

Massenspektrometrie instabiler organischer Moleküle, IX¹⁾

Nachweis isomerer Dehydronaphthaline durch Pyrolyse-Massenspektrometrie

Hans-Friedrich Grützmacher*¹⁾ und Wolf-Rainer Lehmann

Institut für Organische Chemie der Universität,
D-2000 Hamburg

Eingegangen am 25. Februar 1975

Die thermische Fragmentierung der Dibromnaphthaline **11–16**, der Dinitronaphthaline **17–22** sowie der Jod(nitro)naphthaline **23–26** wird mit Hilfe der Pyrolyse-Massenspektrometrie untersucht. Die 1,4- und 1,3-disubstituierten Naphthalinderivate **12, 13, 17, 18** und **23** liefern ein wenig reaktionsfähiges Produkt MZ 126 mit einem Ionisationspotential (IP) von 8.96 ± 0.02 eV, das als *o*-Diäthynylbenzol identifiziert wird. Die übrigen disubstituierten Naphthaline liefern bei der thermischen Fragmentierung mit unterschiedlichen Ausbeuten die Dehydronaphthaline **1, 7, 8, 9** und **10**, deren erstes IP bestimmt wird. Nur die IP von **3** und **4** liegen unter dem IP von Naphthalin, während für **1, 2** und **7–10** höhere IP von 8.43 bis 8.82 eV gemessen werden.

Mass Spectrometry of Unstable Organic Molecules, IX¹⁾. — Evidence for Isomeric Dehydronaphthalenes from Pyrolysis-Mass Spectrometry

The thermal fragmentation of dibromnaphthalenes **11–16**, dinitronaphthalenes **17–22** and of iodo(nitro)naphthalenes **23–26** has been investigated by pyrolysis-mass spectrometry. 1,4- and 1,3-Disubstituted naphthalenes produce an unreactive product MZ 126 with an ionization potential (IP) of 8.96 ± 0.05 eV, which has been identified as *o*-diethynylbenzene. The other disubstituted naphthalenes produce the dehydronaphthalenes **1, 7, 8, 9** and **10** in various yields on thermal fragmentation. The IPs of the dehydronaphthalenes have been determined. Only the IPs of **3** and **4** are below the IP of naphthalene, while higher IPs between 8.43 and 8.82 eV are obtained for **1, 2** and **7–10**.

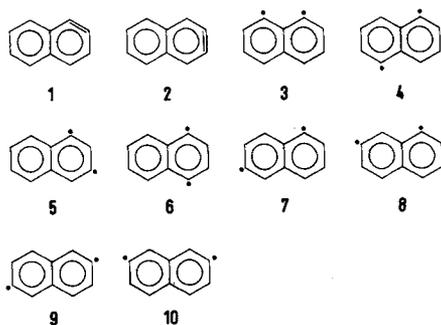
In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ wurde über den Nachweis von 1,2-, 2,3-, 1,5- und 1,8-Dehydronaphthalin (**1–4**) mit Hilfe der Pyrolyse-Massenspektrometrie berichtet. **1–4** unterscheiden sich deutlich in den Ionisationspotentialen (IP), wobei die IP der *ortho*-Arine **1** und **2** um 0.35 bzw. 0.40 eV über dem IP des Naphthalins liegen, während für **3** und **4** die IP um 0.08 bzw. 0.33 eV tiefer liegen als für Naphthalin. Dieser Unterschied kann mit der verschiedenartigen Stabilisierung dieser Dehydronaphthaline im Vergleich zu einem Naphthylendiradikal zusammenhängen: Bei **1** und **2** kann eine Wechselwirkung der Radikalelektronen durch den Raum zu einer „Arinbindung“ führen, während bei **3** und **4** diese Wechselwirkung vorwiegend über die Bindungen des Naphthalingerüsts erfolgen soll und von der Anzahl und

*¹⁾ Korrespondenz bitte an diesen Autor richten; Anschrift: Fakultät für Chemie der Universität, D-4800 Bielefeld 1, Postfach 8640.

¹⁾ VIII. Mitteilung: H.-F. Grützmacher und J. Hübner, Liebigs Ann. Chem. 1973, 793.

²⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 733, 88 (1970).

Lage der Bindungen zwischen den Radikalstellen abhängig ist³⁾. Dieser Effekt sollte auch zu Unterschieden in den IP der übrigen 6 isomeren Dehydronaphthaline 5–10 führen und durch Messungen mit Hilfe der Pyrolyse-Massenspektrometrie nachgewiesen werden können.



Für den Nachweis von 5–10 in der Gasphase wurden bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie die entsprechend disubstituierten Dibrom- und/oder Dinitronaphthaline eingesetzt. In einigen Fällen wurde wie bereits früher^{2,4)} auch der thermische Zerfall von Jod(nitro)naphthalinen untersucht.

Pyrolyseversuche

Bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie stehen zur Identifizierung der thermischen Fragmentierungsprodukte zunächst nur die Molekülmassen (entsprechend den Massenzahlen MZ aus dem Pyrolyse-Spektrum) und die IP zur Verfügung. Eine nähere Identifizierung einer Substanz durch das IP ist möglich, wenn deren IP aus anderen Quellen für den Vergleich bekannt ist. Dies trifft für die Dehydronaphthaline jedoch nicht zu; es kann nur erwartet werden, daß die IP von 5–10 in der Nähe des IP von Naphthalin liegen. Für die Zuordnung der Pyrolyseprodukte MZ 126 zu den Dehydronaphthalinen ist daher der Nachweis wichtig, daß es sich um Verbindungen mit der für Dehydroaromaten charakteristischen Reaktionsfähigkeit und kurzen Lebensdauer handelt. Die große Reaktivität von Dehydroaromaten gibt sich unter den Bedingungen der Pyrolyse-Massenspektrometrie durch eine schnelle H-Anlagerung unter Bildung des entsprechenden Aromaten zu erkennen^{1, 2, 4, 5)}.

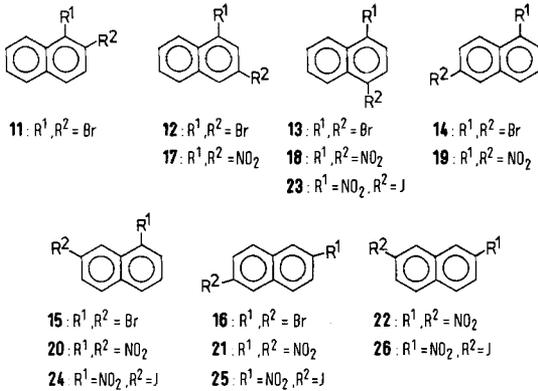
Zur besseren Charakterisierung mit Hilfe der Lebensdauer wurde die „Abklingdauer“ des entsprechenden Signals im Pyrolyse-Spektrum nach Abschaltung der Heizung des Pyrolyse-Reaktors benutzt. Wenig reaktionsfähige stabile Fragmentierungsprodukte und die stabilen Sekundärprodukte der instabilen Fragmente (es handelt sich im wesentlichen um Verbindungen, die durch H-Anlagerungen entstehen^{2, 4, 5)}) sammeln sich im Verlauf eines Experimentes im Ionenquellenraum des Massenspektrometers an. Beim Abschalten des Pyrolyse-Reaktors verschwinden daher die Signale dieser Verbindungen im Pyrolyse-Spektrum nicht sofort, sondern nur mit der Geschwindigkeit, mit der die Verbindungen aus dem Ionenquellenraum herausdiffundieren. Bezeichnet man die Zeit bis zum Absinken der Peakintensität auf die Hälfte des Aus-

³⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und W. H. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1499 (1968).

⁴⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **726**, 47 (1969).

⁵⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **705**, 81 (1967).

gangswertes als Abklingdauer $\tau/2$, so werden für die Naphthalinderivate und verwandte Verbindungen Werte von über 20 s gefunden, für unpolare Kohlenwasserstoffe auch kleinere Werte von ca. 15 s. Die reaktiven instabilen Teilchen können sich dagegen nicht in dem Ionenquellenraum ansammeln, sondern werden entweder beim direkten Flug von der Pyrolysezone in die Ionisierungszone durch Ionenbildung im Pyrolyse-Spektrum nachgewiesen oder reagieren zu Sekundärprodukten weiter. Beim Abschalten der Heizung des Pyrolyse-Reaktors verschwinden die Signale dieser instabilen Verbindungen daher mit $\tau/2$ -Werten von 1–3 s schnell aus dem Pyrolyse-Spektrum. Mit Hilfe der $\tau/2$ -Werte kann daher zwischen sehr reaktionsfähigen und instabilen sowie stabilen Produkten der Pyrolyse unterschieden werden.



Dibromnaphthaline

Die Pyrolyse-Spektren des 1,2-Dibromnaphthalins (**11**), 1,3-Dibromnaphthalins (**12**), 1,4-Dibromnaphthalins (**13**), 1,6-Dibromnaphthalins (**14**), 1,7-Dibromnaphthalins (**15**), und des 2,6-Dibromnaphthalins (**16**) wurden bei Temperaturen im Pyrolyse-Reaktor von 900–950°C und einer Elektronenenergie im Massenspektrometer von nominell 12 eV aufgenommen. Diese Spektren enthalten ebenso wie die 70-eV-Massenspektren von **11**–**16** nur wenige Peaks. Als Beispiel sind in Abbildung 1 die Pyrolyse-Spektren von **13** und **14** wiedergegeben.

Die Peakgruppe MZ 284/286/288 entsteht durch die Molekülionen unveränderter Ausgangsverbindung. Aus der Intensitätsabnahme dieser Peaks beim Einschalten der Reaktorheizung läßt sich die Pyrolyseausbeute, definiert als prozentuale Abnahme der Peaks, leicht bestimmen. Die thermischen Fragmentierungsprodukte liefern bei **11**–**16** Signale bei den MZ 206/208, 128, 126 und 80/82.

In Tabelle 1 sind für **11**–**16** die Pyrolyseausbeuten und die relativen Intensitäten der Pyrolyseprodukte angegeben. Bei der Verbindung MZ 80/82 handelt es sich um HBr, bei MZ 204/208 um Bromnaphthalin. Diese letztere Verbindung entsteht aus **11**–**16** durch Abspaltung eines Bromatoms und Anlagerung eines H-Atoms an das Bromnaphthylradikal. Die Verbindung MZ 128 ist Naphthalin, diese Zuordnung wird durch IP-Messungen bestätigt. Nach den bisherigen Erfahrungen mit der Pyrolyse-Massenspektrometrie^{2,4,5)} entsteht der größere Anteil des Naphthalins durch H-Anlagerung an Dehydronaphthalin.

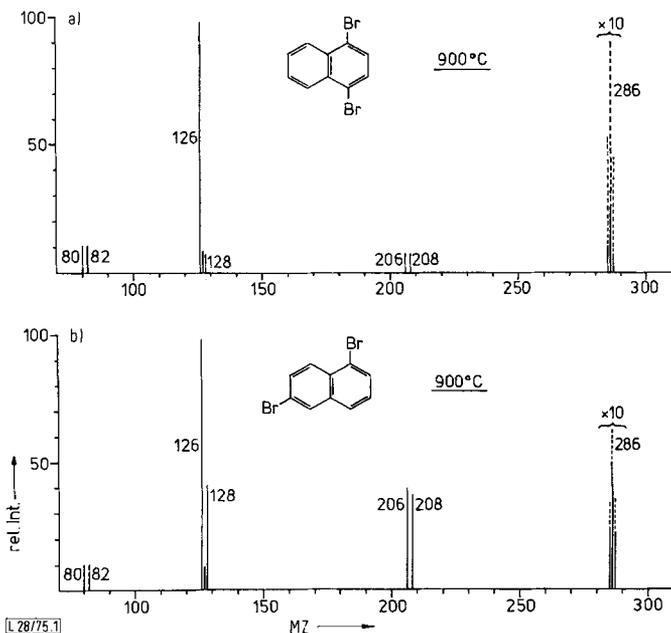


Abbildung 1. Pyrolyse-Massenspektren (bei 12 eV) von
 a) 1,4-Dibromnaphthalin (**13**)
 b) 1,6-Dibromnaphthalin (**14**)

Tabelle 1. Pyrolyseausbeuten und relative Intensitäten der Pyrolyseprodukte von Dibromnaphthalinen

Verbindung	Pyrolyseausbeute (%)	relat. Intensität (% Produkte)		
		MZ 206/208	MZ 128	MZ 126
11	55	7	36	34
12	56	16	10	74
13	70	13	6	81
14	13	33	20	47
15	27	36	42	22
16	19	33	37	30

Das Pyrolyseprodukt MZ 126 besitzt in den Pyrolyse-Spektren von **11**, **14**, **15** und **16** die für instabile Verbindungen charakteristische Abklingdauer von 1–3 s. Zugleich beobachtet man in den Pyrolyse-Spektren dieser Verbindungen die Bildung von erheblichen Mengen Naphthalin. Zusammen mit den IP dieser Produkte (Tabelle 3) ist daher sicher, daß es sich jeweils um die Dehydronaphthaline **1**, **7**, **8** oder **9** handelt.

Die Pyrolyseprodukte MZ 126 von **12** und **13** besitzen dagegen eine deutlich größere Abklingdauer von 15–25 s, so daß es sich hier *nicht* um sehr reaktive und instabile Produkte handeln kann. Zugleich ist bei beiden Verbindungen der Peak MZ 128 (Naphthalin) klein, so daß diese Produkte MZ 126 nur eine geringe Neigung zur Bildung von Naphthalin durch H-Anlagerung besitzen. Diese Eigenschaften des Produkts MZ 126 lassen sich bei **13** durch eine thermische Fragmentierung zu *o*-Diäthynylbenzol

erklären. Diese Zuordnung wird durch die IP-Messung (8.96 ± 0.05 eV) und Vergleich mit dem IP (8.90 ± 0.1 eV) einer Probe authentischen *o*-Diäthynylbenzols gesichert. *o*-Diäthynylbenzol kann aus **13** entweder direkt durch eine radikalische Synchronfragmentierung nach *Grob*⁶⁾ oder über 1,4-Dehydronaphthalin **6** als Zwischenprodukt entstehen. Für diese Ringöffnung gibt es mit der Isomerisierung von 3-Hexen-1,5-diin mit 1,4-Dehydrobenzol als Zwischenprodukt ein Beispiel⁷⁾. Das IP des Produktes MZ 126 bei **12** wurde zu 8.90 ± 0.05 eV gemessen und läßt sich mit der Bildung von *o*-Diäthynylbenzol auch bei dieser Verbindung vereinbaren, obwohl in diesem Fall kein einfacher Bildungsweg dafür angegeben werden kann. Die Verbindungen **5** und **6** können daher auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden. Das abweichende Verhalten der Produkte MZ 126 bei **12** und **13** stützt aber die Zuordnung der Produkte MZ 126 in den Pyrolyse-Spektren der übrigen Dibromnaphthaline als Dehydronaphthaline und zeigt, daß dort das Naphthalin wie angenommen durch H-Anlagerung an Dehydronaphthalin gebildet wird.

Dinitronaphthaline und Jod(nitro)naphthaline

Die Untersuchung einiger Dinitronaphthaline durch Pyrolyse-Massenspektrometrie hatte ergeben²⁾, daß diese Verbindungen zwar bei 900°C im Reaktor mit guter Ausbeute thermisch fragmentieren, Dehydronaphthaline dabei aber nur in relativ kleiner Menge neben einer Vielzahl anderer Reaktionsprodukte entstehen. Dies gilt auch für die hier untersuchten Verbindungen 1,3-Dinitronaphthalin (**17**), 1,4-Dinitronaphthalin (**18**), 1,6-Dinitronaphthalin (**19**), 1,7-Dinitronaphthalin (**20**), 2,6-Dinitronaphthalin (**21**) und 2,7-Dinitronaphthalin (**22**), für die als Beispiel in Abbildung 2 die Pyrolyse-Spektren von **18** und **20** wiedergegeben sind. Die Pyrolyseausbeuten und der Anteil der Verbindungen MZ 126 und MZ 128 an den Pyrolyseprodukten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei **17** und **18** überragt im Pyrolyse-Spektrum der Peak des Produktes MZ 126 alle anderen, zugleich wird nur wenig Naphthalin gebildet. IP-Messungen und Bestimmungen von $\tau/2$ zeigen, daß die Produkte MZ 126 die gleichen sind wie bei **12** und **13**.

Die Pyrolyseausbeuten und der Anteil der Produkte MZ 126 und MZ 128 sind bei den übrigen Dinitronaphthalinen gering. Die vergleichbaren Intensitäten für MZ 126 und MZ 128, die eine schnelle H-Anlagerung an das Produkt MZ 126 anzeigen, die kurze Abklingdauer $\tau/2$ von 1–3 s und IP-Messungen beweisen die Zuordnung der Dehydronaphthalinstrukturen **7**, **8**, **9** und **10** für die Produkte MZ 126.

Von den übrigen Peaks in den Pyrolyse-Spektren von **17**–**22** kann der bei MZ 202 Nitro(nitroso)naphthalin (Reduktion der Dinitroverbindungen durch H₂ in der Pyrolysezone), der bei MZ 173 Nitronaphthalin und der bei MZ 144 Naphthol zugeschrieben werden. Bemerkenswert sind die z. T. sehr hohen Ausbeuten an Produkten MZ 188 und MZ 158, die aus den Dinitronaphthalinen durch Abspaltung von einem bzw. zwei NO-Molekülen entstehen.

Die Verbindungen MZ 158 sind stabil und besitzen eine lange Abklingdauer von ca. 60 s. Nach der Mol.-Masse handelt es sich um Naphthochinone. Für **18** kann die Entstehung von 1,4-Naphthochinon auch durch das IP von 8.6 ± 0.1 eV bestätigt

⁶⁾ C. A. *Grob*, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 535 (1969).

⁷⁾ R. G. *Bergmann*, *Accounts Chem. Res.* **6**, 25 (1973).

werden. Da bekannt ist, daß Chinone im Massenspektrometer leicht zu den Hydrochinonen reduziert werden⁸⁾, ist damit auch der Peak MZ 160 im Pyrolyse-Spektrum von **18** erklärt.

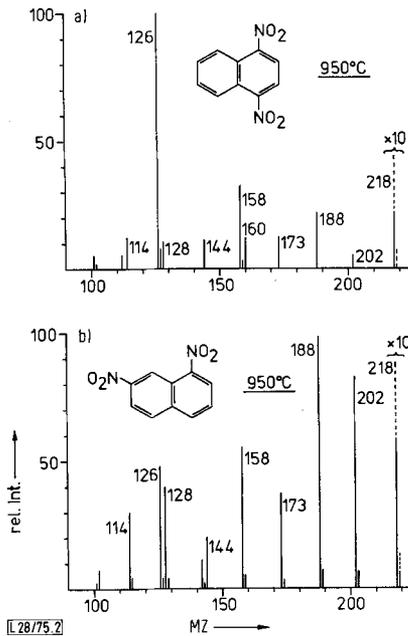


Abbildung 2. Pyrolyse-Massenspektren (bei 12 eV) von
a) 1,4-Dinitronaphthalin (**18**)
b) 1,7-Dinitronaphthalin (**20**)

Tabelle 2. Pyrolyseausbeuten und relative Intensitäten der Pyrolyseprodukte von Dinitronaphthalinen

Verbindung	Pyrolyseausbeute (%)	relat. Intensität (% Produkte)	
		MZ 128	MZ 126
17	50	9	63
18	53	5	48
19	22	16	8
20	33	9	11
21	16	14	6
22	16	9	5

Zwei Peaks bei MZ 158 und MZ 160 werden auch im Pyrolyse-Spektrum von **21** gefunden, so daß eine Zuordnung zum 2,6-Naphthochinon und dem entsprechenden Dihydroxynaphthalin naheliegt. Eine sichere Identifizierung durch Vergleich des für die Verbindung MZ 158 gemessenen IP von 7.8 ± 0.1 eV ist aber nicht möglich, da das IP von 2,6-Naphthochinon nicht bekannt ist und frisch hergestelltes 2,6-Naphthochinon sich im Massenspektrometer vollständig zersetzt, bevor das IP bestimmt werden konnte.

⁸⁾ J. Hess, K. P. Zeller und A. Rieker, Org. Mass Spectrom. **2**, 1325 (1969).

Eine Verbindung MZ 158 wird auch in den Pyrolyse-Spektren von **17**, **19**, **20** und **22** gefunden, allerdings ohne den Begleitpeak eines Hydrierungsproduktes MZ 160. Bei **19** und **20**, in deren Pyrolyse-Spektren die Verbindungen MZ 158 mit größerer Intensität auftreten, wurden die IP zu 7.3 ± 0.1 eV bzw. 7.6 ± 0.1 eV bestimmt.

Da die Pyrolyse der Dinitronaphthaline nicht wie gewünscht Dehydronaphthaline mit hohen Ausbeuten lieferte, wurde die Pyrolyse von 1-Jod-4-nitronaphthalin (**23**), 7-Jod-1-nitronaphthalin (**24**), 2-Jod-6-nitronaphthalin (**25**) und 2-Jod-7-nitronaphthalin (**26**) versucht in der Hoffnung, daß durch die Anwesenheit eines leichtabspaltbaren Jodsubstituenten die Bildung der Dehydronaphthaline begünstigt wird.

Wie das Pyrolyse-Spektrum von **26** in Abbildung 3 aber zeigt, erfolgt auch bei diesen Verbindungen die thermische Fragmentierung wenig einheitlich. Die Eigenschaften der Produkte MZ 126 stimmen aber mit denen der Verbindungen überein, die bei der Pyrolyse der entsprechenden Dibrom- und Dinitronaphthaline erhalten werden.

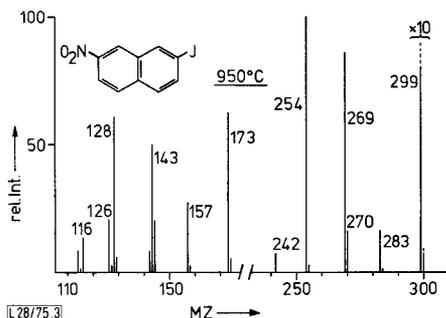


Abbildung 3. Pyrolyse-Massenspektrum (bei 12 eV) von 2-Jod-7-nitronaphthalin (**26**)

Diskussion

Die gemessenen IP der Verbindungen MZ 126 in den Pyrolyse-Spektren der verschiedenen disubstituierten Naphthaline sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die bereits früher bestimmten IP²⁾ der Dehydronaphthaline **1–4** sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Die Werte der Tabelle 3 beziehen sich alle auf ein IP des Naphthalins von 8.26 eV⁹⁾, das in allen Fällen als Bezugssubstanz gemessen wurde. Für jeden Substitutionstyp in den drei Verbindungsklassen ist der Mittelwert aus 2–3 Einzelmessungen angegeben.

Für das Produkt MZ 126 in den Pyrolyse-Spektren der 1,3- und 1,4-disubstituierten Naphthaline wird bei allen 5 Verbindungen ein IP gemessen, das innerhalb der Fehlergrenze von ± 0.05 eV gleich ist und befriedigend mit dem IP des *o*-Diäthynylbenzols übereinstimmt.

Die thermische Fragmentierung der übrigen disubstituierten Naphthaline liefert als Produkt Dehydronaphthalin (MZ 126). Die Werte der IP für die Dehydronaphthaline stimmen für einen bestimmten Substitutionstyp bei allen drei Verbindungs-

⁹⁾ J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl und F. H. Field, Ionisation Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1969.

Tabelle 3. Ionisationspotentiale der Produkte MZ 126

Ausgangs- verbindung	Struktur MZ 126	IP (eV)	IP (eV) Mittelwert
11	1	8.65	8.61 ²⁾
	2	—	8.66 ²⁾
	3	—	7.93 ²⁾
	4	—	8.18 ²⁾
12	a)	8.90	8.90
17	a)	8.90	
13	a)	9.00	
18	a)	8.96	8.96
23	a)	8.90	
14	7	8.40	8.43
19	7	8.46	
15	8	8.75	
20	8	8.71	8.69
24	8	8.61	
16	9	8.79	
21	9	8.86	8.82
25	9	8.81	
22	10	8.74	8.72
26	10	8.70	

a) *o*-Diäthynylbenzol.

klassen überein, mit Ausnahme der 1,7- und 2,7-disubstituierten Derivate sind aber die verschiedenen Gruppen gegeneinander abgegrenzt. Dies zeigt, daß bei einem bestimmten Substitutionstyp der Ausgangsverbindung immer ein bestimmtes Dehydronaphthalin gebildet wird und eine Isomerisierung nicht eintritt. Die beobachteten Produkte MZ 126 entsprechen daher den Dehydronaphthalinen **7** (aus 1,6-disubstituierten Naphthalinen), **8** (aus 1,7-disubstituierten Naphthalinen), **9** (aus 2,6-disubstituierten Naphthalinen) und **10** (aus 2,7-disubstituierten Naphthalinen).

Bei den IP nehmen **3** und **4** eine Sonderstellung ein, denn nur bei diesen Verbindungen liegen die IP tiefer als für Naphthalin, während die übrigen Dehydronaphthaline IP besitzen, die über dem IP des Naphthalins liegen und sich in dem relativ kleinen Bereich von 8.43—8.82 eV zusammendrängen. Dies entspricht dem Verhalten anderer Arine^{4,5)} und Heteroarine¹⁰⁾, deren IP ebenfalls über den IP der entsprechenden Aromaten liegt.

Aus der Tatsache, daß mit Ausnahme von **5** und **6** die Dehydronaphthaline bei der thermischen Fragmentierung geeigneter disubstituierter Naphthaline im Hochvakuum ohne Schwierigkeiten nachgewiesen werden können, Naphthylradikale dagegen nicht, kann eine im Vergleich zu den Radikalen geringere Reaktivität der Dehydronaphthaline abgeleitet werden. Die Verbindungen **1—4** und **7—8** werden daher mit Sicherheit durch eine Wechselwirkung der „Radikalelektronen“ stabilisiert und entsprechen nicht Naphthylendiradikalen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰⁾ H. Behr, Diplomarbeit Univ. Hamburg 1974.

Experimenteller Teil

Die Pyrolyse-Massenspektrometrie wurde mit einer Kombination von Pyrolyse-Reaktor und Massenspektrometer, Typ Atlas MAT IS, durchgeführt. Gegenüber der früher beschriebenen Apparatur⁵⁾ wurde ein verbesserter Pyrolyse-Reaktor benutzt (s. Abbildung 4).

Die *Pyrolyse-Einheit* ist auf einen Flansch (1) zur Ionenquellenhaube aufgebaut und ragt in den Ionenquellenraum hinein. Durch den Aufbau auf nur einen Flansch ist die Position des Pyrolyse-Reaktors relativ zur Ionenquelle fixiert, so daß auch nach einer Demontage der Einheit zu Reparaturzwecken die Versuchsbedingungen gut reproduziert werden können. Die Probenzuführung erfolgt mit Hilfe einer Vakuumschleuse und heizbaren Schubstange der Fa. Vacuum Generators. Die Probe befindet sich in einem Glastiegelchen an der Spitze (2) der Schubstange in einem bis ca. 200°C heizbaren Probenraum (3). Der Probenraum dient als Puffervolumen, um einen möglichst gleichmäßigen Diffusionsstrom durch den Reaktor zu erreichen. Als Reaktor wird eine Quarzkapillare (4) von 1 mm innerem Durchmesser und ca. 35 mm Länge benutzt, die durch einen Molybdänblock (5) am Ende des Probenraumes gehalten wird und mit einer Spitze (Austrittsöffnung 0,4 mm innerer Durchmesser) in den Ionisierungsraum der Ionenquelle (6) führt. Die Heizung der Kapillare erfolgt elektrisch mit einer Wolframdrahtwendel (7) und Durchführungen (8). Die Temperatur der Pyrolysezone wird über den Heizstrom geregelt und wurde in gesonderten Versuchen durch Einführen eines Thermoelementes in die Kapillare bestimmt. Die Pyrolysezone reicht bis ca. 1 mm vor die Ionenquelle, dabei muß die Ionenquelle durch einen geerdeten Molybdänzylinder (9) gegen die aus dem Heizdraht austretenden Elektronen geschützt werden.

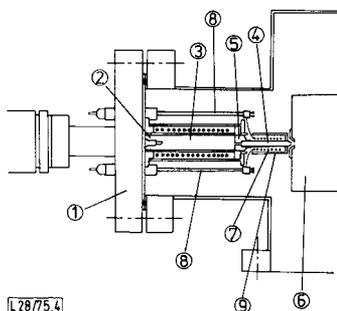


Abbildung 4. Pyrolyse-Reaktor zur Pyrolyse-Massenspektroskopie

(1): Flansch, (2): Schubstangenspitze mit Probenriegel, (3): Puffervolumen, (4): Quarzkapillare, (5): Molybdänblock, (6): Ionenquelle, (7): Heizdraht, (8): Durchführungen, (9): Molybdänzylinder

Die Energieübertragung auf die Moleküle im Reaktor erfolgt bei einem Druck von ca. 10^{-5} Torr durch Wandstöße. Die Stoßzahl Z läßt sich nach einer Formel von *Benson* und *Spokes*¹¹⁾ $Z = F/A$ aus der inneren Reaktorfläche F und der Fläche A der Austrittsöffnung zu ca. 150 abschätzen. Die Verweilzeit der Moleküle in der Reaktorzone bei 900°C beträgt 10^{-3} – 10^{-2} s, die Flugzeit von der Pyrolysezone bis zum Ionisierungsraum ca. 10^{-3} s.

Die *Ionisierungspotentiale* wurden nach der „Retarding-Potential-Difference“-Methode mit Argon oder Naphthalin als Eichsubstanz bestimmt.

¹¹⁾ S. W. Benson und G. N. Spokes, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2525 (1967).

Von den *Ausgangssubstanzen* sind 1,3- und 1,4-Dinitronaphthalin (**17** bzw. **18**) käuflich. Die übrigen Substanzen wurden nach folgenden Literaturvorschriften hergestellt: 1,3-Dibromnaphthalin¹²⁾ (**12**), 1,4-Dibromnaphthalin¹³⁾ (**13**), 1,6-Dibromnaphthalin¹²⁾ (**14**), 1,7-Dibromnaphthalin¹⁴⁾ (**15**), 2,6-Dibromnaphthalin¹⁵⁾ (**16**), 1,6-Dinitronaphthalin¹⁶⁾ (**19**), 1,7-Dinitronaphthalin¹⁷⁾ (**20**), 2,6-Dinitronaphthalin¹⁷⁾ (**21**), 2,7-Dinitronaphthalin¹⁸⁾ (**22**), 1-Jod-4-nitronaphthalin¹⁸⁾ (**23**), 1-Jod-7-nitronaphthalin¹⁸⁾ (**24**), 2-Jod-6-nitronaphthalin¹⁸⁾ (**25**) und 2-Jod-7-nitronaphthalin¹⁸⁾ (**26**).

12) R. Mercanton und H. Goldstein, *Helv. Chim. Acta* **28**, 533 (1945).

13) R. W. Bayer und E. J. O'Reilly, Jr., *J. Org. Chem.* **23**, 311 (1958).

14) H. H. Hodgson und R. E. Dean, *J. Chem. Soc.* **1950**, 818.

15) J. Salkind und Z. Stetzuero, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **64**, 953 (1931).

16) A. Hardy und E. R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2634.

17) H. H. Hodgson und E. R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1947**, 127.

18) H. H. Hodgson und E. R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1947**, 327.