

MASSENSPEKTROMETRIE INSTABILER MOLEKÜLE VII ¹⁾

THERMISCHE BILDUNG VON FULVEN-6-ON DURCH ZWEIFACHE RINGVERENGUNG
VON 3-BROMTROPOLON

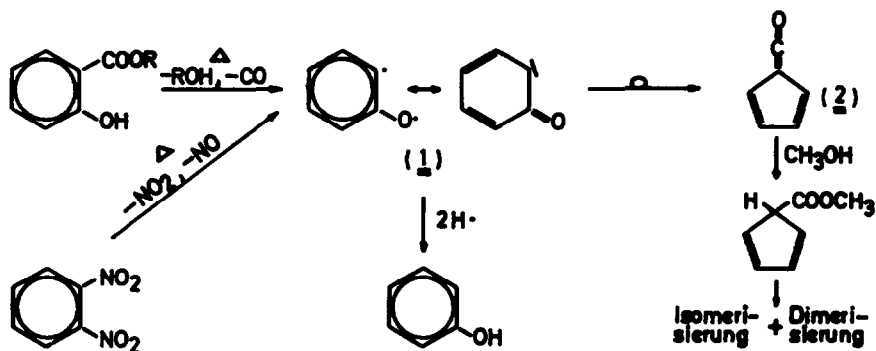
H. F. Grützmacher und J. Hübner

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg

(Received in Germany 16 March 1971; received in UK for publication 30 March 1971)

Salicylsäureester, 1,2-Dinitrobenzol und andere 1,2-disubstituierte sauerstoffhaltige Benzolderivate liefern ein instabiles Molekül C_6H_4O unter den Bedingungen der Pyrolyse-Massenspektrometrie als Pyrolyse-Hauptprodukt ^{1), 2)},

Es wurde gezeigt, daß C_6H_4O mit Fulven-6-on (2) identisch ist und durch eine Valenzisomerisierung nach Art einer WOLFF-Umlagerung aus dem primär gebildeten Biradikal bzw. Ketocarben (1) entsteht. (1) wird zusätzlich durch Wasserstoffanlagerung in Phenol überführt, (2) kann bei präparativen Pyrolyseversuchen mit Methanol als Dimeres des Cyclopentadien-carbonsäure-methylesters in guter Ausbeute abgefangen werden.



Bei dem benutzten Verfahren erfolgt die Pyrolyse bei 10^{-5} bis 10^{-4} Torr in einer Quarzkapillare bei etwa $900^{\circ}C$ vor der Ionenquelle eines Massenspektrometers. Moleküle der Ausgangsverbindung sowie der Primär- und Sekundärprodukte der Pyrolyse werden in der Ionenquelle ionisiert und im "Pyrolyse-Massenspektrum" registriert.

Nachträgliche Elektronenstoß-Fragmentierungen werden durch niedrige Elektronenenergien unterdrückt. Zum Nachweis der Pyrolyseprodukte werden "Pyrolyse-Massenspektrum" und bei gleicher Elektronenenergie aufgenommenes Massenspektrum der Verbindung gegenübergestellt.

Abb. 1a und 1b zeigen Pyrolyse-Massenspektrum (12 eV) und Massenspektrum (12 eV) von Bromtropolon. Mit großer Intensität treten im Pyrolyse-Massenspektrum Peaks der Massenzahlen (MZ) 92, 94 und 172/174 auf, die Molekülionen von Pyrolyseprodukten entsprechen. Das Ionisationspotential (IP) des Produktes der MZ 92 stimmt mit $8,99 \pm 0,1$ eV gut mit dem Wert überein, der für C_6H_4O bei der Pyrolyse von Salicylsäureestern gemessen wurde ¹⁾. Für das Produkt der MZ 172 wurde ein IP von $9,04 \pm 0,1$ eV gefunden, in guter Übereinstimmung mit einem für 2-Bromphenol gemessenen IP von $9,09 \pm 0,1$ eV. Gesonderte Versuche ergaben, daß auch die Gasphasenpyrolyse von 2-Bromphenol zu C_6H_4O führt ³⁾. Die Gasphasenpyrolyse von 3-Bromtropolon im präparativen Maßstab im N_2 -Strom mit Methanol als Abfangreagenz bei 30 Torr und ca. $900^\circ C$ liefert die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte.

Tabelle 1 : Pyrolyseprodukte des 3-Bromtropolons

Identifizierte Produkte	rel. Ausbeute (in %)
Phenol	10,3
Dicyclopentadien-dicarbonsäure-dimethylester	54,2
2-Bromphenol	35,5

Die Identifizierung der Pyrolyseprodukte erfolgte durch Gaschromatographie an 25 m Kapillarsäulen (Polyphenyläther, He-Strom 1 ml/min., $150^\circ C$) und Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß die Pyrolyse von 3-Bromtropolon durch thermische Eliminierung von CO und HBr zum instabilen Molekül C_6H_4O (MZ 92) führt. Dieses Molekül tritt zunächst wieder in einer Struktur (1) mit dem Ringgerüst des Benzols auf, in der es zu Phenol (MZ 94) hydriert werden kann. Die anschließende zweite Ringverengung führt in einer Valenzisomerisierung zum Fulven-6-on (2), das mit Methanol zu Cyclopentadien(1,3)-carbonsäure(5)-methylester reagiert.

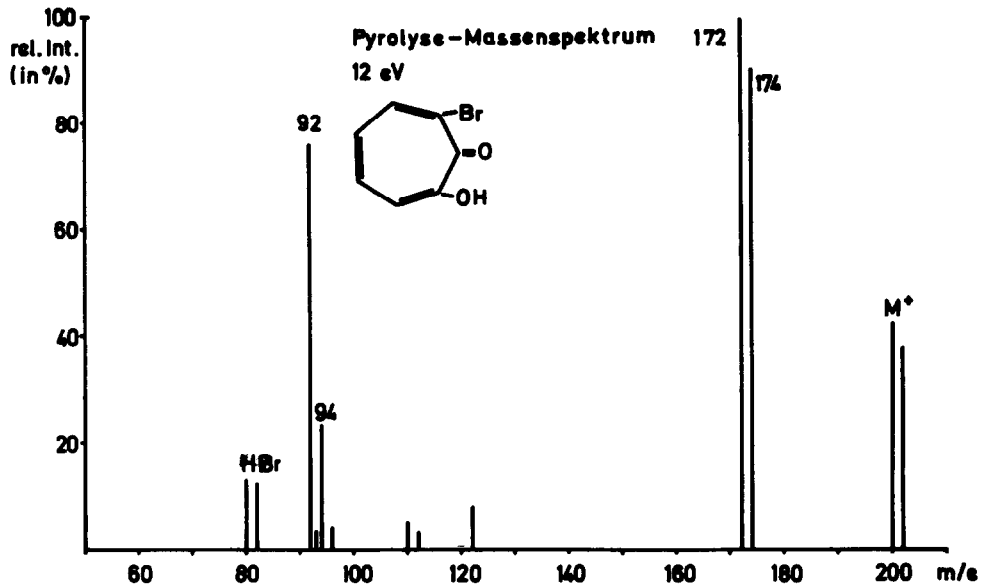


Abbildung 1a) Pyrolyse-Massenspektrum des 3-Bromtropolons

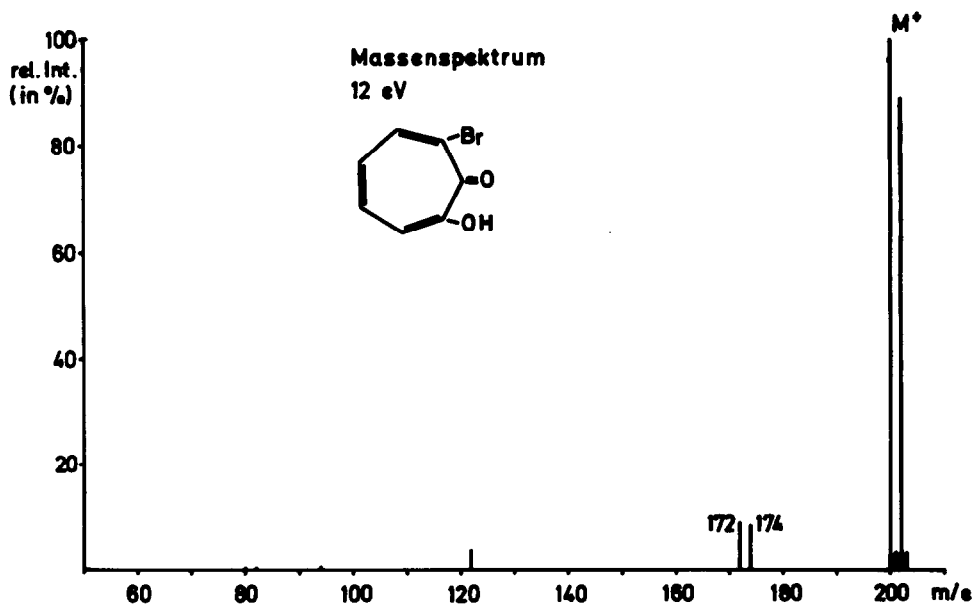
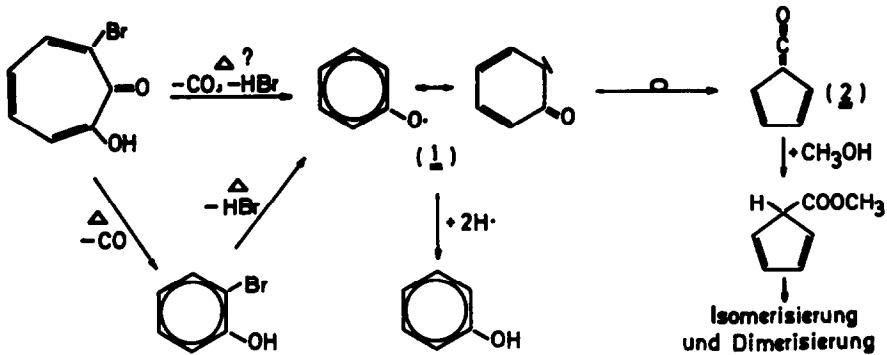


Abbildung 1b) Massenspektrum des 3-Bromtropolons

Wie die Ergebnisse der Pyrolyse von 3-Bromtropolon und 2-Bromphenol zeigen, muß die Reaktion zumindest teilweise über 2-Bromphenol (MZ 172/174) führen. Ob auch eine gleichzeitige Abspaltung von CO und HBr möglich ist, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.



In Analogie zur pyrolytischen Fragmentierung von 3-Bromtropolon führt die Pyrolyse von 3-Cyantropolon ebenfalls zum instabilen Molekül C_6H_4O . Auch hier verläuft die Reaktion zumindest teilweise über 2-Cyanphenol, das als eines der Pyrolyse-Hauptprodukte auftritt.

Literatur

- 1) VI. Mitteilung H. F. Grützmacher und J. Hübner,
Liebigs Ann. Chem., im Druck
- 2) D. C. DeJongh und D. A. Brent,
International Triennial Mass Spectrometry Conference, Brussels 1970
- 3) J. Hübner,
Dissertation, Universität Hamburg 1971.