

Massenspektrometrie instabiler Moleküle, VIII¹⁾

Bildung von Benzofulvenonen bei der Pyrolyse isomerer Hydroxynaphthoesäure-methylester

Hans-Friedrich Grützmacher *) und Jürgen Hübner

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, D-2 Hamburg, Papendamm 6

Eingegangen am 20. November 1972

Bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie von 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-methylester (**2**), 2-Hydroxy-1-naphthoesäure-methylester (**3**) und 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-methylester (**4**) kann mit beträchtlicher Intensität die Substanz $C_{10}H_6O$ ($m/e = 152$) nachgewiesen werden. Ein Produkt mit dem gleichen Ionisationspotential von 8.6 ± 0.1 eV wird auch bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie von Inden-3-carbonsäure-methylester und Inden-2-carbonsäure-methylester gebildet. Bei der Gasphasen-Pyrolyse (ca. $900^\circ C$) mit Methanol als Abfangreagenz entstehen aus **2** und **3** erhebliche Mengen Inden-3-carbonsäure-methylester und aus **4** der Inden-2-carbonsäure-methylester. Dies beweist die Bildung von 1-Benzofulven-8-on (**10**) bei der thermischen Fragmentierung von **2** und **3** und die von 2-Benzofulven-8-on (**11**) bei der von **4**.

Mass Spectrometry of Unstable Molecules, VIII¹⁾. — Formation of Benzofulvenones in the Pyrolysis of Isomeric Methyl Hydroxynaphthoates

A product $C_{10}H_6O$ ($m/e = 142$) has been observed on pyrolysis-mass spectrometry of the methyl esters of 1-hydroxy-2-naphthoic acid (**2**), 2-hydroxy-1-naphthoic acid (**3**), and 2-hydroxy-3-naphthoic acid (**4**). A product having the same ionization potential of 8.6 ± 0.1 eV is also formed on pyrolysis-mass spectrometry of the methyl esters of indene-3-carboxylic acid and indene-2-carboxylic acid. Preparative gas-phase pyrolysis of **2** and **3** gives the methyl ester of indene-3-carboxylic acid in appreciable amounts, while **4** yields methyl indene-2-carboxylate. Thermal fragmentation of **2** and **3** to 1-benzofulven-8-one (**10**) and of **4** to 2-benzofulven-8-one (**11**) is thus proved.

In einer früheren Untersuchung²⁾ wurde gezeigt, daß Salicylsäure-methylester (**1**) und andere geeignete *ortho*-substituierte Benzolderivate^{2,3)} bei der Pyrolyse im Hochvakuum als Hauptprodukt Fulven-6-on liefern, das mit Methanol als Dimeres des Cyclopentadiencarbonsäure-methylesters abgefangen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob die Pyrolyse von *o*-Hydroxynaphthoesäure-methyl-

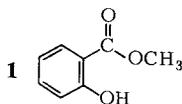
*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹⁾ VII. Mitteilung: Hans-Friedrich Grützmacher und Jürgen Hübner, Tetrahedron Lett. 1971, 1455.

²⁾ H. F. Grützmacher und J. Hübner, Liebigs Ann. Chem. 748, 154 (1971).

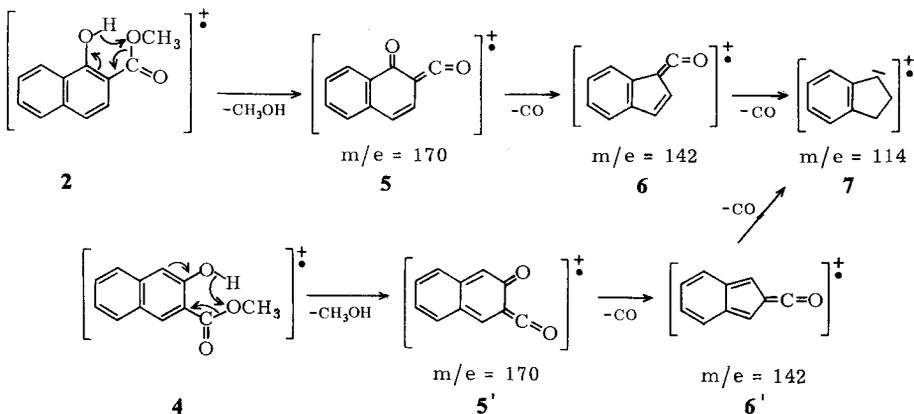
³⁾ D. C. De Jough und D. A. Brent, J. Org. Chem. 35, 4204 (1970).

estern analog zu Benzofulvenonen führt, nachdem bereits bei der Gasphasenpyrolyse von 1,2-Dinitronaphthalin die Bildung einer Verbindung $C_{10}H_6O$ (Mol.-Masse 142) beobachtet worden war⁴⁾.



Pyrolyse-Massenspektrometrie

Die bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommenen Massenspektren (Daten in Tabelle 1) von 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-methylester (**2**), 2-Hydroxy-1-naphthoesäure-methylester (**3**) und 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-methylester (**4**) zeigen die erwarteten Abbaureaktionen der Molekül-Ionen. Bei allen drei Verbindungen wird im ersten Reaktionsschritt aufgrund eines *ortho*-Effekts Methanol zu den Ionen $m/e = 170$ abgespalten, die in zwei folgenden Schritten je einmal CO zu den Ionen $m/e = 142$ und 114 verlieren. Die leichte Eliminierung von Methanol wird verständlich, wenn für **2–4** wie für **1** als Fragmentierungsmechanismus⁵⁾ eine cyclische Elektronenverschiebung in den Molekül-Ionen angenommen wird, die unter H-Wanderung zu den Ionen **5–7** führt. Damit stimmt überein, daß bei **4** die Bildung von **5'** wegen der geringeren Stabilität weniger begünstigt ist (vgl. Abbildung 1a–c).



Die durch den Elektronenstoß ausgelöste Fragmentierung von **2**, **3** und **4** kann bis auf die Methanolabspaltung unterdrückt werden, wenn die Elektronenenergie auf 12 eV herabgesetzt wird (Abbildung 1a–c). Wird unter diesen Bedingungen der Pyrolysereaktor vor der Ionenquelle des Massenspektrometers⁶⁾ auf ca. 900°C geheizt, so erhält man die in Abbildung 1d–f wiedergegebenen Pyrolysespektren. Die einsetzende thermische Fragmentierung von **2–4** macht sich durch ein Absinken der absoluten Intensität der Peaks bei den Massenzahlen $m/e = 202$ und 270 bemerkbar, allerdings in stark unterschiedlichem Ausmaß. Bei **2** und **3** sinkt die Intensität dieser Peaks auf 35–40% des Ausgangswerts, während bei **4** nur eine Abnahme auf etwa 70% beobachtet wird. Verbindung **4** ist offenbar thermisch deutlich stabiler als **2** und **3**.

⁴⁾ H. F. Grützmaier und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **733**, 88 (1970).

⁵⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, 1. Aufl., S. 199, Holden-Day, San Francisco 1967.

Tabelle 1. 70-eV-Massenspektren der *o*-Hydroxynaphthoesäure-methylester
¹³C-korrigiert; angegeben sind nur Peaks mit einer relativen Intensität von > 3%.

m/e	Ion	aus 2	aus 3	aus 4
63	C ₁₀ H ₆ 2 ⁺	3.8	4.0	6.1
71	C ₁₀ H ₆ O ₂ ⁺	5.0	3.6	12.1
85	C ₁₁ H ₆ O ₂ 2 ⁺	5.8	3.0	8.4
101	M ²⁺	2.1	3.3	5.5
113	C ₉ H ₅ ⁺	5.6	4.8	6.8
114	C ₉ H ₆ ⁺	34.6	25.5	22.1
115	C ₉ H ₇ ⁺	7.0	7.5	11.0
142	C ₁₀ H ₆ O ⁺	5.2	14.1	42.1
143	C ₁₀ H ₇ O ⁺	<3	3.7	<3
170	C ₁₁ H ₆ O ₂ ⁺	100	100	100
171	C ₁₁ H ₇ O ₂ ⁺	6.7	6.4	7.4
202	M ⁺	30.8	44.5	68.0

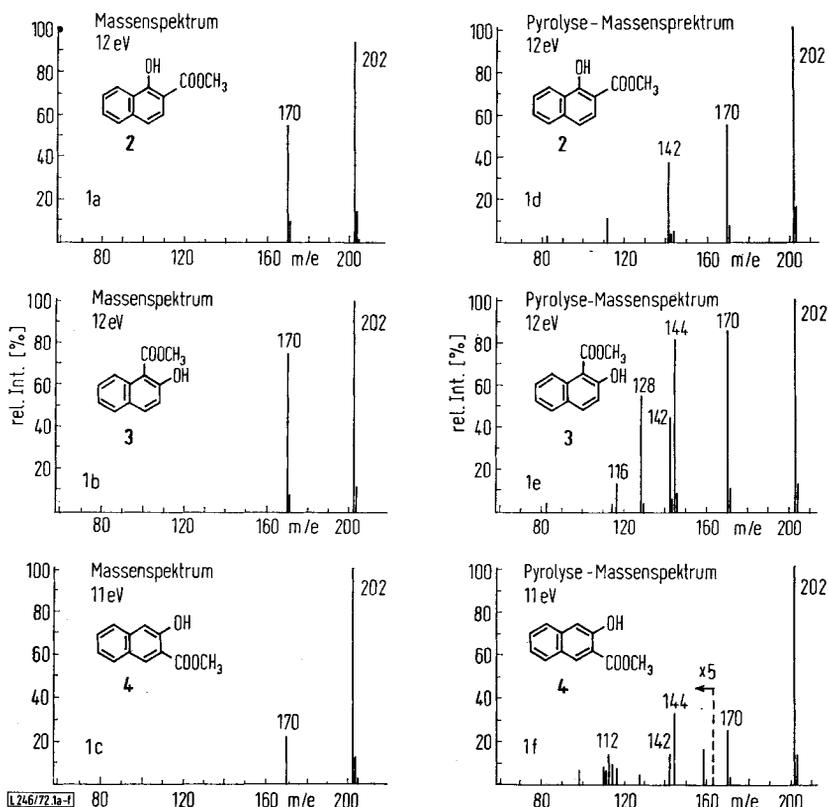


Abbildung 1a–1f. 1a–c (links): Niedervolt-Massenspektren und 1d–f (rechts): Pyrolyse-Massenspektren der Hydroxynaphthoesäure-methylester
 1a und 1d: 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-methylester (2);
 1b und 1e: 2-Hydroxy-1-naphthoesäure-methylester (3);
 1c und 1f: 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-methylester (4).

Bei **2** verläuft die Pyrolyse relativ einheitlich und in guten Ausbeuten zu einem Produkt mit $m/e = 142$, der Mol.-Masse des gesuchten Benzofulvenons. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge Naphthol mit $m/e = 144$. Bei **3** ist das Produkt mit Massenzahl 142 ebenfalls in größerer Menge vorhanden, vorwiegend wird jedoch Naphthol ($m/e = 144$) gebildet neben beträchtlichen Mengen Naphthalin ($m/e = 128$; durch H_2 -Anlagerung an Dehydronaphthalin⁴⁾) und Inden ($m/e = 116$). Die Pyrolyse von **4** verläuft dagegen uneinheitlich, und das gesuchte Produkt ($m/e = 142$) entsteht nur in geringer Menge. Hauptprodukte sind Naphthol ($m/e = 144$) und ein Produkt der Massenzahl 158, wahrscheinlich 2,3-Naphthochinon.

Zur Charakterisierung wurde von den Pyrolyseprodukten der Massenzahl 142 jeweils das Ionisationspotential bestimmt (Tabelle 2). Außerdem wurden unter den gleichen Bedingungen Inden-3-carbonsäure-methylester (**8**) und Inden-2-carbonsäure-methylester (**9**) pyrolysiert, in der Erwartung, daß aus **8** und **9** durch Abspaltung von Methanol ebenfalls Benzofulvenone entstehen. In der Tat liefert das Pyrolysespektrum von **8** zwei Peaks beträchtlicher Intensität bei $m/e = 116$ (Inden) und $m/e = 142$. Verbindung **9** ist thermisch erheblich stabiler und ergibt neben Inden nur wenig Produkt der Massenzahl 142. Die Ionisationspotentiale der Pyrolyseprodukte mit $m/e = 142$ von **8** und **9** sind gleichfalls in Tabelle 2 aufgeführt. Man erkennt, daß die Ionisationspotentiale der Produkte mit der Massenzahl 142 verschiedenen Ursprungs innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Wert (8.6 ± 0.1 eV) besitzen. Dies spricht dafür, daß aus **2**–**4** sowie aus **8** und **9** die gleichen oder sehr ähnliche Verbindungen der Bruttozusammensetzung $C_{10}H_6O$ entstehen.

Tabelle 2. Ionisationspotentiale von $C_{10}H_6O$

Verbindung	Ionisationspotential [eV]
2	8.65 ± 0.1
3	8.66 ± 0.1
4	8.67 ± 0.1
8	8.57 ± 0.1
9	8.67 ± 0.1

Präparative Pyrolyse

Zum chemischen Nachweis der Bildung von Benzofulvenonen bei der Gasphasen-Pyrolyse von **2**–**4** wurde, entsprechend dem Verfahren bei **1**²⁾, im präparativen Maßstab eine Pyrolyse bei ca. $900^\circ C$ in einem mit Methanol angereicherten N_2 -Strom vorgenommen. Die Pyrolyseprodukte wurden zunächst in Kühlfallen ausgefroren, anschließend destilliert und gaschromatographisch analysiert.

Die Zusammensetzung der Pyrolysate schwankte innerhalb der Versuchsreihen; es wurden jedoch keine Versuche zur Standardisierung und Optimierung unternommen. Die Pyrolysate lieferten neben wenig nicht destillierbarem Rückstand ein Destillat, das zu etwa 50% aus nicht umgesetzter Ausgangsverbindung bestand. Die übrigen Hauptbestandteile sind für **2**, **3** und **4** in Tabelle 3 angegeben.

Die identifizierten Produkte entsprechen denen der Pyrolyse-Massenspektrometrie, wobei die Indencarbonsäure-methylester **8** und **9** durch Addition von Methanol an intermediär gebildete Benzofulvenone **10** und **11** entstanden sind (Schema 1).

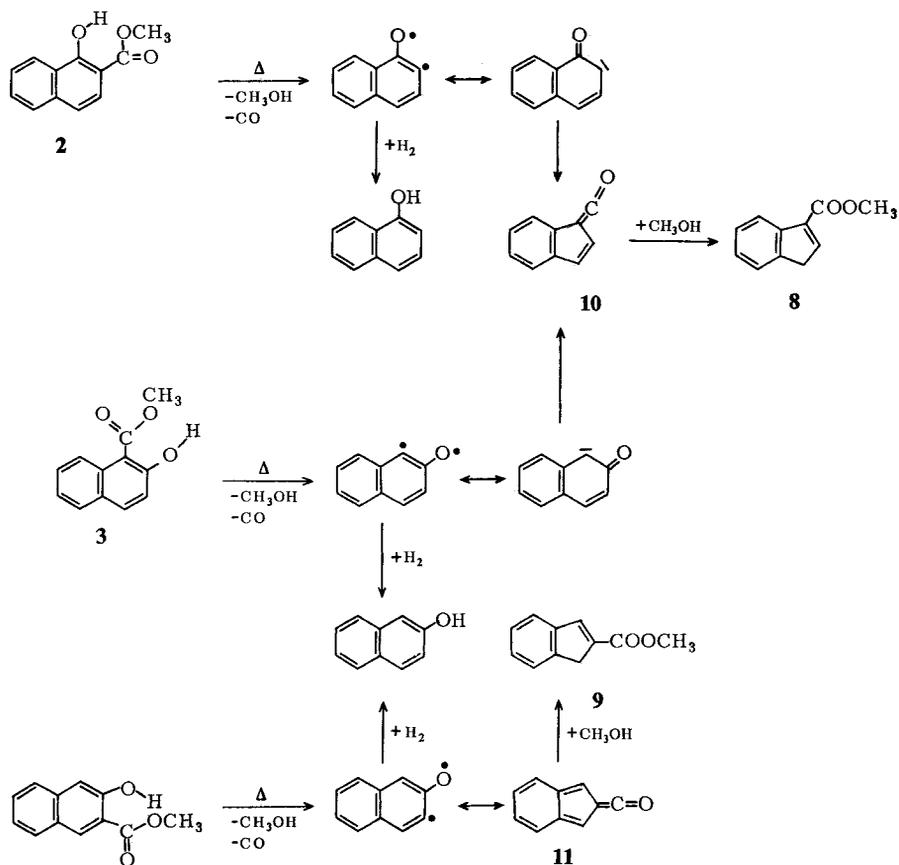
Tabelle 3. Pyrolyse-Produkte der *o*-Hydroxynaphthoesäure-methylester in % der umgesetzten Ausgangsverbindung (Abfangreagenz: Methanol)

Pyrolyse-Produkt	aus 2	aus 3	aus 4
Inden	14	17	51
Naphthalin	9	18	18
Inden-3-carbonsäure-methylester	67	37	0
Inden-2-carbonsäure-methylester	0	0	14
α -Naphthol	5	0	0
β -Naphthol	0	18	5

Diskussion

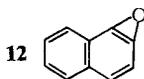
Sowohl die Pyrolyse-Massenspektrometrie als auch die Pyrolyse im präparativen Maßstab mit Methanol als Abfangreagenz zeigen, daß bei der thermischen Fragmentierung der Hydroxynaphthoesäure-methylester, in Analogie zum Verhalten der Salicylsäureester²⁾, die Benzofulvenone **10** und **11** entstehen. Die bei **2**, **3** und **4** auftretenden Fragmentierungswege sind im Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1



Es gelingt nicht, mit Hilfe der Ionisationspotentiale bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie zwischen dem 1-Benzofulven-8-on (**10**) und dem isomeren 2-Benzofulven-8-on (**11**) zu unterscheiden. Für beide wird das gleiche Ionisationspotential von 8.6 ± 0.1 eV gemessen. Die Isolierung von **8** bei der präparativen Pyrolyse von **2** und **3** sowie von **9** bei der von **4** beweist jedoch, daß aus **2** und **3** das Benzofulvenon **10** und aus **4** das Isomere **11** entstehen. Dabei verläuft die thermische Fragmentierung von **2** sowohl bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie als auch bei der präparativen Pyrolyse einheitlich, während **4** unter den Bedingungen beider Methoden stärker zu anderen Produkten abgebaut wird.

Die ausschließliche Bildung von α -Naphthol aus **2** und β -Naphthol aus **3** weist darauf hin, daß bei der Pyrolyse dieser Hydroxynaphthoesäure-ester, wie bei **1**²⁾, primär Diradikale entstehen, die durch Anlagerung von Wasserstoff in Naphthole übergeführt oder über Ketocarbene analog zur Wolff-Umlagerung in die Benzofulvenone **10** und **11** umgelagert werden. Die intermediäre Bildung des 1,2-Dehydronaphthalin-1,2-oxids **12** bei der Pyrolyse von **2** oder **3** unter diesen Bedingungen kann ausgeschlossen werden, weil die Öffnung des Epoxidringes und die Anlagerung von Wasserstoff bei **2** und **3** gleichermaßen zu einem Gemisch von α - und β -Naphthol führen sollten.



Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem SM1-B-Massenspektrometer (Varian MAT) bei 70 eV und direkter Probeneinführung aufgenommen; Ionenquellentemperatur 250°C, Proben temperatur 20–30°C. — Die Pyrolyse-Massenspektrometrie wurde mit einer bereits beschriebenen Kombination von Pyrolyse-Reaktor und Massenspektrometer, Typ Atlas MAT IS⁶⁾, durchgeführt. — Die Ionisationspotentiale wurden mit einer Fox-Ionenquelle nach der „Retarding Potential Difference“-Methode mit Argon als Eichgas bestimmt.

Für die Gasphasen-Pyrolyse im präparativen Maßstab wurde die bereits in Lit.²⁾ beschriebene Apparatur unter den dort angegebenen Bedingungen benutzt.

Die gaschromatographische Trennung und Identifizierung erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gaschromatograph F 6, an Polyphenyläther- oder Polypropylenglykol-Kapillarsäulen. Zur Identifizierung der Naphthole wurden deren Trimethylsilyläther untersucht. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Die Methylester der *o*-Hydroxynaphthoesäuren und der Indencarbonsäuren wurden nach Standardmethoden durch Veresterung mit Methanol oder Umsetzung mit Diazomethan erhalten. 2-Hydroxy-3-naphthoesäure ist käuflich, 2-Hydroxy-1-naphthoesäure⁷⁾, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure⁷⁾, 2-Indencarbonsäure⁸⁾ und 3-Indencarbonsäure⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Alle Substanzen wurden massenspektrometrisch und gaschromatographisch auf ihre Reinheit überprüft.

⁶⁾ H. F. Grützmaier und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **705**, 81 (1967).

⁷⁾ W. Hüchel und E. Goth, Chem. Ber. **57**, 1289 (1924).

⁸⁾ R. Graf, Liebigs Ann. Chem. **661**, 142 (1963).

⁹⁾ H. Normant und B. Angelo, Bull. Soc. chim. Fr. **27**, 357 (1960).