

tionen  $X_1Y$  und  $X_2Y$  ein und derselben Molekel nach der Beziehung

$$M_1/M_2 = \frac{(M/M_2) (B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + M/M_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}} \quad (7)$$

$M_1/M_2$	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA <sup>8</sup>
$Si^{28}/Si^{29}$	$SiS^{32}$	0,965493 $\pm 0,000010$	0,965504 $\pm 0,000001$
$Si^{28}/Si^{30}$	$SiS^{32}$	0,933384 $\pm 0,000012$	0,933380 $\pm 0,000001$
$Si^{29}/Si^{30}$	$SiS^{32}$	0,966744 $\pm 0,000015$	0,966728 $\pm 0,000001$
$S^{32}/S^{34}$	$Si^{28}S$	0,941235 $\pm 0,000011$	0,941244 $\pm 0,000002$

Tab. 4.

berechnen.  $M$  bedeutet die Masse des Atoms Y. Die nach Gl. (7) berechneten Massenverhältnisse von Isotopen des Siliciums und Schwefels sind in Tab. 4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte Massenverhältnisse nach den Tabellen von WAPSTRA<sup>8</sup> aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen unsere Werte mit denen nach WAPSTRA überein.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Herrn Professor Dr. P. W. SCHENK und seinen Mitarbeitern im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Berlin gilt mein besonderer Dank für die Darstellung des  $SiS$ . Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

## Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle III. n-Paraffine bis zum $C_{16}$ und verzweigte Paraffine

H. D. BECKEY und P. SCHULZE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1329—1335 [1965]; eingegangen am 21. Juli 1965)

The field ion mass spectra of unbranched paraffins with carbon numbers up to  $C_{16}$  and of branched paraffins with carbon numbers of  $C_5$  and  $C_7$  are discussed. Some rules regarding the metastable ions and the occurrence of special fragments of branched paraffins are derived.

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> sind die Feldionen-Massenspektren der n-Paraffine bis zum Nonan behandelt worden. Um die dort abgeleiteten Regeln zu bestätigen und zu vervollständigen, wurden höhere n-Paraffine bis zum Hexadecan sowie verzweigte Paraffine eingehender untersucht. Die Versuche wurden mit einer der früher beschriebenen sehr ähnlichen Apparatur durchgeführt<sup>2</sup>. Als Feldanode wurden Platin-Spitzen von einigen 1000 Å Krümmungsradius verwendet. Die verwendeten Feldstärken lagen zwischen  $10^7$  und  $10^8$  V/cm.

### Ergebnisse und Diskussionen

#### 1. Feldinduzierter Zerfall der n-Paraffine

In Abb. 1 finden sich einige noch nicht veröffentlichte Paraffin-FI-Massenspektren. Die Feldionen-

Massenspektren sind im allgemeinen bei einer „mittleren“ Feldstärke<sup>3</sup> aufgenommen worden, bei der die Eigenheiten des Spektrums der betreffenden Substanz gut zu erkennen sind<sup>4</sup>. Bei den Messungen der höheren n-Paraffine bis zum Hexadecan konnten die früher beobachteten Regelmäßigkeiten bestätigt werden. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß mit steigender Kettenlänge die Feldstärke sinkt, bei der das  $C_2H_5^+$ -Ion mit der gleichen Intensität auftritt wie das betreffende Molekülion. Beim Tetradecan und Hexadecan lag diese Feldstärke relativ dicht über der Einsatzfeldstärke. (Als Einsatzfeldstärke bezeichnet man die Feldstärke, bei der der von der Spitze ausgehende Ionenstrom nahezu sprunghaft von einem Wert von  $10^{-12}$  A oder weniger auf etwa  $10^{-10}$  –  $10^{-9}$  A ansteigt.) Außerdem bewirkt eine gleichgroße Feldstärkeänderung bei diesen langen

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **17 a**, 1103 [1962].

<sup>2</sup> P. SCHULZE, Dissertation, Universität Bonn 1964.

<sup>3</sup> Definition der „mittleren“ Feldstärke siehe<sup>1</sup>.

<sup>4</sup> Die Fragmentionen-Intensitäten können (z. B. bei rein analytischer Problemstellung) sehr stark reduziert werden, indem „niedrige“ Feldstärken mit Hilfe dünner Drähte erzeugt werden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

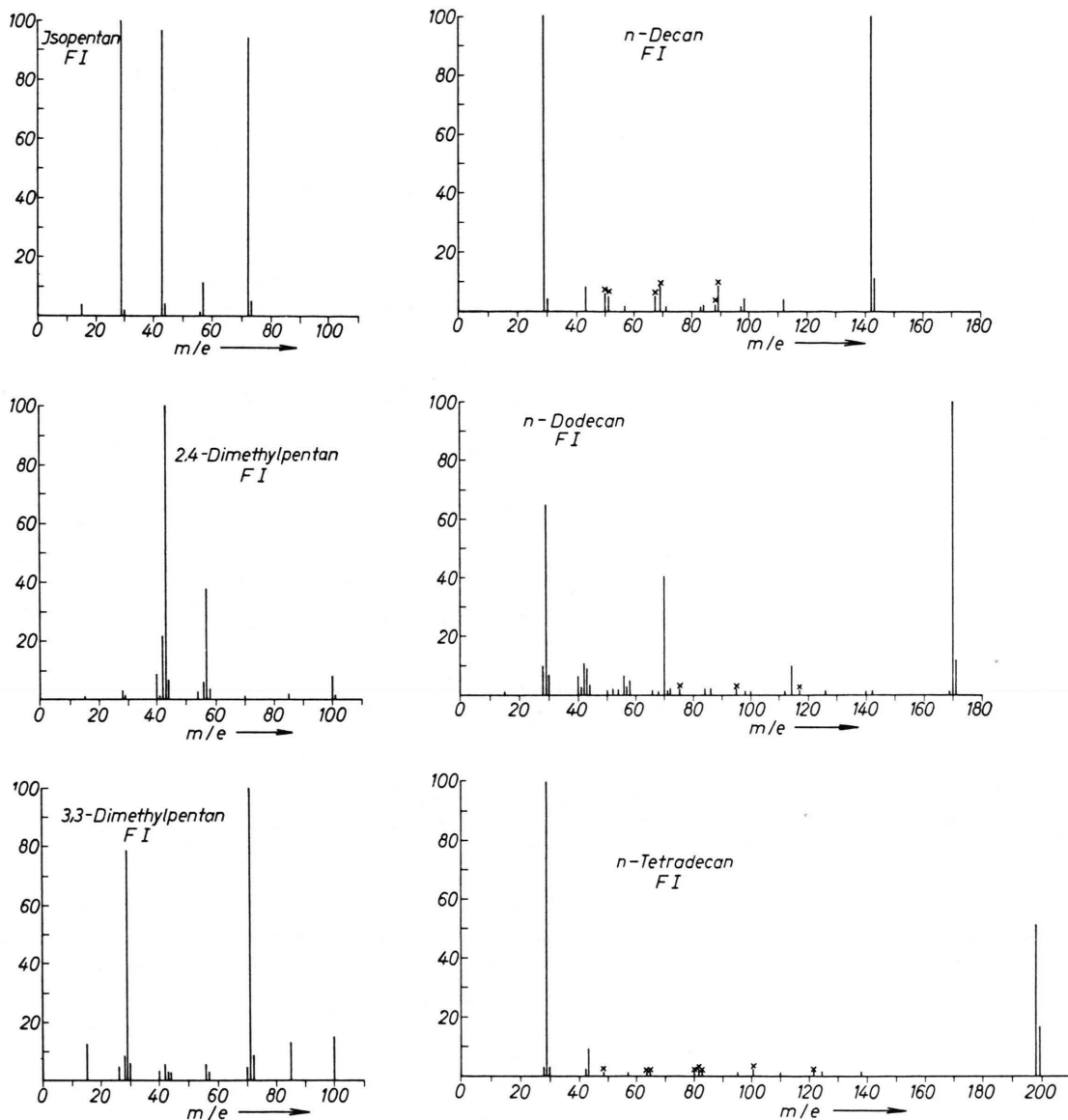


Abb. 1. Die Feldionen-Massenspektren (FI) von Paraffinen an Platin-Spitzen; Massenlinien unter 1% sind fortgelassen worden. Die Linien der durch metastabilen Zerfall entstehenden Ionen sind durch Kreuze gekennzeichnet.

Paraffinen eine viel stärkere Abnahme der Molekülionenintensität gegenüber derjenigen des  $C_2H_5^+$ -Ions als bei kürzeren Paraffinen. Das bedeutet, daß die hohen Paraffine bei gleichen Feldstärken eine höhere Fragmentierungswahrscheinlichkeit besitzen.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Intensität des  $C_3H_7^+$ -Ions mit steigender Kettenlänge. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nimmt diese Intensität mit steigender Kettenlänge für die Feldstärke  $F_{(1)}$ , bei der die Intensitäten der Massenslinie  $m/e = 29$  und der

Molekülionenlinie  $M^+$  etwa gleich groß sind, zu. Man beachte, daß für Dodecan und Tetradecan die Intensität des Molekülions unterhalb der des  $C_2H_5^+$ -Ions liegt und daß bei Hexadecan die Werte für eine Feldstärke unterhalb und eine oberhalb  $F_{(1)}$  angegeben sind. Für  $F_{(1)}$  würden sich daher höhere Werte für die Intensität des  $C_3H_7^+$ -Ions ergeben. Da  $F_{(1)}$  mit der Kettenlänge abnimmt, ist die Ursache für das Verhalten des  $C_3H_7^+$ -Ions dadurch gegeben, daß sich bei niedrigerer Feldstärke das Maximum der

Substanz	$\text{CH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	$M^+$
Butan	1,9	89,5	1,6	100
Pentan	2,9	91,5	14,6	100
Hexan	0,9	100	1,3	98
Heptan	0,3	95,5	3,5	100
Oktan	0,2	100	4,1	93,6
Nonan	0,6	97	6,3	100
Decan	0,1	100	8,3	100
Dodecan	—	100	18,8	87,5
Tetradecan	—	100	9,2	51,3
Hexadecan	—	46,1	9,2	100
Hexadecan	0,9	100	6,0	7,2

Tab. 1. Relative Fragment- und Molekülionenintensitäten von n-Paraffinen bei Feldstärken, für die gilt: Äthylionen  $\approx$  Molekülionen-Intensität.

Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion für die positive Ladung weiter in der Molekülmitte befindet und daher eine höhere Wahrscheinlichkeit für den Bruch einer  $\gamma$ -Bindung gegeben ist. (Hierbei ist die gleiche Bezeichnungsweise wie früher<sup>5</sup> gewählt worden, indem C—C-Bindungen vom spitzenfernen Ende des Moleküls her fortlaufend mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Bindung bezeichnet werden.) Eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Abhängigkeit besteht für die Intensität des  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ -Ions. Betrachtet man die relativen Intensitäten der Linie  $m/e = 29$ , 43 und  $M$  bei einer festen Feldstärke bei steigender Kettenlänge, so findet man die in Tab. 2 angegebenen Werte. Relativ

Substanz	kV	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	$\text{C}_3\text{H}_7^+$	$M^+$	$\frac{29}{M^+} \cdot 100$	$\frac{43}{M^+} \cdot 100$
Pentan	6,0	42	7,8	100	42	7,8
Hexan	5,4	24	0,5	100	24	0,5
Heptan	5,5	100	4,6	98	102	4,7
Oktan	5,5	100	3,5	41,5	243	8,4
Nonan	5,5	100	3,3	20	500	16,5
Decan	4,8	100	3,3	32	313	10,6

Tab. 2. Relative Fragment- und Molekülionenintensitäten von n-Paraffinen bei konstanter Feldstärke.

zur Massenlinie  $m/e = 29$  ist  $m/e = 43$  annähernd konstant, wenn man vom Fall des Pentans und Decans absieht. Beim Decan ist die bei diesem Experiment eingestellte niedrigere Feldstärke zu berücksichtigen. Bei einer höheren Feldstärke würde sich der Anteil der Molekülionen viel stärker vermindern als der der  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ -Ionen, d. h. das Verhältnis  $43/M \cdot 100$  würde größer werden. Beim Pentan ergeben gerade die Massen 43 und 29 zusammen die Molekülmasse 72. Es ist schon früher für n-Paraffine festgestellt worden, daß Fragmentionen der Masse  $M-29$  mit größerer Wahrscheinlichkeit gebildet werden als die übrigen Fragmentionen. Dabei

handelt es sich nicht um die Abspaltung eines neutralen Äthylradikals aus dem Molekülion, sondern um die Ionisation derjenigen Radikale, die bei der Felddissoziation der Molekülionen unter Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Ionen entstehen.

Bei den höheren Paraffinen, etwa vom Oktan ab, ist eine bevorzugte Abspaltung einer neutralen Äthanmolekel gegenüber der eines Äthylradikals zu beobachten, d. h. das Verhältnis  $(M-30)/(M-29)$  steigt mit steigender Kettenlänge. Allerdings lassen sich beim Tetradecan und Hexadecan darüber keine quantitativen Aussagen mehr machen, weil die Intensitäten der Massenlinien in diesem Massenbereich bei den verwendeten Feldstärken unter 1% liegen, und sie außerdem von Verunreinigungen und metastabilen Massenlinien weitgehend verdeckt werden.

Auffallend ist bei den drei langkettigen n-Paraffinen  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ , daß intensive Massenlinien der Massen 28, 42, 56 und 70 gefunden werden, die diejenigen der entsprechenden Alkylionen sogar übersteigen können. Desgleichen werden weit über das natürliche Isotopenverhältnis hinaus die Massenlinien der entsprechenden Paraffinionen selbst beobachtet, d. h. bei  $m/e = 30$ , 44, 58 und 72. Diese Linien treten besonders mit steigender Feldstärke hervor. Da diese Ionen nicht durch direkte Felddissoziation gebildet werden können, ist anzunehmen, daß sie durch Reaktionen in der Adsorptionsschicht auf der Emissionsspitze entstehen, worauf auch die scharfe Form der Massenlinien hindeutet.

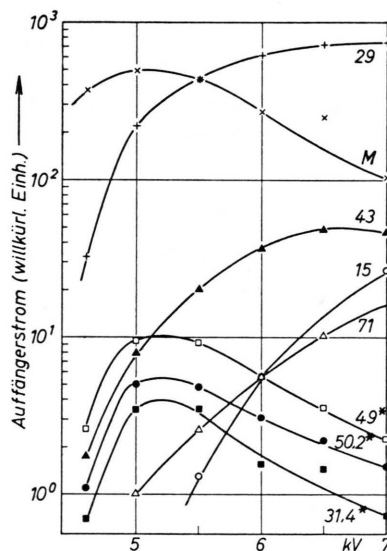


Abb. 2. Feldstärkeabhängigkeit der Absolutintensität der Ionenströme im Feldionen-Massenspektrum des n-Heptans.

<sup>5</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 19 a, 71 [1964].

In Abb. 2 ist die Feldstärkeabhängigkeit der Absolutintensität der Hauptlinien im Massenspektrum eines n-Paraffins am Beispiel des n-Heptans dargestellt. Das  $C_2H_5^+$ -Ion ist das stärkste Fragmention und übertrifft bei steigender Feldstärke die Intensität des Molekülions. Man erkennt, daß das  $C_3H_7^+$ -Ion (Masse 43) schwächer ansteigt als das  $C_2H_5^+$ -Ion (Masse 29) und bei hohen Feldstärken sogar einen leichten Abfall zeigt. Typisch ist außerdem der Verlauf der Kurve für das  $CH_3^+$ -Ion. Es wird erst bei höheren Feldstärken beobachtet, und man erkennt, daß diese Kurve diejenige für das Molekülion bei weit höheren Feldstärken schneiden müßte als die des  $C_2H_5^+$ -Ions. Bei sehr hohen Feldstärken kann die Intensität des  $CH_3^+$ -Ions sogar die des  $C_2H_5^+$ -Ions übertreffen. Das konnte am Hexan gezeigt werden. Es ergaben sich dabei folgende relative Intensitäten:

$m/e$	15	28	29	43	57	71	86 ( $M^+$ )
%	100	7	84	20,8	14	10	13,5

In den meisten Fällen steigt die Intensität der Massenlinie  $M-29$ , hier die für  $m/e = 71$ , weitgehend parallel zur Massenlinie 29 an. Die große Intensität der  $CH_3^+$ -Ionen ist auf die von LORQUET und HALL<sup>6</sup> quantenmechanisch berechnete Ladungsverschiebung zur  $\alpha$ -Bindung in sehr hohen Feldern zurückzuführen.

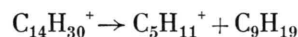
## 2. Metastabile Fragmentionen der n-Paraffine

Über die metastabilen bzw. statistischen Zerfallsprozesse, bei denen aus den Muttermolekülionen die Fragmentionen erst nach einer mittleren Lebensdauer von  $10^{-6} - 10^{-4}$  s gebildet werden, ist für die n-Paraffine bis zum Nonan kurz berichtet worden<sup>1</sup>. Es sei hier ausführlicher auf die metastabilen Ionen der n-Paraffine eingegangen. Für alle n-Paraffine wie auch für die unverzweigten 1-Olefine<sup>7</sup> gilt die folgende Gesetzmäßigkeit:

*Bei einem metastabilen Zerfallsprozeß ist derjenige der wahrscheinlichste, bei dem die positive Ladung bei dem schwereren der beiden sich bildenden Bruchstücke bleibt.*

Das bedeutet, daß für den metastabilen Zerfallsprozeß  $AB^+ \rightarrow A^+ + B$  im allgemeinen gilt  $A \geq B$ . Es werden zwar auch Prozesse beobachtet, bei denen  $A < B$  ist, jedoch treten sie mit sehr viel geringerer Intensität auf als die vorher erwähnten. Als Beispiel

diene das Tetradecan. Hierbei werden die in Tab. 3 ausgegebenen metastabilen Übergänge beobachtet. Der in Tab. 3 nicht mehr aufgenommene Prozeß



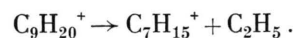
konnte überhaupt nicht beobachtet werden. WAGNER<sup>8</sup> hat darauf hingewiesen, daß bei den höheren Paraffinen nicht mehr bevorzugt ein  $C_2H_5$ -Radikal im

Zerfallsprozeß	relative Maximal- intensität der Massen- linien *	Zerfallsprozeß	relative Maximal- intensität der Massen- linien *
$C_{14}H_{30}^+ \rightarrow$		$C_{14}H_{30}^+ \rightarrow$	
$C_{12}H_{25}^+ + C_2H_5$	0,5	$C_9H_{18}^+ + C_5H_{12}$	1,0
$C_{12}H_{26}^+ + C_2H_4$	0,1	$C_8H_{17}^+ + C_6H_{13}$	1,0
$C_{11}H_{23}^+ + C_3H_7$	1,0	$C_8H_{16}^+ + C_6H_{14}$	0,7
$C_{11}H_{22}^+ + C_3H_8$	0,3	$C_7H_{15}^+ + C_7H_{15}$	0,5
$C_{10}H_{21}^+ + C_4H_9$	1,5	$C_7H_{14}^+ + C_7H_{16}$	0,8
$C_{10}H_{20}^+ + C_4H_{10}$	0,5	$C_6H_{13}^+ + C_8H_{17}$	0,2
$C_9H_{19}^+ + C_5H_{11}$	2,0	$C_6H_{12}^+ + C_8H_{18}$	0,1

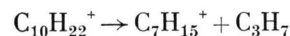
Tab. 3. Metastabile Zerfallsprozesse des Tetradecans. Die Werte der Maximalintensität der Massenlinien müssen wegen der starken Verbreiterung der Linien metastabiler Ionen etwa mit dem Faktor 3 multipliziert werden, um zu den relativen Ionenhäufigkeiten zu gelangen. \* intensivste Linie = 100.

metastabilen Prozeß abgespalten wird, wie es bis zum Nonan beobachtet wird, sondern daß diejenigen Prozesse häufiger werden, bei denen ein  $C_3H_7$ - oder ein  $C_4H_9$ -Radikal abgespalten werden. Das konnte durch die hier vorgenommenen Versuche bis zum Hexadecan bestätigt werden.

Unter den metastabilen Zerfallsprozessen hat beim Nonan der folgende die höchste Intensität:



Beim Decan ist es



und beim Dodecan treten die beiden Prozesse



und



mit etwa gleicher Intensität auf. Beim Tetradecan wird



am häufigsten beobachtet, während beim Hexadecan keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen metastabilen Zerfallsprozessen bestehen, d. h. der-

<sup>6</sup> J. C. LORQUET u. G. G. HALL, Advances in Mass Spectrometry, Vol. III [1965], im Druck; Mol. Phys. 9, 29 [1965].

<sup>7</sup> H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforschg. 20 a, 1335 [1965].

<sup>8</sup> G. WAGNER, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1963.

jenige, bei dem ein Radikal der Masse 85 gebildet wird, ist etwa gleich intensiv wie die Abspaltung der Massen 71 und 57.

Die hier angegebenen häufigsten metastabilen Zerfallsprozesse höherer n-Paraffine stimmen im wesentlichen mit den von WAGNER gefundenen überein. Kleinere Abweichungen erklären sich aus etwas unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

BECKEY<sup>1</sup> hat festgestellt, daß das Verhältnis  $V_m$  der Intensitäten der metastabilen Ionen, die durch Abspaltung eines  $C_2H_6$ - bzw.  $C_2H_5$ -Radikals gebildet werden, vom Pentan zum Nonan abnimmt. Bildet man für die n-Paraffine die Verhältnisse  $V_m$  der Intensitäten aller metastabilen Ionen in der gleichen Weise, d. h. in der Form  $\frac{M-44}{M-43}$ ,  $\frac{M-58}{M-57}$ ,  $\frac{M-72}{M-71}$  und  $\frac{M-86}{M-85}$  und trägt die erhaltenen Werte im logarithmischen Maßstab gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül auf, so erhält man die in Abb. 3 dargestell-

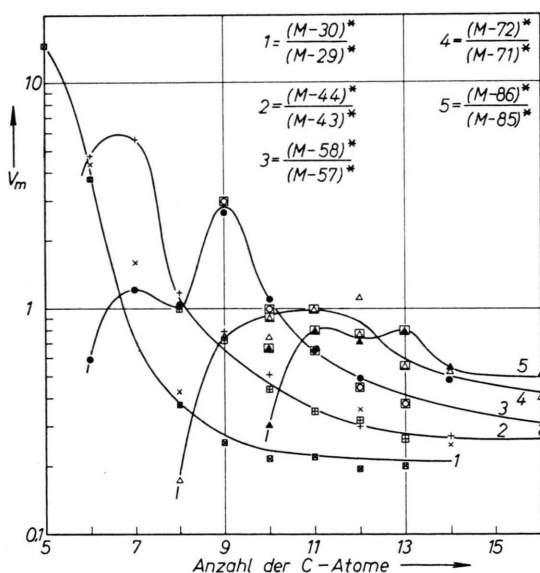


Abb. 3. Abhängigkeit der Verhältnisse metastabiler Ionen bei den n-Paraffinen von der Kettenlänge. Die aus eigenen Messungen resultierenden Punkte sind mit  $\times$ ,  $+$ ,  $\cdot$ ,  $\Delta$  bzw.  $\blacktriangle$  für die Kurven 1, 2, 3, 4 bzw. 5 bezeichnet. Die aus den Messungen von WAGNER berechneten Punkte sind für die entsprechenden Kurven mit den gleichen Symbolen, umgeben mit Quadraten, bezeichnet.

ten Kurven. Die Werte, die aus den Ergebnissen von WAGNER berechnet werden können, sind ebenfalls eingezeichnet.

Man sieht, daß die Kurven zu großen Molekülmassen hin abnehmen und unter den Wert 1 sinken. Das bedeutet, daß große Paraffinionen vorzugsweise

in Alkyl-Radikale und Alkyl-Ionen zerfallen und Umlagerungsreaktionen im metastabilen Prozeß unwahrscheinlicher sind als bei kürzeren Paraffinen.

Die Maxima der einzelnen Kurven liegen bei denjenigen Paraffinen, die gerade eine  $CH_2$ -Gruppe mehr oder weniger haben als es der doppelten Masse der neutralen Fragmente entspricht. Das bedeutet, daß beim metastabilen Zerfallsprozeß nur dann die Bildung eines Paraffins bestimmter Masse und eines geladenen Olefinrestes am wahrscheinlichsten ist, wenn die Molekülonen in nahezu gleich schwere Teile zerfallen können. Offensichtlich ist dann die Abspaltung eines neutralen Paraffins bestimmter Masse etwas weniger wahrscheinlich, wenn das Molekülion genau die doppelte Masse hat, wie aus den geringen Minima der Kurven hervorgeht.

Eine nennenswerte Feldstärkeabhängigkeit der Verhältnisse  $V_m$  der metastabilen Ionen besteht nicht. Das kann aus der Strom-Spannungs-Kurve für die verschiedenen Massenlinien des Heptans entnommen werden (s. Abb. 2). Man erkennt dabei außerdem, daß sich die Intensität der metastabilen Ionen parallel zu den Molekülonen ändert. Dies legt nahe, daß die Anregungsenergie aus FRANCK-CONDON-Übergängen resultiert und bei Erhöhung der Feldstärke z. B. nicht durch stärkeren Aufprall der neutralen Moleküle auf die Spitze infolge stärkerer Polarisierung gewonnen wird. Man findet, daß unabhängig von der Feldstärke immer ein gewisser Bruchteil der Molekülonen im feldfreien Raum zerfällt, solange die Feldstärke nicht so hoch ist, daß schon nahezu sämtliche Molekülonen einer schnellen Felddissoziation direkt vor der Spitze unterliegen, und damit auch der Bruchteil von metastabilen Ionen unter die Nachweisgrenze sinkt. Das bedeutet, daß mit zunehmender Feldstärke im allgemeinen die Intensität der metastabilen Ionen zugunsten derjenigen der schnellen Fragmentationen abnimmt. Man findet deshalb bei hohen Feldstärken im Feldionen-Massenspektrum eines Paraffins und Olefins nur noch Fragmentationen, die aus schnellen Zerfällen herrühren.

### 3. Isomere Paraffine

Es wurde bereits früher auf die Unterschiede der Feldionen-Massenspektren von n-Pentan und Neopentan hingewiesen<sup>9</sup>. Neopentan zeigt gegenüber n-Pentan eine sehr starke Fragmentierung derart, daß die Intensität des Molekülions nur 3% derjenigen des  $C_4H_9^+$ -Ions beträgt. Im Elektronenstoß-Massen-

<sup>9</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. 16 a, 505 [1961].



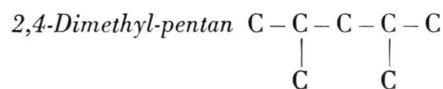
spektrum ist die Häufigkeit des Moleküls noch weiter reduziert. Um den Einfluß der Isomerie auf die Feldionen-Massenspektren der Paraffine zu untersuchen, wurden folgende isomere Paraffine verwendet: Neben dem n-Pentan das Isopentan (2-Methyl-butan) und als Isomere des n-Heptans das 2,4-Dimethyl-pentan und das 3,3-Dimethyl-pentan. Aus der Elektronenstoß-Massenspektrometrie sind für Paraffine u. a. folgende Regeln bekannt<sup>10</sup>:

- (1) Die Intensität der Molekülionen sinkt mit steigendem Verzweigungsgrad des Moleküls.
- (2) Methylradikale spalten nur dann mit nennenswerter Häufigkeit ab, wenn das Molekül Methylsubstituenten besitzt.
- (3) Fragmentation findet bevorzugt an tertiären oder quartären Kohlenstoffatomen statt.

Diese Regeln können für die Feldionen-Massenspektrometrie weitgehend übernommen werden. Man muß nur berücksichtigen, daß die Moleküle im Feld vor der Spitze die Neigung haben, sich mit ihrer Längsachse parallel zu den Feldlinien auszurichten, und daß eine Verschiebung der positiven Ladung zum spitzenfernen Ende des Molekülions im Vergleich zum feldfreien Zustand erfolgt. Wegen der Bedingung (3) muß das  $C_3H_7^+$ -Ion beim Isopentan mit höherer Wahrscheinlichkeit gebildet werden als beim n-Pentan und bei geringerer Feldstärke die Intensität der Molekülionen überschreiten. Da sekundäre Carbonium-Ionen stabiler als primäre sind, muß das Verhältnis der  $C_3H_7^+$ - zu den  $C_2H_5^+$ -Ionen beim Isopentan wesentlich größer als beim n-Pentan sein.

Die Abspaltung eines Methylradikals ist wegen (2) begünstigt, so daß sich eine größere relative  $C_4H_9^+$ - und  $CH_3$ -Ionenintensität ergeben muß als beim n-Pentan.

Daß diese Überlegungen die Spektren nahezu richtig wiedergeben, zeigen die Abb. 4 a und 4 b. Beim Isopentan ist bei geringer Feldstärke das  $C_3H_7^+$ -Ion häufiger als das  $C_2H_5^+$ -Ion. Bei niedriger Feldstärke ist also die stabilisierende Wirkung der Substituenten offenbar sehr stark. Bei höherer Feldstärke wird dieser Effekt durch den Masseneffekt<sup>5</sup> kompensiert sowie durch eine mögliche Orientierung derart, daß die Isopropylgruppe zur Spitze hin und die Äthylgruppe von der Spitze fortweisen.



Betrachtet man die Strukturformel dieses Moleküls, so wird man wiederum eine besonders starke

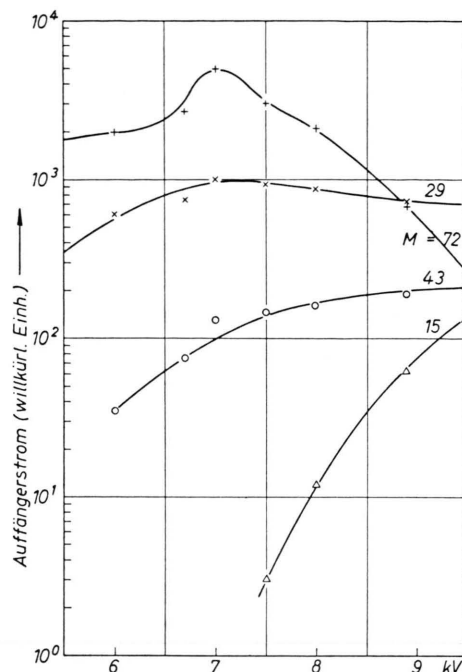


Abb. 4 a. Feldstärkeabhängigkeit der Absolutintensitäten der Ionenströme im Feldionen-Massenspektrum des n-Pentans.

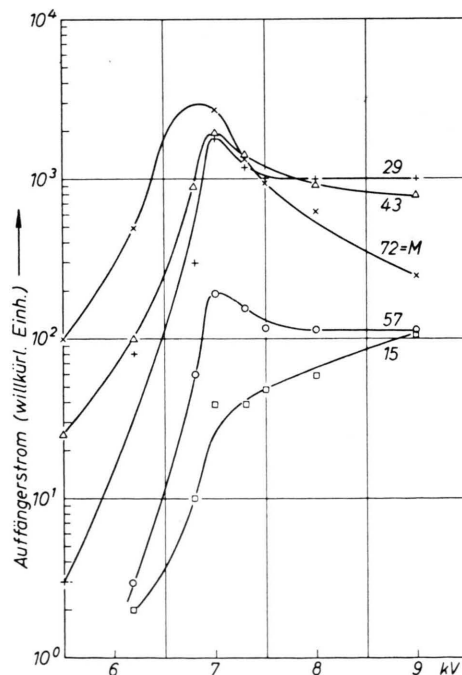
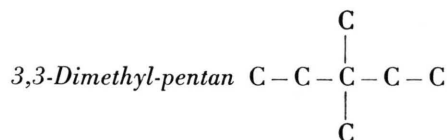


Abb. 4 b. Feldstärkeabhängigkeit der Absolutintensitäten der Ionenströme im Feldionen-Massenspektrum des Isopentans.

<sup>10</sup> J. H. BEYNON, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1960.

Fragmentierung der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Bindung erwarten. Dabei sollte sowohl wegen des Masseneffektes als auch wegen der Ladungsstabilisierung am tertiären Kohlenstoffatom die positive Ladung bevorzugt beim  $C_3H_7$ -Radikal bleiben. Außerdem sollte die Ladungsverschiebung im elektrischen Feld ebenfalls dieses Fragmentation gegenüber dem  $C_4H_9^+$ -Ion begünstigen. Ferner sollten die Massen 15 und M-15 stärker als beim n-Heptan ausgeprägt sein. Im Experiment werden diese Erwartungen bestätigt (s. Abb. 1).



Für das 3,3-Dimethyl-pentan wird man wieder eine Fragmentierung der  $\beta$ -Bindung erwarten. Dabei können die Ionen der Masse 71 und 29 auftreten. Es ist jedoch nicht eindeutig vorherzusagen, an welchem der beiden Bruchstücke die Ladung besser stabilisiert sein wird. Bleibt sie am zentralen Kohlenstoffatom,

so ist sie durch die Polarisation dreier Substituenten stabilisiert. Ein bevorzugtes Auftreten des  $C_2H_5^+$ -Ions wäre durch eine Verschiebung der Ladung im Feld begünstigt, wenn man annimmt, daß das Molekül in Längsrichtung vor der Spitze ausgerichtet ist. Da es sich aber um ein relativ kugelförmiges Molekül handelt, dürfte keine sehr große Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Orientierung im Feld gegeben sein, da die Anisotropie der Polarisierbarkeit in den beiden Molekülachsen gering ist. Es wird beobachtet, daß das  $C_2H_5^+$ -Ion erst bei hohen Feldstärken die Intensität des  $C_3H_{11}^+$ -Ions erreicht und übertrifft. Ebenfalls werden relativ intensive Massenslinien bei  $m/e = 15$  und  $m/e = 85$  (M-15) gefunden. Die übrigen Massenslinien, die sonst ebenfalls bei n-Paraffinen erscheinen und hier mit einer geringen Intensität auftreten, sind auf isomere Verunreinigungen zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch finanzielle Unterstützung.

## Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle IV. Olefine

H. D. BECKEY und P. SCHULZE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1335—1344 [1965]; eingegangen am 21. Juli 1965)

The field ion mass spectra of the olefins are discussed. It is shown that the double bond and the bond next to it are very stable against field dissociation. The fragment patterns of all olefins show some features due to the stable configuration of the allyl radical or the allyl ion respectively. This is verified by some energetic calculations, by which the spectra of some olefins are explained, too. The stabilities of paraffins and olefins against field dissociation are compared.

BECKEY und WAGNER<sup>1</sup> haben bereits angedeutet, daß 1-Olefine bei Feldionisierung zu stärkerer Fragmentierung neigen als n-Paraffine, auf der anderen Seite jedoch die C=C-Doppelbindung sich ähnlich stabil verhält wie die C-H-Bindung in den Paraffinen. WAGNER<sup>2</sup> hat darüber hinaus das Feldionen(FI)-Massenspektrum des 2,4,4-Trimethyl-1-penten und des 2,4,4-Trimethyl-2-penten angegeben und bei einem Vergleich festgestellt, daß das zweite Molekül gegenüber Fragmentierung stabiler ist. Weitere und

systematische Untersuchungen über Olefine sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Im Rahmen der Serie feldionen-massenspektrometrischer Untersuchungen<sup>3-5</sup> wird in der vorliegenden Arbeit über die FI-Massenspektren der 1-Olefine vom Buten bis zum Okten sowie Decen, Dodecen und Tetradecen berichtet. Außerdem werden einige Isomere des Hexens und des Heptens auf ihr Verhalten im FI-Massenspektrometer eingehend untersucht.

<sup>1</sup> H. D. BECKEY u. G. WAGNER, Z. Analyt. Chem. **197**, 58 [1963].

<sup>2</sup> G. WAGNER, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1963.

<sup>3</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **17 a**, 1103 [1962].

<sup>4</sup> H. D. BECKEY u. G. WAGNER, Z. Naturforschg. **20 a**, 169 [1965].

<sup>5</sup> H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforschg. **20 a**, 1329 [1965].