

- [3] A. E. DRUKKER & C. I. JUDD, Abstr. Papers Div. med. Chemistry, 151th ACS Meeting, 28–30 March 1966.
- [4] S. O. WINTHROP, M. A. DAVIS, F. HERR, J. STEWART & R. GAUDRY, *J. med. pharm. Chemistry* 5, 1199 (1962); S. O. WINTHROP & M. DAVIS, U.S. Pat. 3084155 (AMER. HOME PROD. CORP.); Chem. Abstr. 59, 10009h (1963); A. E. DRUKKER, C. I. JUDD, J. M. SPOERL & F. E. KAMINSKI, *J. heterocyclic Chemistry* 2, 276, 283 (1965); A. E. DRUKKER & C. I. JUDD, U.S. Pat. 3153652 (LAKESIDE LAB.); Chem. Abstr. 62, 1635g (1965); Franz. Pat. 1372741; Chem. Abstr. 62, 5259c (1965); Belg. Pat. 640084; Chem. Abstr. 62, 14642c (1965); G. M. SIMPSON & M. AMIN, *Psychopharmacol. Service Centre Bull.* 3, 33 (1965); C. VAN DER STELT, Brit. Pat. 972082 (BROCADES-STHEEMAN); Chem. Abstr. 62, 537c (1965); Belg. Pat. 652938 (K. THOMAE GMBH).
- [5] Belg. Pat. 637802 (I.C.I. LTD.); Chem. Abstr. 62, 10422c (1965).
- [6] G. STILLE, H. LAUENER, E. EICHENBERGER, F. HUNZIKER & J. SCHMUTZ, *Arzneimittel-Forsch.* 15, 841 (1965).
- [7] Brit. Pat. 1006156 (Dr. A. WANDER A.G.); Chem. Abstr. 64, 2074f (1966).
- [8] D. D. EMRICK & W. E. TRUCE, *J. org. Chemistry* 26, 1329 (1961).
- [9] G. M. BADGER, J. H. SEIDLER & B. THOMSON, *J. chem. Soc.* 1957, 3207.
- [10] J. SCHMUTZ, F. KÜNZLE, F. HUNZIKER & A. BÜRKI, *Helv.* 48, 336 (1965).
- [11] Vgl. W. GRAF, E. GIROD, E. SCHMID & W. G. STOLL, *Helv.* 42, 1085 (1959).
- [12] Siehe J. O. JÍLEK *et al.* unter [2].
- [13] G. CARONNA & S. PALAZZO, *Gazz. chim. ital.* 83, 533 (1953); I. H. WERNER *et al.* unter [2].

## 165. Massenspektrometrische Untersuchungen an einigen Hexahydrotriazinen

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(10. IV. 66)

**1. Einleitung.** – N-Alkyl-hexahydrotriazine sind geeignete 3zählige Liganden für stabile Molybdäncarbonyl-Komplexe [1] der allgemeinen Formel  $\text{LMo}(\text{CO})_3$ , (L = N-Alkyl-hexahydrotriazin). Im Verlauf unserer Arbeiten über das thermische Verhalten solcher Verbindungen haben wir die Massenspektren einer Anzahl freier Hexahydrotriazine als Beitrag zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Fragmentierung organischer Strukturen unter Elektronenbeschuss untersucht.

Für die Aufnahme der Massenspektren dieser thermisch leicht detrimerisierbaren Substanzen ist eine neue Probeneinlass-Technik verwendet worden. Die dadurch bedingte experimentelle Anordnung war für die Gewinnung weiterer kinetischer und thermodynamischer Daten sowie für die Messung von «Appearance»-Potentialen ungeeignet (vgl. exper. Teil).

Eine mechanistische Interpretation der Fragmentierungen kann insoweit gegeben werden, als die nötigen Daten aus hochaufgelösten Spektren gewonnen werden konnten. Es sind keine Deuterium-Markierungen unternommen worden; aus diesem Grund muss das Spektrum des Trimethylhexahydrotriazins im wesentlichen ohne Kommentar wiedergegeben werden. Der Fragmentierungsverlauf dieser Substanz, wie auch der des Hexamethylentetramins, ist mit hochaufgelösten Spektren allein nicht interpretierbar. In den Massenspektren der übrigen Verbindungen sind Fragmentierungs-

schritte, in welchen Wasserstoffübertragung eine Rolle spielt, in Anlehnung an bereits untersuchte, ähnlich gebaute Strukturen interpretiert [2] [3].

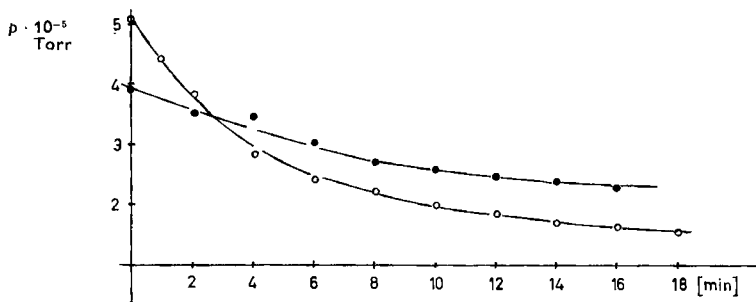
Als wesentliche Hilfe zur Verfolgung der Abbaureaktionen hat sich die hervorragende Fähigkeit der Photoplatte für die Registrierung des Zerfalls metastabiler Ionen erwiesen. Durch drastische Verlängerung der üblichen Expositionsdauer konnten auch relativ seltene metastabile Übergänge mit grosser Deutlichkeit nachgewiesen werden.

In beträchtlichem Masse werden die Spektren der untersuchten Substanzen dadurch kompliziert, dass sie (mit Ausnahme des Spektrums von Cyclohexyl-hexahydrotriazin) eigentlich Gemischspektren dreier, in variabler Konzentration auftretender Primärteilchen  $[(R-N=CH_2)_3; (R-N=CH_2)_2; R-N-CH_2]$  darstellen. Aus diesem Grund haben wir es als erlaubt betrachtet, die Genese einzelner Fragmente auch auf die detrimerisierten Partikeln zurückzuführen.

**2. Experimentelles.** – Es wurden EASTMAN, B. D. H. und FLUKA-Reagenzien nach den üblichen Verfahren [4] nachgereinigt.

Die *präparative Darstellung der Hexahydrotriazine* erfolgte über die basenkatalysierte Kondensation der jeweiligen Amine in ätherischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von Formaldehyd [5]. Die Ätherextrakte wurden nach Trocknung mit Kaliumcarbonat und Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert und zur Entfernung von Wasserspuren über Molekularsieb aufbewahrt. Zur Identitätskontrolle dienten jeweils die bekannten Schmelzpunkte der Pikrate und Hydrochloride [6] [7].

Die *Massenspektren* wurden in einem doppelfokussierenden Instrument CEC 21-110 mit heizbarem Direkteinlass-System und Photoplattendetektor aufgenommen. Das konventionelle Gaseinlass-System erwies sich für diese Substanzen als ungeeignet, da sie (mit Ausnahme des Trimethylhexahydrotriazins) bei dem notwendig niedrigen Reservoir-Druck von  $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  Torr schon bei Raumtemperatur in sehr kurzer Zeit detrimerisiert sind. – Wir haben daher nach einem neuen *Probeneinlass-Verfahren* gesucht, welches geeignet ist, in die Ionisationsregion Systeme zu bringen, die ihren endgültigen Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht haben. In der Folge hat sich gezeigt, dass geeignet geformte synthetische Zeolithe (LINDE Molecular Sieves, 4–13 Å, Pellets), im Hochvakuum von adsorbierten Gasen und Wasser befreit, brauchbare Träger für empfindliche Substanzen ergeben. Mit feinen Glaskapillaren konnten genügende Mengen von Proben-substanzen durch Betupfen auf die zylinderförmigen Molekularsieb-Pellets übertragen werden, die sich in einem magnetisch bewegbaren Probenhalter befanden. Nach Abpumpen auf  $\sim 10^{-4}$  Torr wurde der Probenträger in die Ionenquelle eingefahren. Die Messungen erfolgten jeweils, wenn das Ionisationsmanometer der Ionenquelle einen Druck von  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Torr anzeigte. Die so erhal-



Zeitlicher Verlauf des Ionenquellendruckes  $p$  im Massenspektrometer

Probe: Tri-isopropyl-hexahydrotriazin auf LINDE-Molekularsieb;

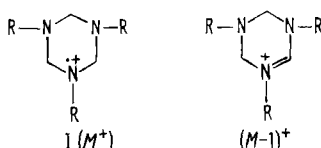
Temperatur des Einlass-Systems: 22 °C

● Molekularsieb 4 Å; ○ Molekularsieb 13 Å

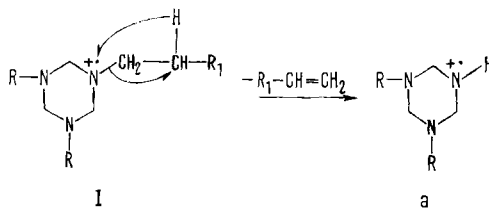
tenen Spektren waren gut reproduzierbar. Die Intensitätsverhältnisse der Ionen  $R-N=CH_2^+$ / $(R-N=CH_2)_2^+$ / $(R-N=CH_2)_3^+$  erwiesen sich für jede Probe innerhalb der Messgenauigkeit als konstant, hingen jedoch von der Temperatur des Einlass-Systems und der Temperatur der Ionenquelle ab. In gewissem Umfang kann durch Auswahl von Molekularsieben geeigneter Porengrösse das Verdampfungsverhalten von Probensubstanzen gesteuert werden. Den Druckverlauf einer typischen Messung zeigt die Figur. – Die *Intensitäten* wurden, wie üblich, durch Densitometrie des Photoplattenspektrums über die Schwärzungskurve anhand von Expositionsreihen mit elektrometrisch integrierter Gesamtintensität, Schleierkorrektur und  $z$ -Dispersionskorrektur ermittelt. Sie enthalten keine Korrektur für die Abhängigkeit der Emulsionsempfindlichkeit von der Ionenmasse und Ionenenergie.

**3. Resultate.** –  $N^{1,3,5}$ -Trimethylhexahydrotriazin zeigt zufolge der Struktur von R ( $R = CH_3$ ) keine für  $n$ -Alkylhexahydrotriazine typische Abbaureaktionen. Der Zerfall dieses Teilchens ist, wie der des Hexamethylentetramins, mit hochaufgelösten Spektren allein nicht interpretierbar. Hingegen zeigen Alkylhexahydrotriazine, bei welchen die Kette von R mindestens 2 C-Atome lang ist, charakteristische Zerfallsreaktionen in Zugehörigkeit zu einer homologen Reihe.

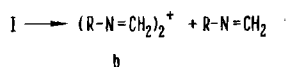
Die Massenspektren der Alkylhexahydrotriazine weisen als gemeinsames Kennzeichen einen  $(M-1)^+$ -Pik auf, der regelmässig grösser als der zugehörige  $M^+$ -Pik ist. Wenn das Molekel-Ion I als durch Verlust eines nichtbindenden Elektrons am Stickstoff und das Teilchen  $(M-1)^+$  durch Elimination von  $\alpha$ -Wasserstoff entstanden betrachtet wird,



so repräsentiert die Abspaltung eines Olefins die erste Abbaustufe. Dieser Vorgang lässt sich als  $\alpha$ -Spaltung mit  $\beta$ -Wasserstoffübertragung formulieren:



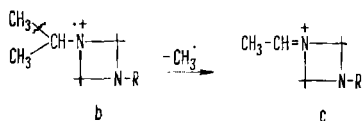
Die relative Häufigkeit des Teilchens a in der Reihe der untersuchten Hexahydrotriazine hängt von der Struktur der Alkylgruppe ab, in der Weise, dass im Masse der Verfügbarkeit von  $\beta$ -Wasserstoff die Häufigkeit des Fragments  $(M - \text{Olefin})^+$  sich ändert. Die Partikel b kann auf zwei Wegen entstehen: Der Ionisation folgt eine Detrimerisierung:



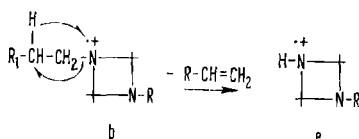
oder aber es kann, wie das Gleichgewichtsverhalten der Hexahydrotriazindämpfe zeigt, ein gewisser Anteil von b als Primärteilchen in die Ionisationsregion gelangen.

Das Ion b ist in geringem Umfang zu zwei selbständigen Abbaureaktionen befähigt. Der Verlust von 15 Masseneinheiten stellt die Elimination einer Methylgruppe

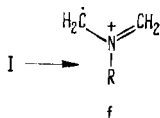
dar. Da diese Reaktion in den Spektren des Triallyl- und des Triphenyl-hexahydro-triazins nicht auftritt, hingegen im Spektrum der Isopropyl-Verbindung beinahe 10mal häufiger ist als in dem der *n*-Propyl-Verbindung, erfolgt diese Elimination wahrscheinlich aus dem aliphatischen Substituenten.



Etwa gleich häufig ist die Abspaltung eines Olefins aus der Struktur b, die analog der Olefinabspaltung aus dem Molekel-Ion (Reaktion I  $\rightarrow$  a) als  $\alpha$ -Spaltung mit  $\beta$ -Wasserstoffübertragung dargestellt werden kann und regelmässig von einem metastabilen Maximum begleitet ist.

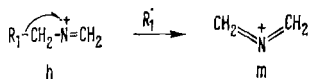


Die Genese des Teilchens f ist mit einer asymmetrischen Teilung der Muttermolekel beschreibbar [3].



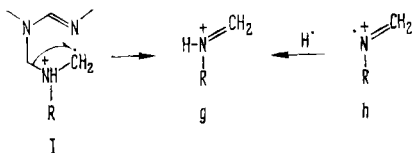
Hochaufgelöste Spektren zeigen, dass die Partikeln f die entsprechende Bruttozusammensetzung besitzen.

Das Fragment h ( $1/3 M$ ) resultiert ebenfalls aus dem Zerfallsgleichgewicht der Muttersubstanz. Wiederum muss angenommen werden, dass ein gewisser Betrag der Teilchen h als Primärteilchen ionisiert worden sind. Die massenspektrometrische Analyse des Gleichgewichtsdampfes der Hexahydrotriazine zeigt das Ion h als Molekel-Ion. Die charakteristische Fragmentierung dieser Struktur ist die  $\beta$ -Spaltung,



die von einem scharfen metastabilen Maximum begleitet ist und zum Ion m führt. Durch Dublettvermessung ist die Zusammensetzung von m zu  $C_2H_4N$  gefunden worden. Die Isobaren  $CH_2N_2^+$  und  $C_3H_6^+$  treten nur in sehr geringem Umfang auf.

Für das Teilchen g, dessen relative Häufigkeit nur wenig vom Druck abhängt, ergaben sich jeweils Bruttozusammensetzungen, die dem Ion  $(R-NH=CH_2)^+$  entsprechen.

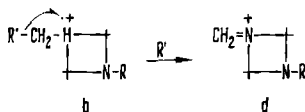


Offenbar kann die Assoziationsreaktion  $h + H \cdot \rightarrow g$  einen Beitrag zur Intensität von  $g$  liefern.

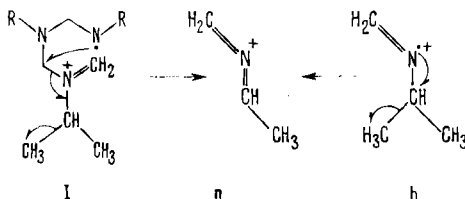
Die Struktur des Fragmentes  $i$  kann dann analog derjenigen des im Triphenylhexahydrotriazin-Spektrum besonders häufigen Teilchens  $m/e$  104 formuliert werden:



In den Massenspektren der Alkylhexahydrotriazine, in denen der Substituent eine unverzweigte Kette von mehr als 2 C-Atomen aufweist, tritt eine neue Partikel,  $d$ , auf. Ihre Herkunft aus  $b$  wird regelmässig durch ein metastabiles Maximum angezeigt.



Unter der Voraussetzung, dass die kinetischen Unterschiede in der thermischen Detrimerisierung von *n*-Propyl- und *i*-Propyl-hexahydrotriazin eine untergeordnete Rolle spielen, was auf Grund des Verdampfungsverhaltens und der relativen Häufigkeiten der drei Primärteilchen  $\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2^+$ ,  $(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)_2^+$  und  $(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)_3^+$  angenommen werden darf, sind die Intensitätsunterschiede gewisser Fragmente näherungsweise als struktursignifikant zu betrachten: Die grössere relative Häufigkeit des Fragments  $m/e$  127 im Spektrum der Isopropylverbindung ist demnach eine Funktion der Anzahl von Methylgruppen in den Alkylresten (Reaktion  $b \rightarrow c$ ); übereinstimmend damit zeigt das Teilchen  $m/e$  100 nur verschwindend geringe Intensität, weil in Ermanglung von sekundärem  $\beta$ -Wasserstoff Olefinabspaltung (Reaktion  $b \rightarrow e$ ) sehr erschwert ist. Die auffällige hohe relative Häufigkeit des Fragmentes  $m/e$  56 erklärt sich mit der bevorzugt gegebenen Möglichkeit der Bildung von  $n$ :



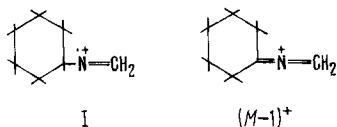
(Die Reaktion  $h \rightarrow n$  ( $71^+ \rightarrow 56^+ + 15$ ) indiziert ein Metastabiles bei  $m/e$  44,9.) Hingegen führt die analoge Reaktion bei  $\alpha$ -unverzweigten Alkylhexahydrotriazinen zum Ion  $m$  ( $m/e$  42,  $\text{CH}_2=\text{N}=\text{CH}_2^+$ ), dem Basis-Pik dieser Spektren.

Im Spektrum der Butylverbindung ist die Reaktion  $b \rightarrow c$  relativ selten; damit ist sichergestellt, dass ein hier erstmals möglicher 6 gliedriger Übergangszustand [2] keine wesentliche Funktion haben kann.

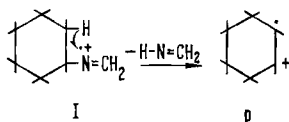
Cyclohexyl-hexahydrotriazin zeigt gegenüber den anderen Hexahydrotriazinen ein etwas abweichendes Verhalten. Trotz vielen Versuchen unter variierten Bedingungen sind in den aufgenommenen Spektren weder die erste Detrimerisierungsstufe  $(\text{R}-\text{N}=\text{CH}_2)_2^+$  noch das Molekel-Ion auffindbar (Nachweisempfindlichkeit in einem typischen Experiment:  $m/e$  111/333 : 2600/1). Die Sublimation dieser Substanz führt

anscheinend bei hinreichend geringem Druck ausschliesslich zum Monomeren. Möglicherweise ist damit eine Erklärung für das abnormale Destillationsverhalten dieser Substanz gefunden [7].

Die Teilchen  $M^+$  und  $(M-1)^+$  können in gleicher Weise wie bei den übrigen Hexahydrotriazinen gebildet werden.

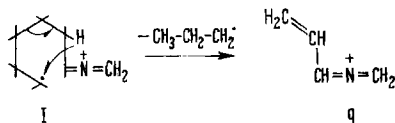


In Anlehnung an die bisher beobachteten Fragmentierungsverläufe kann das Teilchen p ( $m/e$  82) als Produkt aus einer  $\beta$ -Wasserstoffübertragung mit darauffolgender C-N-Spaltung formuliert werden:

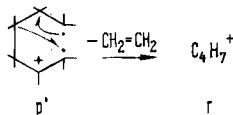


Diese Reaktion ist von einem intensiven metastabilen Maximum bei  $m/e$  60,6 begleitet. Die Partikel p' ist ein reines Kohlenwasserstoff-Fragment und mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Cyclohexyl-Ion zuzuschreiben.

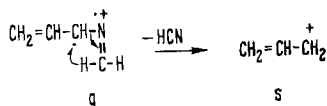
Die Entstehung des Teilchens q ( $m/e$  68) möchten wir einem Reaktionsverlauf analog einer in cyclischen Ketonen beobachtbaren Fragmentierung zuschreiben [2]:



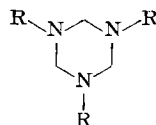
Der Basis-Pik des Spektrums ( $m/e$  55) resultiert aus der Reaktion  $83^+ \rightarrow 55^+ + 28$ . Das Ion r ( $m/e$  55) hat die Zusammensetzung  $C_4H_7^+$ , und ein ungewöhnlich scharfes und intensives Metastabiles bei  $m/e$  36,5 zeigt diesen Übergang an. Ausgehend vom Cyclohexyl-Ion stellt diese Reaktion die Elimination einer neutralen Äthylenmolekel dar.



Auch das Teilchen q erfährt eine sekundäre Fragmentierung. Unter Verlust von 27 Masseneinheiten geht es über in s ( $m/e$  41,  $m^*$  24,7), und da s eine nahezu reine Kohlenwasserstofflinie ist, erscheint die Reaktion  $q \rightarrow s$



in einigem Umfang als möglich.

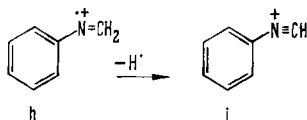
Tabelle I. *Massenspektren einiger Alkylhexahydrotriazine\**)Ion.-Pot.: 20 Volt;  $p_{\text{Quelle}}$ :  $2,2 \cdot 10^{-5}$  Torr

| R:         | CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> | <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup> | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup> | <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>-</sup> |
|------------|------------------------------|--|--|--|--|
| Mol.-Gew.: | 129                          | 171  | 213  | 213  | 255  |
| <i>m/e</i> |                              |  |  |  |  |
| 41         | 24,3                         | 14,3                                       | 40,6   | 19,9   | 51,8   |
| 42         | 69,6                         | 100,0                                      | 100,0  | 63,1   | 100,0  |
| 43         | 89,5                         | 41,6                                       | 84,5   | 54,2   | 73,7   |
| 44         | 100,0                        | 18,5                                       | 31,4   | 8,3  | 57,5   |
| 55         |                              | 5,2  |  | 11,6   | 26,3   |
| 56         |                              | 52,6                                       | 8,3  | 100,0  | 41,0   |
| 57         |                              | 88,3                                       | 19,0   | 21,2   | 57,2   |
| 58         | 12,2                         | 64,5                                       | 13,7   |  |  |
| 59         | 37,3                         | 24,3                                       |  |  |  |
| 69         |                              | 18,5                                       |  |  | 26,6   |
| 70         |                              | 8,9  | 28,1   | 17,4   | 26,5   |
| 71         |                              | 44,5                                       | 15,6   | 28,1   | 11,6   |
| 72         | 9,9                          | 20,0                                       | 53,0   | 42,8   | 26,4   |
| 73         | 22,4                         | 3,2  | 9,9  |  |  |
| 74         | 43,0                         |  |  |  |  |
| 84         |                              |  | 4,5  | 1,3  | 65,5   |
| 85         | 7,5                          |  | 24,2   | 28,6   | 38,3   |
| 86         | 21,1                         | 9,7  |  |  | 65,8   |
| 98         |                              |  |  |  | 34,0   |
| 99         |                              | 10,1                                       |  |  | 39,2   |
| 100        |                              |  | 15,4   | 2,9  | 17,8   |
| 113        |                              | 11,8                                       | 48,8   |  | 6,7  |
| 114        |                              | 36,0                                       | 6,0  |  |  |
| 115        | 10,9                         | 17,2                                       |  |  |  |
| 127        |                              |  | 6,4  | 45,2   | 44,5   |
| 128        | 29,5                         |  |  |  | 17,9   |
| 129        | 9,8                          |  |  |  |  |
| 141        |                              |  | 8,8  | 5,4  |  |
| 142        |                              |  | 33,4   | 32,6   |  |
| 143        |                              | 21,0                                       |  |  |  |
| 157        |                              |  |  |  | 5,4  |
| 169        |                              |  |  |  | 12,8   |
| 170        |                              | 34,6                                       | 12,0   |  | 35,0   |
| 171        |                              | 26,7                                       |  |  | 27,2   |
| 199        |                              |  |  |  | 12,7   |
| 212        |                              |  | 10,5   | 8,3  |  |
| 213        |                              |  | 9,7  | 6,2  |  |
| 254        |                              |  |  |  | 21,0   |
| 255        |                              |  |  |  | 13,2   |

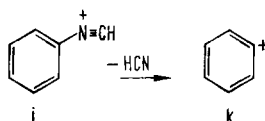
\*) Die Ionenintensitäten der Tabellen I und II sind auf 100 Einheiten für den Basis-Pik normiert; die Molekel-Ionen sind kursiv gedruckt.

Anders als in den Spektren der Alkylhexahydrotriazine ist im Spektrum der Phenylverbindung kein Teilchen  $(M-1)^+$  auffindbar (untere Nachweisempfindlichkeit im vorliegenden Experiment:  $(M-1)^+/M^+ = 1/600$ ). Gleichfalls ist die Struktur des Spektrums einfacher, da die Übertragungsreaktionen des Wasserstoffs in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung nicht mehr möglich sind. Das Fragment b  $((R-N=CH_2)_2^+, m/e 210)$  zeigt lediglich drei Abbauprodukte geringer Intensität ( $m/e 196/182$  und  $154, < 1\%$ ).

Der Basis-Pik der Spektren ist bemerkenswerterweise der Pik  $m/e 104$  [8]. Dieses Teilchen i entsteht in der Reaktion  $h \rightarrow i$ ,



zu der ein intensives metastabiles Maximum bei  $m/e 103,9$  gehört. Entsprechend der Möglichkeit, eine neutrale HCN-Molekel zu eliminieren, reagiert i zu k;



das zugehörige metastabile Maximum erscheint deutlich bei  $m/e 57,1$ .

Die übrigen Fragmente kleinerer Massen sind Bruchstücke des aromatischen Ringes mit den charakteristischen Teilchen  $m/e 51$  und  $39$ . Ihre Herkunft aus dem Ion k ist durch die entsprechenden Metastabilen indiziert.

Tabelle II. *Massenspektren von Triphenyl-hexahydrotriazin und Tricyclohexyl-hexahydrotriazin (Monomeres)*

Ion.-Pot.: 20 Volt;  $p_{\text{Quelle}}: 3 \cdot 10^{-6}$  Torr

| R:<br>Mol.-Gew.<br>$m/e$ | Phenyl<br>315 | Cyclohexyl<br>333/3 = 111<br>$m/e$ |       |
|--------------------------|---------------|------------------------------------|-------|
| 51                       | 5,0           | 40                                 | 15,2  |
| 65                       | 5,1           | 41                                 | 55,1  |
| 76                       | 1,5           | 42                                 | 22,7  |
| 77                       | 33,0          | 54                                 | 19,7  |
| 78                       | 6,2           | 55                                 | 88,8  |
| 104                      | 100,0         | 56                                 | 23,5  |
| 105                      | 85,3          | 67                                 | 11,2  |
| 106                      | 11,2          | 68                                 | 26,3  |
| 154                      | 0,4           | 82                                 | 100,0 |
| 182                      | 0,4           | 83                                 | 49,0  |
| 196                      | 0,6           | 84                                 | 2,8   |
| 209                      | 4,9           | 96                                 | 3,9   |
| 210                      | 9,2           | 110                                | 2,6   |
| 211                      | 4,5           | 111                                | 6,0   |
| 315                      | 5,4           |                                    |       |
| 316                      | 1,1           |                                    |       |



Tabelle III. *Metastabile Übergänge*

| R: Phenyl                               | R: Cyclohexyl                          |
|---|--|
| $m^* 103,9:105^+ \rightarrow 104^+ + 1$ | $m^* 60,6:111^+ \rightarrow 82^+ + 29$ |
| $57,1:104^+ \rightarrow 77^+ + 27$      | $36,5:83^+ \rightarrow 55^+ + 28$      |
| $33,7: 77^+ \rightarrow 51^+ + 26$      | $24,7:68^+ \rightarrow 41^+ + 27$      |

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts A 92 vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt.

## SUMMARY

Mass spectra of some hexahydrotriazines have been investigated and mechanistic interpretations of the production of the principal ions formed und erelectron impact are given, using high resolution. A new technique for sample introduction is described, suitable for introducing low boiling liquids sensitive to decomposition into the ion source via a direct inlet system.

Anorganisch-chemisches Institut  
der Universität, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. KULLICK, Diss. Freiburg 1962.
- [2] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds», Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
- [3] A. M. DUFFIELD, H. BUDZIKIEWICZ, D. H. WILLIAMS & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **87**, 811 (1965).
- [4] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER & J. A. RIDDIK, «Organic Solvents», 1955.
- [5] S. SMOLIN & A. RAPOPORT, «s-Triazines and Derivatives», 1959.
- [6] J. G. MILLER & E. C. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3698 (1932).
- [7] M. S. SCHNITZER, Master Thesis, Oklahoma A. and M. C.
- [8] P. N. RYLANDER, S. MEYERSON, E. L. ELIEL & J. D. MCCOLLUM, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2723, (1963).
- [9] K. BIEMANN, «Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications», McGraw-Hill 1962.
- [10] F. W. Mc LAFFERTY, «Mass Spectrometry of Organic Ions», Academic Press, N. Y. and London 1963.

## 166. Massenspektrometrische Untersuchungen an einigen Übergangsmetallcarbonyl-cyclopentadieniden

von Ernst Schumacher und Richard Taubenest

(10. IV. 66)

A. – In Fortsetzung unserer Arbeiten [1] über Bis-cyclopentadienide einiger Übergangsmetalle untersuchten wir die gemischten Cyclopentadienyl (=Cp)-Metallcarbonyl-Komplexe von Fe, Ni und Mo sowie die entsprechenden Bromide der Fe- und der Mo-Verbindung auf ihr Fragmentierungsverhalten unter Elektronenbeschuss.

Die Erscheinungspotentiale der dabei auftretenden Ionenspezies, die von besonderem Interesse gewesen wären, sind mit einem Direkteinlass-System und Photo-