

- [24] *J. G. Ross*, *Trans. Farad. Soc.* **48**, 973 (1952).
 [25] *H. Christen & P. A. Straub*, *Helv.* **56**, 739 (1973).
 [26] *J. B. Armitage, E. R. H. Jones & M. C. Whiting*, *J. chem. Soc.* **1951**, 44.
 [27] *R. Vestin, A. Borg & T. Lindblom*, *Acta chem. scand.*, **22**, 685 (1968).
 [28] *B. G. Shakovskoi, M. D. Stadnichuk & A. A. Petrov*, *Ž. Obšč. Chim.* **35**, 1714 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 2119 (1966).
 [29] For details, see preparation of $\text{CH}_3\text{---}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{---CH}_3$ from $\text{CH}_3\text{---}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{---H}$ [20].
 [30] m.p. 95–97°, *D. R. M. Walton*, private communication after completion of the present work [6].
 [31] *N. V. Komarov, O. G. Yarosh & L. N. Astaf'eva*, *Ž. Obšč. Chim.* **36**, 907 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 10607 (1966).

187. Einsatz von Hochleistungs-Trennkapillaren in der GC.-EIMS./GC.-CIMS.-Analyse: Eine Möglichkeit zur massenspektrometrischen Doppelbindungscharakterisierung in komplexen Monoalkengemischen

von **Wolfgang Blum** und **Wilhelm J. Richter**

Zentrale Funktion Forschung, Physik, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

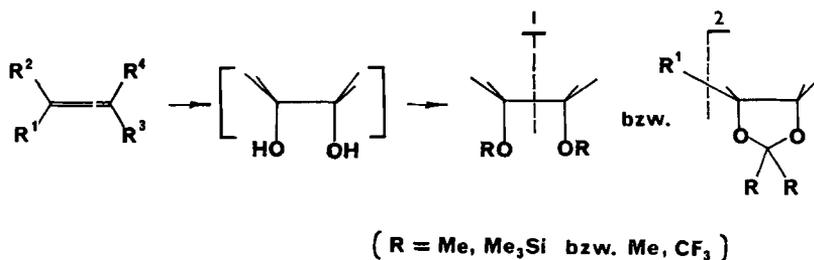
(17. IV. 74)

Summary. In an attempt to determine *position* and *substitution of double bonds* in complex mixtures of straight-chain and branched *monoalkenes* without actually isolating the constituents, GC.-MS. analysis is performed after in-batch preparation of derivatives of a judiciously chosen type. Cyclic *phenylboronates* (4,5-substituted 2-phenyl-1,3,2-dioxaborols) are prepared from 1,2-diols which are, in turn, obtained from the original alkenes by treatment with osmium tetroxide. *Chemical ionization mass spectrometry* (CIMS.) is used in addition to conventional *electron impact* techniques (EIMS.) in sequential GC./CIMS.- and GC./EIMS.runs, yielding complementary structural information for the single components of the mixture. In order to cope with the potential severity of the separation problem, high-efficiency glass capillary columns were employed throughout. The performance of the system used is demonstrated by a complete double bond analysis of a 35-component mixture of monoalkenes in the C_5 to C_9 range.

Die vollständige Strukturermittlung offenkettiger Alkene auf rein massenspektrometrischem Weg gehört keineswegs in den Bereich des Trivialen und der Routine. Besonders in verzweigten Verbindungen dieser Stoffklasse lassen sich selbst bei Anwesenheit von nur einer Doppelbindung die verschiedenen Bestimmungsgrößen wie *Molekulargewicht* (Anzahl von Doppelbindungen), *Lage der Doppelbindung* und *räumliche Anordnung ihrer Substituenten* (Stellungs- und *cis/trans*-Isomerie), sowie *Art, Ort und Anzahl von Verzweigungen der Kette* (Kettenisomerie) meist nicht gleichzeitig an der unveränderten Molekel oder auch nur einem einzigen speziell angefertigten Derivat mittels nur einer Technik bestimmen.

Bestimmung der Doppelbindungs-lage und Molekelgrösse in Reinstoffen. – Infolge der geringen bruchinduzierenden Wirkung einer ionisierten Doppelbindung lässt sich deren Lage in einer längeren aliphatischen Kette aus dem Massenspektrum der unveränderten Molekel nur schwer, wenn überhaupt, erkennen. Rasche mehrfache H-Verschiebung wird zur vorherrschenden Konkurrenzreaktion des gewünschten glatten Bruchs und bewirkt Wanderung der Doppelbindung über grössere mole-

kulare Distanzen [1]. Begünstigung der Ausbildung stark stabilisierter Carbeniumionen durch Einführung von Heteroatomen und damit einer bevorzugten Spaltung in relativ zur Doppelbindung definierter Stellung bietet jedoch einen brauchbaren Ausweg. Im Falle unverzweigter Verbindungen hat sich eine Umwandlung in die O,O-Bis(trimethylsilyl)- [6–8], O,O-Dimethyl- [9] oder O,O-Isopropyliden-Derivate [2] [10] der entsprechenden *vic*-Dirole [2] als nützlich erwiesen [2] [10]¹⁾:



Je nach Art des Derivates (acyclisch oder cyclisch) kann Mittelbruch (1) oder Flankenbruch (2) des Diol-Systems als Indiz für die ursprüngliche Doppelbindungslage beobachtet werden.

Bestimmung der Doppelbindungslage und Molekülgrösse in Gemischkomponenten. – Für die Bewältigung komplexer Gemisch-Situationen mittels kombinierter Kapillar-Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie (GC.-MS.) können allerdings bezüglich der Auswahl des geeigneten Derivattyps ganz andere Gesichtspunkte als bei der Untersuchung eines Reinstoffes ausschlaggebend sein. Mag in der *Reinstoffanalyse* durchaus der Wunsch nach gleichzeitiger Erfassung möglichst vieler Strukturparameter vorherrschen, so kann für die *Gemischanalyse* gerade das Gegenteil zutreffen. Angesichts des Risikos, dass Parameter von Haupt- und Nebenkomponenten (etwa unvollständig abgetrennte Begleitstoffe) nebeneinander oder überlagert auftreten, wird dann eine *sequentielle Untersuchung* der Probe mittels *mehrerer* Techniken, die jeweils nur einen Parameter mit hoher Selektivität und Empfindlichkeit erfassen, häufig den Vorrang verdienen.

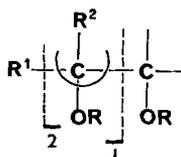
Für die blosse Festlegung der *Doppelbindungslage* unabhängig von der Natur des aliphatischen Gerüsts erscheinen aus solchen Gründen die einfach herzustellenden *Bis(trimethylsilyl)-Dirole* ($R = \text{TMS-}$, *i.e.* $\text{Me}_3\text{Si-}$) sehr nützlich. Wie unlängst gezeigt [8], zeichnen sich diese Derivate durch eine extrem ausgeprägte Bruch tendenz der C,C-Bindung zwischen den beiden O-Atomen (Spalttyp 1) unter weitgehender Zurückdrängung anderer Fragmentierungsprozesse aus. Molekular-Ionen und als möglicher Ersatz auch die sonst in TMS-Verbindungen häufig beobachteten ($M - \text{CH}_3$)-Ionen (Verlust von Methylradikalen aus einer der beiden $\text{Me}_3\text{Si-}$ Gruppen) treten daher nur in sehr geringer relativer Häufigkeit auf. Zur sicheren Ermittlung der Molekülgrösse bietet sich eine Wiederholung des zur Stellungsermittlung der Doppelbindungen unternommenen GC.-MS.-Experiments unter Einsatz von *Chemischer Ionisation* (CI.) [11–13] anstelle der konventionellen Elektronenstoss-Ionisation (EI.) an [8]

¹⁾ Weitere Derivatisierungsmethoden beruhen auf einer Überführung der Alkene über Epoxide in Ketone [3] bzw. Dimethylaminoalkohole [4], oder auch über Bromhydrine in Hexafluoroisopropyliden-Verbindungen [5].

[14]. Da unter CI.-Bedingungen hauptsächlich Quasimolekular-Ionen QM^+ , z.B. $(M + H)$ - oder $(M - H)$ -Ionen, und im konkreten Fall der TMS-Diole besonders $(M - CH_3)$ -Ionen bei sonst geringer Fragmentierung gebildet werden, können für die einzelnen Gemischkomponenten an ein und demselben Derivatyp sowohl Doppelbindungslage wie Molekülgrösse jeweils mit hoher Selektivität und Empfindlichkeit ermittelt werden; dies ist insofern von grundsätzlicher Bedeutung, als nur unter dieser Voraussetzung bei gleichbleibenden GC.-Trennbedingungen sowohl für die EI.- wie auch CI.-Betriebsweise des Spektrometers (EIMS. bzw. CIMS.) gleiches Retentionsverhalten der Gemischkomponenten gewährleistet ist. Schwierigkeiten der gegenseitigen Zuordnung der Parameter werden damit von vornherein vermieden.

Bestimmung von Doppelbindungssubstituenten in Gemischkomponenten. –

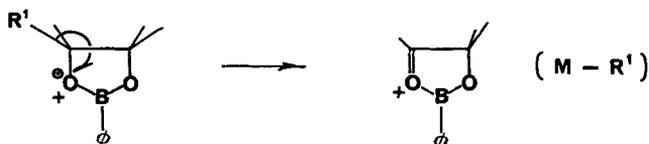
Schwieriger ist es, in Alkengemischen *Verzweigungen der Kette* relativ zur Stellung der Doppelbindung zu bestimmen. In dieser Richtung unternommene Versuche [15] machten sich die Tatsache zunutze, dass Verzweigungen nach Hydrierung zu Alkanen aus dem charakteristischen Fragmentierungsverhalten der letzteren leichter lokalisierbar sind. Da alle Stellungsisomeren eines bestimmten Alkenskeletts ein und dasselbe Alkan ergeben, muss die Hydrierung unter Verwendung von H_2 als Trägergas *nach* der GC.-Trennung des Alkengemisches, d. h. in einem Kontaktrohr im Interface der GC./MS.-Kopplung erfolgen. Bedauerlicherweise erlaubt diese Methode keine direkte Bestimmung der Doppelbindungslage aus den Massenspektren. Möglichkeiten einer direkten Charakterisierung ergeben sich dagegen, für den Spezialfall von *Substituenten an der Doppelbindung*, in der Verwendung von Derivaten bzw. Derivatkombinationen, die spezifisch die in Frage stehenden Substitutionsorte durch charakteristische Fragmentbildung einkreisen. Ein Erzwingen von Spaltprozessen jeweils zu *beiden* Seiten der O-Atome (Spalttyp **1** und **2**) ist hier besonders nahelegend:



Als komplementäre Derivate zu den TMS-Diolen kommen cyclische Diol-Derivate in Frage, da in diesen der gleiche Bruch (**1**) nicht zu direkter Fragmentbildung führt und infolgedessen Alternativspaltungen wie **2** begünstigt sein sollten. Die erwähnten Isopropyliden- [2] [10] und Hexafluorisopropyliden-Derivate [5] fallen in diese Klasse, sind jedoch hier ungeeignet, da ihr Fragmentierungsverhalten durch exzessiven Verlust von CH_3 bzw. CF_3 (quartäres C-Atom, Ausbildung eines sehr stabilen Dioxoleniumions), und damit durch zurückgedrängte Abspaltung der dem Alken entstammenden Alkylreste gekennzeichnet ist. Entsprechende Fragmente sind somit in der Gemischanalyse oft nicht mit genügender Sicherheit erkennbar. Da gerade diesen Fragmenten neben ihrer Bedeutung für die Lokalisierung der Doppelbindung die eines Indizes für deren Substitution zukommt, ist es anzustreben, dass die Hauptbruchrichtung von C(2) auf C(4) und C(5) des 1,3-Dioxolanringes verlagert wird. Nur unter dieser Voraussetzung können zusammen mit einer Auswertung von Bruchstücken des Spalttyps **1**, z.B. in einer parallelen Analyse von TMS-Derivaten,

Substituenten der Doppelbindung (R^{1-4}) erkannt, lokalisiert und in ihrer Art bestimmt werden.

Fragmentierungsverhalten von 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolen. – Als Derivate der Wahl für diesen speziellen Anwendungsfall bieten sich die in der GC.- und auch GC./MS.-Analyse zur Charakterisierung von 1,2- und 1,3-Diolen verwendeten *Phenylboronate* (i.e. 4,5-substituierte 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborole) [16] an. Als cyclische Derivate zeigen sie in der Tat das gewünschte Spaltbild **2** [17], sogar mit vorherrschender Abspaltung der Ring- (i.e. Doppelbindungs-)Substituenten aus den Stellungen 4 und 5 [14]:



Der Ersatz des quartären C(2)-Atoms des Isopropyliden-Restes durch ein phenylsubstituiertes Bor-Atom bewirkt in diesen Derivaten die für die Umlenkung der Hauptfragmentierung erforderliche Bruchstabilisierung dieses Molekelteils, da sowohl die Spaltung der Aryl-B- wie auch der B-O-Bindungen aus energetischen Gründen unwahrscheinlicher wird.

Das Ausmass, in welchem cyclische Phenylboronate von 1,2-Diolen unter den üblichen Bedingungen der Elektronenstoss-Ionisierung (EI.) die diagnostisch wichtigen ($M - R^j$)-Primärfragmente bilden, ist durch die Spektren von vier unverzweigten stellungsisomeren *Nonenen* (1-Nonen, *trans*-2-Nonen, *trans*-3-Nonen und *trans*-4-Nonen) in Fig. 1–4 illustriert. Den in Tab. 1 zusammengefassten Ergebnissen aus der Untersuchung weiterer Alkene kann entnommen werden, dass dieses Fragmentierungsverhalten auch für die Derivate verzweigter Alkene charakteristisch ist. Wie zu erwarten, hängen die relativen Häufigkeiten der registrierten ($M - R^j$)-Bruchstücke stark von der Grösse und Struktur der abzuspaltenden Substituenten (und Möglichkeiten der Sekundärfragmentierung) ab. Grössere und verzweigte Reste werden bedeutend leichter als etwa H oder CH_3 abspalten. Im Derivat des 1-Nonens (Fig. 1) tritt z.B. nur ein Bruchstück des Spalttyps **2**, m/e 147 (Basispik) auf, während ein Verlust von H-Atomen trotz statistischer Begünstigung nicht zu beobachten ist²⁾. Das homologe Fragment findet sich ebenfalls als Basispik (m/e 161) im Spektrum des *trans*-2-Nonen-Derivates (Fig. 2), und der Verlust des gegenüber dem C_6 -Rest viel kleineren CH_3 -Radikals tritt intensitätsmässig noch immer stark zurück (ca. 1% Relativintensität). Im Derivat des *trans*-3-Nonen (Fig. 3) kann sich dagegen der entsprechende Verlust eines C_2H_5 - gegenüber dem eines C_5H_{11} -Radikals mit ca. 50 gegenüber 100% Relativintensität (m/e 217 bzw. 175) weitaus besser behaupten, und dasselbe gilt in noch höherem Ausmass für die Verluste von C_3H_7 und C_4H_9 (m/e 203 bzw. 189) in *trans*-4-Nonen (Fig. 4). Wie zu erwarten, wird zusätzlich zur Art der Substituenten der Doppelbindung auch deren Zahl die relativen Häufigkeiten der ($M - R^j$)-Fragmente beeinflussen. So zeigt z.B. das Derivat des 2-Methyl-2-hexens

²⁾ Der ($M - 1$)-Ionenstrom entspricht praktisch ausschliesslich der natürlichen Häufigkeit des ^{10}B -Isotops.

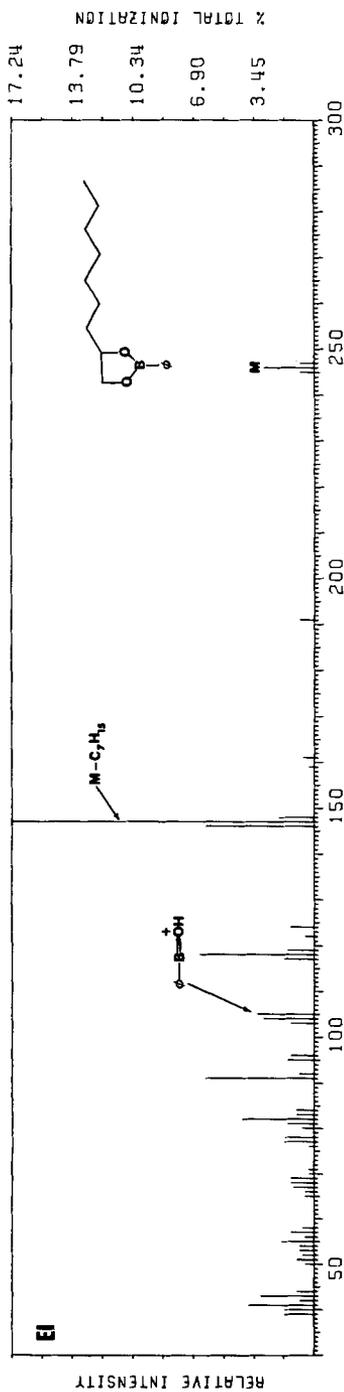


Fig. 1. *EI*-Massenspektrum von 4-Heptyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des 1-Nonens)

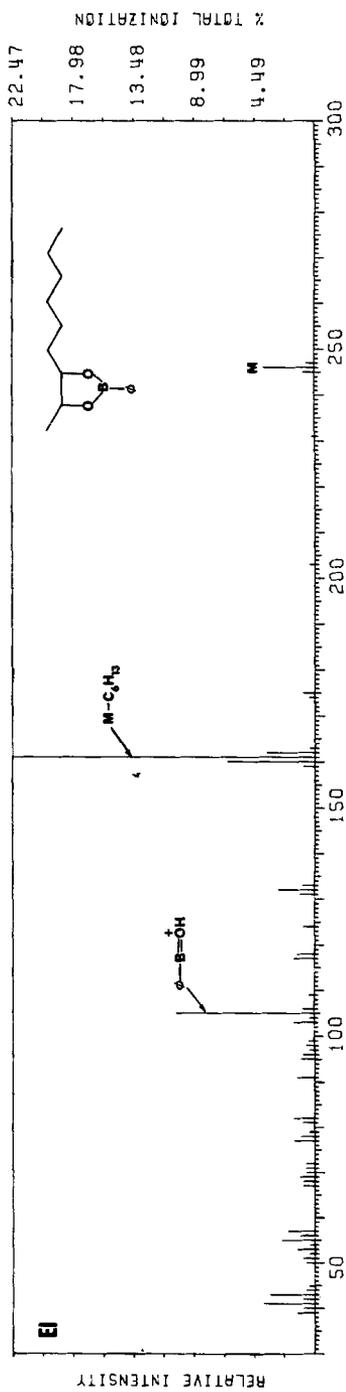


Fig. 2. *EI*-Massenspektrum von trans-4-Hexyl-5-methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des trans-2-Nonens)

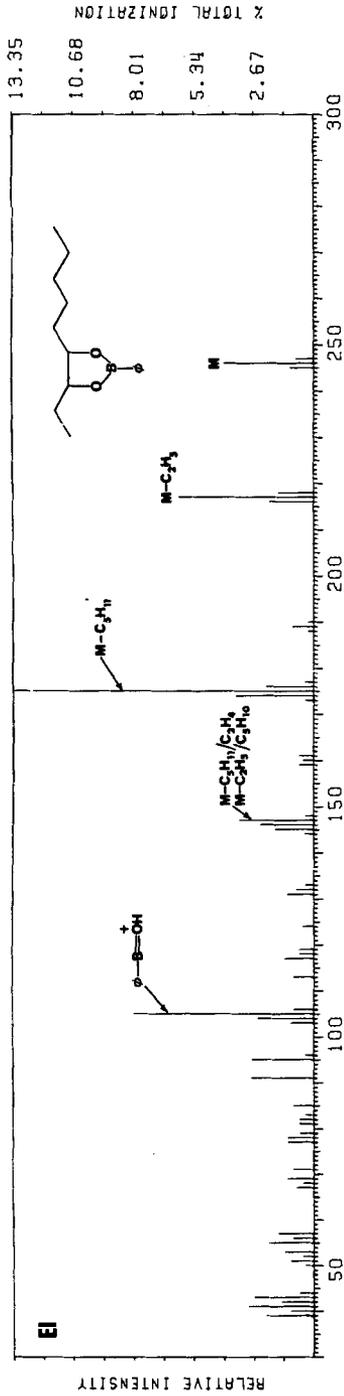


Fig. 3. *EI*-Massenspektrum von *trans*-4-Äthyl-5-pentyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des *trans*-3-Nonens)

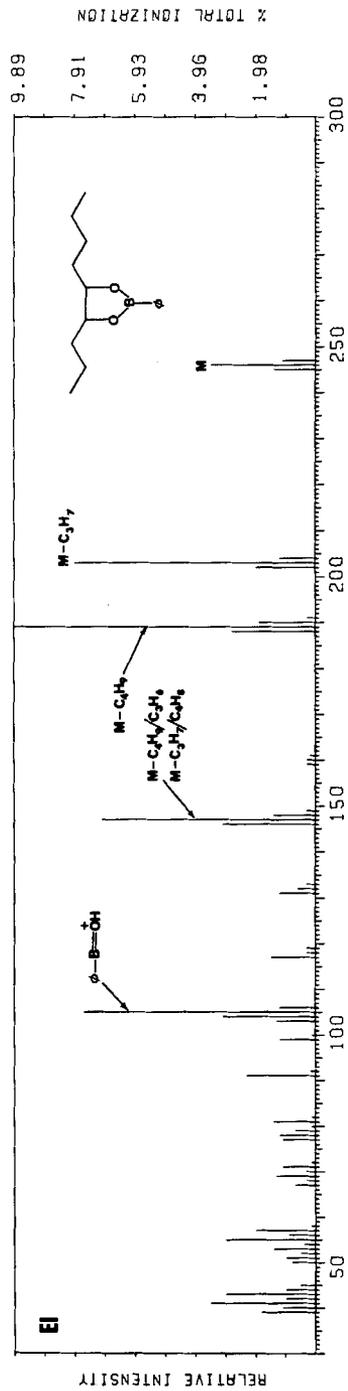


Fig. 4. *EI*-Massenspektrum von *trans*-4-Butyl-2-phenyl-5-propyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des *trans*-4-Nonens)

Tabelle 1. Diagnostisch wichtige Ionen (% Rel. Häufigkeit)^{a)} in Phenylboronat-Derivaten von aliphatischen Monoalkenen

Monoalken	<i>M</i>	<i>M</i> – R ⁱ	<i>M</i> – R ⁱ /C _n H _{2n}
1-Penten	<i>M</i> (19)	<i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	
<i>trans</i> -2-Penten	<i>M</i> (33)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (100)	
<i>cis</i> -2-Penten	<i>M</i> (33)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (100)	
2-Methyl-1-buten	<i>M</i> (12)	<i>M</i> – CH ₃ (5) <i>M</i> – C ₂ H ₅ (100)	
2-Methyl-2-buten	<i>M</i> (26)	<i>M</i> – CH ₃ (64)	
1-Hexen	<i>M</i> (12)	<i>M</i> – C ₄ H ₉ (100)	
<i>trans</i> -2-Hexen	<i>M</i> (15)	<i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	
<i>cis</i> -2-Hexen	<i>M</i> (15)	<i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	
<i>trans</i> -3-Hexen	<i>M</i> (21)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (100)	
2-Methyl-2-penten	<i>M</i> (21)	<i>M</i> – CH ₃ (35) <i>M</i> – C ₂ H ₅ (25)	<i>M</i> – CH ₃ /C ₂ H ₄ (4)
2,3-Dimethyl-1-buten	<i>M</i> (–)	<i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	
1-Hepten	<i>M</i> (12)	<i>M</i> – C ₅ H ₁₁ (100)	
<i>trans</i> -2-Hepten	<i>M</i> (17)	<i>M</i> – C ₄ H ₉ (100)	
<i>cis</i> -2-Hepten	<i>M</i> (17)	<i>M</i> – C ₄ H ₉ (100)	
<i>trans</i> -3-Hepten	<i>M</i> (45)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (71) <i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ /C ₃ H ₆ bzw. <i>M</i> – C ₃ H ₇ /C ₂ H ₄ (41)
<i>cis</i> -3-Hepten	<i>M</i> (45)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (71) <i>M</i> – C ₃ H ₇ (100)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ /C ₃ H ₆ bzw. <i>M</i> – C ₃ H ₇ /C ₂ H ₄ (41)
2-Methyl-2-hexen	<i>M</i> (29)	<i>M</i> – CH ₃ (65) <i>M</i> – C ₃ H ₇ (65)	<i>M</i> – CH ₃ /C ₃ H ₆ (17)
<i>trans</i> -2-Methyl-3-hexen	<i>M</i> (20)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ (12) <i>M</i> – C ₃ H ₇ (85)	<i>M</i> – C ₂ H ₅ /C ₃ H ₆ bzw. <i>M</i> – C ₃ H ₇ /C ₂ H ₄ (8)
2,3-Dimethyl-2-penten	<i>M</i> (15)	<i>M</i> – CH ₃ (14) <i>M</i> – C ₂ H ₅ (100)	
<i>cis</i> -4,4-Dimethyl-2-penten	<i>M</i> (5)	<i>M</i> – C ₄ H ₉ (100)	
1-Octen	<i>M</i> (21)	<i>M</i> – C ₆ H ₁₃ (100)	

a) Die in der Tabelle aufgeführten Pik-Intensitäten beziehen sich auf Spektren, die während einer typischen Kapillar-GC./MS.-Analyse aufgenommen wurden, d.h. an Komponentenmengen im 10-Nanogramm-Bereich mit 1 Sek. Massendurchlauf (*m/e* 1–300). Die Intensitätsangaben besitzen aus diesem Grunde nicht den gleichen Verlässlichkeitsgrad wie bei konventioneller Spektrenaufnahme.

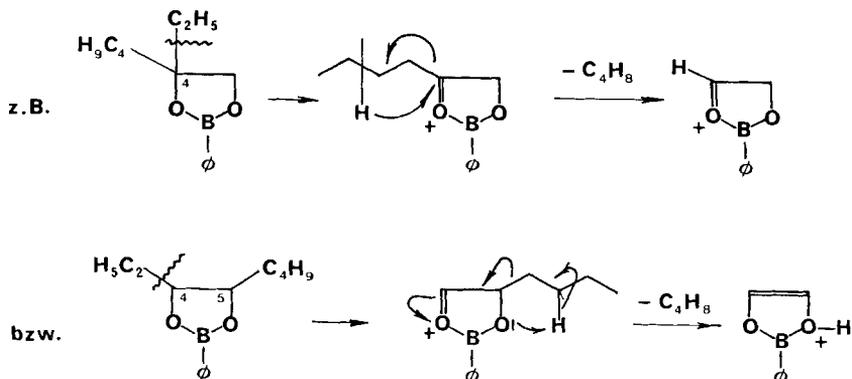
Tabelle 1. (Fortsetzung)

Monoalken	M	$M - R^i$	$M - R^i/C_nH_{2n}$
<i>trans</i> -2-Octen	M (19)	$M - C_5H_{11}$ (100)	
<i>cis</i> -2-Octen	M (19)	$M - C_5H_{11}$ (100)	
<i>trans</i> -3-Octen	M (34)	$M - C_2H_5$ (58) $M - C_4H_9$ (100)	$M - C_2H_5/C_4H_8$ bzw. $M - C_4H_9/C_2H_4$ (27)
<i>trans</i> -4-Octen	M (26)	$M - C_3H_7$ (100)	$M - C_3H_7/C_3H_6$ (51)
2-Methyl-2-hepten	M (15)	$M - CH_3$ (32) $M - C_4H_9$ (44)	$M - CH_3/C_4H_8$ (7)
2-Äthyl-1-hexen	M (2)	$M - C_2H_5$ (58) $M - C_4H_9$ (100)	$M - C_2H_5/C_4H_8$ bzw. $M - C_4H_9/C_2H_4$ (21)
2,4,4-Trimethyl-1-penten	M (-)	$M - C_5H_{11}$ (100)	
2,4,4-Trimethyl-2-penten	M (-)	$M - C_4H_9$ (100)	$M - CH_3/C_4H_8$ (8)
1-Nonen	M (16)	$M - C_7H_{15}$ (100)	
<i>trans</i> -2-Nonen	M (18)	$M - C_6H_{13}$ (100)	
<i>trans</i> -3-Nonen	M (30)	$M - C_2H_5$ (45) $M - C_5H_{11}$ (100)	$M - C_2H_5/C_5H_{10}$ bzw. $M - C_5H_{11}/C_2H_4$ (25)
<i>trans</i> -4-Nonen	M (35)	$M - C_3H_7$ (80) $M - C_4H_9$ (100)	$M - C_3H_7/C_4H_8$ bzw. $M - C_4H_9/C_3H_6$ (71)
<i>cis</i> -4-Nonen	M (35)	$M - C_3H_7$ (80) $M - C_4H_9$ (100)	$M - C_3H_7/C_4H_8$ bzw. $M - C_4H_9/C_3H_6$ (71)
2,6-Dimethyl-1-hepten	M (5)	$M - C_6H_{13}$ (100)	
2,3-Dimethyl-2-hepten	M (8)	$M - C_4H_9$ (100)	
2,2-Dimethyl-3-hepten	M (6)	$M - C_4H_9$ (100)	$M - C_4H_9/C_3H_6$ bzw. $M - C_3H_7/C_4H_8$ (89)
2-(<i>n</i> -Hexyl)-1-octen	M (-)	$M - C_6H_{13}$ (100)	$M - C_6H_{13}/C_6H_{12}$ (13)
2-(<i>n</i> -Heptyl)-1-nonen	M (-)	$M - C_7H_{15}$ (100)	$M - C_7H_{15}/C_7H_{14}$ (27)

(Tab. 1), dass die Abspaltung kleiner Substituenten (CH_3) von quartären C-Atomen mit derjenigen grösserer Reste ($n-C_3H_7$) von nur tertiären C-Atomen des Ringes durchaus erfolgreich konkurrieren kann. Sind dagegen grössere *und* kleinere Reste an quartären C-Atomen vorhanden, sollte die Abspaltung der ersteren nicht nur überwiegen, sondern das Fragmentierungsbild u.U. vollständig beherrschen. Ein solches Verhalten kommt besonders im ausschliesslichen Verlust eines Neopentyl-Radikals im Derivat des 2,4,4-Trimethyl-1-pentens (Tab. 1) zum Ausdruck.

Neben diesen Primärfragmenten, die die Hauptinformation über die Lage der Doppelbindung und – im Verein mit TMS-Derivaten – über ihre Substitution liefern, kann Sekundärbruchstücken des Typs ($M - R^i/C_nH_{2n}$) ergänzende und bestätigende

Bedeutung zukommen. Sie können ausser durch Herabsetzen der Ionisierungsenergie bei Kenntnis der Molekülgrösse auch aufgrund einfacher algebraischer Beziehungen von Primärbruchstücken unterschieden werden. Wie aus dem Verhalten des Isomerenpaares 2-Äthyl-1-hexen und *trans*-3-Octen (Tab. 1) ersichtlich, tritt Sekundär-Eliminierung von C_nH_{2n} auch dann auf, wenn die abzuspaltenden Substituenten nicht am selben C-Atom der Doppelbindung lokalisiert sind³⁾. Bei sonst ähnlichen Spektren (gleiche Primär- und Sekundärverluste) liegt denn auch der Hauptunterschied in einem viel schwächeren Molekellion-Signal der verzweigten gegenüber der unverzweigten Verbindung. Im Extremfall von Verzweigungen mit sehr grossen Substituenten können Molekell-Ionen sogar praktisch fehlen, wie etwa in den Derivaten des 2-(*n*-Hexyl)-1-octens und 2-(*n*-Heptyl)-1-nonens⁴⁾ (Tab. 1). Für die beiden Eliminierungsvarianten lassen sich folgende Reaktionsabläufe als wahrscheinlich annehmen:



Im zweiten Falle ist es denkbar, dass sich aus der gleichzeitigen Anwesenheit eines Elektronendonors und -acceptors (Base und *Lewis*-Säure) im Primärfragment eine günstige Voraussetzung für eine (experimentell bisher nicht überprüfte) 1,2-Eliminierung des Zweitsubstituenten ergibt. Den beiden isomeren Reaktionsprodukten sollte jedenfalls beträchtliche Stabilität zukommen.

Falls wie im Derivat des *trans*-2,2-Dimethyl-3-heptens (Fig. 5) infolge überwiegender Abspaltung eines bestimmten Restes (*t*-Butyl-) Primärverluste anderer Substituenten (z.B. *n*-Propyl) nicht sicher als solche erkennbar sind, können häufig aus der Sekundär-Eliminierung von C_nH_{2n} (C_3H_6) Rückschlüsse auf die Anzahl und Art derselben (hier ein C_3H_7 -Substituent) gezogen werden. Die Substitutionsorte müssen dann allerdings im Zweifelsfalle durch Parallelanalyse von Primärbruchstücken des Spalttyps **1**, z.B. an silylierten Diolen, ermittelt werden, wemngleich sich dafür auch Hinweise aus Relativintensitäten von Molekellion- und Fragment-Signalen ergeben mögen.

Zusätzlich zu diesen für die Erkennung der Doppelbindungslage diagnostisch wichtigen Bruchstücken wurde in allen Spektren ein prominentes Ion m/e 105 (in

³⁾ Reaktionsfolgen $R^1R^2CH-OR \rightarrow R^2CH-\overset{+}{O}R \rightarrow CH_2-\overset{+}{O}R$ sind in der Fragmentierung α -verzweigter aliphatischer Äther wohlbekannt [18].

⁴⁾ Für die Überlassung dieser beiden Alkene danken wir Herrn Dr. G. Schomburg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

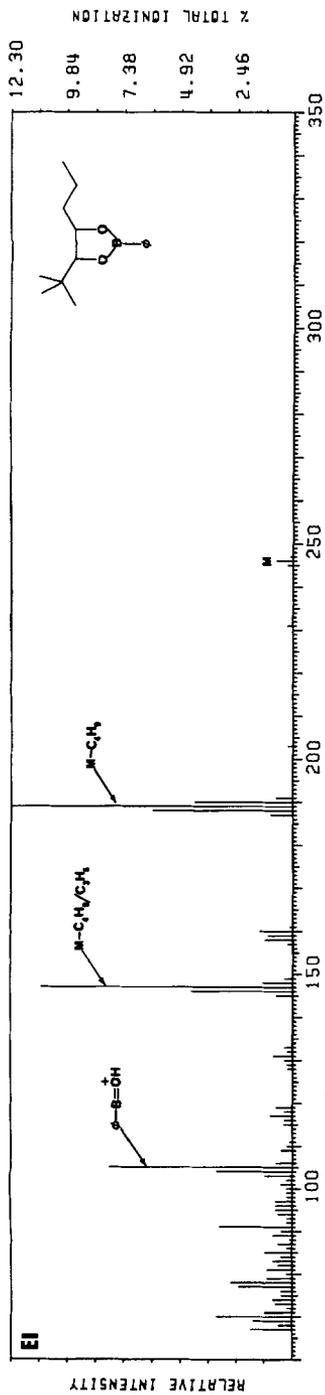


Fig. 5. *E.I.*-Massenspektrum von *trans*-4-*t*-Butyl-2-phenyl-5-propyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des *trans*-2,2-Dimethyl-3-heptens)

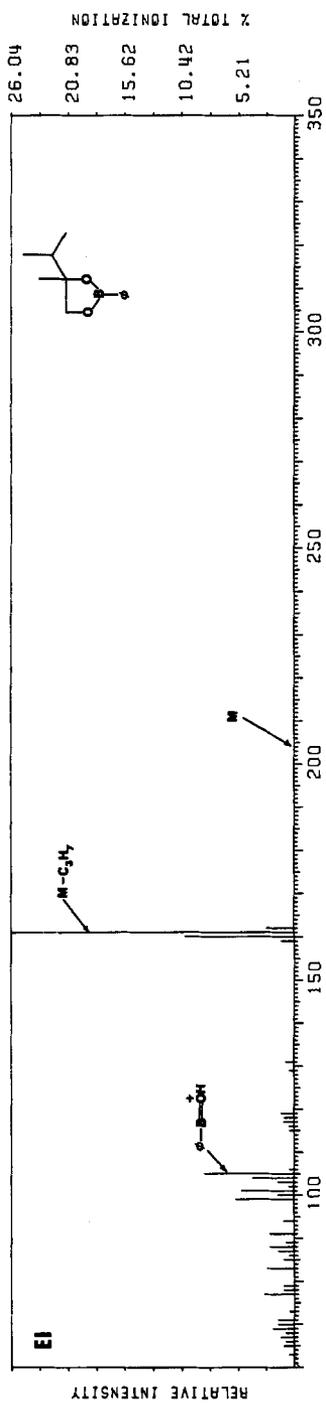


Fig. 6a. *E.I.*-Massenspektrum von 4-Isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des 2,3-Dimethyl-1-butens)

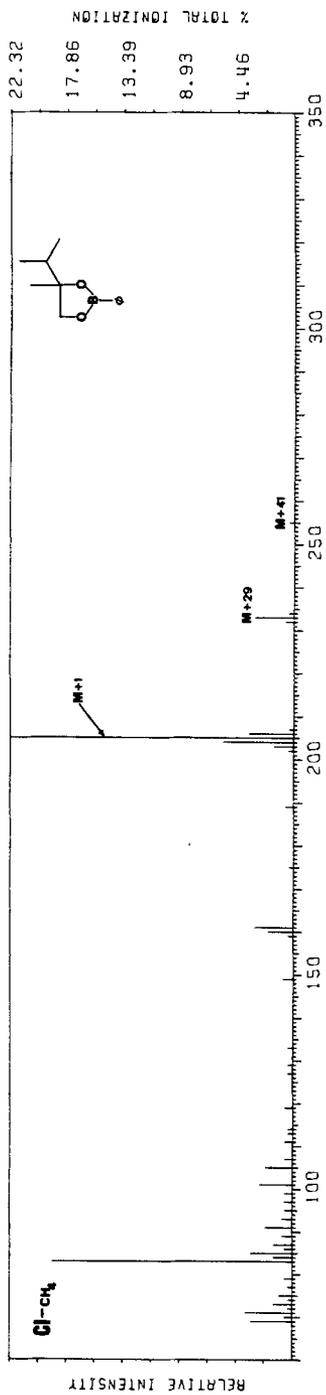


Fig. 6b. *CI(CH₄)-Massenspektrum von 4-Isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des 2,3-Dimethyl-1-butens)*

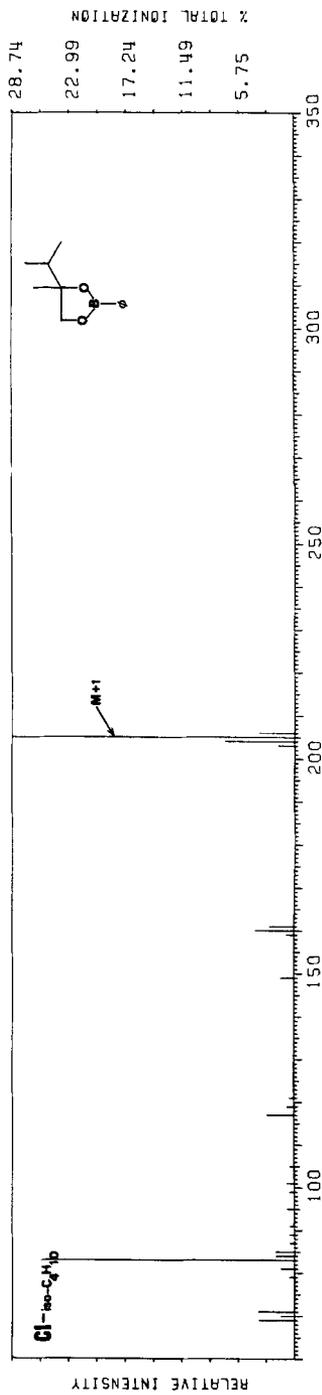
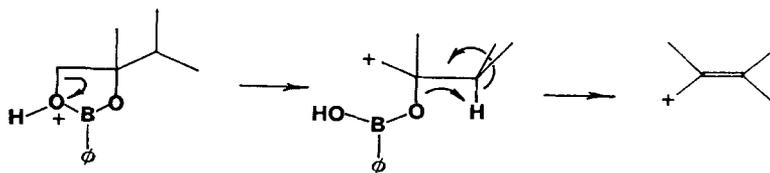


Fig. 6c. *CI(iso-C₄H₁₀)-Massenspektren von 4-Isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborol (Derivat des 2,3-Dimethyl-1-butens)*

einigen Fällen häufigstes Fragment mit vermutlicher Struktur $\text{Phe-B}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ beobachtet. Dieses für die Substanzklasse der Phenylboronate offenbar charakteristische Ion könnte für eine selektive Erfassung von Alkenen in Gemischen mit Verbindungen anderer Stoffklassen, z.B. Alkanen, Bedeutung erhalten.

Neben den Phenylboronaten wurden auch Methylboronate entsprechender Diole untersucht. Im Vergleich zu den ersteren, in denen der Arylsubstituent ein bevorzugter Sitz der Ladung ist und damit zur Stabilisierung des Molekel-Ions beiträgt, sind Molekel-Ionen auch bei unverzweigten Verbindungen nur sehr schwach, jedoch wiederum im gewünschten Sinne zugunsten von $(M - R^1)$ -Bruchstücken ausgebildet. Ihr Einsatz könnte speziell in der Gemischanalyse höherer Alkene infolge der nur geringfügigen Zunahme des Molekulargewichtes (24 Masseneinheiten relativ zum Diol) erwünscht sein. Die von *Brooks et al.* [16] [19] gleichfalls untersuchten *n*-Butylboronate erscheinen dagegen im Hinblick auf die Fragmentierungsmöglichkeiten der damit zusätzlich eingeführten aliphatischen Seitenkette für die Charakterisierung von Doppelbindungen in Alkenen weniger geeignet.

Im Gegensatz zur Bestimmung der *Doppelbindungslage* und *-substitution* ist die gleichzeitig erforderliche Bestimmung der *Molekelgrösse* wie bei den Diol-TMS-Derivaten aus den EI.-Spektren der stärker verzweigten Alkene nicht mehr, oder zumindest nicht mit der gewünschten Sicherheit, möglich. Im Gemischfall lässt sich auch hier die Technik der *Chemischen Ionisation* (CI.) in einem unabhängigen GC./CIMS.-Experiment zusätzlich zur GC./EIMS.-Analyse mit Vorteil einsetzen. Wie bereits berichtet [8] [14] kann ein rasches Umstellen der Funktionsweise eines mit einer CI.-Ionenquelle ausgerüsteten Spektrometers von CI.- auf EI.-Betrieb oder umgekehrt bei sonst gleichbleibenden GC.-Parametern erfolgen. Unter den Bedingungen der Chemischen Ionisation geben die Phenylboronate Spektren, in denen die erforderlichen Molekelgrößenparameter besonders deutlich hervortreten. Analog zu den in Fig. 6a–c wiedergegebenen Spektren (Derivat des 2,3-Dimethyl-1-butens) entsprechen die $(M + 1)$ -Quasimolekular-Ionen in allen untersuchten Fällen (Tab. 1) sowohl bei der Verwendung von CH_4 , wie auch *iso*- C_4H_{10} als Reaktantgas den Basispiks der CI.-Spektren. Bei der Verwendung von Methan sind sie von den üblichen $(M + 29)$ - und $(M + 41)$ -Ionen, die durch Anlagerung von im Reaktantgasplasma anwesenden C_2H_5^+ und C_3H_5^+ Ionen an Probenmolekeln entstehen, begleitet. $(M - R^1)$ -Fragmente besitzen nur noch Relativhäufigkeiten um 10%, und Sekundärfragmente des Typs $(M - R^1/\text{C}_n\text{H}_{2n})$ fehlen erwartungsgemäss. Dieser Befund kann für die Unterscheidung primär und sekundär unter EI.-Bedingungen gebildeter Ionen von Nutzen sein. Eine gewisse Redundanz der Molekelgrößen-Information findet sich im Falle beider Reaktantgase in einem stark ausgeprägten CI.-Fragment *m/e* 83, einem $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ Ion, das noch das vollständige C-Skelett des ursprünglichen Alkens enthält. Es entsteht vermutlich durch Eliminierung einer Phenylborsäure-Neutralmolekel aus den $(M + H)$ -Quasimolekular-Ionen:



Analyse eines komplexen Alkengemisches. - Um die Brauchbarkeit der Phenylboronate in komplexen Gemischen zu erproben, wurde ein synthetisches, aus gleichen Volumteilen zusammengesetztes Gemisch von 29 z.T. verzweigten Alkenen mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen (s. Tab. 1) gesamthaft im Batch-Versuch in die Phenylboronate [16] der entsprechenden Diole [2] übergeführt und einer *sequentiellen GC.-EIMS./GC.-CIMS.-Analyse* unterworfen. Da sechs der eingesetzten käuflichen Alkene als *cis/trans*-Gemische deklariert waren, und geometrische Isomerie bei dieser Art von Derivatbildung erhalten bleibt (*cis*-Alken \rightarrow *erythro*-Diol \rightarrow *cis*-1,3,2-Dioxaborol), waren im Derivatgemisch effektiv 35 Einzelkomponenten zu erwarten.

Unter geeigneten GC.-Trennbedingungen liess sich eine weitgehende Auftrennung des Derivatgemisches in nahezu alle der zu erwartenden Komponenten erreichen. Dies geht aus den in Fig. 7a-c wiedergegebenen TIC.-Gas-Chromatogrammen, die

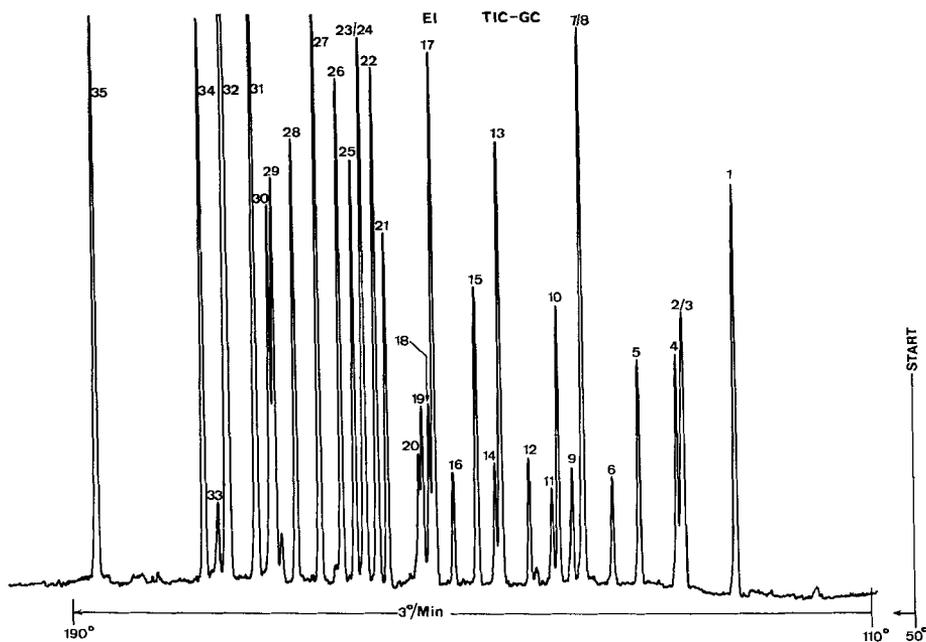


Fig. 7a. (EI.-Total-Ionenstrom)-Gas-Chromatogramm eines über 1,2-Diole in cyclische Phenylboronate übergeführten Monoalkengemisches (Zusammensetzung s. Tab. 2). Glas-Trennkapillare-OV 61, 50 m \times 0.35 mm

durch Registrierung des Totalionenstroms (*Total Ion Current*) unter verschiedenen Arbeitsbedingungen des Spektrometers (EI., CI.(CH₄), CI.(*iso*-C₄H₁₀)) gewonnen wurden, hervor. Dabei zeigt sich, dass in den drei hintereinander ausgeführten Experimenten praktisch die gleiche hohe Trennleistung und gleiche Retentionszeiten erzielt werden konnten.

Die in Tab. 2 aufgeführten Identitäten der GC.-Fraktionen 1 bis 35 wurden anhand der EI.- und CI.(CH₄)-Massenspektren in aufeinanderfolgenden Versuchen bestimmt. Die entsprechenden TIC.-Chromatogramme bildeten dabei die Grundlage für die gegenseitige Zuordnung von Molekülgrößen- und Lageparametern. Durch

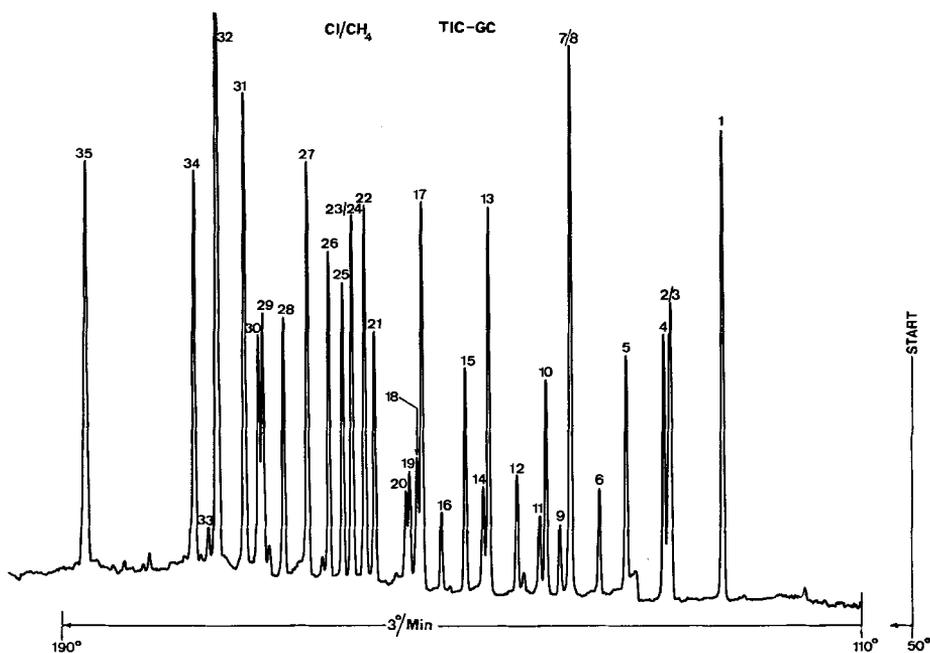


Fig. 7b. (CI.(CH₄)-Total-Ionenstrom)-Gas-Chromatogramm des gleichen Gemisches. GC.-Bedingungen wie in 7a

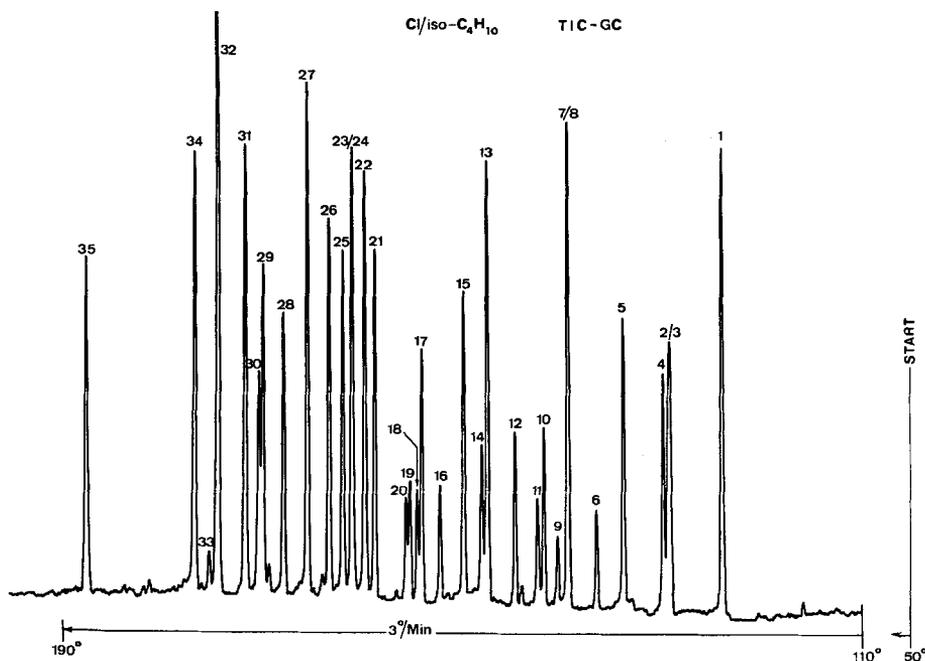


Fig. 7c. (CI.(iso-C₄H₁₀)-Total-Ionenstrom)-Gas-Chromatogramm des gleichen Gemisches. GC.-Bedingungen wie in 7a

Tabelle 2. Identität der GC.-Fraktionen 1 bis 35 (steigende Retentionswerte) mit 4,5-substituierten 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolen, sowie zugrundeliegende Monoalkene

GC.-Fraktion	2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol	Alken
1	-4,4,5-trimethyl	2-Methyl-2-buten
2	- <i>trans</i> -4-äthyl-5-methyl-	<i>trans</i> -2-Penten
3	-4,4,5,5-tetramethyl-	2,3-Dimethyl-2-buten
4	-4-äthyl-4-methyl-	2-Methyl-1-buten
5	-5-äthyl-4,4-dimethyl-	2-Methyl-2-penten
6	- <i>cis</i> -4-äthyl-5-methyl-	<i>cis</i> -2-Penten
7	-4-isopropyl-4-methyl-	2,3-Dimethyl-1-buten
8	- <i>trans</i> -4,5-diäthyl-	<i>trans</i> -3-Hexen
9	- <i>trans</i> -4-methyl-5-propyl-	<i>trans</i> -2-Hexen
10	-4-propyl-	1-Penten
11	-4-äthyl-4,5,5-trimethyl-	2,3-Dimethyl-2-penten
12	-4-isopropyl-5-propyl-	2-Methyl-3-hexen
13	- <i>cis</i> -4-methyl-5-propyl-	<i>cis</i> -2-Hexen
14	- <i>cis</i> -4-(<i>t</i> -butyl)-5-methyl-	<i>cis</i> -4,4-Dimethyl-2-penten
15	- <i>trans</i> -4-äthyl-5-propyl-	<i>trans</i> -3-Hepten
16	- <i>trans</i> -4-butyl-5-methyl-	<i>trans</i> -2-Hepten
17	-4-butyl-	1-Hexen
18	-4-methyl-4-neopentyl-	2,4,4-Trimethyl-1-penten
19	-5-butyl-4,4-dimethyl-	2-Methyl-2-hepten
20	- <i>cis</i> -4-äthyl-5-propyl	<i>cis</i> -3-Hepten
21	- <i>cis</i> -4-butyl-5-methyl-	<i>cis</i> -2-Hepten
22	- <i>trans</i> -4,5-dipropyl-	<i>trans</i> -4-Octen
23	- <i>trans</i> -4-äthyl-5-butyl-	<i>trans</i> -3-Octen
24	-4-butyl-4,5,5-trimethyl-	2,3-Dimethyl-2-hepten
25	-4-äthyl-4-hexyl-	2-Äthyl-1-hexen
26	- <i>trans</i> -4-methyl-5-pentyl-	<i>trans</i> -2-Octen
27	-4-pentyl-	1-Hepten
28	-4-(4-methylpentyl)-4-methyl-	2,6-Dimethyl-1-hepten
29	- <i>cis</i> -4-methyl-5-pentyl-	<i>cis</i> -2-Octen
30	- <i>trans</i> -4-butyl-5-propyl-	<i>trans</i> -4-Nonen
31	- <i>trans</i> -4-äthyl-5-pentyl-	<i>trans</i> -3-Nonen
32	- <i>trans</i> -4-hexyl-5-methyl-	<i>trans</i> -2-Nonen
33	- <i>cis</i> -4-butyl-5-propyl-	<i>cis</i> -4-Nonen
34	-4-hexyl-	1-Octen
35	-4-heptyl-	1-Nonen

Vergleich mit Spektren und Retentionswerten authentischer Proben von Phenylboronaten, die aus den einzelnen Alkenen in Einzelversuchen hergestellt waren, wurde die Mehrheit dieser Identitäten überprüft. Die im Fall der sechs *cis/trans*-Isomerenpaare (2-Penten, 2-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen und 4-Nonen) infolge sehr ähnlicher Spektren nicht möglichen Zuordnungen zu einer bestimmten Geometrie erfolgten durch Ko-Injektion der Derivate reiner *trans*-Isomere⁵⁾.

Aus den EI.- und CI.-Spektren dreier GC.-Fraktionen (2/3, 7/8, 23/24 in den TIC.-Chromatogrammen) war ersichtlich, dass nicht aufgetrennte Verbindungspaare zwei Penten/Hexen- und ein Octen/Nonen-Paar, nebeneinander vorlagen. Eine «Trennung» derselben in ihre Komponenten kann durch *Massenfragmentographie*

⁵⁾ Wie bei den entsprechenden Isopropyliden-Verbindungen [10] wiesen *trans*-Isomere auch in diesem Falle kürzere Retentionszeiten auf.

erreicht werden, bei welcher während einer GC./MS.-Analyse anstelle des Gesamtionenstroms mehrere ausgewählte Einzelmassen, die für die Komponenten der nicht getrennten Fraktionen charakteristisch sind, gleichzeitig registriert werden. Eine getrennte Erfassung der Komponenten 23/24 zeigt in Fig. 8 ein unter CI.-Bedingun-

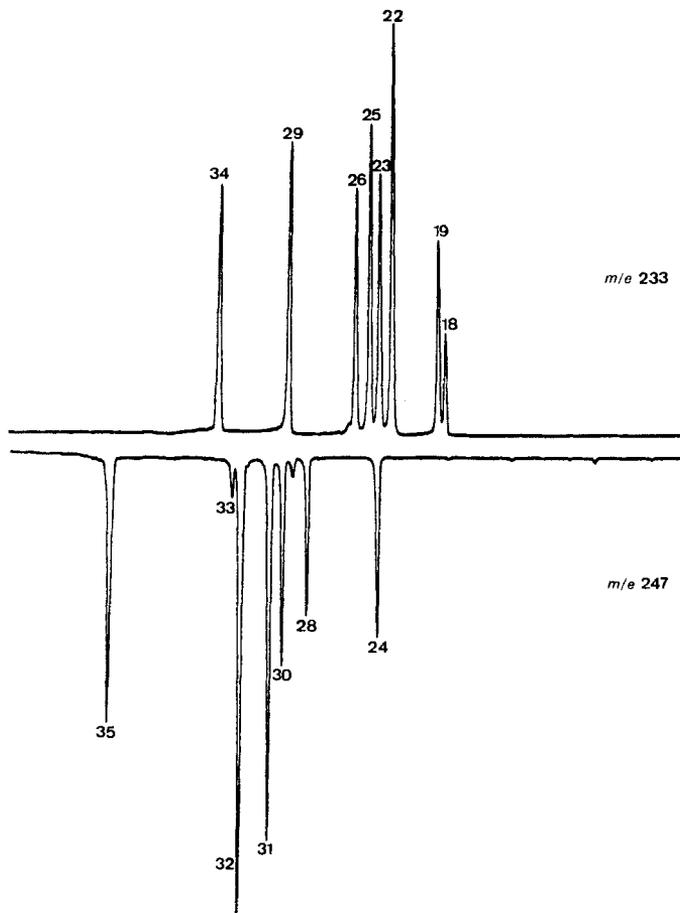


Fig. 8. CI.-(iso-C₄H₁₀)-Massenfragmentogramm über m/e 233 und 247 zur spezifischen Registrierung von (M + 1)-Quasimolekular-Ionen der 2-Phenyl-1, 3, 2-dioxaborol-Derivate von Octenen und Nonenen

gen (iso-C₄H₁₀ als Reaktantgas) erhaltenes Massenfragmentogramm, in welchem m/e 233 und 247 mittels eines Zweikanal-Kompensationsschreibers kontinuierlich aufgezeichnet wurden. Die beiden ausgewählten Massen entsprechen den (M + 1)-Quasimolekular-Ionen der Phenylboronate von Octen- bzw. Nonen-diolen. Isobutan verdient in solchen speziellen GC./CIMS.-Anwendungen eindeutig den Vorzug gegenüber Methan, da letzteres, durch die Bildung von (M + 29)- und (M + 41)-Ionen zusätzlich zu (M + 1), leicht zu Interferenzen mit Quasimolekular-Ionen höherer Homologe und damit zu Fehlinterpretationen führen kann. Im hier gezeigten Beispiel bestätigt das Massenfragmentogramm die aus den Gemischspektren dieser Fraktion

ohne weiteres ablesbare Überlagerung eines 3-Octen- und eines 2,3-Dimethyl-2-hepten-Derivates.

Schlussfolgerung. – Die in der Tab. 1 aufgeführten Primär- und Sekundärfragmente ($M - R^1$) bzw. ($M - R^1/C_nH_{2n}$) der EI.-Spektren, sowie die ihnen korrekt zugeordneten Quasimolekular-Ionen der CI.-Spektren würden im Falle einer Untersuchung auch komplexer Monoalken-Gemische mit unbekanntem Komponenten zweifellos Aussagen über die Art und Zahl von Doppelbindungssubstituenten und die zugehörige Molekülgrösse von Einzelkomponenten gestatten. Zusammen mit einer GC.-EIMS./GC.-CIMS.-Analyse von TMS-Diolen als Komplementärderivaten mit Spalttyp **1** ergibt sich eine Grundlage für die Ortsbestimmung der erkannten Substituenten an den C-Atomen der Doppelbindung, und damit auch die endgültige Festlegung der Doppelbindungslage. Eine direkte wechselseitige Zuordnung der Grössen- und Lageparameter, wie sie durch die EIMS./CIMS.-Technik innerhalb einer einzelnen Derivatklasse möglich ist, lässt sich zwischen den beiden Klassen Boronat/TMS-Diol allerdings nur anhand gemeinsamer Molekülgrössen durchführen. Da sich angesichts der zahlreichen Isomeriemöglichkeiten in komplizierten Gemischen daraus nur eine wenig spezifische Vergleichsbasis ergibt, müssen hier, nach wie vor, eingehende Untersuchungen des Retentionsverhaltens der beiden Derivattypen und daraus gewonnene empirische Korrelationen weiterhelfen. Völlig ausserhalb des Anwendungsbereichs einer solchen kombinierten GC.-EIMS./GC.-CIMS.-Analyse von Derivaten mit funktionalisierter Doppelbindung bleibt schliesslich die Charakterisierung doppelbindungsfernerer Verzweigungen der Kette.

Experimenteller Teil

Das für die GC.-EIMS./GC.-CIMS.-Untersuchungen verwendete Gerät besteht aus einem Fractovap GI. Gas-Chromatograph mit Direkteinspritzsystem (*Carlo Erba*, Mailand, Italien) und einem *Finnigan* 1015/012 Massenspektrometer mit CI.-Ionenquelle und Direkteinlass für den Anschluss von GC.-Trennkapillaren. Die verwendete Glas-Trennkapillare (OV-61, 50 m \times 0.35 mm) stammt aus dem Labor für Gas-Chromatographie *H. & G. Jaeggi*, 9043 Trogen, Schweiz. Das Interface zwischen Trennkapillare und dem CI.-Massenspektrometer besteht aus einer innen glasbeschichteten Metallkapillare (0.5 mm I.D., *Scientific Glass Engineering*), die mit der Trennkapillare über ein Stück Teflon-Schrumpfschlauch und einen speziell aus Polyimid (*Vespel SP-1, Dupont*) angefertigten Swagelok-Übergang verbunden ist.

Massenspektrometrische Messungen. Die Aufnahme der EI.-Massenspektren erfolgte mit einer Elektronenenergie von 70 eV, diejenige der CI.-Spektren mit einer von 150 eV. Der Reaktantgasdruck in der Ionenquelle betrug bei Aufnahme der CI.-Spektren etwa 1 Torr. Für die Aufzeichnung der CI.-TIC.-Gas-Chromatogramme wurde die untere Schwelle des vom Quadrupolfilter durchgelassenen Massenbereichs auf m/e 60 gesetzt, um die extrem hohen Reaktantgas-Ionenströme (z. B. m/e 57 im Falle von Isobutan) auszublenden. Bei der EI.-TIC.-Registrierung wird wie bei der Aufnahme von Massenspektren der volle Massenbereich, allerdings nicht als Einzeldurchlauf, sondern kontinuierlich mit hoher Durchlaufgeschwindigkeit (0,1 s/Massendurchlauf) während der gesamten GC./MS.-Analyse durchfahren, wobei die Ausgangssignale des Multipliers für die Einzeldurchläufe integriert werden. Unerwünschte Signale, z. B. N_2 und O_2 aus Luft, können hier durch blosses Verschieben des Integrationsbeginns zu höheren Massen (z. B. m/e 33) eliminiert werden. Der Massenbereich der Spektrenaufnahme bleibt dabei unbeeinflusst.

Präparative Arbeiten. In einem typischen Batch-Versuch zur Funktionalisierung der Doppelbindungen wurden je 2 μ l der **29** in Tabelle 2 aufgeführten käuflichen Monoalkene (*Fluka* AG, Buchs, Schweiz; *K & K Laboratories Inc.*, Plainview, Y. Y., USA; *Schuchardt*, München, BRD), von denen 6 als *cis/trans*-Gemische vorlagen, in 2 ml Dioxan⁶) gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe

dieser Lösung zu 60 mg Osmiumtetroxid in 20 ml Dioxan/Pyridin 1:8⁶⁾ wurde das Reaktionsgemisch 15 Min., und nach Zugabe einer Suspension von 14 g Na₂SO₃ in 90 ml H₂O und 300 ml CH₃OH eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschliessend abgenutscht und der Rückstand mit CH₃OH gewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer wurde der Trockenrückstand mit 30 ml Äther behandelt, MgSO₄ zugeetzt und filtriert. Die Überführung der extrahierten Diöle in die entsprechenden Phenylboronate erfolgte ohne Isolierung durch Zugabe von 60 mg Phenylborsäure (*Fluka*) zur ätherischen Lösung. Die letztere wurde bereits nach 15 Min. als solche für die GC./MS.-Analyse verwendet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Bieman, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962, p. 83.
 [2] J. A. McCloskey & M. J. McClelland, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5090 (1965).
 [3] G. W. Kenner & E. Stenhagen, *Acta chem. scand.* **18**, 1551 (1964).
 [4] H. Audier, S. Bory, M. Fetizon, P. Longevialle & R. Toubiana, *Bull. Soc. chim. France*, 3034 (1964).
 [5] B. M. Johnson & J. W. Taylor, *Analyt. Chemistry* **44**, 1438 (1972).
 [6] P. Capella & C. M. Zorzut, *Analyt. Chemistry* **40**, 1458 (1968).
 [7] C. J. Argoudelis & E. G. Perkins, *Lipids* **3**, 379 (1968).
 [8] W. Blum & W. J. Richter, *Tetrahedron Letters* **11**, 835 (1973).
 [9] W. G. Niehaus, Jr., & R. Ryhage, *Analyt. Chemistry* **40**, 1840 (1968).
 [10] R. E. Wolff, G. Wolff & J. A. McCloskey, *Tetrahedron* **22**, 3093 (1966).
 [11] M. S. B. Munson & F. H. Field, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2621 (1966).
 [12] F. H. Field, *Accounts chem. Res.* **1**, 42 (1968).
 [13] Burnaby Munson, *Analyt. Chemistry* **43**, 28 A (1971).
 [14] W. Blum & W. J. Richter, *Finnigan Spectra* **4**, 1 (1974).
 [15] G. Schomburg & D. Henneberg, *Seventh Internatl. Symposium on Gas Chromatography and its Exploitation*, Kopenhagen, 25.–28. Juni 1968, p. 45.
 [16] C. J. W. Brooks & J. Watson, *Chem. Commun.* 952 (1967).
 [17] I. R. McKinley & H. Weigel, *Chem. Commun.* 1051 (1972).
 [18] F. W. McLafferty, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).
 [19] C. J. W. Brooks & J. MacLean, *J. Chromatogr. Sci.* **9**, 18 (1971).

⁶⁾ Es wurde frisch über eine Alox-Säule filtriertes Dioxan verwendet, da andernfalls grössere Mengen von Äthylenglykol-phenylboronat auftraten.

188. Etude par résonance paramagnétique électronique du radical $(\Phi\text{NH})_2\text{P}\cdot$ piégé dans un monocristal de diphenylamino-phosphineoxyde irradié aux rayons X

par Lucien Ginot et Michel Geoffroy

Département de Chimie Physique, Ecole de Chimie Université de Genève,
30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4, Suisse

(1. VII. 74)

Summary. The radical $(\Phi\text{NH})_2\text{P}\cdot$ is trapped by annealing at 100°C an X-irradiated single crystal of N–N diphenyl phosphondiamide and has been studied by electron spin resonance. The isotropic and anisotropic ³¹P coupling constants are discussed. The principal values and direction cosines of the g tensor are also given.

Introduction. – Le mécanisme de formation des radicaux piégés par irradiation aux rayons ionisants de substances organophosphorées est en général simple et consiste