

## ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN

### XIII\*—EINFLUß DER DISSOZIATIONSENERGIE AUF INTRAMOLEKULARE AROMATISCHE SUBSTITUTIONEN IN DEN MOLEKÜL- IONEN VON *N,N*-DIMETHYL-*N'*-PHENYLFORMAMIDINEN

HEINZ KUSCHEL und HANS-F. GRÜTZMACHER

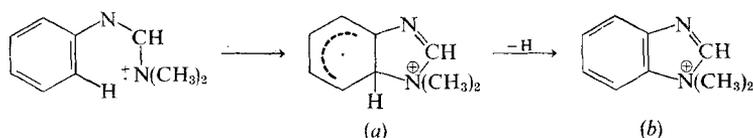
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
2 Hamburg 13, Papendamm 6, Deutschland

(Received 19 September 1973; accepted 20 November 1973)

**Abstract**—The effect of the dissociation energy of the C—X bond (X = H, F, Cl, Br, I) on the formation of benzimidazolium ions (*b*) by elimination of X from the molecular ions of *ortho*-substituted *N,N*-dimethyl-*N'*-phenylformamidines (I to V) has been investigated. No simple relation is observed between the intensities of ions *b* and the dissociation energy. Furthermore, the appearance potentials of ions *b* are not greatly affected by the dissociation energy, although differences of about 2.5 eV are expected for a simple cleavage reaction. The behaviour of the molecular ions of I to V is in accord with a two step addition-dissociation mechanism  $[M]^{+\cdot} \rightarrow a \rightarrow b$ , and the highest activation energy is required in the first addition step. Similar mechanisms are known for aromatic substitution reactions in the condensed phase, but have not been observed for mass spectrometric fragmentations. The detection of additional kinetic energy *T* in the reaction products by an analysis of the metastable transitions  $[M]^{+\cdot} \rightarrow b$  corroborates the proposed mechanism.

**Zusammenfassung**—Der Einfluß der Dissoziationsenergie der C—X-Bindung (X = H, F, Cl, Br, I) auf die Bildung von Benzimidazolium-Ionen (*b*) durch Abspaltung von X aus den Molekül-Ionen der *ortho*-substituierten *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidinen (I bis V) wird untersucht. Zwischen den Intensitäten von *b* und den Dissoziationsenergien besteht keine einfache Beziehung. Weiterhin werden die Auftrittspotentiale der Ionen *b* nur wenig von den Dissoziationsenergien beeinflusst, obwohl für eine einfache Spaltungsreaktion Unterschiede von *ca.* 2.5 eV erwartet werden. Dieses Verhalten der Molekül-Ionen von I bis V steht im Einklang mit einem zweistufigen Additions-Dissoziations-Mechanismus  $[M]^{+\cdot} \rightarrow a \rightarrow b$ , bei dem der erste Additionsschritt die höhere Aktivierungsenergie besitzt. Analoge Mechanismen sind bei aromatischen Substitutionen in kondensierter Phase bekannt, für massenspektrometrische Fragmentierungen bisher jedoch noch nicht nachgewiesen worden. Der Nachweis zusätzlicher kinetischer Energie *T* in den Reaktionsprodukten mit Hilfe einer Analyse der metastabilen Übergänge für  $[M]^{+\cdot} \rightarrow b$  bestätigt den vorgeschlagenen Mechanismus.

DIE MASSENSPEKTREN von *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidinen zeichnen sich durch intensive Peaks von  $[M - H]^{+\cdot}$ -Ionen aus,<sup>2</sup> die durch eine selektive Abspaltung eines *ortho*-ständigen H-Atoms der Phenylgruppe gebildet werden. Diese spezifische Fragmentierung der Molekül-Ionen läßt sich einleuchtend durch die Reaktionsfolge  $[M]^{+\cdot} \rightarrow a \rightarrow b$  als intramolekulare aromatische Substitutionsreaktion beschreiben:



In vorhergehenden Arbeiten war der Einfluß zusätzlicher Substituenten auf diese Fragmentierung untersucht<sup>2</sup> und gezeigt worden,<sup>3</sup> daß die gleichen Effekte auch bei

\* Für. XII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

der Bildung von  $[M - Cl]^+$ -Ionen aus *N,N*-Dimethyl-*N'*-2-chlorphenylformamidinen beobachtet werden und die Bildung von Ionen des Typs *b* durch Abspaltung *ortho*-ständiger Substituenten daher nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgt. In dieser Arbeit wird der Einfluß der Dissoziationsenergie des *ortho*-Substituenten auf die Bildung der Ionen *b* untersucht. Um die Verhältnisse übersichtlich zu gestalten und zusätzliche, durch den Substituenten induzierte Fragmentierungen zu vermeiden, wurden neben dem H-Atom die vier Halogene als Substituenten ausgewählt.

Die Massenspektren der vier *ortho*-substituierten *N'*-Phenylformamidine II bis V lassen sich durch das Fragmentierungsschema beschreiben, das mit Hilfe spezifischer Markierungen mit Deuterium für das unsubstituierte *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidin (I) entwickelt worden ist.<sup>2</sup> Als Beispiel ist in Abb. 1 das Massenspektrum des Brom Derivats (IV) wiedergegeben.

Neben den Peaks für die Molekül- und  $[M - X]^+$ -Ionen werden charakteristische Peaks für die Ionen  $[M - H]^+$ ,  $[M - CH_3]^+$ ,  $[M - H - HCN]^+$ ,  $[M - H - CH_3CN]^+$  oder  $[M - CH_3 - HCN]^+$ ,  $[M - N(CH_3)_2]^+$  und  $[M - X - CH_3CN]^+$  beobachtet. Bei dem Chlorderivat (III), dem Brom-Derivat IV und dem Jod-Derivat (V) wird der Basispeak des Spektrums von den  $[M - X]^+$ -Ionen geliefert. Bei diesen Verbindungen tritt auch der Peak der Ionen  $[M - X - CH_3CN]^+$  bei *m/e* 106 deutlicher hervor, da diese Ionen durch den weiteren Zerfall der  $[M - X]^+$ -Ionen gebildet werden. Es ist auffallend, daß bei II bis V neben den  $[M - X]^+$ -Ionen auch noch  $[M - H]^+$ -Ionen mit deutlicher Intensität entstehen.

In der Tabelle 1 sind die relativen Intensitäten der  $[M - X]^+$ - und  $[M - H]^+$ -Ionen in den Massenspektren der Verbindungen I bis V aufgeführt. Bezugsgröße ist in jedem Fall die Intensität der Molekül-Ionen. Man erhält jedoch die gleiche Reihenfolge und Abstufung, wenn statt der Intensität der Molekül-Ionen der Total-Ionenstrom als Bezugsgröße gewählt wird. Der Wert für die Intensität der  $[M - H]^+$ -Ionen

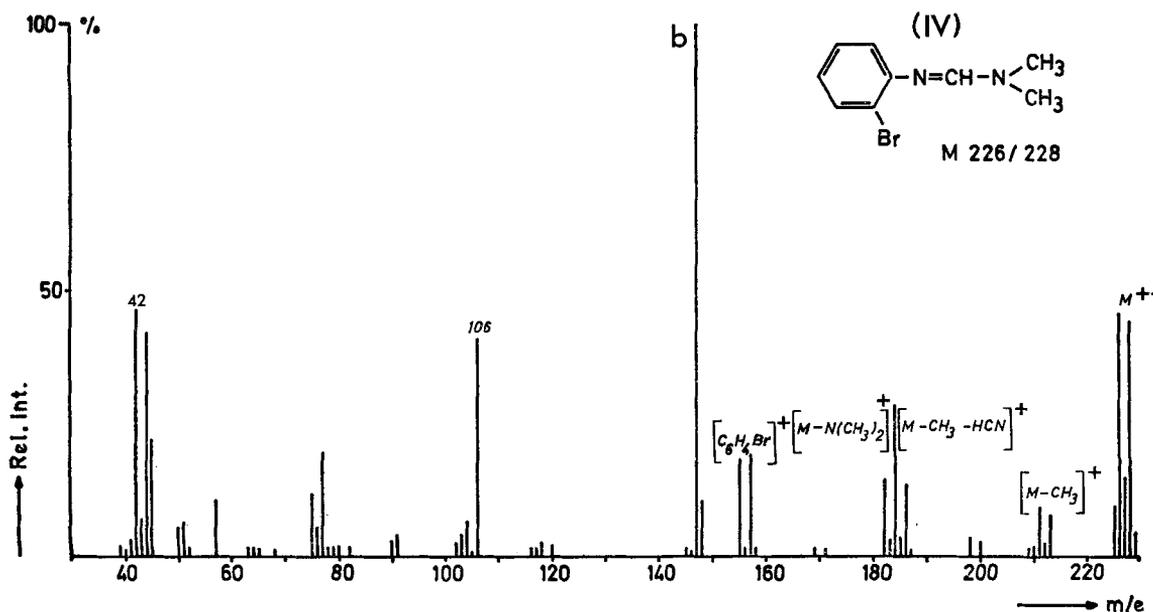


ABB. 1. Massenspektrum des *N,N*-Dimethyl-*N'*-2-bromphenylformamidins (IV), 30 eV.

TABELLE 1. RELATIVE INTENSITÄTEN DER  $[M - X]^+$ - UND  $[M - H]^+$ -IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN VON I BIS V

	$[M - X]^+$				$[M - H]^+$			
	$[M]^+$		$[M]^+$		$[M]^+$		$[M]^+$	
	70 eV unkorr.	30 eV korr.						
(I)	24	24	16	16	24	24	16	16
(II)	37	61	30	49	23	38	22	36
(III)	138	193	123	172	22	31	21	29
(IV)	142	199	108	151	22	31	21	29
(V)	105	214	85	174	14	29	14	29

für I wurde je zur Hälfte in den Spalten für die  $[M - H]^+$ - und für die  $[M - X]^+$ -Ionen aufgeführt, da bei II bis V eine der *ortho*-Positionen der Phenylgruppe mit X substituiert ist.

Bei einer Diskussion der Intensitäten der  $[M - X]^+$ -Ionen muß berücksichtigt werden, daß die Intensität dieser Ionen in zweifacher Weise von X beeinflusst wird. Neben der unterschiedlichen Dissoziationsenergie von X kann sich auch ein elektronischer Substituenteneffekt auf die Fragmentierung bemerkbar machen. Anhand der Massenspektren von in *para*- und *meta*-Stellung substituierten *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidinen<sup>2</sup> und *N,N*-Dimethyl-*N'*-2-chlorphenylformamidinen<sup>3</sup> konnte festgestellt werden, daß die Intensität der Ionen *b* von Substituenten mit einem +M-Effekt beträchtlich vermindert wird. Nimmt man an, daß die Substituenten-Effekte in *para*- und *ortho*-Stellung in gleicher Größe auftreten, so kann dieser Effekt für II bis V aus den Massenspektren der entsprechenden *para*-substituierten *N'*-Phenylformamide abgeschätzt werden. Auf diese Weise wurden die in den Spalten 3 und 5 bzw. 7 und 9 aufgeführten korrigierten Werte für die Intensitäten der  $[M - X]^+$ - und der  $[M - H]^+$ -Ionen erhalten. Diese Werte sollten weitgehend nur noch den Einfluß der Dissoziationsenergie des Substituenten X widerspiegeln. In der Tat gleichen sich durch diese Korrektur die Werte für die Intensitäten der  $[M - H]^+$ -Ionen der verschiedenen Verbindungen, insbesondere auch von V, einander an.

Man erwartet, daß mit sinkender Dissoziationsenergie des Substituenten X die Intensität der Fragment-Ionen *b* in den Massenspektren stark zunimmt. Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, steigt die Intensität von *b* beim Übergang von I und II nach III, IV und V erheblich an, ohne daß jedoch eine einfache Beziehung zur Dissoziationsenergie erkennbar ist. So wird z.B. die Abspaltung des fester gebundenen Fluoratoms gegenüber der Abspaltung eines H-Atoms bevorzugt, und für die restlichen Halogensubstituenten ergeben sich nach der Korrektur sehr ähnliche Werte trotz der deutlichen Unterschiede in den Dissoziationsenergien.

In Tabelle 2 sind die massenspektrometrisch bestimmten Ionisationspotentiale (IP) von I bis V und die Auftrittspotentiale der daraus gebildeten  $[M - H]^+$ -Ionen [AP(H)] und  $[M - X]^+$ -Ionen [AP(X)] zusammengestellt. Wegen der vergleichsweise geringen Substituenteneffekte der Halogene weichen die IP der Halogenbenzole nur wenig von dem IP des Benzols ab.<sup>4</sup> Es ist daher verständlich, daß die IP von I bis V ebenfalls praktisch identisch sind, nur die Einführung des elektronegativen F als Substituent bewirkt eine geringfügige Erhöhung des IP. Aus der Untersuchung *meta*- und *para*-substituierter *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamide ist bekannt,<sup>2,3</sup> daß das AP(H) nur wenig von den Substituenten beeinflusst wird. Dies gilt auch für I bis V; die gefundene Änderung der AP(H) von 0,3 eV liegt an der Grenze der Genauigkeit der Messungen. Auffallend ist aber, daß sich auch die Werte für die

TABELLE 2. IONISATIONS- UND AUFTRIITSPOTENTIALE DER MOLEKÜL-IONEN, DER  $[M - H]^+$ - UND DER  $[M - X]^+$ -IONEN

	$D(C_6H_5-X)^a$ (eV)	IP (eV)	AP(H) (eV)	AP(X) (eV)
(I)	4,42	7,3	9,0	—
(II)	4,97	7,6	9,0	8,9
(III)	3,73	7,3	8,9	8,6
(IV)	3,03	7,2	8,7	8,4
(V)	2,38	7,3	8,7	8,4

<sup>a</sup> Lit. 5.

AP(X) bemerkenswert wenig unterscheiden. So beobachtet man zwischen den AP(X) von II und V nur eine Differenz von 0,5 eV, obwohl sich die Dissoziationsenergien der C-Halogen-Bindungen in  $C_6H_5-F$  und  $C_6H_5-J$  um ca. 2,6 eV unterscheiden.<sup>5</sup> Ebenso sind die Unterschiede zwischen den Werten für AP(H) und AP(X) bei den verschiedenen Verbindungen mit maximal 0,3 eV überraschend klein, obwohl man wegen der unterschiedlichen Dissoziationsenergien der C-H- und C-X-Bindungen bei II eine Differenz von -0,5 und bei V von 2,0 eV erwarten müßte.

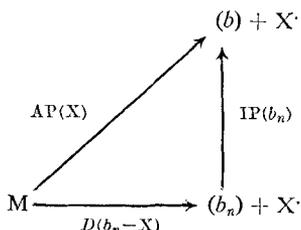
Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruch zu den theoretischen Vorstellungen zu stehen, die für die Beschreibung massenspektrometrischer Reaktionen herangezogen werden:

(1) Nach der Quasigleichgewichtstheorie der Massenspektren<sup>6</sup> kann die Geschwindigkeitskonstante einer massenspektrometrischen Fragmentierung in Abhängigkeit von der Anregungsenergie  $E$  der Molekül-Ionen vereinfacht durch (1) wiedergegeben werden

$$k(E) = \nu \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (1)$$

Die Frequenz der Streckschwingungen und daher auch  $\nu$  nimmt in der Reihe C-H → C-F → C-Cl → C-Br → C-J ab, so daß dieser Effekt die Abspaltung eines H-Atoms aus den Molekül-Ionen von I bis V begünstigt. Da für verschiedene Reaktionen eines Molekül-Ions  $s$  und  $E$  gleich sein müssen und für einen Satz von Molekül-Ionen einer Verbindung auch eine bestimmte Verteilungsfunktion der Anregungszustände besteht, ist es überraschend, daß trotz der kleinen Differenzen für AP(H) - AP(X) und entgegen dem Einfluß der Frequenzfaktoren die Intensitäten der  $[M - X]^+$ -Ionen deutlich größer sind als die der  $[M - H]^+$ -Ionen.

(2) Das Auftrittspotential eines Fragment-Ions wird üblicherweise 'thermodynamisch' definiert als die Mindestenergie, die zum Erreichen des durch Fragment-Ion und neutrales Fragment gegebenen Zustandes aufgewendet werden muß. Zusätzliche Anregungsenergien, die in den Reaktionsprodukten vorhanden sein können, werden meistens vernachlässigt. Bei den vorliegenden Verbindungen wird der Endzustand durch das bei allen Verbindungen gleiche Benzimidazolium-Ion (b) und durch das Atom X gegeben. Wie man sich anhand des unten dargestellten Kreisprozesses ableiten kann, sollten dann aber die Differenzen zwischen den AP(X) die Differenzen der Dissoziationsenergien widerspiegeln.



Der gleiche Endzustand des Systems kann nämlich auch erreicht werden, wenn unter Aufbringen der Dissoziationsenergie der Substituent X aus dem *neutralen* Molekül M abgespalten wird und der verbleibende Molekülrest  $b_n$  zum Benzimidazolium-Ion ( $b$ ) ionisiert wird. Da bei I bis V im ersten hypothetischen Reaktionsschritt ein gleiches  $b_n$  gebildet wird, ist für den zweiten Schritt stets das gleiche  $IP(b_n)$  aufzuwenden.  $AP(X)$  kann daher nach (2) durch die Summe von  $IP(b_n)$  und Dissoziationsenergie  $D(b_n - X)$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} AP(X_1) &= IP(b_n) + D(b_n - X_1) \\ AP(X_2) &= IP(b_n) + D(b_n - X_2) \end{aligned} \quad (2)$$

$$AP(X_1) - AP(X_2) = D(b_n - X_1) - D(b_n - X_2)$$

Die Differenzbildung ergibt einen direkten Zusammenhang zwischen  $\Delta AP(X)$  und  $\Delta D(b_n - X)$ .

Für das Ausbleiben der erwarteten linearen Beziehung der  $AP(X)$  bei den Verbindungen I bis V zu den  $D(b_n - X)$  können zwei Ursachen verantwortlich sein:

(a) Durch Abspaltung der Substituenten X aus den Molekül-Ionen von I bis V entstehen *nicht*, wie angenommen, Fragment-Ionen gleicher Struktur. In diesem Fall würden sich bei der Differenzbildung für  $AP(X)$  die Werte für  $IP(b_n)$  natürlich nicht aufheben. Es ist schwierig, die Struktur von Fragment-Ionen im Massenspektrometer mit absoluter Sicherheit anzugeben. Im vorliegenden Fall verhalten sich jedoch die aus den verschiedenen Verbindungen erhaltenen  $[M - X]^+$ -Ionen, die alle durch Abspaltung eines *ortho*-ständigen Atoms von der Phenylgruppe gebildet werden, hinsichtlich von Substituenteneffekten<sup>3</sup> und der weiteren Fragmentierung zu den Ionen *m/e* 106 gleich. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß es sich um Ionen *unterschiedlicher* Struktur handelt, selbst wenn die Struktur  $b$  für diese Ionen nicht zutreffen sollte.

(b) Die Charakterisierung des AP als Reaktionsenthalpie der massenspektrometrischen Fragmentierung trifft für die Bildung der  $[M - X]^+$ -Ionen nicht zu. Abweichungen von den 'thermodynamischen' AP sind bei massenspektrometrischen Fragmentierungen häufiger beobachtet worden,<sup>7</sup> weil die Reaktionsprodukte in angeregten Zuständen oder mit zusätzlicher kinetischer Energie entstehen. Man findet in diesen Fällen zu hohe Werte für die experimentell bestimmten AP. Im Fall der  $AP(H)$  und  $AP(X)$  von I bis V ist jedoch nicht die Abweichung von aus thermodynamischen Daten berechneten Werten typisch, sondern die weitgehende *Entkopplung der AP von den Dissoziationsenergien*. Der Grund hierfür muß in einem besonderen Mechanismus der Fragmentierung zu suchen sein, wobei die geringen Unterschiede der  $AP(H)$  und  $AP(X)$  darauf hinweisen, daß bei der Bildung der  $[M - H]^+$ - und  $[M - X]^+$ -Ionen aus I bis V nicht die Spaltung der C—H- bzw. C—X-Bindung den Energiebedarf der Fragmentierung bestimmt, sondern ein anderer, allen Molekül-Ionen von I bis V gemeinsamer Reaktionsschritt. Tatsächlich können die widersprüchlichen Befunde mit Hilfe des bisher für die Bildung der Ionen  $b$  vorgeschlagenen Mechanismus<sup>2</sup> aufgelöst werden, wenn angenommen wird, daß *nicht der Zerfall*

des Zwischenprodukts *a*, sondern seine Bildung den Energiebedarf der Fragmentierung bestimmt.

Die Verhältnisse sollen anhand der in Abb. 2 angeführten Energieprofile für massenspektrometrische Reaktionen erläutert werden. In Abb. 2a ist das für eine einfache Bindungsspaltung in einem Molekül-Ion  $[R - X]^+$  typische Energieprofil angegeben. Die Reaktion schreitet mit zunehmender Dehnung der R—X-Bindung gleichmäßig fort. Da für die Rückreaktion, die Kombination eines Ions mit einem Radikal X, keine oder nur sehr kleine Aktivierungsenergien erwartet werden,<sup>7</sup> entspricht nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Aktivierungsenergie der Vorwärtsreaktion der Dissoziationsenergie der R—X-Bindung im Molekül-Ion und das AP(R) der Reaktionsenthalpie von  $[R - X]^+ \rightarrow [R]^+ + X\cdot$ .

Für die Konstruktion der Energieprofile 2b und 2c ist angenommen worden, daß die Abspaltung von X erst nach der Isomerisierung des Molekül-Ions  $[R - X]^+$  in ein anderes 'Molekül-Ion'  $[R' - X]^+$  erfolgt und die Isomerisierung wie üblich eine Aktivierungsenergie  $E_i$  erfordert. In Abb. 2b ist  $E_i$  kleiner als die Dissoziationsenergie der R'—X-Bindung in  $[R' - X]^+$ . In diesem Fall bestimmt die Spaltung der Bindung in  $[R' - X]^+$  den Energiebedarf der Reaktion und das AP(R') ist, wie im Fall 2a, von der Dissoziationsenergie abhängig. Allerdings entspricht das AP(R') jetzt der Reaktionsenthalpie von  $R - X \rightarrow [R']^+ + X\cdot$ . Die vorgelagerte Isomerisierung des Molekül-Ions macht sich im AP daher dadurch bemerkbar, daß der experimentell bestimmte Wert nicht mehr mit dem für eine einfache Bindungsspaltung nach  $[R - X] \rightarrow [R]^+ + X\cdot$  berechneten Wert übereinstimmt.

Wenn bei der Isomerisierung  $E_i$ , wie in Abb. 2c, größer ist als die Dissoziationsenergie von  $[R' - X]^+$ , wird der Energiebedarf der Gesamtreaktion und das AP(R') von  $E_i$  bestimmt und nicht von der Dissoziationsenergie der Bindung in  $[R - X]^+$  oder  $[R' - X]^+$ . Das AP(R') entspricht auch nur dann der Reaktionsenthalpie von  $R - X \rightarrow [R' - X]^+$ , wenn für die 'Rückisomerisierung'  $[R' - X]^+ \rightarrow [R - X]^+$  keine Aktivierungsenergie notwendig ist. Dies wird aber nur in Ausnahmefällen zutreffen, weil sowohl  $[R - X]^+$  als auch  $[R' - X]^+$  Molekül-Ionen definierter Verbindungen sein sollen und beide Spezies wie andere Isomere durch einen Energieberg getrennt sind. Im Fall 2c kann daher das AP(R') nicht durch thermodynamische Größen der beteiligten Moleküle, Ionen und Radikale berechnet werden. Von verschiedenen Gruppen X wird das AP(R') auch nur insoweit beeinflusst, wie die Aktivierungsenergie  $E_i$  der Isomerisierung durch diese Gruppen verändert wird. Im vorliegenden Fall ist  $[R - X]^+$  mit den Molekül-Ionen von I bis V gleichzusetzen,  $[R' - X]^+$  entspricht der Zwischenstufe *a* und der Endzustand der Reaktion dem Ion *b* und dem Atom X. Die Zwischenstufe *a* wird durch eine intramolekulare Substitution der Phenylgruppe im Molekül-Ion gebildet, wobei vermutlich ein radikalischer Angriff der terminalen Dimethylaminogruppe erfolgt.<sup>1,2,3</sup> In Analogie zu entsprechenden radikalischen Substitutionsreaktionen von Aromaten ist es plausibel, daß für die Bildung von *a* eine Aktivierungsenergie notwendig ist. Es ist auch verständlich, daß diese Aktivierungsenergie nur wenig von dem Substituenten X an der Phenylgruppe beeinflusst wird. In den Molekül-Ionen von I bis V erfolgt daher der Ringschluß zu *a* mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit in beide *ortho*-Positionen der Phenylgruppen. Dies erklärt, warum bei allen Verbindungen  $[M - H]^+$ - und  $[M - X]^+$ -Ionen nebeneinander beobachtet werden. Außerdem beweist die Entkopplung der AP(H) und AP(X) von den Dissoziationsenergien,

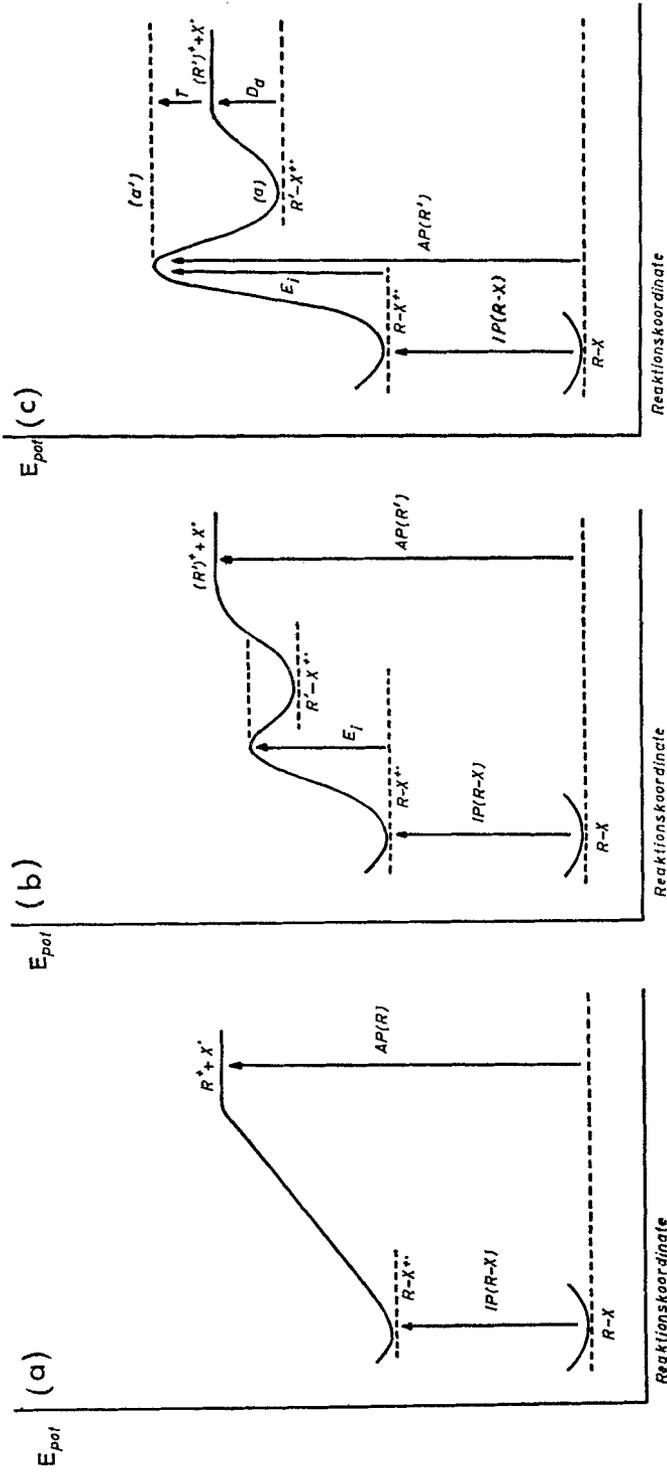


ABB. 2. Energieprofile für massenspektrometrische Fragmentierungen. (a) einfache Spaltungsreaktion; (b) Spaltungsreaktion mit vorgelagertem Isomerisierungsschritt; (c) Spaltungsreaktion mit vorgelagertem energiebestimmenden Isomerisierungsschritt.

daß die beim Ringschluß zu *a* notwendige Aktivierungsenergie größer ist als die Dissoziationsenergie der C—X-Bindungen und somit die jeweiligen AP bestimmt. Die Fragmentierung kann daher durch das in 2c angegebene Energieprofil beschrieben werden. Damit besteht eine deutliche Analogie zu aromatischen Substitutionsreaktionen in kondensierter Phase, bei denen die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes als Zwischenstufe eine höhere Aktivierungsenergie erfordern kann als der Zerfall des  $\sigma$ -Komplexes zu den Endprodukten.<sup>8</sup>

Bei der durch Elektronenstoß induzierten Fragmentierung von Molekül-Ionen im Hochvakuum eines Massenspektrometers handelt es sich um Reaktionen isolierter Teilchen, die nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung stehen. Wenn daher einem Molekül beim Stoß mit einem Elektron neben dem IP mindestens die Aktivierungsenergie  $E_i$  mitgeteilt werden muß, damit eine Cyclisierung zu *a* eintreten kann, so kann die überschüssige Anregungsenergie nach Überwinden des durch  $E_i$  gegebenen aktivierten Zustandes nicht wieder abgegeben werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann die Zwischenstufe *a* daher nicht im Grundzustand vorliegen, sondern mindestens in dem durch die unterbrochene Linie in Abb. 2c gekennzeichneten Anregungszustand *a'*. Für die Weiterreaktion von *a'* ergibt sich aus der Gleichung (1), daß die Geschwindigkeit für die Rückreaktion zu dem ursprünglichen Molekül-Ion beliebig klein sein wird, wenn  $E = E_0 = E_i$  ist. Für die Reaktion zum Ion *b* und zum Radikal X $\cdot$  gilt dagegen  $E = E_i$  und  $E_0 =$  Dissoziationsenergie  $D_a$  der C—X-Bindung in *a*. Die für die Reaktionsgeschwindigkeit zu *b* entscheidende Differenz  $E - E_0$  besitzt daher für *a'* immer einen endlichen Wert, dessen Größe von  $D_a$  abhängt. Die angeregte Zwischenstufe *a'* wird daher bevorzugt zu *b* und X $\cdot$  weiterreagieren und die Spaltungsgeschwindigkeit sowie die Intensität von *b* im Massenspektrum von der Dissoziationsenergie der C—X-Bindung bestimmt, obwohl das AP(X) davon nicht beeinflußt wird. Bleiben bei den Verbindungen I bis V alle übrigen Größen der Gleichung (1) konstant, so muß die Intensität von *b* mit abnehmender Dissoziationsenergie, wie ursprünglich erwartet, ansteigen.

Da *a'* einem energiereicheren Zustand des Systems entspricht als die Reaktionsprodukte *b* und X $\cdot$ , müssen diese ebenfalls mit überschüssiger Energie gebildet werden. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß diese Überschußenergie bei der Spaltung von *a'* als *zusätzliche kinetische Energie T* von *b* und X freigesetzt wird. Wie man der Abb. 2c entnehmen kann, wird die beim Zerfall von *a'* freiwerdende Überschußenergie durch  $D_a$  bestimmt. Wenn daher der angenommene Additions-Dissoziations-Mechanismus mit einem Energieprofil nach 2c zutrifft, muß die Überschußenergie der Reaktionsprodukte *b* und X mit abnehmender Dissoziationsenergie der C—X-Bindungen zunehmen.

Nach den Untersuchungen von Beynon und Mitarb.<sup>9</sup> kann die kinetische Energie *T*, die bei einer massenspektrometrischen Reaktion frei wird, mit Hilfe der Gleichung (3) aus der Peakverbreiterung *d* des für den entsprechenden metastabilen Übergang beobachteten Peaks bestimmt werden

$$d = \frac{4m_2^2}{m_1} \left( \frac{\mu T}{eV} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Für die Bildung der Ionen *b* aus den Molekül-Ionen von I bis V wird in jedem Fall ein metastabiler Übergang mit beträchtlicher Intensität gefunden. Es bietet sich

TABELLE 3. METASTABILE ÜBERGÄNGE, PEAKVERBREITERUNG  $d$  UND KINETISCHE ENERGIE  $T$  IN DEN MASSENSPEKTREN VON I BIS V

	$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{-X})$ (eV)	$m_{\text{ber}}$	$m_{\text{exp}}$	$d$ (ME)	$T$ (eV)	$T$ (eV)
(I)	4,42	146,0	146,0	0,36–0,46	0,17–0,27	0,22
(II)	4,97	130,1	130,0	1,33–1,61	0,15–0,22	0,18
(III)	3,73	118,6 <sup>a</sup>	118,4	2,19–2,46	0,27–0,34	0,30
(IV)	3,03	95,6 <sup>a</sup>	95,5	3,41–3,77	0,44–0,54	0,49
(V)	2,38	78,8	79,0	4,47–4,86	0,70–0,83	0,76

<sup>a</sup> für <sup>35</sup>Cl bzw. <sup>79</sup>Br.

daher an, den aufgrund des Additions-Dissoziations-Mechanismus vorhergesagten Zusammenhang zwischen  $T$  und der Dissoziationsenergie  $D_a$  mit Hilfe der Methode von Beynon zu überprüfen.

Im vorliegenden Fall ist nur von Interesse, ob der *maximale Wert* von  $T$  in Beziehung zur Dissoziationsenergie steht. Daher wurde  $d$  jeweils aus der Differenz der Peakbreite am Fuß des Peaks für den metastabilen Übergang und am Fuß benachbarter normaler Peaks bestimmt. Durch Messungen bei verschiedenen Elektronenenergien wurde dabei sichergestellt, daß  $d$  nicht von der Elektronenenergie und der absoluten Höhe der Peaks abhängig ist. Die Werte für  $d$  und der daraus nach (3) berechneten kinetischen Energie  $T$  sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für die einzelnen Verbindungen schwanken die Werte für  $d$  und  $T$  infolge der geringen Genauigkeit der Methode beträchtlich, jedoch steigt  $T$  wie erwartet mit sinkender Dissoziationsenergie deutlich an. Diese Tendenz der Werte für  $T$  liefert daher eine Bestätigung des vorgeschlagenen Additions-Dissoziations-Mechanismus.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamide (I bis V) wurden nach einer von Bredereck und Mitarb.<sup>10,11</sup> angegebenen Vorschrift aus den entsprechenden Anilinen hergestellt und als Hydrochloride isoliert. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Alkohol/Petroläther.

Die *Massenspektren* wurden mit einem CH-4-Massenspektrometer der Varian MAT GmbH, Bremen, bei einer Ionenquellentemperatur von ca. 250 °C und direkter Einführung der Hydrochloride von I bis V in die Ionenquelle aufgenommen.

Die *IP* und *AP* wurden mit dem gleichen Gerät bei einem Elektronenstrom von 20  $\mu\text{A}$  mit Benzol als Referenzsubstanz gemessen. Die Auswertung erfolgte graphisch durch Auftragen der Ionenbeutekurven im halblogarithmischen Maßstab.

Zur Untersuchung der *metastabilen Übergänge* wurden die *Massenspektren* bei verschiedenen Elektronenenergien und hoher Empfindlichkeit des SEV-Systems am CH-4-Massenspektrometer bei langsamer Registriergeschwindigkeit aufgenommen und die Peakbreiten im Registrierstreifen direkt ausgemessen.

*Danksagungen*—Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützungen dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. XII Mitteilung, H. Kuschel und H.-F. Grützmaier, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 403 (1974).
2. H.-F. Grützmaier und H. Kuschel, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 605 (1970).
3. H. Kuschel und H.-F. Grützmaier, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 152 (1974).
4. 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., USA, 1969.

5. J. D. Cox, *Tetrahedron* **18**, 1337 (1962).
6. H. M. Rosenstock und M. Krauss, in F. W. McLafferty (Hrsg.), *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York, 1963.
7. F. H. Field und J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York, 1957.
8. E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964, Kapitel 11, S. 488 ff.
9. J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Z. Naturforsch.* **20a**, 180 (1965).
10. H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, *Chem. Ber.* **97**, 3397 (1964).
11. H. Bredereck, R. Gomper, K. Klemm und H. Rempfer, *Chem. Ber.* **92**, 845 (1959).