

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON BENZYLVERBINDUNGEN
UND OFFENKETTIGEN ISOMEREN

Helmut Schwarz und Ferdinand Bohlmann

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 17 March 1972; received in UK for publication 30 March 1972)

Seit J. Momigny und Mitarbeiter (1, 2) durch umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben, dass die durch Elektronenstoss gebildeten Fragmente $C_6H_n^+$ ($n = 1-5$) des Benzols und seiner offenkettigen Isomeren die gleiche lineare Struktur besitzen, haben viele Arbeitsgruppen das Fragmentierungsverhalten von cyclischen und den isomeren offenkettigen Verbindungen erforscht mit dem Ziel, Analogien im Fragmentierungsbild durch ähnliche oder gleiche Strukturen der beteiligten Fragmente erklären zu können.

Aplin und Safe (3) beobachten, dass die Massenspektren von Benzylalkohol (I) und trans, trans-Heptin(6)-dien(2.4)-ol(1) (II) sehr ähnlich sind und die von Benzaldehyd (III) und trans, trans-Heptin(6)-dien(2.4)-al(1) (IV) bis auf Intensitätsunterschiede übereinstimmen. 2H -markierte Verbindungen des Benzylalkohols (I) und seines Isomeren (II) ergeben, dass an der Bildung des (M-1)-Ions alle Wasserstoffe gleichwertig beteiligt sind; als mögliche Struktur wird ein Hydroxytropyliumkation angenommen (3, 4, 5). Um zu prüfen, ob die Fragmentionen $C_7H_7O^+$ tatsächlich die gleiche Struktur besitzen, haben wir die Erscheinungspotentiale dieses Ions für folgende Verbindungen gemessen: Benzylalkohol (I), trans, trans-Heptin(6)-dien(2.4)-ol(1) (II), Äthyl(4)-benzylalkohol (V) und Phenyl(1)-propanol(1) (VI). Tabelle 1 enthält die nach dem semi-logarithmischen Verfahren von Lossing et al (6) ermittelten Werte der Erscheinungspotentiale, die Werte der Bildungsenthalpien $\Delta H_{f,M}^O$ der Neutralkmoleküle und die Summe aus den Bildungsenthalpien $\Delta H_{f,R}^O$ der Fragmentionen und einer Überschussenergie E.

TABELLE 1

	I	II	V	VI
AP/eV	10.7 ± 0.1	8.4 ± 0.1	10.0 ± 0.1	9.2 ± 0.1
$\Delta H_{f, M}^{\circ}/\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$	- 24.7	- 44	- 37.4	- 38.9
$(\Delta H_{f, R^+}^{\circ} + E)/\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$	171	139	168	148

Zur Bestimmung der Bildungsenthalpien $\Delta H_{f, R^+}^{\circ}$ der Fragmentionen wurden für die Verbindungen I, V und VI die Bildungsenthalpien der Neutrale Moleküle nach dem Gruppenäquivalentverfahren von J. L. Franklin (7) berechnet. Die Bildungsenthalpie für II kann nach diesem Verfahren nicht ermittelt werden, da keine Inkrementwerte für konjugierte, offenkettige Verbindungen bekannt sind. Momigny et al (1, 2) geben jedoch für die Bildungsenthalpie von Butadienylacetylen einen Wert von $(40.6 \pm 4.5) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ an. Mit diesem Wert und den von Franklin angegebenen Gruppenäquivalenten erhält man für $\Delta H_{f, II}^{\circ} = 40.6 - (\leftrightarrow\text{CH}_2) + (\leftrightarrow\text{C}^{\text{H}}) + (\text{CH}_2) + (\text{OH}_{\text{primär}})$ den in Tab. 1 angegebenen Wert.

Die Verknüpfung der thermochemischen Daten der Neutrale Moleküle mit den Erscheinungspotentialen der Fragmentionen liefert nach Gleichung I

$$I) \quad AP_{R^+} = \Delta H_{f, R^+}^{\circ} + \Delta H_{f, X^{\cdot}}^{\circ} - \Delta H_{f, RX}^{\circ} + E$$

für die Summe der Bildungsenthalpie des Kations $\Delta H_{f, R^+}^{\circ}$ und einer Überschussenergie E die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte. Die Bildungsenthalpien $\Delta H_{f, X^{\cdot}}^{\circ}$ der Radikale wurden der Literatur entnommen: $\Delta H_{f, H^{\cdot}}^{\circ} = 51 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (8), $\Delta H_{f, C_2H_5^{\cdot}}^{\circ} = 25 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (9).

Die Überschussenergie E kann in vier Terme aufgespalten werden:

- Elektronen-,
- Schwingungsanregungsenergie,
- kinetische Energie der Fragmente und
- kinetischer "shift".

Die Terme a und b können nach F. Field und J. L. Franklin (10) für Kationen in erster Näherung vernachlässigt werden. Die kinetische Überschussenergie der Fragmentionen ist nach J. H. Beynon et al (11) eine Funktion der Halbwertsbreite der metastabilen Ionen. Dieser Energieterm ist immer dann vernachlässigbar klein, wenn keine breiten, abgeflachten metastabilen Peaks vorhanden sind, was für die Verbindungen I, II, V und VI der Fall ist. Der vierte Term kann nach W. A. Chupka (12) nur dann unterdrückt werden, wenn die Dissoziation durch eine einfache α -Spaltung hervorgerufen wird, was für V und VI mit Sicherheit anzunehmen ist. Die Abspaltung eines Wasserstoffradikals bewirkt jedoch oft einen kinetischen "shift" von 5 bis 20 kcal · Mol⁻¹ (13). Fasst man diese Überlegungen zusammen, dann kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Ionen C₇H₇O⁺ der Verbindung I und II keine gemeinsame Struktur besitzen. Auch die Fragmente C₇H₇O⁺, die durch Eliminierung eines Äthylradikals aus V bzw. VI entstehen, unterscheiden sich so beträchtlich in ihrem Enthalpieinhalt, dass verschiedene Strukturen angenommen werden müssen. Die Annahme einer gleichen Struktur der Fragmentionen C₇H₇O⁺ bei I und V einerseits und II und VI andererseits ist trotz der grössenordnungsmässigen Übereinstimmung der Enthalpiewerte wegen des unterschiedlichen kinetischen "shifts" für Wasserstoff- bzw. Äthylradikale nur bedingt möglich. Die gleiche Problematik enthält der Vergleich unserer Messergebnisse mit dem Wert von $\Delta H_{f, C_7H_7O^+}^{\circ} = 160 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ aus 3- bzw. 4-Äthylphenol, für die Tait et al (14) die Erscheinungspotentiale bestimmt haben. Dass aber C₇-Fragmente, die entweder aus aromatischen oder offenkettigen isomeren Verbindungen durch Elektronenstoss gebildet werden, eine identische Struktur besitzen können, ergibt ein Vergleich der Bildungsenthalpien für das Ion C₇H₇⁺, das als Hauptfragment im Massenspektrum von Benzylchlorid (VII) und trans,trans-Heptin(6)-dienyl(2.4)-chlorid(1) (VIII) beobachtet wird.

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der Erscheinungspotentiale und der Bildungsenthalpien der Neutralkmoleküle, der Kationen und des Radikals. Die Bildungsenthalpien sind alle in kcal · Mol⁻¹ angegeben.

TABELLE 2

Verbindung	$\Delta P/eV$	$\Delta H_{f, C_7H_7Cl}^O$	$\Delta H_{f, C_7H_7^+}^O$	$\Delta H_{f, Cl}^O$ (15)
VII	10.4 ± 0.1	- 0.1	211	29
VIII	9.7 ± 0.1	20.0	215	29

Die von uns ermittelten Werte für Benzylchlorid stimmen mit den von S. Meyerson et al (16) publizierten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Da die Bildungsenthalpie des Tropyliumkations in der Grössenordnung von $210 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ liegt (10, 13, 15), muss aufgrund unserer Messungen angenommen werden, dass das Fragmention $C_7H_7^+$ aus der offenkettigen Verbindung VIII mit dem Tropyliumkation identisch ist.

Ein genauer Vergleich der Massenspektren von VII und VIII (Tabelle 3) liefert eine grosse Ähnlichkeit der Intensitäten für alle Fragmentionen bis auf das Fragment $C_5H_5^+$, dessen Bildung aus dem Ion $C_7H_7^+$ durch einen metastabilen Übergang bei m/e 46.5 gesichert ist.

TABELLE 3

m/e	128	126	91	90	89	65	64	63	39
VII	8.3	25.0	100.0	2.1	5.0	9.4	1.7	7.4	7.3
VIII	11.0	33.0	100.0	4.3	6.0	28.3	2.0	11.7	15.0

Die beträchtlichen Intensitätsunterschiede des Fragmentions $C_5H_5^+$ aus VII bzw. VIII lassen vermuten, dass das Ion $C_7H_7^+$ aus VIII möglicherweise nicht nur als Tropylium-Kation vorliegt, wie es für das aus VII entstandene Ion durch Markierungsversuche (13) gesichert ist. Wir hoffen, durch die Untersuchung einer ^{13}C -markierten Verbindung, die in Arbeit ist,

klären zu können, ob lineare oder cyclische Strukturen an der Eliminierung beteiligt sind.

Experimenteller Teil

Alle Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MS 9 der AEI aufgenommen. Die Substanzen wurden über einen geheizten Vorratsbehälter ($T = 180 \pm 5$ °C) in die Ionenquelle eingeführt ($T = 140 \pm 5$ °C). Beim Messen der Erscheinungspotentiale betrug der Emissionsstrom $15 \mu\text{A}$; der Probendruck in der Ionenquelle war bei allen Messungen kleiner als 10^{-6} torr, um Druckeffekte bei der Aufnahme der Ionenausbeutekurven zu vermeiden. Als Referenzsubstanz wurde spektralreines Thiophen verwendet (IP = 9.0 eV) (10). Alle Messungen wurden mehrfach durchgeführt, und die Abweichungen waren stets kleiner als 0.1 eV. Die Ionenausbeutekurven der Proben und der Referenzsubstanz waren in allen Fällen bis 1.5 eV oberhalb des Erscheinungspotentials durch Geraden gleicher Steigung darstellbar.

Die Synthese der Verbindung VIII erfolgte nach der Vorschrift von F. Bohlmann et al (17). Alle übrigen Substanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und spektralrein in die Messungen eingesetzt.

Dem ERP-Sondervermögen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- (1) J. Momigny, L. Brakier und L. D'Or, Bull. Classe Sci. Acad. Roy, Belg. 48, 1002 (1962)
- (2) J. Momigny, Soc. Roy. Sci. Liege, (1966)

- (3) R. T. Aplin und S. Safe, *Canad. J. Chem.* 47.3, 1599 (1969);
R. T. Aplin und S. Safe, *Chem. Comm.* 140 (1967)
- (4) E. L. Eliel, J. D. Mc Collum, S. Meyerson und P. N. Rylander,
J. Am. Chem. Soc. 83, 2481 (1961)
- (5) J. S. Shannon, *Austr. J. Chem.* 15, 265 (1962)
- (6) F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, *J. Chem. Phys.* 19, 1254 (1951)
- (7) J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1070 (1949)
- (8) F. D. Rossini, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Carnegie Press, Pittsburgh, 1953
- (9) T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds", Academic Press inc.
New York, 1954
- (10) F. Field und J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions", Academic Press, New York, 1957
- (11) J. H. Beynon, E. A. Saunders und A. E. Williams, *Z. Naturforsch.* 20A, 180 (1965)
- (12) W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* 30, 191 (1951)
- (13) H. M. Grubb und S. Meyerson in "Mass Spectrometry of Organic Ions"
(Edt. F. W. Mc Lafferty), Academic Press, New York, 1963
- (14) J. M. S. Tait, T. W. Shannon und A. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4 (1962)
- (15) M. Szwarc, *Chem. Rev.* 47, 75 (1950)
- (16) S. Meyerson, P. N. Rylander, E. L. Eliel und J. D. Mc Collum,
J. Am. Chem. Soc. 81, 2606 (1959)
- (17) F. Bohlmann, U. Hinz, A. Seyberlich und J. Reppinger,
Chem. Ber. 97, 809 (1964)