

## Massenaufgelöste Übergangssignale der Ionen $C_3H_5O^+$ und $C_4H_7O^+$

Von

**Peter Krenmayr**

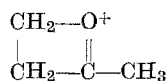
Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien,  
Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. April 1975)

*Mass-Resolved Metastable Peaks of the Ions  $C_3H_5O^+$  and  $C_4H_7O^+$*

Abundance ratios of  $C_2H_4$  and CO loss ( $CH_4$  and O loss) in the field-free region of a mass spectrometer have been determined by mass resolution of metastable peaks. Using the method of *Shannon* and *McLafferty* the abundance ratios have been applied to characterize the structure of metastable ions.  $C_3H_5O^+$  ions from 10 compounds and  $C_4H_7O^+$  ions from 14 compounds have been examined. In the case of  $C_3H_5O^+$ , three types of structurally different isomers are present.  $C_4H_7O^+$  ions represent a not equilibrating mixture of different structures in some cases. From examination of 2-pentanone-1,1,1,3,3-*d*<sub>5</sub>, metastable  $C_4H_7O^+$  ions from 2-pentanone have been shown to consist of two structurally distinct types of ions which are assumed to be



and butyryl ion.

Die Messung von Übergangssignalen (metastabilen Peaks) ist ein wichtiges Hilfsmittel, um Zerfallsmechanismen und Strukturen organischer Ionen im Massenspektrometer zu untersuchen. Das Intensitätsverhältnis der Übergangssignale erlaubt vielfach Aussagen darüber, ob zwei Ionen derselben Summenformel, die aus verschiedenen Verbindungen entstanden sind, dieselbe Struktur besitzen oder nicht<sup>1</sup>. In manchen Fällen kann eine bestimmte Ionensorte in der feldfreien Zone zwei verschiedene Zerfallsreaktionen durchlaufen, die zu Produkt-Ionen mit der gleichen Massenzahl führen. Ein Beispiel ist die Abspaltung eines Neutralteilchens mit der Masse 16, das entweder ein Methanmolekül oder ein Sauerstoffatom sein kann. Auch wenn beide

Zerfälle gleichzeitig auftreten, erhält man unter den Bedingungen, die gewöhnlich bei der Messung metastabiler Übergänge herrschen, nur ein einziges Übergangssignal.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine einfache Methode angewandt, um metastabile Übergänge, die zu Produkt-Ionen mit der gleichen Massenzahl führen, voneinander zu unterscheiden. Die Übergangssignale wurden in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung registriert (*Bar-*

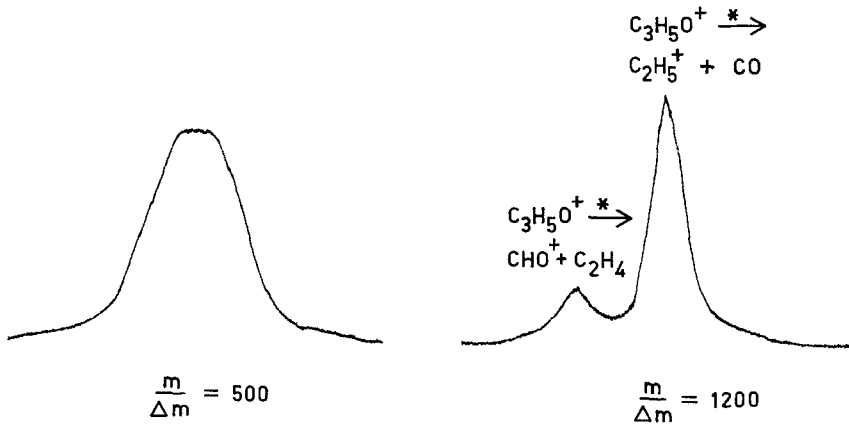


Abb. 1. Massenauflösung des Übergangssignales  $57 \xrightarrow{*} 29$  für 3-Buten-2-ol

$\left( \frac{m}{\Delta m} \text{: Auflösung nach der 10\% Tal-Definition} \right)$

*ber—Elliott-Technik*<sup>2)</sup>). Die Massenauflösung wurde so eingestellt, daß die Tochter-Ionen mit der gleichen Massenzahl getrennt registriert werden konnten. Bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung erschien am Oszillographenschirm das Übergangssignal genau an der Stelle, an der sich vorher das entsprechende Tochter-Ion befunden hatte. Auf diese Weise konnte entschieden werden, welche Zerfallsreaktion vorliegt. Traten zwei Reaktionen gleichzeitig auf, so konnten ihre relativen Häufigkeiten aus den Intensitäten der Übergangssignale ermittelt werden.

Als Beispiel zeigt Abb. 1 das Übergangssignal  $57 \xrightarrow{*} 29$  für 3-Buten-2-ol. Das Signal wurde einmal bei offenen Spalten und das andere Mal bei erhöhtem Auflösungsvermögen aufgezeichnet. Dabei zeigt sich deutlich, daß der Übergang aus einer intensiven CO-Abspaltung und einer schwächeren  $C_2H_4$ -Abspaltung besteht.

Das Intensitätsverhältnis zweier Übergangssignale kann bei Anwendung der *Barber—Elliott-Technik* gewöhnlich nur sehr ungenau bestimmt werden, weil jeder Übergang bei einer anderen Beschleuni-

gungsspannung gemessen wird. Dieser Nachteil fällt bei dem eben beschriebenen Verfahren weg. Die Beschleunigungsspannung ist für beide Übergänge praktisch gleich und damit herrschen auch die gleichen Fokussierungsbedingungen in der Ionenquelle.

In der vorliegenden Arbeit werden die Zerfälle metastabiler  $C_3H_5O^+$ - und  $C_4H_7O^+$ -Ionen untersucht. In beiden Fällen sind Übergangssignale vorhanden, die durch Erhöhen der Massenauflösung aufgespalten werden können.

#### $C_3H_5O^+$ -Ion ( $m/e$ 57)

*Mead* und *Williams*<sup>3</sup> untersuchten die metastabilen Zerfälle der  $C_3H_5O^+$ -Ionen aus fünf verschiedenen Verbindungen. Sie fanden, daß die Abspaltung von 28 Masseneinheiten den intensivsten Übergang bildet. Durch Markieren mit Deuterium konnten sie nachweisen, daß in einem Fall nur CO abgespalten wird, in den vier anderen Fällen dagegen sowohl CO als auch  $C_2H_4$ . Auch in bezug auf den Übergang  $57 \rightarrow 41$  unterschied sich die erste Verbindung (Propionsäuremethylester) von den vier übrigen (3-Buten-2-ol, Äthyl-vinyl-äther, Oxetan und 2-Methyl-oxiran). *Mead* und *Williams* zogen daraus den Schluß:  $C_3H_5O^+$ -Ionen aus Propionsäure-methylester besitzen die Propionyl-Struktur,  $C_3H_5O^+$ -Ionen aus den vier anderen Verbindungen hingegen isomerisieren sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone zu einer gemeinsamen Struktur (Mischung von Strukturen), die sich von der Propionyl-Struktur unterscheidet.

In der vorliegenden Arbeit wurden metastabile  $C_3H_5O^+$ -Ionen sowohl aus den fünf genannten als auch aus fünf weiteren Verbindungen untersucht. Unter den Verbindungen befanden sich Alkohole, lineare und cyclische Äther, ein Ester, ein Aldehyd und ein Keton. In Tab. 1 sind die formalen Strukturen des Ions  $C_3H_5O^+$  angegeben; damit sind diejenigen Strukturen gemeint, die man sich durch einfachen Bindungsbruch (ohne Umlagerung) entstanden denken kann. Durch Massenauflösung des Übergangssignales  $57 \rightarrow 29$  wurde das Verhältnis von  $C_2H_4$ -Abspaltung zu CO-Abspaltung ermittelt. Wie die Ergebnisse zeigen, können deutlich drei Arten von Ionen unterschieden werden (Tab. 1). Aus den Verbindungen 1 und 2 entsteht das Propionyl-Ion, das ausschließlich CO verliert.  $C_3H_5O^+$ -Ionen, die aus den Verbindungen 3 bis 9 gebildet werden, lagern sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone zu einer gemeinsamen Struktur (Mischung von Strukturen) um. Das  $C_3H_5O^+$ -Ion aus Äthyl-vinyl-äther schließlich unterscheidet sich von allen vorher genannten Ionen durch die wesentlich häufigere  $C_2H_4$ -Abspaltung.

Um den Einfluß der Energieverteilung abschätzen zu können, wurde in den Fällen, in denen das Übergangssignal genügend intensiv war, das

Verhältnis von  $C_2H_4$ - und  $CO$ -Abspaltung bei verminderter Elektronenbeschleunigungsspannung gemessen. Das Intensitätsverhältnis war von dieser Spannung nur wenig abhängig (Beispiel in Abb. 2). Die Unterschiede,

Tabelle 1. *Metastabile Übergänge des Ions  $C_3H_5O^+$* 

Nr.	Ausgangs- verbindung	Formale Struktur des Ions $C_3H_5O^+$	$(C_3H_5O^+ - C_2H_4) :$ $(C_3H_5O^+ - CO)$	$(C_3H_5O^+ - O)^*$
1	Propionsäure- methylester	$CH_3CH_2C \equiv O^+$	0 : 100	
2	3-Hexanon	$CH_3CH_2C \equiv O^+$	0 : 100	
3	2-Buten-1-ol	$\begin{array}{c} OH \overline{\Gamma}^+ \\   \\ \dot{C}H = CH - CH_2 \end{array}$	19 : 81	1%
4	3-Buten-2-ol	$\begin{array}{c} +OH \\    \\ CH_2 = CH - CH \end{array}$	15 : 85	1%
5	2-Methyl-2- propen-1-ol	$\begin{array}{c} OH \overline{\Gamma}^+ \\   \\ CH_2 = \dot{C}CH_2 \end{array}$	18 : 82	1%
6	2-Methyl- oxiran	$\begin{array}{c} O^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 - CH - CH \\   \\ CH_3 - C - CH_2 \end{array}$	13 : 87	< 1%
7	Oxetan	$\begin{array}{c} CH_2 - O^+ \\   \\ CH_2 - \dot{C}H \end{array}$	17 : 83	< 1%
8	Butanal	$\dot{C}H_2CH_2CH = O \overline{\Gamma}^+$	19 : 81	1%
9	Äthyl-1-pro- penyl-äther	$CH_3CH = CH - \dot{O} \overline{\Gamma}^+$	16 : 84	4%
10	Äthyl-vinyl- äther	$CH_2 = CH - O^+ = CH_2$	39 : 61	43%

\* Bezogen auf den Übergang  $57 \rightarrow 29$ .

die nach Tab. 1 zwischen den Verbindungen 3 bis 9 einerseits und Äthylvinyl-äther andererseits bestehen, können daher nur durch Unterschiede in der Struktur des  $C_3H_5O^+$ -Ions erklärt werden. Um festzustellen, ob die gemessenen Übergänge auf metastabilen Zerfällen beruhen oder ob sie stoßinduziert sind, wurde der Druck in der feldfreien Zone erhöht (Bei-

spiel in Abb. 3). Es zeigte sich, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Übergangssignale fast ausschließlich durch Zerfälle metastabiler Ionen hervorgerufen werden.

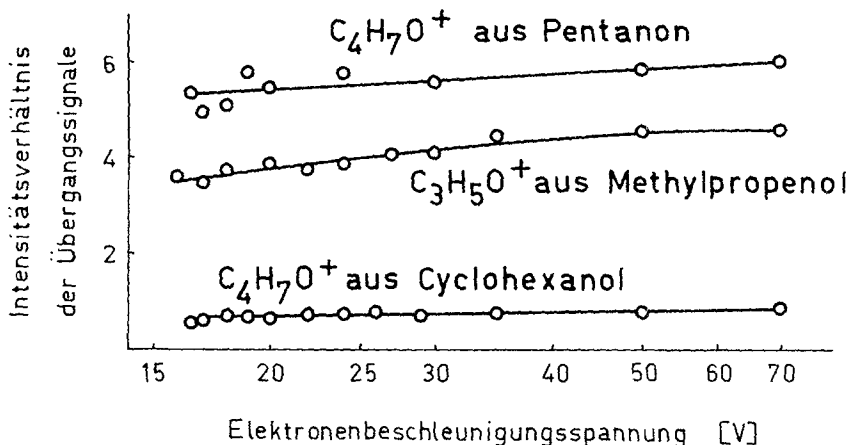


Abb. 2. Verhältnis der  $CO$ -Abspaltung zur  $C_2H_4$ -Abspaltung bei metastabilen Ionen in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigungsspannung

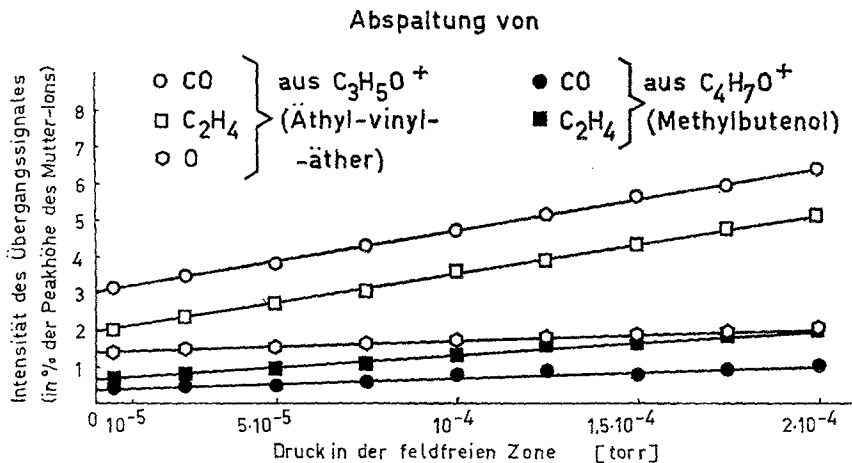


Abb. 3. Intensität von Übergangssignalen in Abhängigkeit vom Druck in der feldfreien Zone

Im Gegensatz zu den Resultaten von *Mead* und *Williams* ergibt sich aus den vorliegenden Daten, daß sich  $C_3H_5O^+$ -Ionen aus Äthylvinyl-äther (10) vor dem Zerfall in der feldfreien Zone nicht zu derselben Struktur (Mischung von Strukturen) umlagern wie die entsprechenden Ionen aus den Verbindungen 4, 6 und 7. Auch die Beobachtung von

*Mead* und *Williams*, daß das Übergangssignal  $57 \xrightarrow{*} 41$  bei allen vier Verbindungen ungefähr gleiche Intensität hat, konnte nicht bestätigt werden (Tab. 1). (In der vorliegenden Arbeit konnte durch Massenauflösung dieses Signals zwischen Methanabspaltung und Sauerstoffabspaltung unterschieden werden: Es handelt sich um die Abspaltung

Tabelle 2. *Relative Intensitäten\* von Übergangssignalen des Ions C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>*

Nr.	Ausgangsverbindung	Masse des Ions, das durch Zerfall von C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> entsteht						
		26	27	29	31	39	43	53
I	4-Heptanon	< 1	1	< 1	—	< 1	100	0,1
II	Buttersäurechlorid	1	2	< 1	—	1	100	0,3
III	Tetrahydrofuran	ü**	ü	ü	—	ü	100	0,1
IV	2-Methyl-tetrahydrofuran	< 1	2	1	—	1	100	0,1
V	2,4-Dimethyl-3-pentanon	1	2	< 1	—	6	100	0,2
VI	Isobuttersäurechlorid	2	4	< 1	—	4	100	0,1
VII	2-Pentanon	< 1	1	< 1	< 1	< 1	100	1
VIII	2-Hexanon	< 1	1	< 1	< 1	< 1	100	6
IX	2-Methyl-3-buten-2-ol	< 1	1	< 1	< 1	< 1	100	8
X	3-Penten-2-ol	< 1	1	< 1	< 1	ü	100	6
XI	3-Methyl-2-butanon	2	5	1	< 1	3	100	6
XII	3-Methyl-cyclohexanol	1	3	1	1	2	100	6
XIII	Cyclohexanol	1	2	1	< 1	ü	100	2
XIV	Nerol	< 1	ü	< 1	< 1	ü	100	ü

\* Bezogen auf den Übergang  $71 \xrightarrow{*} 43$ .

\*\* ü: Von einem anderen Übergangssignal überlagert.

eines Sauerstoffatoms.) Wie die formalen Strukturen in Tab. 1 zeigen, ist das Ion aus Äthyl-vinyl-äther das einzige, in dem sich das Sauerstoffatom zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet (wenn man annimmt, daß bei der Umlagerung der cyclischen Ionen aus den Verbindungen **6** und **7** eine C—O-Bindung gelöst wird). Es erscheint daher plausibel, daß sich die Struktur metastabiler C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>-Ionen aus Äthyl-vinyl-äther von der Struktur der entsprechenden Ionen aus den neun anderen Verbindungen unterscheidet.

#### C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>-Ion (*m/e* 71)

Ionen der Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup> wurden aus 14 verschiedenen Verbindungen erzeugt. Unter den Verbindungen befanden sich Ketone

mit verzweigter und unverzweigter Kohlenstoffkette, Säurechloride (verzweigt und unverzweigt), cyclische Äther, cyclische Alkohole und primäre sowie sekundäre lineare Alkohole.

Tab. 2 gibt einen Überblick über die Zerfälle der  $C_4H_7O^+$ -Ionen in der feldfreien Zone. Der Nachweis dieser Zerfälle erfolgte mit Hilfe der *Barber—Elliott*-Technik. Aus den Ergebnissen lassen sich nur wenige sichere Aussagen machen und dies liegt zum Großteil an meßtechnischen Schwierigkeiten. Die meisten Übergänge — vom Übergang  $71 \rightarrow 43$  abgesehen — haben nur geringe Intensität und dies führt zu folgenden Problemen:

1. Die Intensitätsmessungen sehr schwacher Übergangssignale zeigen schlecht reproduzierbare Ergebnisse (siehe exper. Teil).
2. Viele schwache Übergänge des Ions  $C_4H_7O^+$  sind von Übergängen anderer Ionen überlagert.

So konnten z. B. folgende Zerfallsreaktionen nicht in die Tabelle aufgenommen werden, da sie bei den meisten Verbindungen überlagert sind: Abspaltung von  $CH_2O$  oder  $C_2H_6$ :

Überlagert durch Abspaltung von  $CO$  oder  $C_2H_4$  aus einem Ion mit der Masse 69.

Abspaltung von  $\cdot CHO$  oder  $\cdot C_2H_5$ :

Überlagert durch Abspaltung von  $CO$  oder  $C_2H_4$  aus einem Ion mit der Masse 70.

Abspaltung von  $\cdot OH$ :

Überlagert durch Abspaltung von  $H_2O$  aus einem Ion mit der Masse 72.

Abspaltung von  $O$  oder  $CH_4$ :

Überlagert durch Abspaltung von  $\cdot CH_3$  aus einem Ion mit der Masse 70.

Bei Tetrahydrofuran kommt noch hinzu, daß fast alle schwachen Übergangssignale des Ions  $C_4H_7O^+$  von Signalen überlagert sind, die vom Molekül-Ion ( $C_4H_8O^+$ ) herrühren.

3. Bei schwachen Übergängen läßt sich manchmal die Masse des metastabilen Ions nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Auch bei sehr sorgfältiger Messung lassen sich in solchen Fällen Fehler von  $\pm 1$  u nicht völlig ausschließen.

Aus Tab. 2 läßt sich nur soviel aussagen: Es sind verschiedene Strukturen metastabiler  $C_4H_7O^+$ -Ionen vorhanden. Zumindest unterscheiden sich die Ionen aus den Verbindungen I—VI von denen, die aus den Verbindungen VIII—XIII entstanden sind. Letztere zeigen eine wesentlich häufigere  $H_2O$ -Abspaltung ( $71 \rightarrow 53$ ).

Um über die Struktur metastabiler  $C_4H_7O^+$ -Ionen mehr zu erfahren, wurde das Signal für den Übergang  $71 \rightarrow 43$  bei erhöhter Massenauflösung vermessen. Bei diesem Übergang kann es sich um eine Abspal-

Tabelle 3. *Verhältnis von Äthen- und Kohlenmonoxid-Abspaltung für meta-stabile C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>-Ionen*

Nr.	Struktur der Ausgangsverbindung	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> —C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) : (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> —CO)
I	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0 : 100
II	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	0 : 100
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0 : 100
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	0 : 100
V	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CHCCHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0 : 100
VI	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CHCCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0 : 100
VII	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	13 : 87
VIII	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	77 : 23
IX	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	72 : 28
X	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CHCH}_3 \end{array}$	30 : 70



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Struktur der Ausgangsverbindung ( $C_4H_7O^+ - C_2H_4$ ): ( $C_4H_7O^+ - CO$ )	
XI	$  \begin{array}{c}  O \\    \\  CH_3CHCCH_3 \\    \\  CH_3  \end{array}  $	49 : 51
XII	$  \begin{array}{c}  CH_2 \\  / \quad \backslash \\  CH_3CH \quad CH-OH \\    \quad   \\  CH_2 \quad CH_2 \\  \backslash \quad / \\  CH_2  \end{array}  $	10 : 90
XIII	$  \begin{array}{c}  CH_2 \\  / \quad \backslash \\  CH_2 \quad CH-OH \\    \quad   \\  CH_2 \quad CH_2 \\  \backslash \quad / \\  CH_2  \end{array}  $	51 : 49
XIV	$  \begin{array}{c}  OH \\    \\  CH_2CH = C(CH_3)_2CH = CCH_3 \\    \quad   \\  CH_3 \quad CH_3  \end{array}  $	34 : 66

tung von Äthen oder von Kohlenmonoxid handeln. Durch die Massenauflösung konnte zwischen diesen beiden Möglichkeiten entschieden, beziehungsweise das Verhältnis der beiden Übergänge ermittelt werden (Tab. 3). Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar (siehe exper. Teil).

Die Intensitätsverhältnisse in Tab. 3 zeigen deutliche Unterschiede. Ihre Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigungsspannung ist gering (Beispiele in Abb. 2). Wo sie sich stark voneinander unterscheiden, kann man darauf schließen, daß sich die Ionen vor dem Zerfall in der feldfreien Zone nicht zu einer gemeinsamen Struktur (Mischung von Strukturen) isomerisiert haben. Wie die Abhängigkeit der Übergänge vom Druck zeigt (Beispiel in Abb. 3), handelt es sich zum weitaus überwiegenden Teil um den Zerfall metastabiler Ionen.

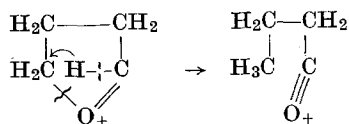
#### 4-Heptanon (I), Buttersäurechlorid (II)

Entsteht das  $C_4H_7O^+$ -Ion aus diesen Verbindungen durch einen einfachen Bindungsbruch ohne Umlagerung, so bildet sich die Struktur

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$ . Analog zum Acetyl-<sup>4</sup>, Propionyl- (siehe oben) und Pentanoyl-<sup>5</sup>Ion handelt es sich dabei sicherlich um eine stabile Struktur, bei der die CO-Abspaltung gegenüber allen anderen metastabilen Zerfallsreaktionen stark vorherrscht. Tatsächlich findet man als einzigen intensiven Übergang die CO-Abspaltung, während keine  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Abspaltung nachweisbar ist. Eine teilweise Umlagerung des n-Butyryl-Ions zum Isobutyryl-Ion vor dem Zerfall in der feldfreien Zone kann nicht ausgeschlossen werden.

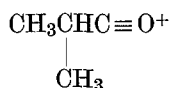
*Tetrahydrofuran (III), 2-Methyl-tetrahydrofuran (IV)*

Auch bei  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen aus diesen Verbindungen ist die CO-Abspaltung der einzige intensive Übergang, während keine  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Abspaltung nachgewiesen werden kann. Offenbar findet vor dem Zerfall in der feldfreien Zone eine Umlagerung zum Butyryl-Ion statt:



*2,4-Dimethyl-3-pentanon (V), Isobuttersäurechlorid (VI)*

Bei einfachem Bindungsbruch ohne Umlagerung ist die Bildung des Ions



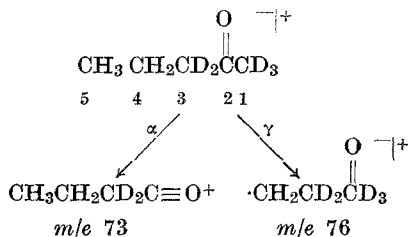
zu erwarten. Auch für dieses Ion ist beim metastabilen Zerfall ein starkes Vorherrschen der CO-Abspaltung anzunehmen. Vielleicht weisen die relativ intensiven Übergänge zu *m/e* 39 bei den Verbindungen V und VI darauf hin, daß sich das Isobutyryl-Ion nicht (vollständig) zum n-Butyryl-Ion umgelagert hat bzw. daß sich n- und Isobutyryl-Ion vor dem Zerfall in der feldfreien Zone nicht zu einer gemeinsamen Mischung von Strukturen isomerisieren (Tab. 2).

*2-Pentanon (VII)*

$\alpha$ -Methyl-Abspaltung von 2-Pentanon würde zum Butyryl-Ion führen. Die metastabilen  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen zeigen eine deutliche  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Abspaltung, woraus zu ersehen ist, daß sie nicht in der Butyryl-Struktur vorliegen. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Die Ionen werden auf zwei verschiedenen Wegen gebildet, entweder durch  $\alpha$ -Spaltung oder durch  $\gamma$ -Spaltung<sup>6</sup>. Dabei entstehen zwei verschiedene Strukturen,

die sich nicht zu einer gemeinsamen Struktur (Mischung von Strukturen) isomerisieren.

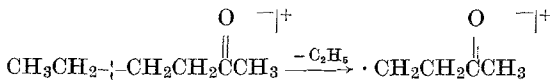
Um die Verhältnisse näher zu prüfen, wurden  $C_4(H,D)_7O^+$ -Ionen aus 2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$  untersucht. Im Gegensatz zum unmarkierten 2-Pentanon entstehen hier durch  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Spaltung zwei Ionen mit verschiedener Masse\*:



Die Übergangssignale dieser Ionen wurden bei erhöhter Massenauflösung gemessen. Wie erwartet, zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Intensitätsverhältnis von Äthen- und Kohlenmonoxid-Abspaltung. Das Ion  $m/e \ 73$  zeigt ausschließlich letztere, beim Ion  $m/e \ 76$  hingegen überwiegt die erstere (Tab. 4). Äthen wird nur in der Form  $C_2H_2D_2$  gebildet. Dies weist darauf hin, daß die Kohlenstoffatome 3 und 4 abgespalten werden.

*2-Hexanon (VIII)*

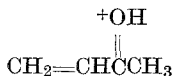
Das  $C_4H_7O^+$ -Ion entsteht durch  $\gamma$ -Spaltung. Dabei ist die Bildung derselben Struktur zu erwarten wie beim Ion  $m/e \ 76$  aus 2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$ :



Tatsächlich wird in beiden Fällen das gleiche Verhältnis von Äthen- und Kohlenmonoxid-Abspaltung gefunden (Tab. 4).

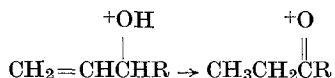
*2-Methyl-3-buten-2-ol (IX)*

$C_4H_7O^+$ -Ionen aus den Verbindungen VIII und IX zeigen sehr ähnliche Intensitätsverhältnisse der konkurrierenden metastabilen Übergänge (Tab. 2 und 3). Vermutlich isomerisieren sie sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone zur selben Struktur. Durch einfachen Bindungsbruch sollte aus 2-Methyl-3-buten-2-ol das Ion



\* Es sind die formalen Strukturen angegeben.

entstehen. Die Isomerisierung dieses Ions zu einer Struktur, wie sie durch  $\gamma$ -Spaltung aus 2-Pentanon und 2-Hexanon entsteht, erinnert an die Umlagerung, bei der die Molekül-Ionen von Vinylcarbinolen in die entsprechenden Keton-Ionen übergehen. Diese Umlagerung geht sehr leicht vor sich; *Kraft* und *Spiteller*<sup>7</sup> fanden, daß die Reaktion



schon vor dem Zerfall in der Ionenquelle — wahrscheinlich vollständig — abgelaufen ist.

Tabelle 4. Zerfall metastabiler  $\text{C}_4(\text{H},\text{D})_7\text{O}^+$ -Ionen aus 2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$  im Vergleich zu  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen aus anderen Verbindungen

Ion (formale Struktur)	$m/e$	Ausgangsverbindung	Verhältnis von Äthen-Abspaltung zu CO-Abspaltung
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$	73	2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$	0 : 100
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$	71	4-Heptanon, Butter- säurechlorid	0 : 100
$\cdot\text{CH}_2\text{CD}_2\overset{\text{O}^{\neg+}}{\parallel}{\text{C}}\text{CD}_3$	76	2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$	76 : 24
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}^{\neg+}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$	71	2-Hexanon	77 : 23

### 3-Penten-2-ol (X), 3-Methyl-2-butanon (XI)

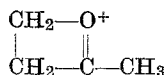
Aus 3-Penten-2-ol können  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen auf mehreren Wegen entstehen. Wie *Willhalm* und *Thomas*<sup>8</sup> fanden, wird die Methylgruppe mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit aus den Positionen 1 und 5 abgespalten. Außerdem findet eine teilweise Umlagerung zum Molekül-Ion des 2-Pentanons statt<sup>7, 8</sup>, aus dem  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen wiederum auf zwei verschiedenen Wegen entstehen können (siehe oben). Es bildet sich also ein Gemisch aus verschiedenen Strukturen.

Aus 3-Methyl-2-butanon können  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen durch  $\alpha$ -Spaltung oder durch Abspaltung einer Methylgruppe vom tertiären Kohlenstoffatom entstehen. Die letztere Bildungsreaktion muß neben der  $\alpha$ -Spaltung eine wesentliche Rolle spielen, denn die  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ -Ionen unterscheiden sich stark von den entsprechenden Ionen aus den Verbindungen V und VI.

## 3-Methyl-cyclohexanol (XII), Cyclohexanol (XIII) und Nerol (XIV)

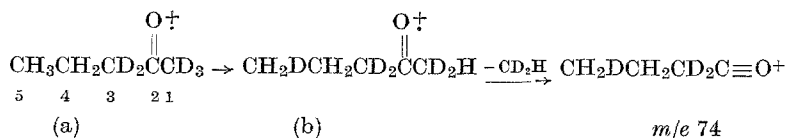
Bei der Propylabspaltung aus 3-Methyl-cyclohexanol bildet sich vermutlich das Ion  $CH_3CH=CHCH=O^+H^9, 10$ , das durch konjugierte Doppelbindungen stabilisiert ist. Das  $C_4H_7O^+$ -Ion aus Nerol lagert sich vor dem Zerfall in der feldfreien Zone nicht zu dieser Struktur um. (Im Gegensatz dazu isomerisieren sich die  $C_3H_5O^+$ -Ionen aus 3-Buten-2-ol und 2-Buten-1-ol zu einer gemeinsamen Struktur oder Mischung von Strukturen; siehe Tab. 1.) Der Mechanismus, nach dem  $C_4H_7O^+$ -Ionen aus Cyclohexanol entstehen, ist noch nicht geklärt<sup>11, 12</sup>. Wahrscheinlich bildet sich ein Gemisch aus verschiedenen Strukturen.

$C_4H_7O^+$ -Ionen aus 2-Pentanon bilden ein Gemisch zweier Strukturen, die miteinander nicht im Gleichgewicht stehen. Die eine von ihnen (Ionensorte **A**) entspricht dem Butyryl-Ion, das aus den Verbindungen I und II gebildet wird, die andere (Ionensorte **B**) dem  $C_4H_7O^+$ -Ion, das aus 2-Hexanon und 2-Methyl-3-buten-2-ol entsteht. Für **B** sind mehrere Strukturen denkbar. Wie sich bei der Untersuchung des deuterierten Pentanons gezeigt hat, wird aus dem metastabilen Ion der Masse 76 das Äthen praktisch ausschließlich in der Form  $C_2H_2D_2$  abgespalten. Trotz der relativ langen Lebensdauer metastabiler Ionen konnte kein H—D-Austausch zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 festgestellt werden. Wäre die Struktur des Ions linear, so könnte dieser Austausch über fünfgliedrige ringförmige Übergangszustände leicht stattfinden. Die Abwesenheit eines derartigen Scramblingprozesses deutet darauf hin, daß die metastabilen Ionen der Sorte **B** (und die metastabilen  $C_4H_7O^+$ -Ionen aus den Verbindungen VIII und IX) die cyclische Struktur



besitzen.

Instabile Molekül-Ionen des 2-Pentanons zeigen ein merkbares Scrambling. So wurde in 2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$  ein Übergang 74  $\xrightarrow{*}$  46 gefunden, der durch Massenauflösung des Übergangssignals als CO-Abspaltung erkannt wurde. Es handelt sich um den Zerfall eines Ions, das nach einem H—D-Austausch zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 5 aus dem Molekül-Ion entstanden ist:



Der H—D-Austausch im Molekül-Ion erfolgt durch mehrere aufeinander-

folgende Wasserstoffwanderungen zwischen dem Kohlenstoffatom 5 und dem Sauerstoffatom bzw. zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 5. Die Wanderungen erfolgen über sechsgliedrige ringförmige Übergangszustände. Der Mechanismus dieses Vorganges ist von *Beynon*, *Caprioli* und *Cooks*<sup>6</sup> angegeben worden.

Aus der Häufigkeit stabiler und metastabiler  $C_3H_4D_3CO^+$ -Ionen ( $m/e$  74) kann geschätzt werden, daß etwa 4% der instabilen Molekül-Ionen in der Form (b) vorliegen. Der metastabile Zerfall von  $C_4H_3D_4O^+$ -Ionen ( $m/e$  75), die aus (b) durch  $\gamma$ -Spaltung entstehen, konnte ebenfalls nachgewiesen werden.

### Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer des Typs Varian-MAT SM 1-B durchgeführt. Die Länge der feldfreien Zone zwischen Eintrittsspalt und elektrischem Ablenkkfeld betrug 707 mm. Die Driftstrecke war mit einem Einlaßsystem ausgestattet und gegen die Ionenquelle hin mit einer Blende versehen, so daß durch Gas-einlaß der Druck in der feldfreien Zone erhöht werden konnte. Um den Druck in der Ionenquelle für die Dauer einer Messung konstant zu halten, wurde der Dampf der untersuchten Verbindung dem Vorratsbehälter über ein Drosselventil zugeführt<sup>13</sup>.

In der Ionenquelle herrschte ein Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr (Ionisationsmanometer) und eine Temperatur von 200 °C. Die Elektronenenergie war, wenn nicht anders angegeben, 70 eV. Der Druck in der feldfreien Zone betrug gewöhnlich etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr.

Die Intensitäten der Übergangssignale wurden durch Ausmessen der Peakhöhen am Oszillographenschirm ermittelt. Die Messungen wurden stets mehrmals — auch an verschiedenen Tagen — wiederholt. Die Intensitäten sehr schwacher Übergangssignale (in der Größenordnung eines Prozents des intensivsten Überganges) waren an verschiedenen Tagen oft schlecht reproduzierbar. Unterschiede bis zu einem Faktor 4 wurden gefunden. Das Verhältnis von  $C_2H_4$ - und CO-Abspaltung (massenaufgelöste Übergangssignale) war gut reproduzierbar. Werte, die im Abstand von mehreren Wochen ermittelt worden waren, wichen im allgemeinen nur um einen Betrag von 0,5 bis 2% (bezogen auf die Summe beider Peaks) voneinander ab. Bei Verbindungen, aus denen die untersuchten Ionen nur in geringer Menge gebildet werden, betrug diese Abweichung 3 bis 4%. Die Beschleunigungsspannung wurde für jeden der beiden massenaufgelösten Peaks gesondert auf einen optimalen Wert eingestellt. Für den Fuß des benachbarten Peaks wurde eine entsprechende Korrektur angebracht. Der Austrittsspalt wurde stets auf die gleiche Breite eingestellt. Der Verstärkungsfaktor des SEV-Systems mußte  $\geq 10^7$  sein, um die notwendige Genauigkeit zu gewährleisten.

Die verwendeten Substanzen waren im Handel erhältlich. Ihre Reinheit lag zwischen 96 und 99,5% (gaschromatographisch bestimmt). 2-Pentanon-1,1,1,3,3- $d_5$  stammte von der Fa. Prochem. Ltd. Im Massenspektrum wurde keine Abweichung von der angegebenen Isotopenzusammensetzung gefunden.

### Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. *Maschka* möchte ich für seine freundliche Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Die Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers Varian SM 1-B wurden der Technischen Hochschule Wien von der Oesterreichischen Nationalbank zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### Literatur

- <sup>1</sup> *T. W. Shannon* und *F. W. McLafferty*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5021 (1966).
- <sup>2</sup> *M. Barber* und *R. M. Elliott*, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry, Montreal, Canada, ASTM E-14, 1964.
- <sup>3</sup> *T. J. Mead* und *D. H. Williams*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1654.
- <sup>4</sup> *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **106**, 19 (1975).
- <sup>5</sup> *F. W. McLafferty*, *R. Kornfeld*, *W. F. Haddon*, *K. Levsen*, *I. Sakai*, *P. F. Bente III*, *Shih-Chuan Tsai* und *H. D. R. Schuddemage*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3886 (1973).
- <sup>6</sup> *J. H. Beynon*, *R. M. Caprioli* und *R. G. Cooks*, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 1 (1974).
- <sup>7</sup> *M. Kraft* und *G. Spiteller*, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 617 (1968).
- <sup>8</sup> *B. Willhalm* und *A. F. Thomas*, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 627 (1968).
- <sup>9</sup> *H. Budzikiewicz*, *C. Djerassi* und *D. H. Williams*, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. San Francisco: Holden Day. 1967.
- <sup>10</sup> *Z. Akhtar*, *C. E. Brion* und *L. D. Hall*, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 647 (1973).
- <sup>11</sup> *H. Budzikiewicz*, *Z. Pelah* und *C. Djerassi*, *Mh. Chem.* **95**, 158 (1964).
- <sup>12</sup> *J. L. Holmes*, *D. McGilivray* und *R. T. B. Rye*, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 347 (1973).
- <sup>13</sup> *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **105**, 30 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. P. Krenmayr*  
*Institut für Allgemeine Chemie*  
*Technische Hochschule Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*