

ÜBER EINE QUANTITATIVE GESETZMÄSSIGKEIT BEIM ZERFALL ALIPHATISCHER
TERTIÄRER ALKOHOLE IM MASSENSPEKTROMETER

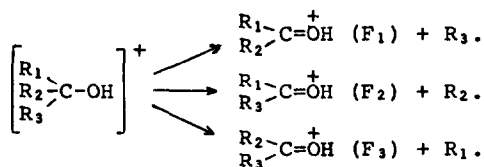
U.I.Záhorszky

Institut für Organische Chemie, Universität (TH) Karlsruhe,
7500 Karlsruhe, BRD

(Received in Germany 20 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

Der elektronenstoßinduzierte Zerfall von tert. Alkoholen verläuft hauptsächlich über die sog. α -Spaltung, bei der zuerst einer der drei Reste vom α -C-Atom als Radikal austritt¹⁾. Es war vorher nicht untersucht worden, welche Beziehung zwischen den relativen Ionenintensitäten aus konkurrierenden α -Spaltungen von tert. Alkoholen im Massenspektrometer und der Struktur der entstehenden Ionen (F) oder Radikale (R) besteht. Aus den sog. Niedervoltspektren (13 eV) von 32 tert. Alkoholen mit aliphatischen Seitenresten ergibt sich eine überraschend einfache, bisher nicht beobachtete Abhängigkeit: Die Intensitätsverhältnisse der entstehenden Ionen sind umgekehrt proportional zu ihren Massenverhältnissen.

Damit wird eine Vorausberechnung entsprechender Ionenintensitätsverhältnisse bei unbekanntem tert. Alkoholen möglich.



I = rel.Intensität

M = Ionenmasse

F = Fragmention

gr = größere Masse

kl = Kleinere Masse

$$(A) \frac{I_F \text{ gr}}{I_F \text{ kl}} = \frac{M_F \text{ kl}}{M_F \text{ gr}}$$

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird die Beziehung (A) in den untersuchten Fällen mit einem Fehler von maximal 10% erfüllt. Nur wenn eine Methylgruppe als R abgespalten wird, ist die Beziehung nicht anwendbar (Tab.).

Tabelle (Auszug)
 Ionenintensitätsverhältnisse
 + unterstrichene Werte stammen von Fragmenten, die nicht durch Abspaltung von CH_3 entstanden sind

Verbindung	MG	Fragmentmassen			Intensitätsverhältnisse ⁺		
		M_{F_1}	M_{F_2}	M_{F_3}	gemessen	(berechnet)	
					I_{F_2}/I_{F_1}	I_{F_3}/I_{F_1}	I_{F_3}/I_{F_2}
MeÄthPrCOH	116	101	87	73	2.79 (1.16)	3.37 (1.38)	<u>1.21</u> (1.19)
MeÄthPentCOH	144	129	115	73	3.08 (1.12)	4.73 (1.77)	<u>1.53</u> (1.58)
MeÄthHeptCOH	172	157	143	73	3.38 (1.10)	6.71 (2.15)	<u>1.99</u> (1.96)
Äth ₂ PrCOH	130	101	87		<u>0.5x1.15</u> (1.16)		
Äth ₂ BuCOH	144	115	87		<u>0.5x1.32</u> (1.32)		
Äth ₂ HexCOH	172	143	87		<u>0.5x1.70</u> (1.64)		
ÄthPrBuCOH	158	129	115	101	<u>1.10</u> (1.12)	<u>1.30</u> (1.28)	<u>1.18</u> (1.14)
ÄthPrHexCOH	186	157	143	101	<u>1.10</u> (1.10)	<u>1.66</u> (1.55)	<u>1.50</u> (1.42)
ÄthPrHeptCOH	200	171	157	101	<u>1.10</u> (1.09)	<u>1.86</u> (1.69)	<u>1.69</u> (1.55)
ÄthBu ₂ COH	172	143	115		<u>2x1.27</u> (1.24)		
PrBu ₂ COH	186	143	129		<u>2x1.15</u> (1.11)		
PrBuHexCOH	214	171	157	129	<u>1.14</u> (1.09)	<u>1.46</u> (1.33)	<u>1.28</u> (1.22)
PrPentHexCOH	228	185	157	143	<u>1.30</u> (1.18)	<u>1.43</u> (1.29)	<u>1.10</u> (1.10)
MeHexHeptCOH	228	213	143	129	6.51 (1.49)	7.32 (1.65)	<u>1.12</u> (1.11)

Da die tert. Alkohole willkürlich ausgewählt wurden, ist zu erwarten, daß die gefundene Korrelation für α -Spaltungen aliphatischer Verbindungen allgemeingültig ist, auch wenn bei anderen Verbindungsklassen andere Faktoren überwiegen können. Auch die Gültigkeit über den aufgezeigten Rahmen hinaus erscheint durchaus möglich.

Bei Äthern²⁾, Ketalen³⁾, Ketonen²⁾, Aminen⁴⁾ und anderen Verbindungsklassen^{2,3,5)} wurden bereits die Niedervoltspektren untersucht, um die für die α -Spaltung verantwortlichen Faktoren zu ermitteln. Man nimmt heute an, daß die Stabilität der entstehenden Ionen der entscheidende Faktor ist, wodurch bei Unterbindung von Sekundärreaktionen die Ionen größerer Masse eine größere rel. Intensität besitzen, als die kleineren Masse. Bei Äthylenketalen und Aminen wurde das nicht gefunden und zu erklären versucht^{4,6)}. Auch die hier untersuchten tert. Alkohole zeigen gegensätzliches Verhalten. Die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten (Tab.) läßt keinen Zweifel daran, daß hier ein neuer Effekt, für den noch keine Erklärung gegeben werden kann, die entscheidende Rolle spielt. Geringe Abweichungen in der Tabelle deuten auf einen kleinen zusätzlichen Einfluß der angedeuteten Ionenstabilität hin.

Die Literaturdaten von Niedervoltspektren lassen sich nur qualitativ miteinander vergleichen und reproduzieren, da häufig auf die Abhängigkeit der rel. Intensitäten von der thermischen Anregung der Moleküle, auf die besonders Spiteller⁷⁾ aufmerksam gemacht hat, keine Rücksicht genommen wurde. Auch wegen der häufig starken Abhängigkeit von der Elektronenenergie ist die Reproduzierbarkeit auf anderen Geräten bei gleicher nominaler eV-Zahl eingeschränkt. An einer Auswahl tert. Alkohole konnte gezeigt werden, daß die hier interessierenden Intensitätsverhältnisse zwischen 13 und 11 eV nahezu konstant bei sonst konstanten Meßbedingungen blieben, so daß mit einer befriedigenden Reproduzierbarkeit der angegebenen Daten zu rechnen ist.

Eine ausführliche Diskussion ist an anderer Stelle vorgesehen. Untersuchungen an anderen Verbindungsklassen sind in Vorbereitung.

Alle Alkohole wurden durch GC gereinigt und überprüft. Die Messungen wurden an einem Varian MAT CH 5 Massenspektrometer bei 13 eV und konstanter Fokussierung über die gesamte Serie bei langsamem Scan durchgeführt. Konstante Probemenge (Spritze) über Vorratsgefäßsystem EMI. Ionenquellentemp. 150°, EMI 150°.

Herrn Prof.H.Musso danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur:

- 1) s.z.B. G.Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie 1966.
H.Budzikiewicz, C.Djerassi, D.H.Williams, Interpretation of mass spectra of organic compounds, Holden-Day 1964
- 2) W.Carpenter, A.M.Duffield u. C.Djerassi, JACS 89, 6167 (1967)
- 3) J.T.B.Marshall u. D.H.Williams, Tetrahedron 23, 321 (1967)
- 4) C.A.Brown, A.M.Duffield u. C.Djerassi, Org.Mass.Spectrom. 2, 625 (1969)
- 5) a) A.B.King, J.Chem.Phys. 42, 3526 (1965)
b) R.Brandt u. C.Djerassi, Helv.Chim.Acta 51, 1750 (1968)
- 6) R.G.Cooks, A.N.H.Yeo u. D.H.Williams, Org.Mass.Spectrom. 2, 985 (1969)
- 7) M.Spiteller-Friedmann, S.H.Eggers u. G.Spiteller, Mh.Chem. 95, 1740 (1964)
G.Spiteller u. M.Spiteller-Friedmann, Liebigs Ann.Chem. 690, 1 (1965)