

## Nieder-eV-Elektronenstoßmassenspektren von aromatischen Estern<sup>1</sup>

Herbert Budzikiewicz\* und Andrea Poppe

Institut für Organische Chemie, Universität Köln, D-5000 Köln 41,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. Juni 1982. Angenommen 5. Juli 1982)

### *Low Voltage Electron Impact Mass Spectra of Aromatic Esters*

Using aromatic esters as an example the fragmentation behaviour of organic compounds under low energy electron impact is discussed. These results have been compared with those obtained with 70 eV primary electrons slowed down by an auxiliary gas.

(*Keywords: Negative ion mass spectrometry; Aromatic esters*)

### Einleitung

Im Laufe der Jahre hat es nicht an Versuchen gefehlt, Negativionen (NI)-Massenspektren für die Strukturermittlung organischer Moleküle heranzuziehen. Schwierigkeiten ergeben sich hierbei einmal aus der ausgeprägten Abhängigkeit der Spektren von instrumentellen Parametern, bedingt u. a. durch die verschiedenen Ionisierungsmöglichkeiten (nicht-dissoziativer und dissoziativer Elektroneneinfang sowie Ionenpaarbildung), die unterschiedliche Anregungsenergien benötigen, zum anderen in den Gesetzmäßigkeiten, die sich grundlegend von jenen unterscheiden, die zur Bildung positiver Ionen führen [z. B., daß nur Teilchen mit positiver Elektronenaffinität (EA) als Anionen beobachtet werden können, wobei die Bildungswahrscheinlichkeit mit der Größe der EA korrelierbar ist; daß, da besonders energiereiche Anionen leicht ein Elektron emittieren, bevorzugt Bruchstücke auftreten, die durch schnelle — einfache Bindungsbrüche — bzw. Anregungsenergie verbrauchende — Verlust von H<sup>•</sup> bzw. von H<sub>2</sub> — Prozesse entstanden

---

\* Herrn Prof. *Schildknecht* zum 60. Geburtstag gewidmet.

sind; usw.<sup>3</sup>]. Dies hat dazu geführt, daß, abgesehen von Verbindungen, die stabile Molekülanionen bilden wie z. B. Nitroaromaten, nur verstreute und kaum korrelierbare Ergebnisse, insbesondere aus Untersuchungen mit 70 eV-Elektronenstoßionisation (NEI) vorliegen. Erst die Möglichkeit, NI-Spektren durch Wechselwirkung mit energiearmen Elektronen [nieder-eV-NEI bzw. durch Abbremsen von 70 eV Primärelektronen in einer Ionenquelle für chemische Ionisation erzeugt (NCI)] zu erhalten, eröffnete den Weg zu systematischen Arbeiten. Am Beispiel aromatischer Ester soll nun untersucht werden, wie Zerfallswege von den im positiven<sup>4</sup> Bereich beobachteten differieren und wieweit sich diese Methoden gegenseitig ergänzen.

### Ergebnisse und Diskussion

NEI-Spektren wurden bei nom. 5,5 eV gemessen (s. Exp. Teil). Kleinere Energiewerte führen nur zu Intensitätsverlust; über nom. 5,5 eV kommt es zu einer Veränderung der relativen Intensitäten (bei diesem Wert setzt auch die Bildung von  $M^+$  und damit von Sekundärelektronen durch Emission ein, was zu einer Veränderung der Energieverteilung der Elektronen und damit zu schlechter reproduzierbaren Spektren führt).

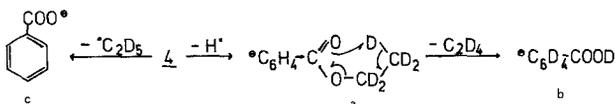
Das Fragmentierungsverhalten von Benzoessäurealkylestern (**1-7**) ist relativ einfach (s. Tabelle 1): Molekülanionen werden nicht beobachtet, wohl aber intensive  $[M-\dot{H}]^-$ -Ionen, wobei, wie die Spektren von **2** und **4** zeigen, der Wasserstoff aus dem Ring stammt. Von hoher Intensität sind die Alkoholationen  $RO^-$ , die — mit zunehmender Kettenlänge in ansteigendem Maß —  $H_2$  und  $2 H_2$  verlieren, sowie  $C_6H_5^-$  ( $m/z$  77). Der Bildung von  $C_6H_5^-$  muß teilweiser Wasserstoffaustausch zwischen der Ester-Alkylkette und dem Ring vorausgehen (nach <sup>13</sup>C-Korrektur ist das Intensitätsverhältnis  $m/z$  77:  $m/z$  78 bei **2** etwa 9:1, bei **4** etwa 7:3). Dies ist verständlich, wenn man davon ausgeht, daß  $C_6H_5^-$  nicht aus  $M^-$ , sondern aus  $[M-\dot{H}]^-$  entsteht. Von sekundärer Bedeutung sind  $[M-\dot{O}R]^-$  ( $m/z$  105) und  $[M-\dot{O}R-2H]^-$  ( $m/z$  107) sowie  $[M-\dot{H}-R]^-$  ( $m/z$  120).

Von Interesse sind die Ionen  $m/z$  121, deren Masse der von Benzoat-Anionen (**c**) entspricht und bei welchen der sprunghafte Intensitätsanstieg beim Übergang von **1** zu höheren Estern auffällt<sup>6</sup> (Abb. 1 und 2). Die Erklärung, daß  $m/z$  121 bei höheren Estern zusätzlich zur  $\alpha$ -Spaltung der COOR-Gruppe auch durch *McLafferty*-Umlagerung aus den  $[M-\dot{H}]^-$ -Ionen entstehen kann (**a**  $\rightarrow$  **b**), trifft nur in untergeordnetem Maße zu: Bei **4** wird zu 85%  $C_2D_5$  ( $\rightarrow$  **c**) und nur zu 15% ( $C_2D_4 + H$ ) ( $\rightarrow$  **b**) verloren. Offensichtlich kann bei höheren Alkyl-



	<i>R</i>	<i>R'</i>
1	CH <sub>3</sub>	H
2	CD <sub>3</sub>	H
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
4	C <sub>2</sub> D <sub>5</sub>	H
5	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
6	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
7	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
8	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>
9	CD <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>
10	CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>
11	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>
12	CD <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>
16	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>
17	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
18	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>2</sub> Br
19	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>
20	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NHCOCH <sub>3</sub>
21	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -COOCH <sub>3</sub>
22	CD <sub>3</sub>	<i>o</i> -COOCD <sub>3</sub>
23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>o</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
24	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>17</sub>	<i>o</i> -COOC <sub>3</sub> H <sub>17</sub> ( <i>n</i> )
25	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>
26	CD <sub>3</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>

estern Energie durch Anregung der C,C-Bindungen im abgespaltenen Radikal abgeführt werden, die im Falle von **1** im Ion **c** verbleibt und weiteren Zerfall zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, aber insbesondere Autoemission von e<sup>-</sup> bedingt, was zum Verschwinden der Benzoat-Anionen vor deren Registrierung führt\*.



\* Prinzipiell könnte auch die größere Anzahl von anregbaren C,H-Bindungen als Erklärung herangezogen werden, wobei man annehmen müßte, daß bereits beim Übergang von CH<sub>3</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> die kritische Energieschwelle überschritten wird und damit die Einführung größerer Reste keinen wesentlichen Effekt mehr zeigt. In Einklang damit stünde, daß bei **2** [*M*-CD<sub>3</sub>]<sup>-</sup> praktisch nicht beobachtet wird, was dann auf die geringere Anregungsenergie der C,D-Bindungen zurückgeführt werden könnte.

Tabelle 1. NEI-Spektren von

Verbindung Ion	1 <i>m/z</i> (rel. Int.) <sup>a</sup>	3	5	6	7	8
<i>M</i> —H	135 (26)	149 (49)	163 (39)	163 (29)	177 (52)	149 (27)
<i>M</i> —3 H	133 (2)	147 (1)	161 (3)	161 (—)	175 (2)	147 (3)
Abbau von <i>R</i>	—	134 (7)	134 (11)	149 (2)	149 (4) 134 (15)	—
<i>M</i> — <i>R</i>	121 (5)	121 (100)	121 (98)	121 (76)	121 (100)	135 (3)
<i>M</i> —H—C <sub><i>n</i></sub> H <sub>2<i>n</i></sub>						
<i>M</i> — <i>R</i> —H	120 (11)	120 (9)	120 (5)	120 (5)	120 (5)	134 (7)
<i>M</i> —OR	105 (9)	105 (10)	105 (8)	105 (4)	105 (6)	119 (11)
<i>M</i> —(OR—2 H)	107 (6)	107 (3)	107 (1)	—	107 (6)	121 (8)
<i>M</i> —OR—2 H	—	—	—	—	—	117 (15)
<i>M</i> —COOR	77 (90)	77 (61)	77 (56)	77 (47)	77 (48)	91 (100)
OR	31 (100)	45 (98)	59 (100)	59 (100)	73 (78)	31 (85)
OR—H <sub>2</sub>	29 (5)	43 (48)	57 (54)	57 (22)	71 (58)	29 (3)
OR—2 H <sub>2</sub>	—	41 (9)	55 (2)	—	69 (4)	—

<sup>a</sup> Nach Abzug von <sup>13</sup>C-Satelliten von Ionen niedrigerer Masse.

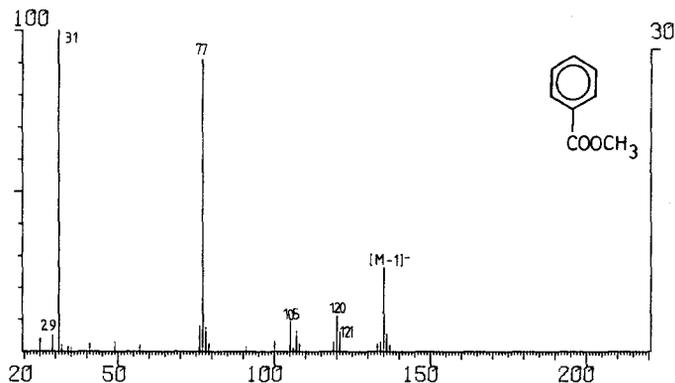


Abb. 1. NEI-Spektrum von Benzoessäuremethylester; MAT 731, 5,5 eV nom

Partieller Abbau der Esteralkylketten bei höheren Estern führt zu wenig intensiven Ionen bei *m/z* 134, 135 und 149. Die meisten Ionen werden noch von Satelliten geringer Intensität, die um 1—2 H leichter sind, begleitet, eine — wie bereits in der Einleitung erwähnt — typische Erscheinung bei NI-Spektren.

(Alkyl-)Benzoessäureestern  $R'C_6H_4COOR$ 

10	11	13	14	15	16	17
149 (55)	149 (60)	163 (30)	163 (58)	163 (64)	177 (32)	191 (6) <sup>b</sup>
147 (8)	147 (4)	161 (6)	161 (2)	161 (3)	—	189 (1)
—	—	148 (2)	148 (3)	148 (4)	162 (3)	—
					149 (8)	
135 (7)	135 (8)	135 (58)	135 (94)	135 (100)	135 (96)	177 (6)
134 (36)	134 (69)	134 (7)	134 (21)	134 (59)	134 (11)	176 (1)
119 (16)	119 (39)	119 (3)	119 (12)	119 (16)	119 (3)	161 (2)
121 (15)	121 (13)	—	—	—	—	163 (11)
117 (2)	117 (1)	117 (11)	117 (1)	117 (2)	117 (17)	—
91 (100)	91 (100)	91 (61)	91 (72)	91 (63)	91 (77)	133 (100)
31 (92)	31 (47)	45 (100)	45 (100)	45 (66)	59 (100)	31 (58)
29 (4)	—	43 (45)	43 (51)	43 (45)	57 (29)	29 (2)
—	—	41 (2)	41 (13)	41 (12)	55 (8)	—

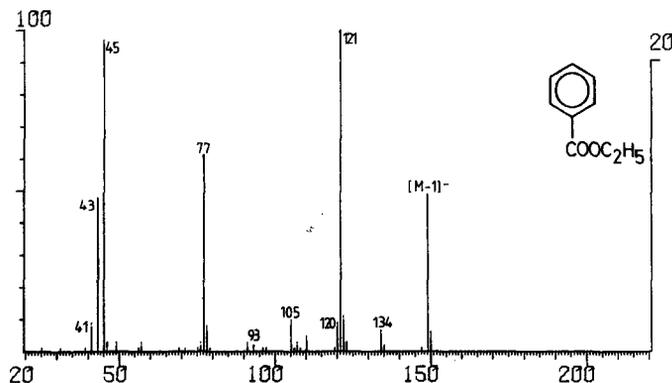
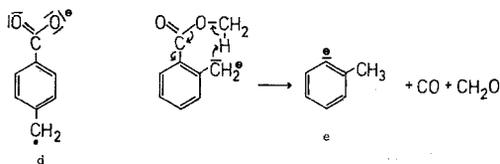
<sup>b</sup> Weitere Ionen:  $m/z$  149 (7),  $m/z$  135 (9) ( $[M-C_4H_9]^-$ ).

Abb. 2. NEI-Spektrum von Benzoesäureethylester; MAT 731, 5,5 eV nom

Einführung eines Alkylsubstituenten im Ring (8—17) führt dazu, daß die Ionen  $[M-COOR]^-$  stärker hervortreten (Tropylium-Strukturen?)<sup>8</sup> als bei den analogen Verbindungen 1—7, und zwar mit zunehmender Größe von  $R'$ . Dies ist auf die bessere Energieverteilung im (substituierten)  $C_7H_7^-$ -Ion gegenüber dem  $C_6H_5^-$ -Ion und die damit

verbundene geringere Tendenz zur Emission von  $e^-$  zurückzuführen. Im Fall von **11** wird  $C_7H_7^-$  wenigstens teilweise aus  $[M-R]^-$  durch  $CO_2$ -Abspaltung gebildet ( $m^*$ ) (bezüglich der Problematik einer Bindungsspaltung am Aromaten s. Lit.<sup>9</sup>), daneben muß aber auch ein komplexerer Prozeß ablaufen, da bei Deuterierung der Esteralkylgruppe (**9**, **12**) teilweise Verschiebung zu höheren Massen beobachtet wird (bei **12** etwa 80%  $m/z$  91 und 19%  $m/z$  92, bei **9** 44%  $m/z$  91, 39%  $m/z$  92, 7%  $m/z$  93). Der höhere H/D-Austauschgrad bei **9** gegenüber **12** läßt sich durch direkte Wechselwirkung der beiden *ortho*-ständigen Substituenten erklären. Mit Erhöhung der Elektronenenergie nimmt der H/D-Austausch ab (bei nom. 10 eV für **9** 79%  $m/z$  91, 17%  $m/z$  92, 4%  $m/z$  93); wie erwartet zerfallen die höher angeregten Ionen schneller, wodurch Umlagerungsreaktionen zurückgedrängt werden.

Eines Kommentars bedarf das Ion  $[M-H-R]^-$ . *Khvostenko*<sup>7</sup> schlägt für **11** die Struktur **d** vor und weist auf die gute Resonanzstabilisierung hin. Dieses Argument müßte jedoch auch für **8** gelten, bei welchem jedoch  $[M-H-R]^-$  nur von untergeordneter Bedeutung ist (vgl. auch **13** und **16**). Eine Erklärung wäre alternativer Zerfall von  $[M-H]^-$  unter H-Übertragung auf Grund eines *ortho*-Effektes (**e**).



Erwähnenswert ist schließlich ein Ion der Masse  $m/z$  117, das wegen der nun größeren zur Verfügung stehenden Zahl von H-Atomen durch  $H_2$ -Verlust aus  $[M-OR]^-$  ( $m/z$  119) entstanden sein könnte. Es fällt jedoch die hohe Intensität bei **8** auf (vgl. auch **16**), was wieder das Auftreten eines *ortho*-Effektes (z. B.  $[M-H-CH_3OH]^-$ ) nahelegt. Für die Bildung von  $m/z$  105 (ca. 5% rel. Int. bei **8-12**) könnten nur spekulative Bildungsmechanismen vorgeschlagen werden.

Um den Einfluß von funktionellen Gruppen am Benzolring zu prüfen, wurden einige Derivate von **1** untersucht. Der *p*-Brommethyl-ester **18** verhält sich wie erwartet:  $[M-H]^-$  (1%),  $[M-Br]^-$  ( $m/z$  149, 100%),  $[M-Br-CH_3]^-$  ( $m/z$  134, 90%), das weiter durch Abspaltung von  $CO_2$  zerfällt ( $m/z$  90, 25%), sowie  $Br^-$  ( $m/z$  79 + 81, 70%) und  $CH_3O^-$  ( $m/z$  31, 2%). *p*-Aminobenzoesäuremethylester (**19**) zeigt neben  $[M-H]^-$  (53%) ein bedeutendes  $[M-3'H]^-$ -Ion (13%).  $[M-H-CH_3]^-$  ( $m/z$  135, 24%),  $[M-OCH_3]^-$  ( $m/z$  120, 48%) (wohl

wegen des  $-I$ -Effektes der  $\text{NH}_2$ - im Gegensatz zu Alkylgruppen besonders intensiv, vgl. auch **22**), das durch CO-Verlust zu  $m/z$  92 (100%) weiter zerfällt,  $m/z$  91 (29%),  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ( $m/z$  31, 34%) und  $m/z$  29 (8%) bedürfen keines weiteren Kommentars. Von der *N*-Acetylverbindung **20** soll nur (zum Unterschied zum positiven EI-Spektrum, bei dem die Acetylgruppe als  $\text{CH}_2\text{CO}$  abgespalten wird) die Bildung von  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^-$  ( $m/z$  150, 100%) und von  $m/z$  43 (21%),  $\text{CH}_3\text{CO}^-$ , hervorgehoben werden.

Das Verhalten von Phthalestern (**21**–**23**, Abb. 3; bzgl. **24** s. Lit.<sup>10</sup>) zeigt wieder (vgl. 8), daß Fragmentierungswege, die auf einer Wechsel-

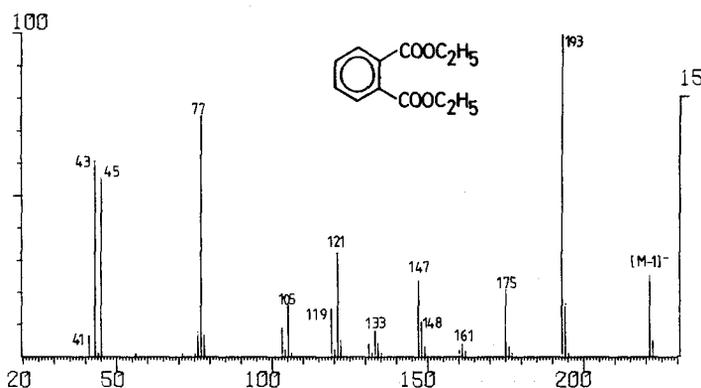
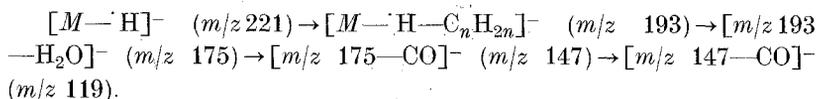
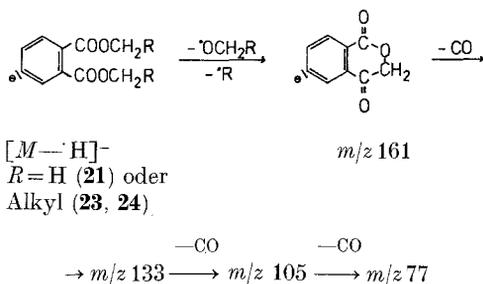


Abb. 3. NEI-Spektrum von Phthalsäurediethylester; MAT 731, 5,5 eV nom

wirkung benachbarter Gruppen beruhen und die wegen der notwendigen konformativen Voraussetzungen langsamer als einfache Bindungsbrüche verlaufen, zum Unterschied zur Fragmentbildung im positiven Bereich ( $m/z$  149, protoniertes Phthalsäureanhydrid, liefert das intensivste Ion in den Spektren aller höheren Phthalester) von sekundärer Bedeutung sind. Hierher gehört z. B. die Bildung des Ions  $m/z$  107 aus **21** ( $m/z$  110 bei **22**,  $m/z$  121 bei **23**), das durch Verlust von ( $\text{COOR} + \text{CO}$ ) (Wanderung von  $\text{OR}$  zu der durch Abspaltung von  $\text{COOR}$  entstandenen freien *o*-Position?) gebildet wird. Die folgende Sequenz (Massenzahlen für **23**) bedarf keines weiteren Kommentars:



Nur beim Dimethylester (**21**), bei dem Alkeneliminierung aus dem Alkoholrest nicht möglich ist und bei dem der obige Fragmentierungsweg daher nicht auftritt, gewinnt ein Alternativweg an Gewicht, der bei höheren Estern nur von untergeordneter Bedeutung ist, und bei dem offensichtlich eine Wechselwirkung der beiden Estergruppen eine Rolle spielt. Allerdings kommt es im  $[M-\dot{H}]^-$ -Ion wieder zu H-Austausch zwischen den Estergruppen und dem Ring (vgl. **2** und **4**), da bei **22** die für **21** beobachteten Ionen  $m/z$  161, 133, 105 und 77 aufgespaltenen sind ( $d_1$ ,  $d_2$  und etwas  $d_3$ ).



Das Spektrum von *p*-Nitrobenzoesäuremethylester (**25**) (Abb. 4) ist insofern interessant, als es das Ergebnis eines relativ komplexen Fragmentierungsverhaltens ist. Durch die bekannt hohe Stabilität des Molekülions, die sich auch in einer hohen Ionenausbeute widerspiegelt und die zu einer entsprechend hohen Lebensdauer der  $\text{NO}_2$ -haltigen Ionen führt, können Umlagerungsionen in verstärktem Maße gebildet werden. Typische Benzoesäureesterfragmente sind ( $m/z$  für **25** und **26**)  $[M-\dot{H}]^-$  ( $m/z$  180, 183),  $[M-\dot{\text{C}}\text{H}_3]^-$  ( $m/z$  166, 166),  $[M-\dot{\text{O}}\text{CH}_3]^-$  ( $m/z$  150, 150; vgl. die Diskussion bei **19**),  $[M-\dot{\text{C}}\text{OOCH}_3]^-$  ( $m/z$  122, 122) und  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ( $m/z$  31, 34). Dominiert wird das Spektrum jedoch durch  $\text{NO}_2^-$  ( $m/z$  46, 46). Charakteristisch für Nitroaromaten ist auch  $[M-\text{O}]^-$  ( $m/z$  165, 168). Um Umlagerungsionen handelt es sich bei  $m/z$  136 (136)  $[M-\dot{\text{C}}\text{H}_3-\dot{\text{N}}\text{O}]^-$  und  $m/z$  92 (92) ( $[M-\dot{\text{C}}\text{OOCH}_3-\dot{\text{N}}\text{O}]^-$ ).

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich das folgende Bild: Nieder-eV-NEI-Spektren aromatischer Ester geben einfache und mit der Struktur gut korrelierbare Fragmentierungsmuster, wenn man von Ionen, die durch  $\text{H}_2$ -Abspaltung entstanden sind, absieht. Wenn es sich nicht um besonders langlebige Spezies handelt, herrschen einfache Bindungsbrüche vor, wobei Radikationen (gebildet durch Verlust von zwei Radikalen) keine Seltenheit sind. Dies bestätigt die Vermutung, daß die Regel von *Bowie*<sup>11</sup> bezüglich der bevorzugten Bildung gerad-elektronischer Ionen nur für langlebige Spezies (z. B. bei **25**) gilt.

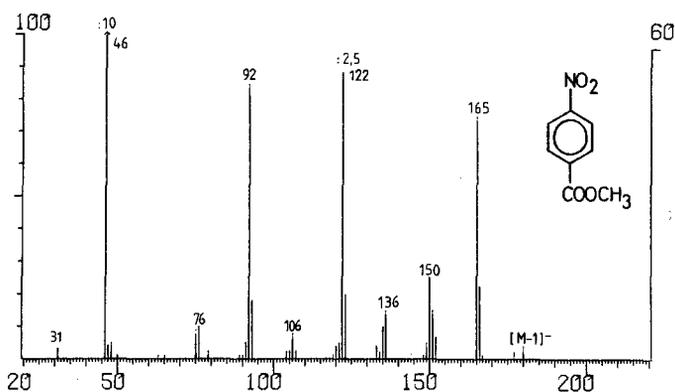


Abb. 4. NEI-Spektrum von *p*-Nitrobenzoesäuremethylester; MAT 731, 5,5 eV nom

Als Vorteil gegenüber den positiven EI-Spektren ist die hohe Intensität der  $[M-H]^-$ -Ionen bei höheren (Alkyl)-Benzoesäureestern hervorzuheben (vgl.  $M^+$  bei 7 2% rel. Int. und beim *n*-Pentylester nicht mehr erkennbar)<sup>5</sup>. Des weiteren ist das Alkoholat-Anion stets gut zu erkennen (bzgl. einer praktischen Anwendung s. Lit.<sup>10</sup>). Elektro-negative Substituenten, gleichgültig ob am Ring oder in einer Seitenkette, führen in der Regel gleichfalls zu Ionen hoher Intensität. *o*-, *m*- und *p*-Isomere zeigen unterschiedliche Spektren, doch sind die Unterschiede nicht so klar mit der Struktur korrelierbar wie im positiven Bereich (insbesondere treten *ortho*-Effekte, da sie langsame Umlagerungsreaktionen bewirken, weniger deutlich hervor).

Nachteilig ist, daß nicht mit allen Massenspektrometern ohne weiteres intensive nieder-eV-NEI-Spektren zu erhalten sind. Einen Ausweg sollten hier im Prinzip negative chemische Ionisation (NCI) ermöglichen, wenn das Reaktantgas nur zum Abbremsen der hochenergetischen Primärelektronen dient. In Tabelle 2 sind unter unterschiedlichen Bedingungen aufgenommene NEI- und NCI-Spektren von *p*-Toluesäuremethylester (**11**) einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse — in Einklang mit den von *Khvostenko* ermittelten Ionenaussbeutekurven — zeigen, daß charakteristische Fragmente überwiegend durch dissoziativen Resonanzeinfang in einem Energiebereich von etwa 5—10 eV gebildet werden. Die Bedeutung des dissoziativen Resonanzeinfangs für die Fragmentbildung zeigt insbesondere das Verhalten des *p*-Nitrobenzoesäuremethylesters (**25**). Während unter nieder-eV-EI-Bedingungen bedeutende Fragmentbildung beobachtet wird (s. o.), zeigt das 70 eV-Spektrum<sup>12</sup> praktisch nur  $M^-$  (100%); die Intensitäten

Tabelle 2. NI-Spektren von **11** unter unterschiedlichen Meßbedingungen

Ion	$m/z$	rel. Int.					
		a	b	c	d	e	f
$[M-H]^-$	149	60	75	32 (8,4) 15 (7,6)	30	100	1
$[M-CH_3]^-$	135	8	31	10 (8,9)	100	45	1
$[M-CH_3-H]^-$	134	69	90	95 (8,9)		2	1
$[M-CH_2O]^-$	120	7	10			16	
$[M-OCH_3]^-$	119	39	39	7 (9,1) 15 (8,0)			1
$[M-OCH_3-H]^-$	118	3	7		8	54	
$[M-COOCH_3]^-$	91	100	100	10 (9,1) 49 (8,1) 55 (6,4)		25	4
$-OCH_3$	31	47	42	100 (6,8)			1

<sup>a</sup> MAT 731, EI, 5,5 eV, Einlaßtemp. 110°, Quellentemp. 180°.

<sup>b</sup> MAT 731, EI, 7,5 eV, Einlaßtemp. 110°, Quellentemp. 180°.

<sup>c</sup> Lit.<sup>6</sup>; das Spektrum ist nicht direkt vergleichbar, da Ionenintensitäten für die Maxima der Ionenausbeutekurven angegeben sind (in Klammern eV-Werte).

<sup>d</sup> MAT 212 NCI (N<sub>2</sub>), 250 eV, Einlaßtemp. 30°, Quellentemp. 200°, Quelldruck 10<sup>-1</sup> mbar (aus Lit.<sup>2</sup>).

<sup>e</sup> NCI (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 60 eV, Einlaßtemp. 30°, Quellentemp. 200°, Quelldruck 10<sup>-1</sup> mbar (aus Lit.<sup>2</sup>).

<sup>f</sup> Atlas-CH-4, EI, 70 eV, Einlaß- und Quellentemp. zwischen 70 und 120°. Intensive Ionen bei  $m/z$  24 (30), 25 (100), 48 (12), 49 (25), 72 (4), 73 (15) (aus Lit.<sup>12</sup>).

der Fragmente — abgesehen von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (89%) — liegen unter 6 rel. %. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Nitroaromaten bei hohen Elektronenenergien Bildung von M<sup>-</sup> durch die bei positiver Ionisierung entstehenden (M → M<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>) energiearmen Sekundärelektronen erfolgt<sup>13</sup>.

Das Aussehen der NI-Spektren ändert sich, sobald Elektronenenergiewerte erreicht werden, bei denen auch positive Ionen und damit energiearme Sekundärelektronen gebildet werden (auf das besonders drastische Beispiel des *p*-Nitrobenzoesäuremethylesters wurde eben hingewiesen). Bei hohen Energiewerten werden die Spektren von intensiven Acetylidionen ([C≡C]<sub>n</sub><sup>-</sup> und [H(C≡C)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>) beherrscht. Das Aussehen von unter typischen CI-Bedingungen (0,1–1 mbar Reaktantgasdruck) erhaltenen Spektren hängt stark vom verwendeten Reaktantgas ab, (so ist Fragmentierung bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> viel stärker aus-

geprägt als bei  $N_2$ ), wobei sich auch die relativen Intensitäten von verschiedenen Fragmentionen drastisch verändern. Offensichtlich haben die unter NCI-Bedingungen erhaltenen abgebremsten Elektronen eine vom Reaktantgas abhängige Energieverteilung<sup>14</sup>, so daß — je nach Art des Zusatzgases — ganz bestimmte Fragmentierungsprozesse bevorzugt ablaufen. Außerdem besteht noch die Möglichkeit der Desaktivierung von Anionen durch Stoß mit Neutralkmolekülen, die bei den für NEI typischen niedrigen Drucken keine Rolle spielt, und die dazu führen kann, daß die Lebensdauer bestimmter Spezies, die in NEI-Spektren kaum (rascher weiterer Zerfall, Autoemission von  $e^-$ ) beobachtet werden, so zunimmt, daß sie unter NCI-Bedingungen nunmehr deutlich hervortreten (siehe z. B.  $m/z$  118 und 120 in Tab. 2). Allerdings muß auf mögliche Nebenreaktionen bei NCI, die zu intensiven Ionen oberhalb vom  $M^-$  führen können, eindringlich hingewiesen werden<sup>2,16</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 731 (Varian-MAT, Bremen), das wie in Lit.<sup>10</sup> angegeben für die Messung negativer Ionen umgebaut war, gemessen. Elektronenenergie nom. 5,5 eV, Quelltemperatur zwischen 120° und 190° (in diesem Bereich keine Abhängigkeit der Spektren von der Quelltemperatur feststellbar), Temperatur des Flüssigkeitseinlasses 110°, des Direktinlasses bei Festproben zwischen 25° und 95°. Quellendruck  $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar. Um bei geringen Ionenintensitäten statistische Schwankungen auszugleichen, wurden in der Regel drei Spektren gemittelt.

Die untersuchten Verbindungen wurden durch Destillation im Vak. bzw. durch Umkristallisation gereinigt, durch Dünnschichtchromatographie auf ihre Reinheit geprüft und durch NMR und pos. EI-Massenspektren charakterisiert. Bzgl. Details s. Lit.<sup>17</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie möchten wir für finanzielle Unterstützung bestens danken.

### Literatur

- <sup>1</sup> Teil VII der Reihe: Massenspektrometrie negativer Ionen, für Teil VI s. Lit.<sup>2</sup>.
- <sup>2</sup> Stöckl D., Budzikiewicz H., Org. Mass. Spectrom. **17** (1982), im Druck.
- <sup>3</sup> Für eine Übersicht s. Budzikiewicz H., Angew. Chem. **93**, 635 (1981); Int. Ed. **20**, 624 (1981).
- <sup>4</sup> Bzgl. der positiven EI-Spektren von Alkylbenzoaten s. Lit.<sup>5</sup>.
- <sup>5</sup> Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H., Mass Spectrometry of Organic Compounds, S. 197 f. San Francisco: Holden-Day. 1967.

- <sup>6</sup> Analoges Verhalten wird auch von Zimtsäureestern berichtet und dabei auf den generell beobachteten bevorzugten Verlust von höheren Alkylgruppen gegenüber Methyl hingewiesen<sup>7</sup>.
- <sup>7</sup> *Khvostenko V. I., Fal'ko V. S., Leplyanin G. V., Takhistov V. V., Sokolova O. S.*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1978**, 952; s. auch *Khvostenko V. I., Takhistov V. V., Fal'ko V. S., Sokolova O. S.*, *ibid.* **1978**, 1547.
- <sup>8</sup> *Khvostenko V. I., Furlai I. I., Mazunov V. A., Rafikow S. R.*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **213**, 1364 (1973); Proc. Acad. Sci. USSR **213**, 1134 (1973).
- <sup>9</sup> *Clarke D. D., Coulson C. A.*, J. Chem. Soc. **1969**, A 169.
- <sup>10</sup> *Pesch R., Budzikiewicz H.*, Finnigan-MAT Application Note Nr. 48 (1981).
- <sup>11</sup> *Bowie J. H.*, Austr. J. Chem. **24**, 989 (1971).
- <sup>12</sup> *Rullkötter J., Budzikiewicz H.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **20**, 269 (1976).
- <sup>13</sup> Bzgl. der Problematik der Bildung negativer Ionen bei Nitroaromaten s. Abschn. 3.1. in Lit.<sup>3</sup>.
- <sup>14</sup> Arbeiten von *Christophorou* u. a.<sup>15</sup> bestätigen dies für hohe Drücke ( $\sim 1$  bar): Die mittlere Energie der thermalisierten Elektronen nimmt beim Übergang von Ar über N<sub>2</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter sonst gleichen Bedingungen um etwa 2 Zehnerpotenzen ab. Wenn auch diese Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Verhältnisse in einer CI-Ionenquelle übertragbar sind, wo bedeutend geringerer Druck (0,1—1 mbar) herrscht und wo auf Inhomogenitäten bedingt durch den Primärelektronenstrahl und die Gasströmungen in der Ionenquelle Bedacht genommen werden muß, so sollte doch zumindest der Trend derselbe sein.
- <sup>15</sup> *Christophorou L. G., Chaney E. L., Christodoulides A. A.*, Chem. Phys. Letters **3**, 363 (1969).
- <sup>16</sup> *Stöckl D., Budzikiewicz H.*, Org. Mass. Spectrom. **17**, 376 (1982).
- <sup>17</sup> *Poppe A.*, Diplomarbeit, Universität Köln, 1982.