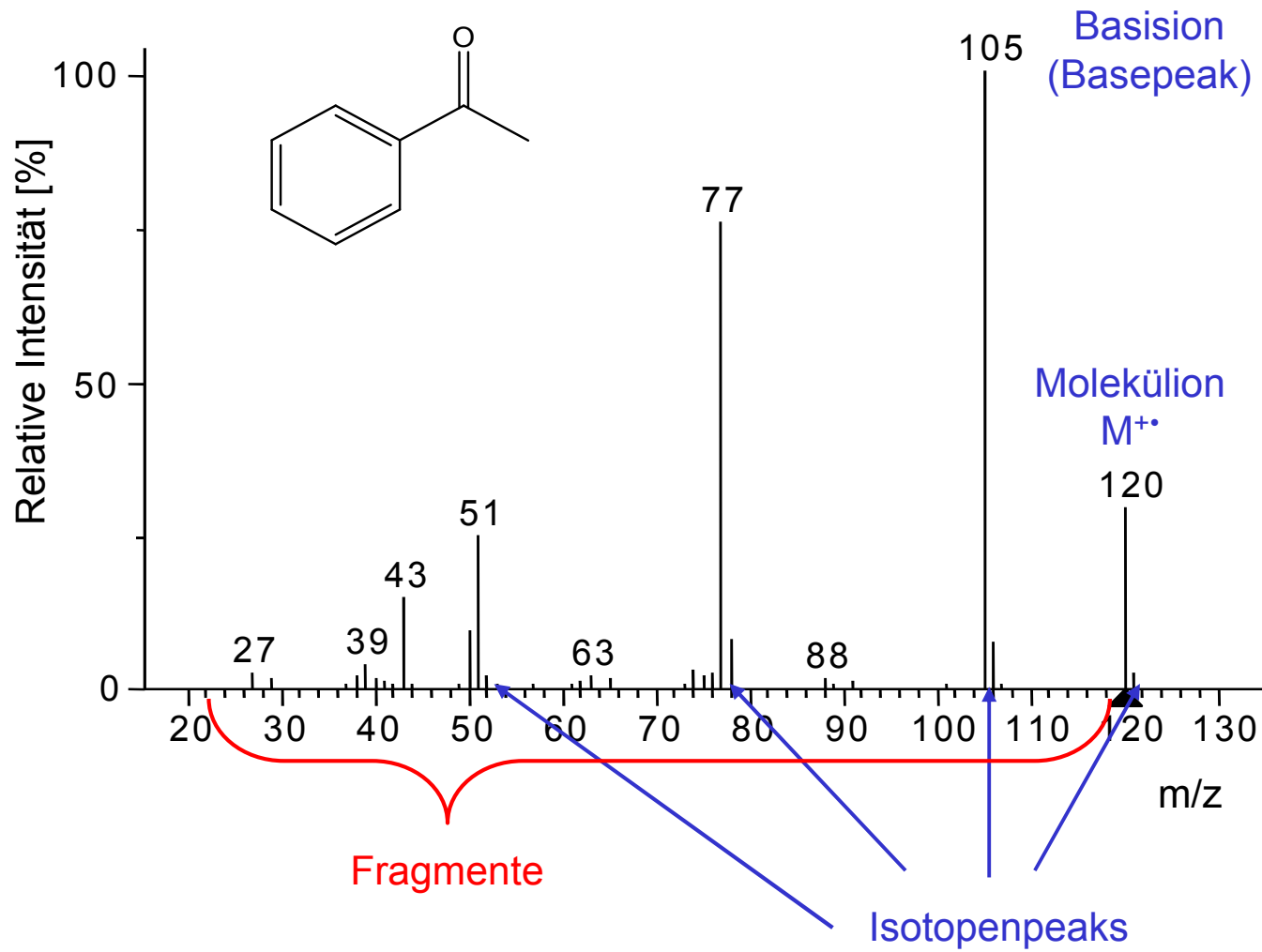
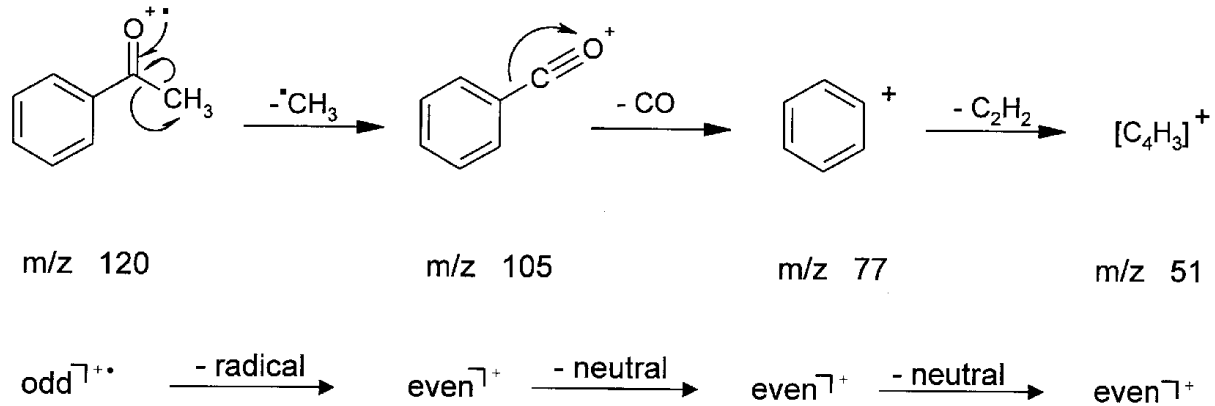


EI-Massenspektrum (Acetophenon, C₈H₈O, M = 120):

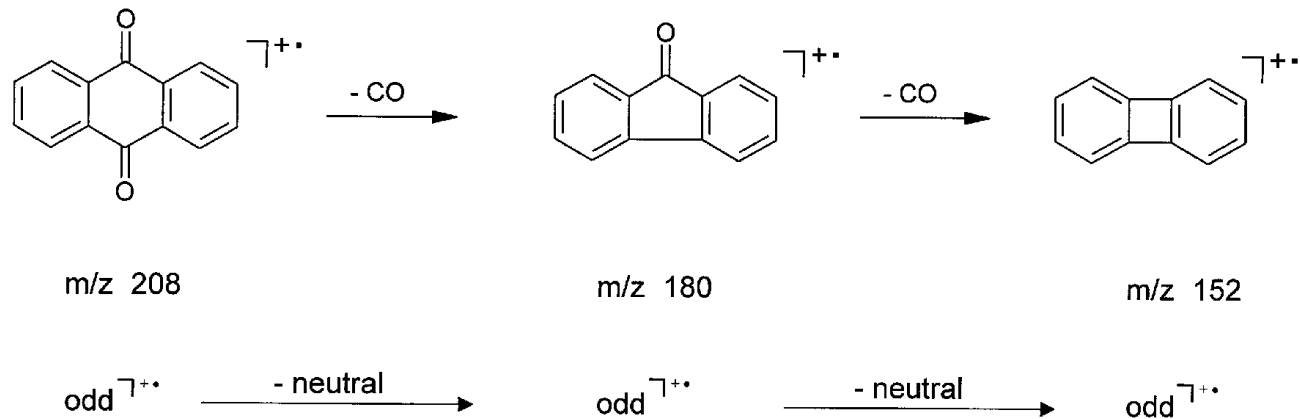


„Even-electron rule“:

Geradeelektronische Ionen zerfallen bevorzugt unter Bildung eines geradeelektronischen Ions und eines geradeelektronischen Neutralteilchens.



Ausnahme: Abspaltung stabiler Neutralteilchen und/oder Bildung stabiler Radikalkationen:



Elektronenstoß-induzierte Zerfallsreaktionen

Regel 1 C-C-Bindungen an Verzweigungsstellen werden bevorzugt gespalten.

Regel 2 Doppelbindungen oder Doppelbindungssysteme fördern die Spaltung der allylischen oder benzyllischen Bindung. Sonderfall: Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA).

Regel 3 Heteroatome fördern als Elektronendonatoren die Fragmentierung der Bindung zum heteroatomtragenden Kohlenstoffatom.

Regel 3.1 Wenn die Bindung zum Heteroatom gespalten wird, verbleibt die Ladung bevorzugt auf der Seite des Kohlenstoffatoms.

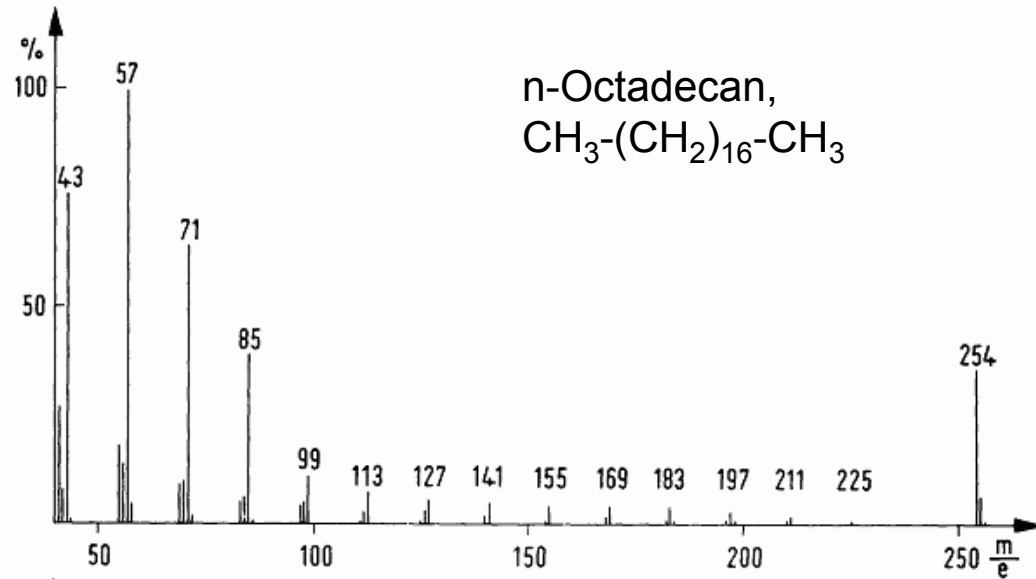
Regel 4 Doppelbindungen und Heteroatome fördern als Wasserstoffakzeptoren die Umlagerung eines Wasserstoffs in einem sechsgliedrigen (weniger oft vier- oder x-gliedrig), cyclischen Übergangszustand (McLafferty-Umlagerung).

Bestimmende Faktoren der Fragmentierung:

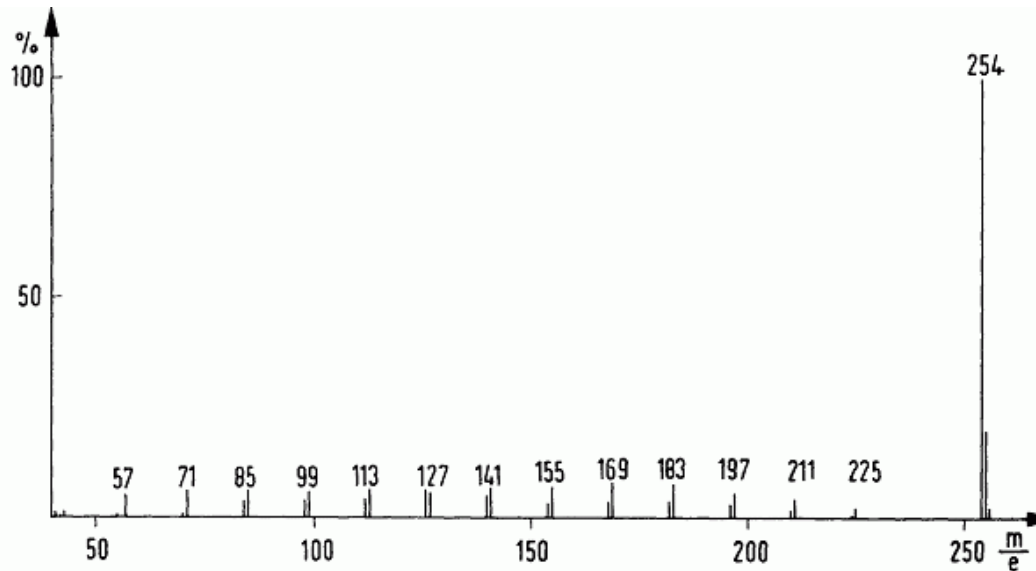
1. Größe der Anregungsenergie
2. Bindungsenergie der Spaltstelle
3. Stabilität der Bruchstücke, geladen und ungeladen
4. Räumliche Anordnung

Spaltung nicht-aktivierter Bindungen

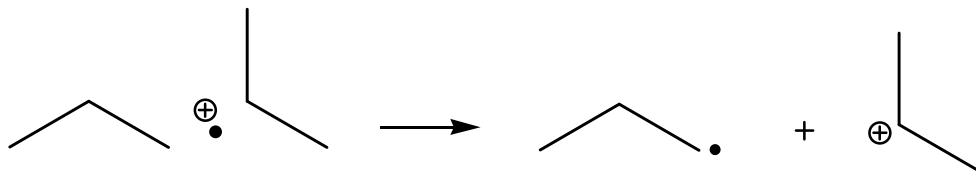
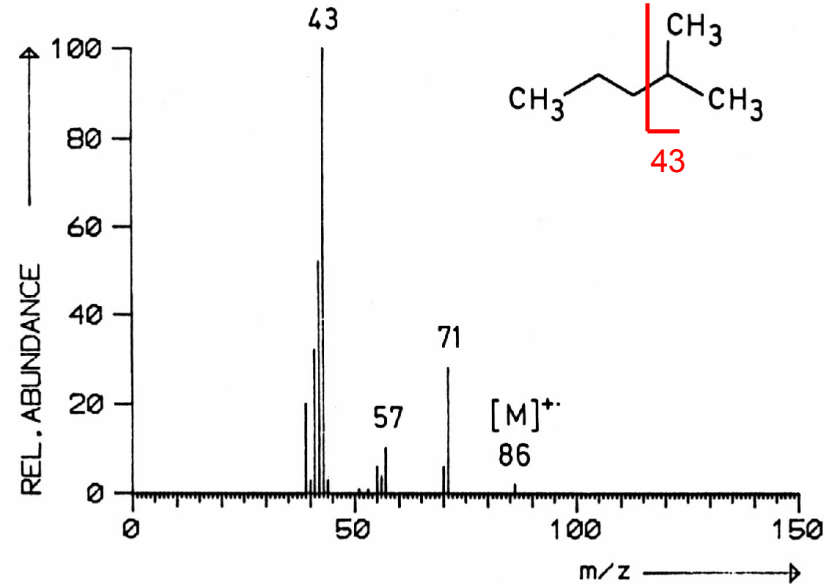
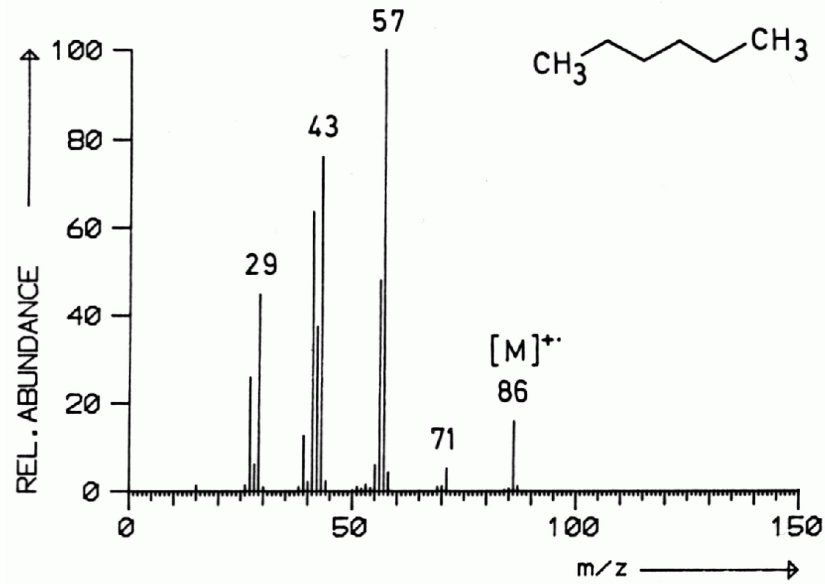
EI, 70 eV



EI, 14,5 eV
(Unterdrückung
sekundärer
Abbaureaktionen)

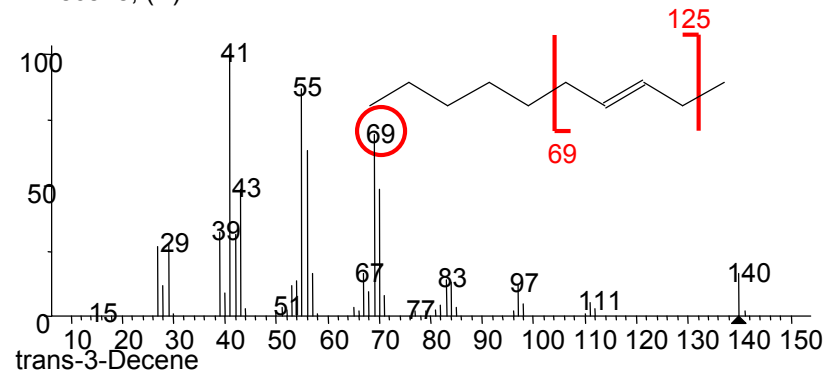
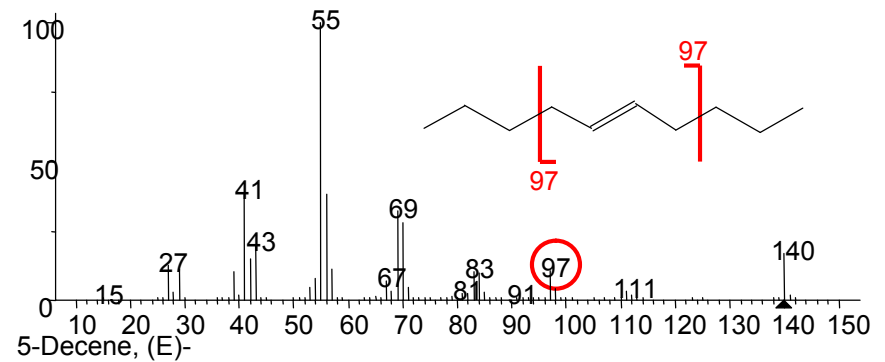
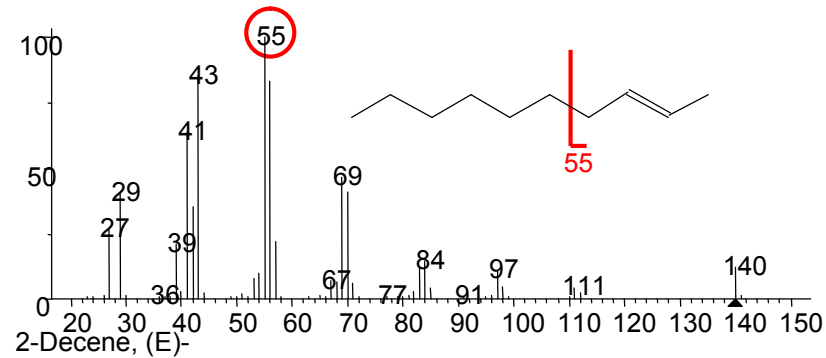
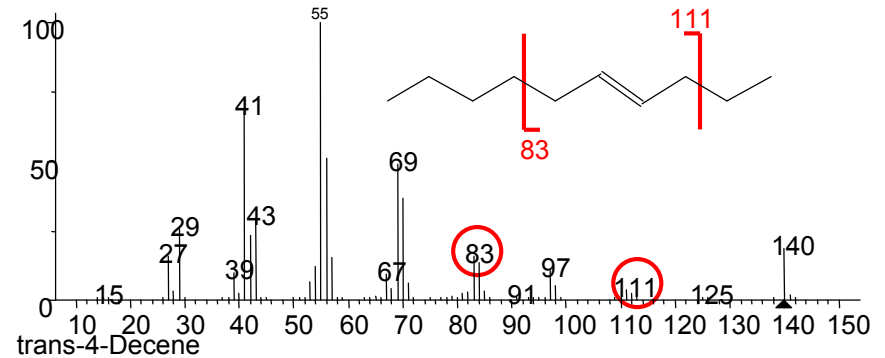
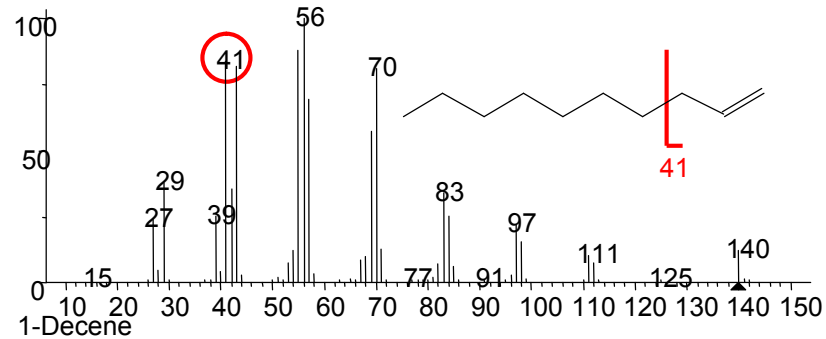


Regel 1: C-C-Bindungen an Verzweigungsstellen werden bevorzugt gebrochen.



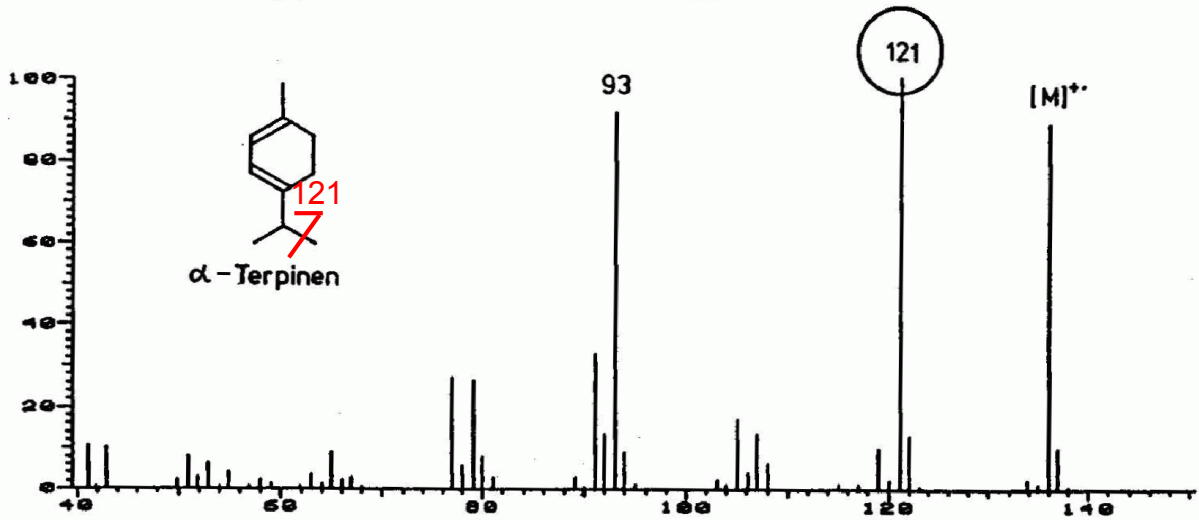
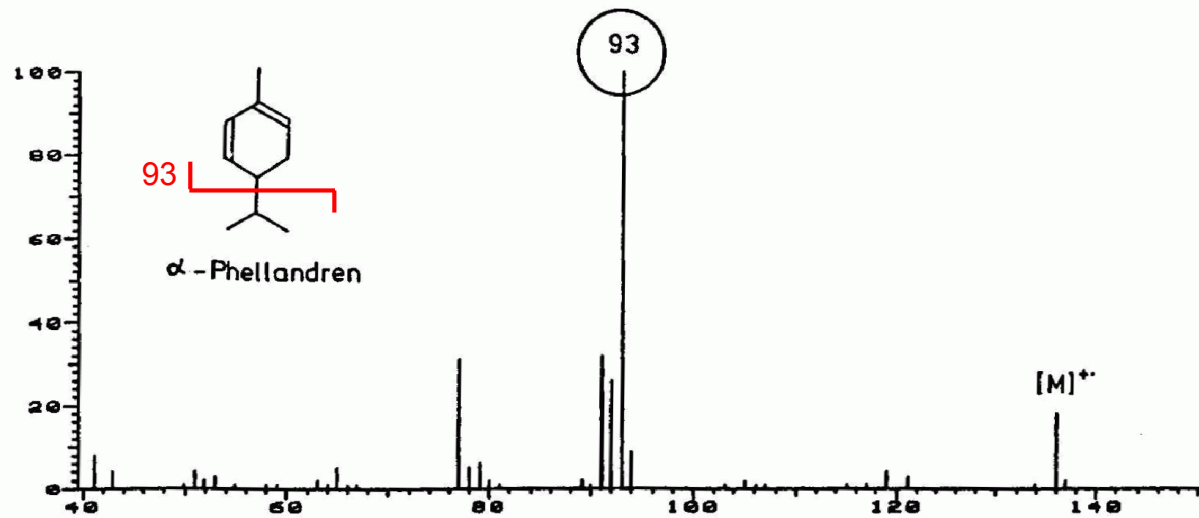
Stabilität von Carbeniumionen: primär < sekundär < tertiär

Regel 2: Doppelbindungen oder Doppelbindungssysteme fördern die Spaltung der allylischen oder benzyllischen Bindung.



Offenkettige Olefine:
 Isomerisierung durch H-Wanderung
 ⇒ Lokalisierung der Doppelbindung
 nicht möglich!

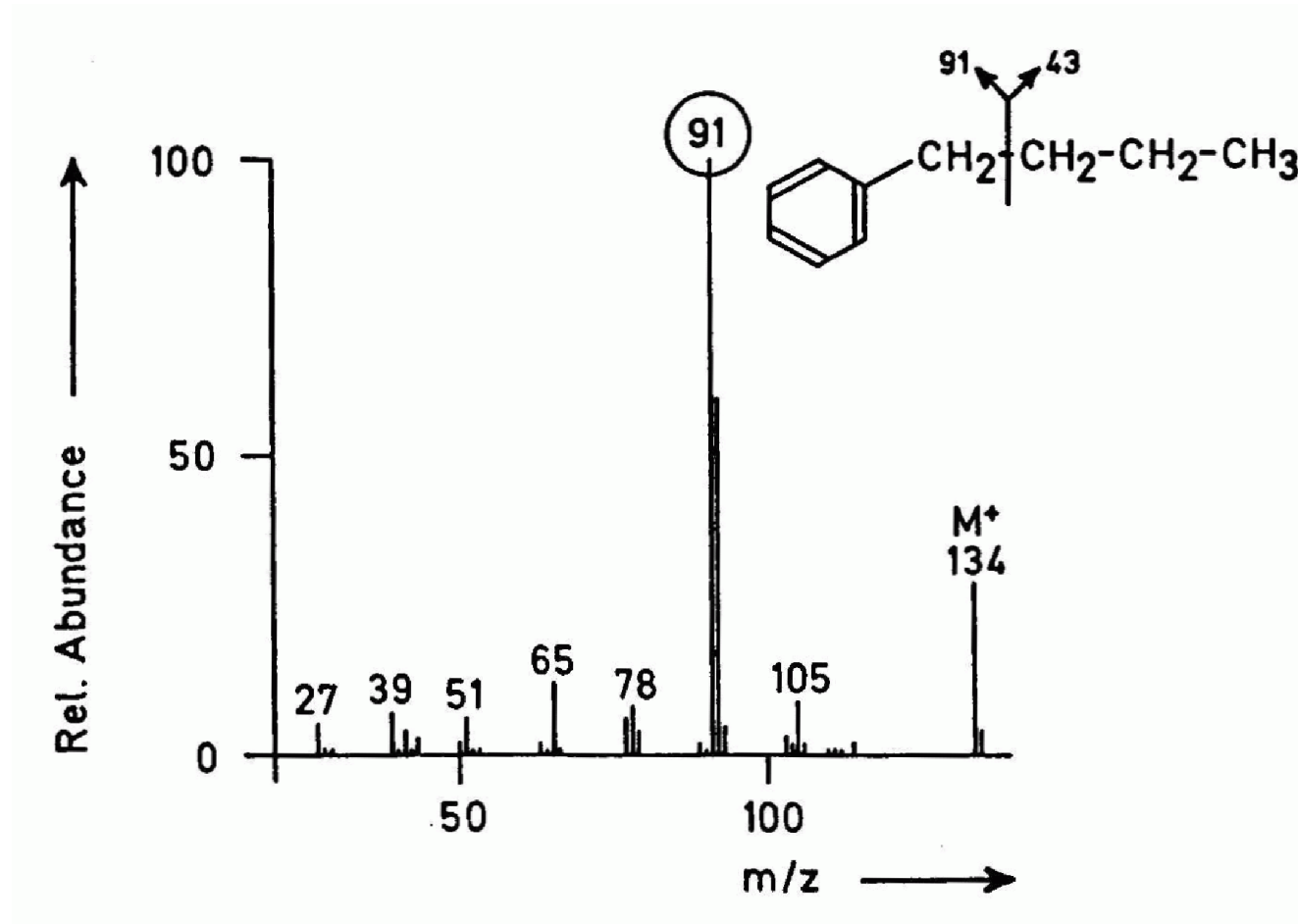
Allylsplaltung bei alicyclischen Systemen:



⇒ Lokalisierung der Doppelbindung möglich!

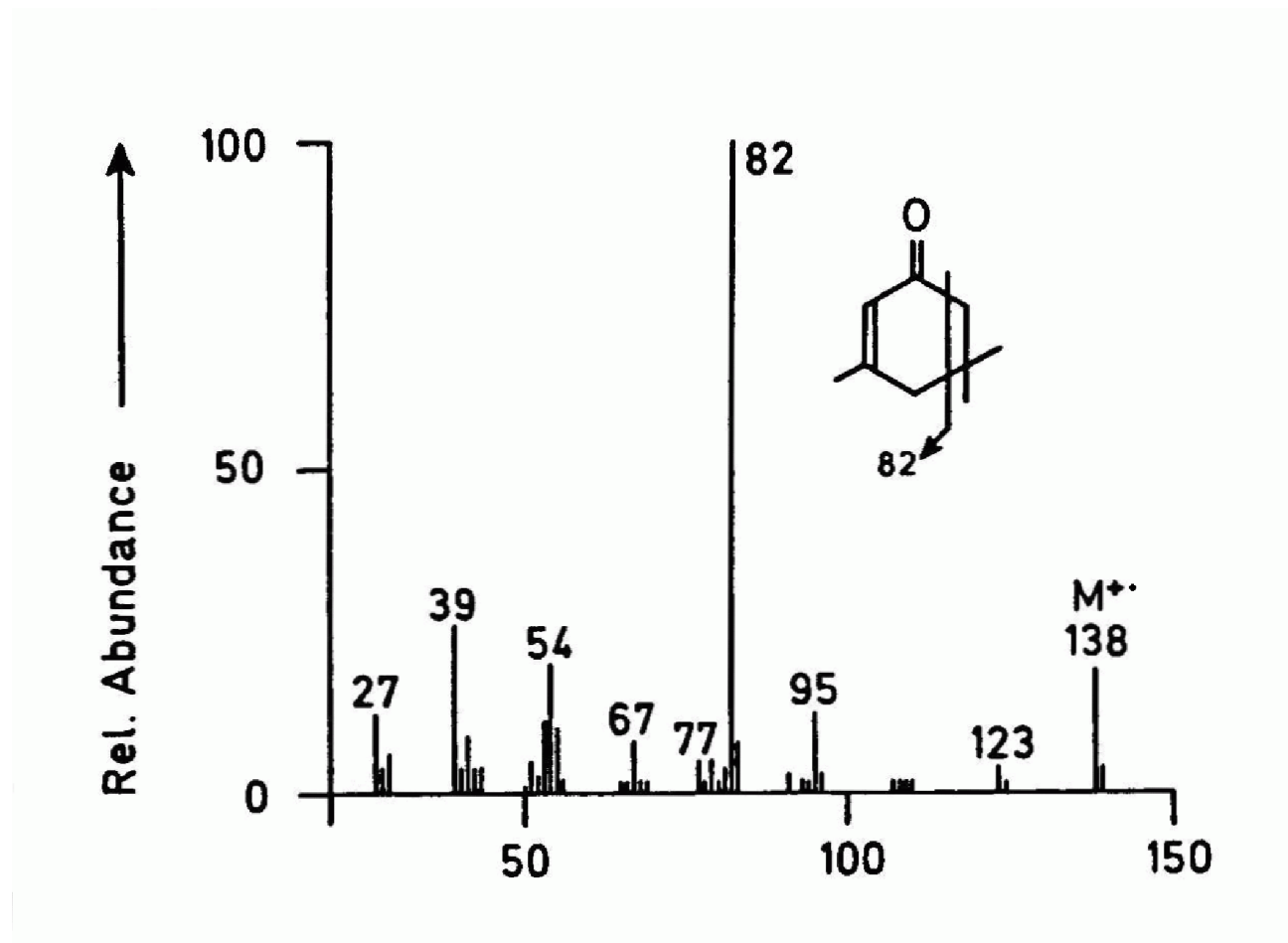
Massenspektren von α -Phellandren und α -Terpinen

Spaltung der benzylicen Bindung:



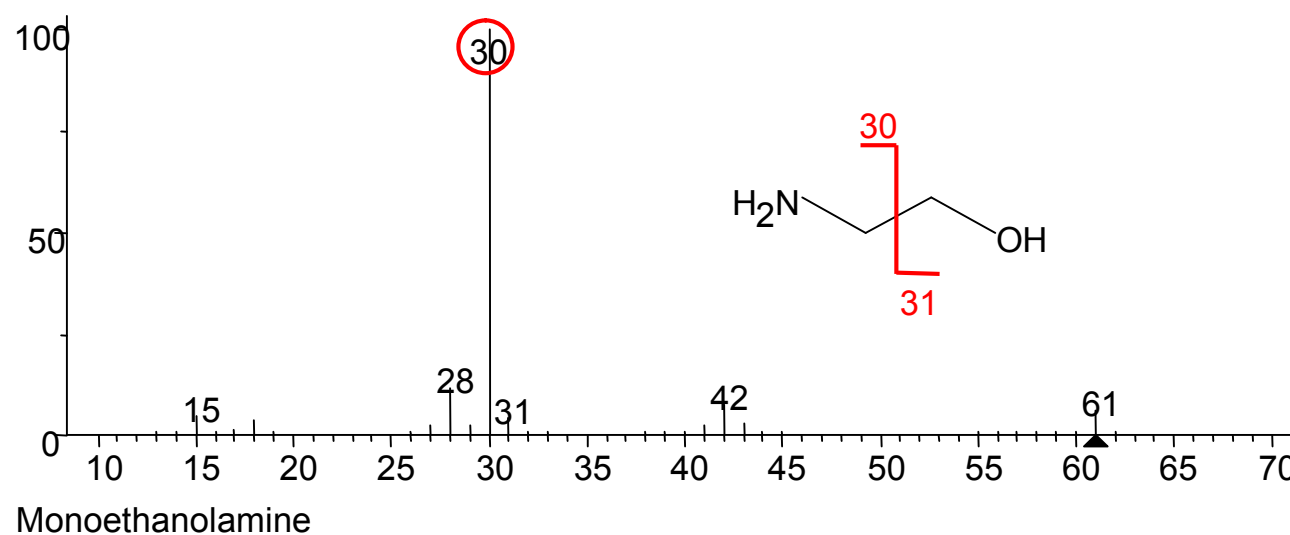
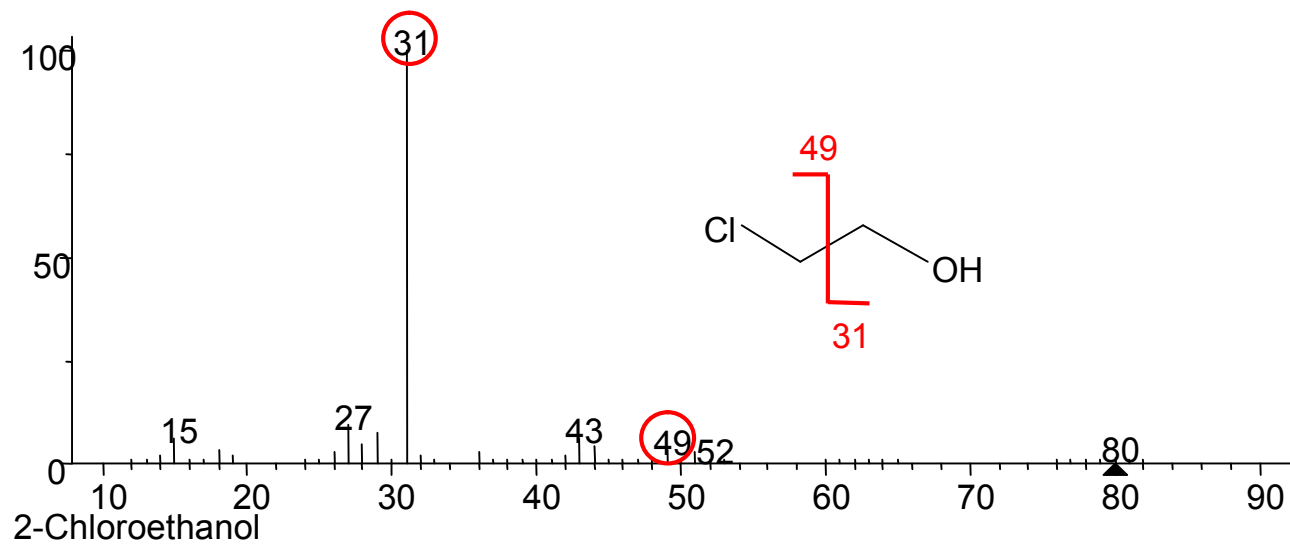
Massenspektrum von n-Butylbenzol

Sonderfall der Allylsplaltung: Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA)

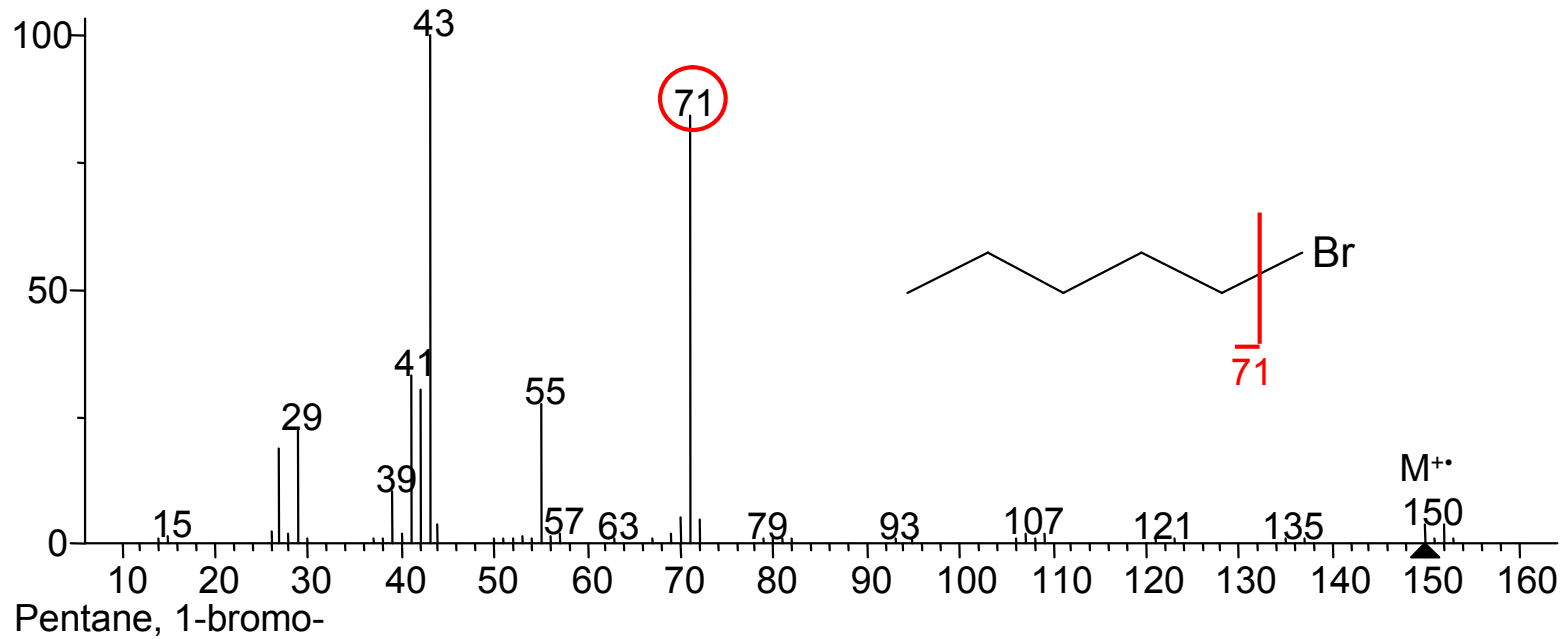


Massenspektrum von Isophoron

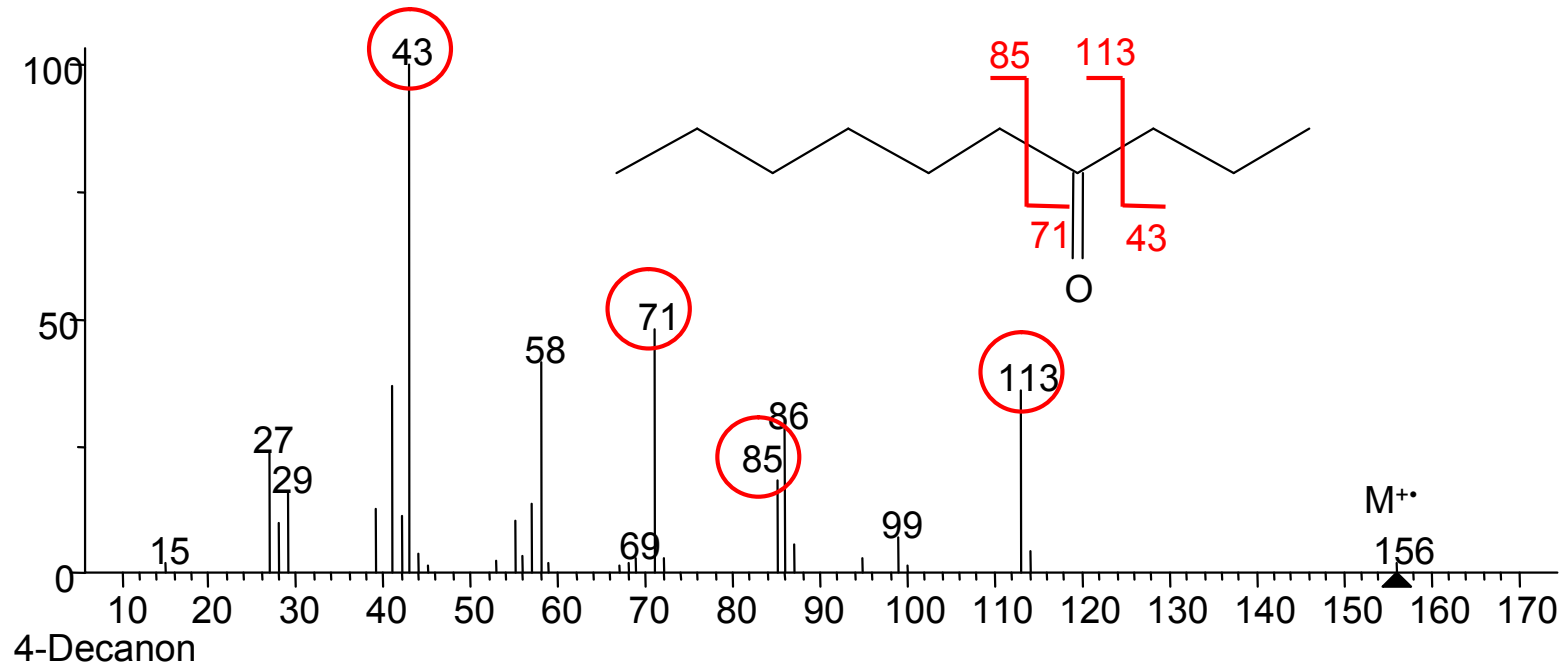
Regel 3: Heteroatome fördern als Elektronendonatoren die Fragmentierung der Bindungen am heteroatom-tragenden C-Atom.



Regel 3.1: Wenn die Bindung zum Heteroatom gespalten wird, bleibt die Ladung bevorzugt auf der Seite des C-Atoms.

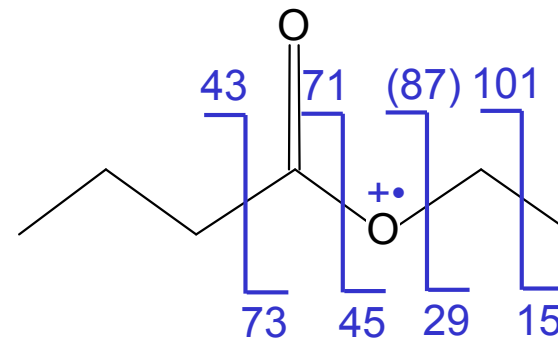
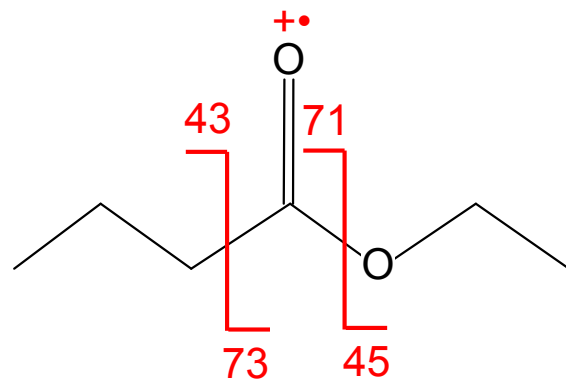
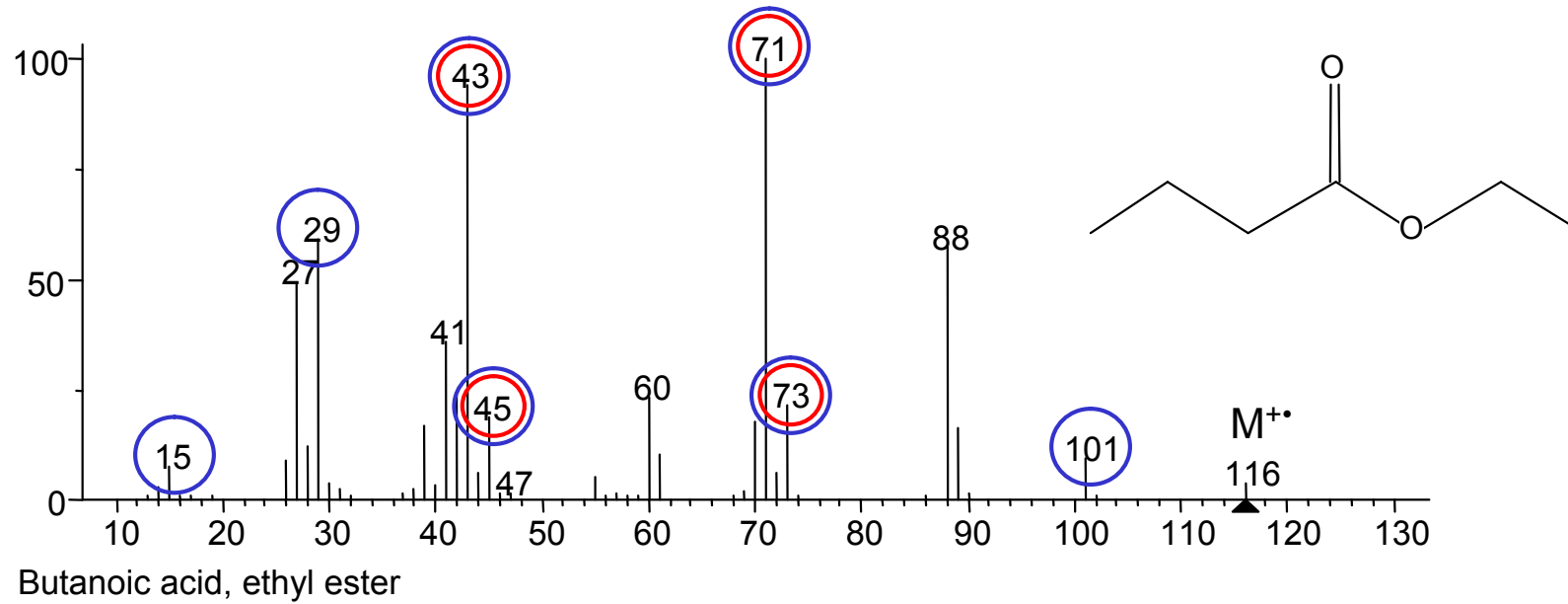


Doppelt gebundene Heteroatome (α -Spaltung):

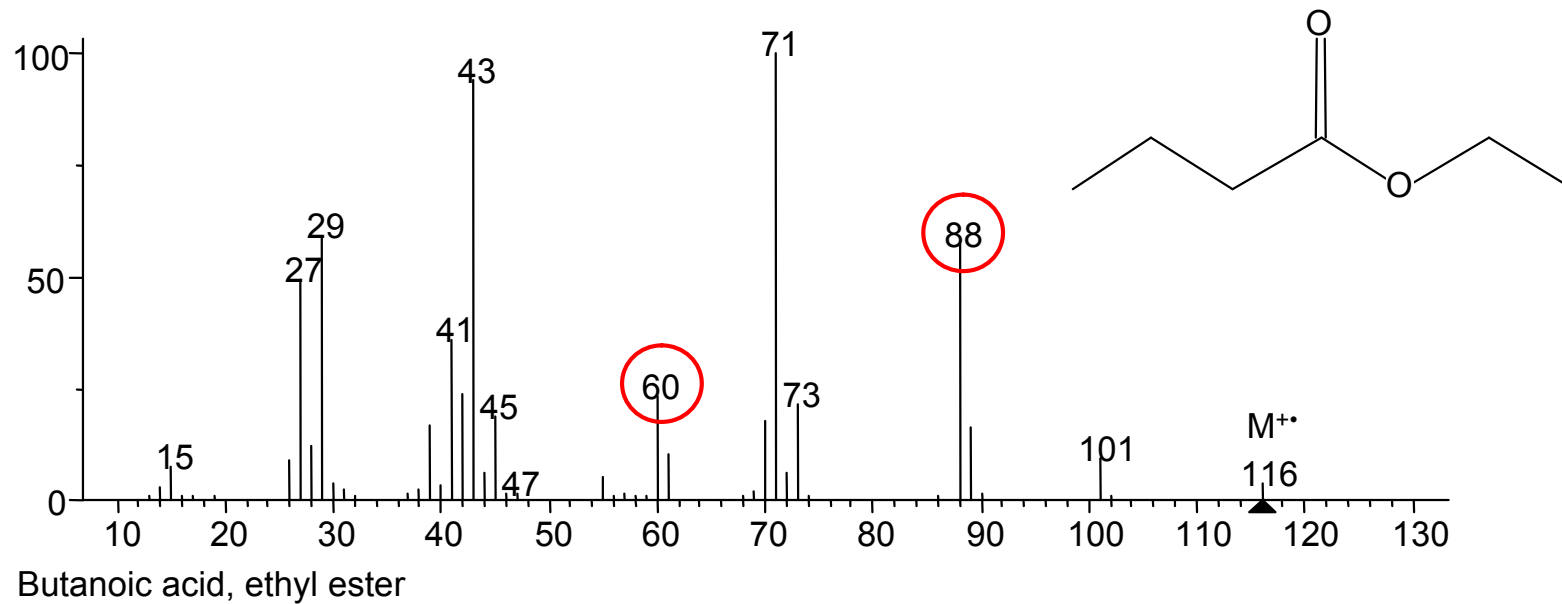


⇒ Vier mögliche α -Spaltungen, alle sind zu beobachten!

Bei Estern: Fragmentierung kann von beiden Heteroatomen ausgehen:

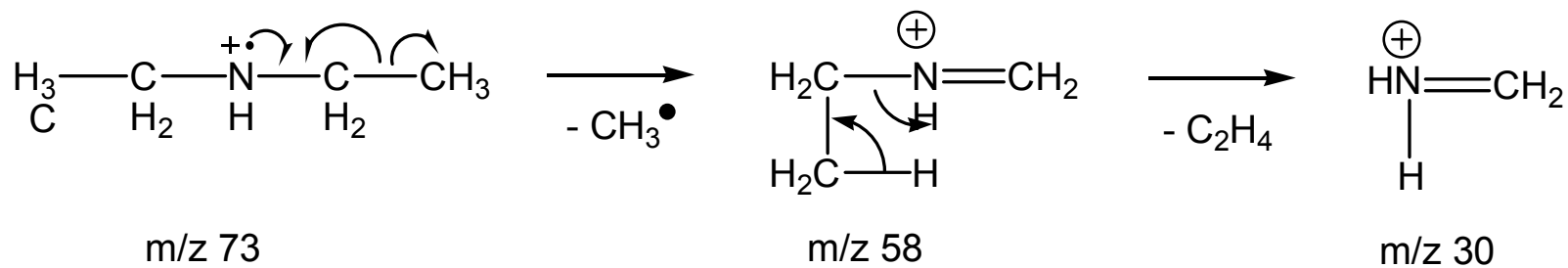
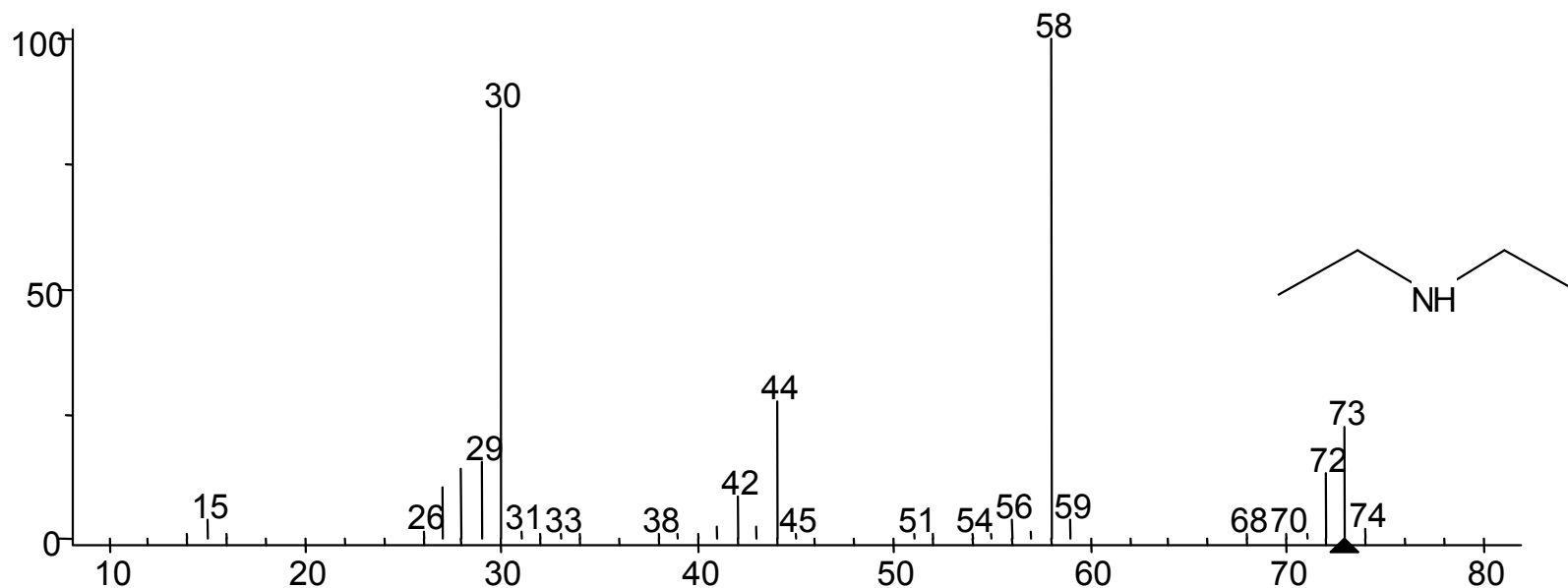


Regel 4: Doppelbindungen und Heteroatome fördern als Wasserstoffakzeptoren die Umlagerung eines H-Atoms in einem sechsgliedrigen (weniger oft vier- oder x-gliedrigen) Übergangszustand. (McLafferty-Umlagerung)



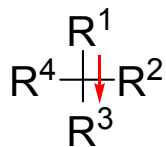
Onium-Reaktion: H-Umlagerung mit viergliedrigem Übergangszustand als Sekundärfragmentierung

Beispiel Diethylamin:



Zusammenfassung Fragmentierungsregeln

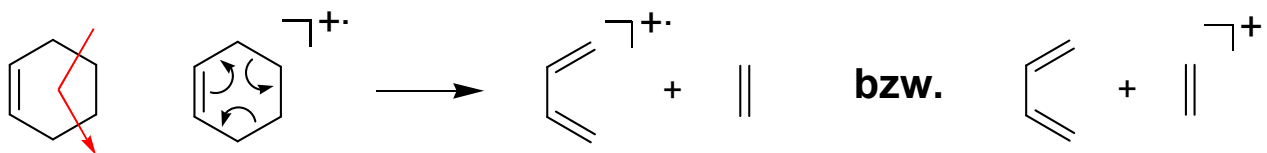
Regel 1 (Spaltung an Verzweigungsstellen)



Regel 2 (Allyl- /Benzylspaltung)

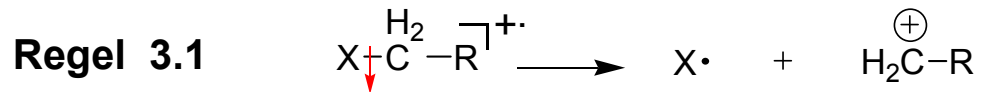


Retro-Diels-Alder

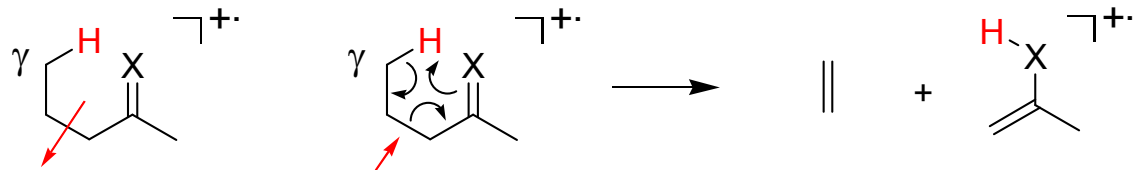


Zusammenfassung Fragmentierungsregeln

Regel 3 (heteroatom-induzierte Spaltung, α - Spaltung)



Regel 4 (McLafferty)



Onium - Reaktion (Sekundärfragmentierung)

