

ZUR ISOMERISIERUNG VON CYCLOHEXYL-/ METHYLCYCLOPENTYLKATIONEN IN DER GASPHERE

C. WESEMIOTIS, R. WOLFSCHÜTZ und H. SCHWARZ*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Received in Germany 2 March 1979)

Zusammenfassung—Die Analyse von T-Daten (kinetic energy release) und Stossaktivierungsspektren (CA) belegt, dass das Cyclohexylkation (**a**) spontan zum 1-Methylcyclopentylkation (**b**) isomerisiert. Als Vorläufer für die $C_6H_7^+$ -Ionen dienen Cyclohexylbromid (**1**), (Br⁻-Eliminierung aus M^{+}), Cyclohexanol (**2**) (H_2O -Verlust aus MH^+), Cyclohexen (**3**) (Protonierung durch Chemische Ionisation (CI)) und entsprechende Methylcyclopentan-Derivate wie 1-Methylcyclopentylbromid (**4**), 1-Methylcyclopentanol (**5**) und 1-Methylcyclopenten (**6**). Für die Existenz von stabilen Cyclohexylkationen in der Gasphase gibt es zur Zeit keine experimentellen Hinweise.

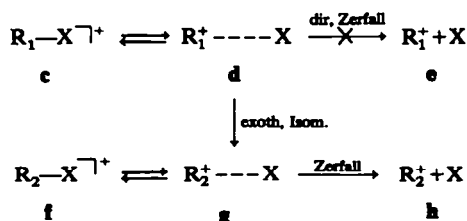
Abstract—Analysis of both kinetic energy release (T) and collisional activation (CA) measurements proves that in the gas phase the incipient cyclohexyl cation (**a**) produced by dissociative ionization of cyclohexyl bromide (**1**), protonation of cyclohexene (**3**), or acid catalyzed H_2O elimination from protonated cyclohexanol (**2**), rearranges spontaneously to 1-methylcyclopentyl cation (**b**). There is no experimental evidence for the existence of stable gaseous cyclohexyl cation (**a**). Some other precursors for the gas phase generation of **b** are 1-methylcyclopentyl bromide (**4**), 1-methylcyclopentanol (**5**) and 1-methylcyclopentene (**6**).

Die Theorie der Carbonium-Ionen gehört zu den fruchtbarsten Konzepten in der organischen Chemie.¹ Trotz grosser Vereinfachungen werden durch sie Struktur/Reaktivitätsbeziehungen verständlich gemacht oder auch Vorhersagen über Reaktionsabläufe ermöglicht, die noch vor einigen Jahrzehnten undenkbar erschienen. Bei allem Fortschritt auf diesem Gebiet darf allerdings nicht vergessen werden, dass nach wie vor viele Probleme einer endgültigen Klärung bedürfen. Dies gilt vor allem für aliphatische und alicyclische Carbonium-Ionen, bei denen trotz der Pionierarbeit von Olah^{1a,2} und anderen Arbeitsgruppen^{1,3} eine Reihe von Problemen offen geblieben sind. Hierzu gehören u. a. die genaue Bestimmung der Geometrie und Ladungsverteilung in diesen Ionen, die Frage nach der Existenz klassischer/nicht klassischer Strukturen und die damit zusammenhängende Interpretation von Solvolysen-Daten und von Nachbargruppeneffekten, die Vertrauenswürdigkeit von quantenchemischen Rechnungen und deren Korrelation mit experimentellen Befunden in der kondensierten bzw. der Gasphase oder die Frage nach der Isomerisierung von Kationen. Bereits ein so einfaches System wie das Cyclohexyl-/Methylcyclopentylkation (**a/b**) enthält die Problematik: Einerseits folgt aus Untersuchungen in supersauren Medien, dass selbst bei $-110^\circ C$ das sekundäre Kation **a** spontan zum stabileren tertiären Kation **b** isomerisiert.⁴ Andererseits belegt die Untersuchung von $^{13}CH_3$ -markiertem **b** dass bei $-25^\circ C$ das Methyl-(C)-Atom in den Ring wandert;⁵ diese Beobachtung ist am besten verträglich mit einer reversiblen Isomerisierung $a \rightleftharpoons b$, die vermutlich über protonierte Cyclopropanderivate abläuft.⁶



Ohne Zweifel wäre der direkte experimentelle Nachweis der Isomerisierung "nackter" Ionen von grossem Interesse. In der Gasphase lässt sich dieser Prozess durch ein einfaches Experiment in einem Massenspektrometer verfolgen: Ist die Dissoziation einer Species R_1-X^+ ("closed" oder auch "open shell" Ionen) zu R_1^+ und X mit einer exothermen Isomerisierung des sich ausbildenden Kations **d** verbunden (Schema 1, $d \rightarrow g$), dann führt dies zwangsläufig zu einer Linienverbreiterung des Übergangssignals bei den Zerfällen "metastabiler" Ionen.^{7,8} Die Linienverbreiterung erfolgt aus folgendem Grund: Die bei einer exothermen Isomerisierung $d \rightarrow g$ freigesetzte potentielle Energie ΔE bleibt im Ion erhalten (isolierte Teilchen!) und verteilt sich auf die verschiedenen Freiheitsgrade von **g**. Der in die Reaktionskoordinate fliessende Anteil von ΔE bewirkt bei der Dissoziation $g \rightarrow h$, dass die normale Ionenflugbahn eine kleine isotrope Impulsveränderung erfährt (Modell einer explodierenden Ionenkugel). Diese minimale Impulsveränderung lässt sich bei den Zerfällen metastabiler Ionen in einem Massenspektrometer mit extrem hoher Präzision experimentell erfassen. Eine mathematische Analyse⁹ des hier nur kurz angedeuteten⁸ Problems führt zu einer einfachen Beziehung zwischen der Halbwertsbreite eines Signals und der bei der Dissoziation freigesetzten kinetischen Energie T (im

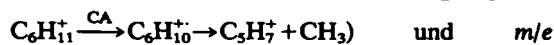
englischen Sprachgebrauch als "kinetic energy release" bezeichnet). Wichtig ist, dass aus dem Vergleich der T-Daten isomerer Verbindungen direkt geschlossen werden kann, welches Kation in einem Potentialminimum existiert bzw. welches Ion vor oder während einer Dissoziation eine exotherme Isomerisierung erfährt. Die Struktur des Isomerisierungsproduktes selbst lässt sich mit Hilfe der Stossaktivierungsspektroskopie (CA)¹⁰ aufklären.



Schema 1. Isomerisierung *versus* direkter Zerfall von Carbokationen in der Gasphase

Elektronenstossionisation (EI) von Cyclohexylbromid (1) und 1-Methylcyclopentylbromid (4) liefert $C_6H_{11}^+$ -Ionen. Aus der Analyse der Halbwertsbreite der Übergangssignale für den Prozess $M^{+\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^+ + Br^{\bullet}$ erhält man folgende T-Werte: Für 1: $T = 2.0 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$ und für 4: $T = 0.31 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$. In Übereinstimmung mit Untersuchungen an vielen anderen Systemen^{7,8} bedeutet dies zwingend, dass die Br'-Eliminierung aus ionisiertem 1 nicht zum Cyclohexylkation **a** führt, sondern im Verlauf der Dissoziation ein $C_6H_{11}^+$ -Kation entstehen muss, das stabiler ist als **a**. Hierfür kommt nach unseren CA-Befunden nur das 1-Methylcyclopentylkation **b** in Frage. Erzeugt man das $C_6H_{11}^+$ -Ion durch Ion/Molekülreaktionen (z. B. durch Chemische Ionisation (CI)¹¹ von 1-Methylcyclopenten (6) oder durch säurekatalysierte HX-Eliminierung ($X = Br, OH$) aus 1-Methylcyclopentylbromid (4) bzw. 1-Methylcyclopentanol (5)), so sind die CA-Spektren des entstehenden $C_6H_{11}^+$ -Ions erstens jeweils identisch mit den CA-Spektren der durch Elektronenstoss erzeugten $[M-Br]^+$ -Ionen aus 1 und 4 und 2 zweitens identisch mit den CA-Spektren der aus den Cyc-

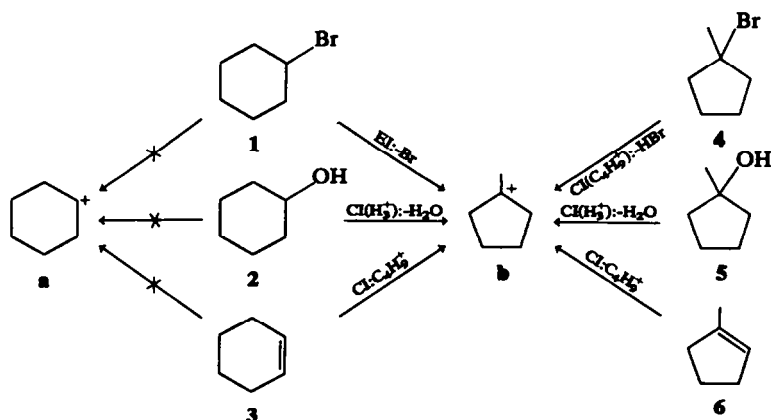
lohexylverbindungen 1-3 (Schema 2) erzeugten $C_6H_{11}^+$ -Kationen (Tabelle 1). Auch die stoss-induziert erzeugten Fragmente (wie z. B. m/e 67 (wahrscheinliche Bildungssequenz:



55 ($C_6H_{11}^+ \xrightarrow{CA} C_4H_7^+ + C_2H_4$)¹²) sind viel eher mit einer 1-Methylcyclopentyl-als einer Cyclohexylkation-Struktur verträglich.

Fazit: Unsere experimentellen Befunde geben zur Zeit keinen Anhaltspunkt für die Existenz von Cyclohexylkationen **a** in der Gasphase (siehe auch loc. cit. 18b in Referenz 4b). Entweder besitzen diese Ionen kein Minimum auf der Energiehyperfläche oder (was wahrscheinlicher ist) die Barriere ihrer Isomerisierung zum 1-Methylcyclopentylkation **b** muss relativ klein sein. Der aus den experimentellen Daten von Arnett^{4b} und Saunders⁵ erhaltene Wert von $\sim 12 \text{ kcal} \times \text{Mol}^{-1}$ für die Umlagerung **a** \rightarrow **b** in kondensierter Phase könnte in der Gasphase geringer sein, da in kondensierter Phase überbrückte Übergangszustände weniger solvatisiert sind, als klassische Ionen mit lokalisierten Ladungen und deshalb die Isomerisierungsbarriere vergrößert wird. Wenn dieser Effekt tatsächlich existiert, dann sollte in der Gasphase eine Umlagerung unter Beteiligung nicht-klassischer Übergangszustände eine geringere Aktivierungsenergie erfordern.

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass erste MINDO/3-Rechnungen von Schleyer und Chandrasekhar[†] für die Gasphasenisomerisierung **a** \rightarrow **b** eine sehr beträchtliche Aktivierungsenergie erwarten lassen. Träfe dies zu, dann sollte die Isomerisierung **a** \rightarrow **b** unterbleiben, es sei denn, dass bei der Ionisation eine erhebliche Überschussenergie auf das Ion übertragen wird. Obwohl diese Möglichkeit mit Sicherheit nicht ausgeschlossen werden kann, sind wir doch der Ansicht, dass die Überschussenergie relativ gering sein muss. Hierfür sprechen folgende Argumente: 1) Es werden Reaktionen von Ionen mit einer Lebensdauer von ca. 10^{-5} sec. studiert ("metastabile" Ionen). Besäßen diese Ionen eine grössere Überschussenergie, dann würden sie nach der



Schema 2. Entstehung von 1-Methylcyclopentylkation (**b**) in der Gasphase

† Privatmitteilung an H. Schwarz.

Tabelle 1. Stoßaktivierungsspektren (CA) von $C_6H_{11}^+$ (m/e 83)^{a,b,c}

| Fragment | Ionisation Ion | Vorläufer | | | | | |
|-----------------|-------------------|---------------------------|---|--|--|--|--|
| | | 1 | 4 | 2 | | 3 | 6 |
| | | El [M-Br] ⁺ | Cl(H ₃) ⁺ [MH-HBr] ⁺ | Cl(H ₃) ⁺ [MH-H ₂ O] ⁺ | Cl(H ₃) ⁺ [MH-H ₂ O] ⁺ | Cl(C ₄ H ₇) ⁺ [MH] ⁺ | Cl(C ₄ H ₇) ⁺ [MH] ⁺ |
| 82 ^d | | 1.4 | 11 | 5.3 | 3.7 | 15 | 8.7 |
| 81 | | 4.7 | 5.0 | 5.0 | 4.6 | 5.1 | 5.0 |
| 80 | | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| 79 | | 2.5 | 2.7 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.5 |
| 78 | | 0.7 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 77 | | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.7 | 1.7 |
| 68 | | 1.7 | 2.1 | 2.3 | 1.8 | 2.8 | 2.5 |
| 67 | | 18 | 19 | 16 | 18 | 19 | 16 |
| 66 | | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 2.1 | 2.0 |
| 65 | | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.4 | 2.6 | 2.2 |
| 63 | | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 1.1 |
| 55 ^d | | 127 | 75 | 47 | 34 | 53 | 53 |
| 54 | | 3.1 | 2.4 | 3.0 | 2.4 | 3.8 | 3.1 |
| 53 | | 5.5 | 4.8 | 5.6 | 4.6 | 5.7 | 5.3 |
| 52 | | 1.8 | 2.2 | 2.3 | 1.8 | 2.3 | 2.5 |
| 51 | | 2.8 | 2.7 | 3.0 | 2.4 | 2.8 | 2.8 |
| 50 | | 1.9 | 2.2 | 2.3 | 2.0 | 2.3 | 2.2 |
| 43 | | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 1.3 | 2.8 |
| 42 | | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 1.7 | 2.0 |
| 41 | | 17 | 15 | 19 | 19 | 14 | 16 |
| 40 | | 2.8 | 2.8 | 2.5 | 2.7 | 2.8 | 2.5 |
| 39 | | 14 | 13 | 12 | 13 | 13 | 12 |
| 38 | | 2.2 | 2.4 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.2 |
| 37 | | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 1.4 |
| 29 | | 2.5 | 2.7 | 3.0 | 3.4 | 1.9 | 2.5 |
| 28 | | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.7 |
| 27 | | 3.6 | 3.6 | 3.9 | 13.9 | 3.9 | 3.9 |
| 26 | | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |

^a Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf $\sum_{26} = 100\%$. Von der Normierung ausgenommen wurden die Intensitäten der Fragmente m/e 82 und m/e 55, da beide Ionen auch unimolekular entstehen und ihre Intensität nicht nur durch die Ionenstruktur von m/e 83 sondern auch die Energieverteilung dieses Ions bestimmt wird.

^b Die Daten stellen Mittelwerte von mehreren Messungen dar; der relative Fehler beträgt $\pm 10\%$.

^c Bei der Erzeugung von $C_6H_{11}^+$ durch säurekatalysierte HX-Eliminierung ($X = OH, Br$) aus den $[MH]^+$ Ionen von 2, 4 und 5 wurde H_3^+ als Plasma verwendet.

Da in den Cl-Spektren C-haltiger Reaktandgase, wie z.B. bei CH_4 oder $i-C_4H_{10}$, Ionen bei m/e 83 auftreten (diese entstehen vermutlich durch Polymerisationsprozesse), konnten diese trotz ihres Vorteiles der geringeren Acidität nicht benutzt werden. Zur Erzeugung von $[MH]^+$ aus 3 und 6 musste dieser Nachteil allerdings in Kauf genommen werden, da die Ion/Molekülreaktionen von H_3^+ mit 3 und 6 praktisch nur $[M-H]^+$ (m/e 81) und kaum $[M+H]^+$ (m/e 83) lieferten. Die geringen Abweichungen in den CA-Spektren von 3 und 6 (verglichen mit den übrigen Daten) sind vermutlich auf Beiträge des "Reaktandgas-Ions m/e 83" bedingt

Quasiäquilibrium-Theorie bereits bei kürzeren Zeiten zerfallen. 2) Vielfältigste Untersuchungen über kinetische Isotopieeffekte an metastabilen Ionen^{8,10b} belegen, dass die Isotopieeffekte gleich oder sehr viel grosser sind als bei analogen Reaktionen in kondensierter Phase. Dieser Befund ist ebenfalls nur erklärbar, wenn die Überschussenergie gering ist. 3) Bei Ion/Molekülreaktionen, wie z.B. der Protonierung von Cyclohexen (3) und 1-Methylcyclopenten (6) mit $t-C_4H_9^+$, ist die Überschussenergie abhängig von der Differenz der Protonenaffinitäten (PA). Die PA-Werte von 3, 6 und i -Butylen unterscheiden sich aber höchstens um ca. 3-4 kcal \times Mol⁻¹. Als mögliche Quelle für allerdings nicht zu grosse

Überschussenergie kommt vermutlich nur die thermische Energie in Frage. Aus experimentell bedingten Gründen können z.Z. keine Gasphasenexperimente bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.

Für das Cyclohexylsystem **a** ist zum jetzigen Zeitpunkt anzunehmen, dass die Ionen im Zuge ihrer Entstehung unter den verschiedenartigsten Bedingungen zum 1-Methylcyclopentylkation **b** umlagern.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die literaturbekannten Verbindungen 1-6 wurden nach konventionellen Verfahren hergestellt. Die Bestimmung der T-Werte ("kinetic energy release") erfolgte nach der

Defokussierungstechnik¹³ an einem Massenspektrometer MAT 711 der Varian MAT, Bremen (Messbedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 800 μ A). Die Stossaktivierungsspektren (CA) wurden an einem Massenspektrometer MAT 311A unter Verwendung einer kombinierten EI/CI-Quelle aufgenommen. Bei den CI/CA-Experimenten lagen folgende Bedingungen vor: Ionisierungsenergie zur Erzeugung der Plasma-Ionen 150 eV, Emissionsstrom 0.3 mA, Reaktandgase H₂ (Für H₂⁺) oder *i*-C₄H₁₀ (für C₄H₅⁺). Als Stossgas wurde Luft verwendet. Die Registrierung der CA-Spektren erfolgte nicht nach der üblichen Methode¹⁰ (mit a) Massenselektion des interessierenden Ions durch das Magnetfeld, und b) Scannen des elektrostatischen Sektors zur Erfassung der Bruchstücke, sondern nach der "linked scan" Variante.¹⁴ Hierbei werden alle Zerfallsprodukte eines gegebenen Ions (im vorliegenden Fall C₆H₁₁⁺) durch simultane Veränderung des magnetischen (B) und elektrostatischen Feldes (E) mit B/E = const. erfasst.

Danksagung—Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit (Projekt Schw 221/5). Prof. Dr. P. v. Ragué Schleyer und Dr. J. Chandrasekhar, Erlangen, danken wir für kritische Kommentare.

LITERATURVERZEICHNIS

- ^{1a}G. A. Olah und P. v. R. Schleyer (Hrg.) *Carbonium Ions*, Vol. I-IV, Interscience, New York, 1968; ^bR. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1**, 202 (1968); ^cD. M. Brouwer und H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **9**, 179 (1972); ^dH. Hogeveen, *Adv. Phys. Org. Chem.* **10**, 29 (1973); ^eH. C. Brown *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977.
- ^{2a}G. A. Olah, *Science* **168**, 1298 (1970); ^bG. A. Olah, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973).
- ³M. Saunders, D. Cox und W. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3018 (1973).
- ^{4a}G. A. Olah und J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 933 (1968); ^bE. M. Arnett und C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5408 (1978).
- ⁵M. Saunders und J. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 56 (1969).
- ⁶Für eine jüngere Übersicht hierzu siehe: H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron*, im Druck.
- ^{7a}D. H. Williams, B. J. Stapleton und R. D. Bowen, *Tetrahedron Letters* 2919(1978); ^bR. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *Chem. Commun.* 261 (1979); ^cR. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4681 (1979).
- ⁸Für jüngere Übersichtsartikel und weiterführende Diskussionen siehe: ^aD. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **10**, 280 (1977); ^bR. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **91**, 484 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 451 (1979).
- ^{9a}J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Z. Naturforsch.* **20a**, 180 (1965); ^bJ. H. Beynon und A. E. Fontaine, *Z. Naturforsch.* **22a**, 334 (1967); ^cR. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester *Metastable Ions*, Amsterdam, 1973.
- ¹⁰Zur Methode siehe: ^aK. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976); ^bK. Levsen *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1978; ^cR. G. Cooks, (Hrg.) *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1978; ^dF. W. McLaffery in M. L. Gross (Hrg.) *Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry*, Washington, D.C., 1978.
- ¹¹Zu diesen schonenden Ionisationsmethoden (soft ionization) siehe: W. J. Richter und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **90**, 449 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 424 (1978).
- ¹²Siehe hierzu auch: B. J. Stapleton, R. D. Bowen und D. H. Williams, *Tetrahedron* **34**, 259 (1978).
- ¹³E. Tajima und J. Seibl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **3**, 245 (1969).
- ^{14a}A. P. Bruins, K. R. Jennings und S. Evans *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **26**, 395 (1978); ^bR. K. Boyd und J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 163 (1977); ^cH. Schwarz, G. Höhne, J. M. Blender und H. J. Veith, *Varian Application Note*, **40**, 1 (1979).