

Ionisierungs- und Auftrittspotentialmessungen an Dialkylsulfoxiden

Bestimmung von Dissoziationsenergien und Bildungswärmen der auftretenden Ionen und Neutralbruchstücke und Ermittlung der C – S-Dissoziationsenergie in neutralen Dialkylsulfoxiden

Peter Potzinger, Heinz-Ulrich Stracke und Wolfgang Küpper

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr)

und Klaus Gollnick

Institut für organische Chemie der Universität, München, Karlstraße 23

(Z. Naturforsch. 30 a, 340–346 [1975]; eingegangen am 12. Dezember 1974)

Ionisation- and appearance potentials of some dialkylsulfoxides and their major fragment ions were determined. In addition to the determination of dissociation energies in the ions and heats of formation of the ions and ionic fragments, a value of 66 kcal/mole for the C-S dissociation energy in neutral dialkyl sulfoxides was obtained.

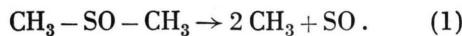
Einleitung

Bei der photochemischen Anregung im längstwirksamen Absorptionsbereich von Dialkylsulfoxiden werden im wesentlichen zwei Typen von Reaktionen beobachtet: bimolekulare Disproportionierungsreaktionen und unimolekulare, als α -Spaltung erfolgende Zerfallsreaktionen¹.

Für eine Interpretation der Ergebnisse ist die Kenntnis der C – S-Bindungsenergie von Wichtigkeit.

Als einzige Bindungsenergie im Dimethylsulfoxid kann die S – O-Bindungsenergie aus den entsprechenden Bildungsenthalpien für die Ausgangssubstanz, für das Dimethylsulfid und für den atomaren Sauerstoff berechnet werden². Es ergibt sich ein Wert von 90 kcal/Mol.

Ebenso läßt sich die mittlere Bindungsenergie im Dimethylsulfoxid nach der folgenden Reaktion zu 52 kcal/Mol berechnen.



Dieser Wert sagt natürlich nichts aus über die zur Trennung einer C – S-Bindung aufzubringenden C – S-Dissoziationsenergie im Dimethylsulfoxid. Nur zufällig werden in einigen Fällen die mittlere Bindungsenergie und die Dissoziationsenergie als gleich groß gefunden. So unterscheiden sich diese beiden Energiearten im Dimethylsulfid nur um wenige

Sonderdruckanforderungen an P. Potzinger, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstr. 34–36 oder K. Gollnick, Institut für Organische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Karlstraße 23.

kcal/Mol³, während im Aceton die mittlere C – C-Bindungsenergie zu 46,8 kcal/Mol, die C – C-Dissoziationsenergie dagegen zu 90 kcal/Mol bestimmt wurden.

Zur Ermittlung der C – S-Dissoziationsenergien erschien uns die massenspektroskopische Methode der Ionisations- und Auftrittspotentialmessung als die geeignete. Die Massenspektren der einfachen Dialkylsulfoxide sind bekannt und bereits analysiert⁴. Dabei zeigt sich, daß die Isomerisierung des Mutterions zum Sulfensäureion einen effektiven Prozeß darstellen muß, dokumentiert sowohl durch die Abspaltung einer OH-Gruppe als auch durch den Prozeß (M-Alken), der zu einem der intensivsten Peaks, RSOH⁺, im Massenspektrum führt.

Die Anwendung der massenspektroskopischen Methode der Auftrittspotentialmessungen⁵ setzt nun voraus, daß nicht nur geeignete Zerfallsprozesse der Ionen auftreten, sondern daß die Überschußenergien, die in Form von elektronischer Anregungsenergie, von Translationsenergie usw. auftreten können, entweder klein sind oder sich kompensieren. Zu den substanzinhären Fehlermöglichkeiten kommen noch apparative hinzu, so die endliche Energiebreite des ionisierenden Agens, der Photonen bzw. Elektronen, die Schwierigkeit der Absoluteichung der Energieskala, die vor allem bei der Elektronenstoßionisation auftritt, sowie das bei Elektronenstoß ungünstige Schwellenverhalten.

Alle diese Fehlermöglichkeiten können zu einer starken Verfälschung der gewünschten Werte führen, die meist weit außerhalb der von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen liegt. Gelingt es, die ap-



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 digitized 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.

parativen Fehlermöglichkeiten weitgehendst auszuschalten, ist aber zumindest die Angabe von oberen Schranken möglich. Trotz dieser Unzulänglichkeiten ist die massenspektroskopische Bestimmung thermochimischer Daten oft der einzige gangbare Weg.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bisher nur die Photoelektronenspektren einiger Sulfoxide⁶ vermessen wurden und daß bisher nur eine Arbeit über Auftritts-Potentialmessungen am Dimethylsulfoxid⁷ erschien, aus der aber thermochemische Daten nicht entnommen werden können.

Experimenteller Teil

Alle Messungen wurden an einem MAT CH4-Massenspektrometer durchgeführt, das mit einer Fox-Ionenquelle ausgerüstet war. Die Meßmethodik wich insofern vom üblichen Meßvorgang ab, als das Meßsignal vom SEV bzw. Elektrometerverstärker nicht nur dem Schreiber, sondern auch einem Spannungs frequenzumsetzer (Hewlett-Packard 2212 A) zugeführt wurde, dessen Integrationsprinzip eine echte Mittelwertbildung des verrauschten Signals bewirkt. Die am Ausgang des Spannungs frequenzumsetzers erscheinenden Impulse wurden in einen Vorwärts-, Rückwärts-Zähler eingespeist. Ein Adapter am Ionenquellenbetriebsgerät erlaubte eine automatische Steuerung des Meßvorgangs (Abbildung 1).

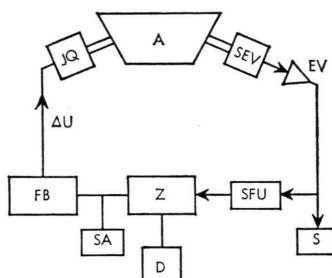


Abb. 1. Blockschaltbild der Meßanordnung: IQ Ionenquelle, A Analysator, SEV Sekundärelektronenvervielfacher, EV Elektrometerverstärker, S Schreiber, SFU Spannungs frequenzumsetzer, Z Vor-, Rückwärtszähler, D Drucker, SA Starter und Adapter zur automatischen Steuerung, FB Foxbetriebsgerät.

Durch den Start der Automatik addiert der Zähler die innerhalb von 10 Sekunden auftretenden Impulse. Nach Ablauf der Zeitbasis erhöht ein Signal aus dem Zähler die Bremsblendenspannung um den Betrag ΔV und gleichzeitig beginnt der Zähler in Rückwärtsrichtung mit einer Zeitbasis von 10 Sekunden zu zählen. Dabei wird der zweite vom ersten

Wert subtrahiert und nach dem Stop des Zählers wird die Differenz automatisch vom Drucker ausgedruckt. Durch diese Art der Registrierung des Ausgangssignals wird vor allem die Empfindlichkeit erhöht, aber auch die Meßgeschwindigkeit vergrößert.

Da die Sulfoxide sich bei höherer Temperatur zersetzen, wurden die Messungen bei möglichst tiefer Ionenquellentemperatur durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde die Heizung des Elektronenaufängers abgestellt, und als Kathodenmaterial fand ein 0,02 mm dünnes Rheniumband Verwendung, das mit LaB₆ beschichtet war. Auf diese Weise stieg die Ionenquellentemperatur nicht über 130 °C an.

Bei allen Messungen wurden Meß- und Eichgas zur selben Zeit eingelassen. Sowohl vor als auch nach der Messung des Auftrittspotentials eines interessierenden Massenpeaks wurde eine Ionenausbeutekurve von Xenon aufgenommen. Alle Messungen wurden mindestens zweimal wiederholt.

Bei den angegebenen Fehlergrenzen unserer Meßwerte handelt es sich um Standardabweichungen. Bei den abgeleiteten thermochemischen Daten wurde auf eine Angabe von Fehlergrenzen verzichtet, da sich aus den Standardabweichungen unserer Meßwerte nur untere Schranken für die Fehler unserer thermochemischen Werte berechnen lassen.

Die He(I)-Photoelektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer PS 18-Gerät aufgenommen.

Dimethylsulfoxid des Reinheitsgrades purissimum wurde von der Firma Fluka AG bezogen und vor Gebrauch einer Tieftemperaturzonenschmelzung unterzogen¹. Die übrigen Dialkylsulfoxide wurden durch Oxidation der entsprechenden Dialkylsulfide hergestellt und teils durch Vakuumdestillation, teils durch chromatographische Methoden von Verunreinigungen (im wesentlichen Sulfide und Sulfone) befreit⁸.

Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten massenspektrometrischen Peaks der in dieser Arbeit untersuchten Sulfoxide sind in Abb. 2 zusammengestellt. Neben den von den aliphatischen Ketonen her erwarteten Zerfallsprozessen tritt bei den Dialkylsulfoxiden zusätzlich eine Fragmentierung auf, in welcher ein Alken unter Ausbildung eines Sulfensäurefragmentions⁴ abgespalten wird. In quantitativer Hinsicht unterscheiden sich die Massenspektren der Dialkylsulfoxide von denjenigen entsprechender Ketone in allen untersuchten Fällen durch eine höhere Intensität der Mutterionen.

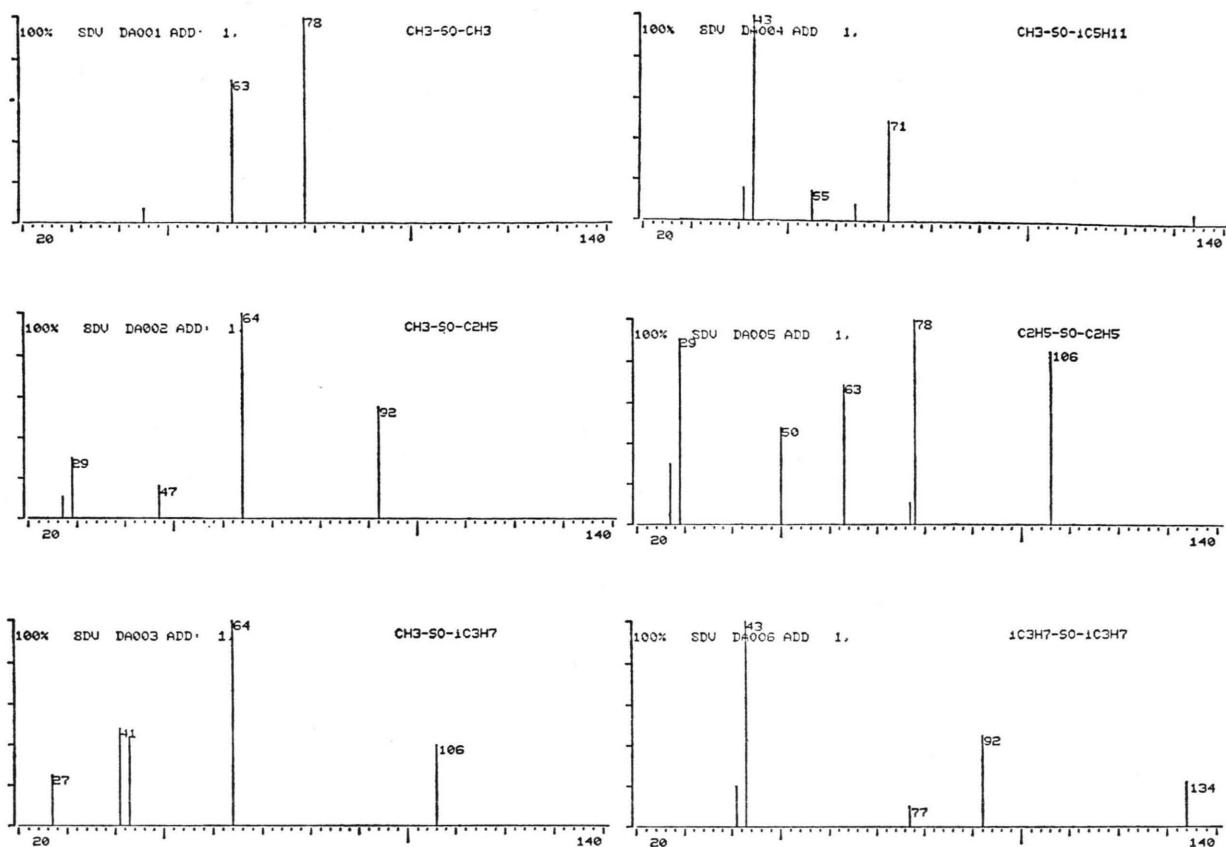


Abb. 2. Die wichtigsten Ionen in den Massenspektren (30 eV) der vermessenen Sulfoxide.

In Tab. 1 sind die Ionisierungs- und Auftrittspotentiale aller gemessenen Ionen sowie die angenommenen Prozesse angegeben, die zu ihrer Entstehung führen. Ferner enthält die Tabelle die aus diesen Größen und den Bildungsenthalpien der Dialkylsulfoxide und der Alkyrradikale (siehe Tab. 2) berechneten Bildungsenthalpien, ΔH^f , der Sulfoxid- und Fragmentionen.

Die Ionisierungspotentiale der Sulfoxide verringern sich mit steigender C-Zahl der Alkylgruppen, wobei Isomere wie Methylisoamylsuloxid und Diisopropylsuloxid (jeweils 6 C-Atome) oder wie Methyl-isopropylsuloxid und Diäthylsuloxid (jeweils 4 C-Atome) nur wenig voneinander verschiedene Ionisierungspotentiale besitzen. Soweit Literaturwerte existieren, ist die Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie erhalten wurden, sehr gut⁶; der einzige uns noch bekannte Elektronenstoßwert⁷ liegt weit außerhalb der für Ionisierungspotentiale üblichen Fehlergrenzen.

Um die Bildungsenthalpien der Mutterionen berechnen zu können, benötigen wir die Bildungsenthalpien der Dialkylsuloxide. Gemessen wurde bisher nur die Bildungsenthalpie des Dimethylsulfoxids²; die Bildungsenthalpien der übrigen Sulfoxide mußten daher aus Inkrementen berechnet werden. Die Inkrementwerte für die gesättigten aliphatischen Gruppen wurden dem Landolt-Börnstein entnommen⁹, der Inkrementwert für die S>=O-Gruppe wurde aus dem Dimethylsulfoxid zu 14,4 kcal/Mol berechnet.

Mit der Kenntnis der Bildungsenthalpien der Dialkylsuloxide sind wir auch in der Lage, die Bildungsenthalpien der Fragmentionen zu berechnen. So erhält man im Falle des Dimethylsulfoxids für das Ion $m/e = 63$, dem wir die Struktur CH_3SO^+ zuschreiben, eine Bildungsenthalpie von 182 kcal/Mol. Mit diesem Wert und den Werten für die Bildungsenthalpien der Dialkylsuloxidionen können nun auch die Dissoziationsenergien in den übrigen Methylalkylsulfoxiden errechnet werden.

Tab. 1. Ionisierungs- und Auftrittspotentiale (AP) mit angenommenen Fragmentierungsprozessen sowie die Bildungsenthalpien, ΔH^f , der Sulfoxid- und Fragmentionen.

Substanz	m/e	AP (eV)	Fragmentierungsprozeß		ΔH^f (Ion) (kcal/Mol)	Literaturwerte AP (eV)
CH_3SOCH_3	78	$9,08 \pm 0,09^a$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOCH}_3^+ + 2e$	175	$9,01^6$ $9,9^7$
	63	$10,91 \pm 0,16$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{CH}_3 + 2e$	182	$11,9^7$
	45	$11,55 \pm 0,2$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + e$	$\rightarrow \text{CHS}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 + 2e$	255	$14,8^7$
	15	$13,3 \pm 0,3$	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{SO} + 2e$	11 ^b	$16,3^7$
$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5$	92	$8,89 \pm 0,08^a$	$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5^+ + 2e$	165	
	64	$10,00 \pm 0,11$	$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + 2e$	178	
	47	$12,23 \pm 0,32$	$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{S}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} + 2e$	219	
	29	$11,8 \pm 0,2$	$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_3\text{SO} + 2e$	12,5 ^b	
$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7$	106	$8,71 \pm 0,04^a$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7^+ + 2e$	154	
	64	$9,28 \pm 0,03$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOH}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + 2e$	163	
	43	$10,60 \pm 0,11$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_3\text{SO} + 2e$	8 ^b	
	41	$12,4 \pm 0,1$				
$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11}$	134	$8,55 \pm 0,05^a$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11} + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11}^+ + 2e$	140	
	71	$9,1 \pm 0,3$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11} + e$	$\rightarrow \text{iC}_5\text{H}_{11}^+ + \text{CH}_3\text{SO} + 2e$	-4 ^b	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5$	106	$8,75 \pm 0,03^a$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5^+ + 2e$	157	$8,76^6$
	78	$9,86 \pm 0,08$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + 2e$	170	
	63	$12,04 \pm 0,08$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 +$ $\text{CH}_3 + 2e$	186	
	29	$11,9 \pm 0,2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5 + e$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO} + 2e$	10 ^b	
$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7$	134	$8,54 \pm 0,08^a$	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7^+ + 2e$	139	$8,46^6$
	92	$9,22 \pm 0,18$	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7\text{SOH}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + 2e$	150	
	43	$11,57 \pm 0,04$	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7 + e$	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7^+ + \text{iC}_3\text{H}_7\text{SO} + 2e$	19 ^b	

^a Ionisierungspotentiale.^b Bildungsenthalpie des Neutralbruchstücks.

Tab. 2. Bildungsenthalpien der vermessenen Dialkylsulfoxide und ihrer Mutterionen.

Substanz	ΔH^f (Neutralmolekül) (kcal/Mol)	ΔH^f (Ion) (kcal/Mol)
CH_3SOCH_3	-34,6 ²	175
$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5$	-39,5	165
$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7$	-45,8	154
$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11}$	-55,7	140
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5$	-44,4	157
$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7$	-57,1	139

Die niedrigste C – S-Dissoziationsenergie im Dimethylsulfoxidion ist mit 41 kcal/Mol geringer als im entsprechenden Sulfidion [$D_0(\text{CH}_3\text{S}^+ - \text{CH}_3) = 61$ kcal/Mol], ganz analog der Abnahme der C – C-Bindungsenergie beim Übergang vom Propan-[$D_0(\text{C}_2\text{H}_5^+ - \text{CH}_3) = 22$ kcal/Mol] zum Acetonion [$D_0(\text{CH}_3\text{CO}^+ - \text{CH}_3) = 15$ kcal/Mol]; die C – S-Dissoziationsenergien sind jedoch beträchtlich größer als die C – C-Dissoziationsenergien. Dies sollte

Substanz	Dissoziationsprozeß	ΔH (kcal/Mol)
CH_3SOCH_3	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3^+$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{CH}_3$	41
	$\rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{SO}$	97
$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{SOC}_2\text{H}_5^+$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{C}_2\text{H}_5$	42
	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_3\text{SO}$	67
$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_3\text{H}_7^+$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{iC}_3\text{H}_7$	25,5
	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_3\text{SO}$	45
$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3\text{SOiC}_5\text{H}_{11}^+$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{SO}^+ + \text{iC}_5\text{H}_{11}$	49
	$\rightarrow \text{iC}_5\text{H}_{11}^+ + \text{CH}_3\text{SO}$	24
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}$	72
	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	25,5
$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7$	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{SOiC}_3\text{H}_7^+$ $\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7^+ + \text{iC}_3\text{H}_7\text{SO}$	70
	$\rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7\text{SOH}^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	15,5

Tab. 3. Dissoziationsenergien in den Dialkylsulfoxidionen.

zur Folge haben, daß im Falle von Aceton mit dem Ionisierungsakt eine starke Änderung der C – C-Schwingungsfrequenz einhergeht, die zu einer C – C-Schwingungsprogression führt. Im Falle von Dimethylsulfoxid sollte diese Schwingungsprogression sehr viel weniger ausgeprägt sein.

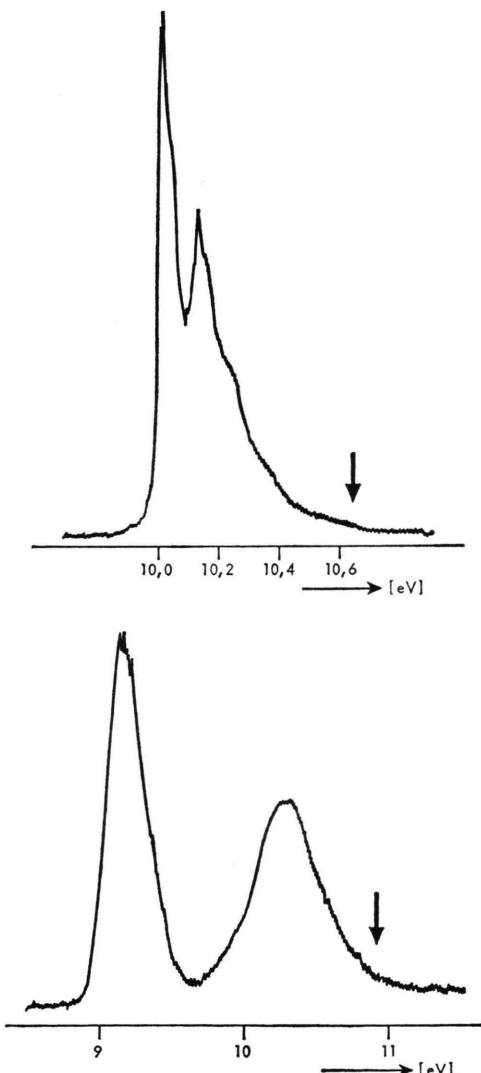


Abb. 3. Photoelektronenspektren von Aceton und Dimethylsulfoxid. Pfeil gibt jeweils die niedrigste Dissoziationsgrenze an.

Diese Überlegungen finden ihre Bestätigung in den Photoelektronenspektren von Aceton und Dimethylsulfoxid (Abbildung 3). Die erste Bande im Photoelektronenspektrum des Acetons zeigt deutlich Schwingungsfeinstruktur, die mit einer Schwingungszahl von 970 cm^{-1} einer C – C-Schwingung zuge-

ordnet werden kann. Diese Zuordnung wird dadurch gestützt, daß eine Birge-Sponer-Auftragung eine Dissoziationsenergie von ungefähr 12 kcal/Mol ergibt. Demgegenüber sind die beiden ersten Banden im Dimethylsulfoxid, die verschiedenen elektronischen Zuständen des Ions entsprechen, vollständig strukturlos. Beide Zustände liegen tiefer als die niedrigste Dissoziationsgrenze des Ions; durch den Ionisierungsprozeß müssen also eine Reihe sehr weicher Schwingungen angeregt werden, die nicht aufgelöst werden können.

Die Zunahme der Dissoziationsenergie von 41 kcal/Mol im Dimethylsulfoxidion bis auf 49 kcal/Mol im Methylisoamylsulfoxidion hat ebenfalls eine Parallele in den Methylalkylketonen, bei denen die Dissoziationsenergie von 15 kcal/Mol im Acetonion bis auf 22 kcal/Mol im Butylmethylketonion ansteigt.

Mit Ausnahme von Dimethylsulfoxid ist in allen anderen Dialkylsulfoxiden die α -Spaltung zum Alkylsulfinylkation und Alkylradikal nicht der energetisch günstigste Zerfall, sondern die Ausbildung eines Sulfensäureions und eines Alkens. Verglichen mit über 40 kcal/Mol für die α -Spaltung von Methylalkylsulfoxidionen in Methylsulfinylkation und Alkylradikale wird für die Spaltung in Sulfensäureionen und Alkene eine offenbar vom entstandenen Alken abhängige, viel niedrigere Dissoziationsenergie von 25 kcal/Mol (wenn Äthylen gebildet wird) oder etwa 15 kcal/Mol (wenn Propen entsteht) beobachtet. Diese Werte nun sind von derselben Größe wie die Energie, die man für den energetisch günstigsten Zerfallsprozeß in den Ketonen aufbringen muß. Da der präexponentielle Faktor für eine Umlagerungsreaktion im allgemeinen kleiner ist als für einen einfachen Bindungsbruch, findet auch die größere Intensität der Mutterionen in den Sulfoxiden (verglichen mit den Intensitäten der Mutterionen in den entsprechenden Ketonen) ihre Erklärung. Im Methyl-isoamylsulfoxid ist allerdings die Umlagerungsreaktion gegenüber dem einfachen Bindungsbruch energetisch nicht mehr bevorzugt. Daraus resultiert dann eine starke Abnahme der Intensitäten sowohl des Mutterions als auch des Sulfensäureions.

Aus unseren Ergebnissen können schließlich noch die Bildungsenthalpien des CHS^+ - und des CH_3S^+ -Ions abgeleitet werden, die gut mit Literaturwerten übereinstimmen⁵.

Für die thermo- und photolytischen Reaktionen von Dialkylsulfoxiden sind die Dissoziationsener-

gien in den Neutralmolekülen von größtem Interesse. Formal ist die Bestimmung sehr leicht möglich, indem man das Auftrittspotential eines (meist kleinen) Bruchstücks mißt, dessen Ionisierungspotential bereits bekannt ist; im Falle von Dimethylsulfoxid also z. B. das Auftrittspotential des CH_3 -Bruchstücks. Es ist nun jedoch bekannt, daß Auftrittspotentialbestimmungen von Bruchstücken mit einem höheren Ionisierungspotential (verglichen mit demjenigen des gleichzeitig entstehenden Neutralbruchstückes) sich wegen der dabei immer auftretenden Überschußenergien gerade nicht zur Bestimmung thermochemischer Werte eignen (Stevensonsche Regel).

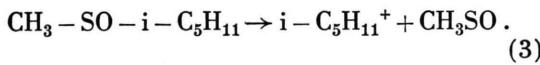
Die Überschußenergie kann in vielen verschiedenen Formen auftreten, aber nur die sogenannte „kinetische Verschiebungsentnergie“ kann im Rahmen der klassischen RRK-Theorie abgeschätzt werden. Die kinetische Verschiebung beruht darauf, daß einem Molekül um so mehr Überschußenergie zugeführt werden muß, je größer die Zahl seiner inneren Freiheitsgrade ist, damit es zu einer vorgegebenen Zeit zerfällt. Für die Überschußenergie, ΔE , erhält man im Rahmen der RRK-Theorie¹⁰

$$\Delta E = E [k(E)/\bar{\nu}]^{1/\alpha(3N-7)}, \quad (2)$$

wobei E die zugeführte innere Energie ($E = \text{AP} - \text{IP}$), $k(E)$ die kleinstmögliche Geschwindigkeitskonstante (damit das Ion noch in der Ionenquelle zerfällt) und $\bar{\nu}$ den Häufigkeitsfaktor für die Reaktion bedeutet. N gibt die Anzahl der Atome im Molekül an und α ist ein empirischer Faktor.

Die kinetische Verschiebungsentnergie tritt also bei allen Fragmentierungsprozessen auf, unabhängig davon, ob der Prozeß der Stevensonschen Regel gehorcht oder nicht, solange der reziproke Wert der minimalen Geschwindigkeitskonstante $k(E)_{\min}$ größer als die Verweilzeit des Ions in der Ionenquelle ist. Gehorcht ein Prozeß der Stevensonschen Regel, so wird im allgemeinen angenommen, daß alle Arten von Überschußenergien, also auch die kinetische Verschiebungsentnergie, vernachlässigt werden können. Dies wird um so besser gelten, je geringer E ist.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Alkylmethylsulfoxiden erfüllt nur der Prozeß (3) im Methylisoamylsulfoxid die gestellte Anforderung.



Aus zwei Gründen ist aber gerade die aus dieser Reaktion ermittelte Bildungsenthalpie des Methylsulfinylradikals mit -4 kcal/Mol mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Erstens ist die Bildungsenthalpie des Isoamylions nicht bekannt; wir haben aufgrund der Werte für die isomeren $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ -Ionen einen Wert von 170 kcal/Mol abgeschätzt⁵. Zweitens ist der experimentelle Auftrittspotentialwert mit einem größeren als sonst üblichen Fehler behaftet, da das Methylisoamylsulfoxid bei unserer Ionenquellentemperatur bereits Zersetzungstendenzen zeigt, was sich des öfteren in einem starken tailing der Ionenausbeutekurve des $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ äußerte.

Zu den Auftrittspotentialen für $m/e = 15$ (CH_3 aus Dimethylsulfoxid), $m/e = 29$ (C_2H_5^+ aus Methyläthylsulfoxid) und $m/e = 43$ ($i\text{C}_3\text{H}_7^+$ aus Methylisopropylsulfoxid) ist festzuhalten, daß die Alkyliationen nicht aus einem sekundären Zerfallsprozeß entstanden sein können, sondern aus einer einfachen α -Spaltung des Mutterions stammen. Zur Abschätzung der kinetischen Überschußenergie nach Gl. (2) wurde ein α -Wert von 0,3 angenommen¹¹, für $\bar{\nu}$ die C – S-Schwingungsfrequenz eingesetzt, während sich $k(E)$ aus unserer experimentellen Anordnung zu $2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ergibt. Damit erniedrigen sich die in Tab. 1 angegebenen Bildungsenthalpienwerte für das Methansulfinylradikal von 11 kcal/Mol auf 7 kcal/Mol , von $12,5 \text{ kcal/Mol}$ auf 6 kcal/Mol und von 8 kcal/Mol auf 1 kcal/Mol . Wir glauben daher, für die Bildungsenthalpie des Methansulfinylradikals unter Berücksichtigung der kinetischen Verschiebung und der Standardabweichung unserer Messungen einen Wert von $\Delta H^\ddagger(\text{CH}_3\text{SO}) = 0 \pm 7 \text{ kcal/Mol}$ angeben zu können. Für das Äthan- und Propan-sulfinylion erhält man -13 kcal/Mol bzw. -6 kcal/Mol anstelle von $+10 \text{ kcal/Mol}$ bzw. $+19 \text{ kcal/Mol}$. Mit diesen Werten ergibt sich für die Dissoziationsenergie der C – S-Bindung in Dialkylsulfoxiden ein Wert von $66 \pm 7 \text{ kcal/Mol}$, wenn man den offensichtlich zu niedrigen Wert für das Diäthylsulfoxid außer Betracht läßt.

Wir danken Frau M. Topp für die kompetente Durchführung der Messungen. Einer von uns (K. G.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeiten.

- ¹ a) K. Gollnick u. H.-U. Stracke, Tetrahedron Letters **1971**, 203; b) K. Gollnick u. H.-U. Stracke, Tetrahedron Letters **1971**, 207; c) K. Gollnick u. H.-U. Stracke, Pure Appl. Chem. **33**, 217 [1973]; d) H.-U. Stracke, Dissertation, Univ. Bochum, 1971.
- ² a) H. Mackle u. P. A. G. O'Hare, Tetrahedron **19**, 961 [1963]; b) H. Mackle u. P. A. G. O'Hare, Trans. Faraday Soc. **57**, 2119 [1961].
- ³ T. F. Palmer u. F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4661 [1962].
- ⁴ R. Smakman u. Th. J. de Boer, Org. Mass. Spectrom. **3**, 1561 [1970].
- ⁵ J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl u. F. H. Field, Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, NSRDS—NBS 26 (1969).
- ⁶ H. Bock u. B. Solouki, Angew. Chemie **84**, 436 [1972].
- ⁷ J. C. Blais, M. Cottin u. B. Gitton, J. Chim. Phys. **66**, 1475 [1970].
- ⁸ K. Gollnick u. F. Steffen, unveröffentlicht.
- ⁹ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1961, Bd. II, T. 4, S. 18.
- ¹⁰ P. Potzinger u. G. von Bünau, Ber. Bunsenges. **73**, 466 [1969].
- ¹¹ R. W. Kiser, Introduction to Mass Spectrometry and its Applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965, S. 141.