

# Massenspektren von Pflanzenschutzmitteln

Von

**J. Jörg**

Bundesanstalt für Pflanzenschutz in Wien

**R. Houriet** und **G. Spiteller**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Mit 11 Abbildungen

*(Eingegangen am 29. März 1966)*

Pflanzenschutzmittel, die aromatische oder heterocyclische Ringe enthalten, zerfallen beim Abbau im Massenspektrometer häufig in intensitätsstarke Bruchstücke. Bei aliphatischen und aromatischen Phosphorsäureestern ist eine Zuordnung der Bruchstücke schwierig. Die für einige wichtige Klassen von Pflanzenschutzmitteln massenspektroskopisch typischen Abbaureaktionen werden diskutiert.

Pesticides and plant growth regulators containing aromatic or heterocyclic rings on mass spectrometric fragmentation often yield fragments of high intensity. Correlation of fragments in aliphatic and aromatic esters of phosphoric acid is difficult. The typical fragmentation reactions of several classes of important pesticides and plant growth regulators are discussed.

Das massenspektroskopische Verhalten einer Reihe von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen soll in dieser Arbeit besprochen werden. Im Vordergrund steht hierbei die Ermittlung von Bruchstücken charakteristischer Masse oder großer Intensität, da diese einerseits für die Aufklärung der Haupt-Spaltungsreaktionen im Massenspektrometer, andererseits als Schlüsselbruchstücke für analytische Zwecke von Bedeutung sind. Da solche Bruchstücke vor allem beim Abbau von Aromaten oder Heterocyclen entstehen, wählten wir für unsere Untersuchungen hauptsächlich Vertreter jener Verbindungsklassen aus, in denen solche Strukturelemente enthalten sind:

### 1. Phenoxysäuren

- 2-Methyl-4-chlor-phenoxycarbonsäure („*MCPA*“),
- $\alpha$ -Methyl-(2-methyl-4-chlor-phenoxy)-essigsäure, bzw.  $\alpha$ -(2-Methyl-4-chlor-phenoxy)-propionsäure („*MCP*“),
- $\gamma$ -(2-Methyl-4-chlor-phenoxy)-buttersäure („*MCPB*“),
- 2,4-Dichlorphenoxycarbonsäure („*2,4-D*“),
- $\gamma$ -(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure („*2,4-DB*“),
- 2,4,5-Trichlorphenoxycarbonsäure („*2,4,5-T*“).

### 2. Triazin-Verbindungen

- 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-triazin-(1,3,5) („*Simazin*“),
- 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-triazin-(1,3,5) („*Atrazin*“),
- 2-Methylthio-4-äthylamino-6-isopropylamino-triazin-(1,3,5) („*Ametryn*“),
- 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)-triazin-(1,3,5) („*Propazin*“),
- 2-Methoxy-4,6-bis-(isopropylamino)-triazin-(1,3,5) („*Prometon*“),
- 2-Methylthio-4,6-bis-(isopropylamino)-triazin-(1,3,5) („*Prometryn*“).

### 3. Diphenylmethan-Derivate

- 1,1-Bis-(*p*-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan („*p,p'-DDT*“),
- Bis-(*p*-chlorphenyl)-essigsäure („*p,p'-DDA*“),
- 1,1-Bis-(*p*-chlorphenyl)-2,2-dichloräthan („*p,p'-DDE*“).

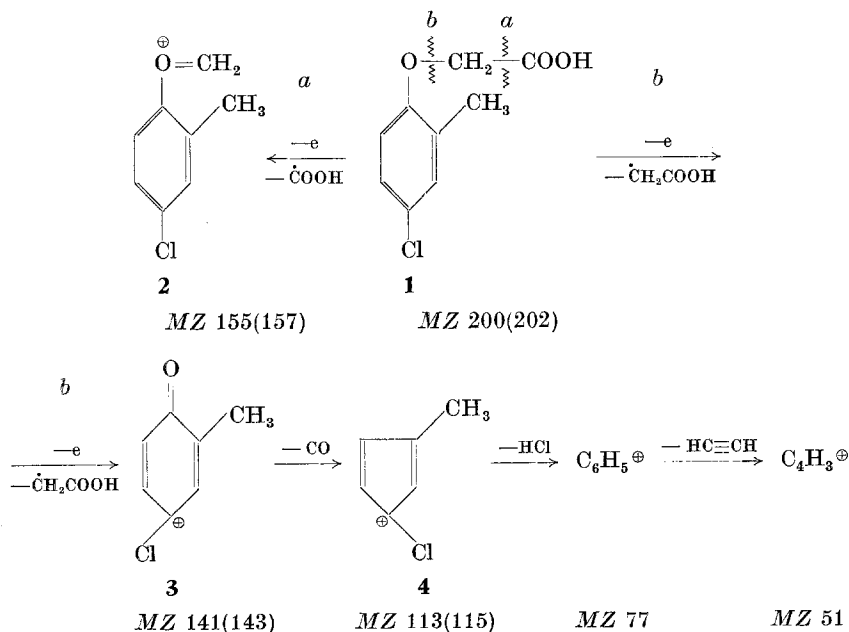
### 4. Phosphorsäureester

- O,O-Dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-phosphat („*Dichlorphos*“, „*DDVP*“),
- O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thionophosphat („*Folithion*“, „*Sumithion*“, „*Fenitrothion*“),
- O,O-Dimethyl-S-2-(äthylthio)-äthylthiolphosphat („*Metasystox (i)*“, „*Demeton-O-methyl*“),
- O,O-Dimethyl-S-(1,2-dicarbäthoxyäthyl)-dithiophosphat („*Malathion*“),
- O,O-Dimethyl-O-(1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl)-phosphonat („*Trichlorphon*“, „*Dipterex*“),
- O,O-Dimethyl-O-(1-carbomethoxy-1-propen-2-yl)-phosphat („*Phosdrin*“, „*Mevinphos*“),
- O,O-Dimethyl-S-(*N*-monomethyl)-carbamyl-methyl-dithiophosphat („*Rogor*“, „*Dimethoate*“, „*Perfekthion*“),
- O,O-Diäthyl-O-(2-isopropyl-4-methyl-pyrimidyl-6)-thionophosphat („*Diazinon*“),
- 2,3-*p*-Dioxan-S,S-bis-(O,O-diäthyl-thionophosphat) („*Delnav*“),
- O,O-Dimethyl-O-(*p*-nitrophenyl)-thionophosphat („*Methyl-Parathion*“),
- O,O-Diäthyl-O-(*p*-nitrophenyl)-thionophosphat („*Parathion*“),
- O,O-Dimethyl-O-(3-chlor-4-nitrophenyl)-thionophosphat („*Chlorthion*“),
- O,O-Dimethyl-O-(4-methylthio-3-methylphenyl)-thionophosphat („*Fenthion*“, „*Lebaycid*“),
- O,O-Diäthyl-S-(2,5-dichlorphenyl-thiomethyl)-dithiophosphat („*Phenkapton*“),
- O,O-Diäthyl-S-2-(äthylthio)-äthyl-dithiophosphat („*Disyston*“),
- O,O-Diäthyl-S-2-(äthylsulfinyl)-äthyl-dithiophosphat („*Disystonsulfoxid*“),
- O,O-Dimethyl-S-(2-äthylthio-äthyl)-dithiophosphat („*Thiometon*“, „*Ekatin*“),
- O,O-Diäthyl-S-(äthylthio-methyl)-dithiophosphat („*Thimet*“, „*Phorate*“).

Bei den Phosphorsäureestern haben wir zu Vergleichszwecken ausnahmsweise auch solche mit aliphatischer Struktur herangezogen. Die Spektren einer weiteren Gruppe von Pflanzenschutzmitteln, bei denen es sich ausschließlich um Carbaminsäureester handelt, sind bereits untersucht worden<sup>1</sup>, so daß wir darauf nicht näher eingehen. Auf eine Arbeit<sup>2</sup>, welche sich u. a. der Massenspektrometrie zur Struktur-Aufklärung von Simazin-Metaboliten bedient, kommen wir bei der Besprechung des Simazinspektrums noch zurück.

Zunächst seien die Massenspektren einiger Chlorphenoxysäuren, die auch als herbizid wirksame Wuchsstoffe bekannt sind, besprochen.

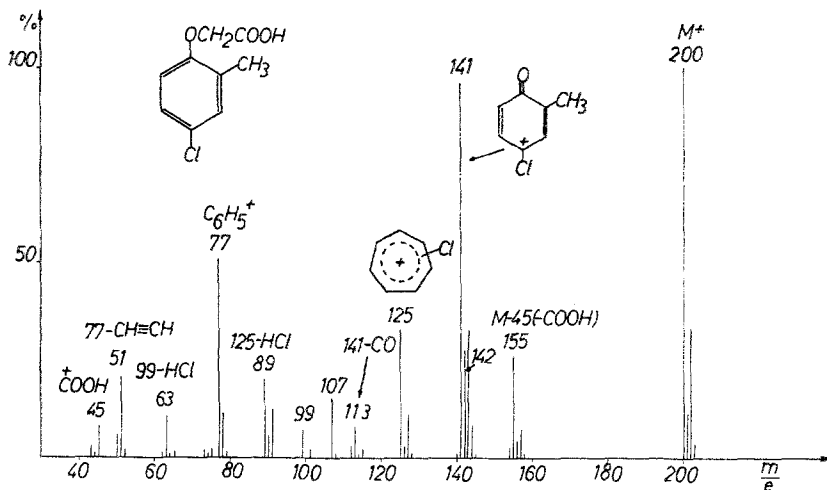
Das Spektrum der einfachsten Verbindung dieser Klasse, *MCPA* (**1**), zeichnet sich durch die Gegenwart eines sehr intensiven Molekülions aus (Abb. 1). Die Anwesenheit des Chloratoms ist an dem charakteristischen Isotopenverhältnis (3:1) der beiden Molekülionen bei *MZ* 200 und 202 leicht erkennbar. Durch Verlust der  $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ -Gruppe entsteht ein Fragment (**2**) der *MZ* 155 (bzw. 157). Noch mehr begünstigt ist aber die Abspaltung von  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ , wodurch ein Ion der *MZ* 141 (bzw. 143) (**3**) gebildet wird:



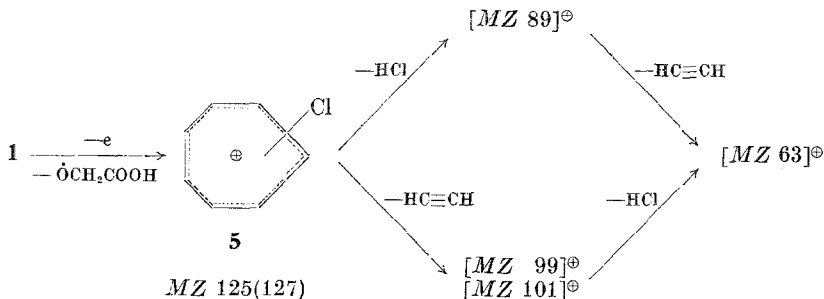
<sup>1</sup> J. N. Damico und W. R. Benson, J. Assoc. off. agric. Chemists **48**, 344 (1965).

<sup>2</sup> P. C. Kearney, D. D. Kaufman und T. J. Sheets, J. agric. Food Chem. **13**, 369 (1965).

Aus **3** können durch CO-Verlust die Ionen der *MZ* 113 und 115 (**4**) entstehen. Von diesen dürfte sich das Fragment der *MZ* 77,  $C_6H_5^+$ , durch HCl-Abspaltung ableiten. Daraus wird schließlich unter Acetylen-Eliminierung das Bruchstück der Masse 51,  $C_4H_3^+$ , gebildet. Der postulierte Abbauweg läßt sich allerdings wegen des Fehlens der Banden metastabiler Ionen nicht beweisen.

Abb. 1. Massenspektrum von MCPA (**1**)

Das Ion der *MZ* 125 (bzw. 127) entsteht durch Abspaltung der  $\text{OCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Ringerweiterung zum Tropyliumion **5**:



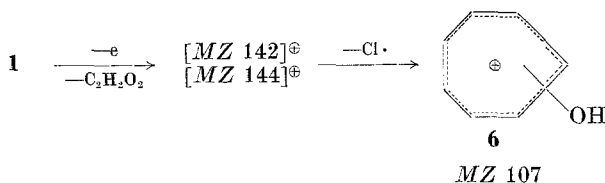
Der weitere Zerfall von **5** unter Verlust von HCl führt zum Dehydro-tropyliumion (*MZ* 89), aus dem durch Acetylenabspaltung schließlich das Bruchstück der *MZ* 63 gebildet wird.

Die Acetylen- und HCl-Eliminierung aus dem Fragment der *MZ* 125 (bzw. 127) kann auch in umgekehrter Reihenfolge verlaufen, so daß primär ein Ion der *MZ* 99 (bzw. 101) — Abspaltung von  $\text{HC} \equiv \text{CH}$  — entsteht, das unter HCl-Abspaltung wieder zum Fragment der *MZ* 63 zerfallen kann.

Die dem Ion der *MZ* 141 entsprechende Isotopenspitze dürfte nach dem Kohlenstoffgehalt des Bruchstückes **3** höchstens 8% betragen. Da

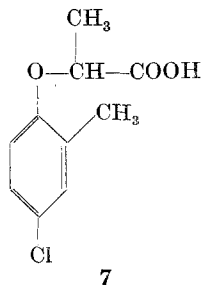
die Spitze der *MZ* 142 tatsächlich aber mehr als 20% des Intensitätswertes der Spitze der *MZ* 141 erreicht, muß der Mehranteil einem Spaltstück zugeordnet werden, das ein Wasserstoffatom mehr enthält und daher nur durch Umlagerung entstehen kann. An der Umlagerung ist ausschließlich das acide Wasserstoffatom der Carboxylgruppe beteiligt, weil sein Ersatz durch Deuterium (Behandlung der Probe mit  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) die Verschiebung des Umlagerungsfragmentes um eine Masseneinheit zur Folge hatte. Wie sich aus den weiter unten diskutierten Spektren anderer chlorierter Phenolderivate ableiten läßt, wird die Umlagerung sehr durch die Anwesenheit weiterer Halogenatome im aromatischen Kern oder durch eine Verlängerung der Kette des Säurerestes gefördert.

Daraus läßt sich allerdings nicht schließen, ob der Wasserstoff an das Äthersauerstoffatom oder an den Kern wandert, oder welche Struktur dem eliminierten Teilchen der Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  zugeordnet werden muß. Wie sich aus der Bande eines metastabilen Ions bei *MZ* 80,8 ableiten läßt, entsteht das Ion der *MZ* 107, dem die Struktur eines Hydroxytropyliumions **6** zugeschrieben werden könnte, durch Verlust des Halogens aus den Ionen der *MZ* 142 bzw. 144:



Das Fragment der *MZ* 45 schließlich zeigt die Gegenwart der Carboxylgruppe an.

Bereits der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Essigsäurerest von **1** durch eine Methylgruppe führt, wie das Spektrum von *MCP*P (**7**) (Abb. 2) zeigt, zu einer Änderung der Haupt-Spaltungsreaktionen:



Es überwiegt nun die Spaltung unter Verlust der  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ -Gruppe unter gleichzeitiger Wanderung des Carboxylwasserstoffatoms. Alle anderen Spaltungsprozesse treten demgegenüber zurück, so daß nur

die Ionen der  $MZ$  142 und 144, sowie das weiter daraus gebildete Produkt der  $MZ$  107 (6) charakteristisch aus dem Spektrum herausragen.

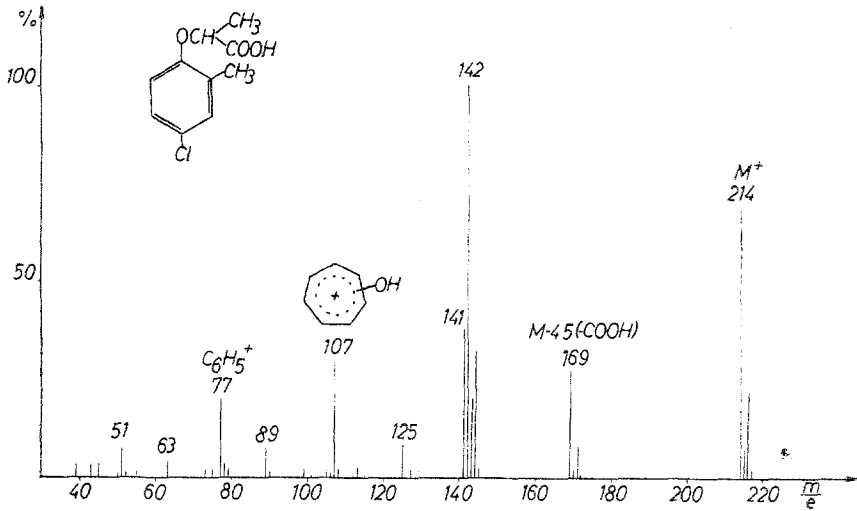


Abb. 2. Massenspektrum von MCPP (7)

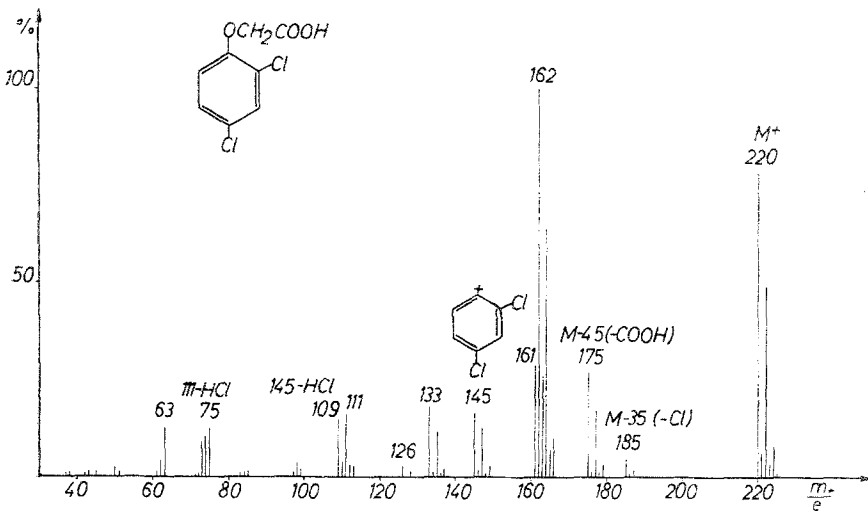
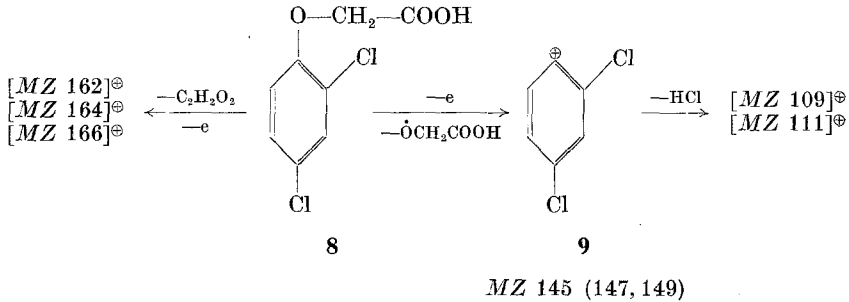


Abb. 3. Massenspektrum von 2,4-D (8)

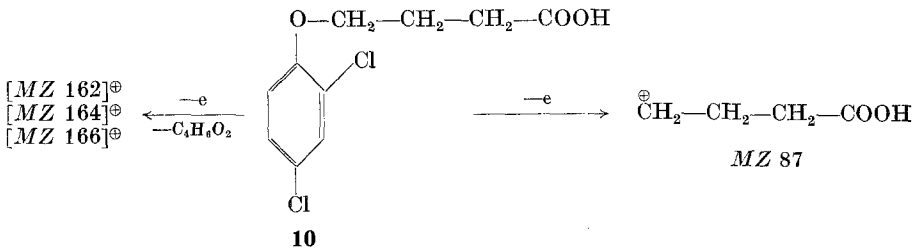
Ganz ähnlich wirkt sich der Austausch der kerngebundenen Methylgruppe gegen ein Chloratom aus: Das Hauptbruchstück von 2,4-D (8) (Abb. 3) ist ebenfalls das Umlagerungsbruchstück. Die Gegenwart von 2 Chloratomen in diesem Spaltstück ist an dem Auftreten eines Triplets

bei den *MZ* 162, 164 und 166 leicht erkennbar. Das dem Verlust der  $\text{OCH}_2\text{—COOH}$ -Gruppe entsprechende Fragment **9** wird ebenfalls als Triplett bei den *MZ* 145, 147 und 149 angezeigt. Durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  entstehen daraus Bruchstücke der *MZ* 109 und 111:



Die Spitze der *MZ* 111 ist als Chlorisotopenspitze des Ions der *MZ* 109, das nur ein  $\text{Cl}$ -Atom enthalten kann, viel zu hoch (siehe Abb. 3). Daher muß sich diese Spitze aus Anteilen zweier Partikeln verschiedener Summenformeln zusammensetzen; dem zweiten Fragment dieser Masse dürfte die Struktur eines Chlorphenylkations  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^\oplus$  zukommen. Dies bedeutet aber, daß der Bildung dieses Ions die Wanderung eines Wasserstoffatoms aus der Seitenkette an den Kern vorausgehen muß. Der Zerfall des  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^\oplus$ -Bruchstückes führt durch  $\text{HCl}$ -Eliminierung zu dem Fragment der *MZ* 75.

Im 2,4-DB (**10**) ist die Tendenz zur Bildung des unter Verlust der  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ -Gruppe und gleichzeitiger  $\text{H}$ -Wanderung entstehenden Bruchstückes noch stärker ausgeprägt. Daneben wird aber auch ein für den Säureteil charakteristisches Ion der *MZ* 87 in relativ großer Menge gebildet:



Derartige Spaltungsreaktionen werden häufig in höher molekularen Äthern beobachtet<sup>3</sup>.

Für das *MCPB* (**11**) sind gleichartige Umlagerungsbruchstücke der *MZ* 142 bzw. 144 und wieder das Ion *MZ* 87 charakteristisch.

<sup>3</sup> F. W. McLafferty, Anal. Chem. **29**, 1782 (1957).

2,4,5-*T* (**12**) ist an den intensiven Moleküllionen der *MZ* 254, 256 und 258 sowie den typischen Umlagerungsfragmenten der *MZ* 196, 198, 200 und 202 gut erkennbar.

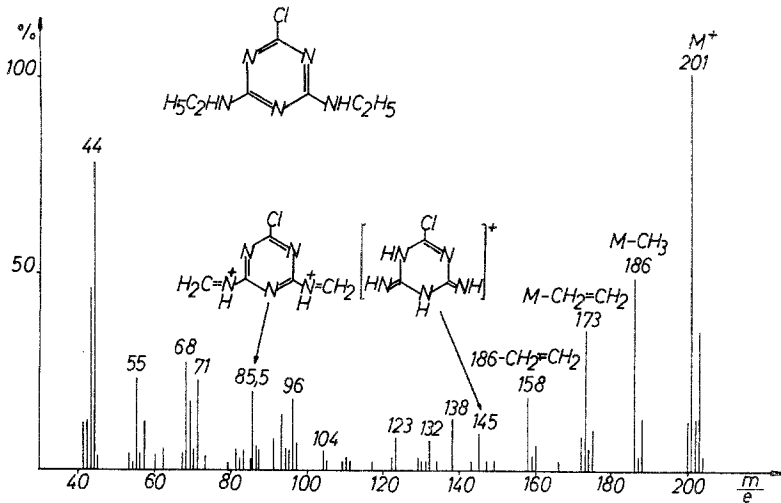
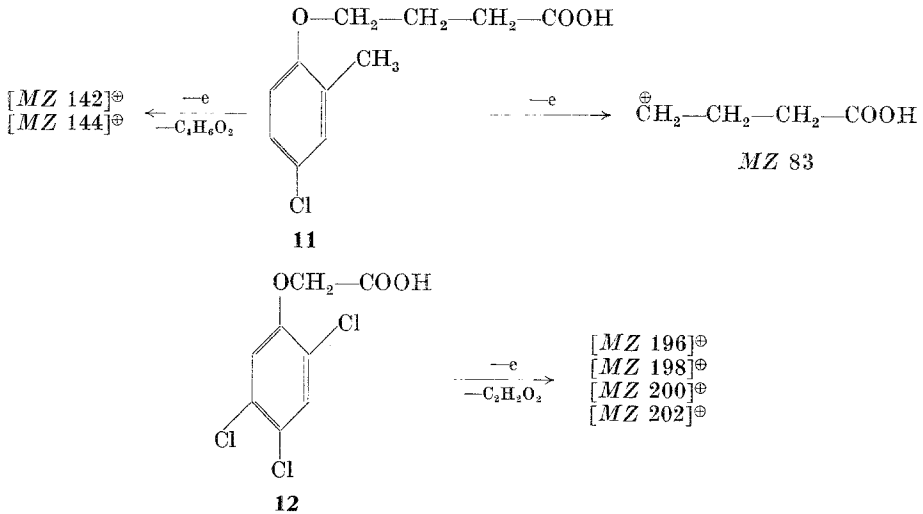


Abb. 4. Massenspektrum von Simazin (**13**)

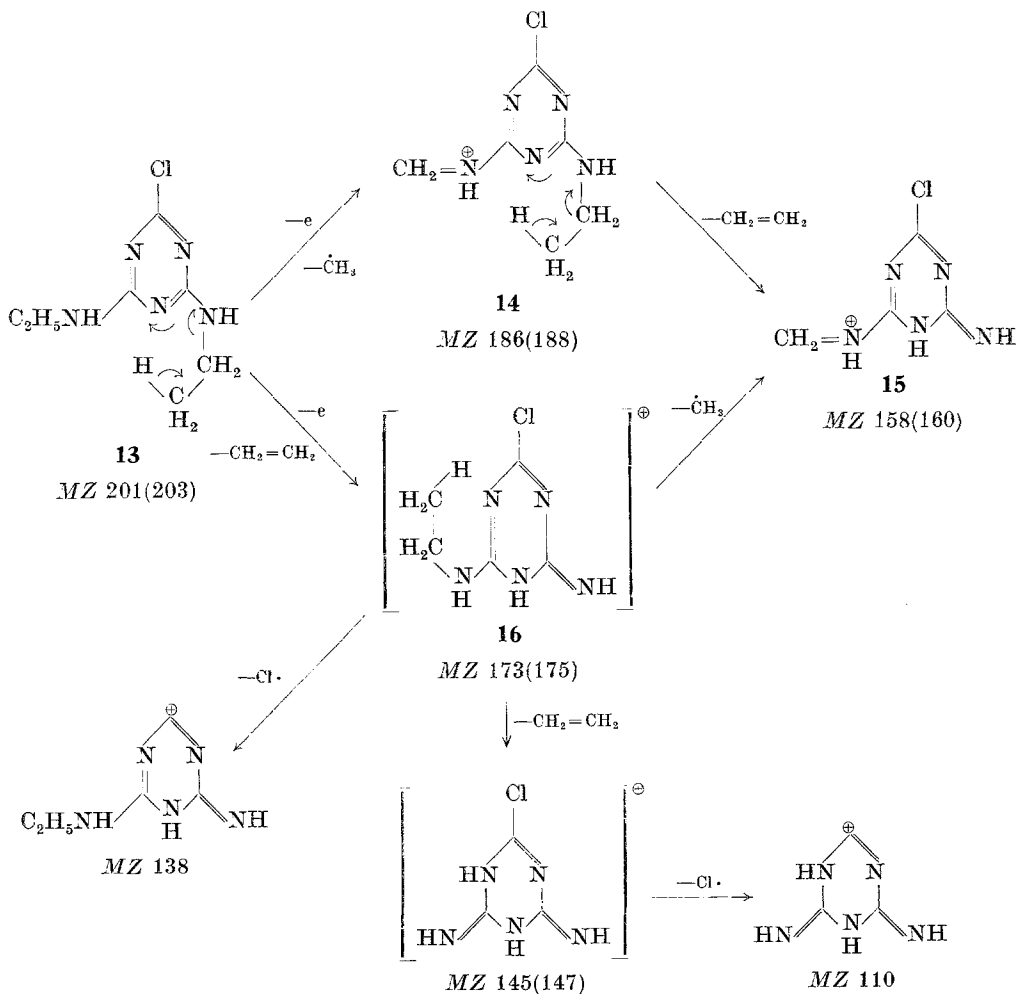
Es ist somit möglich, derartige Verbindungen anhand ihrer charakteristischen Spektren zu identifizieren.



Eine weitere Klasse von Herbiziden leitet sich vom 2,4-Diaminotriazin-(1,3,5) ab. Das Massenspektrum des Simazins (**13**), eines typischen Vertreters dieser Reihe, ist in Abb. 4 wiedergegeben.



Die Stabilität der Verbindung **13** ist an der hohen Intensität der beiden isotopen Molekülionenspitzen der *MZ* 201 und 203 erkennbar. Der Verlust eines Methylradikals führt zur Bildung der Fragmente der *MZ* 186 und 188 (**14**), aus denen im Zuge einer McLafferty-Umlagerung Äthylen abgespalten werden kann. Dasselbe Bruchstück **15** entsteht auch, wenn zuerst die McLafferty-Umlagerung unter Bildung von Ionen der *MZ* 173 und 175 (**16**) eintritt und erst danach ein Methylradikal eliminiert wird:

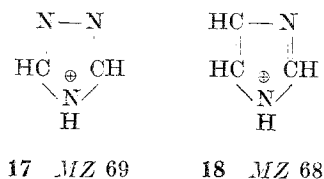


Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die von *Kearney*, *Kaufman* und *Sheets* an einem Metaboliten des Simazins, dem 2-Chlor-4-amino-6-äthylamino-triazin-(1,3,5), erhoben wurden: Diese Verbindung, deren Molekülionenspitzen (*MZ* 173, 175) mit den Massenzahlen des Bruchstücks **16** über-

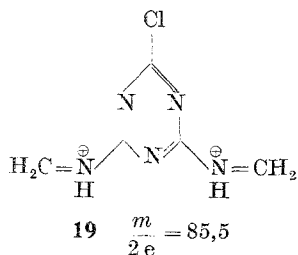
einstimmen, gibt, entsprechend dem Verlust von  $\text{CH}_3$ , eine intensive Spitze bei  $MZ$  158<sup>2</sup>.

Der Abbau von **16** unter nochmaliger McLafferty-Umlagerung und unter Verlust eines zweiten Moleküls Äthylen ergibt die Ionen der  $MZ$  145 und 147. Das Fragment der  $MZ$  138 leitet sich von **16** durch Verlust des Halogenatoms ab.

Für alle untersuchten Diaminotriazin-Derivate ist eine Doppelspitze der  $MZ$  68, 69 charakteristisch. Diese Bruchstücke enthalten also weder den Substituenten am C-2 noch die Akylsubstituenten an den Aminogruppen. Dem Ion der  $MZ$  69 dürfte daher die Struktur eines Triazolokations **17** zukommen, während das Spaltstück der  $MZ$  68 wahrscheinlich die Struktur eines Imidazolokations **18** besitzt.



Auffallend ist die hohe Intensität des doppelt positiv geladenen Ions der  $MZ$  85,5. Die Masse dieses Fragmentes muß demnach  $2 \times 85,5 = 171$  betragen. Da diese Masse um 30  $ME$  unter der des Moleküliions liegt, kann das betreffende Spaltstück nur durch Eliminierung von 2 Methylradikalen und 2 Elektronen entstehen. Die treibende Kraft für diesen ungewöhnlichen Abbauprozess ist wohl in der hohen Stabilität des doppelt positiv geladenen Ions der Masse 171 (**19**) zu suchen:



Etwas unerwartet ist die hohe Intensität des Ions der  $MZ$  44 (**20**), das offensichtlich durch Spaltung der Bindung zwischen dem aromatischen Kern und der Äthylaminogruppe entsteht. Wahrscheinlich ist seine Bildung durch die relativ starke Positivierung der Kohlenstoffatome 2 und 4 begünstigt.

Wenn die Äthylgruppen des Simazins durch Isopropylgruppen ersetzt sind, wie z. B. im Propazin (**21**), werden die Haupt-Abbaureaktionen nicht

wesentlich beeinflusst (Abb. 5). Erwartungsgemäß wird nun an Stelle von Äthylen bei der McLafferty-Umlagerung Propylen eliminiert.

Das primäre Spaltprodukt kann entweder unter Verlust eines Methylradikals zu den Ionen der *MZ* 172 und 174, oder durch Abspaltung von Cl zu einem Fragment der *MZ* 152 oder durch nochmalige Eliminierung von Propylen zu den Bruchstücken der *MZ* 145 und 147 zerfallen. Aus letzteren Ionen

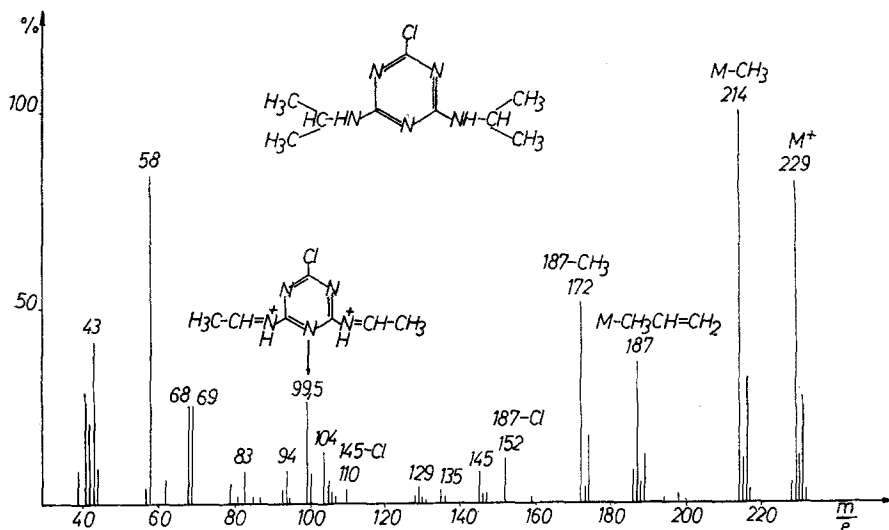
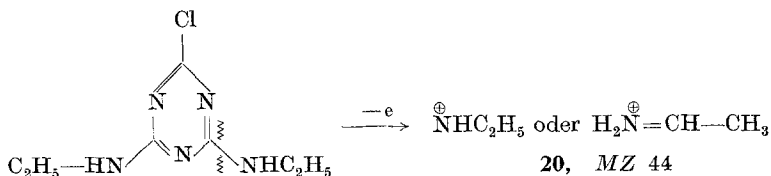


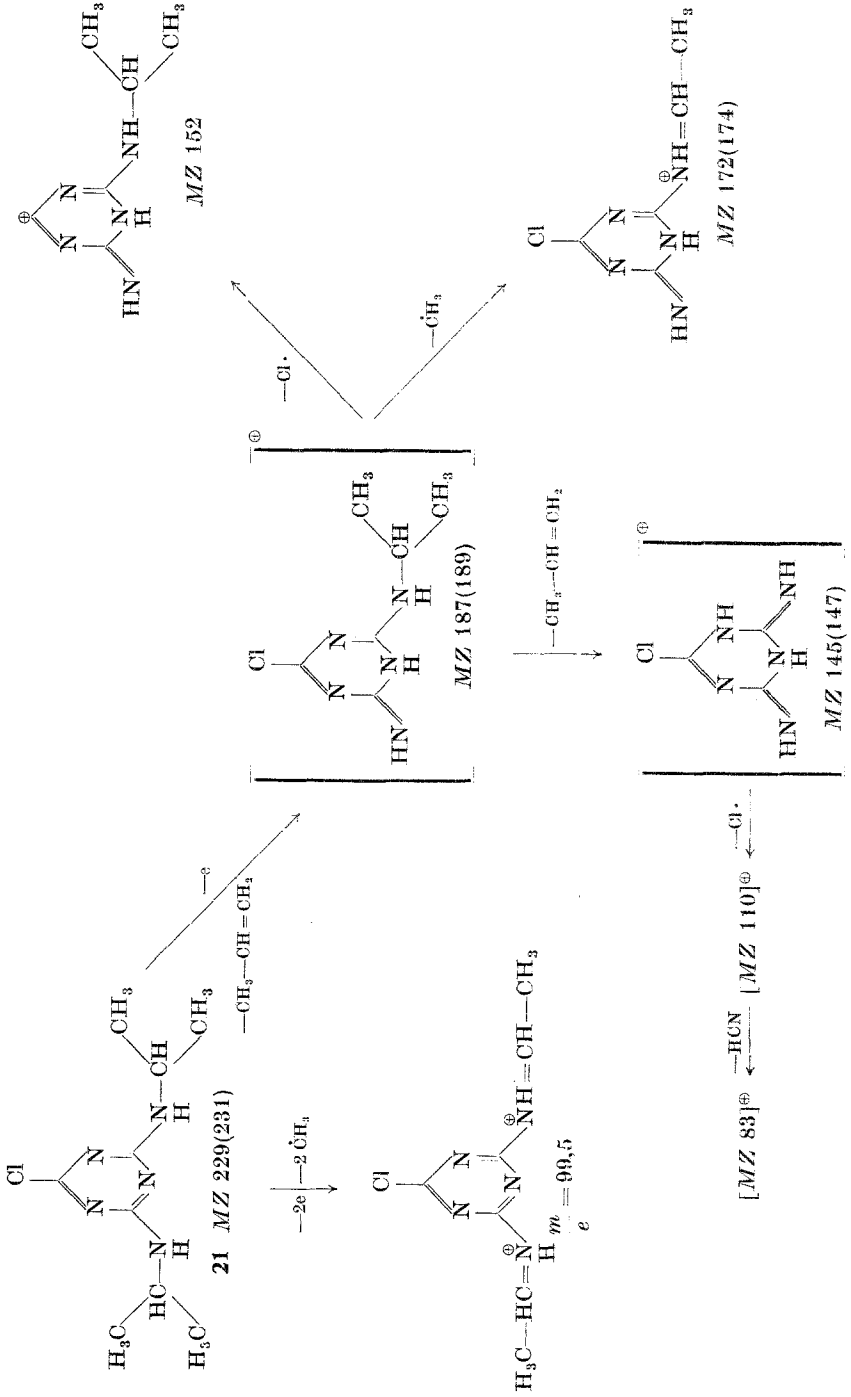
Abb. 5. Massenspektrum von Propazin (21)

ist die Abspaltung des Halogenatoms möglich, so daß ein Fragment der *MZ* 110 entsteht, das seinerseits unter HCN-Verlust das Fragment der *MZ* 83 bilden kann. Der analoge Abbauweg im Simazin scheint weniger begünstigt zu sein. Ähnlich wie beim Simazin entstehen auch doppelt positiv geladene Ionen durch Eliminierung von 2 Methylradikalen. Wieder treten die für alle Diaminotriazinverbindungen charakteristischen Ionen der *MZ* 68, 69 auf.

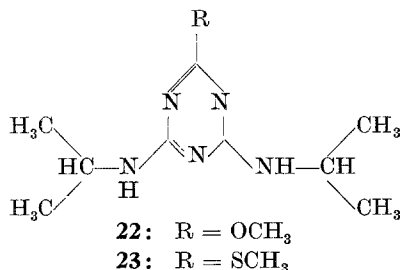


Die Gegenwart der Isopropylaminogruppe läßt sich in Analogie zum Zerfall des Simazins an der hohen Spitze der *MZ* 58 erkennen.

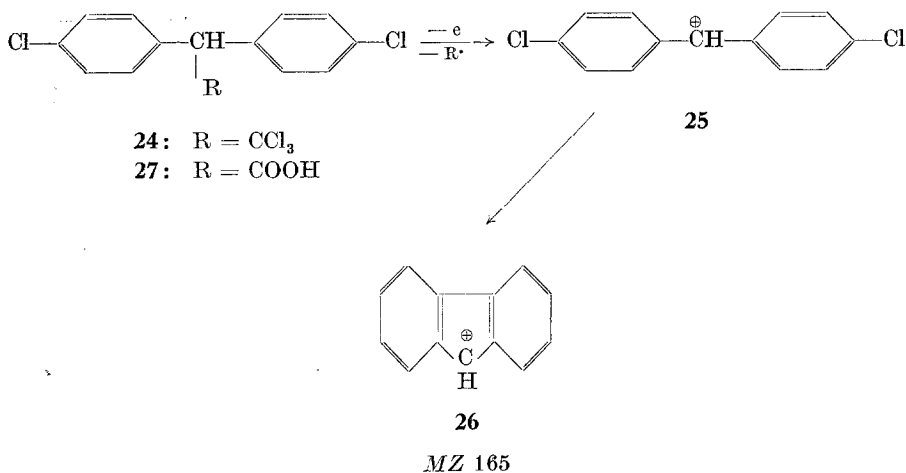
Auch die Substitution des Halogenatoms durch eine  $\text{OCH}_3$ -Gruppe, wie im Prometon (22), oder durch eine  $\text{SCH}_3$ -Gruppe, wie im Prometryn (23), ändert nichts am Ablauf der Haupt-Spaltungsreaktionen. Ebenso geben Atrazin und Ametryn analoge Spektren. Da je nach der Art der Substituenten die Spaltstücke nur entsprechend verschoben sind, ist die massenspektrometrische Identifizierung solcher Verbindungen in einfacher Weise möglich.



In der Reihe der aromatischen Halogeninsektizide gibt das *p,p'*-DDT und die mit ihm verwandten Verbindungen ebenfalls charakteristische Massenspektren.



Im Spektrum des *p,p'*-DDT **24** selbst (Abb. 6) sind die Spitzen der Molekülionen nur schwach ausgeprägt, weil die Abspaltung der CCl<sub>3</sub>-Gruppe sehr leicht eintritt:



Um die Bildungsweise der Spaltstücke klarer hervorzuheben, wurden die resultierenden Ionen der *MZ* 235, 237 und 239 in der Benzylstruktur **25** angeschrieben, obwohl ihnen wahrscheinlich eine Tropyliumionenstruktur zukommen dürfte. Die je nach dem Isotopengehalt verschieden schweren Bruchstücke **25** besitzen hohe Stabilität und zerfallen daher nur in geringem Maß. Als wichtigstes Folgeabbauprodukt wird offensichtlich ein Fluorenylion (**26**) der *MZ* 165 gebildet. Daß dieses Fragment kein Halogen mehr besitzt, läßt sich am Fehlen der für die Anwesenheit von Chlor typischen Isotopenspitzen erkennen.

Ganz analog verläuft die Bruchstückbildung im *p,p'*-DDA (**27**) aus dem zunächst an Stelle von CCl<sub>3</sub> die COOH-Gruppe abgespalten wird.

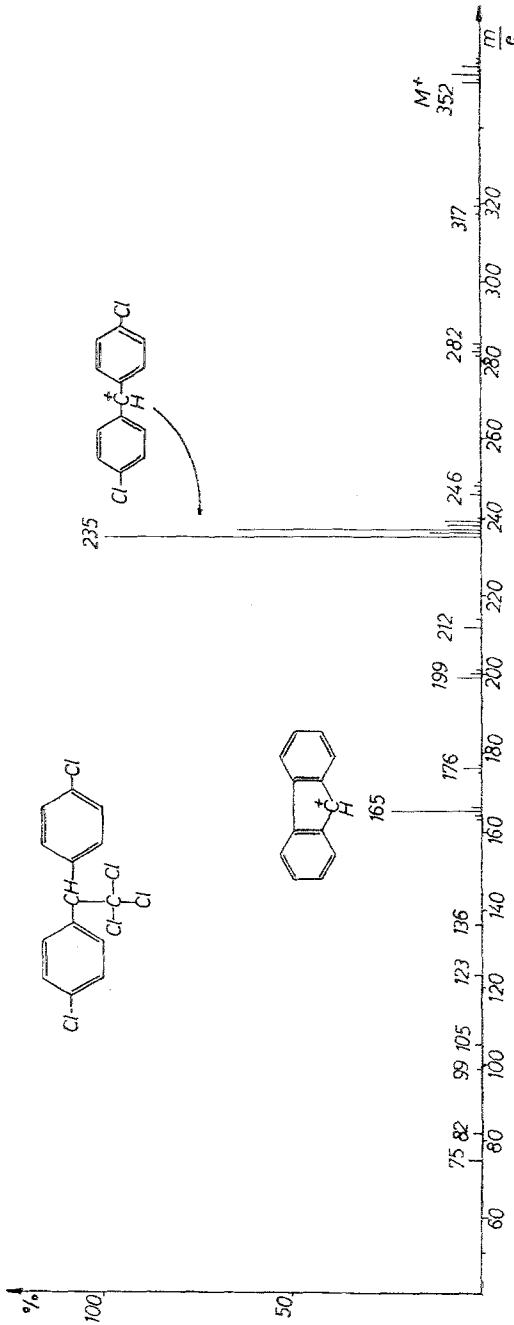


Abb. 6. Massenspektrum von *p,p'*-DDT (24)

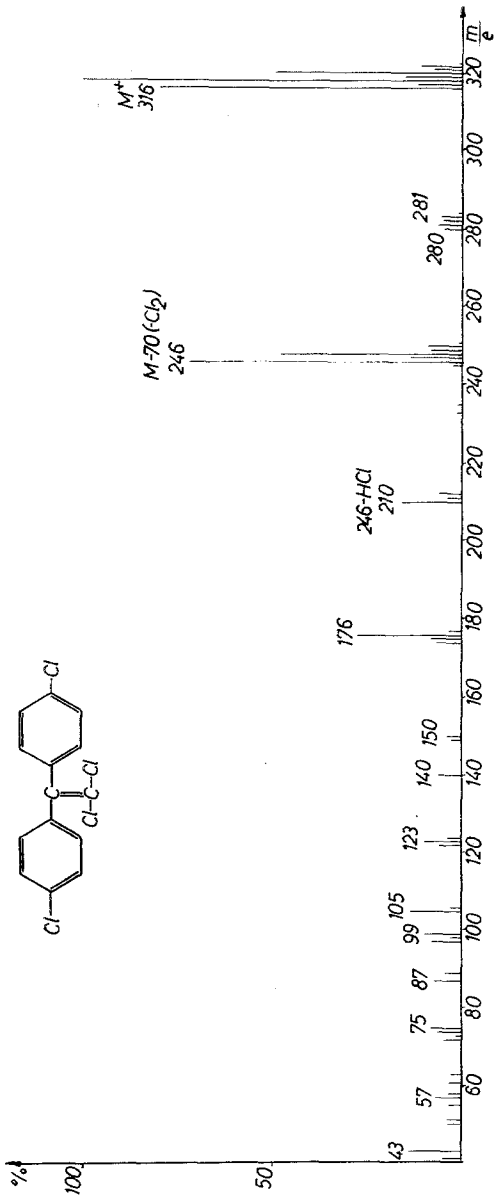
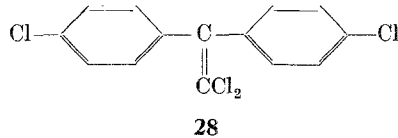


Abb. 7. Massenspektrum von *p,p'*-DDE (28). (Die Spitzen bei den MZ 43 und 57 dürften von einer geringen Menge Untergrund oder von einer Beimengung stammen).

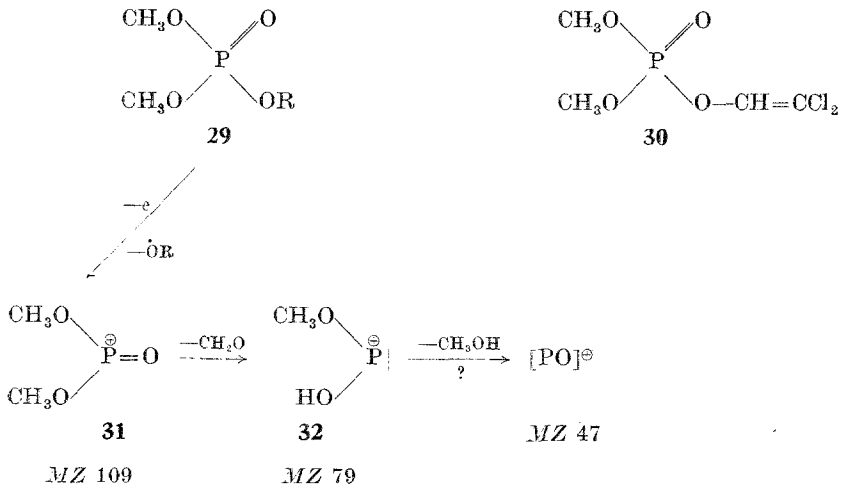
Im *p,p'*-DDE (28) kann ein Benzyl- oder Tropyliumion durch einfachen Bindungsbruch nicht mehr entstehen (Abb. 7). Demzufolge erreicht das Molekülion eine sehr hohe Intensität. Durch Verlust von Cl<sub>2</sub> (in einem Schritt) oder von 2 Cl-Atomen (in einem  $\frac{1}{2}$ Zweistufenprozeß) werden Ionen

der *MZ* 246, 248 und 250 gebildet. Ihr weiterer Zerfall kann durch Eliminierung von HCl zu Bruchstücken der *MZ* 210 und 212 eintreten, oder aber unter Verlust von Cl<sub>2</sub> zu einem halogenfreien Ion der *MZ* 176 führen:



Eine wichtige Klasse von Pflanzenschutzmitteln stellen die Phosphorsäureester dar. Ihr massenspektrometrischer Nachweis ist gegenüber dem von Vertretern der bisher besprochenen Verbindungsklassen viel schwieriger.

Dies hängt nicht zuletzt damit zusammen, daß die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen äußere Einflüsse in vielen Fällen nicht sehr hoch ist. Isomerisierungen, Verseifungen und Oxydationen treten relativ leicht ein, so daß die Aufnahme der zur Deutung der Bruchstückbildung notwendigen Vergleichsspektren anfangs auf Schwierigkeiten stieß. Ferner ergab sich, daß die Bruchstückbildung häufig empfindlich von der Art der vorhandenen Substituenten abhängig ist, so daß allgemeine Züge des Spaltungsbildes nicht immer erkennbar sind. In manchen Fällen laufen überdies eine größere Zahl Konkurrenzspaltungsreaktionen nebeneinander ab. Wegen der Vielfalt der entstehenden Bruchstücke sind die Abbaureaktionen selbst von Reinverbindungen in solchen Fällen schwer überschaubar. Ihre Identifizierung bei Vorliegen in Gemischen erscheint daher von vornherein wenig aussichtsreich.



Je nach Art der bevorzugten Lenkung der Bruchstückbildung lassen sich die Phosphorsäureester in folgende Gruppen einteilen:

Phosphorsäureester vom Typus **29** sind, wie am Beispiel des Dichlorphos **30** gezeigt ist (Abb. 8), durch ein charakteristisches Ion der *MZ* 109



(31) gekennzeichnet. Dieses zerfällt unter Abspaltung von Formaldehyd zu einem Fragment der  $MZ$  79 (32). Daneben tritt ein Bruchstück der  $MZ$  47 auf, dem die Formel  $PO^{\oplus}$  zuzuteilen ist. Derartige Fragmente wurden auch in den Spektren von Arylalkylphosphonaten beobachtet<sup>4</sup>.

Die Molekülionen sind je nach der Art des Restes R von sehr verschiedener Intensität. In Verbindungen, in denen R aromatischen Charakter besitzt, sind sie fast immer sehr stark ausgeprägt, bei vorwiegend ali-

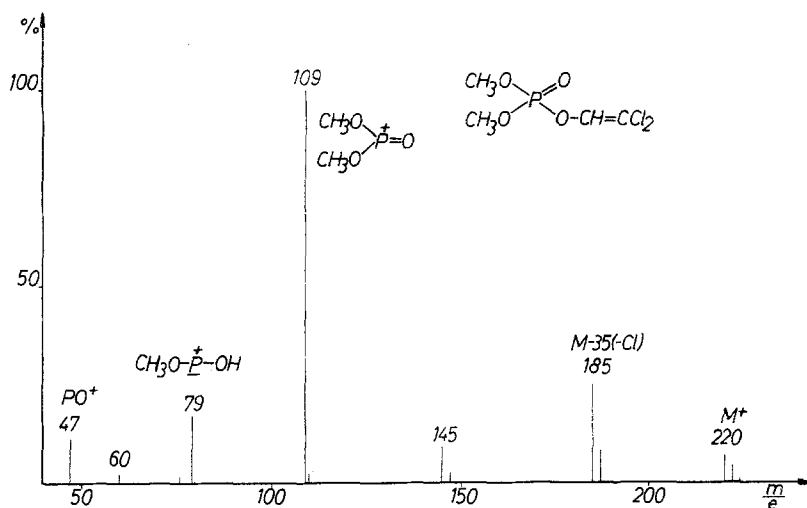


Abb. 8. Massenspektrum von Dichlorphos (30)

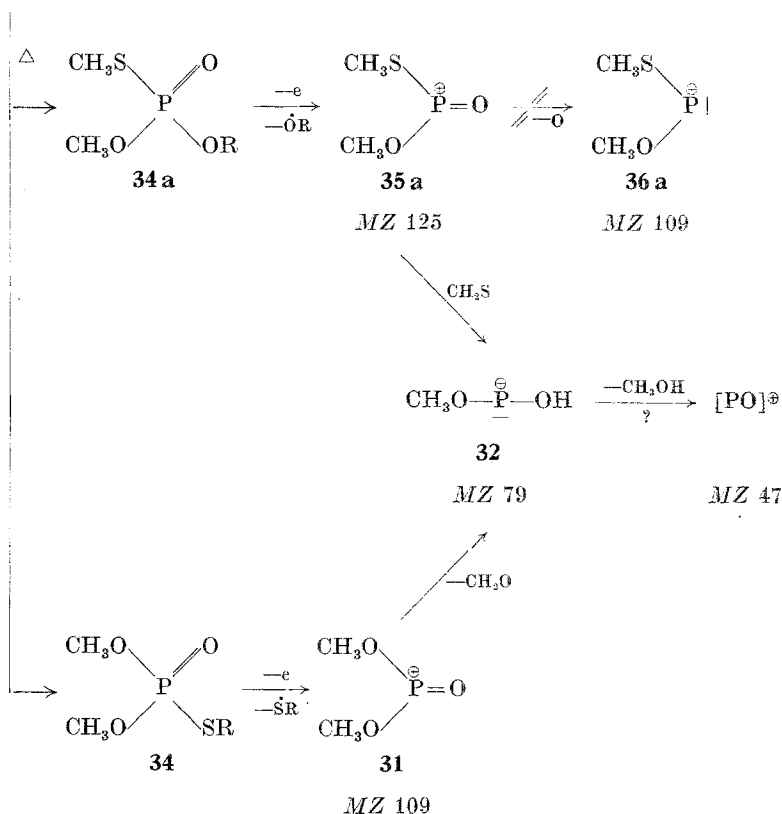
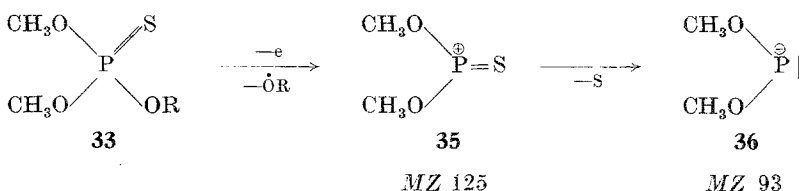
phatischem Bau hingegen erreichen sie häufig nur geringe Intensität. Regeln für das Auftreten von Spitzen, die für R typisch sind, lassen sich nicht aufstellen, doch ergaben unsere Untersuchungen, daß im allgemeinen bei Vorhandensein mehrerer Halogenatome in einem aliphatisch gebauten Rest R, sowie bei Gegenwart eines mit Nitrogruppen substituierten Aromaten, nur die für den Phosphoresterteil des Moleküls typischen Fragmente mit größerer Häufigkeit entstehen.

Von Estern des Strukturtypus 33 ist bekannt, daß sie, besonders bei erhöhter Temperatur, einer Isomerisierung unterliegen können, wobei aus dem Thionophosphorsäureester ein energieärmerer Thiolester (34 bzw. 34 a) gebildet wird<sup>5</sup>. Ähnliche Umlagerungen erfolgen auch im Massenspektrometer.

<sup>4</sup> H. Budzikiewicz und Z. Pelah, Mh. Chem. **96**, 1739 (1963).

<sup>5</sup> J. B. McPherson, jr. und G. A. Johnson, J. agric. Food Chem. **4**, 42 (1956). G. Schrader, „Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester“, S. 367, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

Den Fragmenten der *MZ* 125 kann daher neben der erwarteten Struktur **35** auch — als Folge einer vorhergegangenen Isomerisierung (**33** → **34 a**) die Struktur **35 a** zugeschrieben werden. Ebenso kann das Bruchstück der *MZ* 109 (**31**) ein Folgeprodukt einer solchen Isomerisierung (**33** → **34**) sein.



Der weitere Zerfall des Ions **35** (*MZ* 125) verläuft nicht analog dem schon besprochenen Abbau des Bruchstückes **31**: Die Formaldehyd-Eliminierung aus **35** ist zwar möglich, tritt aber gegenüber dem Verlust von Schwefel (oder vielleicht Methanol) — wodurch ein Ion der *MZ* 93 (**36**) entsteht — sehr zurück. Zusätzlich wird entweder ein dem  $\text{PO}^{\ominus}$  analoges Bruchstück  $[\text{PS}]^{\oplus}$  oder  $[\text{CH}_3\text{O}-\text{PH}]^{\oplus}$  der *MZ* 63 gebildet. Eine Entscheidung hierüber wäre nur durch Aufnahme eines hochaufgelösten Massenspektrums möglich.

Die Abbauprodukte **32** (*MZ* 79) und *MZ* 47 sind sowohl von **31** als auch von **35 a** her ableitbar und erlauben somit keine Rückschlüsse darauf, welcher der beiden Isomerisierungswege bevorzugt beschriftet wird.

Eine der Schwefelabspaltung aus **35** analoge Sauerstoffabspaltung, die von **35 a** zu **36 a** (*MZ* 109) führen müßte, wäre zwar formal denkbar, doch sind solche Prozesse bisher nur beim Abbau von N-Oxiden und aro

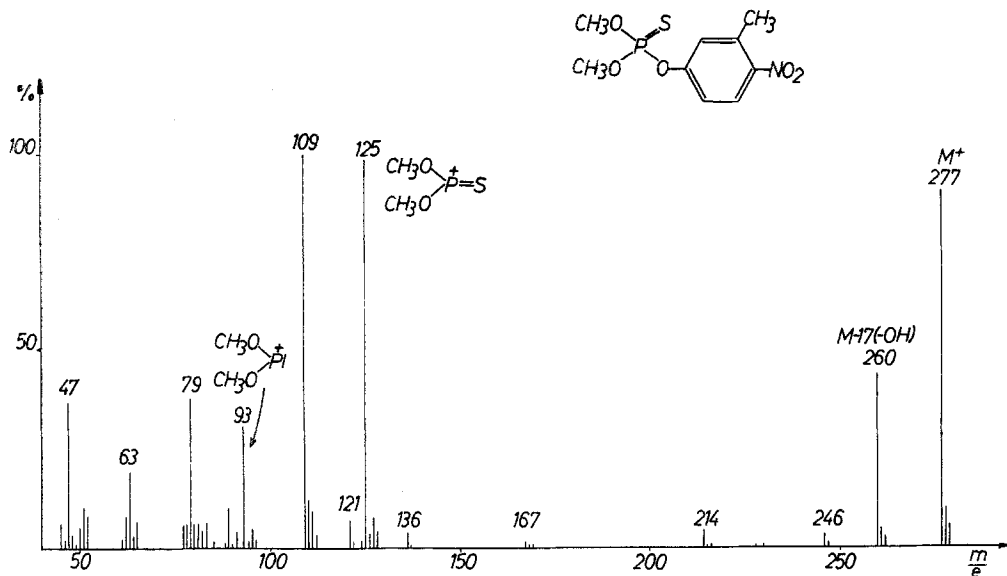


Abb. 9. Massenspektrum von Folithion (**37**)

matischen Nitroverbindungen, wenn andere Abbauewege nicht möglich sind, beobachtet worden<sup>6</sup>. Auch aus Spaltstücken von Arylalkylphosphonaten wird keine O-Abspaltung beobachtet<sup>4</sup>.

Es ist daher anzunehmen, daß die im Spektrum von Folithion (**37**) (Abb. 9) auftretende intensive Spitze bei *MZ* 109 durch das Bruchstück **31** — und nicht durch **36 a** — hervorgerufen wird, obwohl dies eine Isomerisierung **33** → **34** voraussetzt und eine solche bei Verbindungen, in denen R einen *aromatischen* Rest darstellt, als Folge thermischer Einwirkung noch nicht beobachtet wurde<sup>7</sup>. Im angeregten Zustand des Moleküls kann mit einer solchen Isomerisierung jedoch gerechnet werden, so daß die Erklärung für die Bildung des Bruchstückes der *MZ* 109 auf den oben angegebenen Weg (**34** → **31**) durchaus möglich erscheint. Eindeutig könnte diese Frage ebenfalls

<sup>6</sup> T. A. Bryce und J. R. Maxwell, Chem. Commun. **1965**, 206. J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, Ind. chim. belge **29**, 311 (1964).

<sup>7</sup> G. Schrader (l. c.<sup>5</sup>), S. 225 u. 242; G. Hilgetag und H. Teichmann, Angew. Chem. **77**, 1001 (1965).

erst durch Aufnahme eines Massenspektrums mit hoher Auflösung entschieden werden.

Wie das Folithion-Spektrum weiters zeigt, fehlen — wie bereits erwähnt — selbst bei aromatischem Charakter des Restes R oft die für diesen Molekülteil charakteristischen Bruchstücke, dagegen sind die

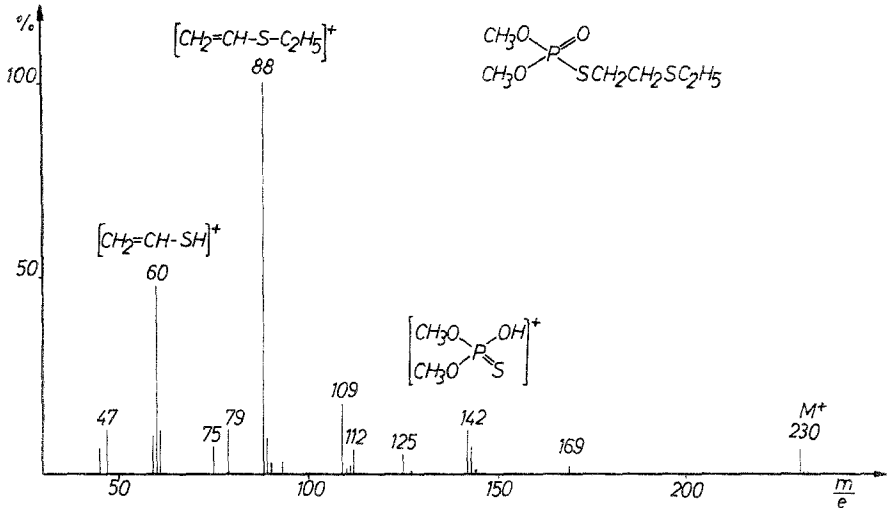
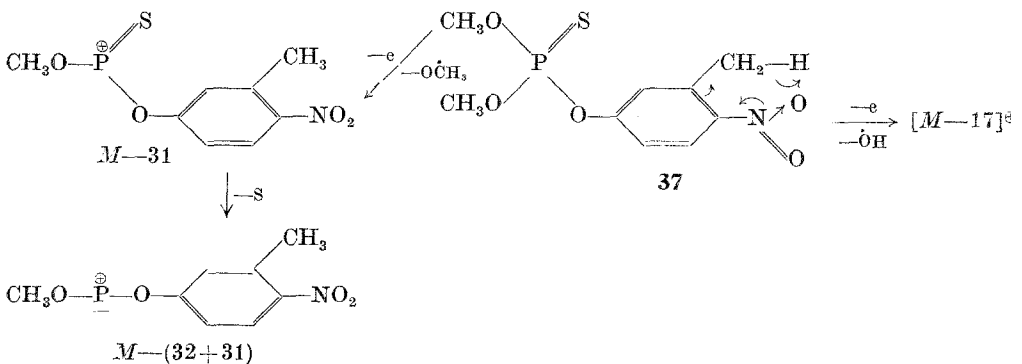


Abb. 10. Massenspektrum von Metasystox (I) (38)

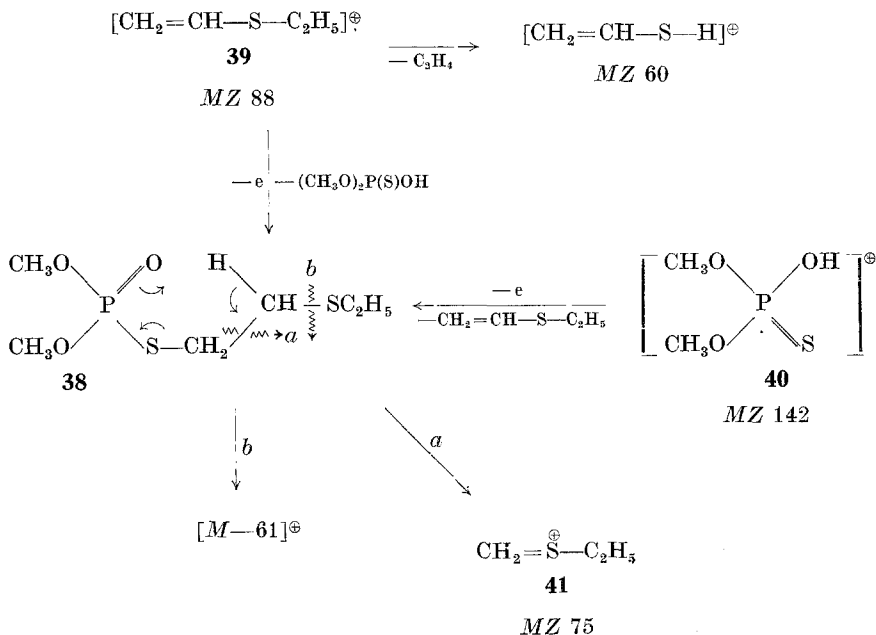
Molekülionen meist von großer Intensität. Spitzen bei  $M-31$  und  $M-(31+32)$  deuten an, daß die an das Phosphoratom gebundene Methoxygruppe und danach auch ein Schwefelatom leicht eliminierbar sind.

Im Falle des Folithions tritt auch eine  $M-17$ -Spitze mit großer Häufigkeit auf. Dieses ungewöhnliche Spaltstück verdankt sein Entstehen offenbar einem massenspektrometrischen „o-Effekt“<sup>8</sup>:



<sup>8</sup> G. Spitteller, *Mh. Chem.* **92**, 1147 (1961).

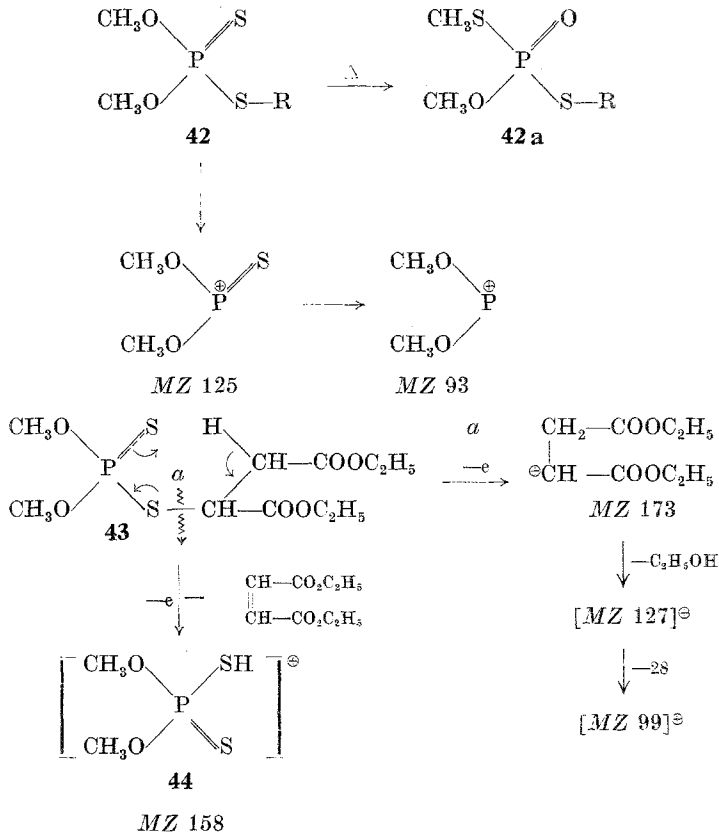
Phosphoratome enthaltende Bruchstücke werden im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen nur in bescheidener Menge gebildet, wenn durch geeigneten Bau des Restes R der Ablauf einer McLafferty-Umlagerung möglich wird: So zerfällt z. B. Metasystox (i) (**38**) zu einem Fragment der *MZ* 88 (**39**), das durch Äthylen-Eliminierung zu einem Ion der *MZ* 60 weiter gespalten wird (Abb. 10). Das zu dem Umlagerungsbruchstück **39** korrespondierende, Phosphor enthaltende Ion **40** entsteht demgegenüber nur in geringer Menge, ebenso wie die anderen Phosphoresterbruchstücke der *MZ* 125, 109, 79 und 47. Weitere Hinweise über die Struktur der Seitenkette lassen sich aus den Ionen der *MZ* 75 (**41**) und *M*-61 ( $-\dot{S}C_2H_5$ ) erhalten:



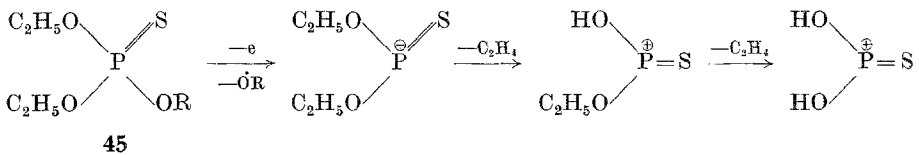
Verbindungen vom Typus **42** liefern zunächst als Haupt-spaltungsprodukte die Bruchstücke der *MZ* 125 (**35**), 93 (**36**) und 63. Die zu **42 a** führende Isomerisierungsreaktion läßt das schon bekannte Bruchstück **35 a** (*MZ* 125) und im weiteren Verlauf seine Abbauprodukte **32** (*MZ* 79) und *MZ* 47 erwarten.

Ein Beispiel für den Abbau einer derartigen Verbindung gibt das Massenspektrum von Malathion (**43**) (Abb. 11). Neben den typischen Phosphorspaltstücken der *MZ* 125, 93, 79, 63 und 47 erfolgt bevorzugt ein Bruch der Bindung *a*, wodurch das Ion der *MZ* 173 entsteht, das seinerseits unter Eliminierung von Äthanol und CO oder Äthylen weiterzerfällt.

Die Bildung des Fragmentes der *MZ* 158 (**44**) ist als McLafferty-Umlagerung zu deuten.



Das Spaltungsbild wird wesentlich komplexer, wenn die Methoxygruppen durch andere Alkoxyreste ersetzt werden, weil nun zusätzliche Spaltstücke durch schrittweise Eliminierung von Olefinmolekülen auftreten können:



Phosphorsäureester des Strukturtypus **45** sind daher häufig durch eine Vielzahl von Spitzen gekennzeichnet.

Der Zerfall der übrigen untersuchten Phosphorsäureester verläuft im wesentlichen ähnlich den besprochenen Verbindungstypen, doch treten gelegentlich relativ große Unterschiede bei den Abbaureaktionen ein, so daß

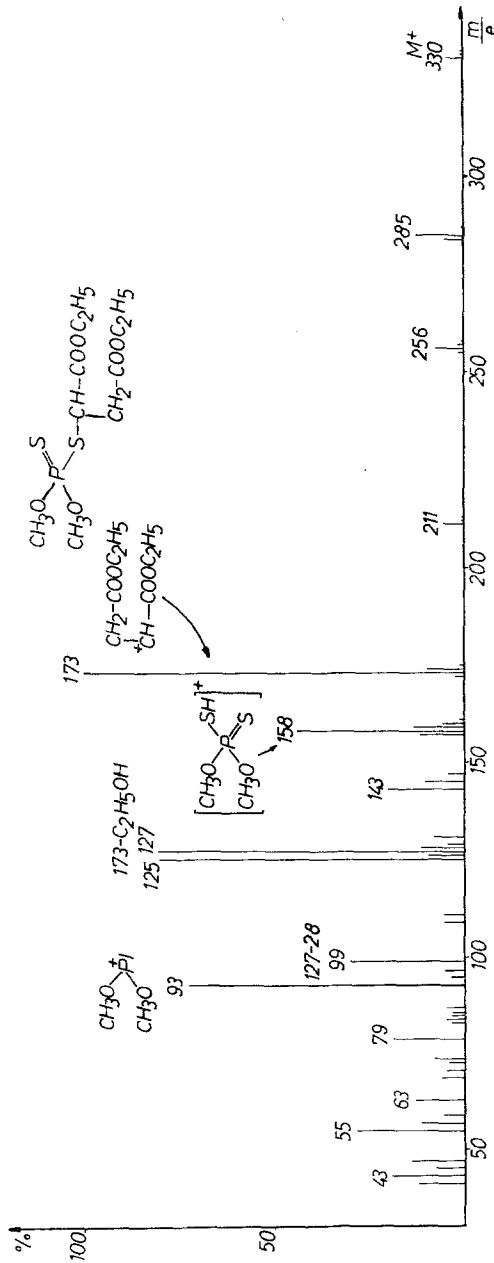


Abb. 11. Massenspektrum von Malathion (43)

sich im allgemeinen sagen läßt, daß Phosphorsäureester wegen der sehr verschiedenen Art der Bruchstückbildung massenspektrometrisch nicht so einfach

identifizierbar sind, wie die vorher besprochenen Phenoxy-carbonsäure-, Diaminotriazin- und Diphenylmethan-Derivate.

Die Massenspektren wurden mit einem ATLAS-Gerät CH-4 aufgenommen, wobei schmelzpunkt-reine Wirkstoffe zur Untersuchung gelangten, ausgenommen die flüssigen Phosphorsäureester: Dichlorphos (94%); Folithion (96%); Metasystox (i) (Kugelrohr-Destillat; 120—140° Luftbad/20 Torr); Malathion (99,5%). Bei den übrigen Phosphorsäureestern lag der Reinheitsgrad ebenfalls zwischen 90 und 100%.

Dem Direktor der Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien, Herrn Hofrat Prof. Dr. *F. Beran* dankt *J. Jörg* für das besondere Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken *G. Spiteller* und *Raymond Houriet* für die Unterstützung der Arbeit durch die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Für die Überlassung von Wirkstoffen sei an dieser Stelle Herrn Dr. *J. A. Guth*, Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien, sowie den Firmen American Cyanamid Co., Bayer (Leverkusen), Ciba (Basel), Geigy (Basel), Österr. Stickstoffwerke (Linz), Sandoz (Basel) und Werfft-Chemie (Wien) gedankt.