

Massenspektrometrie instabiler organischer Moleküle, V*)

Nachweis von isomeren Dehydronaphthalinen durch Pyrolyse-Massenspektrometrie

von Hans-Friedrich Grützmacher und Joachim Lohmann

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität, D-2 Hamburg

Eingegangen am 25. August 1969

Die thermische Fragmentierung einiger Naphthalin-Derivate wird durch Pyrolyse-Massenspektrometrie untersucht. Monosubstituierte Jod- und Nitro-naphthaline liefern vorwiegend Naphthyl-Radikale, während 1,2-, 2,3-, 1,8- und 1,5-disubstituierte Derivate (Jodide, Bromide, Dicarbonsäureanhydride sowie Acenaphthenchinon) primär Dehydronaphthaline ergeben. Bei den Dinitroverbindungen liefert die Pyrolyse von 1,5-Dinitro-naphthalin (**16**) ebenfalls 1,5-Dehydro-naphthalin (**4**), während die 1,2- und 1,8-Dinitro-Verbindungen **15** bzw. **17** infolge eines *ortho*- bzw. *peri*-Effekts bevorzugt zu anderen Produkten fragmentieren. Bei der Pyrolyse der 1,2-Verbindung **15** entsteht u. a. vermutlich Dehydronaphthalinoxid (**26**). — Die Ionisationspotentiale von 1,2-, 2,3-, 1,8- und 1,5-Dehydro-naphthalin (**1–4**) betragen 8,61, 8,66, 7,93 bzw. 8,18 eV. Daraus werden Stabilisierungsenergien berechnet, die für die isomeren Dehydronaphthaline folgende Abstufung der Stabilität ergeben: **2** > **4** > **1** > **3**.

*Mass Spectrometry of Unstable Organic Molecules, V**). Evidence for Isomeric Dehydronaphthalenes from Pyrolysis Mass Spectrometry

The thermal fragmentation of some naphthalene derivatives is investigated by pyrolysis mass spectrometry. Monosubstituted iodo- and nitro-naphthalenes decompose to naphthyl radicals, but 1,2-, 2,3-, 1,8- and 1,5-disubstituted derivatives (iodides, bromides, dicarboxylic acid anhydrides and acenaphthenequinone) yield mainly dehydronaphthalenes. Similarly 1,5-dinitronaphthalene (**16**) decomposes to 1,5-dehydronaphthalene (**4**), while other products are formed by pyrolysis of the 1,2- and 1,8-derivatives **15** and **17** due to an *ortho*- or *peri*-effect, respectively. The generation of dehydronaphthalene oxide (**26**) in the pyrolysis of 1,2-dinitro naphthalene (**15**) is assumed. — The ionization potentials of 1,2-, 2,3-, 1,8- and 1,5-dehydronaphthalene (**1–4**) are 8,61, 8,66, 7,93, and 8,18 eV, respectively. Stabilization energies are calculated which result in the following order of stability for the isomeric dehydronaphthalenes: **2** > **4** > **1** > **3**.

Von den 10 verschiedenen Dehydronaphthalinen (DHN) sind bisher in der Gasphase 2,3-¹⁾ und 1,8-¹⁾DHN (**2** bzw. **3**), in kondensierter Phase 1,2-²⁾, 2,3-²⁾ und

*) IV. Mitteilung: H.-F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt, Chem. Ber. **102**, 3230 (1969).

¹⁾ F. K. Fields und S. Meyerson, Adv. physic. org. Chem. **6**, 1 (1969).

²⁾ R. W. Hoffmann, Dehydrobenzenes and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

1.8-3,4)DHN (**1** bzw. **2** bzw. **3**) nachgewiesen worden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasen-Pyrolyse geeigneter Naphthalin-Derivate zu den Dehydronaphthalinen **1**–**4** untersucht.



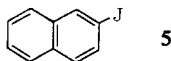
Der direkte Nachweis instabiler Moleküle in der Gasphase gelingt durch pyrolytische Erzeugung im Massenspektrometer unmittelbar vor der Ionisierungskammer⁵⁾. Etwa 10^{-3} Sek. nach seiner Bildung wird das reaktive Teilchen durch Ionisation abgefangen, so daß auch kurzlebige Primärprodukte der Pyrolyse nachgewiesen werden können. Eine niederenergetische massenspektrometrische Analyse der Pyrolyseprodukte ergibt deren Massenzahlen (MZ), relative Intensitäten und gegebenenfalls deren Ionisationspotentiale (IP). Als Sekundärreaktionen treten in nennenswertem Umfang nur Hydrierungen ein. Der angelagerte Wasserstoff entsteht durch völlige Zersetzung eines Teils der Ausgangsmoleküle an der heißen Reaktorwand. Das Ausmaß der Hydrierung eines Pyrolyseprodukts wird im wesentlichen durch seine Reaktivität bestimmt, so daß insbesondere bei Radikalen stets auch das abgesättigte, um eine Masseneinheit schwerere Produkt, bei bivalenten reaktiven Molekülen wie Dehydroaromaten auch der um zwei Masseneinheiten schwerere Aromat, beobachtet wird. Das Auftreten derartiger „Dublets“ ist charakteristisch für reaktive Pyrolyseprodukte.

Pyrolyse-Versuche

Nach den Untersuchungen der Pyrolyse von Phenanthren-Derivaten⁶⁾ ist bei disubstituierten Naphthalinen mit Jod, Nitro- und Dicarbonsäureanhydrid-Gruppe als Substituenten eine thermische Fragmentierung zu Dehydronaphthalinen zu erwarten. Da die entsprechend 9-monosubstituierten Phenanthrene in überraschend großer Ausbeute 9.10-Dehydro-phenanthren ergaben, wurde auch die Pyrolyse von 2-Jod- und 1-Nitro-naphthalin untersucht.

Jodnaphthaline

Im Pyrolyse-Spektrum des 2-Jod-naphthalins (**5**) haben die Produkte der MZ 126, 127 und 128 die relativen Intensitäten 2, 1 und 100%. Im Gegensatz zum 9-Jodphenanthren spaltet 2-Jod-naphthalin nicht HJ zum Dehydroaromaten, sondern Jod zum Aryl-Radikal ab. Das Naphthyl-Radikal (MZ 127) wird als sehr reaktionsfähiges σ -Radikal schnell zum Naphthalin (MZ 128) hydriert.



³⁾ C. W. Rees und R. C. Storr, Chem. Commun. **1965**, 193.

⁴⁾ R. W. Hoffmann und W. Sieber, Liebigs Ann. Chem. **703**, 96 (1967).

⁵⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **705**, 81 (1967).

⁶⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **726**, 47 (1969).

1.2-, 2.3-, 1.8- und 1.5-Dijod-naphthalin (6–9) ergeben bei der Pyrolyse (Abb. 1 a–d) mit hohen Intensitäten Dehydronaphthaline (MZ 126).

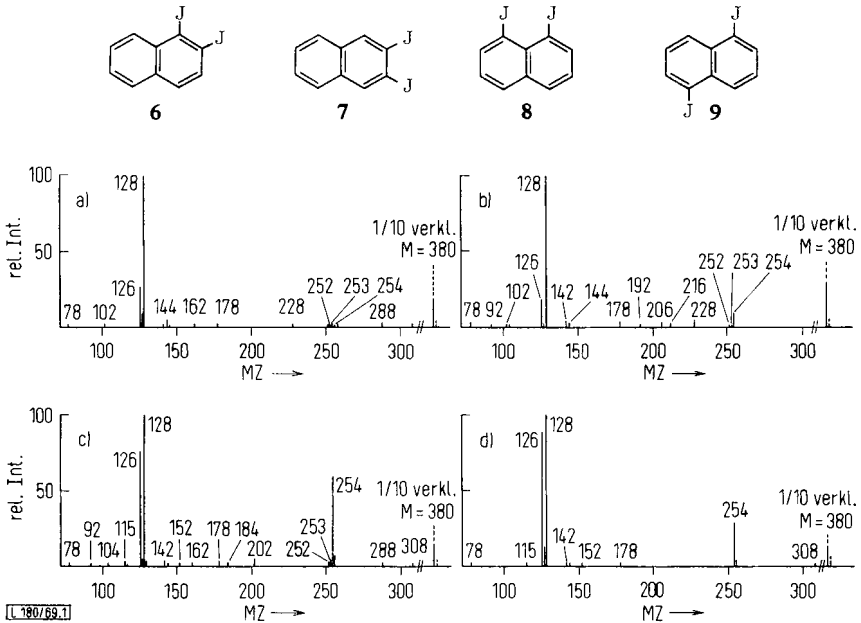


Abbildung 1. Pyrolyse-Spektren der Dijodnaphthaline 6–9
Elektronenenergie 11 eV; Pyrolyse bei 900°; a) 6, b) 7, c) 8, d) 9.

Durch Hydrierung der Dehydronaphthaline 1–4 entsteht als Hauptprodukt *Naphthalin* (MZ 128). Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse von *Naphthalin* und Dehydronaphthalinen in den Spektren der Isomeren. 1-Jod-naphthalin (MZ 254) wird durch Hydrierung von Jodnaphthyl-Radikalen nur bei der Pyrolyse (900°) von 8 und 9 gebildet. Allerdings werden bei geringeren Pyrolysetemperaturen auch in den Spektren der Dijodnaphthaline 6 und 7 mit merklichen Intensitäten Monojodnaphthaline angezeigt.

Weiterhin entstehen mit geringen Intensitäten Produkte, deren Bildung nicht durch einfache Bindungsspaltungen und Wasserstoff-Anlagerungen erklärt werden kann. Sie sind wenig charakteristisch für die Ausgangsverbindung.

Naphthalin-dicarbonensäureanhydride und Acenaphthenchinon

Als Pyrolyseprodukte treten beim *Naphthalin-1.2-, -2.3- und -1.8-dicarbonensäureanhydrid* (10–12) sowie beim *Acenaphthenchinon* (13) wieder hauptsächlich Dehydronaphthaline (MZ 126) und *Naphthalin* (MZ 128) auf (Abb. 2). Die Intensität der Dehydronaphthaline ist stets höher als bei den Pyrolysen der entsprechenden Di-

jodide. Auffallend ist die besonders hohe Intensität des 1,8-Dehydro-naphthalins (**3**) in den Spektren bei **12** (Abb. 2c) und **13** (Abb. 2d). In diesen Fällen ist das Dehydro-naphthalin Hauptprodukt der Pyrolyse.

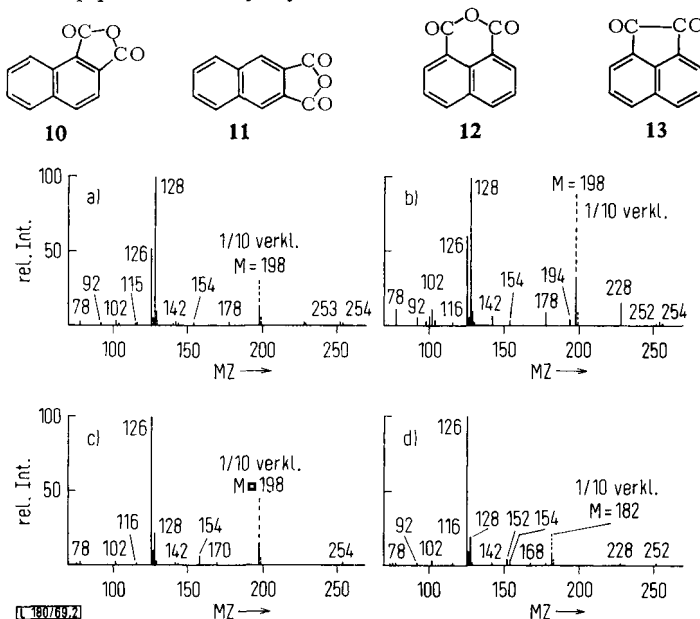


Abbildung 2. Pyrolyse-Spektren der Naphthalin-dicarbonsäureanhydride **10–12** und des Acenaphthenchinons (**13**).
Elektronenenergie 11 eV; Pyrolyse bei 900°; a) **10**, b) **11**, c) **12**, d) **13**.

Beim schrittweisen Zerfall der Anhydride wären nach primärer CO₂-Abspaltung Naphthocyclopropenone (MZ 154) als Zwischenstufe zu erwarten. Produkte dieser MZ und ihre Hydrierungsprodukte der MZ 156 werden aber nur mit sehr geringer Intensität beobachtet. Man kann daher annehmen, daß unter den gegebenen Bedingungen die Anhydridgruppe thermisch in *einem* Schritt als CO₂ + CO eliminiert wird.

Dagegen ist aus den Massenspektren der aromatischen Dicarbonsäureanhydride bekannt⁷⁾, daß deren Molekül-Ionen CO₂ und CO in *zwei* Schritten abspalten.

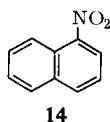
Nitronaphthaline

Für Mononitroaromaten ist eine thermische Fragmentierung durch drei Primärreaktionen möglich: 1) Abspaltung von NO zum Aryloxy-Radikal und anschließende Eliminierung von CO zu einem Cyclopentadienyl-Radikal; 2) Abspaltung von NO₂ zum Aryl-Radikal; 3) Abspaltung von HNO₂ zum Dehydroaromaten.

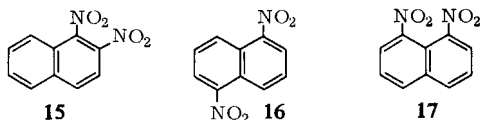
⁷⁾ R. F. C. Brown, R. K. Solly, J. F. McOmie und D. V. Gardner, Austral. J. Chem. **20**, 139 (1967) [C. A. **66**, 46236x (1967)].

Bei der Pyrolyse von 9-Nitro-phenanthren wurden alle drei Reaktionen beobachtet⁶). Das nach Reaktion 3) gebildete Dehydrophenanthren wurde mit relativ großer Intensität (26%) im Pyrolyse-Spektrum angezeigt.

Im Pyrolyse-Spektrum des 1-Nitro-naphthalins (**14**) tritt ein Dehydronaphthalin mit nur 4% rel. Intensität auf. Die HNO₂-Eliminierung ist zugunsten einer NO₂-Abspaltung zum Naphthyl-Radikal unterdrückt, wobei eine schnelle Hydrierung zum Naphthalin folgt.



Die gleiche Reaktion sollte bei der Pyrolyse der Dinitronaphthaline **15**–**17** durch Abspaltung beider NO₂-Gruppen zu Dehydronaphthalinen führen. Wie Abb. 3 zeigt, erfolgt bei der Pyrolyse von 1.2-, 1.5- und 1.8-Dinitro-naphthalin (**15**–**17**) diese zweifache NO₂-Abspaltung, wenn auch in sehr unterschiedlichem Ausmaß.



Am übersichtlichsten verläuft die Pyrolyse der 1.5-Verbindung **16** mit räumlich getrennten Nitrogruppen. Bei der thermischen Fragmentierung der 1.2- und 1.8-Derivate **15** bzw. **17** ergeben sich aus Wechselwirkungen der räumlich nahen Substituenten zusätzliche Reaktionswege. **16** zerfällt erwartungsgemäß thermisch hauptsächlich zu **4** (MZ 126, 90% rel. Intensität), aus dem durch Hydrierung Naphthalin (MZ 128, 100% rel. Intensität) entsteht. Aus **15** entstehen dagegen außer **1** (MZ 126, rel. Intensität 36%) und Naphthalin (MZ 128, 84% rel. Intensität) als Hauptprodukt eine Verbindung MZ 170 sowie mit erheblichen Intensitäten Produkte der MZ 186, 154, 144, 142, 130 und 115. Die Produkte der MZ 186, 170, 154 und 130 sind charakteristisch für **15**; ihre Bildung ist daher an die *ortho*-Stellung beider Nitrogruppen geknüpft. Produkte der MZ 144, 142 und 115 werden auch in den Pyrolyse-Spektren der beiden anderen Dinitroverbindungen beobachtet: Bei **17** sind die Verbindungen MZ 115 und MZ 144 mit 100% bzw. 85% rel. Intensität Hauptprodukte der Pyrolyse; **3** und Naphthalin entstehen nur noch in untergeordnetem Maße (7 bzw. 37% rel. Intensität).

Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte von Dinitronaphthalinen können vorläufig nur ihre Molekulargewichte (entspr. den beobachteten MZ) herangezogen werden.

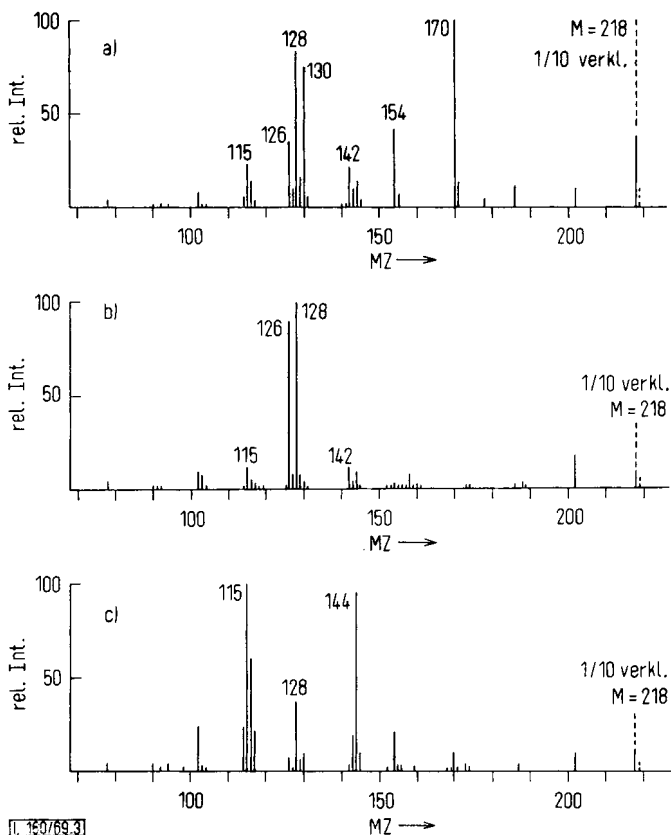
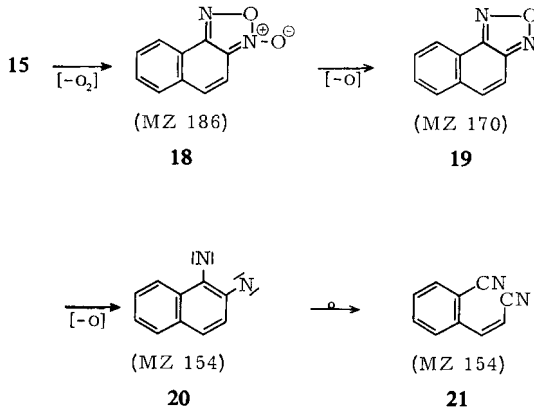


Abbildung 3. Pyrolyse-Spektren der Dinitronaphthaline **15**–**17**
Elektronenenergie 11 eV; Pyrolyse bei 900°; a) **15**, b) **16**, c) **17**.

So entsteht das Pyrolyseprodukt MZ 170 formal durch Abspaltung von drei O-Atomen. Die Peaks bei den MZ 202 und 186 im Pyrolyse-Spektrum von **15** (Abb. 3 a) weisen darauf hin, daß diese Abspaltung in *drei* Schritten erfolgt. Die Abspaltung eines O-Atoms, vielleicht infolge einer Reduktion durch den Wasserstoff in der Pyrolysen-Zone, wird auch bei Mononitroaromaten⁶⁾ und den anderen Dinitronaphthalinen gefunden. Daß die hohe Intensität der Produkte MZ 186 und 170 nur bei **15** gefunden wird, kann durch die Bildung von Naphthofurazanoxid (**18**) und Naphthofurazan (**19**) erklärt werden. Weitere Sauerstoff-Abspaltung führt zum Dinitren **20** (MZ 154), dessen Isomerisierung zur Dicyanverbindung **21** bekannt ist⁸⁾.

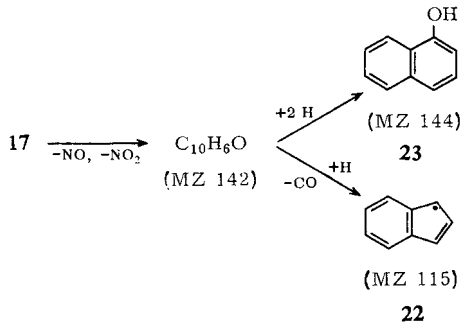
⁸⁾ J. H. Hall und E. Patterson, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5856 (1967).



Das Produkt MZ 130 ist wahrscheinlich Indenon, das durch aufeinanderfolgende Abspaltungen von zwei NO- und einem CO-Molekül unter Ringverengung entsteht.

Interessant ist die Bildung von Produkten der MZ 144 und 142 bei der Pyrolyse der Dinitronaphthaline. Die Verbindung MZ 144 ist vermutlich α -Naphthol (**23**). Die Bildung von Phenolen bei der Pyrolyse von Mononitroaromaten durch Wasserstoff-Anlagerung an die primär entstehenden Aroxyl-Radikale ist bekannt⁹⁾. Im vorliegenden Fall kann Naphthol durch Hydrierung einer Verbindung $C_{10}H_6O$ der MZ 142 entstehen. Aus dem gleichen Zwischenprodukt kann auch das relativ stabile Indenyl-Radikal **22** (MZ 115) gebildet werden.

Die in Abbildung 4 wiedergegebene *Temperaturabhängigkeit* der Intensitäten der Pyrolyseprodukte MZ 144 und 142 zeigt, daß diese Verbindungen bei niedrigen Pyrolyse-Temperaturen aus den drei Dinitronaphthalinen **15**–**17** in beträchtlicher Menge entstehen. Bei **15** (Abb. 4a) erreicht das mit besonders hoher Intensität gebildete Produkt MZ 142 bei der gleichen Temperatur ein Intensitätsmaximum wie die Verbindung MZ 144. Dies bestätigt die Annahme, daß die Verbindung MZ 144 (**23**) ein Folgeprodukt der Verbindung MZ 142 ist.



⁹⁾ E. K. Fields und S. Meyerson, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3224 (1967).

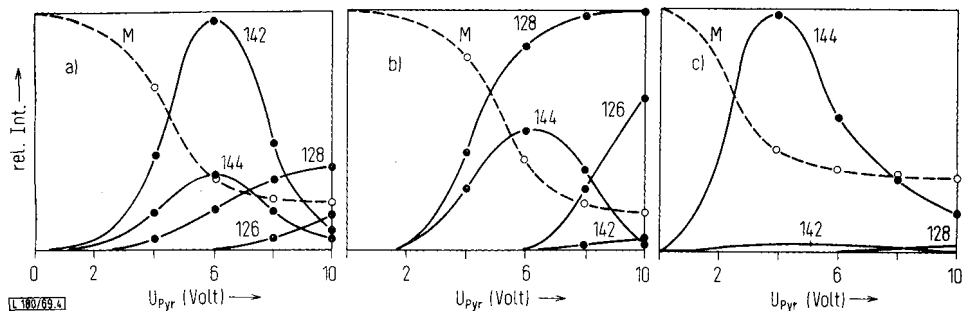
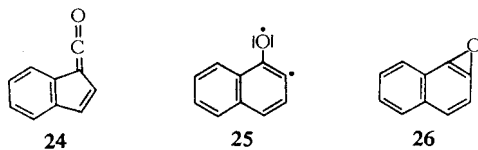


Abbildung 4

Relative Intensitäten einiger Pyrolyseprodukte als Funktion der Pyrolysetemperatur
 - - - Ausgangsverbindung, in anderem Maßstab als die Pyrolyseprodukte eingezeichnet;
 Pyrolyse von a) 15, b) 16, c) 17.

Beim 1,2-Dinitro-naphthalin (15) sind für das Pyrolyseprodukt MZ 142 die Strukturen 24–26 möglich.



Das Biradikal 25 wird unter den gegebenen Bedingungen sehr schnell zum Naphthol 23 hydriert, so daß es nur mit sehr geringer Intensität in den Pyrolyse-Spektren beobachtet werden kann. Dies trifft für 16 und 17 zu. Bei der Anlagerung von Wasserstoff an die Diradikale können als Zwischenstufe Aryloxy-Radikale entstehen, die in bekannter Weise CO zu 22 eliminieren.

Aus 15 entsteht jedoch bei tieferen Pyrolysetemperaturen erheblich mehr Produkt MZ 142 als Produkt MZ 144. Weiterhin wird bei der Pyrolyse von *ortho*-Dinitrobenzol eine Verbindung C₆H₄O (MZ 92) sogar als Hauptprodukt gebildet. Diese Verbindung entsteht auch bei der Hochvakuum-Pyrolyse anderer Benzol-Derivate mit O-haltigen Substituenten. Die relativ geringe Hydrierung dieser Produkte weist auf eine Stabilisierung gegenüber einer biradikalischen Struktur entsprechend 25 hin, so daß die Verbindung MZ 142 wahrscheinlich Benzofulvenon 24 oder 1,2-Dehydro-naphthalinoxid (26) oder ein Gemisch aus beiden ist.

Chemische Anfangsversuche, über die gesondert berichtet werden soll, haben bis jetzt stets Phenol- bzw. Naphthol-Derivate ergeben, so daß Struktur 26 am wahrscheinlichsten ist.

Diskussion

Von den Pyrolyseprodukten MZ 126 wurde jeweils, soweit die Intensität es zuließ, das *Ionisationspotential* gemessen. Als innerer Standard für die Elektronenenergie wurde das im Pyrolysat stets vorhandene Naphthalin benutzt.

Tabelle 1. Ionisationspotentiale der Produkte MZ 126
 Δ : IP(126) – IP (Naphthalin).

Dehydro-naphthalin	Ausgangsverbindung	Δ [eV]	IP(126) ^{a)} [eV]
1	1.2-Dijod-naphthalin (6)	+0.27	8.61
1	Naphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid (10)	+0.38	
1	1.2-Dinitro-naphthalin (15)	+0.37	
1	1.2-Dibrom-naphthalin	+0.40	
1	1-Nitro-2-jod-naphthalin	+0.32	
2	2.3-Dijod-naphthalin (7)	+0.28	8.66
2	Naphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid (11)	+0.53	
3	1.8-Dijod-naphthalin (8)	–0.21	7.93
3	Naphthalin-1.8-dicarbonsäureanhydrid (12)	–0.41	
3	Acenaphthenchinon (13)	–0.38	
4	1.5-Dijod-naphthalin (9)	–0.10	8.18
4	1.5-Dinitro-naphthalin (16)	–0.06	

^{a)} Mittelwerte, mit IP (Naphthalin) = 8.26 eV¹⁰⁾.

Werden die Produkte mit der MZ 126 nach der Stellung der Substituenten in den Ausgangsverbindungen geordnet (Tab. 1), so stimmen innerhalb jeder Gruppe die IP-Differenzen gut überein und sind verschieden von den IP-Differenzen der anderen Gruppen. Innerhalb jeder Gruppe sind die Produkte MZ 126 daher identisch; Isomerisierungen untereinander sind nicht eingetreten. Die Absolutwerte der IP liegen nahe beieinander und nahe bei dem IP des Naphthalins. Die IP-Unterschiede von Dehydrobenzol und Benzol^{5, 11)} sowie von Dehydrophenanthren und Phenanthren⁶⁾ sind gleichfalls gering, so daß auch in diesem Fall die beobachtete geringe IP-Differenz für eine Dehydronaphthalin-Struktur aller Produkte MZ 126 spricht.

MZ 126 trifft ebenso für Pyrolyseprodukte zu, bei denen außer Abspaltung der Substituenten auch ein aromatischer Ring gesprengt worden ist. Als thermodynamisch günstigstes Produkt sollte bei dieser weitgehenden Isomerisierung Diäthynylbenzol entstehen. Das IP des Diäthynylbenzols läßt sich aus den IP von Benzol, Phenylacetylen und Acetylen (9.25, 9.15 bzw. 11.4 eV¹⁰⁾) nach einer Gruppen-Orbital-Methode¹²⁾ zu 9.1 eV abschätzen. Danach ist in keinem Fall Diäthynylbenzol bei der Pyrolyse entstanden.

Da bei den Pyrolysen die Produkte MZ 126 immer zusammen mit Naphthalin (MZ 128) entstehen, müssen sie leicht hydrierbar sein. Dies trifft für Dehydronaphthalin zu, nicht aber für relativ stabile Isomerisierungsprodukte wie Diäthynylbenzol. Weiterhin ist bei **11** und **12** die pyrolytische Fragmentierung zu **2** bzw. **3** durch chemische Abfangversuche nachgewiesen worden¹⁾.

¹⁰⁾ V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondratyew, V. A. Medvedev und Y. L. Frankevich, Bond Energies, Ionization Potentials and Electro Affinities, E. Arnold, London 1966.

¹¹⁾ I. P. Fischer und F. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1018 (1963).

¹²⁾ B. Cantone, F. Grasso, A. Foffani und S. Pignataro, Z. physik. Chem. (N. F.) **42**, 236 (1964).

Die Existenz von vier verschiedenen Pyrolyseprodukten der MZ 126, die geringe Differenz ihrer IP zum IP des Naphthalins, die große Differenz zum IP des Diäthynylbenzols, die leichte Anlagerung von Wasserstoff zu Naphthalin und chemische Versuche sichern die Dehydronaphthalin-Strukturen für diese Produkte mit der MZ 126.

Aus den Ionisationspotentialen der Dehydronaphthaline (DHN) und den Aufttrittspotentialen (AP) der entsprechenden DHN-Ionen lassen sich die Bildungsenthalpien ΔH_B (DHN) bestimmen, wobei ΔH_B (DHN[⊕]), ΔH_B (B) und ΔH_B (DHN–B₂) die Bildungsenthalpien des DHN-Ions, des neutralen Fragments B und der Ausgangs- Verbindung DHN–B₂ sind (Tab. 2):

$$\text{IP(DHN)} = \Delta H_B(\text{DHN}^{\oplus}) - \Delta H_B(\text{DHN}) \quad (1)$$

$$\text{AP(DHN}^{\oplus}) = \Delta H_B(\text{DHN}^{\oplus}) + 2 \Delta H_B(\text{B}) - \Delta H_B(\text{DHN}-\text{B}_2) \quad (2)$$

Tabelle 2. Bildungsenthalpien der Dehydronaphthalin-Ionen
Als Fragmentierungsmechanismus wurde in allen Fällen eine Abspaltung der Substituenten als Radikale angenommen.

Ion von	Ausgangssubstanz	$\Delta H_B(\text{DHN}-\text{B}_2)$ [kcal/Mol]	AP(DHN) _{AB} [eV]	$\Delta H_B(\text{DHN}^{\oplus})$ [kcal/Mol]	Mittel- werte
1	1.2-Dibrom-naphthalin	38,3 ^{a)}	14,38	311	
1	1.2-Dijod-naphthalin (6)	70,3 ^{a)}	13,12	320	315
1	1-Nitro-2-jod-naphthalin	41,7 ^{b)}	13,24	313	
2	2.3-Dijod-naphthalin (7)	70,3 ^{a)}	11,81	291	291
3	1.8-Dijod-naphthalin (8)	70,3 ^{a)}	12,74	313	313
4	1.5-Dijod-naphthalin (9)	70,3 ^{a)}	11,60	287	
4	1.5-Dinitro-naphthalin (16)	19,4 ^{c)}	12,14	284	286

^{a)} Berechnet nach Cox¹³⁾ mit ΔH_B (Naphthalin) = +36,25¹⁴⁾.

^{b)} Berechnet nach Cox¹³⁾ unter Verwendung eines selbstbestimmten Inkrements für NO₂-Gruppe.

^{c)} Nach Rinkebach¹⁵⁾; Sublimationswärme geschätzt.

Aus den Mittelwerten der Bildungsenthalpien der DHN-Ionen und den IP der DHN (Tab. 1) ergeben sich die *Bildungsenthalpien* ΔE der Dehydronaphthaline 1–4 (Tab. 3, Spalte 5).

Tabelle 3. Bildungsenthalpien ΔE und Stabilisierungsenergien S der Dehydronaphthaline 1–4

Dehydro-naphthalin	$\Delta H_B(\text{DHN})$ [kcal/Mol]	$\Delta H_B(\text{Naphthalin-Biradikal})^{\text{a)}}$ [kcal/Mol]	S [kcal/Mol]	ΔE [kcal/Mol]
1	117	157	–40	–32
2	91	157	–66	–37
3	130	157	–27	–10
4	97	157	–60	–22

^{a)} Berechnet aus ΔH_B (Naphthalin) = 36,25 kcal/Mol¹⁴⁾ und $\Delta H_B(\text{H}) = 52,1$ kcal/Mol¹⁰⁾ sowie der Dissoziationsenergie = 112,3 kcal/Mol¹⁶⁾ einer aromatischen C–H-Bindung.

¹³⁾ J. D. Cox, Tetrahedron [London] **18**, 1337 (1962).

¹⁴⁾ D. M. Speros und F. D. Rossini, J. physic. Chem. **64**, 1723 (1960).

¹⁵⁾ W. H. Rinkebach, J. Amer. chem. Soc. **52**, 115 (1930).

¹⁶⁾ S. W. Benson, A. S. Rodgers und D. M. Golden, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4578 (1967).

Um zu einer Aussage über eine durch die „Arin-Bindung“ gewonnene Stabilität der DHN zu kommen, werden die experimentellen Bildungsenthalpien mit der Bildungsenthalpie eines $C_{10}H_6$ -Biradikals verglichen, in dem eine Wechselwirkung der Radikal-Elektronen ausgeschlossen sein soll. Die Differenz wird als Stabilisierungsenergie S bezeichnet (Tab. 3, Spalte 4).

Die IP und AP sind auf ± 0.1 eV (± 2.5 kcal/Mol) genau bestimmt worden. Eine vergleichbare Genauigkeit gilt für die $\Delta H_B(DHN-B_2)$ der Ausgangsverbindungen in Tabelle 2. Die Berechnung von Bildungsenthalpien nach Gleichung (2) setzt voraus, daß bei der massenspektrometrischen Fragmentierung über die Dissoziationsenergien hinaus keine Aktivierungsenergien notwendig sind. Dies trifft für die Abspaltung von Substituenten aromatischer Verbindungen wahrscheinlich nicht zu. Es ist deswegen mit einem Fehler von ± 15 kcal/Mol für die $\Delta H_B(DHN)$ zu rechnen, der entsprechend auch für die S -Werte angenommen wird.

Aus den *Stabilisierungsenergien* S lassen sich — selbst unter Berücksichtigung der relativ großen Fehler — folgende Schlüsse ziehen: 1) Die Dehydronaphthaline **1**–**4** sind gegenüber Biradikalen stabilisiert; dies ist besonders bemerkenswert für **4**. — 2) Die Stabilisierungsenergie fällt in der Reihe

$$2 > 4 > 1 > 3.$$

Es wurde früher aufgrund von Selektivitätsuntersuchungen bei der Addition von Basen an Arine angenommen, daß die Bindungsstärke einer Arin-Bindung von der Bindungslänge im zugehörigen Aromaten abhängt¹⁷⁾. Danach wäre für **1** eine größere Stabilität als für **2** zu erwarten gewesen. Nach dem vorliegenden Ergebnis trifft dies nicht zu. Die unterschiedliche Selektivität der Arine bei Additionsreaktionen ist inzwischen auch als sterischer Abschirmeffekt erkannt worden¹⁸⁾. Die größere Stabilität von **4** im Vergleich zu **3** ist überraschend, da nur bei **3** noch eine Wechselwirkung von Radikal-Elektronen in *peri*-Stellung durch den Raum vorstellbar ist.

Die Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen in verschiedenen Biradikalen ist berechnet worden¹⁹⁾. Die entarteten Orbitale der Radikalelektronen spalten bei Wechselwirkung in zwei Orbitale unterschiedlicher Energie und Symmetrie auf. Der Absolutbetrag der Aufspaltungsenergie ΔE sollte als Maß für die Wechselwirkung direkt den Stabilisierungsenergien S entsprechen. Tatsächlich sind jedoch die ΔE -Werte alle kleiner als die Stabilisierungsenergien. Ein Grund für diese systematische Abweichung ist, daß das gegebene Kohlenstoff-Grundgerüst (hier Naphthalin) einen Einfluß auf die Wechselwirkung der Radikalelektronen hat.

Aus den ΔE -Werten ergibt sich folgende Stabilitätsabstufung:

$$2 > 1 > 4 > 3$$

Auch nach dieser Berechnung sollten daher **2** stabiler als **1** und **4** stabiler als **3** sein. Nach der Berechnung¹⁹⁾ ist in den *ortho*-Dehydroaromaten eine direkte bindende Wechselwirkung mit einem symmetrischen Orbital gegeben, während in **3** und **4** eine bindende Wechselwirkung

¹⁷⁾ Vgl. Lit. 2), dort S. 249.

¹⁸⁾ Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg, M. Vestweber und R. Wirthwein, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2911.

¹⁹⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, J. Amer. chem. Soc. 90, 1499 (1968).

der Radikalelektronen indirekt längs der C–C-Bindungen zustande kommt und das b-in-dende Orbital antisymmetrisch ist. Da bei **3** die indirekte Wechselwirkung durch eine entgegengerichtete direkte Komponente geschwächt wird, ist diese Verbindung instabiler als **4**.

Im Hinblick auf die unterschiedlichen Symmetrien der bindenden Orbitale ist es von Bedeutung, daß sich **3** und **4** noch in zwei weiteren Eigenschaften von den *ortho*-Dehydroaromaten unterscheiden: 1) Die IP aller bisher untersuchten *ortho*-Dehydroaromaten (Dehydrobenzol^{5, 11}), **1** und **2**, 9.10-Dehydro-phenanthren⁶) liegen höher als die der entsprechenden Aromaten. Im Gegensatz dazu sind die IP von **3** und **4** kleiner als das IP des Naphthalins. — 2) Die Dehydronaphthaline addieren unter den gegebenen Bedingungen in der Pyrolyse-Zone Wasserstoff unter Bildung von Naphthalin. Bei einem Vergleich der Peak-Intensitäten von Dehydronaphthalinen und Naphthalin in den verschiedenen Pyrolyse-Spektren fällt auf, daß innerhalb einer Verbindungsklasse²⁰) jeweils die Intensitäten von **3** und **4** viel größer sind als die von **1** und **2** (bez. auf den Peak des Naphthalins). Eine relativ kleine Intensität des Dehydroaromaten-Peaks wird auch bei vergleichbaren Pyrolyse-Spektren von Dehydrobenzol⁵) und von 9.10-Dehydro-phenanthren⁶) gefunden. Unter vergleichbaren Bedingungen werden offenbar *ortho*-Dehydroaromaten schneller hydriert als **3** und **4**.

Diese Beobachtung läßt sich nicht mit den Woodward-Hoffmann-Regeln durch die unterschiedlichen Symmetrien der „Aren-Orbitale“ erklären; denn danach wäre für eine thermische unkatalysierte H₂-Addition ein entgegengesetztes Ergebnis zu erwarten²¹). Diese H₂-Addition ist zumindest bei **4** aus geometrischen Gründen nicht möglich. Der Ablauf der Hydrierung in der Pyrolyse-Zone ist nicht bekannt und schlecht kontrollierbar; möglicherweise ist es eine Wandreaktion. Im Hinblick auf die gefundenen Unterschiede ist es daher von Interesse, die Reaktionsfähigkeit von *ortho*- und *meta*- bzw. *para*-Dehydroaromaten bei Reaktionen in der Gasphase unter kontrollierten Bedingungen zu vergleichen.

Herrn Prof. Dr. K. Heyns sind wir für die stetige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit dankbar. Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

²⁰) Da die verschiedenen Verbindungstypen unterschiedlich stark zersetzt werden und unterschiedliche Mengen Wasserstoff liefern, sind nur Vergleiche innerhalb einer Verbindungsklasse möglich.

²¹) R. Hoffmann und R. B. Woodward, Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968) [C. A. 68, 98741 (1968)].

Beschreibung der Versuche

Die *Pyrolyse-Einrichtung* ist bereits früher beschrieben worden⁵⁾. Die *Pyrolyse-Temperatur* betrug 900°. — Die *IP* und *AP* wurden mit einer Fox-Ionenquelle der Varian-MAT-Werke, Bremen, gemessen. Als innerer Standard für die Eichung der Elektronenenergie wurde Argon, bei den *Pyrolyse-Produkten* Naphthalin benutzt.

1.2-Dijod-naphthalin (6). — 1) *1-Jod-2-acetamino-naphthalin*: Zur Lösung von *2-Acetaminonaphthalin* (5 g) in Eisessig wurde bei 70° eine essigsäure Lösung von *JCl* (4.4 g) unter Rühren getropft. Nach 2 Stdn. wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ entfärbt und eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit viel Wasser ausgekocht und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 159°; Ausbeute 3.7 g (44%).

2) **6**: *1-Jod-2-acetamino-naphthalin* (3.7 g) wurde mit *methanol. Kalilauge* (2 g KOH, 200 ccm Methanol; 6 Stdn. Rückfluß) verseift und das Amin nach Einengen der Lösung und Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurde das Öl mit $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ (100 ccm) zu *1-Jod-2-amino-naphthalin-hydrogensulfat* umgesetzt und unter Kühlung und Rühren eine wäßr. Lösung der äquivalenten Menge NaNO_2 zugetropft. Nach 10 Min. wurde unter Rühren in eine kalte Lösung von *KJ* (20 g in 200 ccm Wasser) gegossen und 12 Stdn. stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol ausgezogen und die methanolische Lösung nach Entfärben mit Kohle eingedampft. Der Rückstand wurde in äther. Lösung durch Behandeln mit HCl-Gas von Amininen befreit und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Farblose Blättchen vom Schmp. 80° (Lit.²²⁾ 81°); Ausbeute 1.5 g (33%).

Die übrigen Substanzen wurden nach Vorschriften der Literatur hergestellt und massenspektrometrisch auf ihre Reinheit geprüft.

²²⁾ G. R. Clemo, J. G. Cockburn und R. Spence, J. chem. Soc. [London] 1931, 1265.