

Werden beim Zerfall arylsubstituierter Cyclopentadienyl-Kationen pyramidale Strukturen durchlaufen?

Wolfgang Blum^b, Helga Franke^a, Wilhelm J. Richter *^b und
Helmut Schwarz *^a

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und

Zentrale Funktion Forschung, Ciba-Geigy AG^b,
CH-4002 Basel

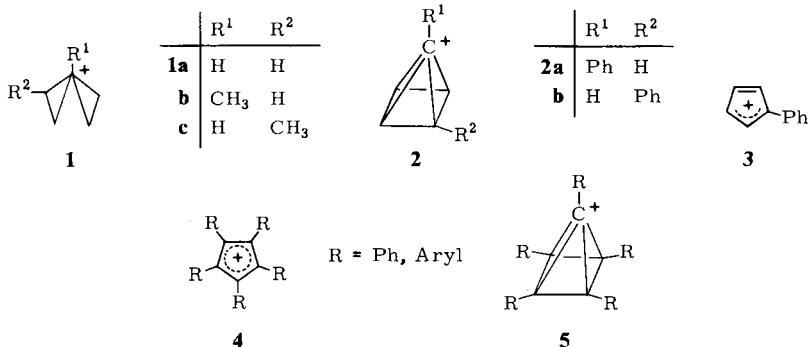
Eingegangen am 21. Dezember 1982

Tetra- und pentaarylsubstituierte Cyclopentadienyl-Kationen zeigen nur eine geringe Tendenz, vor ihrem Zerfall zu Diarylacetylen und substituierten Cyclopropenylum-Ionen Gerüstumlagerungen zu pyramidalen oder polycyclischen Kationen einzugehen.

Are Pyramidal Structures Involved in the Decomposition of Aryl-substituted Cyclopentadienyl Cations?

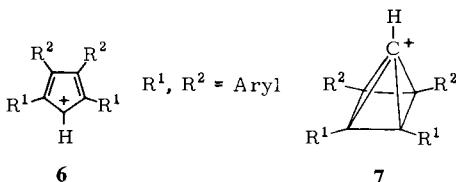
Tetra- and pentaaryl-substituted cyclopentadienyl cations undergo dissociation to diaryl-substituted acetylenes and substituted cyclopropenylum ions without any significant skeleton isomerization involving pyramidal or polycyclic carbocation structures.

Die Gasphasenchemie von $C_5H_9^+$ - und $C_6H_{11}^+$ -Ionen ist durch die intermedäre Existenz pyramidal strukturierter Kationen **1a – c** geprägt¹⁾. Phenylsubstituierte Verbindungen **2a, b** sind bisher nur theoretisch analysiert worden²⁾; ab initio-Rechnungen unter Verwendung isodesmischer Reaktionen zeigen, daß 1) Phenylsubstitution am apikalen C-Atom energetisch ungünstiger ist als an der Basis (**2a** instabiler als **2b**) und 2) Phenylgruppen die mit **2** isomere Cyclopentadienylform **3** wesentlich stärker stabilisieren als die pyramidalen Struktur **2**²⁾. Für die pentaphenyl- und pentaarylsubstituierten Cyclopentadienyl-Kationen **4** konnte durch Tieftemperatur-ESR-Untersuchungen belegt werden, daß der Grundzustand wohl Singulettcharakter besitzt, bei höherer Temperatur aber auch der Triplett-Zustand erreicht wird³⁾. Ob bei weiterer Energiezufuhr auch pyramida-



le Strukturen **5** durchlaufen werden, ließ sich bei diesen Experimenten nicht entscheiden, da infolge intermolekularer Reaktionen komplizierte, z. T. nicht charakterisierte Zersetzung von **3** erfolgten.

Wir haben uns die Frage gestellt, ob pyramidale Strukturen **5** dann intermediär erzeugt werden könnten, wenn man die intermolekularen Prozesse von vornherein unmöglich macht, d.h. in der Gasphase unter Hochvakuum-Bedingungen arbeitet. Zu diesem Zweck haben wir aus den tetraarylsubstituierten Bromcyclopentadien-Derivaten **8–13** durch dissoziative Ionisierung (70 eV Elektronenstoßionisation) die $[M - Br]^+$ -Ionen erzeugt, diese Ionen in einem MS/MS-Experiment⁴⁾ unter Benutzung eines Triple-Quadrupolmassenspektrometers massenselektiert und anschließend durch Stoßaktivierung (CA)⁵⁾ zerfallen lassen. Es kann leicht gezeigt werden, daß aus dem Verteilungsmuster der Abspaltung von diarylsubstituierten Acetylenen $Ar - C \equiv C - Ar'$ direkt auf die Konstitution der reaktiven Zwischenstufen geschlossen werden kann. Wäre dem Zerfall von **6** z. B. eine Isomerisierung **6** \rightleftharpoons **7** vorgelagert, dann sollten die Neutralteile $R^1 - C \equiv C - R^1$, $R^2 - C \equiv C - R^2$ und $R^1 - C \equiv C - R^2$ mit den rel. Anteilen 25, 25 und 50% eliminiert werden. Oder allgemeiner formuliert: Die Eliminierung von $R^1 - C \equiv C - R^1$ aus den aus **8–13** erzeugten $[M - Br]^+$ -Ionen wie auch die von $R^2 - C \equiv C - R^2$ aus **12** und **13** weist direkt auf extreme Kohlenstoffskelett-Umlagerungen hin.



Die in Tab. 1 zusammengestellten Daten sind eindeutig. Gerüstumlagerungen, beispielsweise via **7**, kommt – wenn überhaupt – nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Der weit überwiegende Anteil der $[M - Br]^+$ -Ionen zerfällt aus einer Cyclopentadienyl-Struktur **6**, wobei die Eliminierung der gemischt arylsubstituierten Acetylene

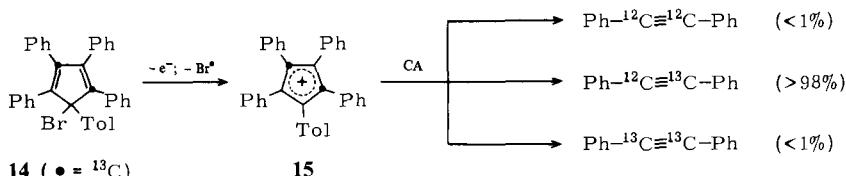
Tab. 1. Eliminierung (in %) diarylsubstituierter Acetylene aus den aus **8–13** erzeugten $[M - Br]^+$ -Ionen

	8	9	10	11	12	13
R^1	4-FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄
R^2	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
$R^1 - C \equiv C - R^1$	4.5	3.9	3.9	3.6	<1	<5
$R^2 - C \equiv C - R^2$	25.2	10.5	10.2	9.2	<3	<1
$R^1 - C \equiv C - R^2$	70.3	85.6	85.9	87.2	>96	>94

$R^1 - C \equiv C - R^2$ aus **8 – 11** günstiger zu sein scheint als die von $R^2 - C \equiv C - R^2$. Ob dieser Effekt thermochemischer Natur ist, kann derzeit nicht überzeugend beantwortet werden.

Um mögliche Substituenteneffekte beim Zerfall der $[M - Br]^+$ -Ionen auszuschließen, haben wir aus dem $^{13}C_2$ -markierten Cyclopentadienderivat **14** ebenfalls das $[M - Br]^+$ -Ion **15** erzeugt und dieses im Hinblick auf die Abspaltung von Diphenylacetylen analysiert (Schema 1). Die Beobachtung, daß der Anteil von doppelt und überhaupt nicht ^{13}C -markiertem Diphenylacetylen < 1% ist, schließt das Auftreten pyramidaler Ionen oder auch Gerüstumlagerung zu anderen polycyclischen Intermediaten mit Sicherheit aus. Offensichtlich ist die Isomerisierung der $[M - Br]^+$ -Ionen zu Strukturen des Typs **5** oder **7** energetisch wesentlich aufwendiger als der Zerfall zum Diarylacetylen und substituierten Cyclopropenylium-Ionen. Die Destabilisierung polyarylierter pyramidaler Kationen **5** und **7** (im Vergleich zu den Cyclopentadien-Derivaten **4** und **6**) hat vermutlich ähnliche Ursachen, wie sie für die strukturverwandten benzoanellierten Kationen kürzlich eingehend analysiert worden sind⁶⁾.

Schema 1



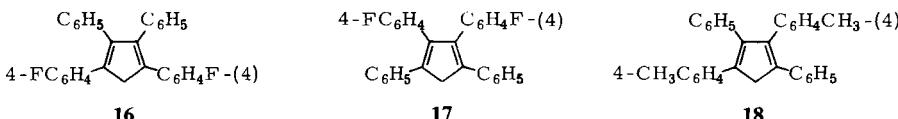
Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit; Professor Dr. H. Kurreck, Freie Universität Berlin, sei für die Überlassung der Verbindung **14** herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Die CA-Spektren der durch Elektronenstoß erzeugten Ionen wurden an einem Triple Stage Quadrupol Massenspektrometer (TSQ) der Firma Finnigan/MAT unter Verwendung einer EI/CI-Ionenquelle bei folgenden Betriebsbedingungen aufgenommen: Temperatur der Ionenquelle 200 °C, Ionisierungsgennergie 70 eV, Emissionsstrom 0.3 mA. CA-Stoßgas Krypton. Druck in der Kollisionskammer (Quadrupol 2) ca. 1 mTorr. Kollisionsenergie 13 eV. Während der 1. Massenanalysator (Quadrupol 1) entsprechend dem jeweils untersuchten Ion auf die Massen $m/z = 369, 379, 397$ bzw. 405 gesetzt wurde, durchlief der zweite Massenanalysator (Quadrupol 3) repetitiv den Massenbereich von $m/z = 100 – 400$ in der Cycluszeit von 1 s. Die Probenaufgabe erfolgte über den Direktprobeneinlaß. Die Probe wurde auf die Pt-Schlaufe eines nichtaktivierten FD-Emitters aufgetragen. Alle Spektren repräsentieren den Mittelwert von mindestens drei aufeinanderfolgenden Massendurchläufen. Alle Messungen wurden mindestens zweimal ausgeführt. Alle Endprodukte (Bromide) wurden vor der massenspektrometrischen Untersuchung aus Petroläther umkristallisiert und die Elementarzusammensetzung entweder durch Verbrennungsanalyse oder durch hochauflösende Massenspektrometrie (Massenspektrometer MAT 711; 70 eV, Auflösung 2×10^4 (10% Tal-Def.)) bestätigt. Die exakten Massen entsprachen innerhalb von ± 1 mDalton den berechneten Werten.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-Gerät EM 390 oder Bruker WH 400, Tetramethylsilan (TMS) interner Standard (δ -Skala).

Die zur Herstellung der Bromide **10**, **11** und **12** erforderlichen arylsubstituierten Cyclopentadiene sind bereits bekannt⁷⁾ und wurden nach den dort beschriebenen Methoden hergestellt. Für **8**, **9** und **13** hingegen mußten die bisher nicht bekannten Cyclopentadiene **16**, **17** und **18** synthetisiert werden. – *1,4-Bis(4-fluorophenyl)-2,3-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**16**) und *2,3-Bis(4-fluorophenyl)-1,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**17**) wurden durch Reduktion mit LiAlH₄ in Gegenwart von AlCl₃ aus den entsprechenden substituierten Tetracyclonen⁷⁾ nach einer Vorschrift von *Cava* und *Narasimhan*⁸⁾ in 60proz. Ausb. erhalten.



16: Schmp. 202 – 203 °C (leicht gelb gefärbte Kristalle). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.8 - 7.3$ (m, 18 H), 3.93 (s, 2 H). – MS: $m/z = 406 (\text{M}^+, 100\%)$.

C₂₉H₂₀F₂ (406.2) Ber. C 85.69 H 4.95 **16:** Gef. C 85.94 H 5.23
17: Gef. C 85.65 H 4.96

17: Schmp. 145°C (rosafarbene Kristalle). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (s, 10H), 6.88–6.98 (m, 8H), 4.0 (s, 2H). – MS: $m/z = 406$ (M^+ , 100%).

1,3-Bis(4-methylphenyl)-2,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien (**18**): 1.0 g 1,3-Bis(4-methylphenyl)-2,5-diphenyl-1,5-pentandion, 16 ml Eisessig und 3 g Zinkstaub⁹⁾ wurden 20 h im Bombenrohr auf 200 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Wasser aufgenommen, das Dien mit Chloroform extrahiert, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Ein kleiner Teil des Rohproduktes wurde durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, 5% CHCl₃/95% Petrolether) gereinigt [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.85 – 7.25 (m, 18H), 3.95 (s, 2H), 2.23 (s, 6H). – MS: *m/z* = 398 (M⁺, 100%)] und sofort zum Bromid umgesetzt.

5-Brom-1,4-bis(4-fluorophenyl)-2,3-diphenyl-1,3-cyclopentadien (**8**), *5-Brom-2,3-bis(4-fluorophenyl)-1,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**9**), *5-Brom-1,4-bis(4-methylphenyl)-2,3-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**10**), *5-Brom-2,3-bis(4-methylphenyl)-1,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**11**), *5-Brom-1,3-bis(4-fluorophenyl)-2,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**12**) und *5-Brom-1,3-bis(4-methylphenyl)-2,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien* (**13**) wurden aus den entsprechenden Dienen^{7,10)} durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Tetrachlormethan nach *Kainer*¹¹⁾ dargestellt. Alle Bromide wurden als gelbe Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

8: Schmp. 165 – 166.5 °C (rote Schmelze). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.9 - 7.3$ (m, 18 H), 5.82 (s, 1 H) = MS; $m/z = 484/486$ ($\text{M}^+ 18\%$), 405 (100)

**C₂₉H₁₉F₂Br (485.1) Ber. C 71.76 H 3.95 8: Gef. C 71.71 H 4.18
9: Gef. C 72.08 H 4.19**

9: Schmp. 202 – 204 °C (rote Schmelze). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (s, 10H), 6.8 – 7.05 (m, 8H), 5.9 (s, 1H). – MS: $m/z = 484/486$ (M^+ , 18%), 405 (100).

10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15 - 7.21$ (m, 10H), 7.03 – 7.08 (m, 8H), 5.92 (s, 1H), 2.32 (s, 6H). – MS: $m/z = 476/478$ (M^+ , 12%), 397 (100).

11: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2 - 7.3$ (m, 10H), 6.98 (d(br), $J = 8$ Hz, 4H), 6.92 (d(br), $J = 8$ Hz, 4H), 5.96 (s, 1H), 2.36 (s, 6H). — MS: $m/z = 476/478$ (M^+ , 20%), 397 (100).

12: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.18 - 7.3$ (m, 10H), 6.85 – 7.05 (m, 8H), 5.8 (s, 1H). – MS: $m/z = 484/486$ (M^+ , 14%), 405 (100).

13: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.17 - 7.3$ (m, 10H), 7.04 – 7.07 (m, 4H), 6.97 (d(br), $J = 8$ Hz, 2H), 6.91 (d(br), $J = 8$ Hz, 2H), 5.91 (s, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.27 (s, 3H). – MS: $m/z = 476/478$

(M⁺, 10%), 397 (100).

- 1) 1a) *W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker*, Chem. Ber. **114**, 2808 (1981). – 1b) *W. Franke, G. Frenking, H. Schwarz und R. Wolfschütz*, Chem. Ber. **114**, 3878 (1981). – 1c) Übersichtsartikel: *H. Schwarz*, Angew. Chem. **93**, 1046 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 991 (1981).
- 2) *W. J. Hehre und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5837 (1973).
- 3) 3a) *R. Breslow, H. W. Chang und W. A. Yager*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2033 (1963). – 3b) *R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill und E. Wasserman*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1112 (1967). – 3c) *W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle*, Chem. Ber. **100**, 788 (1967). – 3d) *W. Broser, P. Siegle und H. Kurreck*, Chem. Ber. **101**, 69 (1968).
- 4) Zur Methode und für weiterführende Literatur siehe *H. Schwarz*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **29**, 687 (1981).
- 5) Übersichten: 5a) *K. Levsen und H. Schwarz*, Angew. Chem. **88**, 589 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 509 (1976). – 5b) *K. Levsen und H. Schwarz*, Q. Rev. Mass Spectrom. **77** (1983).
- 6) *G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, P. W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4485 (1980).
- 7) *M. M. Bursey und T. A. Elwood*, Org. Mass Spectrom. **1**, 531 (1968).
- 8) *M. P. Cava und K. Narasimhan*, J. Org. Chem. **34**, 3641 (1969).
- 9) *K. Ziegler und B. Schnell*, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925). Diese modifizierte Vorschrift liefert sofort die entsprechenden Diene.
- 10) *L. Mehr, E. I. Becker und P. E. Spoerri*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 984 (1955).
- 11) *H. Kainer*, Liebigs Ann. Chem. **578**, 232 (1952).

[380/82]