

Margot Spiteller-Friedmann und Gerhard Spiteller

Massenspektren schwach angeregter Moleküle, III¹⁾

Aliphatische Äther

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Juli 1966)

Der Verlauf massenspektrometrischer Abbaureaktionen ist von der durchschnittlichen Anregungsenergie der Molekül-Ionen abhängig. Diese setzt sich aus der vom angreifenden Elektron auf das Molekül übertragenen, das Ionisierungspotential überschreitenden Energiemenge, und der thermischen Anregung der Moleküle vor der Ionisation zusammen. Durch Verminderung dieser Anregungsenergie können mehrstufige massenspektrometrische Abbauprozesse auf Zwischenstufen abgefangen werden, wodurch ein besserer Einblick in den Zerfallsmechanismus gewährleistet wird. Grundlagen und Anwendungsbereich dieser Methode werden am Beispiel aliphatischer Äther erläutert.

Grundlagen

Bis vor kurzem hat man angenommen, daß die thermische Anregung eines Moleküls vernachlässigbar klein ist gegenüber jener Energie, die bei der „Elektronenstoßionisation“ zusätzlich zu der Ionisierungsenergie auf dieses übertragen wird. Aus der starken Temperaturabhängigkeit der Massenspektren gesättigter geradkettiger Kohlenwasserstoffe ergibt sich²⁾, daß diese Annahme nicht zutrifft, sondern daß die über das Ionisationspotential hinausgehende, durch das angreifende Elektron (70 eV) übertragene durchschnittliche Energiemenge bei Verbindungen höheren Molekulargewichtes größenordnungsmäßig ihrer thermischen Anregung bei einer Temperatur von etwa 250° entspricht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergibt sich auch eindeutig, daß die Anregungsenergie der Molekül-Ionen verschieden groß sein muß und man daher auf eine Art Maxwell'sche Energieverteilung schließen darf³⁾.

Wieviele der von einer gegebenen Zahl von Molekül-Ionen abgebaut werden, ist dementsprechend davon abhängig, wieviel Energie zu ihrer Bildung und zu ihrer Spaltung benötigt wird: Wenn der Unterschied in den Energien, die zur Bildung und zur Spaltung eines Molekül-Ions erforderlich sind, sehr groß ist, können nur wenige Molekül-Ionen die zur Spaltung benötigte Energie aufbringen²⁾. In diesem Fall ist im Spektrum eine intensive Spitze des Molekül-Ions zu beobachten. Je kleiner die Energiedifferenz ist, umso mehr Molekül-Ionen besitzen eine für Zerfallsreaktionen ausreichende Energie. Dementsprechend werden im Spektrum der betreffenden Verbindung nur wenige und im Extremfall überhaupt keine Molekül-Ionen angezeigt.

¹⁾ II. Mittel.: G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Angew. Chem.* **78**, 494 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 517 (1966).

²⁾ M. Spiteller-Friedmann, S. Eggers und G. Spiteller, *Mh. Chem.* **95**, 1740 (1964).

³⁾ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 1 (1966).

Das gleiche gilt für entstehende Abbauprodukte: Bei kleinen Energiedifferenzen ist ihr Energieinhalt oft groß genug, um weitere Abbaureaktionen zu ermöglichen, so daß schließlich in überwiegender Menge niedermolekulare und daher wenig struktur-spezifische Spaltprodukte entstehen.

Aus der relativ geringen Anregungsenergie der Molekül-Ionen läßt sich ferner folgern, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit entgegen den bisher gültigen Anschauungen nicht an allen Stellen gleich ist³⁾, sondern daß bei Vorhandensein von π -Bindungen oder p-Elektronen diese eher abgespalten werden als Elektronen aus σ -Bindungen, womit die aus allen Experimentalbefunden abzuleitende bevorzugte — aber nicht ausschließliche — Ladungslokalisierung in den Molekül-Ionen von Aromaten oder Verbindungen mit Heteroatomen zwanglos gedeutet werden kann. Durch die Anwesenheit aromatischer Ringsysteme oder von Heteroatomen ist meist auch die Bildung stabiler Spaltprodukte unter sehr geringem Energieaufwand möglich. Weil der für den Eintritt anderer Abbaureaktionen nötige Energieaufwand zu groß ist, entstehen bruchstückarme und somit charakteristische Spektren, aus denen sich in einfacher Weise Beziehungen zwischen Struktur und Massenspektrum ergeben.

Die Bildung uncharakteristischer niedermolekularer Spaltstücke aus aliphatischen Verbindungen ist zumindest teilweise eine Folge zu hoher Anregung ihrer wenigen Molekül-Ionen, weil unter den üblichen Anregungsbedingungen zu viele von ihnen im Zuge mehrstufiger Abbauprozesse zerfallen können. Dieser Erkenntnis läßt sich durch Aufnahme der Massenspektren nur schwach angeregter Moleküle Rechnung tragen.

Durch Senken der Elektronenenergie kann bei aromatischen Verbindungen ohne Schwierigkeiten erreicht werden, daß die durch „Elektronenstoß“ übertragene Anregungsenergie zwar noch zur Bildung von Molekül-Ionen, nicht aber für Spaltungsreaktionen ausreicht. Auf diese Weise entstehen Spektren, die nur Molekül-Ionen zeigen. Dieses Verfahren wird schon seit langem bei der Analyse von Gemischen aromatischer oder heterocyclischer Verbindungen verwendet⁴⁻⁶⁾. Bei aliphatischen Aminen, Alkoholen, Äthern, Ketonen oder Kohlenwasserstoffen, deren Molekül-Ionensignale oft nur von geringer Intensität sind, fällt jedoch mit sinkender Elektronenenergie die Intensität der Molekül-Ionenspitzen oft noch rascher als die der Spitzen der Bruchstücke.

Dieses überraschende Verhalten geht, wie wir jetzt nachwiesen, darauf zurück, daß die Elektronen bei niedrigerer Energie viel schlechter gebündelt werden und demzufolge viele von ihnen auf die Ionenquellenwand treffen *). Sie geben an diese ihre Energie ab und heizen dadurch die Ionenquelle sehr stark auf. (Wir beobachteten Temperaturanstiege bis zu 100°.) Die an die Ionenquellenwand stoßenden Substanzmoleküle nehmen von dieser Energie auf²⁾. Durch das Senken der Elektronenenergie wird nun zwar die durch Elektronenstoß übertragene Anregungsenergie der Molekül-Ionen vermindert, gleichzeitig aber durch Wandstöße ihre thermische Anregung erhöht. Die thermische Anregung kann daher so groß werden, daß sie die „elektronische“ Anre-

*) Durch geeignete Vorkehrungen läßt sich dieser Effekt teilweise oder vollständig beseitigen, er ist stark vom verwendeten Gerätetyp abhängig.

4) F. H. Field und S. H. Hastings, *Analytic. Chem.* **28**, 1248 (1956).

5) H. E. Lumpkin, *Analytic. Chem.* **30**, 321 (1958).

6) G. L. Kearns, N. Maranowski und G. F. Crable, *Analytic. Chem.* **31**, 1646 (1959).

gungsenergie übertrifft. Bei leicht spaltbaren Verbindungen zeigt sich dies an einer stark erhöhten Neigung zur Bruchstückbildung.

Mit der Verminderung der „elektronischen“ Anregungsenergie (worunter wir die über das Ionisierungspotential hinausgehende, beim Zusammentreffen des Elektrons mit einem Molekül auf dieses übertragene Energie verstehen wollen), läßt sich daher zumindest bei leicht spaltbaren Ionen der Eintritt sekundärer Abbaureaktionen noch nicht einschränken oder verhindern.

In diesem Fall muß man daher auch für eine Verminderung der thermischen Anregung der Moleküle durch Stöße an die Ionenquellenwand sorgen. Die Aufnahme thermischer Energie von der Ionenquellenwand läßt sich vermeiden, wenn diese auf möglichst tiefer Temperatur gehalten wird, d. h. wenn im Gegensatz zu der bisher meist üblichen Praxis ihre Heizung vermieden wird. Auf diese Weise ist es möglich, massenspektrometrische Abbaureaktionen auf der Stufe primärer Spaltprodukte abzufangen und so besseren Einblick über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektrum zu erhalten^{3,7)}.

Die Aufnahme von Massenspektren nieder angeregter Moleküle ist natürlich nur dort sinnvoll, wo bei höherer Anregungsenergie aufgenommene Spektren zu uncharakteristisch sind, weil sie hauptsächlich durch *stufenweisen* Abbau entstandene niedermolekulare Bruchstücke zeigen.

Z. B. läßt sich das Spaltbild von aromatischen Verbindungen durch Veränderung der Anregungsenergie nur unwesentlich verändern, weil durch die bevorzugte Ladungslokalisierung im Aromaten und durch die Möglichkeit zur Bildung mesomeriestabilsierter Kationen von vornherein bestimmte Abbaureaktionen gegenüber allen anderen stark begünstigt sind und sekundäre Abbauprozesse wegen der meist hohen Stabilität der primären Spaltprodukte wenig wahrscheinlich sind. Das gleiche gilt für Verbindungen, die Substituenten enthalten, die die Bruchstückbildung besonders stark beeinflussen, wie z. B. Aminogruppen oder Äthylenketalgruppen.

Dagegen entstehen aus vielen aliphatischen Verbindungen, wie z. B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und Ketonen oft Bruchstücke, die unter geringem zusätzlichem Energieaufwand weiter spaltbar sind. Die Aufnahme der Massenspektren solcher Verbindungen unter möglichst milden Anregungsbedingungen führt oft zu einer überraschenden Verbesserung der Auswertbarkeit, wie hier am Beispiel der Massenspektren höhermolekularer Äther gezeigt werden soll.

Hauptspaltungsreaktionen aliphatischer Äther

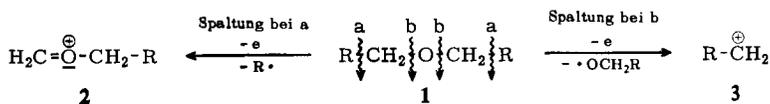
Der Abbau von Äthern im Massenspektrometer wurde von *McLafferty*⁸⁾ und *Djerassi*⁹⁾ bereits eingehend studiert.

McLafferty kam zu dem Schluß, daß in niedermolekularen geradkettigen Äthern (1) Hauptbruchstücke entweder durch Spaltung einer zum Sauerstoffatom benachbarten C—C-Bindung (1 → 2) oder durch Bruch einer der beiden C—O-Bindungen (1 → 3) entstehen:

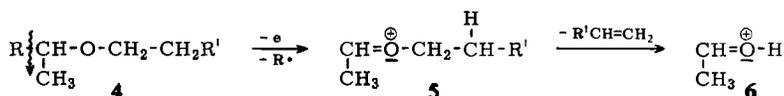
⁷⁾ M. Spiteller-Friedmann, R. Houriet und G. Spiteller, Mh. Chem. **97**, 121 (1966).

⁸⁾ F. W. McLafferty, Analytic. Chem. **29**, 1782 (1959).

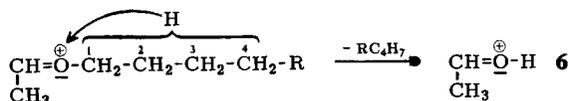
⁹⁾ C. Djerassi und C. Fenselau, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5747 (1965).



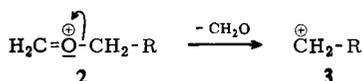
Bei verzweigten Äthern (**4**) stellte er eine starke Tendenz zur weiteren Spaltung der primär gebildeten Ionen **5** unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms fest (**4** → **5** → **6**)⁸⁾:



Die naheliegende Annahme, daß die Bruchstücke der Struktur **6** ausschließlich durch eine vierzentrische Umlagerung des β -ständigen Wasserstoffs entstehen⁸⁾, wurde von *Djerassi*⁹⁾ widerlegt: *Djerassi* konnte nämlich durch Untersuchung deuterierter Verbindungen zeigen, daß die Ionen der Struktur **6** nicht nur durch Verschiebung von Wasserstoffatomen aus der Position **2** gebildet werden, sondern daß an der Umlagerung mit gleicher Wahrscheinlichkeit Wasserstoffe in den Stellungen **3** und **4** beteiligt sind⁹⁾:



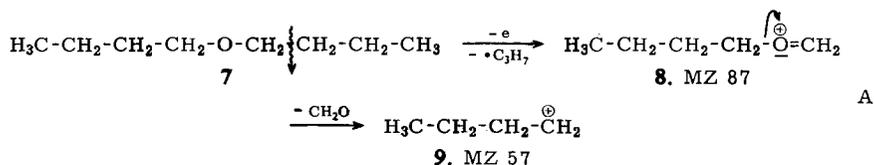
Gleichzeitig konnte mit Hilfe metastabiler Ionen nachgewiesen werden, daß die Alkyl-Ionen der Struktur **3** wenigstens teilweise aus den Ionen der Struktur **2** durch Eliminierung von Formaldehyd entstehen⁹⁾ und nicht durch einen direkten Bruch der C—O-Bindung:

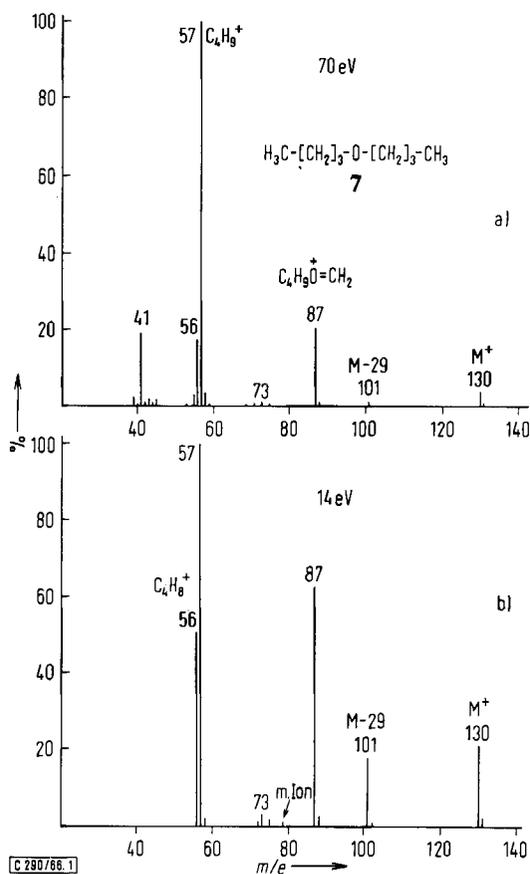


Di-n-butyl- und Di-n-amyläther

Zunächst seien die Massenspektren des Di-n-butyl- und des Di-n-amyläthers besprochen. Die von diesen Verbindungen mit einer Elektronenenergie von 70 eV bei Ionenquellentemperatur von 70° durch indirekte Probeneinführung (Speicherung der Probe in einem auf 60° geheizten Vorratsbehälter) aufgenommenen Spektren unterscheiden sich nicht sehr wesentlich von jenen Spektren, die bereits *McLafferty* von den gleichen Verbindungen mit einem auf 100° geheizten indirekten Einführsystem erhielt⁸⁾.

So zeigt z. B. auch das von uns aufgenommene Spektrum des Dibutyläthers (**7**) die Hauptspitzen bei MZ 87 und 57, entsprechend den Ionen **8** und **9**. Daneben treten mit geringerer Häufigkeit Bruchstücke der MZ 56 und 41 auf (Abbild. 1a).

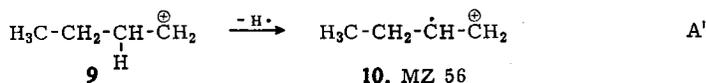




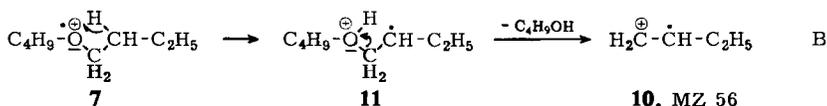
Abbild. 1. Massenspektrum von Di-n-butyläther (7), a) bei 70 eV, Ionenquellentemperatur 70°, indirektes Einführsystem auf 60° geheizt und b) bei 14 eV, alle anderen Bedingungen wie bei a)

In dem bei 14 eV, sonst aber unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum (Abbild. 1b) ist im Vergleich zum Ion der MZ 57 nicht nur die Intensität des Molekül-Ions der MZ 130 stark angestiegen, sondern auch die der Bruchstücke der MZ 101, 87 und 56. Das Ion der Masse 41 ist verschwunden.

Entstünde das Ion der MZ 56 nur durch Verlust eines Wasserstoffatoms aus dem Alkylfragment der MZ 57 (9→10), wie dies in analogen Fällen auf Grund des Auftretens metastabiler Ionen angenommen wurde⁹⁾, so müßte im 14-eV-Spektrum die Spitze der MZ 56 im Vergleich zu jener der MZ 57 eine geringere Intensität als im 70-eV-Spektrum zeigen, da nun die Durchschnittsanregungsenergie der Molekül-

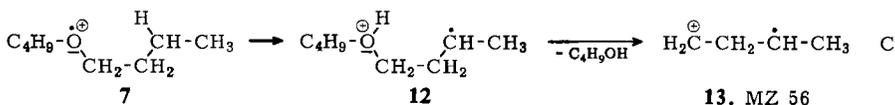


Ionen kleiner ist und somit sekundäre und tertiäre Abbaureaktionen weniger häufig sein sollten. Aus dem Vergleich der beiden Spektren ergibt sich daher, daß noch ein zweiter Prozeß für die Bildung des Ions der MZ 56 verantwortlich ist, der weniger Energie als die Abbaureaktion A-A' erfordert. Ein energetisch günstigerer Prozeß ist die Eliminierung von Alkohol aus dem Molekül-Ion, dem allerdings eine Umlagerung vorherzugehen hat (7→11→10):



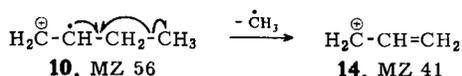
Nach der Reaktionsfolge B entsteht also ein Neutralkmolekül (C₄H₉OH) unter gleichzeitiger Bildung eines Radikal-Kations (10). Dieser Prozeß ist energetisch günstiger als die Reaktion A-A', bei der neben dem Radikal-Kation der MZ 56 (10) zwei Radikale und ein Neutralkmolekül gebildet werden.

Die Alkoholabspaltung wurde nach B über einen 4-gliedrigen Zwischenzustand formuliert, weil hierbei ein besonders stabiles Kation entsteht. Es wäre aber durchaus auch eine Wasserstoffwanderung von anderen Kohlenstoffatomen möglich. In diesem Fall entstünden zwar zunächst weniger stabile Radikal-Kationen (Prozeß C, 7→12→13), die später allerdings wieder zu dem stabilen Ion 10 umgelagert werden könnten:

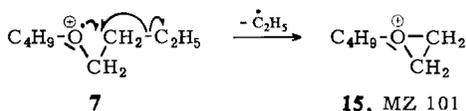


Nach Reaktionsfolge C wäre die Umlagerung über einen 5-gliedrigen und daher weniger gespannten und energetisch günstigeren Übergangszustand als nach B möglich. Weitere Versuche an entsprechend deuterierten Verbindungen sind notwendig, um zu entscheiden, ob die Reaktionsfolge C oder B beim Zerfall mehr Gewicht hat.

Das Ion der MZ 56 kann zum Allyl-Kation der MZ 41 weiter zerfallen (10→14). Weil hierzu ein zusätzlicher Energiebetrag notwendig ist, wird diese Reaktion im 14-eV-Spektrum nicht mehr beobachtet.

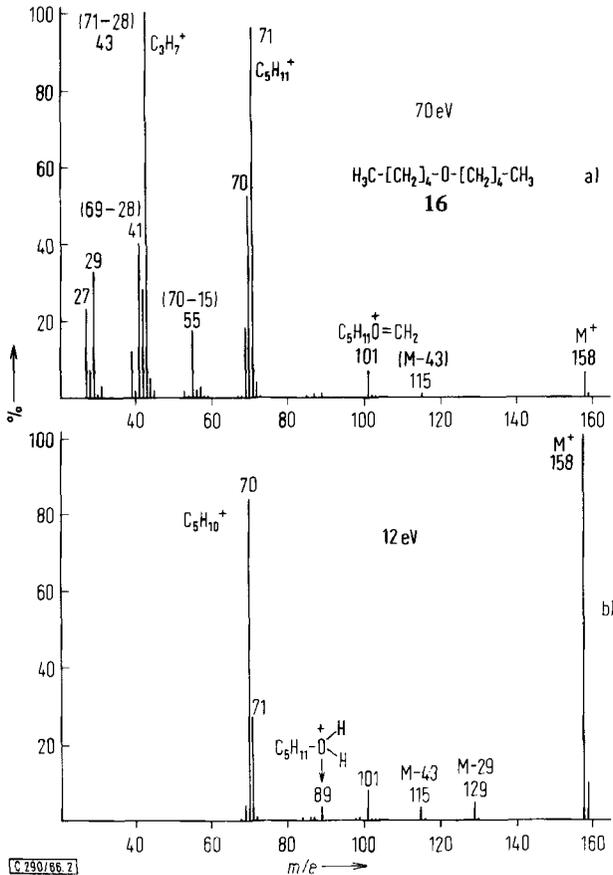


Dem Ion der MZ 101, das durch Verlust eines 29 ME umfassenden Teilchens aus dem Molekül-Ion entsteht (metastabile Bande bei MZ 78.5) teilen wir die Struktur eines Äthylenoxid-Ions (15) zu (7→15):



Analoge Spaltungsreaktionen laufen beim Zerfall des Di-n-amyläthers (16) (Abbild. 2) ab. Die für den Spaltprozeß A typischen Ionen liegen bei MZ 101 und 71. Das Ion der MZ 71 zerfällt offenbar unter Äthyleneliminierung zum Bruchstück der MZ 43.

Die für den Abbauprozess B bzw. C charakteristischen Bruchstücke zeigen die MZ 70. Durch weiteren Zerfall dieser Ionen dürften die Kohlenwasserstoffbruchstücke der MZ 69, 55, 42, 41 und 27 entstehen. Da die Fragmente der MZ 43 und 29 zur Hauptsache aus dem Ion der MZ 71, die der MZ 69, 42 und 41 aus dem Ion der MZ 70 und das der MZ 27 aus dem der MZ 55 im Zuge von Folgeabbauprozessen entstehen, nimmt ihre Intensität bei Verminderung der Elektronenenergie viel stärker ab als die aller übrigen Spaltstücke.



Abbild. 2. Massenspektrum des Di-n-amyloxyäthers (16), a) bei 70 eV (sonstige Bedingungen wie bei Abbild. 1 a) und b) bei 12 eV, sonst gleiche Aufnahmebedingungen

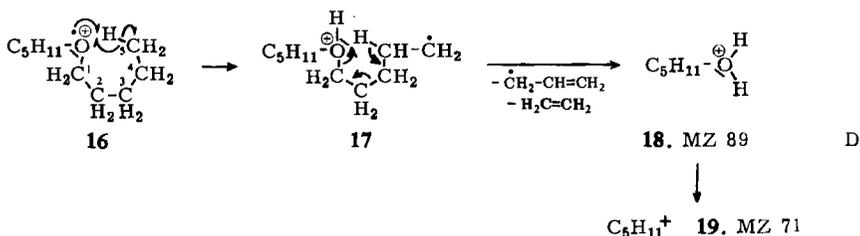
Das in Abbild. 2b gezeigte Spektrum wurde bei noch niedrigerer Elektronenenergie als das des Di-n-butyläthers aufgenommen. Es zeigt daher nur mehr die energetisch günstigsten Prozesse an:

Die Spitze des Hauptbruchstückes liegt nun nicht mehr bei der MZ 71, sondern bei der MZ 70, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß der nach B bzw. C verlaufende Abbauprozess energetisch noch etwas günstiger ist als die Spaltung des Moleküls nach A.

Ein neuer Spaltprozeß, der bei höheren Homologen zur dominierenden Abbaureaktion wird, ist durch das Auftreten einer Spitze der MZ 89 gekennzeichnet.

Das Fragment der MZ 89 kann aus dem Molekül-Ion nur durch Verschiebung von zwei Wasserstoffen entstehen. Da die Bildung analoger Bruchstücke bei niedermolekularen Äthern praktisch nicht auftritt, ist zu schließen, daß eine gerade Kette von mindestens 5 Kohlenstoffatomen für den Ablauf der Reaktion notwendig ist. Daraus ergibt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß ein Wasserstoffatom aus der Stellung 5 an der Umlagerung beteiligt ist.

Wir nehmen daher an, daß im Molekül-Ion zunächst ein Wasserstoffatom aus der Position 5 zum ionisierten Sauerstoff wandert und dann durch McLafferty-Umlagerung ein stabiles Allyl-Radikal und Äthylen eliminiert wird (16→17→18).

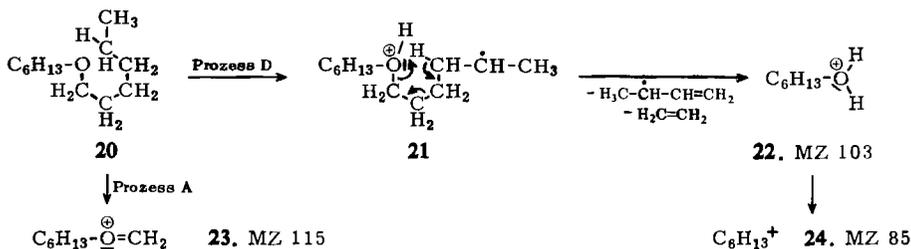


Der weitere Zerfall des wenig stabilen Zwischenproduktes der MZ 89 (18) erfolgt unter Wasserabspaltung zum Bruchstück der MZ 71 (19).

Di-n-hexyläther

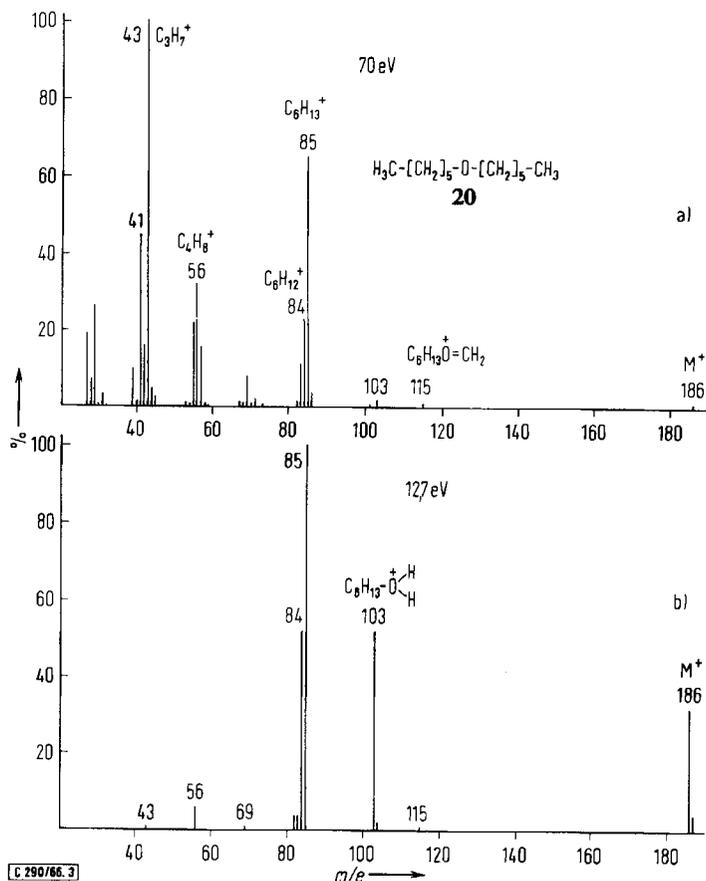
Der Spaltprozeß D spielt bereits beim Zerfall des Di-n-hexyläthers (20) eine dominierende Rolle:

Das für die Reaktionsfolge D typische Zwischenprodukt (22) tritt bereits im 70-eV-Spektrum (Abbild. 3a) des Di-n-hexyläthers mit größerer Intensität auf als das Ion der MZ 115 (23), das nach dem bei niedermolekularen Äthern hauptsächlich beobachteten Abbauweg A entsteht. Die Bedeutung des Zerfallsprozesses D wird durch das bei einer Elektronenenergie von 12.7 eV aufgenommene Spektrum (Abbild. 3b) deutlich: Das dem Fragment 23 entsprechende Bruchstück der MZ 115 tritt nur mit geringer Intensität auf, während das der MZ 103 sehr hohe Intensität erreicht.



Die Bevorzugung des Spaltprozesses D im Di-n-hexyläther gegenüber Di-n-amylläther steht mit der Beobachtung von *Djerassi*¹⁰⁾ in Einklang, daß wegen der höheren Stabilität der Reaktionsprodukte viel eher Wasserstoffe wandern, die an sekundäre

10) H. Fritz, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, Chem. Ber. 99, 35 (1966).



Abbild. 3. Massenspektrum des Di-n-hexyläthers (20), a) bei 70 eV (sonstige Bedingungen wie bei Abbild. 1a), jedoch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle), b) unter sonst gleichen Bedingungen bei 12.7 eV

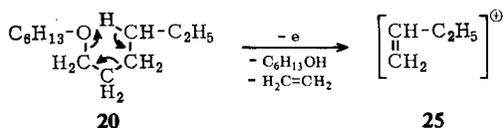
Kohlenstoffatome gebunden sind, als solche, die sich an einem primären Kohlenstoffatom befinden. Im vorliegenden Fall erfährt das radikalische Zentrum im Zwischenprodukt 21 durch den elektronenabgebenden Effekt der benachbarten Methylgruppe eine bessere Stabilisierung als im Zwischenprodukt 17 des n-Amyläthers, wo das Radikalelektron an einem primären Kohlenstoffatom vorhanden ist.

In geringem Maß dürften die Abbauprodukte der Formel $R-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ auch noch nach einem anderen, uns bisher nicht bekannten Mechanismus entstehen, da solche Ionen auch in ganz geringer Menge im Spektrum des Di-n-butyläthers (Abbild. 1b) vorhanden sind.

Das Zwischenprodukt 22 der Umlagerung ist wenig stabil. Es wurde daher in den früher unter derbereren Anregungsbedingungen aufgenommenen Spektren nicht beobachtet^{8,9)}, so daß dieser wichtige Bildungsweg der Alkylfragmente der allgemeinen Struktur 3 bisher verborgen geblieben ist.

Das 12.7-eV-Spektrum des Di-n-hexyläthers zeigt ferner am Auftreten der intensiven Spitze der MZ 84, daß nach wie vor der Abbauprozess B bzw. C sehr begünstigt ist.

Auffallend ist auch die relativ hohe Intensität des Ions der MZ 56. Dies weist darauf hin, daß dieses Spaltstück in einem Einstufenprozeß, der als McLafferty-Umlagerung formuliert werden kann, entsteht ($20 \rightarrow 25$)¹¹⁾:



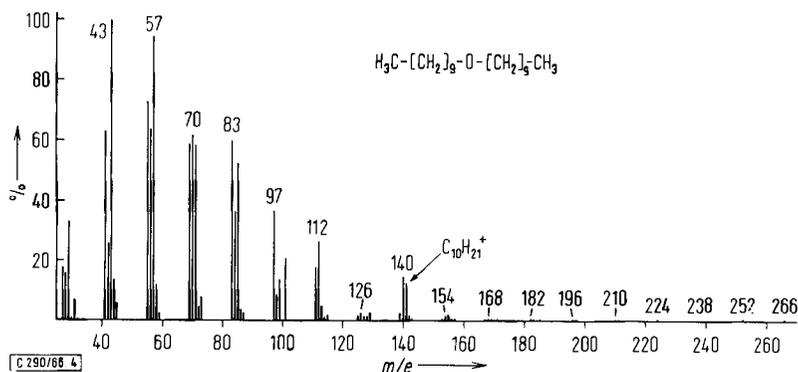
Bei höheren Anregungsenergien wird, worauf bereits *Djerassi* hinwies⁹⁾, ein Teil der Ionen der MZ 56 im Zuge sekundärer Abbauprozesse gebildet, so etwa durch Verlust von Äthylen aus dem Ion der MZ 84.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffbruchstücke im 70-eV-Spektrum entstehen wahrscheinlich nur zu einem kleinen Teil durch direkte Spaltung von C—C-Bindungen, die ja bei der höheren Anregungsenergie möglich ist; der überwiegende Teil der Ionen MZ 29, 43 und 57 wird wohl durch Abspaltung von Olefinpartikeln aus dem Ion der MZ 85 (**24**) gebildet.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffbruchstücke der MZ 27, 41, 69 und 83 verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich vor allem dem weiteren Abbau des Ions der MZ 84.

Di-n-dodecyläther

Die Unterschiede zwischen den früher⁸⁾ und jetzt bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommenen Spektren werden mit steigendem Molekulargewicht des Äthers immer signifikanter. So fand *McLafferty*⁸⁾ im Spektrum des Di-n-octyläthers und seinen höheren Homologen hauptsächlich nur niedermolekulare Kohlenwasserstoffbruchstücke, aus deren Gegenwart naturgemäß kaum Rückschlüsse auf die Struktur der Ausgangsverbindung möglich sind. Molekül-Ionen traten praktisch nicht auf, im höheren Massenbereich waren lediglich Ionen sehr geringer Intensität vorhanden,



Abbild. 4. Massenspektrum des Di-n-decyläthers nach I. c.⁸⁾

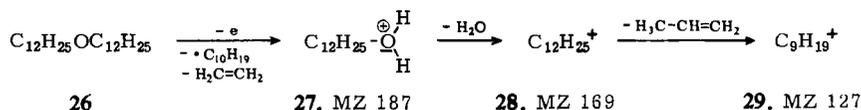
11) G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Mh. Chem. **95**, 257 (1964).

die ionisierten ungesättigten Kohlenwasserstoffmolekülen der Summenformel $C_nH_{2n}^+$ entsprachen. Wie sich aus dem reproduzierten Massenspektrum des Di-n-decyläthers (Abbild. 4) erkennen läßt, machte es die relativ geringe Intensität der RCH_2^+ entsprechenden Fragmente (3) schwierig, selbst die Länge der Alkylkette mit Sicherheit zu bestimmen.

Das vorzugsweise Auftreten der niedermolekularen Bruchstücke in den früher aufgenommenen Spektren ist nur auf die hohe Anregungsenergie der Molekül-Ionen zurückzuführen: Erfolgt nämlich die Spektrenaufnahme unter geringerer thermischer Anregung der Moleküle, so werden höhere Äther in ähnlich charakteristischer Weise wie Di-n-hexyläther gespalten.

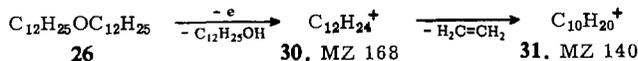
Ein Beispiel hierfür ist das 70-eV-Spektrum des Di-n-dodecyläthers (26) (Abbild. 5a), das bei einer Ionenquellentemperatur von 70° aufgenommen wurde. Die Spitze des Molekül-Ions ist gut erkennbar. Hauptabbauwege sind die Zerfallsprozesse D und B bzw. C.

Das im Zuge der Reaktion D gebildete Ion der MZ 169 (28) tritt mit relativ starker Intensität auf. Der Spaltprozeß $27 \rightarrow 28^*$ wird außerdem durch eine sehr intensive metastabile Bande bei der MZ 153 angezeigt.



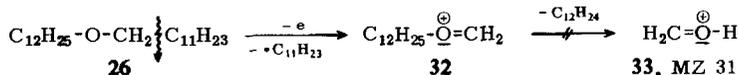
Aus einer metastabilen Bande bei der MZ 95,5 läßt sich ableiten, daß das Ion der MZ 169 (28) vorzugsweise durch Verlust von Propylen weiter zerfällt ($28 \rightarrow 29$). Solche Reaktionen scheinen beim Abbau aller derartigen Ätherbruchstücke der Formel 3 eine große Rolle zu spielen: Wir beobachteten nämlich bei den meisten Äthern, daß im allgemeinen die durch Verlust eines Teilchens von 42 ME aus Alkylfragmenten entstehenden Bruchstücke stärker ausgeprägt sind als die durch Eliminierung von Äthylen gebildeten. Z. B. ist im Spektrum des Di-n-hexyläthers (Abbild. 3a) die Spitze der MZ 43 (= 85 - 42) viel intensiver als jene bei der MZ 57 (= 85 - 28). In den Mechanismus dieser Abbaureaktion konnten wir allerdings noch keinen Einblick gewinnen.

Das nach dem Spaltprozeß B oder C gebildete Bruchstück der MZ 168 wird — wie eine metastabile Bande der MZ 117 anzeigt — unter Äthylenabspaltung zu einem Ion der MZ 140 weiter abgebaut ($30 \rightarrow 31$):

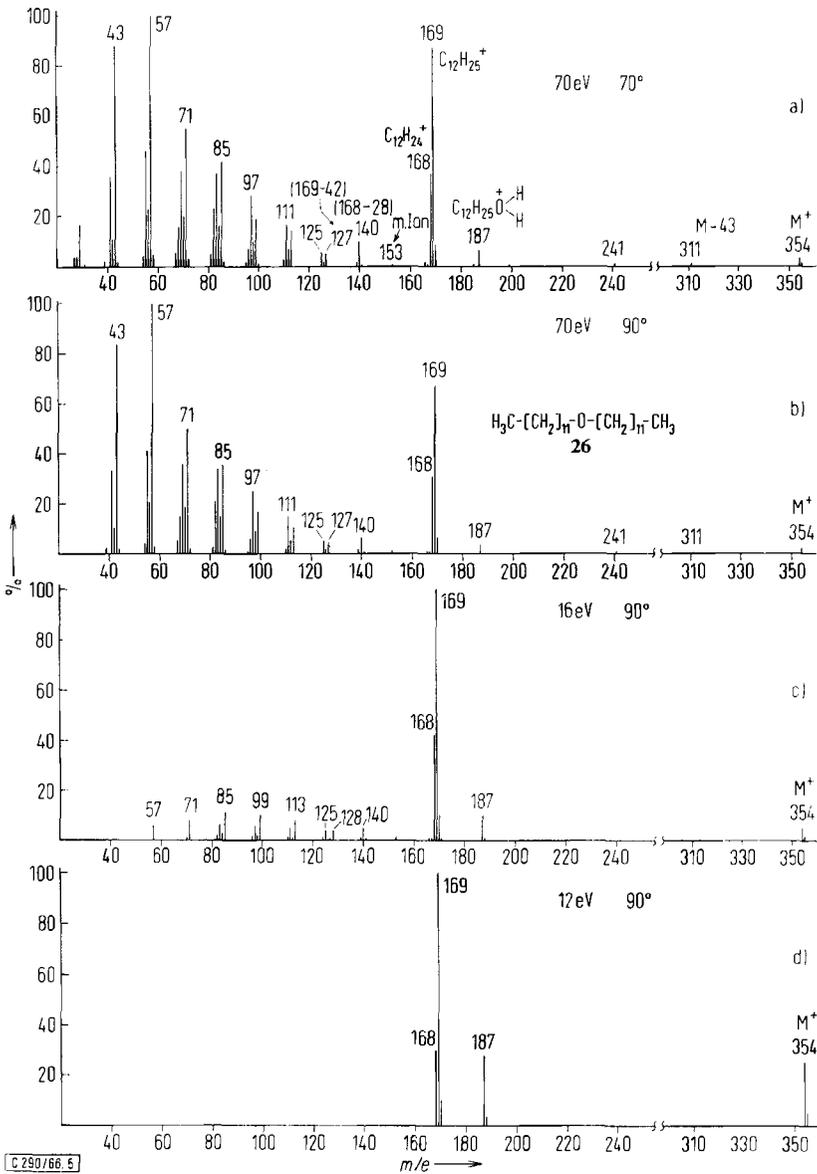


Durch Folgeabbau Schritte entsteht wahrscheinlich aus 29 und 31 der Großteil der niedermolekularen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffbruchstücke.

Das Ion der MZ 199 (32), das nach dem Spaltweg A gebildet wird ($26 \rightarrow 32$), ist von ganz untergeordneter Bedeutung:



* Es ist denkbar, daß bei der Bildung des Ions 27 aus dem Molekül-Ion auch Wasserstoffe, die an Kohlenstoffatomen in den Positionen 6, 7 usw. gebunden sind, verschoben werden.



Abbild. 5. Massenspektrum des Di-n-dodecyläthers (26). a) Elektronenenergie 70 eV, direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Ionenquellentemperatur 70°; b) Aufnahmebedingungen wie bei a), jedoch Ionenquellentemperatur 90°; c) Elektronenenergie 16 eV, direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Ionenquellentemperatur 90°; d) Aufnahmebedingungen wie bei c), jedoch Elektronenenergie 12 eV

Seine Intensität steigt auch in den bei niedriger Elektronenenergie aufgenommenen Spektren nicht an, so daß daraus der Schluß gezogen werden kann, daß bei höheren Äthern die nach A verlaufenden Abbaureaktionen keine Rolle spielen: Abbauprozesse,

die durch weiteren Zerfall, etwa $32 \rightarrow 33$ entstehen könnten, treten daher ebenfalls nicht auf. Auch höher molekulare ungesättigte Kohlenwasserstoff-Ionen der Formel $C_nH_{2n}^+$, wie sie *McLafferty* in geringer Menge in den Spektren höherer Äther fand, werden unter den von uns verwendeten Aufnahmebedingungen nicht erhalten.

In Abbild. 5b ist nochmals das Massenspektrum des Di-n-dodecyläthers (26), diesmal aber bei einer Ionenquellentemperatur von 90° , gezeigt. Obwohl die Temperatur gegenüber dem in Abbild. 5a gezeigten Spektrum nur um 20° erhöht wurde, ist bereits ein beachtlicher Anstieg an niedermolekularen Bruchstücken zu beobachten.

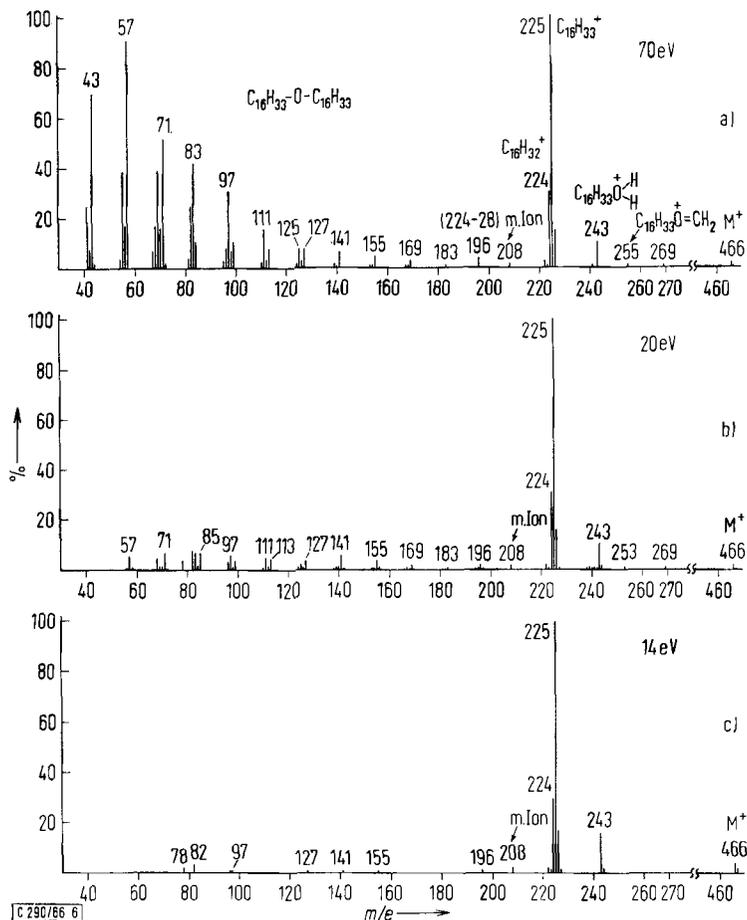
Die schrittweise Änderung der Spektren mit sinkender Elektronenanregungsenergie wird in den Abbild. 5c und 5d veranschaulicht: Bei einer Elektronenenergie von 16 eV ist das Fragment der MZ 43 bereits völlig verschwunden. Die für die Strukturableitung unwichtigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffbruchstücke treten nur mit geringer Intensität auf, während das strukturspezifische Ion der MZ 169 nun die höchste Intensität zeigt. Durch weitere Verminderung der Elektronenenergie auf 12 eV (Abbild. 5d) sind schließlich nur mehr das Molekül-Ion und die primären Abbauprodukte der MZ 187, 169 und 168 erkennbar.

Di-n-hexadecyläther

Mit steigendem Molekulargewicht wird es immer schwieriger, die thermische Anregung der Moleküle klein zu halten. Wie bereits das 12-eV-Massenspektrum des Di-n-dodecyläthers zeigt, ist selbst bei niedrigster Elektronenenergie die Höhe der Molekül-Ionenspitze im Vergleich zu den Bruchstückspitzen gering. Dies ist mit Sicherheit auf die größere thermische Anregung der Molekül-Ionen in höhermolekularen Verbindungen zurückzuführen. Da der zur Aufnahme eines Spektrums notwendige Dampfdruck bereits bei einer Ionenquellentemperatur von 50° erreicht wird, wäre die Heizung der Ionenquelle auf 90° und darüber eigentlich nicht nötig. Diese Temperatur kommt allein durch die Ausstrahlung der Kathode zustande. Zu Beginn der Verdampfungsperiode erhaltene Spektren, bei denen das Temperaturgleichgewicht noch nicht erreicht ist, sind daher durch entsprechend höhere Spitzen der Molekül-Ionen gekennzeichnet, doch sind solche Spektren wegen der ansteigenden Verdampfung zu inkonstant. Wenn es gelänge, durch entsprechende Kühlung der Ionenquelle deren Temperatur weiter zu senken, so ließen sich damit sicher noch bessere Resultate erzielen.

Trotzdem gelingt es, bei Ionenquellentemperaturen von $70-90^\circ$ auch von noch höhermolekularen Äthern gut deutbare Spektren zu erhalten. Abbild. 6a zeigt das 70-eV-Massenspektrum des Di-n-hexadecyläthers, dessen Molekulargewicht bereits 466 beträgt. Die Molekül-Ionen-Spitze ist in diesem Fall zwar nur von geringer Intensität, jedoch ohne weiteres zu erkennen. Das Spektrum zeigt, daß auch in höhermolekularen Äthern die Hauptabbaureaktion nach der Reaktionsfolge D verläuft. Wie die Aufnahme von Spektren mit Elektronen niedrigerer Anregungsenergie zeigt (Abbild. 6b und 6c) ist die thermische Anregung der Molekül-Ionen (zur Einstellung des nötigen Dampfdruckes ist eine zusätzliche Heizung der Probe auf etwa 100° nötig) bereits so groß, daß diese durch Verminderung der Elektronenenergie nicht mehr kompensiert werden kann. Trotz der Minderung der Elektronenenergie ist es daher nicht möglich, intensivere Molekül-Ionen zu erhalten. Die niedermolekularen Kohlenwasserstoffbruchstücke verschwinden fast völlig. Besonders auffallend ist der stärkere Rückgang

der Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffbruchstücke gegenüber den gesättigten, was auf die höhere Stabilität des Ions $C_{16}H_{32}^+$ gegenüber dem Ion $C_{16}H_{33}^+$ zurückzuführen sein dürfte.



Abbild. 6. Massenspektrum des Di-n-hexadecyläthers. a) Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 80° , direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle; b) Aufnahmebedingungen wie bei a), jedoch Elektronenenergie 20 eV und zusätzliche Heizung der Probe auf etwa 100° ; c) Aufnahmebedingungen wie bei b), jedoch Elektronenenergie 14 eV

Analoge Umlagerungen von zwei Wasserstoffen, wie wir sie hier für Äther beschrieben, spielen auch beim Zerfall von langkettigen aliphatischen Ketonen eine große Rolle¹²⁾. Darüber soll in einer der folgenden Mitteilungen berichtet werden.

Die Massenspektren der von der Firma Fluka bezogenen Äther wurden mit einem Atlas CH4-Gerät unter den jeweils angegebenen Bedingungen aufgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

¹²⁾ G. Spiteller: Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 127, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966. [290/66]