

# Klärung massenspektrometrischer Zerfallsmechanismen durch Verwendung kalter Ionenquellen und von Elektronen niedriger Energie, 1. Mitt.:

Aliphatische Ester

Von

**G. Spitteller, Margot Spitteller-Friedmann und R. Houriet**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 17. November 1965)*

Die Massenspektren der Methylester höhermolekularer geradkettiger Fettsäuren sind durch das Auftreten von  $[(\text{CH}_2)_n\text{-COOCH}_3]^{\oplus}$ -Ionen, von denen solche, für die  $n = 2, 6, 10$  usw. ist, durch ihre besonders hohe Intensität auffallen, gekennzeichnet. Um den Bildungsmechanismus dieser Fragmente zu klären, wandten wir die kürzlich zum Abfangen massenspektrometrischer Zwischenabbauprodukte verwendete Methode der Aufnahme von Spektren mit niedriger Elektronenenergie unter Verwendung kalter Ionenquellen an. Hierbei stellte sich heraus, daß die Bildung der zur Diskussion stehenden Spaltstücke im Zuge von — verschieden große Energiemengen beanspruchenden — Umlagerungsreaktionen aus dem gemeinsamen Zwischenprodukt II deutbar ist.

Widersprüche bei der theoretischen Deutung von Massenspektren können vermieden werden, wenn im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen angenommen wird, daß der Ionisation eines Moleküls im Massenspektrometer seine Anregung vorausgeht, so daß nicht jedes beliebige Elektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit eliminierbar ist, sondern die Ionisation am ehesten dort erfolgt, wo dies den geringsten Energiebetrag erfordert<sup>1</sup>. Da die Abspaltung eines  $p$ -Elektrons im allgemeinen energetisch begünstigter ist als die eines Elektrons aus einer  $\sigma$ -Bindung, entstehen positive Ladungszentren bevorzugt, aber keineswegs ausschließlich, an Heteroatomen. Eine häufig beobachtete Ausnahme von dieser Regel ist die Ionisierung mancher Hydroxysterioide und Alkyl-

<sup>1</sup> G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, Ann. Chem. 1966, im Druck.

halogenide, da in solchen Verbindungen der zur Entfernung eines Elektrons aus einer  $\sigma$ -Bindung erforderliche Energiebetrag geringer sein kann als der, der für die Abspaltung eines ungebundenen  $p$ -Elektrons von einem Heteroatom benötigt wird, so daß dann die Bildung von Carbenium- gegenüber Oniumionen in den Vordergrund tritt.

Je nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen dem angreifenden Elektron und den Elektronen in den Orbitalen des angegriffenen Moleküls entstehen Molekülionen verschieden großer überschüssiger Anregungsenergie:

Wenn die Zahl der Molekülionen gegen ihre Anregungsenergie aufgetragen wird, so erhält man eine Art *Maxwellsche* Energieverteilungskurve<sup>1</sup>. Daraus läßt sich erkennen, daß um so mehr Molekülionen im Zuge eines bestimmten Spaltprozesses zerfallen können, je geringer der dazu nötige Energieaufwand ist. Je höher der für eine massenspektrometrische Abbaureaktion erforderliche Energiebetrag ist, um so weniger ist der Prozeß „begünstigt“, weil nur eine immer kleiner werdende Zahl von Molekülionen die hierfür notwendige Spaltungsenergie aufbringen kann.

Es war demnach zu erwarten, daß durch Änderung der Durchschnitts-anregungsenergie der Molekülionen zwar keine Beeinflussung bezüglich der Art der entstehenden Abbauprodukte, wohl aber eine Änderung in ihren Mengenverhältnissen möglich sein sollte. Eine derartige Änderung der Durchschnitts-anregungsenergie scheint in einfacher Weise durch eine Verringerung der Elektronenenergie erreichbar zu sein.

Spektren, die mit Elektronen niedriger Energie aufgenommen wurden, haben sich bereits oftmals bei der Untersuchung von Gemischen homologer aromatischer oder heterocyclischer Verbindungen bewährt, weil bei genügend niedriger Elektronenenergie schließlich nur noch die Spitzen der Molekülionen erkennbar sind und somit die Molgewichte der im Gemisch erhaltenen Verbindungen einfach bestimmt werden können<sup>2-4</sup>. Schlußfolgerungen, die sich aus der Änderung des Verhältnisses der Menge der Bruchstücke ergeben, wurden hingegen unseres Wissens bisher noch nicht gezogen.

Da die Bildung von Bruchstücken aus Molekülionen von Aromaten besonders viel Energie erfordert und daher kleine Differenzen in der für die Bruchstückbildung nötigen Energie nur wenig Einfluß auf das Spaltbild haben, schienen uns aliphatische Verbindungen für derartige Untersuchungen besser geeignet zu sein.

Wie das spärlich vorliegende Untersuchungsmaterial der bei niedrigen Elektronenenergien aufgenommenen Spektren aliphatischer Verbindun-

<sup>2</sup> *F. H. Fields* und *S. H. Hastings*, *Analyt. Chem.* **28**, 1248 (1956).

<sup>3</sup> *H. E. Lumpkin*, *Analyt. Chem.* **30**, 321 (1958).

<sup>4</sup> *G. L. Kearns*, *N. Maranovski* und *G. F. Crable*, *Analyt. Chem.* **31**, 1666 (1959).

gen zeigt, nimmt die Intensität der Molekülionen im Verhältnis zu den Bruchstücken im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen häufig ab<sup>5, 6</sup>, so daß derartige Spektren bisher nicht einmal zur Untersuchung von Gemischen verwendet werden konnten.

Diese zunächst unerwartete Erscheinung ist so zu erklären, daß wegen der geringen, zur Spaltung aliphatischer Molekülionen erforderlichen Energie bereits die thermische Anregung vieler Molekülionen zur Bruchstückbildung ausreicht<sup>7</sup>. Daher dürfen thermische Einflüsse bei der Deutung von Spektren nicht mehr vernachlässigt werden. Da nun bei der Aufnahme von Spektren mit niederer Elektronenenergie zur Erhöhung der Ionenausbeuten die Elektronenstromdichte durch eine Verstärkung der Kathodenheizleistung gesteigert wird und damit auch eine Erhöhung der Ionenquellentemperatur verbunden ist, erfahren die Moleküle vor ihrer Ionisation durch Stöße an die heißen Ionenquellenwände eine stärkere Anregung als bei der Aufnahme unter sonst üblichen Bedingungen, so daß sie zufolge größerer Anregung leichter in Bruchstücke gespalten werden.

Aussagen über den Ablauf von Spaltungsreaktionen aus einer Änderung des Ionenverhältnisses sind daher nur möglich, wenn dieser thermischen Anregung der Moleküle Rechnung getragen wird. Ihre zumindest teilweise Ausschaltung gelingt durch Spektrenaufnahmen mit kalten Ionenquellen<sup>7</sup>. Wie durch Vergleich der bei höheren und niedrigeren Elektronenenergien aufgenommenen Spektren gesättigter Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurde, können auf diese Weise tatsächlich massenspektrometrische Zwischenabbauprodukte abgefangen werden und Hinweise über den Energiebedarf und den Mechanismus einzelner Abbauschritte erhalten werden<sup>1</sup>.

Wir haben dieses Verfahren jetzt zur Deutung der Bildung einiger Hauptspaltstücke, die aus Derivaten geradkettiger gesättigter Säurederivate und aus Ketonen entstehen, verwendet:

Das Hauptbruchstück des massenspektrometrischen Abbaues von Methylestern<sup>8</sup> ist ein Ion der *MZ* 74, das durch eine *McLafferty*-Umlagerung gebildet wird<sup>9</sup>. Daneben entstehen in beträchtlicher Menge Bruchstücke der *MZ* 87, 101, 129 usw., deren Bildung hauptsächlich

<sup>5</sup> *N. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen und E. Stenhagen, Arkiv Kemi* **18**, 393 (1961).

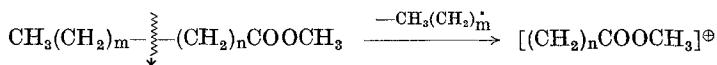
<sup>6</sup> *K. Biemann* in „Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications“, S. 274; New York 1962.

<sup>7</sup> *M. Spiteller-Friedmann, S. H. Eggers und G. Spiteller, Mh. Chem.* **95**, 1740 (1964).

<sup>8</sup> *R. Ryhage und E. Stenhagen, Arkiv Kemi* **13**, 523 (1959).

<sup>9</sup> *F. W. McLafferty, Appl. Spectroscopy* **11**, 148 (1957).

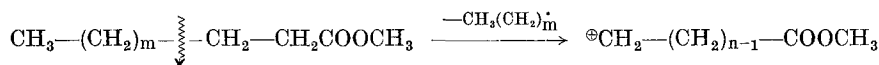
durch einfache Spaltung einer C—C-Bindung gedeutet wurde<sup>8</sup>:



Analoge Fragmente entstehen beim Zerfall auch anderer langkettiger gesättigter Säurederivate und — zumindest teilweise — aus Ketonen.

Für die Massenspektren der Methylester sind periodische, einer Differenz von 4 CH<sub>2</sub>-Gruppen entsprechende Intensitätsmaxima bei den *MZ* 87, 87 + 1 × 56, 87 + 2 × 56 usw., denen Spaltstücke der Bruttoformel [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>, [(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOCH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>, [(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOCH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> usw. zugeordnet werden können, typisch. Ihre bevorzugte Bildung wurde durch die Annahme einer Art Helixstruktur der Alkylkette im Dampfzustand zu erklären versucht<sup>10</sup>.

Durch einfachen Bindungsbruch entstehende [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOCH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>-Fragmente müßten im Moment der Bildung das positive Ladungszentrum an einem sehr wenig stabilen primären Kohlenstoffatom haben:



Die Bildung derartiger Primärsplaltprodukte ist theoretisch nicht verständlich, da sie nur im Zuge energetisch wenig begünstigter Abbaureaktionen erfolgen könnte. Wie nachgewiesen wurde, wird die einfache Spaltungsreaktion nur vorgetäuscht, in Tatsache müssen aber viel komplexere Vorgänge zur Bildung der [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOCH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> Fragmente führen.

Wie schon *Stenhagen* und *Ryhage* bei der Aufnahme der Spektren deuterierter Verbindungen fanden<sup>5</sup>, geht der Bildung des Ions der *MZ* 87 eine Wasserstoffumlagerung, an der je ein H-Atom in Stellung 2 sowie 5 oder 6 beteiligt ist, voraus. Dies wurde als Austauschreaktion eines 2-ständigen mit einem 5- oder 6-ständigen Wasserstoffatom interpretiert. Für eine derartige Austauschreaktion lassen sich keine energetischen Argumente finden, denn unter der Annahme einer bloßen Wasserstoffverschiebung entsteht ein dem Ausgangsmolekülion völlig gleichgebauten Ion, so daß darin nicht die treibende Kraft für die Wasserstoffverschiebung liegen kann. Es erscheint ferner unverständlich, daß eine relativ spezifische Wasserstoffverschiebung zwischen zwei gesättigten Kohlenstoffatomen, die von einem Elektronenoktett umgeben sind, stattfinden soll. Nach unseren heutigen Erfahrungen erfolgt eine Wasserstoffverschiebung nämlich nur, wenn

1. durch die Anwesenheit eines Heteroatoms mit freien Elektronenpaaren oder einer Doppelbindung und einer dazu  $\gamma$ - bzw  $\delta$ -ständigen X—H-Gruppe die Voraussetzungen für den Ablauf einer *McLafferty*-

<sup>10</sup> *R. Ryhage* und *E. Stenhagen*, *J. Lipid Res.* **1**, 361 (1960).

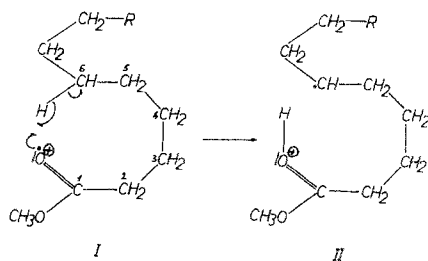
Umlagerung gegeben sind. Derartige Umlagerungen erfolgen ausschließlich über einen 6-zentrischen Übergangszustand, völlig unabhängig vom Sitz eines Ladungs- oder radikalischen Zentrums, lediglich durch die Anregung des Moleküls hervorgerufen;

2. wenn an einem Atom im Zuge einer elektronenstoß-induzierten Reaktion ein radikalisches Zentrum entstanden ist. Derartige Umlagerungen verlaufen über sterisch begünstigte, meist 5-, 6- und 7-gliedrige Übergangszustände, und sind daher nicht so spezifisch wie die *McLafferty*-Umlagerung.

Als 3. Möglichkeit muß in einigen Fällen eine Hydridverschiebung zu einem positiven Ladungszentrum in Betracht gezogen werden.

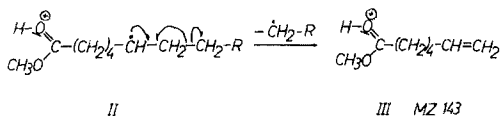
Da keine der genannten Bedingungen bei einem Wasserstoffaustausch zwischen zwei C-Atomen mit  $sp^3$ -Charakter erfüllt sind, schien uns eine Betrachtung der Untersuchungen von *Ryhage* und *Stenhagen* im Lichte dieser Erfahrungen angebracht.

Da die relativ spezifische Umlagerung von je einem Wasserstoffatom in jeder Richtung nach unserer Ansicht nur durch energetische Faktoren bedingt werden kann, schlossen wir, daß tatsächlich keine Austauschreaktion stattfindet, sondern daß im ersten Reaktionsschritt der Wasserstoff aus der Position 6 (oder 5) zunächst an *das* Atom wandert, das bei der Ionisation zum Sitz des positiven Ladungszentrums wird. Hierfür kamen nur die beiden Sauerstoffatome, die als einzige freie *p*-Elektronen besitzen, in Frage. Da analoge Umlagerungsbruchstücke auch aus Ketonen entstehen, ließ sich der Sitz des für diese Reaktion in Frage kommenden Ladungszentrums am Carbonylkohlenstoffatom lokalisieren:

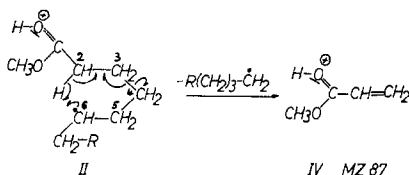


Aus dem Molekülion aliphatischer Methylester (I) sollte demnach durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms von der Stellung 6 (oder 5) an das positiv geladene Carbonylsauerstoffatom ein Radikalkation der Struktur II entstehen, dessen weiterer Zerfall in drei Hauptrichtungen möglich erscheint:

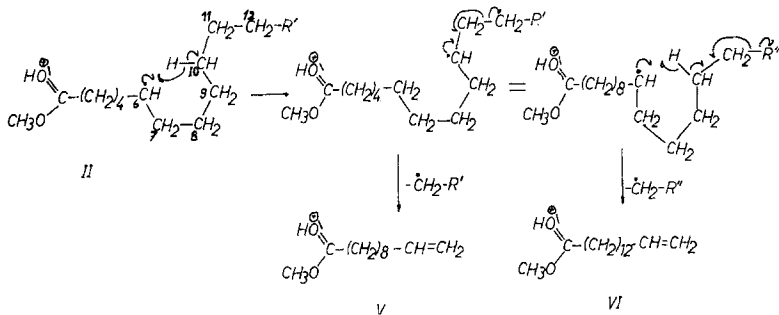
1. durch Spaltung der die C-Atome 7 und 8 verknüpfenden Bindung unter Bildung des Fragmentes der *MZ* 143 (III):



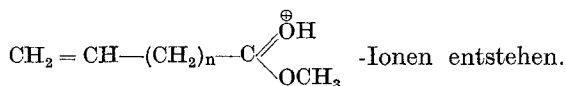
2. durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms aus der Stellung 2 nach 6 und nachfolgende Spaltung der Bindung zwischen C-3 und C-4 unter Bildung des Ions der *MZ* 87 (IV):



3. durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms aus der Stellung 10 mit nachfolgendem Bruch der Bindung zwischen C-11 und C-12 zum Ion V oder unter neuerlichem radikalischen Wasserstofftransfer und nachfolgender Spaltung zu VI.



Da die radikalisch verlaufenden Wasserstoffumlagerungsreaktionen zwar bevorzugt über 6-gliedrige Zwischenzustände ablaufen, daneben aber auch 5- und 7-gliedrige<sup>11, 12</sup> eine Rolle spielen, sollten in geringerer Ausbeute auch andere



<sup>11</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in „Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds“ Holden Day, San Francisco 1964, S. 11.

<sup>12</sup> G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, Angew. Chem. 77, 393 (1965); Internat. Edit. 4, 383 (1965).

Die Beobachtung von *Ryhage*<sup>5</sup> und *Stenhagen*, daß die Umlagerungsreaktionen nicht völlig spezifisch verlaufen, findet eine einfache Erklärung darin, daß in den verschiedenen radikalischen Zwischenprodukten bei genügend großer Anregungsenergie auch eine

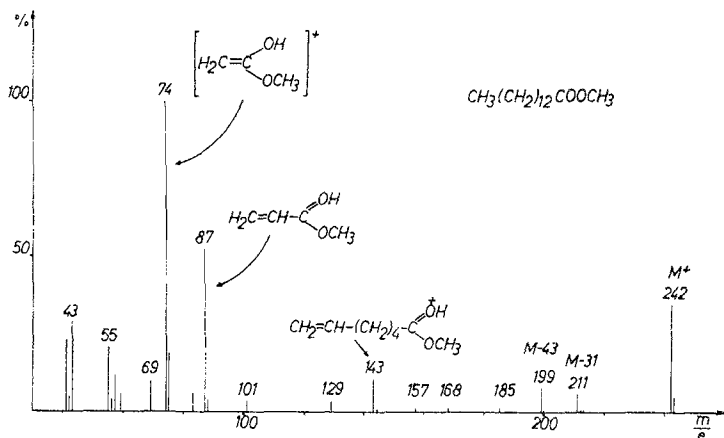


Abb. 1a. Massenspektrum des Myristicinsäuremethylesters. Atlas CH 4 Gerät, 70 eV, TO 4-Ionenquelle, Ionenquellentemperatur 50°

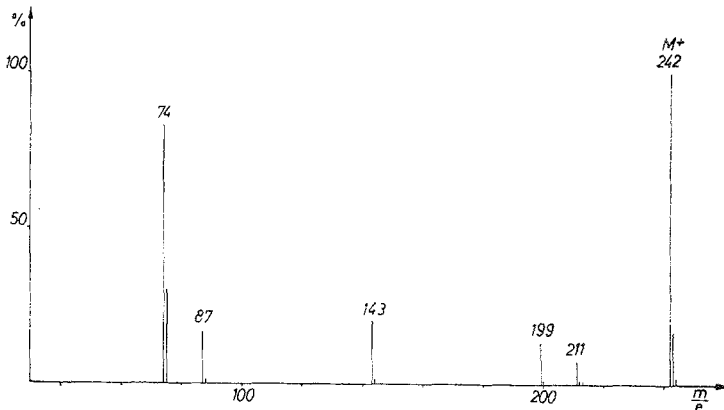


Abb. 1b. Spektrum derselben Verbindung, bei einer Elektronenenergie von 13 eV aufgenommen

rückläufige H-Verschiebung möglich erscheint (etwa in II durch Wanderung eines H-Atoms aus der Stellung 2 an die radikalische Stelle am C-6, Wanderung eines H-Atoms aus der Stellung 5, 6 oder 7 an die dadurch entstandene Radikalstelle am C-2 usw.).

Nur das Abbauprodukt III ( $MZ$  143) entsteht durch eine einfache Wasserstoffverschiebung, während die anderen Ionen, z. B. IV und V, im Zuge einer doppelten oder mehrfachen Wasserstoffverschiebung gebildet werden. Da allen diesen Ionen III, IV und V das gleiche Zwischenprodukt

II zugrundeliegt, muß notwendigerweise die unter doppelter oder mehrfacher Wasserstoffverschiebung verlaufende Umlagerung zu IV und V mehr Energie beanspruchen als jene, die zu III führt. Es war daher zu erwarten, daß bei einer Verminderung der Anregungsenergie der Moleküle die dem Ion III entsprechende Spitze im Vergleich zu der der *MZ* 87 anwachsen sollte, wenn der postulierte Mechanismus richtig war.

Der Nachweis hierfür konnte durch Vergleich der bei 70 und 13 eV und einer Ionenquellentemperatur von 50° aufgenommenen Massenspektren des Myristicinsäuremethylesters erbracht werden (Abb. 1a und 1b): Erwartungsgemäß ist in dem Spektrum, das mit niedrigerer Elektronenenergie aufgenommen wurde (Abb. 1b), die Intensität des Ions der *MZ* 87 gegenüber dem der *MZ* 143 stark abgefallen.

Die Fragmente bei *M*—29 und *M*—43, die formal ebenfalls  $[(\text{CH}_2)\text{COOCH}_3]^{\oplus}$ -Ionen entsprechen, entstehen, wie schon früher gezeigt wurde<sup>5, 13–15</sup>, durch Eliminierung der C-Atome 2 und 3 bzw. 2, 3 und 4. Für ihre Bildung wurde bereits ein Mechanismus vorgeschlagen<sup>11</sup>. Da sie nicht über das Zwischenprodukt II entstehen, dürfen auch die relativ großen Intensitätswerte der ihnen entsprechenden Spitzen bei der Beurteilung der Bildungsweise der übrigen  $[(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3]^{\oplus}$ -Ionen nicht berücksichtigt werden.

Interessanterweise steigt auch die Intensität des Ions der *MZ* 75, das offenbar durch Verschiebung von 2 Wasserstoffen zur Carbomethoxygruppe gebildet wird<sup>15</sup>, mit fallender Elektronenenergie gegenüber dem Ion der *MZ* 74 an.

Wir erklären dies dahingehend, daß in einem an einem Sauerstoffatom der Carbomethoxygruppe ionisierten Molekülion durch Wanderung eines Wasserstoffatoms aus der Stellung 5 an die Radikalstelle am Sauerstoff unter gleichzeitiger oder nachfolgender *McLafferty*-Umlagerung ein stabiles Allylradikal eliminiert wird. Endgültige Aussagen hierüber können wir allerdings nicht machen, da uns keine entsprechend deuterierten Verbindungen zur Verfügung standen.

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

<sup>13</sup> R. Ryhage und E. Stenhagen, *Arkiv Kemi* **15**, 291 (1960).

<sup>14</sup> R. Ryhage und E. Stenhagen, *Arkiv Kemi* **15**, 333 (1960).

<sup>15</sup> R. Ryhage und E. Stenhagen in „Mass Spectrometry of Organic Ions“, F. W. MacLafferty ed., New York 1963, S. 399.