

SHORT COMMUNICATIONS

MASSENSPEKTROMETRIE INSTABILER MOLEKÜLE—III:*

NACHWEIS UND UNTERSUCHUNGEN ZUR STABILITÄT CHLORSUBSTITUIERTER DEHYDROBENZOLE IN DER GASPHASE

HANS-FRIEDRICH GRÜTZMACHER und JÜRGEN HÜBNER

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Received 6 March 1969; accepted 21 March 1969)

Zusammenfassung—3,4-, 3,5-, 3,6-, und 4,5-Dichlordehydrobenzol sowie 3,4,5,6-Tetrachlordehydrobenzol wurden durch Hochvakuumpyrolyse aus den entsprechend substituierten 1,2-Dijodbenzolen bzw. Phthalsäureanhydriden erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen. Die Ionisationspotentiale wurden nach dem RPD-Verfahren gemessen und die Bildungsenthalpien der substituierten Dehydrobenzole abgeschätzt.

Abstract—3,4-, 3,5-, 3,6-, and 4,5-dichlorobenzynes and 3,4,5,6-tetrachlorobenzynes are generated by high vacuum pyrolysis of the corresponding 1,2-diiodobenzenes or phthalic acid anhydrides in a mass spectrometer. The ionization potentials are measured by the RPD-method and the heats of formation of these substituted benzynes are estimated.

IN FRÜHEREN Arbeiten war gezeigt worden, daß Dehydrobenzol in einem Pyrolyse-reaktor, der der Ionenquelle eines Massenspektrometers vorgeschaltet ist, aus geeigneten Vorstufen erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann.^{2,3} Das Ionisationspotential des Dehydrobenzols wurde so zu 9,75 eV bestimmt.^{2,3} In der vorliegenden Arbeit wurden chlosubstituierte Dehydrobenzole massenspektrometrisch nachgewiesen und untersucht, ob eine Stabilisierung des Arins durch Häufung von Substituenten am aromatischen Kern nachgewiesen werden kann.

Als Vorstufen zur pyrolytischen Freisetzung der Dehydrobenzole wurden entsprechend mit Chlor substituierte Phthalsäureanhydride, 1,2-Dijodbenzole sowie Penta-chlorjodbenzol verwendet. Die Pyrolyse erfolgte in bereits beschriebener Weise³ in einer Quarzkapillare bei etwa 10^{-5} Torr und 900°C. Eine Erleichterung der Pyrolyse gegenüber den unsubstituierten Verbindungen, wie sie durch eine Ausbeutesteigerung der Dimerisierungsprodukte bei der präparativen Pyrolyse festgestellt worden ist,⁴ wurde nicht beobachtet. Dies läßt sich durch eine starke Adsorption und

* Für II Mitteilung, siehe Lit. 1.

schnelle Weiterzeretzung der polaren Di- und Tetrachlordehydrobenzole an den heißen Wänden der Quarzkapillare erklären.

Folgende chloresubstituierte Dehydrobenzole konnten nachgewiesen werden: 4,5-, 3,4-, 3,5- und 3,6-Dichlor-1,2-dehydrobenzol sowie 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-dehydrobenzol. Die Ionisationspotentiale dieser Dehydrobenzole wurden nach dem RPD-Verfahren nach Schiff⁵ bestimmt (Tab. 1).

Die IP liegen in der erwarteten Größe. Wie bei den IP der Dichlorbenzole^{6,7} wird auch bei den Dichlordehydrobenzolen ein Absinken der IP in der Reihe *m*-Dichlor-, *o*-Dichlor- und *p*-Dichlorderivat beobachtet. Die Stellung der Chloresubstituenten zur 1,2-Arin-Bindung hat dagegen keinen großen Einfluß, die IP von 4,5-Dichlor- und 3,4-Dichlor-1,2-dehydrobenzol sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

TABELLE 1. IONISATIONS- POTENTIALE CHLORSUBSTITUIERTER DEHYDROBENZOLE

Dehydrobenzol	Vorstufe	IP eV
1,2-Dehydrobenzol	1,2-Dijodbenzol	9,75
4,5-Dichlor-1,2-dehydrobenzol	4,5-Dichlor-1,2-dijodbenzol	9,58
3,4-Dichlor-1,2-dehydrobenzol	3,4-Dichlor-1,2-dijodbenzol	9,66
3,5-Dichlor-1,2-dehydrobenzol	3,5-Dichlor-1,2-dijodbenzol	9,97
3,6-Dichlor-1,2-dehydrobenzol	3,6-Dichlorphthal-säureanhydrid	9,11
3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-dehydrobenzol	Pentachlorjodbenzol	10,66
	Tetrachlorphthal-säureanhydrid	10,77

Fehlergrenze IP \pm 0,2 eV.

In Tabelle 2 sind die appearance-Potentiale der $[C_6H_2Cl_2]^{+-}$ - und $[C_6Cl_4]^{+-}$ -Ionen und deren Bildungsenthalpien aufgeführt. Es fällt auf, daß für die aus substituierten Phthalsäureanhydriden entstehenden Ionen Bildungsenthalpien berechnet werden, die stets um über 20 kcal/Mol höher sind als entsprechende Werte für die Ionen aus den 1,2-Dijodbenzolen. Die gleiche Beobachtung ist auch bei anderen, aus Anhydriden aromatischer Dicarbonsäuren entstehenden Ionen gemacht worden.

Unter der Annahme, daß die aus den 1,2-Dijodbenzolen gebildeten $[C_6H_2Cl_2]^{+-}$ - und $[C_6Cl_4]^{+-}$ -Ionen eine Dehydrobenzol-Struktur besitzen, können aus ihren Bildungsenthalpien und den IP der entsprechenden Dehydrobenzole die Bildungsenthalpien der neutralen Dehydrobenzole abgeschätzt werden. Diese Werte sind in Tabelle 3 den Bildungsenthalpien der entsprechenden hypothetischen *o*-Biradikale⁸ gegenübergestellt. Die Differenz entspricht der Energie der 'Arin'-Bindung in den Dehydrobenzolen. Sie ist innerhalb der Fehlergrenzen für Dehydrobenzol und die Dichlordehydrobenzole gleich. Erst bei der Einführung von 4 Chloresubstituenten macht sich ein deutlicher Effekt bemerkbar, der durch eine Verzerrung des Benzolkerns durch die 4 benachbarten Chloresubstituenten und eine dadurch bedingten leichteren

TABELLE 2. APPEARANCE-POTENTIALE UND BILDUNGSENTHALPIEN VON $[C_6H_2Cl_2]^{+-}$ -
UND $[C_6Cl_4]^{+-}$ -IONEN

Ausgangsverbindung	Jon m/e	AP eV	ΔH_B (Ion) kcal/Mol
3,4-Dichlor-1,2-dijodbenzol	144	14,11	324
3,5-Dichlor-1,2-dijodbenzol	144	14,43	329
4,5-Dichlor-1,2-dijodbenzol	144	14,11	320
4,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid	144	14,06	340
3,6-Dichlor-phthalsäureanhydrid	144	13,60	331
Pentachlorjodbenzol	212	14,51	293
Tetrachlor-1,2-dijodbenzol	212	12,85	286
Tetrachlorphthalsäureanhydrid	212	14,31	338

Fehlergrenze AP $\pm 0,2$ eV.Fehlergrenze ΔH_B (Ion) ± 10 kcal/Mol.

TABELLE 3. BILDUNGSENTHALPIEN DER CHLORSUBSTITUIERTEN DEHYDROBENZOLE

1,2-Dehydrobenzol	ΔH_B Dehydrobenzol kcal/Mol	ΔH_B o-Biradikal kcal/Mol	ΔH_B (o-Biradikal) $-\Delta H_B$ (Dehydrobenzol)
C_6H_4	118 ²	140	22
3,4- $Cl_2-C_6H_2$	102	129	27
4,5- $Cl_2-C_6H_2$	99	128	30
3,5- $Cl_2-C_6H_2$	99	128	29
C_6Cl_4	43	116	73

Fehlergrenze ΔH_B (Dehydrobenzol) ± 15 kcal/Mol.Fehlergrenze ΔH_B (o-Biradikal)- ΔH_B (Dehydrobenzol) ± 15 kcal/Mol.

Übergang in das Tetrachlordehydrobenzol erklärt werden kann. Wegen der großen Fehlergrenze der hier durchgeführten Abschätzung der Bildungsenthalpien bedarf die genaue Größe dieses Stabilisierungseffektes aber einer Überprüfung durch unabhängige Methoden.

LITERATURVERZEICHNIS

- II Mitteilung, H. F. Grützner und J. Lohmann, *Liebigs Ann. Chem.* im Druck.
- I. P. Fisher und F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3750 (1962).
- H. F. Grützner und J. Lohmann, *Liebigs Ann. Chem.* **705**, 81 (1967).
- M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. De Jongh und R. Y. Van Fossen, *Tetrahedron Letters* 2947 (1966).
- H. J. Schiff und G. G. Cloutier, *J. Chem. Phys.* **31**, 793 (1969).
- V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev und Ye. L. Frankevich, *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*, Edward Arnold, London, 1966.
- R. W. Kiser, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965.
- Die Bildungsenthalpien der o-Biradikale wurden aus den Bildungsenthalpien der entsprechend substituierten Benzole und der Dissoziationsenergie $D(C_6H_5 - H) = 112,3$ kcal/Mol [S. W. Benson, A. S. Rodgers, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4578 (1967)] berechnet.