

stehen, die die Rechenarbeit in Sekundenschnelle erledigen. Damit wird eine wesentliche Voraussetzung für die Fortschritte auf diesem Gebiet angesprochen: das ist die erstaunliche Entwicklung auf dem Gebiet der Computertechnik der letzten Jahre, die ein Farbenmeß- und Prüflabor heutigen Zuschnitts überhaupt erst in die Lage versetzt, Prüfaufgaben von derartiger Komplexität zu objektivieren und Prüfungen der beschriebenen Art in vernünftigen Zeiten rationell durchzuführen.

Eingegangen am 2. Juli 1975 [A 82]

- [1] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Angew. Chem. 87, 639 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Heft 9 (1975).
- [2] G. Lincke, Farbe + Lack 75, 632 (1969).
- [3] H. G. Völz: XI. Fatipec-Kongreß 1972. Ariminum, Mailand 1972, S. 43.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys. (Leipzig) 63, 397, 427, 481 (1920); M. Born, Naturwissenschaften 50, Nr. 2, 3 (1963).
- [5] W. Schulze: Farbenlehre und Farbenmessung. 7. Aufl. Springer, Berlin 1966.
- [6] A. Berger u. A. Brookes, Bayer-Farben-Revue, Sonderheft 3/1 (1971).
- [7] I. Newton: Opticks. Innys, London 1704–1730 (Neuausgabe durch McGraw-Hill, New York 1931).
- [8] T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. London 92, 12 (1802).
- [9] H. Grassmann, Ann. Phys. (Leipzig) 89, 69 (1853).
- [10] G. Wald, Angew. Chem. 80, 857 (1968).
- [11] H. v. Helmholtz: Handbuch der physiologischen Optik. Voss, Leipzig 1911.
- [12] W. D. Wright, Trans. Opt. Soc. London 30, 141 (1928/29).
- [13] H. Guild, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 230, 149 (1931/32).
- [14] K. Steinbuch: Automat und Mensch. Springer, Berlin 1971, 4. Aufl., S. 200ff.
- [15] N. Mayer, Farbe, im Druck.
- [16] G. Wyszecki: Farbsysteme. Musterschmidt, Göttingen 1960, S. 81ff.
- [17] A. H. Munsell: Atlas of the Munsell Color System. Wadsworth-Howland, Boston 1915.
- [18] M. Richter, Farbe 1, 85 (1953).
- [19] E. Q. Adams, J. Opt. Soc. Am. 32, 168 (1942).
- [20] D. Nickerson u. K. F. Stultz, J. Opt. Soc. Am. 34, 550 (1944).
- [21] R. L. de Valois: Internat. Farbtagung „Color 69“, Tagungsbericht. Musterschmidt, Göttingen 1970, Bd. 1, S. 29.
- [22] A. Reule, Farbe 23, 17 (1974).
- [23] L. Gall, Farbe + Lack 79, 279 (1973).
- [24] P. Kubelka u. F. Munk, Z. Tech. Phys. 12, 539 (1931).
- [25] P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. 38, 448 (1948).
- [26] G. Kortüm: Reflexionsspektroskopie. Springer, Berlin 1969.
- [27] H. G. Völz: VI. Fatipec-Kongreß 1962. Kongreßbuch. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 98.
- [28] S. Chandrasekhar: Radiative Transfer. Clarendon Press, Oxford 1950.
- [29] P. S. Mudgett u. L. W. Richards, J. Paint Technol. 45, 586 (1973).
- [30] A. Brookes, Farbe 9, 53 (1960).
- [31] H. G. Völz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 326 (1967).
- [32] G. Mie, Ann. Phys. 25, Serie 377 (1908).
- [33] W. Janicke, Z. Elektrochem. 60, 163 (1956).
- [34] A. Brookes, Optik (Stuttgart) 21, 550 (1964).
- [35] E. Fritzsche, Farbe + Lack 80, 731 (1974).
- [36] H. G. Völz, Farbe, im Druck.
- [37] D. L. MacAdam, TAPPI 38, 78 (1955).
- [38] W. Grassmann u. H. Clausen, Dtsch. Farben-Z. 7, 211 (1953).
- [39] A. Berger u. H. H. Weber, Farbe + Lack 65, 228 (1959).
- [40] L. Gall: IX. Fatipec-Kongreß 1968. Kongreßbuch. Chimie des Peintures, Brüssel 1968, Sect. 1, S. 34.
- [41] L. Gall: Internat. Farbtagung „Colour 73“. Hilger, London 1973, S. 153.
- [42] H. Rechmann u. F. Vial, Farbe + Lack 74, 233 (1968).
- [43] G. Kämpf u. H. G. Völz, Farbe + Lack 77, 629 (1971).
- [44] H. G. Völz, Farbe 19, 231 (1970).
- [45] H. G. Völz, VII. Fatipec-Kongreß 1964, Kongreßbuch. Verlag Chemie Weinheim 366; Farbe + Lack 71, 725 (1965).
- [46] L. Gall, Farbe + Lack 72, 955, 1073 (1966).

Nachweis von Fragment-Genesen im Massenspektrometer: DADI-Massenspektrometrie als Hilfsmittel zur Strukturanalyse organischer Verbindungen

Von Urs Peter Schlunegger^[*]

Die „Direct Analysis of Daughter Ions“ (DADI) ist in handelsüblichen Massenspektrometern mit inverser Nier-Johnson-Geometrie durchführbar. DADI-Messungen erlauben den experimentellen Nachweis der konsekutiven Bildung von Molekül-Fragmenten (Fragment-Genese). Die Kenntnis der Fragment-Genese ermöglicht dem Chemiker nicht nur, Fragmentierungssignale von Molekül-Ionen zu klären, sondern liefert Strukturinformationen über im Massenspektrometer gebildete Fragmente. In Verbindung mit der klassischen Massenspektrometrie erleichtern diese Informationen die Strukturbestimmung von Verbindungen, die Analyse von Gemischen, die Sequenzanalyse periodisch aufgebauter Moleküle – zum Beispiel Oligopeptide – und das Studium von Umlagerungsreaktionen im Massenspektrometer.

1. Einleitung

Die Direct Analysis of Daughter Ions (DADI) wurde erstmals von Maurer et al. im Mai 1971^[1] vorgestellt. Im November desselben Jahres publizierten Beynon und Cooks die gleiche Methode unter dem abgekürzten Namen MAIKES (Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry)^[2]. Beide Bezeichnungen versuchen, das Wesen der Methode zu charakterisieren – der Beynonsche Begriff mehr vom theoretischen Standpunkt

aus. Die Abkürzung DADI-MS erscheint dem Praktiker leichter verständlich, weshalb sie hier im weiteren gebraucht werden soll. Da die DADI-Massenspektrometrie relativ jung ist und dem Chemiker noch wenig vertraut sein dürfte, sei ihre potentielle Einsatzmöglichkeit am Fall des 3-Methyl-4-phenyl-2-butanons (Abb. 1) demonstriert. Das klassische Massenspektrum dieser Verbindung (Abb. 2a) ist in einem weit verbreiteten Lehrbuch der organischen Chemie^[4] als Paradebeispiel wiedergegeben. In der Diskussion der Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektren wird dort das Fragment-Ion bei $m/e = 147$ ($M^+ - 15$) als Produkt einer Abspaltung der zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylgruppe bezeichnet (Abb. 1: Bruchstelle a). Bei näherer Betrachtung stellt sich

Neue analytische Methoden (3)

[*] Priv.-Doz. Dr. U. P. Schlunegger
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-3000 Bern 9, Freiestrasse 3 (Schweiz)

die Frage, ob dieses ($M - 15$)-Fragment nicht auch teilweise durch Abspaltung der 3-ständigen Methylgruppe (Abb. 1: b, β -Spaltung zur Carbonylgruppe) entstehen könnte.

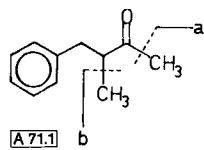


Abb. 1. 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon. a, b: Mögliche Bruchstellen für die Generierung des ($M - 15$)-Fragmentes.

Die klassische Massenspektrometrie – als Methode zur Strukturmöglichkeit organischer Verbindungen heute weit verbreitet – vermag in diesem Fall keine verbindliche Aussage zu geben. Dieses Versagen liegt in der Tatsache begründet, daß in der klassischen Massenspektrometrie stets isolierte Molekül-Fragmente gemessen werden. Allen diesen Fragmenten ist primär nur eines gemeinsam, nämlich die Herkunft aus dem betrachteten Molekül oder aus der untersuchten Probe. Über die genetischen Zusammenhänge zwischen den auftretenden Ionen sagt das klassische Massenspektrum in der Regel wenig oder nichts aus. Der Massenspektrometrische hat dann die oft schwierige Aufgabe zu lösen, das Puzzle der Molekül-Bruchstücke aufgrund bekannter Fragmentierungsmechanismen und eigener Erfahrung zu einem plausiblen Ganzen zusammenzufügen.

Gelegentlich treten im klassischen Massenspektrum „metastabile Peaks“ auf (vgl. Abschnitt 3). Sie mögen zwar Hinweise auf genetische Zusammenhänge zwischen Ionen geben, eindeutige Resultate sind aber selten zu erhalten. Das gleiche ist von Werten aus Masseneinbestimmungen (z. B. „Peak Matching“) einzelner Ionen zur Berechnung ihrer elementaren Zusammensetzungen zu sagen. Besondere Schwierigkeiten treten immer dann auf, wenn sich wie im angeführten Beispiel des 3-Methyl-4-phenyl-2-butanons nach Abspaltung eines Methyl-Radikals theoretisch zwei isomere Ionen (gleicher elementarer Zusammensetzung) bilden können. Ein eventuell auftretender „metastabiler Peak“ im klassischen Sinne sagt hier bestenfalls aus, daß die $M^+ - CH_3$ -Ionen aus dem Molekül-Ion stammen. Das gleiche gilt grundsätzlich auch von Resultaten der Defokussiertechnik nach Barber-Elliott^[3], einem Verfahren zur Suche nach Vorgänger-Ionen („Mutter-Ionen“).

Der Entscheid, welche der beiden möglichen Ionensorten im diskutierten Beispiel entsteht (Abb. 1), ist daher mit diesem klassischen massenspektrometrischen Verfahren nur nach Markierung mit schweren Isotopen möglich. Die in 1-Stellung markierte Verbindung, 1,1,1-Trideuterio-3-methyl-4-phenyl-2-butanon^[5], ergab denn auch das in Abbildung 2b wiedergegebene Massenspektrum. Wie erwartet ist das Molekül-Ion gegenüber der unmarkierten Verbindung um 3 Masseneinheiten von $m/e = 162$ nach $m/e = 165$ verschoben worden. Die im Lehrbuch^[4] postulierte Abspaltung (Abb. 1: a) der zur Carbonylgruppe α -ständigen Trideuteriomethylgruppe führte zum Ion bei $m/e = 147$ ($M - 18$). Daneben trat aber auch noch ein Signal bei $m/e = 150$ auf, was als $M - 15$ nur durch eine Abspaltung der andern, nicht markierten Methylgruppe interpretierbar ist (Abb. 1: b).

Im Gegensatz zu dieser Nachweisart liefert ein Verfahren zur Suche nach Folge-Ionen, die Direct Analysis of Daughter Ions (DADI-Massenspektrometrie), schon am nichtdeuterier-

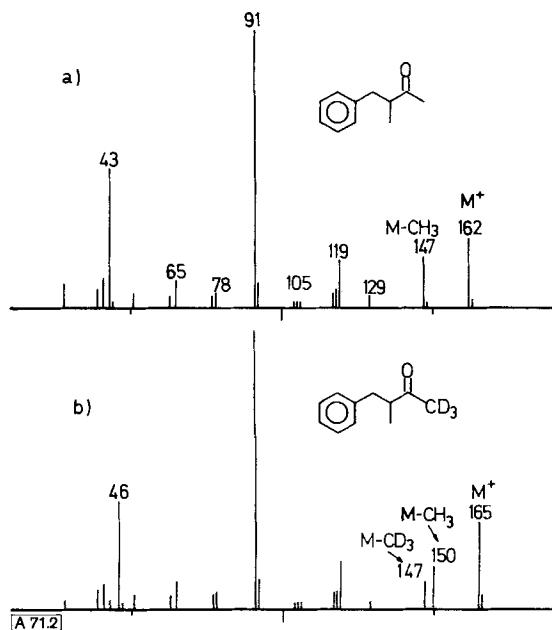


Abb. 2. Klassische Massenspektren a) von 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon und b) von 1,1,1-Trideuterio-3-methyl-4-phenyl-2-butanon zum Nachweis der Abspaltung der beiden möglichen Methylgruppen.

ten Keton Meßdaten, die klar zeigen, daß beide theoretisch möglichen Methylabspaltungen auftreten.

Basierend auf einer systematischen DADI-Analyse ließ sich belegen, daß aus den ($M - CH_3$)-Ionen bei $m/e = 147$ die Fragmente $m/e = 119$ (Massenfeinbestimmung: C_9H_{11}) und $m/e = 105$ (C_8H_9) entstanden. Unter der Voraussetzung, daß keine intramolekularen Umlagerungen ablaufen, können diese beiden Ionen nach den allgemein bekannten Fragmentierungsregeln nicht aus einer einzigen Ionenart (bei $m/e = 147$) stammen. Bei Annahme der beiden alternativen Methylabspaltungen aus dem Molekül-Ion läßt sich dagegen die Bildung der Ionen bei $m/e = 119$ und 105 zwanglos erklären (Abb. 3).

An diesem Beispiel wird damit gezeigt, daß mit Hilfe der DADI-Massenspektrometrie nicht nur neue Strukturangaben über Moleküle, sondern zusätzlich auch über irgendein interessant

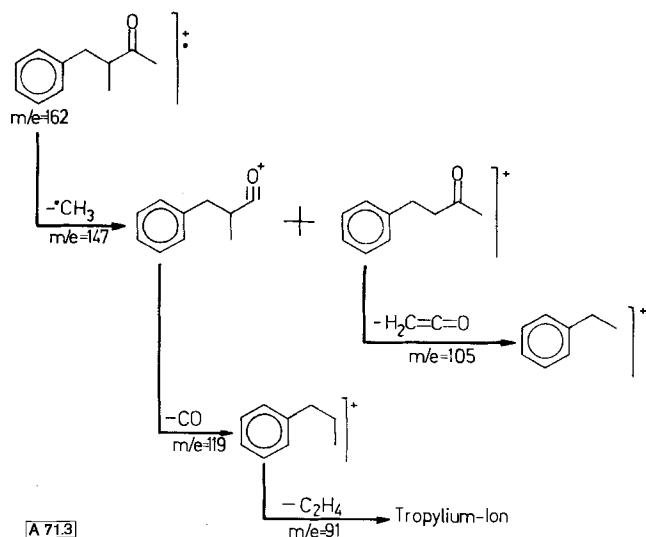


Abb. 3. Mit DADI nachgewiesene Übergänge bei der Fragmentierung von 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon.

sierendes Molekül-Fragment erhältlich sind. Darin liegt eine prinzipiell neue Möglichkeit der Strukturaufklärung organischer Moleküle. Im folgenden sollen deshalb die Grundlagen und Anwendungen der DADI-Massenspektrometrie eingehender dargestellt werden.

2. Grundlagen

2.1. Allgemeines

Vielfach lokalisiert ein nichtspezialisierter Anwender der Massenspektrometrie die Ionisierung und die Fragmentierung der organischen Moleküle ausschließlich in die Ionenquelle.

Erst bei näherer Überlegung erinnert er sich an die Existenz metastabiler Ionen und damit an die Tatsache, daß sich Fragmentierungs-Vorgänge über eine gewisse Zeit oder anders ausgedrückt über einen bestimmten Flugbahnanteil im Massenspektrometer erstrecken. Entsprechende Zeitverhältnisse lassen sich für jedes Massenspektrometer leicht aus der Ionengeschwindigkeit (V) abschätzen. Sie beträgt

$$V = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times \text{Ladung} \times \text{Beschleunigungsspannung}}{\text{Masse}}} \quad (1)$$

In einem Massenspektrometer mit einer Beschleunigungsspannung von 3000 Volt erreicht demnach ein Teilchen mit ca. 100 Masseneinheiten eine Geschwindigkeit von etwa $7 \cdot 10^4$ m/s. Die Laufstrecke Ionenquelle–Ionendetektor (z. B. Sekundärelektronen-Vervielfacher) beträgt bei einem doppelfokussierenden Gerät wie dem Varian-MAT-CH5-DF ca. 1.5 m. Diese Strecke wird von der betrachteten Masse „100“ in ca. 10^{-5} s durchflogen. Ionen mit einer mittleren Lebensdauer in dieser Größenordnung können deshalb während ihrer Reise durch das Massenspektrometer zerfallen. Sie werden als metastabil bezeichnet. Die kinetische Energie ($mV^2/2$) des Primärteilchens (Mutter-Ion) – bei der Beschleunigung in der Ionenquelle aufgenommen – teilt sich dabei auf die entstehenden Folgeprodukte (Tochter-Ion und Neutralteilchen) auf. Diese setzen entsprechend ihrer Masse oder kinetischen Energie ihre Reise vom Primär-Ion verschieden fort. Das bedeutet, daß solche Folge-Ionen auch bei anderen Bedingungen als das Primär-Ion (Mutter-Ion) das Massenspektrometer bis zum Detektor durchlaufen.

Der Zerfall aller Exemplare einer bestimmten Spezies solcher metastabiler Primärteilchen erfolgt nun nicht gleichzeitig innerhalb eines unendlich kleinen Intervalls, sondern in der Regel über eine gewisse Zeit verteilt. Damit ist der Entstehungsort aller Folgeprodukte auch nicht eng begrenzt.

Liegen die Generierungsorte im Bereich eines elektrischen oder magnetischen Feldes, beeinflußt dieses die Flugbahn der Folgeprodukte – der „Tochter-Ionen“ – entsprechend ihres unterschiedlichen Entstehungsortes verschieden stark. Solche Ionen lassen sich daher nicht fokussieren und ergeben im Detektor des Massenspektrometers kein auswertbares Signal. Liegen dagegen die Generierungsorte einer Teilchensorte innerhalb eines feldfreien Raumes, werden alle im nächsten Feld gleichartig beeinflußt. Die dadurch bewirkte neue Fokussierung erzeugt am Detektor ein Signal – die etwas unpräzise benannten „metastabilen Peaks“ (es handelt sich ja nicht um die Metastabilen selbst, sondern um die Folgeprodukte des Zerfalls metastabiler Teilchen). Solche lassen sich bekanntlich oft in den Spektren aus Geräten mit üblicher Geometrie fest-

stellen. In doppelfokussierenden Maschinen, z. B. Varian-MAT-CH5-DF, filtriert indessen das zweite Feld (elektrostatischer Ablenk-Kondensator, Energiefilter) diese „metastabilen“ Teilchen aus, so daß sie normalerweise nicht beobachtet werden können.

2.2. Das Prinzip der „DADI-Metastabilen“

Grundsätzlich kann der Zerfallsort eines metastabilen Ions nicht nur im ersten feldfreien Raum (zwischen Beschleunigungsfeld und dem ersten Ablenkfeld), sondern irgendwo auf seinem Wege im Massenspektrometer – insbesondere aber auch im zweiten feldfreien Raum eines doppelfokussierenden Gerätes – liegen (Abb. 4). In diesem Fall lassen sich die Folgeprodukte dieser metastabilen Ionen durch Entkoppeln und Verändern des zweiten Ablenkfeldes auf den Detektor fokussieren und messen. Ein wesentlicher Unterschied zu den Vorgängen im ersten feldfreien Raum besteht hier: im zweiten feldfreien Raum sind nicht alle in der Ionenquelle entstandenen und beschleunigten Ionen anzutreffen, sondern nur diejenigen, die bereits das erste Ablenkfeld passiert haben. Alle andern Partikeln werden an die Apparatewand ausgelenkt und dort entladen. Falls also Zerfälle metastabiler Teilchen im zweiten feldfreien Raum beobachtbar werden, können diese per exklusionem nur von solchen Ionen stammen, die mit dem ersten Ablenkfeld „ausgewählt“ worden sind.

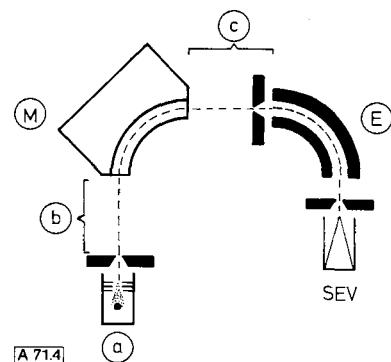


Abb. 4. Schematischer Aufbau eines DADI-Massenspektrometers (inverse Nier-Johnson-Geometrie). a: Ionenquelle, b: erster feldfreier Raum, M: magnetischer Analysator, c: zweiter feldfreier Raum, DADI-Region, E: elektrostatischer Analysator (Energiefilter), SEV: Detektor.

Gelingt es nun, mit dem ersten Ablenkfeld nur eine einzige Ionen-Spezies auszuwählen, wird die Zuordnung der Produkte aus Zerfällen im zweiten feldfreien Raum relativ einfach und übersichtlich. Indessen sind die am meisten verbreiteten, doppelfokussierenden Massenspektrometer nach der Herzog-Mattauch- oder der Nier-Johnson-Geometrie aufgebaut. Das heißt, die Ionen passieren nach der Beschleunigung vorerst ein elektrostatisches Feld (Energiefilter), um anschließend nach Massen im nachgeschalteten Magnetfeld aufgetrennt zu werden. Im (zweiten) feldfreien Raum dieser Maschinen – zwischen elektrostatischem und magnetischem Feld – findet man somit zwar Ionen mit relativ kleiner Energiestreuung, jedoch mit beliebiger Masse. Zerfallen sie dort, so bietet die genetische Zuordnung der Folgeprodukte erhebliche Schwierigkeiten.

Ganz andere Voraussetzungen werden bei Umkehr der Feldanordnungen geschaffen, beispielsweise bei einer inversen Nier-Johnson-Geometrie, wie sie praktisch an den Varian-MAT-Geräten CH5-DF, 311 oder 112 realisiert ist. Hier wird bereits im ersten Feld die Massentrennung vollzogen, so daß

nur noch Ionen mit der jeweils am Magneten „eingestellten“ Masse in den zweiten feldfreien Raum gelangen. Der Zerfall dieser Spezies generiert Folge-Ionen, deren Provenienz nun auf physikalischem Wege eindeutig charakterisiert ist. Oder anders ausgedrückt, der genetische Zusammenhang zwischen dem am Magneten eingestellten Vorgänger-Ion und seinen Folgeprodukten ist sichergestellt. Aus diesen Überlegungen heraus bezeichneten Maurer et al.^[11] dieses Meßverfahren mit „DADI“ (Direct Analysis of Daughter Ions).

Zum Aufsuchen der Folge-Ionen entkoppelt und variiert man das elektrische Feld des „DADI“-Massenspektrometers. Bei der primären Einstellung – der Spannung U_1 am Ablenkfeld – passiert das Vorläufer-Ion mit der kinetischen Energie $M_1 V^2/2$ dieses Feld. Bei einem Zerfall teilt sich die kinetische Energie auf das Folge-Ion und ein Neutralteilchen auf. Das Folge-Ion (wie auch das Neutralteilchen) hat zwar die Geschwindigkeit des Vorläufer-Ions praktisch beibehalten, seine kinetische Energie ist aber infolge kleinerer Masse geringer geworden. Es kann deshalb das analysierende elektrische Feld (Energiefilter) nicht bei den Bedingungen des Vorläufer-Ions passieren, sondern erst bei einer der kleineren Masse entsprechenden geringeren elektrischen Feldstärke. Praktisch erniedrigt man deshalb die primäre Ablenkspannung U_1 sukzessive und mißt bei Erscheinen eines Signals auf dem Detektor die entsprechende Spannung U_2 des elektrischen Feldes. Durch Absuchen („scan“) des gesamten Energiebereiches können damit nacheinander alle aus einem Vorläufer-Ion im zweiten feldfreien Raum entstehenden Folge-Ionen erfaßt werden. Die Masse der Folge-Ionen läßt sich aus der Beziehung

$$M_{\text{Folge-Ion}} = M_{\text{Primär-Ion}} \cdot \frac{U_2}{U_1} = f \cdot U_2 \quad (2)$$

berechnen ($U_{1(2)}$ = Spannung am Ablenkcondensator, bei der das Vorläufer-Ion (Folge-Ion) auf den Detektor fokussiert wird).

Bei kommerziell erhältlichen Geräten (z. B. MAT CH5-DF, 311, 112) kann die Ablenkspannung automatisch gesenkt werden. Man geht praktisch so vor, daß vorerst das interessierende Vorläufer-Ion bei normalem Betrieb des Massenspektrometers „eingestellt“ wird. Nach Entkoppeln der Ablenkspannung wird

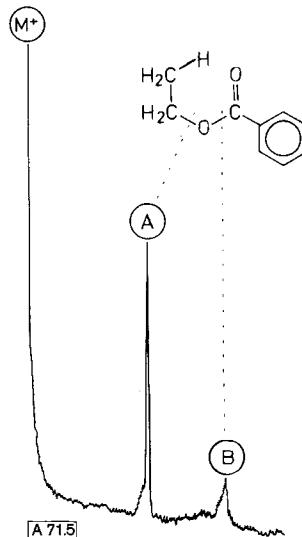


Abb. 5. DADI-Spektrum von Benzoic acid ethyl ester (Meßwerte zur Illustration in Tabelle 1).

der gesamte Spannungsbereich durchfahren und gleichzeitig das SEV-Signal registriert. Ein Beispiel eines solchen DADI-Spektrums mit den entsprechenden Meßwerten ist in Abb. 5 wiedergegeben^[5]

Tabelle 1. Gemessene Spannungen am elektrostatischen Ablenkfeld (ESA-Spannung) des DADI-Spektrums von Benzoic acid ethyl ester (siehe Abb. 5).

Signal	ESA-Spannung [V]	m/e_{ber}	entspricht
M^+	506.55	150	Ausgangs-Ion (Vorläufer-Ion)
A	411.95	122	$M^+ - C_2H_4$ (McLafferty)
B	354.9	105	Benzoyl-Kation

3. Begriffe und Darstellung von DADI-Resultaten

Aus dem Gesagten geht hervor, daß mit DADI-Messungen – ebenso wie in der klassischen Massenspektrometrie – die Massen von Ionen bestimmt werden. Darüber hinaus gewinnt man bei der DADI-Spektrometrie Daten über genetische Ionenbeziehungen. Die übersichtliche Darstellung dieser Zusammenhänge fällt bei Einzelmessungen nicht schwer. Bei einer umfassenden, systematischen DADI-Analyse eines Moleküls können jedoch dermaßen viele Daten anfallen, daß eine übersichtliche Präsentation große Schwierigkeiten bereitet. Im Verlaufe unserer routinemäßigen DADI-Analysen entwickelten wir deshalb eine Darstellungsart, die in übersichtlicher Form die genetischen Zusammenhänge zwischen den Ionen sowie Ergebnisse der Massenfeinbestimmung erkennen läßt.

Die bereits in Abb. 3 gewählte einfachste Form der Darstellung wurde am komplizierten Beispiel des „Bisamidins“, eines Zwischenproduktes zur Synthese von Hexahydroporphinen, angewendet^[7]. Ein Ausschnitt aus dem DADI-Spektrum dieser Verbindung ist in Abb. 6 wiedergegeben. Darin sind die mit der DADI-Methode gemessenen Übergänge einer Ionensorte – von einem gegebenen Massenniveau aus – zu den daraus entstehenden Folge-Ionen als eine Schar senkrecht nach unten weisender Pfeile eingezeichnet. Zusätzlich können Resultate der Massenfeinbestimmung, Massenzahlen und Strukturelemente waagrecht auf dem entsprechenden Massenniveau eingetragen werden. Außerdem ist noch Platz vorhanden, Defokussierdaten nach Barber-Elliott^[3] in analoger Form in das Schema einzutragen (Beispiel in^[7]). Die für die Interpretation oft nützlichen Massendifferenzen werden dagegen senkrecht zu den zugehörigen Übergängen angeschrieben. Damit wird es dem Leser relativ leicht gemacht, aus dieser Zeichnung die Zusammenhänge herauszufinden.

Alle aus einer Ionensorte direkt entstehenden Folge-Ionen (Tochter-Ionen) bilden eine „Ionengeneration“. Beispielsweise ist klar ersichtlich, daß das Ion bei $m/e = 178$ direkt aus dem Molekül-Ion M^+ bei $m/e = 288$ entstehen kann. Die Abspaltung von 110 Masseneinheiten entspricht dem Verlust von $C_7H_{12}N$, erhalten als Differenz der entsprechenden Werte aus der Massenfeinbestimmung. Außerdem ist zu sehen, daß das Ion bei $m/e = 178$ auch während eines zweistufigen Prozesses – eines „Fragmentierungszuges“ – generiert wird, nämlich zuerst durch einen Übergang von $m/e = 288$ zu $m/e = 273$ unter Abspaltung eines Methyl-Radikals und dann durch den Übergang $m/e = 273$ zu $m/e = 178$.

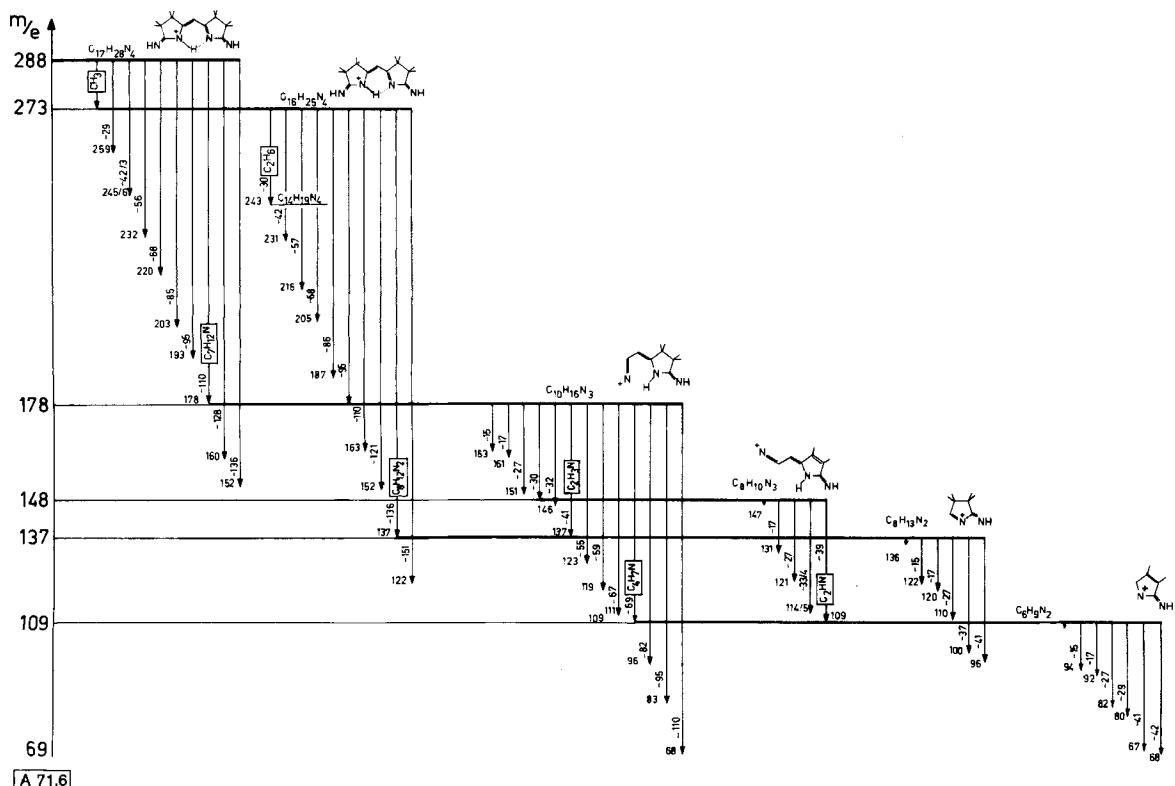


Abb. 6. Darstellung von DADI-Daten (Ausschnitt aus dem DADI-Spektrum von Bisamidin [7]).

Für die Beschreibung der aus den Meßdaten gewonnenen genetischen Ionenbeziehungen im Text schlagen wir folgende Darstellungsart vor:

Von der Massenzahl des Ausgangs-Ions (Mutter-Ions) weist ein Pfeil nach rechts zu der in eckiger Klammer gesetzten Schar der direkten Folge-Ionen (Tochter-Ionen), d. h., alle einer Generation angehörenden Ionen sind in einer Klammer zusammengefaßt. (Beispiel aus Abb. 6: $m/e = 288 \rightarrow [273, 259, 245/6, 232, 220, 203, 193, 178, 160, 152]$.)

Massenzahlen, die Ionen eines Fragmentierungszuges entsprechen und damit verschiedenen Generationen angehören, werden singgemäß durch nach rechts weisende Pfeile getrennt. (Beispiel aus Abb. 6: $m/e = 288 \rightarrow 273 \rightarrow 137 \rightarrow 96$.)

4. Anwendungen in der organischen Chemie

Bei neu aufgekommenen Methoden wird erfahrungsgemäß zuerst geprüft, ob sie Vorteile gegenüber bekannten Methoden aufweisen. Erst dann sucht man die neuen technischen Möglichkeiten für die Bearbeitung ungelöster Probleme einzusetzen. Auch im Falle der DADI-Massenspektroskopie läßt sich dieser Trend beobachten, wie die folgenden Beispiele zeigen mögen.

4.1. Strukturermittlung von Molekülen und Molekül-Fragmenten

Wie die Erfahrung zeigt, lassen sich in einem normalen Massenspektrum nicht immer „metastabile Peaks“ nachweisen. Tritt jedoch ein solcher in Erscheinung, versucht man, den zugehörigen Übergang oder die zugehörige Fragmentierung zu finden. Nach anfänglichem Verkennen der potentiellen

Möglichkeiten ist diese Auswert-Methode heute zu einer vielbenutzten Routine geworden. Das Auftreten und das Erkennen dieser „metastabilen Peaks“ bleibt aber mit dem Makel der Zufälligkeit behaftet. Zudem ist die eindeutige Zuordnung zu den entsprechenden Fragmentierungen nicht immer möglich.

Hier bringen DADI-Messungen eine grundsätzliche Verbesserung. Einerseits treten nach unseren Erfahrungen DADI-meßbare Ionenspezies häufiger als „metastabile Peaks“ im normalen Massenspektrum auf, obschon uns mit den heutigen Geräten nur ein relativ kleiner Bereich der gesamten Ionenlebensdauer meßtechnisch zugänglich ist (relativ kleines „Beobachtungsfenster“, dargestellt durch den zweiten feldfreien Raum im CH5-DF, MAT 311 und MAT 112). Andererseits ist, wie bereits ausgeführt, die Zuordnung der DADI-meßbaren Ionen durch die apparativen Voraussetzungen gegeben, der genetische Zusammenhang physikalisch definiert. Es lag daher nahe, die übliche Auswertung der „metastabilen Peaks“ im normalen Massenspektrum durch DADI-Messungen zu ersetzen oder zumindest zu ergänzen. Dies wird durch Beispiele in der Literatur belegt.

So zeigten Richter, Liehr und Schulze^[8], daß 2,3-Dihydro-1-benzoxepin unter den Bedingungen der Stoß-Ionisation eine Ringkontraktion unter Bildung einer Methylgruppe durchmacht (Abb. 7). Der Nachweis der postulierten exocyclischen Methylgruppe gelang durch DADI-Messungen, die die Herkunft des ($M - 15$)-Signals aus dem Molekül belegten.

Auch die Klärung der in Nicotin bekannten Abspaltung von 29 Masseneinheiten aus dem Molekül-Ion gelang anhand von DADI-Messungen^[9]. Die Elimination von 29 Einheiten ist demnach als zweistufiger Prozeß zu verstehen (Abb. 8). Im ersten Schritt wird Äthylen und offensichtlich erst nach einer Umlagerung des ($M - 28$)-Ions ein H-Atom aus dem

Molekül ausgestoßen, da nach DADI $(M - 29)^+$ aus $(M - 28)^+$ entsteht.

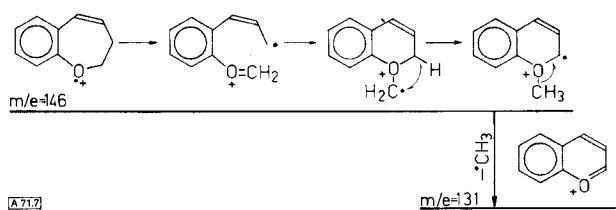


Abb. 7. Nachweis der Ringkontraktion in 2,3-Dihydro-1-benzoxepin nach Stoß-Ionisation [8] (Abspaltung einer Methylgruppe durch DADI-Daten belegt).

Außer einer Ringkontraktion (Abb. 7) und einer Ringbildung (Abb. 8) ließ sich mit DADI-Messungen auch eine Ringerweiterung belegen. Die durch DADI-Messungen an Spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren]-2,3-dicarbonsäurealkylestern ermittelten Befunde stimmten mit den Ergebnissen überein, die sich aus den klassischen „metastabilen Peaks“ ableiten lassen^[10].

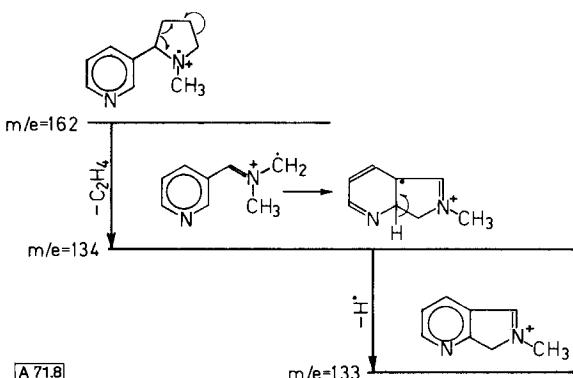


Abb. 8. Durch DADI nachgewiesener, zweistufiger Fragmentierungszug mit Umlagerung von Nicotin ($M^+ 162 \rightarrow 134 \rightarrow 133$).

Auch Heimgartner, Weibel und Hesse^[11] setzten die DADI-Analyse in Kombination mit klassischen „metastabilen Peaks“ ein. Zusammen mit Daten aus der hochauflösenden Massenspektrometrie und Deuterierungsexperimenten konnten sie zeigen, daß der massenspektrometrische Zerfall von 1-Tetralol-Derivaten nur zum Teil dem früher angenommenen Retro-Diels-Alder-Mechanismus entspricht.

4.2. Ermittlung von Fragmentierungszügen

Wie bereits aus den angeführten Beispielen hervorgeht, sind DADI-Spektren sowohl vom Molekül-Ion aus als auch von Fragment-Ionen aus meßbar. Verfolgt man den Zerfall konsekutiver Ionen über die Generationen hinweg, erhält man direkt die Fragmentierungszüge des betreffenden Moleküls bzw. des Fragmentes. Anders ausgedrückt bedeutet diese Meßfolge die direkte Bestimmung der Folge-Ionen der zweiten bzw. der „n“-ten Generation. Dies möge am Beispiel eines Nickel-Komplexes mit porphinoidem Ligandsystem erläutert sein^[12]. Es handelt sich um eine planoide Nickel-Verbindung mit zwei axialen Methoxygruppen in *cis*-Stellung (Abb. 9). Aus dem normalen Massenspektrum drängte sich die Vermutung auf, daß aus diesem Molekül nacheinander mehrere Fragmente in Radikalform abgespalten werden. Es ließ sich aber nicht

eindeutig beweisen, ob nicht doch noch irgendeine andere Fragmentierungsart zu den beobachteten Ionen führte. Die DADI-Analyse dieser konsekutiven Ionen belegte hingegen, daß der betrachtete Nickel-Komplex tatsächlich nach dem Verlust der beiden Methoxygruppen konsekutiv Methyl-Radikale aussößt – ein ungewöhnliches Verhalten. In Abb. 9 sind die gemessenen Übergänge im klassischen Normalspektrum eingetragen.

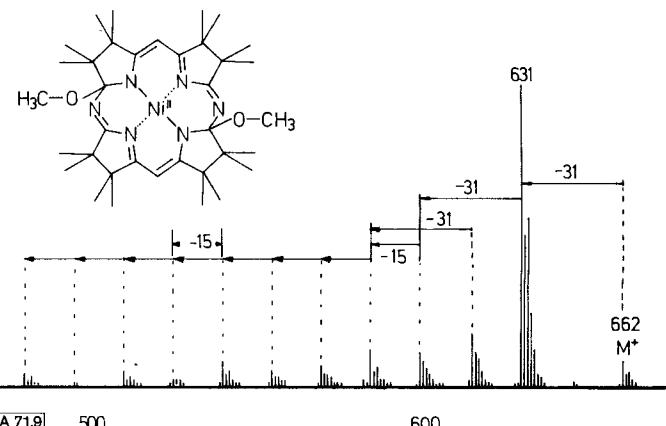


Abb. 9. Fragmentierungszug eines planoiden Nickel-Komplexes: mit DADI nachgewiesene, konsekutive Abspaltung von Methyl-Radikalen.

Durch DADI-Daten, kombiniert mit Resultaten aus Massenfeinbestimmungen und Defokussierexperimenten nach Barber-Elliott^[3], belegte Fragmentierungszüge dienten auch zur Strukturermittlung des Schlüssel-Ions im Massenspektrum von Bisamidin, einem Zwischenprodukt zur Synthese von Hexahydroporphyrinen^[7].

Mit Hilfe von DADI-Daten ermittelte Fragmentierungszüge wurden auch zur Klärung von Umlagerungen an Prolinol-Derivaten herangezogen. Die Analyse von Ionen verschiedener Generationen belegte die Strukturen der untersuchten *N*-Alkoxy-prolinyl-ester^[13]. Das gleiche Verfahren wurde zur Strukturermittlung nitrierter Anticonvulsiva angewendet^[14].

4.3. Reinheitsüberprüfungen und Gemischanalysen

Die DADI-Massenspektrometrie kann bei der Reinheitsüberprüfung und der Untersuchung von Substanzgemischen wertvolle Dienste leisten, besonders in Kombination mit der hochauflösenden Massenspektrometrie (vgl. auch 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon). Vermutet man in einer Probe (nach Analyse des klassischen Massenspektrums) die Anwesenheit zweier oder mehrerer Verbindungen, so verfolgt man mit der DADI-Massenspektrometrie die Fragmentierungen oder Fragmentierungszüge (vgl. Abschnitt 4) verdächtiger Ionen und prüft nach, ob sie alle von einer Sorte Molekül-Ionen ausgehen. Falls dies nicht der Fall ist, ist ein Gemisch von Molekül-Ionen anzunehmen. Desgleichen ist auch eine Gemischanalyse an Fragment-Ionen möglich. Hier gilt es zu berücksichtigen, daß oft aus einer einheitlichen Molekulsorte Fragmente gleicher Masse, aber unterschiedlicher Struktur entstehen können (vgl. das Beispiel des 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon). In diesem Fall bezieht sich die Gemischanalyse auf die untersuchte Ionsorte.

Dieses Vorgehen wurde im Falle des *N*-Tosylprolinyl-acetates zum Nachweis der Einheitlichkeit angewendet^[15]. Das

klassische Massenspektrum des *N*-Tosylprolinols (Abb. 10) war leicht interpretierbar.

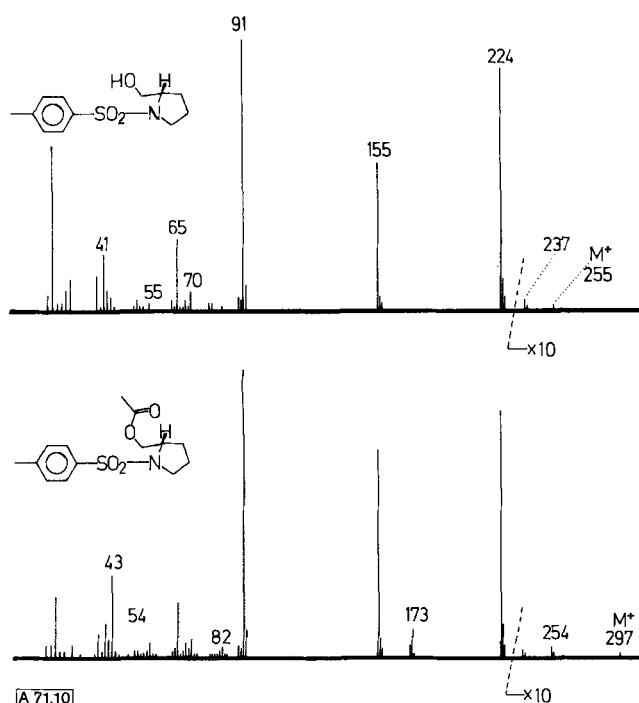


Abb. 10. Massenspektren von *N*-Tosylprolinol und *N*-Tosylprolinyl-acetat; in der acetylierten Verbindung trat unerwartet ein Ion bei $m/e = 173$ auf.

Dagegen zeigte die *O*-acetylierte Verbindung eine Signalgruppe um $m/e = 173$, deren Herkunft sich nicht ohne weiteres erklären ließ. Da die Feinmessung die Abwesenheit von Schwefel und Sauerstoff in der Spezies bei $m/e = 173$ ergab, mußte vorerst eine Verunreinigung des Präparates in Betracht gezogen werden. Die DADI-Analyse ergab in der Folge, daß $m/e = 173$ aus dem acetylierten Molekül entsteht ($297 (M^+) \rightarrow 237 (M^+ - CH_3COOH) \rightarrow [222, 183, 173 (237 - SO_2), \dots]$), nicht aber aus dem freien Tosylprolinol ($255 (M^+) \rightarrow 237 (M^+ - H_2O) \rightarrow [183, 155, 82]$) (vgl. Abb. 11). In einer erweiterten Untersuchung ließ sich als letztes mögliches Mutter-Ion $m/e = 237$ feststellen, das interessanterweise auch im nichtveresterten *N*-Tosylprolinol auftritt, jedoch offensichtlich nicht die Struktur des im Ester zu erwartenden McLafferty-Umlagerungsproduktes aufweist. Neben dem Nachweis, daß unser verestertes Prolinol-Derivat rein war, hatte sich somit auch der Nachweis unterschiedlicher Strukturen des Ions bei $m/e = 237$ bei gleicher Elementarzusammensetzung erbringen lassen.

Als zweites Beispiel einer Reinheitsüberprüfung sei die DADI-Analyse einer Pristan-Fraktion (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) angeführt^[51]. Das DADI-Spektrum des Molekül-Ions bei $m/e = 268$ ($C_{19}H_{40}$) läßt sich zwanglos mit der theoretisch erwarteten Fragmentierung des Pristans erklären, wie Abb. 12 zeigt.

Auch die Intensitäten der DADI-Signale entsprechen in hohem Maße den theoretischen Vorstellungen, indem beispielsweise der energetisch günstige Bruch an den Verzweigungsstellen des Moleküls stark ausgeprägt ist. Einzig das ($M^+ - 29$)-Signal läßt sich nicht ohne weiteres mit der angenommenen Struktur in Einklang bringen. Unter der Annahme, daß keine Umlagerungen ablaufen, ist daher zu schließen,

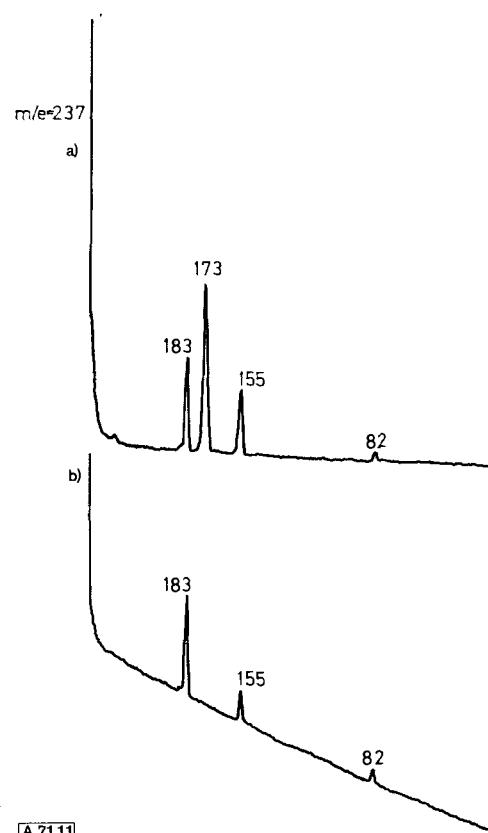


Abb. 11. DADI-Spektren a) von *N*-Tosylprolinyl-acetat und b) von *N*-Tosylprolinol. (Die schräg verlaufende Nulllinie stört die Auswertung nicht.)

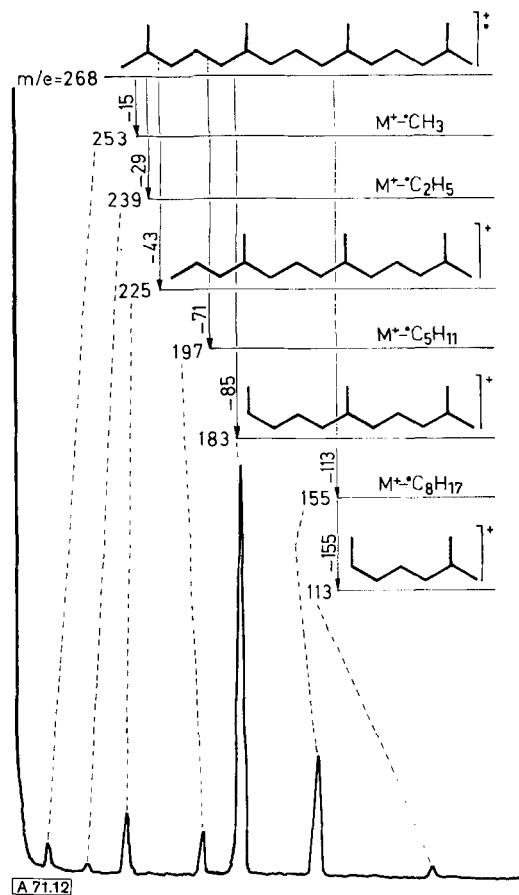


Abb. 12. Pristan-Fraktion: Zuordnung der Bruchstellen zum DADI-Spektrum.

daß das analysierte Pristan nicht ganz rein war. Das Vorkommen des Signals ($M^+ - 29$) ($M - C_2H_5$) spricht dafür, daß offenbar noch eine Spur einer isomeren Verbindung mit endständiger Äthylgruppe vorlag (z. B. 2,6,10,13-Tetramethyl-pentadecan).

DADI-Resultate wurden bereits von *Brent* und *Rouse*^[16] im Rahmen eines Patent-Anerkennungsverfahrens zur Analyse eines Gemisches herangezogen. Es handelte sich um das bei der Methylierung eines Pyrimidinon-Derivates (Abb. 13) mit Methyljodid in Anwesenheit einer Base entstehende Gemisch der Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl-Homologen. Es wurde diskutiert, an welcher Stelle die Methylgruppe in den Monomethyl-Derivaten eingetreten war.

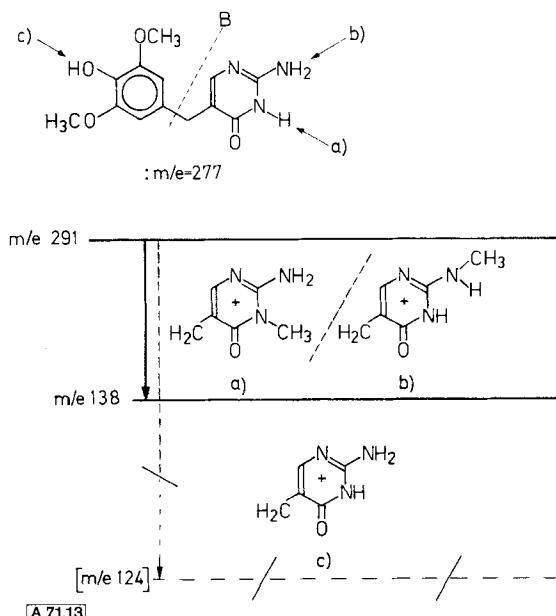


Abb. 13. Nachweis der Lage der Methylgruppe in Monomethyl-Derivaten von 2-Amino-5-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-4(3H)-pyrimidinon (die DADI-Messung erfolgte am Gemisch der Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl-Derivate, ausgehend vom Molekül-Ion bei $m/e = 291$ der Monomethyl-Derivate). B: bevorzugte Bruchstelle nach Stoß-Ionisation; a, b, c: mögliche Methylierungsstellen.

Da alle Monomethyl-Derivate die Masse 291 aufweisen müssen ($277 + 14$ für die eingeschobene Methylengruppe), begann die DADI-Analyse des Gemisches bei $m/e = 291$. Da das Molekül-Ion im Massenspektrometer u.a. bevorzugt zwischen dem Aromaten und dem Brückenmethylen bricht (Abb. 13: Bruchstelle B), müßte bei einer einfachen Methylierung im Pyrimidin-System ein Fragment bei $m/e = 138$ auftreten ($124 + 14$ für die eingeschobene CH_2 -Gruppe) – bei einer Methylierung im phenolischen Teil dagegen das Fragment bei $m/e = 124$ verbleiben. Die DADI-Resultate zeigten einen Übergang $m/e = 291 \rightarrow 138$, nicht aber $m/e = 291 \rightarrow 124$ (Abb. 13). Daraus wurde geschlossen, daß die Monomethylierungsprodukte die zusätzliche Methylgruppe am Pyrimidin-Teil tragen müssen.

Die hier zuletzt genannte Möglichkeit, Ionenstrukturen zu unterscheiden, haben auch *Smith*, *Djerassi*, *Maurer* und *Rapp*^[17] systematisch an Beispielen aus der Steroidchemie demonstriert. Anhand eines Gemisches von Östron (M^+ bei $m/e = 270$), Östradiol (M^+ bei $m/e = 272$) und Östriol (M^+ bei $m/e = 288$) zeigten sie, daß die DADI-Spektren der drei Molekül-Ionen weitgehend den vereinfachten klassischen Massenspektren der Reinsubstanzen entsprechen. Eine Beein-

flussung der DADI-Werte durch die Gemisch-Komponenten wurde in diesem einfachen Fall nicht beobachtet. Auch im komplizierteren Fall von Gemischen isomerer Ionen (gleiche Elementarzusammensetzung) gibt das DADI-Spektrum wertvolle Auskünfte. Es enthält dann additiv die Signale aller Ionenarten, wie schon im einführenden Beispiel des 3-Methyl-4-phenyl-2-butanons gezeigt wurde. Diese Tatsache verwendeten *Levens*, *Wipf* und *McLafferty*^[18], um beispielsweise Leucin- und Isoleucin-Reste in Peptiden zu differenzieren. Ein in diesem Zusammenhang interessantes Problem ist die Analyse von Peptidgemischen. Unserer Arbeitsgruppe^[19] gelang die Differenzierung und Sequenzanalyse dreier isomerer Tripeptide, selbst im Gemisch der drei Komponenten.

4.4. Sequenzanalysen an Oligomeren

Die DADI-Technik ermöglicht durch die Analyse konsekutiver Ionen nicht nur die Klärung von Fragmentierungszügen, sondern zugleich auch die Feststellung von Komponenten-Sequenzen in Oligomeren. Das erfahrungsgemäß recht häufige Auftreten „metastabiler“ Ionen bei Aminosäure-Derivaten und Peptiden brachte uns auf den Gedanken, mit Hilfe der DADI-Massenspektrometrie die Aminosäure-Sequenz in Oligopeptiden zu bestimmen. Wir analysierten vorerst einige *N*-Trifluoracetyl-peptidester, die zufälligerweise zur Verfügung standen.

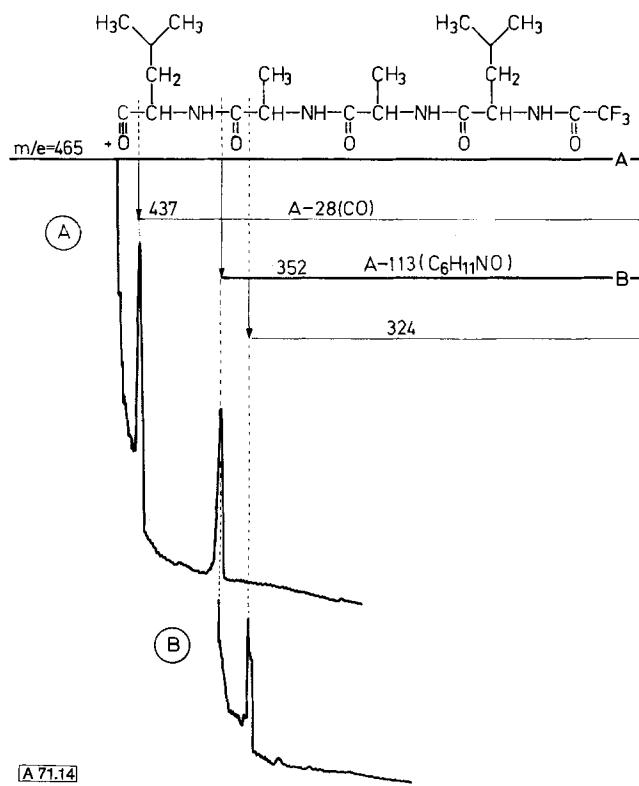


Abb. 14. Schrittweise Analyse verschiedener Ionengenerationen an Spezies aus einem Oligopeptid-Derivat. A: erste Magnetfeld-Einstellung ($m/e = 465$) ergab DADI-Spektrum (A); B: zweite Magnetfeld-Einstellung ($m/e = 352$) er gab DADI-Spektrum (B).

Das grundsätzliche Procedere ist in Abb. 14 schematisch dargestellt. Nach Auswählen einer Ionenart A (hier $m/e = 465$) mit Hilfe des Magnetfeldes ergibt die DADI-Analyse (Abb. 14: A) die direkten Folge-Ionen (bei $m/e = 437$ und $m/e = 352$). Anschließend wird die zu dieser zweiten Generation gehörende Masse B ($m/e = 352$) mit dem Magnetfeld „eingestellt“ und

wiederum die zugehörigen Folge-Ionen (3. Generation) gesucht. Im vorliegenden Beispiel (Abb. 14: B) ließ sich mit Leichtigkeit $m/e = 324$ nachweisen, was der CO-Abspaltung entspricht. Das Verfahren wird sinngemäß weitergeführt, indem immer von einem erkannten Folge-Ion aus die Folge-Ionen der nächsthöheren Generation gesucht werden^[19, 20, 6].

Wie die Erfahrung zeigte, ist dieses schrittweise Vorgehen nicht immer nötig. Gelegentlich lassen sich eine so große Zahl von Folge-Ionen erfassen, daß praktisch in einem Schritt die Aminosäure-Sequenz eines Oligopeptids abgeleitet werden kann. Dies ist in Abb. 15 am Beispiel eines Hexapeptids illustriert. Aus einem einzigen DADI-Spektrum läßt sich dort vom Molekül-Ion aus die Sequenz mehrerer Aminosäuren ableiten. Die Optimierung des Verfahrens dürfte zweifellos zu noch weitergehenden Resultaten führen.

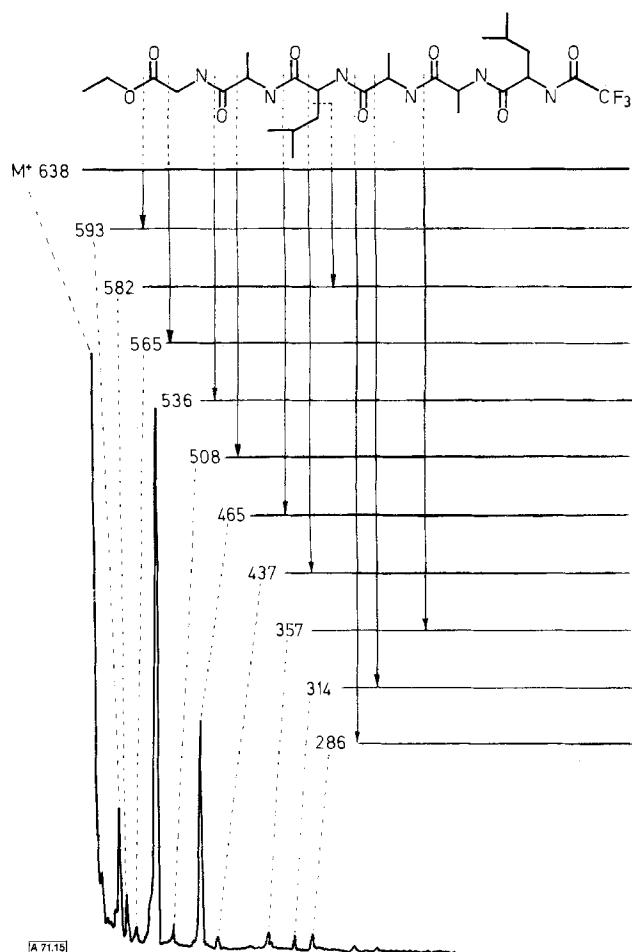


Abb. 15. Auswertung des DADI-Spektrums eines Hexapeptid-Derivates. (Mit Ausnahme von $m/e = 582$ sind alle DADI-Ionen sequenzcharakteristisch!)

4.5. Ermittlung der Struktur massenspektrometrisch generierter Fragmente und Umlagerungsprodukte

Die Analyse der Folge-Ionen höherer Generationen ermöglicht nicht nur die Ermittlung von Fragmentierungswegen und Komponenten-Sequenzen, sondern erlaubt es zusätzlich auf elegante Art Hinweise auf die Struktur von massenspektrometrisch gebildeten Fragmenten und Umlagerungsprodukten zu gewinnen. Als Beispiel möge die Analyse des Umlagerungsfragmentes bei $m/e = 173$ im Spektrum von *N*-Tosylprolinyl-acetat^[15] dienen. Wie bereits ausgeführt wurde (Abb. 11), ließ sich mit DADI nachweisen, daß $m/e = 173$ aus dem McLafferty-Produkt bei $m/e = 237$ durch Elimination von SO_2 entsteht. Es stellte sich somit die Frage nach der Struktur dieses schwefelfreien Produktes, das zweifellos eine Umlagerung hinter sich haben mußte. Die DADI-Resultate von $m/e = 173$ ergaben die Struktur-Elemente, wie sie schematisch in Abb. 16 dargestellt sind.

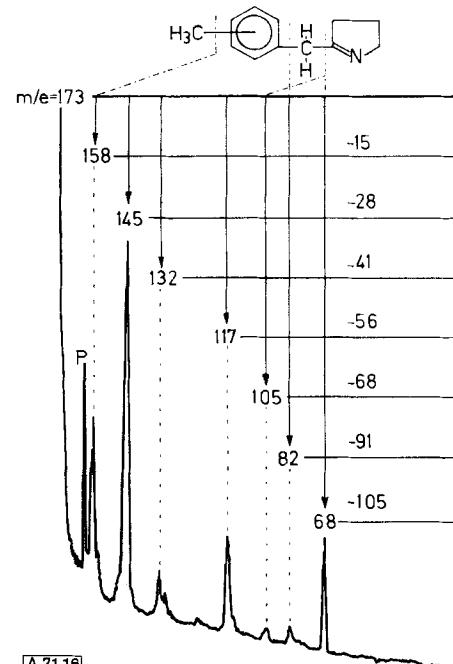


Abb. 16. Ermittlung von Strukturhinweisen mit DADI an einem im Massenspektrometer generierten Umlagerungsprodukt aus *N*-Tosylprolinyl-acetat. (P: oft beobachtbarer „Phantom-Peak“ unbekannter Genese, vermutlich nicht substanzabhängig.)

Durch das Auftreten der Bruchstücke $m/e = 105$ und $m/e = 68$ wird die postulierte Struktur erhärtet. Falls der SO_2 -Austritt eine Wiederverknüpfung des Toluol-Restes am Pyrrolidin-Stickstoff zur Folge hätte, dürfte kein Folge-Ion bei $m/e = 105$ entstehen, sondern höchstens das Tropylium-Ion bei $m/e = 91$.

Auf die andern beobachteten Folge-Ionen aus $m/e = 173$ braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden, da sie leicht mit der Fragmentierung des Pyrrolidinrestes erklärt sind.

Es darf hier immerhin darauf hingewiesen werden, daß die explizierte Fragmentierungssequenz mit der klassischen Massenspektrometrie kaum hätte ermittelt werden können. Die entsprechenden Ionen-Intensitäten sind im normalen Spektrum sehr klein. Sie liegen im Bereich von maximal einigen Prozent^[15]

5. Derzeitige technische Grenzen der DADI-Massenspektrometrie

DADI-Messungen sind heute z. B. mit den Varian-MAT-Geräten CH5-DF, 311 und 112 durchführbar und werden durch die Eigenschaften dieser Maschinen begrenzt. Als kleiner Nachteil muß der für massenspektrometrische Belange relativ große Materialbedarf (Größenordnung 1–5 Milligramm) erwähnt werden. Dieser ließe sich allerdings senken, wenn mit Hilfe eines one-line-Rechners die Signallagen mit den zugehörigen Spannungen am Ablenkfeld rascher ermittelt, in Mas-

seneinheiten umgerechnet und damit die Analysenzeit (Verdampfungszeit) verkürzt werden könnte.

Eine zweite Begrenzung liegt darin begründet, daß das Auflösungsvermögen des elektrostatischen Ablenfeldes in den genannten kommerziellen Geräten relativ gering ist. Es dürfte bei max. 200–300 (10 % Tal) liegen. Es sind daher Schwierigkeiten bei der Bestimmung von ($X - 1$)-Signalen bei größeren Ionen zu erwarten. Für übliche strukturanalytische Fragestellungen dürfte diese Einschränkung allerdings kein unüberwindbares Hindernis darstellen.

Als weitere Begrenzung der Methode ist zu vermerken, daß wir bei der verwendeten Gerät-Geometrie nur einen relativ kleinen Ausschnitt aus dem Leben der Ionen betrachten können. Bei einer Geschwindigkeit von rund $7 \cdot 10^4$ m/s durchfliegt nämlich ein Ion der Masse 100 die zweite feldfreie Strecke von etwa 0.25 m in nur ca. $3 \cdot 10^{-6}$ s. Wie wir früher sahen, beträgt die entsprechende totale Flugdauer rund 10^{-5} s. Mit den erwähnten Gerätetypen läßt sich somit höchstens etwa ein Viertel der Ionengeschwindigkeit verkleinern und damit die Flugdauer verlängern, allerdings nur um um einen Faktor \sqrt{U} . Eine weitergehende Vergrößerung des „Beobachtungsfensters“ wäre nur durch apparative Änderungen zu erreichen. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der relativ beschränkten Empfindlichkeit. Eine Ionenquelle mit höherer Ionenausbeute dürfte hier eine willkommene Verbesserung bringen.

Immerhin darf abschließend gefolgt werden, daß uns mit der DADI-Massenspektrometrie ein weiteres wertvolles Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Verbindungen in die Hand gegeben ist.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.8850.73).

Eingegangen am 10. Mai 1974,
in gekürzter Form am 23. Dezember 1974 [A 71]

- [1] Vortrag der Arbeitsgemeinschaft K. H. Maurer, C. Brunnée, G. Kappus, K. Habfast, U. Schröder u. P. Schulze (Varian MAT, Bremen), 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, Mai 1971.
- [2] J. H. Beynon u. R. G. Cooks, Res./Dev. 22, 26 (1971).
- [3] J. H. Beynon, Anal. Chem. 42, 97A (1970).
- [4] J. B. Hendrickson, D. J. Cram u. G. S. Hammond: Organic Chemistry, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York 1970, S. 283ff.
- [5] U. P. Schlunegger, unveröffentlicht.
- [6] H. von Felten, Licentiatsarbeit, Universität Bern 1972.
- [7] U. P. Schlunegger, S. Leutwyler, F. Friedli u. R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 58, 65 (1975).
- [8] W. J. Richter, J. G. Liehr u. P. Schulze, Tetrahedron Lett. 1972, 4503.
- [9] J. G. Liehr, P. Schulze u. W. J. Richter, Org. Mass Spectrom. 7, 45 (1973).
- [10] W. J. Richter u. A. M. Braun, Helv. Chim. Acta 56, 569 (1973).
- [11] H. Heimgartner, P. A. Weibel u. M. Hesse, Helv. Chim. Acta 57, 1510 (1974).
- [12] R. Scheffold u. J. Löliger, persönliche Mitteilung.
- [13] W. Wiegerebe, E. G. Herrmann, U. P. Schlunegger u. H. Budzikiewicz, Helv. Chim. Acta 57, 301 (1974).
- [14] W. Wiegerebe, L. Wehrhahn u. U. P. Schlunegger, Pharm. Acta Helv., im Druck.
- [15] W. Wiegerebe, U. P. Schlunegger u. E. G. Herrmann, Pharm. Acta Helv. 49, 253 (1974).
- [16] D. Brent u. D. Rouse, Application Note No. 12, Varian MAT 1973.
- [17] D. H. Smith, C. Djerassi, K. H. Maurer u. U. Rapp, J. Am. Chem. Soc. 96, 3482 (1974); U. Rapp, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, München/Martinsried, Juni 1973.
- [18] K. Levsen, K. H. Wipf u. F. W. McLafferty, Org. Mass Spectrom. 8, 117 (1974).
- [19] U. P. Schlunegger, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, Marburg/Lahn, Oktober 1974.
- [20] U. P. Schlunegger, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, München/Martinsried, Juni 1973.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

[2+2]-Cycloaddition von Allenen an Alkene^[**]

Von Joachim H. Lukas, Arjan P. Kouwenhoven und Frank Baardman^[*]

Zu den wenigen [2+2]-Cycloadditionen, die wahrscheinlich über Vinyl-Kationen^[1] verlaufen, gehören die Cyclodimerisierung von 2-Butin unter Addition von Cl₂ zu 3,4-Dichlor-tetramethylcyclobuten^[2], die Cyclodimerisierung von 1-Alkinen unter Addition von 2 mol HCl zu 1,3-Dichlor-1,3-dialkylcyclobutan^[3], die Cyclodimerisierung von Allen unter Addition von 2 mol HBr zu 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan^[4] und die Cyclodimerisierung von 2-Butin mit AlCl₃ zum Tetramethylcyclobutadien-Aluminiumchlorid-Komplex^[5].

Wir haben gefunden, daß auch [2+2]-Cycloadditionen von Allenen (2) an Alkene (1) zu Methylencyclobutanen (3) unter dem katalytischen Einfluß von Lewis-Säuren möglich sind. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

[*] Dr. J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven und F. Baardman
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B. V.)
Amsterdam, Badhuisweg 3 (Niederlande)

[**] [2+2]-Cycloadditionen, 1. Mitteilung.