

Zur intermediären Existenz von Ethylenfluoronium-Ionen in der Gasphase

On the Intermediary Existence of Gaseous Ethylen Fluoronium Ions

Bernhard Ciommer und Helmut Schwarz*

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

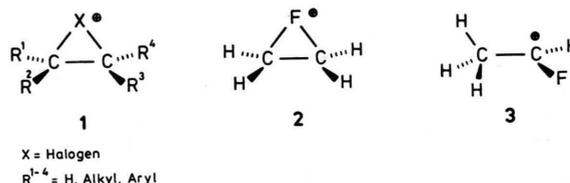
Z. Naturforsch. **38b**, 635–638 (1983); eingegangen am 23. Dezember 1982

Fluoronium Ions, Neighbouring Group Participation, Gaseous Ions, Collisional Activation, Mass Spectrometry

The long-sought ethylen fluoronium ion (**2**) is generated as an intermediate in the dissociative ionization of 1-fluoro-2-(*p*-methyl)phenoxy ethane (**4**). However, prior to collisionally induced dissociation **2** undergoes ring-opening, associated with hydrogen migration, to form 1-fluoroethyl cation (**3**). Other decomposition pathways of the molecular ions of **4** involve (i) direct formation of **3** via a combination of C–O-cleavage (loss of ArO \cdot) and [1,2] hydrogen migration (18%) and (ii) complete positional loss of the α - and β -methylene hydrogen atoms (34%). The remaining 48% of the molecular ions of **4** dissociate via anchimeric assistance of the fluorine in the elimination of ArO \cdot , thus giving rise to the formation of **2**.

Seit ihrem Nachweis als Intermediate in der *trans*-Addition von Halogen an Alkene [1] haben cyclische Halonium-Ionen der allgemeinen Struktur **1** auch als potentielle Zwischenstufen bei durch Nachbargruppeneffekten unterstützten Reaktionen Interesse gefunden [2]. Darüber hinaus konnten viele Ionen des Typs **1** in superaciden Medien bei tiefen Temperaturen als stabile Spezies erzeugt und durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden [3]. Unter lösungsmittelfreien Bedingungen und bei Abwesenheit von Gegenionen, d. h. in der Gasphase, konnten hingegen bisher nur wenige Typen nachgewiesen werden. Mit Hilfe ausgefeilter Techniken, wie z. B. der Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS) [4], der Ionencyclotronresonanz (ICR) [5] oder der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie (CA) [6] gelang es wohl, neben den Chloro- und Bromoderivaten von **1** ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) auch andere cyclische Onium-Ionen nachzuweisen ($X = \text{SR}$ [7]), OR [8], NR_2 [9], SiMe_3 [10]), der einwandfreie Nachweis für die Existenz stabiler Fluoronium-Ionen ($X = \text{F}$) konnte hingegen weder in kondensierter Phase noch in der Gasphase geführt werden. Dies ist insofern überraschend, als nach allen bisher durchgeführten quantenchemischen Berechnungen [11] das Ethylenfluoronium-Ion **2** neben dem klassischen 1-Fluor-ethylkation **3**, das einzige stabile Arrangement

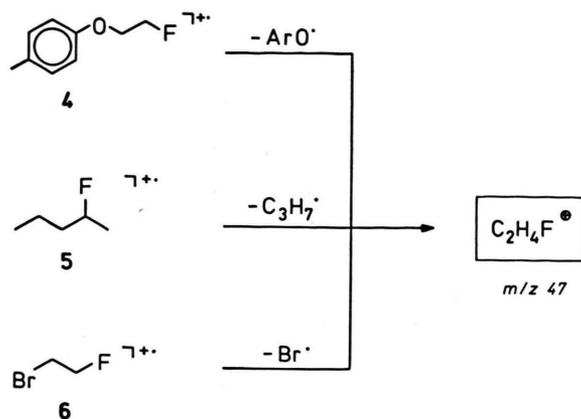
für $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ darstellt. Primären Kationen, wie $\text{CH}_2\text{FCH}_2^+$, kommt kein Minimum auf der Energiehyperfläche zu. Für $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ -Ionen ließ sich bisher nur in indirekter Weise aus der Temperaturabhängigkeit der H-NMR-Spektren der Lösung von 1,1-Difluorethan und SbF_5 , die Existenz von **3** wahrscheinlich machen [12].



Wir berichten hier über die Resultate eines Gasphasenexperimentes, bei dem $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ -Ionen durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation 70 eV) erzeugt und unter Benutzung der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie [13] charakterisiert werden. Die Schlußfolgerungen werden durch vergleichende Untersuchungen an D- und ^{13}C -markierten Verbindungen abgesichert. Als Vorläufer dienten die im Schema 1 zusammengestellten Verbindungen 4–6. **4** wurde gewählt, weil frühere Arbeiten [8, 10] bereits gezeigt hatten, daß die ArO \cdot -Gruppe eine ideale Abgangsgruppe zur Erzeugung cyclischer Ionen via anchimere Beschleunigung darstellt, d. h. unsere Hoffnung war, daß der Prozeß $4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+ + \text{ArO}\cdot$ eventuell direkt zu **2** führen könnte. Als Vorläufer für **3** kann das Radikalkation

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schwarz.
0340-5087/83/0500-0635/\$ 01.00/0

von **5** angesehen werden (Verlust von C_3H_7 via α -Spaltung).



Wie die in Tab. I zusammengestellten Daten der CA-Massenspektren belegen, sind die Spektren für die aus **4**, **5** und **6** erzeugten $C_2H_4F^+$ -Ionen innerhalb der Fehlergrenze identisch, und die recht intensiven Signale bei m/z 31 und 32 (Verlust von CH_3 bzw. CH_4) können als Indiz für die Erzeugung eines Ions der Struktur **3** gewertet werden; das Fluoronium-

Tab. I*. CA-Massenspektren der $C_2H_4F^+$ -Ionen, erzeugt aus **4**, **5** und **6**.

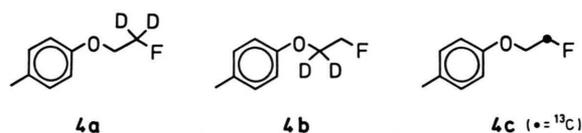
Fragment-Ion m/z	Vorläufer		
	4	5	6
46**	135(6)	49(8)	126(42)
45**	159(62)	44(14)	121(20)
44**	49(23)	11(35)	29***
33	14	13	14
32	37	42	39
31	49	45	48
27**	50(9)	86(43)	31(38)

* Die in Prozent angegebenen Signale sind bezogen auf $\Sigma_{27} = 100\%$; die mit einem Doppelpunkt versehenen m/z -Werte entsprechen Signale, die auch durch unimolekulare Zerfälle entstanden sein können. Letztere wurden aus der Normierung ausgeschlossen. Die in Klammern angegebenen Daten entsprechen den normierten Intensitäten der unimolekularen Zerfallsprozesse von $C_2H_4F^+$.

*** Signal wird durch einen Artefakt verdeckt.

Ion **2** sollte also nach diesen Befunden nicht als stabiles Ion mit einer Lebensdauer $t \geq 10^{-5}$ sec vorliegen.

Daß aber im Zuge der Abspaltung von $ArO\cdot$ aus **4** eine Struktur durchlaufen worden sein muß, bei der die in **4** unterscheidbaren α - und β - CH_2 -Gruppen *ununterscheidbar* geworden sind, d. h. z. B. **3** intermediär aufgetreten ist, folgt zwingend aus den CA-Massenspektren der in dieser Position mit Deuterium bzw. ^{13}C markierten $[M-ArO\cdot]^+$ -Ionen von **4a**, **4b** und **4c**.

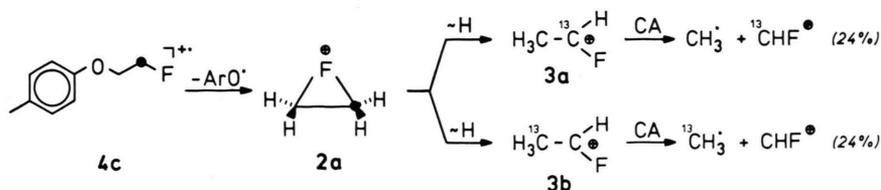


Die Daten für die stoßinduzierten Eliminierungen von Methyl und Methan aus den aus **4**, **4a**, **4b** und **4c** erzeugten $[M-ArO\cdot]^+$ -Ionen sind in Tab. II zusammengestellt. Eine detaillierte Analyse [14] ergibt z. B. für die Methyl-Eliminierung der aus dem ^{13}C -markierten Vorläufer **4c** erzeugten $[M-ArO\cdot]^+$ -Ionen, daß 24% dieser Fragmente $^{13}CH_3$ abspalten. Eliminierung eines ^{13}C -markierten Methylradikals verlangt zwingend eine Wanderung des Fluoratoms. Diese könnte beispielsweise über die cyclische Form **2a** ablaufen, aus der dann nach H-Wanderung die isotopomeren Ionen **3a** und **3b** hervorgehen. Letztere dienen als aktuelle Vorläufer für die stoßinduzierte Methyl-Abspaltung (Schema 2).

Tab. II*. Auszug aus den CA-Massenspektren der $[M-ArO\cdot]^+$ -Ionen (Eliminierung von Methyl und Methan).

m/z	Vorläufer			
	4	4a	4b	4c
34	—	10	8	11
33	14	27	21	31
32	37	16	25	43
31	49	47	26	15

* Intensitäten sind bezogen auf $\Sigma_{31}^{34} = 100\%$.



Tab. III. Stoßinduzierte Methyl-Abspaltung aus den $[M-ArO]^+$ -Ionen von **4a**, **4b** und **4c**.

Methyl-Radical	4a		4b		4c	
	berech.*	experim.	berech.	experim.	berech.	experim.
CH ₂ D·	59	59	41	38	—	—
CD ₂ H·	41	41	59	62	—	—
¹² CCH ₃ ·	—	—	—	—	76	76
¹³ C ₃ ·	—	—	—	—	24	24

* Zur Erklärung von „berechnet“ siehe Text.

Die Analyse der CA-Massenspektren der D-markierten $[M-ArO]^+$ -Ionen enthüllt ferner, daß die verbleibenden 52% nach recht komplizierten Wegen sowohl erzeugt werden als auch weiterzerfallen. Eine iterative Rechnung zeigt, daß die Erzeugung der cyclischen Fluoronium-Ionen **2** mit zwei weiteren Prozessen konkurriert, und zwar: 1) Die Eliminierung des ArO·-Restes aus dem Molekül-Ion von **4** ist mit einer [1,2]-H-Wanderung gekoppelt. Diesem Zerfallsweg, der direkt zum 1-Fluorethylkation **3** führt, folgen 18% der Molekül-Ionen von **4**. 2) 34% der Molekül-Ionen von **4** erleiden vor der Abspaltung von ArO· einen kompletten Positionsverlust der Wasserstoffe in den beiden Methylgruppen. Ob dieses Scrambling einer dyotropen Umlagerung [15] folgt, kann derzeit nicht entschieden werden. Wendet man dieses Modell auf den Methyl-Verlust aus den $[M-ArO]^+$ -Ionen aus **4** an, dann erhält man die in Tab. III zusammengestellten Daten. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den experimentell bestimmten ist bemerkenswert gut.

Zusammenfassend darf festgestellt werden: Obwohl cyclische Fluoronium-Ionen **2** nicht als langlebige stabile Spezies erzeugt werden konnten, besteht doch kein Zweifel, daß diese lang gesuchten Ionen bei der ArO·-Spaltung aus den Molekül-Ionen von 1-Fluor-2-(p-methyl)phenoxyethan als Intermediate durchlaufen werden.

Experimenteller Teil

Die CA-Massenspektren wurden unter üblichen Bedingungen [13] (Ionisierungsenergie 70 eV, Stoßgas Luft, Zerfälle im 2. feldfreien Bereich) an einem Massenspektrometer MAT 311 A aufgenommen. Die

Spektren stellen Mittelwerte von mindestens 5 Einzelmessungen dar.

Zur Herstellung von 1-Fluor-2-(p-methyl)phenoxyethan (**4**) wurde p-Methylphenoxyessigsäureethylester (hergestellt aus p-Kresol und Bromessigsäureethylester) in 98% Ausbeute mit LiAlH₄ zum 2-(p-Methyl)phenoxyethanol reduziert; diese Verbindung wurde mit Methansulfonsäurechlorid/Pyridin quantitativ zum Mesylat umgesetzt. Zur Herstellung von **4** wurden 2,2 g des Mesylates, 3 g wasserfreies KF und 0,2 g Hexadecyltributylphosphoniumbromid 4 h bei 60 °C gerührt. Anschließend nahm man in Et₂O auf, trocknete mit MgSO₄, zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand unter Wasserstrahlvakuum. **4** wurde in 98% Ausbeute als wasserklare Flüssigkeit erhalten (Sdp. 115 °C/14 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): m 6,9 (4H), dt 4,74 (2H) *J* = 47,5 und 4,5 Hz; dt 4,2 (2H) *J* = 23 und 4,5 Hz; s 2,2 (3H).

[1,1-D₂]-1-Fluor-2-(p-methyl)phenoxyethan (**4a**) (D₂-Gehalt >99%) und [1-¹³C]-1-Fluor-2-(p-methyl)phenoxyethan (**4c**) (¹³C-Gehalt = 91%) wurden analog zu **4** ausgehend von [1,1-D₂]-2-(p-Methyl)phenoxyethanol bzw. [1-¹³C]-2-(p-Methyl)phenoxyethanol synthetisiert. Für die Herstellung von 1-Fluor-[2,2-D₂]-2-(p-Methyl)phenoxyethan (**4b**) (D₂-Gehalt >98%) wurde [2,2-D₂]-2-(p-Methyl)phenoxyethanol verwendet. 2-Fluoropentan (**5**) wurde aus dem Mesylat von 2-Pentanol durch Reaktion mit KF in Diethylenglykol erhalten und durch präp. Gaschromatographie von entstehenden Nebenprodukten gereinigt. – ¹H-NMR (CCl₄): d sex 4,5 (1H) *J* = 48 und 6 Hz; dd 1,2 (3H) *J* = 23 und 6 Hz; m 1,1 (7H).

1-Brom-2-fluorethan (**6**) wurde nach l.c. [16] aus dem Mesylat von 2-Bromethanol mit KF erhalten. – ¹H-NMR (CCl₄): dt 4,5 (2H) *J* = 48 und 6 Hz; dt 3,4 (2H) *J* = 18 und 6 Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

[1] I. Roberts und G. E. Kimball, J. Am. Chem. Soc. **59**, 947 (1939).

[2] Siehe z. B.: a) P. B. D. de la Mare, P. G. Naylor und D. L. H. Williams, J. Chem. Soc. **1962**, 443;

b) S. Winstein, E. Grunwald und L. L. Ingraham, J. Am. Chem. Soc. **70**, 821 (1948);

c) P. B. D. de la Mare und S. Galandauer, J. Chem. Soc. **1958**, 36;

- d) J. H. Rolston und K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1477, 1483 (1969).
- [3] Für eine Übersicht siehe: G. A. Olah: Halonium Ions, Wiley Interscience, New York 1975.
- [4] D. W. Berman, V. Anicick und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1239 (1979).
- [5] a) R. D. Wieting, R. H. Staley und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7552 (1974);
b) R. H. Staley, R. D. Wieting und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5964 (1977);
c) J. K. Kim, M. C. Findlay, W. G. Henderson und M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2184 (1973);
d) G. Angelini und M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3792 (1981).
- [6] J. Monstrey, C. C. Van de Sande, K. Levsen, H. Heimbach und F. Borchers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 796.
- [7] a) B. van de Graaf, P. P. Dymerski und F. W. McLafferty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 978;
b) B. van de Graaf und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6806 (1977).
- [8] K. Levsen, H. Heimbach, C. C. Van de Sande und J. Monstrey, *Tetrahedron* **33**, 1785 (1977).
- [9] a) J. L. Beauchamp und R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1477 (1970);
b) C. C. Van de Sande, S. Z. Ahmad, F. Borchers und K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 666 (1978).
- [10] B. Ciommer und H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [11] a) D. T. Clark und D. M. J. Lilley, *Tetrahedron* **29**, 845 (1973);
b) W. J. Hehre und P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2665 (1974);
c) A. C. Hopkinson, M. H. Lieu, K. Yates und I. Csizmadia, *Theoret. Chim. Acta* **38**, 21 (1975);
d) H. Lischka und H.-J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5297 (1978).
- [12] a) G. A. Olah, Y. K. Mo und Y. Halpern, *J. Org. Chem.* **37**, 1169 (1972);
b) G. A. Olah, D. A. Beal und P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3387 (1973).
- [13] Für eine neuere Übersicht siehe: K. Levsen und H. Schwarz, *Quart. Rev. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [14] B. Ciommer, Dissertation D 83, Technische Universität Berlin, 1983.
- [15] Für Beispiele dyotroper Umlagerungen unter massenspektrometrischen Bedingungen siehe:
a) B. Ciommer, H. Schwarz, A. Maaroufi, M. T. Reetz und K. Levsen, *Z. Naturforsch.* **36b**, 771 (1981);
b) H. Schwarz, C. Wesdemiotis und M. T. Reetz, *J. Organomet. Chem.* **101**, 153 (1978).
- [16] F. L. M. Pattison und J. E. Millington, *Can. J. Chem.* **34**, 757, 760 (1956).