

Abbaureaktionen mit Elektronen*

Von GERHARD und MARGOT SPITELLER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (BRD)

Abstract

Organic molecules are degraded in the mass spectrometer by electron impact. The degradation reactions proceed stepwise. If the energy content of a molecular ion is sufficient, fragments of low mass are finally obtained. They are usually only of very limited structure specificity. Primary degradation products however often allow the deduction of essential features of the structure. It should therefore be the aim to stop mass spectrometric fragmentation reactions after the first degradation steps. This is possible by recording the spectra of only weakly excited molecules:

The energy need for fragmentation reactions is very different according to the type of component. It is especially low for aliphatic compounds. Their spectra obtained under normal excitation conditions are therefore not characteristic. This can be altered by "individual" treatment of the molecules: If molecules, easily susceptible to degradation, are ionised with electrons of low energy and if at the same time too high thermal excitation of the molecules is avoided, from such compounds too "key fragments" are obtained.

Im allgemeinen wird die Massenspektrometrie den spektroskopischen Methoden zugerechnet, obwohl zwischen ihr und anderen, von Organikern verwendeten spektroskopischen Verfahren, wie der IR-, der UV- und der KMR-Spektroskopie, nur eine Namensverwandtschaft besteht:

Bei der IR-, der UV- und der Kernresonanzspektroskopie werden die Moleküle der Probe meist in Lösung durch elektromagnetische Wellen angeregt. Je nach Art der vorhandenen Atomgruppen und Bindungen wird nur Strahlung bestimmter Energie absorbiert. Durch Messung der Absorptionsenergie erhält man daher Hinweise über vorhandene Gruppen. Nach der Messung kann die Probe unverändert zurückgewonnen werden. Bei diesem Verfahren handelt es sich also um die Erfassung rein physikalischer Vorgänge.

Im Massenspektrometer lassen sich Moleküle nur im Gaszustand untersuchen. Der erforderliche Mindestdampfdruck von 10^{-6} Torr ist allerdings so niedrig, daß er nahezu von allen organischen Verbindungen, mit

	Messung in	Probenrückgewinnung	Messung	
IR	Lösung	ja	Absorptionsenergie	} physikalische Eigenschaften
UV	Lösung	ja	Absorptionsenergie	
KMR	Lösung	ja	Absorptionsenergie	
MS	Gasphase	nein	Masse und Menge der Fragmente	} chemische Reaktionsprodukte

Ausnahme von Salzen und Polymeren, unzersetzt erreicht wird.

Die gasförmigen Moleküle der Probe werden durch Beschuß mit Elektronen angeregt, so daß Ionisation erfolgt. Beim Anregungsprozeß wird zusätzlich Energie vom Elektron auf das Molekül übertragen, daher können die Molekülonen in Bruchstücke zerfallen.

Im Massenspektrometer laufen also regelrechte, durch Elektronen induzierte chemische Abbaureaktionen ab. Physikalische Methoden verwendet man nur, um die entstandenen Spaltprodukte je nach ihrer Masse und Ladung zu trennen. Ein Massenspektrum zeigt daher nicht Absorptionsenergien, sondern die Massen und die Mengen der Abbauprodukte an.

Der Verlauf chemischer Reaktionen läßt sich durch Änderung des Lösungsmittels oder der Reaktionstemperatur erheblich beeinflussen. In gleicher Weise können wir die Bildung von Spaltprodukten im Massenspektrometer – wenigstens im gewissen Ausmaß – lenken. Es soll hier gezeigt werden, wie man durch Änderung der Reaktionsbedingungen Abbaureaktionen im Massenspektrometer gezielter ausführen kann und damit besser auswertbare Massenspektren erhält.

Unter den üblichen Anregungsbedingungen aufgenommene Spektren aliphatischer Verbindungen, vor allem solche schon älteren Datums, sind oft nicht sehr charakteristisch (Abb. 1). Sie zeigen häufig nur gesät-

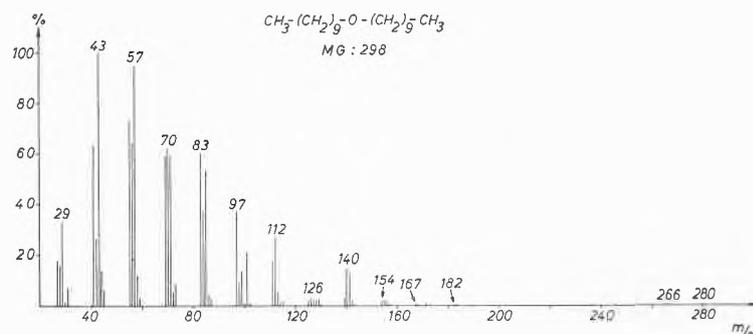


Abb. 1. Massenspektrum des Di-n-decyläthers nach ¹

* Erstmals vorgetragen am 22. April 1969 auf der EMBO-Tagung in Stockholm.

¹ F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1782.

tigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffbruchstücke niedriger Masse, die aus so vielerlei Verbindungen entstehen können, daß sie für eine Auswertung praktisch wertlos sind. Wenn dazu noch – wie im vorliegenden Fall (Abb. 1) – Molekülonen fehlen, so ist wohl niemand imstande, die Struktur der untersuchten Verbindung herzuleiten.

Im Gegensatz dazu sehen die Spektren aromatischer Verbindungen (Abb. 2) ganz anders aus: Aus dem Auftreten charakteristischer Bruchstücke in dem in Abb. 2 reproduzierten Spektrum läßt sich z. B. erkennen, daß primär ein $\cdot\text{OCH}_3$ -Radikal, danach CO und dann Acetylen eliminiert wird.

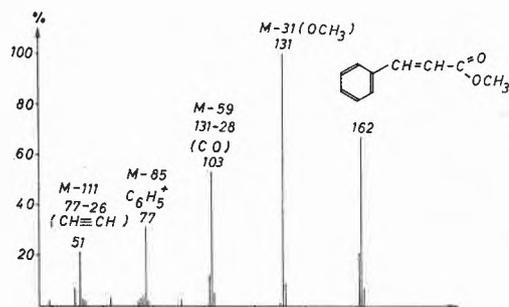


Abb. 2. Massenspektrum des Zimtsäuremethylesters

Die verschiedene Fähigkeit aliphatischer und aromatischer Verbindungen zur Bildung charakteristischer Spaltprodukte, sogenannter Schlüsselbruchstücke, ist eine Funktion ihrer Stabilität:

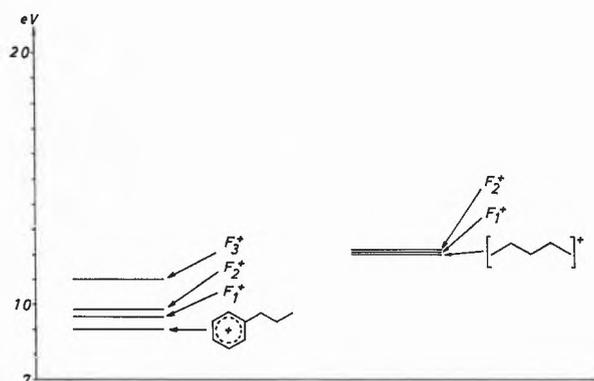


Abb. 3. Schematische Darstellung des Energiebedarfes von Spaltungsreaktionen. M^+ = Molekülonen; F_1^+ , F_2^+ usw. = Fragmentionen

Die Abspaltung eines Elektrons aus dem reichen π -Elektronenbesitz einer aromatischen Verbindung erfordert im Vergleich zur Ionisierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs einen relativ geringen Energieaufwand. Die positive Ladung ist im Aromaten sehr gut stabilisiert. Spaltungsreaktionen sind nicht besonders begünstigt, die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+ , F_2^+ , usw. ist relativ groß. Wenn Spaltungsreaktionen eintreten, so verlaufen sie unter Eliminierung von Teilen der

Seitenkette, denn hierzu ist sehr viel weniger Energie nötig als für solche, die den Aromaten betreffen würden. Nach schrittweisem Verlust des (oder der) Seitenketten-substituenten würde die Spaltung des verbliebenen aromatischen Restes erhebliche zusätzliche Energie erfordern. Die meisten Abbaureaktionen schreiten daher nicht weiter fort. Die Spektren zeigen dementsprechend nur wenige, dafür aber strukturspezifische Schlüsselbruchstücke.

Die Ionisierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs erfordert wesentlich mehr Energie, weil er nur σ -Bindungen besitzt. Ist aber einmal Ionisation erfolgt, so zerfällt das Durchschnittsmolekülion sehr leicht, weil es irgendwo eine Einelektronenbindung hat. Die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+ , F_2^+ , usw. ist klein. Auch die entstandenen Abbauprodukte sind nicht sehr stabil und zerfallen weiter.

Wie weit Abbaureaktionen fortschreiten, hängt also von den jeweiligen Energiedifferenzen ab und davon, wie viele der vorhandenen Ionen die nötige Spaltungsenergie aufbringen können.

Bei Verwendung gleicher Energiemengen für den massenspektrometrischen Abbau aromatischer und aliphatischer Moleküle bekommt man demnach sehr verschiedene Ergebnisse: Aus aliphatischen Verbindungen entsteht im wesentlichen Molekülstaub, man erhält somit wenig Information über die Struktur der Ausgangsverbindung. Aus aromatischen Verbindungen hingegen werden größere Bruchstücke gebildet, so daß man Einsicht in die Molekülstruktur gewinnen kann.

Um in jedem Fall gut auswertbare Spektren zu bekommen, müssen wir die Verbindungen in «individueller» Weise behandeln und versuchen, den Molekülen nur soviel Energie zuzuführen, daß der nach der Ionisation vorhandene Durchschnittsenergiebetrag zwar zur Spaltung der Verbindung in große Stücke ausreicht, jedoch für eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls nicht genügt. Dies ist in den Abbildungen 4, 5 und 6 veranschaulicht.

Der Energieinhalt der Molekülonen setzt sich im wesentlichen aus zwei Teilbeträgen zusammen: der Energie, die vom angreifenden Elektron zusätzlich zur Ionisationsenergie auf das Molekül übertragen wird, und der thermischen Energie, die das Molekül durch Wandstöße an die heiße Ionenquellenwand aufnimmt. Beide Energiewerte können in gewissen Grenzen schwanken, so daß wir es mit Molekülonen unterschiedlichen Energieinhalts zu tun haben.

Der Durchschnittsenergiegehalt der Molekülonen läßt sich aber durch Verminderung der Energie der angreifenden Elektronen und Senken der Ionenquellentemperatur erheblich verringern.

Welche Vorteile die Untersuchung von Spektren solcher, nur schwach angeregter Molekülonen bietet, haben wir eigentlich durch Zufall erkannt:

Vor sechs oder sieben Jahren, als Massenspektrometer noch nicht so verbreitet waren wie heute, schickte uns



Abb. 4



Abb. 5

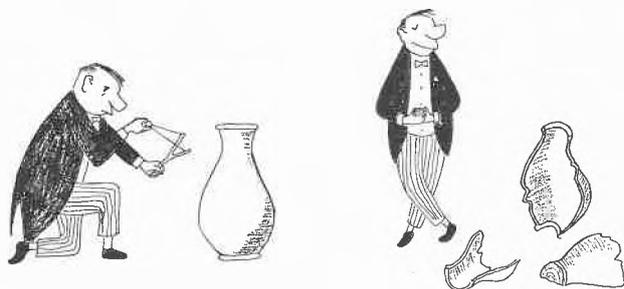


Abb. 6 *

Abb. 4 zeigt zwei Massenspektrometriker, deren Aufgabe es ist, eine höhermolekulare aliphatische Verbindung, die als Tongefäß dargestellt ist, zu zertrümmern und aus den Bruchstücken die Struktur der ursprünglichen Verbindung zusammensetzen. – Der eine (Abb. 5) nimmt viel Energie. Er erhält so kleine Fragmente, daß er seine Aufgabe nicht lösen kann. Der zweite hingegen bemerkt das Mißgeschick des ersten, verwendet weniger Energie zur Spaltung (Abb. 6) und hat keine Schwierigkeiten, aus den großen Spaltstücken das ursprüngliche Gefäß zu rekonstruieren.

ein Kollege eine Probe mit der Bitte um Aufnahme eines Massenspektrums. Er schrieb dazu, daß er die Probe, wahrscheinlich ein Alkaloid, nach umständlichen Reinigungsverfahren durch Gegenstromverteilung in so kleiner Menge erhalten habe, daß er weder IR- noch KMR-Spektren aufnehmen konnte, noch genügend Material für eine Elementaranalyse gehabt hätte und daher ganz auf die Massenspektrometrie angewiesen sei.

Da es offenbar der Weltvorrat einer äußerst kostbaren Substanz war, wollten wir eine thermische Zersetzung unbedingt vermeiden. Wir nahmen daher das Massenspektrum sehr sorgfältig durch direkte Einführung der

Probe in die Ionenquelle auf. Das Spektrum² zeigte Ionen bei den Massen 43, 57 usw., jeweils im Abstand von 14 ME, die den gesättigten Kohlenwasserstoffionen $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$ usw. entsprachen.

Im oberen Massenbereich schienen uns geradzahlige Ionen der Massen 366, 380, 394 usw. auf das Vorhandensein mehrerer Molekülonen hinzudeuten. Das ließ sich eindeutig nachweisen, als wir die Elektronenenergie auf so niedrige Werte senkten, daß wir nur noch Molekülonen erhielten – bei so geringen Energien werden Abbaureaktionen ausgeschlossen.

Unser Freund hatte nicht ganz reine Lösungsmittel verwendet, die gesättigte geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe enthielten. Diese hatte er dann in einer Fraktion bei der Gegenstromverteilung angereichert.

Als wir die Intensitätswerte im Gemischspektrum mit denen in publizierten Kohlenwasserstoffspektren verglichen, fiel uns die beträchtlich höhere Intensität der Molekülonen in unserem Spektrum auf.

Um diese Diskrepanz zu klären, untersuchten wir nun reine Kohlenwasserstoffe. Wieder zeigten unsere Spektren Molekülonen, die an Intensität die Molekülonen der Literaturspektren um das 100- bis 200fache übertrafen. Eine thermische Zersetzung konnte bei der Aufnahme der Literaturspektren – da es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe handelte – ausgeschlossen werden, so daß die Intensitätsunterschiede nur durch die verschiedenen Aufnahmebedingungen, verursacht durch die verschiedene Art der Probeneinführung, erklärbar schienen: Während wir unsere Spektren durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle erhalten hatten, waren die Literaturspektren in der damals üblichen Weise durch Verdampfung der Probe in ein heißes Gasreservoir aufgenommen worden. Wir hatten bei der Aufnahme die Ionenquellentemperatur auf 70° eingestellt (Abb. 7a), bei der Aufnahme der Literaturspektren waren die Ionenquellen auf 250 bis 350° geheizt worden. Erhöhten wir die Temperatur der Einlaßleitung und Ionenquelle, dann ging die Intensität der Molekülonen zurück (Abb. 7b).

Also war die Änderung der Spektren auf stärkere thermische Anregung der Moleküle zurückzuführen³.

Selbstverständlich hatte man schon vor uns die Temperaturabhängigkeit der Massenspektren erkannt und eingehend studiert⁴ – aber nur an kleinen Molekülen, wie N_2 , CO_2 , CH_4 und anderen niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. Bei diesen fällt die Änderung der Intensitätswerte nicht wesentlich ins Gewicht: Bei Erhöhung der Temperatur von 200 auf 500° beobachtet man einen Intensitätsabfall, der zwischen 10 und 50% liegt, während in unserem Fall Änderungen um das 100- bis 1000fache auftraten.

² GERHARD SPITTELLER, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 33.

³ M. SPITTELLER-FRIEDMANN, S.H. EGGERS und G. SPITTELLER, *Mh. Chem.* 95 (1965) 1740.

⁴ A. CASSUTO, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. II, R.M. ELLIOTT ed., Oxford 1963, S. 301.

* Für die Anfertigung der Zeichnungen danke ich Dr. GERHART.

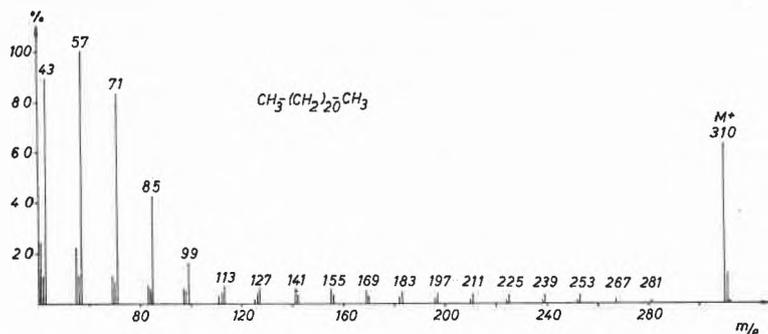


Abb. 7a. Massenspektrum des *n*-Dokosan, aufgenommen durch direkte Einführung der Probe in ein Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer bei einer Ionenquellentemperatur von 70° und einer Elektronenenergie von 70 eV

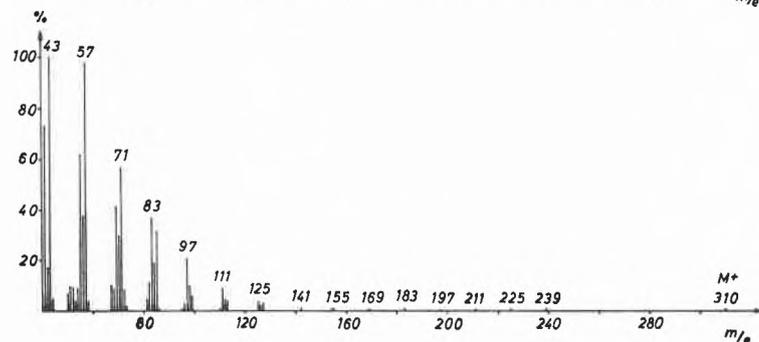


Abb. 7b. Einführung der Substanz über ein auf 200° geheiztes Einlaßsystem НТЕ, Ionenquellentemperatur 170°, Elektronenenergie 70 eV

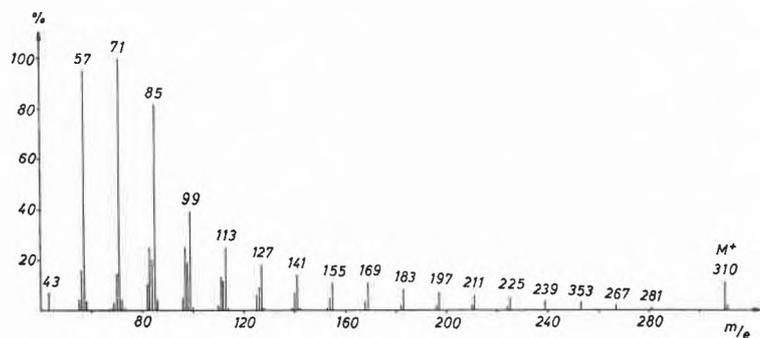


Abb. 7c. Aufnahmebedingungen wie bei Abb. 7b, Elektronenenergie jedoch 15 eV

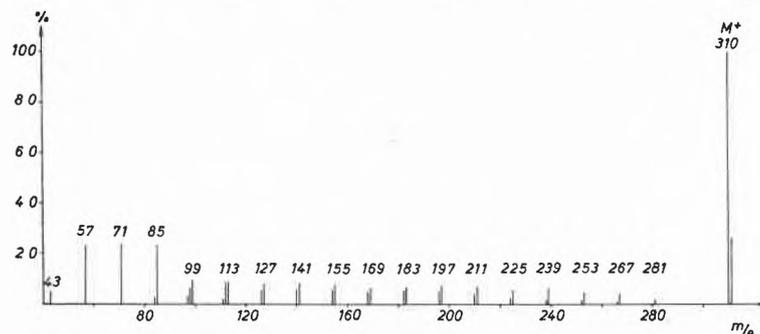


Abb. 7d. Aufnahmebedingungen wie Abb. 7a, Elektronenenergie jedoch 15 eV

Die Erklärung für den verschieden starken Einfluß der Temperatur auf Methan einerseits und höhere Kohlenwasserstoffe andererseits liegt im unterschiedlichen Energiebedarf für Abbaureaktionen:

Aus Methan kann zunächst nur ein CH_3^+ entstehen, das aus energetischen Gründen sehr schwer weiter spaltbar ist, während die primären Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe unter geringem zusätzlichem Energieaufwand weiter zerfallen können, so daß die Spaltreaktionen Schritt für Schritt bis zur Bildung niedermolekularer Kohlenwasserstoffbruchstücke weiterlaufen.

Fast den gleichen Effekt wie bei Senkung der Temperatur von 200 auf 70° erzielt man, wenn die Elektronenenergie von 70 auf 15 eV erniedrigt wird (Abb. 7c).

Wir fragen uns nun, was passiert, wenn wir Elektronenenergie und thermische Energie gleichzeitig senken. Das Spektrum (Abb. 7d) ändert sich dramatisch⁵ – mit Ausnahme endständiger Glieder zeigen alle Kohlenwasserstoffbruchstücke nahezu gleiche Intensität, so wie

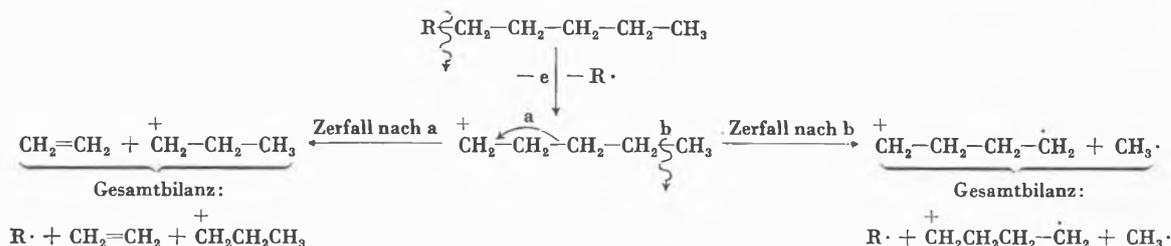
⁵ G. SPITELLER und M. SPITELLER-FRIEDMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 690 (1966) 1.

wir es eigentlich erwarten: Alle C-C-Bindungen sind von gleicher Stärke, die Wahrscheinlichkeit zur Spaltung aller mittelständigen C-C-Bindungen muß daher gleich groß sein.

Bei üblichen Anregungsenergien zerfallen jedoch die primären Abbauprodukte weiter, so daß es schließlich zu einer Anhäufung von Bruchstücken niedriger Masse kommt. Bei Zuführung dosierter Energiebeträge kann man also massenspektrometrische Zerfallsreaktionen auf der ersten Stufe abfangen und so besseren Einblick in die Molekülstruktur und in den Ablauf der Spaltreaktionen gewinnen.

Aus der Ähnlichkeit der Massenspektren der in Abb. 7 a und 7 c reproduzierten Spektren läßt sich ableiten, daß ein Molekül bei der Ionisation vom angreifenden Elektron im Durchschnitt nur einen Energiebetrag übernimmt, der in etwa dem Zuwachs an thermischer Energie bei einer Temperatursteigerung von 70 auf 200° entspricht. Der Durchschnittsenergiegehalt der Molekülonen ist also klein. Dies erklärt die wichtige empirische Regel, daß im Massenspektrometer nur solche Abbaureaktionen bevorzugt ablaufen, die den geringsten Energieaufwand erfordern.

Beispielsweise ist die Eliminierung von mehr als einem Radikal in einem mehrstufigen Zerfallsprozeß aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich und tritt nur dann in größerem Ausmaß ein, wenn besonders stabile Radikale eliminiert werden können (z. B. Halogene oder NO₂ · aus Aromaten). Bei Kohlenwasserstoffen hingegen beobachtet man die Abspaltung eines Radikals als Hauptabbaureaktion eines höhermolekularen Ions, das selbst durch Verlust eines Radikals aus einem Molekülon gebildet wurde, praktisch nicht:

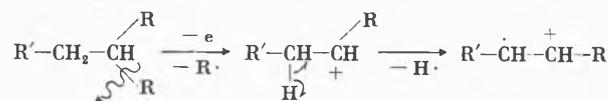


Die Spaltung eines Kohlenwasserstoffs liefert ein Ion und ein Radikal. Würde in dem Ion nochmals eine Bindung homolytisch gespalten, so entstünde noch ein Radikal und dazu ein Radikalkation; die Energiebilanz für diesen Prozeß wäre energetisch aber ungünstiger als die Bildung eines Kations, eines Radikals und eines Neutalmoleküls, in etwa der Weise, wie dies oben formuliert ist.

In vielen Fällen, in denen es so aussah, als ob diese Regel durchbrochen würde, stellt sich heraus, daß man ursprünglich die betreffende Abbaureaktion falsch deutete:

Zum Beispiel erfolgen in verzweigten Kohlenwasserstoffen Spaltungsreaktionen hauptsächlich an der Ver-

zweigungsstelle, weil so stabile sekundäre oder tertiäre Carboniumionen gebildet werden. Die dieser Reaktion entsprechenden Bruchstücke sind jedoch von Fragmenten, die um 1 ME leichter sind, begleitet⁶. Man könnte folgern, daß diese Ionen aus den schwereren durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entstehen:



Freilich würde man damit die Regel, daß in einer mehrstufigen Spaltreaktion nur einmal ein Radikal eliminiert wird, verletzen.

Aus Massenspektren schwach angeregter Moleküle läßt sich nun nachweisen, daß die um eine Masseneinheit leichteren Ionen in einem einstufigen Prozeß gebildet werden: jeder Spaltschritt erfordert zusätzliche Energie. Senkt man daher die Anregungsenergie, so muß man erwarten, daß bei Gültigkeit des zweistufigen Mechanismus die Intensität des leichteren Bruchstückes im Vergleich zum schwereren abnimmt – gerade das Gegenteil ist der Fall, so daß diese Ionen direkt aus dem Molekülon durch Verlust eines gesättigten Kohlenwasserstoffbruchstückes entstehen müssen.

Die starke Abhängigkeit der Spektren von den Anregungsbedingungen beobachtet man auch bei den meisten substituierten aliphatischen Verbindungen. Beispielsweise zeigt das Spektrum eines unter hohen Anregungsbedingungen aufgenommenen Iodides kaum Molekülonen. Bei niedriger Ionenquellentemperatur lassen sich Molekülonen schon eher erkennen (Abb. 8 a)

und auch das dem Verlust von J · entsprechende Schlüsselbruchstück erreicht beachtliche Intensität:



Senkt man nun noch die Elektronenenergie (Abb. 8 b), so sieht man, daß die Bruchstücke im niedrigen Massenbereich nur Produkte von Folgespaltungsreaktionen darstellen.

⁶ G. REMBERG, E. REMBERG, M. SPITELLER-FRIEDMANN und G. SPITELLER, *J. Org. Mass Spectrom.* 1 (1968) 87.

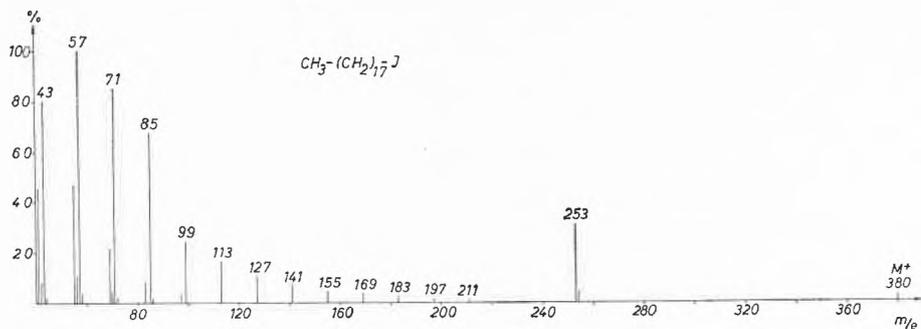


Abb. 8 a. Massenspektrum des n-Octadecyljodids, Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer, direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 70°, Verdampfungstemperatur 70°

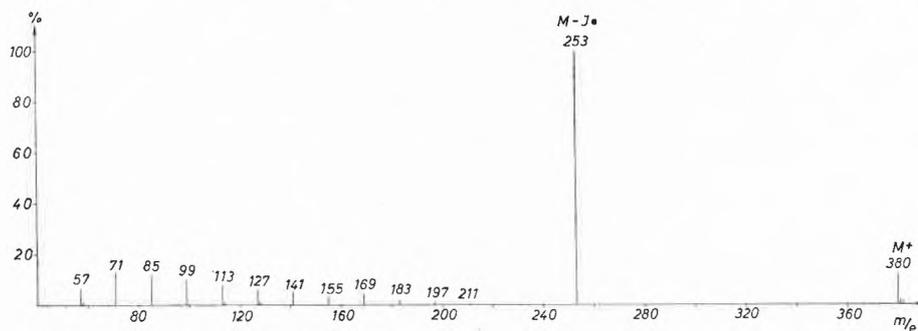
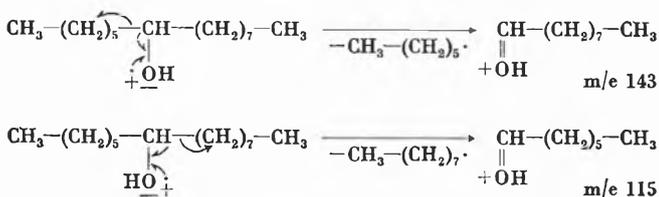


Abb. 8 b. Gleiche Aufnahmebedingungen wie bei Abb. 8 a, Elektronenenergie jedoch 19 eV

Der Vorteil, den die Aufnahme von Spektren mit niedriger Anregungsenergie bringt, veranschaulichen Spektren unsymmetrischer sekundärer Alkohole. Nimmt man die Spektren bei hoher Temperatur und ungeeigneten Einführungssystemen auf, so kommt es oft zu einer thermischen Wasserabspaltung. Selbst wenn man durch entsprechend vorsichtige Arbeitsweise diese verhindert, sind die Spektren meist unübersichtlich, weil die gebildeten Primärionen leicht weiter zerfallen. So läßt sogar ein bei tiefer Ionenquellentemperatur (100°) aufgenommenes Spektrum die primären Abbauprodukte nur schwer erkennen (Abb. 9 a). Erst bei Verminderung der Elektronenenergie treten die Schlüsselbruchstücke charakteristisch hervor (Abb. 9 b):



Die Tatsache, daß praktisch alle primären Abbaureaktionen der Molekülionen durch die vorhandene funktionelle Gruppe induziert werden, zwingt zu dem Schluß, daß in nahezu allen Molekülionen die Ladung am Heteroatom lokalisiert ist. Um diesen Befund zu deuten, fragen wir uns: Was passiert denn eigentlich beim Ionisationsprozeß? Die Antwort darauf ist noch spekulativer Natur, doch scheint sie uns wenigstens annäherungsweise ein Bild von den Vorgängen bei der Ionisation vermitteln zu können: Wenn wir überlegen, daß sich die Elektronen in einem Molekül in ihren Orbi-

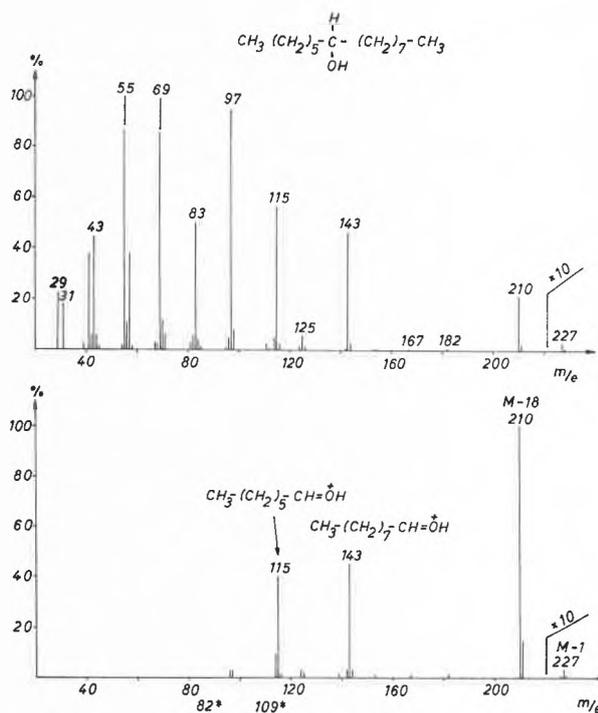
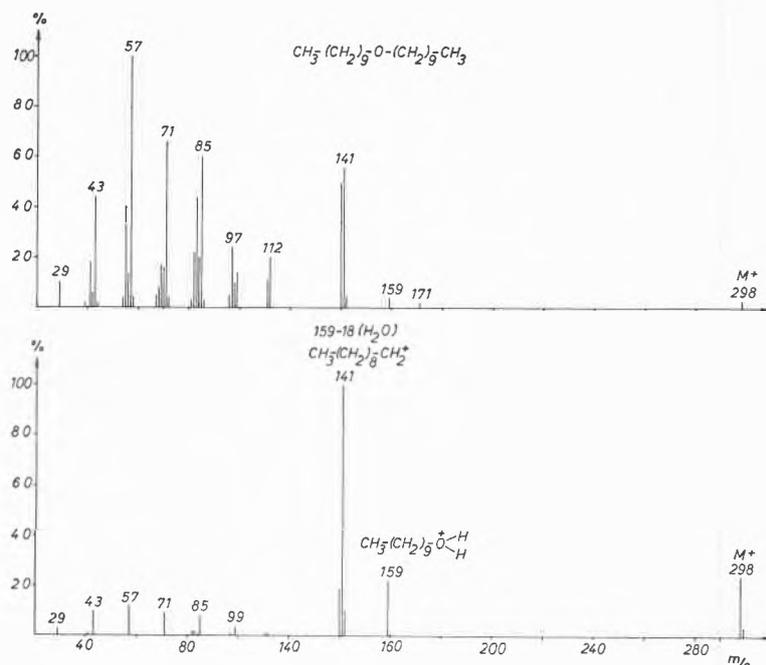


Abb. 9 a. Massenspektrum des Pentadecanol-7, Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer, direkte Einführung der Probe in die auf 100° geheizte Ionenquelle, Verdampfungstemperatur 60°

Abb. 9 b. Gleiche Aufnahmebedingungen wie in Abb. 9 a, Elektronenenergie jedoch 14 eV

talen bewegen, so muß dadurch ein elektromagnetisches Feld erzeugt werden. Nähern wir dem Feld eine Ladung – ein Elektron –, so sollte Polarisation eintreten. Je näher das Elektron an das Moleküliion kommt, um so stärker sollte die Polarisation werden, bis schließlich unter Abspaltung eines Elektrons Ionisation erfolgen müßte.



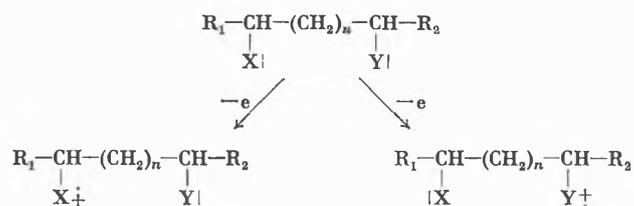
Wir müssen annehmen, daß die Polarisierung je nach den vorhandenen Bindungen verschieden stark ist: Elektronen in σ -Bindungen sind viel schwerer polarisierbar als solche in ungebundenen Elektronenpaaren von Heteroatomen funktioneller Gruppen oder in π -Bindungen. Daher sollten solche Elektronen mit größerer Wahrscheinlichkeit als alle anderen eliminiert werden, und es müßte bei Anwesenheit nur eines Substituenten überwiegend nur eine Art von Molekülionen entstehen, in denen die Ladung an der funktionellen Gruppe säße. Der geringe Durchschnittsenergieinhalt der Molekülionen sollte nun nur einige primäre Spaltungsreaktionen erlauben, die fast immer nur in Nachbarschaft der Ladung erfolgen sollten, weil dort die Bindungen am schwächsten sind.

Man könnte dann verstehen, daß bei Anwendung zu hoher Energie die diskutierten Folgeabbaureaktionen in so starkem Maß eintreten, daß die Spektren unübersichtlich werden.

Die Gültigkeit dieses letzten Befundes wird durch Aufnahme des Spektrums des Di-*n*-decyläthers bei verminderter Anregungsenergie bestätigt: Bei hoher Energie ist das Spektrum, wie bereits erwähnt (Abb. 1), uncharakteristisch, senkt man die thermische Energie, so kommen die charakteristischen Spaltprodukte stärker zur Geltung (Abb. 10a), und bei sehr geringer Elektronenenergie findet man, daß nur einige wenige Spaltprodukte entstehen (Abb. 10b). Es läßt sich so feststellen, daß als primäres Abbauprodukt nicht das R^+ -Ion gebildet wird, sondern durch doppelte Wasserstoffumlagerung zunächst ein $R-O^+-H$ -Bruchstück, aus dem sich dann durch Wasserabspaltung das R^+ -Ion ableitet⁷.

⁷ M. SPITELLER-FRIEDMANN und G. SPITELLER, *Chem. Ber.* 100 (1967) 79.

Bei Anwesenheit von zwei funktionellen Gruppen in einem Molekül sollte man erwarten, daß sowohl an dem einen als auch an dem anderen Substituenten Ionisation eintreten kann und somit vorzugsweise zwei verschiedene Arten von Molekülionen entstehen. Da jede der Molekülionenarten in charakteristischer Weise spaltbar ist, könnte man schließen, daß sich die Hauptspaltprodukte im Spektrum einer bifunktionellen Verbindung bei Kenntnis der Hauptabbaureaktionen der entsprechenden monofunktionellen Verbindungen vorhersehen lassen.



Dies ist im allgemeinen nur teilweise der Fall: Wohl erfolgen meist die primären Abbauschritte in bifunktionellen Verbindungen in der für die monofunktionellen Grundkörper typischen Weise, doch hat der zweite Substituent auf die Folgeabbaureaktionen entscheidenden Einfluß: Im allgemeinen gilt die Regel, daß nach Eintritt der primären Abbaureaktion vorhandene Substituenten bevorzugt nacheinander in Form kleiner Moleküle eliminiert werden, offenbar, weil dies der energetisch günstigste Zerfallsweg ist. So wird beispielsweise das 8-Methoxy-3-chlordecan (Abb. 11) zunächst unter Verlust des Äthylrestes zu einem M-29-Fragment abgebaut, aus dem dann der Chlorsubstituent unter HCl-Abspaltung eliminiert wird. Daran schließt sich der Verlust von CH_3OH . In analoger primärer Spaltreaktion wird das Fragment der Masse 73 gebildet:

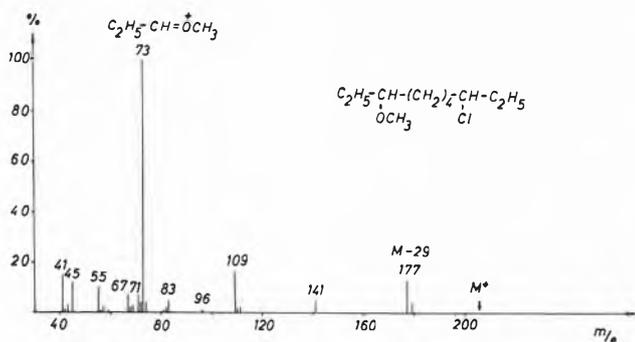
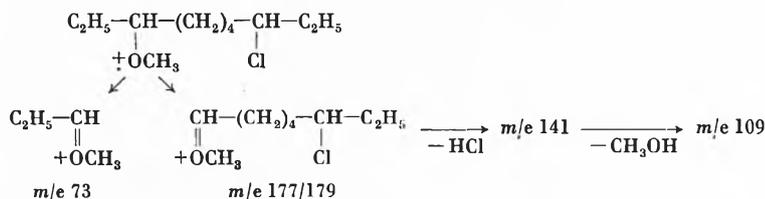
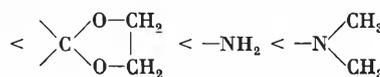
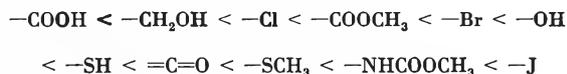


Abb. 11. Massenspektrum des 8-Methoxy-3-chlordecans, aufgenommen mit einem Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 50°, Verdampfungstemperatur 30°

Der Zerfall des primären Ions ist mit einer Reihe von offensichtlich unspezifisch verlaufenden Wasserstoffumlagerungen verknüpft. Die Ionen der Masse 109 zerfallen dann unter Verlust von C_nH_{2n} -Molekülen weiter. Beim 8-Methoxy-3-chlordecane nehmen die Abbaureaktionen fast ausschließlich von der Methoxylgruppe ihren Ausgang, es werden in diesem Fall fast nur Molekülionen mit der Ladung am Äthersauerstoffatom gebildet. Ersetzt man aber das Cl durch eine Aminogruppe, so bestimmt diese weitgehend den Verlauf der primären Spaltreaktionen. Offensichtlich erfolgt also die Ionisation mit weit größerer Wahrscheinlichkeit an der Amino- als an der Methoxylgruppe.

Um den verschiedenen starken Einfluß von Substituenten auf die Bruchstückbildung zu ermitteln, haben wir eine Reihe bifunktioneller Modellverbindungen gebaut und ihre Massenspektren aufgenommen. Die einzelnen Abbaureaktionen erforschten wir durch Aufnahme der Spektren unter entsprechend milderen Anregungsbedingungen. Addiert man nun die Intensitätswerte aller Ionen, die sich durch Ionisation an der einen oder anderen funktionellen Gruppe ableiten, und vergleicht diese miteinander, so erhält man ein Maß für den Einfluß der Substituenten auf die Bruchstückbildung und kann diese nach steigender oder fallender Einflußnahme auf die Bruchstückbildung in einer Reihe anordnen:



Allerdings hat diese Reihe nur dann Gültigkeit, wenn sich die beiden funktionellen Gruppen in gleicher chemischer Umgebung befinden – schon ein zusätzlicher Alkylrest, der an eines der Kohlenstoffatome gebunden ist, an dem einer der Substituenten sitzt, erhöht die Elektronendichte an dieser Stelle und verändert somit die Ionisierungswahrscheinlichkeit, was eine Änderung der Wahrscheinlichkeit der Bruchstückbildung bedingt.

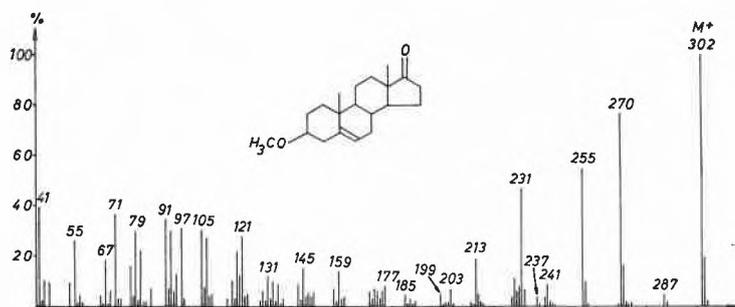


Abb. 12 a. Massenspektrum des 3-Methoxy-androst-5-en-17-on, aufgenommen mit einem Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle. Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 80°, Probenverdampfungstemperatur 80°

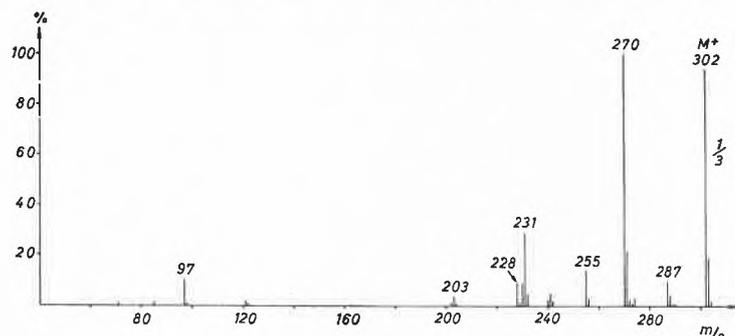


Abb. 12 b. Aufnahmebedingungen wie in Abb. 13 a, Elektronenenergie jedoch 12,7 eV

Weniger stark ist der Effekt, den man beim Senken der durchschnittlichen Anregungsenergie bei alizyklischen Verbindungen beobachtet: Hier müssen nämlich zur Bildung eines Bruchstückes mindestens zwei Bindungen gelöst werden. Da dies erheblich mehr Energie erfordert als die Spaltung einer Einfachbindung, wird die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+ erhöht.

Dementsprechend läßt sich allein durch Senken der Temperatur noch keine wesentliche Vereinfachung der Spektren erreichen. Für manche Reaktionen gilt oft sogar das Gegenteil: Abbaureaktionen alizyklischer Verbindungen verlaufen oft unter unspezifischer Wasserstoffumlagerung: Bei niedriger Anregungsenergie erhöht sich die durchschnittliche Lebenszeit der Ionen, und dementsprechend wächst auch die Möglichkeit für unspezifische Wasserstoffwanderungen.

Mitunter bietet die Methode allerdings auch auf diesem Gebiet Vorteile: So ist im 70-eV-Spektrum des 3 β -Methoxy-androst-5-en-17 on (Abb. 12a) das Schlüs-

selbruchstück der Masse 97 unter den Kohlenwasserstoffionen begraben. Erst bei Aufnahme des Spektrums mit verminderter Anregungsenergie (Abb. 12b) gibt es sich als solches zu erkennen.

Spektren aromatischer Verbindungen sind meist bereits unter den üblichen Anregungsbedingungen (Abb. 2) genügend charakteristisch, so daß in diesem Fall die Verminderung der Anregungsenergie keine wesentlichen Vorteile bietet, bei der Untersuchung aliphatischer Verbindungen sollte man jedoch auf die größere Aussagekraft von Spektren niedriger Anregungsenergie nicht verzichten.

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der chemischen Industrie sehr gefördert. Für diese Förderung wollen wir auch an dieser Stelle danken.

Unseren Mitarbeitern GERHARD und ELISABETH REMBERG, die sich vor allem mit der Untersuchung bifunktioneller Verbindungen beschäftigten, danken wir für ihre Hilfe.