

Zur Umlagerung des Naphthalin-Moleküliions vor der Bruchstückbildung

Von

Herbert Budzikiewicz und Rainer Stolze

Institut für Organische Chemie, Universität Köln,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. Dezember 1976)

*Rearrangement of the Naphthalene Molecular Ion Prior to
Fragmentation*

By ^{13}C labelling studies it has been shown that the C atoms of the molecular ion of naphthalene in an energy range between 1P and 18.8 eV have lost their identity (complete scrambling) prior to the loss of C_2H_2 in the source.

Einführung

Mit zunehmender Kenntnis der Reaktionsabläufe beim Zerfall organischer Verbindungen im Massenspektrometer gewinnt die Frage nach der Struktur der beteiligten Ionen immer größere Bedeutung. Ist schon die Annahme, daß das zerfallene Moleküliion dieselbe Konstitution wie das unionisierte Molekül besitzt, eine unsichere Prämisse, so können gleichzeitige Annahmen über Fragmentionenstrukturen und Zerfallsmechanismen, die ja einander gegenseitig bedingen, leicht zu einem Zirkelschluß werden². Erschwert werden Untersuchungen über Ionenstrukturen noch dadurch, daß Ionen gleicher Zusammensetzung nicht unbedingt dieselbe Konstitution haben müssen — Isomerisierung bei ausreichend hoher innerer Energie sowie unterschiedliche Genese von Fragmentionen gleicher Summenformel — und daß die einzelnen zur Verfügung stehenden Methoden Ionen unterschiedlichen Energieinhaltes und unterschiedlicher Lebensdauer untersuchen, d. h., daß aus dem zweidimensionalen Bereich von Zeit und innerer Energie nur bestimmte Ausschnitte betrachtet werden. Dies muß man bei der Wertung jeden einschlägigen Experimentes im Auge behalten.

Unsubstituierte Aromaten zerfallen relativ langsam, da abgesehen von H-Verlust bei Bruchstückbildung wenigstens 2 Bindungen gelöst werden müssen und die Aromatizität verloren geht. Dadurch können Umlagerungsreaktionen, die mit einem geringen Frequenz-

faktor, dafür aber auch mit nur geringer Aktivierungsenergie ablaufen, erfolgreich mit der Fragmentbildung konkurrieren. Am besten untersucht in dieser Hinsicht ist Benzol, bei dem ^2H -, ^{13}C - sowie Doppelmarkierungsexperimente ergeben haben, daß vor der Bruchstückbildung H-scrambling* in der Quelle (und auch im ersten feldfreien Raum) vollständig und C-scrambling in der Quelle zumindest weitgehend (wegen unvollständiger Markierung ergibt sich hier eine gewisse Unsicherheit), im ersten feldfreien Raum aber sicher vollständig erfolgt ist, und daß die zwei Prozesse unabhängig voneinander ablaufen³⁻⁷. Für Naphthalin und Phenanthren, wo vollständiges Scrambling bedeutend komplexere Prozesse verlangt als bei Benzol (bei dem Dewar-Benzol-, Benzvalen- und Prisman-Zwischenstufen diskutiert worden sind⁶), zeigen Niedrig-eV-Spektren ^2H -markierter Verbindungen ebenfalls vollständiges H-scrambling vor der C_2H_2 -Abspaltung³. Da schon beim Benzol — wie eben festgestellt — nicht mit Sicherheit auszuschließen war, daß C-scrambling vor der Bruchstückbildung in der Quelle nur unvollständig erfolgt, sollte dies, wenn die Daten bei Benzol richtig interpretiert worden sind, bei Naphthalin in stärkerem Maße zu beobachten sein. Im Rahmen unserer laufenden Untersuchungen über die Struktur von Kohlenwasserstoff-Ionen haben wir daher Naphthalin-1,2- $^{13}\text{C}_2$, Naphthalin-1,4- $^{13}\text{C}_2$ und Naphthalin-2,3- $^{13}\text{C}_2$ synthetisiert und das Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen untersucht.

Für die Untersuchung des C-scrambling bietet sich wie bei der Markierung³ mit ^2H das Ion C_8H_6^+ , entstanden durch Verlust von C_2H_2 aus M^+ , an, da es sich um ein intensives Fragmention handelt, das überdies nur von $[M-\text{C}_2\text{H}_3]^+$ und etwas $[M-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ begleitet wird, beides Ionen, die sich durch Erniedrigung der Ionisierungsenergie unterdrücken lassen.

Meßergebnisse und deren Auswertung

Die Messungen wurden mit dem Gerät MAT 731 der Fa. Varian MAT, Bremen, mit normalem Pusherpotential (also nicht im Raumladungsbetrieb)⁸ durchgeführt. In Tab. 1 finden sich die 100 eV-Spektren

* Die Autoren sind sich bewußt, mit dem Begriff „Scrambling“ der Einführung eines weiteren Anglizismus in den Sprachgebrauch der Massenspektroskopie Vorschub zu leisten. Dieser Ausdruck wird in den in englischer Sprache verfaßten Appendices on provisional nomenclature symbols, units and standards (IUPAC Nr. 51, Sept. 1976) für eine statistische Gleichverteilung von Atomen in einem Ion vorgeschlagen. Da eine deutsche Übersetzung dieser Nomenklaturvorschläge noch nicht vorliegt, soll von einer eigenständigen Übersetzung abgesehen werden, um nicht die ohnehin schon reichlich konfuse Nomenklatur im Bereich der Massenspektroskopie weiter zu komplizieren.

Tabelle 1. 100 eV-Spektren von Naphthalin und seinen ^{13}C -Analogen

Masse	Naphthalin-			
	$^{13}\text{C}_0$	$1,2\text{-}^{13}\text{C}_2$	$2,3\text{-}^{13}\text{C}_2$	$1,4\text{-}^{13}\text{C}_2$
131		9	9	10
130		100	100	100
129	12	31	31	32
128	100	9	9	10
127	13	1	2	2
126	6	—	—	—
104	—	4	3	3
103	—	4	3	4
102	6	2	2	2
101	3	1	1	1
79	—	2	2	2
78	3	3	2	3
77	3	3	2	2
76	2	2	2	2
75	3	2	1	2
74	3	1	1	1
65	—	6	7	8
64,5	—	1	1	2
64	6	4	3	4
63	4	1	1	1
52	—	4	3	4
51,5	—	2	1	2
51	5	2	2	2
50	2	1	1	1

Tabelle 2. Isotopenreinheit der $^{13}\text{C}_2$ -Naphthaline

Naphthalin	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_0$
$1,2\text{-}^{13}\text{C}_2$	82,69	16,24	1,07
$1,4\text{-}^{13}\text{C}_2$	81,93	16,88	1,18
$2,3\text{-}^{13}\text{C}_2$	82,82	16,23	0,95

von Naphthalin und seinen markierten Analogien. Für die Niedrig-eV-Spektren wurden solche Energien gewählt, bei denen beim unmarkierten Naphthalin keine H-Abspaltung in den kritischen Massenbereichen (M^+ bzw. $[M-C_2H_2]^+$) mehr beobachtet wurden (11,9 bzw. 18,8 eV, gemessen gegen Benzol, ausgewertet nach dem *EDD*-Verfahren⁹). Tab. 2 gibt die für natürlichen ^{13}C -Gehalt korrigierten Markierungsgrade, Tab. 3 die gleichfalls für natürlichen ^{13}C -Gehalt korrigierten gefundenen (I_f) und für vollständiges Scrambling berechneten Werte

(I_s) für die Ionen $[M-(^{13}\text{C}, ^{12}\text{C})_2\text{H}_2]^+$ an. Letztere ergeben sich aus den aus den Gleichungen berechneten Werten für $^{13}\text{C}_2^-$ ($I\ m/e\ 104 : 103 : 102 = 62,22 : 35,56 : 2,22$), $^{13}\text{C}_1^-$ ($I\ m/e\ 103/102 = 80 : 20$) und $^{13}\text{C}_0$ -Naphthalin ($I\ m/e\ 102 = 100$) und den in Tab. 2 angegebenen Markierungsgraden. Bei allen angegebenen Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus 10 unabhängigen Messungen.

$$I_{^{12}\text{C}_2} = n_{12}!/2! (n_{12} - 2)!$$

$$I_{^{12}\text{C}^{13}\text{C}} = n_{12}!/1! (n_{12} - 1) \cdot n_{13}!/1! (n_{13} - 1)!$$

$$I_{^{13}\text{C}_2} = n_{13}!/2! (n_{13} - 2)!$$

($I_{^{12}\text{C}_2}$. . . : relative Intensitäten für die Abspaltung von $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ usw.; n_{12} , n_{13} : Anzahl der ^{12}C - bzw. ^{13}C -Atome im Molekül)

Tabelle 3. ^{13}C -Scrambling

Naphthalin	Masse	I_g	I_s
1,2- $^{13}\text{C}_2$	104	51,5	51,4
	103	40,7	42,4
	102	7,8	6,2
1,4- $^{13}\text{C}_2$	104	51,6	51,0
	103	41,3	42,6
	102	7,1	6,4
2,3- $^{13}\text{C}_2$	104	51,4	51,5
	103	40,9	42,4
	102	7,7	6,0

Diskussion der Ergebnisse

Die Übereinstimmung der gefundenen und für vollständiges Scrambling berechneten Werte — und vor allem das praktisch identische Ergebnis für alle drei unterschiedlich markierten Verbindungen — läßt nur den Schluß vollständigen C-scramblings vor dem C_2H_2 -Verlust zu. Dies wird noch bestätigt durch Modellrechnungen, die eine teilweise C_2H_2 -Abspaltung ohne vorheriges Scrambling simulieren und die zu keinen sinnvollen Ergebnissen geführt haben¹⁰. In Verbindung mit den ^2H -Markierungsexperimenten von Shannon³ ergibt sich somit, daß alle C- und H-Atome vor der Fragmentbildung schon in der Quelle ihre Identität verlieren. Dieses Ergebnis muß im Rahmen des in der Einführung Gesagten betrachtet werden. Untersucht wurden sowohl von Shannon³ als auch von uns Nieder-eV-Spektren und damit aus der Summe der im Massenspektrometer gebildeten Molekülonen jene, die im Bereich von etwa 10^{-14} bis 10^{-6} sec (10^{-6} wird als Auf-

enthaltendauer von Ionen in der Quelle beim CH 4-Gerät³ und bei entsprechender Pusher-Einstellung beim MAT 731, siehe oben, angegeben) bei begrenzter Überschußenergie (Messung bei 18,8 eV; $AP [M-C_2H_2]^+$ 15,4 eV¹¹) zerfallen. Da jedoch der Meßwert (18,8 eV) mehr als 10 eV über dem IP des Naphthalins (8,24 eV¹²) liegt, dürfte damit der größte Teil der M^+ erfaßt sein. Nichts aussagen läßt sich somit über den Bruchteil hochenergetischer M^+ (die möglicherweise sehr schnell zerfallen), über die durch H-Verlust zerfallenden M^+ (auch D-Markierung hilft hier nicht weiter, da der primäre Isotopeneffekt H/D wegen der großen Massendifferenz sicher beträchtlich, aber von unbekannter Größe ist), aber auch nichts über die Struktur der unter C_2H_2 -Verlust zerfallenden M^+ - sowie die der gebildeten $C_8H_6^+$ -Ionen aussagen. Auf dieses Problem werden weitere Untersuchungen eingehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für das Massenspektrometer mit Datensystem, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung bestens danken.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Massenspektren von Festproben erfolgte mit dem Gerät MAT 731 der Fa. Varian MAT (Beschleunigungsspannung 8 kV, Quellentemp. 250 °C, Probertemp. 25 °C, Elektronenenergie 100 eV, sofern nicht anders angegeben; Registrierung mit einem Lichtpunktschreiber), die flüssiger Proben mit dem Gaschromatograph/Massenspektrometer-System 3200 der Fa. Finnigan.

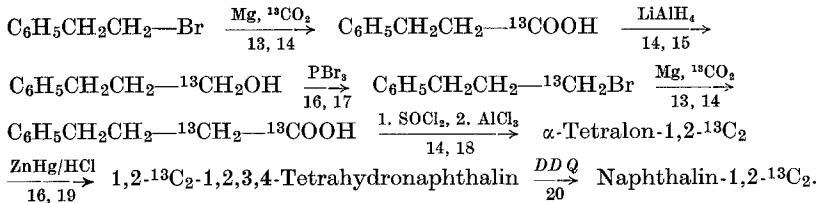
Die Darstellung der markierten Naphthaline wurde nach bekannten Methoden entsprechend dem folgenden Schema durchgeführt, wobei ¹³C stets durch Umsetzung einer *Grignard*-Verbindung mit ¹³CO₂ eingebaut wurde, wofür beispielhaft die Darstellung von 1-¹³C-3-Phenylpropansäure unten angeführt wird. Die notwendigen Kautelen zur Erreichung eines höchstmöglichen Markierungsgrades und einer optimalen Ausnützung von ¹³CO₂ sind aus dieser Vorschrift ersichtlich. Im allgemeinen wurden die Zwischenprodukte, sofern flüssig, gaschromatographisch auf ihre Reinheit überprüft und durch Vergleich der Siedepunkte mit den Literaturwerten für unmarkierte Verbindungen sowie durch ihre Massenspektren charakterisiert. Die Zahlen in den folgenden Reaktionsschemata geben einschlägige Literaturstellen an, die genauen Arbeitsvorschriften befinden sich in der Diplomarbeit von R. S.¹⁰ und können auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden.

1-¹³C-3-Phenylpropansäure

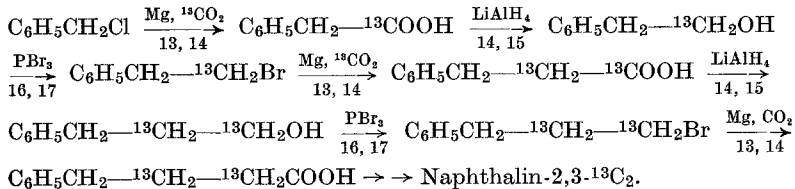
Unter Argonatmosphäre (gereinigt) wurden zu 1,7 g (0,07 Mol) Mg in 40 ml absol. Äther 19,9 g (0,07 Mol) 1-Br-2-phenyl-äthan in 60 ml Äther unter anfänglichem, kurzen Erwärmen zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde zunächst ½ Stde. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das Reaktionsgefäß mit einer Argonanlage und einem Kolben (beschiedet mit 10 g =

= 0,05 Mol Ba¹³CO₃) mit Tropftrichter (gefüllt mit 10 ml konz. Schwefelsäure) verbunden. Die *Grignard*-Lösung wurde mit flüssiger Luft gekühlt, die Apparatur mehrmals evakuiert und mit gereinigtem Ar belüftet. Nach Abschließen der Apparatur gegen die Argonanlage wurde die Flüssiglufgegen eine Eis-Kochsalz-Kühlung ersetzt, innerhalb von etwa 15 Min. die Schwefelsäure zum Ba¹³CO₃ zugetropft und unter weiterer Kühlung noch 2 Stdn. gerührt, dann das Reaktionsgemisch mit Eis und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Aufarbeitung erfolgte durch Abtrennen der Ätherphase, dreimaliges Ausschütteln der wäßr. Phase mit je 50 ml Äther und anschließendes Ausschütteln der vereinigten Ätherphasen mit je 80 ml 2N-NaOH, Abscheiden der Hauptmenge der Phenylpropanensäure durch Ansäuern mit 30proz. Schwefelsäure und Gewinnung der restlichen Säure durch dreimalige Extraktion mit je 80 ml Äther. Ausb. 4,18 g (0,028 Mol, 55% bezogen auf das eingesetzte Ba¹³CO₃), Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 151.

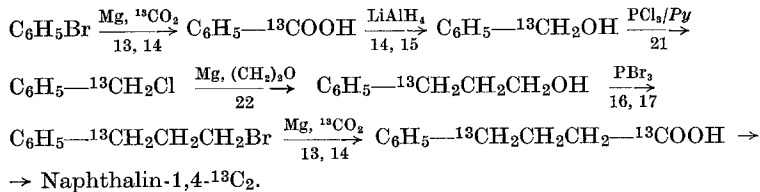
1. Naphthalin-1,2-¹³C₂



2. Naphthalin-2,3-¹³C₂



3. Naphthalin-1,4-¹³C₂



Literatur

- 1 Massenspektroskopische Fragmentierungsreaktionen XV. XIV. Mitt. siehe: *E. Flaskamp* und *H. Budzikiewicz*, *Biomed. Mass Spectrom.*, im Druck.
- 2 *T. W. Bentley* und *R. A. W. Johnstone*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **8**, 151 (1970).

- ³ C. G. McDonald und J. S. Shannon, Austral. J. Chem. **15**, 771 (1962).
- ⁴ K. R. Jennings, Z. Naturforsch. A **22**, 454 (1967).
- ⁵ I. Horman, A. N. H. Yeo und D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2131 (1970).
- ⁶ W. O. Perry, J. H. Beynon, W. E. Baitinger, J. W. Amy, R. M. Caprioli, R. N. Renaud, L. C. Leitch und S. Meyerson, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7236 (1970).
- ⁷ J. W. Beynon, R. M. Caprioli, W. O. Perry und W. E. Baitinger, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6828 (1972).
- ⁸ H. Budzikiewicz und R. Pesch, Org. Mass Spectrom. **11**, 821 (1976).
- ⁹ R. E. Winters, J. H. Collins und W. L. Courchene, J. Chem. Phys. **45**, 1931 (1966).
- ¹⁰ Diplomarbeit R. Stolze, Universität Köln, 1976.
- ¹¹ R. J. Van Brunt und M. E. Wacks, J. Chem. Phys. **41**, 3195 (1964).
- ¹² J. H. D. Eland, P. J. Shepherd und C. J. Danby, Z. Naturforsch. A **21**, 1580 (1966).
- ¹³ F. Weygand und H. Simon, in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, **4/2**, S. 643. Stuttgart. 1955.
- ¹⁴ Autorenkollektiv, *Organikum*. Berlin. 1972.
- ¹⁵ R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2548 (1947).
- ¹⁶ L. Li und W. H. Elliott, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4089 (1952).
- ¹⁷ A. Roedig, in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, **5/4**, S. 389. Stuttgart. 1960.
- ¹⁸ E. L. Martin und L. F. Fieser, in: *A. H. Blatt, Org. Synthesis, Coll. Vol. 2*, S. 569. New York-London. 1948.
- ¹⁹ E. L. Martin, in: *R. Adams, Org. Reactions*, **1**, S. 155. New York-London. 1947.
- ²⁰ E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1954**, 3569.
- ²¹ W. Hahn und R. Stroh, in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, **5/3**, S. 899. Stuttgart. 1962.
- ²² R. C. Huston und A. H. Agett, J. Org. Chem. **6**, 123 (1941).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Budzikiewicz
Institut für Organische Chemie
Universität Köln
Greinstraße 4
D-5000 Köln 41
Bundesrepublik Deutschland*