

Zur Umlagerung aromatischer Verbindungen im Massenspektrometer

Von

G. Spittler und M. Spittler-Friedmann

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1962)

Amino- und hydroxyl-gruppenhaltige Aromaten werden bei Elektronenbeschuß im Massenspektrometer unter Einbeziehung der Heteroatome zu heterocyclischen Verbindungen umgelagert.

Bei den „reinen“ spektroskopischen Methoden zur Strukturuntersuchung organischer Verbindungen, wie UV-, IR- und Kernresonanzspektroskopie, wird ein Molekül durch Einwirkung elektromagnetischer Wellen in angeregte Zustände übergeführt. Das Molekül nimmt hierbei nur ganz bestimmte, seinen Bindungen und Bindungssystemen entsprechende Energiequanten auf. Nach Aufhören der elektromagnetischen Strahlung kann die untersuchte Substanz unverändert zurückgewonnen werden.

Bei der Massenspektrometrie liegen die Verhältnisse dagegen anders: In der Ionisationskammer des Massenspektrometers nimmt das Molekül durch Elektronenstoß eine in weiten Grenzen schwankende Energiemenge auf und zerfällt dann, je nach der übertragenen Energie, in die verschiedensten Bruchstücke. Daher kann die eingesetzte Substanz nicht mehr unverändert zurückerhalten werden.

Die Voraussetzung für das Verständnis des Ablaufes einer chemischen Reaktion ist die Kenntnis ihres Reaktionsmechanismus. Zur richtigen Auswertung von Massenspektren ist ebenfalls der Einblick in die Vorgänge, die sich in der Ionenquelle abspielen, erforderlich.

Während bei einer chemischen Reaktion das Reagens eine bestimmte Atomgruppe oder Bindung angreift, trifft in der Ionisationskammer des Massenspektrometers das kleine Elektron das im Vergleich hierzu sehr

große Molekül an einer beliebigen Stelle. Die bei diesem Prozeß auf das Molekül übertragene Energie würde ausreichen, um jede beliebige Bindung zu spalten. Es wäre daher zu erwarten, daß Bruchstücke völlig unabhängig von der Stärke einer Bindung nur nach den Gesetzen der Statistik gebildet werden, so daß Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektrum einer Verbindung nicht erkennbar wären. Dieser Überlegung widerspricht die Erfahrung, die lehrt, daß Fragmente in Abhängigkeit vom Bau eines Moleküls entstehen. Eine Erklärung hierfür finden wir in der Theorie von *Rosenstock*¹.

Nach diesen Anschauungen besitzt ein durch Elektronenstoß angeregtes Molekül eine gewisse Lebensdauer. In dieser Zeitspanne verteilt sich die von einem Molekül aufgenommene Energie gleichmäßig auf alle Bindungen. Erst dann zerfällt es, und zwar so, daß möglichst energiearme Bruchstücke entstehen. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde von *Rosenstock* eine Näherungsgleichung aufgestellt. Mit ihrer Hilfe gelingt es in einfachen Fällen, Massenspektren rechnerisch zu erfassen.

Dieser sogenannten „statistischen Theorie der Massenspektren“ stellte *McLafferty* seine „physikalisch-organische Theorie“ gegenüber²: Nach seiner Anschauung hängt die Bruchstückbildung im Massenspektrometer weitgehend davon ab, wie gut die positive Ladung in einem entstehenden Fragment stabilisiert werden kann. Seine Theorie, die sich bisher bei der Voraussage von Spaltprodukten bestens bewährte, ist aber eigentlich nur die Anwendung der von *Rosenstock* aufgestellten Regel, daß beim Zerfall des Molekularions im Massenspektrometer möglichst energiearme Fragmente gebildet werden. Es sind dies natürlich jene, in denen die positive Ladung durch Mesomerie oder induktive Effekte stabilisiert ist, so daß sowohl die Forderung der Theorie von *McLafferty* als auch die der Theorie von *Rosenstock* erfüllt wird.

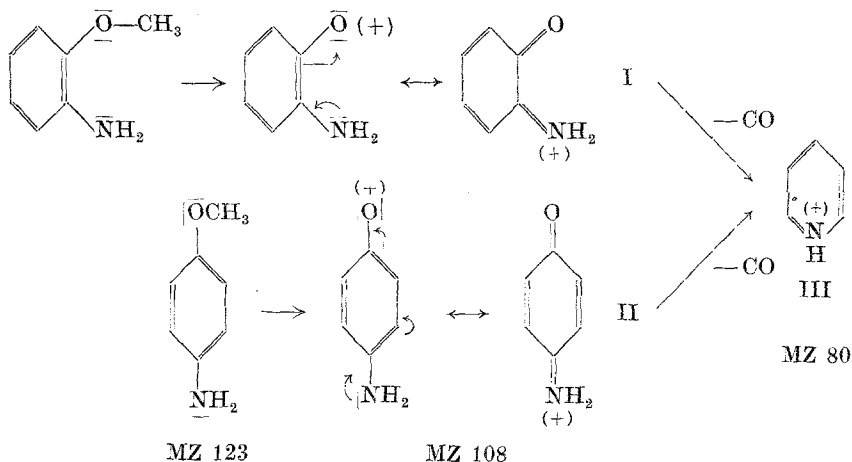
Daher gelingt es in vielen Fällen vorherzusagen, welche Spaltstücke im Massenspektrum einer Verbindung bevorzugt auftreten werden, wenn nämlich die Mesomeres stabilisierung der verschiedenen denkbaren Fragmente abgeschätzt werden kann.

Es ist aber ziemlich schwierig, bei aromatischen Verbindungen, die an sich schon eine große Stabilität besitzen, einen Zerfallsweg vorherzusehen, der zur Bildung von energiearmen Bruchstücken führen kann. Bei der Untersuchung verschieden substituierter Benzol- und Pyridinderivate machten wir Beobachtungen, die zu dem Schluß führen, daß sich ihr „Abbau“ im Massenspektrometer oft nur unter tiefgreifender Umlagerung des Kohlenstoffskelletes vollzieht.

¹ H. M. *Rosenstock*, M. B. *Wallenstein*, A. L. *Wahrhaftig* und H. *Eyring*, Proc. Nat. Acad. Sci. **38**, 667 (1952).

² F. W. *McLafferty*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. II; New York, 1962.

Wie bei den meisten aromatischen Verbindungen ist auch in den Massenspektren der drei isomeren Anisidine (Abb. 1) die Molekulargewichtsspitze (MZ 123) stark ausgeprägt. Durch Abspaltung der CH_3 -Gruppe kann aus o- und p-Anisidin ein mesomeriestabilisiertes Ion (I bzw. II) entstehen. Daher findet sich in ihren Spektren eine hohe Spitze bei der MZ 108 (= 123 - 15).



Im m-Anisidin hingegen fehlt die Spitze bei der MZ M-15, da die positive Ladung in einem Ion, das durch Verlust der Methylgruppe gebildet werden könnte, nicht stabilisiert ist. Eine kleine Spitze bei der MZ 107 deutet an, daß in geringem Maße die Aminogruppe eliminiert werden kann.

Allen Anisidinen ist eine relativ hohe Spitze bei der MZ 80 gemeinsam. Eine metastabile Spitze im Spektrum des o- und des p-Anisidins bei der MZ 59,5 entspricht dem Übergang 108 → 80 und zeigt damit an, daß das Fragment der MZ 80 aus dem Ion der MZ 108 durch Verlust eines 28 Masseneinheiten umfassenden Teilchens gebildet wird. 28 ME entsprechen der Bruttoformel CO oder $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Die Abspaltung von Äthylen aus aromatischen Verbindungen ist wegen der hierfür nötigen Umlagerung energetisch nicht begünstigt und daher in diesem Fall auszuschließen. Daher kann das Bruchstück der MZ 80 nur durch Eliminierung von CO entstehen, so daß es die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ haben muß.

Das Spaltstück der MZ 80 wird auch beim „Abbau“ der Aminophenole (Abb. 2) gebildet. In ihren Spektren besitzt die Spitze bei der MZ 80 nach der des Molekularions die höchste Intensität. Daraus ist zu schließen, daß das Ion $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ sehr stabil ist. Dafür spricht zusätzlich der weitere Zerfall: Das Fragment der MZ 80 geht in der für heterocyclische aromatische Verbindungen typischen Art unter Eliminierung von einem Mol HCN in ein Ion der MZ 53 über. Dieses Verhalten zwingt zu der Annahme, daß das Bruchstück der MZ 80 aromatischen Charakter be-

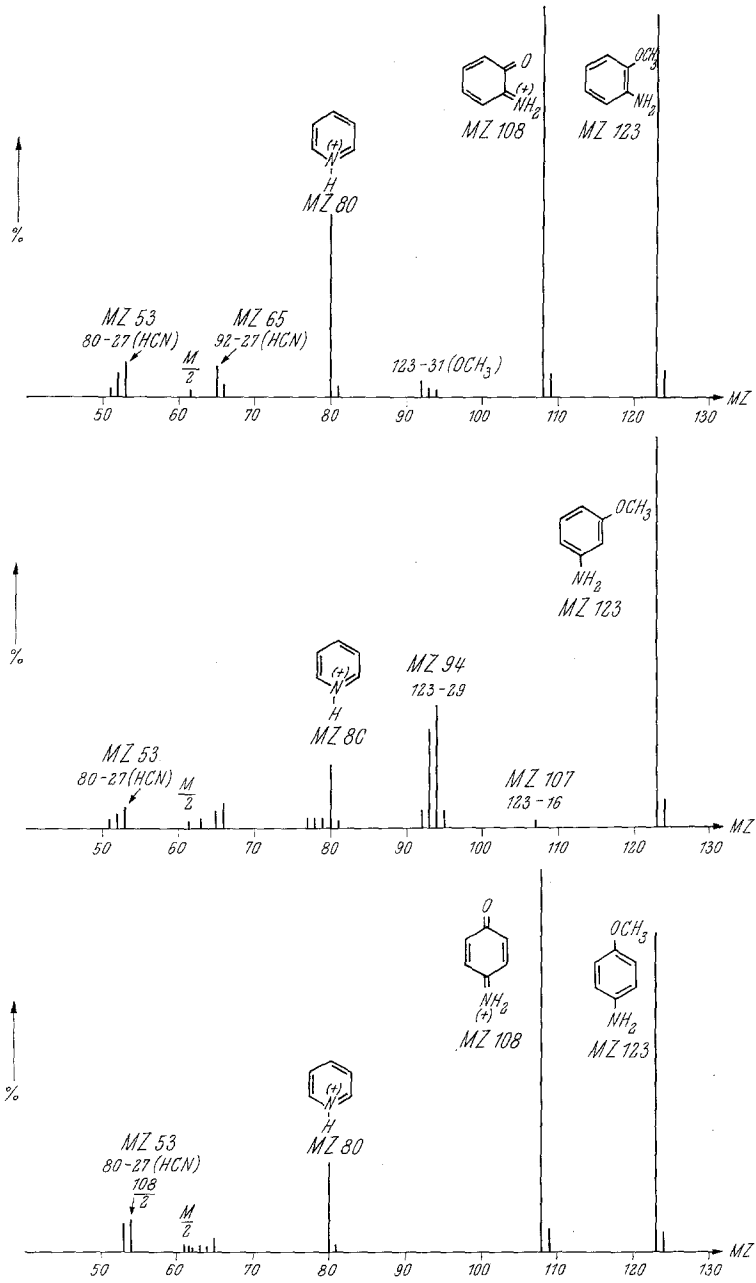


Abb. 1

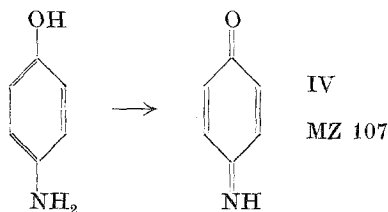
sitzt und ihm daher die Struktur eines Pyridiniumions III zugeschrieben werden muß.

Eine derartige Umlagerung kann mit der üblichen Formelsprache (Valenzstrichformeln, Verschieben von Elektronenpaaren) nicht mehr beschrieben werden. Sie wird aber verständlich, wenn alle σ - und π -Elektronenpaare im Sinne des Energiegleichverteilungsprinzips als angeregtes System aufgefaßt werden. Das σ - und π -Elektronen umfassende, den Zusammenhalt der Atome bewirkende Elektronengas versucht nun, sich in Richtung des energieärmsten Zustandes zu stabilisieren. Dabei kommt es zu einer Verschiebung der Atom Schwerpunkte und damit zu einer Umlagerung des Kohlenstoffskelettes.

Alle Anisidine (Abb. 1) und Aminophenole (Abb. 2) zeigen bei der MZ 61,5 bzw. 54,5 eine Spitze, die dem doppelt positiv geladenen Molekularion entspricht.

Das Massenspektrum des m-Anisidins unterscheidet sich von dem seiner Isomeren — abgesehen vom Fehlen der Spitze bei der MZ 108 — noch zusätzlich durch hohe Spitzen bei den MZ 93 und 94. Eine metastabile Spitze bei der MZ 72 zeigt an, daß das Bruchstück der MZ 94 direkt aus dem Molekularion gebildet wird. Der Verlust von 29 ME kann der Abspaltung eines Teilchens der Bruttoformel CHO oder NCH₃ zugeordnet werden. Dem Spaltstück bei der MZ 94 käme daher die Struktur eines Methylpyridiniumions oder eines Phenols zu. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange. Im o-Anisidin ist noch ein anderer Zerfallsweg des Molekularions möglich: Durch Verlust der Methoxygruppe entsteht ein Fragment der MZ 92. Aus diesem wird dann durch Eliminierung von einem Mol HCN das Bruchstück der MZ 65 gebildet.

Im Spektrum des p-Aminophenols findet sich im Gegensatz zum m-Isomeren eine Spitze bei der MZ 107, die offenbar dem Ion IV zugeordnet werden muß.



Es ist möglich, daß die Bildung dieses Ions nicht durch Elektronenstoß in der Ionisationskammer des Massenspektrometers bewirkt wird, sondern auf eine einfache Dehydrierungsreaktion im Einlaßsystem oder der Ionisationskammer zurückgeführt werden kann. Über Reaktionen, die sich durch katalytische Effekte im Einlaßsystem oder in der Ionenquelle selbst zutragen und die daher ein völlig falsches Bild vom Zerfall

eines Moleküls geben können, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die Bildung von Pyridiniumionen aus stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen im Massenspektrometer scheint sich nicht nur auf Aminophenole zu beschränken. So wurde von *Beynon*³ folgender Zerfallsweg

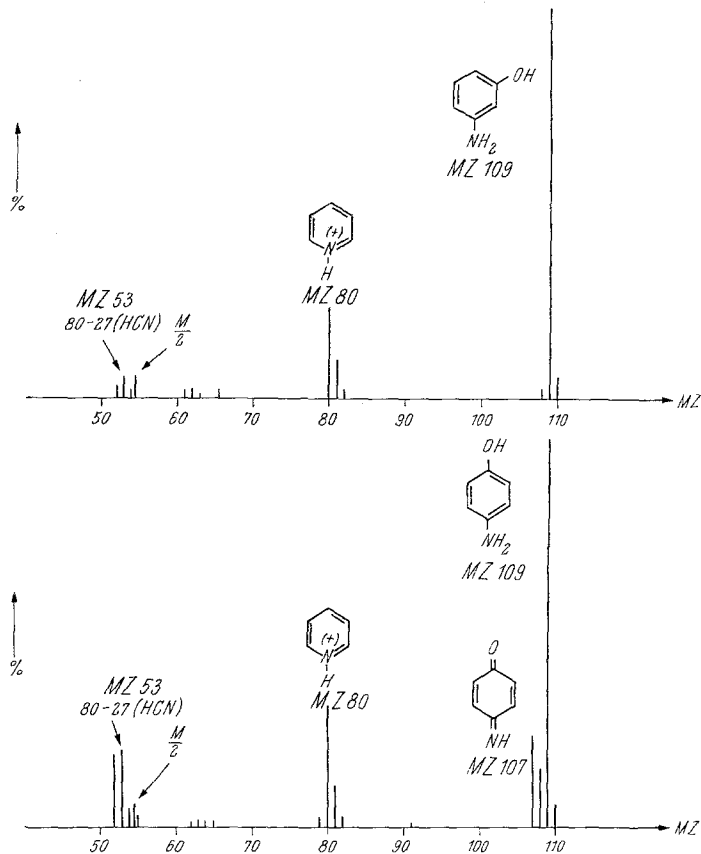
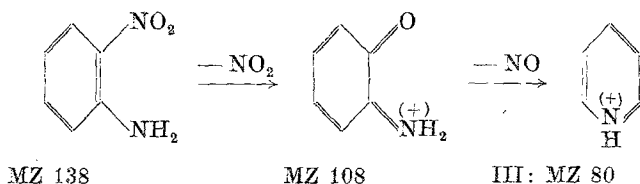


Abb. 2

für Nitroaniline ermittelt: Aus dem Molekularion (MZ 138) wird zunächst ein Mol NO eliminiert, so daß ein Fragment der MZ 108 entsteht. Dieses spaltet nun ein Mol CO ab. Dadurch wird wieder ein stabiles Fragment der Bruttoformel C_5H_6N gebildet. *Beynon* zog für dieses Bruchstück keine bestimmte Struktur in Betracht³, wir glauben aber, daß auch hier die stabile Pyridiniumstruktur III vorliegt.

³ *J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. Physic. Chem. 31, 1861 (1959); J. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, p. 269. Elsevier Publ. Co. 1960.*



Umlagerungen ähnlicher Art beobachteten wir bei der Untersuchung der Massenspektren von Hydroxypyridinen (Abb. 3). In Hydroxypyridinen ist Tautomerie zwischen Keto- und Enolform möglich. Während im α -Isomeren die Pyridonstruktur vorherrscht, liegt das β -Isomere ausschließlich in der Enolform vor.

Dies läßt sich auch aus den Massenspektren der isomeren Hydroxypyridine ablesen:

Das Massenspektrum des α -Pyridons ist durch eine hohe Spitze bei der MZ 67 gekennzeichnet. Dieses Bruchstück entsteht durch Verlust der CO-Gruppe. Das Fehlen von stärker ausgeprägten Spitzen im niedrigeren Massenbereich zeigt die große Stabilität dieses Ions an, so daß wir annehmen müssen, daß diesem Fragment die Struktur eines Pyrrols zukommt. Die Abspaltung von OH tritt demgegenüber stark zurück (Spitze bei der MZ 78).

Im β -Hydroxypyridin ist die Bruchstückbildung nicht sehr ausgeprägt. Daher ist der Unterschied zwischen den Intensitäten des Molekularions und der daraus gebildeten Fragmente sehr stark. Die Spitze bei M—28 (Verlust von CO) ist wesentlich kleiner als im Spektrum des α -Pyridons, die Pyrrolbildung ist also hier nicht so leicht möglich. Höher als die Spitze bei der MZ 67 ist die bei der MZ 68. Sie entspricht der Abspaltung von 27 ME, also von einem Mol HCN. Da auch in diesem Spektrum höhere Spitzen bei niedrigeren Massenzahlen fehlen, muß auch das Ion bei der MZ 68 stabil sein. Es dürfte demnach (durch Verlust von HCN aus dem Molekularion) Furan entstehen.

γ -Pyridon nimmt eine Mittelstellung ein: Die Bruchstückbildung ist nicht so leicht möglich wie im α -Pyridon, aber auch nicht so schwer wie im β -Hydroxypyridin. Die Eliminierung von CO ist gegenüber der von HCN etwas bevorzugt.

Neben den bereits bekannten Ringerweiterungsreaktionen aromatischer Verbindungen bei Beschuß mit Elektronen im Massenspektrometer⁴ können also auch Ringverengungsreaktionen eintreten. Es ist anzunehmen, daß bei Bestrahlung lebender organischer Stoffe mit energiereichen Strahlen ähnliche Umlagerungen auch im Organismus bewirkt werden können.

⁴ P. N. Rylander, S. Meyerson und H. M. Grubb, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 842 (1957).

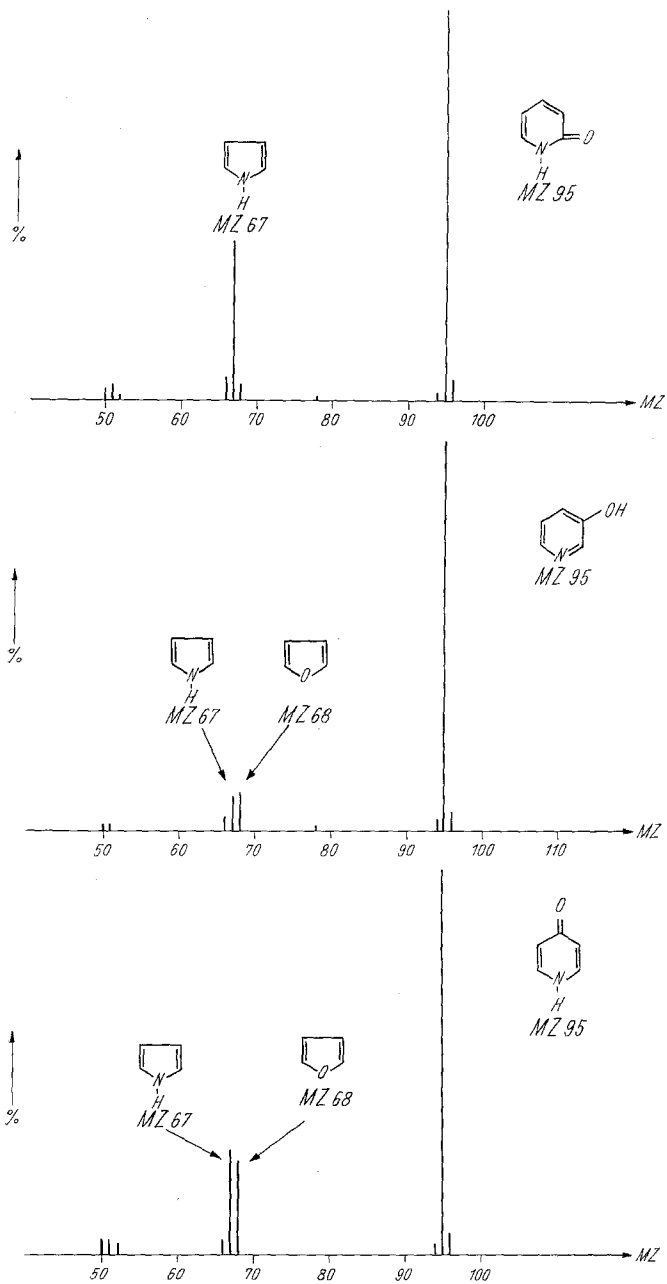


Abb. 3

Die Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH-4-Massenspektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden über das auf 180° geheizte, innen emaillierte Hochtemperatur-Einlaßsystem eingebracht. Die Elektronenbeschleunigungsspannung betrug 70 eV.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, von dem die Anregung stammt, die Vorgänge im Massenspektrometer als chemische Abbaureaktion zu betrachten, für seine Unterstützung bestens danken.

Wir danken der Atlas Meß- und Analysen GmbH in Bremen, durch deren Entgegenkommen die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde.