

Zur Umlagerung aliphatischer Verbindungen im Massenspektrometer

Von

G. Spittler und M. Spittler-Friedmann

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. Dezember 1963)

Verbindungen, die die allgemeine Struktur I besitzen, werden im Massenspektrometer im Zuge einer von *McLafferty* aufgefundenen Umlagerungsreaktion gespalten. Die Formulierung dieser Umlagerung als Hydridionwanderung ist mit experimentellen Befunden nicht in Einklang zu bringen, so daß als Umlagerungsmechanismus eine Verschiebung des Wasserstoffs als Proton oder — weniger wahrscheinlich — als Radikal vorgezogen werden muß.

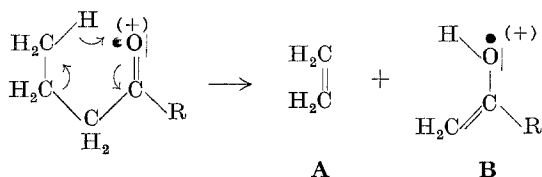
Bisher wurde angenommen, daß diese Umlagerung nur in Verbindungen, die eine Doppelbindung und ein dazu γ -ständiges Wasserstoffatom besitzen, möglich ist. Wie gezeigt wird, läßt sich die Bildung charakteristischer Bruchstücke in Verbindungen, die *keine* Doppelbindung enthalten, sondern lediglich über ein Heteroatom mit freiem Elektronenpaar verfügen, in ganz analoger Weise interpretieren.

Aus Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen, die in γ -Stellung zur funktionellen Gruppe ein Wasserstoffatom besitzen, wie z. B. Aldehyde, Ketone, Säuren und ihre Derivate, werden beim Zerfall im Massenspektrometer unter Eliminierung von einem Mol Olefin sehr charakteristische Spaltstücke gebildet. Die Entstehung dieser „Schlüsselbruchstücke“ (darunter verstehen wir Fragmente, die ganz bestimmte, für die untersuchte Verbindungsklasse charakteristische Strukturelemente enthalten) wurde von *McLafferty*¹ in der folgenden Weise gedeutet:

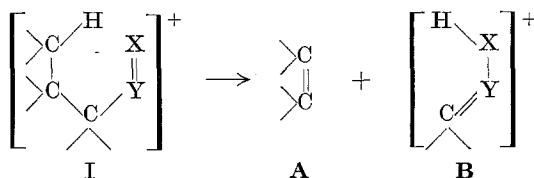
Unter der Annahme, daß im Molekular-ion einer Carbonylgruppen enthaltenden Verbindung die positive Ladung am Carbonyl-sauerstoffatom sitzt, was aus der Messung von Ionisationspotentialen abgeleitet

¹ *F. W. McLafferty*, *Analyt. Chem.* **31**, 82 (1959).

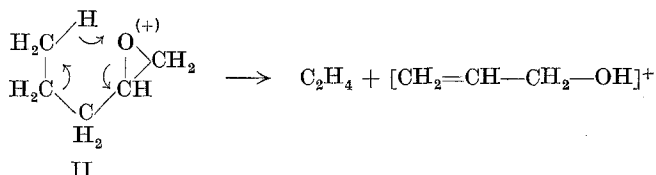
wurde², erklärte *McLafferty* diese Umlagerungsreaktion als Hydridionverschiebung eines zur Carbonylgruppe γ -ständigen Wasserstoffatoms an den Carbonylsauerstoff im Zuge eines 6-zentrischen Übergangszustandes:



Später konnte gezeigt werden, daß auch die Bildung charakteristischer Fragmente von Olefinen³, Vinyläthern³ und Alkylbenzolen³ in ähnlicher Weise deutbar ist, so daß als strukturelle Voraussetzung für diese Umlagerungsreaktion nur die Anwesenheit einer Doppelbindung und eines dazu γ -ständigen Wasserstoffatoms nötig schien (I).



Zur Erklärung der Bildung bestimmter Bruchstücke in Epoxyden (II) wurde angenommen, daß, in diesem speziellen Fall, die Doppelbindung auch durch ein Dreiringsystem ersetzbar ist⁴:



Durch Markierung der γ -Stellung mit Deuterium ließ sich beweisen, daß an der Umlagerung tatsächlich nur zur funktionellen Gruppe γ -ständige Wasserstoffatome beteiligt sind^{5, 6}.

Obwohl diese „*McLafferty*“-Umlagerung bei sehr vielen massenspektrometrischen Abbaureaktionen eine entscheidende Rolle spielt,

² C. S. Cummings und W. Bleakney, *Physic. Rev.* **58**, 787 (1940).

³ F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **31**, 2072 (1959).

⁴ Mass Spectrometry of Organic Ions, F. W. McLafferty (ed.), Academic Press 1963, S. 337.

⁵ Ng. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, S. Stållberg-Stenhagen und E. Stenhagen, *Arkiv Kemi* **18**, 393 (1961).

⁶ E. Stenhagen, *Z. Anal. Chem.* **181**, 462 (1961).

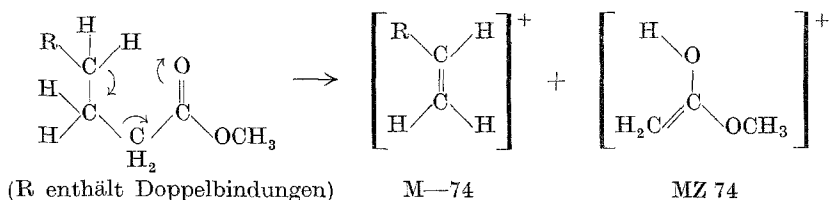
wird die Wasserstoffverschiebung einmal als Hydridionwanderung entsprechend dem seinerzeit von *McLafferty* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus¹, einmal aber auch als Protonwanderung⁷ formuliert.

Diese Uneinheitlichkeit in der Darstellung der wichtigsten massenspektrometrischen Umlagerungsreaktion veranlaßte uns, Betrachtungen über die Gültigkeit der möglichen Mechanismen anzustellen.

Die Theorie der Hydridionwanderung fußt auf der sehr plausiblen Annahme, daß der Sitz der positiven Ladung im Molekularion am Carbonylsauerstoffatom ist. Wenn diese Annahme zu Recht besteht, so muß auch nach Ablauf der Spaltungsreaktion das positive Ladungszentrum ausschließlich in dem Teil **B** der beiden Abbauprodukte gelegen sein.

Bei Betrachtung des in der Zwischenzeit stark angehäuften Spektrenmaterials gelangten wir zu der Feststellung, daß das positive Ladungszentrum je nach dem Molekülbau nicht nur im Spaltprodukt **B** (ursprünglicher Carbonylteil), sondern auch im Bruchstück **A** enthalten sein kann:

So findet sich z. B. in den Massenspektren ungesättigter geradkettiger Methylester⁸ sowohl eine Spitze bei der MZ 74 als auch eine bei M—74.



Offenbar ist also der Sitz der positiven Ladung bei der Spaltung einfacher Carbonylverbindungen nur deshalb im Bruchstück **B**, weil in diesem Molekülteil eine bessere Stabilisierung der Ladung ermöglicht wird. Wenn hingegen der Teil **A** eine zur Stabilisierung ausreichende Zahl von π -Elektronen besitzt, so können auch Bruchstücke, die aus dem Teil **A** bestehen, die positive Ladung enthalten⁹.

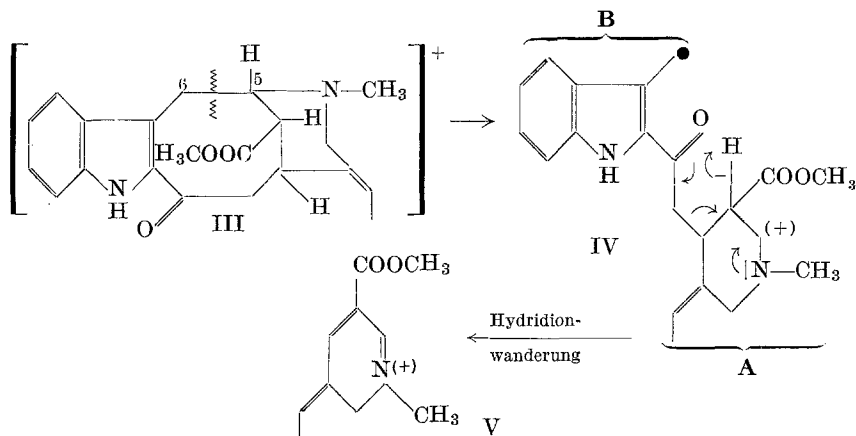
Daraus kann abgeleitet werden, daß die Bildung eines positiven Ladungszentrums am Carbonylsauerstoffatom keineswegs die Voraussetzung für den Ablauf einer *McLafferty*-Umlagerung ist. Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung des Zerfalls des Alkaloids Vobasin (III):

⁷ Diese Formulierung wurde von uns und anderen Arbeitsgruppen vorgezogen.

⁸ B. Hallgren, R. Ryhage und E. Stenhagen, Acta chem. Scand. 13, 845 (1959).

⁹ Darauf wurde auf Grund ähnlicher Betrachtungen auch von S. Meyerson bei einem ASTM-E-14 Meeting im Juni 1960 in Atlantic City, USA, verwiesen.

Wie gezeigt werden konnte¹⁰, wird im Vobasin zunächst die Bindung zwischen den C-Atomen 5 und 6 unter Bildung eines positiven Ladungsschwerpunktes am C-5 gespalten. An diesem Kohlenstoffatom ist die Ladung durch Resonanz mit dem N besonders gut stabilisiert. Der weitere Zerfall des primären Spaltproduktes IV wird nun als Hydridionwanderung im Zuge einer *McLafferty*-Umlagerung formuliert¹⁰:



Hierbei entsteht als Hauptabbauprodukt ein Ion der MZ 180, für das die Struktur V abgeleitet wurde. Dieses Fragment enthält also den Teil A des Moleküls, während der Teil B mit der ursprünglichen Carbonylgruppe als Neutralteilchen eliminiert wird. Ein zu V korrespondierendes Ion, in dem die positive Ladung im Teil B des Moleküls lokalisiert ist, entsteht dagegen praktisch nicht. Die Annahme, daß die positive Ladung in den Molekülonen sauerstoffhaltiger Verbindungen primär am Sauerstoffatom sitzt, geht auf die Messung von Erscheinungspotentialen zurück². Bei der Strukturuntersuchung organischer Moleküle werden aber Elektronenenergien, die weit über den Erscheinungspotentialen liegen, verwendet, so daß die Entfernung eines beliebigen Elektrons bei der Ionisierung möglich und sogar wahrscheinlich ist. Der Angriff der Elektronen ist nämlich sicher nicht, wie das Postulat der ausschließlichen Ionisierung am Sauerstoff voraussetzt, auf den Carbonylsauerstoff gerichtet: Dies würde nämlich bedeuten, daß der Angriff des Elektrons vorzugsweise an einem negativen Ladungsschwerpunkt des Moleküls erfolgt. Eine derartige Annahme erscheint als sehr unwahrscheinlich. Da sich die Reaktion zwischen Molekül und Elektron im Gaszustand abspielt, dürfte der Angriff des Elektrons auf keine bestimmte Molekülstelle gerichtet sein, so daß wohl auch bei der Ionisierung

¹⁰ U. Renner, D. A. Prins, A. L. Burlingame und K. Biemann, *Helv. Chim. acta* **46**, 2186 (1963).

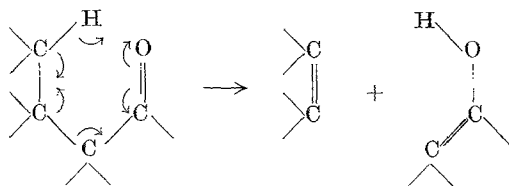
primär ein beliebiges Elektron aus dem Molekül abgespalten werden kann¹¹.

Aus diesen Experimentalbefunden und Überlegungen geht eindeutig hervor, daß der Ablauf der *McLafferty*-Umlagerung nicht an die Bedingung geknüpft ist, daß am Carbonylsauerstoffatom ein positives Ladungszentrum vorhanden ist.

Damit fällt aber der einzige Grund, der die Annahme einer Hydridionwanderung plausibel erscheinen läßt: Nur wenn am Carbonylsauerstoff ein positives Ladungszentrum vorhanden ist, läßt sich verstehen, daß ein negativ geladenes Teilchen zum Sauerstoff wandert.

Im Normalfall ist die C=O-Doppelbindung so polarisiert, daß der negative Ladungsschwerpunkt am Carbonylsauerstoffatom gelegen ist, so daß einer Hydridionwanderung eine Umpolarisierung der C=O-Doppelbindung vorausgehen müßte. Ein derartiger Prozeß würde demnach einen relativ hohen Energieaufwand erfordern, selbst wenn berücksichtigt wird, daß hierbei stabile Bruchstücke entstehen.

Eine Umlagerung durch Protonverschiebung verläuft hingegen unter Wanderung eines positiv geladenen Teilchens an einen negativen Ladungsschwerpunkt am Carbonylsauerstoffatom, so daß hierfür ein wesentlich geringerer Energiebetrag aufzuwenden ist als bei einer Hydridionverschiebung. Da im Massenspektrometer bevorzugt nur solche Reaktionen ablaufen, die den geringsten Energieaufwand erfordern, scheint eine Hydridionwanderung gegenüber einer Protonwanderung so benachteiligt zu sein, daß sie nicht eintreten kann. Daneben muß aber auch für die *McLafferty*-Umlagerung ein radikalischer Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen werden:



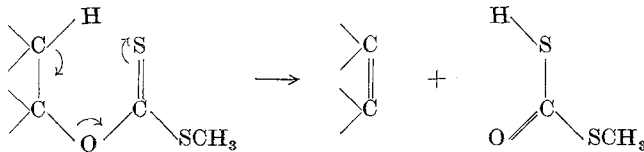
Eine derartige Umlagerung würde die Entkoppelung von σ - und π -Elektronenpaaren erforderlich machen. Da aber offenbar das Vorhandensein einer polaren Gruppe (siehe später) den Reaktionsablauf begünstigt, dürfte wohl ein ionischer Mechanismus wahrscheinlicher sein.

Der Zerfall des Vobasinspaltproduktes IV sollte daher — im Gegensatz zu ¹⁰ — nicht als Hydridionwanderung formuliert werden.

Die Annahme der Wanderung eines Protons oder eventuell eines Wasserstoffradikals bei der *McLafferty*-Umlagerung wird auch durch die

¹¹ G. Spiteller, Chem. Weekbl. 59, 205 (1963).

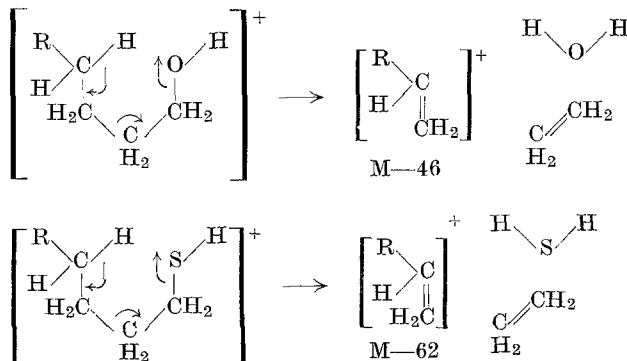
Beobachtung gestützt, daß Ester thermisch zu den gleichen Produkten, die bei der *McLafferty*-Umlagerung entstehen, gespalten werden können¹². Besonders deutlich wird die Analogie zwischen massenspektrometrischem und chemischem Substanzabbau bei Betrachtung der *Tschugajeff*-Reaktion, für deren Verlauf der folgende Reaktionsmechanismus bewiesen wurde¹³:



Für derartige Reaktionen kann wohl eine Hydridionwanderung ausgeschlossen werden.

Geradkettige primäre Alkohole, vor allem solche, die 5—8 Kohlenstoffatome enthalten, zeigen in ihren Massenspektren eine charakteristische Spitze bei $M-46$ ¹⁴, die als Abspaltung von einem Mol H_2O und einem Mol Äthylen interpretiert werden muß. In Analogie dazu finden sich in den Spektren längerer Mercaptane Spitzen bei $M-62$, die nur als Verlust von je einem Mol H_2S und Äthylen deutbar sind¹⁵.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese charakteristischen Spaltstücke im Zuge einer *McLafferty*-Umlagerung gebildet werden¹⁶:



¹² A. Maccoll, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 3398.

¹³ E. R. Alexander und A. Mudrak, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1810, 3194 (1950); **73**, 59 (1951).

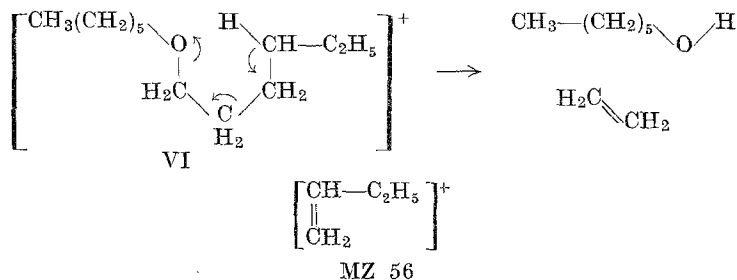
¹⁴ R. A. Friedel, J. L. Shultz und A. G. Sharkey Jr., Analyt. Chem. **28**, 926 (1956).

¹⁵ E. J. Levy und W. A. Stahl, Analyt. Chem. **33**, 707 (1961).

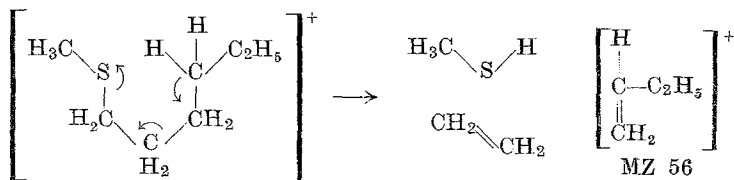
¹⁶ G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, Vortrag in Lüttich, Jours d'Automne, Oktober 1963.

Dieser Spaltungsmechanismus wird durch eine Beobachtung von *McFadden*¹⁷ weitgehend gestützt: Er konnte durch die Aufnahme der Spektren verschiedener mit Deuterium markierter *n*-Butanole zeigen, daß die Wasserabspaltung in diesen Verbindungen nahezu ausschließlich aus der zur Hydroxygruppe δ -ständigen CH_2 -Gruppe erfolgt und damit seine früher geäußerte Vermutung, daß die Wasserabspaltung in Alkoholen über einen 6-zentrischen Zwischenzustand verläuft, bestätigen¹⁸.

In gleicher Weise läßt sich die Bildung von Schlüsselbruchstücken in den Massenspektren von Äthern und Thioäthern interpretieren. So liegt z. B. im Massenspektrum des Dihexyläthers VI eine sehr starke Spitze bei der MZ 56¹⁹. Die Bildung des ihr entsprechenden Bruchstückes C_4H_8 ist über eine *McLafferty*-Umlagerung deutbar:



Im Massenspektrum des *n*-Hexyl-methyl-sulfides¹⁵ liegt das zweitintensivste Spaltstück bei der MZ 56. Auch die Entstehung dieses Fragmentes kann als *McLafferty*-Umlagerung erklärt werden.



Mit steigender Kettenlänge nimmt die Tendenz zur Bildung der *McLafferty*-Umlagerungsprodukte ab, offenbar deshalb, weil bei größeren Molekülen die Einstellung einer zur Spaltung günstigen Konstellation schwieriger ist.

In den Massenspektren der Ester länger kettiger Alkohole²⁰ ist neben der Spitze des Spaltstückes, das durch eine normale *McLafferty*-

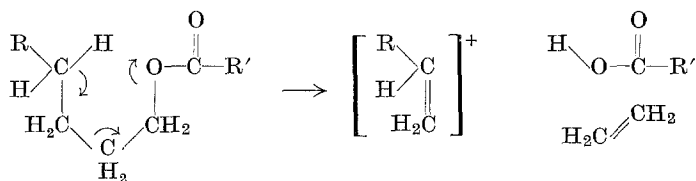
¹⁷ W. H. *McFadden*, D. R. *Black* und J. W. *Corse*, J. Physic. Chem. **67**, 1517 (1963).

¹⁸ W. H. *McFadden*, M. *Londsbury* und A. L. *Wahrhaftig*, Canad. J. Chem. **36**, 990 (1958).

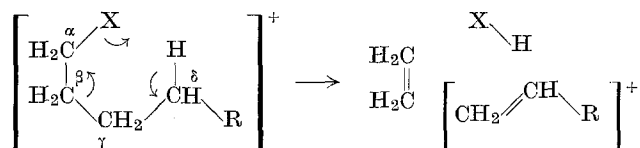
¹⁹ F. W. *McLafferty*, Analyt. Chem. **29**, 1782 (1957).

²⁰ R. *Ryhage* und E. *Stenhagen*, Arkiv Kemi **14**, 483 (1959).

Umlagerung entsteht, eine weitere typische Spitze, die einem um 28 ME ärmeren Fragment entspricht, oft sehr stark ausgeprägt. Auch die Bildung dieses Bruchstückes ist als 6-zentrische Umlagerungsreaktion unter Beteiligung des Äthersauerstoffatoms zu deuten:



Die *McLafferty*-Umlagerung scheint also auch bei Verbindungen möglich zu sein, die keine Doppelbindung besitzen, jedoch einen Substituenten enthalten, der über ein freies Elektronenpaar verfügt, und die in δ -Stellung zur funktionellen Gruppe ein Wasserstoffatom haben:



Es sollte daher erwartet werden, daß eine ähnliche Umlagerung auch in Aminen und Halogenverbindungen eintreten kann. In Aminen begünstigt offensichtlich die hohe Basizität des N-Atoms gegenüber jener von Sauerstoff und Schwefel die Sprengung einer der dem Heteroatom benachbarten C—C-Bindungen so sehr, daß eine Umlagerung nicht erfolgt. Die C—F-Bindung ist für eine Spaltung zu fest, und in Brom- und Jodverbindungen scheint die Eliminierung von Br und J so leicht möglich zu sein, daß auch hier keine *McLafferty*-Umlagerungen stattfinden. Dagegen ist in Alkylchloriden²¹, wie aus dem Auftreten von Spitzen bei M—64 geschlossen werden kann, wieder die Abspaltung von je einem Mol HCl und Äthylen möglich, so daß Bruchstücke bei M—64 entstehen. Allerdings erreichen die ihnen entsprechenden Spitzen nicht die Intensität analoger Fragmente in den Massenspektren von Alkoholen oder Mercaptanen.

²¹ F. W. *McLafferty*, *Analyt. Chem.* **34**, 2 (1962).