

Massenspektrometrie instabiler organischer Moleküle, I

## Ionisationspotential und Bildungsenthalpie von Dehydrobenzol

von Hans-Friedrich Grützmacher und Joachim Lohmann

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, der Universität Hamburg

Eingegangen am 3. Dezember 1966

Dehydrobenzol wird in einem Reaktor, der an die Ionenquelle eines Massenspektrometers angeschlossen ist, durch Pyrolyse bei  $10^{-5}$  Torr aus *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen. Das durch Elektronenstoß nach der RPD-Methode bestimmte Ionisationspotential von Dehydrobenzol liegt 0.25 eV über dem von Benzol. — Die Bildung von  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen aus Benzol-Derivaten und Polyenen wird diskutiert. Durch Vergleich der Bildungsenthalpien wird gezeigt, daß aus Dijodbenzol, Phthalsäureanhydrid und Naphthochinon cyclische  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen entstehen, deren Bildungsenthalpie  $336 \pm 3$  kcal je Mol beträgt. Daraus wird die Bildungsenthalpie von Dehydrobenzol zu  $118 \pm 5$  kcal/Mol berechnet.

Massenspektrometer eignen sich gut zum Nachweis instabiler Moleküle und Radikale in der Gasphase.

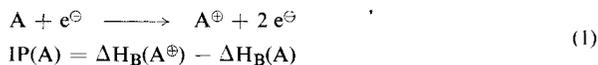
Die instabile Verbindung wird durch eine pyrolytische oder photolytische Reaktion aus einer geeigneten Vorstufe kurz vor oder direkt in der Ionenquelle eines Massenspektrometers erzeugt, so daß die Zeit zwischen Bildung und Ionisation kleiner wird als die mittlere Lebensdauer des instabilen Moleküls.

Der Nachweis erfolgt durch Messung von Ionen mit der *Massenzahl* (abgekürzt MZ) des instabilen Moleküls und durch Bestimmung des *Ionisationspotentials* dieser Ionen (abgekürzt IP).

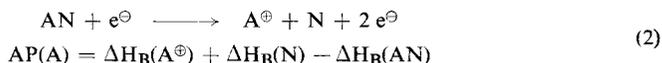
Eine IP-Messung ist zum eindeutigen Nachweis erforderlich, weil thermische und Elektronenstoß-Fragmentierungen der Vorstufen einen ähnlichen Verlauf nehmen. Das bei größeren Elektronenenergien aufgenommene Massenspektrum der Vorstufe besitzt daher einen großen Peak der MZ des instabilen Moleküls, der durch Fragment-Ionen entsteht. Verschiebungen der relativen Intensitäten der Peaks beim Einschalten des Pyrolyse-Reaktors, z. B. eine Intensitätsabnahme des Molekül-Peaks der Vorstufe und eine entsprechende Intensitätszunahme der Fragment-Peaks, können durch die Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums entstehen<sup>1)</sup> und reichen daher für einen Nachweis nicht aus. Durch Herabsetzen der Elektronenenergie auf 7–12 eV, dem Bereich der IP organischer Moleküle, kann die Elektronenstoß-Fragmentierung der Vorstufe unterdrückt werden.

<sup>1)</sup> G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, Liebigs Ann. Chem. 690, 1 (1966).

Das IP eines Moleküls A entspricht der Reaktionsenthalpie der in Gleichung (1) angeführten Reaktion:



Für die Bildung eines Fragment-Ions  $A^{\oplus}$  gleicher Masse und Struktur aus einem Molekül AN ist außer zur Ionisation auch für Bindungsspaltungen Energie notwendig. Die Reaktionsenthalpie der in Gleichung (2) angeführten Reaktion kann durch das appearance-Potential (abgekürzt AP) des Fragment-Ions  $A^{\oplus}$  bestimmt werden:



Das IP eines instabilen Moleküls A ist daher kleiner als das AP des entsprechenden Fragment-Ions im Massenspektrum der Vorstufe, so daß eine eindeutige Unterscheidung zwischen instabilem Molekül-Ion und Fragment-Ion möglich ist. Mit Hilfe von  $IP(A)$  kann nach Gleichung (1) die Bildungsenthalpie des instabilen Moleküls,  $\Delta H_B(A)$ , berechnet werden. Dazu muß in gesonderten Experimenten massenspektrometrisch die Bildungsenthalpie des Ions  $A^{\oplus}$ ,  $\Delta H_B(A^{\oplus})$ , von Molekülen des Typs AN bestimmt werden, von denen die Bildungsenthalpie  $\Delta H_B(AN)$  und die Bildungsenthalpie der neutralen Fragmente,  $\Delta H_B(N)$ , bekannt sind.

## Ergebnisse

Dehydrobenzol ist in der Gasphase bereits mehrfach durch chemische und physikalische Methoden nachgewiesen worden<sup>2-7</sup>. *Fisher* und *Lossing*<sup>8</sup>) haben das  $IP(\text{Dehydrobenzol})$  massenspektrometrisch durch Pyrolyse von *o*-Dijod-benzol bestimmt.

Wir haben das Ionisationspotential von Dehydrobenzol [ $IP(\text{Dehydrobenzol})$ ] erneut gemessen und durch AP-Messungen auch  $\Delta H_B(\text{Dehydrobenzol})$  ermittelt. Für unsere Versuche boten sich 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd, Phthalsäureperanhydrid und *o,o'*-Dijod-diphenylquecksilber als geeignete Dehydrobenzol-Vorstufen an.

Die Bildung von Dehydrobenzol bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen ist durch chemische Abfangreaktionen gesichert<sup>2</sup>).

Diese Vorstufen sind feste Verbindungen geringer Flüchtigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzen oder explodieren. Es gelingt nicht, sie bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  Torr, dem Druck in den Einlaßbehältern eines Massenspektrometers, unzersetzt zu verdampfen oder

<sup>2</sup>) G. Wittig und H. F. Ebel, Liebigs Ann. Chem. **650**, 20 (1961).

<sup>3</sup>) H. F. Ebel und R. W. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **673**, 1 (1964).

<sup>4</sup>) R. S. Berry, G. N. Spokes und R. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5240 (1960).

<sup>5</sup>) R. S. Berry, G. N. Spokes und R. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3570 (1962).

<sup>6</sup>) M. E. Schafer und R. S. Berry, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4497 (1965).

<sup>7</sup>) H. Günther, Chem. Ber. **96**, 1901 (1963).

<sup>8</sup>) I. P. Fisher und F. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1018 (1963).

sie im Argon-Strom mit einer für massenspektrometrische Messungen hinreichenden Konzentration zu transportieren. Wir haben daher an die Ionenquelle des Massenspektrometers ein Einlaßsystem angeschlossen, in dem die Substanzen bei einem Druck von ca.  $10^{-5}$  Torr verdampft und pyrolysiert werden.

Versuche mit abgeschaltetem Pyrolyse-Reaktor ergaben, daß selbst unter diesen schonenden Bedingungen 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxid nicht unzersetzt in die Ionenquelle gelangt. Auch bei Versuchen mit Phthalsäureperanhydrid traten Schwierigkeiten auf, weil die Messungen stets durch Spuren von Phthalsäureanhydrid verfälscht wurden. Phthalsäureanhydrid soll bei der Pyrolyse gleichfalls Dehydrobenzol bilden<sup>9)</sup>; es gelang uns jedoch nicht, bei geheiztem Reaktor Dehydrobenzol neben einer Anzahl von Zersetzungsprodukten des Phthalsäureanhydrids im Massenspektrum eindeutig nachzuweisen.

Gute Ergebnisse wurden mit *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber erzielt, das bei 70–80° langsam durch die Quarzkapillare des Reaktors in die Ionenquelle diffundiert. Abb. 1 zeigt das Massenspektrum dieser Substanz, aufgenommen mit einer Elektronen-

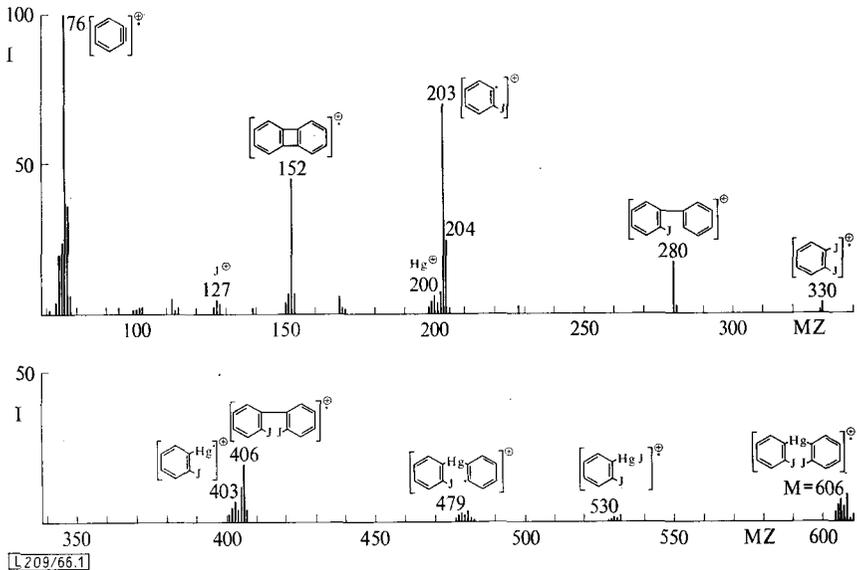


Abbildung 1. Massenspektrum von *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber bei 70 eV  
( $I$  = relative Intensität)

energie von 70 eV. Wie erwartet, entsteht der Hauptpeak durch  $\text{C}_6\text{H}_4^{\oplus}$ -Ionen, deren AP etwa 13 eV beträgt. Im 12-eV-Massenspektrum sind daher zwischen  $MZ$  60 und  $MZ$  220 nur kleine Peaks bei den  $MZ$  94, 152 und 198–204 vorhanden, aber kein

<sup>9)</sup> E. K. Fields und S. Meyerson, J. Amer. chem. Soc. **88**, 21 (1966).

Peak der MZ 76. Die kleinen Peaks in dem angeführten Massenbereich können den Molekül-Ionen von Phenol, Biphenylen, Quecksilber und Jodbenzol zugeordnet werden, die durch geringfügige Zersetzung von *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber an heißen Teilen der Ionenquelle entstehen. Mit einem auf ca. 800° geheiztem Reaktor wird bei 12 eV das in Abb. 2 gezeigte Massenspektrum aufgenommen. Es enthält neben Peaks bei den oben angeführten MZ, deren Intensität aber beträchtlich gestiegen ist, größere Peaks bei den MZ 76, 78, 128, 154 und 178. Vergrößert man den

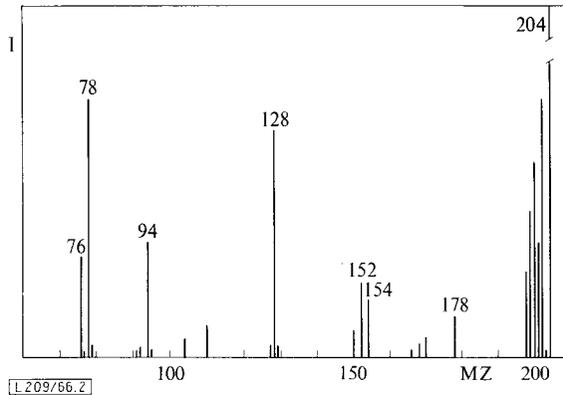


Abbildung 2. Massenspektrum der Pyrolyseprodukte von *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber bei 800° und 12 eV (I = Intensität)

Abstand zwischen der geheizten Zone des Reaktors und der Ionenquelle von 1 auf 5.5 cm, so nimmt die Intensität des Peaks MZ 76 stark ab, während die der übrigen Peaks wenig beeinflusst wird. Dieser Versuch zeigt, daß die Ionen MZ 76 durch Ionisation einer instabilen Substanz entstehen, deren *mittlere Lebensdauer* unter den Versuchsbedingungen auf einige hundert  $\mu$ Sek. geschätzt wurde.

Unter vergleichbaren Bedingungen haben *Berry* und Mitarbeiter<sup>10)</sup> für Dehydrobenzol eine mittlere Lebensdauer von 200  $\mu$ Sek. gemessen.

Für die Ionen MZ 76 wurden IP-Messungen durchgeführt, auf eine Untersuchung der übrigen Ionen wurde verzichtet. Sie können, außer den bereits angeführten Verbindungen, den Molekül-Ionen von Benzol (MZ 78), Naphthalin (MZ 128), Biphenyl (MZ 154) und Anthracen oder Phenanthren (MZ 178) entsprechen.

Das IP(Dehydrobenzol) wurde nach dem „retarding potential difference“-Verfahren (RPD-Verfahren) von *Schiff*<sup>11)</sup> mit Benzol als Bezugssubstanz zur Eichung der

<sup>10)</sup> R. S. Berry, J. Clardy und M. E. Schafer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2738 (1964).

<sup>11)</sup> H. J. Schiff und G. G. Cloutier, J. chem. Physics **31**, 793 (1959).

Elektronenenergie gemessen. Abb. 3 gibt die Ionenausbeute-Kurve der Ionen MZ 76 wieder. Die Differenz zwischen IP(Dehydrobenzol) und IP(Benzol) beträgt 0.25 eV.

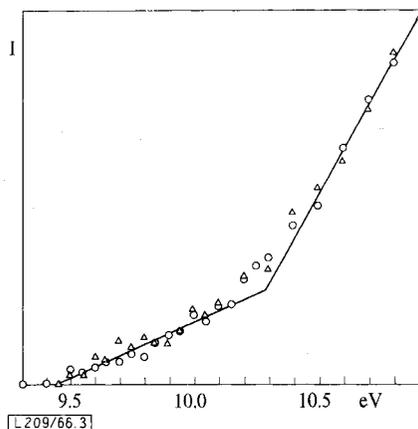


Abbildung 3. Ionenausbeute-Kurve der Ionen MZ 76 aus dem Massenspektrum der Pyrolyseprodukte von *o.o'*-Dijod-diphenylquecksilber ( $I =$  Intensität)

$\triangle = 1.$  Messung

$\circ = 2.$  Messung

Die IP und AP der übrigen in dieser Arbeit untersuchten Ionen wurden nach der RPD-Methode von Fox<sup>12)</sup> bestimmt (Tabelle 1). In Tabelle 2 sind Werte für  $\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus})$  zusammengestellt, die sich aus unseren und aus Messungen von Momigny<sup>13)</sup> ergeben. In Tabelle 2 sind auch die Zerfallsreaktionen aufgeführt, die den Berechnungen zugrundegelegt wurden. Die Bildungsenthalpien der Ausgangssubstanzen und neutralen Fragmente wurden der Literatur<sup>14–19)</sup> entnommen bzw. für Hexen-(3)-diin-(1.5) nach der Methode von Klages und Franklin<sup>20)</sup> berechnet.

12) R. E. Fox, Rev. sci. Instruments **26**, 1101 (1955) [C. A. **51**, 6345 (1957)].

13) J. Momigny, Mem. Soc. Roy. Sci. (Liège), V. Ser., Bd. XIII, S. 5 (1966) [C. A. **65**, 8137 (1966)].

14) Landoldt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/4, S. 15, 179, Springer-Verlag, Berlin 1961.

15) C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 37. Aufl., Chem. Rubber Co., Cleveland 1955, S. 1756.

16) T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, 2. Aufl., Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 233.

17) L. Smith, Acta chem. scand. **10**, 884 (1956).

18) J. D. Cox, Tetrahedron [London] **18**, 1337 (1962), und zwar S. 1342.

19) A. Magnus, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **9**, 141 (1956).

20) Entnommen aus G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, New York 1955, S. 88, 94.

Tabelle 1. Ionisations-(IP) und appearance-Potentiale (AP) von  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen

Ausgangsmolekül (AN)	$\Delta H_B(AN)$ [kcal/Mol]	AP [eV]
Hexen-(3)-diin-(1.5)	+125.6 <sup>20)</sup>	9.60
Phthalsäuredimethylester	-145.4 <sup>15)</sup>	14.73
<i>o</i> -Dijod-benzol	+60.0 <sup>18)</sup>	13.61
<i>m</i> -Dijod-benzol	+54.6 <sup>17)</sup>	13.40
<i>p</i> -Dijod-benzol	+53.3 <sup>17)</sup>	13.83
Phthalsäureanhydrid	-90.3 <sup>14)</sup>	13.24
1.4-Naphthochinon	-26.3 <sup>19)</sup>	15.70

Tabelle 2. Bildungsreaktionen und Bildungsenthalpien von  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen

Bildungsreaktion	$\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus})$ [kcal/Mol]
$CH \equiv C - CH = CH - C \equiv CH \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus}$	347 ± 5
$CH \equiv C - C \equiv C - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	345.5 ± 3 <sup>13)</sup>
$CH \equiv C - CH_2 - C \equiv C - CH_3 \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	348.9 ± 3 <sup>13)</sup>
$CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3 \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	347.5 ± 3 <sup>13)</sup>
$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	356.7 ± 3 <sup>13)</sup>
$CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv CH \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	357.2 ± 3 <sup>13)</sup>
$C_6H_6 \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + H_2$	357.2 ± 3 <sup>13)</sup>
$C_6H_5 - Br \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + HBr$	352.4 ± 5 <sup>13)</sup>
$C_6H_5 - Cl \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + HCl$	354.9 ± 5 <sup>13)</sup>
$C_6H_5 - F \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + HF$	327.5 ± 3 <sup>13)</sup>
$C_6H_4(CO_2CH_3)_2(o) \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + CO_2 + CH_3OH + CH_2CO$	350.9 ± 5
$C_6H_4J_2(o) \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + 2J \cdot$	338.5 ± 3
$C_6H_4J_2(m) \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + 2J \cdot$	328.1 ± 3
$C_6H_4J_2(p) \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + 2J \cdot$	336.1 ± 3
$Phthalsäureanhydrid \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + CO_2 + CO$	336.1 ± 3
$1.4-Naphthochinon \xrightarrow{e^-} C_6H_4^{\oplus} + 2CO + C_2H_2$	334.3 ± 3

## Diskussion

Für die Differenz zwischen IP(Dehydrobenzol) und IP(Benzol) haben wir mit 0.25 eV den gleichen Wert gefunden wie Fisher und Lossing<sup>8)</sup>. Da in beiden Versuchsreihen verschiedene Dehydrobenzol-Vorstufen, unterschiedliche Pyrolysebedingungen und verschiedene Methoden zur Bestimmung des IP benutzt wurden, ist die Übereinstimmung überraschend gut.

Mit einer Genauigkeit von 0.03 eV lassen sich massenspektrometrisch nur Unterschiede in den IP verwandter Verbindungen bestimmen, für die gleiche Mechanismen der Elektronenstoß-Ionisation angenommen werden können. Die Gleichungen (1) und (2) gelten exakt für „adiabatische“ Ionisationen, bei denen alle Reaktionspartner im Grundzustand vorliegen. Die Elektronenstoß-Ionisation ist jedoch ein „vertikaler“ Prozeß nach dem Frank-Condon-Gesetz, bei dem der mit dem geringsten Energieaufwand verbundene Ionisationsvorgang schon zu angeregten Ionen führen kann. Die Größe der Anregungsenergie ist in den meisten Fällen unbekannt, sie ist aber in den massenspektrometrisch bestimmten IP und AP enthalten. Der Fehler in den absoluten Werten wird daher auf  $\pm 0.2$  eV geschätzt<sup>21)</sup>.

Aus dem korrigierten „vertikalen“ IP(Benzol) von 9.5 eV errechnen Fisher und Lossing<sup>8)</sup> das IP(Dehydrobenzol) zu 9.75 eV. Da wir in den folgenden Berechnungen das IP(Dehydrobenzol) mit anderen IP- und AP-Werten kombinieren und vergleichen, die hinsichtlich einer Anregungsenergie nicht korrigiert werden können, haben wir die „experimentellen“ Werte IP(Benzol) = 9.2 eV<sup>21)</sup> und IP(Dehydrobenzol) = 9.45 eV eingesetzt.

Für die Berechnung von  $\Delta H_B$ (Dehydrobenzol) muß  $\Delta H_B$ (Dehydrobenzol-Ion) bekannt sein.  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen werden in den Massenspektren disubstituierter Benzol-Derivate nur in Ausnahmefällen mit größerer Intensität gebildet, weil beide Substituenten in einer energetisch ungünstigen Reaktion als Radikale abgespalten werden müssen. Größere Peaks der MZ 76 beobachtet man in den Massenspektren der Dijodbenzole, bei denen die Substituenten als stabile Jod-Atome abgespalten werden. Mit großer Intensität entstehen  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen jedoch durch eine cyclische Elektronenverschiebung aus den Molekül-Ionen von Phthalsäureanhydrid und 1.4-Naphthochinon. Die Stabilität der gleichzeitig entstehenden neutralen Fragmente CO und CO<sub>2</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> begünstigt diese Zerfallsreaktion.

Es ist bemerkenswert, daß in den Massenspektren der Dimethylester von isomeren Benzoldicarbonsäuren gleichfalls größere Peaks bei MZ 76 auftreten. Wir nehmen an, daß im Phthalsäuredimethylester beide Estergruppen nicht als CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Radikale bzw. CO- und CH<sub>3</sub>O-Radikale abgespalten werden, sondern durch einen „ortho-Effekt“<sup>(22)</sup> als stabile CO<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>OH- und CH<sub>2</sub>CO-Fragmente eliminiert werden. Die Abspaltung zweier benachbarter CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen als je ein Molekül CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>2</sub>CO konnten wir im Massenspektrum des 1.2-Dihydro-phthalsäuredimethylesters nachweisen. Es enthält neben einem Peak bei MZ 77 auch einen großen Peak bei MZ 78 von Benzol-Ionen, deren AP zu 9.75 eV bestimmt wurde. Da  $\Delta H_B$ (Benzol-Ion) 233 kcal/Mol<sup>21)</sup> und  $\Delta H_B$ (Dihydrophthalsäuredimethylester) 140 kcal/Mol<sup>20)</sup> betragen, ergibt sich nach Gleichung (2) die Summe der  $\Delta H_B(N)$ -Werte zu 159 kcal/Mol in guter Übereinstimmung mit dem für CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>2</sub>CO berechneten Wert von 156.8 kcal/Mol.

Ein Peak bei MZ 76 im Massenspektrum eines Benzol-Derivats bedeutet jedoch noch nicht, daß die  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen eine Dehydrobenzol-Struktur besitzen. Aus der

<sup>21)</sup> F. H. Field und J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena, and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York 1957.

<sup>22)</sup> J. S. Shanon, *Austral. J. Chem.* **15**, 265 (1962) [*C. A.* **57**, 6739 (1962)].

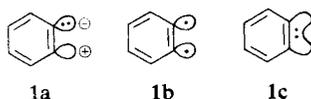
Ähnlichkeit der Massenspektren von Benzol und Butadienylacetylen hat *Momigny*<sup>13)</sup> abgeleitet, daß bei der Bildung der  $C_6H_5^{\oplus}$ - und  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen aus Benzol der aromatische Ring gespalten wird. Er konnte zeigen (Tabelle 2), daß aus den Massenspektren von Benzol, Butadienylacetylen und Hexadiin-(1.5) identische Werte für  $\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus})$  von 357 kcal/Mol erhalten werden. Dieser Wert ist größer als entsprechende Werte aus den Massenspektren von Hexadiin-(1.3), Hexadiin-(1.4) und Hexadiin-(2.4), die 345–349 kcal/Mol betragen. In Übereinstimmung damit haben wir aus dem IP[Hexen-(3)-diin-(1.5)] den  $\Delta H_B$ -Wert linearer  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen zu 347 kcal/Mol berechnet. Da die Bildung eines Ions durch einfache Elektronenstoß-Ionisation im allgemeinen keine oder geringere Anregungsenergie erfordert als die Bildung des gleichen Ions durch eine Elektronenstoß-Fragmentierung kann dieser Wert *linearen  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen im Grundzustand* zugeordnet werden. Aus Benzol, Butadienylacetylen und Hexadiin-(1.5) entstehen dann *angeregte lineare  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen*.

Nach den Messungen von *Momigny*<sup>13)</sup> entstehen auch aus Brom- und Chlorbenzol lineare  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen. Aus dem Massenspektrum des Phthalsäuredimylesters haben wir  $\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus}) = 350.9$  kcal/Mol erhalten; demnach werden auch beim Zerfall dieser Verbindung lineare  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen gebildet.

Die von uns aus den Massenspektren von *o*-, *m*-, *p*-Dijod-benzol, Phthalsäureanhydrid und 1.4-Naphthochinon bestimmten  $\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus})$ -Werte sind kleiner als die entsprechenden Werte für lineare  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen. Sie sind vor allem auch kleiner als die Bildungsenthalpie des Molekül-Ions von Hexen-(3)-diin-(1.5). Aus diesen Verbindungen müssen daher  $C_6H_4^{\oplus}$ -Ionen entstehen, denen wir eine *cyclische Struktur* zuschreiben. Ionen mit der Struktur des Dehydrobenzols können, ohne Umlagerungen, nur in den Massenspektren von *o*-Dijod-benzol, Phthalsäureanhydrid und Naphthochinon gebildet werden. Aus den Messungen an diesen drei Verbindungen ergibt sich als *Mittelwert*  $\Delta H_B(\text{Dehydrobenzol-Ion}) = 336 \pm 3$  kcal/Mol. Mit dem IP(Dehydrobenzol) = 9.45 eV erhält man daraus nach Gleichung (1)  $\Delta H_B(\text{Dehydrobenzol}) = 118 \pm 5$  kcal/Mol.

Besonders klein sind die Werte von  $\Delta H_B(C_6H_4^{\oplus})$  aus den Massenspektren von Fluorbenzol und *m*-Dijod-benzol. Dieser Befund kann bis jetzt nicht gedeutet werden. Es ist möglich, daß aus diesen Verbindungen Ionen mit Bicyclo[3.1.0]hexatrien-Struktur entstehen.

Es ist von Interesse, den experimentellen Wert für  $\Delta H_B(\text{Dehydrobenzol})$  mit solchen Werten zu vergleichen, die sich aus den verschiedenen *Strukturvorschlägen für Dehydrobenzol* ableiten lassen. Da der Sechsring keine Dreifachbindung durch Überlappung von p-Orbitalen zuläßt, werden die Strukturen **1a**–**c** mit intaktem aromatischem Ring diskutiert:



Die zwitterionische Struktur **1a** ist wegen der Ladungen an benachbarten C-Atomen energetisch ungünstiger als die Biradikal-Struktur **1b**. Bei **1b** werden Wechselwirkungen zwischen den Radikalelektronen ausgeschlossen; es sollte daher gleiche Eigenschaften besitzen wie entsprechende *m*- und *p*-Biradikale, die aber bisher nicht nachgewiesen wurden, da Isomerisierung zu offenkettigen Produkten erfolgt<sup>8)</sup>. *Huisgen*<sup>23)</sup> hat daher für Dehydrobenzol die Struktur **1c** vorgeschlagen, in der durch Überlappung der benachbarten Orbitale der Radikalelektronen eine schwache  $\pi$ -Bindung entsteht. MO-Berechnungen<sup>5,24)</sup> mit diesem Strukturmodell haben ergeben, daß die IP-Werte von Dehydrobenzol und Benzol sehr ähnlich sein sollten und die Bindungsenergie der Arin- $\pi$ -Bindung etwa 15 kcal/Mol beträgt.

Die erste Voraussage wurde durch die kleine Differenz in den IP-Werten von Dehydrobenzol und Benzol bestätigt<sup>8)</sup>. Wegen der Stabilisierung des Dehydrobenzols durch die  $\pi$ -Bindung in **1c** sollte  $\Delta H_B(\mathbf{1c})$  kleiner sein als  $\Delta H_B(\mathbf{1b})$ . Mit Hilfe der hypothetischen Reaktion (3) kann  $\Delta H_B(\mathbf{1b})$  zu 119,6 kcal/Mol berechnet werden. Der experimentelle Wert für  $\Delta H_B(\text{Dehydrobenzol})$  ist mit 118 kcal/Mol nur wenig kleiner; die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze.



Aus diesem Ergebnis kann nicht abgeleitet werden, daß Dehydrobenzol die Biradikal-Struktur **1b** besitzt; der Energiegewinn bei der Bildung der Arin- $\pi$ -Bindung kann jedoch nicht groß sein. MO-Berechnungen von *Coulson*<sup>25)</sup> haben ergeben, daß im Dehydrobenzol die *Bindungsordnung* der Arinbindung 2,855 beträgt und der Ring alternierende Bindungsordnungen besitzt. Damit ist eine geringere Mesomerie-Energie verbunden, so daß der Energiegewinn aus der Bildung der Arin- $\pi$ -Bindung kompensiert wird. Trifft diese Deutung zu, so sollte in Dehydroaromaten vom Typ des 1,2-Dehydronaphthalins und des 9,10-Dehydro-phenanthrens, in denen die Asymmetrie des aromatischen Systems die Bildung der Arin-Bindung erleichtert, ein größerer Unterschied zu den  $\Delta H_B$ -Werten der entsprechenden Biradikale gefunden werden. Vergleichende chemische Untersuchungen von *Huisgen*<sup>23)</sup> deuten auf eine entsprechende Abstufung der Reaktionsfähigkeit hin. Massenspektrometrische Untersuchungen zu diesem Problem werden von uns durchgeführt.

Herrn Prof. *G. Wittig* danken wir für die Überlassung von 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxid und *o,o'*-Dijod-diphenylquecksilber sowie für wertvolle Anregungen. Herrn Prof. *K. Heyns* sind wir für freundliche Hilfe und die stetige Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

<sup>23)</sup> *R. Huisgen, W. Mack und L. Möbius*, Tetrahedron [London] **9**, 29 (1960).

<sup>24)</sup> *H. E. Simmons*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1657 (1961).

<sup>25)</sup> *C. A. Coulson*, Chem. Soc. [London], Spec. Publ. Nr. 12, S. 85 (1958) [C. A. **53**, 463 (1959)].

## Beschreibung der Versuche

Die *Substanzen* wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und massenspektrometrisch auf ihre Reinheit geprüft.

Die *massenspektrometrischen Messungen* wurden mit einem modifizierten Massenspektrometer (Typ IS; Fried. Krupp-MAT-Werke, Bremen) durchgeführt. Dieses Gerät besitzt einen 60°-Sektor-Magneten. Das Massenspektrometer war mit einer *Fox-Ionenquelle* (Fried. Krupp-MAT-Werke) ausgerüstet, deren Einstellung mit Hilfe von Argon (IP 15.75 eV) und Krypton (IP 14.00 eV) durchgeführt wurde. Bei jeder Messung wurden diese Gase zusammen mit der Substanz in die Ionenquelle eingelassen; anhand der Ionenausbeute-Kurven von Ar-40 und Kr-84 wurde die Einstellung der Ionenquelle überprüft und korrigiert. Da die Verschiebungen der Potentiale bei dem RPD-Verfahren von *Schiff*<sup>11)</sup> während der Messung besonders groß sind, wurde nach Möglichkeit die Methode von *Fox*<sup>12)</sup> gewählt.

Der *Pyrolyse-Reaktor* ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Die Substanz befindet sich in einem Glastiegel, der mit Hilfe einer Schubstange durch einen Schleusenraum bis an eine Quarzkapillare herangebracht wird. Die Quarzkapillare (Länge  $\approx 15$  cm; innerer Durchmesser

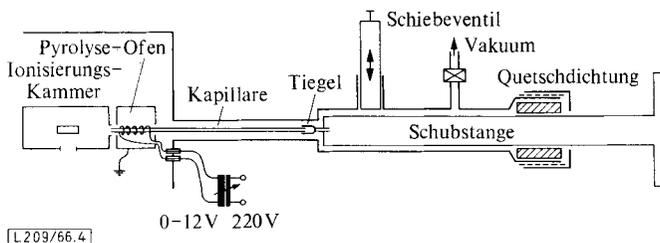


Abbildung 4. Pyrolyse-Reaktor

1 mm) führt direkt in die Ionisierungskammer. Im Abstand von 1 cm vor der Ionisierungskammer kann die Kapillare auf 1.5 cm Länge mit einer Wolfram-Drahtwendel elektrisch geheizt werden. Die Heizzone ist durch einen geerdeten Käfig abgeschirmt, der sowohl die Wärmestrahlung als auch die vom Heizdraht emittierten Elektronen ableitet. Die Temperatur des Pyrolyse-Ofens wurde aus der Heizleistung abgeschätzt.

Da zwischen der Meßprobe und dem Ionenquellen-Raum des Massenspektrometers keine Druckdrossel vorhanden ist, beträgt der Druck in dem ganzen System ca.  $10^{-5}$  Torr. Die Meßprobe kann über eine Schubstangenheizung erwärmt werden. Sie diffundiert dann durch die Kapillare in die Ionenquelle. Zur Vermeidung von Untergrundeffekten wurden das Pyrolyse-System und der Ionenquellen-Kopf des Massenspektrometers durch einen Luft-Thermostaten geheizt.

[209/66]