer of hydrogen exclusively from the 1-position of the propyl group to the ester carbonyl carbon atom. Comparisons are made to the behaviour of free n-propylbenzoate.

Zusammenfassung

Die Fragmentierung der Titelverbindung unter Elektronenstoss wird von verschiedenen Wasserstoffübertragungsprozessen begleitet, die durch Deuteriummarkierung des Propylrestes in der 1-, 2- oder 3-position untersucht wurden. Die Propyleneliminierung aus der Esterfunktion ist in Abhängigkeit von der Gegenwart von CO-Liganden am zerfallenden Ion entweder spezifisch (McLafferty-Umlagerung) oder weitgehend regellos. Eine andere Umlagerung schliesst Übertragung von Wasserstoff ausschliesslich aus der 1-Position des Propylrestes zum Estercarbonylkohlenstoffatom ein. Vergleiche zum Verhalten von freiem Propylbenzoat werden angestellt.

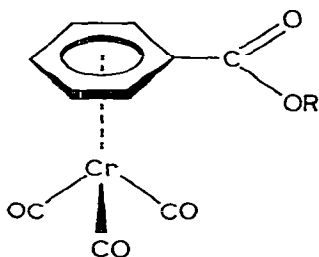
Einleitung

Freier Benzoesäure-n-propylester zerfällt bei Elektronenstoss im Massenspektrometer primär bevorzugt unter Abspaltung von Propylen (Gl. 1) oder eines C_3H_5 -Radikals (Gl. 2), wobei Übertragung eines oder zweier Wasserstoffatome auf die Carboxylgruppe erfolgt. Daneben findet sich einfache Wasserstoffwanderung mit Ladungsumkehr gemäss Gl. 3. Analoge Prozesse beobachtet man bei höheren Alkylbenzoaten.



Diese Reaktionen waren mehrfach Gegenstand mechanistischer Studien. Djerassi und Fenselau [1] fanden, dass alle drei H-Übertragungen in gewissem Grade unspezifisch sind. Nach Untersuchungen von Benoit und Harrison [2] entstammt bei 70 eV der gemäss Gl. 1 übertragene Wasserstoff zu 3% der 1-, zu 86% der 2- und zu 11% der 3-Position des Propylrestes. Aus der Beobachtung, dass die Spezifität der H-Übertragung von C(2) mit fallender interner Energie der zerfallenden Ionen wächst, ziehen die Autoren den Schluss, dass der Umlagerung kein H-Scrambling innerhalb der Propylgruppe vorausgeht, sondern dass die Reaktion spezifische, konkurrierende H-Umlagerungen aus jeder Propylposition einschliesst, die Übergangszustände verschiedener Ringgrössen durchlaufen. Beim Prozess 2 wird fast ausschliesslich ein H-Atom von C(2) und eines von C(3) übertragen. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Borchers, Levsen, Eckhardt und Milne [3]; sie stellten überdies durch feldionisations-kinetische Messungen fest, dass die Spezifität der H-Übertragung aus C(2) bei Reaktion 3 mit zunehmender Lebensdauer der Ionen wächst, was ebenfalls H-Scrambling ausschliesst.

Wie wir bereits in vorangegangenen Arbeiten gezeigt hatten, finden H-Umlagerungen auch bei der Fragmentierung von Benzoesäureester-tricarbonylchrom-Komplexen statt [4,5]. Allerdings beobachteten wir von den genannten Reaktionen nur den zu Gl. 1 formal analogen Prozess, darüber hinaus jedoch weitere H-Übertragungen. Die vorliegende Arbeit beinhaltet nun Untersuchungen zum Problem der Spezifität dieser Wasserstoffwanderungen am Beispiel von η^6 -Benzoesäure-n-propylester-tricarbonylchrom (I) und den deuterierten Derivaten II–V.



I : R = $CH_2CH_2CH_3$;

II : R = $CD_2CH_2CH_3$;

III : R = $CH_2CD_2CH_3$;

IV : R = $CH_2CH_2CD_3$;

V : R = $CD_2CD_2CD_3$;

Experimentelles

Die Synthese der Verbindungen erfolgte nach gängigen Verfahren. 1-Dideutero-*n*-propanol wurde durch Umsetzung von Propionsäure mit LiAlD_4 in Ether, 3-Trideutero-*n*-propanol aus käuflicher 3-Trideuteropropionsäure mit LiAlH_4 erhalten. Zur Darstellung von 2-Dideutero-*n*-propanol wurde 2-Methylmalonsäure dreimal 8 h bei 55°C mit jeweils frischem D_2O behandelt und anschliessend bei 150°C decarboxyliert; die entstandene 2-Dideuteropropionsäure wurde ebenfalls mit LiAlH_4 in Ether reduziert. Zur Veresterung wurden die Propanole mit Benzoylchlorid in Triethylamin umgesetzt. Perdeutero-*n*-propylbenzoat wurde aus käuflichem Perdeutero-*n*-propyliodid und Silberbenzoat in Ether synthetisiert. Reaktion der Benzoesäureester mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Di-*n*-butylether bei 145°C lieferte die Komplexe I–V, die durch Säulenchromatographie mit Hexan an Silicagel und anschliessende Umkristallisation aus Hexan unter Tiefkühlung gereinigt wurden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Komplexe bewies eindeutige Markierung in den jeweils gewünschten Positionen des Propylrestes.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Varian-MAT-311A-Gerät unter Verwendung einer kombinierten EI/FI-Quelle im EI-Betrieb durchgeführt. Messbedingungen: Elektronenenergie 70 eV; Emissionsstrom 1.2 mA; Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV; Quelltemperatur 220°C . Die Verdampfung der Proben erfolgte direkt innerhalb der Ionenquelle. Metastabile Zerfälle wurden im ersten feldfreien Raum mittels der "linked-scan"-Technik (U_A/B -Mode) nachgewiesen. Alle Ionenintensitätsangaben sind auf ^{52}Cr bezogen und hinsichtlich der Isotopenbeiträge von ^{50}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr und ^{13}C korrigiert. Keine Korrekturen wurden dagegen bezüglich der Isotopenreinheit der Komplexe II–V vorgenommen, für die folgende Werte resultierten: Für II 97.9% 1,1- d_2 , 2.1% 1- d_1 ; für III 94% 2,2- d_2 , 6% 2- d_1 ; für IV 96.9% 3,3,3- d_3 , 3.1% 3,3- d_2 ; für V 92.6% d_7 , 7.4% d_6 . Die Messung der Intensitätsverhältnisse der für die H-Wanderungen charakteristischen Ionen erfolgte bei allen Verbindungen unter stets gleichbleibenden Bedingungen (u.a. gleicher Totalionenstrom) mit einem Kompensationsschreiber.

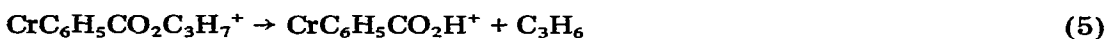
Ergebnisse und Diskussion

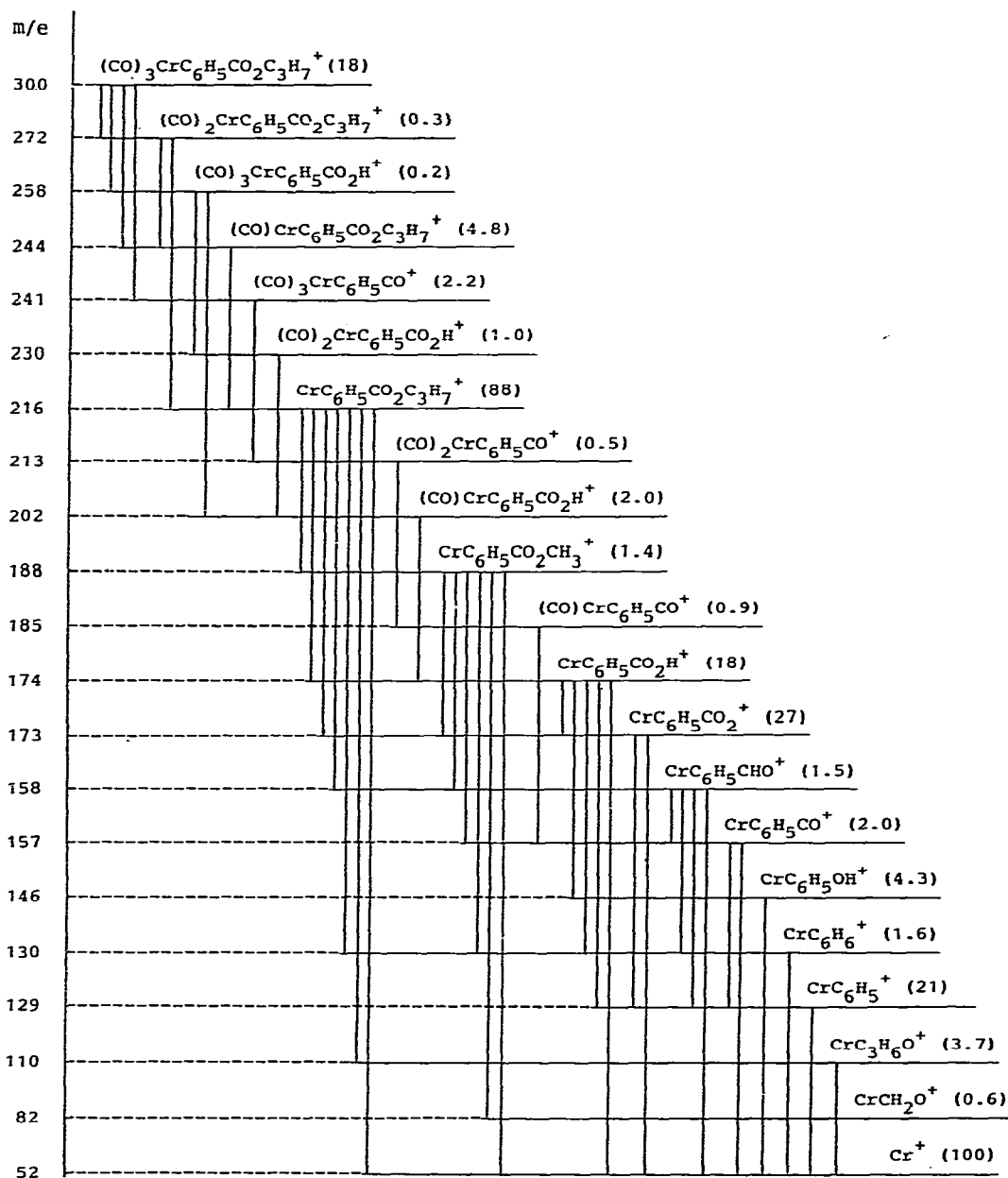
In Schema 1 sind zunächst sämtliche Zerfallprozesse von I zusammengefasst, die sich aus beobachteten metastabilen Übergängen ableiten lassen. Die Verhältnisse entsprechen weitgehend den Ergebnissen früherer Untersuchungen [4,5], so dass sich eine eingehende Diskussion des Gesamtschemas hier erübrigt.

Die von Wasserstoffwanderungen begleiteten Spaltreaktionen sind in Gl. 4–7 zusammengestellt. Die Prozesse gemäss Gl. 4 und 5 entsprechen formal dem Zerfall des freien Esters in Gl. 1, während die untereinander offenbar in engem Zusammenhang stehenden Reaktionen nach Gl. 6 und 7 beim freien Liganden nicht nachweisbar sind.

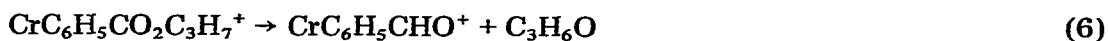


$$(n = 3, 2, 1)$$



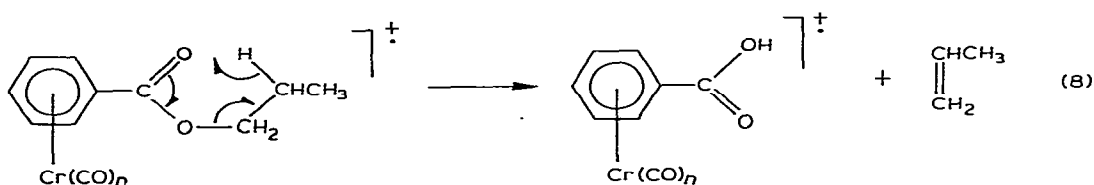


SCHEMA 1. Fragmentierung von I. Die Ionenintensitäten sind in Klammern aufgeführt.



Die Prozesse gemäss Gl. 4 seien zuerst betrachtet. Das betreffende Übergangssignal fand sich nur für den Fall $n = 3$, es ist jedoch anzunehmen, dass auch

bei $n = 2$ und $n = 1$ entsprechende Eliminierungen stattfinden. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der betreffenden Intensitätsmessungen an den deuterierten Verbindungen II–IV. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die beteiligten Ionen nur in geringen Intensitäten auftreten, so dass Untergrundeffekte durch Verunreinigungen sich bereits relativ stark auswirken (dies gilt insbesondere für den Wert 0.20 beim Ion $(\text{CO})_2\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{D}^+$ im Falle des 1,1- d_2 -Derivates II). Aus der Tatsache, dass sich die Werte längs einer Zeile in Tabelle 1 nicht zu 1.0 ergänzen, ist auf die Existenz eines kinetischen Isotopieeffektes zu schliessen, über dessen Grösse hier keine exakten Angaben möglich sind. Es ist jedoch festzustellen, dass das übertragene H-Atom vorrangig der 2-Position des Propylrestes entstammt; die Selektivität zugunsten dieser Position ist deutlich höher als beim freien Ester. Damit lässt sich die Propyleneliminierung der Ionen $(\text{CO})_n\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ in guter Näherung als McLafferty-Umlagerung über einen 6-gliedrigen Übergangszustand auffassen (Gl. 8).



Aufgrund der relativ hohen Intensität des Ions $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+$ (m/e 174) sind bezüglich der Reaktion nach Gl. 5 exaktere Aussagen möglich. Dieses Ion wird bevorzugt aus dem Fragment $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ (relative Intensität 88) gebildet, eine Störung der H/D-Verteilung durch Entstehung aus dem Vorläufer $(\text{CO})\text{-CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+$ (relative Intensität 2.0, vgl. Schema 1) sollte innerhalb der Fehlergrenze liegen. Tabelle 2 zeigt die gemessenen Intensitätsverhältnisse $I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)/I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)$ für die deuterierten Komplexe II–IV bei 70 und 14 eV. Aus den nicht aufgeführten Verhältnissen $I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)/[I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+) + I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)]$ folgt, dass auch hier erwartungsgemäss ein kinetischer Isotopieeffekt wirksam ist, der den H- im Vergleich zum D-Transfer begünstigt. Seine Grösse lässt sich in diesem Fall näherungsweise bestimmen, wenn man die Propylabspaltung nach Gl. 9, die in Konkurrenz zur Propeneliminierung (Gl. 5) steht, zum Vergleich heranzieht und hierzu die Komplexe I und V betrachtet. Aus Gl. 10–12 ergibt sich dann das Verhältnis $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ als über alle Propylpositionen gemittelter Betrag, der für 70 und 14 eV unterschiedliche Werte annimmt (Tabelle 2).

TABELLE 1

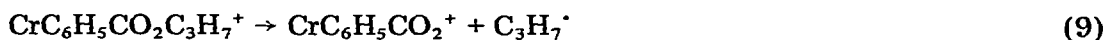
IONENINTENSITÄTSVERHÄLTNISS FÜR DIE PROZESSE NACH GL. 4 (70 eV)

	$I[(\text{CO})_n\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+]$		
	$I[(\text{CO})_n\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+] + I[(\text{CO})_n\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+]$		
	II	III	IV
$n = 1$	0.05	0.80	0
$n = 2$	(0.20)	0.74	0.02
$n = 3$	0.09	0.77	0.03

TABELLE 2

INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE, KINETISCHE ISOTOPIEFFEKTE UND BEITRÄGE DER PROPYLPOSITIONEN AM H-TRANSFER FÜR DEN PROZESS NACH GL. 5

Elektronen- energie	$I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)/I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)$			$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	f_1	f_2	f_3
	II	III	IV				
70 eV	3.49	2.22	2.60	1.39	0.28	0.39	0.35
14 eV	3.95	1.55	3.14	1.28	0.24	0.45	0.29



$$\text{Komplex I: } \frac{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)}{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2^+)} = V_1 \quad (10)$$

$$\text{Komplex V: } \frac{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)}{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2^+)} = V_2 \quad (11)$$

$$V_1/V_2 = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \quad (12)$$

Die Anteile f_1 – f_3 , mit denen die Positionen 1–3 des Propylrestes in $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ am H-Transfer beteiligt sind, errechnen sich nun gemäss Gl. 13–15.

$$\text{Komplex II: } \frac{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)}{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)} = \frac{(1 - f_1)k_{\text{H}}/k_{\text{D}}}{f_1} \quad (13)$$

$$\text{Komplex III: } \frac{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)}{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)} = \frac{(1 - f_2)k_{\text{H}}/k_{\text{D}}}{f_2} \quad (14)$$

$$\text{Komplex IV: } \frac{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}^+)}{I(\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}^+)} = \frac{(1 - f_3)k_{\text{H}}/k_{\text{D}}}{f_3} \quad (15)$$

Vergleicht man die Werte f_1 – f_3 in Tabelle 2 mit denen für eine statistische H-Übertragung ($f_1 = f_2 = 0.29$; $f_3 = 0.43$), so stellt man zwar eine Bevorzugung der 2-Position fest, doch ist diese wesentlich geringer als im Falle der Ionen $(\text{CO})_n\text{-CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ bzw. beim freien Ester. Ein dem H-Transfer vorgelagertes H-Scrambling innerhalb des Propylrestes kann jedoch ausgeschlossen werden, da f_1 und f_3 mit fallender interner Energie der Ionen (Übergang von 70 auf 14 eV) kleiner werden, während gleichzeitig f_2 und damit die Selektivität der Umlagerung wächst; in dieser Hinsicht besteht Parallelität zum Verhalten des freien Liganden.

Als Möglichkeit für die Deutung der Selektivitätsunterschiede bei den Propyleneliminierungen nach Gl. 4 und 5 bietet sich eine Beteiligung des Chromatoms am Übergangszustand des H-Transfers an, die beim koordinativ stärker ungesättigten carbonylfreien Ion $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ gegenüber den carbonylhaltigen Spezies $(\text{CO})_n\text{-CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7^+$ begünstigt erscheint. Das Auftreten eines Zwischenproduktes mit Cr–H-Bindung ist allerdings recht unwahrscheinlich, denn

TABELLE 3

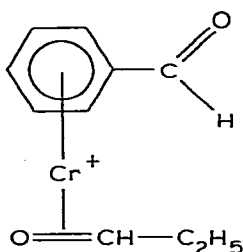
RELATIVE INTENSITÄTEN ^a DER IONEN CrC₆H₅CO₂CH_nD_{3-n}⁺

<i>m/e</i>	Ion	I	II	III	IV	V
188	CrC ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ ⁺	100	100	100	100	—
189	CrC ₆ H ₅ CO ₂ CH ₂ D ⁺	—	33	76	22	—
190	CrC ₆ H ₅ CO ₂ CHD ₂ ⁺	—	63	13	36	—
191	CrC ₆ H ₅ CO ₂ CD ₃ ⁺	—	—	—	92	100

^a Bezogen auf das jeweils intensivste Ion (= 100).

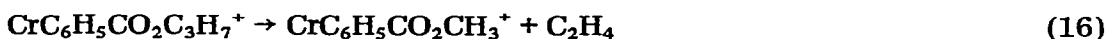
in den Spektren sind weder ein CrH⁺-Ion noch Anzeichen für CrH-Abspaltungen erkennbar.

Völlig eindeutige Verhältnisse ergeben sich hinsichtlich des nach Gl. 7 gebildeten Ions CrC₃H₆O⁺. Die betreffende Peakgruppe erscheint bei folgenden Massenzahlen: I, *m/e* 110; II, *m/e* 111; III, *m/e* 112; IV, *m/e* 113; V, *m/e* 116. Der übertragene Wasserstoff entstammt demnach ausschliesslich der 1-Position des Propylrestes. Ein ähnliches Bild resultiert beim gemäss Gl. 6 entstehenden Fragment CrC₆H₅CHO⁺; da letzteres auch durch CH₂O-Eliminierung aus CrC₆H₅CO₂CH₃⁺ gebildet werden kann (vgl. Schema 1), beobachtet man hier eine entsprechende Beeinflussung der H/D-Verhältnisse. Abgesehen von dieser Störung, die maximal 4% erreicht, erscheint bei den Komplexen I, III und IV das Ion CrC₆H₅CHO⁺ (*m/e* 158), während im Falle von II und V an seine Stelle das Ion CrC₆H₅CDO⁺ (*m/e* 159) tritt. Damit ist auch für diese Umlagerung die Herkunft des H-Atoms ausschliesslich aus der 1-Propylposition als gesichert anzusehen. Unsere bereits früher [4] geäusserte Vermutung, dass die Reaktionen in Gl. 6 und 7 über ein gemeinsames umgelagertes Zwischenprodukt (VI) ablaufen könnten, erfährt hierdurch eine wesentliche Stütze.



(VI)

Abschliessend sei eine weitere Umlagerung betrachtet, aus deren Bruttoverlauf nicht ohne weiteres ersichtlich ist, ob auch sie Wasserstoffübertragungen einschliesst, nämlich die Bildung des Ions CrC₆H₅CO₂CH₃⁺ nach Gl. 16. Fragmentierungen des Alkylrestes unter Olefineliminierung (C₂H₄ und C₃H₆) finden sich auch beim Zerfall von Benzoesäure-*n*-butylester-tricarbonylchrom [5]; ihre Bedeutung wächst mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes, das Ion bei *m/e* 188 im Spektrum von I hat allerdings nur die relative Intensität 1.4 (Schema 1).



Die für die Verbindungen I–V gemessenen relativen Intensitäten in Tabelle 3 beweisen, dass die Umlagerung nicht einfach in einer Übertragung der Methylgruppe (3-Position des Propylrestes) unter Herausspaltung von $C(1)H_2=C(2)H_2$ bestehen kann, sondern dass in ähnlichem Ausmasse zumindest auch Eliminierung von $C(2)H_2=C(3)H_2$ erfolgen muss. Wasserstoffwanderungen sind auch hier beteiligt; insgesamt resultiert ein wesentlich komplexerer Reaktionsverlauf als bei den zuvor geschilderten Umlagerungen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 C. Djerassi und C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 5756.
- 2 F.M. Benoit und A.G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **11** (1976) 1056.
- 3 F Borchers, K. Levsen, G. Eckhardt und G.W.A. Milne, *Advan. Mass Spectrom.*, **7** (1978) 162.
- 4 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3314.
- 5 F. Borchers, K. Levsen, G. Eckhardt und G.W.A. Milne, *Advan. Mass Spectrom.*, **7** (1978) 162.