

Zur Umlagerung des Azulen-Moleküliions vor der Bruchstückbildung¹

Von

Rainer Stolze und Herbert Budzikiewicz

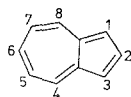
Institut für Organische Chemie, Universität Köln,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 10. Juni 1977)

Rearrangement of Azulene Molecular Ion Prior to Fragment Formation

Deuterium labelling experiments indicate that the molecular ions of azulene formed with an energy up to 17,1 eV prior to elimination of C₂H₂ in the ion source are described best by assuming that 72% suffer complete H-scrambling while 28% retain the original positional identity (the rate of C₂H₂ loss from the various positions being, however, of different magnitude). From earlier results^{2, 3} it can be concluded that the rearranged molecular ions of azulene have the same structure as those of naphthalene prior to the loss of C₂H₂.

Van Brunt und *Wacks*² haben aus der Ähnlichkeit der 70 eV-* sowie der Metastabilenspektren von Naphthalin und Azulen, insbesondere aber der innerhalb der Fehlergrenzen paarweise identischen Bildungs-Enthalpien sowie des jeweils gleichen Verlaufes der Ionen-ausbeutekurven für die neun wichtigsten Fragmente geschlossen, daß beide Verbindungen aus identischen ionischen Zwischenstufen heraus zerfallen. In einer vorausgehenden Arbeit konnten wir nun zeigen³, daß im Moleküliion von Naphthalin in einem Energiebereich bis 18,8 eV vor der Abspaltung von C₂H₂ in der Ionenquelle sämtliche C-Atome ihre Identität verloren haben, wie dies für die H-Atome bereits von *Shannon*⁴ gefunden worden war. Sind die Überlegungen von *Van Brunt* und *Wacks* richtig, so sollte auch bei Azulen vollständiges Scrambling zu erwarten sein.



* Intensitätsunterschiede sind insbesondere für [M—C₂H₂]⁺ (Naphthalin 7,3%, Azulen 14,0%) angegeben; bei unseren Aufnahmebedingungen sind die Spektren der beiden Verbindungen praktisch nicht zu unterscheiden.

Meßergebnisse und deren Auswertung

Die Messungen wurden mit dem Gerät MAT 731 der Fa. Varian MAT, Bremen, mit normalem Pusherpotential (also nicht im Raumladungsbetrieb⁵) durchgeführt. Für die Niedrig-eV-Spektren wurden solche Energien gewählt, bei denen beim unmarkierten Azulen keine H-Abspaltung in den kritischen Massenbereichen (M^+ bzw. $[M-C_2H_2]^+$) mehr beobachtet wurden (10,1 bzw. 17,1 eV, gemessen gegen Benzol,

Tabelle 1. Molekülionbereiche der markierten Azulene (korrigiert für ^{13}C)

Azulen-	Masse					
	133	132	131	130	129	128
d_5 -4,5,6,7,8	100	61,920	9,350	1,143	—	—
d_4 -1,3,4,8		100	9,141	2,368	—	—
d_2 -1,3				100	3,198	2,940
d_2 -4,8				100	2,104	—

ausgewertet nach dem EDD-Verfahren⁶). Tab. 1 gibt die für natürlichen ^{13}C -Gehalt korrigierten Markierungsgrade an, Tab. 2 die gleichfalls für natürlichen ^{13}C -Gehalt korrigierten gefundenen I_g und für vollständiges Scrambling berechneten Werte I_s für die Ionen $[M-C_2(H, D)_2]^+$. Letztere ergeben sich nach den Gleichungen

$$I_{2H} = n_H! / 2! (n_H - 2)!$$

$$I_{HD} = n_H! / 1! (n_H - 1)! \cdot n_D! / 1! (n_D - 1)!$$

$$I_{2D} = n_D! / 2! (n_D - 2)!$$

($I_{2H} \dots$: relative Intensitäten für die Abspaltung von C_2H_2 usw.; n_H, n_D : Anzahl der H- bzw. D-Atome im Molekül) berechneten Werten für Azulen- d_n (Tab. 3) und den in Tab. 1 angegebenen Markierungsgraden. Bei allen Meßwerten handelt es sich jeweils um die Mittelwerte aus 10 unabhängigen Messungen.

Wie die Spalte ΔI_s in Tab. 2 zeigt, lassen sich — zum Unterschied von Naphthalin^{3, 4} — die I_g -Werte nicht durch vollständiges H-Scrambling erklären. Im folgenden Ansatz wird davon ausgegangen, daß bei einem Teil der Molekülionen (s) vollständiges Scrambling stattgefunden hat, während der Rest ($1 - s$) C_2H_2 aus der ursprünglichen Struktur heraus verliert, wobei Verlust aus den drei möglichen Positionen 1,2 + 2,3; 4,5 + 7,8 und 5,6 + 6,7 im Verhältnis 1 : $a : b$ erfolgen soll. Die gefundenen Intensitäten (I_g , Tab. 2) setzen sich somit aus den für vollständiges (I_s , Tab. 2) und 0-Scrambling (I_0 , Tab. 7) zusammen nach Gl. (1):

$$I_s \cdot s + I_0 \cdot (1 - s) = I_g. \quad (1)$$

Für isotopenreines Azulen-1,3- d_2 wäre für den I_0 -Anteil ein Intensitätsverhältnis $I_{104} : I_{103} = (a + b) : 1$ zu erwarten, das jedoch für die d_1 - und d_0 -Anteile (siehe Tab. 1) zu korrigieren ist (Tab. 4). Ähnlich einfach ist die Berechnung für Azulen-4,8- d_2 (Tab. 4). Etwas kompli-

Tabelle 2. *Bereiche der $C_2(H, D)_2$ -Abspaltung*

Azulen-	Masse	ΔI_s	I_s	I_g	I_b	ΔI_b
d_5	107	— 18,4	6,2	7,6	7,3	— 4,4
	106	+ 28,1	38,8	30,3	29,7	— 2,1
	105	— 8,9	43,2	47,4	49,0	+ 3,3
	104	— 17,9	11,0	13,4	13,4	+ 0,1
	103		0,9	1,2	0,8	
	102		—	—	—	
d_4	106	— 24,1	19,2	25,3	25,1	— 0,9
	105	+ 2,8	54,2	52,7	54,2	+ 2,8
	104	+ 22,9	24,7	20,1	19,2	— 4,6
	103		1,8	1,7	1,5	
	102		0,1	0,3	0,1	
d_2 -1,3	104	— 15,3	50,5	59,6	58,2	— 2,4
	103	+ 24,9	42,7	34,2	36,1	+ 5,4
	102	+ 11,3	6,9	6,2	5,8	— 6,1
d_2 -4,8	104	— 1,7	52,5	53,4	54,8	+ 2,6
	103	+ 1,6	43,5	42,8	42,2	— 1,4
	102		4,0	3,8	3,0	

$\Delta I_s = 100 (I_s - I_g) / I_g$, $\Delta I_b = 100 (I_b - I_g) / I_g$, beide berechnet aus den nicht gerundeten Werten für I_g , I_s und I_b .

zierter liegen die Verhältnisse bei Azulen-1,3,4,8- d_4 , das d_3 - (1,3,4 und 1,4,8) sowie d_2 -Anteile (4,8; 1,4; 1,8) enthält (1,3- d_2 braucht nicht berücksichtigt zu werden, da die Vorstufe, Azulen-4,8- d_2 , keinen d_0 -Anteil enthält: Tab. 1). Das Verhältnis der Summe aller im 7-Ring zweifach zur Summe aller im 7-Ring einfach deuterierten Anteile muß dem $d_2 : d_1$ -Verhältnis von Azulen-4,8- d_2 (Tab. 1) entsprechen:

$$(I_{1,3,4,8} + I_{1,4,8} + I_{4,8}) : (I_{1,3,4} + I_{1,4}) = 100 : 2,104 \quad (2)$$

Wie weiter aus Tab. 1 folgt, ist

$$(I_{1,3,4,8}) : (I_{1,4,8} + I_{1,3,4}) : (I_{4,8} + I_{1,4}) = 100 : 9,141 : 2,368 \quad (3)$$

Die Indices in Gl. (2) und (3) geben die deuterierten Positionen an. Das Gleichungssystem (2) + (3) ist unterbestimmt, da aber wegen des hohen Deuterierungsgrades $I_{1,3,4,8} \gg I_{1,4,8} \gg I_{4,8}$ und $I_{1,3,4} \gg I_{1,4}$ ist, können über ein Iterationsverfahren die in Tab. 5 angegebenen Gewichtswerte berechnet werden. Eine ähnliche Berechnung ist für

Azulen-4,5,6,7,8- d_5 notwendig, wobei zu beachten ist, daß nach dem NMR-Spektrum zusätzliche Protonen im wesentlichen in 5,7 und zu einem sehr geringen Anteil in 4,8-Position (nicht aber in 6) zu finden sind. Für die Gewichtung der unterdeuterierten Anteile ergeben sich die in Tab. 6 angeführten Werte. Unter Berücksichtigung der unvoll-

Tabelle 3. *Intensitätsverhältnisse bei statistischem H-, D-Verlust für*
 $[M-C_2(H, D)_2]^+$

	d_5	d_4	d_3	Azulen- d_2	d_1	d_0
I_{2H}	3	6	10	15	21	28
I_{HD}	15	16	15	12	7	—
I_{2D}	10	6	3	1	—	—

ständigen Deuterierung (Tab. 4—6) lassen sich für I_0 die in Tab. 7 aufgeführten Beiträge berechnen.

Durch Einsetzen der Werte für die einzelnen Massen aus Tab. 7 in Gl. (1) läßt sich ein überbestimmtes Gleichungssystem für s , a und b aufstellen, wobei die mit größeren Meßfehlern behafteten I_g -Werte

Tabelle 4. *Intensitätsverhältnisse bei spezifischem H-, D-Verlust für*
 $[M-C_2(H, D)_2]^+$

Masse	1,3- d_2	1- d_1	Azulen- d_0	4,8- d_2	4- d_1
Gewichtungs- anteile	100	3,2	2,9	100	2,1
104	$a + b$	—	—	$1 + b$	—
103	1	$1/2 + a + b$	—	a	$1 + a/2 + b$
102	—	$1/2$	$1 + a + b$	—	$a/2$

$< 5\%$ nicht einbezogen werden. Für $s = 0,72$, $a = 2,2$ und $b = 2,6$ ist $\Sigma |\Delta I_b|$ am kleinsten. Die so berechneten Werte für die einzelnen Massen sind als I_b in Tab. 2 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen I_g und I_b ist für die Ionen mit einer Intensität $> 5\%$ bei allen Verbindungen 6 Rel.-% oder besser (ΔI_b in Tab. 2).

Diskussion der Ergebnisse

Zum Unterschied von Naphthalin³ zerfällt von der Summe der in einem Energiebereich bis 17,1 eV (IP Azulen 7,7 eV²) gebildeten Ionen in der Zeitspanne zwischen $\approx 10^{-14}$ und 10^{-6} s nur ein Teil aus einer

Ionenstruktur, bei der alle H-Atome ihre Identität verloren haben. Die Verhältnisse lassen sich am besten so beschreiben, daß dieser Struktur ein Anteil von 72% zukommt, während die restlichen 28% aus der ursprünglichen Azulenstruktur heraus zerfallen, wobei jedoch

Tabelle 5. *Intensitätsverhältnisse bei spezifischem H-, D-Verlust für*
 $[M-C_2(H, D)_2]^+$

Masse	1,3,4,8- d_4	1,3,4- d_3	Azulen- 1,4,8- d_3	1,4- d_2	4,8- d_2
Gewichtungs- anteile	100	2,1	7,0	0,2	2,2
106	b				
105	$1 + a$	$b + a/2$	$b + 1/2$		
104		$1 + a/2$	$a + 1/2$	$b + a/2 + 1/2$	$1 + b$
103				$a/2 + 1/2$	a

Acetylen aus den verschiedenen möglichen Positionen (1,2 + 2,3; 4,5 + 7,8; 5,6 + 6,7) in unterschiedlichem Ausmaß (1 : 2,2 : 2,6) verloren wird. Man kann dieses Ergebnis dahingehend interpretieren, daß ein Teil der gebildeten Moleküliionen sich im angegebenen Zeitraum

Tabelle 6. *Intensitätsverhältnisse bei spezifischem H-, D-Verlust für*
 $[M-C_2(H, D)_2]^+$

Masse	4,5,6,7,8- d_5	4,5,6,8- d_4	Azulen- 4,6,8- d_3	4,6- d_2
Gewichtungs- anteile	100	61,9	9,4	1,1
107	1	—	—	—
106	—	1	—	—
105	$a + b$	$(a + b)/2$	1	—
104	—	$(a + b)/2$	$a + b$	$1 + a/2$
103	—	—	—	$(a + b)/2 + b/2$
102	—	—	—	—

zu einer (dynamisch?) symmetrischen Struktur isomerisiert und der Rest unverändert zerfällt; man könnte es auch als formale Beschreibung des vagen Ausdruckes „teilweises Scrambling“ durch Grenzstrukturen auffassen. So oder so folgt daraus, daß zum Unterschied zum Naphthalin bei einer Überschußenergie bis 10 eV im angegebenen Zeitraum die Isomerisierung nicht vollständig ist, daß also der aromatische Zustand (vgl. 4) diesen Vorgang begünstigt. Die Ergebnisse stehen auch nicht im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen von *Van Brunt*²,

Tabelle 7. Intensitätsverhältnisse bei spezifischem H-, D-Verlust für $[M-C_2(H, D)_2]^+$ aus den Azulenen gegebener Isotopenreinheit (Tab. I). Die angegebenen %-Werte müssen jeweils durch $(1 + a + b)$ dividiert werden

Azulen-	Masse	Anteil aus Position		
		1,2 + 2,3	4,5 + 7,8	5,6 + 6,7
d_5 -4,5,6,7,8	107	58,0	—	—
	106	35,9	—	—
	105	5,4	76,0 a	76,0 b
	104	0,7	23,7 a	23,4 b
	103	—	0,3 a	0,6 b
	102	—	—	—
d_4 -4,5,6,8	106	—	—	89,7 b
	105	92,8	90,6 a	8,2 b
	104	7,1	7,3 a	2,1 b
	103	—	2,0 a	—
	102	—	—	—
d_2 -1,3	104	—	94,2 a	94,2 b
	103	95,7	3,0 a	3,0 b
	102	4,3	2,8 a	2,8 b
d_2 -4,8	104	97,9	—	97,9 b
	103	2,1	99,0 a	2,1 b
	102	—	1,0 a	—

sie ergänzen sie vielmehr: Sowohl im m^* -Bereich als auch durch AP-Messungen werden die energiearmen, relativ langlebigen Ionen erfaßt, die sich mit kleinem Frequenzfaktor, aber geringem Energieaufwand

Tabelle 8. NMR-Spektrum von Azulen

Position	δ ppm	Multiplizität
1,3	7,3	Dublett
4,8	8,2	verbr. Dublett
2	7,8	Triplet
6	7,4	verbr. Triplet
5,7	7,0	verbr. Triplet

zu einer sehr wohl mit dem isomerisierten Naphthalin-Molekülon identischen Struktur umwandeln, während ein anderer Teil (energiereicherer) Ionen ohne vorherige Umwandlung zerfällt, wobei der Unterschied zwischen Naphthalin und Azulen darin besteht, daß die Isomerisierung zu der gemeinsamen Species bei letzterem langsamer erfolgt.

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 Firma Varian MAT (Beschleunigungsspannung 8 kV, Quellentemp. 250 °C, Probertemp. 25 °C, Elektronenenergie 100 eV, sofern nicht anders angegeben; Registrierung mit einem Lichtpunktschreiber). Die NMR-Spektren der Azulene wurden mit dem 90 MHz-Gerät EM 390 der Firma Varian (CCl₄; TMS) vermessen. Die Signale im NMR-Spektrum des Azulens sind wie in Tab. 8 angegeben zuzuordnen¹¹. Die Deuterierungsgrade können Tab. 1 entnommen werden.

Azulen-1,3-d₂. Durch Umsetzen⁷ von Azulen mit D₃PO₄. NMR: Das Dublett bei 7,3 ppm fehlt, bei 7,8 ppm findet sich ein Singulett.

Azulen-4,8-d₂ wurde nach dem *Hafnerschen* Verfahren^{8, 9} aus Pyridin-2,6-d₂ (aus 2,6-Dibrompyridin durch Umsetzung mit Zn/D₂SO₄ in Analogie zu Lit.¹⁰) dargestellt. NMR: Das Dublett bei 8,2 ppm fehlt, bei 7,0 ppm findet sich ein Dublett.

Azulen-1,3,4,8-d₄. Durch Umsetzen von Azulen-4,8-d₂ mit D₃PO₄ (s. o.). NMR: Die Dubletts bei 7,3 und 8,2 ppm fehlen, bei 7,8 ppm findet sich ein Singulett, bei 7,0 ppm ein Dublett.

Azulen-4,5,6,7,8-d₅. Aus käuflichem Pyridin-d₅ (s. o.). NMR: Die Signale bei 7,3 und 7,8 ppm sind unverändert, das bei 7,4 ppm fehlt vollkommen, das bei 8,2 ppm ist noch andeutungsweise im Rauschen der Grundlinie zu erkennen, während bei 7,0 ein Singulett deutlich hervortritt.

Literatur

- ¹ Massenspektroskopische Fragmentierungsreaktionen XVII. 16. Mitt.: *H. Budzikiewicz, R. Scheipers und J. Rullkötter*, Org. Mass Spectrom., im Druck.
- ² *R. J. Van Brunt und M. E. Wacks*, J. Chem. Phys. **41**, 3195 (1964).
- ³ *H. Budzikiewicz und R. Stolze*, Mh. Chem. **108**, 869 (1977).
- ⁴ *C. G. McDonald und J. S. Shannon*, Austral. J. Chem. **15**, 771 (1962).
- ⁵ *H. Budzikiewicz und R. Pesch*, Org. Mass Spectrom. **11**, 821 (1976).
- ⁶ *R. E. Winters, J. H. Collins und W. L. Courchene*, J. Chem. Phys. **45**, 1931 (1966).
- ⁷ *A. Bauder und H. S. Günthard*, Helv. Chim. Acta **41**, 890 (1958).
- ⁸ *K. Hafner*, Ann. Chem. **606**, 79 (1957).
- ⁹ *W. König*, J. Prakt. Chem. **69**, 134 (1904).
- ¹⁰ *B. Bak, L. Hansen und J. Rastrup-Andersen*, J. Chem. Phys. **22**, 2013 (1954).
- ¹¹ *D. Meuche, B. B. Molley, D. H. Reid und E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **46**, 2483 (1963).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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