Methyl-Eliminierung aus dem metastabilen Homoadamantan-Radikalkation

Methyl Loss from Metastable Homoadamantane Cation Radical

Helmut Schwarz*, Chrysostomos Wesdemiotis und Thomas Weiske

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12

und

Klaus-Peter Zeller* und Roland Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Herrn Prof. Dr. phil. Alexander Schöenberg gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 207–211 (1980); eingegangen am 23. Oktober 1979

Ion Structures, Carbocation Rearrangements, Hydrocarbon Chemistry, Mass Spectrometry,
Collisional Activation

It is demonstrated that methyl loss from ionized homoadamantane (**1**) yields exclusively the 1-adamantyl cation (**4**); there is no experimental evidence for the formation of the secondary adamantyl cation (**5**). From both model calculations and the investigation of [$4\text{-}^{13}\text{C}$]-homoadamantane (**1a**) and $1(^{13}\text{C}\text{-methyl})$ adamantane (**2a**) it is concluded, that 24% of the metastable homoadamantane cation radicals dissociate after one isomerization ($1 \rightarrow 2$); the remaining 76% are able to undergo at least a second (degenerate) isomerization cycle ($2 \rightarrow 1 \rightarrow 2$) prior to methyl loss. 78% of metastable 1-methyl-adamantane cation radical, obtained upon direct ionization of the corresponding neutral hydrocarbon, dissociate directly, whereas the loss of methyl from the remaining 22% is preceded by an isomerization $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2$.

Das intensivste Fragment im 70 eV-Massenspektrum des Homoadamantans (**1**) wie auch des 1- und 2-Methyladamantans (**2**, **3**) stellt das $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ -Ion (m/z 135) dar [1, 2] (Abb. 1); Refokussierungsaufnahmen belegen, daß dieses Kation ausschließlich durch unimolekularen Zerfall von $\text{M}^{+\cdot}$ entsteht. Ein für die CH_3 -Abspaltung aus Homoadamantan (**1**) vorgeschlagener Mechanismus – irreversible Isomerisierung von **1** zu **2** und anschließender Zerfall zum 1-Adamantylkation (**4**) (Schema 1) – konnte experimentell nicht bestätigt werden. [$4\text{-}^{13}\text{C}$]-Homoadamantan (**1a**) sollte nach Schema 1 $^{12}\text{CH}_3/^{13}\text{CH}_3$ im Verhältnis 1:1 verlieren, da beide C-Atome der (CH_2CH_2) -Brücke mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Methylgruppe in **2** bilden können. Auch eine alternative Isomerisierung von **1** zum 2-Methyladamantan (**3**) mit anschließender Bildung von **5** brächte für die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Markierungsverbindung bei **1a** keine Veränderung [3]. Aus dem 70 eV-Spektrum von **1a** erhält man jedoch einen Wert von 3,1:1 für die $^{12}\text{CH}_3/^{13}\text{CH}_3$ -Eliminierung [2]. Dieser Befund gibt natürlich Anlaß zu vielen Überlegun-

gen, wie: Entstehen überhaupt die tertiären bzw. sekundären Adamantylkationen **4**, **5**? Sind aufgrund der bei 70 eV zu erwartenden hohen Anregungsenergien konkurrierende Prozesse möglich, bei denen ganz andere als die in Schema 1 in Erwägung gezogenen CH_2/CH -Gruppen von **1** das Neutralteil liefern? Können Gleichgewichtsreaktionen zwischen **1**, **2** und **3** ausgeschlossen werden?

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß 1. die Methyl-Eliminierung aus **1** ausschließlich das 1-Adamantylkation (**4**) liefert und 2. die Reaktion vollständig beschrieben werden kann durch eine Konkurrenzsituation zwischen der Sequenz $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ und der Methyl-Abspaltung nach erneuter degenerierter Umlagerung $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$. Das 2-Methyladamantan (**3**) kann mit Sicherheit als Zwischenstufe ausgeschlossen werden, und die intermediäre Existenz von anderen Spezies ist wenig wahrscheinlich. Um diese Ergebnisse zu erzielen und die Beteiligung von energetisch hoch angeregten Ionen ausschließen zu können, haben wir uns auf die Untersuchung metastabiler Molekül-Ionen beschränkt, da deren Lebensdauer (τ) als wohldefiniert ($\tau \approx 10^{-5}$ sec) und die Überschußenergie als relativ gering angesehen werden dürfen [4].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Helmut Schwarz oder Priv.-Doz. Dr. Klaus-Peter Zeller.

0340-5087/80/0200-0207/\$ 01.00/0

Abb. 1. 70 eV-Massenspektren von Homoadamantan (1), 1-Methyl- (2) und 2-Methyladamantan (3).

Schema 1. Isomerisierung des Homoadamantan-Radikalkations und Methyl-Eliminierung.

1. Isomerisierung der Molekül-Ionen von 1, 2 und 3

Die Unterschiede in den 70 eV-Spektren von 1, 2 und 3 (Abb. 1) lassen bereits erkennen, daß die zerfallenden Molekül-Ionen vor ihren Dissoziationen höchstens teilweise (oder gar nicht) zu einer gemeinsamen Struktur oder einem Gemisch interkonvertierender Strukturen isomerisieren. Dies gilt auch für die metastabilen Ionen von 1, 2 und 3, die mit der MIKES-Methode [4a, 5] untersucht wurden (Tab. I). Auch hier sind die Unterschiede so ausge-

Tab. I*. CA- und MI-Spektren der Molekülionen von Homoadamantan (1), 1-Methyl- und 2-Methyladamantan (2, 3).

Fragment m/z	1	2	3
135	844 (64)	1900 (100)	1400 (68)
121	151 (7,9)	6,4	127 (14)
108	110 (6,6)	7,1	50 (5,1)
107	158 (5,0)	14	112 (3,7)
106	36 (**)	3,3	44 (3,7)
94	139 (8,9)	12	37 (4,5)
93	124 (3,3)	23	30
92	19 (3,2)	11	17
80	53 (1,2)	3,7	27 (1,5)
79	41	8,6	25
78	19	3,9	9,1
69	3,4	0,8	2,5
67	15	2,4	8,1
65	3,1	0,7	1,5
57	0,8	0,2	0,5
55	4,1	0,9	2,3
53	3,1	0,7	1,3
51	1,7	0,3	0,8
43	1,2	0,2	0,5
41	3,7	0,7	1,3
39	3,1	0,6	0,9
29/27	0,7	0,1	0,2

* Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf Σ₂₇ = 100%. Von der Normierung ausgenommen sind die Intensitäten jener Fragmente, die auch unimolekular entstehen (Abhängigkeit von der Energieverteilungsfunktion). Die Daten für unimolekulare Zerfälle sind in den Klammern angegeben.

** Als Schulter vorhanden.

prägt, daß eine vollständige Isomerisierung auszuschließen ist. Eine solche Schlußfolgerung trifft dann natürlich auch für jene Molekül-Ionen zu, deren innere Energie für einen unimolekularen Zerfall nicht ausreicht. Tatsächlich sind auch die Stoßaktivierungsspektren (CA-Spektroskopie [6]) in ihren Details recht unterschiedlich (Tab. I).

2. Strukturen der [M-CH₃]⁺-Ionen aus 1

Wir konnten kürzlich zeigen [7], daß nicht nur das 1-Adamantylkation (4) sondern auch das langgesuchte 2-Adamantylkation (5) als stabiles Ion in der Gasphase vorliegt und die Ionen anhand ihrer CA-Spektren unterschieden werden können. Eine intramolekulare Isomerisierung 4 ⇌ 5, für die nach NMR-Studien [8] eine Aktivierungsenergie von ≥ 30 kcal mol⁻¹ erforderlich ist, kann aufgrund der CA-Befunde ausgeschlossen werden. Wie die Daten in Tab. II belegen, sind die CA-Spektren des [M-CH₃]⁺-Ions (m/z 135) des Homoadamantans (1)

Tab. II*. CA- und MI-Spektren der $[M-CH_3]^+$ -Ionen (m/z 135) aus Homoadamantan (1), 1-Methyl- und 2-Methyladamantan (2, 3).

Fragment m/z	1	2	3
134	2,8	2,4	5,5
119	11 (**)	8,7(**)	11 (**)
117	5,3	5,2	4,1
115	3,5	3,3	2,5
107	18 (38)	21 (39)	18 (36)
106	12	12	16
93	46 (34)	53 (35)	51 (33)
92	32	33	32
81	11 (3,7)	12 (3,6)	16 (5,0)
79	34 (17)	44 (17)	31 (16)
77	16	17	14
69	4,0	3,8	4,8
67	12 (6,5)	12 (5,0)	27 (9,2)
65	4,9	4,7	3,7
57	1,0	0,9	0,7
55	5,4	5,4	4,8
53/52	3,0	3,0	2,6
43	0,8	0,8	0,8
41	3,9	3,6	3,7
39	3,7	3,6	3,0
29	0,4	0,4	0,6
27	0,5	0,5	1,0

* Siehe Fußnote zur Tab. I.

** Intensität < 0,1%.

und des 1-Methyladamantans (2) innerhalb der Fehlergrenzen identisch; trotz gewisser Gemeinsamkeiten sind die Unterschiede im Spektrum des $[M-CH_3]^+$ -Ions aus 3 jedoch so groß, daß hier eine andere Struktur vorliegen muß. Da ferner die CA-Spektren von m/z 135 aus 1 und 2 identisch sind mit dem des $[M-Br]^+$ -Ions aus 1-Bromadamantan, und diese Ion als 1-Adamantylkation (4) identifiziert werden konnte [7], muß geschlossen werden, daß die Methyl-Eliminierung aus Homoadamantan (1) nur zum 1-Adamantylkation (4) führt [9]. 5 und somit auch 3 können bei der weiteren Diskussion außer acht gelassen werden.

3. Mechanismus der Methyl-Eliminierung aus 1

Aufgrund der CA-Befunde, daß dem $[M-CH_3]^+$ -Ion aus ionisiertem Homoadamantan die Struktur des 1-Adamantylkations (4) zukommt, ist die Annahme von 1-Methyladamantan (2) als reaktiver Zwischenstufe plausibel. Wenn dies der Fall ist, dann müssen aber weitere Reaktionen vor der Methyl-Eliminierung stattfinden, um die experimentellen Befunde der ^{13}C -Markierung erklären zu können. Metastabile Molekül-Ionen des $[4-^{13}C]$ -Homoadamantans (1a) verlieren $^{13}CH_3$ und $^{12}CH_3$ zu 37

bzw. 63% (bezogen auf 100% für die gesamte Methyl-Abspaltung). Die Annahme, daß nur die irreversible Sequenz $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ abläuft, ist mit diesem Befund natürlich nicht verträglich, da hierfür eine 1:1-Verteilung zu erwarten ist. Nimmt man jedoch an, daß die aus 1a intermediär erzeugten 1-Methyladamantane 2a, 2b sowohl zur direkten Methyl-Abspaltung als auch zu einer weiteren degenerierten Isomerisierung $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ befähigt sind (Schema 2), dann zeigen einfache statistische Überlegungen, daß mit wachsender Zahl von Isomerisierungszyklen der Anteil der $^{12}CH_3$ -Eliminierung ansteigen muß. Der Zusammenhang von $^{12}C/^{13}C$ -Verteilung im Neutramolekül und der Zahl der Isomerisierungen unter Berücksichtigung der statistischen Häufigkeit der beteiligten Strukturen ist in Tab. III dargestellt. Aus ihr folgt, daß nach zwei kompletten Isomerisierungen nur noch 33,3% $^{13}CH_3$ eliminiert werden sollten – dies ist bereits weniger als experimentell gefunden wird. Daraus ist zu schließen, daß ein Teil der Molekül-Ionen des Homoadamantans schon nach der ersten Isomerisierung zu 2 zerfallen muß, während ein anderer Teil die in Schema 2 skizzierten Prozesse eingeht. Eine Linearkombination der statistischen Daten ergibt Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, wenn man annimmt, daß 24% der Homoadamantan-Ionen nach einem Isomerisierungsschritt und 76% nach einer zweiten degenerierten Umlagerung zerfallen [10].

Wenn die Isomerisierung $1 \rightarrow 2$ wenigstens teilweise reversibel ist + wie hier vorgeschlagen wird –, dann sollte metastabiles 1- $[^{13}C$ -Methyl]-adamantan (2a) nicht nur $^{13}CH_3$ verlieren, sondern auch $^{12}CH_3$ [11]. Tatsächlich erhält man für ionisiertes 1- $[^{13}C$ -Methyl]-adamantan (2a) folgende Werte (Zerfälle metastabiler Ionen): $^{12}CH_3 = 11\%$, $^{13}CH_3 = 89\%$. Dies bedeutet, daß nach Ionisation des Kohlenwasserstoffs 2a 78% der Molekül-Ionen direkt zerfallen, aber noch immerhin 22% den „Umweg“ $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ durchlaufen.

Erwähnenswert ist, daß eine Erklärung der experimentellen Befunde der ^{13}C -Verteilung bei 1a unter Einbeziehung einer reversiblen Isomerisierung $1 \rightleftharpoons 3$ nicht möglich ist. Unabhängig von der Zahl der Isomerisierungszyklen müßte aus 1a immer eine 1:1-Verteilung von $^{12}CH_3/^{13}CH_3$ resultieren. Dies hängt damit zusammen, daß ein 2- $[^{13}C$ -Methyl]-adamantan oder auch ein $[2-^{13}C]$ -2-Methyladamantan, die nur als Produkte einer potentiellen Iso-

Schema 2. Degenerierte Isomerisierung von Homoadamantan-Radikalkation ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) mit Methyl Eliminierung aus 1-Methyladamantan (2). Die eingekreisten Zahlen geben die statistischen Häufigkeiten an. $1n/2n$ entspricht einer Verteilung der ^{13}C -Markierung (●) von 1a über alle sek. CH_2 -Gruppen.

merisierung $1a \rightarrow 3$ in Frage kommen, entweder nur $^{13}\text{CH}_3/^{12}\text{CH}_3$ verlieren können oder aber immer

wieder zur Ausgangsverbindung 1a umlagern. Beim isomeren 1-Methyladamantan, wie 2a, entstehen hingegen Isotopomere von 1, wie 1b, die letzten Endes zu einer stärkeren Gewichtung der $^{12}\text{CH}_3$ -Eliminierung führen.

Tab. III. Methyl-Eliminierung aus metastabilem [$4\text{-}^{13}\text{C}$]-Homoadamantan (1a): Experimenteller Befund und Modellrechnung (nach Schema 2).

	% $^{13}\text{CH}_3$	% $^{12}\text{CH}_3$
Experiment	37	63
Zerfall nach n -facher Isomerisierung $1 \rightarrow 2$		
$n = 1$	50	50
$n = 2$	33,3	66,7
$n = 3$	25	75
A	14,3	85,7
B	9,1	90,9

A: Entspricht einer Zahl von Isomerisierungszyklen, durch die *alle* ursprünglichen CH_2 -Gruppen im Homoadamantan statistisch gleichwertig sind.

B: Statistische Gleichwertigkeit von *allen* 11-C-Atomen.

Experimenteller Teil

Die Elektronenstoßionisationsspektren (Abb. 1) wurden mit einem Massenspektrometer MAT 311 A der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom $1 \mu\text{A}$, Temperatur der Ionenquelle 180°C , indirekte Probenzufuhr. Die CA- und MI-Spektren (Tab. I und II) wurden am gleichen Gerät unter Anwendung der üblichen Aufnahmetechnik (MIKES, Stoßkammer im 2. feldfreien Bereich, Stoßgas Luft) erhalten. Homoadamantan (1), 1-Methyl- und 2-Methyladamantan wurden nach konventionellen Vorschriften hergestellt; die Synthese von [$4\text{-}^{13}\text{C}$]-Homoadamantan wurde bereits beschrieben [13] und 1- ^{13}C -Methyladamantan (2a) wurde in 85-proz. Ausbeute aus 1-Bromadamantan und ^{13}C -Methylmagnesiumiodid (^{13}C -Gehalt 63%) nach [14] hergestellt (Bedingungen: 12 h Erhitzen im Bombenrohr bei 120°C). Alle Verbindungen wurden gaschromatographisch gereinigt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. H. Vorbrüggen, Schering AG, Berlin, danken wir für Chemikalien. – H. S. dankt der EPF-Lausanne für eine Gastprofessur, während der das Manuskript fertiggestellt wurde, und Prof. T. Gäumann, Lausanne, für seine Gastfreundschaft.

- [1] A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, S. S. Isaeva, V. I. Kadentsev und O. S. Chishov, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1401 (1970).
- [2] K. P. Zeller und S. Berger, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 1313 (1976).
- [3] Eine AlCl_3 -katalysierte Isomerisierung von **1** zu einem Gemisch von **2** und **3** wurde beschrieben: Z. Majerski, P. v. R. Schleyer und A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5731 (1970) und dort zitierte Literatur.
- [4] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973;
b) D. H. Williams und I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*, McGraw Hill, London 1972;
c) K. Levsen *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [5] MIKES (Synonym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy). Für methodische Aspekte siehe:
a) J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy W. E. Baitinger und T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* **45**, 1023 A (1973);
b) U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 679 (1975);
c) J. H. Beynon und R. G. Cooks, in A. Maccoll (Herausg.): *Mass Spectrometry, International Review of Science*, S. 159, Butterworths, London 1975.
- [6] Zur Methode siehe:
a) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976);
b) R. G. Cooks (Herausg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978;
c) F. W. McLafferty, in M. L. Gross (Herausg.): *Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1978;
d) siehe auch l. c. [4a, c; 5a, c].
- [7] a) C. Wesdemiotis, M. Schilling und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **91**, 1017 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 950 (1979).
b) R. Houriet und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **91**, 1018 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 951 (1979).
- [8] P. Vogel, M. Saunders, W. Thielecke und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1429.
- [9] Es sei ferner erwähnt, daß das CA-Spektrum des $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ -Ions aus 2-Methyladamantan und dasjenige des $[\text{M}-\text{Br}]^+$ -Ions aus 2-Bromadamantan innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls identisch sind.
- [10] Dies kann bedeuten, daß entweder 76% von **1** nur zweimal die Umlagerung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ durchlaufen oder aber bei n -facher Isomerisierung eine entsprechende Gewichtung für die einzelnen Schritte eintritt. Zwischen diesen Möglichkeiten kann experimentell nicht unterschieden werden.
- [11] Eine Analyse der Methyl-Eliminierung aus **2a** bei 70 eV ergibt, daß das Neutralteil nur aus $^{13}\text{CH}_3$ besteht [l. c. 3, 12]. Dieser Befund steht weder im Widerspruch zu den hier mitgeteilten Ergebnissen über den Zerfall metastabiler Ionen, noch tangiert er das in Schema 2 skizzierte Modell.
- [12] Z. Dolejšek, S. Hála, V. Hanuš und S. Landa, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **31**, 435 (1966).
- [13] K. P. Zeller, *Z. Naturforsch.* **31b**, 586 (1976).
- [14] E. Osawa, Z. Majerski und P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 205 (1971).