

## ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTRO- METRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN—IV:\*

### ZUR BILDUNG VON PHENONIUM-IONEN BEI DER ELEKTRO- NENSTOß-FRAGMENTIERUNG VON $\beta$ -PHENYLÄTHYLBROMIDEN†

HANS-FRIEDRICH GRÜTZMACHER

Institut für Organische Chemie der Universität, 2 Hamburg, Germany

(Received 3 September 1969; accepted 16 September 1969)

**Abstract**—The apparently equal binding of all 9 H-atoms, demonstrated with the aid of deuterium labeling by N. M. M. Nibbering *et al.*,<sup>3</sup> in  $[C_8H_9]^+$ -ions generated from  $\beta$ -phenylethyl bromides has been confirmed. This result has been explained by a cyclooctatrienyl structure (a) of the ions. A comparison of the heats of formation of  $[C_8H_9]^+$ -ions of different origin reveals, however, that this is not true for  $[C_8H_9]^+$ -ions of  $\beta$ -phenylethyl bromide in the ground state. As a result of a study of the influence of substituents at the phenylring of  $\beta$ -phenylethyl bromide on the intensities of the  $[M - Br]^+$ -ions, R. H. Shapiro *et al.*<sup>4</sup> proposed a phenonium structure (c) for the  $[C_8H_9]^+$ -ions. The substituent effect on intensities and AP of  $[M - CH_2Br]^+$ - and  $[M - Br]^+$ -ions of  $\beta$ -phenylethyl bromides is quite different and can be explained much better by a 'classical' structure of the  $[C_8H_9]^+$ -ions. This structure can also be deduced by a comparison of the IP and AP of  $[M - Br]^+$ -ions of benzyl-,  $\beta$ -phenylethyl- and  $\gamma$ -phenylpropyl-bromide.

**Zusammenfassung**—Die von N. M. M. Nibbering *et al.*<sup>3</sup> aufgrund von Deuteriummarkierungen nachgewiesene scheinbar gleichartige Bindung aller 9 H-Atome in  $[C_8H_9]^+$ -Ionen, die durch Br-Abspaltung aus  $\beta$ -Phenyläthylbromid im Massenspektrometer entstehen, konnte bestätigt werden. Dieser Befund ist durch eine Cyclooctatrienyl-Struktur (a) erklärt worden. Ein Vergleich der Bildungsenthalpien von  $[C_8H_9]^+$ -Ionen verschiedenen Ursprungs beweist jedoch, daß dies für die aus  $\beta$ -Phenyläthylbromid im Grundzustand entstehenden  $[C_8H_9]^+$ -Ionen nicht zutrifft. R. H. Shapiro *et al.*<sup>4</sup> leiten aus dem Einfluß von Substituenten am Phenylkern von  $\beta$ -Phenyläthylbromid auf die Intensität von  $[M - Br]^+$ -Ionen eine Phenonium-Struktur (c) für die  $[C_8H_9]^+$ -Ionen ab. Der Substituenteneffekt auf die Intensitäten und AP der  $[M - CH_2Br]^+$ - und  $[M - Br]^+$ -Ionen substituierter  $\beta$ -Phenyläthylbromide ist jedoch deutlich anderer Art und läßt sich viel besser mit einer 'klassischen' Struktur der  $[C_8H_9]^+$ -Ionen vereinbaren. Für diese Struktur spricht auch ein Vergleich der IP und AP der  $[M - Br]^+$ -Ionen von Benzyl-,  $\beta$ -Phenyläthyl- und  $\gamma$ -Phenylpropylbromid.

DIE BILDUNG verbrückter Phenonium-Ionen in den Massenspektren von Verbindungen mit einer  $\beta$ -Phenyläthylgruppe ist in Analogie zur Solvolyse derartiger Verbindungen postuliert worden.<sup>2</sup> Da die Bildung verbrückter Phenonium-Ionen in der Gasphase wichtige Hinweise auf die Eigenschaften dieser Ionen in kondensierter Phase geben kann, ist sie kürzlich von drei Arbeitskreisen genauer untersucht worden.<sup>3,4,5</sup> Die Ergebnisse eigener, unabhängig davon durchgeführter Untersuchungen stimmen mit den publizierten Ergebnissen weitgehend überein. Da eine Interpretation unter Einbeziehung von IP- und AP-Messungen jedoch teilweise zu entgegengesetzten Aussagen führt, soll die Bildung verbrückter Phenonium-Ionen

\* Für III Mitteilung, siehe Lit. 1.

† Auszugsweise vorgetragen auf der Deutschen Chemiedozenten Tagung, Karlsruhe, 24.3. bis 28.3.1969.

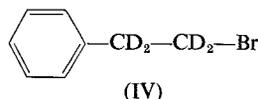
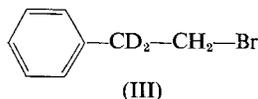
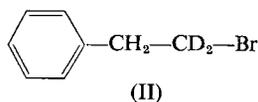
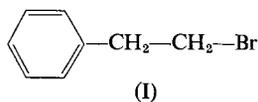
bei der Elektronenstoß-Fragmentierung von  $\beta$ -Phenyläthylbromiden (I) nachstehend noch einmal diskutiert werden.

### Deuterium-Markierungen

Die Deuterium-Verteilung auf die Reaktionsprodukte bei der Abspaltung von  $C_2H_2$  aus  $[C_8H_9]^+$ -Ionen ist von N. M. M. Nibbering und Mitarbeitern<sup>3</sup> sehr sorgfältig untersucht worden. Die  $[C_8H_9]^+$ -Ionen wurden dabei aus  $\gamma$ -Phenylpropyl-bromid sowie den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom- und Nitroderivaten von Phenyläthan erzeugt. Eigene Messungen der deuterierten Derivate II, III and IV des  $\beta$ -Phenyläthylbromids stimmen damit quantitativ sehr gut überein (Tabelle 1).

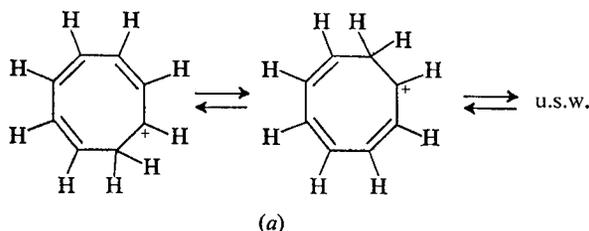
TABELLE 1. %  $C_2H_2$ -ABSPALTUNG AUS DEN  $[M - Br]^+$ -IONEN VON II, III UND IV

	70 eV	15 eV	berechn. für statist. Vert.	Nibbering <sup>3</sup> et al.
(II)	55,3%	59,2%	58,3%	56,9%
(III)	51,3%	56,1%	58,1%	55,7%
(IV)	23,9%	25,0%	27,8%	—

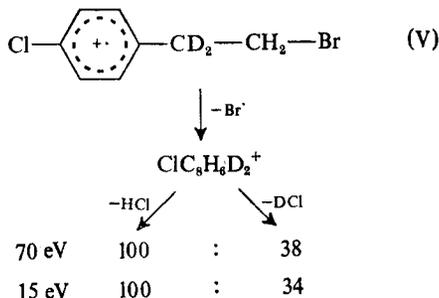


Die Deuteriumverteilung auf die Reaktionsprodukte bei 70 und 15 eV zeigt, daß an der Abspaltung von  $C_2H_2$  alle 9 H-Atome der  $C_8H_9$ -Ionen in gleichem Maße beteiligt sind. Die im Vergleich zu den 70 eV-Spektren bessere Übereinstimmung experimenteller und berechneter Werte in den 15 eV-Spektren läßt sich auf eine bei höheren Elektronenenergien ablaufende Eliminierung von  $C_2H_2$  aus  $[C_8H_9]^+$ -Ionen zurückführen.

Die einfachste Erklärung für die Gleichberechtigung aller H-Atome in den  $[C_8H_9]^+$ -Ionen ist die von Nibbering<sup>3</sup> vorgeschlagene Umwandlung in Cyclooctatrienyl-Ionen (a), in denen durch H-Verschiebungen eine statistische Verteilung der an spezifischen Positionen eingeführten D-Atome eintreten kann. Diese H-Wanderungen sind wegen der Identität von Ausgangs- und Endprodukt thermoneutral und sollten



wegen der geringen Aktivierungsenergie schnell verlaufen. Auf eine Gleichberechtigung aller H-Atome in substituierten  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen weist auch eine HCl- bzw. DCl-Abspaltung aus  $[\text{Cl-C}_8\text{H}_6\text{D}_2]^+$ -Ionen hin, die aus V entstehen. Entsprechend dem H/D-Verhältnis beobachtet man mit hinreichender Genauigkeit eine Abspaltung von  $\text{HCl}:\text{DCl} = 3:1$ . Dieses Ergebnis zeigt, daß die scheinbar gleichartige

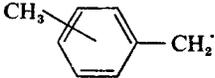
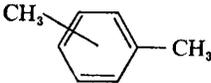
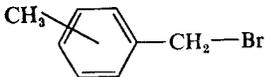
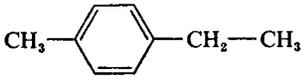


Bindung aller H-Atome in den  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen nicht nur eine spezifische Eigenschaft des für die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Abspaltung geltenden Übergangszustandes sein kann. Gleichwohl kann man vermuten, daß die H-Wanderung eine Eigenschaft angeregter  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen ist, und diese Untersuchungen keine Entscheidung über die Struktur der  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen im Grundzustand zulassen. Dies wird durch AP-Messungen der  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen aus  $\beta$ -Phenyläthyl- und Cyclooctatrien-Derivaten bestätigt.

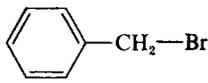
#### IP- und AP-Messungen

In Tabelle 2 sind die AP der  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen aus I, Cyclooctatrienylbromid (VI) und Cyclooctatrien (VII) sowie die daraus ermittelten Bildungsenthalpien der Ionen aufgeführt. Zum Vergleich enthält Tabelle 2 die  $\Delta H_B$ -Werte von offenkettigen  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen und solchen, die aus Dialkylbenzolen und Xylylbromiden entstehen.

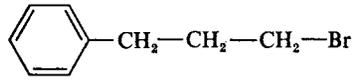
TABELLE 2. AP UND BILDUNGSENTHALPIEN VON  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -IONEN

Ausgangsmolekül	AP (eV)	$\Delta H_B$ (kcal/Mol)
(I)	10,1	217
(VI)	9,6	244
(VII)	10,8	245
	—	200 bis 203 <sup>6</sup>
	—	225 <sup>7</sup>
	—	202 <sup>7</sup>
	—	226 <sup>8</sup>
offenkettig	—	252 <sup>8</sup>

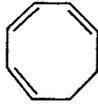
Da die für die Berechnung notwendigen Bildungsenthalpien von I, VI und VII nicht bekannt sind, wurden sie in bekannter Weise aus den  $\Delta H_B$ -Werten der Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Inkrementen<sup>9</sup> zu +10,7 für I, +50 kcal/Mol



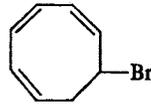
(VIII)



(IX)

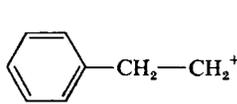


(VII)



(VI)

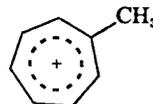
für VI und +48 kcal/Mol für VII ermittelt. Für die  $\Delta H_B$ -Werte der  $[C_8H_9]^+$ -Ionen muß mit einem Fehler von  $\pm 10$  kcal/Mol gerechnet werden. Man erkennt, daß für  $[C_8H_9]^+$ -Ionen aus I ein deutlich kleinerer Wert für  $\Delta H_B$  gefunden wird als für die entsprechenden Ionen aus VI und VII. Da aus diesen Verbindungen die Cyclooctatrienyl-Ionen (a) durch einfache Bindungsspaltungen im Grundzustand entstehen, kann eine direkte Bildung der Ionen a aus I ausgeschlossen werden. Ebenso scheidet wegen der deutlichen Differenz der  $\Delta H_B$ -Werte die Entstehung offenkettiger  $[C_8H_9]^+$ -Ionen aus. Die  $\Delta H_B$ -Werte der  $[C_8H_9]^+$ -Ionen aus I und aus Dialkylbenzolen liegen dicht beieinander, so daß zwischen diesen Ionen nicht unterschieden werden kann. Für die  $[C_8H_9]^+$ -Ionen aus Xylylbromiden, die ebenso wie bei I durch Abspaltung von Br gebildet werden, wird ein etwas tieferer  $\Delta H_B$ -Wert angegeben.<sup>7</sup> Es muß aber offen bleiben, ob bei der Br-Abspaltung aus I 'klassische'  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen (b), verbrückte Phenonium-Ionen (c) oder angeregte Methyltropylium-Ionen (d) entstehen.



(b)



(c)



(d)

TABELLE 3. IP(RBr) UND AP(R) EINIGER BROMVERBINDUNGEN RBr

R—Br	IP (eV)	AP (eV)	AP-IP
CH <sub>3</sub> Br	10,54 <sup>10</sup>	12,8	2,2 <sub>6</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	10,49 <sup>10</sup>	11,1 <sub>5</sub>	0,6 <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	9,1	9,5	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	9,0	10,1	1,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	8,9 <sub>5</sub>	10,1	1,1 <sub>5</sub>

Weiteren Einblick in die Bildung der  $[C_8H_9]^+$ -Ionen ermöglicht ein Vergleich der IP von Benzylbromid (VIII), I und  $\gamma$ -Phenylpropyl-bromid (IX) sowie der AP der jeweiligen  $[M - Br]^+$ -Ionen (Tabelle 3). Die IP der drei Aralkylbromide sind

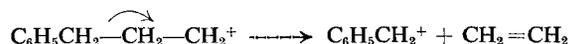
innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 0,1$  eV gleich und liegen unter den IP der Alkylbromide. Bei der Ionisation von I, VIII und IX wird danach jeweils ein gleichartig gebundenes  $\pi$ -Elektron aus dem Phenylring abgegeben, und die Ladung der Molekül-Ionen ist weitgehend im aromatischen System lokalisiert. Bei der Abspaltung von Br aus den Molekül-Ionen von VIII entstehen Benzyl- oder Tropylium-Ionen, in denen die positive Ladung wie in den Molekül-Ionen im aromatischen System verteilt ist. Diese Abspaltung ist günstig und erfordert eine geringe Aktivierungsenergie. Das AP der  $[M - Br]^+$ -Ionen ist in diesem Fall daher gering und die Differenz [AP-IP], die der Dissoziationsenergie der C—Br-Bindung im Molekül-Ion entspricht, klein.

Für die  $[M - Br]^+$ -Ionen aus IX wird keine Stabilisierung durch den Phenylkern in  $\gamma$ -Stellung angenommen.<sup>4</sup> Diese Ionen sollten daher eine klassische  $\gamma$ -Phenylpropyl-Struktur besitzen mit einem Schwerpunkt der positiven Ladung in der Seitenkette. Da bei der Bildung dieser Ionen die positive Ladung aus dem aromatischen System abwandern muß, ist die Br-Abspaltung nicht günstig und die [AP-IP]-Differenz mit 1,1 eV viel größer als bei VIII.

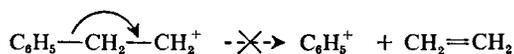
Führt die Br-Abspaltung aus I zum Phenonium-Ion (*c*), so bleibt der Ladungsschwerpunkt in dem aus dem Phenylkern entstehenden ungesättigten System. Die Stabilisierung der positiven Ladung in *c* ist wahrscheinlich nicht so gut wie in Benzyl- oder Tropylium-Ionen, jedoch sicherlich besser als in klassischen  $\gamma$ -Phenylpropyl-Ionen. Bei der Bildung von *c* aus I sollte daher eine [AP-IP]-Differenz erwartet werden, die zwischen den Werten für VIII und IX liegt. Tatsächlich wird jedoch für  $[C_8H_9]^+$ -Ionen aus I das gleiche AP und die gleiche [AP-IP]-Differenz gefunden wie für  $[M - Br]^+$ -Ionen aus IX. Die Abspaltung von Br aus den Molekül-Ionen von I und IX muß daher ein gleichartiger Prozeß sein. Dies läßt sich zwanglos mit der Bildung von klassischen  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen (*b*) erklären.

Der für die Br-Abspaltung geltende aktivierte Zustand der Molekül-Ionen von I sollte nach dem Hammond-Prinzip dem entstehenden  $[C_8H_9]^+$ -Ion ähnlich sein und daher auch eine entsprechende Ladungsverteilung besitzen. Eine Ladungsverteilung mit dem Schwerpunkt in der Seitenkette ist aber wenig wahrscheinlich (siehe IP-Werte), so daß schon aus diesem Grund die Br-Abspaltung eine Reaktion mit kleinem Frequenzfaktor sein sollte. Die Beobachtung eines metastabilen Übergangs im Massenspektrum von I für die Br-Abspaltung kann daher nicht als Hinweis für die Entstehung der Phenonium-Ionen (*c*) gewertet werden,<sup>4</sup> statt der speziellen Konfiguration der Atomkerne kann auch die spezielle Elektronenkonfiguration des aktivierten Zustandes die Ursache dafür sein.

Eine Erklärung für die unterschiedliche Intensität der  $[M - Br]^+$ -Ionen bei I und IX trotz gleicher AP ist auf folgende Weise möglich. Die  $[M - Br]^+$ -Ionen von IX können ebenso wie langkettige Alkyl-Ionen durch Eliminierung von  $C_2H_4$  weiterzerfallen:



Der gleiche energetisch günstige Abbau ist für  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen nicht möglich:



Die hohe Intensität der  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen weist daher nur scheinbar auf eine

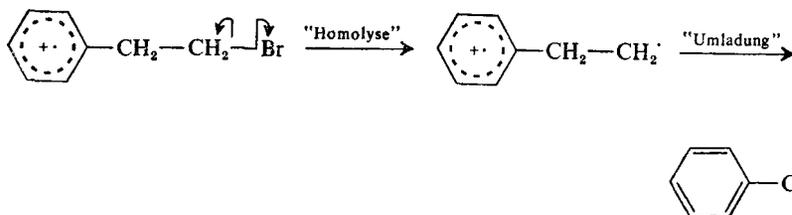
besondere Stabilität im Vergleich zu anderen  $\omega$ -Phenylalkyl-Ionen hin. In Wirklichkeit werden sie aber nur deswegen mit hoher Intensität registriert, weil ihnen kein einfacher Weg für eine weitere Fragmentierung offenbleibt.

Zum gleichen Ergebnis führt die Messung der IP und AP substituierter Derivate von I. Da für einen Substituenteneffekt nur die Differenz der IP bzw. AP gegenüber I wichtig ist, wurden in diesem Fall I und die substituierte Verbindung gleichzeitig in das Massenspektrometer eingelassen und die IP- bzw. AP-Differenzen direkt gemessen.

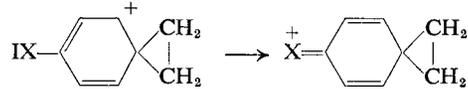
TABELLE 4. DIFFERENZEN DER IP UND AP VON MOLEKÜL- UND FRAGMENT-IONEN SUBSTITUIERTER  $\beta$ -PHENYLÄTHYLBROMIDE. (IN eV)

X in X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	IP <sub>X</sub> -IP <sub>H</sub>	[XC <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> AP <sub>X</sub> -AP <sub>H</sub>	[XC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> AP <sub>X</sub> -AP <sub>H</sub>	[XC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> AP <sub>X</sub> -IP <sub>X</sub>
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	+0,6	+0,3	+0,2	0,7
<i>p</i> -Cl	-0,2	0	0	1,3
<i>m</i> -Cl	+0,1	+0,2	+0,2	1,2
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-0,8	-1,0	-0,2	1,7
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	-0,5	-0,1	0	1,6
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-1,2	-1,1	-0,2	2,1

Wie für substituierte Benzolderivate zu erwarten, wird das IP von I durch eine Nitrogruppe erhöht, durch Cl-Substituenten wenig verändert und durch Methoxygruppen, besonders aber durch eine Aminogruppe herabgesetzt. Dies zeigt erneut, daß in den Molekül-Ionen von I die Ladung vorwiegend im aromatischen Kern vorhanden ist und damit eine gute Wechselwirkung zwischen Substituent und Ladung möglich ist. Das AP der Benzyl- oder Tropylium-Ionen wird durch eine *p*-Methoxy- und *p*-Aminogruppe stark herabgesetzt. Dieser Effekt, und ebenfalls der deutliche Unterschied einer *p*- und *m*-Methoxygruppe, ist aus Messungen an anderen entsprechend substituierten Benzylderivaten bekannt.<sup>11</sup> Das AP der [M - Br]<sup>+</sup>-Ionen wird dagegen durch die Substituenten nur sehr wenig verändert: +0,2 eV für *p*-NO<sub>2</sub>-I und -0,2 eV für *p*-NH<sub>2</sub>-I. Bildet man daher, wie in der letzten Spalte der Tabelle IV angegeben, für die substituierten Verbindungen die [AP-IP]-Differenz, so steigt diese, der Aktivierungsenergie für die Br-Abspaltung aus dem Molekül-Ion entsprechende Größe, in der Reihe NO<sub>2</sub>-I, I; CH<sub>3</sub>O-I und NH<sub>2</sub>-I beträchtlich an. Dies entspricht einer abnehmenden Wechselwirkung der Ladung und des Substituenten in den [M - Br]<sup>+</sup>-Ionen durch eine 'Verdünnung' der positiven Ladung in dem Teil der Ionen, der den Substituenten trägt. Dieser Effekt ist bei der Bildung klassischer  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen zu erwarten, bei der (in einer extremen Formulierung) eine intramolekulare 'Umladung' vom Phenylkern in die Seitenkette erfolgen muß.



Ein Nitrophenylrest setzt dabei dem Abwandern der positiven Ladung weniger, eine Methoxy- oder Aminophenylgruppe dagegen mehr Widerstand entgegen als der unsubstituierte Phenylrest. Die 'Umladung' bei der Br-Abspaltung sollte dabei im wesentlichen nur von der Art des Substituenten, weniger von seiner Position im aromatischen Ring abhängen. Damit stimmt der geringe Unterschied in den [AP-IP]-Differenzen der beiden *m*-/*p*-Paare überein. Bei der Bildung der Phenonium-Ionen (*c*) ist wegen der chinoiden Grenzstrukturen dagegen ein günstiger Einfluß von *p*-Methoxy- und *p*-Aminogruppe auf das AP zu erwarten, wie er aus dem gleichen Grunde bei der Bildung der Benzyl-Ionen aus den entsprechend substituierten I auch



beobachtet wurde. *Weder der absolute Wert des AP der [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>-Ionen aus I noch die Änderung des AP durch Substituenten weist daher auf die Bildung verbrückter Phenonium-Ionen hin.*

#### Substituenteneffekte auf Intensitäten der [XC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>- und [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-Ionen

R. H. Shapiro und T. F. Jenkins<sup>4</sup> führen den Beweis für die Bildung von Phenonium-Ionen (*c*) bei der Br-Abspaltung aus I durch den Einfluß von Substituenten am Phenylkern auf die Intensitäten der [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-Ionen ([M - Br]). Eigene Versuche ergaben die in Tabelle 5 aufgeführten relativen Intensitäten der [XC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>- und [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-Ionen in den Massenspektren substituierter Derivate von I.

TABELLE 5. SUBSTITUENTENEINFLUß AUF DIE INTENSITÄTEN DER IONEN [XC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> UND [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>

X	[XC <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>			[XC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>			[XC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [XC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> + [XC <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>		
	70 eV	30 eV	15 eV	70 eV	30 eV	15 eV	70 eV	30 eV	15 eV
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	0,22	0,23	0,32	1,06	1,12	1,22	0,67	0,69	0,69
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	0,46	0,50	0,54	1,19	1,28	1,40	0,55	0,56	0,53
<i>p</i> -Cl	1,11	1,20	1,35	0,66	0,67	0,71	0,21	0,21	0,28
<i>m</i> -Cl	0,70	0,71	0,71	0,63	0,69	0,71	0,30	0,31	0,41
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1,60	1,50	1,56	0,52	0,50	0,47	0,14	0,14	0,15
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	0,35	0,36	0,40	0,42	0,42	0,44	0,36	0,37	0,44
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	1,90	1,80	1,82	0,60	0,58	0,45	0,10	0,10	0,11
H	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	0,40

Die Deutung von Substituenteneffekten auf die Bildung von Fragment-Ionen ist umstritten.<sup>12,13</sup> Bei substituierten I wird eine Interpretation zudem durch eine Fragmentierung der Molekül-Ionen durch eine konkurrierende Benzyl-Spaltung erschwert, durch die mit vergleichbarer oder größerer Intensität [XC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>-Ionen entstehen. Beide Zerfallsreaktionen können sich gegenseitig beeinflussen.

Neben den üblichen relativen Z-Werten sind in Tabelle 5 die Intensitätsverhältnisse [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>/[XC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> + [XC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> angegeben. An Hand dieser Werte, die den Anteil der betreffenden Fragment-Ionen an den insgesamt gebildeten Fragment-Ionen wiedergeben, wird in der Arbeit von R. H. Shapiro und T. F. Jenkins<sup>4</sup> die Diskussion

geführt. Ein Vergleich mit den dort für eine größere Anzahl substituierter I aufgeführter Werte zeigt gute Übereinstimmung in Bezug auf Richtung und Größenordnung eines Substituenteneffektes. Diese Werte sind ein Maß für den Einfluß eines Substituenten auf die Bildung beider Typen von Fragment-Ionen relativ zueinander. Ein im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung kleinerer Wert bedeutet, daß der Substituent X die Bildung der  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen weniger günstig beeinflusst als die Bildung der  $[\text{XC}_7\text{H}_6]^+$ -Ionen. Ein umgekehrter Effekt ist für Substituenten zu erwarten, die die Bildung der  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen weniger stark behindern als die der  $[\text{XC}_7\text{H}_6]^+$ -Ionen. In Übereinstimmung mit den Werten von R. H. Shapiro und T. F. Jenkins werden für *m*-Cl- und *m*-OCH<sub>3</sub>-Substituenten keine größeren Veränderungen gefunden, während sowohl *p*-NO<sub>2</sub>- als auch *m*-NO<sub>2</sub>-Gruppen das Intensitätsverhältnis erhöhen, und elektronenabgebende Substituenten (Cl, OCH<sub>3</sub> und NH<sub>2</sub>) in *para*-Stellung die Werte zunehmend herabsetzen. R. H. Shapiro und T. F. Jenkins<sup>4</sup> ziehen daraus den (zutreffenden) Schluß, daß die  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen durch elektronenabgebende Substituenten weniger gut stabilisiert und durch elektronenanziehende Substituenten weniger stark destabilisiert werden als die Benzyl- bzw. Tropylium-Ionen  $[\text{XC}_7\text{H}_6]^+$ . Es gibt eine Reihe von Anzeichen, daß dies in der Tat für Phenonium-Ionen im Vergleich zu Benzyl-Ionen zutrifft.<sup>14,15</sup> Im vorliegenden Fall ist dieser Befund aber natürlich kein Beweis für eine Phenonium-Struktur der  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen, denn die Stabilität klassischer  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen wird wahrscheinlich durch Substituenten am Phenylkern gar nicht, auf jeden Fall aber weniger beeinflusst als die von Benzyl-Ionen. Die Änderungen der Werte für  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+ / [\text{XC}_8\text{H}_8]^+ + [\text{XC}_7\text{H}_6]^+$  werden dann allein durch den Einfluß von X auf die Bildung der Benzyl-Ionen hervorgerufen, und zwar in der gefundenen Richtung. Der in Abschnitt 2 besprochene Einfluß der Substituenten auf die AP beider Ionentypen spricht dafür, daß diese Erklärung zutrifft.

Zu einem gleichen Ergebnis führt eine Betrachtung der relativen Z-Werte. Wegen des deutlichen Substituenteneffektes auf die IP ist die Größe der Z-Werte schwierig zu deuten, weil ein beträchtlicher Einfluß auf die Stabilität der Molekül-Ionen und auf die Konzentration der aktivierten Zustände erwartet werden muß.<sup>12</sup> Außerdem ist die Genauigkeit der Z-Werte nicht sehr groß, weil die Substituenten in den gemessenen Ionen enthalten sind und die substituierten Ionen daher durch für den Substituenten typische Zerfallsreaktionen abgebaut werden können.<sup>16</sup> Dies erkennt man an der Streuung der Z-Werte für die verschiedenen Elektronenenergien. Zuverlässiger ist ein Vergleich der Z-Werte für einen Substituenten jeweils in *meta*- und *para*-Stellung. Bei der Bildung der  $[\text{XC}_7\text{H}_6]^+$ -Ionen ist der Substituenteneinfluß deutlich abhängig von der Stellung des Substituenten. Dies bedeutet, daß ebenso wie beim Zerfall von substituierten Benzyl-phenyl-äthern<sup>17</sup> auch bei der Abspaltung von  $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  aus den Molekül-Ionen substituierter I zunächst Benzyl-Ionen entstehen. Das Verhältnis  $Z_{\text{para}}/Z_{\text{meta}}$  steigt in Übereinstimmung damit von 0,6 für Nitrosubstituenten auf 3,9 für Methoxysubstituenten an.

Für die  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen ergibt sich jedoch ein ganz anderer Verlauf der Z-Werte, da sie von elektronenabgebenden Substituenten herabgesetzt werden. Wichtiger ist, daß das  $Z_{\text{para}}/Z_{\text{meta}}$ -Verhältnis für alle Substituenten wenig von 1 abweicht. Der Substituenteneinfluß ist daher in diesem Fall nahezu unabhängig von der Stellung der Substituenten und vermutlich im wesentlichen durch Effekte auf die Stabilität der Molekül-Ionen bedingt.

Würden bei der Abspaltung von Br aus den Molekül-Ionen substituierter I-Derivate Phenonium-Ionen (c) gebildet, sollte für die  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen ein gleichartiger, aber schwächerer Substituenteneinfluß wie bei den Benzyl-Ionen erwartet werden. Vor allem sollte wegen der Möglichkeit chinoider Grenzstrukturen bei *p*-Substituenten mit freien Elektronenpaaren eine deutliche Abhängigkeit von der Stellung dieser Substituenten auftreten. Entstehen dagegen klassische  $\beta$ -Phenyläthyl-Ionen, so sollten sich wegen der im Zusammenhang mit den AP besprochenen intramolekularen 'Umladung' elektronenliefernde Substituenten ungünstig auswirken, und dieser Effekt unabhängig von der Position der Substituenten sein. Beides spiegelt sich in den Z-Werten wider.

*Während daher ein Substituenteneinfluß auf die Werte  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+ / [\text{XC}_8\text{H}_8]^+ + [\text{XC}_7\text{H}_6]^+$  für eine Entscheidung zwischen Phenonium-Struktur und klassischer Struktur der  $[\text{XC}_8\text{H}_8]^+$ -Ionen aus  $\beta$ -Phenyläthylbromiden unbrauchbar ist, spricht der Substituenteneffekt auf die Z-Werte für die Bildung klassischer Ionen der Struktur b.*

### Schlußbemerkung

Aus der Bestimmung der Bildungsenthalpien der  $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$ -Ionen verschiedenen Ursprungs läßt sich die Bildung offenkettiger oder Cyclooctatrienyl-Ionen bei der Elektronenstoß-Fragmentierung von  $\beta$ -Phenyläthylbromid mit Sicherheit ausschließen. Mit gleicher Sicherheit ist dagegen ein Ausschluß der Phenonium-Ionen (c) nicht möglich. Zwar ergeben sich weder aus den Substituenteneffekten auf die Ionenintensitäten noch aus den IP- und AP-Messungen Hinweise auf die Bildung dieser Ionen, jedoch machen sich bei den Messungen *eindeutig* nur starke Effekte bemerkbar. Die Aussage, daß bei der Elektronenstoß-Fragmentierung der  $\beta$ -Phenyläthylbromide *keine* Phenonium-Ionen entstehen, gilt daher nur, wenn Phenonium-Ionen deutlich stabiler sind als klassische Ionen. Dies wäre für die *p*-Methoxy- und *p*-Aminoderivate zu erwarten.

Es ist fraglich, ob bei der Abspaltung eines Br-Atoms aus dem Molekül-Ion von I überhaupt ein anchimerer Effekt des Phenylkerns erwartet werden kann. Wie die IP-Messungen zeigen, trägt der aromatische Kern den größten Teil der positiven Ladung und besitzt daher die für den Nachbargruppeneffekt notwendigen nukleophilen Eigenschaften nicht mehr. Bei der gegebenen Ladungsverteilung im Molekül-Ion von I entspricht die Abspaltung des Br-Atoms daher eher einer homolytischen Bindungsspaltung als einer Heterolyse. Eine nachträgliche Umwandlung der klassischen Ionen in Phenonium-Ionen kann weder durch AP-Messungen noch durch Substituenteneffekte auf Ionenintensitäten nachgewiesen werden. Beide Methoden sprechen nur auf die Eigenschaften des Übergangszustandes für die Dissoziation der C—Br-Bindung an.

Es bleibt zu prüfen, ob die Bildung von Phenonium-Ionen in der Gasphase bei einer heterolytischen Bindungsspaltung in Ionen mit einer  $\beta$ -Phenyläthylgruppe nachgewiesen werden kann. Ein entsprechendes System, die Abspaltung von  $\text{NH}=\text{CH}_2^+$  aus  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}=\text{CH}_2]^+$ -Ionen, ist kürzlich von W. J. Richter und W. Vetter beschreiben worden.<sup>5</sup> Auch bei  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+]$ -Ionen (aus Hydrozimtsäurephenylester) erfolgt eine heterolytische Abspaltung der CO-Gruppe.\* Die bisher zugänglichen Angaben über Substituenteneffekte in beiden Systemen zeigen aber

\* Einige unveröffentlichte Untersuchungen.

keinen großen Einfluß auf die Bildung der Phenyläthyl-Ionen. Es bleibt aber abzuwarten, ob eine genauere Untersuchung, insbesondere unter Einbeziehung von IP- und AP-Messungen, Hinweise auf die Bildung von Phenonium-Ionen in der Gasphase liefern wird.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die *Massenspektren* wurden mit einem CH<sub>4</sub>-Massenspektrometer, MAT-Bremen, bei einer Ionenquellentemperatur von 250°C und mit einem auf 150°C beheizten Vorratsbehälter aufgenommen. *p*-Amino-phenyläthylbromid wurde als Hydrobromid mit Hilfe eines direkten Einlaßsystems gemessen. Bei der Messung des thermisch empfindlichen Cyclooctatrienylbromids und des Benzylbromids wurde die Temperatur der Ionenquelle und des Einlaßbehälters auf etwa 80°C herabgesetzt.

Die *IP- und AP-Messungen* wurden mit dem gleichen Gerät unter den oben angegebenen Bedingungen durchgeführt, jedoch wurde der Elektronenstrom von 40  $\mu$ A auf 20  $\mu$ A herabgesetzt. Als Standard wurde Benzol (IP 9,5 eV) gleichzeitig eingelassen. Die auf 30 eV normierten Ionenausbeutekurven wurden im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen und als IP-Differenz zum Benzol der Mittelwert aus den Differenzen bei 1% und 0,1% Ionenstrom benutzt. Zur Messung der IP und AP substituierter  $\beta$ -Phenyläthylbromide wurde als Standard  $\beta$ -Phenyläthylbromid gleichzeitig eingelassen.

Die  $\beta$ -Phenyläthylbromide wurden aus den entsprechenden Alkoholen durch Behandeln mit PBr<sub>3</sub> in Äther hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Die  $\beta$ -Phenyläthylalkohole wurden durch Reduktion der entsprechenden Phenyllessigsäuren erhalten. *p*-Aminophenyläthylbromid-Hydrobromid wurde durch Reduktion der *p*-Nitroverbindung mit Sn und HBr gewonnen und durch Umkristallisieren gereinigt.

1,1-*Didetero-2-phenyl-äthylalkohol* wurde durch Reduktion von Phenyllessigsäure mit LiAlD<sub>4</sub> erhalten. >99% d<sub>2</sub> (mass. spektr. best.)

2,2-*Didetero-2-phenyl-äthylalkohol* wurde durch alkalische Hydrolyse von Benzylcyanid in D<sub>2</sub>O und Reduktion der entstandenen deuterierten Phenyllessigsäure mit LiAlH<sub>4</sub> hergestellt. 92,3% d<sub>2</sub>, 7,7% d<sub>1</sub> (massenspektrometrisch bestimmt).

1,1-2,2-*Tetradetero-2-phenyl-äthylalkohol* analog, jedoch Reduktion mit LiAlD<sub>4</sub>. 90,5% d<sub>4</sub>, 8,7% d<sub>3</sub>, 0,8% d<sub>2</sub> (massenspektrometrisch bestimmt).

2,2-*Didetero-2-(p-chlorophenyl)-äthylalkohol* analog durch alkalische Hydrolyse des *p*-Chlorobenzylcyanids in D<sub>2</sub>O und Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>. 98,0% d<sub>2</sub>, 2,0% d<sub>1</sub> (massenspektrometrisch bestimmt).

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. III. Mitteilung: H. F. Grützmacher und J. Winkler, in Vorbereitung.
2. J. Diekman, J. B. Thomson und C. Djerassi *J. Org. Chem.* **32**, 3905 (1967).
3. N. M. M. Nibbering und T. J. de Boer *Org. Mass. Spectrom.* **2**, 157 (1969).
4. R. H. Shapiro und T. F. Jenkins *Org. Mass. Spectrom.* **2**, 771 (1969).
5. W. J. Richter und W. Vetter *Org. Mass Spectrom.* **2**, 781 (1969).
6. J. B. Farmer, F. P. Lossing, D. G. H. Marsden und C. A. McDowell *J. Chem. Phys.* **24**, 52 (1956).
7. J. M. S. Tait, T. W. Shannon und A. G. Harrison *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4 (1962).
8. F. Meyer und A. G. Harrison *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4757 (1964).
9. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, herausgegeben von E. Lax, Bd. II, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1964.
10. V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev und Ye. L. Frankevich *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*, Edward Arnold, London, 1966.
11. F. Meyer, A. G. Harrison und Zit.<sup>8</sup> *Can. J. Chem.* **42**, 2008 (1964).
12. R. G. Cooks, J. Howe und D. H. Williams *Org. Mass Spectrom.* **2**, 137 (1969).
13. T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone und D. W. Payling *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3978 (1969).
14. R. J. Quelette und B. G. van Leuwen *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7061 (1968).
15. G. A. Olah, M. B. Comisarow und C. J. Kim *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1458 (1968).
16. M. M. Bursley *Org. Mass Spektrom.* **1**, 31 (1968).
17. P. Brown *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2694 (1968).