

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz,
Sonderforschungsbereich 41, Chemie und Physik der Makromoleküle,
Mainz/Darmstadt, D-65 Mainz, BRD

Oligooctenamere, Charakterisierung und massenspektrometrische Untersuchungen

Hartwig Höcker und Rüdiger Musch

Herrn Professor Dr. Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

(Eingangsdatum: 1. Oktober 1973)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die homologe Reihe der Oligomeren des Cyclooctens wurde mit Hilfe der Metathese-Reaktion dargestellt; die Oligomeren wurden gelchromatographisch getrennt und gereinigt. Ihre Siedepunkte und Brechungsindices wurden bestimmt, und ihr spektroskopisches Verhalten wurde untersucht. Insbesondere werden die Massenspektren der Oligomeren im Vergleich zu denen der Oligomeren des Cyclododecens, des 1,5-Cyclooctadiens und acyclischer Oligobutadiene diskutiert. Die Ergebnisse bestätigen die cyclische Struktur der durch ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen erhaltenen Oligomeren. Darüberhinaus wird gezeigt, daß die Massenspektrometrie unter geeigneten Bedingungen herangezogen werden kann, um zwischen cyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden.

SUMMARY:

The homologous series of cyclooctene oligomers was prepared by means of the metathesis reaction. The oligomers were separated and purified by gel permeation chromatography. Boiling points and indices of refraction were determined and the spectroscopic behavior was investigated. In particular the mass spectra of the oligomers are discussed in comparison with those of cyclododecene oligomers, of 1,5-cyclooctadiene oligomers, and of acyclic oligobutadienes. The results confirm the cyclic structure of oligomers prepared by ring-opening polymerisation of cycloolefins. Further, under suitable conditions the mass spectra can be a means to distinguish between cyclic and acyclic hydrocarbons.

Einleitung

Die Darstellung cyclischer Kohlenwasserstoffe hoher Ringgröße ist in der Regel mit erheblichen präparativen Schwierigkeiten verbunden. Die oxidative

Kupplung von Diacetylenverbindungen, mit deren Hilfe Sondheimer et al.¹ die Darstellung von Cyclen bis zu C₅₄ gelang, brachte bereits einen wesentlichen Fortschritt.

In den sechziger Jahren wurden schließlich Katalysatoren gefunden, die die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen² begünstigen. Dall'Asta et al.³ konnten zeigen, daß diese Reaktion nach dem gleichen Mechanismus erfolgt wie die Metathese oder Disproportionierung von acyclischen Olefinen, die nach Arbeiten von Calderon et al.⁴ eine Transalkylierungsreaktion darstellt. Demnach sollte das Kettenwachstum bei der ringöffnenden Polymerisation über Makrocyclen erfolgen. Tatsächlich wurde von Wasserman et al.⁵ und von Calderon et al.⁶ festgestellt, daß die niedermolekulare Fraktion von Polyalkenylene* ein Gemisch cyclischer Oligomere darstellt. Auf der anderen Seite geben Arbeiten von Scott et al.⁷ Anlaß zu der Annahme, daß die hochmolekularen Anteile acyclischer Natur sind.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen läßt sich die Ausbeute an dem niedermolekularen Anteil der Verteilung optimieren⁸. Die so erhaltenen Oligomere, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, lassen sich gelchromatographisch trennen und reinigen. Sie wurden hinsichtlich Siedepunkt und Brechungsindex sowie spektroskopisch charakterisiert.

Experimenteller Teil

Polymerisation: Die Reinigung der Ausgangssubstanzen und die Polymerisation der Cycloolefine erfolgten in der früher beschriebenen Weise⁸. Bei einem Standardansatz wurden 34 g (0,309 mol) Cycloocten in 800 cm³ Heptan bei Raumtemperatur in Gegenwart von 200 mg (0,5 mmol) WCl₆, einer äquimolaren Menge (0,5 mmol) Äthanol und 250 mg (2 mmol) C₂H₅AlCl₂ polymerisiert. Die Reaktion wurde nach 20 min durch Zusatz von Methanol abgebrochen. Die Ausbeute an Oligomeren bis zu einem Molekulargewicht von 2500 betrug 40%, mit einem Molekulargewicht zwischen 2500 und 6000 25%, und die Ausbeute an Polymeren mit einem Molekulargewicht über 6000 betrug 35% aufgrund gelchromatographischer Trennungen an einem Polystyrolgel (s. u.) bzw. an Merckogel 20000.

Trennung: Die Trennung und Reinigung der Oligomere erfolgte gelchromatographisch. Als Gel diente ein mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrolgel mit einem Ausschlußmolekulargewicht von ca. 3000. Elutionsmittel war THF. Die Anzeige der Substanzen erfolgte mit Hilfe eines Differentialrefraktometers.

* Nomenklatur s. IUPAC Information Bulletin Nr. 29 (1972). Nach der älteren Nomenklatur: Polyalkenamere.

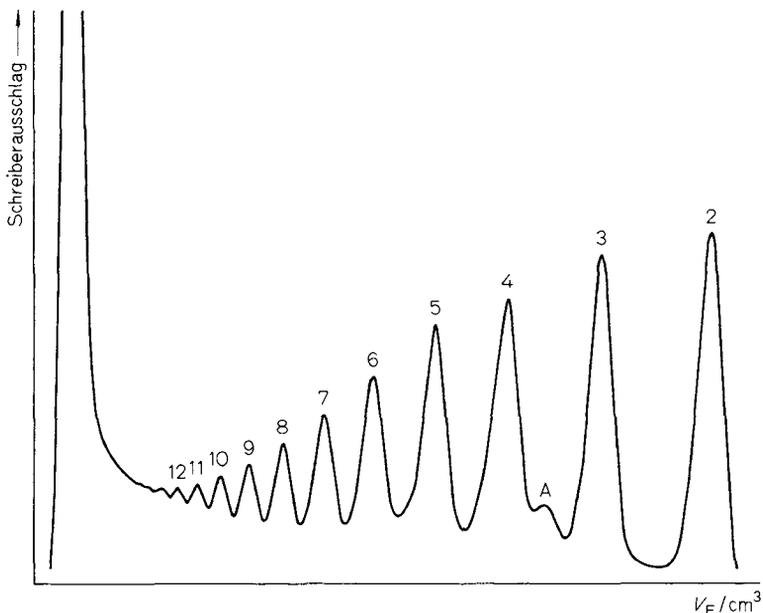


Abb. 1. Gelchromatogramm des Reaktionsproduktes der Metathese von Cycloocten. Die lfd. Nummer gibt den Oligomerisationsgrad n an; A ist ein Nebenprodukt.

Die isolierten Oligomeren wurden vor der weiteren Untersuchung gelchromatographisch über das gleiche Gel aber mit Benzol als Elutionsmittel von Autoxidationsprodukten des THF* abgetrennt.

Abb. 1 zeigt die Auftrennung eines Oligomerengemisches.

Siedepunkte: Die Siedepunkte der Oligomeren wurden mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten Anordnung bei verschiedenen verminderten Drucken bestimmt und mit Hilfe einer

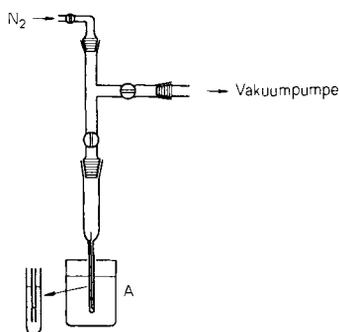


Abb. 2. Apparatur zur Bestimmung der Siedepunkte der Oligomeren des Cyclooctens unter vermindertem Druck. A: Tottoli-Siedepunktsapparatur.

* Bei den Autoxidationsprodukten des THF handelt es sich in erster Linie um 2-Tetrahydrofuranhydroperoxid, wie Hansen⁹ IR-, NMR- und massenspektrometrisch zeigen konnte.

$\log T/\log p$ -Auftragung auf Normaldruck extrapoliert. Ihre Abhängigkeit von der Zahl der Ring-C-Atome n ist in Abb. 3 aufgezeigt.

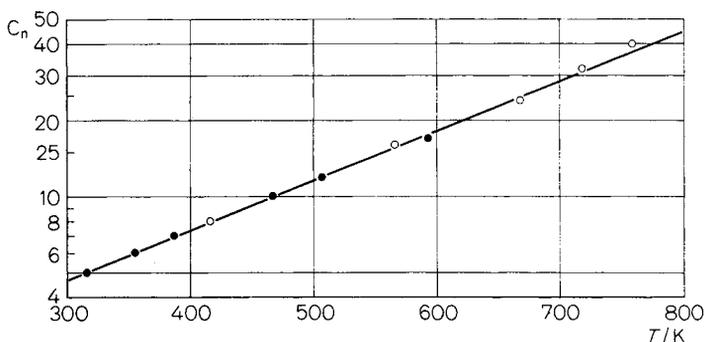


Abb. 3. Die Siedepunkte der Oligomeren des Cyclooctens (extrapoliert auf Normaldruck) in Abhängigkeit von der Zahl der Ring-C-Atome n (offene Kreise). Die gefüllten Kreise stellen die Siedepunkte von Cyclomonoolefinen dar.

Brechungsindices: Die Brechungsindices n_D^{20} der Oligomeren wurden mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers bestimmt. Wie Abb. 4 zeigt, unterscheiden sich die Brechungsindices der Oligomeren nur geringfügig, liegen aber deutlich über dem des Monomeren.

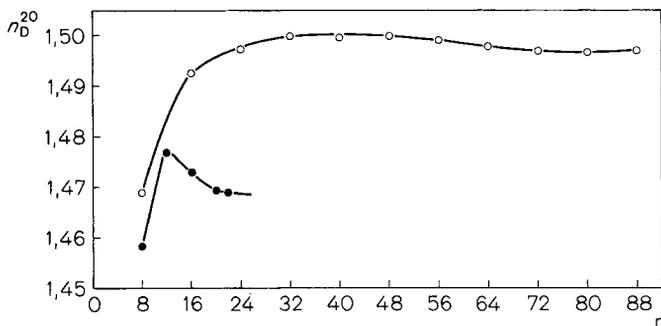


Abb. 4. Die Brechungsindices n_D^{20} der Oligomeren des Cyclooctens in Abhängigkeit von der Zahl der Ring-C-Atome n (offene Kreise). Die geschlossenen Kreise zeigen die Brechungsindices von Cycloparaffinen.

NMR-Spektren: Die ^1H -NMR-Spektren der Oligomeren wurden an einem Bruker 60 MHz-Gerät bei Raumtemp. in CCl_4 aufgenommen*. Wie Abb. 5 zeigt, sind die chemischen Verschiebungen der Methylen-, Allyl- und Vinylprotonen der Oligomeren sehr ähnlich, während die des Monomeren bei tieferem Feld liegen. Das berechnete Protonenverhältnis von 4:2:1 stimmt für alle Oligomeren mit dem durch Integration der Spektren gefundenen Verhältnis gut überein.

* Innerer Standard: TMS.

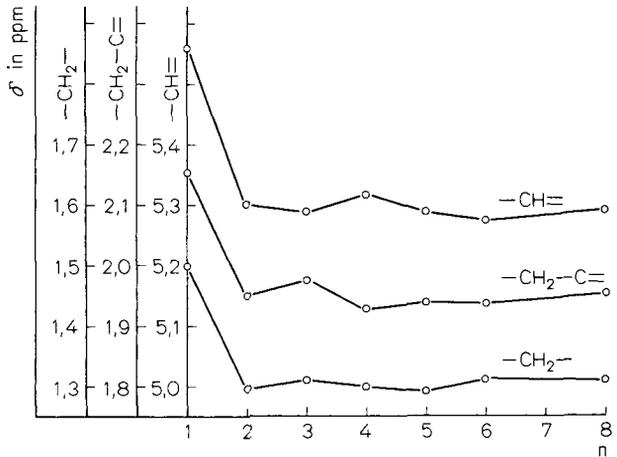


Abb. 5. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen der Oligomeren des Cyclooctens vom Oligomerisationsgrad n.

IR-Spektren: Die IR-Spektren der Oligomeren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 457 aufgenommen. Aus ihnen läßt sich insbesondere das *cis-trans*-Verhältnis der Doppelbindungen in Abhängigkeit vom Oligomerisationsgrad bestimmen.

Zur Bestimmung dieses Verhältnisses wurde die *cis*-Bande bei 1398 cm^{-1} (molare Absorptivität: $8,7\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und die *trans*-Bande bei 965 cm^{-1} (molare Absorptivität: $135\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) herangezogen¹⁰. Wie Abb. 6 zeigt, nimmt der *trans*-Gehalt der Doppelbindungen mit zunehmender Ringgröße zu.

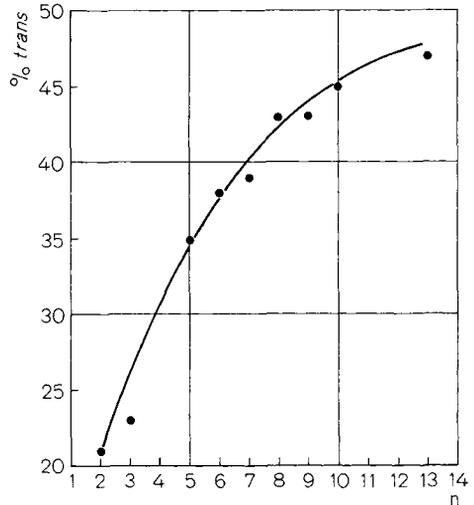


Abb. 6. Die Abhängigkeit des *trans*-Anteils der Doppelbindungen vom Oligomerisationsgrad n.

UV-Spektren: Die UV-Spektren einiger Oligomere wurden in Heptan an einem Cary 14Spektrometer aufgenommen. Wie Tab. 1 zeigt sind die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten nicht additiv, obwohl die $-\text{CH}=\text{CH}-$ Einheiten durch mehrere CH_2 -Gruppen getrennt sind. Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten pro Grundmol ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Ringgröße der *trans*-Gehalt der Doppelbindungen

steigt und *trans*-Doppelbindungen einen geringeren maximalen Extinktionskoeffizienten aufweisen als *cis*-Doppelbindungen.

Tab. 1. Bestimmung des maximalen Extinktionskoeffizienten der Oligomeren des Cyclooctens $C_{8n}H_{14n}$ in Heptan ($d=0,1$ cm).

| n | λ_{\max}/nm | $10^4 \cdot c/\text{mol dm}^{-3}$ | E | ε | ε^a |
|---|----------------------------|-----------------------------------|-------|--|--|
| | | | | $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| 1 | 192,9 | 2,8 | 0,25 | 8742 | 8742 |
| | | 7,0 | 0,63 | | |
| | | 14,0 | 1,225 | | |
| 2 | 187,9 | 4,42 | 0,755 | 16903 | 8451 |
| | | 7,56 | 1,28 | | |
| | | 9,58 | 1,62 | | |
| 3 | 187,9 | 1,30 | 0,308 | 24200 | 8070 |
| | | 2,60 | 0,615 | | |
| | | 6,50 | 1,570 | | |
| 5 | 188,6 | 0,518 | 0,20 | 37980 | 7596 |
| | | 1,04 | 0,41 | | |
| | | 2,08 | 0,79 | | |
| 7 | 188,3 | 0,648 | 0,34 | 49000 | 7000 |
| | | 1,29 | 0,63 | | |
| | | 2,59 | 1,27 | | |

^a Extinktionskoeffizient bezogen auf Grundmol.

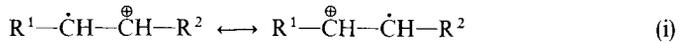
Massenspektren: Die Massenspektren der Oligomeren, die im folgenden eingehend diskutiert werden, wurden mit Hilfe eines doppelfokussierenden Massenspektrometers Varian MAT 711 bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV und einer Auflösung von 1000 aufgenommen. Zur Bestimmung der Elementkomposition betrug die Auflösung 15000; als innerer Standard diente Perfluorkerosin (PFK, hochsiedend, Varian) mit Referenzmassen bis zu 1000.

In der Reihe der Oligomeren des Cyclooctens wurde zur Erzielung eines ausreichenden Dampfdrucks mit zunehmendem Oligomerisationsgrad eine höhere Verdampfungstemperatur gewählt. $n=2$: 30°C, $n=3$: 45°C, $n=4$: 50°C, $n=5$: 50°C, $n=6$: 80°C, $n=7$: 200°C, $n=8$: 180°C, $n=9$: 200°C, $n=10$: 350°C.

Diskussion der Massenspektren

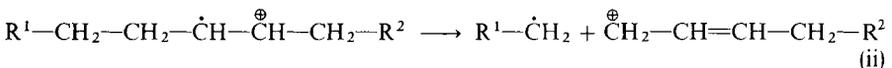
Bei gesättigten linearen Kohlenwasserstoffen erfolgt die Fragmentierung nach der Ionisierung im Massenspektrometer vorzugsweise durch Spaltung der C—C-Einfachbindungen, wobei die endständigen Bindungen weniger be-

günstigt sind. Enthält eine Verbindung Atome mit freien Elektronenpaaren (N, O) oder Mehrfachbindungen, so ist die Ionisierung wesentlich erleichtert und tritt durch Eliminierung eines p-Elektrons ein. Aus olefinischen Kohlenwasserstoffen folgen Molekülionen, die außerdem mesomeriestabilisiert sind (Gl. (i)), so daß eine Spaltung im Vergleich zu den Molekülionen gesättigter



Kohlenwasserstoffe erschwert ist. Vor einer Bindungsspaltung der mesomeriestabilisierten Molekülionen kommt es daher fast immer zu mehrfacher Wasserstoffverschiebung und damit zur Wanderung der ionisierten Doppelbindung, die zu einer statistischen Verteilung doppelbindungsisomerer Molekülkationen führt. Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung ist daher in der Regel auf massenspektrometrischem Wege nicht möglich.

Eine sich an die Ionisierung und Isomerisierung anschließende Bindungsspaltung erfolgt gemäß Gl. (ii) in Allylstellung und führt zu relativ stabilen Allylkationen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}^{\oplus}$ für lineare Monoolefine.

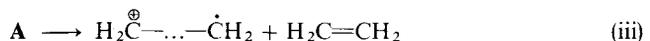


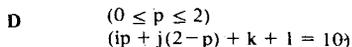
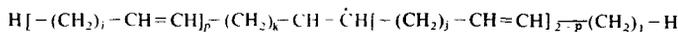
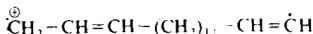
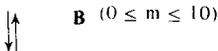
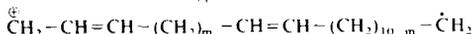
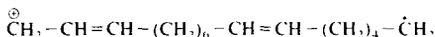
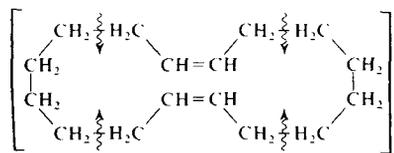
Bei Polyolefinen werden auch die nicht ionisierten Doppelbindungen in den Isomerisierungsprozeß einbezogen. Außerdem treten stärker ungesättigte Ionen auf¹¹.

Massenspektren der Oligomeren des Cyclooctens

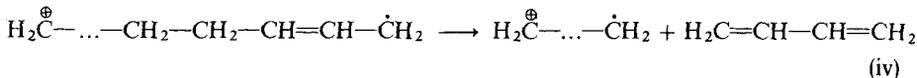
Für den Fall der hier untersuchten Oligomeren des Cyclooctens, die cyclische Polyolefine darstellen, gilt Entsprechendes. So bestehen z. B. für das Dimere (s. Formelschema) – zunächst unter der Voraussetzung, daß keine Doppelbindungsisomerisierung erfolgt – vier Fragmentierungsmöglichkeiten, die jedoch alle zu einem Kation **A** (Molekülion) der Masse 220 führen. Tritt zwischen Ionisierung und Bindungsspaltung Isomerisierung auf, so können die Molekülionen **B** und **C** sowie aus ihnen durch weitere Isomerisierung die Molekülionen **D** der gleichen Masse entstehen.

Die Molekülionen **A** bzw. **B** können jetzt z. B. gemäß Gl. (iii) durch Abspaltung von Äthylen weiter fragmentiert werden, wobei sich Bruchstücke der allgemeinen Formel $C_nH_{2(n-x)}^{\oplus}$ bilden; dabei bedeutet x die Zahl der Doppelbindungen im Cycloolefin bzw. den Oligomerisationsgrad.



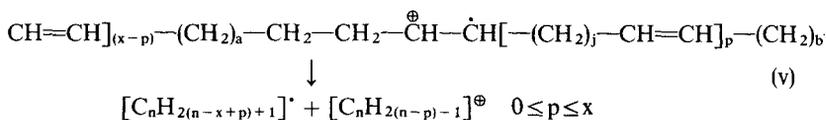


Außerdem kann die Abspaltung von Butadien gemäß Gl. (iv) zu Bruchstücken der allgemeinen Formel $[\text{C}_n\text{H}_{2(n-x+a)}]^\oplus$ führen, wobei a die Zahl der abgespaltenen Butadienmoleküle bedeutet.



Schließlich kann eine Fragmentierung des Isomerisierungsproduktes **D** im Sinne von Gl. (ii) erfolgen. Das Isomerisierungsprodukt **D** ist im Falle des Dimeren des Cyclooctens, eines Cycloalkadiens, formal identisch mit dem entsprechenden ionisierten Alkatrien*.

Dabei können gemäß Gl. (v) mehr oder weniger hoch ungesättigte Ionen und Radikale entstehen.



* Vgl. die Analogie der Massenspektren von Cycloalkanen und Alkenen.

Die Massenspektren aller Oligomeren des Cyclooctens zeigen bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV besonders intensivitätsstark die Fragmente der allgemeinen Formel $[C_nH_{2(n-p)-1}]^{\oplus}$, wobei im niederen Massebereich diejenigen mit $p=0$, im mittleren die mit $p=1$ und im höheren die mit $p=2$ vertreten sind, wie Tab. 2 zeigt. Bei den höheren Cycloolefinen treten außerdem noch höher ungesättigte Fragmente ($p=3, 4$ und 5) auf, und zwar besonders bei niedrigeren Ionisierungsspannungen (15 eV).

Tab. 2. Fragmentierung der Oligomeren von Cycloolefinen zu Bruchstücken der allgemeinen Formel $[C_nH_{2(n-p)-1}]^{\oplus a}$.

| n | p=0 $[C_nH_{2n-1}]^{\oplus}$ | p=1 $[C_nH_{2n-3}]^{\oplus}$ | p=2 $[C_nH_{2n-5}]^{\oplus}$ |
|----|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 3 | 41 | — | — |
| 4 | 55 | — | — |
| 5 | (69) | 67 | — |
| 6 | (83) | 81 | — |
| 7 | (97) | 95 | (93) |
| 8 | (111) | 109 | (107) |
| 9 | | (123) | 121 |
| 10 | | (137) | 135 |
| 11 | | | 149 |
| 12 | | | (163) |
| 13 | | | (177) |
| 14 | | | (191) |
| 15 | | | (205) |
| 16 | | | (219) |

^a Die eingeklammerten Massen treten mit relativ geringer Intensität auf.

Die Massepeaks der allgemeinen Formel $[C_nH_{2n-2}]^{\oplus}$ und $[C_nH_{2n-4}]^{\oplus}$, die auf die Abspaltung von Äthylen bzw. Butadien gemäß Gl. (iii) bzw. Gl. (iv) zurückzuführen sind, treten nur bei den niederen Oligomeren auf. Die für höhere Oligomere zu erwartenden höher ungesättigten Fragmente, die aus einem solchen Mechanismus resultieren, finden sich nur in geringen Mengen bzw. bei niedrigen Ionisierungsspannungen. Die Isomerisierung zu Ionen des Typs **D** (s. Formelschema) und die Fragmentierung gemäß Gl. (v) sind daher dominant.

Ein wesentliches Merkmal der Massenspektren der Oligomeren des Cyclooctens ist darüber hinaus, daß bis zum Dekameren* der Molekülpeak mit sehr hoher relativer Intensität auftritt, während größere Fragmente nur in geringen Mengen zu finden sind. Dies ist auf ihre geringe Bildungswahrscheinlichkeit und auf ihren geringen Dampfdruck zurückzuführen.

Abb. 7 zeigt als Beispiel das Massenspektrum des Octameren.

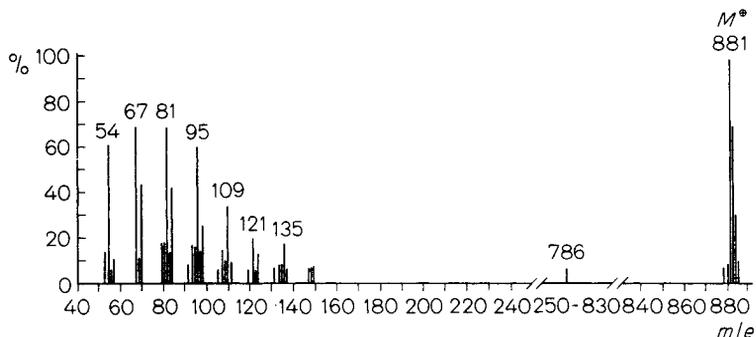


Abb. 7. Massenspektrum des Octameren des Cyclooctens $C_{64}H_{112}$.

Die relativen Intensitäten des Molekülpeaks jeweils bezogen auf den Massepeak des $C_5H_7^{\oplus}$ -Fragments ($M=67$) nehmen mit steigendem Oligomerisationsgrad zu (Abb. 8). Dies dürfte auf die zunehmende Ionisierungswahrscheinlichkeit mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen pro Molekül zurückzuführen sein, könnte aber auch zusätzlich durch einen Temperatureffekt bedingt sein, da mit zunehmendem Oligomerisationsgrad höhere Verdampfungstemperaturen angewandt wurden (vgl. Exp. Teil).

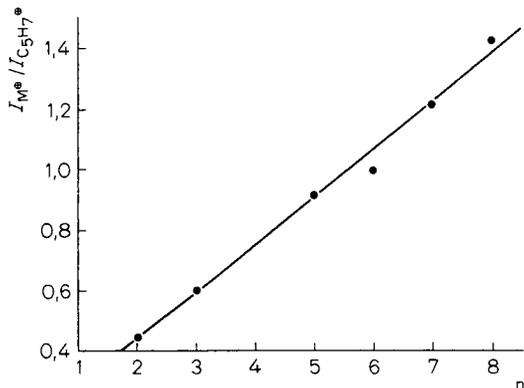


Abb. 8. Abhängigkeit des Verhältnisses der relativen Intensitäten des Molekülions und des $C_5H_7^{\oplus}$ -Fragments vom Oligomerisationsgrad n .

* Die Massenspektren des Nonameren und des Dekameren wurden mit halber Beschleunigungsspannung aufgenommen.

Die Fragmentkomposition wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt. Dabei werden entsprechend dem natürlichen Isotopenverhältnis $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ auch die Isotopenpeaks gefunden, wie Tab. 3 am Beispiel einiger Molekülpeaks zeigt.

Tab. 3. Hochauflösende Massenspektrometrie zur Bestimmung der Elementkomposition dreier ausgewählter Oligomere des Cyclooctens $\text{C}_{8n}\text{H}_{14n}$ und zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

| n | $M_{\text{gef.}}^{\text{a}}$ | Elementkomposition | | Δm^{b} | I% | $V_{\text{gef.}}^{\text{c}}$ | $V_{\text{ber.}}^{\text{c,d}}$ |
|---|------------------------------|-------------------------------|----|-----------------------|------|------------------------------|--------------------------------|
| | | $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ | H | | | | |
| 2 | 220,220 | 16/0 | 28 | 0,5 | 24,9 | 5,7 | 5,6 |
| | 221,223 | 15/1 | 28 | 1,0 | 4,3 | | |
| 4 | 440,437 | 32/0 | 56 | 0,7 | 28,1 | 3,0 | 2,8 |
| | 441,441 | 31/1 | 56 | 0,7 | 9,1 | | |
| 5 | 550,548 | 40/0 | 70 | 0,6 | 15,1 | 1,8 | 2,2 |
| | 551,552 | 39/1 | 70 | 0,7 | 8,3 | | |

^a ^1H : 1,007825 Masseinheiten.

^b Absolute Massenabweichung in „Millimassen“.

^c $V = \frac{\text{Intensität des Molekülions } [^{12}\text{C}_{8n}\text{H}_{14n}]^{\oplus}}{\text{Intensität des Molekülions } [^{12}\text{C}_{8n-1}^{13}\text{CH}_{14n}]^{\oplus}}$.

^d $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 89,09$.

Vergleich mit den Massenspektren anderer Olefine

Die Oligomeren des Cyclododecens

Während bei den Oligomeren des Cyclooctens das Verhältnis von Einfachbindungen zu Doppelbindungen 7/1 ist, beträgt es bei den Oligomeren des Cyclododecens 11/1. Dennoch unterscheiden sich die Massenspektren der beiden oligomeren Reihen nicht wesentlich. Neben den bereits erwähnten Bruchstücken der allgemeinen Formel $[\text{C}_n\text{H}_{2(n-p)-1}]^{\oplus}$ treten auch hier die Peaks der Molekülionen besonders intensiv auf. Abb. 9 zeigt das Massenspektrum des Pentameren des Cyclododecens¹² ($M = 830$).

Zur Bestätigung der cyclischen Struktur des Oligomeren ist das Massenspektrum des hydrierten Produktes, des Cyclohexacontans ($M = 840$) in Abb. 10 wiedergegeben¹². Die Fragmente haben die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^{\oplus}$, wie für Cycloalkane zu erwarten ist (s. o.).

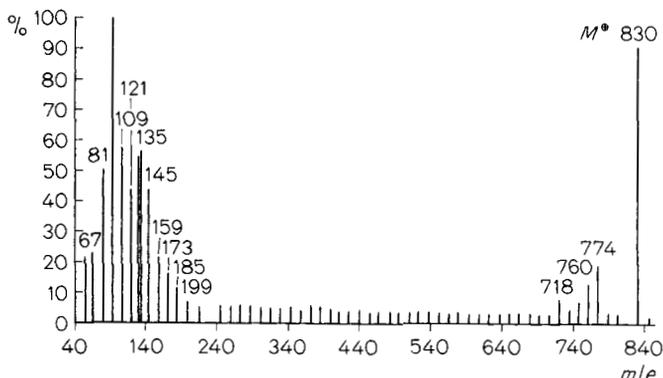


Abb. 9. Massenspektrum des Pentameren des Cyclododecens $C_{60}H_{110}$ ($M = 830$); Elektronenstoßenergie 15 eV.

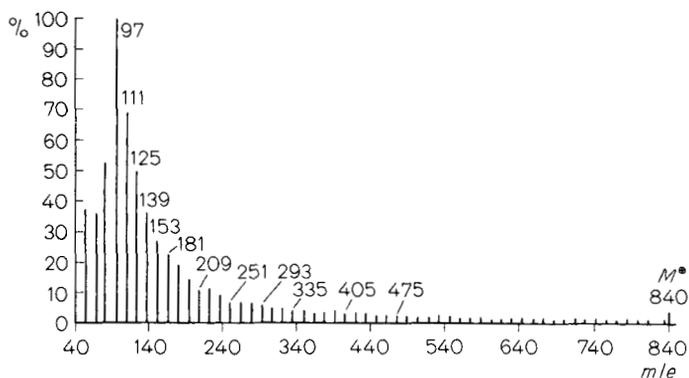


Abb. 10. Massenspektrum des hydrierten Pentameren des Cyclododecens, des Cyclohexacontans $C_{60}H_{120}$ ($M = 840$), Elektronenstoßenergie 15 eV.

Die Oligomeren des 1,5-Cyclooctadiens

Bei den Oligomeren des 1,5-Cyclooctadiens ist das Verhältnis von Einfachbindungen zu Doppelbindungen 3/1. Die ringöffnende Polymerisation von 1,5-Cyclooctadien mit Metathesekatalysatoren liefert nicht nur die homologe Reihe $(C_8H_{12})_n$, sondern auch die Zwischenglieder, also die gesamte Reihe $(C_4H_6)_n$ ¹³. Bei den hier vorliegenden Substanzen handelt es sich daher um die cyclische homologe Reihe der Oligobutadiene.

Die Massenspektren dieser Oligomeren sind denen der Oligomeren des Cyclooctens und des Cyclododecens außerordentlich ähnlich. Auch hier tritt der Massepeak des Moleküliions deutlich hervor, wenn auch nicht ganz so intensitätsstark wie in den beiden anderen homologen Reihen. Die am intensitätsstärksten vertretenen Fragmente besitzen wie in den beiden anderen Reihen

die allgemeine Formel $[C_nH_{2(n-p)-1}]^{\oplus}$. Als Beispiel zeigt Abb. 11 das Massenspektrum des $C_{20}H_{30}$ ($M=270$). Die auftretenden Fragmente weisen bis zu 5 Doppelbindungen ($p=5$) auf.

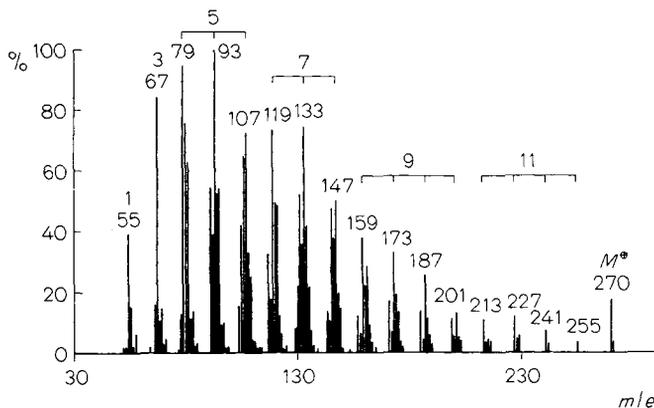


Abb. 11. Massenspektrum des Cycloeoicospentaens $C_{20}H_{30}$ ($M=270$), Elektronenstoßenergie 15 eV. Fragmente: C_nH_{2n-m} ; $m=1, 3, 5, 7, 9, 11$.

Acyclische Oligobutadiene

Zwei gelchromatographisch isolierte und gereinigte Oligobutadiene (mit einer Butyl-Endgruppe) mit den Molekulargewichten 328 und 490, also Tetraeoicospentaen und Hexatriacontaocetaen wurden als Vergleichssubstanzen herangezogen. Entsprechend dem Fragmentierungsmechanismus für Olefine (Gl. (ii)) sind Bruchstücke der allgemeinen Formel $[C_nH_{2(n-p)+1}]^{\oplus}$ zu erwarten, wobei p die Zahl der Doppelbindungen in dem entsprechenden Fragment darstellt. Wie Tab. 4 zeigt werden diese Fragmentationen auch tatsächlich gefunden, und zwar bis zu einem Doppelbindungsgehalt von $p=5$.

Der Massepeak des Molekülions tritt dagegen nicht auf. Dies ist der wesentliche Unterschied im Vergleich mit den cyclischen Polyolefinen (Abb. 12).

Der Grund hierfür besteht darin, daß eine sich an die Ionisierung anschließende Fragmentierung im Fall der acyclischen Olefine zu zwei Bruchstücken führt, die zusammen die Molekülmasse ergeben. Bei cyclischen Olefinen dagegen führt eine erste Fragmentierung nur zur Ringspaltung, also zu einem Fragment mit der Masse des Molekülions. Erst ein zweiter Fragmentierungsschritt ergibt Bruchstücke mit kleineren Massen.

Das Beispiel zeigt, daß bei Wahl geeigneter Bedingungen die Massenspektrometrie herangezogen werden kann, um cyclische und acyclische Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden.

Tab. 4. Fragmentierung der Oligobutadiene $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_x-\text{H}$ mit $x=5$ ($M=328$) und $x=8$ ($M=490$) im Massenspektrometer zu Bruchstücken der allgemeinen Formel $[\text{C}_n\text{H}_{2(n-p)+1}]^{\oplus a}$.

| n | p=2 [C _n H _{2n-3}] [⊕] | p=3 [C _n H _{2n-5}] [⊕] | p=4 [C _n H _{2n-7}] [⊕] | p=5 [C _n H _{2n-9}] [⊕] |
|----|---|---|---|---|
| 5 | 67 | — | — | — |
| 6 | 81 | — | — | — |
| 7 | 95 | (93) | — | — |
| 8 | (109) | 107 | — | — |
| 9 | | 121 | (119) | — |
| 10 | | 135 | (133) | — |
| 11 | | (149) | 147 | (145) |
| 12 | | (163) | 161 | (159) |
| 13 | | | 175 | (173) |
| 14 | | | 189 | (187) |
| 15 | | | 203 | (201) |
| 16 | | | 217 | (215) |
| 17 | | | 231 | (229) |
| 18 | | | (245) | 243 |
| 19 | | | | 257 |
| 20 | | | | 271 |

^a Vgl. Fußnote von Tab. 1.

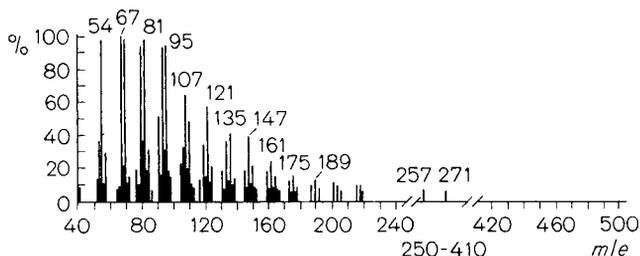


Abb. 12. Massenspektrum eines acyclischen Oligobutadiens, dargestellt durch anionische Polymerisation mit BuLi als Initiator und gelchromatographisch isoliert, $\text{C}_{36}\text{H}_{58}$ ($M=490$), Elektronenstoßenergie 70 eV.

Herrn Dr. I. Lüderwald und Herrn Dipl. Chem. M. Przybylski danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Prof. Dr. W. Kern für die Förderung dieser Arbeit.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

- ¹ F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4600 (1959)
- ² G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **76**, 765 (1964)
- ³ G. Dall'Asta, G. Motroni, *European Polymer J.* **7**, 707 (1971); *Angew. Makromol. Chem.* **16-17**, 51 (1971)
- ⁴ N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4133 (1968)
- ⁵ E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3286 (1968)
- ⁶ N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polymer Sci. Part A-1*, **5**, 2209 (1967)
- ⁷ K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, *Science and Materials*, Nov. 21, 1968; *Rubber Chem. Technol.* **44**, Nr. 5, 1971
- ⁸ H. Höcker, R. Musch, *Makromol. Chem.* **157**, 201 (1972)
- ⁹ J. Hansen, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1973
- ¹⁰ W. Kimmer, E. O. Schmalz, *Kautschuk Gummi*, **16**, 606 (1963); C. Tosi, F. Ciampelli, G. Dall'Asta, *J. Polymer Sci. Part A-2*, **11**, 529 (1973)
- ¹¹ H. Kienitz, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966
- ¹² K. Riebel, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1973.
- ¹³ K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy und J. P. Ward, *Addition and Condensation Polymerization Processes*, *Am. Chem. Soc.*, Washington 1969 (*Advan. Chem. Ser.* **91**), S. 399