

288. Beitrag zum Mechanismus der stossinduzierten Fragmentierungen von quaternären Stickstoffverbindungen¹⁾

2. Mitteilung über stossinduzierte Fragmentierungen von felddesorbierten Kationen

von **Matthias Fischer** und **Hans-Jürgen Veith**

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule,
D-6100 Darmstadt, Petersenstrasse 22 (Deutschland)

(4.X.78)

Mechanistic studies on the collision-induced fragmentations of quaternary ammonium ions

Summary

The collision-induced fragmentation behaviour of field desorbed quaternary ammonium ions has been investigated. A main reaction of these ions is the cleavage of the N-C bond accompanied by hydrogen rearrangement, *i.e.* alkane loss from the tetraalkyl substituted ammonium ions of the iodides **1**, **2** and **3**, respectively. Deuterium labelling indicates that the hydrogen transfer to the leaving group occurs to the extent of about 80% from the *a*-position and about 20% from the other positions of an alkyl group. Pronounced heterolytic cleavage of the N-C bond is observed in the benzyl substituted ammonium ion of **4**. The β -phenylethyl substituted ammonium ion of **5** shows a homobenzylic heterolysis, possibly yielding the phenonium ion **j**.

Die Felddesorptions(FD.)-Massenspektrometrie ermöglicht ein Studium quaternärer Ammonium-Ionen in der Gasphase. Thermisch können die Salze quaternärer Stickstoffverbindungen nicht in die Gasphase übergeführt werden, da vor der Verdampfung thermische Desalkylierungs- und *Hofmann*-Abbau-Reaktionen eintreten (vgl. [1]). Elektronenstossionisation (EI.), Feldionisation (FI.) und chemische Ionisation (CI.) sind daher ungeeignet für derartige Untersuchungen. Hingegen werden unter FD.-Bedingungen die Salzkationen mit hoher Intensität freigesetzt; zusätzlich erscheinen in den FD.-Massenspektren intensitätsschwächere Signale für *Cluster*-Ionen der Zusammensetzung [Salz + Salzkation] (vgl. [2]). Das FD.-Massenspektrum ermöglicht somit die Molekulargewichtsbestimmung von Ammonium-Salzen, doch können keine strukturanalytischen Rückschlüsse aus den Massenspektren gezogen werden, da die nicht radikalischen Ammonium-Ionen unter diesen Bedingungen nicht zerfallen.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem II. Sandbjerg Symposium on Organic Mass Spectrometry, 3.-7. Mai 1978, Dänemark, und während der Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie, 17.-19. Mai 1978, Regensburg, Deutschland.

Mit der Stossaktivierungs(CA.)-Technik²⁾ steht eine Methode zur Verfügung, die es erlaubt, Ionen - örtlich und zeitlich getrennt von dem Ionisierungsvorgang - durch den Zusammenstoss mit Neutralteilchen nachträglich anzuregen, um u. a. Fragmentierungen zu induzieren (vgl. [3]). Da stossinduzierte Fragmentationen am gleichen Ort wie metastabile Ionen gebildet werden, nämlich in einer der feldfreien Regionen des Massenspektrometers, werden sie auch mit den gleichen Methoden nachgewiesen. Um eine gute Massentrennung zu erreichen, haben wir die «*Linked-scan*»-Technik angewandt, bei der das magnetische (B) und das elektrische (E) Feld in einem konstanten Verhältnis ($B/E = \text{konst.}$) verändert werden, d. h. es werden ausschliesslich die in der ersten feldfreien Region eines doppelfokussierenden Massenspektrometers entstehenden Fragmente des zu untersuchenden Ions registriert. Die Entkopplung der elektrischen Sektorfeldspannung von der Beschleunigungsspannung bewirkt, dass nur das ausgewählte Ion und seine in der 1. feldfreien Region gebildeten Fragmente sowohl das Magnetfeld als auch das elektrische Sektorfeld durchlaufen können; andere Ionen werden nicht registriert (vgl. [4] [5]).

Die Untersuchung stossinduzierter Fragmentierungen von organischen Salzkationen beansprucht das Interesse einerseits aus analytischen Gründen, um Strukturaufklärungen von dieser Substanzklasse auch massenspektrometrisch durchführen zu können, andererseits stellen die Salzkationen eine besondere Art von «*closed shell*»-Ionen dar, deren Fragmentierungsverhalten in der Gasphase bislang unbekannt war, da sie unter EI.-Bedingungen nicht zugänglich sind. Die erste Veröffentlichung über stossinduzierte Fragmentierungen von feldesorbierten Salzkationen behandelte die quarternären Ammonium-Ionen [6], über das Fragmentierungsverhalten von quarternären Phosphonium- und tertiären Sulfonium-Ionen wurde kürzlich berichtet [5] [7]. Die Verbesserung der Massentrennung mit Hilfe der «*linked-scan*»-Technik erlaubte uns, die Fragmentierungswege quarternärer Ammonium-Ionen anhand von D-Markierungen zu studieren.

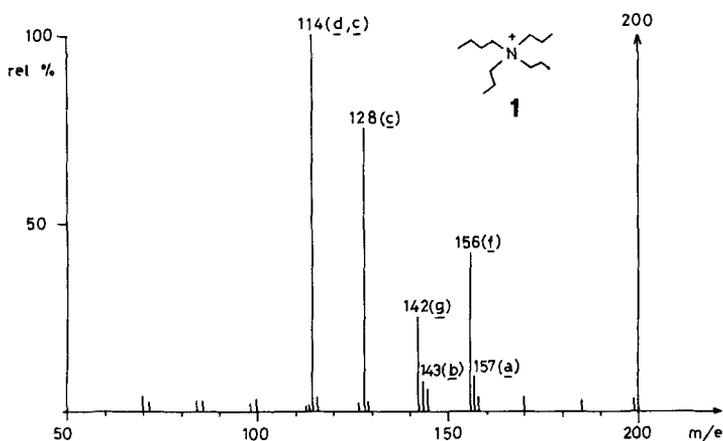
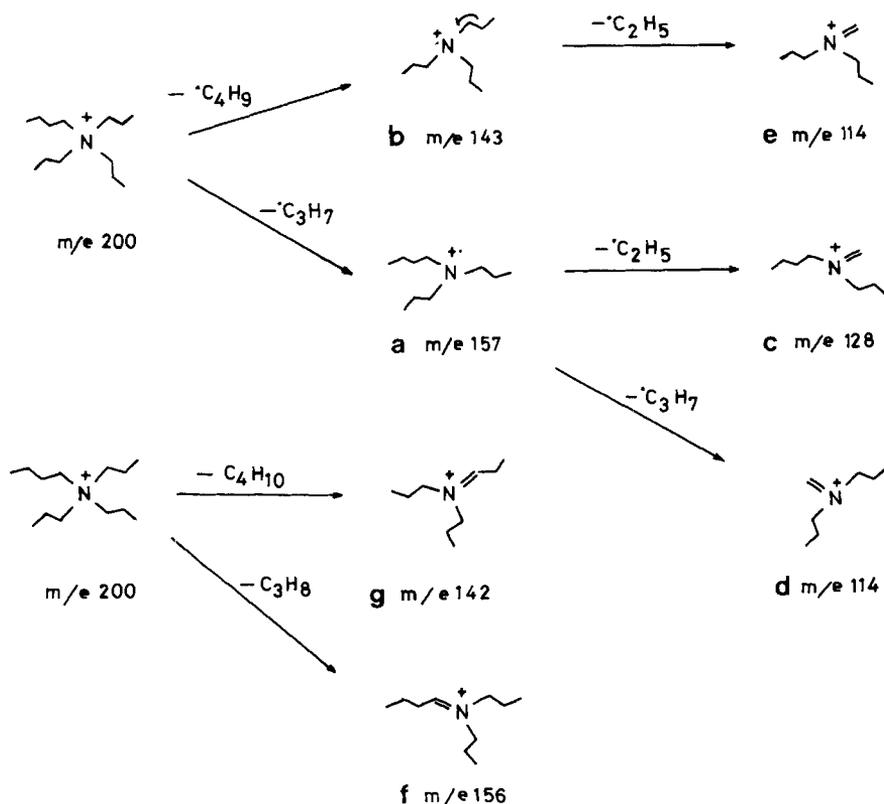


Fig. 1. FD.-CA.-Massenspektrum des Butyltripropylammonium-Ions aus Verbindung 1

2) CA. = collision activation.

Am Beispiel des Butyltripropyl-ammoniumjodids³⁾ (1), dessen FD.-CA.-Massenspektrum in *Figur 1* wiedergegeben ist, haben wir die stossinduzierten Fragmentierungswege einer tetraalkylierten Stickstoffverbindung eingehend untersucht. Die von den Autoren [6] postulierten Reaktionswege sind (siehe *Schema 1*): 1) Homolyse einer N-C-Bindung und Verlust einer Propyl- bzw. Butylgruppe unter Bildung der Radikalkationen **a** (m/e 157) bzw. **b** (m/e 143). Diese Ionen stellen die Molekularionen des Butyldipropylamins bzw. des Tripropylamins dar und zerfallen den Regeln der Elektronenstossionisation entsprechend unter α -Spaltung zur Radikalseite in die Iminium-Ionen **c** (m/e 128), **d** (m/e 114) und **e** (m/e 114) (vgl. [8]); 2) Abspaltung eines Substituenten als Alkan. Die Eliminierung von Propan bzw. Butan führt zu den Ionen mit m/e 156 bzw. m/e 142, denen die Strukturen **f** bzw. **g** zugeordnet werden [6]. Die Markierungsexperimente (*Tab. 1*) zeigen eindeutig, dass die Reaktionsfolge: Abspaltung eines Substituenten und anschliessende α -Spaltung mit den im *Schema 1* angegebenen Reaktionsschritten übereinstimmt. Die im Rahmen der

Schema 1



³⁾ Bei den untersuchten Ammoniumjodiden handelt es sich ausschliesslich um *n*-Alkylderivate. In den CA.-Spektren werden die Salzkationen untersucht; die Anionen haben auf die Spektren keinen Einfluss; sie sind beim Desorptionsvorgang von untergeordneter Bedeutung [2].

Tabelle 1. Massenverschiebungen bei stossinduzierten Fragmentationen nach D-Einbau. Die vollständigen FD.-CA.-Massenspektren sind im exper. Teil aufgeführt (siehe Schema 1)

$\begin{array}{c} R^1 \\ + \\ R^2 - N - R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$	m/e	Nach Abspaltung von		Nach α -Spaltungen			Nach Abspaltung von	
		Propyl a	Butyl b	aus a		aus b e	Propan f ^{a)}	Butan g ^{a)}
				c	d			
1a R ¹ = C ₄ H ₉ R ² = CD ₂ C ₂ H ₅ R ³ , R ⁴ = C ₃ H ₇	202	159 157	145	130 128	116 114	116	158 157 156	144 143
1b R ¹ = C ₄ H ₉ R ² , R ³ = CD ₂ C ₂ H ₅ R ⁴ = C ₃ H ₇	204	161 159	147	132 130	118 116	118	160 159 158 157	146 145
1c R ¹ = C ₄ H ₉ R ² , R ³ , R ⁴ = CD ₂ C ₂ H ₅	206	161	149	132	118	120	160 159	148 147
1d R ¹ = CD ₂ C ₃ H ₇ R ² , R ³ , R ⁴ = C ₃ H ₇	202	159	143	130	116	114	158 157	142
1e R ¹ = C ₄ D ₉ R ² , R ³ , R ⁴ = C ₃ H ₇	209	166	143	137	116	114	165 164	142
2 R ¹ , R ² = C ₄ D ₉ R ³ , R ⁴ = C ₃ H ₇	232	189	166	160	139	137 116 ^{b)}	188 187	165 164
3 R ¹ = C ₄ D ₉ R ² , R ³ , R ⁴ = C ₄ H ₉	251		194 185			151 ^{b)} 144		193 192 184
3a R ¹ , R ² = C ₄ D ₉ R ³ , R ⁴ = C ₄ H ₉	260		203 194			160 ^{b)} 153 151 144		202 201 193 192

^{a)} Wert der Intensitätsverhältnisse siehe Tabelle 2.

^{b)} Abspaltung von Propyl aus einer Butylgruppe.

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Intensitätsverhältnisse (Alkyl+H)/(Alkyl+D)

$\begin{array}{c} R^1 \\ + \\ R^2 - N - R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$	Intensitätsverhältnis bei Abspaltung von		Berechnete Intensitätsverhältnisse unter Beteiligung der	
	Propan	Butan	100% H(C _a)	
			80% H(C _a) ^{a)}	
1a	b)	3,7	2,0	3,8
1b	b) 4,0 ^{c)}	1,5	0,5 2,0	1,4 4,1
1c	1,7 ^{c)}	0,5	0 0,5	0,6 1,6
1d	3,9		2,0	4,1
1e	1,9		2,0	1,7
2	0,7	2,0 ^{d)}	2,0 0,5	1,7 0,5
3		1,9	2,0	2,0
3a		0,7 2,2 ^{d)}	0,5 2,0	0,5 2,0

^{a)} 20% der hinzukommenden H-Atome von anderen Stellen.

^{b)} Angaben nicht möglich, da Überlagerung mit anderen Ionen.

^{c)} Abspaltung von (CD₂C₂H₅ + H(D)).

^{d)} Abspaltung von (C₄D₉ + H(D)).

Messgenauigkeit erhaltenen D-Einbauraten bei den Ionen **a** bis **e** belegen, dass weder eine D-Verteilung in den Alkylresten eintritt, noch ein sekundärer Isotopieeffekt zu beobachten ist. Bemerkenswert erscheint uns, dass die Iminium-Ionen **c**, **d** und **e** nicht oder nur in sehr geringem Ausmass durch die Eliminierung eines Substituenten als Olefin zu den Ionen bei m/e 100 oder m/e 86 weiter zerfallen, wie dies bei entsprechenden, unter EI.-Bedingungen erzeugten Ionen geschieht [9]. Erklärbar wäre dies mit der Annahme, dass bei dem Stoss Ion-Neutralgas nicht genügend Überschussenergie übertragen wird, oder dass bei der Abspaltung des Substituenten als Olefin die Iminium-Struktur nicht durchlaufen wird⁴⁾.

Die Eliminierung eines Substituenten aus dem quarternären Ammoniumjodid **1** in Form von Propan oder Butan verlangt die Wanderung eines Wasserstoffatoms an die austretende Gruppe. Durch D-Markierungen an den zum N-Atom α -ständigen C-Atomen (Verbindungen **1a** bis **1d**) wird deutlich, dass hauptsächlich diese Wasserstoffatome an der Alkanabspaltung beteiligt sind (*Tab. 1*: Ionen **f** und **g**). Jedoch zeigen die aus den Signalintensitäten gebildeten Quotienten für die Eliminierung $(\text{Alkyl} + \text{H})/(\text{Alkyl} + \text{D})$ erhebliche Abweichungen von den statistisch zu erwartenden Werten, wenn man annimmt, dass ausschliesslich die α -ständigen H-Atome zu dem Butyl- bzw. Propylrest wandern (vgl. *Tab. 2*)⁵⁾.

Eine teilweise «H-Verschmierung» in den Alkylgruppen kann nicht die Ursache der Diskrepanz sein; dem stehen die eindeutigen Massenverschiebungen bei den durch α -Spaltung gebildeten Ionen **c**, **d** und **e** entgegen. Möglich erscheint das Auftreten eines primären Isotopieeffekts oder/und eine partielle Beteiligung der restlichen Alkyl-H-Atome an dieser Reaktion. Die Versuche mit den Ammoniumjodiden **1e**, **2**, **3a** und **3b**, die perdeuterierte Butylgruppen enthalten, beweisen, dass neben den α -ständigen H-Atomen auch die restlichen H-Atome an der Alkan-Eliminierung teilnehmen; ein primärer Isotopieeffekt sollte auch bei diesen Ionen die $(\text{Alkyl} + \text{H})$ -Abspaltung begünstigen.

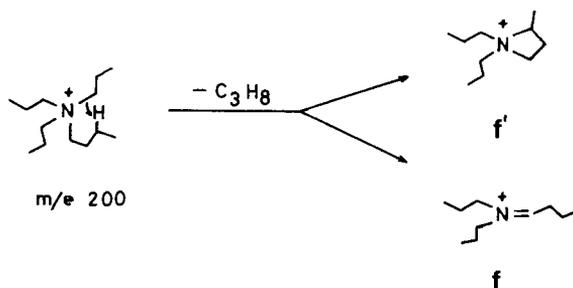
Tabelle 2 zeigt, dass die experimentell ermittelten Werte gut mit den statistisch berechneten übereinstimmen. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ergeben die Berechnungen, dass das zur Alkan-Eliminierung benötigte H-Atom zu 75–85% aus einer der α -Stellungen stammt, während die übrigen H-Atome zu 15–25% an dieser Reaktion beteiligt sind. In *Tabelle 2* sind die berechneten Werte für eine Verteilung 80%/20% angegeben. Versuche, den jeweiligen Anteil der β -, γ - und δ -ständigen H-Atome an der Reaktion zu bestimmen, wurden nicht durchgeführt, weil die zu erwartenden schwachen Signalintensitäten eine quantitative Auswertung nicht erlauben.

Bildungsweg und Struktur der durch Abspaltung eines Alkans gebildeten Ionen werden mit den Deuterierungsexperimenten allein nicht bewiesen. Folgeprodukte dieser Ionen, aus denen Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden könnten, treten in den CA.-Spektren nicht auf. Es erscheint plausibel, dass die Alkan-Elimi-

⁴⁾ Untersuchungen zu diesem Problem werden zur Zeit in unserem Laboratorium ausgeführt.

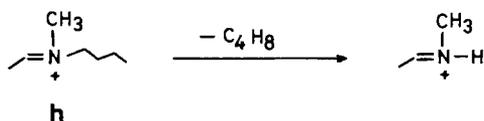
⁵⁾ Möglich erscheint auch folgende Sequenz: Die Eliminierung eines Alkylradikals aus **1** führt zum Radikalkation **a**, aus dem durch α -Spaltung ein $\cdot\text{H}$ abgespalten wird. Dem widersprechen die Erfahrungen der EI.-Massenspektrometrie; die Abspaltung eines $\cdot\text{H}$ aus einem Ion wie **a** ist von untergeordneter Bedeutung.

Schema 2



nierung unter Beteiligung eines α -ständigen H-Atoms zu den Iminium-Ionen **f** und **g** führt. Für die Reaktion unter Beteiligung eines der β -, γ - oder δ -H-Atome diskutieren wir folgende Möglichkeiten (Schema 2): Spaltung der C-N-Bindung, verbunden mit einer H-Wanderung zum austretenden Alkylrest und Bildung des cyclischen Ions **f'** oder nochmalige H-Wanderung im Butylrest unter Ausbildung des Iminium-Ions **f**.

Vergleichbar mit der Alkan-Abspaltung ist die Olefin-Eliminierung aus einem unter EL-Bedingungen durch α -Spaltung entstandenen Iminium-Ion [9]. Bei dieser Reaktion wird ebenfalls aus einem «closed shell»-Ion eine stabile Molekel eliminiert, wobei ein H-Atom der Austrittsgruppe zum ladungstragenden N-Atom wandert. Es wurde gezeigt, dass bei der Eliminierung von Buten aus dem Ion **h** das zum



N-Atom wandernde H-Atom aus allen Stellungen der Butylgruppe und nicht nur - wie zunächst angenommen wurde - aus der zum N-Atom β -ständigen Stellung stammt [9b]. Jedoch wird die Abspaltung einer Alkylgruppe als Alken bei tetraalkylierten Ammonium-Ionen nicht beobachtet. Von den drei Möglichkeiten der Substituenten-Eliminierung - aus Alkan, Alken oder Alkylradikal - ist die Radikal-Abspaltung energetisch die ungünstigste. Die homolytische Spaltung verläuft nach MINDO/3-UHF-Berechnungen [10] endothermisch mit 9,3 kcal/mol. Die Alkan-Abspaltung hingegen führt zu Produkten, die um 26,7 kcal/mol stabiler sind als der Reaktand. Bei einer Alken-Eliminierung werden laut Berechnungen⁶⁾ 0,9 kcal/mol frei; allerdings lässt ein fünffach koordiniertes N-Atom im Übergangszustand für diese Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie erwarten. Aus diesem Grund wird die Alken-Eliminierung nicht als eine Hauptfragmentierung der Ammonium-Ionen beobachtet. Bemerkenswert erscheint uns in diesem Zusammenhang das Ergebnis der spaltfragment-induzierten Desorption (SID.) des Dibutyldimethylammonium-

⁶⁾ Herrn Dr. P. Bischof danken wir für diese Berechnungen. Die angegebenen Werte gelten für das Äthyltrimethylammonium-Ion.

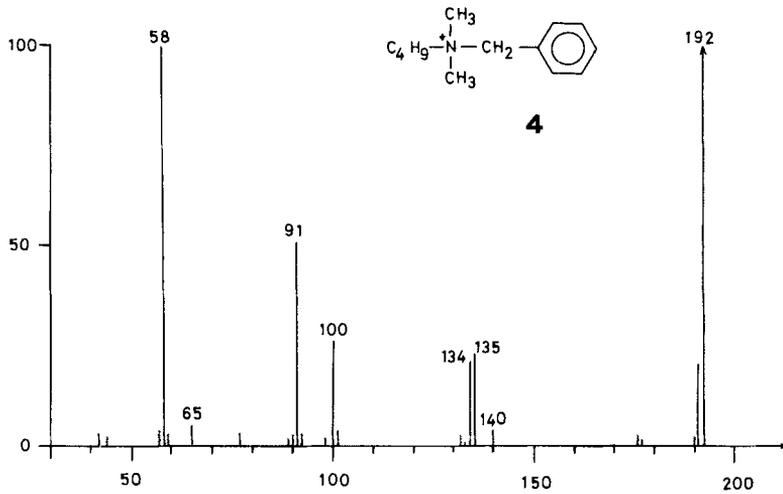
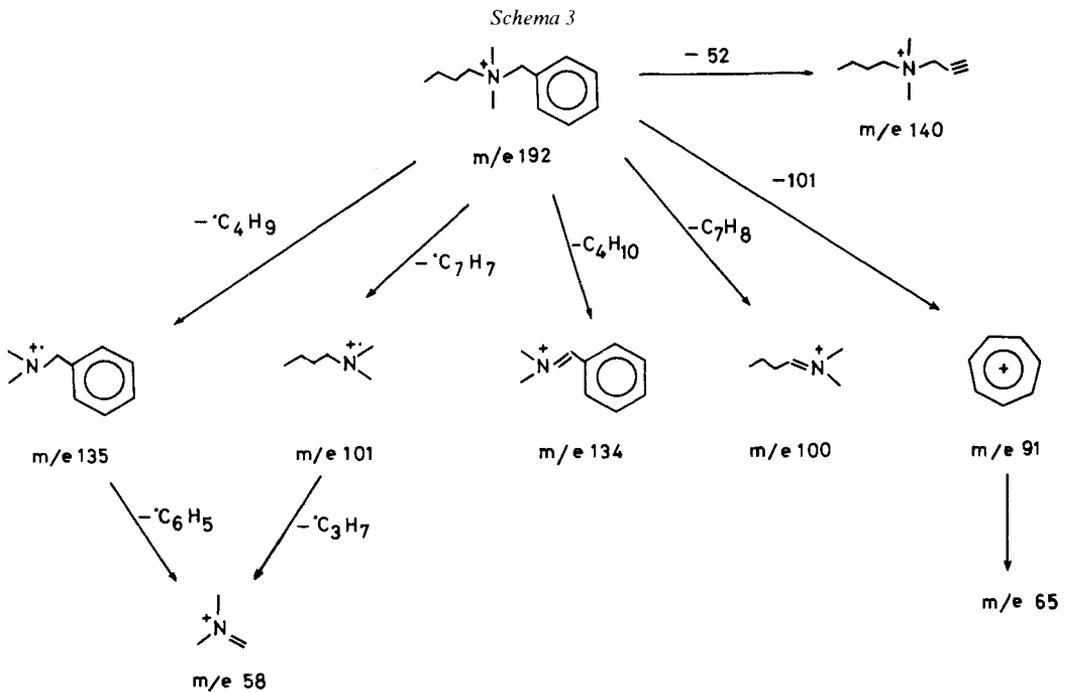


Fig. 2. FD.-CA.-Massenspektrum des Benzylbutyldimethylammonium-Ions aus Verbindung 4

jodids. Mit dieser Methode werden Butan- und Buten-Eliminierungen hervorgerufen, aber keine Radikal-Abspaltungen [11]. Bei trialkylierten Sulfonium-Ionen - vierfache Koordination beim Schwefel ist bekannt - treten intensive Alken-Abspaltungen auf [7].



Figur 2 zeigt das FD.-CA.-Massenspektrum des Benzylbutyldimethylammoniumjodids (4). Mit den bisher diskutierten Fragmentierungen können die Genese folgender Ionen erklärt werden: m/e 134 und m/e 100 durch Eliminierung der Butyl- bzw. Benzylgruppe als Butan bzw. Toluol, m/e 135 und m/e 101 durch Radikal-Abspaltung der Butyl- bzw. Benzylgruppe gefolgt von α -Spaltungen, die zu dem Ion bei m/e 58 führen (Schema 3). Benzylsubstituierte Ammonium-Ionen unterliegen aber im Gegensatz zu alkylsubstituierten Ionen zusätzlich einer heterolytischen N-C-Bindungsspaltung, verbunden mit einer Ladungsübertragung zum aromatischen Substituenten unter Bildung eines $C_7H_7^+$ -Ions bei m/e 91. Aus der zum Tropylium-Ion umgelagerten Spezies wird unter Acetylen-Abspaltung das Ion bei m/e 65 gebildet. Die heterolytische N-C-Bindungsspaltung mit Ladungsübertragung ist dann zu erwarten, wenn der Substituent in ein stabiles Kation, z. B. das Tropylium-Ion, überführt wird.

Das Massenspektrum der oktadeuterierten Verbindung 4a (Fig. 3) veranschaulicht deutlich die Entstehungswege der im Schema 3 angegebenen Fragment-Ionen. Das Signal für das Tropylium-Ion wird erwartungsgemäss um 2 Massen verschoben, während die Ionen bei m/e 64 und m/e 66 die zwei Bildungswege für das Ion bei m/e 58 belegen. Die Bildung von Toluol verläuft bevorzugt unter Teilnahme eines Butyl-H-Atoms ab, wie aus dem Verhältnis der Ionenintensitäten bei m/e 105 und m/e 106 zu entnehmen ist.

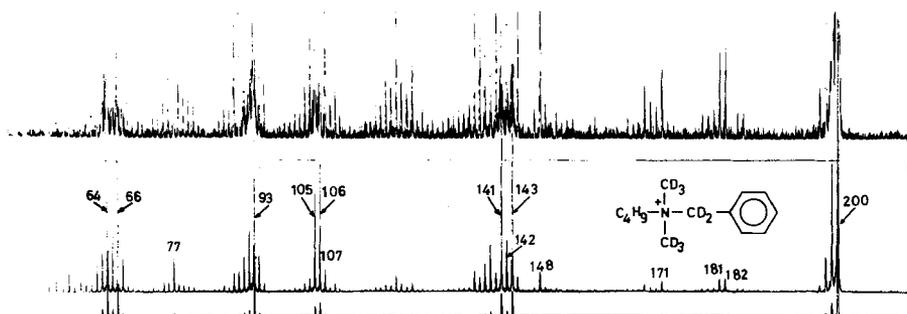


Fig. 3. FD.-CA.-Massenspektrum des Ammonium-Ions aus Verbindung 4a (Registrierung mit einem Mehrkanal-Lichtpunktschreiber)

Ein Signal, das den Verlust von 52 Masseneinheiten im CA.-Spektrum sowohl des Benzylbutyldimethylammoniumjodids (4) bei m/e 140 als auch für die deuterierte Verbindung 4a bei m/e 148 anzeigt, erscheint trotz seiner geringen Intensität bemerkenswert. Unter EI.-Bedingungen wird bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die schrittweise Eliminierung der Molekel Acetylen (26μ) beobachtet [8]. Dagegen tritt bei der stossinduzierten Fragmentierung phenylhaltiger Salzkationen die direkte Eliminierung von 2 Molekeln Acetylen auf, unabhängig ob der Phenylkern direkt am ladungstragenden Heteroatom gebunden ist oder nicht [5]. Wir schliessen daraus, dass unter CA.-Bedingungen ein nicht ladungstragender Phenylring geöffnet wird.

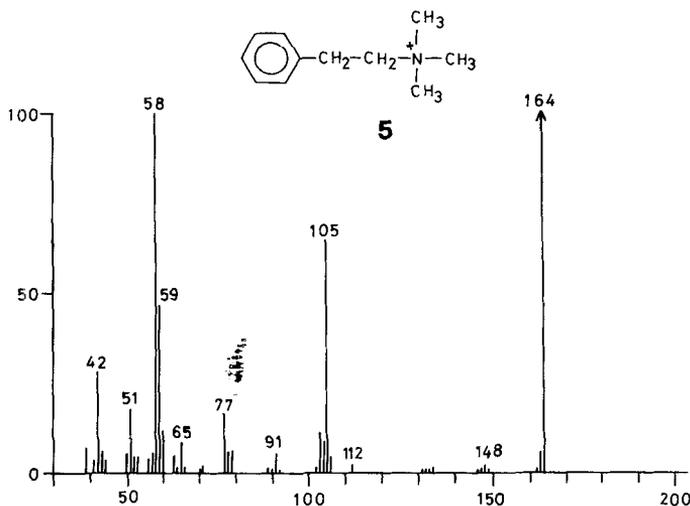
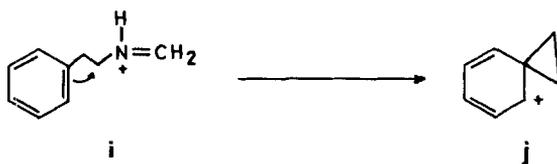


Fig. 4. FD.-CA.-Massenspektrum des Trimethyl-(2-phenyläthyl)-ammonium-Ions aus Verbindung 5

In dem FD.-CA.-Massenspektrum vom Trimethyl-(2-phenyläthyl)-ammonium-jodid (5, Fig. 4) wird eine heterolytische N-C-Bindungsspaltung durch das Ion bei m/e 105 angezeigt. Eine vergleichbare homobenzylische Heterolyse wird auch bei dem durch Elektronenstoss erzeugten Iminium-Ion **i** beobachtet, das unter anchimerer Beteiligung des Phenylkerns in ein Phenonium-Ion **j** übergeht [12]. Inwieweit



diese Ergebnisse mit den unter CA.-Bedingungen erhaltenen Befunden übereinstimmen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die intensiven Signale bei m/e 59 bzw. m/e 58 geben die Eliminierung des Phenyläthylradikals bzw. des Phenyläthans an.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch den Stoss eines feld-desorbierten Ammonium-Ions auf eine Neutralgasmolekel Fragmentierungen induziert werden, die zu dessen Strukturanalyse herangezogen werden können. Ferner werden bei diesen «closed shell»-Ionen Fragmentierungen beobachtet, die unter Elektronenstossanregungen bislang nicht bekannt waren, und zwar die Homolyse der N-C-Bindung, die Alkan-Eliminierung und die Ringöffnung eines Phenylkerns.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die FD.-CA.-Massenspektren wurden mit einem modifizierten MAT-311A-Gerät der Firma *Varian* MAT, Bremen, aufgenommen. Der schematische Aufbau des von uns umgebauten Massenspektrometers ist in *Figur 5* wiedergegeben. Gegenüber der früheren Anordnung [5] befindet sich die Stosskammer

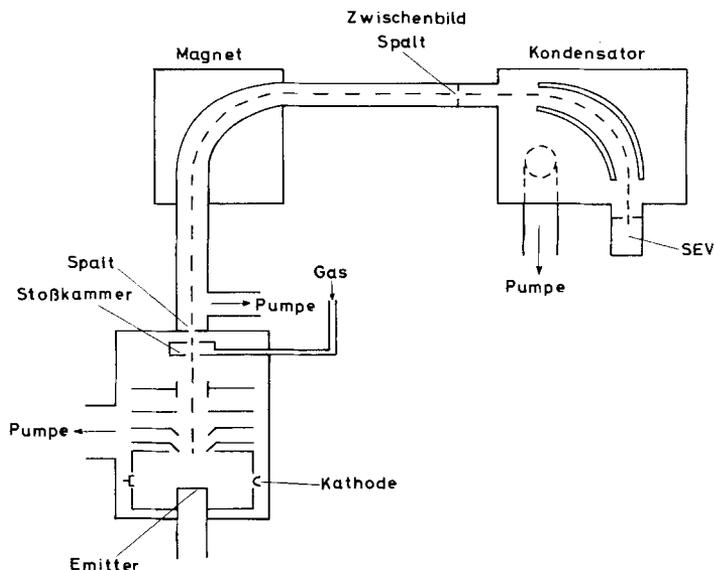


Fig. 5. Stossaktivierungsmassenspektrometer (CA-MS), «Linked-Scan»-Technik ($B/E = \text{const.}$)

direkt vor dem Ionenquellenspalt, wodurch eine bessere Massentrennung erreicht wird (vgl. *Fig. 3*). Aus gesättigten Lösungen wurden die Ammoniumjodide aus einer Mikroliterspritze auf den Emitter aufgetragen. Als Anodenspannung wurden +3 kV und als Kathodenspannung -6 kV angelegt. Beim Erreichen des Intensitätsmaximums für das Ammoniumkation strömte das Stossgas (N_2) über ein Nadelventil in die Stosskammer bis zu einem Druck, bei dem die Intensität des Kations auf die Hälfte zurückging. Die Druckanzeige betrug in der Ionenquelle 3×10^{-6} Torr und im Analysator 1×10^{-6} Torr. Zur Registrierung der in der ersten feldfreien Region erzeugten Fragmentionen wurden das magnetische Feld (B) und das elektrische Feld (E) in einem konstanten Verhältnis ($B/E = \text{const.}$) verändert. Diesen «linked scan» führte man mit Hilfe der *Varian*-Metascan-Einheit durch. Zur Auswertung der FD.-CA.-Spektren wurden mindestens 10 Messungen herangezogen. Bei den in *Tabelle 2* angegebenen Intensitätsverhältnissen wurde berücksichtigt, dass bei den stossinduzierten Fragment-Ionen bis zu 30% des zugehörigen ^{13}C -Isotopenpiks registriert werden, obwohl der ^{13}C -Isotopenpik des Ammonium-Ions nicht auftritt. Bei den Angaben der CA.-Spektren wurde das intensivste Signal gleich 100% gesetzt, und Pike kleiner als 2% wurden nicht angegeben; m/e (%).

1. *Butyltripropylammoniumjodid* (1). 5,9 g Propylamin wurden in 100 ml Benzol und 8 g Pyridin gelöst und mit 9,2 g Propionsäurechlorid 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wurde dem Gemisch 1 N HCl zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Auszüge mit 0,1 N NaOH und Wasser sowie Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Nach der Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral) mit Methylchlorid wurden 9,5 g *N*-Propyl-propionsäureamid erhalten, wovon 5,8 g in 100 ml Äther gelöst und mit einem Überschuss an $LiAlH_4$ 5 Std. unter Rückfluss gekocht wurden. Dieses Gemisch wurde in eine gesättigte, wässrige *Seignette*-Salz-Lösung gegeben, aus der das Produkt mit Methyl-

chlorid ausgeschüttelt wurde. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels resultierten nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Methylchlorid/Methanol (20:1) 4,3 g Dipropylamin. Davon wurden 2,0 g nach der oben beschriebenen Methode mit 1,9 g Propionsäurechlorid zum *N,N*-Dipropyl-propionsäureamid umgesetzt und anschliessend mit LiAlH_4 zum Tripropylamin reduziert, wovon nach der Reinigung 1,8 g erhalten wurden. Zur Quarternärisierung wurde 1 g dieses tert. Amins in 20 ml Benzol/Äthanol 1:2 mit 1,5 g Butyljodid 8 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend i.V. eingedampft. Zur Abtrennung von nicht umgesetztem Amin von der quarternären Base wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Na_2CO_3 basisch gestellt. Nach 3maligem Extrahieren mit Äther wurde das Ammoniumjodid mit Methylchlorid erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Methylchloridphase über Na_2SO_4 und dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Jodid zweimal aus Methylchlorid/Essigsäureäthylester umkristallisiert. Ausbeute: 1,9 g Butyltripropylammoniumjodid (**1**). Das FD.-Massenspektrum von **1** zeigte ausschliesslich ein Signal für das Butyltripropylammonium-Ion bei m/e 200. FD.-CA.-Massenspektrum (vgl. Fig. 1).

2. *Butyl-(1,1-dideuteriopropyl)-dipropylammoniumjodid (1a)*. 1,0 g *N,N*-Dipropyl-propionsäureamid wurde, wie unter 1. beschrieben, mit LiAlD_4 zum (1,1-Dideuteriopropyl)-dipropylamin reduziert und mit Butyljodid zum quarternären Ammoniumjodid **1a** umgesetzt. Ausbeute: 420 mg. - FD.-MS.: 202 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 160 (9), 159 (19), 158 (38), 157 (22), 156 (6), 146 (6), 145 (14), 144 (34), 143 (9), 130 (69), 128 (36), 116 (100), 114 (30).

3. *Butyl-di(1,1-dideuteriopropyl)-propylammoniumjodid (1b)*. Analog zu Vorschrift 1 wurden die Propionsäureamide mit LiAlD_4 reduziert. Ausgehend von 1,0 g *N*-Propyl-propionsäureamid erhielt man 530 mg des quarternären Ammoniumjodids **1b**. - FD.-MS.: 204 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 162 (6), 161 (12), 160 (20), 159 (23), 158 (39), 157 (9), 148 (4), 147 (9), 146 (23), 145 (15), 144 (7), 133 (6), 132 (44), 131 (13), 130 (80), 119 (5), 118 (100), 117 (11), 116 (54).

4. *Butyl-tri(1,1-dideuteriopropyl)-ammoniumjodid (1c)*. 1,0 g Propionitril, in 50 ml Äther gelöst, wurden mit 700 mg LiAlD_4 zum (1,1-Dideuteriopropyl)-amin reduziert. Bei der Aufarbeitung wurden 2 ml gesättigter *Seignette*-Salz-Lösung zugegeben, die ätherische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und direkt mit Propionsäurechlorid versetzt. Das gebildete *N*-(1,1-Dideuteriopropyl)-propionsäureamid wurde analog zu 3. in das tetradeuterierte Ammoniumjodid **1c** überführt. Ausbeute: 140 mg. - FD.-MS.: 206 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 163 (3), 162 (4), 161 (17), 160 (36), 159 (21), 150 (5), 149 (9), 148 (12), 147 (23), 146 (5), 133 (7), 132 (100), 120 (61), 118 (60).

5. *(1,1-Dideuteriobutyl)-tripropylammoniumjodid (1d)*. 2,0 g Buttersäuremethylester wurden mit 1 g LiAlD_4 in Äther zu 1,1 g 1,1-Dideuteriobutan-1-ol reduziert und mit Jod und rotem Phosphor in 1,1-Dideuteriobutyljodid überführt [13]. Ausbeute: 300 mg Butyljodid- d_2 . Die anschliessende Quarternärisierung des Tripropylamins mit dem Butyljodid- d_2 wurde analog zu 1. durchgeführt. Ausbeute: 250 mg **1d**. - FD.-MS.: 202 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 160 (12), 159 (24), 158 (43), 157 (10), 144 (8), 143 (18), 142 (35), 130 (100), 116 (74), 114 (72).

6. *(Perdeuteriobutyl)-tripropylammoniumjodid (1e)*. 1,5 g Perdeuteriobutanol (98% D_{10} , Merck) wurden analog zu 5. in 350 mg Butyljodid- d_9 übergeführt und mit 250 mg Tripropylamin zu 270 mg Ammoniumjodid **1e** umgesetzt. - FD.-MS.: 209 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 167 (9), 166 (11), 165 (29), 164 (11), 142 (18), 138 (9), 137 (44), 136 (12), 116 (34), 115 (8), 114 (31).

7. *Di(perdeuteriobutyl)-dipropylammoniumjodid (2)*. 500 mg Dipropylamin wurden mit 1,8 g analog 6. hergestelltem Butyljodid- d_9 quarternärisiert. Nach Abtrennung der nicht umgesetzten sek. und tert. Amine und Reinigung - wie unter 1. beschrieben - erhielt man 130 mg quarternäres Ammoniumjodid **2**. - FD.-MS.: 232 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 190 (6), 189 (12), 188 (30), 187 (42), 186 (9), 167 (3), 166 (16), 165 (42), 164 (20), 160 (48), 159 (15), 139 (100), 138 (24), 137 (75), 117 (8), 116 (37).

8. *Tributyl-(perdeuteriobutyl)-ammoniumjodid (3)*. 250 mg Tributylamin (*Fluka*) wurden analog zu 6. mit 300 mg Butyljodid- d_9 zu 210 mg Ammoniumjodid **3** quarternärisiert. - FD.-MS.: 251 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 236 (4), 235 (19), 195 (14), 194 (30), 193 (81), 192 (41), 185 (9), 184 (28), 152 (11), 151 (100), 150 (15), 145 (3), 144 (47), 143 (6), 142 (38).

9. *Dibutyl-di(perdeuteriobutyl)-ammoniumjodid (3a)*. 500 mg Dibutylamin (*Fluka*) wurden wie unter 7. beschrieben mit 1,5 g Butyljodid- d_9 zu 140 mg quarternärem Ammoniumjodid **3a** umgesetzt. - FD.-MS.: 260 (Ammonium-Ion). - FD.-CA.-MS.: 245 (3), 244 (10), 230 (10), 204 (8), 203 (26), 202 (39), 201

(53), 200 (9), 195 (5), 194 (30), 193 (68), 192 (31), 186 (7), 185 (15), 160 (83), 159 (14), 154 (8), 153 (100), 152 (24), 151 (81), 145 (5), 144 (45), 137 (6).

10. *Benzylbutyldimethylammoniumjodid* (4). Analog zu 1. wurden aus 3,7 g Butylamin und 7,0 g Benzoylchlorid 9,0 g *N*-Butyl-benzoesäureamid hergestellt und mit LiAlH_4 reduziert. 1,0 g Benzylbutylamin quarternärisierte man mit 2,0 g Methyljodid. Nach Reinigung erhielt man 550 mg 4. – FD.-MS.: 192 (Ammonium-Ion). – FD.-CA.-MS.: siehe *Figur 2*.

11. *Butyl-(a,a-dideuteriobenzyl)-di(trideuteriomethyl)-ammoniumjodid* (4a). Analog 10. wurde 1,0 g *N*-Butyl-benzoesäureamid mit LiAlD_4 reduziert und dann mit Methyljodid- d_3 quarternärisiert. Ausbeute: 210 mg 4a. – FD.-MS.: 200 (Ammonium-Ion). – FD.-CA.-MS.: siehe *Figur 3*.

12. *Trimethyl-(2-phenyläthyl)-ammoniumjodid* (5). 1,0 g Dimethyl-(2-phenyläthyl)-amin wurde quantitativ mit Methyljodid in 5 übergeführt und durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt. Ausbeute: 900 mg. – FD.-MS.: 164 (Ammonium-Ion). – FD.-CA.-MS.: siehe *Figur 4*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H.J. Veith & M. Hesse*, *Helv.* 52, 2004 (1969).
- [2] *D.A. Brent, D.J. Rouse, M.C. Sammons & M.M. Burse*, *Tetrahedron Letters* 1973, 4127; *H.R. Schulten & F.W. Röllgen*, *Org. Mass Spectr.* 10, 649 (1975); *Angew. Chem.* 87, 544 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 561 (1975); *H.J. Veith*, *Org. Mass Spectr.* 11, 629 (1976).
- [3] *K. Levsen & H. Schwarz*, *Angew. Chem.* 88, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 505 (1976).
- [4] *A.F. Weston, K.R. Jennings, S. Evans & R.M. Elliott*, *Int. J. Mass Spectr. Ion Physics* 20, 317 (1976); *R.K. Boyd & J.H. Beynon*, *Org. Mass Spectr.* 12, 163 (1977); *D.S. Millington & J.A. Smith*, *Org. Mass Spectr.* 12, 264 (1977); *E.A.I.M. Evers, A.J. Noest & O.S. Akkerman*, *Org. Mass Spectr.* 12, 419 (1977).
- [5] *H.J. Veith*, *Org. Mass Spectr.* 13, 280 (1978).
- [6] *H.H. Gierlich, F.W. Röllgen, F. Borchers & K. Levsen*, *Org. Mass Spectr.* 12, 387 (1977).
- [7] *R. Weber, F. Borchers, K. Levsen & F.W. Röllgen*, *Z. Naturforsch.* 33a, 540 (1978).
- [8] *H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams*, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', Holden-Day, Inc., San Francisco 1967.
- [9] a) *R.S. Gohlke & F.W. McLafferty*, *Analyt. Chemistry* 34, 1281 (1962); b) *C. Djerassi & C. Fenselau*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5752 (1965).
- [10] *P. Bischof*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 6844 (1976).
- [11] *O. Becker, N. Fürstenau, W. Knippelberg & F.R. Krueger*, *Org. Mass Spectr.* 12, 461 (1977); *B. Schueler*, Staatsexamensarbeit, Darmstadt 1978.
- [12] *W.J. Richter & W. Vetter*, *Org. Mass Spectr.* 2, 781 (1969).
- [13] «Organikum», S.242, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.