

CONFERENCE REVIEWS

Tagung über organische Massenspektrometrie. Hamburg, 6. und 7. Juni 1968

Organic Mass Spectrometry Meeting. Hamburg. 6th and 7th June 1968

AUF Einladung der Sektion Organische Chemie der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie fand in Hamburg am 6. und 7. Juni eine Diskussionstagung über Organische Massenspektrometrie statt. Die Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie ist ein Zusammenschluß an der Massenspektrometrie interessierten Chemiker und Physiker aus Deutschland, den Niederlanden, Österreich und der Schweiz. Die Hamburger Tagung war die erste, die von dieser Gruppe speziell über Organische Massenspektrometrie veranstaltet wurde. Sie sollte vor allem der Diskussion aktueller Probleme der Massenspektrometrie dienen. Im Vordergrund standen dieses Mal Fragmentierungsreaktionen organischer Ionen.

Als Auftakt und gleichsam als Einführung referierte Dr. B. Brehm, Physikalisches Institut der Universität Freiburg, über die Theorie der Massenspektren und ihre Konfrontation mit experimentellen Ergebnissen. Nach dem Eindruck, den der Referent dieser Tagung von dem ausgezeichneten Vortrag und der anschließenden angeregten Diskussion erhielt, ist im Grunde die Quasi-Gleichgewichts-Theorie nach wie vor am besten zur Beschreibung der Entstehung der Massenspektren geeignet. Diese Theorie umfaßt letztlich auch die von Chemikern entwickelten Vorstellungen wie z.B. Ladungslokalisierung in Molekül- und Fragment-Ionen und Primäranregungstheorien. Die Kritik richtet sich vor allem gegen den Weg, der zur quantitativen Beschreibung der Massenspektren eingeschlagen wurde und der die Behandlung komplizierter Moleküle unmöglich macht.

Der zweite Hauptvortrag wurde von Dr. W. Vetter, Hoffmann-LaRoche, Basel, über Eliminierungsreaktionen in Imoniumionen gehalten. Hinter diesen Titel verbergen sich die sorgfältigen Untersuchungen von Dr. Vetter und seiner Gruppe über "quasithermische" Eliminierungsreaktionen von Fragment-Ionen.¹ Nach Dr. Vetter lassen sich die Ergebnisse nur so deuten, daß quasi-thermische Eliminierungen *nicht* eintreten, sondern z.B. zum Ablauf einer McLafferty-Umlagerung die positive Ladung oder ein Radikal-Elektron in der betreffenden Gruppe vorhanden sein muß. Dieser Befund erschwert zweifellos die Formulierung vieler Fragmentierungsreaktionen, weil dabei ein Transport der positiven Ladung bzw. der Radikalstelle über viele σ -Bindungen hinweg angenommen werden muß. Dieser Effekt ist inzwischen auch von anderer Seite beobachtet worden.²

Die Nachmittage brachten Kurzvorträge mit einer Fülle interessanter Beobachtungen zu Massenspektren organischer Verbindungen. Aus Platzgründen muß der Referent auf die Behandlung einzelner Vorträge verzichten, obwohl die Mehrzahl der Vorträge ein eigenes Referat verdienen. So wurden in allein 6 Vorträgen über neue Umlagerungsreaktionen berichtet. Nicht nur bei aromatischen, heteroaromatischen und ungesättigten aliphatischen Verbindungen, deren Massenspektren immer wieder neue Überraschungen bieten, sondern selbst bei den formal einfachen Bindungsspaltungen von *n*-Alkanen ergibt eine Untersuchung isotop-markierter Verbindungen komplizierte Fragmentierungsmechanismen, deren genaue Deutung noch Schwierigkeiten bereitet. Man kann daher auf weitere Ergebnisse auf diesem für eine 'Chemie organischer Ionen in der Gasphase' wichtigen Gebiet gespannt sein.

AT THE invitation of the Sektion Organische Chemie der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie a meeting on Organic Mass Spectrometry was held in Hamburg on 6th and 7th June. The Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie is a union of chemists and physicists of Austria, Germany, the Netherlands and Switzerland interested in mass spectrometry. The Hamburg Meeting was the first one to be organized by this group specially for Organic Mass Spectrometry.

At the beginning, as an introduction to the following discussions about fragmentation reactions of organic ions, Dr. B. Brehm, of the Physikalisches Institut der Universität Freiburg, gave an account on the theory of mass spectra and their comparison with experimental results. The impression received from this excellent lecture and the lively discussions was that the quasi-equilibrium theory is still the best one for a description of the physical principles of mass spectra. In a way this theory includes the principle of charge localization and the theory of primary excitation developed by chemists. However, the method which has been used for quantitative calculations of mass spectra and which can only be applied to small molecules, is open to criticism.

The second plenary lecture was given by Dr. W. Vetter, Hoffmann-LaRoche, Basel, on elimination reactions of imonium ions. In his lecture Dr. Vetter discussed the investigations by his group of quasi-thermal reactions of fragment ions.¹ Dr. Vetter said that his results could be explained only if quasi-thermal eliminations do not occur. Instead of this, elimination reactions such as the McLafferty rearrangement demand the presence of either the positive charge or the radical electron in the reacting group. These results made the formulation of many mass spectrometric fragmentations more difficult, because one has to assume migrations of a positive charge or a radical site along many τ -bonds in the ions. In the meantime this effect has also been observed by other authors.²

At the afternoon sessions short communications were presented with many interesting aspects of the mass spectra of organic compounds. Due to the limited space these papers cannot be discussed here, though most of them were good enough to be mentioned separately. For example in six communications new rearrangement reactions were reported. Rearrangements have been observed not only in the mass spectra of aromatic, heteroaromatic and unsaturated aliphatic compounds, but also in the mass spectra of *n*-alkanes, where an investigation of labelled compounds revealed rather complicated mechanisms for the formally simple bond cleavages.

More interesting results essential for the understanding of the chemistry of gaseous organic ions can be expected from further investigations in this field.

HANS-FR. GRÜTZMACHER

REFERENCES

1. H. Bruderer, W. Richter and W. Vetter, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1917 (1967).
2. A. Mandelbaum and K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2975 (1968).