

Massenspektrometrie instabiler organischer Moleküle, II¹⁾

Nachweis von 9.10-Dehydro-phenanthren durch Pyrolyse-Massenspektrometrie

von Hans-Friedrich Grützmacher und Joachim Lohmann

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, 2 Hamburg

Eingegangen am 18. November 1968

Die thermische Zersetzung einiger 9-mono- oder 9.10-disubstituierter Phenanthren-Derivate an den heißen Wänden einer Quarzkapillare wird durch eine Kombination von Hochvakuum-pyrolyse und Massenspektrometrie (Pyrolyse-Massenspektrometrie) untersucht. 9-Brom-, 9-Iod-, 9-Nitro, 9.10-Dibrom-, 9-Brom-10-nitro-phenanthren und Phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid liefern vorwiegend 9.10-Dehydro-phenanthren, das teilweise in der Pyrolyse-Zone zum Phenanthren hydriert wird. Das Ionisationspotential des 9.10-Dehydro-phenanthrens wird zu 8.08 ± 0.05 eV bestimmt, seine Bildungsenthalpie zu +143 kcal/Mol abgeschätzt. Beim Erhitzen von 9-Brom-phenanthren in Anthracen wird entstehendes 9.10-Dehydro-phenanthren unter Bildung von Dibenzotriptycen abgefangen.

Mass Spectrometry of Instable Organic Molecules, II¹⁾. Evidence for 9,10-Dehydrophenanthrene by Pyrolysis/Mass Spectrometry

The thermal decomposition of some 9-mono- or 9,10-disubstituted derivatives of phenanthrene is investigated by a combination of low pressure pyrolysis and mass spectrometry. 9-Bromo-, 9-iodo-, 9-nitro-, 9,10-dibromo-, 9-bromo-10-nitrophenanthrene, and 9,10-phenanthrene dicarboxylic acid anhydride decompose mainly to 9,10-dehydrophenanthrene (9,10-phenanthryne) which is partly hydrogenated to phenanthrene in the pyrolysis zone. The ionization potential of dehydrophenanthrene is measured (8.08 ± 0.05 eV) and the heat of formation is estimated (+143 kcal/mol.). Heating of 9-bromophenanthrene in anthracene results in dibenzotriptycen via 9,10-dehydrophenanthrene.

9.10-Dehydro-phenanthren ist bisher nur aus metallorganischen Vorstufen und nur in Lösung dargestellt und nachgewiesen worden²⁻⁴⁾. Huisgen²⁾ hat bei der Addition von Basen an Dehydroaromaten eine erhöhte Selektivität des Dehydrophenanthrens im Vergleich zu Dehydrobenzol und Dehydronaphthalin festgestellt. Er sah die Ursache in einem gegenüber Benzol und Naphthalin verkürzten Abstand der (C-9) – (C-10)-Bindung im Phenanthren.

¹⁾ I. Mitteilung: H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967).

²⁾ R. Huisgen, W. Mack und L. Möbius, Tetrahedron [London] 9, 29 (1960).

³⁾ J. G. Carey, J. chem. Soc. [London] 1959, 3144.

⁴⁾ G. Wittig, W. Uhlenbrock und P. Weinhold, Chem. Ber. 95, 1692 (1962).

Nach einer neuen Röntgenstruktur-Analyse des Phenanthrens, die für den Abstand (C-9)—(C-10) 1.37 Å ergab, hat *Kaufmann*⁵⁾ diese Erklärung verworfen. Er hält vielmehr die besondere Stabilität des Dehydrophenanthrens für einen sterischen Effekt der beiden *peri*-ständigen Wasserstoff-Atome, die die (C-9)—(C-10)-Bindung abschirmen.

Instabile Moleküle und Radikale lassen sich in der Gasphase gut mit einer Kombination von Pyrolyse-Einrichtung und Massenspektrometer untersuchen. Der Pyrolyse-Ofen ist in das Massenspektrometer kurz vor der Ionenquelle eingebaut¹⁾. Unter diesen Versuchsbedingungen werden die Primärprodukte der Pyrolyse noch mit verhältnismäßig großer Intensität gemessen, weil das Zeitintervall zwischen der Erzeugung eines Teilchens in der Pyrolyse-Zone und seinem Nachweis durch Ionisation in der Ionenquelle die Größenordnung von nur 100 μ Sek. hat und weil Folgereaktionen wegen des geringen Drucks von 10^{-5} — 10^{-6} Torr weitgehend unterdrückt werden.

Das Massenspektrum des Pyrolysates wird bei so kleinen Elektronenenergien aufgenommen (etwa 11 eV), daß durch Elektronenstoß keine Fragmentierungen mehr eintreten können, sondern nur noch Ionisationen. Das Pyrolyse-Massenspektrum („Pyrolyse-Spektrum“) enthält folglich nur die Molekül-Peaks der Ausgangsverbindung und der in der Pyrolyse-Zone entstandenen Verbindungen.

Die Pyrolyse einer Substanz verläuft oft ähnlich wie die Elektronenstoß-Fragmentierung⁶⁾. Diese Analogie kann als heuristisches Prinzip benutzt werden. Zur Auswahl geeigneter Verbindungen für die Pyrolyse wurden deshalb zunächst die 70-eV-Massenspektren von 9-mono- und von 9.10-disubstituierten Phenanthren-Derivaten daraufhin untersucht, ob und mit welcher Intensität in ihnen ein Dehydrophenanthren-Ion $m/e = 176$ auftritt. Diese Massenspektren werden jeweils gemeinsam mit den Pyrolyse-Spektren diskutiert.

Pyrolysen von 9-monosubstituierten Phenanthren-Derivaten

Im 70-eV-Massenspektrum von 9-Brom-phenanthren (Abb. 1a) wird der Zerfall der Molekül-Ionen bestimmt durch die Abspaltung von Br zum Phenanthryl-Ion $m/e = 177$ (metastabiler Peak bei 122.5) und von HBr zum Ion $m/e = 176$. Ähnlich verhalten sich 9-Chlor-phenanthren und 9-Jod-phenanthren. In allen Fällen ist die Bildung der Ionen $m/e = 176$ und $m/e = 177$ die bevorzugte Fragmentierung. Dabei hat das Intensitätsverhältnis der Ionen $m/e = 176$ und $m/e = 177$ in der Reihe 9-Chlor-, 9-Brom-, 9-Jod-phenanthren die Werte 2.5, 1.3 bzw. 0.7, entsprechend einer Bevorzugung der Halogen-Abspaltung an Stelle der Abspaltung von Halogenwasserstoff. Diese Tendenz wird auch in den Massenspektren anderer Halogen-Verbindungen beobachtet⁷⁾.

⁵⁾ Th. Kaufmann, H. Fischer und R. Nürnberg, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2911.

⁶⁾ M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. De Jongh und R. Y. van Fossen, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 2947.

⁷⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 434, Holden Day Inc., San Francisco 1967.

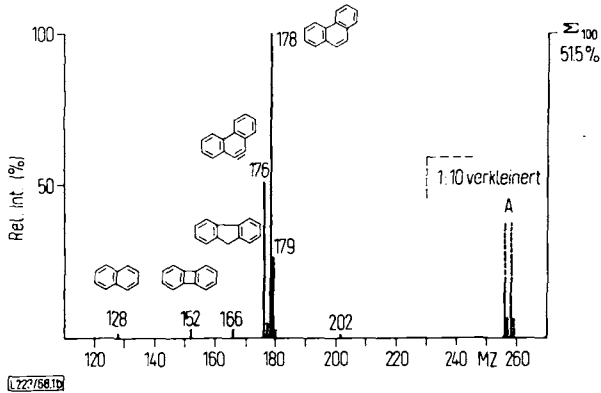
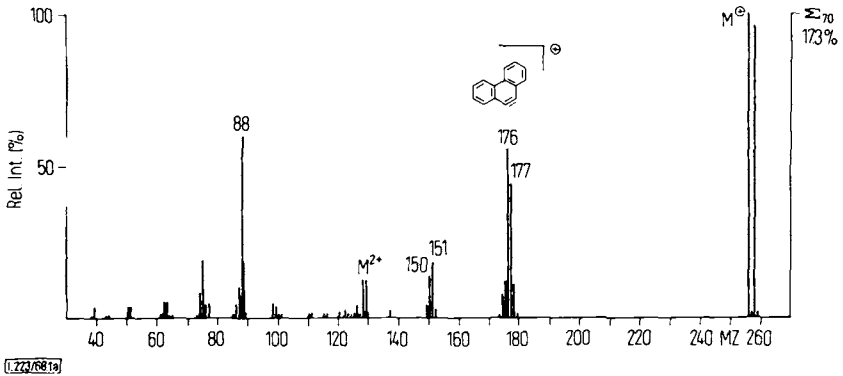


Abbildung 1. 9-Brom-phenanthren

- a) Massenspektrum
b) Pyrolyse-Spektrum

Im Pyrolyse-Spektrum von 9-Brom-phenanthren (Abb. 1b) ist die Intensität der Ausgangsverbindung (A) bei ausgeschalteter Pyrolyse-Apparatur gestrichelt wiedergegeben.

Die Pyrolyse ergibt hauptsächlich Phenanthren und Dehydrophenanthren der Massenzahlen (MZ) 178 und 176. Offenbar ist die Abspaltung von HBr zum Dehydrophenanthren vorherrschend. In der Pyrolyse-Zone gebildeter Wasserstoff fängt den größten Teil des Dehydrophenanthrens ab, so daß das thermisch stabile Phenanthren als Hauptprodukt erscheint. Dieser Mechanismus wird noch diskutiert (S. 54). — In untergeordnetem Maße entstehen eine Reihe anderer Produkte, denen auf Grund der Massenzahlen folgende Strukturen zugeordnet werden können: Naphthalin (MZ 128), Biphenylen (MZ 152), Fluoren (MZ 166) und Phenanthro-cyclobutadien (MZ 202). Aus der Abnahme der Intensität des 9-Brom-phenanthrens beim Einschalten der Pyrolyse berechnet sich eine Pyrolyse-Ausbeute von 45%.

Zur Charakterisierung des Pyrolyseproduktes der Massenzahl 176 wurde dessen Ionisationspotential aufgenommen.

Es ist 0.10 eV größer als das Ionisationspotential des im Pyrolysat enthaltenen Phenanthrens (MZ 178).

Die Pyrolyse des 9-Jod-phenanthrens verlief mit noch besserer Ausbeute (76%). Das Pyrolyse-Spektrum gleicht hinsichtlich der Produkte und der Intensitätsverhältnisse (s. Tab. 1) dem des 9-Brom-phenanthrens. Dagegen ließ sich 9-Chlor-phenanthren, das von den 9-Halogen-phenanthrenen im Massenspektrum gerade den intensivsten Peak für die Halogenwasserstoff-Abspaltung zeigt, nicht zu Dehydrophenanthren zersetzen.

Die überraschend leichte pyrolytische Abspaltung von HBr aus 9-Brom-phenanthren legte es nahe, die gleiche Reaktion in Lösung zu versuchen und das gebildete Dehydrophenanthren durch eine chemische Abfangreaktion nachzuweisen. Dazu wurde 9-Brom-phenanthren in Anthracen unter Rückfluß gekocht (342°). Aus dem Reaktionsgemisch wurde das durch Diels-Alder-Reaktion von Anthracen und Dehydrophenanthren entstehende Dibenzotriptycen isoliert.

Bei der Pyrolyse von 9-Brom-phenanthren im Einschlußrohr (400°) entsteht außer viel HBr vorwiegend Phenanthren, daneben konnte massenspektrometrisch ein Biphenanthrylen und ein Biphenanthryl nachgewiesen werden.

Beim 9-Nitro-Phenanthren erschien die Fragmentierung zu Dehydrophenanthren erfolgversprechend, denn schon Wittig und Mitarbeiter⁴⁾ haben beim Verschmelzen von 9-Nitro-phenanthren mit Anthracen das Dibenzotriptycen erhalten. Sie formulierten die Reaktion allerdings nicht über freies Dehydrophenanthren. Das 70-eV-Massenspektrum des 9-Nitro-phenanthrens weist gleichfalls auf eine leichte Bildung von Dehydrophenanthren hin. Es läßt zwei Zerfallswege des Molekül-Ions erkennen:

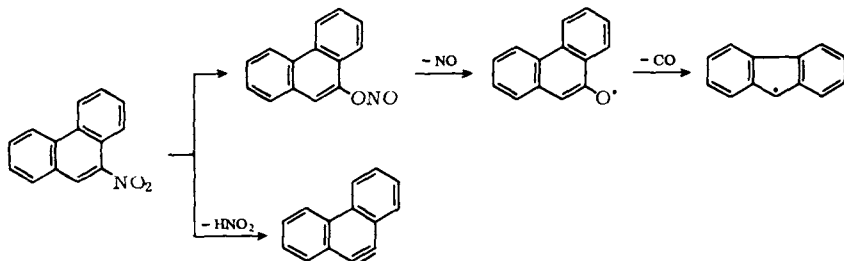
a) Aufeinanderfolgende Abspaltung entweder von NO ($m/e = 193$) und CO oder von CO ($m/e = 195$) und NO zum Ion $m/e = 165$ (metastabile Peaks für die Übergänge $M \rightarrow 195$, $195 \rightarrow 165$ und $193 \rightarrow 165$).

b) Abspaltung von NO₂ zum Phenanthryl-Ion $m/e = 177$ und weitere Abspaltung von H zum Dehydrophenanthren-Ion $m/e = 176$. Diese beiden Ionen können unter Acetylen-Eliminierung weiter zerfallen, wobei die Ionen $m/e = 151$ und 150 entstehen (metastabile Peaks für die Übergänge $M \rightarrow 177$ und $177 \rightarrow 151$).

Diese Zerfallswege sind aus den Massenspektren anderer Nitroaromaten bekannt. Dabei ist die Eliminierung von CO aus dem Molekül-Ion an die Gegenwart *peri*-ständiger Wasserstoff-Atome gebunden, wie z. B. beim 1-Nitro-naphthalin⁸⁾. In den Massenspektren von Nitrobenzol und den Nitronaphthalinen ist jeweils $M - NO_2$ der Basis-Peak. Beim 9-Nitro-phenanthren dagegen ist $M - NO - CO$ der Basis-Peak; der Peak $M - NO_2$ ist sogar noch kleiner als der Peak $M - HNO_2$.

Die Pyrolyse verläuft ebenfalls über diese beiden Zerfallswege

⁸⁾ J. H. Beynon, B. E. Job und A. E. Williams, Z. Naturforsch. 21 a, 210 (1966).



Über eine dem *Weg a*) analoge Reaktion entstehen das Phenanthryloxy- (MZ 193) und das Fluorenyl-Radikal (MZ 165) mit hoher Intensität. Beide Radikale lagern offenbar in schneller Reaktion Wasserstoff an, so daß auch Phenanthrol (MZ 194) und Fluoren (MZ 166) als Pyrolyse-Produkte erscheinen.

Auf dem anderen Weg wird HNO₂ abgespalten zum Dehydrophenanthren, dessen Wasserstoff-Anlagerungsprodukt wieder Hauptprodukt der Pyrolyse ist. Unerwartet ist die hohe Intensität des Nitroso-phenanthrens (MZ 207). Diese Verbindung entsteht vermutlich durch Reduktion des Nitrophenanthrens in der Pyrolyse-Zone. Als Differenz der Ionisationspotentiale von aus 9-Nitro-phenanthren erzeugtem Dehydrophenanthren und Phenanthren wurde +0.04 eV gemessen.

Bei den Mononitro-naphthalinen liegen nach unseren Messungen bei der pyrolytischen Fragmentierung analoge Verhältnisse vor wie beim 9-Nitro-phenanthren.

Beim Nitrobenzol dagegen verläuft die pyrolytische Fragmentierung nach Untersuchungen von *Fields* und *Meyerson*⁹⁾ (Gasstrom-Pyrolyse unter Normaldruck) abweichend. Zwar konnten sie auch ein Aryloxy-Radikal nachweisen, nicht aber das Cyclopentadienyl-Radikal. Das abweichende Ergebnis ist möglicherweise durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zu erklären.

Erfolgos war der Versuch, 9-Cyan-phenanthren zu pyrolysieren. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten bei Elektronenstoß, wobei auch kaum HCN-Abspaltung aus den Molekül-Ionen beobachtet wird.

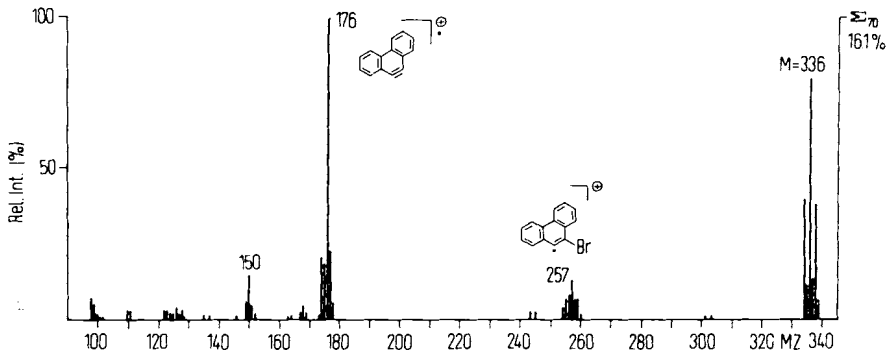
Pyrolysen von 9.10-disubstituierten Phenanthren-Derivaten

Bei der thermischen Fragmentierung der 9-monosubstituierten Phenanthrene zum Produkt der Massenzahl 176 (Dehydrophenanthren) kann über die Herkunft des abgespaltenen Wasserstoff-Atoms keine Aussage gemacht werden. Denkbar wäre außer der Abspaltung aus der 10-Stellung insbesondere auch eine Abspaltung aus der *peri*-ständigen 8-Stellung.

Die Pyrolyse *disubstituierter* Phenanthrene gibt einen besseren Einblick in den Pyrolysemechanismus. Zum einen sind beide für die Dehydrophenanthren-Bildung abzuspaltenden Substituenten eindeutig lokalisiert, zum anderen sollte beim Zutreffen eines zweistufigen Abspaltungsmechanismus die Zwischenstufe als substituiertes Phenanthryl-Radikal bzw. substituiertes Phenanthren leicht zu identifizieren sein.

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

Im Massenspektrum des 9,10-Dibrom-phenanthrens stellt das Ion $m/e = 176$ den Basis-Peak dar (Abb. 2a). Mit größter Intensität und im üblichen Intensitätsverhältnis treten im Pyrolyse-Spektrum (Abb. 2b) Dehydrophenanthren und Phenanthren auf. Mit



U 222/682a

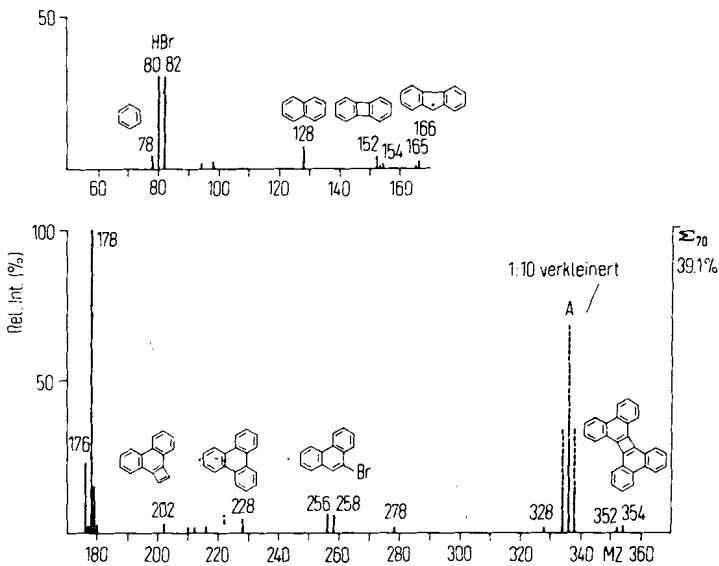


Abbildung 2. 9,10-Dibrom-phenanthren

a) Massenspektrum

b) Pyrolyse-Spektrum

der Intensität 6% (bez. auf Phenanthren 100%) entsteht 9-Brom-phenanthren als Folgeprodukt eines 9-Brom-phenanthryl-Radikals. Hier finden sich auch die Pyrolyseprodukte der Massenzahlen 352 und 354, wahrscheinlich ein Biphenanthrylen bzw. Biphen-

anthryl. Ferner tritt eine Reihe zunehmend anellierter Aromaten auf mit vermutlich folgenden Strukturen: Benzol (MZ 78), Naphthalin (MZ 128), Phenanthren (MZ 178), Triphenylen (MZ 228), Benzotriphenylen (MZ 278), Naphotriphenylen (MZ 328). Außerdem werden wie bei der Pyrolyse von 9-Brom-phenanthren (Abb. 2b) Produkte der Massenzahlen 152, 154, 165 166 und 202 beobachtet. Für die Differenz der Ionisationspotentiale von Dehydrophenanthren und Phenanthren wurden hier $+0.03$ eV gemessen.

9-Brom-10-Nitrophenanthren bildet sowohl im 70-eV-Massenspektrum als auch im Pyrolyse-Spektrum die der Fragmentierung von 9-Nitro-phenanthren analogen Zerfallsprodukte. Im Pyrolyse-Spektrum ist die Peak-Gruppe 176–180 vorherrschend und tritt im gewohnten Intensitätsverhältnis auf (vgl. Tab. 1). 9-Bromphenanthren entsteht mit der Intensität 12%.

Beim Phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid kommt dem Pyrolyseprodukt der Massenzahl 176 tatsächlich die Struktur eines Dehydrophenanthrens zu. Denn die Eliminierung von CO_2 und CO aus aromatischen Dicarbonsäureanhydriden unter Bildung eines Arins ist gut untersucht¹⁰⁾. Ein Pyrolyseprodukt der Massenzahl 204, das bei einem zweistufigen Zerfall nach der Eliminierung von CO_2 zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet. Als Differenz der Ionisationspotentiale von Dehydrophenanthren wurden hier -0.02 eV gemessen.

Diskussion der Pyrolyse-Versuche

Tabelle 1. Ergebnisse der verschiedenen Pyrolyse-Versuche

	Ausbeute ^{a)}	rel. Konzentrationen ^{b)}					IP (176) –IP (178)
		MZ 176	177	178	179	180	
Phenanthren	10%	—	—	—	—	—	—
9-Chlor-	22	—	—	—	—	—	—
9-Brom-	45	51	5	100	26	3	+0.10 eV
9-Jod-	76	39	4	100	13	2	—
9-Nitro-	48	26	7	100	22	5	+0.04
9-Cyan-	10	—	—	—	—	—	—
9.10-Dibrom-	55	23	3	100	15	1	+0.03
9-Brom-10-nitro-	71	37	7	100	18	3	—
Dicarbonsäure-(9.10)- anhydrid	80	28	3	100	13	2	-0.02

^{a)} Bestimmt aus der Abnahme des Molekül-Peaks der Ausgangsverbindung bei Einschalten der Pyrolyse-Apparatur.

^{b)} Die relativen Konzentrationen der Pyrolyseprodukte sind auf die Konzentration von Phenanthren (100, Hauptprodukt) bezogen.

Die verschiedenen Meßwerte für die Ionisationspotential-Differenz von dem Pyrolyseprodukt MZ 176 und Phenanthren streuen mit einer Abweichung von ± 0.06 eV. Diese gute Übereinstimmung der Werte für das Ionisationspotential beweist, daß

¹⁰⁾ E. K. Fields und S. Meyerson, J. org. Chemistry **31**, 3307 (1966).

die Pyrolyseprodukte der Massenzahl 176 aus den verschiedenen Ausgangsverbindungen identisch sind. Der Wert des Ionisationspotentials entspricht dem für ein Dehydrophenanthren zu erwartenden Wert. Da das Elektronensystem des Dehydroaromaten gegenüber dem Aromaten nur wenig verändert ist, liegen auch die Ionisationspotentiale sehr nahe beieinander. So liegt z. B. das Ionisationspotential des Dehydrobenzols nur um 0.25 eV über dem des Benzols¹⁾.

Aus 9-Brom- und 9-Nitro-phenanthren sind durch Erhitzen mit Anthracen Additionsprodukte des Dehydrophenanthrens isoliert worden. Bei der Pyrolyse von aromatischen Dicarbonsäureanhydriden sind Arine ebenfalls durch chemische Abfangreaktionen nachgewiesen worden. — Demnach ist das Pyrolyseprodukt der Massenzahl 176 9.10-Dehydro-phenanthren.

Die thermische Fragmentierung der 9- bzw. 9.10-substituierten Phenanthrene zum Dehydrophenanthren kann in einem oder in zwei Reaktionsschritten erfolgen.

Die Beobachtung, daß bei den 9-Halogen-phenanthrenen die Pyrolyse in der Reihenfolge abnehmender Bindungsenergie der Kohlenstoff-Halogen-Bindung leichter erfolgt, spricht zunächst für eine zweistufige Pyrolyse, bei der im ersten Schritt der Halogen-Substituent abgespalten wird und ein Phenanthryl-Radikal entsteht. Phenanthryl-Radikale lassen sich aber nur in geringer Menge nachweisen (3–7%), obwohl andere radikalische Pyrolyseprodukte in größeren Mengen angezeigt werden. Vermutlich reagieren die Phenanthryl-Radikale sehr schnell zum Phenanthren weiter. Bei der thermischen Zersetzung der 9.10-disubstituierten Phenanthrene müßten dann über intermediär gebildete monosubstituierte Phenanthryl-Radikale verhältnismäßig stabile monosubstituierte Phenanthrene entstehen. Unter den Pyrolyseprodukten des 9.10-Dibrom-phenanthrens und des 9-Brom-10-nitro-phenanthrens befinden sich aber nur geringe Mengen an 9-Brom-phenanthren (6 bzw. 12%). Danach ist eine zweistufige Pyrolyse-Reaktion an der Bildung des Dehydrophenanthrens nur untergeordnet beteiligt.

Wahrscheinlich verläuft die Pyrolyse einstufig zu Dehydrophenanthren als Primärprodukt, aus dem dann sekundär das Phenanthren als stabiles Hauptprodukt entsteht. Dies erklärt auch, warum innerhalb der Reproduzierbarkeit der Versuchsanordnung das Intensitätsverhältnis der Produkte mit den Massenzahlen 176–180 bei allen Pyrolysen nahezu gleich ist. Die Herkunft des für die Hydrierung erforderlichen Wasserstoffs ist bisher nicht bekannt.

Die Diskussion des Pyrolyse-Mechanismus muß berücksichtigen, daß die thermische Zersetzung an den heißen Wänden der Pyrolyse-Kapillaren erfolgt. Einstufig bedeutet nur, daß bei dem Stoß eines Moleküls der Ausgangsverbindung auf die Wand erst das nach Abspaltung beider Substituenten entstehende Dehydrophenanthren als kinetisch freies Teilchen auftritt und nicht schon eine durch Abspaltung nur eines Substituenten entstehende Zwischenverbindung.

Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Kapillaren sind vermutlich die Ursache für die geringen Intensitätsunterschiede der Produkte mit den Massenzahlen 176–180 bei den einzelnen Pyrolysen.

Abschätzung der Bildungsenthalpie des Dehydrophenanthrens

Aus den Pyrolyseversuchen ergibt sich das Ionisationspotential des Dehydrophenanthrens zu 8.08 ± 0.06 eV, wenn für Phenanthren ein Ionisationspotential von 8.03 eV¹¹⁾ eingesetzt wird. Mit Hilfe der Gleichung

$$IP(C_{14}H_8) = \Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet}) - \Delta H_B(C_{14}H_8)$$

läßt sich daraus die Bildungsenthalpie $\Delta H_B(C_{14}H_8)$ des Dehydrophenanthrens berechnen, wenn die Bildungsenthalpie $\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet})$ des Dehydrophenanthren-Ions durch Bestimmung des Aufttrittspotentials dieses Ions in den Massenspektren geeignet substituierter Phenanthren-Derivate (Tab. 2) ermittelt wird.

Die für die Berechnung von $\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet})$ erforderlichen Bildungsenthalpien der Ausgangsverbindungen können aus der Bildungsenthalpie des Phenanthrens in der Gasphase von +47.0 kcal/Mol¹²⁾ mit hinreichender Genauigkeit durch Benutzung von Bindungsinkrementen nach Cox¹³⁾ berechnet werden.

Tabelle 2. Bildungsenthalpien der Ausgangsverbindungen, gemessene Aufttrittspotentiale des Ions $C_{14}H_8^{\oplus\bullet}$ und berechnete Werte für dessen Bildungsenthalpie

Für die Berechnung wurde eine Bildung des Ions $C_{14}H_8^{\oplus\bullet}$ durch Abspaltung der Substituenten in 9- und 10-Stellung als Radikale angenommen, mit $\Delta H_B(H) = +52.1$ kcal/Mol¹¹⁾, $\Delta H_B(Cl) = +28.95$ kcal/Mol¹¹⁾ und $\Delta H_B(Br) = +26.73$ kcal/Mol¹¹⁾.

Phenanthren-Derivat	ΔH_B [kcal/Mol]	AP($C_{14}H_8^{\oplus\bullet}$) [eV]	$\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet})$ [kcal/Mol]	$\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet})$ Mittelwert [kcal/Mol]	Mittelwert [kcal/Mol]
9-Chlor-	+40.0	16.13	372	+331	} 329
9-Brom-	+48.0	15.22	350	+320	
9.10-Dibrom-	+49.0	14.79	341	+337	

Die Werte für $\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet})$ weichen beträchtlich voneinander ab. Dies ist auch bei anderen Fragment-Ionen aromatischer Verbindungen beobachtet worden. Wahrscheinlich sind für die Abspaltung der Substituenten über die Dissoziationsenergien hinaus zusätzlich unterschiedliche Anregungsenergien notwendig, die aber nicht einfach bestimmt werden können. Auf zusätzliche Aktivierungsenergien weisen auch die starken metastabilen Peaks für die Abspaltung beider Brom-Atome im Massenspektrum des 9.10-Dibrom-phenanthrens hin. Wegen dieser Unsicherheit kann die Bildungsenthalpie des Dehydrophenanthrens massenspektrometrisch nur aus dem Mittelwert $\Delta H_B(C_{14}H_8^{\oplus\bullet}) = +329$ kcal/Mol zu +143 kcal/Mol abgeschätzt werden.

Dieser Wert kann verglichen werden mit der Bildungsenthalpie eines hypothetischen 9.10-Phenanthrylen-Biradikals, bei dem die beiden Radikal-Elektronen nicht in

¹¹⁾ V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondratyev, V. A. Medvedev und Y. L. Frankevich, Bond Energies, Ionization Potentials, and Electron Affinities, Edward Arnold Publ., London 1966.

¹²⁾ F. Becker und A. Magnus, Erdöl u. Kohle 4, 115 (1951).

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

Wechselwirkung stehen. Dieses Biradikal kann aus Phenanthren durch Dissoziation der beiden Wasserstoff-Atome in 9- und 10-Stellung abgeleitet werden. Mit einer Dissoziationsenergie von +112.3 kcal/Mol für eine $C_{ar}-H$ -Bindung¹⁴⁾ wird seine Bildungsenthalpie zu +167 kcal/Mol berechnet. Die Differenz von 24 kcal/Mol gegenüber der Bildungsenthalpie des Dehydrophenanthrens entspricht der Bindungsenergie der zusätzlichen „Arin“-Bindung im Dehydrophenanthren.

Eine analoge Abschätzung der Arin-Bindungsenergie im 1.2-Dehydro-benzol ergibt 22 kcal/Mol¹⁵⁾. Die Energien der Arin-Bindung im Dehydrophenanthren und im Dehydrobenzol sind also innerhalb der Fehlergrenze gleich.

Nach diesem Ergebnis kann die im Vergleich zum Dehydrobenzol größere Selektivität in den Reaktionen des Dehydrophenanthrens nicht mit einer größeren Stabilität des Dehydrophenanthrens erklärt werden. Das Ergebnis stützt die Vermutung von *Kauffmann*⁵⁾, daß sterische Effekte die Ursache sind.

Herrn Prof. Dr. K. Heyns sind wir für seine freundliche Unterstützung dieser Arbeit dankbar. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Substanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und massenspektrometrisch auf ihre Reinheit geprüft. — Die 70-eV-Massenspektren wurden mit V-MAT-Massenspektrometern vom Typ CH4 oder SM1 aufgenommen. Die Auftrittspotentiale wurden nach der Methode von *Fox*¹⁶⁾ mit Argon als innerem Standard mit einer Fox-Ionenquelle der MAT-Werke, Bremen, gemessen. — Die *Pyrolyse-Apparatur* ist früher beschrieben worden¹⁾. Die Pyrolyse-Temperatur betrug 900°.

Dibenzotriptycen. — 5 g 9-Brom-phenanthren¹⁷⁾ werden zusammen mit 3.5 g Anthracen im Metallbad für 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüssige Anthracen abdestilliert (200°/18 Torr). Der Rückstand wird 2 mal sublimiert (180°/0.01 Torr) und das Sublimat aus Benzol umkristallisiert. 2.1 g (31% d.Th.) weißes Pulver vom Schmp. 350°. — *NMR-Spektrum*: $\delta = 6.33$ ppm (s, Brückenkopf-H-Atome des Triptycen-Systems).

$C_{28}H_{18}$ (350.1) Mol.-Gew. 350.141 (massenspektrometr.)

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

15) Für den Wert der Bildungsenthalpie der aromatischen *o*-Biradikale ist der Wert der benutzten C-H-Dissoziationsenergie ausschlaggebend. Nach *Benson*¹⁴⁾ sind die früher genannten Werte für $D(C_6H_5-H)$ von 102 bis 105 kcal/Mol korrekturbedürftig. Wir benutzen deshalb den Wert $D(C_6H_5-H) = 112.3$ kcal/Mol¹⁴⁾. Mit diesen Werten ergibt sich die Bildungsenthalpie eines Benzol-*o*-Biradikals in der Gasphase zu +140 kcal/Mol. Die Bildungsenthalpie des Dehydrobenzols ist zu +118 kcal/Mol¹⁾ berechnet worden.

16) R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove und T. J. Kjeldaa, Rev. sci. Instruments **26**, 1101 (1955).

17) C. A. Dornfeld, J. E. Callen und G. H. Coleman, Org. Syntheses **28**, 19 (1951).