

MASSENSPEKTROSKOPISCHE FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN

VI*—PRODUKTSTABILITÄT ODER 'LOKALISIERTE LADUNG' ALS KONZEPT ZUR DEUTUNG DER BRUCHSTÜCKBILDUNG?

H. BUDZIKIEWICZ und R. PESCH

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, 5 Köln 1, Zülpicher Str. 47,
Germany

(Received 24 April 1974; accepted 5 June 1974)

Abstract—By using alkyl amines ω -substituted with a second functional group (O, S, Se) it is shown that charge migration after ionisation below the ionisation potential of primary amines towards the N atom (which finally results in the formation of $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$) does not occur via the σ -bonds, but by special interactions of the functional groups. In addition, the fragmentation behaviour of simple methyl alkyl selenides is described.

Zusammenfassung—An Hand von Alkylaminen, die ω -ständig eine zweite funktionelle Gruppe (O, S, Se) tragen, wird gezeigt, daß bei Ionisierung unterhalb des Ionisierungspotentials primärer Amine Ladungswanderung zum N, die schließlich zur Bildung von $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ führt, nicht generell über die σ -Bindungen, sondern über spezielle Mechanismen erfolgen kann. Zusätzlich wird das Fragmentierungsverhalten einfacher Methyl-alkyl-selenide beschrieben.

Es ist eine bekannte Beobachtung, daß die Anwesenheit von Heteroatomen in organischen Verbindungen das Fragmentierungsverhalten entscheidend beeinflusst, ja daß die Bildung der wichtigsten Fragmente durch das Heteroatom bedingt ist. Um dieses Phänomen zu erklären und um darüberhinaus eine Basis für Zerfalls-voraussagen—eine Voraussetzung für fundierte Strukturermittlung mittels Massenspektren—zu schaffen, ist eine Reihe theoretischer, empirischer und semiempirischer Ansätze entwickelt worden. Allen theoretischen Ansätzen † ist gemeinsam, daß sie auf eine Reihe nicht bewiesener Primärannahmen (Ionenstrukturen, Energieverteilung) zurückgreifen müssen, daß sie mit empirischen Parametern arbeiten und vor allem, daß der rechnerische Aufwand eine Anwendung auf komplizierte Moleküle kaum oder nicht zuläßt (bezüglich der für diese Arbeit relevanten Untersuchungen an Äthylamin s. Lit. 5, 7 und 8).

Zum Unterschied davon haben die beiden folgenden Konzepte—insbesondere in Hinblick auf kompliziertere Moleküle—sowohl für eine Rationalisierung der wichtigsten Fragmentierungsprozesse als auch für qualitative Voraussagen praktische Bedeutung erlangt.

(1) Bereits von früheren Autoren zur Voraussage von Massenspektren mitherangezogen^{9,10} wird besonders von Bentley und Johnstone das Argument vorgebracht,^{4,11} daß sich die relative Wahrscheinlichkeit, mit der konkurrierende Fragmentierungsreaktionen ablaufen, aus den Bildungsenthalpien der Spaltprodukte (Ion und Neutralteilchen) ergibt, d.h., daß die am wenigsten endotherme Reaktion bevorzugt abläuft.

* Für V. Mitteilung, siehe Lit. 1.

† Quasi-Gleichgewichts-Theorie: Anwendbarkeit auf Verbindungen mit Heteroatomen;^{2,3} bzgl. der Vorausberechnung von Massenspektren.^{4,5} Verfahren nach Hirota *et al.* Bzgl. Literatur und Kritik.⁵ Verfahren nach Lorquet *et al.*⁵ MO-Berechnungen: eine kritische Übersicht findet sich in Lit. 4; vergl. auch Lit. 6 sowie Lit. in 5.

Neben der notwendigen Kenntnis der Struktur der Spaltprodukte ist Voraussetzung für derartige Berechnungen,⁴ daß die Aktivierungsenergie für die Rückreaktionen sowie Überschußenergien vernachlässigbar klein oder zumindest vergleichbar sind. Nicht berücksichtigt wird dabei der mögliche weitere Zerfall von primären Spaltprodukten sowie die Bedeutung entropischer Faktoren (Umlagerungsreaktionen). Eine, wenn auch nicht prinzipielle Schwierigkeit liegt darin, daß bei komplizierteren Molekülen die notwendigen thermodynamischen Daten nicht vorliegen (diese aus Ionisierungs-(IP) und Aufttrittspotentialen (AP) zu berechnen, wäre ein Zirkelschluß). Brauchbare Ergebnisse sind am ehesten bei konkurrierenden Reaktionen zu erwarten, die nach gleichem Mechanismus ablaufen, sowie für Voraussagen, welches Spaltprodukt bevorzugt die positive Ladung tragen wird (Audier's Regel). Als Illustration diene Tabelle 1, in der die relevanten Daten für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ zusammengestellt sind.

TABELLE 1. MASSENSPEKTRENDATEN VON ÄTHYLAMIN

<i>m/e</i>	Ion ^{a,c}	Neutralteilchen ^{a,c}	rel.		Ion	$\Delta H_f(\text{eV})^b$	
			Int. ^d	AP(eV) ^{a,d}		Neutr.	Σ
15	$[\text{CH}_3]^+$	$\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$	9	$14,0 \pm 0,4$	11,31–11,39	1,51	12,82–12,90
16	$[\text{NH}_2]^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	2	14,6	13,04	1,16	14,20
28	$[\text{CH}_2\text{N}]^+$	m^* aus $[\text{CH}_4\text{N}]^+ \text{H}_2?$	27	15,45			
29	$[\text{CH}_3\text{N}]^+$?	7	$13,5 \pm 0,2$	9,46–9,94	1,74	11,20–11,68
	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$	$\text{NH}_2\cdot$		$13,5 \pm 0,2$			
30	$[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$	$\text{CH}_3\cdot$	100	$10,2 \pm 0,1$	8,28	1,48	9,76
31	$[\text{CH}_5\text{N}]^+$	$\text{CH}_2?$	2	$11,2 \pm 0,2$			
44	$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}_2]^+$	$\text{H}\cdot m^*$ aus $[\text{M}]^+$	18	11,96	9,22	2,25	11,46
45	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{M}]^+$	13	$9,18 \pm 0,02$	8,68	—	8,68

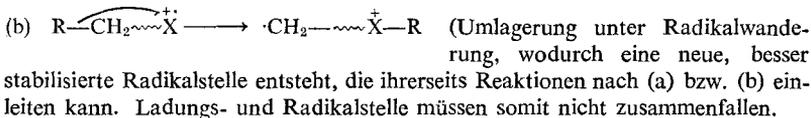
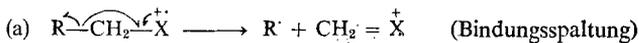
^a Die angegebenen Strukturen wurden für die Berechnung der ΔH_f -Werte verwendet.

^b Die Werte stammen aus Lit. 20 sowie den Tabellen^{21–23} (daher einige Bereichsangaben). In Lit. 20 sind auch die Bindungsenergien für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (C—C, 3,4 eV, C—N 3,3 eV) angegeben. $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = -0,50$ eV

^c Siehe Lit. 20.

^d Siehe Lit. 19.

(2) Am umstrittensten wohl ist das Konzept der lokalisierten Ladung bzw. Radikalstelle. Es geht davon aus, daß eine Radikalstelle im Molekül Reaktionen auslöst, die zu einem Folge-Ion mit gepaarten Elektronen führen:



Für monofunktionelle Verbindungen wird dabei angenommen, daß entweder bevorzugt ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital entfernt wird (Aromat, einsames Elektronenpaar eines Heteroatoms), bzw. daß elektronisch höher angeregte Ionen (die über dem IP entstehen können) rasch in diesen Zustand übergehen. Bei polyfunktionellen Verbindungen, bei denen Fragmentierung in unterschiedlichem

Maß von den verschiedenen Funktionen ausgeht,¹² sind ursprünglich kanonische Grenzformen von unterschiedlicher Bedeutung als fragmentierende Zustände des Ions formuliert worden,¹³ während eine modernere Interpretation von unterschiedlich elektronisch angeregten Zuständen spricht.⁵

Dieses Konzept, das in der Praxis weitestgehende (mit unter zu weit gehende) Anwendung gefunden hat, da es in einem bestimmten Umfang qualitative und semi-quantitative Voraussagen über den Zerfall (einschl. Umlagerungsreaktionen) selbst komplizierter Moleküle gestattet, ist von einer Reihe von Autoren aus theoretischen Gründen angegriffen worden,^{4,5,11} während insbesondere Howe und Williams versuchen, es mit der Quasigleichgewichtstheorie in Einklang zu bringen.^{3,14}

Argumente für dieses Konzept sowie Diskussionen von sich daraus ergebenden Problemen (Ladungswanderungen in Ionen, quasithermische Zerfälle) sind a.a.O. behandelt worden^{1,15,16} und sollen hier nicht erneut vorgebracht werden.

Eine bedeutende Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Untersuchung bifunktioneller Verbindungen,¹⁶ und insbesondere die Beobachtungen bei Methionin und Selenomethionin sind für und gegen das Konzept der lokalisierten Ladung ins Feld geführt worden. Die Argumentation stützt sich dabei nur auf eben diese beiden Verbindungen und überdies auf unterschiedliche Reaktionen (Bildung von $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}]^+$ bzw. $[\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]^+$ und Verlust von $\cdot\text{COOH}$ aus $[\text{M}]^+$, vergl. unten). Wir haben daher eine Reihe von bifunktionellen Alkanen untersucht, bei denen eine Aminofunktion einem O, S oder Se gegenübergestellt und gleichzeitig die Kettenlänge variiert wird, um Wechselwirkungen der Heteroatome,^{12,17} die einfache Bindungsspaltungen vortäuschen könnten, als solche zu erkennen.

Das Fragmentierungsverhalten von Aminen, Äthern und Thioäthern ist eingehend untersucht worden,¹⁸ insbesondere das von Äthylamin^{19,20} (vergl. auch Lit. 5, 7 und 8 sowie Tabelle 1). Wir haben jedoch mehrere IP und AP von monofunktionellen Verbindungen neu bestimmt (s. Tabelle 2), um Vergleichswerte für die unten besprochenen bifunktionellen Verbindungen unter gleichen experimentellen Bedingungen

TABELLE 2. IONISATIONS- UND AUFTRIITSPOTENTIALE VON MONOFUNKTIONALISIERTEN ALKANEN^a

Verbindung	IP	AP	
<i>n</i> -Propylamin	9,1 ± 0,1	$[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$	9,7 ± 0,2
<i>N,N</i> -Dimethylpropylamin	8,2 ± 0,1	$[\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$	8,5 ± 0,2
Methyl- <i>n</i> -propyläther	9,6 ± 0,1	$[\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2]$	10,3 ± 0,2
Methyl- <i>n</i> -propylsulfid ^b	8,55 ± 0,1	$[\text{CH}_3\overset{+}{\text{S}}=\text{CH}_2]$	10,6 ± 0,2
Methyl- <i>n</i> -propylselenid	8,3 ± 0,1		

^a Vergl. auch Lit. 25.

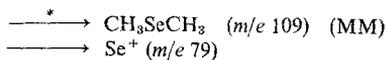
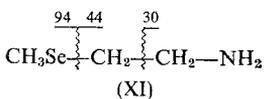
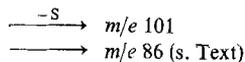
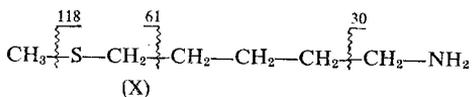
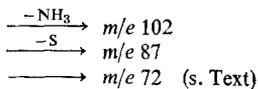
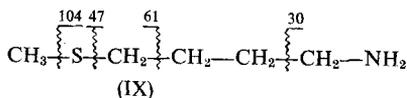
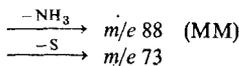
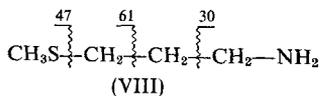
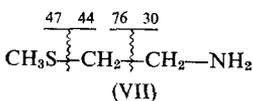
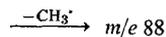
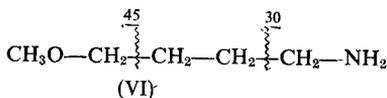
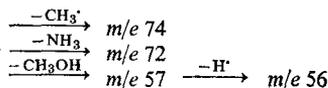
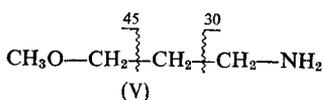
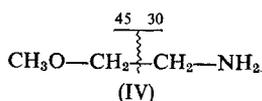
^b s. hierzu Lit. 26, dessen Tabelle 2 für sich spricht, und Lit. 38.

zu erhalten. Da über Selenverbindungen keine systematischen Untersuchungen vorliegen, sind die Massenspektren einiger Selenoäther in Tabelle 3 zusammengefaßt.

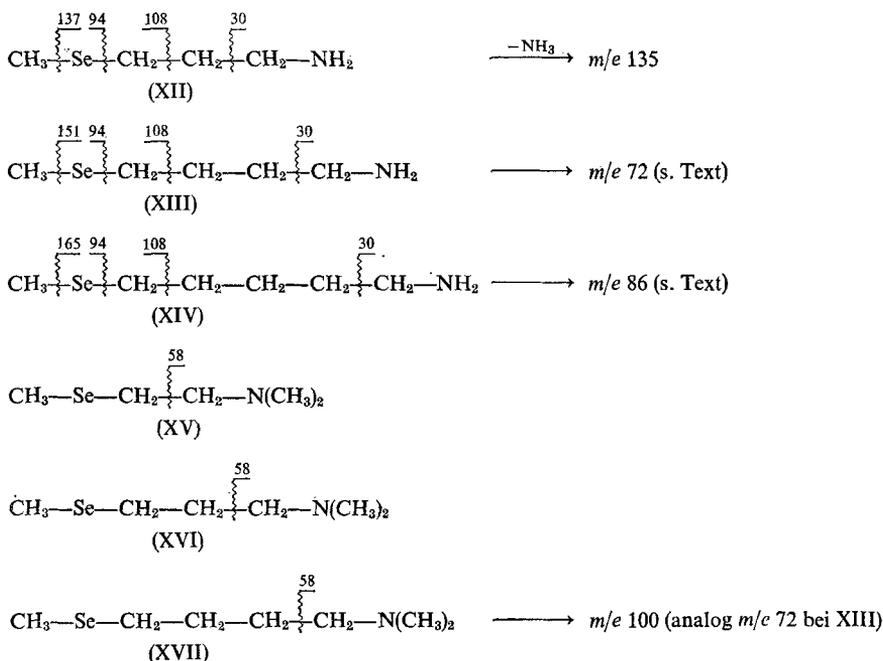
Die Massenspektren von Methyl-äthyl-selenid (I), Methyl-*n*-propyl-selenid (II) und Methyl-*n*-butyl-selenid (III) zeigen, daß im Gegensatz zu den analogen aliphatischen Äthern und Thioäthern α -Spaltung kein bevorzugter Prozeß ist. Der Grund dafür dürfte darin liegen, daß Selen keine Doppelbindungen und somit kein stabiles

TABELLE 3. MASSENSPEKTREN VON METHYL-ÄTHYL-SELENID (I), METHYL-*n*-PROPYL-SELENID (II) UND METHYL-*n*-BUTYL-SELENID (III) (100 eV, QUELLENTEMP. 200 °C, PROBENTEMP. 15 °C, DIREKTEINLASS; SUMME DER SE-ISOTOPE = 79 U GESETZT)

<i>m/e</i>	I	II	II	<i>m/e</i>	I	II	III
27	15	29	40	79	25	16	8
29	12	—	61	80	10	6	5
39	—	27	30	81	—	2	3
41	5	52	94	82	—	2	2
43	—	42	—	94	28	40	64
50	—	—	2	95	100	100	100
51	—	—	3	106	—	3	5
52	—	—	1	108	31	26	35
53	—	—	6	122	—	5	16
54	—	—	1	123	60	—	—
55	—	—	23	136	—	—	5
56	—	—	38	137	—	55	—
57	—	—	60	151	—	—	65



SCHEMA 1.



SCHEMA 1. (Forts.). Zerfallsprozesse der besprochenen Verbindungen*

* Anmerkungen: MM bedeutet exakte Massenmessung. NH_3 wird in stärkerem Maß nur von den Propanverbindungen verloren. $m/e \ 44$ (β -Spaltung der Amine) ist besonders begünstigt bei VII und XI (leichte Spaltung der C—S- bzw. C—Se-Bindung). Das bei der Bildung von $[\text{CH}_3\text{SeCH}_3]^+$ (aus XI) umgelagerte H-Atom stammt, wie D-Markierung zeigt aus der NH_2 -Gruppe; dementsprechend fehlt dieses Fragment bei XV. Auf die Bildung von Kohlenwasserstofffragmenten wird, da keine entsprechenden D-Markierungen vorliegen, nicht näher eingegangen.

$[\text{CH}_3\text{Se}^+\text{=CH}_2]$ -Ion ausbilden kann. Für den Basispeak ist stets CH_3SeH verantwortlich, daneben ist die homologe Reihe $[\text{CH}_3\text{Se}]^+$, $[\text{CH}_3\text{SeCH}_2]^+$... mit abnehmender Intensität sowie $[\text{Se}]^+$ zu erkennen. Den unteren Bereich des Spektrums beherrschen Kohlenwasserstofffragmente (vergl. Lit. 24). Auch bei den Verbindungen XI bis XVII (s. Schema 1) fehlen Ionen der Zusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}]^+$ ($[\text{CH}_3\text{—Se}^+\text{=CH}_2]$, $m/e \ 108$) entweder praktisch vollkommen oder haben nur geringe Intensität (s. Tabelle 5), während die analogen Aminfragmente ($[\text{CH}_2\text{=NH}_2]^+$, $m/e \ 30$; $[\text{CH}_2\text{=N}(\text{CH}_3)_2]^+$, $m/e \ 58$) für den Basispeak verantwortlich sind. Insofern bestätigen diese Verbindungen die Schlußfolgerungen von Bentley *et al.*,¹¹ daß die bei Selenomethionin beobachteten Intensitäten der Ionen $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}]^+$ und $[\text{M—COOH}]^+$ nicht als Stütze für das Konzept der lokalisierten Ladungen herangezogen werden können,^{25,27} da bei XI bis XIV, wäre die frühere Argumentation^{25,27} richtig, $m/e \ 108$ intensiver als $m/e \ 30$ sein müßte.

In Tabelle 4 sind IP's und AP's der Verbindungen IV bis XIV zusammengestellt. Vergleich mit Tabelle 3 bestätigt die frühere Beobachtung, daß das IP einer polyfunktionellen Verbindung durch die am leichtesten ionisierbare Gruppe bestimmt wird,^{25,28} d.h. für die Aminoäther durch N, für die S- und Se-Verbindungen durch diese Atome.

TABELLE 4. IONISIERUNGSPOTENTIALE DER VERBINDUNGEN IV BIS XIV UND ERSCHEINUNGSPOTENTIALE DER IONEN m/e 30 UND m/e 86

Verbindung	IP (eV)	AP m/e 30 (eV)	AP m/e 86 (eV)
(IV)	9,0 ± 0,2	9,45 ± 0,2	
(V)	8,95 ± 0,2	9,5 ± 0,2	
(VI)	— ^a	9,6 ± 0,2	
(VII)	8,45 ± 0,1	8,9 ± 0,2	
(VIII)	8,47 ± 0,1	9,7 ± 0,2	
(IX)	8,45 ± 0,1	8,4 ± 0,2	
(X)	8,48 ± 0,1	10,1 ± 0,2	8,48 ± 0,2
(XI)	8,35 ± 0,1	9,8 ± 0,2	
(XII)	8,3 ± 0,1	9,5 ± 0,2	
(XIII)	8,27 ± 0,1	8,3 ± 0,2	
(XIV)	8,25 ± 0,1	9,95 ± 0,2	8,2 ± 0,2

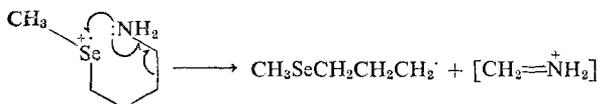
^a Die Intensität des $[M]^+$ -Peaks war zu gering für eine genaue Messung.

Der Interpretation der gemessenen AP's müssen die folgenden Überlegungen vorangestellt werden: (1) Hängt die Wahrscheinlichkeit der Bruchstückbildung nur von der Stabilität der Spaltprodukte—Ion und Neutralteil—ab (ist somit die Ladung im Molekülion frei beweglich), so ist für die Bildung von $[CH_2=NH_2]^+$ (m/e 30) für die einzelnen homologen Reihen (IV bis VI, VII bis X, XI bis XIV) ein konstantes AP oder eine monotone Änderung zu erwarten, oder es sollte, wenn ab einer bestimmten Kettenlänge der Fragmentierungsmechanismus sich ändert (z.B. Struktur des Neutralteils), derselbe Effekt bei allen analogen Verbindungen auftreten. Ein AP von $[CH_2=NH_2]^+$ unter dem IP primärer Amine wäre (unter Beachtung von Stevenson's Regel) möglich, wenn das Neutralteilchen eine entsprechend niedrige Bildungsenthalpie besitzt. (2) Ist die Ladung im Molekülion streng am Ort primärer Ionisierung fixiert, so darf das AP von $[CH_2=NH_2]^+$ nicht unter dem IP primärer Amine liegen, da die Bildung dieses Bruchstückes erst nach Ionisierung der NH_2 -Gruppe erfolgen könnte. Dies ist nicht der Fall, wenn die Ladung im Molekül-Ion zu wandern vermag. Ist eine solche Ladungswanderung über σ -Bindungen hinweg möglich,^{29,30} so ist wieder eine monotone Änderung des AP von $[CH_2=NH_2]^+$ mit zunehmender Kettenlänge zu erwarten. Kann die Ladung vom Ort primärer Ionisierung jedoch (nur) durch besondere Mechanismen wandern³¹ (z.B. durch direkte Wechselwirkung zweier funktioneller Gruppen), so ist innerhalb homologer Reihen eine unstetige Änderung der AP's möglich.

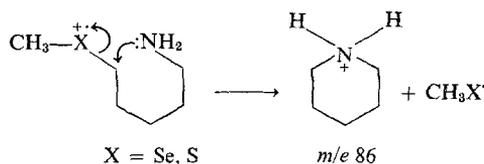
Bei den Aminoäthern IV bis VI bestimmt die Aminofunktion die IP's; die AP's für $[CH_2=NH_2]^+$ (m/e 30) liegen über den IP's primärer Amine und zeigen keine Besonderheiten.

Bei den Selenoäthern XI und XII entsprechen die AP's von $[CH_2=NH_2]^+$ (m/e 30) den bei *n*-Propylamin sowie den Äthern IV bis VI beobachteten und liegen somit über dem IP primärer Amine. Bei XIII ist das AP praktisch gleich dem IP dieser Verbindung und damit etwa 0,8 eV unter dem IP primärer Amine. Eine Erklärung hierfür wäre eine besonders hohe Stabilität des Neutralteils, z.B. eine cyclische Struktur oder die Bildung von $CH_3SeCH_2 \cdot + CH_2=CH_2$ (vergl. unten). Trifft diese Erklärung allein zu, dann sollte bei den analogen O- und S-Verbindungen der gleiche Effekt (Erniedrigung des AP) (s.u.) beobachtet werden; dies ist jedoch nur bei der

S-Verbindung IX, bei der analog primäre Ionisation am S-Atom eintritt, der Fall. Gegen eine solche Interpretation spricht auch, daß bei X und XIV die AP's von $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ wieder entsprechend höher liegen. Die experimentellen Ergebnisse bei IX und XIII weisen vielmehr darauf hin, daß hier eine Kettenlänge erreicht ist, die eine Wechselwirkung zwischen Se bzw. S und N erlaubt, sodaß synchron mit der Bildung von $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ Übertragung der positiven Ladung durch den Raum erfolgen kann.

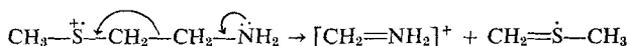


Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Ionenstromkurve (I gegen E) für $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ (m/e 30) bei XIII einen bedeutend flacheren Anstieg als bei XI zeigt und überdies einen Knick aufweist, sodaß bei höheren Energien die Kurven für XI und XIII wieder parallel verlaufen. Dies entspricht einem Prozeß mit niedriger Anregungsenergie und kleinem Wahrscheinlichkeitsfaktor, zu dem bei höherer Energie der normale Zerfallsprozeß ($[\text{R}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2] \rightarrow \text{R} \cdot + [\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$) in Konkurrenz tritt. Dementsprechend ist auch nur bei XIII m/e 30 bei nom. 15 eV noch der Basispeak.* Analoges gilt für IX. Bei X und XIV liegen die AP's für $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ (m/e 30) wieder hoch (etwas höher als die Reihe IV bis VI erwarten ließe, was wohl auf eine kompetitive Verschiebung³² zurückzuführen ist), dafür liegt das AP m/e 86 nun in der Höhe des jeweiligen IP's. Wechselwirkung der beiden funktionellen Gruppen könnte hier—gleichfalls über einen sechsgliedrigen Übergangszustand—durch eine $\text{S}_{\text{N}1}$ -Reaktion¹⁷ zustandekommen.

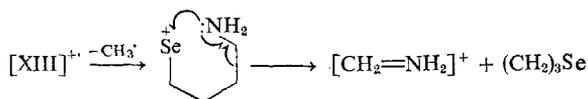


Ein solcher $\text{S}_{\text{N}1}$ -Prozeß führt bei IX und XIII zu einem Ion der Masse m/e 72 (Fünfring); wegen der größeren Ringspannung jedoch ist hier der bevorzugte Zerfall die Bildung von $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$.

Gleichfalls aus der Reihe—und zwar unter das IP primärer Amine—fällt das AP für $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ (m/e 30) bei VII, was wieder durch eine mit der Bruchstückbildung verbundene Ladungswanderung erklärt werden kann (vergl. Lit. 16):



* Wahrscheinlich wird $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ (m/e 30) noch auf einem dritten Weg gebildet, u.zw.



Ein m^* konnte aus apparativ bedingten Gründen zwar nicht bei XIII, wohl aber für $[\text{M} - \text{CH}_3]^+ \rightarrow [\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ bei XVII nachgewiesen werden.

TABELLE 5. MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN IV BIS XVII, (QUELLENTEMP. 200 °C, PROBENTEMP.

<i>m/e</i>	(IV)	(V)	(VI)	(VII)		(VIII)		(IX)		(X)	
	eV 100	100	100	100	15	100	15	100	15	100	15
30	100	100	100	100	100	100	61	100	68	100	17
39		1	1			4		5		5,5	
40			1	2				1			
41	1	5	5	2		10	2,5	10		13	
42	8	5	6	7		4		6		4	
43	3	4	11	14	28	2		21	16	3	
44	5	5	3	2,0	2	6	5	5	2	5	
45	20	21	12	6	1	12	1	13	15	3	
46				8	1	5	2	2		5	
47				1	1	10	2	5		3,5	
48						5	5	6	5	2,5	
49						3		4	2		
53											
54						1			2		
55			1			1		6	3	6	
56		12	1			25	23	5	2	28	8,5
57		8				28	67	3	2	2	
58		2	4			4	4	1	1	6	6
59		4				3		2	1	3	2
60						1					
61				10	1,5	15	5	21	13	20	4
62				20	40						
67										55	
68										75	7
69										75	3,5
70			4					5	2		
71			4	5				2	2		
72			42	2				25	57	2	2,5
73			2	3		15	21	4	10	1,5	
74			8			2		6	7	1,5	
75	3					4	4	4	2	2	
79											
80											
81											
84										2	
86										50	100
87			20					19	26		
88						30	100				
89		3									
90						2	7				
91				36	98						
92											
93											
94											
95											
98											
100											1,5
101										85	6,5
102								8	20		
103			1							4	4
104								13	38		

TABELLE 5. (Forts.).

m/e	eV (IV)		(V)	(VI)	(VII)		(VIII)		(IX)		(X)	
	100	100	100	100	100	15	100	15	100	15	100	15
105							35	93				
106												
108												
109												
116											1,5	3,5
118											2	4
119									45	100		
120												
121												
122												
133											3	11
134												
135												
136												
137												
138												
148												
150												
151												
152												
165												
166												
179												
180												
194												

- (IV) 1-Amino-2-methoxyäthan.
(V) 1-Amino-3-methoxypropan.
(VI) 1-Amino-4-methoxybutan.
(VII) 1-Amino-2-methylthioäthan.
(VIII) 1-Amino-3-methylthiopropan.
(IX) 1-Amino-4-methylthiobutan.
(X) 1-Amino-5-methylthiopentan.

Dieser Prozeß ist bei XI offensichtlich nicht möglich, was seine Erklärung darin findet, daß Se keine Doppelbindungen ausbilden kann (dies kommt z.B. in den Massenspektren im Unterschied der Intensitäten von $[C_2H_5X]^+$ bei Methyl-alkylsulfiden und -seleniden, s.o., zum Ausdruck). Die Möglichkeit, die Erniedrigung des AP von m/e 30 bei VII auf eine induktive Stabilisierung des Alkylradikals durch das benachbarte Heteroatom— CH_2SCH_3 —zu erklären, entfällt, da ein analoger Effekt weder bei IV noch bei XI beobachtet wird (vergl. unten).

Für die hier angestrebten Untersuchungen hat sich die Kombination — NH_2 — —Se— gut bewährt, da die N-Funktion das höhere IP aufweist, aber zu gut stabilisierten Ionen führt, während Se-Äther das niedrigere IP besitzen, das Se-Atom Fragmente jedoch schlecht stabilisiert (s.o.). Unterhalb des IP primärer Amine erfolgt Ionisierung am Se und die Fragmentierung geht auch von dieser Stelle aus (s.u.). Die stabilen N-Fragmente bilden sich bei diesen niedrigen Energien nur bei Verbindungen, bei denen die Kette so lang geworden ist, daß eine direkte Wechselwirkung

(XI)		(XII)		(XIII)		(XIV)		(XV)	(XVI)	(XVII)	m/e
100	15	100	15	100	15	100	15	100	100	100 eV	
											105
		5				4					106
		10		2	2	8,5		1	3	4	108
80											109
											116
											118
											119
		7	2						1		120
						1,5					121
		5	2					2	1	1	122
											133
				3	6						134
		4									135
									1		136
		16	54								137
60	100										138
							4				140
						6,5	5,5				150
				2	5						151
		22	100								152
						1,5	2		4		165
				10	20			24			166
											179
						4	9		10		180
										9	194

(XI) 1-Amino-2-methylselenoäthan.

(XII) 1-Amino-3-methylselenopropan.

(XIII) 1-Amino-4-methylselenobutan.

(XIV) 1-Amino-5-methylselenopentan.

(XV) 1-Dimethylamino-2-methylselenoäthan.

(XVI) 1-Dimethylamino-3-methylselenopropan.

(XVII) 1-Dimethylamino-4-methylselenobutan.

zwischen den Heteroatomen und damit Ladungsübertragung stattfinden kann. Solche Prozesse sind durch einen kleinen Wahrscheinlichkeitsfaktor gekennzeichnet. Dementsprechend verliert auch die Bildung von m/e 86 aus XIV (bei nom. 15 eV der Basispeak) im 100 eV-Spektrum an Bedeutung gegenüber m/e 30 (bei höheren Energien durch einfache Bindungsspaltung von N ausgehend möglich, s.o.).

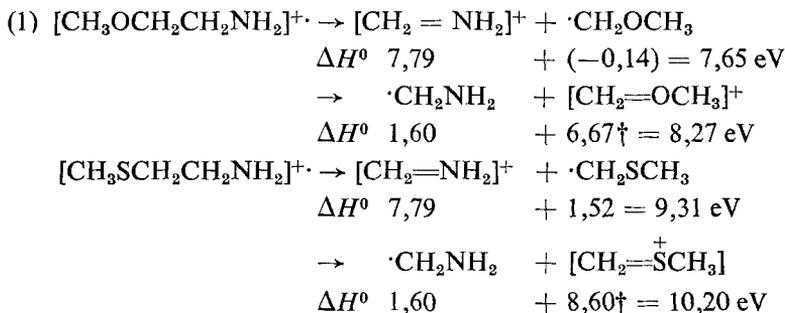
Von besonderem Interesse unter den S-Verbindungen ist VII, ein Beispiel dafür, daß Ladungswanderung auch dann möglich ist, wenn im *Übergangszustand* die beiden potentiellen Ladungszentren miteinander über eine Art konjugiertes System in Wechselwirkung treten können*—was bei VIII nicht mehr möglich ist.

Es ist natürlich verlockend, eine Energiebilanz für die einzelnen Reaktionen aufzustellen. Um möglichst konsistente Werte zu erhalten, wurde für $\Delta H^0([\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+)$ nicht der von Collin bestimmte Wert (8,28 eV, s. Tabelle 1), sondern der aus Tabelle 2 berechnete (7,79 eV) verwendet. Ebenso wurden die ΔH^0 -Werte für

* Auf diesen Spezialfall soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Moleküle und neutrale Fragmente durch Inkrementrechnung nach Franklin³³ bestimmt, die—soweit überprüfbar—recht verlässliche Werte liefert.*

Die beiden folgenden Berechnungen sollen—da im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Interesse—kurz diskutiert werden.



In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wird bevorzugt $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ gebildet. Analoge Rechnungen sind auch für die höheren Homologen möglich.

(2) Auf die prinzipiellen Schwierigkeit bei der Auswertung der Gleichung

$$\text{AP}[\text{X}]^+ = \Delta H^0[\text{X}]^+ + \Delta H^0(\text{Y}) - \Delta H^0(\text{XY}) + E \quad (1)$$

ist bereits in der Einleitung hingewiesen worden. Zumindest für eine homologe Reihe sollte E (Aktivierungsenergie der Rückreaktion + Überschußenergien) konstant sein oder sich allenfalls monoton ändern und bei Gültigkeit des Hammond-Prinzips³⁷ bei einfachen Bindungsspaltungen die Aktivierungsenergie der Rückreaktion klein sein.

Für



ergibt sich bei Vernachlässigung von E

$$\begin{aligned}
 \text{AP}[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+ &= \Delta H [\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+ + \Delta H^0(\text{CH}_3\text{SCH}_2\cdot) \\
 &\quad - \Delta H^0(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) \\
 &= 7,79 + 1,52 + 0,27 = 9,58 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Derselbe Wert (9,58 eV) wird auch für die AP's der höheren Homologen erhalten, da das Inkrement für eine CH_2 -Gruppe für das zerfallende Molekül und für das gebildete Radikal gleich ist³³ und sich somit aufhebt. Derselbe AP-Wert ergibt sich schließlich—für $E = 0$ —auch für die homologen Reihen $\text{CH}_3\text{Se}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ und $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, da die Inkremente für Se bzw. O bei der Berechnung herausfallen. Er entspricht dem AP primärer Amine (s. Tabelle 2).

Daß die AP's von $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ bei VII, IX und XIII bedeutend niedriger liegen, muß seinen Grund in einem der Terme $\Delta H^0[\text{X}]^+$, $\Delta H^0(\text{Y})$ und E in Gl. (1) haben,

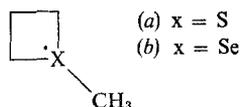
- * $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ber. $-57,4$ kcal, gef. Lit. 34 $-56,8$ kcal
- $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ber. $-19,2$ kcal, gef. Lit. 35 $-19,4$ kcal
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ber. $-12,3$ kcal, gef. Lit. 20 $-11,6$ kcal
- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ber. $-44,5$ kcal, gef. $-57,5 \pm 10,5$ kcal
- $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ ber. $+36,8$ kcal, gef. Lit. 36 $+32,5$ kcal

Herrn Dr. G. Hentze, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen möchten wir für die Bestimmung der Verbrennungswärme von $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($6980 \text{ cal/g} \pm 2\%$) bestens danken.

† Aus den AP's (s. Tabelle 2) für $[\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_2]^+$ und $[\text{CH}_3\text{S}=\text{CH}_2]^+$. In der Literatur finden sich $7,03 \text{ eV}$ (aus $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$)³⁸ und $9,04 \text{ eV}$ (aus $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, AP $10,97 \pm 0,1$).³⁹

wobei man E bei homologen Reihen am ehesten außer Betracht lassen kann. Bei $\Delta H^0(Y)$ ist nur eine indirekte Argumentation möglich, wenn man andere als die durch einfache Bindungsspaltung entstandene Strukturen $\text{CH}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\cdot$ in Erwägung zieht. Daß bei den Äthanderivaten die bessere Radikalstabilisierung in $\text{CH}_3\text{XCH}_2\cdot$ durch den induktiven Effekt des benachbarten Heteroatoms nicht verantwortlich gemacht werden kann, ergibt sich daraus, daß nur VII aus der Reihe fällt (vergl. auch $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, Fußnote S. 872). Ob Orbitalwechselwirkung zwischen dem einsamen Elektron am C und den nichtbindenden Elektron am Heteroatom ($\text{CH}_3\text{—S}=\text{CH}_2$) eine Rolle spielt, ist schwer abzuschätzen, könnte aber die Sonderstellung von VII erklären, da bei O eine Decettaufweitung, bei Se die Ausbildung der Doppelbindung nicht möglich ist.*

Aus dem gleichen Grund läßt sich bei den Butanderivaten nicht die (nach der QET ohnedies unwahrscheinliche) Bildung von $\text{CH}_3\text{XCH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ als Erklärung† heranziehen, da eine AP-Erniedrigung bei VI nicht beobachtet wird (auch ist $\Delta H^0(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot)$ 1,1 eV, $\Delta H^0(\text{CH}_3\text{SCH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 2,1 eV; vergl. auch die Kombinationen von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ mit den in der Fußnote aufgeführten Strukturen für $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$). Allenfalls ließe sich argumentieren, daß die Radikalstrukturen a und b wegen der möglichen Mitwirkung von d -Orbitalen bei S und Se stabiler sind als das entsprechende Oxa-Radikal, dann erhebt sich aber die Frage, warum bei X und XIV, aus denen die entsprechenden weniger gespannten 5-Ring-Radikale entstehen würden, die AP's jeweils um 1,7 eV *höher* als bei IX und XIII liegen (s. Tabelle 4) (man müßte z.B. eine bedeutende kinetische bzw. kompetitive Verschiebung⁴⁸ bedingt durch ein sehr viel flacheres Ansteigen der $\log k/E$ -Kurve für m/e 30 gegenüber m/e 86 annehmen). Verbleibt $\Delta H^0[\text{X}]^+$: Daß aus den einzelnen Verbindungen $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ -Ionen unterschiedlicher Struktur entstehen, braucht wohl nicht



* Berechnung der Bildungsenthalpien für mögliche Strukturen der Neutralteilchen $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}\cdot$ (ΔH^0 C_2H_2 54,2, C_2H_4 12,5, S 53,3, Se 48,4, H_2Se 20,4 kcal,⁴⁹ $\text{SH}\cdot$ 33,4 kcal,⁵⁰ sonst Berechnung nach;³³ der Wert für $\text{SeH}\cdot$, 31,4 kcal, ist der Mittelwert von 35,3 und 27,5 kcal, berechnet aus $\text{D}(\text{H—SeH}) = 67$ und $\text{D}(\text{H—Se}\cdot) = 73$ kcal⁵¹) ergibt

$\text{CH}_3\text{SCH}_2\cdot$	1,52 eV	$\text{CH}_3\text{SeCH}_2\cdot$	
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{S}$	3,36 eV	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{Se}$	3,14 eV
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{SH}\cdot$	2,00 eV	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{SeH}\cdot$	1,91 eV
$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 + \text{SH}\cdot$	3,81 eV	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 + \text{SeH}\cdot$	3,72 eV
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\cdot$	1,21 eV	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se}\cdot$	

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung hervorgeht, hat nur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\cdot$ eine um etwa 0,3 eV niedrigere Bildungsenthalpie als $\text{CH}_3\text{SCH}_2\cdot$, ein Wert, der kaum die beobachtete (extrapolierte) Erniedrigung des AP $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ von 0,6 eV erklärt. Übrigens würde dieselbe Differenz von 0,3 eV auch für alle höheren Homologenpaare $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\cdot$ und $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{S}\cdot$ gelten. Die analoge Se-Reihe ist, da die notwendigen Daten in der Literatur nicht gefunden werden konnten, leider nicht vollständig, doch lassen die vorliegenden ΔH^0 -Werte darauf schließen, daß beim Übergang von S zu Se mit einer Erniedrigung von etwa 0,1 bis 0,2 eV zu rechnen ist. Der bei VII beobachtete niedrige AP $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ -Wert gegenüber XI-fiele dann umso mehr aus der Reihe.

† Die Überlegungen bzgl. einer höheren Stabilität von $\text{CH}_2\text{S}=\text{CH}_2$ entfallen hier, da AP-Erniedrigung in gleicher Weise bei der analogen Se-Verbindung beobachtet wird.

in Betracht gezogen werden.* Als Erklärung könnte sich anbieten, daß $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ aus einer primär am N ionisierten Verbindung mit Überschußenergie entsteht (vergl. hierzu,⁵ die beobachtete Energiedifferenz von $\sim 1,5$ eV erscheint jedoch sehr groß für ein derartig kleines Teilchen), nicht jedoch wenn Ionisierung an einem Zentrum mit niedrigerem IP erfolgt und die Ladung dann während des Fragmentierungsprozesses zum N wandert. Dies setzt aber wieder einen besonderen Mechanismus der Ladungsübertragung voraus, wie er bei VII, IX und XIII diskutiert worden ist, da sonst die Sonderstellung dieser drei Verbindungen nicht erklärlich wäre. Auf alle Fälle bemerkenswert sind die Schwierigkeiten, die sich bei der Vorhersage von Massenspektren aus Energiedaten schon bei einfachen bifunktionellen Verbindungen ergeben.

Die Frage, wie weit diese Ergebnisse Hinweise für die Bedeutung der lokalisierten Ladung bei 100 eV-Spektren geben können, ließe sich nur durch spekulative Überlegungen beantworten. Ein Hinweis soll jedoch gegeben werden. Spiteller¹² hat bei seinen Untersuchungen über bifunktionelle Verbindungen den relativen Einfluß der beiden funktionellen Gruppen in semiquantitativer Weise dadurch charakterisiert, daß er das Verhältnis der Ionenströme der durch die beiden Gruppen induzierten Fragmente bestimmt hat. Tut man dies bei den Verbindungen XI bis XIII sowie XV bis XVII, wobei man Fragmente unbekannter Genese unberücksichtigt läßt, so erhält man die in Tabelle 6 aufgeführten Werte. Obwohl diese Zahlen für sich

TABELLE 6. VERHÄLTNIS DER N- ZU DEN SE-FRAGMENTEN (S. TEXT)

	(XI)	(XII)	(XIII)	(XV)	(XVI)	(XVII)
N/Se	1:1,7	1:1,1	1:0,23	1:0,32	1:0,27	1:0,27

genommen nichts besagen, fällt doch auf, daß der Se-Anteil bei XIII abfällt, nicht jedoch bei XVII: XIII hat die Kettenlänge erreicht, bei der Fragmentierung unter Ladungsübertragung von Se auf N möglich ist. Bei XVII, bei dem die IP's der beiden Funktionen etwa gleich sind (s. Tabelle 3), hat dieser Weg der Bruchstückbildung keine Bedeutung mehr. Dies spricht für eine Ladungslokalisierung (im Sinne niedrig liegender elektronischer Anregungszustände von entsprechender Lebensdauer³) auch beim massenspektroskopischen Zerfall bei höheren Energien.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 731 der Firma Varian MAT gemessen, die metastabilen Ionen nach der Defokussierungsmethode zugeordnet. Die IP- und AP-Bestimmung erfolgte nach der Methode von Winters *et al.*⁴⁷ Zur Aufnahme der Ionenstromkurven wurde der Regler für die Elektronenbeschleunigungsspannung (ein Helipot mit 10 Umdrehungen) mit einem elektronisch geregelten Motor versehen. Die Emission der Kathode betrug während der Messungen 0,05 mA, die Quelltemperatur 150 °C, die Ziehspannung war gleich 0 gesetzt, alle Spalte waren geöffnet. Der Ionenstrom wurde mit einem Schreiber des Typs Kompensograph III der Firma Siemens registriert. Eine Umdrehung des Helipot entsprach einer Änderung der Elektronenbeschleunigungsspannung um 2,964 V. Papiervorschub und Motordrehzahl waren so abgestimmt, daß die Beschleunigungsspannung pro cm Papier um 0,0966 V anstieg. Als Eichsubstanz wurde Benzol (IP 9,25 eV) verwendet. Die zu messende Substanz wurde über den Direkteinlaß, die Eichsubstanz

* Im übrigen ist dargelegt worden, daß $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ die stabilste Anordnung von $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ ist.

über das Referenzinlaßsystem mit einem Druck von je etwa $1,5 \times 10^{-6}$ Torr in die Quelle eingeführt. Zur Gleichgewichtseinstellung in der Ionenquelle wurde eine Zeit von $1\frac{1}{2}$ Stunden als ausreichend angesehen. Die angegebenen Fehlergrenzen sind durch Reihenmessungen empirisch bestimmt. Der Satz der Meßdaten kann somit als konsistent angesehen werden.

Die gaschromatographische Reinigung flüchtiger Verbindungen erfolgte mittels eines Varian Aerograph 1520 B (Säule 20% SE30 60/80 Chromosorb W).

2-Aminoäthan-1-ol, *3-Aminopropan-1-ol*, *2-Dimethylaminoäthan-1-ol* und *3-Dimethylamino-propan-1-ol* sind im Handel erhältlich.

4-Dimethylaminobutan-1-ol wird aus 4-Chlorbutan-1-ol und Dimethylamin nach dem in der Lit. 40 angegebenen Verfahren dargestellt. Kp_{25} 90 °C, Ausb. 66% d.Th.

1-Brom-4-N-phthalimidobutan wird aus 1,4-Dibrombutan und Kaliumphthalimid nach dem in der Lit. 41 angegebenen Verfahren dargestellt, Fp 79 bis 80 °C, Ausb. 59% d.Th.

1-Brom-5-N-phthalimidopentan wird analog dargestellt. Fp 61 bis 62 °C, Ausb. 50% d.Th.

2-Amino-1-bromäthan Hydrobromid (Fp 172 bis 173 °C, Ausb. 77% d.Th.), *3-Amino-1-bromopropan Hydrobromid* (Fp 171 bis 174 °C, Ausb. 64% d.Th.), *2-Dimethylamino-1-bromäthan Hydrobromid* (Fp 192 bis 193 °C, Ausb. 79% d.Th.), *3-Dimethylamino-1-bromopropan Hydrobromid* (Fp 104 bis 107 °C, Ausb. 62% d.Th.) und *4-Dimethylamino-1-bromobutan Hydrobromid* (Fp 114 bis 115 °C, Ausb. 48% d.Th.) wurden nach dem Verfahren von Cortese⁴² und Hansen⁴³ dargestellt.

Dimethyldiselenid wurde nach Lit. 44 erhalten. Kp 156 bis 160 °C, Ausbeute 66% d.Th.

Natrium-methyl-selenid.⁴⁵ 125 g Dimethyldiselenid und 33 g blankes Natrium werden unter Rühren portionsweise abwechselnd in 750 ml siedenden flüssigen Ammoniak eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird noch so viel Natrium (etwa 1 g) zugegeben, bis die Mischung kurze Zeit eine blaue Farbe behält. Aus der entstandenen hellgelben trüben Lösung läßt man unter Schutz gegen Luftzutritt den Ammoniak verdampfen. Der gelblich-weiße Rückstand, der sich schon bei kurzem Luftzutritt rot färbt, wird bei -20 °C aufbewahrt.

Natrium-methyl-sulfid. 96 g Methylmercaptan werden langsam unter Rühren in eine auf -10 °C gekühlte Lösung von 108 g Natriummethanolat in 1000 ml Methanol eingeleitet. Es wird darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 0 °C ansteigt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen. Wegen des widerlichen Geruchs wird der Rückstand nicht weiter aufgearbeitet, sondern bei einer geschätzten Ausbeute von 90% der Gehalt an Natriummethylsulfid rechnerisch ermittelt.

1-Amino-2-methylselenoäthan (XI). Zu einer siedenden Lösung von 5,4 g Natriummethanolat (0,1 Mol) und 11,7 g Natrium-methyl-selenid (0,1 Mol) in 100 ml trockenem Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 20,5 g *1-Amino-2-brom-äthan-Hydrobromid* (0,1 Mol) in 100 ml trockenem Methanol binnen einer halben Stunde zugetropft. Nach dem Abkühlen wird die Mischung samt dem ausgefallenen Natriumbromid in 500 ml kalte verdünnte Natronlauge gegossen und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Phasen werden vereinigt und der Hauptteil des Äthers vorsichtig im Vakuum abgezogen. Es bleibt eine gelbe Lösung zurück. Diese wird nicht weiter aufgearbeitet, sondern das gewünschte Produkt nach Bedarf durch präparative Gaschromatographie rein dargestellt (Säulentemp. 115 °C).

Die Verbindungen *1-Amino-3-methylselenopropan* (XII), *1-Dimethylamino-2-methylselenoäthan* (XV), *1-Dimethylamino-3-methylselenopropan* (XVI) und *1-Dimethylamino-4-methylselenobutan* (XVII) werden analog dargestellt (Säulentemp. 120 bis 175 °C). Die Produkte sind farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten mit eigentümlichem widerwärtigem Geruch.

1-Amino-2-methylthioäthan (VII). Die Verbindung wird wie die analoge Selenverbindungen dargestellt. Nach Zutropfen der Lösung von *1-Amino-2-brom-äthan-Hydrobromid* innerhalb einer Stunde wird noch eine Stunde weiter erhitzt.

1-Amino-3-methylthioopropan (VIII) wird analog dargestellt.

1-Amino-4-methylselenobutan (XIII).⁴⁶ Eine Lösung von 14 g *1-Brom-4-N-phthalimido-butan* und 6,5 g Natrium-methyl-selenid in 50 ml Äthanol wird 2 Stunden erhitzt. Nach Zugabe von 2 g 75% igem Hydrazinhydrat wird weitere 3 Stunden erwärmt. Die gelatinöse Reaktionsmischung wird mit 100 ml verdünnter Salzsäure versetzt und kurz erhitzt. Das ausgefallene Phthalsäurehydrazid wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat eingeengt. Dabei fallen noch kleine Mengen Hydrazid aus, die abfiltriert werden. Das alkalisch gestellte Filtrat wird ausgeäthert, das Produkt jedoch nicht aufgearbeitet, sondern nach Bedarf durch präparative Gaschromatographie rein dargestellt (Säulentemp. 175 °C).

Die Verbindungen 1-Amino-4-methylthiobutan (IX), 1-Amino-5-methylthiopentan (X), 1-Amino-5-methylselenopentan (XIV) und 1-Amino-4-methoxybutan (VI) (Kp. 141 °C, 41% d.Th.) werden auf analoge Weise dargestellt.

Äthyl-methyl-selenid. 10,9 g Äthylbromid und 12,7 g Natrium-methyl-selenid werden in 100 ml Äthanol gegeben. Die Lösung erwärmt sich. Es wird noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, in 500 ml kaltes Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Phase wird getrocknet und die gewünschte Verbindung am Gaschromatographen rein dargestellt (Säulentemp. 110 °C).

Die Verbindungen *Methyl-n-propyl-selenid*, *n-Butyl-methyl-selenid* und *Methyl-n-propyl-sulfid* werden auf analoge Weise dargestellt.

Danksagungen—Der DFG möchten wir für die Zurverfügungstellung des Massenspektrometers mit Datenverarbeitungssystem, dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung bestens danken, desgleichen Herrn Dr. Lorquet, Liège für die Überlassung des Manuskripts von Lit. 5 vor der Veröffentlichung.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Budzikiewicz und M. Linscheid, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 88 (1974) und dort zitierte Literatur.
2. Vergl. auch F. W. McLafferty in A. L. Burlingame (Ed.), *Topics in Organic Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
3. D. H. Williams und I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, London, 1972, Abschn. 2 bis 3.
4. T. W. Bentley und R. A. W. Johnstone, *Advan. Phys. Org. Chem.* **8**, 151 (1970).
5. C. Krier, J. C. Lorquet und A. Berlingin, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 387 (1974).
6. G. Loew, M. Chadwick und D. Smith, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 1241 (1973).
7. J. Collin, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **25**, 520 (1956).
8. K. Hirota, I. Fujita, M. Yamamoto und Y. Niwa, *J. Phys. Chem.* **74**, 410 (1970).
9. K. Biemann, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, New York, 1962.
10. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 24.
11. T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone und F. A. Mellon, *J. Chem. Soc. (B)* **1800** (1971).
12. s.z.B. G. Remberg und G. Spittler, *Chem. Ber.* **103**, 3640 (1970).
13. z.B. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, S.11.
14. I. Howe, *Mass Spectrometry*, The Chemical Society, London, 1971, Bd. 1, S. 82.
15. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 9.
16. H. Budzikiewicz, in Vorbereitung.
17. H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974).
18. Für Literaturzusammenstellungen s. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 297 ff, 227 ff und 280 ff.
19. J. Collin, *Bull. Soc. Chim. Belges* **62**, 411 (1953).
20. J. E. Collin, M. J. Franskin und D. Hyatt, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **36**, 318 (1967).
21. F. H. Field und J. L. Franklin, *Electron-Impact Phenomena*, Academic Press, London 1957.
22. R. W. Kiser, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1965.
23. A. Streitwieser Jr, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1**, 1 (1963).
24. A. M. Duffield, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2920 (1965).
25. H. J. Svec und G. A. Junk, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 790 (1967).
26. B. G. Hobrock und R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **66**, 1648 (1962).
27. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967 S. 13.
28. M. Baldwin, A. Kirkién-Konasiewicz, A. G. Loudon und A. Maccoll, *Chem. Commun.* **574** (1966).
29. A. Mandelbaum und K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2975 (1969).
30. A. Tatematsu, S. Naga, H. Sakurai und H. Nakata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 3450 (1971).
31. Vergl. W. Vetter, W. Meister und W. J. Richter, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 777 (1970).

32. I. Howe, *Mass Spectrometry*, The Chemical Society, London, 1971, Bd. 2, 1973, S. 34.
33. J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949); *J. Chem. Phys.* **21**, 2029 (1953).
34. G. Pilcher, A. S. Tell und D. J. Coleman, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 499 (1964).
35. N. N. Hubland, W. D. Good und G. Waddington, *J. Phys. Chem.* **62**, 614 (1958).
36. J. E. Collin und M. J. Franksin, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **35**, 267 (1966).
37. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
38. A. G. Harrison, A. Ivko und D. Van Raalte, *Can. J. Chem.* **44**, 1625 (1966).
39. B. G. Keyes und A. G. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5671 (1968).
40. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, Bd. 11/1, S. 24 ff.
41. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, Bd. 11/1, S. 82.
42. F. Cortese, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 191 (1936).
43. B. Hansen, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1948 (1962).
44. W. H. H. Günther, *J. Org. Chem.* **31**, 1204 (1966).
45. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, Bd. 9, S. 955.
46. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, Bd. 11/1, S. 96.
47. R. E. Winters, I. H. Collins und W. L. Courchene, *J. Chem. Phys.* **45**, 1931 (1966).
48. I. Howe, *Mass Spectrometry*, The Chemical Society, London, 1973, Bd. 2, S. 34.
49. *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, Bd. 45, 1962.
50. V. H. Dibeler und S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* **49**, 482 (1968).
51. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Gmelin Verl. GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Bd. 10B, 1949.