

Massenspektroskopische Untersuchungen an 9-substituierten Anthracenen*

L. Klasinc, S. Komadinović, D. Stefanović und H. Güsten

Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 12. Mai 1975

Die Massenspektren von Anthracen und elf 9-substituierten Anthracenen mit Methyl, tertiär Butyl, Phenyl, Methoxy, Äthoxy, Formyl, Carboxyl, Chlor, Brom, Cyan und Nitro als Substituent werden berichtet und ihre Fragmentierung diskutiert. Der Effekt des Substituenten X auf die Bildung der [M-X]- und [M-XH]-Ionen wurde ohne Erfolg mit LCAO MO-Parametern korreliert.

EINLEITUNG

In vorangegangenen Untersuchungen^{1,2} haben wir den Einfluß von Substituenten auf die Fragmentierungen von Stilbenen untersucht. Im Falle der 4-Styrylchinolinen³ haben wir die Substituentenabspaltung mit quatenmechanischen LCAO MO-Größen korrelieren können. In dieser Arbeit haben wir den Einfluß des Substituenten auf die massenspektrometrische Fragmentierung von 9-substituierten Anthracenen ausgedehnt. Wie alle Aromaten zeigen ihre Massenspektren — tabellarisch sind 9-Cyan-, 9-Methoxy- und 9-Nitroanthracen sowie 9-Anthraldehyd erfaßt⁴ — ein dominierendes Molekülion. Der Verlust des Substituenten scheint dabei ein relativ bedeutender, vom Substituenten stark abhängiger Prozeß zu sein.

EXPERIMENTELLES

Die Massenspektren von Anthracen, 9-Phenylanthracen, 9-tert-Butylanthracen, 9-Methoxy-, 9-Chlor-, 9-Methyl-, 9-Nitro-, 9-Äthoxyanthracen, 9-Anthraldehyd, Anthracen-9-carbonsäure, 9-Brom- und 9-Cyananthracen wurden bei 70 eV-Anregung im direktem Probeneinlaß eines CH 7 Massenspektrometers der Fa. Varian aufgenommen. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 160 °C. Die normierten und unkorrigierten Massenspektren sind in den Abbildungen 1 bis 4 wiedergegeben. Die wichtigsten Fragmentierungsprozesse sowie die zugeordneten Metastabilen aus der Region vor dem magnetischen Sektor sind eingezeichnet.

Anthracen wurde durch Zonenschmelzen gereinigt. Die kommerziell zugänglichen 9-substituierten, sowie die nach Literaturvorschriften synthetisierten Anthracene, wie 9-tert-Butylanthracen⁵, 9-Methoxyanthracen⁶, wurden durch Säulen- und Dünnschichtchromatographie sowie durch Umkristallisieren gereinigt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den Abbildungen 1 bis 4 sind die Massenspektren des Anthracens und die der elf untersuchten 9-substituierten Anthracenen dargestellt. Das Mas-

* Vorgetragen auf dem dritten Treffen der kroatischen Chemiker, Zagreb, 14.—16. Febr. 1973.

senpektrum von Anthracen ist ein typisches Aromatenspektrum: das Molekulation trägt mehr als die Hälfte des gesamten Ionenstroms. Von beträchtlicher Intensität ist auch das entsprechende doppelt geladene Ion. Von den Fragmentierungsprozessen ist der charakteristische Abbau durch C_nH_n — bzw. nC_2H_2 — Einheiten sowie Wasserstoffabspaltung zu beobachten. Interessanter ist, daß das $[M - 2]$ -Ion der zweitintensivste Peak im Massenspektrum ist. Dieses massenspektrometrische Verhalten des Grundkörpers wurde auch in früheren Arbeiten beobachtet, die sich mit der Stabilität⁷, der Bildung von doppelt geladenen^{8,9} und dreifach geladenen¹⁰ sowie negativen Ionen¹¹ befassen.

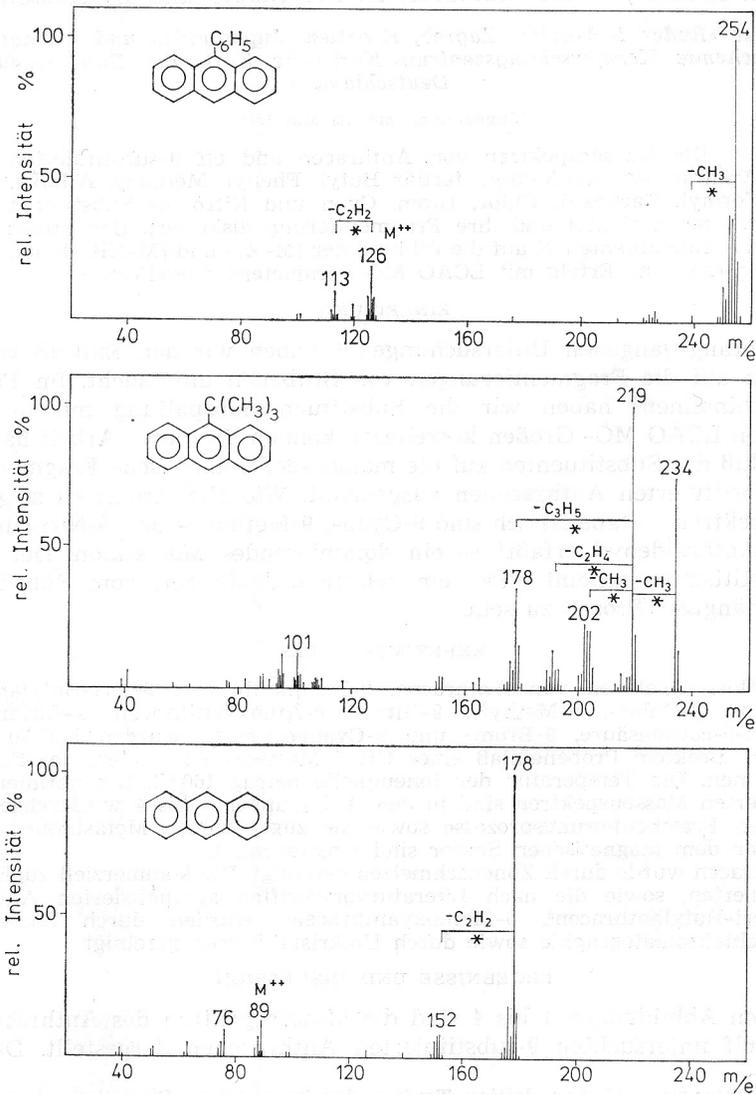


Abbildung 1. Die 70 eV-Massenspektren von Anthracen, 9-Phenyl- und 9-tert-Butylanthracen

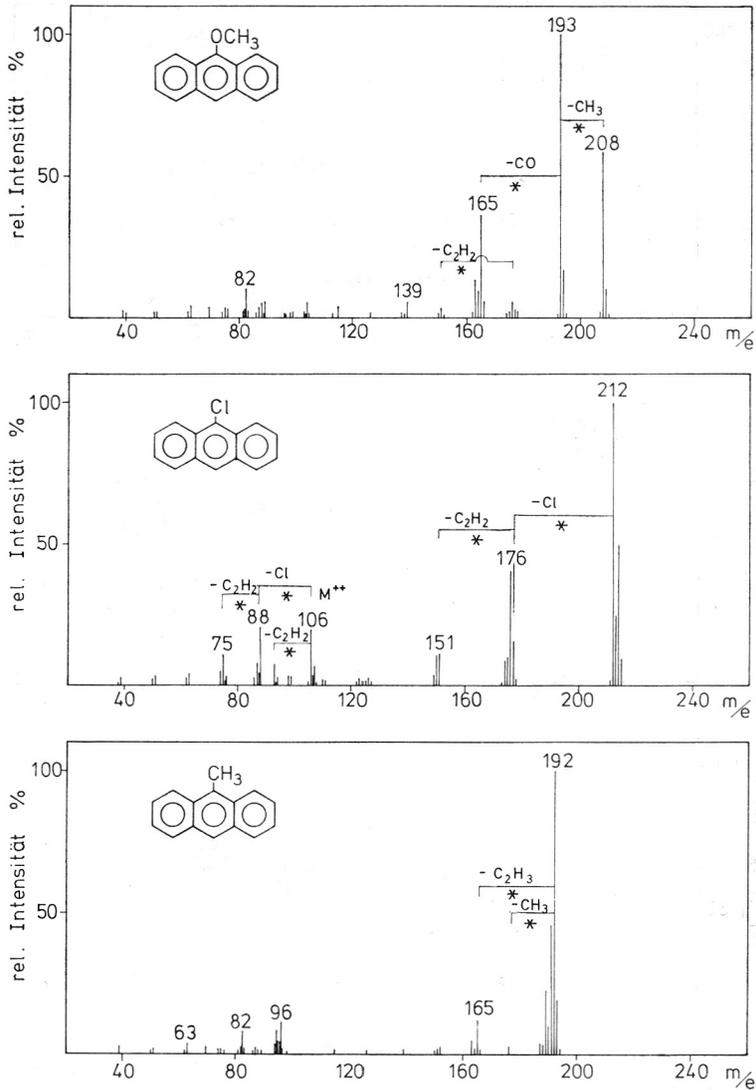


Abbildung 2. Die 70 eV-Massenspektren von 9-Methoxy-, 9-Chlor- und 9-Methylantracenen

Die Fragmentierungsmöglichkeiten eines 9-substituierten Anthracens unter Elektronenstoß im Massenspektrometer ist in Schema 1 dargestellt.

Hier ist X der Substituent, A ein Teil dieses Substituenten, wie z. B. NO in NO_2 oder OH in COOH. Bei allen aufgeführten Ionen ist noch der Verlust von einem oder mehreren Wasserstoffatomen vorhanden, was zu der in den Massenspektren beobachteten Cluster-Bildung führt (Abbildungen 1—4).

Bei der Substituentenabspaltung aus den 9-substituierten Anthracenen werden drei verschiedene Ionenprozesse beobachtet: die Bildung von $[M - X]^+$, $[M - XH]^+$ und $[M - CX]^+$ -Ionen. Der Verlust von CX ist allerdings nur für

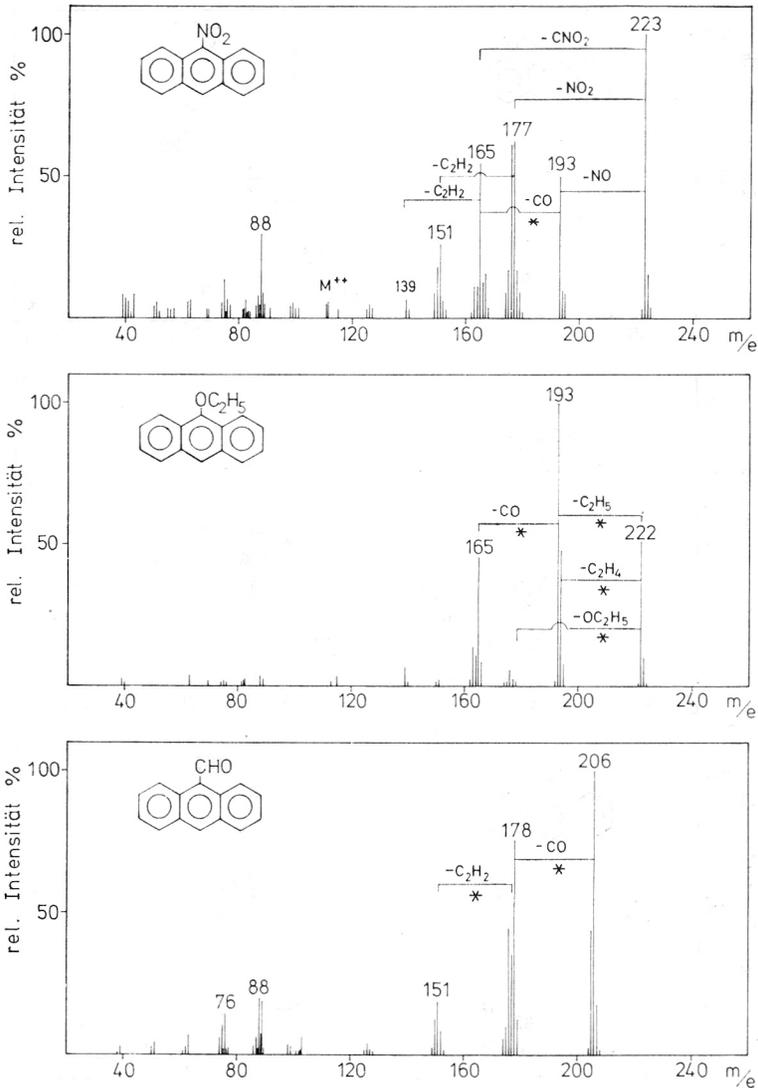


Abbildung 3. Die 70 eV-Massenspektren von 9-Nitro und 9-Äthoxyanthracen sowie 9-Anthraldehyd

X = OC₂H₅ (89), NO₂ (55), OCH₃ (47), COOH (15), CH₃ (12), tert. Butyl (5) und CN (1) zu beobachten. Die Zahlen in Klammern geben die Intensitäten relativ zum Molekülion (= 100) an. Der Verlust von CX ist in der Regel ein Mehrstufenprozeß. Das dabei entstehende Ion von m/e 165 könnte die in vielen Fragmentierungsprozessen postulierte Struktur des Fluorenylkations^{12,13} haben. In allen untersuchten 9-substituierten Anthracenen ist die Abspaltung von X oder XH zu beobachten, entweder als dieses Ion selbst oder als die entsprechenden [M - X]- und [M - XH]-Ionen. Die sukzessive Abspaltung von Wasserstoff jedoch erschwert die Unterscheidung dieser beiden Fragmen-

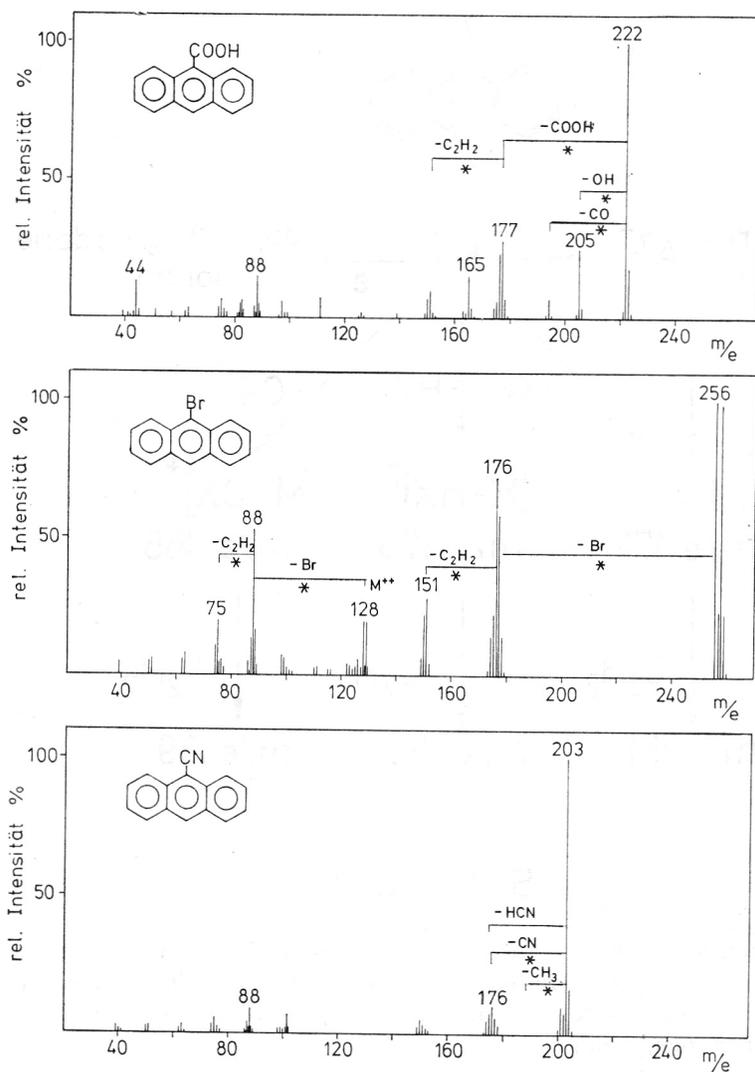
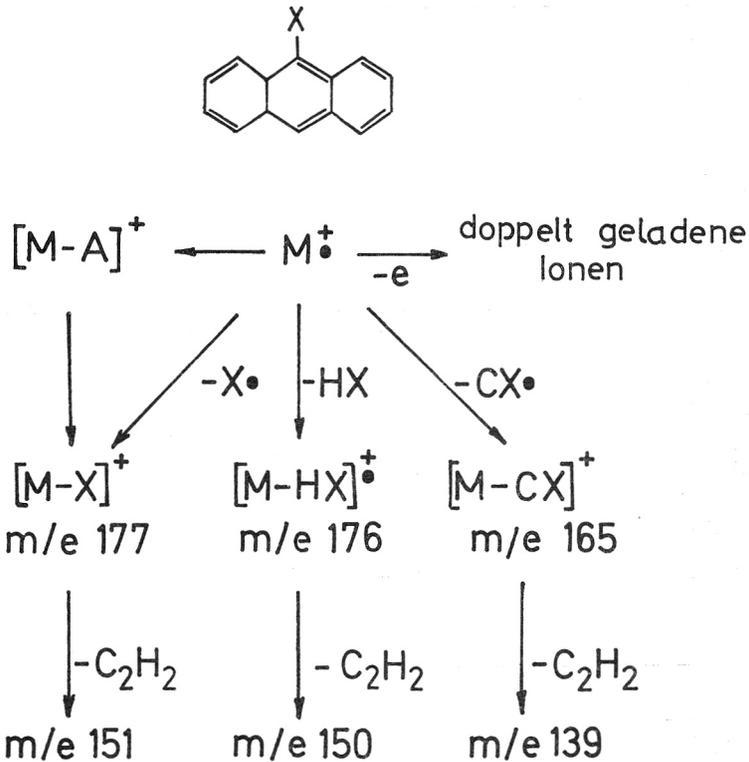


Abbildung 4. Die 70 eV-Massenspektren von Anthracen-9-carbonsäure, 9-Brom- und 9-Cyananthracen

tierungsprozesse. Eine theoretische Interpretation von massenspektrometrischen Fragmentierungsprozessen ist besonders bei größeren Molekülen ein kompliziertes Problem, das nur langsam Fortschritte macht. Noch immer basieren sie auf die Gleichgewichtstheorie (quasi equilibrium theory »QET«)¹⁴ in Verbindung mit thermochemischen Energiebetrachtungen. Ein zweiter Lösungsweg benutzt mechanistische Verallgemeinerungen der physikalisch-organischen Chemie, wie z. B. Stabilität der entstehenden Fragmente durch Resonanz oder Induktion, Labilität von Bindungen etc. und versucht diese mit quantenmechanischen Daten zu korrelieren. Kürzlich haben japanische Autoren¹⁵ über LCAO MO-Berechnungen in Zusammenhang mit massen-



Schema 1.

spektrometrischen Fragmentierungen berichtet. Für eine Reihe von substituierten Benzolen korrelieren sie verschiedene quantenmechanische Größen mit den Intensitäten der beobachteten Fragmente. Besonders gute Korrelationen ergeben sich, wenn

- a) die Abspaltung eines Substituenten aus der p-Stellung erfolgt und
- b) die quantenmechanische Größe P^h , die partielle Bindungsordnung des Frontelektrons, betrachtet wird.

Um die Ionenintensitäten der [M-Substituent]- und [Substituent]-Ionen aus Massenspektren verschiedener Verbindungen vergleichen zu können, definieren sie die entsprechende Ionenintensität I eines j -ten Moleküls als Summe der Ionenintensitäten von [M-Substituent] und [Substituent] normiert durch den totalen Ionenstrom des Massenspektrums (I_{total}). Ein Diagramm von $\log I$ in Abhängigkeit von P^h ergibt dann eine lineare Beziehung für die verschiedenen substituierten Benzole¹⁵. Offensichtlich gilt diese Beziehung auch bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung in einem größeren Resonanzsystem, wie den substituierten 4-Styrylchinolinen³.

Bei der Anwendung dieser Korrelation auf die 9-substituierten Anthracene wurde wegen eventueller Schwierigkeiten bei der Trennung der $[M-X]$ - und $[M-XH]$ -Fragmentierung die Korrelation sowohl jedes dieser einzelnen als auch einer Summe beider Prozesse mit den berechneten P^h -Werten vorgenommen. So wurden die verschiedenen Ionenintensitäten als

$$I_1 = \frac{[M-X]^+ + [X]^+}{I_{\text{total}}} \cdot 100,$$

$$I_2 = \frac{[M-HX]^+ + [XH]^+}{I_{\text{total}}} \cdot 100 \text{ und } I_3 = I_1 + I_2$$

definiert und aus den gemessenen Massenspektren (Abbildungen 1—4) der 9-substituierten Anthracene bestimmt. Die P^h -Werte für die C-X-Bindung der 9-substituierten Anthracene, die aus den HMO-Berechnungen mit den üblichen Parametern¹⁶ für die verschiedenen Substituenten gewonnen wurden, sind zusammen mit dem Logarithmus der oben definierten Ionenintensitäten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für alle drei Auftragungen von $\log I$ gegen P^h , für den $[M-X]$ -, $[M-XH]$ -Prozeß als auch für die Summe dieser Fragmentierungsprozesse, konnte keine eindeutige Korrelation gefunden werden. Es sieht so aus, als ob die X-Substituenten Br, Cl, CN, OCH_3 , und OC_2H_5 bzw. C_6H_5 , $COOH$, NO_2 und CHO jeweils auf zwei verschiedene Graden lägen. Dieser Befund wäre schwer zu erklären, da er auf verschiedene Mechanismen der Substituentenabspaltung hinweisen würde. Wahrscheinlicher ist, daß das naive und vereinfachte MO-Konzept für die Beschreibung der Fragmentierung der Substituenten aus der 9-Stellung des Anthracens nicht ausreicht. Ein Hinweis dafür ist, daß außer den Halogenen und CN alle Substituenten auch in Mehrstufenprozessen abgespalten werden, was zum Teil durch metastabile Übergänge belegt ist. Dadurch könnte der hier definierte Wert I seinen energetischen Inhalt verlieren. Andererseits ist es denkbar, daß die HMO-Berechnungen die Elektronenstruktur der 9-substituierten Anthracene nicht richtig wiedergeben. Wir beabsichtigen daher, die Photoelektronenspektren dieser Verbindungen zu messen.

Wir danken Herrn Dr. H. O. Wirth, Ciba-Geigy, für eine Probe des 9-Äthoxyanthracens.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines deutsch-jugoslawischen Forschungsvorhabens durchgeführt. Die Autoren danken dem Internationalen Büro in Jülich und dem Rat für wissenschaftliche Arbeit der sozialistischen Republik Kroatien für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. H. Güsten, L. Klasinc, V. Kramer und J. Marsel, *Org. Mass Spectrom.* **8** (1974) 323.
2. H. Güsten, L. Klasinc, V. Kramer und J. Marsel, *Advan. Mass Spectrom.* **6** (1974) 79.
3. H. Güsten, L. Klasinc und D. Stefanović, *Org. Mass Spectrom.* **7** (1973) 1.
4. *Mass Spectra Catalogue of the Mass Spectrometry Data Centre (MSDC)*, AWRE, Aldermaston, Reading, England
5. R. C. Parish und L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 4265.
6. J. S. Meek, P. A. Monroe und C. J. Bouboulis, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2572.

TABELLE 1

Beobachtete Ionenintensitäten $\log I_1$, $\log I_2$ und $\log I_3$ und die partiellen Bindungsordnungen des Frontelektrons P^h

	NO ₂	CN	COOH	Br	Cl	CHO	C ₆ H ₅	C (CH ₃) ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₃
$\log I_1$	0,86	0,30	0,85	0,87	0,56	0,80	-0,49	0,16	-0,17	-0,08
$\log I_2$	0,85	0,55	0,72	0,96	0,95	0,89	-0,45	0,21	0,13	0,13
$\log I_3$	1,16	0,74	1,09	1,22	1,10	1,15	-0,17	0,48	0,31	0,34
P^h	0,038	-0,084	0,031	-0,051	-0,046	0,033	-0,043	-0,065	-0,091	-0,091

7. H. A. Staab und C. Wünsche, *Chem. Ber.* **101** (1968) 887.
8. V. A. Narenko, I. V. Goldenfeld und P. S. Dibrova, *Str. Mol. Kvantovaja Khim.* 1970, 102.
9. V. A. Narenko, I. V. Goldenfeld und P. S. Dibrova, *Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys.* **2** (1969) 92.
10. K. R. Jennings und A. F. Whiting, *Chem. Comm.* 1967, 820.
11. R. C. Dougherty und C. R. Weisenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 6570.
12. J. H. Bowie, P. F. Donaghue, H. J. Rodda und B. K. Simons, *Tetrahedron* **24** (1968) 3965.
13. H. Güsten, L. Klasinc, J. Marsel und D. Milivojević, *Org. Mass Spectrom.* **6** (1972) 175.
14. H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig und H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **38** (1952) 667.
15. S. Tajima, N. Wasada und T. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 884.
16. H. Güsten und I. Klasinc, *Tetrahedron* **24** (1968) 5499.

SAŽETAK

Studij spektara masa 9-supstituiranih antracena

L. Klasinc, S. Komadinović, D. Stefanović i H. Güsten

Dani su spektri masa antracena i jedanaest 9-supstituiranih antracena s metilnom, tercijarnom butilnom, fenilnom, metoksilnom, etoksilnom, karboksilnom, kloridnom, bromidnom, cijanidnom, formilnom i nitro skupinom kao supstituentima i diskutirana je njihova fragmentacija u spektrometru masa. Utjecaj supstituenta X na stvaranje iona M-X i M-HX koreliran je s LCAO MO parametrima ali nije bilo moguće izvesti potanjih zaključaka.

INSTITUT »RUĐER BOŠKOVIĆ«

41001 ZAGREB

i

INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KARLSRUHE, BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Prispjelo 12. svibnja 1975.