

## 318. Massenspektren organischer Verbindungen

2. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Cyclohexanone

von Josef Seibl und Tino Gäumann

(7. X. 63)

**1. Einleitung.** – In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe haben wir die allgemeinen Grundzüge aufgezeigt, welche für die Fragmentierung cyclischer Ketone charakteristisch sind. In dieser Mitteilung machen wir den Versuch, mit Hilfe der Spektren verschiedener deuterierter und methylierter Cyclohexanone zu einer Deutung des massenspektrometrischen Zerfalls von Sechsringketonen zu gelangen. Soweit es uns sinnvoll schien, wurden die Reaktionen durch Elektronenverschiebungen formuliert; wir sind uns aber dessen wohl bewusst, dass nicht in jedem Fall die vorgeschlagene Formulierung die einzige Möglichkeit ist, die Reaktion zu erklären, und dass die Darstellungsweise eine Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge bedeutet. Entscheidend für die Wahl eines bestimmten Reaktionsweges war, mit einer möglichst kleinen Zahl einfacher Schemata, die auch auf andere Fälle übertragen werden können, eine übersichtliche Wiedergabe des experimentellen Befundes zu erreichen. Abgesehen von einer summarischen Besprechung von Cyclohexanon selbst<sup>2)</sup> sind uns keine Arbeiten über diese Verbindungen bekannt<sup>3)</sup>.

### 2. Experimentelles

2.1. *Massenspektrometer.* Die Spektren aller Substanzen wurden mehrere Male mit einem einfach fokussierenden Instrument (A.E.I. MS-2H) bei einer Elektronenspannung von 70 eV und einer Temperatur des Zuführungssystems von 140–150° aufgenommen. Eine Veränderung dieser Temperatur um  $\pm 25^\circ$  übte keinen merklichen Einfluss auf die Massenspektren der untersuchten Verbindungen aus. Für einen Teil der Substanzen hatten wir die Möglichkeit, auf einem doppel-fokussierenden Instrument die einzelnen *m/e*-Gruppen auf ihren Gehalt an Sauerstoff zu untersuchen. Zwei Instrumente standen uns zur Verfügung: ein CEC 21-101 ( $M/\Delta M = 2000$ )<sup>4)</sup> und ein A.E.I. MS-9 ( $M/\Delta M$  auf 5000 eingestellt)<sup>5)</sup>.

2.2. *Substanzen.* – 2.2.1. *Cyclohexanone.* Cyclohexanon und die drei isomeren *Methylcyclohexanone* waren käufliche Produkte (FLUKA *puriss.*), die fraktioniert destilliert wurden. Die konstant siedenden Fraktionen wurden über die Semicarbazone weiter gereinigt, erneut destilliert und ihre Reinheit massenspektrometrisch und gas-chromatographisch sichergestellt. 2,5-, 3,5- und 3,4-Di-

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: Z. anal. Chem. 197, 33 (1963).

<sup>2)</sup> H. G. SHARKEY, J. L. SHULTZ & R. A. FRIEDEL, *Analyt. Chemistry* 28, 934 (1956); J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS & A. E. WILLIAMS, *Appl. Spectroscopy* 14, 95 (1960).

<sup>3)</sup> Während der Durchführung dieser Untersuchungen erschienen zwei Arbeiten von C. DJERASSI *et al.* über den Zerfall von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Decalonen: J. Amer. chem. Soc. 85, 941, 1528 (1963). Unsere Befunde an Cyclohexanonen zeigen eine Reihe von Parallelen mit den dort beschriebenen Ergebnissen.

<sup>4)</sup> Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. SCHUMACHER und Herrn R. TAUBENEST für die Freundlichkeit danken, uns ihr Instrument zur Verfügung zu stellen.

<sup>5)</sup> Den Herren Dr. M. BARKER und T. MERREN danken wir für die Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren sowie der Direktion der Abt. für wissenschaftliche Instrumente der A.E.I. für die Freundlichkeit, ihr Instrument benutzen zu dürfen.

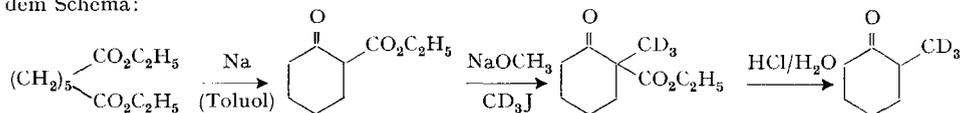
*methylcyclohexanon* wurden aus den käuflichen Cyclohexanolen durch Oxydation mit Chromtrioxid-Pyridin<sup>6)</sup> dargestellt. Die Oxydationsprodukte enthielten laut massenspektrometrischer Untersuchung einige Procente des Ausgangsmaterials und wurden gleichfalls über die Semicarbazone gereinigt und nachfolgend destilliert. Reinheitsprüfung massenspektrometrisch. 2,4-, 2,3- und 2,6-Dimethylcyclohexanon sowie 2,4,6- und 3,4,5-Trimethylcyclohexanon wurden dargestellt aus den entsprechenden Phenolen durch katalytische Hydrierung mit PtO<sub>2</sub>/Eisessig und anschliessender Oxydation und Reinigung der so erhaltenen Cyclohexanone wie oben. Reinheitsprüfung massenspektrometrisch.

2.2.2. 2,6-deuterierte Cyclohexanone. Alle untersuchten Ketone wurden durch Austausch mit 10-proz. DCl-D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung in D<sub>2</sub>O in den  $\alpha$ -Stellungen zur Carbonylgruppe deuteriert. Die Versuche, in alkalischer Lösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaCl in D<sub>2</sub>O zu deuterieren<sup>7)</sup>, ergaben wesentlich langsamere Reaktion und grosse Verluste durch Selbstkondensation der Ketone (die Kondensationsprodukte konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden). Einige der in 2-Stellung substituierten Ketone überlebten den alkalischen Austausch überhaupt nicht. Herstellung des Säuregemisches: Unter kräftigem Rühren und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit wurden 2 g PCl<sub>5</sub> in kleinen Portionen zu 8 g D<sub>2</sub>O gegeben und die so erhaltene Säure mit D<sub>2</sub>O 1:1 verdünnt. Austausch: 100 mg Keton und 1 g der 10-proz. Lösung wurden in ein kleines Kölbchen eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur 12 h gerührt. Hierauf wurde das Keton durch Extraktion mit Äther isoliert und erneut in gleicher Weise mit 1 g frischem Säuregemisch behandelt, mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Die Produkte enthielten Spuren von Äther, sonst erwiesen sie sich als massenspektrometrisch rein. Die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung ergab einen Austauschgrad von 96,5–98,2% der  $\alpha$ -Wasserstoffatome. Die Verteilung (am Beispiel von 3,5-Dimethylcyclohexanon) war 90% d<sub>3</sub>, 9,5% d<sub>2</sub>, 0,5% d<sub>1</sub>.

2.2.3. [<sup>18</sup>O]-Ketone. Vorversuche zeigten, dass unter den Bedingungen des sauren Austauschs nach 2.2.2 auch der Sauerstoff der Cyclohexanone ausgetauscht wird und das Verfahren somit grundsätzlich für eine Markierung mit <sup>18</sup>O brauchbar wäre; doch ist der Wasseraufwand so gross, dass diese Methode unwirtschaftlich erschien.

Durch Verseifung der Semicarbazone, welche sich als die für diesen Zweck geeignetsten Ketonderivate erwiesen, konnten die Markierungen mit <sup>18</sup>O in kleinem Maßstab durchgeführt werden. Da bei der Verwendung von D<sub>2</sub>[<sup>18</sup>O] die Wasserstoffatome in Stellung 2 und 6 gegen D ausgetauscht werden, musste H<sub>2</sub>[<sup>18</sup>O] für die Markierung verwendet werden. Ausführung: In einem kleinen, scharf getrockneten Kölbchen wurden 50 mg trockenes Semicarbazon mit 0,5 ml trockener ätherischer HCl (2-proz.) versetzt, 25 mg H<sub>2</sub>[<sup>18</sup>O] (83 At.-% <sup>18</sup>O) zugegeben und im abgeschmolzenen Kölbchen 5 h gerührt. Dann wurde das Kölbchen geöffnet und dekantiert, der feste Rückstand dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Die Produkte waren ausser Spuren von Äther massenspektrometrisch rein. Ausbeuten 14–18 mg, entsprechend 12–16%, bezogen auf H<sub>2</sub>[<sup>18</sup>O]. Die massenspektrometrische Analyse ergab einen <sup>18</sup>O-Gehalt von 66–73%.

2.2.4. 2-Trideuteromethyl-cyclohexanon wurde aus Pimelinsäure-diäthylester hergestellt nach dem Schema:



Trideuteromethyljodid wurde durch H/D-Austausch an Trimethylsulfoxoniumjodid mit schwerem Wasser und anschliessender Pyrolyse des deuterierten Salzes erhalten<sup>8)</sup>. Nach massenspektrometrischer Analyse war das erhaltene Methyljodid zu 98,0% deuteriert (Verteilung: 97% d<sub>3</sub>, 3% d<sub>2</sub>, Spur d<sub>1</sub>). Die Cyclisierung des Pimelinsäure-esters und die Methylierung des entstandenen 2-Carbäthoxy-cyclohexanons wurden mit 55% bzw. 67% Ausbeute durchgeführt<sup>9)</sup>. Die Keton-

<sup>6)</sup> A. J. POOS, A. E. ARTH, R. E. BEYLER & L. H. SARRET, J. Amer. chem. Soc. 75, 422 (1953).

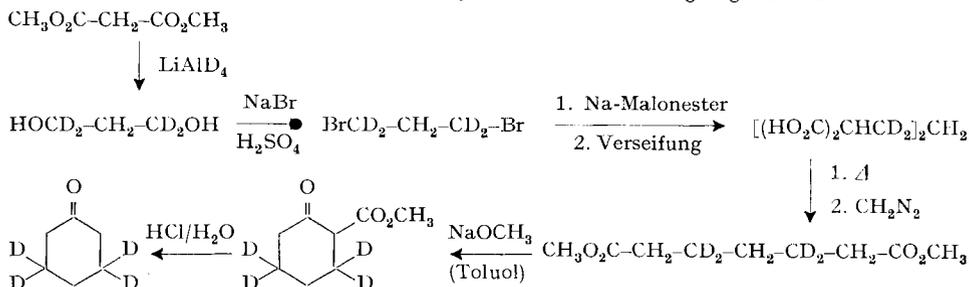
<sup>7)</sup> A. STREITWIESER, R. H. JAGOW, R. C. FAHEY & S. SUZUKI, J. Amer. chem. Soc. 80, 2326 (1958).

<sup>8)</sup> F. A. COTTON, J. H. FASSNACHT, U. D. HORROCKS JR. & N. A. NELSON, J. chem. Soc. 1959, 4138.

<sup>9)</sup> M. M. R. CORNUBERT & CHR. BORREL, Bull. Soc. chim. France [4] 47, 301 (1930).

spaltung erfolgte mit verdünnter HCl<sup>10</sup>), das Endprodukt wurde gas-chromatographisch gereinigt und zeigte massenspektrometrisch denselben Deuterierungsgrad wie das eingesetzte Methyljodid.

2.2.5. 3,5-Tetra-deuterocyclohexanon. Die Synthese der Verbindung folgte dem Formelschema:



Alle Zwischenprodukte wurden massenspektrometrisch kontrolliert. Die Analyse des Endproduktes zeigte einen Deuterierungsgrad von 98,7% und die Verteilung 95% d<sub>4</sub>, 5% d<sub>3</sub>, Spur d<sub>2</sub>.

2.2.6. 4-Dideutero-cyclohexanon. Malonsäure wurde durch Dehydratisierung mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Kohlen-suboxid übergeführt; aus diesem wurde durch Anlagerung von schwerem Wasser in Benzol als Lösungsmittel perdeuterierte Malonsäure gewonnen. Diese wurde weiter mit Diazomethan verestert, der Ester mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und aus dem erhaltenen 2-Dideutero-1,3-propandiol analog dem Schema in Abschnitt 2.2.5 Cyclohexanon synthetisiert. Massenspektrometrische Deuteriumbestimmung ergab 68% d<sub>2</sub>, 28% d<sub>1</sub>, 4% d<sub>0</sub>. Der Deuterierungsgrad scheint durch Nebenreaktionen bei der Veresterung der Malonsäure mit Diazomethan beeinträchtigt worden zu sein; die näheren Umstände wurden jedoch nicht untersucht.

2.2.7. 2-Methyl-3,5-tetra-deutero-cyclohexanon und 2-Methyl-4-dideutero-cyclohexanon wurden aus den nach 2.2.5 und 2.2.6 erhaltenen deuterierten Cyclohexanon durch direkte Alkylierung mit Dimethylsulfat und Na-*t*-Amylat erhalten; durch zweitägiges Kochen unter Rückfluss äquivalenter Mengen von Natrium und gereinigtem Amylalkohol in einer entsprechenden Menge Toluol unter Stickstoff wurde eine 2N Amylatlösung hergestellt. Zur Alkylierung wurden 20 mg Cyclohexanon in 0,1 ml Toluol gelöst, 25 mg Dimethylsulfat zugeben und unter Feuchtigkeitsausschluss und Kühlen 0,1 ml der 2N Amylatlösung eingerührt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° wurden die Ketone mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat ausgeäthert, der Extrakt getrocknet und destilliert. Ausbeute 12 mg eines Ketongemisches, das nach massenspektrometrischer Analyse 40% Ausgangsmaterial, 50% Monomethyl- und 10% Dimethyl-cyclohexanon enthält. Das Gemisch wurde gas-chromatographisch getrennt; die Einzelkomponenten wurden aufgefangen. Bei der Dimethylverbindung handelt es sich nach massenspektrometrischem Befund um 2,2-Dimethylcyclohexanon.

### 3. Resultate

3.1. *Auswertung und Darstellung.* Zur Auswertung der Spektren wurde die «Total-Ionisation»  $\Sigma_{26}$  bestimmt, d. h. die Intensitäten aller Signale von der Massenzahl 26 an aufwärts wurden summiert und die Intensitäten der Einzelsignale in Prozenten dieser Summe ausgedrückt. Da die Massengruppen unterhalb  $m/e = 26$  nicht stark sind, entspricht dieser Wert nahezu der exakten Total-Ionisation. Die Spektren sind nicht für den natürlichen Gehalt an <sup>13</sup>C oder für einen zu kleinen D-Gehalt korrigiert.

Die Spektren der mit <sup>18</sup>O markierten Ketone wurden für <sup>16</sup>O korrigiert nach den Regeln der Gemischanalyse: Vom Molekel-Ion der <sup>16</sup>O-Verbindung ausgehend, das keinen Anteil aus der <sup>18</sup>O-Verbindung enthält, wurde das ganze Spektrum des <sup>16</sup>O-Ketons subtrahiert. Das verbleibende Restspektrum entspricht dem des reinen <sup>18</sup>O-Ketons und wurde mit dem Referenzspektrum des <sup>16</sup>O-Ketons verglichen. Die

<sup>10</sup>) M. VAN RYSSELBERGE, Bull. sci. Acad. roy. Belg. [5] 17, 171 (1926).

um zwei Masseneinheiten verschobenen Anteile der einzelnen Ionensignale müssen Sauerstoff enthalten, während die nichtverschobenen Anteile reine Kohlenwasserstoff-Fragmente darstellen. Eine Kontrolle für die Exaktheit dieses Subtraktions-Vergleichsverfahrens ergab sich automatisch an den Signalen, die auf Grund ihrer Massenzahl keinen Sauerstoff enthalten können (z. B. M-18,  $m/e = 27, 39, 41$ ). Gleichzeitig zeigte sich, dass beim Zerfall der Molekel unter Elektronenbeschuss kein Isotopeneffekt für  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  beobachtet werden kann.

Für die Bestimmung des Deuterierungsgrades bzw. der Deuteriumverteilung wurden die Spektren bei einer Elektronenspannung von 10, 11 und 12 V aufgenommen, bei denen Störungen durch Wasserstoffabspaltung aus dem Molekular-Ion nicht mehr auftreten und das Molekelionensignal nur noch aus dem Multiplett besteht, das sich durch Kombination des natürlichen Gehalts an  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , H und D ergibt. Die Molekelionensignale der deuterierten Verbindungen wurden anhand der Vergleichsspektren der nichtdeuterierten Verbindungen für die natürlich auftretenden schweren Isotope korrigiert und das Mischungsverhältnis der einzelnen Deuterierungsstufen an dem so verbleibenden monoisotopen Restspektrum gemessen.

In den graphischen Darstellungen (Fig. 1-6) wurden alle Signale oberhalb  $m/e = 39$ , deren Intensität grösser als 0,5% ist, aufgetragen. Bei den Verbindungen, in denen mit Hilfe von  $^{18}\text{O}$  oder hoher Auflösung die Verteilung des Sauerstoffs über das Spektrum festgestellt werden konnte, sind die sauerstoffhaltigen Anteile der einzelnen Ionen nach oben gezeichnet, so dass die Gesamtlänge des jeweiligen vertikalen Striches der Signalintensität in Prozenten der Total-Ionisation bei der betreffenden Massenzahl entspricht, von welcher der reine Kohlenwasserstoffanteil unterhalb der Grundlinie steht.

3.2. *Gruppen-Ionisationen*. Unter Gruppen-Ionisation verstehen wir den Anteil an der Gesamtionenausbeute, der durch Ionen einer bestimmten C-Zahl geliefert wird. Die Ionen einer Gruppe haben die Zusammensetzung  $\text{C}_y\text{H}_x$ , bzw.  $\text{C}_{y-1}\text{H}_x\text{O}$ , wobei x Werte zwischen y und  $2y + 2$  annehmen kann. Da sich die Massenzahlen der einzelnen Fragmente bei den deuterierten Verbindungen gegenüber denjenigen der nichtdeuterierten nur innerhalb einer solchen Gruppe verschieben können, muss die Gruppenionisation ein Kriterium sein für die Vergleichbarkeit der Spektren markierter und nichtmarkierter Verbindungen und somit für die Berechtigung der Methodik. Gleichzeitig liefert der Wert eine Kontrolle für die Reinheit der deuterierten Verbindung gegenüber der nichtdeuterierten, die anders massenspektrometrisch kaum möglich ist. Die gefundenen Werte für die Gruppen-Ionisationen, die zusammen mit dem Anteil sauerstoffhaltiger Bruchstücke in Prozenten der Total-Ionisation in der Tabelle angegeben sind, liegen innerhalb der Streuung, die durch die Reproduzierbarkeit der Spektren gegeben ist.

3.3. «*Metastabile Ionen*». Die Signale, die auf den Zerfall metastabiler Ionen zurückgeführt werden können, sind in den Spektren der Ketone von sehr geringer Intensität. Im wesentlichen werden die Reaktionen M-15, M-18, (M-18)-15 sowie atomare und molekulare Wasserstoffabspaltungen aus einzelnen Fragmenten gefunden. Mit dem hochauflösenden AEI-Instrument konnte bei geeigneter Wahl der Fokussierungsbedingungen eine grössere Anzahl solcher Signale beobachtet werden, die jedoch keine wesentlich neuen Informationen lieferten.

## Verteilung der Fragment-Ionen und Gruppen-Ionisationen in Prozenten der Total-Ionisation

Figur	Substitution	Verteilung der Frag- mente auf		Gruppen-Ionisationen								
				$C_3H_x$ und $C_2H_xO$	$C_4H_x$ und $C_3H_xO$	$C_5H_x$ und $C_4H_xO$	$C_6H_x$ und $C_5H_xO$	$C_7H_x$ und $C_6H_xO$	$C_8H_x$ und $C_7H_xO$	$C_9H_x$ und $C_8H_xO$	$C_9H_{18}O$	
1		44	56	31,0	32,6	14,4	3,8	12,4				
2	2-Methyl	62	38	24,4	24,1	28,2	7,4	2,2	9,0			
3	3-Methyl	51	49	24,4	21,6	31,8	4,1	4,6	9,4			
	4-Methyl	57	43	20,2	39,6	9,6	12,2	3,2	8,4			
4	2,3-Dimethyl	64	36	15,0	22,1	16,2	24,0	6,6	2,4	7,4		
	2,4-Dimethyl	60	40	18,1	21,8	20,8	20,8	4,7	1,9	7,8		
	2,5-Dimethyl	59	41	18,1	19,9	25,2	17,2	5,2	2,4	7,6		
	2,6-Dimethyl	63	37	19,0	24,3	30,7	4,3	8,6	1,2	7,6		
5	3,4-Dimethyl	47	52	20,4	17,0	39,2	5,3	3,9	2,9	7,3		
	3,5-Dimethyl	59	41	21,5	17,8	30,9	9,1	2,3	7,8	7,1		
6	3,4,5 } -Tri-	51	49	18,2	17,2	40,4	3,8	7,2	0,9	2,8	5,7	
	2,4,6 } methyl	59	41	16,4	14,5	29,7	16,4	8,2	4,1	1,0	6,2	

Standardabweichung für die Reproduzierbarkeit der Gruppen-Ionisation:  $\pm 0,7\%$  der Total-Ionisation; Standardabweichung zwischen deuterierten und nichtdeuterierten Verbindungen für die Gruppen-Ionisation:  $\pm 0,8\%$  der Total-Ionisation

3.4. «Appearance»-Potentiale. Für Cyclohexanon wurde an einer Reihe von Fragmenten das «appearance»-Potential gemessen. Es wurde jeweils auf das Ionisationspotential des Molekel-Ions von Cyclohexanon (9,97 eV) geeicht, das seinerseits gegen Argon bestimmt wurde. Die Reproduzierbarkeit der Werte war für eine Reihe von Messungen, die zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen wurden, im Mittel 0,1 eV. Die folgenden Werte wurden gefunden:

$m/e$	97	83	80	70, 69, 68	56, 55, 54	53	43	42	41	40, 39
eV	12,2	11,4	10,8	11,5	12,0	14	11,9	12,3	14,0	15,0

Auffällig ist, dass z. T. ganze Gruppen das gleiche «appearance»-Potential aufweisen. Die Wasserabspaltung ist diejenige Reaktion, die am leichtesten vor sich geht. Eine Reihe komplexer Reaktionen läuft mit geringerem Energieaufwand ab als die an und für sich triviale Spaltung einer C–H-Bindung, die im Fall radiolytischer Reaktionen in Flüssigkeiten die Hauptreaktion darstellt.

#### 4. Diskussion der Spektren

4.1. Cyclohexanon. – M-15. Die Abspaltung einer Methylgruppe gibt ein Signal, dessen Intensität 2% der Total-Ionisation ausmacht. Notwendigerweise muss eine Wasserstoffumlagerung der Fragmentierung vorausgehen, da keine Methylgruppe vorhanden ist. 2,6- $d_4$ -Cyclohexanon spaltet das Methyl zu 60% als  $CD_3$  ab, 4- $d_2$ -Cyclohexanon zu ca. 30% als  $CH_2D$ , 3,5- $d_4$ -Cyclohexanon zu knapp 30% als  $CH_2D$ ; das abgespaltene Methyl stammt also fast ausschliesslich von den Methylengruppen nächst dem Carbonyl, das zusätzliche H-Atom kommt vorwiegend aus Stellung

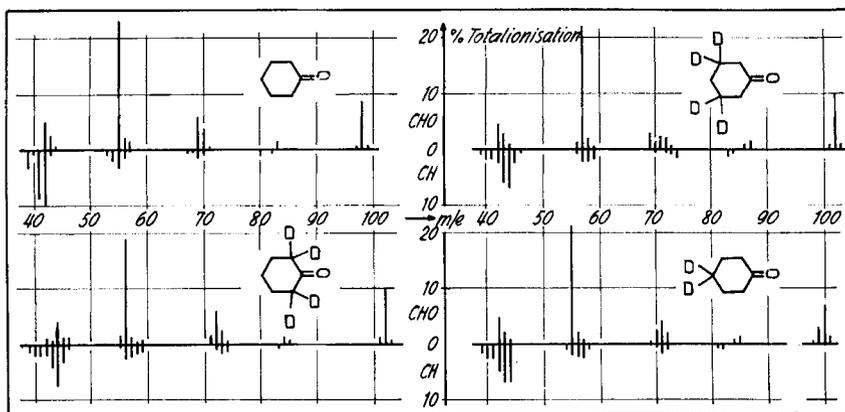
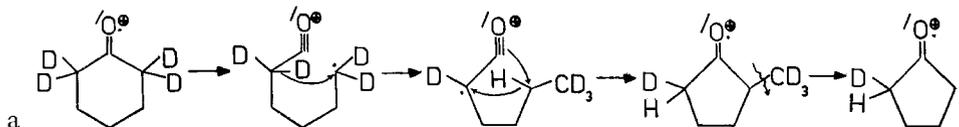


Fig. 1. Cyclohexanon

Ordinate: Prozent Total-Ionisation; positive Werte sind Fragmente mit Sauerstoff, negative solche ohne Sauerstoff

6, am wenigsten aus Stellungen 3 und 5; somit sind vorwiegend Wasserstoffverschiebungen vom Typ einer 1-3-Umlagerung an der Reaktion beteiligt<sup>11)</sup>:



*M-18.* Wasserabspaltung ist eine Reaktion, die bei allen cyclischen Ketonen beobachtet werden kann und Signale liefert, die zwar meistens nicht sehr stark sind, aber doch bei Spektren unbekannter Verbindungen eine Unterscheidung gegenüber Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen erschweren. Bei Cyclohexanon selbst ist die Intensität des entstehenden Ions 1,2% der Total-Ionisation, die benötigten zwei H-Atome stammen annähernd statistisch aus allen Positionen der Molekel, nur die beiden  $\alpha$ -Stellungen sind leicht benachteiligt. Die Intensität des Signals ist empfindlich gegenüber instrumentellen Faktoren und nicht hinreichend reproduzierbar, um die Feststellung eines Isotopie-Effekts zu erlauben. Vermutlich spielen thermische und katalytische Oberflächeneffekte eine wesentliche Rolle.

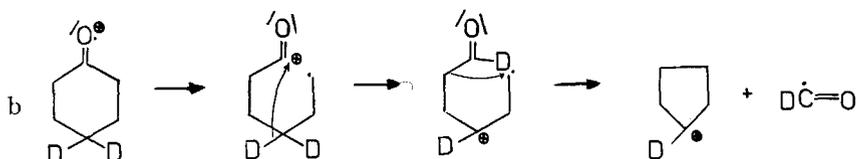
*M-33.* Das Produkt der Wasserabspaltung verliert anschliessend noch ein Methyl, wie ein metastabiles Ion beweist, doch verläuft diese Methylabspaltung nicht analog derjenigen aus dem Molekel-Ion, da hier die Wasserstoffatome annähernd statistisch aus allen Positionen der Molekel stammen.

*M-28.* Das Ion  $m/e = 70$  von 5,3% besteht zu mehr als 80% aus  $C_4H_6O^+$ , entsteht also überwiegend durch Abspaltung von Äthylen. Dabei handelt es sich nur zu einem kleinen Teil um einfache Abspaltung ohne H-Umlagerung, da 3,5-d<sub>4</sub>-Cyclo-

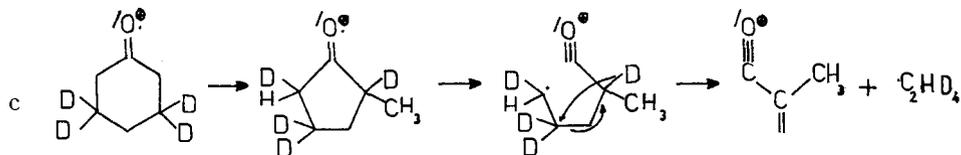
<sup>11)</sup> Die Annahme eines Fünfring-Zwischenzustandes, auch in den Reaktionsfolgen c, h und i, wird gestützt durch die Massenspektren von 2-Methylcyclopentanone und 2,5-d<sub>3</sub>-2-Methylcyclopentanone, über die wir in der nächsten Mitteilung berichten werden. Die Reaktionen, die hier von diesem Zwischenzustand ausgehend formuliert werden, treten dort in analoger Weise auf.

hexanon das Äthylen fast zur Hälfte als  $C_2HD_3$ , 2,6- $d_4$ -Cyclohexanon mehr als zur Hälfte und 4- $d_2$ -Cyclohexanon fast zu 40% als  $C_2H_3D$  verlieren. Mindestens *zwei* H-Umlagerungsmechanismen müssen beteiligt sein und den Hauptanteil der Fragmentierung ausmachen. Genau verfolgen lässt sich die Reaktion mit den gegebenen Mitteln nicht, da sich in allen deuterierten Verbindungen die durch Äthyl- bzw. Äthyl-Abspaltung entstehenden Ionen nicht unterscheiden lassen; z. B. wäre für eine Differenzierung der isobaren Ionen  $C_4HD_4O$  und  $C_4H_3D_3O$  ( $m/e = 73$ ), die durch Abspaltung von  $C_2H_5$ , bzw.  $C_2H_3D$  aus  $d_4$ -Cyclohexanon entstehen, ein Auflösungsvermögen von ca. 40000 erforderlich.

*M-29.*  $m/e = 69$  ist 6,9% der Total-Ionisation und entsteht zu 20% durch Abspaltung von CHO, zu 80% durch Abspaltung von Äthyl. Das Wasserstoffatom für das CHO-Bruchstück stammt zur Hälfte aus Stellung 4, der Rest kommt zu gleichen Teilen aus den übrigen Positionen. Für die Hauptreaktion gilt also:



Für die Äthylabspaltung lässt sich anhand des Spektrums von 3,5- $d_4$ -Cyclohexanon mit Sicherheit feststellen, dass 60% der Reaktion in einer Weise verläuft, die alle vier D-Atome aus den Stellungen 3 und 5 verschwinden lässt. Die folgende Reaktionsfolge kann eine Rationalisierung dieses Befundes geben:

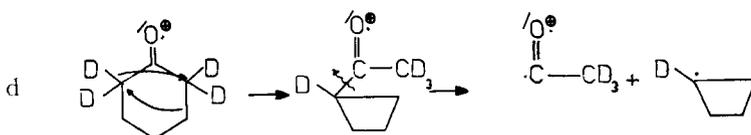


*M-42.* Das Ion  $m/e = 56$  gibt zwar mit 3,3% der Total-Ionisation noch ein mittleres Signal, das sich aber zu je  $1/3$  auf  $C_4H_8^+$ ,  $C_3H_4O^+$  und das  $^{13}C$ -Isotopensignal von  $C_4H_7^+$  verteilt. Da bei den Fragmentierungen je mehrere Mechanismen wirksam sind, werden bei den deuterierten Verbindungen die Signale zu schwach, um noch verfolgt werden zu können.

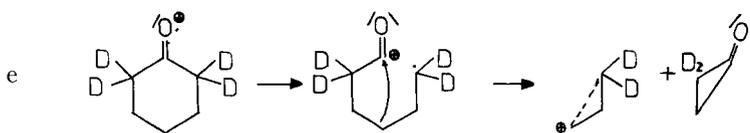
*M-43.*  $m/e = 55$  ist das stärkste Signal des Spektrums mit 26,8% der Total-Ionisation. Es wird zu 85% durch Abspaltung von  $C_3H_7$  gebildet, für die ein Mechanismus bereits vorgeschlagen wurde<sup>1)</sup>. Die restlichen 15% entstehen durch Abspaltung von Acetyl. Dabei ist eine ganze Reihe verschiedener Mechanismen wirksam, wie die Tatsache zeigt, dass sowohl aus 2,6- $d_4$ - wie aus 3,5- $d_4$ -Cyclohexanon in vergleichbarem Ausmass  $CH_3CO$ ,  $CD_3CO$  und  $CHD_2CO$  abgespalten werden. Obwohl Reaktionen formuliert werden können, scheint es sinnlos, unter diesen Umständen näher darauf eingehen zu wollen.

*M-44.*  $m/e = 54$  ist 1,8% der Total-Ionisation und entsteht durch Abspaltung von Acetaldehyd. Die Fragmentierung verläuft wie bei 2-Methylcyclohexanon, wo sie die Hauptreaktion darstellt und genauer untersucht wurde. Ein Mechanismus wurde auch hier bereits vorgeschlagen<sup>1)</sup>.

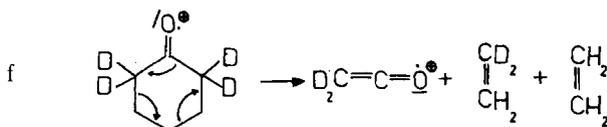
*M-55.*  $m/e = 43$  ist 2,9% der Total-Ionisation und besteht zu 80% aus  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , das überwiegend aus der Carbonylgruppe und der benachbarten Methylengruppe nach 6-2-Umlagerung eines Wasserstoffs entsteht:



*M-56.*  $m/e = 42$  ist mit 14,5% eines der stärksten Signale des Spektrums. Der grössere Teil (9,8% der Total-Ionisation) kommt dem Kohlenwasserstoff-Ion  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  zu, das sowohl in 2, 6- $\text{d}_4$ - als auch in 3, 5- $\text{d}_4$ - und 4- $\text{d}_2$ -Cyclohexanon zu 80% nach  $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2^+$  geht, also überwiegend ohne Wasserstoffumlagerung entsteht:



Die restlichen 4,7% der Total-Ionisation haben die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ , das zum Grossteil durch einfache Bildung von Keten-Ion ohne Wasserstoff-Um-



lagerung entsteht. Das Auftreten von etwas  $\text{CD}_2\text{CO}^+$  in den Spektren von 3, 5- $\text{d}_4$ - und 4- $\text{d}_2$ -Cyclohexanon zeigt, dass verschiedene Ringverengungsreaktionen beim Zerfall der Molekel in Betracht zu ziehen sind.

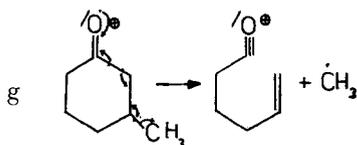
*M-57.*  $m/e = 41$  ist ein reines Kohlenwasserstoff-Ion  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  von 6% der Total-Ionisation. Es enthält zu etwa 70% eine intakte Methylengruppe aus Stellung 2 oder 6, der überzählige Wasserstoff wird aus Stellung 3 und 4 abgespalten.

*M-58, M-59.*  $m/e = 40$  und 39 sind gleichfalls reine Kohlenwasserstoff-Fragmente mit 1% bzw. 3,3% der Total-Ionisation, die auf verschiedene Weise aus dem Molekel-Ion selbst wie auch aus Bruchstücken grösserer Masse entstehen. Die Wasserstoffatome stammen annähernd statistisch aus allen Positionen der Molekel.

Die Gruppe  $m/e = 27, 28, 29$  enthält nur relativ schwache Signale, die überwiegend von Kohlenwasserstoff-Ionen stammen und keinen spezifischen Bildungsmechanismus erkennen lassen.

4.2. *Methylierte Cyclohexanone.* – *M-15.* Bei den methylierten Cyclohexanonen kommt die Methylabspaltung hauptsächlich von einem Verlust der Methylseitenkette, die Intensität des entstehenden Ions hängt ausschliesslich von der Stellung der Methylgruppen am Ring ab und nicht von deren Zahl. Ein Verzweigungseffekt, wie er in den Spektren aliphatischer Kohlenwasserstoffe auftritt, ist nicht zu beobachten. Methylgruppen in 3- und 5-Stellung sind besonders labil auf Grund ihrer

Stellung relativ zur Carbonylgruppe, die eine Abspaltung von Methylradikal erleichtert.



3,5-Dimethylcyclohexanon gibt mit 5,3% der Total-Ionisation das stärkste Signal M-15 in der untersuchten Reihe, das Minimum ist bei 2,4,6-Trimethylcyclo-

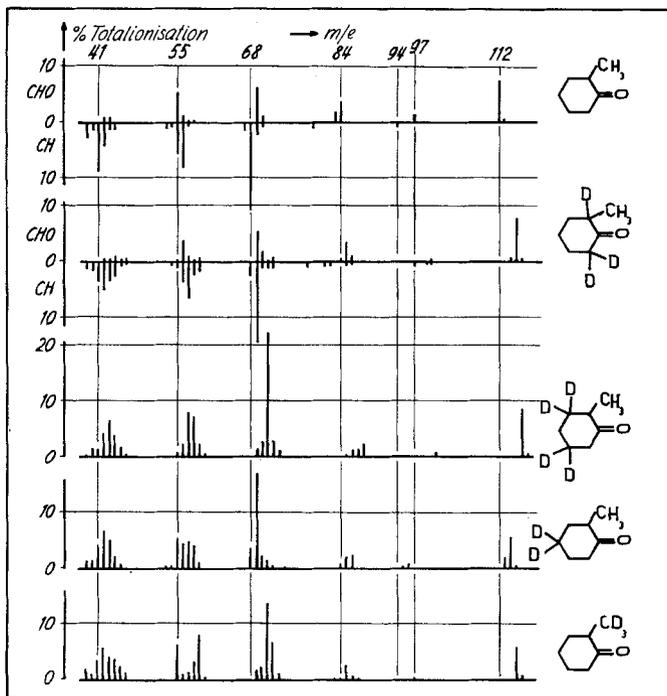


Fig. 2. 2-Methylcyclohexanon

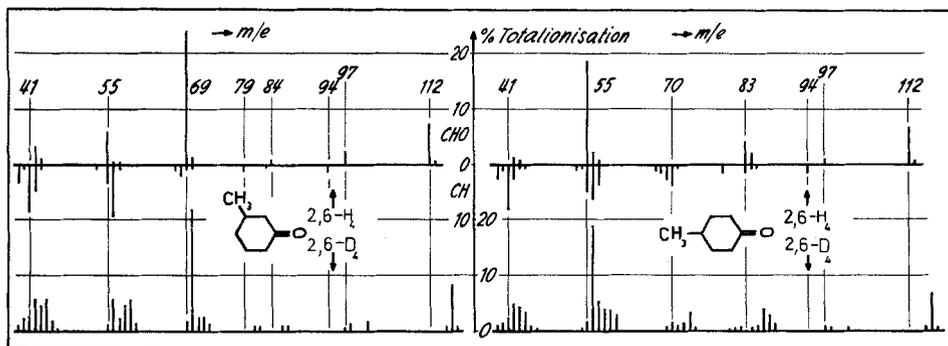


Fig. 3. 3- und 4-Methylcyclohexanon

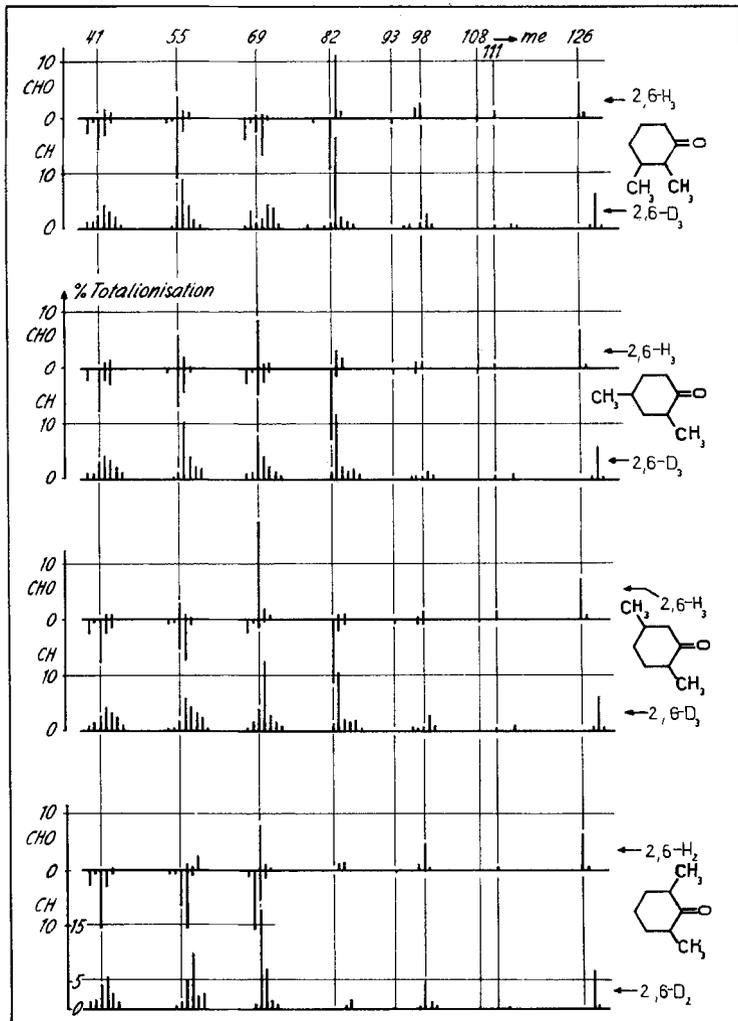


Fig. 4. Dimethylcyclohexanone mit einer Methylgruppe in 2-Stellung

hexanon mit 0,8%. Selbst in 4-Methylcyclohexanon, das dem Grundkörper am nächsten steht, ist mehr als die Hälfte von M-15 Verlust der Seitenkette.

*M-33.* Ähnlich wie bei Cyclohexanon. Das metastabile Ion für die Abspaltung von Methyl aus (M-18)<sup>+</sup> ist in allen Fällen vorhanden. Hier sieht man noch deutlicher, dass die Reaktion nicht analog M-15 verläuft, da die Deuteriumverteilung eine bevorzugte einfache Abspaltung der Methylseitenkette ausschliesst.

*M-28.* Bei den Di- und Trimethyl-cyclohexanonem ohne Methyl nächst der Carbonylgruppe ist M-28 schwach (kleiner als 1% der Total-Ionisation) und stammt fast ausschliesslich aus einer Abspaltung von CO. Die Isomeren mit Methylgruppen in 2- oder 6-Stellung zeigen Signale bei M-28 von 1,5–5% der Total-Ionisation, die

fast ausschliesslich Sauerstoff enthalten, also aus  $M^+-C_2H_4$  stammen. Die 2,6-deutერიerten Verbindungen verlieren dabei vorwiegend  $C_2H_2D_2$ , unabhängig davon, ob auch Stellung 6 methyliert ist oder nicht. Die Reaktion verläuft also überwiegend so, dass eine 6-2-Umlagerung von Wasserstoff und anschliessende Abspaltung von

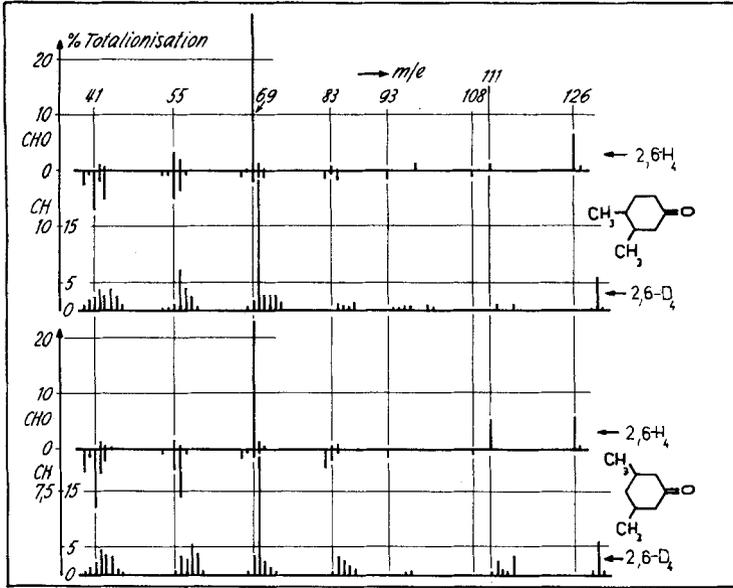


Fig. 5. 3,4- und 3,5-Dimethylcyclohexanon

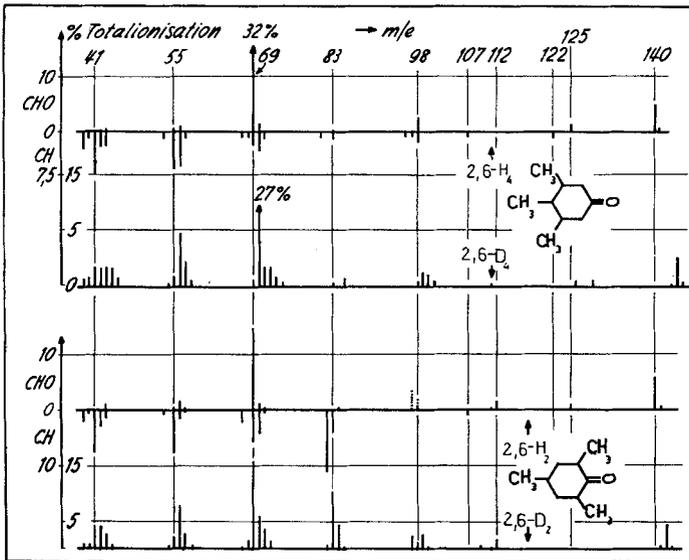
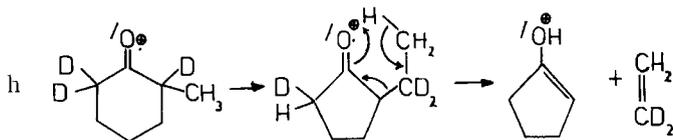


Fig. 6. Trimethylcyclohexanone

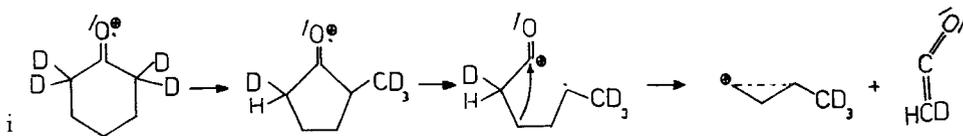
C2 mit der Methylgruppe unter Rückumlagerung eines Wasserstoffs der Methylgruppe stattfindet:



Dementsprechend verliert 2-(CD<sub>3</sub>)-Cyclohexanon die Äthylengruppe ebenfalls zu mehr als 70% als C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>.

*M-29.* CHO-Abspaltung ist nur bei 4-Methylcyclohexanon nennenswert mit 1,7% der Total-Ionisation und verläuft dort wie bei Cyclohexanon. Die Äthylabspaltung geht parallel mit Äthylenabspaltung, ist aber bezüglich Ausbeute immer wesentlich schwächer und in ihrem Mechanismus dementsprechend weniger eindeutig analysierbar. Das Äthyl kommt z. T. von C2 mit der intakten Methylgruppe und einem H-Atom aus Stellung 6, z. T. von C6 und C5 mit einem H-Atom aus Stellung 2, aber auch andere Reaktionen sind beteiligt, die einen H/D-Austausch an der Methylgruppe voraussetzen.

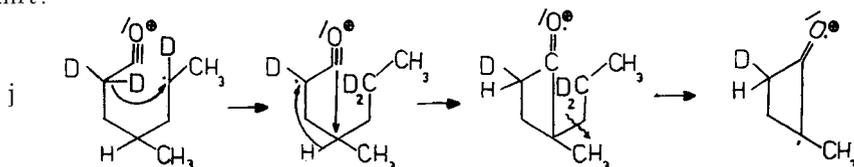
*M-42.* Das durch Abspaltung von Keten entstehende Kohlenwasserstoff-Ion ist schwach oder fehlt bei allen Verbindungen mit Methylgruppen in Stellung 2 oder 6. Es ist mit 3,7% der Total-Ionisation auffallend stark bei 4-Methylcyclohexanon. 2,6-d<sub>4</sub>-4-Methyl-cyclohexanon spaltet mehr als die Hälfte des Ketens als CHDCO ab, es geht also ein H/D-Austausch der Fragmentierung voran:



Der grössere Teil des Restes fragmentiert scheinbar ohne H-Umlagerung. Die übrigen methylierten Cyclohexanone zerfallen analog, jedoch in einem kleineren Ausmass (1–2% der Total-Ionisation). Das Sauerstoff enthaltende Ion (M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> ist mit 2,7% der Total-Ionisation am stärksten bei den Trimethylcyclohexanonen. Es entsteht zu einem wesentlichen Teil unter Wasserstoffumlagerungen, die wegen der Interferenz mit (M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> nicht im einzelnen zu verfolgen sind.

*M-43.* Die Acetylabsplattung ist wie bei Cyclohexanon ein komplexer Prozess, der relativ schwache Signale liefert (0,5–2,5% der Total-Ionisation) und deshalb nicht im einzelnen analysiert wird. (M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> ist das Haupt-Ion (24% der Total-Ionisation) bei 3-Methylcyclohexanon und ergibt sehr starke Signale bei 2,3-Dimethyl- und 2-Methyl-cyclohexanon nach dem Mechanismus, der für Cyclohexanon formuliert wurde. In den Verbindungen, bei denen die Voraussetzungen für eine C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Abspaltung nach diesem Mechanismus fehlen, weil die beteiligten Ringkohlenstoffatome methyliert sind, ist das entsprechende Signal schwach (< 1%), mit Ausnahme von 2,4-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-cyclohexanon (4,1%, bzw. 4,8%

der Total-Ionisation). Hier sind mehrere Mechanismen beteiligt, von denen der wichtigste zu einer Abspaltung von  $C_3H_5D_2$  aus der 2,6-deuterierten Verbindung führt:



*M-44.* Die bevorzugte Abspaltung von Acetaldehyd ist charakteristisch für 2-Methylcyclohexanone mit nichtsubstituierter 6-Stellung, wo sie das stärkste oder das zweitstärkste Signal im Spektrum nach dem vorgeschlagenen Mechanismus<sup>1)</sup> liefert. Bei den methylierten Cyclohexanonen ohne Substituenten in 2- oder 6-Stellung ist der Zerfallsmechanismus ebenfalls immer beobachtbar, aber mit maximal 3% der Total-Ionisation relativ schwach.

*M-55.* Unter den methylierten Cyclohexanonen geben nur 4-Methylcyclohexanon mit 4,7% und 3,4-Dimethylcyclohexanon mit 2,2% der Total-Ionisation nennenswerte Signale ( $m/e = 57$  bzw. 71), die in beiden Fällen zu 80% Kohlenwasserstoff-Ionen sind, also durch Abspaltung von  $C_3H_3O$  entstehen und bei den 2,6-deuterierten Verbindungen drei von den vier Deuteriumatomen enthalten. Die Reaktion ist komplementär zur Bildung des Hauptions bei Cyclohexanon, wobei die positive Ladung auf dem Kohlenwasserstoffrest bleibt.

*M-56.* Dieses Ion ist bei den monomethylierten Cyclohexanonen 9–10% der Total-Ionisation, bei den Dimethylcyclohexanonen 2–7%, bei den trimethylierten schwach. Wo das Signal stark ist, handelt es sich überwiegend um Kohlenwasserstoff-Ionen  $C_nH_{2n}^+$ , von denen ein wesentlicher Teil ohne Wasserstoffumlagerung durch Abspaltung von  $C_3H_4O$  entsteht (analog e). Entsprechend ist das Ion verhältnismässig schwach bei den Verbindungen, die eine Methylgruppe in Stellung 5 oder 6 enthalten. Es sind aber auch andere Mechanismen beteiligt, die eine Umlagerung von Wasserstoff voraussetzen.

*M-57.* Als Abspaltung von Butylradikal ist diese Fragmentierung analog der Bildung des Haupt-Ions bei Cyclohexanon und gibt nach demselben Mechanismus das stärkste oder eines der stärksten Signale bei allen untersuchten Dimethylcyclohexanonen ausser 2,3-Dimethylcyclohexanon, bei dem die Voraussetzungen für eine Butylabspaltung fehlen, sowie bei 4-Methylcyclohexanon ( $m/e = 55$ ). In diesen beiden Fällen spielt die Abspaltung von  $C_3H_5O$  eine untergeordnete Rolle, während bei den Verbindungen mit schwacher Butylabspaltung der Verlust von Propionyl vorherrscht.

*M-58.* Diese Fragmentierung ist analog *M-44* bei 2-Methylcyclohexanon und stellt eine Abspaltung von Propionaldehyd nach demselben Mechanismus dar, die nur bei 2,6-Dimethyl- (11%  $m/e = 68$ ) und 2,4,6-Trimethylcyclohexanon (11%  $m/e = 82$ ) eine wesentliche Reaktion darstellt. In allen andern Fällen kommt diesem Ion weniger als 1% der Total-Ionisation zu. Solange eine freie Methylengruppe in Stellung 6 zur Verfügung steht, tritt nahezu ausschliesslich Verlust von Acetaldehyd auf.

*M-69.* Mit Intensitäten von 1,7–2,4%  $m/e = 43$  bei den Monomethylcyclohexanonen und ca. 1%  $m/e = 57$  bzw. 71 bei den Di- und Trimethylcyclohexanonen spielt M-69 im Zerfallsschema eine untergeordnete Rolle. Die entstehenden Ionen sind zu annähernd gleichen Teilen Fragmente mit und ohne Sauerstoff.

*M-70.* Obwohl die Signale  $m/e = 42,56$  bzw. 70 in den Mono-, Di- und Trimethylcyclohexanonen stark sind (4–12%), ist eine genaue Analyse der beteiligten Bildungsmechanismen in den meisten Fällen nicht möglich wegen der Interferenz durch noch stärkere Nachbar-Ionen und wegen der Komplexität der beteiligten Mechanismen insbesondere bei den Kohlenwasserstoffanteilen, die auch in Mehrstufenreaktionen entstehen. Bei den Monomethylcyclohexanonen entsteht der Sauerstoff enthaltende Anteil an  $m/e = 42$  ( $\text{CH}_2\text{CO}^+$ ) vorwiegend durch einfache Ketenabspaltung ohne Wasserstoffumlagerung.

*M-71.* Die beiden Trimethylcyclohexanone bilden durch Abspaltung von Pentylradikal das Hauption des Spektrums ( $m/e = 69$ ) analog (M-Propyl)<sup>+</sup> bei Cyclohexanon. Bei den Dimethylcyclohexanonen ist das Ion  $m/e = 55$  vorwiegend  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ , bei den Monomethylcyclohexanonen ausschliesslich  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ . Die Tatsache, dass das Ion bei 4-Methylcyclohexanon genau so stark ist wie bei den andern Isomeren (9% der Total-Ionisation), obwohl in der Struktur nach Öffnung der Bindung nächst Carbonyl kein  $\text{C}_3$ -Bruchstück vorgegeben ist, wie auch die Deuteriumverteilung bei den deuterierten Verbindungen zeigen, dass die Bildungsweise dieses Ions sehr komplex ist und Sekundärzerfall von Fragmenten grösserer Masse eine wesentliche Rolle spielt. Metastabile Ionen dokumentieren die Übergänge  $m/e\ 43^+ \rightarrow 42^+ + 1$ ,  $43^+ \rightarrow 41^+ + 2$ ,  $41^+ \rightarrow 39^+ + 2$  in allen Fällen.

Ähnlich unübersichtlich ist die Situation bei der Entstehung der Kohlenwasserstoff-Ionen kleinerer Masse aus allen übrigen Methylcyclohexanonen, die deshalb nicht weiter behandelt werden sollen.

## 5. Zusammenfassung

Wenn Markierung mit Deuterium oder  $^{18}\text{O}$  als Werkzeug für die Aufklärung von Umlagerungsreaktionen und Zerfallsmechanismen brauchbar sein soll, muss gefordert werden, dass die Markierung den Reaktionsverlauf weder qualitativ noch quantitativ wesentlich ändert und dass kein unspezifischer Austausch zwischen Wasserstoff und Deuterium innerhalb der Molekel dem Zerfall vorausgeht. Beide Forderungen scheinen bei den untersuchten Substanzen weitgehend erfüllt zu sein. Die Reproduzierbarkeit und Konstanz der Gruppenionisationswerte verschieden deuterierter Verbindungen spricht gegen eine Änderung des Reaktionsverlaufs, und die hohe Spezifität der Hauptreaktionen schliesst einen unspezifischen Isotopenaustausch zumindest für diese Hauptreaktionen praktisch aus.

Da die üblichen Massenspektren von positiv geladenen Ionen herrühren, wäre es von grösstem Interesse, Informationen über das Schicksal der positiven Ladung zu erhalten. Bei Kohlenwasserstoffen verlaufen Umlagerungsreaktionen im allgemeinen unspezifisch<sup>12)</sup>. Es scheint, dass infolge der Gleichwertigkeit der Kohlen-

<sup>12)</sup> Zusammenfassung bei F. W. McLAFFERTY, in «Determination of Organic Structures by Physical Methods», ed. F. C. NACHOD & W. D. PHILLIPS, Academic Press Inc. 1962, Vol. 2.

stoffatome die Ladung innerhalb der Molekel wenig lokalisiert ist und durch Hydridverschiebungen ein scheinbar wahlloser Austausch von Wasserstoff stattfinden kann. Für Sauerstoff enthaltende Verbindungen nehmen andererseits verschiedene Autoren an, dass bei der Ionisation im Massenspektrometer in erster Linie ein Elektron aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs verloren geht, weil hier die kleinste Ionisationsarbeit zu leisten ist<sup>13)</sup>. Das käme einer definitiven Lokalisierung der positiven Ladung auf der funktionellen Gruppe gleich und man sollte einen spezifischen Verlauf von Umlagerungsreaktionen erwarten.

An den Cyclohexanonspektren der Fig. 1–6, in denen Kohlenwasserstoff-Ionen und Sauerstoff enthaltende Fragmente getrennt dargestellt sind, fällt auf, dass letztere wesentlich schärfer ausgeprägte Maxima bei einer Massenzahl ergeben, die sich bei den deuterierten Verbindungen selektiver verschieben als die Kohlenwasserstoffsignale. Zudem entstehen fast alle Fragmente *via* Öffnung der Bindung nächst Carbonyl. Eine mögliche Erklärung kann die Annahme geben, dass die Cyclohexanone bei der Ionisation durch Elektronenstoss primär ein Elektron aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs verlieren. Die Bindung nächst Carbonyl öffnet sich infolge der an der Carbonylgruppe dadurch gewinnbaren Resonanzenergie, die positive Ladung ist auf der Carbonylgruppe lokalisiert<sup>14)</sup>. Für die Bildung der Sauerstoff enthaltenden Fragmente bleibt diese Lokalisierung erhalten und die Umlagerungsreaktionen verlaufen spezifisch. Bei der Entstehung der Kohlenwasserstoff-Ionen tritt durch Hydridverschiebung oder entsprechende Skelettumlagerung ein Ladungstransfer auf den Kohlenwasserstoffrest ein, die Ladung ist schwächer lokalisiert und die Reaktionen verlaufen wie bei den Kohlenwasserstoffen weniger spezifisch.

Wasserstoff scheint sich vorwiegend im Sinne von 1,3- und 1,5-Umlagerungen zu bewegen (Vier- und Sechsringmechanismen), während Hydridverschiebungen weniger eindeutig ablaufen. Ringverengungsprodukte sind häufige Zwischenstufen. Die Ladungsverteilung (siehe Tab.) zeigt häufig ein Übergewicht der Kohlenstoff-Ionen, und es ist interessant, dass auch eine gewisse Strukturabhängigkeit dieser Verteilung festzustellen ist, indem Methylgruppen in Stellung 2 und 6 die Verteilung deutlich zugunsten der Kohlenwasserstoff-Ionen verschieben.

Die Wasserabspaltung fällt ein wenig aus dem Rahmen, besonders bei Cyclohexanon selbst, wo eine statistische Deuteriumverteilung beobachtet wird. Hier wäre erst durch direkte Zuführung der Probe in die Ionisationskammer abzuklären, ob nicht katalytische Oberflächeneffekte für die Verteilung verantwortlich sind. Bei den methylierten Verbindungen ist die Tendenz deutlich, das Wasser durch 1,3- und 1,4-Elimination abzuspalten, wie wir sie bei Cyclohexanolen beobachten konnten.

CO-Abspaltung spielt bei Cyclohexanonen im Gegensatz zu den aromatischen Ketonen eine sehr untergeordnete Rolle.

<sup>13)</sup> I. KANOMATA, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1864 (1961), und dort zitierte Arbeiten.

<sup>14)</sup> Es ist jedoch bemerkenswert, dass eine Wasserstoffumlagerung auf den Sauerstoff über einen Sechsringmechanismus bevorzugt wird, wenn sterisch die Möglichkeit einer solchen Umlagerung gegeben ist (vgl. 1)).

Methylabspaltung ist kein Kriterium für das Vorhandensein oder die Zahl von Methylseitenketten. Zahl und Stellung der Methylgruppen sind aber massenspektrometrisch eindeutig ableitbar aus dem Molekulargewicht und der Massenverteilung der Hauptfragmente bzw. deren Massenverschiebung nach einer einfachen Deuterierung durch Austausch.

*AP*-Messungen als Mittel, die Zerfallsreaktionen vom energetischen Standpunkt aus zu untersuchen, scheinen nur sinnvoll, wenn sie mit einem Instrument hoher Auflösung durchgeführt werden. Fast alle beobachtbaren Ionen enthalten sowohl Sauerstoff- als auch reine Kohlenwasserstoffanteile und man weiss bei einem einfach fokussierenden Instrument nicht, von welchem Anteil man das *AP* misst. Die Intensität der Signale in den 70eV-Spektren korrespondiert in keiner Weise zu deren Appearancepotential.

Den Herren Prof. Dr. V. PRELOG und H. GÜNTARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Den Herren A. MÜLLER und W. BLUM danken wir für die Ausführung der synthetischen Arbeiten. Diese Untersuchung wurde von der SCHWEIZ. KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 2011) unterstützt, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

#### SUMMARY

The mass spectra of cyclohexanone, the mono- and dimethylcyclohexanones, 2,4,6- and 3,4,5-trimethylcyclohexanone and their 2,6-deuterated analogs are presented. In addition 3,5-d<sub>4</sub>- and 4-d<sub>2</sub>-cyclohexanone, 3,5-d<sub>4</sub>- and 4-d<sub>2</sub>-2-methylcyclohexanone and 2-(d<sub>3</sub>-methyl)-cyclohexanone are synthesized and their mass spectra determined. High resolution techniques and labelling with <sup>18</sup>O are employed to differentiate between oxygen containing fragments and those consisting of C and H only in the spectra of all nondeuterated and some of the deuterated compounds. The fragmentation of these ketones under electron impact is discussed in detail in terms of breakdown mechanisms. Appearance potentials of the principal fragments of cyclohexanone are determined.

Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

---