

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG ISOMERER KOHLENWASSERSTOFFE: STRUKTUR UND BILDUNGSENTHALPIE STABILER (C₁₃H₁₁⁺)-IONEN

F. BOHLMANN, C. KÖPPEL, B. MÜLLER, H. SCHWARZ* und P. WEYERSTAHL
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Strasse des 17.
Juni 135, Germany

(Received in Germany 5 August 1973; Received in the UK for publication 30 November 1973)

Zusammenfassung—Für eine Reihe isomerer C₁₃H₁₂-Verbindungen werden Fragmentierungsmechanismen für den Prozess M → (M-H)⁺ diskutiert. Energetische Daten (AP, IP und ε) zeigen klar, dass die H-Abspaltung nur bei Diphenylmethan (1) und *p*-Methyl-Biphenyl (2) durch einen einfachen Prozess unter Ausbildung eines Phenyl-Tropylium-Ions beschreibbar ist. Bei (α-Naphthyl)-Propen-(1) (3) und Spiroonatrien (4) ist diese Fragmentierung von einer partiellen Ringöffnung und komplexen H-Verschiebungen unter Ausbildung eines offenkettigen Ions begleitet.

Abstract—For several isomeric C₁₃H₁₂-compounds fragmentation mechanisms for the process M → (M-H)⁺ are discussed. Energetical data (AP, IP and ε) clearly show that the H-elimination and formation of a phenyl-tropylium-ion can be described by a simple process only in the case of diphenyl-methane (1) and *p*-methylidiphenyl (2). In the case of (α-naphthyl)-propene-(1) (3) and spiro-natriene (4) fragmentation is accompanied by a partial ring opening and complex H-shifts with formation of an open chain ion.

Ein intensives Ion *m/e* 167 (C₁₃H₁₁)⁺ ist charakteristisch für die Massenspektren vieler Kohlenwasserstoffe¹⁻³ und halogensubstituierter Diphenylmethansysteme.^{1,2} Im Rahmen unserer massenspektrometrischen Untersuchungen von Aromaten und isomeren offenkettigen Verbindungen⁴ und deren Bedeutung für das Verständnis elektronenstossinduzierter Isomerisierungs- und Fragmentierungsreaktionen⁴⁻¹⁰ haben wir von den C₁₃H₁₂-Kohlenwasserstoffen 1 bis 4 die Auftrittspotentiale für den Prozess M → (M-H)⁺ ermittelt, um sowohl die Bildungsenthalpien von C₁₃H₁₁⁺, als auch Informationen über den Fragmentierungsprozess selbst zu erhalten.

Tabelle 1. Auftritts- und Ionisationspotentiale und Aktivierungsenergie ε für C₁₃H₁₂ → C₁₃H₁₁⁺ + H und Bildungsenthalpien von C₁₃H₁₂ und C₁₃H₁₁⁺

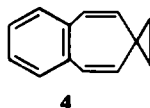
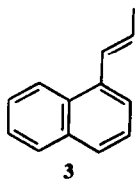
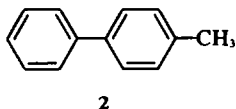
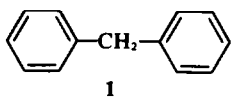
	AP/eV ^a	IP/eV ^a	ε/eV ^b	ΔH _{f, C₁₃H₁₂} ^c	ΔH _{f, C₁₃H₁₁⁺} ^d
1	11.2	8.7	2.5	39.3	246
2	11.3	8.6	2.7	36.4	246
3	12.2	8.4	3.8	45.4	276
4	11.4	8.0	3.4	73.0	285

^a Die AP/IP-Werte wurden nach Lossing *et al.*¹⁴ ermittelt und stellen Mittelwerte aus 3 Messungen dar. Die Abweichungen waren kleiner als 0.1 eV.

^b ε wurde nach Johnstone¹⁵ aus den AP/IP-Daten erhalten.

^c ΔH_f⁰ ist in kcal × Mol⁻¹ angegeben. Die Werte für ΔH_{f, C₁₃H₁₂}⁰ von 1 bis 4 wurden nach dem Gruppenäquivalentverfahren von Franklin¹⁶ berechnet.

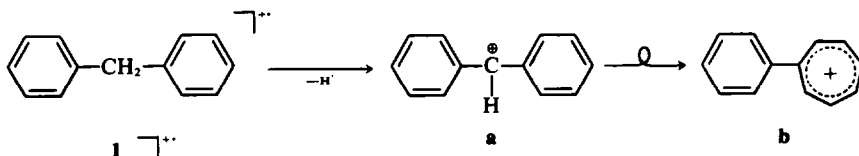
^d ΔH_{f, C₁₃H₁₁⁺}⁰ wurde unter Vernachlässigung von Überschussenergietermen^{7,11-13} unter Berücksichtigung von ΔH_{f, H}⁰ = 51 kcal × Mol⁻¹ erhalten.



Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Daten geht hervor, dass den aus 1 und 2 gebildeten Ionen C₁₃H₁₁⁺ wahrscheinlich eine identische Struktur

zukommt, während die (M-H)⁺-Fragmente aus 3 und 4 aufgrund ihrer grösseren Bildungsenthalpie verschieden strukturiert sein müssen. Die Verknüpfung von Auftrittspotentialen und Bildungsenthalpien mit Strukturen gilt allerdings nur im Rahmen der von Cooks *et al.*¹¹ Field, Franklin¹² und Harrison¹³ diskutierten Voraussetzungen, die jedoch im vorliegenden Fall weitgehend erfüllt sind.

Als Struktur für die $C_{13}H_{11}^+$ -Ionen aus 1 und 2 schlagen wir ein Phenyl-Tropylium-Ion *b* (Schema 1 für z.B. 1) vor, das in einer Sequenz pericyclischer Reaktionen aus *a*⁶ gebildet werden könnte

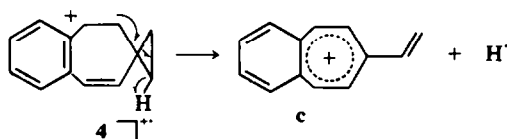


SCHEMA 1

und dessen Bildungsenthalpie kürzlich nach einer SCFMO-Methode zu $\Delta H_f^\circ = 231 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$ bestimmt wurde.¹⁸ Die Enthalpiedifferenz von $15 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$ hängt zweifellos mit einem "kinetischen shift"¹⁹ zusammen, der für die elektronenstossinduzierte H-Abspaltung aus alkylierten Aromaten 10 bis $20 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$ betragen kann, wie ein Vergleich der Bildungsenthalpien von z.B. $C_7H_7^+$ aus Toluol,²⁰ Benzylchlorid⁷ und Benzylradikal²¹ zeigt und die Untersuchung anderer Systeme²² ergeben hat. Auch die für 1 und 2 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Aktivierungsenergien ϵ legen den Schluss nahe, dass die Fragmentierung $M \rightarrow C_{13}H_{11}^+ + H^{\bullet}$ über ähnliche Übergangszustände zu gleichen Produkt-Ionen führt.

Bei den $C_{13}H_{12}$ -Verbindungen 3 und 4 scheint der Mechanismus der H-Abspaltung wesentlich komplizierter zu sein. Sowohl die Daten für ϵ als auch die Bildungsenthalpien schliessen eine Struktur *b* aus. Auch die Vorstellung, dass die Spiroverbindung 4 z.B. nach dem in Schema 2 skizzierten Mechanismus in $C_{13}H_{11}^+$ übergehen könnte, muss aufgrund energetischer Daten angezweifelt werden, da das hierbei entstehende Vinyl-Tropylium-Ion *c* maximal eine Bildungsenthalpie von ca. $240 \text{ kcal} \times$

Mol^{-1} haben dürfte* und die Annahme einer Überschussenergie von ca. 2 eV ($46 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$) für solche elektronenstossinduzierten Prozesse sehr ungewöhnlich wäre.

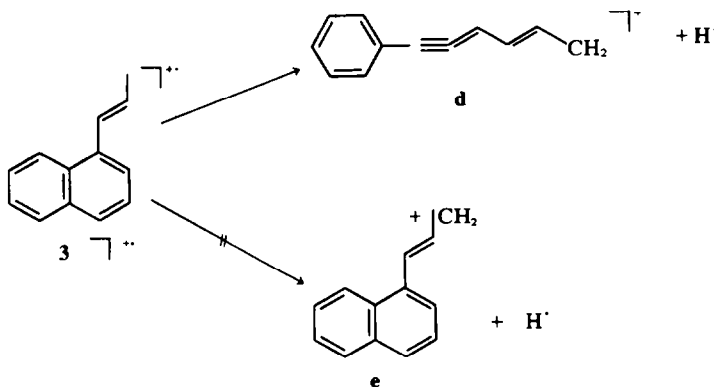


SCHEMA 2

Die energetischen Daten für 3 und 4 berechtigen eher zu der Annahme, dass bei diesen Verbindungen die H-Abspaltung sowohl mit komplexen Wasserstoff-Verschiebungen als auch der Bildung eines partiell offenkettigen Ions wie z.B. *d* ($\Delta H_{f,d}^\circ = 270 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-125}$), gekoppelt ist (Schema 3, für 3)

Die Annahme partiell offenkettiger Ionen für die aus 3 und 4 gebildeten $C_{13}H_{11}^+$ -Fragmente erklärt zwanglos sowohl die grösseren Bildungsenthalpien (im wesentlichen durch Resonanzeinbusse und Ausbildung der energiereicheren Dreifachbindung bedingt^{23,25}) als auch den wesentlichen Zuwachs von ϵ , wofür in erster Linie energiereiche Skelett-Umlagerungen verantwortlich sein dürften.

Die Tatsache, dass bei 3 und 4 nicht die energieärmeren Ionen *e* und *c* entstehen, steht in Einklang mit früheren Ergebnissen über die elektronenstossinduzierte H-Abspaltung aus aromati-



SCHEMA 3

* Abgeschätzt aus entsprechenden Inkrementen^{16,24} und der nach einer SCF-Rechnung²³ für $C_{11}H_9^+$ (Benzotropylium-Ion) ermittelten Bildungsenthalpie.

schen Kohlenwasserstoffen.^{6c,8,26,27} Sie zeigt aber besonders im Hinblick auf das Verhalten von 1 und 2, dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um

die Bedingungen für solche ungewöhnlichen Ringöffnungsreaktionen in "even electron"-Systemen erkennen zu können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die AP/IP-Messungen wurden mit dem MS 902 der AEI bei folgenden Bedingungen durchgeführt: Emissionsstrom 20 μ A, Temperatur der Ionenquelle 140°C, hot box 120°C; Repeller-Spannung 2.0 V. Die Synthese der Verbindungen 1-2 erfolgte nach konventionellen Methoden. Über die Herstellung von 3 wird gesondert berichtet werden.²⁸ Die bisher unbekannt Verbindung Spiro [1, 2-benzo-1, 3, 6-cycloheptatrien-5, 1'-cyclopropan] (4) wurde wie folgt hergestellt:

Spiro [7 - H - benzocyclohepten - 7, 1' - cyclopropan] (4): 500 mg Spiro[5, 6, 8, 9 - tetrahydro - 7 - H - benzocyclohepten - 7, 1' - cyclopropan],²⁹ 1.056 g N-Bromsuccinimid und 60 mg Dibenzoylperoxid werden in 4 ml absol. CCl₄ unter UV Bestrahlung 15 min am Rückfluss erhitzt. Danach wurde vom Succinimid abgenutscht, mit etwas CCl₄ nachgewaschen und abgezogen. Das rohe Bromidgemisch wurde sofort mit 5 ml absol. tert-Butanol und 600 mg Kalium-tert-butylat 3 Stdn unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde wie üblich mit Wasser/Äther aufgearbeitet und durch mehrmalige Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzin) aufgetrennt. Neben 140 mg (29%) Spiro[5,6 - dihydro - 7 - H - benzocyclohepten - 7, 1' - cyclopropan] als 1. Fraktion wurden 70 mg (15%) 4 als 2. Fraktion erhalten, Sdp._{0.3} 52°, Schmp. 52° (aus Methanol). IR (PE 257): 3020, 2960, 1420, 860/cm; NMR (A-60 D, CCl₄): τ 3.03-3.2 (4), A₂B₂-System 4.06, 5.34 (4) ($J = 11.5$ Hz), δ 9.27 (4). UV (Dk 2A): $\lambda = 238$ nm, 2 H₇, Schulter bei 270.

Danksagung—Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. Schiebel, Institut für Molekularbiologie, Stöckheim, für die Hilfe bei den AP/IP Messungen im dortigen Institut.

LITERATUR

- ¹R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, *Z. Naturforsch.* **21a**, 604 (1966); ²T. K. Bradshaw, J. H. Bowie und P. Y. White, *Chem. Commun.* 537 (1970); ³D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. (B)* 522 (1968); ⁴J. Lesko, V. Vesely und S. Korcek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34** 2836 (1969)
⁵J. H. Eland und C. J. Danby, *J. Chem. Soc.* 5935 (1965)
⁶S. Meyerson, H. Drews und E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4964 (1964); ⁷S. Meyerson, H. Hart und L. C. Leitch, *Ibid.* **90**, 3419 (1968); ⁸S. Meyerson, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 119 (1970)
⁹C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Ibid.* (1973) im Druck als: Elektronenstossinduzierte Fragmentierung von Acetylenverbindungen-IX
¹⁰J. T. Bursey, M. M. Bursey und D. G. Kingston, *Chem. Rev.* **73**, 191 (1973)
¹¹H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 23 (1973); ¹²*Ibid.* **7**, 29 (1973); ¹³*Ibid.* **7**, 395 (1973)
¹⁴H. Schwarz und F. Bohlmann, *Tetrahedron Letters* 1899 (1972)
¹⁵J. Mornigny, L. Brakier und L. D'Or, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **48**, 1002 (1962)
¹⁶C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 25 (1974)
¹⁷C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Tetrahedron* **29**, 1735 (1973)
¹⁸R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 137 (1969)
¹⁹F. Field und J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions* S. 80 Academic Press, New York
²⁰A. G. Harrison, in A. L. Burlingame, *Topics in Organic Mass Spectrometry* S. 121 Wiley-Interscience, New York (1970)
²¹F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, *J. Chem. Phys.* **19**, 1254 (1951)
²²R. A. W. Johnstone und D. W. Payling, *Chem. Commun.* 601 (1968)
²³J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949)
²⁴F. D. Rossini, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh (1953)
²⁵N. C. Baird, *Tetrahedron* **28**, 2355 (1972)
²⁶W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **30**, 191 (1959)
²⁷S. Meyerson, J. D. McCollum und P. N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1401 (1961)
²⁸B. A. Thrush und J. J. Zwolenik, *Discussions Faraday Soc.* **35**, 196 (1963)
²⁹H. M. Rosenstock, J. T. Larkins und J. A. Walker, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11**, 309 (1973)
³⁰K. Wenzel, priv. Mitteilung
³¹M. E. Wacks und V. H. Dibeler, *J. Chem. Phys.* **31**, 1557 (1959)
³²H. Schwarz, unveröff. Resultate
³³J. L. Occolowitz und G. L. White, *Australian J. Chem.* **21**, 997 (1968)
³⁴P. Natalis und J. L. Franklin, *J. Phys. Chem.* **69**, 2935 (1965)
³⁵U. Faass, C. Köppel und F. Bohlmann, *Chem. Ber.* (1973) in Vorbereitung
³⁶P. Weyerstahl und P. Blume, *Tetrahedron* **28**, 5281 (1972)