

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EINIGEN VERBRÜCKTEN POLYCYCLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

H.-D. SCHARF¹ und G. METZINGER²

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegkreis

(Received in Germany 11 November 1966; accepted for publication 25 November 1966)

Zusammenfassung—Massenspektren verbrückter Kohlenwasserstoffe der Nonacyclotetra- und -hexacosanreihe werden untersucht und Zerfallsschemata für die Molekülionen aufgestellt. Dabei ist für einen Teil der Dissoziationsprozesse die Kennzeichnung des Überganges durch das Auftreten meta-stabiler Ionen gesichert, für einen anderen Teil ist der Zerfallsweg direkt aus der Molekellstruktur vorhersagbar.

Abstract—Mass spectra of bridged hydrocarbons of the nonacyclotetra- and -hexacosane series are investigated and fragmentation patterns for the molecule ions are listed. In a part of the dissociation processes, the identification of the transitions are proved by the occurrence of meta-stable ions, for another part, the decomposition path can be predicted directly from the molecule structure.

DAS Studium von Massenspektren verbrückter cycloaliphatischer Ringsysteme ist bisher auf die niederen Homologen beschränkt.³ Durch die Darstellung höher

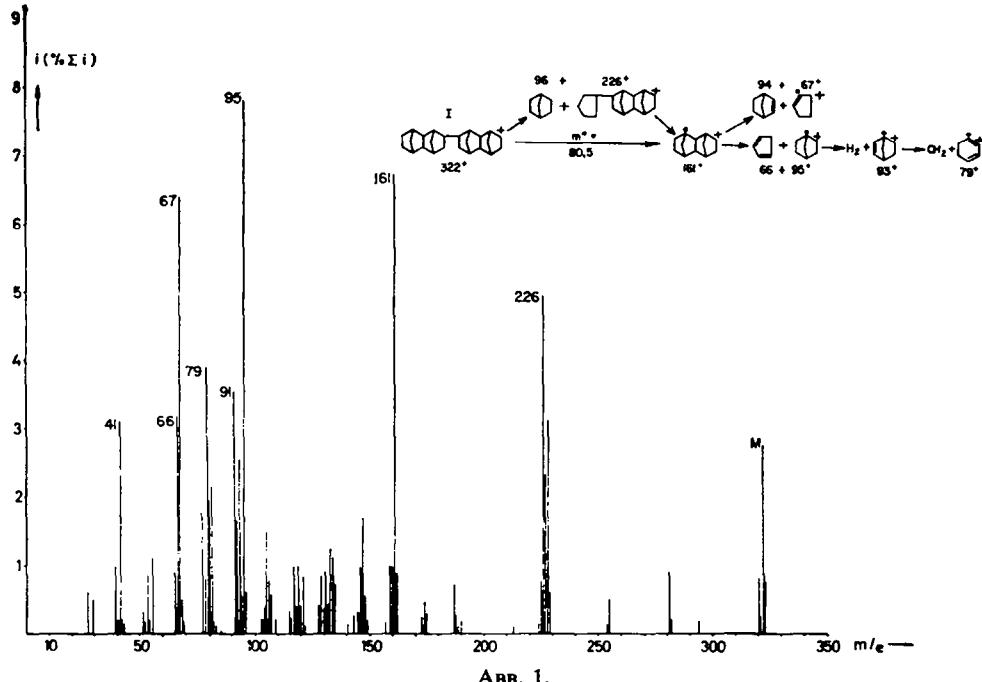


ABB. 1.

¹ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Bonn.

² Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, Anorganische Abteilung.

³ K. Biemann "Mass Spectrometry", McGraw-Hill Book Co. N.Y. 1962, S. 138.

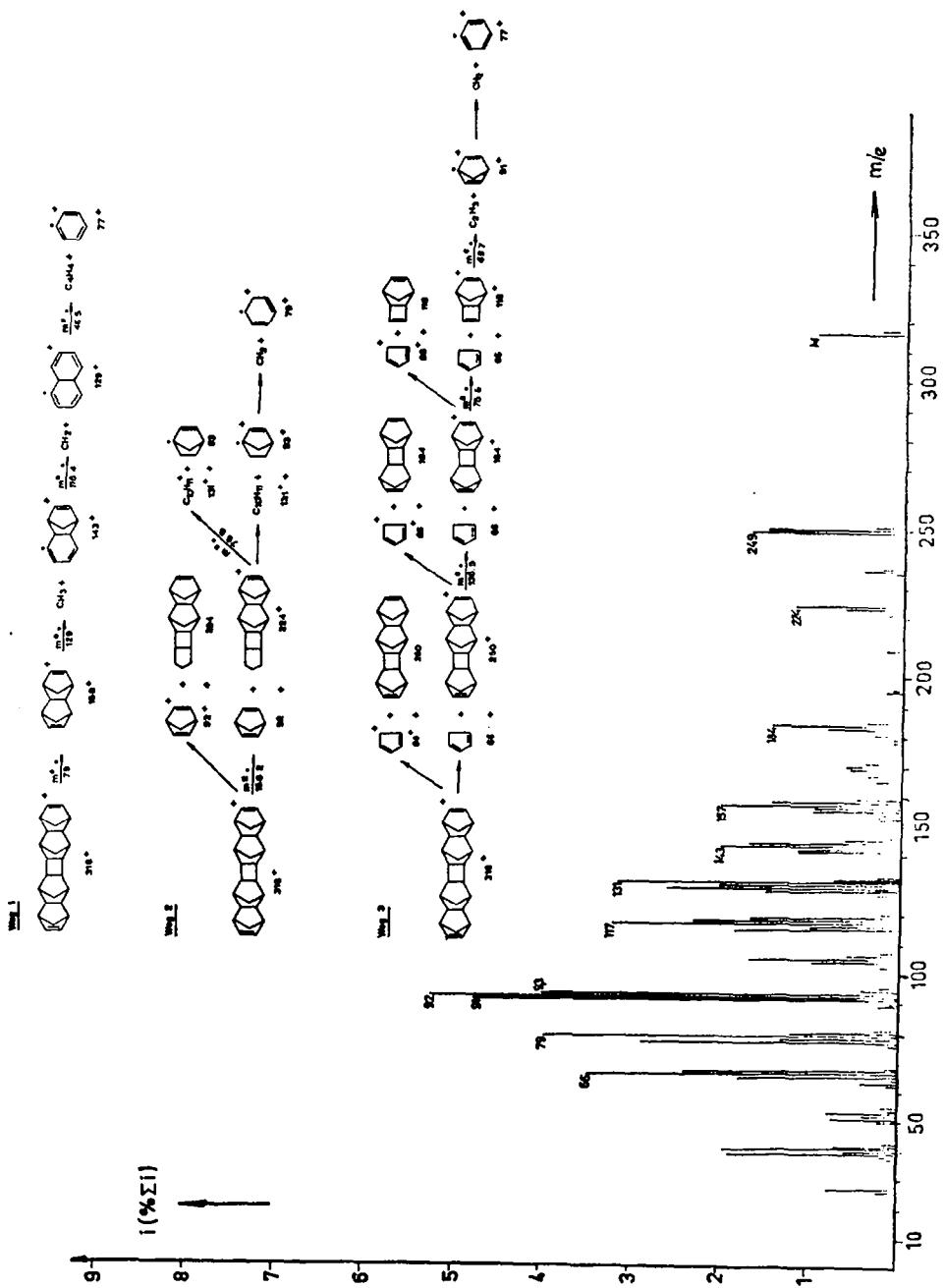


ABB. 2.

anellierter Ringssysteme der Nonacyclotetra- und -hexacosan-Reihe⁴ war es möglich, die Zerfallsreihen von Molekülionen dieser Substanzen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, Zerfallsschemata für die Molekülionen I, II und III aufzustellen und die Struktur der auftretenden Bruchstücke anzugeben. Eine wesentliche Hilfe sind dabei meta-stabile Ionen m^* , die über die Beziehung $m^* = m_2^2/m_1$ einen Zusammenhang zwischen der Masse m_1 des zerfallenden Ions und

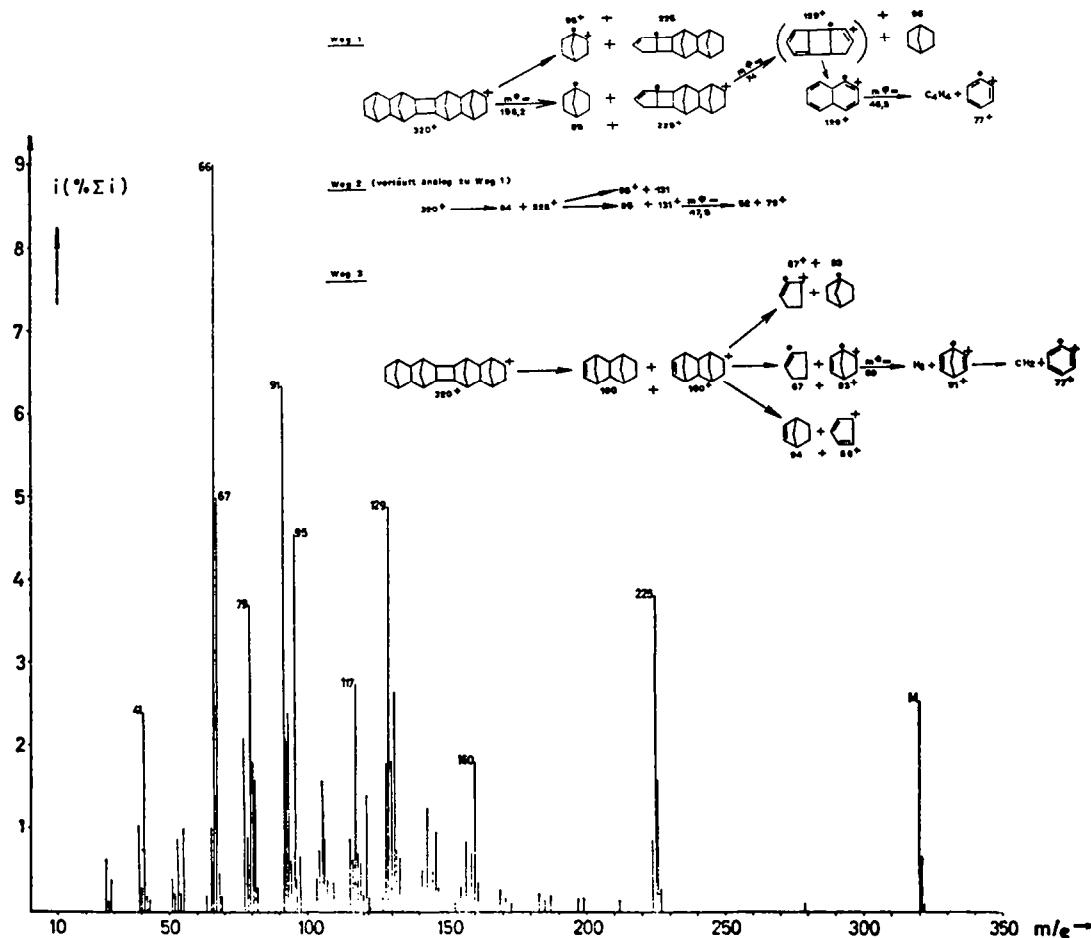


ABB. 3.

der Masse m_2 des durch den Zerfall entstehenden Ions herstellen. In den Fällen, in denen meta-stabile Ionen zur eindeutigen Kennzeichnung des Überganges fehlen, ist meist der Zerfallsweg direkt aus der Molekülstruktur vorhersagbar oder aus Analogieschlüssen im Vergleich mit den jeweils anderen Kohlenwasserstoffen sowie mit Literaturdaten³ offenbar. In den Abb. 1, 2 und 3 sind die Massenspektren und die ermittelten Zerfallsschemata der Kohlenwasserstoffe I, II und III wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die Intensität der halben Molekilmassen (161) bei der Substanz

⁴ H.-D. Scharf, siehe vorstehende Arbeit.

I sehr gross, neben den Intensitäten der Massen 66^+ und 67^+ bzw. 92^+ , die bei den Substanzen II und III die intensivsten sind.

Bei den in den Zerfallsschemata angegebenen Radikalionen ist das Fehlen eines Wasserstoffatoms durch einen Punkt gekennzeichnet. Über die tatsächliche Lokalisierung dieser Radikalstelle im Ion kann jedoch keine Aussage gemacht werden. Die Struktur der Zerfallsprodukte der Massen 129^+ , 130^+ und 131^+ dürfte stets dihydro-naphthalin-ähnlich sein. Die Bildung dieser Dihydronaphthalin-Struktur kann beim Zerfall der Substanz II entlang des Weges 1 eindeutig auf Grund der auftretenden metastabilen Ionen verfolgt werden. Diese ungewöhnliche Fragmentierung gehört zu jener Klasse von Fragmentierungsreaktionen, bei denen Bruchstücke entstehen, die nicht ursprünglich im Molekül vorhanden sind, z.B. Methylgruppen.³

Beim Weg 2 der Substanz II sowie Weg 1 der Substanz III scheint zunächst ein Zwischenprodukt aus zwei Fünfringen und einem Vierring zu entstehen, das sich dann in die Dihydronaphthalin-Struktur umlagert.

Abspaltung eines Fünfringes von einem Molekülion erfolgt bevorzugt dann, wenn das zerfallende Ion einen ungesättigten Fünfring enthält. So spaltet das Molekül II längs des Weges 3, dreimal hintereinander Cyclopentadien (Masse 66^+) ab. Dieses Verhalten ist der thermischen Retro-Diels-Alder-Spaltung analog.

Bei den Molekülionen I und III fehlen für den ersten Schritt diese Bedingungen für die Abspaltung eines Fünfringes.

In der zweiten Dissoziationsstufe (z.B. Substanz III Weg 3) tritt jedoch diese Masse 66^+ bzw. 67^+ wieder auf. Wichtige Endprodukte der Zerfallsreihen sind die Massen 79^+ und 77^+ , die sowohl aus den Zwischenprodukten der Massen 131 und 129, als auch aus denen der Massen 95^+ bis 91^+ entstehen. Der letztgenannte Übergang, die Abspaltung von CH_2 , CH_3 und H_2 aus Bruchstücken mit Bicyclo[2.2.1]heptanstruktur der Massen 95–91 ist in Übereinstimmung mit publizierten Erfahrungen³ an niederen verbrückten cycloaliphatischen Homologen.

EXPERIMENTELLE TEIL

Das verwendete Massenspektrometer war ein doppelfokussierendes Gerät vom Typ CEC-21-110 mit Direkteinlass.

Die Ordinaten der Abbildungen 1–3 sind jeweils im Prozent der Summe der Ionenintensitäten der Bruchstücke geeicht. Intensitäten, die kleiner als 0,1% sind, wurden weggelassen.

Die Verdampfungstemperatur für Substanz I in Abb. 1 war 155° , für Substanz II in Abb. 2 war 210° , für Substanz III in Abb. 3 war 168° .