

Zur massenspektrometrischen Untersuchung labiler und schwerflüchtiger organischer Verbindungen*

Von

G. Spittler und M. Spittler-Friedmann

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1963)

Die massenspektrometrische Untersuchung von thermisch labilen und praktisch nicht flüchtigen organischen Verbindungen erfordert eine spezielle Arbeitstechnik: Die Probe wird direkt in die kalte Ionenquelle des Massenspektrometers über eine Vakuumschleuse eingebracht und dort nur so weit verdampft, daß sich der zur Aufnahme des Spektrums gerade nötige Dampfdruck einstellt. Dieser wird selbst von praktisch nicht flüchtigen Feststoffen oft schon 100° unter ihrem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt erreicht. Auf diese Weise läßt sich eine thermische Zersetzung der Probe weitgehend ausschließen. Die katalytische Zersetzung der Substanz wird durch Verwendung von Graphitiegeln und Kurzwegverdampfung unterdrückt.

Thermische und katalytische Zersetzung schränken bis vor kurzem die massenspektrometrische Untersuchung auf relativ flüchtige und stabile organische Verbindungen ein. Die Feststoffe wurden im einfachsten Fall in ein einseitig verschlossenes, mit einem Schliff versehenes Glasrohr gebracht. Dieses wurde dann über den Schliff mit dem Massenspektrometer verbunden. Durch Überstülpen eines Heizmantels konnte die Substanz in das Gasvorratsgefäß des Massenspektrometers verdampft werden (Abb. 1). Erst von dort gelangte die gasförmige Probe über eine Düse in die Ionisationskammer. Dieses Verfahren setzt voraus, daß die Substanz unzersetzt einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr erreichen kann.

* Erstmals auszugsweise vorgetragen am 25. 9. 1962 in Amsterdam [publiziert Chem. Weekblad **59**, 205 (1963)]; teilweise vorgetragen in Erlangen am 24. 4. 1963. Vortragsmanuskript wird in der Zeitschrift für analyt. Chemie abgedruckt.

An den Metalloberflächen des Gasvorratsgefäßes trat sehr häufig bei den nötigen hohen Temperaturen (150—250°) katalytische Zersetzung der Probe ein. Aus diesem Grund wurden bei den zur Untersuchung organischer Verbindungen bestimmten Massenspektrometern die Metallzuleitungsrohre und Vorratsgefäße entweder innen emailliert oder aber durch Glas ersetzt.

Auch in den verbesserten Geräten ist eine katalytische Zersetzung nicht völlig auszuschließen, denn einige Metalloberflächen, z. B. an Ventilen, lassen sich nicht emaillieren oder durch Glas ersetzen.

Neben der Zersetzung der Substanz vor Eintritt in die Ionisationskammer erscheint aber auch eine wenigstens teilweise Zersetzung der Probe in der Ionisationskammer selbst möglich: Die Ionenquellen sind

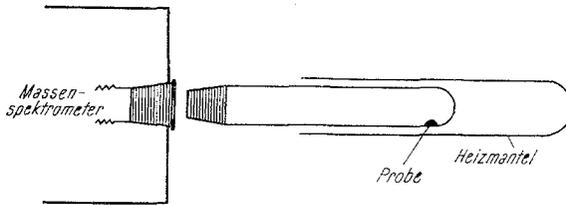


Abb. 1

üblicherweise auf 250° geheizt. Viele empfindliche organische Verbindungen vertragen diese Temperaturen nicht ohne Zersetzungserscheinungen. Dazu kommt, daß in der Ionisationskammer größere Metalloberflächen vorhanden sind, die eine katalytische Zersetzung der Probe begünstigen.

Die massenspektrometrische Untersuchung thermisch labiler Stoffe in der herkömmlichen Weise ist daher ein noch recht unbefriedigend gelöstes Problem, so daß hierbei ein anderes Einführverfahren unbedingt vorzuziehen ist:

Wenn die Probe direkt in der Ionenquelle verdampft wird, so ist für die Aufnahme ihres Massenspektrums nur der in ihr herrschende Dampfdruck von etwa 10^{-6} — 10^{-5} Torr erforderlich^{1, 2}. Wie Reed^{2a} zeigte, können selbst im üblichen Sinn nicht flüchtige Stoffe, z. B. Zucker^{2b}, diesen niedrigen Dampfdruck bei erhöhter Temperatur noch unzersetzt erreichen.

Die technische Ausführung dieses Verfahrens war allerdings zunächst recht zeitraubend und kompliziert. Zur Einführung der Probe mußte die Ionenquelle belüftet werden. Es war dabei unvermeidlich, daß Luft, Wasser und Verunreinigungen an den Metallteilen der Ionenquelle absorbiert wurden, so daß lange Abspumpzeiten zur Wiederherstellung des Vakuums erforderlich

¹ P. Bradt und F. L. Mohler, *Analyt. Chem.* **27**, 875 (1955).

² a) R. I. Reed, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3432; b) P. A. Finan und R. I. Reed, *Nature [London]* **184**, 1866 (1959).

waren. Außerdem schlug sich beim Aufheizen der schwerflüchtigen Probe die verdampfende Substanz trotz der hohen Temperatur in der Ionenquelle nieder und dampfte nur sehr langsam weg. Dies hatte starke Memory-Effekte zur Folge. Beim Ausheizen der Ionenquelle zersetzte sich die schwerflüchtige Verbindung und bildete isolierende Schichten, die zu Störungen in der Elektronik führten. Da solche Zersetzungsprodukte nur mechanisch oder chemisch entfernbar sind, war ein oftmaliges Reinigen der Quelle erforderlich.

Noch schwerer fiel ins Gewicht, daß es unmöglich erschien, den Dampfdruck konstant zu halten. Die dadurch bedingten Intensitätsschwankungen stellten jede quantitative Auswertung der Spektren, auf die ursprünglich

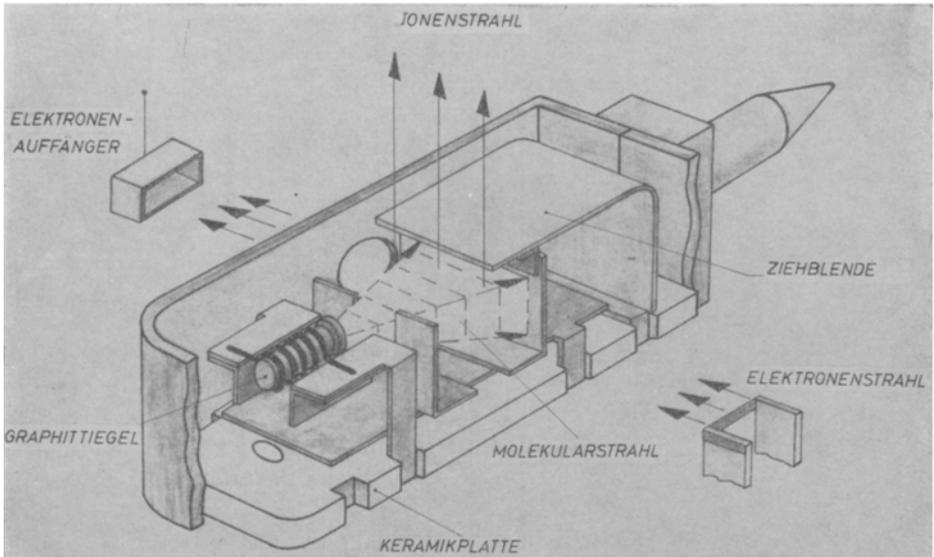


Abb. 2. Auswechselbares Ionisierungskästchen des Atlas CH 4 Massenspektrometers*

das Hauptinteresse konzentriert war, in Frage. Erst die steigende Bedeutung der Massenspektrometrie für die qualitative Analyse organischer Verbindungen erweckte neuerlich das Interesse für die Methode der direkten Probe-einführung organischer Substanzen in die Ionenquelle.

Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Entwicklung von Vakuumschleusen³⁻⁷: Hierbei wird die Probe ohne Belüftung der Ionisationskammer über eine leicht evakuierbare Vorkammer in den Ionisationsraum eingeschleust und dort entweder durch die hohe Quellentemperatur (250°) allein oder durch eine zusätzliche Heizung verdampft.

* Wir danken der Atlas Meß- und Analysetechnik GmbH. für die Erlaubnis zur Reproduktion des Photos.

³ C. M. Stevens, Rev. Sci. Instr. **24**, 148 (1953).

⁴ M. W. Echo und T. D. Morgan, Analyt. Chem. **29**, 1593 (1957).

⁵ R. H. Roberts und J. V. Walsh, Rev. Sci. Instr. **26**, 890 (1955).

⁶ C. Brunnee, Z. Instrumenten-Kde. **68**, 97 (1960).

⁷ R. I. Reed, Fuel **39**, 341 (1960).

Besondere Bedeutung erlangte das Verfahren von *Brunnée*⁸: Die Probe wird in einem Schiffchen, das gleichzeitig als Ionisierungsgehäuse dient, in die Ionenquelle über eine motorisch betriebene Vakuumschleuse eingefahren. Das Schiffchen ist mit einer kleinen Heizwendel versehen. In dieser läßt sich ein kleiner, die Substanz enthaltender Graphittiegel befestigen. Die Heizwendel ist von außen kontinuierlich aufheizbar und ermöglicht so die richtige Einstellung der nötigen Verdampfungstemperatur. Der Weg vom Tiegel zum Elektronenstrahl beträgt nur einige Millimeter. Auf diesem kurzen Weg passiert die verdampfende Substanz eine Blende, an der alle jene Teilchen zurückgehalten werden sollen, die nicht geradlinig zum Elektronenstrahl fliegen und daher mit Metallteilen der Quelle in Berührung gekommen sein könnten. Auf diese Weise wird eine katalytische Zersetzung der Substanz nahezu ausgeschlossen.

Da das Probenschiffchen bis auf den Elektroneneintritts- und -austrittsspalt gegenüber der Ionenquelle abgeschlossen ist, bleibt der größte Teil der verdampften Substanz im Schiffchen und wird daher beim Probenwechsel wieder aus der Quelle entfernt. Damit kann eine Verschmutzung der Ionisationskammer weitgehend unterdrückt werden.

Mit dieser Anordnung ließen sich bereits recht brauchbare Ergebnisse erzielen^{8, 9}, verschiedene Faktoren machten aber eine routinemäßige Anwendung der Methode unmöglich.

Wie schon *Fitches*¹⁰ zeigte, wird bei der direkten Probeneinführungsmethode der zur Aufnahme des Spektrums erforderliche Dampfdruck bereits bis zu 120° unter jener Temperatur, die bei der herkömmlichen Einführart nötig ist, erreicht. Die in der noch nicht zusätzlich geheizten Ionenquelle herrschende Temperatur von ca. 150—200° hatte daher zur Folge, daß der Dampfdruck selbst von sehr schwer flüchtigen Stoffen, z. B. von Steroiden, zunächst sehr stark anwuchs und nach kurzer Zeit wegen des völligen Verbrauchs der Probe ebenso rasch abfiel, so daß nur wenig konstante Spektren erhältlich waren. Der Probenverbrauch war dementsprechend hoch, und die verdampfende Substanz konnte, durch die hohe Temperatur bedingt, aus dem Schiffchen in die Ionenquelle entweichen. Starke Memory- und Verschmutzungseffekte waren daher unvermeidlich.

Durch Verwendung von Glaskapillaren an Stelle der Graphittiegelchen konnte die rasche Verdampfung zwar gebremst, jedoch nicht unter Kontrolle gebracht werden¹¹. Die Lösung war eine Absenkung der Ionenquellentemperatur¹². Die üblichen Kathoden entwickeln eine so beträchtliche Heizleistung, daß allein dadurch der Ionisationsraum eine

⁸ *G. Spiteller, A. Chatterjee, A. Bhattacharya und A. Deb*, *Naturwissensch* **49**, 279 (1962).

⁹ *K. Heyns und H. F. Grützmaier*, *Angew. Chem.* **47**, 387 (1962).

¹⁰ *H. J. M. Fitches*, *Adv. Mass-Spectrometry*, Vol. II, Pergamon Press, S. 428 (1963).

¹¹ Dissertation *H. Scharmann*, Universität Hamburg 1962.

¹² *G. Spiteller, C. Brunnee, K. Heyns und H. F. Grützmaier*, *Z. Naturforsch.* **17 b**, 856 (1962).

Temperatur von ca. 150—200° erhält. Diese wurden nun durch Spezialkathoden mit geringer Heizleistung ersetzt. Dadurch ließ sich die Quellentemperatur auf 60—70° absenken. Auf diese Art wurde eine wesentlich langsamere, kontrollierbare Probenverdampfung möglich. Es zeigte sich, daß die meisten Feststoffe den zur Aufnahme ihres Spektrums nötigen Dampfdruck bereits oft bis zu 100° unter ihrem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt erreichen. Die nicht verbrauchte Substanz kann daher nach Aufnahme des Spektrums völlig unverändert zurückgewonnen werden.

Der Probenverbrauch kann überraschend niedrig gehalten werden. Schon 0,01—0,05 mg Substanz genügen zur Einstellung des nötigen Dampfdruckes für eine Stunde Aufnahmezeit. Durch die niedrige Quellentemperatur läßt sich auch das Wegdampfen der Substanz aus dem Probefläschchen weitgehend vermeiden, so daß die störenden Memory- und Verschmutzungseffekte nahezu völlig ausgeschaltet werden können.

Anfänglich beobachteten wir ein häufiges Durchbrennen der Kathoden, deren Dimensionen zur Vermeidung hoher Heizleistungen niedrig gehalten werden müssen und die daher besonders empfindlich sind. Ihre Haltbarkeit ist stark von einem guten Vakuum in der Schleusenkammer abhängig.

Es erwies sich als sehr vorteilhaft, die Kathodenheizung während des Probenwechsels völlig auszuschalten. Sie wird nun nur mehr während der Aufnahme des Spektrums eingeschaltet. Dadurch läßt sich die Quellentemperatur weiter senken, so daß tatsächlich die Ionenquellen kalt bleiben. Bei schwerer flüchtigen Verbindungen kann auf diese Weise auch mit normal dimensionierten Kathoden gearbeitet werden.

Eine Probenverdampfung bei noch tieferen Temperaturen wird durch Verwendung von Sekundärelektronenvervielfachern möglich. Der Substanzverbrauch kann dadurch um eine weitere Zehnerpotenz herabgedrückt werden.

Der geringe Probenverbrauch ist zur Vermeidung von Verschmutzungseffekten äußerst wichtig: Bei zu starker Verdampfung können sich die Ziehblenden des Schiffchens mit einem oft nicht einmal sichtbaren Film der verdampften Probe überziehen. Dadurch werden die Ziehblendenpotentiale verändert. Dies hat einen Intensitätsverlust zur Folge. Zu dessen Ausgleich muß die Probe stärker erhitzt werden. Dadurch werden die Ziehblenden noch mehr verschmutzt, so daß eine neuerliche Erhöhung der Heizung erforderlich wird. Schließlich kann es durch die dauernde Steigerung der Heizung zu einer Zersetzung der Probe kommen.

Die mögliche Verunreinigung der Ziehblenden schließt in vielen Fällen auch die Verwendung engerer Spalte zur Erhöhung des Auflösungsvermögens aus. Zur Erzeugung eines gleich intensiven Spektrums muß bei Verwendung enger Spalte wesentlich mehr Probe verdampft werden als bei breiten. Die dadurch bedingte stärkere Aufheizung der Substanz kann wiederum zur Zersetzung führen. Bei der Aufnahme der Massenspektren höher molekularer Stoffe ($MG > 500$) ist daher zur Erweiterung des Massenbereichs die Verwendung von stärkeren Magneten der von engeren Spalten vorzuziehen.

Auch durch Verbesserung des Vakuums in der Ionenquelle ist eine schonendere Verdampfung möglich. Wir verwenden an Stelle der herkömmlichen Quecksilberdiffusionspumpen Ionengetterpumpen. Dies erspart uns eine Kühlung mit flüssiger Luft. Außerdem gelingt es uns, auf diese Weise ein sehr hohes Vakuum (etwa 10^{-8} Torr) zu erreichen. Das Gettermaterial der Pumpen hält polare Verbindungen viel besser fest als unpolare. Daher werden die schwerflüchtigen, polaren organischen Stoffe viel rascher abgepumpt als etwa unpolare Gase. Zur Reinigung werden die Pumpen einmal pro Woche abgeschaltet und gemeinsam mit der Quelle und der Trennkammer ausgeheizt. Die aus den Getterpumpen und den anderen ausgeheizten Teilen abdampfenden Stoffe werden durch Ölpumpen abgezogen.

Die Konstruktion der Schleuse erlaubt im Bedarfsfall ein sehr rasches Arbeiten: Während ein Schiffchen, mit Probe gefüllt, zur Aufnahme eines Spektrums in der Ionenquelle ist, kann ein zweites Probenschiffchen bereits gefüllt und in die Schleuse gebracht werden. Nach Aufnahme des Spektrums läßt sich in einem Arbeitsgang das alte Schiffchen aus der Quelle holen, während gleichzeitig das neue eingefahren wird, so daß beim Probenwechsel kein Zeitverlust entsteht.

Die Aufnahme des Spektrums erfordert eine etwas modifizierte Arbeitstechnik. Nach Einfahren des Probenschiffchens wird zunächst die Kathode so weit aufgeheizt, daß sie zu emittieren beginnt. Dann wird mit Hilfe der immer vorhandenen starken Untergrundspitze bei der Massenzahl 28 (N_2) die Elektronenoptik (Ziehblenden, Ionenlinsen und Ablenkplatten) auf maximalen Ausschlag justiert. Es folgt die Aufnahme eines Untergrundspektrums in genügend hohem Verstärkungsbereich. (Durch das Öffnen der Schleusenklappe gelangen immer Spuren von Untergrund [Pumpenöl] in die Ionenquelle.) Die Spektren werden, um einen raschen Überblick über die Spitzen des gesamten Massenbereichs zu gewinnen, auf einem Schreiber registriert. Die Aufnahme des Untergrundspektrums erfordert nur etwa zwei Minuten, da es bei sehr raschem Massendurchlauf aufgenommen werden kann. Nun wird an Hand der Erhöhung des Gesamtionenstromes eine einsetzende mögliche Verdampfung der Probe kontrolliert. Die Kathode wärmt allmählich die Ionenquelle auf. Die großen Metallmassen der Quelle nehmen aber so viel Wärme auf, daß die Aufheizung des Ionisationsraumes nur sehr langsam vor sich geht. Es darf daher keinesfalls mit dem Aufheizen der Probe zu früh begonnen werden.

Ein Anstieg des Gesamtionenstromes unmittelbar nach dem Einschleusen der Probe ist noch kein sicheres Zeichen für die einsetzende Verdampfung der Substanz, da er durch das „Ausgasen“ des Schiffchens bedingt werden kann. Es ist daher nötig, den Massenbereich von 100 bis 300 dauernd rasch zu durchfahren, um so neu hinzutretende Spitzen,

die von der verdampfenden Probe stammen können, rechtzeitig zu erkennen. Wenn nach einem Zeitraum von 15 Minuten, in dem die Ionenquelle ihr Wärmegleichgewicht ungefähr erreicht hat, keine neuen Spitzen aus dem allmählich verschwindenden Untergrundspektrum hervortreten, wird mit dem vorsichtigen Aufheizen der das Graphittiegelchen umgebenden Heizwendel begonnen. Kleine, durch das Aufheizen des Schiffchens bedingte Änderungen in der Ionenoptik lassen sich unschwer nachjustieren.

Vom Beginn der Probenverdampfung an, die am Auftreten neuer Spitzen und an deren Anwachsen erkannt wird, darf die Wärmezufuhr nicht mehr vergrößert werden. Die Zeit bis zur Einstellung des Verdampfungsgleichgewichtes läßt sich zur Aufnahme des „Zählspektrums“ ausnützen¹³. Als Markierungspunkt für das Zählen kann sehr oft die charakteristische Untergrundspitze bei der Massenzahl 149, die vom Pumpenöl her stammt, verwendet werden.

Wenn das Spektrum eine genügend große Intensität erreicht hat und auch der Dampfdruck konstant ist (erkennbar an der gleichbleibenden Intensität charakteristischer Spitzen), wird das „Meß-Spektrum“¹³ aufgenommen. Dabei ist die Durchlaufgeschwindigkeit so zu wählen, daß auch hohe Spitzen vom Schreiber noch voll ausgeschrieben werden. Die richtige Intensität des Spektrums läßt sich leicht durch Erhöhen oder Erniedrigen des Emissionsstromes der Kathode auf einen günstigen Wert einstellen.

Die Konstanz des Spektrums, die durch eine nochmalige Aufnahme eines Teilspektrums im unteren Massenbereich überprüft werden kann¹³, ist von den Verdampfungsbedingungen abhängig. Leichtflüchtige Stoffe, die schon beim Einschalten der Kathode wegzudampfen beginnen, geben wesentlich weniger konstante Spektren als schwerflüchtige, da ihre Verdampfung mit der zunehmenden Erwärmung des Ionenquellenraumes ansteigt. Da solche Verbindungen auch aus dem Schiffchen in die Ionenquelle verdampfen können, treten nach Aufnahme des Spektrums zusätzlich Memory-Effekte auf.

Zur Beseitigung dieser Memory-Effekte muß dann ein leeres Schiffchen in die Quelle eingefahren und dort so lange aufgeheizt werden, bis die leichtflüchtige Substanz aus der Quelle weggedampft ist.

Demgegenüber können von schwerflüchtigen Stoffen völlig konstante Spektren erhalten werden, da in diesem Fall eine Einstellung eines Verdampfungsgleichgewichtes durch mehr oder weniger starkes Aufheizen der Heizwendel möglich ist: Hierbei herrscht am Tiegel die höchste Temperatur, die Wände des Schiffchens bleiben relativ kalt, die verdampfende Substanz schlägt sich auf ihnen nieder und kann nicht in den Ionenquellenraum gelangen. Es treten daher keinerlei Memory-Effekte auf.

¹³ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Mh. Chem. 93, 795 (1962).

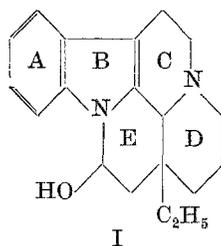
Nach Aufnahme des Spektrums wird die Wendel- und Kathodenheizung abgeschaltet und das Schiffchen ausgefahren. Zur Reinigung werden die Ziehblenden des Schiffchens mit feinem Polierpapier abgerieben, mit Methanol gewaschen und im Heißluftstrom getrocknet.

Bei der beschriebenen sorgfältigen Arbeitsweise läßt sich eine Verschmutzung der Ionenquelle nahezu ausschließen. Wenn durch eine gelegentliche zu rasche Verdampfung doch Schmutz in die Quelle kommen sollte, zeigt sich dies meist zuerst an einer Schwankung der Emissionsstromanzeige, die durch die Verschmutzung des Elektronenauffängers bedingt wird. In der Regel tritt dieser Effekt erst nach Aufnahme von 100—150 Spektren auf. Zur Reinigung der Quelle genügt ein Polieren der Blenden und Nachwaschen mit Methanol.

Die Methode der direkten Einführung der Substanz in die Ionenquelle hat sich in unserem Labor so bewährt, daß wir fast ausschließlich mit diesem Verfahren arbeiten, selbst dann, wenn wegen der leichten Flüchtigkeit der Probe nicht völlig konstante Spektren erhalten werden können.

Wir fanden, daß viele empfindliche Verbindungen je nach ihrer Aufnahmeweise sehr stark unterschiedliche Spektren geben. Dies sei an einem Beispiel demonstriert:

Kürzlich wurde von zwei verschiedenen Seiten, unabhängig voneinander, das Massenspektrum des Eburnamins I* in der herkömmlichen Weise aufgenommen^{14, 15}.



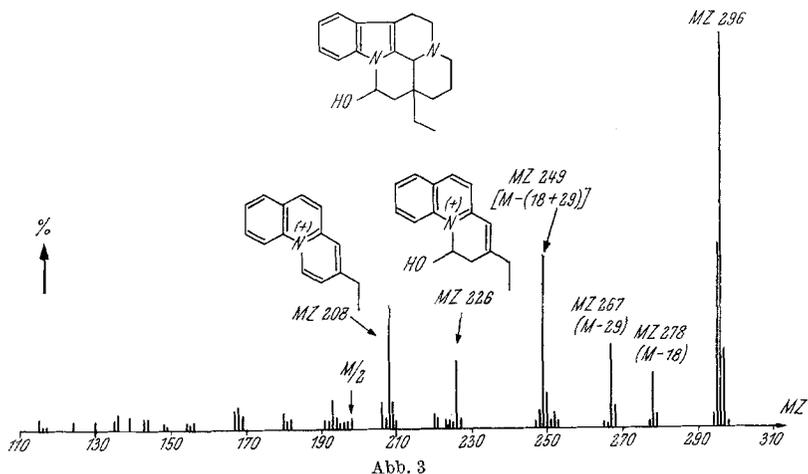
Übereinstimmend wurde berichtet, daß Eburnamin keine Molekulargewichtsspitze in seinem Massenspektrum zeigt. Dies wurde von der einen Arbeitsgruppe¹⁴ dahingehend interpretiert, daß das Molekularion des Eburnamins wegen seines Carbinolamincharakters zu unbeständig sei. Im Gegensatz dazu wurde von *Biemann*¹⁵ eine Dehydratisierung im Einlaß-System, also noch vor der Ionisierung, angenommen. Das Massen-

* Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmid (Zürich) für eine Vergleichsprobe

¹⁴ H. M. Plat, H. D. Dohkac Manh, J. Le Men, M. M. Janot, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham und C. Djerassi, Bull. Soc. Chim. **1962**, 1082.

¹⁵ H. K. Schnoes, A. L. Burlingame und K. Biemann, Tetrahedron Lett. **1962**, 993.

spektrum, das wir mit unserer direkten Einföhrmethode erhielten, bestatigt diese Vermutung. Die hochste Spitze liegt in unserem Spektrum (Abb. 3) bei der Massenzahl 296. Sie entspricht dem Molekularion, und ihr Auftreten beweist, daB das Molekularion des Eburnamins keineswegs sehr unbestandig ist und die von den anderen Arbeitsgruppen beobachtete Wasserabspaltung^{14, 15} bereits vor der Ionisation des Molekuls in den verwendeten GlaseinlaB-Systemen erfolgte. Auch in unserem Spektrum tritt eine Spitze bei $M-18$ auf, die einer Wasserabspaltung entspricht. Wie weit diese Wasserabspaltung auf thermische Einflusse zuruckzu-



föhren ist, können wir nicht sagen, doch beobachteten wir bei stärkerem Erhitzen der Probe einen Intensitätsanstieg dieser Spitze. Eigentlich wäre bei der von uns benötigten Verdampfungstemperatur von etwa 70° noch keine chemische Dehydratisierung zu erwarten.

Auch im niedrigeren Massenbereich treten in dem von uns erhaltenen Spektrum des Eburnamins gegenüber den von den anderen Gruppen publizierten Spektren große Unterschiede auf: So sind alle Bruchstückspitzen, die den Ring E enthalten, teilweise entsprechend dem Mehrgehalt von einem Mol H₂O um 18 Masseneinheiten zu höheren Massenzahlen verschoben. Wir finden daher neben der Schlüssel-Spitze bei der MZ 208 noch eine Spitze bei der MZ 226 (208 + 18) und neben der bei der MZ 249 noch eine bei MZ 267 (249 + 18). Bezüglich der Interpretation der einzelnen Spaltstücke sei auf die vorangegangenen Arbeiten verwiesen^{14, 15}.

Die bevorzugte Wasserabspaltung im EinlaB-System ist nicht nur auf das Eburnamin beschränkt, sondern tritt auch in zahlreichen anderen Verbindungen im kleineren oder größeren Maß auf. Andere typische Zersetzungserscheinungen finden sich z. B. in den Massenspektren von Verbindungen, die Carbomethoxygruppen enthalten. Eine thermische

oder katalytische Zersetzung solcher Verbindungen wird am Auftreten einer Spitze bei $M=58$ erkannt.

Unsere Spektren unterscheiden sich von solchen, die in der herkömmlichen Weise aufgenommen wurden, auch durch eine geringere Zahl von unspezifischen Bruchstücken bei niedrigeren Massenzahlen. Offenbar verdanken diese uncharakteristischen, wenig intensiven Spitzen ihre Entstehung zu einem guten Teil Zersetzungserscheinungen.

Um solche Zersetzungen nach Möglichkeit zu vermeiden, versuchen wir nun, auch leichter flüchtige Stoffe direkt in die Ionenquelle einzu-

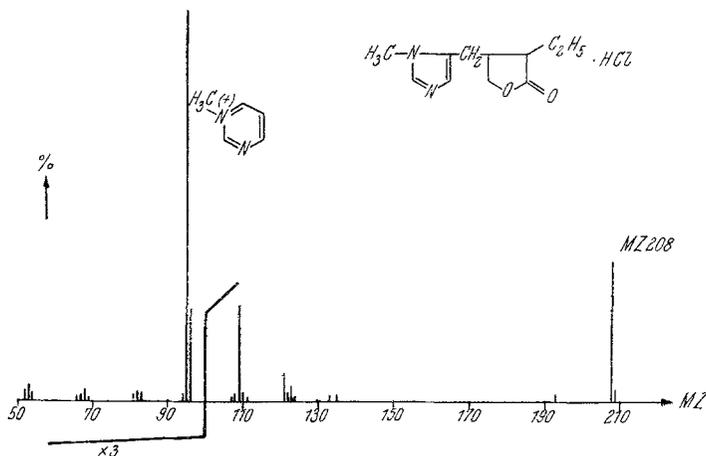
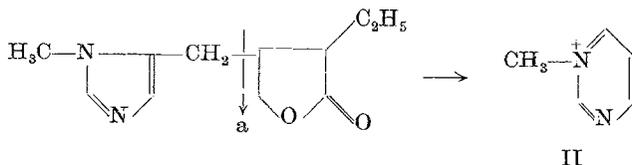


Abb. 4

führen. Zur Verringerung der Flüchtigkeit stellen wir schwerer flüchtige Derivate her. Bei Basen ist es besonders vorteilhaft, die Probe mit alkoholischer HCl zu versetzen, zur Trockene zu bringen und dann das Spektrum des Hydrochlorides aufzunehmen. Die Flüchtigkeit der Hydrochloride reicht in fast allen Fällen zur Aufnahme des Spektrums aus. Bei der Verdampfung tritt Dissoziation ein, sodaß der Gehalt an HCl nicht stört. Aber auch Sulfate und Oxalate können zur Aufnahme der Spektren verwendet werden.

Als Beispiel sei das Massenspektrum des Pilocarpin-hydrochlorides* (Abb. 4) angeführt. Die bevorzugte Spaltung erfolgt an der Bindung a, weil dadurch unter Ringerweiterung ein sehr stabiles Ion II gebildet werden kann.



II

* Wir danken der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim, für diese Probe.

In der Zwischenzeit wurde auch von anderer Seite über Versuche zur direkten Einführung schwerflüchtiger Verbindungen in das Massenspektrometer berichtet. So ist es *Biemann*^{16, 17} gelungen, mit Hilfe einer Vakuumschleuse freie Aminosäuren und Nukleoside in ein Flugzeitmassenspektrometer einzuführen und ihre Spektren aufzunehmen. Das beschränkte Auflösungsvermögen der Flugzeitmassenspektrometer erlaubt allerdings nur die Untersuchung relativ niedermolekularer Verbindungen (bis zum Molekulargewicht von etwa 200¹⁷).

In jüngster Zeit wurde von *Djerassi* und Mitarbeitern über die Untersuchung höher molekularer und schwerflüchtiger Verbindungen in Form einer Kurzmitteilung berichtet¹⁸. Sie verwenden ein Schleusensystem, bei dem die Probe mit Hilfe eines Stabes an den Elektronenstrahl in der Ionenquelle herangeschoben wird. Die Verdampfung wird bei diesem Verfahren durch Vor- oder Zurückschieben des Stabes in der hochgeheizten Ionenquelle geregelt. Da gefettete Glasschliffe zur Abdichtung des Vakuums verwendet werden, leidet die Methode durch das starke Auftreten von Untergrundspitzen. Außerdem dürfte, da die Probe in die Quelle hineingedampft wird, nach kurzer Zeit eine Verschmutzung des Ionisationsraumes eintreten. Schließlich begünstigen die hohen Temperaturen sicher die Zersetzung.

Über die massenspektrometrische Untersuchung freier Aminosäuren, allerdings ohne Verwendung einer Vakuumschleuse und ohne Vorkehrungen gegen Verschmutzung der Ionenquelle, wurde kürzlich von *Junk* und *Svec* berichtet¹⁹.

Für unsere Arbeiten verwendeten wir ein etwas modifiziertes Massenspektrometer der Type Atlas CH 4. Das Gerät ist mit zwei 15-Liter-Varian-Ionengetterpumpen, einem Anzeigegerät für den Totalionenstrom, einem Sekundärelektronenvervielfacher, einer Vakuumschleuse und einer TO 4-Ionenquelle ausgerüstet. Die Spektren wurden bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen.

Das Massenspektrometer wurde dem mineralogischen, organisch-chemischen und physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien vom Österreichischen Forschungsrat, dem wir dafür bestens danken, zur Verfügung gestellt. Der Atlas Meß- und Analysen-Technik GmbH. in Bremen danken wir für die vielseitige Unterstützung.

¹⁶ *K. Biemann* und *J. A. McCloskey*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2005 (1962).

¹⁷ *K. Biemann*, *Mass Spectrometry*. McGraw Hill Book Co. Inc. New York, San Francisco, Toronto, London (1962).

¹⁸ *J. F. Lynch*, *J. M. Wilson*, *H. Budzikiewicz* und *C. Djerassi*, *Experientia* [Basel] **19**, 211 (1963).

¹⁹ *G. Junk* und *H. Svec*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 839 (1963).