

CCA-631

535.336

Konferenz-Vortrag

## Die Abhängigkeit der Massenspektren organischer Verbindungen von instrumentellen Parametern\*

H. Budzikiewicz

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Deutschland

Eingegangen am 10. September 1970.

Das Aussehen des Massenspektrums einer organischen Verbindung kann, abgesehen von den spezifischen Fragmentierungsprozessen, von mehreren Faktoren abhängen, nämlich 1) Umwandlungen vor der Ionisierung, 2) Ionen-Molekül-Reaktionen in der Ionenquelle, 3) der Art der Ionisierung und der Ionisierungsenergie, 4) der thermischen Energie des Moleküls und 5) der Zeitspanne zwischen Ionisierung und Registrierung. Dies wird an Hand von Beispielen erläutert.

Mit der in den letzten Jahren immer mehr verfeinerten Technik der Kombination von Gaschromatographie und Massenspektroskopie ist es heute möglich, Substanzen im Mikrogramm-Maßstabe und darunter zu erfassen und zu charakterisieren, und zwar auf Grund des Fragmentierungsmusters und besonders durch Vergleich mit Standardspektren. Um dieses Verfahren erfolgreich und ohne zu Fehlschlüssen zu kommen anwenden zu können, ist es notwendig zu wissen, inwieweit die Massenspektren organischer Verbindungen von der Meßtechnik abhängen und unter welchen Umständen Veränderungen des Moleküls vor und bei der Ionisierung möglich sind.

### 1) Umwandlungen vor der Ionisierung

#### 1.1. Thermische Umwandlungen

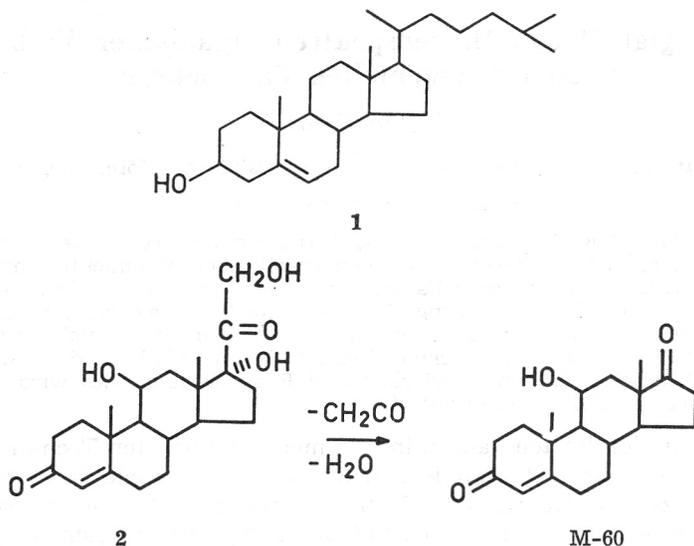
Zu diesem Punkt liegen zwei zusammenfassende Artikel vor<sup>1,2</sup>, so daß hier eine kurze Übersicht genügt. Originalliteratur soll nur angeführt werden, soweit sie nicht bereits in den genannten Arbeiten<sup>1,2</sup> zitiert ist.

1.1.1. *Unspezifische Zersetzung von Verbindungen.* — Unspezifische Zersetzung führt meist zu einem Massenspektrum mit gleichmäßigen Peakgruppen, deren Intensität gegen höhere Massen hin graduell abnimmt. Häufig erkennt man die typischen Kohlenwasserstofffragmente ( $C_nH_{2n+1}^+$ ,  $C_nH_{2n-1}^+$  usw.), mitunter treten zusätzlich für bestimmte Strukturelemente charakteristische Ionen (z. B.  $CO_2^+$ ) auf. Der Informationswert solcher Spektren ist meist gering, umgekehrt können sie aber auch kaum zu Fehlschlüssen Anlaß geben.

1.1.2. *Eliminierungs- und andere thermische Spaltreaktionen.* — Diese Reaktionen waren besonders bei Verwendung älterer geheizter Einlaßsysteme ein ernstes Problem, das häufig nur durch Synthese flüchtiger Derivate (Ester statt Säuren usw.) umgangen werden konnte. Direkte Einlaßsysteme

\* Vortrag anläßlich der International School on Mass Spectrometry in Ljubljana (19.—29. August 1969).

schaffen häufig Abhilfe; etwas kritischer ist jedoch die direkte Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer. Als Testsubstanz für mögliche thermische Zersetzung im Einlaßsystem wurde lange Cholesterin (1) verwendet, das leicht  $\text{H}_2\text{O}$  abspaltet. Besser geeignet, da empfindlicher, ist Cortisol (2), das thermisch  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  ("M-60") verliert<sup>3</sup>.



Bei vollständigem Zerfall einer Verbindung wird nur der Molpeak des Abbauproduktes beobachtet, häufiger jedoch findet man Gemischspektren von Ausgangs- und Zerfallsprodukt, wobei die relativen Mengen von den Aufnahmebedingungen abhängen. Hierauf sollte besonders bei publizierten Spektren älteren Datums geachtet werden.

Thermische Zerfallsreaktionen sind nicht immer eindeutig als solche zu erkennen, da z. B. Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  usw. auch von  $\text{M}^+$  ausgehend erfolgen, also echte Fragmentierung sein kann.

Die wichtigsten thermischen Zerfallsreaktionen (für eine detaillierte Diskussion siehe<sup>1,2</sup>) kann man zusammenfassen in Abspaltung von Wasser und Alkoholen zu Olefinen oder cyclischen Verbindungen, aus bestimmten Hydroxy- und Aminosäuren zu Lactonen und Lactamen, aus Dicarbonsäuren zu Anhydriden, aus Säureamiden zu Nitrilen, aus Dipeptiden zu Cyclodipeptiden (2,5-Dioxopiperazinen), aus bestimmten *N*-Oxiden über isomere Carbinolamine zu Enaminen;

Alkohol in analoger Weise aus Äthern, Estern, Ketalen usw., aber infolge der besseren Flüchtigkeit gegenüber Hydroxyverbindungen seltener beobachtet;

Essigsäure und höheren Homologen aus *O*-Acylverbindungen (ebenfalls wegen der besseren Flüchtigkeit in geringerem Ausmaße als  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust);

$\text{CO}_2$  (Decarboxylierung) aus Säuren;

$\text{CO}$  (Decarbonylierung) aus  $\alpha$ -Ketosäuren;

sowie komplexere Zerfallsreaktionen, wie etwa die Abspaltung von Keten +  $\text{H}_2\text{O}$  aus 2, von  $\text{RX}$  aus quaternären Ammoniumsalzen (analog  $\text{HX}$  aus Hydrohaliden) sowie von  $\text{HX}$  durch Hofmannabbau, Retro-Diels-Alder-Zerfall,

Retro-Aldol-Zerfall, Bildung von Nitrilen aus substituierten Aldoximäthern<sup>4</sup>, Zersetzung von höheren Cyclodepsipeptiden zu 2,5-Dioxomorpholin und -piperazin, Verlust von Toluol und Xylol aus Carotinoiden u. a. m. Vergl. auch Abschnitt 1.2.4.

1.1.3. *Isomerisierungen* (siehe auch Abschnitt 1.2.1.). — In Abb. 1a ist das Massenspektrum eines substituierten Ketoximäthers (**3**) wiedergegeben, gemessen sofort nach Einführung der Substanz mit möglichst kalter Quelle. Nach kurzer Zeit beginnt das Spektrum sich zu verändern (Abb. 1b), bis man schließlich das des reinen durch thermische Beckmann-Umlagerung entstandenen Amids **4** erhält<sup>4</sup> (Abb. 1c).

Als weitere Isomerisierungsreaktionen wurden nachgewiesen Wanderung von Doppelbindungen (z. B. **5** → **6**), Cyclisierung (z. B. **7** → **8**) und Umlagerung von quaternären Ammoniumverbindungen (**9** → **10**) (für nähere Angaben siehe<sup>1,2</sup>).

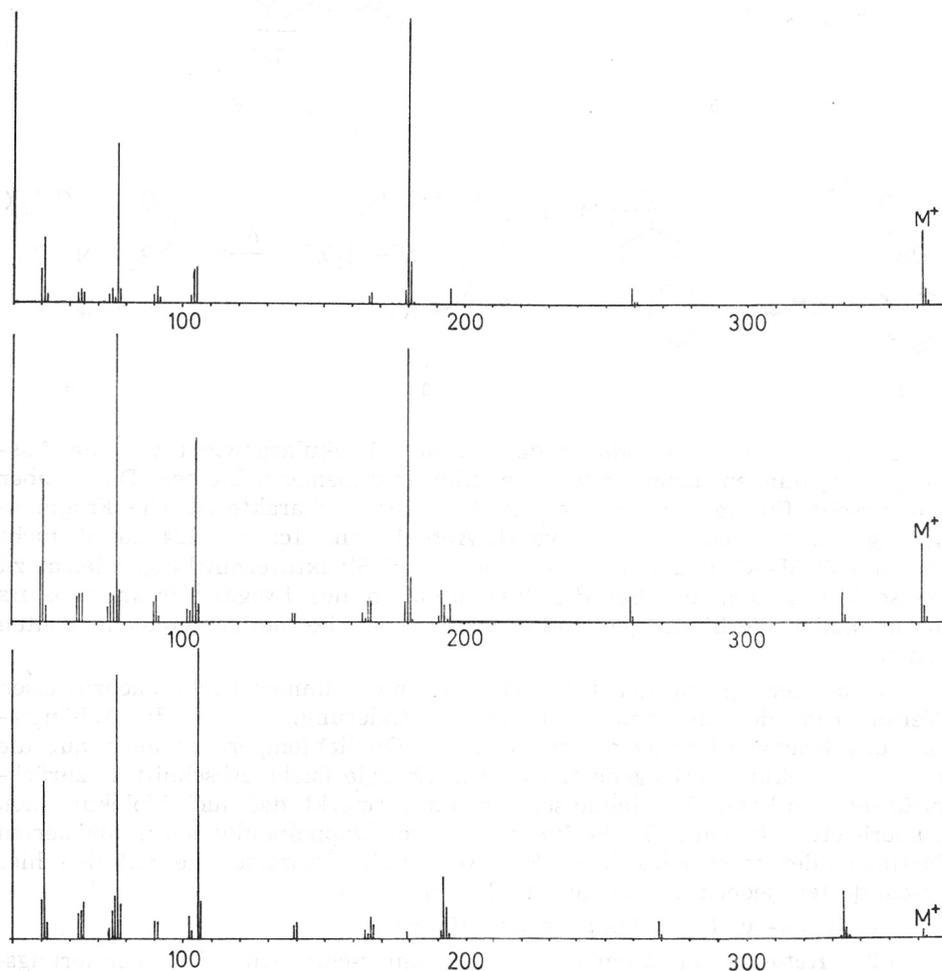
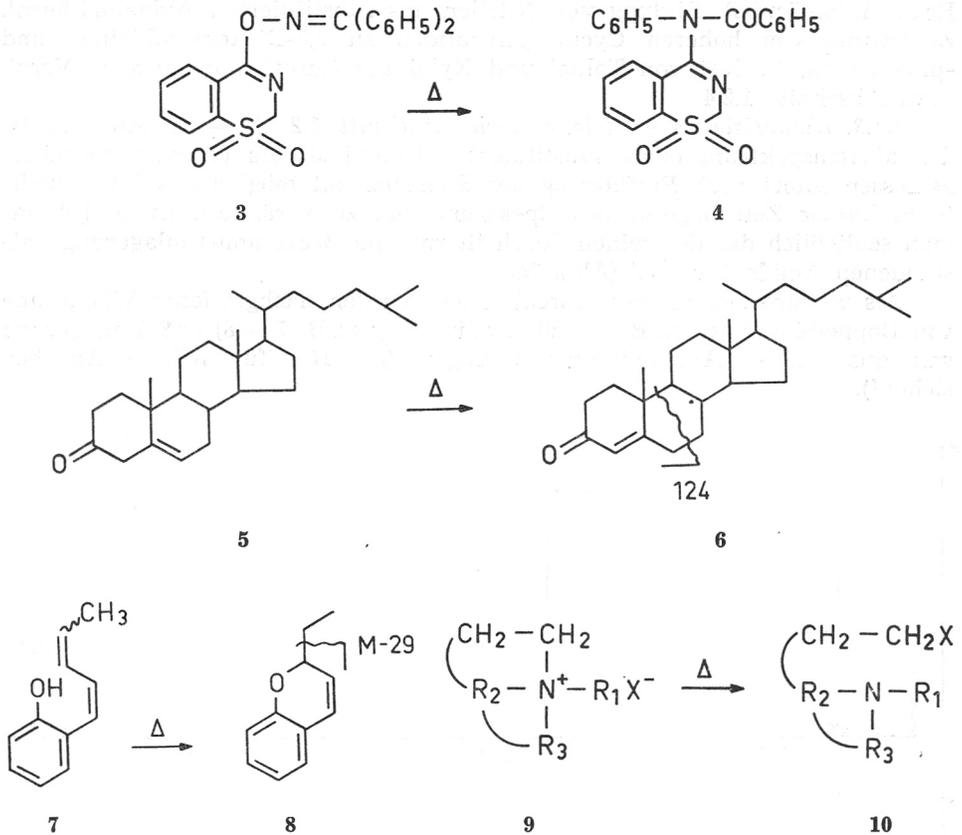


Abb. 1. a: Massenspektrum von **3**; b: Gemischspektrum **3** + **4**; c: Massenspektrum von **4**.



Da Isomerisierungsprodukte das gleiche Molekulargewicht wie die Ausgangsverbindungen haben, kann ihre Bildung unbemerkt bleiben. Da sie aber andererseits für den neu gebildeten Strukturtyp charakteristische Fragmentierungsmuster zeigen können (vergl. Abb. 1a und 1c; *m/e* 124 aus **6**, nicht aber aus **5**; *M*— $\text{C}_2\text{H}_5$  aus **8**), wird es dann bei Strukturermittlungen leicht zu Fehlschlüssen kommen. Bei der Interpretation des Fragmentierungsmusters thermolabiler Verbindungen sollte man daher die nötige Vorsicht walten lassen.

Isomerisierung vor der Ionisierung ist nicht immer leicht nachzuweisen (Veränderung der Spektren bei Temperaturänderung), da z. B. die Abhängigkeit des Fragmentierungsmusters von der Quellentemperatur auch auf die auf das Molekül übertragene thermische Energie (siehe Abschnitt 4) zurückzuführen sein kann. Am Rande sei hier nur vermerkt, daß auch Molekül-Ionen isomerisieren können (z. B. die Wanderung von Doppelbindungen in ionisierten Olefinen oder intramolekularer H/D-Austausch), Prozesse, die mit den hier geschilderten jedoch nichts zu tun haben.

## 1.2. Wand- und bimolekulare Reaktionen

### 1.2.1. Keto-enol-tautomerie.

— Das unterschiedliche Fragmentierungsmuster (Abb. 2a und 2b), das bei einer Reihe von Ketosteroiden beobachtet

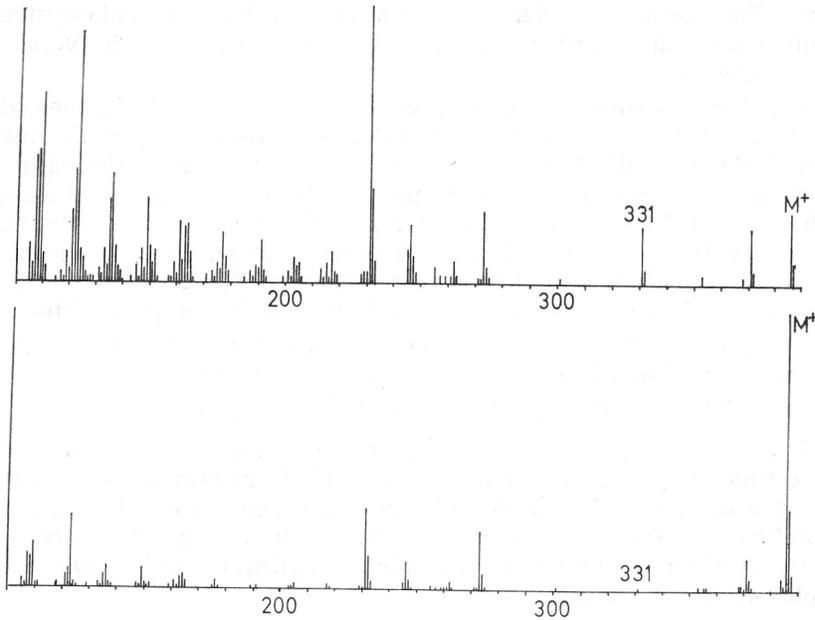
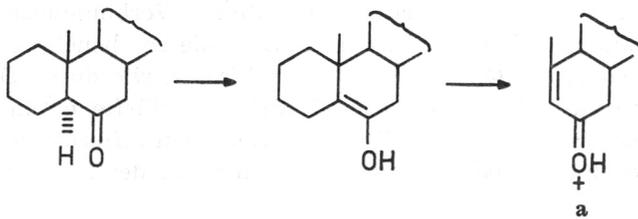
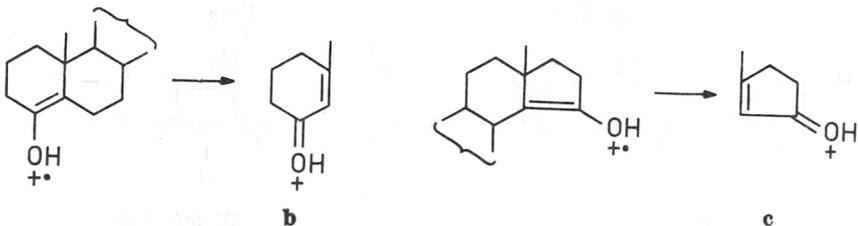


Abb. 2. Massenspektren von Cholestan-6-on, a: CEC 21-103 C mit Glaseinlaßsystem; b: CH-4 mit Direkteinlaß.

wird, je nachdem ob die Massenspektren mit einem direkten oder mit einem geheizten Glaseinlaßsystem gemessen worden sind, hat man auf Enolisierung an der Glaswand zurückgeführt. So ist  $m/e$  331 (a) im CH-4-Spektrum (Abb. 2b) von Cholestan-6-on praktisch nicht vorhanden, während alle übrigen Fragmente — wie bei Direkteinführung zu erwarten — nur an Intensität verloren haben (siehe Abschnitt 4). Für die Bildung von a aus der Enolform sprechen auch die Markierungsergebnisse<sup>5</sup>.



Analoge Beobachtungen werden auch bei 4- (Bildung von b) und 15-Ketosteroiden (Bildung von c) gemacht<sup>6</sup>.

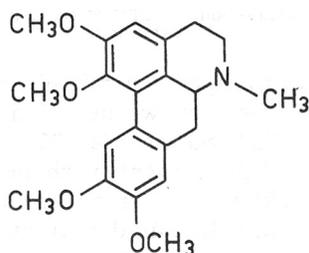


Daß Enolisierung an der Glaswand eines geheizten Einlaßsystems bei Steroidketonen tatsächlich stattfindet, ist durch D-Austausch (vergl. 1.2.2.) gezeigt worden<sup>7</sup>.

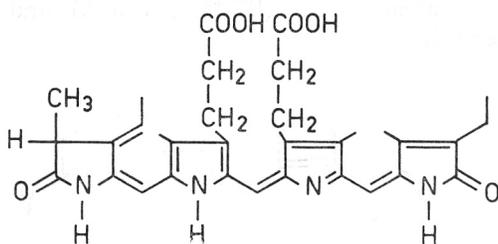
**1.2.2. Austauschreaktionen.** — In diese Gruppe fallen Reaktionen, die nur beim Arbeiten mit markierten Substraten von Bedeutung sind. Austausch aktiver H-Atome (OH, NH, SH) gegen Deuterium durch gleichzeitig eingeführtes oder in der Quelle adsorbiertes D<sub>2</sub>O ist ein bekanntes Markierungsverfahren<sup>8</sup>. Bei Verwendung eines Glaseinlaßsystems ist es auch möglich, enolisierbare H-Atome gegen D auszutauschen<sup>7</sup> (vergl. 1.2.1.). So ist z. B. für Cholestan-3-on nach halbminütiger Austauschzeit (CEC 21-103C) eine Isotopenverteilung von 5% d<sub>0</sub>, 17% d<sub>1</sub>, 34% d<sub>2</sub>, 31% d<sub>3</sub> und 13% d<sub>4</sub> beobachtet worden.

Über Isotopenaustausch mit anderen Elementen liegen nur wenige Erfahrungen vor. Man sollte jedoch z. B. mit der Möglichkeit eines <sup>18</sup>O-Austausches von Ketonen bei Gegenwart von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O rechnen.

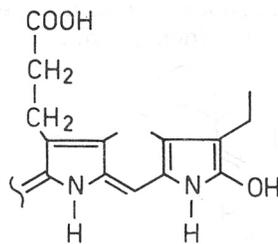
**1.2.3. Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen.** — Bei der Messung längerkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe (geheiztes Metalleinlaßsystem) ist der Verlust von 2, 8 und 16 H-Atomen beobachtet und durch die Bildung von Olefin-, Alkylbenzol- und Diphenylalkanstrukturen erklärt worden<sup>9</sup>. Analog können Hydroaromaten zu Aromaten dehydriert werden, wie etwa das Aporphin-Alkaloid Glaucin<sup>10</sup>.



Umgekehrt können bei schwer flüchtigen Verbindungen aber auch C,C-Doppelbindungen hydriert werden. Der hierzu benötigte Wasserstoff stammt aus dem in der Quelle adsorbierten Wasser, wie durch D-Markierung gezeigt worden ist<sup>11</sup>. Auf eine solche Hydrierung dürfte es auch zurückzuführen sein, daß für Phycocyanobilin um 2 Einheiten differierende Molekulargewichte (beide massenspektroskopisch bestimmt) in der Literatur angegeben sind<sup>12</sup>.

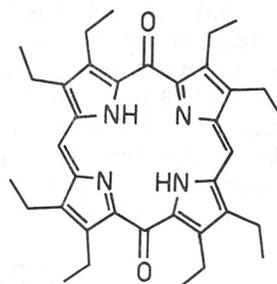
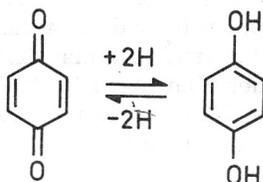


M<sup>+</sup> m/e 586



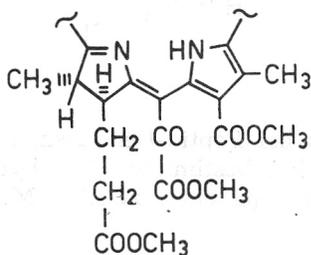
M<sup>+</sup> m/e 588

Analoge Beobachtungen wurden auch mit Hydrochinonen und Chinonen gemacht: Erstere können in der Quelle dehydriert, letztere hydriert werden, so daß man fast stets — trotz Vorliegen von Reinsubstanzen — Gemischspektren von Chinon und Hydrochinon beobachtet. Der zur Hydrierung benötigte Wasserstoff stammt wieder aus dem in der Quelle adsorbierten Wasser<sup>13</sup>. Auch chinoide Verbindungen vom Porphintyp (12) zeigen entsprechend "M+2" — Peaks<sup>14</sup>.

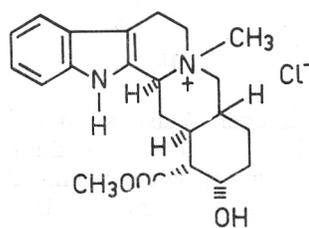


12

1.2.4. *Ersatz von Substituenten gegen H (Hydrogenolyse)*. — Immer wieder wird beobachtet, daß Substanzen, die chromatographisch oder nach anderen spektroskopischen Befunden einheitlich sind, im Massenspektrum "Verunreinigungen" zeigen, denen ein Substituent fehlt. Obwohl dieses Phänomen noch nicht systematisch untersucht ist, scheint es sich hierbei um Hydrogenolyse in der Quelle zu handeln. Als Beispiele mögen dienen die Bildung von Phthalimid aus *N*-Bromphthalimid<sup>15</sup>, von unsubstituierten Steroidlactamen aus den entsprechenden  $\alpha$ -Chlorlactamen<sup>16</sup>, der Ersatz von  $\text{COOCH}_3$  an aromatischen Ringen gegen  $\text{H}$ <sup>17,18</sup>, sowie von Substituenten in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung am Porphinring ( $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COCOOCH}_3$ , z. B. 13)<sup>16,18</sup>.



13



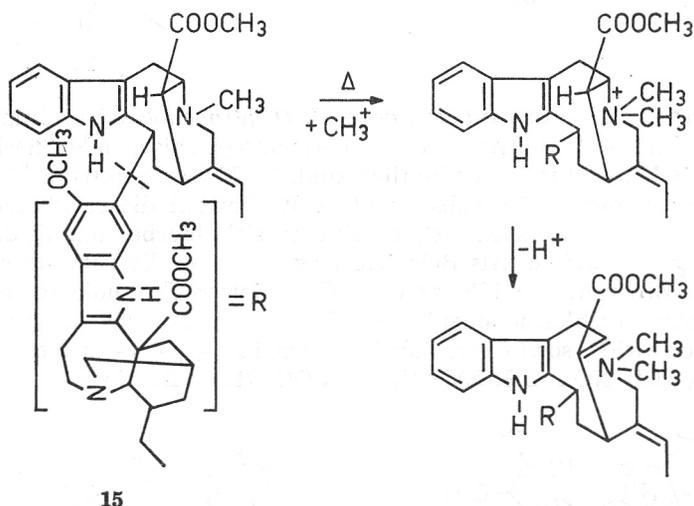
14

1.2.5. *Polymere*. — Bildung von Polymeren wird besonders bei metallorganischen Verbindungen (z. B. Lithiumäthyl<sup>19</sup> und Metallchelaten (Acetylacetonate<sup>20</sup>, Oxinate<sup>21,22</sup>) beobachtet und ist in ihrem Ausmaß abhängig von der Art des verwendeten Massenspektrometers<sup>22</sup>. Man findet dann das Fragmentierungsmuster des Monomeren sowie die der Polymeren. Ionen der Art  $[2M]^+$  können jedoch, wie in Abschnitt 2 besprochen, auch durch Ionen-Molekül-Reaktion entstehen, doch wird man diese Variante i. a. nur bei höherem Quellendruck beobachten.

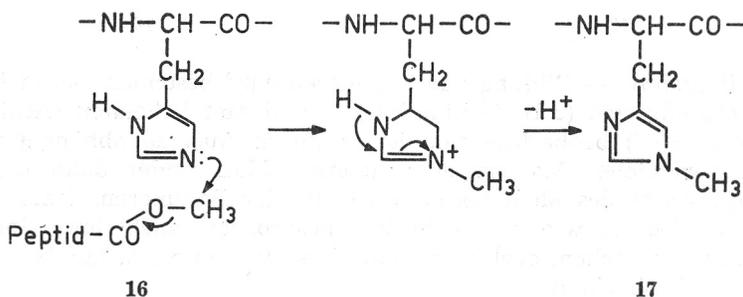
### 1.2.6. Intermolekulare Reaktionen

1.2.6.1. *Umalkylierungen.* — Umalkylierungsreaktionen bei Indolalkaloiden sind in Ref.<sup>2</sup> eingehend behandelt (siehe dort auch für weitere Literaturangaben), so daß hier eine kurze Übersicht genügt. Z. B. wurde beim Hofmann-Abbau von Yohimbin-methochlorid (**14**) intermolekularer Austausch der  $N\text{-CH}_3$  und der  $\text{COOCH}_3$ -Gruppen festgestellt<sup>23</sup>.

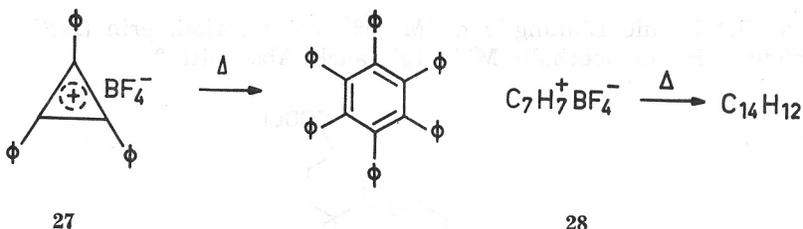
Während man bei quaternären Ammoniumsalzen thermische Reaktionen erwartet, hat das Verhalten einiger nicht salzartiger dimerer Indolalkaloide zu Zweifeln an der Verlässlichkeit der massenspektroskopischen Molekulargewichtsbestimmung geführt. Es waren nämlich selbst bei Messung mit Direkt-einlaß 14 und 28 Masseneinheiten (1 und 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen) über dem erwarteten Molekulargewicht liegende Ionen beobachtet worden. Deuteriummarkierungsversuche an Voacamin (**15**) führten schließlich zu einer Klärung: Die  $\text{COOCH}_3$ -Methylgruppe eines Moleküls Voacamin wird unter Quaternisierung auf ein zweites Molekül übertragen, worauf Hofmann-Abbau erfolgt<sup>24</sup>.



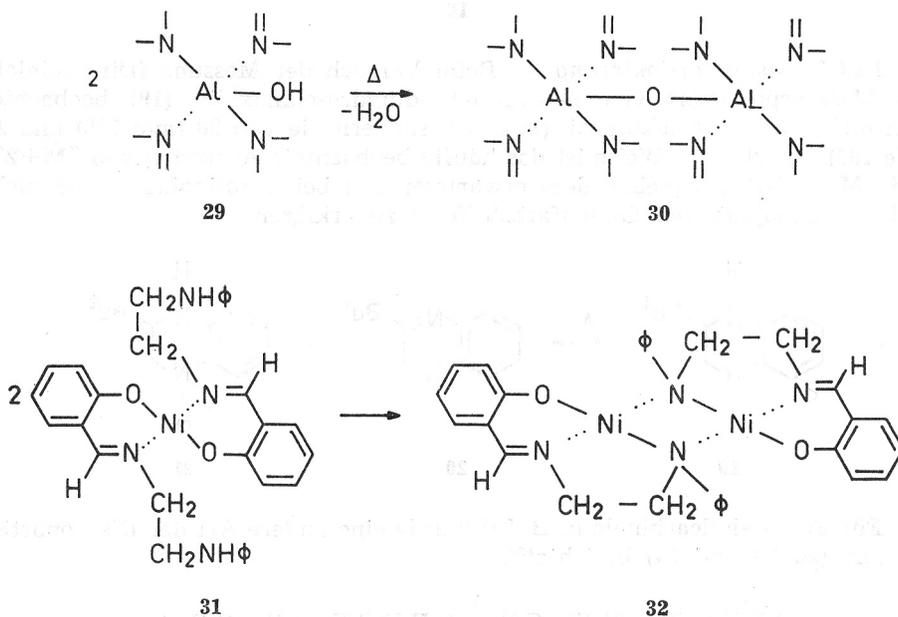
In analoger Weise können "M+14"-Peaks bei Peptid-Derivaten, die Histidin oder Tryptophan enthalten<sup>25,26</sup>, sowie bei bestimmten Porphyrinen<sup>18</sup> entstehen, wobei wieder eine Carboxymethylgruppe eines zweiten Moleküls als Methylendonor fungiert (z. B. **16**  $\rightarrow$  **17**).







Chelaten Schiff'scher Basen (31  $\rightarrow$  32)<sup>34</sup> lassen eine gewisse Vorsicht bei der Messung dieser oft schwer flüchtigen Verbindungen notwendig erscheinen.



## 2) Ionen-Molekül-Reaktionen

Bei den für Elektronenstoß-Ionisation typischen Quellendrücken von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  Torr sind an Ionen-Molekül-Reaktionen praktisch nur von Bedeutung die Bildung "M+1"-Peaks besonders bei N- und O-haltigen Verbindungen. Von anderen Reaktionsprodukten seien nur "M+41"-Peaks geringer Intensität erwähnt, die gelegentlich bei aliphatischen Nitrilen beobachtet worden sind<sup>35</sup>. Da sie alle Prozessen zweiter Ordnung ihre Entstehung verdanken, sind sie leicht durch die Abhängigkeit ihrer Intensität vom Quellendruck und von der Verweilzeit in der Quelle (Repeller-Potential) zu erkennen.

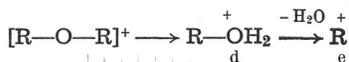
Mit steigendem Quellendruck nehmen die Ionen-Molekül-Reaktionen zu, die zu  $[2M]^+$  und anderen Produkten führen können. Dies bedeutet eine gewisse Schwierigkeit bei der Negativ-Ionen-Technik nach Ardenne<sup>36</sup>, bei der häufig Peaks oberhalb  $M^-$  beobachtet werden. Praktische Anwendung in der organischen Massenspektroskopie finden Ionen-Molekül-Reaktionen bei der Methode der sog. chemischen Ionisation.

Um die Bildung bestimmter Bruchstücke bei 3,20-Diaminosteroiden zu erklären, ist eine H-Übertragung zwischen zwei Molekül-Ionen postuliert worden<sup>37</sup> doch ließ sich diese Interpretation nicht halten.<sup>38</sup>

### 3) Art der Ionisierung und Energie des ionisierenden Agens

Darauf, daß Massenspektren organischer Verbindungen grundlegend von der Art der Ionisation (positive, negative Ionen; Elektronenstoß-, Photo-, Feld-, chemische Ionisation) abhängen, sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Alle weiteren Ausführungen beziehen sich auf durch Elektronenstoß gebildete positive Ionen, können aber entsprechend auch auf die anderen Verfahren Anwendung finden.

Die Energie des Elektronenstrahls ist in zweifacher Weise von Einfluß auf das Fragmentierungsmuster: 1. Zwischen dem IP und etwa 15—20 eV liegen die AP der Primärfragmente, die mit steigender Energie nacheinander erreicht werden und zur Bildung der entsprechenden Fragmente führen; 2. wird dem Molekül die für die Bildung von Sekundärfragmenten notwendige Energie zugeführt (vergl. aber auch Abschnitt 4). Der gewöhnliche Fall ist, daß mit zunehmender Energie die Sekundärfragmente (im unteren Massenbereich) gegenüber den Primärfragmenten zunehmen und das Spektrum dabei häufig weniger charakteristisch wird. Dies wird besonders dann ins Gewicht fallen, wenn die Aktivierungsenergie für den weiteren Zerfall klein ist (z. B. Verbindungen, die überwiegend aus aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffresten aufgebaut sind<sup>39</sup>). Ist die für den weiteren Zerfall eines Primärions notwendige Aktivierungsenergie sehr gering, so kann es vorkommen, daß bei niedriger Anregungsenergie Ionen hoher Intensität auftreten, die infolge der großen Zerfallswahrscheinlichkeit bei den üblichen 70 eV-Spektren kaum beobachtet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von *d* und seines Zerfallsproduktes *e* bei höheren aliphatischen Äthern<sup>40</sup> (Abb. 3).



Da die Elektronenstrahlen konventioneller Massenspektrometer nicht monoenergetisch sind, kommt weiterhin deren Energieverteilung insofern Bedeutung zu, als sie von Einfluß auf das Mengenverhältnis von Molekül- zu Tochter-Ionen und von Tochter-Ionen untereinander ist<sup>41</sup>.

Schließlich kann die Energie des Elektronenstrahls noch indirekt Einfluß auf das Fragmentierungsmuster haben, da bei niedrigem Anodenpotential, wenn nicht besondere Vorsorge getroffen wird, die Bündelung des Strahls schlechter wird, die Streuelektronen zu einer Aufheizung der Quelle führen (siehe Abschnitt 4) und so auf diesem Umweg den Molekülen Energie zuführen können. Hierdurch erklärt sind das mitunter beobachtete Paradoxon, das mit Verringerung der Ionisierungsenergie die Intensität der Molekül-Ionen von Kohlenwasserstoffen schneller abnimmt als die der Bruchstücke<sup>42</sup>.

### 4) Thermische Energie der Moleküle

Ist, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, die Aktivierungsenergie für die Bildung besonders von Sekundärbruchstücken gering, so braucht sie nicht vom ionisierenden Elektronenstrahl bezogen zu werden. Es genügt vielmehr die Vibrationsenergie des Moleküls, die es aus einem heißen Einlaßsystem oder aus der aufgeheizten Ionenquelle aufnehmen kann<sup>43</sup>. Speziell

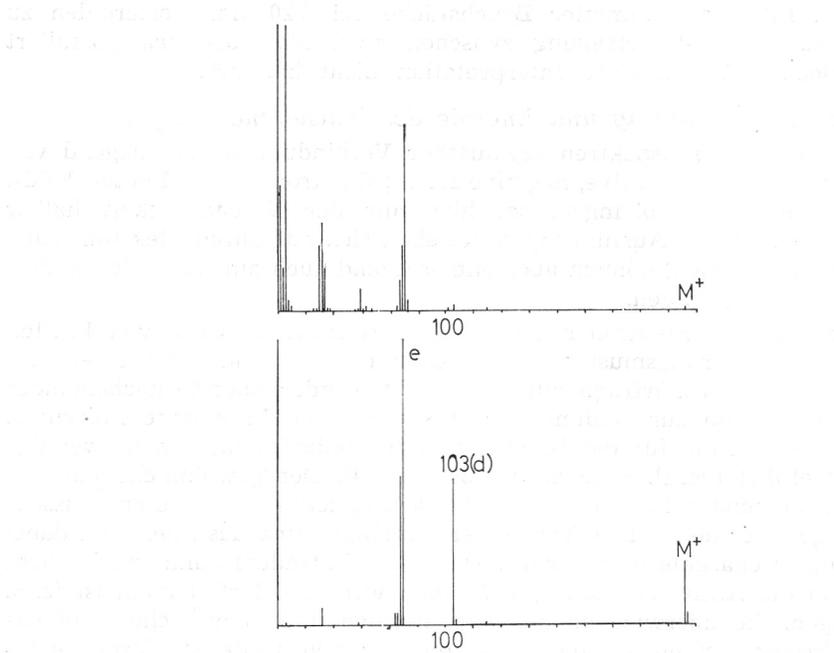


Abb. 3. Massenspektren von Di-*n*-hexyläther, a: 70 eV; b: 12,7 eV.

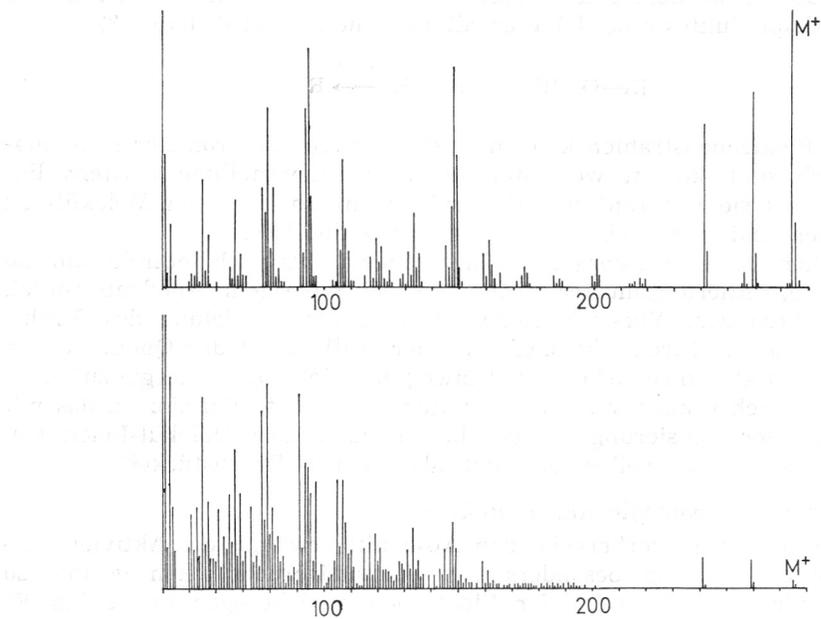


Abb. 4. Massenspektren von 3-Hydroxy-5 $\alpha$ -androst-16-en, a: CH-4 mit Direkteinlaß-Kopplung.

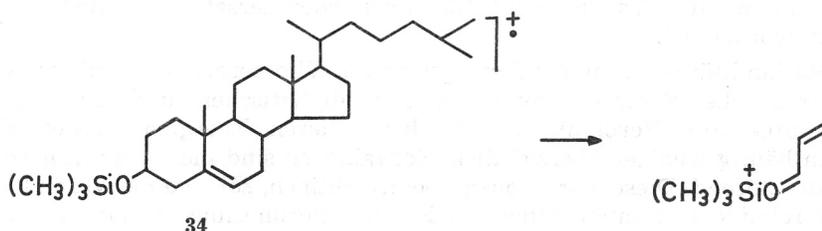
bei Verbindungen, die überwiegend aus aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffresten aufgebaut sind (z. B. Steroide), wird man bei thermisch angeregten Molekülen eine starke Zunahme von Bruchstücken im unteren Massenbereich bei gleichzeitigem Intensitätsrückgang der Ionen höherer Masse beobachten. Dies kann sich besonders stark bei einer direkten Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer auswirken, wie ein Vergleich von Abb. 4a und 4b zeigt. Im ersten Fall wurde 3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -androst-16-en (33) unter Direkteinführung bei möglich tiefen Quellentemperaturen gemessen, das zweite Spektrum stammt aus einer direkten GC/MS-Kopplung. Infolge der lebhaften Sekundärfragmentierung ist eine Reihe charakteristischer Bruchstücke kaum mehr zu erkennen. Für weitere Beispielen siehe<sup>44</sup>.

### 5) Zeitfaktoren

Die Ausbeute an Fragment-Ionen hängt schließlich noch von der Verweilzeit der potentiell zerfallenden Ionen in der Quelle ab. Diese ist ihrerseits eine Funktion der Repeller- und der Beschleunigungspotentiale<sup>45</sup>. So wurde z. B. beobachtet, daß sich beim Verlust von HCN aus Benzonitril das Verhältnis  $[C_6H_4]^+/[C_6H_5CN]^+$  um einen Faktor von 4,2 bei Veränderung der Beschleunigungsspannung von 8 auf 2 kV ändert. Die ursprüngliche Annahme<sup>46</sup>, daß diese starke Zunahme an Fragment-Ionen primär auf die verlängerte Flugzeit von der Quelle zum Kollektor zurückzuführen sei, ist zugunsten der obigen Interpretation aufgegeben worden<sup>45</sup>.

### 6) Schlußbemerkungen

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, daß die Massenspektren organischer Verbindungen viel stärker von meßtechnischen und instrumentellen Parametern abhängen können als man das von anderen spektroskopischen Methoden (IR, UV, NMR) gewohnt ist. Daß selbst unter scheinbar vergleichbaren Bedingungen mit verschiedenen Instrumenten aufgenommene Spektren derselben Verbindung sich beträchtlich voneinander unterscheiden können<sup>47</sup>, zeigt Abb. 5. Noch drastischere Unterschiede sind bei Steroid-Trimethylsilyläthern beobachtet worden: Das Ion *f* im Spektrum von Cholesterintrimethylsilyläther (34) ergibt den Basispeak bei 20 eV, wenn ein CH-4 Gerät direkt mit einem Gaschromatographen gekoppelt ist, macht aber nur 20%(!) rel. Int. aus, wenn eine kristallisierte Probe direkt in ein CH-4 (20 eV) eingeführt wird<sup>48</sup>. Es muß hier gesagt werden, daß solche Beispiele Ausnahmen sind, aber man muß mit ihnen rechnen.



Die praktische Nutzenanwendung der hier referierten Beobachtungen läßt sich in einige Punkte zusammenfassen:

1. Bei einem Spektrum sollten nie die folgenden Angaben fehlen: Gerätetyp, Einlaßsystem und -temperatur, Quellentemperatur, Ionisierungs-

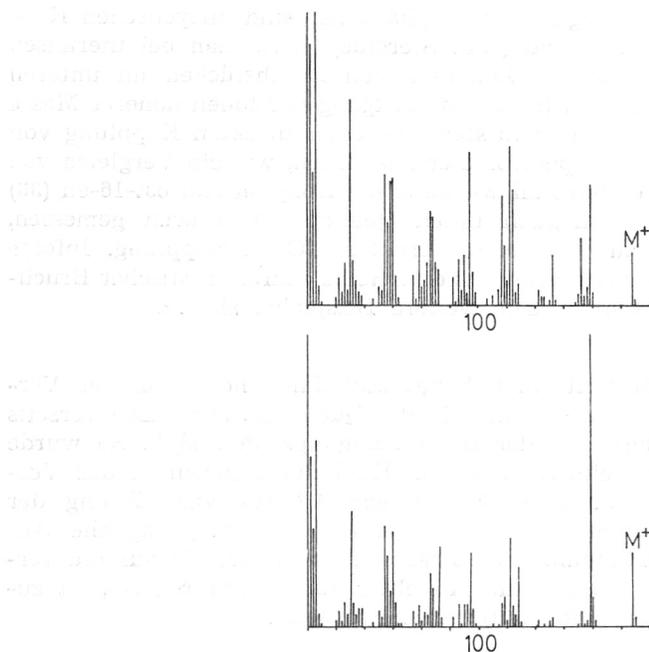


Abb. 5. Massenspektren von 2-Isopropylidencyclohexanon-epoxid, a: CH-4, 70 eV, 200° Quellentemperatur; b: MS-9 unter gleichen Bedingungen.

energie, Repeller- und Beschleunigungspotential; nur dann sind sinnvolle Vergleiche möglich.

2. Umwandlungen vor der Ionisierung. Das Gerät sollte auf die Güte seines Einlaßsystems getestet werden (Abschnitt 1.1.2), gegebenenfalls auch mit Vertretern der zu untersuchenden Substanzklasse. Bei labilen Verbindungen ist entsprechende Vorsicht notwendig, besonders bei der Kopplung GC/MS; nötigenfalls muß auf besser flüchtige Derivate zurückgegriffen werden. Bei unbekanntem Verbindungen, über deren Eigenschaften nichts weiter bekannt ist, ist besonders darauf zu achten, daß die Massenspektren von Ausgangsverbindung und Derivaten konsistent sind. Es ist schon mehr als einmal vorgekommen, daß das Massenspektrum einer übersehenen besser flüchtigen Verunreinigung für das der nicht flüchtigen oder zersetzlichen Hauptmenge gehalten worden ist.

3. Variabilität des Fragmentierungsmusters. Wie bereits erwähnt, sprechen auf energetische Faktoren besonders aus aliphatischen und alicyclischen Resten aufgebaute Verbindungen an; bei höheren Energien werden diese Spektren häufig weniger übersichtlich. Zeitfaktoren sind meist nur in geringerem Maße störend. Diese Variationen beeinträchtigen, solange die Veränderungen der relative Peakintensitäten das Fragmentierungsmuster noch erkennen lassen, Strukturermittlungen aufgrund von Fragmentierungsmechanismen (von sterischen Problemen abgesehen) gewöhnlich nicht wesentlich. Auch wird Vergleich mit Referenzspektren zumindest den Strukturtyp erkennen lassen. Für eine Identifizierung ist es jedoch notwendig, Spektren unter identischen Bedingungen zu messen. Dies sollte man bei der Anlage einer Sammlung von

Referenzspektren im Auge behalten und u.U. (z.B. bei Steroiden) zwei Spektren (Direkteinführung und GS/MS-Kopplung, vergl. Abb. 4) aufnehmen. Es ist aber abschließend noch darauf hinzuweisen, daß innerhalb der üblichen Grenzen der Reproduzierbarkeit praktisch gleiche Massenspektren auch von strukturell verschiedenen Verbindungen erhalten worden sind.

Prof. Djerassi und Prof. Spiteller möchte ich für die Erlaubnis, die Spektren von Cholestan-6-on, 3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -androst-16-en und Di-n-Hexyläther zu reproduzieren, bestens danken.

## LITERATUR

1. H. Budzikiewicz, *Z. Anal. Chem.* **1** (1969) 244.
2. H. J. Veith und M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 2004.
3. M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 901.
4. H. Hettler, H. M. Schiebel und H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 1117.
5. C. Djerassi, R. H. Shapiro und M. Vandewalle, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4892.
6. J. Gutzwiller und C. Djerassi, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966) 2108.
7. H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Chem. Ind. (London)* **1965** 1697.
8. Für eine Zusammenfassung siehe: H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Bd. 1, Holden-Day, San Francisco, 1964, S. 17–18.
9. J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam 1968, S. 94.
10. M. J. Martell, Jr., T. O. Soine und L. B. Kier, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1022.
11. H. Budzikiewicz und S. E. Drewes, *Ann. Chem.* **716** (1968) 222.
12. H. L. Crespi, L. J. Boucher, G. D. Norman und J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3642; W. J. Cole, D. J. Chapman und H. W. Siegelman, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3643.
13. J. Heiss, K.-P. Zeller und A. Rieter, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 1325, und ältere hier zitierte Arbeiten.
14. J.-H. Fuhrhop, *Chem. Commun.* **1970**, 781.
15. T. W. Bentley und R. A. W. Johnstone, *J. Chem. Soc. C*, **1968** 2354.
16. Unveröffentlichte Beobachtungen.
17. L. D. Antonaccio und H. Budzikiewicz, *Monatsh. Chem.* **93** (1962) 962.
18. F. G. v. d. Haar, Dissertation TH Braunschweig (1966) und hier zitierte Arbeiten, vergl. auch C. B. Thomas, *Org. Mass Spectrom.* **3** (1970) 1523.
19. J. Berkowitz, D. A. Bafus und T. L. Brown, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1380.
20. C. G. McDonald und J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.* **19** (1966) 1545.
21. J. R. Majer, M. J. A. Reade und W. J. Stephen, *Talanta* **15** (1968) 373.
22. H. Budzikiewicz und E. Plöger, *Org. Mass Spectrom.* **3** (1970) 709.
23. M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 42.
24. D. W. Thomas und K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5447.
25. M. Senn, R. Venkataraghavan und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5593.
26. G. W. A. Milne, A. A. Kiryushkin, Yu. A. Alakhov, V. M. Lipkin und Yu. A. Ovchinnikov, *Tetrahedron* **26** (1969) 299 und hier angegebene Literatur.
27. K. Nakanishi, Y. Takahashi und H. Budzikiewicz, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1729.
28. H. Budzikiewicz, H. Brzezinka und B. Johannes, *Monatsh. Chem.* **101** (1970) 579 und hier angegebene Literatur.
29. V. Kramer, unveröffentlicht.
30. H. Egger, *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 602.
31. H. Nakata und A. Tatematsu, *Chem. Commun.* **1967** 208; C. Larsen und P. Jakobsen, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1445.
32. M. A. Battiste und B. Halton, *Chem. Commun.* **1968** 1368.

33. M. J. Frazer, W. E. Newton und B. Rimmer, *Chem. Commun.* **1968** 1336.
34. E. P. Dudek, E. Chaffee und G. Dudek, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1257.
35. F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* **34** (1962) 26.
36. Z. B.: M. v. Ardenne, K. Steinfeld, R. Tümmeler und K. Schreiber, *Experientia* **19** (1963) 178.
37. P. Longevialle, *Chem. Commun.* **1968** 545.
38. P. Longevialle, *Intl. Conf. on Mass Spectrometry*, Kyoto, 1969, Preprint S. 220; P. Longevialle und L. Diatta, *Org. Mass Spectrom.* **3** (1970) 803.
39. G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 51 ff.
40. M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *Chem. Ber.* **100** (1967) 79.
41. Für eine Übersicht siehe: R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 137.
42. Für eine Übersicht siehe: H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 52 f.
43. M. Spiteller-Friedmann, S. Eggers und G. Spiteller, *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 1740.
44. M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *Chimia*, **24** (1970) 298.
45. I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 1141 und dort angegebene Literatur.
46. I. Howe und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1213.
47. Ref. 42, s. 9.
48. J. Diekmann und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 1005.

### IZVOD

#### Ovisnost spektra masa organskog spoja o karakteristikama instrumenta

H. Budzikiewicz

U ovom pregledu diskutirani su neki faktori o kojima ovisi spektar masa organskog spoja. Ne vodeći računa o specifičnim procesima cijepanja, diskutiraju se slijedeći faktori: 1) promjene prije ionizacije, 2) ion-molekulske reakcije u ionskom izvoru, 3) način ionizacije i za to upotrebljena energija, 4) termička energija molekule i 5) vrijeme proteklo od ionizacije do registracije. Dati su primjeri za ilustraciju.

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE  
DER UNIVERSITÄT ZU KÖLN,  
DEUTSCHLAND

Primljeno 10. rujna 1970.