

## Stoßaktivierungsmassenspektrometrie – eine neue Sonde zur Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase<sup>[\*\*]</sup>

Neue analytische  
Methoden (7)

Von Karsten Levsen und Helmut Schwarz<sup>[\*]</sup>

Treffen organische Ionen mit hoher Translationsenergie unelastisch auf neutrale Atome oder Moleküle, so werden diese Ionen auf Kosten der Translationsenergie elektronisch angeregt. Die Anregungsenergie ermöglicht ein breites Spektrum von Zerfallsreaktionen, wobei das Intensitätsverhältnis Auskunft über die Struktur des betrachteten Ions gibt und außerdem Rückschlüsse auf den Entstehungsmechanismus gestattet.

### 1. Einleitung

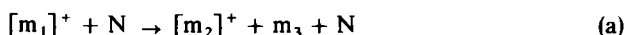
Massenspektrometrische Untersuchungen werden in vielen Fällen durch das Auftreten stoßinduzierter Prozesse mit dem Restgas beeinträchtigt, so daß häufig, z. B. bei der Untersuchung metastabiler Ionen, ein erheblicher Aufwand erforderlich ist, um den Einfluß dieser Stoßprozesse zu eliminieren. Erst in den letzten acht Jahren zeigten systematische Untersuchungen von *McLafferty*<sup>(1)</sup>, *Jennings*<sup>(2)</sup> und *Beynon*<sup>(3,4)</sup>, daß diese ursprünglich als lästig empfundenen Prozesse eine Fülle von Informationen geben können. Die Arbeiten dieser Autoren konzentrierten sich einerseits auf die Untersuchung von Ladungsaustauschreaktionen<sup>(4)</sup>, andererseits auf die Untersuchung von stoßinduzierten Zerfallsprozessen<sup>(1–3,5,6)</sup>. Es zeigte sich hierbei, daß diese stoßinduzierten Zerfallsprozesse – auf die sich der vorliegende Aufsatz beschränkt – wichtige Auskünfte über organische Ionen liefern, so z. B. über ihre

physikalischen Eigenschaften, ihre Strukturen<sup>[\*]</sup> und ihre Entstehungs- und Zerfallsmechanismen. Auch analytische Anwendungsmöglichkeiten zur Aufklärung der Struktur organischer Verbindungen und zur Analyse von Mischungen zeichnen sich ab. Im folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen des stoßinduzierten Zerfalls sowie die Meßmethoden erörtert; eine Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten schließt sich an.

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1. Die Energieübertragung

Stoßen Ionen hoher Translationsenergie (einige hundert eV und mehr) auf neutrale Atome oder Moleküle, so wird bei unelastischem Stoß ein Teil dieser Translationsenergie in Anregungsenergie des Ions umgewandelt, die anschließend zu seinem Zerfall führen kann. Einen solchen stoßinduzierten Zerfall kann man auch als dissoziative Ionen-Molekül-Reaktion [gemäß Gl. (a)] bezeichnen.



[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Levsen  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Wegeler Straße 12, 5300 Bonn  
Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

[\*\*] Abkürzungen: CA: Stoßaktivierung (Collisional Activation), CI: Chemische Ionisation, CID: Stoßaktivierung (Collision Induced Dissociation), DA-DI: Direct Analysis of Daughter Ions, EA: Elektronenanlagerung, EI: Elektronenstoßionisation, FD: Felddesorption, FI: Feldionisation, ICR: Ionencyclotronresonanz, MI: Metastabile Ionen, MIKE: Mass Analyzed Ion Kinetic Energy, SID: Surface Induced Dissociation.

[\*] Der Begriff Struktur bezieht sich hier ausschließlich auf die Verknüpfung von Atomen. Bindungslängen und -winkel, konfigurative oder konformative Unterschiede bleiben ebenso wie Elektronendichteverteilungen unberücksichtigt, d. h.: der Begriff Struktur ist hier dem Begriff Konstitution äquivalent.

Die Gesamtheit aller stoßinduzierten Fragmente eines gegebenen Primärions bezeichnet man als das Stoßaktivierungsspektrum (CA)-Spektrum dieses Ions<sup>[1][2]</sup>. Untersucht man nicht Molekül-, sondern Fragment-Ionen, so ist das CA-Spektrum gewissermaßen das Massenspektrum eines Fragments.

Bei Translationsenergien von mehr als 1 keV und kleinen Stoßgasatomen erfolgt zunächst überwiegend eine elektronische Anregung des stoßenden Ions<sup>[7]</sup>. Diese elektronische Anregung wird in Schwingungsanregung konvertiert, die sich rasch (innerhalb einiger Picosekunden) über das gesamte Ion statistisch verteilt und zum Bruch bestimmter Bindungen führen kann. Da der Energieübertragungsmechanismus demjenigen beim Stoß eines Elektrons mit einem neutralen Molekül in der Ionenquelle eines Massenspektrometers entspricht, kann er durch die Quasiäquilibrium-Theorie (QET)<sup>[8]</sup> beschrieben werden. Der analoge Energieübertragungsmechanismus ist auch der Grund, warum das Elektronenstoß- und das Stoßaktivierungsspektrum eines Moleküls die gleichen Fragmente aufweisen<sup>[1, 2, 6, 9]</sup>. Dies schließt nicht notwendigerweise ein, daß auch die Verteilung der Anregungsenergie in einem Molekül nach Elektronen- bzw. Atomstoß gleich sein muß, da diese Energieverteilung eine Funktion der kinetischen Energie der Elektronen bzw. Ionen ist. Sehr ähnliche relative Fragment-Intensitäten der 70-eV-Elektronenstoßspektren einerseits sowie der mit Ionen von 8–10 keV erhaltenen Stoßaktivierungsspektren des gleichen Moleküls andererseits<sup>[1, 2, 9]</sup> legen nahe, daß die Energieverteilungen häufig vergleichbar sind. In beiden Fällen wird ein breites Spektrum von Anregungsenergien (0–10 eV) übertragen; bei der Stoßaktivierung wird die Energieverteilung *nach* dem Stoß nur unwesentlich von der Energieverteilung *vor* dem Stoß beeinflusst<sup>[10]</sup>. Die Ähnlichkeit zwischen den Stoßaktivierungsspektren und den 70-eV-Elektronenstoßspektren ist nicht nur durch eine ähnliche Energieverteilung, sondern auch durch ein vergleichbares Zerfallszeitenintervall bedingt, das aus apparativen Gründen in beiden Fällen ca.  $10^{-6}$  s beträgt.

Die Anregungsenergie, die das Ion beim Stoß gewinnt, ist ungefähr ebenso groß wie die Abnahme seiner Translationsenergie. (Der Anteil der kinetischen Energie, die auf das gestoßene Atom übertragen wird, ist vernachlässigbar<sup>[\*\*]</sup>.) Die Abnahme der Translationsenergie,  $Q$ , läßt sich unmittelbar messen und erlaubt damit eine direkte Bestimmung der übertragenen Anregungsenergie. Bei dem sich anschließenden unimolekularen Zerfall des angeregten Ions wird nun ein Teil der Überschußenergie  $E^*$  („non-fixed energy“), d. h. der nicht zur Überwindung der Zerfallsschwelle benötigten Energie, erneut als Translationsenergie  $T^{***}$  frei (Fragment-Ion und Neutralteilchen fliegen relativ zum ursprünglichen Massenschwerpunkt auseinander) und führt zu einer Energieunschärfe und damit zur Verbreiterung der stoßinduzierten Signale<sup>[6]</sup>. Eine analoge Signalverbreiterung findet man auch beim unimolekularen Zerfall metastabiler Ionen (MI-Spektren). Wegen der im Mittel sehr viel höheren Anregungs- und damit auch Überschußenergie der durch Stoß zerfallenden Ionen sind jedoch die Signale in den CA-Spektren in der Regel breiter als in den MI-Spektren<sup>[6]</sup>. Der Zusammenhang zwischen den Größen  $Q$  und  $T$  ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Gesamtheit aller stoßinduzierten Fragmente eines gegebenen Primärions bezeichnet man als das Stoßaktivierungsspektrum (CA)-Spektrum dieses Ions<sup>[1][2]</sup>. Untersucht man nicht Molekül-, sondern Fragment-Ionen, so ist das CA-Spektrum gewissermaßen das Massenspektrum eines Fragments.

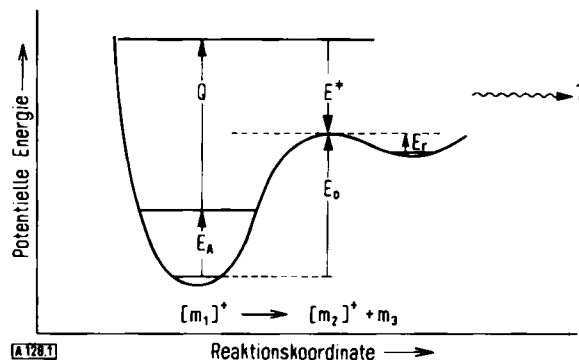


Abb. 1. Energieübertragung beim stoßinduzierten Zerfall. Vor dem Stoß habe das Primärion  $[m_1]^+$  eine mittlere Anregungsenergie  $E_A$ . Beim unelastischen Stoß wird ein Betrag  $Q$  der Translationsenergie in innere Energie umgewandelt. Das angeregte Ion zerfällt nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle  $E_0$  in ein Fragment-Ion  $[m_2]^+$  und ein Neutralteilchen  $m_3$ . Die nicht zum Zerfall benötigte Überschußenergie  $E^*$  („non-fixed energy“) sowie die Aktivierungsenergie der Rückreaktion  $E_r$  werden zum Teil als Translationsenergie  $T$  frei (Signalverbreiterung). (Die kinetische Verschiebung wurde der Übersicht halber unberücksichtigt gelassen.)

## 2.2. Der stoßinduzierte Zerfall

Aus einem Stoßaktivierungsspektrum lassen sich also *drei* Informationen gewinnen: 1. das Intensitätsverhältnis der Sekundärionen, 2. die beim Zerfall freiwerdende Translationsenergie,  $T$ , und 3. die übertragene Anregungsenergie,  $Q$ . Während das Intensitätsverhältnis und die beim Zerfall freigesetzte Energie,  $T$ , (d. h. die Halbwertsbreite der Signale) zur Charakterisierung der Struktur eines Ions geeignet sind, erlaubt eine Bestimmung der Anregungsenergie über die Größe  $Q$  (zusammen mit der Größe  $T$ ) Einblick in die thermochemischen Eigenschaften eines Ions. Auf Arbeiten, in denen diese drei Größen systematisch untersucht wurden, sei kurz eingegangen.

Das Intensitätsverhältnis stoßinduzierter Fragmente wurde von *McLafferty et al.*<sup>[11]</sup> als Funktion zahlreicher Parameter untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß mit zunehmender Translationsenergie (Geschwindigkeit) der stoßenden Ionen nicht nur die Ausbeute der stoßinduzierten Sekundärfragmente zunimmt, sondern sich auch das Intensitätsverhältnis dieser Fragmente ändert: Als unmittelbare Folge der im Mittel höheren Übertragungsenergien steigt die Intensität der Fragmente mit hoher Aktivierungsenergie relativ zu denen mit kleiner Aktivierungsenergie an. Eine ähnliche Zunahme der Zerfallsprozesse mit hoher Aktivierungsenergie findet man bei hohen Stoßgasdrücken, was sich aus dem Auftreten von Mehrfachstößen erklärt. Die *Art* des Stoßgases hingegen hat keinerlei Einfluß auf das Intensitätsverhältnis<sup>[12]</sup> (sowie in der Regel nicht auf die Größen  $Q$  und  $T$ <sup>[6]</sup>), wohl jedoch auf die Ausbeute stoßinduzierter Fragmente: Mit abnehmender Atom- oder Molekülgröße nimmt der Wirkungsquerschnitt und somit die Ausbeute zu, so daß Helium und  $H_2$  als Stoßgas besonders geeignet sind.

[\*] Für den stoßinduzierten Zerfall findet man außer CA (Collisional Activation) auch die Abkürzung CID (Collision Induced Dissociation) [3].

[\*\*] Diese Annahme gilt für nicht oder nur minimal gestreute Ionen, die durch die Spaltanordnung aus der Gesamtheit aller gestoßenen Ionen ausselektiert werden.

[\*\*\*] Zu der beim Zerfall freiwerdenden Translationsenergie,  $T$ , trägt nicht nur die Überschußenergie, sondern auch – falls vorhanden – die Aktivierungsenergie der Rückreaktion,  $E_r$ , bei.

Besonders wichtig ist der Befund, daß das Intensitätsverhältnis der stoßinduzierten Sekundärfragmente eines gegebenen Primärions nur in sehr geringem Maß von der Anregungsenergie, d.h. der Energieverteilung vor dem Stoß, abhängt, wie sich durch Variation der Elektronenenergie oder durch Vergleich der Stoßaktivierungsspektren feldionisierter sowie elektronenstoßionisierter Moleküle zeigt<sup>[1c, 9]</sup>. Eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie findet man, falls überhaupt, nur für Prozesse mit kleinster Aktivierungsenergie<sup>[1c]</sup>.

Die durch Energieumwandlung beim Stoß bedingte Abnahme der Translationsenergie,  $Q$ , sowie die beim anschließenden Zerfall freiwerdende Energie,  $T$ , haben Cooks et al. am Beispiel aliphatischer Alkohole eingehend untersucht<sup>[6]</sup>. Sie stellten fest (unter Berücksichtigung der vor dem Stoß vorhandenen inneren Energie), daß die Abnahme der Translationsenergie,  $Q$ , in einem bestimmten stoßinduzierten Fragment gleich der aus dem Breakdown-Diagramm vorausgesagten Anregungsenergie ist, bei der das betrachtete Fragment mit größter Wahrscheinlichkeit gebildet wird. Außerdem können die Größen  $Q$  und  $T$  benutzt werden, um eine Information darüber zu erhalten, wie die Überschußenergie eines hochangeregten Primärions sich beim Zerfall auf die Translationsenergie,  $T$ , und/oder die Anregung des Sekundärfragmentes und/oder des eliminierten Neutralteilchens verteilt („energy partitioning“). Schließlich läßt sich bei zwei- und dreiatomigen Molekülen aus der Größe  $Q$  ableiten, in welchem elektronischen Zustand die stoßinduzierten Fragmente gebildet werden<sup>[5]</sup>.

### 2.3. Meßmethoden

Da stoßinduzierte Fragmente den gleichen Entstehungsort im Massenspektrometer haben wie metastabile Ionen (nämlich eine der feldfreien Regionen des Spektrometers), werden sie auch mit den gleichen Methoden nachgewiesen. Stoßinduzierte Fragmente können in jedem mit einem Magnetfeld arbeitenden Massenspektrometer beobachtet werden<sup>[1a, 1b, 2, 3, 5, 6]</sup>. Besonders geeignet hierzu sind jedoch doppeltfokussierende Spektrometer mit „umgekehrter“ Nier-Johnson-Geometrie, bei denen auf die Ionenquelle zunächst der magnetische und dann der elektrische Sektor folgen<sup>[11, 12]</sup>. Eine solche Anordnung, wie sie im Prinzip auch für die MIKE-<sup>[11c]</sup> oder DADI-Technik<sup>[12][\*]</sup> zum Nachweis metastabiler Ionen benutzt wird, ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Aus der Vielzahl der in der Ionenquelle entstehenden Primär- und Sekundärfragmente wird das zu untersuchende Ion mit Hilfe des Magnetfeldes ausselektiert und tritt mit hoher Translationsenergie (3–10 keV) in die Stoßkammer<sup>[10]</sup>. Das Stoßgas (z. B. Helium) wird durch ein Hochvakuumdosierventil in die Stoßkammer eingelassen, in der Drücke von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr herrschen. Ein differentielles Pumpsystem verhindert, daß größere Mengen des Stoßgases in die Ionenquelle oder den elektrischen Sektor strömen. (Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei Strukturuntersuchungen organischer Ionen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Untersuchung nicht bei konstantem Druck, sondern bei konstantem Streuquerschnitt durchzuführen, der für Ionen verschiedener Masse verschieden ist.) Analog zur DADI-Technik lassen sich die

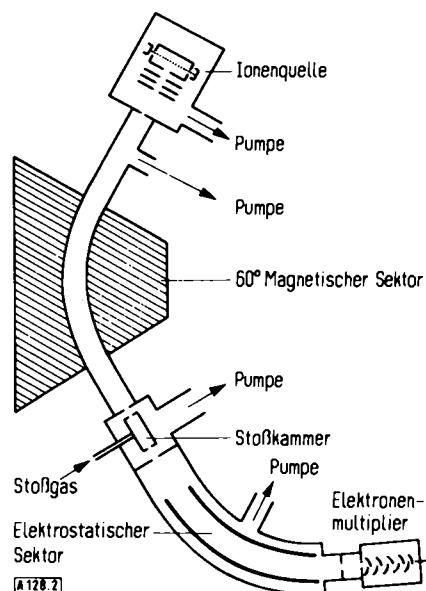


Abb. 2. Schematischer Aufbau eines für die Aufnahme von Stoßaktivierungs-(CA)-Spektren geeigneten Massenspektrometers.

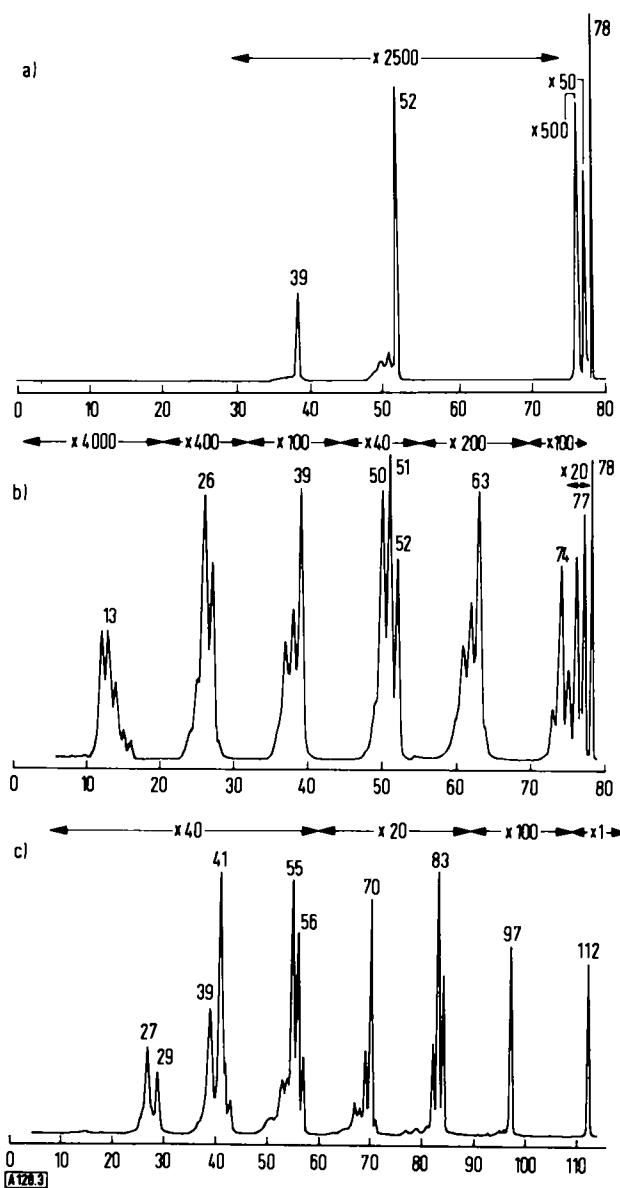


Abb. 3. a) DADI-Spektrum des Benzol-Moleküls ( $m/e = 78$ ); b) CA-Spektrum des Benzol-Moleküls ( $m/e = 78$ ); c) CA-Spektrum des 1-Octen-Moleküls ( $m/e = 112$ ).

[\*] MIKE bedeutet Mass Analyzed Ion Kinetic Energy, DADI steht für Direct Analysis of Daughter Ions.

stoßinduzierten Fragmente durch Scannen des elektrischen Sektorpotentials einer Energie- und damit einer Massenanalyse unterwerfen.

Abbildung 3b zeigt ein so erhaltenes Stoßaktivierungs(CA)-Spektrum des Benzol-Molekülions<sup>[\*]</sup>. In Abbildung 3a ist das gleiche, jedoch ohne Stoßgas erhaltene Spektrum, ein DADI-Spektrum<sup>[12]</sup>, abgebildet, das lediglich die *unimolekularen* Zerfälle metastabiler Molekülionen enthält. Ein Vergleich von Abbildung 3a und 3b zeigt, daß das CA-Spektrum sehr viel mehr und intensivere, allerdings auch merklich breitere Signale als das DADI-Spektrum aufweist. Die geringfügige Verschiebung des Signalmaximums zu kleineren Massen hin ist auf die oben diskutierte Abnahme der Translationsenergie um den Betrag  $Q$  aufgrund der Stoßanregung zurückzuführen. Deutlich erkennbar sind auch die ungleichen Halbwertsbreiten der Signale, die die unterschiedliche, beim Zerfall freiwerdende Translationsenergie widerspiegeln.

Von Vorteil ist die lineare Massenskala. Jedoch zeigt die Abbildung auch bereits einen erheblichen Nachteil der Methode. Trotz der verhältnismäßig kleinen Vorläufermasse des Benzols ( $m/e = 78$ ) überlagern sich die Signale zum Teil beträchtlich. Obwohl bei manchen anderen Verbindungen wegen der kleineren, beim Zerfall freiwerdenden Energie das Auflösungsvermögen zum Teil sehr viel besser ist, z. B. bei 1-Octen ( $m/e = 112$ , Abb. 3c), gelingt es bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV oberhalb einer Vorläufermasse von  $m/e = 150$  selten, einzelne Signale auch nur teilweise aufzulösen<sup>[\*\*]</sup>. Dies verringert den Wert der Methode für die Strukturaufklärung organischer Ionen jedoch nicht, denn dabei muß lediglich festgestellt werden, ob zwei Spektren gleich oder verschieden sind. Allerdings erschwert die beschränkte Massenauflösung eine Isotopenmarkierungsanalyse bei *größeren* organischen Ionen erheblich. Günstig ist hingegen, daß bei einer Isotopenmarkierungsanalyse eine nur partielle Inkorporierung der Markierungsatome nicht stört, da bei der oben beschriebenen Anordnung von Magnetfeld und elektrostatischem Analysator die Massenanalyse *vor* dem stoßinduzierten Zerfall erfolgt.

Abschließend sei noch eine von Beynon et al. mitgeteilte interessante Variante zur Erzeugung stoßinduzierter Fragmente erwähnt<sup>[13]</sup>. Bei dieser als „Surface-Induced Dissociation (SID)“ bezeichneten Methode treffen die Primärionen nicht auf ein Stoßgas, sondern streifend auf eine Metalloberfläche, wobei es zu einer analogen stoßinduzierten Fragmentierung kommt wie oben beschrieben<sup>[\*\*\*]</sup>.

## 2.4. Charakterisierung von Ionenstrukturen

Nach der den massenspektrometrischen Zerfall beschreibenden Quasiäquilibrium-Theorie (QET) hängt das Intensitäts-

verhältnis massenspektrometrischer Fragmente sowohl von der Energieverteilung im Primärion als auch von den Zerfallskonstanten ab<sup>[8]</sup>. Die Zerfallskonstanten eines gegebenen Ions sind wiederum eine eindeutige Funktion der Schwingungs- und Rotationsfrequenzen sowie der Aktivierungsenergien für die Folgezerfälle. Ionen gleicher elementarer Zusammensetzung, aber verschiedener Struktur sollten sich also zumindest teilweise in ihren Schwingungs- und Rotationsfrequenzen und den Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen und damit bei gleicher Energieverteilung im Intensitätsverhältnis ihrer Folgezerfälle unterscheiden. Da Stoßaktivierungsspektren weitgehend unabhängig von Unterschieden in der Verteilung der Anregungsenergie sind (siehe Abschnitt 2.1), spiegeln sie also direkt die Struktur des Ions wider. *Stimmen also die CA-Spektren zweier Ionen gleicher Elementarzusammensetzung sowohl im Intensitätsverhältnis als auch in der Halbwertsbreite der Linien (freigesetzte Translationsenergie) überein, so schließt man auf Strukturidentität und umgekehrt.* Diese vergleichende Methode setzt voraus, daß die Struktur des einen Ions bekannt ist. Fehlen geeignete Referenzionen, so lassen sich die Strukturen unter Umständen aus dem Fragmentierungsverhalten, das seinerseits durch Isotopenmarkierung erhellt werden kann, ableiten.

Findet man auch nach Ausschluß der Prozesse mit kleinster Aktivierungsenergie<sup>[\*]</sup> eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Elektronenenergie, so kann man auf das Vorliegen eines Gemisches *nicht interkonvertierender* Strukturen schließen, die gleichzeitig durch konkurrierende Mechanismen, jedoch mit verschiedener Aktivierungsenergie, aus dem Vorläuferion entstanden sind. Wegen der unterschiedlichen Aktivierungsenergie ändert sich die Zusammensetzung der Mischung in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Ändert sich umgekehrt das Intensitätsverhältnis nicht oder nur wenig mit der Elektronenenergie, so läßt sich hieraus nicht zwingend auf das Vorhandensein einer einzigen Struktur schließen: Es kann vor dem Stoß auch ein Gemisch *konvertierender* Strukturen (Isomerisierung) vorliegen, auch wenn der anschließende stoßinduzierte Zerfall überwiegend über eine Struktur erfolgt<sup>[\*\*]</sup>.

## 2.5. Vergleich mit anderen Methoden zur Strukturaufklärung von Ionen in der Gasphase

Die Stoßaktivierungstechnik konkurriert bei der Strukturaufklärung organischer Ionen mit mehreren anderen, älteren Methoden, die sich aber teilweise in ihren Aussagen unterscheiden. Sieht man von der sehr indirekten Methode ab, aus dem Reaktionsmechanismus auf die Struktur eines Ions zu schließen, so werden zur Zeit folgende Methoden besonders häufig angewendet<sup>[14]</sup>:

1. Bestimmung der Bildungsenthalpien<sup>[15]</sup>,
2. Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen<sup>[16]</sup>,
3. Analyse der Zerfallsprodukte
  - a) Intensitätsverhältnis der Zerfälle metastabiler Ionen (MI)<sup>[17]</sup>,

[\*] Das Spektrum in Abb. 3b gibt streng genommen eine Überlagerung stoßinduzierter und unimolekularer Zerfälle wieder, so daß man das *reine* CA-Spektrum durch Subtraktion der für unterschiedliche Streuquerschnitte korrigierten metastabilen Ionen in Abb. 3a von Abb. 3b erhält. Für die meisten analytischen Aussagen ist diese Subtraktion jedoch nicht nötig.

[\*\*] Eine Verbesserung des Auflösungsvermögens ist für ein gegebenes Vorläuferion durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung möglich, da die Halbwertsbreite der Signale der Geschwindigkeit des Primärions umgekehrt proportional ist.

[\*\*\*] An methodischen Verbesserungen wird zur Zeit in zahlreichen Laboratorien gearbeitet [20].

[\*] Da diese Prozesse – erkennbar an der Existenz intensiver unimolekularer Zerfälle in den MI-Spektren – manchmal von der Energieverteilung abhängen, werden sie bei Strukturzuordnungen nicht oder nur mit Vorsicht herangezogen.

[\*\*] Das Fehlen einer Energieabhängigkeit des CA-Spektrums kann in seltenen Fällen auch durch das Vorliegen eines Gemisches nicht interkonvertierender Strukturen bedingt sein, die zufällig die gleichen kinetischen Parameter besitzen.

b) Freiwerdende Translationsenergie beim Zerfall,  $T$ ,<sup>[18]</sup> und c) Stoßaktivierungsspektren<sup>[1, 2]</sup>.

Alle Methoden sind in der Regel vergleichende Methoden, d.h. stimmen die Bildungsenthalpien, die Ionen-Molekül-Reaktionen oder die Zerfallsprodukte zweier Ionen gleicher elementarer Zusammensetzung überein, so schließt man auf Strukturidentität und umgekehrt. Die Methoden unterscheiden sich jedoch darin, daß Ionen verschiedener Anregungsenergie und Lebensdauer untersucht werden.

Mit den ersten beiden Methoden untersucht man Ionen, deren Anregungsenergie zum Zerfall innerhalb der massenspektrometrischen Zeitskala *nicht* ausreicht. Man bezeichnet die Ionen deshalb auch als „stabile“ Ionen<sup>[\*]</sup>. Bei der Bestimmung von Bildungsenthalpien liegen Ionen mit einem Minimum an Anregungsenergie vor. (Diese hängt noch von der Größe der kinetischen Verschiebung und besonders von der Aktivierungsenergie der Rückreaktion ab.) Beim Studium von Ionen-Molekül-Reaktionen bei niedrigen Drücken, z. B. mit der Ionencyclotronresonanztechnik (ICR)<sup>[16]</sup>, herrschen bereits im Mittel höhere Anregungsenergien, die bis zur niedrigsten Zerfallsschwelle reichen. Bei der Strukturaufklärung von Ionen durch Analyse der unimolekularen Zerfälle metastabiler Ionen (Methoden 3a und 3b) untersucht man hingegen Ionen, deren Energie zum Weiterzerfall ausreicht (häufig auch als „instabile“ oder „reaktive“ Ionen bezeichnet). Man kann aus der Quasiäquilibrium-Theorie ableiten, daß sich diese Ionen durch eine wohldefinierte Anregungsenergie auszeichnen, die nur wenig höher als die niedrigste Zerfallsschwelle ist.

Die Situation bei der hier vorgestellten Stoßaktivierungsmethode ist wegen der Zweitanregung komplexer: Zwar ist die Mehrzahl der in die Stoßkammer eintretenden Ionen stabil, d.h. sie haben ein Spektrum von Anregungsenergien, das bis zur kleinsten Zerfallsschwelle reicht. Die schließlich stoßinduziert zerfallenden Ionen hingegen sind hoch angeregte *reaktive* Ionen. Da bei so hoch angeregten Ionen der direkte Zerfall von der ursprünglichen, stabilen Struktur oft gleich schnell oder schneller ist als eine bei höheren Anregungsenergien theoretisch mögliche Isomerisierung, spiegeln die relativen Intensitäten der stoßinduzierten Sekundärzerfälle zum Teil die Struktur der stabilen Ionen wider.

Ob die Strukturaussagen mit den aufgeführten Methoden sich unterscheiden oder nicht, hängt wesentlich vom Isomerisierungsverhalten des untersuchten Ions ab, das durch Abbildung 4 verdeutlicht wird. Ist die Isomerisierungsschwelle ( $E_i$ ) wesentlich höher als die niedrigste Zerfallsschwelle ( $E_{0A^+}$ ), so liefern alle Methoden die gleiche Aussage (Abb. 4a). Ist jedoch  $E_i < E_{0A^+}$  (Abb. 4b), so wird man mit Hilfe der Metastabilen-Charakteristik<sup>[17]</sup> feststellen, daß  $A^+$  und  $B^+$  über die gleiche Struktur zerfallen (Isomerisierung), während Ionencyclotronresonanzmessungen und Bildungsenthalpiebestimmungen verschiedene Strukturen von  $A^+$  und  $B^+$  ergeben. Auch die CA-Spektren von  $A^+$  und  $B^+$  sollten sich unterscheiden, da zwar nach dem Stoß eine erhebliche Isomerisierung und damit Zerfall über  $B^+$  eintreten kann, jedoch ein Teil der Ionen  $A^+$  direkt zerfällt. Bei sehr kleiner Isomerisierungsschwelle (Abb. 4c) werden möglicherweise immer noch verschiedene Bildungsenthalpien für  $A^+$  und  $B^+$  gefunden. Bei allen anderen Methoden isomerisieren jedoch die meisten Ionen bereits vor

dem Zerfall zu einem Gemisch von  $A^+$  und  $B^+$ . Da bei CA-Untersuchungen außerdem die energiereichsten Ionen bevorzugt stoßangeregt werden<sup>[19]</sup> und auch nach dem Stoß eine Isomerisierung stattfinden kann, werden sich die CA-Spektren von  $A^+$  und  $B^+$  nur wenig oder nicht unterscheiden<sup>[\*]</sup>. (Der stoßinduzierte Zerfall selbst erfolgt sowohl von  $A^+$  als auch (bevorzugt) von  $B^+$  aus.) Schließlich wird auch das Intensitätsverhältnis metastabiler Ionen für  $A^+$  und  $B^+$  gleich sein. (Hier geht der Zerfall von der Struktur  $B^+$  aus.)

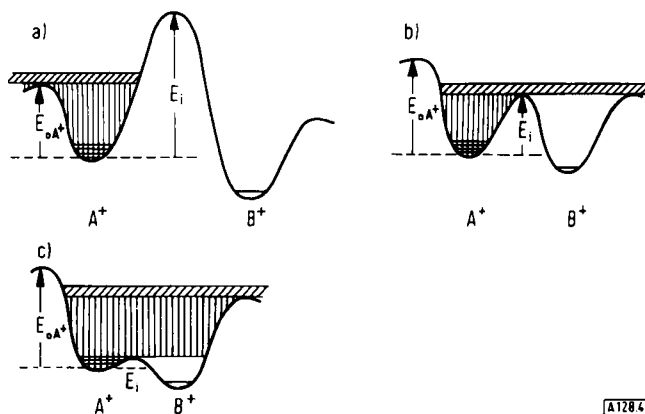


Abb. 4. Einfluß der Anregungsenergie auf die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Strukturaussagen über ein Ion  $A^+$ , das sich nach Überschreiten einer Isomerisierungsschwelle  $E_i$  in ein Ion  $B^+$  umlagert (Anregungsenergiebereich bei der Untersuchung der Zerfälle metastabiler Ionen schräg schraffiert, bei CA- und ICR-Untersuchungen vertikal schraffiert, bei Bildungsenthalpiebestimmungen horizontal schraffiert). a)  $E_i \gg E_{0A^+}$ ; b)  $E_i < E_{0A^+}$ ; c)  $E_i \ll E_{0A^+}$ .

Neben der Anregungsenergie spielt auch die Lebensdauer der untersuchten Ionen für Strukturaussagen eine Rolle. Diese Lebensdauer ist bei den meisten Methoden ähnlich ( $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  s). Lediglich bei Ionen-Molekül-Reaktionen in der Ionencyclotronresonanzanlage werden Ionen mit sehr viel längerer Lebensdauer analysiert ( $10^{-3}$  s).

Interessant ist eine Diskussion der Fehlerquellen der hier besprochenen Methoden: Eine zuverlässige Bestimmung der Bildungsenthalpien kann häufig daran scheitern, daß die hierzu beitragende kinetische Verschiebung sowie die Aktivierungsenergie der Rückreaktion meistens experimentell nicht oder nur schwer erfaßbar sind. Charakterisiert man die Struktur eines Ions mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses metastabiler Ionen (Methode 3a), so sind Fehlschlüsse wegen der Abhängigkeit dieses Intensitätsverhältnisses von der Energieverteilung möglich. Bei Ionen-Molekül-Reaktionen (Ionencyclotronresonanztechnik) ist zur Zeit noch unklar, wie weit die strukturabhängige Reaktivität eines Ions zusätzlich von seiner Anregungsenergie bestimmt ist, die, wie oben diskutiert, in weiten Grenzen variieren kann.

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen scheinen die ICR-Methode, die CA-Spektroskopie und die Bestimmung der beim Zerfall metastabiler Ionen freiwerdenden Energie die zuverlässigsten Sonden für die Strukturbestimmungen von Ionen in der Gasphase zu sein.

Von diesen drei Methoden ist die CA-Spektroskopie besonders attraktiv, da sie a) sehr viel empfindlicher als die übrigen

[\*] Mit „Stabilität“ ist gemeint, daß kein Weiterzerfall eintritt. Mögliche Isomerisierungen des Ions können selbstverständlich stattfinden.

[\*] Man kann also aus identischen CA-Spektren für  $A^+$  und  $B^+$  nicht schließen, daß keine Isomerisierungsschwelle zwischen beiden Ionen existiert. Die Schwelle muß nur relativ klein sein ( $E_i \ll E_{0A^+}$ ).

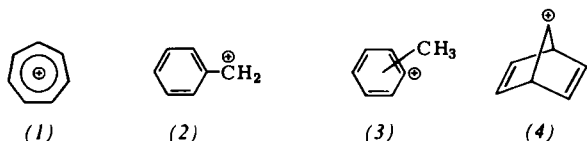
Verfahren ist und b) auf wesentlich mehr Informationen (freiwerdende kinetische Energie und Intensitätsverhältnis zahlreicher Fragmente) zurückgreift. Lediglich die durch die Zweitanregung hervorgerufene gewisse undefinierte Anregungsenergie ist von Nachteil.

### 3. Ionenstrukturen

Nachdem im Abschnitt 2 prinzipiell gezeigt wurde, wann ein in die Stoßkammer eintretendes Ion isomerisiert und welche kinetischen Verhältnisse gegeben sein müssen, damit dieser Prozeß nicht eintritt, sollen jetzt Beispiele für beide Grenzfälle und für die Übergänge zwischen ihnen vorgestellt werden.

#### 3.1. Carbenium-Ionen

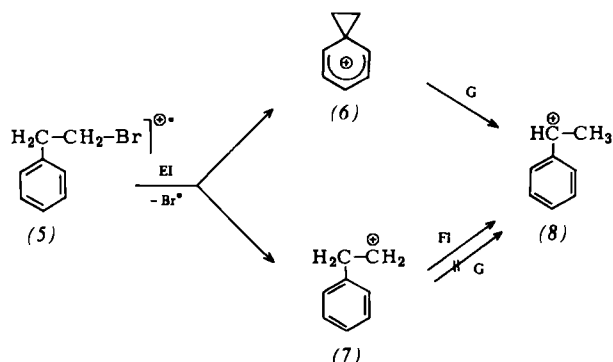
Die klassischen Untersuchungen von Meyerson et al.<sup>[21]</sup> zur Struktur gasförmiger  $C_7H_7^+$ -Ionen haben eine kaum noch zu übersehende Zahl theoretischer und experimenteller Studien<sup>[\*]</sup> provoziert, ohne daß aber in den meisten Fällen eindeutig geklärt werden konnte, ob die Spezies als Tropylium-Ionen (1) oder als Benzyl-Kationen (2) vorliegen<sup>[23]</sup>.



Die umfangreichen CA-Untersuchungen von McLafferty und Winkler<sup>[24]</sup> an sechzig verschieden strukturierten Verbindungen, die unter Elektronenstoß  $C_7H_7^+$  liefern, scheinen dieses Kapitel organischer Massenspektrometrie abgeschlossen zu haben. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen muß angenommen werden, daß bei den meisten der untersuchten Verbindungen und selbst auch beim  $[M-H]^+$ -Ion aus Cycloheptatrien, das als Prototyp für (1) angesehen wurde, bei den stabilen  $C_7H_7^+$ -Ionen erhebliche Anteile an (2) vorliegen. Ferner belegen die Autoren, daß neben diesen Strukturen auch stabile *o*-, *m*- oder *p*-Tolyl-Kationen (3) oder gar das Norbornadienyl-Kation (4) bei Verwendung geeigneter Vorläufer nachweisbar sind. Die Isomerisierungsschwelle zwischen den Ionen (1) bis (4) scheint für eine vollständige Äquilibrierung zu groß zu sein. Aus den experimentellen Befunden geht weiter hervor, daß bisher noch keine  $C_7H_7^+$ -Ionen entdeckt werden konnten, die nur eine Tropylium-Struktur besitzen. Von allen bis jetzt untersuchten Verbindungen hat das  $[M-Cl]^+$ -Ion des (acyclischen!) 2,4-Heptadien-6-ynylchlorids den höchsten Anteil an (1), nämlich >95%<sup>[26][\*\*]</sup>.

Auch die einander widersprechenden Ergebnisse zur Struktur gasförmiger  $C_8H_9^+$ -Ionen aus Phenethylbromid (5)<sup>[28]</sup> konnten durch CA-Messungen an deuterierten Modellverbindungen weitgehend geklärt werden. Auch hier muß eine Mi-

schung mehrerer Spezies vorliegen, deren Zusammensetzung durch die Elektronenstoßenergie bestimmt wird<sup>[29]</sup>. Bei geringster Anregungsenergie ( $\approx 11$  eV) enthält sie als einzige Komponente Ethylenbenzenium-Ionen (6), während in den 70-eV-Spektren der Hauptanteil auf 1-Phenylethyl-Kationen (8) entfällt. Im mittleren Energiebereich treten auch Phenethyl-Kationen (7) auf, die aber in der Gasphase – im Gegensatz zu Umlagerungen von  $C_8H_9^+$ -Ionen in kondensierter Phase<sup>[30]</sup> – nicht als Vorläufer für (8) fungieren (Schema 1).



Schema 1.  $C_8H_9^+$ -Ionen aus Phenethylbromid (5). G = Gasphase, FI = flüssige Phase, EI = Elektronenstoßionisation.

Das von vielen Arbeitsgruppen mit nahezu allen verfügbaren Methoden untersuchte Problem der Struktur reaktiver  $C_6H_8^+$ -Radikalkationen (speziell ionisiertes Benzol) konnte kürzlich durch CA-Messungen ebenfalls erhellt werden<sup>[19, 31, 32]</sup>. Untersuchungen an  $^{13}C$ -markiertem 1,3-Hexadien-5-in<sup>[32]</sup> liefern dabei u. a. den ersten experimentellen Beweis, daß der schon früher postulierte Mechanismus der H-Scrambling-Prozesse<sup>[23, 33]</sup> beim ionisierten Benzol reversibel über acyclische Intermediate (nämlich 1,3-Hexadien-5-in) verlaufen muß. Darüber hinaus kann aus den CA-Spektren geschlossen werden, daß an diesem Gleichgewicht Hexadiin-Radikalkationen nur untergeordnet oder gar nicht beteiligt sind<sup>[31, 32]</sup>, was auch mit den Ergebnissen der eleganten Elektronenstoß-Untersuchungen von Momigny<sup>[34]</sup> übereinstimmt.

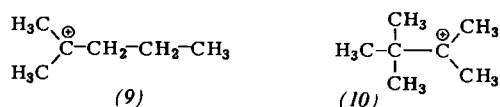
Neben der CA-Untersuchung von hochungesättigten Carbenium-Ionen wie  $C_6H_7^+$ <sup>[19, 31, 35]</sup>,  $C_6H_6^+$ <sup>[19, 31, 32]</sup>,  $C_6H_5^+$ <sup>[35]</sup>,  $C_7H_7^+$ <sup>[24, 26]</sup>,  $C_7H_6^+$ <sup>[14, 25]</sup>,  $C_7H_5^+$ <sup>[36]</sup>,  $C_8H_8^+$ <sup>[31]</sup>,  $C_8H_7^+$ <sup>[31]</sup>,  $C_8H_6^+$ <sup>[29]</sup> und  $C_9H_7^+$ <sup>[39]</sup>, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann, wurden auch Molekül- und Fragment-Ionen höheren Sättigungsgrades auf ihr Isomerisierungsverhalten hin studiert<sup>[35, 37, 38]</sup>. Die bisher vorliegenden Resultate erlauben in erster Näherung folgende Verallgemeinerung: Fragment-Ionen der Zusammensetzungen  $C_nH_{2n+1}^+$  ( $n=3-7$ ),  $C_nH_{2n-1}^+$  ( $n=3-7$ ) und  $C_nH_{2n-3}^+$  ( $n=6, 7$ ) liefern unabhängig von der Struktur der Molekülonen und auch unabhängig von der Anregungsenergie nahezu gleiche CA-Spektren, was auf eine fast vollkommene Äquilibrierung der jeweiligen Ionen hinweist (Abb. 4c). Obwohl als Vorläufer zehn Moleküle mit unterschiedlichem Kohlenstoffskelett benutzt wurden, zerfallen z. B. die isomeren  $C_6H_{13}^+$ -Ionen weitgehend aus einer Struktur (9), während für  $C_7H_{15}^+$  (10) ermittelt wurde<sup>[37a]</sup>.

Im Gegensatz zu dieser vollständigen Isomerisierung von Fragmenten („even electron“-Carbenium-Ionen) werden bei den Molekülonen isomerer Octane, Octene, Cycloalkane (ausgenommen *n*-Propylcyclopentan, das vor der Fragmentierung zu einem Octen isomerisiert) und  $C_8H_{14}^+$ -Radikalkationen

[\*] Hier sei besonders auf die in jüngster Zeit durchgeführten ICR-Studien verwiesen [22].

[\*\*] Dieses Resultat belegt frühere energetische Messungen und Untersuchungen an  $^{13}C$ -markierten acyclischen Modellverbindungen [27], aus denen ebenfalls hervorgeht, daß ein erheblicher Teil der  $[M-Cl]^+$ -Ionen aus 2,4-Heptadien-6-ynylchlorid als Tropylium-Ion (1) vorliegen muß.

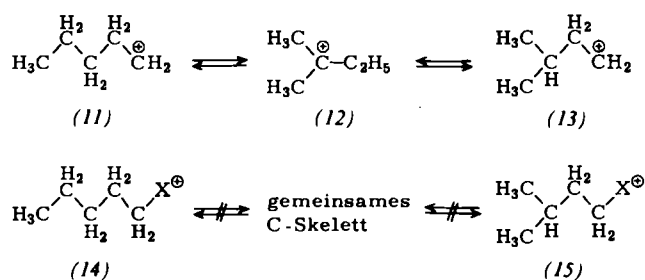
kaum Isomerisierungen des Kohlenstoffgerüsts vor dem Zerfall beobachtet. Wasserstoff-Verschiebungen laufen hingegen so rasch ab, daß eine Lokalisierung der Doppelbindung, z. B. bei isomeren Octenen, auf der Basis von CA-Spektren bisher nur bedingt möglich ist.



Das extrem unterschiedliche Isomerisierungsverhalten von Molekül- und Fragment-Ionen scheint durch die verschiedenen Aktivierungsenergien  $E_0$  der jeweiligen Prozesse verursacht zu werden. Aus Auftrittspotentialmessungen kann geschlossen werden, daß  $E_0$  für den Weiterzerfall von Fragment-Ionen in der Regel erheblich größer ist als die für den Primärzerfall von Molekül-Ionen erforderliche Aktivierungsenergie. Dies bedeutet aber bei Beachtung der in Abschnitt 2.4 diskutierten Zusammenhänge von  $E_0$  und kinetischen Prozessen, daß bei Molekül-Ionen  $E_1 > E_0$  ist und die Isomerisierung gegenüber der Fragmentierung zurückgedrängt wird.

Daß dieses Verhalten von Molekül- und Fragment-Ionen nicht generell gültig ist, sondern schon bei  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ -Verbindungen kleineren Molekulargewichts<sup>[35]</sup> und Arenen<sup>[24, 25, 31]</sup> oder den mit ihnen isomeren Alkinen<sup>[32, 39]</sup> andere, noch unbekannte Faktoren eine Rolle spielen, soll nicht unerwähnt bleiben.

Wie wichtig aber das Verhältnis der Schwellenenergien  $E_1/E_0$  für die Strukturstabilität des Kohlenstoffskeletts ist, geht aus der Untersuchung isomerer Ionen hervor, die ein Heteroatom enthalten<sup>[40]</sup>. Während isomere  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ -Ionen mit ursprünglich unverzweigtem Skelett (11) oder *iso*-Skelett (13) nach  $10^{-5}$  s zu einer gemeinsamen Struktur [wahrscheinlich (12)]<sup>[37, 41]</sup> umgelagert sind, isomerisiert das Kohlenstoffgerüst vor dem Zerfall praktisch nicht mehr, wenn das Kation eine ladungsstabilisierende Gruppe X enthält (Schema 2).

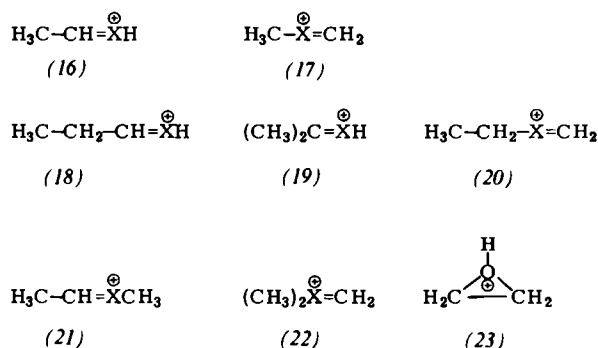


Schema 2. Isomerisierung von Kohlenstoffgerüsten.  $\text{X}^+ = \text{C}\equiv\text{O}^+$ ,  $\text{O}^+=\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}=\text{CH}_2$ .

Auch hier belegt eine Analyse energetischer Daten, daß durch die Heteroatomgruppierung X im wesentlichen die Potentialbarriere der Isomerisierung erhöht wird, was sicherlich mit der bevorzugten Ladungslokalisierung am Heteroatom zusammenhängt. Die Alternative, daß durch X zusätzliche schnelle Reaktionen ermöglicht werden, die einer Isomerisierung den Rang ablaufen, spielt wahrscheinlich keine Rolle. Analoge Effekte wurden auch in den CA-Spektren von Immonium-Ionen aus Oligopeptiden mit Leucin- oder Isoleucin-Komponenten festgestellt. Die analytische Bedeutung dieser Unterschiede wird im Abschnitt 5 diskutiert.

### 3.2. Oxonium- und Immonium-Ionen

Der stabilisierende Einfluß von Heteroatomen auf Carbenium-Zentren ist wohl bekannt<sup>[\*]</sup> und drückt sich auch in den CA-Spektren einer Reihe von Oxonium- und Immonium-Ionen aus. In umfangreichen Untersuchungen wiesen *McLafferty* et al.<sup>[1d, 43]</sup> bisher als stabile Spezies die Strukturen (16)–(22) nach ( $\text{X} = \text{O}^{[1d, 43a]}$ ,  $\text{X} = \text{NH}^{[43b]}$ ). Die Isomerisierungsschwellen zwischen den Ionen sind so hoch, daß Umlagerungen vor oder während der Stoßaktivierung praktisch auszuschließen sind.



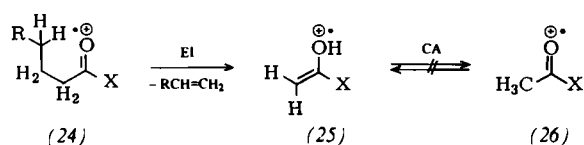
Da durch Untersuchung zahlreicher Vorläufer außerdem gezeigt werden konnte, welches Strukturelement eines Neutralmoleküls mit welcher Ionenstruktur korrelierbar ist, kann umgekehrt bei *unbekannten* Verbindungen aus dem CA-Spektrum in Kombination mit anderen massenspektroskopischen Daten auf das intakte Molekül zurückgeschlossen werden. Bemerkenswert ist ferner, daß a) auch eine Reihe anderer, bisher als stabil angesehener Strukturen, z. B. protonierte Epoxide wie (23), unter CA-Bedingungen relativ instabil sind und sich fast quantitativ in (16),  $\text{X} = \text{O}$ , umlagern<sup>[1d][\*\*]</sup> und b) die CA-Resultate hier zum Teil im scharfen Gegensatz zu Interpretationen stehen, die nur auf der Analyse unimolekularer Zerfälle (einschließlich der Berücksichtigung der beim Zerfall freiwerdenden kinetischen Energie) basieren.

Auch die CA-Untersuchung von sauerstoffhaltigen Radikalkationen der Zusammensetzungen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{+}[46][***]$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^{+}[48]$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{+}[49]$  ergibt, daß in Abhängigkeit von der Primärstruktur eine Reihe stabiler Ionenstrukturen möglich sind, die nur bedingt oder gar nicht ineinander überführt werden können. Die Struktur von Ionen, die durch  $\gamma$ -Wasserstoff-Übertragung auf Carbonylgruppen, z. B. in (24), erzeugt werden<sup>[50]</sup>, soll als Beispiel für die Struktur nicht-konvertierbarer Ionen kurz besprochen werden. Die CA-Spektren ergeben – in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsmethoden, z. B. der Ionencyclotronresonanzmassenspektrometrie –, daß die Energiebarriere für eine Umlagerung nicht überwunden werden kann (Schema 3).

[\*] MO-Berechnungen ergeben z. B., daß  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ - und  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ -Ionen gegenüber  $\text{CH}_2\text{H}^+$ -Ionen um 48 bzw. 66 kcal/mol stabilisiert sind [42].

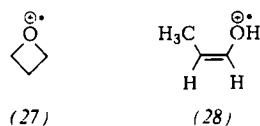
[\*\*] Kürzlich konnte durch CA-Untersuchungen [44] unter Verwendung eines Gerätes mit erheblich verbessertem Energieauflösungsvermögen gezeigt werden, daß Ionen der Struktur (23) entstehen können, wenn als Vorläufer 2-Nitro- oder 2-Bromethanol verwendet werden. Auch die Bildung des protonierten Thiirans (23), S statt O, wurde in der gleichen Studie [44] belegt, während das nichtüberbrückte  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ -Ion unter CA-Bedingungen instabil ist. SCF-MO-Berechnungen [45] führen zum gleichen Ergebnis.

[\*\*\*] Für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ -Ionen konnte auch durch eine Analyse der Signalförmigkeit und der beim unimolekularen Zerfall freiwerdenden Translationsenergien gezeigt werden [47], daß – in Übereinstimmung mit den CA-Studien – nur wenige Strukturen stabil sind.



Schema 3.  $\gamma$ -Wasserstoff-Übertragung bei Radikalkationen von Carbonylverbindungen (24), X = H, Alkyl, OH.

Mehrere nicht-konvertierbare Ionen können prinzipiell immer dann nebeneinander auftreten, wenn bei der Bildung des Primärfragmentes, z. B.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{\oplus}$  aus  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{Y}$ , Y = Cl, Br, OH, mehrere cyclische Übergangszustände beteiligt sind, die empfindlich durch molekulare Parameter, z. B. Bindungsenergien oder sterische Effekte, beeinflusst werden, und wenn nach der Fragmentierung (z. B. Eliminierung von HY) aus energetischen Gründen eine Isomerisierung wenig begünstigt ist. So liefern z. B. die Verbindungen  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{Y}$  mit Y = Cl, Br, OH  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{\oplus}$ -Ionen der Strukturen (27) und (28), während bei Y =  $\text{OCH}_3$  nur (28) erzeugt wird<sup>[49]</sup>.



Y	(27)	(28)
Cl	60	40
Br	33	67
OH	50	50
$\text{OCH}_3$	0	100

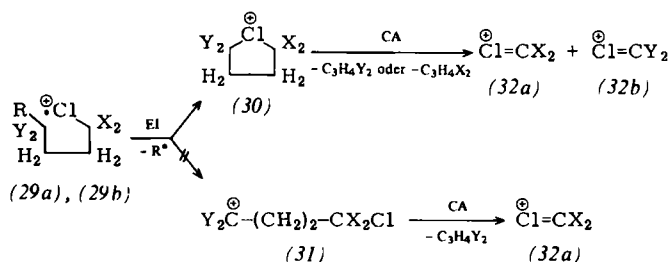
#### 4. Reaktionsmechanismen

Wie schon in Abschnitt 3 erwähnt, hängen Reaktionsmechanismen von Fragmentierungen und Strukturen der erzeugten Ionen eng zusammen. Markierungsstudien liefern wohl Informationen über die Herkunft der übertragenen oder eliminierten Atome und Atomgruppen, sie lassen aber in einem strengen Sinn keine Aussagen über die Struktur der gebildeten, nichtreaktiven Spezies zu. Umgekehrt gibt es eine Vielzahl von Reaktionen, deren Mechanismen trotz intensiver Markierungen unklar bleiben. Hier scheint die CA-Spektroskopie bei Verwendung geeigneter Referenzspektren die Methode der Wahl zu sein, um über die Bestimmung der Ionenstrukturen den Reaktionsweg aufzuklären. Im folgenden sollen an einigen Beispielen sowohl die Bedeutung als auch die Grenzen der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie für die Klärung solcher Fragen demonstriert werden.

Intensive Ionen der Elementarzusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}^{\oplus}$  sind charakteristisch für die Massenspektren von höheren  $n$ -Alkylchloriden ( $n \geq 6$ ) (29)<sup>[51]</sup>. Obwohl eine Vielzahl indirekter Argumente als Struktur ein Tetramethylenchloronium-Ion (30) nahelegen, gelang ein direkter experimenteller Beweis erst durch die CA-Untersuchung markierter  $n$ -Alkylchloride (Schema 4)<sup>[52]</sup>. Der Befund, daß (32a) und (32b) aus beiden Vorläufern (29a) und (29b) im gleichen Verhältnis entstehen, läßt aufgrund der Symmetrieeigenschaften von (30) und (31) nur die cyclische Struktur (30) zu<sup>[\*]</sup>.

[\*] Ein vollständiges H/D-Scrambling konnte ausgeschlossen werden [52].

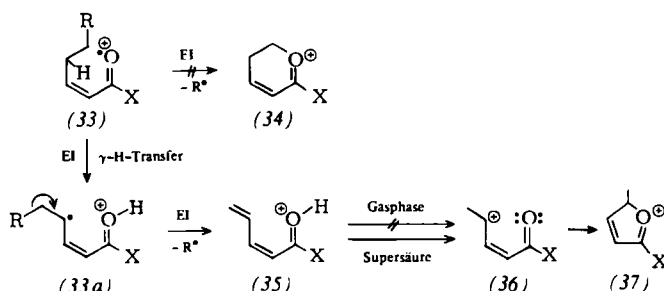
Auch die in der Literatur widersprüchlich behandelte Frage nach der Struktur von  $[\text{M} - \text{Alkyl}]^{\oplus}$ -Fragmenten aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schema 5) konnte durch



(29a), X = H, Y = D; (29b), X = D, Y = H

Schema 4. Struktur der aus (29a) und (29b) erhaltenen  $[\text{M} - \text{R}]^{\oplus}$ -Ionen.

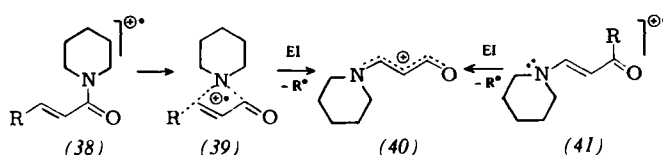
CA-Untersuchungen zugunsten der *acyclischen* Struktur (35) entschieden werden<sup>[53]</sup>. Substituierte Dihydropyrylium-Ionen (34), die *McLafferty*<sup>[54]</sup> postulierte, können bei Aldehyden und Ketonen mit Sicherheit und bei Estern mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Der Reaktionsverlauf ist nur verträglich mit einer durch eine  $\gamma$ -Wasserstoff-Übertragung beginnenden Reaktion, die durch Allylsplattung das konjugierte Oxonium-Ion (35) liefert<sup>[55]</sup>. Bemerkenswert ist ferner, daß (35) in der Gasphase nicht die Umlagerung zu (37) erleidet, die *Olah et al.*<sup>[56]</sup> in superacidem Medium beobachten konnten.



Schema 5. Alkyl-Eliminierung aus Radikalkationen  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen (33), X = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ; R = Alkyl.

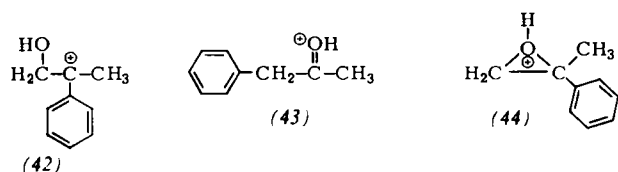
Das ungewöhnliche Fragmentierungsverhalten von Amidinen (speziell Piperidinen)  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren<sup>[57]</sup> konnte ebenfalls durch CA-Untersuchungen<sup>[58]</sup> geklärt werden. Die  $[\text{M} - \text{R}]^{\oplus}$ -Ionen aus (38) liegen nach Aussage der CA-Spektren teilweise als (40) vor; der Reaktionsverlauf (38)  $\rightarrow$  (40) ist – formal besehen – das erste Beispiel einer elektronenstoßinduzierten intramolekularen Michael-Addition (Schema 6). Als Referenz-Ionen dienen die  $[\text{M} - \text{R}]^{\oplus}$ -Ionen der Enaminoketone (41).

Reziproke [1.2]-Verschiebungen, die im Grenzfall eines konzentrierten Verlaufs auch als elektronenstoßinduzierte dyotrope Umlagerungen<sup>[59]</sup> gedeutet werden können, ließen sich durch



Schema 6. Radikal-Eliminierung aus Radikalkationen von Piperidinen  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren (38), R = Alkyl, Benzyl, Aryl.



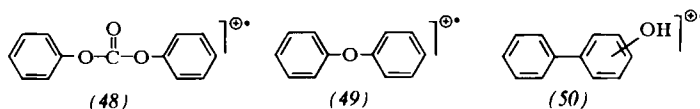


CA-Untersuchungen ebenfalls bestätigen<sup>[60]</sup>. So lagert sich das Ion (42) vollständig in (43) um. Das protonierte Epoxid (44) ist unter CA-Bedingungen *nicht* nachweisbar.

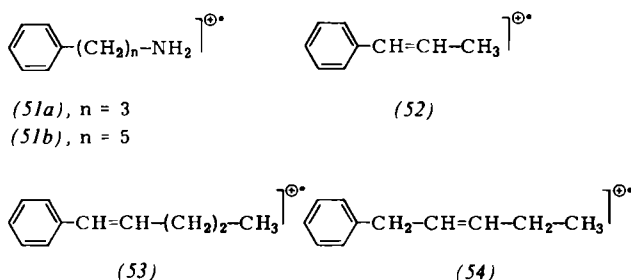
Einen breiten Rahmen in der massenspektrometrischen Literatur nehmen die unter Alken-Eliminierung verlaufenden Wasserstoff-Übertragungen bei Alkylarenen ein, wobei in vielen Fällen weder eine Generalisierung von Übertragungsmechanismen (z. B. Ringgröße des Übergangszustandes bei Einbau von Heteroatomen in die Seitenkette) möglich war, noch Klarheit über die Struktur der resultierenden  $[M-\text{Alken}]^{\oplus}$ -Ionen erhalten werden konnte (Schema 7). Auch hier führte die CA-Spektroskopie zum Erfolg. Während bei Verbindungen des Typs (45),  $X=\text{CH}_2$ , der H-Transfer ausschließlich auf den Benzolring erfolgt [Bildung von (46)]<sup>[25]</sup>, entstehen aus Alkyl-arylethern (45),  $X=\text{O}$ , praktisch ausschließlich ionisierte Phenole (47)<sup>[61][\*]</sup>. Darüber hinaus konnte durch eine Kombination von Feldionisationskinetik (FIK) und CA<sup>[61b]</sup> belegt werden, daß der H-Übertragung bei Phenyl-*n*-propylether (Schema 7,  $R=\text{CH}_3$ ,  $X=\text{O}$ ) *kein* H-Scrambling in der Seitenkette vorgelagert ist, sondern der Wasserstoff über Übergangszustände verschiedener Ringgrößen auf den Sauerstoff übertragen wird. Aus energetischen Gründen (geringste Aktivierungsenergie) wird dabei ein Übergangszustand mit fünfgliedrigem Ring bevorzugt (Übertragung eines Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe auf den Sauerstoff).

Auch die Frage nach der Struktur der  $[M-\text{CO}_2]^{\oplus}$ -Ionen aus Diphenylcarbonat (48) (und somit die nach dem Reaktionsverlauf dieser Extrusions-Reaktion) konnte durch die Stoßaktivierungsmassenspektrometrie beantwortet werden<sup>[63]</sup>. Die Resultate ergeben in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Beynon* et al.<sup>[64a]</sup>, daß  $[M-\text{CO}_2]^{\oplus}$  als Diphenylether (49) und nicht als Phenylphenol (50) vorliegt. Die von *Williams* et al.<sup>[64b]</sup> beobachteten Unterschiede beim unimolekularen Zerfall der metastabilen Ionen von (49) und der  $[M-\text{CO}_2]^{\oplus}$ -Ionen aus (48) sind also nicht strukturbedingt, sondern spiegeln verschiedene Energieverteilungsfunktionen wider, was bei Verwendung von MI-Charakteristika prinzipiell zu beachten ist. Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß bisher mit Hilfe der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie keine Differenzierung und Identifizierung von stellungsisomeren Arenen möglich ist (ausgenommen jene Verbindungen,

die auch in den konventionellen EI-Spektren auffallende *ortho*-Effekte aufweisen): (49) und (50) liefern unterschiedliche und interpretierbare CA-Spektren, während die Spektren von *o*-, *m*- und *p*-Phenylphenol identisch sind<sup>[63]</sup>.



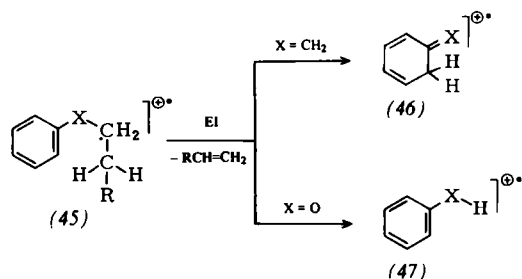
Abschließend soll noch erwähnt werden, daß die CA-Spektroskopie in Kombination mit anderen Methoden (D-Markierung, Auftrittspotentialmessungen, Bestimmung von T) wesentlich zur Aufklärung der ungewöhnlichen Ammoniak-Eliminierung aus  $\omega$ -Phenylalkylaminen (51) beigetragen hat<sup>[65]</sup>, einer Reaktion, die im Rahmen des Meyersonschen Konzeptes der „internen Solvatisierung von Ionen in der Gasphase“<sup>[66a]</sup> von Interesse ist<sup>[66b]</sup>. Aus (51a) entsteht durch  $\text{NH}_3$ -Eliminierung nur (52), während (51b) in einer komplexen Reaktion mehrere Olefine, u. a. auch (53) und (54), liefert.



## 5. Analytische Anwendungen

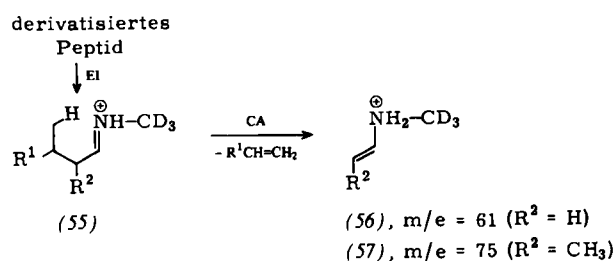
Wie bekannt, wird z. B. die effektive und eindeutige Sequenzanalyse von Oligopeptiden mit Hilfe der Massenspektrometrie<sup>[67]</sup> durch folgende Faktoren limitiert: a) zu geringer Dampfdruck der Probe, b) unspezifische Pyrolysereaktionen vor dem eigentlichen elektronenstoßinduzierten Zerfall und c) mehrdeutiges Fragmentierungsverhalten von Molekül- und Fragment-Ionen, was besonders bei Leucin- und Isoleucin-Peptiden von großem Nachteil ist. Während die beiden ersten Störeffekte bei Verwendung der Felddesorptionsmassenspektrometrie (FD-MS)<sup>[68]</sup> erheblich zurückgedrängt werden können, scheint die durch c) verursachte Einschränkung durch die CA-Spektroskopie vermindert zu werden, wobei die *Strukturstabilität* von *Immonium-Ionen* bei charakteristisch verschiedenen CA-Spektren (siehe auch Abschnitt 3.2) als Grundlage der Sequenzierung eines Peptids dient. So liefert das CA-Spektrum des Ions (55) ein intensives Fragment (56) bei  $m/e = 61$ , wenn das derivatisierte Peptid Leucin enthält, während bei Anwesenheit von Isoleucin aus (55) das Fragment (57),  $m/e = 75$ , entsteht (Schema 8)<sup>[69]</sup>. Aufgrund der charakteristischen Unterschiede in den CA-Spektren auch anderer Fragment-Ionen und der Tatsache, daß eine eindeutige Korrelation zwischen den CA-Spektren der nichtkonvertierbaren Ionen und der intakten Struktur der Neutalmoleküle möglich ist, können nach Ansicht der Autoren<sup>[69]</sup> sogar Mischungen von Oligopeptiden analysiert werden.

Ein völlig neues Verfahren bei der qualitativen Analyse von Mischungen *ohne* vorhergehende Trennung (z. B. durch Gaschromatographie) schlagen *Levsen* und *Schulten* vor<sup>[70]</sup>.



Schema 7. Alken-Eliminierung unter Wasserstoff-Übertragung aus den Verbindungen (45),  $X=\text{CH}_2$ ,  $\text{O}$ ;  $R=\text{H}$ , Alkyl.

[\*] ICR-Untersuchungen belegen ebenfalls, daß die  $[M-\text{Alken}]^{\oplus}$ -Ionen aus Alkyl-phenylether als ionisierte Phenole vorliegen<sup>[62]</sup>.



Schema 8. Zerfall von Immonium-Ionen (55) aus Leucin- ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ) und Isoleucin-Fragmenten ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ).

Sie pyrolysierten eine Desoxyribonucleinsäure, ionisierten das Pyrolysat mit niedriger Elektronenenergie (Unterdrückung von Zerfallsreaktionen) und nahmen anschließend die CA-Spektren ausgewählter Ionen auf. Durch Vergleich mit Referenzspektren konnten z. B. als Pyrolyseprodukte identifiziert werden: Methanol, Acetonitril, Propargylalkohol, Furan, 2-Methylfuran, Furfurylalkohol und  $\alpha$ -Angelicalacton. Quantitative Mischungsanalysen durch Kombination von EI- und CA-Spektren wurden von Kruger et al.<sup>[72]</sup> mitgeteilt. Die Autoren geben Empfindlichkeitsgrenzen von  $10^{-10}$  g und eine Meßgenauigkeit von  $\pm 5\%$  bei Benutzung eines internen Standards an.

Aufgrund der Vielzahl der durch Stoßaktivierung induzierten Zerfälle und der Tatsache, daß die Zerfallsreaktionen mit der Struktur der reaktiven Spezies verknüpft sind, sollte die CA-Methode die Aussagen all jener massenspektroskopischen Methoden ergänzen, die ausschließlich Molekül- oder Quasimolekülionen erzeugen. Erste ermutigende Arbeiten in dieser Richtung ergeben, daß durch Kombination z. B. mit der Feldionisation<sup>[9]</sup>, der Elektronenanlagerungsmassenspektrometrie<sup>[71]</sup> (Untersuchung negativer Ionen) oder der chemischen Ionisation<sup>[14,44,69]</sup> aus den Zerfallsprozessen Rückschlüsse auf die Struktur der bei der Ionisationsmethode stabilen Molekülionen möglich sind, was aus den FD-, FI-, EA- oder CI-Spektren allein nicht oder kaum gelingt.

## 6. Kritische Bilanz und Ausblick

Trotz des unbestrittenen Erfolges der Massenspektrometrie bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist eine eindeutige Aufklärung der Struktur der dabei auftretenden Ionen selten anhand der Massenspektrometrie allein, sondern – falls überhaupt – erst unter Zuhilfenahme zusätzlicher Methoden möglich. Die hier vorgestellte Stoßaktivierungsmethode ist eine vielversprechende Ergänzung der heute existierenden Techniken zur Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase. Die Methode erbringt nach den bisher vorliegenden Untersuchungen zuverlässige Ergebnisse und zeichnet sich durch eine simple Experimentiertechnik und die Möglichkeit einer einfachen Interpretation der Daten aus. Mit den meisten anderen Techniken teilt sie den Nachteil, eine vergleichende Methode zu sein. Beim Fehlen geeigneter Referenzstrukturen muß deshalb auf zusätzliche Informationen, z. B. das Fragmentierungsverhalten, Isotopenmarkierungen und Auftrittspotentialmessungen zurückgegriffen werden. Hierbei kommt für Ionen kleiner bis mittlerer Massen sicherlich der Kombination von CA-Messungen mit Isotopenmarkierungen besondere Bedeutung zu.

Während bei CA-Untersuchungen anfänglich die Frage nach der Struktur organischer Ionen im Vordergrund des

Interesses stand, ist zu erwarten, daß die Methode in Zukunft stärker dazu verwendet wird, durch Aufklärung der Ionenstrukturen Informationen über Reaktionsmechanismen zu gewinnen. Obwohl der große Nutzen der Methode für die Lösung beider Probleme (Ionenstrukturen und Reaktionsmechanismen) unbestritten ist, muß die Zukunft zeigen, ob den aufgezeigten analytischen Möglichkeiten praktische Bedeutung zukommen wird. So wird die direkte Analyse von Mischungen mit Hilfe der CA-Methode wegen der heute weitverbreiteten Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen auf spezielle Problemstellungen beschränkt bleiben.

Abschließend sei ein Blick auf die instrumentelle Seite der Methode geworfen. Hier ist besonders wichtig, daß zur Aufnahme von CA-Spektren prinzipiell alle konventionellen Magnetgeräte benutzt werden können, was z. B. bei der ICR-Technik nicht der Fall ist. Als besonders vorteilhaft haben sich aber ohne Zweifel die Instrumente mit umgekehrter Nier-Johnson-Konfiguration erwiesen, die durch geringfügige Modifikationen auch aus einfachfokussierenden Geräten konstruiert werden können. Günstig für die Stoßaktivierungsmassenspektrometrie ist die im Vergleich zu den konkurrierenden Techniken (ICR und MI) größere Empfindlichkeit der Methode, nachteilig hingegen das begrenzte Auflösungsvermögen. Eine entscheidende Verbesserung des Auflösungsvermögens ist in den meisten Arbeitsgruppen 1975 durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung auf 10 kV gelungen. Eine weitere Verdopplung der Beschleunigungsspannung ist denkbar und wünschenswert. Als mögliche Alternative zu Geräten umgekehrter Konfiguration bietet sich der „linked scan“<sup>[20a,20b]</sup> an, mit dem im Prinzip auch Stoßaktivierungsuntersuchungen mit doppeltfokussierenden Geräten herkömmlicher Geometrie durchgeführt werden können. Lediglich die beim Zerfall freiwerdende kinetische Energie läßt sich bei dieser Methode nicht messen.

Die Verbreitung einer neuen analytischen Methode hängt darüber hinaus entscheidend davon ab, ob die erforderlichen Geräte kommerziell erhältlich sind. Massenspektrometer mit einer Zusatzeinrichtung zur Aufnahme von CA-Spektren werden seit kurzem von zwei Firmen angeboten, so daß zu erwarten ist, daß Stoßaktivierungsuntersuchungen in Zukunft in der organischen Massenspektrometrie bei der Aufklärung von Ionenstrukturen und Reaktionsmechanismen routinemäßig eingesetzt werden.

*Professor F. W. McLafferty, Cornell University (USA), der das Potential der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie für die Strukturaufklärung organischer Ionen erkannt und systematisch untersucht hat, sei für die Kooperation und die stimulierende Wirkung seiner Arbeiten herzlich gedankt.*

Eingegangen am 1. März 1976 [A 128]

- [1] a) W. F. Haddon u. F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. 90, 4745 (1968); b) Anal. Chem. 41, 31 (1969); c) F. W. McLafferty, P. F. Bente III, R. Kornfeld, S.-C. Tsai u. I. Howe, J. Am. Chem. Soc. 95, 2120 (1973); d) F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levens, I. Sakai, P. F. Bente III, S.-C. Tsai u. H. D. R. Schudde-mage, ibid. 95, 3886 (1973).
- [2] K. R. Jennings, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1, 227 (1968).
- [3] J. H. Beynon, R. M. Caprioli u. T. Ast, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 88 (1971).
- [4] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon u. T. Ast, J. Am. Chem. Soc. 94, 1004 (1972); b) T. Ast, J. H. Beynon u. R. G. Cooks, ibid. 94, 6611 (1972); c) J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. E. Baitinger u. J. W. Amy, Org. Mass Spectrom. 3, 455 (1970); d) J. H. Beynon, A. Mathias u. A. E. Williams, ibid. 5, 303 (1971); e) T. Keough, J. H. Beynon u. R. G. Cooks, J. Am. Chem. Soc. 95, 1695 (1973).

- [5] K. C. Kim, M. Uckotter, J. H. Beynon u. R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 15, 23 (1974).
- [6] R. G. Cooks, L. Hendricks u. J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* 10, 625 (1975).
- [7] a) H. Yamaoka, P. Đông u. J. Durup, *J. Chem. Phys.* 51, 3465 (1969); b) J. Durup, P. Fournier u. P. Đông, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 311 (1969); c) J. Los, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 640 (1973).
- [8] H. M. Rosenstock u. M. Krauss, *Adv. Mass Spectrom.* 2, 251 (1963).
- [9] K. Leusen u. H. D. Beckey, *Org. Mass Spectrom.* 9, 570 (1974).
- [10] J. H. Beynon, R. G. Cooks u. T. Keough, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 13, 437 (1974).
- [11] a) T. Wachs, P. F. Bente III u. F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 9, 333 (1972); b) M. E. S. F. Silva u. R. I. Ress, 21. Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, ASMS, San Francisco 1973; c) J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger u. T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* 45, 1023A (1973).
- [12] a) K. H. Maurer, C. Brunnee, G. Kappus, K. Habfast, U. Schröder u. P. Schulze, 19. Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, ASMS, Atlanta 1971; b) U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* 87, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 679 (1975).
- [13] a) R. G. Cooks, D. T. Terwilliger, T. Ast, J. H. Beynon u. T. Keough, *J. Am. Chem. Soc.* 97 1583 (1975); b) R. G. Cooks, T. Ast u. J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 16, 348 (1975).
- [14] Umfangreiche Diskussion der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden: J. H. Beynon u. R. G. Cooks, *Adv. Mass Spectrom.* 6, 835 (1974).
- [15] H. M. Grubb u. S. Meyerson in F. W. McLafferty: *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Academic Press, New York 1963, Kapitel 10.
- [16] J. D. Baldeschwieler, *Science* 154, 263 (1968).
- [17] T. W. Shannon u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5021 (1966).
- [18] J. H. Beynon, R. M. Caprioli u. T. W. Shannon, *Org. Mass Spectrom.* 5, 967 (1971).
- [19] R. G. Cooks, J. H. Beynon u. J. F. Litton, *Org. Mass Spectrom.* 10, 503 (1975).
- [20] a) A. F. Weston, K. R. Jennings, S. Evans u. R. M. Elliot, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 20, 317 (1976); b) J. H. Beynon, D. O. Jones u. R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, im Druck; c) T. Wachs, C. C. Van de Sande u. F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck; d) T. Wachs, C. C. Van de Sande, P. F. Bente III, P. P. Dymerski u. F. W. McLafferty, noch unveröffentlicht.
- [21] P. N. Rylander, S. Meyerson u. H. M. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 842 (1957).
- [22] a) A. Venema u. N. M. M. Nibbering, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3013; b) R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1382 (1975).
- [23] Ausführliche Literaturübersicht: J. T. Bursey, M. M. Bursey u. D. G. I. Kingston, *Chem. Rev.* 73, 191 (1973).
- [24] F. W. McLafferty u. J. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5182 (1974).
- [25] K. Leusen, F. W. McLafferty u. D. M. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6332 (1973).
- [26] C. Köppel, persönliche Mitteilung.
- [27] a) H. Schwarz u. F. Bohlmann, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1899; b) C. Köppel, H. Schwarz u. F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* 9, 332 (1974).
- [28] a) R. H. Shapiro u. T. F. Jenkins, *Org. Mass Spectrom.* 2, 771 (1969); b) H.-F. Grützmacher, *ibid.* 3, 131 (1970).
- [29] N. M. M. Nibbering, T. Nishishita, C. C. Van de Sande u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5668 (1974).
- [30] G. A. Olah u. R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6877 (1971).
- [31] F. Borchers u. K. Leusen, *Org. Mass Spectrom.* 10, 584 (1974).
- [32] C. Köppel, H. Schwarz, F. Borchers u. K. Leusen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, im Druck; zit. Lit.
- [33] M. E. Rennekamp, W. O. Perry u. R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4985 (1972).
- [34] J. Momigny, L. Brakier u. L. D'Or, *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.* 48, 1002 (1962).
- [35] K. Leusen u. E. Hilt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 257.
- [36] H. Schwarz, F. Borchers u. K. Leusen, *Z. Naturforsch.* 31b, im Druck.
- [37] a) K. Leusen, *Org. Mass Spectrom.* 10, 43 (1975); b) 10, 55 (1975).
- [38] a) P. P. Dymerski, R. M. Prinstein, P. F. Bente III u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) T. Nishishita u. F. W. McLafferty, noch unveröffentlicht; c) P. P. Dymerski u. F. W. McLafferty, noch unveröffentlicht.
- [39] C. Wesdemiotis, H. Schwarz, K. Leusen u. F. Borchers, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [40] K. Leusen, *Tetrahedron* 31, 2431 (1975).
- [41] R. Taubert u. F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1523 (1962).
- [42] P. A. Kollmann, W. F. Trager, S. Rothenberg u. J. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 458 (1973).
- [43] a) F. W. McLafferty u. I. Sakai, *Org. Mass Spectrom.* 7, 971 (1973); b) K. Leusen u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 139 (1974).
- [44] B. v. d. Graaf, P. P. Dymerski u. F. W. McLafferty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 978.
- [45] J. W. Gordon, G. H. Schmid u. J. G. Csizmadia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1722.
- [46] C. C. Van de Sande u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4613 (1975).
- [47] J. L. Holmes u. J. K. Terlouw, *Can. J. Chem.* 53, 2076 (1975).
- [48] K. Leusen u. H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, im Druck.
- [49] C. C. Van de Sande u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4617 (1975).
- [50] Literaturübersicht zu diesem Thema und den Resultaten der angewendeten Methoden: D. G. I. Kingston, J. T. Bursey u. M. M. Bursey, *Chem. Rev.* 74, 215 (1974).
- [51] F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* 34, 2 (1962).
- [52] C. C. Van de Sande u. F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2298 (1975).
- [53] C. C. Van de Sande, C. De Meyer u. A. Maquestiau, *Bull. Soc. Chem. Belge* 85, 79 (1976).
- [54] F. W. McLafferty in F. W. McLafferty: *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, New York 1963, S. 309.
- [55] S. Meyerson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1, 309 (1968).
- [56] G. A. Olah, Y. Halpern, Y. K. Mo u. G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3554 (1972).
- [57] B. Richter u. H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* 10, 522 (1975), zit. Lit.
- [58] K. Leusen, G. E. Berendsen, N. M. M. Nibbering u. H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [59] a) M. T. Reetz, *Tetrahedron* 29, 2189 (1973); b) H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz u. G. Holzmann, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [60] a) M. A. Th. Kerkhoff u. N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 7, 37 (1973); b) N. M. M. Nibbering, C. C. Van de Sande, T. Nishishita u. F. W. McLafferty, *ibid.* 9, 1059 (1974).
- [61] a) K. Leusen u. H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* 10, 752 (1975); b) F. Borchers, K. Leusen u. H. D. Beckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 21, 125 (1976); c) K. Leusen, N. M. M. Nibbering u. C. B. Theissling, noch unveröffentlicht.
- [62] N. M. M. Nibbering, *Tetrahedron* 29, 385 (1973).
- [63] K. Leusen u. F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 8, 353 (1974).
- [64] a) E. G. Jones, L. E. Baumann, J. H. Beynon u. R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* 7, 185 (1973); b) D. H. Williams, S. W. Tam u. R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2150 (1968).
- [65] a) H. Schwarz, C. Wesdemiotis, B. Hess u. K. Leusen, *Org. Mass Spectrom.* 10, 595 (1975); b) K. Leusen, M. Bobrich u. H. Schwarz, noch unveröffentlicht.
- [66] a) S. Meyerson u. L. C. Leitch, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2244 (1971); b) H. Bosshardt u. M. Hesse, *Angew. Chem.* 86, 256 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 252 (1974).
- [67] a) K. Heyns u. H.-F. Grützmacher, *Fortschr. Chem. Forsch.* 6, 536 (1966); b) K. Biemann in G. R. Waller: *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience, New York 1972, S. 405.
- [68] H. D. Beckey u. H.-R. Schulten, *Angew. Chem.* 87, 425 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 403 (1975) und ausführliche Diskussionen dieser Methode dort.
- [69] K. Leusen, H.-K. Wipf u. F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 8, 117 (1974).
- [70] K. Leusen u. H.-R. Schulten, *Biochem. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [71] a) J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5795 (1973); b) *Austr. J. Chem.* 26, 2719 (1973); c) *Org. Mass Spectrom.* 9, 304 (1974); d) J. H. Bowie u. S. Janposri, *ibid.* 10, 1117 (1975).
- [72] T. L. Kruger, J. F. Litton, R. W. Kondrat u. R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, im Druck.