Massenspektrometrische Untersuchungen an Borchelaten, III^{1,2}

Massenspektrometrische Fragmentierung von Fluorobor- und Phenylborchelaten

Mass Spectrometric Investigation of Boron Chelates, III^{1,2}
Mass Spectrometric Fragmentation of Fluoroboron and Phenylboron Chelates

EBERHARD HOHAUS

Fachbereich Mathematik-Naturwissenschaften (Chemie), Gesamthochschule Siegen,
Siegen-Weidenau

und

WOLFGANG RIEPE

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund

(Z. Naturforsch. **31b**, 324–329 [1976]; eingegangen am 23. Oktober 1975)

Mass Spectrometry, Fluoroboron Chelates, Phenylboron Chelates

Mass spectra of several fluoroboron and phenylboron chelates were compared with regard to the influence of the boron substituent F and C₆H₅.

The fragmentation pattern depends very strongly on the type of the substituent.

In the case of the fluorine substituent, the three bonding states of boron will be reached preferably by opening the chelate ring. For the substituent C₆H₅ this state of boron will be reached by elimination of C₆H₅.

In früheren Arbeiten^{1,2} wurde über das Fragmentierungsverhalten von Borchelatringen in Abhängigkeit von den Chelatbildnern (Ringgröße, Substituenten) berichtet. Hier wird die Fragmentierung der Chelatringe bei verschiedener Substitution am Boratom untersucht.

Als Substituenten wurden Fluor und Phenyl gewählt, weil gerade bei diesen beiden hinsichtlich Bindungsfestigkeit, Elektronegativität und Größe die stärksten Unterschiede zu erwarten waren. Es treten Regelmäßigkeiten bei der Fragmentierung auf, die mit Beobachtungen bei der Darstellung der Chelate übereinstimmen: Während sich Phenylborchelate aus Diphenylborsäureanhydrid mit 5- und 6-Ringchelatbildnern leicht darstellen lassen, erhält man Fluoroborchelate aus Bortrifluorid unter analogen Bedingungen³ nur, wenn die Spaltung der festen B–F-Bindung durch die Bildung mesomeriestabilisierter Chelatringe ermöglicht wird.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. HOHAUS, Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Straße 9–11, BRD.

Bei Fluoroborchelaten beobachtet man meistens ein wesentlich intensiveres Signal für das Molekül-Ion als bei den entsprechenden Phenylborchelaten. Die größere Festigkeit der B–F-Bindung gegenüber der Bindung Bor–Phenyl zeigt sich in den Massenspektren durch eine nur wenig häufige Abspaltung von F bzw. HF aus dem Molekül-Ion, während bei den Phenylbor-Verbindungen die Abspaltung von Phenyl stets zum Basispeak führt.

Das Zerfallsverhalten wird im wesentlichen dadurch bestimmt, daß das Bor vom tetrakoordinierten in den dreibindigen Zustand übergeht^{1,2}. Der Übergang zum dreifach gebundenen Bor kann aber offenbar auf zwei Wegen erfolgen: Einerseits durch Abspaltung eines Substituenten vom Bor, andererseits auch durch Öffnung des Chelatringes. Diese Ringöffnung tritt bevorzugt bei den Fluoroverbindungen auf. Damit in Übereinstimmung steht auch die hohe Intensität der Molekül-Ionensignale, die den anderen Zerfall gegenüber den Phenylborchelaten erklärt.

Der Vergleich der Massenspektren einander entsprechender Chelate zeigt im einzelnen: Bei **1a** und

Tab. Ia. Relative Intensitäten von Fragment-Ionen [%].

Nr.	M	M-R	(M-R)-R ² M-RH	M-R ¹	M-R ²	M-OBBr ₂ M-HOBr ₂	OBBr ₂	M-C ₆ H ₄ OBBr ₂	C ₆ H ₄ OBBr ₂ C ₆ H ₅ OBBr ₂	C ₅ H ₄ Br ₂
1a	84,5	15,2	9,6	3,5	100,0	5,3 1,8	3,4	55,5	4,2 7,6	7,6
1b	1,2	100,0	24,8	—	1,1	0,5 1,5	—	8,3	— —	—
1c	93,9	4,2	1,4	1,4	93,6	1,9 0,6	2,6	19,6	1,6 3,9	2,8
1d	2,4	100,0	25,1	100,0*	1,9	1,3 1,2	0,9	1,5	— —	—
1e	49,4	2,8	0,4 2,1	—	100,0	— —	2,6	10,9	0,6 —	1,5
1f	0,8	100,0	— 25,4	100,0*	—	0,6 1,3	1,2	1,2	— —	—
1g	8,1	1,3	7,5	1,7	2,2	17,2 0,6	43,9	13,4	0,9 —	0,8
1h	5,2	100,0	25,2	4,5	—	0,9 0,4	2,0	0,8	— —	—
1i	100,0	14,6	9,2 78,1	78,0	0,7	7,5 1,9	89,6	2,3	26,1 2,9	44,1
1j	—	100,0	3,0 25,3	3,0	—	1,8 1,2	1,9	—	— —	—

* $R^1 \triangleq R$.

1b tritt ein Signal für M-H mit etwa gleich großer Intensität wie das Molekül-Ionensignal auf. Bei **1a** bildet es den Basispeak, bei **1b** dagegen beträgt die Intensität nur 1% (Tab. Ia). Der abgespaltene Wasserstoff stammt in beiden Fällen sicher aus der Azomethingruppe (R^2), der in Chelat **1a** besonders beweglich erscheint. Nach der Wasserstoffabspaltung kommt es vermutlich zur Ausbildung einer Dreifachbindung zwischen den Atomen der Azomethingruppe, die dann zum Bruch der B-N-Bindung führt.

Beim Zerfall von **1b** tritt praktisch nur der Basispeak M- C_6H_5 auf, andere Zerfälle sind von untergeordneter Bedeutung; ein Beweis für die Stabilität des Chelatringes². Im Gegensatz zu **1b** zeigt das Massenspektrum von **1a** Bruchstück-Ionen, die sich nur durch den Zerfall des Chelatringes erklären lassen: Auffällig sind die Ionen $C_6H_5OBF_2$, $C_6H_4OBF_2$ und M- $C_6H_4OBF_2$. Das Bruchstück-Ion $C_6H_4OBF_2$ zerfällt sowohl bei **1a** als auch bei den anderen Difluoroborchelaten in das Fragment-Ion mit $m/e = 113$, und entspricht damit einer Eliminierung von CO. Diese ist aber nur durch eine Umlagerungsreaktion möglich, bei der die BF_2 -Gruppe an das in o-Stellung befindliche Kohlenstoffatom des Aromaten gebunden wird. Durch die Eliminierung des stabilen Neutralbruchstückes CO wird die Energiebilanz für diese Reaktion offensichtlich positiv gestaltet. Die Bildung von $C_5H_4BF_2$ aus $C_6H_4OBF_2$ und nicht etwa aus $C_6H_5OBF_2$ wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei **1e** und **1g** nur das Fragment-Ion $C_6H_4OBF_2$ vorkommt.

Eine CO-Eliminierung (14%) beobachtet man auch aus dem Molekül-Ion; das kann aber durch einen vorausgegangenen Bruch der B-O-Bindung erklärt werden. Die Abspaltung von Fluor aus dem Molekül-Ion bzw. aus dem Ion M-H – die Konkurrenz-Reaktion zur Chelatring-Fragmentierung – führt zu Ionensignalen mit Intensitäten von 22% bzw. 14%. Die Methyl-Eliminierung (R^1) aus M bzw. M-H ist ebenso wie die aus M-F bzw. (M-H)-F von untergeordneter Bedeutung.

Ähnlich verhalten sich **1c** und **1d** mit $R^1 = C_6H_5$. Das Fragment-Ion C_6H_5 stellt bei **1c** den Basispeak dar. Es entsteht offenbar durch Abspaltung von HCN aus C_6H_5NCH .

Bei **1e** ist das Signal für die Methyl-Eliminierung aus dem Molekül-Ion der Basispeak. Es entspricht der Wasserstoff-Abspaltung bei **1a** und **1c**. Auch der weitere Zerfall erfolgt wie bei **1a** und **1c**:

Wichtige Bruchstück-Ionen sind $C_6H_5NCCCH_3$ (11%) und C_6H_5 (82%).

Bemerkenswert ist, daß bei **1f** und **1j** keine Methyl-Abspaltung, sondern Wasserstoff-Abspaltung aus dem Molekül-Ion zu beobachten ist. Die Dreibindigkeit des Bors wird bei **1f** und **1j** offenbar durch Eliminierung eines Wasserstoffes aus der Methylgruppe und Stabilisierung des entstehenden Ions vermutlich durch Ausbildung einer Doppelbindung zwischen der CH_2 -Gruppe und dem Azomethin-Kohlenstoffatom oder durch Ausbildung einer Bindung zwischen der CH_2 -Gruppe und dem Azomethin-Stickstoffatom unter Dreiring-Bildung erreicht.

Während von den Substanzen **1g** bis **1j** mit $R^1 = NHC_6H_5$ die Diphenylborchelate sich in das allgemeine Zerfallschema der beschriebenen Azomethin-Chelate² einordnen lassen, machen die Difluoroborchelate folgende Ausnahmen: Vergleicht man **1i** mit **1e**, so fällt hier ein sehr intensitätsstarkes Ion auf, das durch Abspaltung von HF aus dem Molekül-Ion entstanden ist. Seine Bildung ist sicherlich dadurch zu erklären, daß durch den leicht beweglichen Wasserstoff der NHC_6H_5 -Gruppe die Bildung des stabilen neutralen Fluorwasserstoffes ermöglicht wird. Sie ist sogar so stark bevorzugt, daß man im Gegensatz zu **1e** keine Methyl-Abspaltung aus dem Molekül-Ion beobachtet. Diese tritt nämlich erst nach der HF-Eliminierung auf. Daneben beobachtet man noch die Abspaltung von Wasserstoff aus M-HF. Hierbei handelt es sich offenbar um ein Wasserstoffatom aus der Methylgruppe wie bei **1f**. Beide Prozesse, sowohl die Abspaltung von CH_3 als auch die von H, würden in der beschriebenen Weise zum Bruch der ursprünglichen B-N-Bindung führen. Nach der HF-Eliminierung entsteht möglicherweise ein B-N-N-Dreiring, der dann durch das Aufgehen der ursprünglichen B-N-Bindung stabile 7-Ringe bilden kann.

Bei **1g** tritt das Ion M-HF mit gleicher Intensität wie das Molekül-Ion auf. Die Ursache dürfte die gleiche wie bei **1i** sein. Auch die nachfolgende Abspaltung von Wasserstoff aus dem (M-HF)-Ion erfolgt mit gleicher Häufigkeit. Hierbei handelt es sich wieder um den Wasserstoff der Azomethin-Gruppe. Außergewöhnlich aber ist der weitere Zerfall des Fragment-Ions M-HF von **1g**. Es spaltet nämlich CO ab, wie auch durch Massenvermessung ermittelt wurde. Das entstehende Ion mit $m/e = 212$ bildet den Basispeak. Dieser Zerfall ist nicht ohne

weiteres verständlich; er wurde bei keiner der bisher untersuchten Verbindungen beobachtet. Die Stabilität der BF_2 -Chelate mit $\text{R}^1 = \text{NHC}_6\text{H}_5$ ist allgemein geringer als der mit $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; das zeigt sich in einer umfangreicheren Fragmentierung.

Das Zerfallsverhalten von **1h** und **1j** ist mit dem von **1b**, **1d** und **1f** vergleichbar.

Bei den Chelaten **2a** und **2b** wird jeweils COOH aus dem Molekül-Ion abgespalten. Während im Falle von **2b** diese Abspaltung aber nur in untergeordnetem Maße erfolgt (1%), führt sie bei **2a** zum Basispeak und zeigt damit die geringere Stabilität des Chelatringes B an. Neben der Abspaltung von COOH beobachtet man bei **2a** auch noch eine Eliminierung von CO_2 (ca. 15%) und eine nachfolgende Abspaltung von FBO . Eine Konkurrenzreaktion zur COOH -Abspaltung bei **2a** ist die F-Eliminierung aus dem Molekül-Ion (7%).

Für die Chelate des 2-Hydroxyacetophenons mit O-B-O-Koordination gilt im wesentlichen das gleiche Fragmentierungsverhalten wie für die Azomethin-Chelate. Bei **3a** werden als Hauptfragmente die Abspaltungen von CH_3 (Basispeak) und von F bzw. HF aus dem Molekül-Ion beobachtet. Als weiteres Fragment-Ion ist nur noch $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBF}_2$ zu erwähnen. Es zerfällt dann – wie bei **1a** beschrieben – durch weitere CO-Abspaltung zum Fragment-Ion mit $m/e = 113$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{BF}_2$).

Das Spektrum von **3b** zeigt aber gegenüber den Spektren der Azomethin-Diphenylborchelate ein merkliches Auftreten der borhaltigen Fragment-Ionen mit $m/e = 182, 181, 165, 105$. Das läßt auf

eine geringere Chelatstabilität schließen. Im Einklang damit stehen auch präparative Befunde^{3,4}.

4a hat im Gegensatz zu den anderen Difluorborchelaten nur ein kleines Signal für M und für M-F (2%). Der Basispeak wird vom Ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ gebildet. **4b** zeigt kein Signal für das Molekül-Ion; $\text{M-C}_6\text{H}_5$ ist der Basispeak. Aus diesem erfolgen die Abspaltungen von C_6H_6 ($m/e = 222$; 12%) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ ($m/e = 196$; 9%).

Im Molekül-Ion von **5a** liegt mit großer Wahrscheinlichkeit eine „offene“ Struktur mit dreibindigem Bor vor. Dabei ist die BF_2 -Gruppe an den Stickstoff gebunden. Das wird sowohl durch die hohe Intensität des Molekül-Ions (100%) als auch durch die relativ starke CO-Eliminierung aus dem Molekül-Ion (Massenvermessung) wahrscheinlich gemacht. Auch die relativ geringe Abspaltung von Fluor spricht für die „offene“ Struktur des Molekül-Ions. Interessant ist der Vergleich von **5a** mit dem BF_3 -Addukt des 8-Hydroxychinolins: Man beobachtet beim Addukt kein Molekül-Ionensignal, sondern nur HF-Abspaltung. Das Ion mit $m/e = 193$ zerfällt in analoger Weise wie das Molekül-Ion des Chelates **5a**, allerdings sind die Intensitäten der einander entsprechenden Signale etwa um den Faktor 5 kleiner. Der Basispeak mit $m/e = 145$ entsteht durch die Abspaltung von BF_3 aus dem Addukt. Substanz **5b** wurde bereits früher¹ untersucht. Außer dem Basispeak $\text{M-C}_6\text{H}_5$ tritt neben dem Molekül-Ion als signifikantes Ion nur noch das Fragment-Ion $(\text{M-C}_6\text{H}_5)\text{-C}_6\text{H}_5\text{BO}$ auf.

Tab. Ib. Relative Intensitäten von Fragment-Ionen [%].

Nr.	M	M-R	M-CO ₂	M-COOH	(M-CO ₂)-RBO	(M-COOH)-RH	(M-R)-CO
2a	36,4	6,8	35,9	100,0	6,9	2,1	–
2b	4,7	100,0	–	1,0	0,4	0,3	4,3

Tab. Ic. Relative Intensitäten von Fragment-Ionen [%].

Nr.	M	M-R	M-RH	M-CH ₃	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OBR}_2$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{BR}_2$
3a	31,8	10,5	11,4	100,0	21,4	17,7
3b	3,1	100,0	27,8	12,6	–	–

Tab. Id. Relative Intensitäten von Fragment-Ionen [%].

Nr.	M	M-R	M-CO	(M-R)-RBO
5a	100,0	9,0	46,0	1,8
5b	10,0	100,0	–	14,2

Das Zerfallsmuster des Bis(difluorbor)-Chelates **6a** entspricht im Prinzip dem der Difluorborchelate. Im ersten Schritt wird durch die Abspaltung von Fluor (6%) die Dreibindigkeit des Bors in einem Chelatring erreicht, im zweiten Chelatring wird danach die gesamte BF_2 -Gruppe eliminiert (Basispeak). In einem weiteren Schritt erfolgt die Abspaltung der Carbonylgruppe (47%). Der weitere Abbau ist nicht mehr chelatspezifisch. Bei **6b** erfolgt als erster Fragmentierungsschritt des Molekül-Ions die Abspaltung von C_6H_5 , die zum Basispeak führt, daneben tritt aber auch eine bisher nicht beobachtete Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ aus dem Molekül-Ion auf (8%). Sie läßt sich dadurch erklären, daß eine Umlagerung einer Phenylgruppe an das Stickstoffatom erfolgt und dann die $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ -Gruppe eliminiert wird. An weiteren Zerfällen beobachtet man die Abspaltung einer zweiten C_6H_5 -Gruppe, die aus der noch intakten $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe stammen muß. Aus $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$ führt die Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ ebenso wie die Abspaltung von C_6H_5 aus $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ jeweils zum gleichen Fragment-Ion mit $m/e = 361$ (65%). Aus $\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_5$ (18%) und $\text{M}-3\text{C}_6\text{H}_5$ (4%) wird jeweils $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ abgespalten. Außerdem ist ein Fragment-Ion $\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_5-2\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ mit einer Signalintensität von 16% zu verzeichnen.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß die Art des Substituenten am Bor den auffälligsten Einfluß auf den Zerfall der Chelatringe hat.

¹¹B-NMR-Messungen

Die chemische Verschiebung von **1d** (Tab. IIa) stimmt mit früheren Meßwerten² dieser Verbindungsklasse überein.

Die Messungen machen wahrscheinlich, daß in **1i** der Chelat-6-Ring gegenüber dem 7-Ring favorisiert ist. Das folgt aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen von **1i** und **6a**. Aus den zusätzlichen Resonanzsignalen bei niedriger Feldstärke folgt, daß in Lösung auch Spezies mit dreibindigem Bor vorliegen. Dagegen geht bei **2a** die koordinative Bindung kaum auf; es läge sonst ein Heterocyclus mit ungünstiger Ringgröße vor.

3a gibt in DMSO gemessen ein Signal für dreibindiges Bor, in Benzol jedoch eines, das dem Chelat zuzuordnen ist. Bei **3b** wurde ein intensives Signal registriert, dessen $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für den O-B-O-6-Ring spricht. **4a** und **4b** erweisen sich infolge ihrer zu tieferem Feld verschobenen Signale als 5-Ring-Chelate.

In **4a** ist das Boratom gegenüber dem des Chelat-6-Ringes von **3a** um 5 ppm stärker entschirmt. Das stimmt mit Messungen an anderen Diphenylborchelaten überein. Die große Differenz in der chemischen Verschiebung von **3b** nach **4b** um mehr als 10 ppm dürfte an dem bei **4b** sehr breiten (± 5 ppm) Signal, aber teilweise auch am unterschiedlichen Effekt der Zweitsubstituenten liegen. Auch der Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Chelat-5-Ringen (Tab. IIb) bestätigt die große Differenz $\Delta\delta^{11}\text{B}$ von der O-B-N- zur O-B-O-Koordination von **4b**. Das Vorliegen der Verbindungen **6** als 6-Ring-Chelate und nicht als 5-Ringe, wie von NEU¹² für **6b** angenommen wurde, dürfte aus den Massenspektren, aber auch aus den ¹¹B-NMR-Daten und der präparativen Darstellungsmöglichkeit von **6a**³ abzuleiten sein.

Tab. IIa. Chemische Verschiebungen bei ¹¹B-Kernresonanzmessungen, bez. auf ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Standard.

Chelat		1d	1i	2a	3a	3b	4a	4b	6a
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	tetrakoord.	—6*	+ 1,7	0	— 1*	—9,3*	—6	—22	— 1,3
	dreibindig		—19		—19				—18,3

* In Benzol gemessen.

Tab. IIb. Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 5-Ring-Chelaten mit unterschiedlichen Ligandatomten am Bor.

Diphenylborchelate von	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta\delta^{11}\text{B}$
8-Aminochinolin	— 5,6* ¹	
8-Hydroxychinolin (5b)	—13,1* ¹	7,5
N-Benzoylphenylhydroxylamin (4b)	—22	8,9

* In Benzol gemessen.

Experimentelles

Substanzen: Die Chelate wurden teilweise beschrieben und nach den üblichen Verfahren dargestellt und gereinigt (Substanz **5b**¹; **1b**, **1d**, **1h**²; **1c**, **1e**, **1g**, **1i**, **2a**, **4a**, **6a**³; **1a**⁵; **1f**, **1j**⁶; **2b**⁷; **3a**⁸; **3b**⁹; **4b**¹⁰; **5a**¹¹; **6b**^{3,12}).

Durchführung der Messungen: Gemessen wurde mit dem einfachfokussierenden Massenspektrometer CH7 der Firma Varian MAT, Bremen. Als Einlaßsystem diente die Ofenschleuse (Verdampfung in der Ionenquelle). Ionenquellentemperatur: 220 °C, Elektronenenergie: 70 eV, Elektronenauffängerstrom

100 μ A, Temperatur des Einlaßsystems: je nach Substanz 80–185 °C. Zur Registrierung der ¹¹B-NMR-Spektren diente ein Gerät vom Typ Varian HA-100 (32,1 MHz). Lösungsmittel: DMSO, bez. auf ext. BF₃ · O(C₂H₅)₂-Standard. Fehlergrenze: ± 2 ppm.

Herrn Professor Dr. H. NÖTH, München, danken wir für die Durchführung der ¹¹B-Kernresonanzmessungen.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW gefördert.

¹ E. HOHAUS und W. RIEPE, Z. Naturforsch., I. Mitteilung: **28b**, 440 [1973].

² E. HOHAUS und W. RIEPE, Z. Naturforsch., II. Mitteilung: **29b**, 663 [1974].

³ F. UMLAND, E. HOHAUS und K. BRODTE, Chem. Ber. **106**, 2427 [1973].

⁴ F. UMLAND und C. SCHLEYERBACH, Angew. Chem. **77**, 426 [1965]; Angew. Chem. Int. Ed. **4**, 432 [1965].

⁵ E. HOHAUS, unveröffentlicht.

⁶ A. R. FEDAYE, Staatsexamensarbeit Fach Chemie, Münster 1975.

⁷ F. UMLAND und B. K. PODDAR, Angew. Chem. **77**, 1012 [1965]; Angew. Chem. Int. Ed. **4**, 958 [1965].

⁸ D. KÄSTNER, Angew. Chem. **54**, 296 [1941].

⁹ I. BALLY, A. ARSENE, M. BĂCESCU-ROMAN und A. T. BALABAN, Tetrahedron Letters **44**, 3929 [1965].

¹⁰ F. UMLAND und C. SCHLEYERBACH, Angew. Chem. **77**, 169 [1965]; Angew. Chem. Int. Ed. **4**, 151 [1965].

¹¹ Freundlicherweise von R. SCHMUTZLER, Braunschweig, zur Verfügung gestellt.

¹² R. NEU, Arch. Pharm. [Weinheim] **294**, 173 [1961].