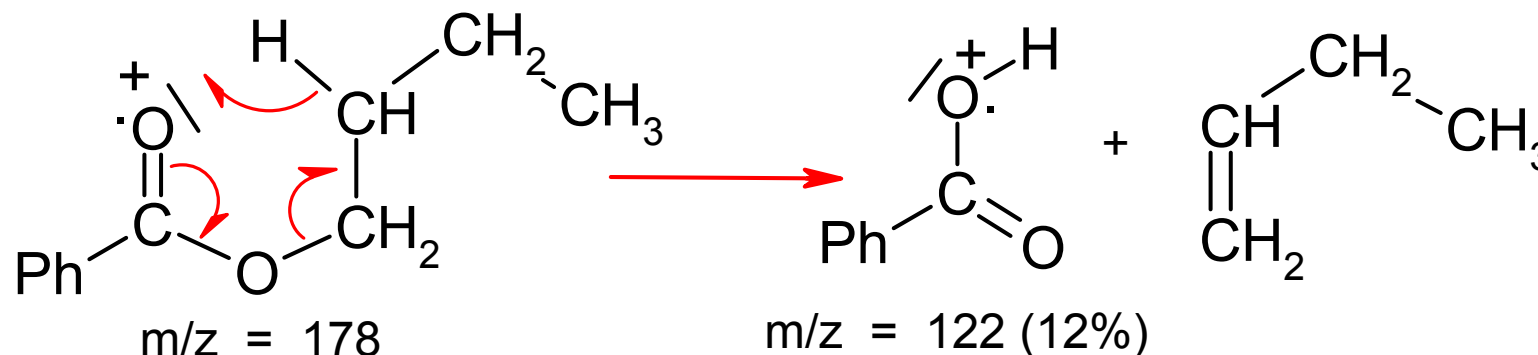


## Fragmentierungs-Reaktionen - 2 (Umlagerungen)

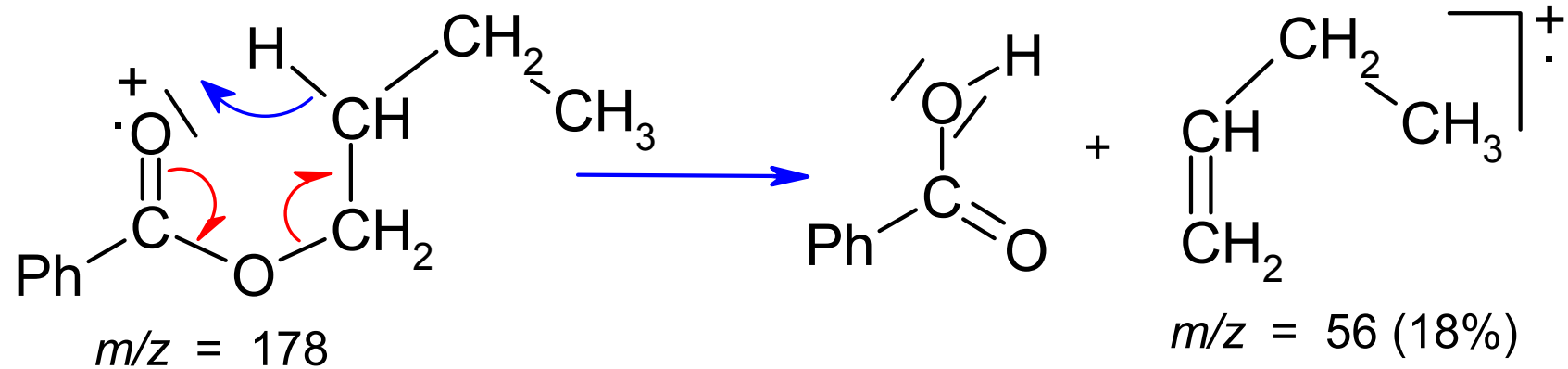
### $\beta$ -Spaltung, McLafferty-Spaltung

Es gibt Fragmentierungen, bei denen  $\beta$ -Bindungen gespalten werden. Dies ist aber nur möglich, wenn ein  $\gamma$ -Wasserstoffatom existiert, weil es in einer Umlagerung auf die C=O-Gruppe übertragen wird. Es werden also zwei Bindungen gebrochen und eine neu geknüpft. Dies sei am Beispiel des Benzoesäure-*n*-butylesters demonstriert:



Man beachte: Es entsteht ein geradzahliges Fragment, ein Beweis für eine Umlagerung; es war nicht nur eine einfache Bindungsspaltung.

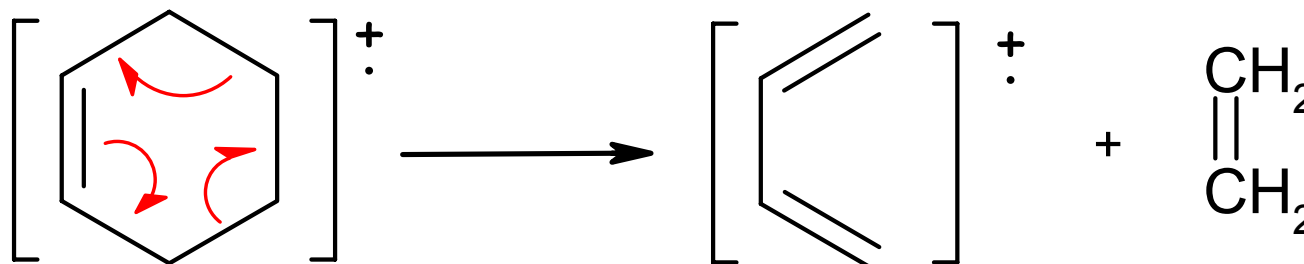
Wird der  $\gamma$ -Wasserstoff mit dem gesamten Elektronenpaar übertragen, wandert die Ladung auf das andere Fragment:



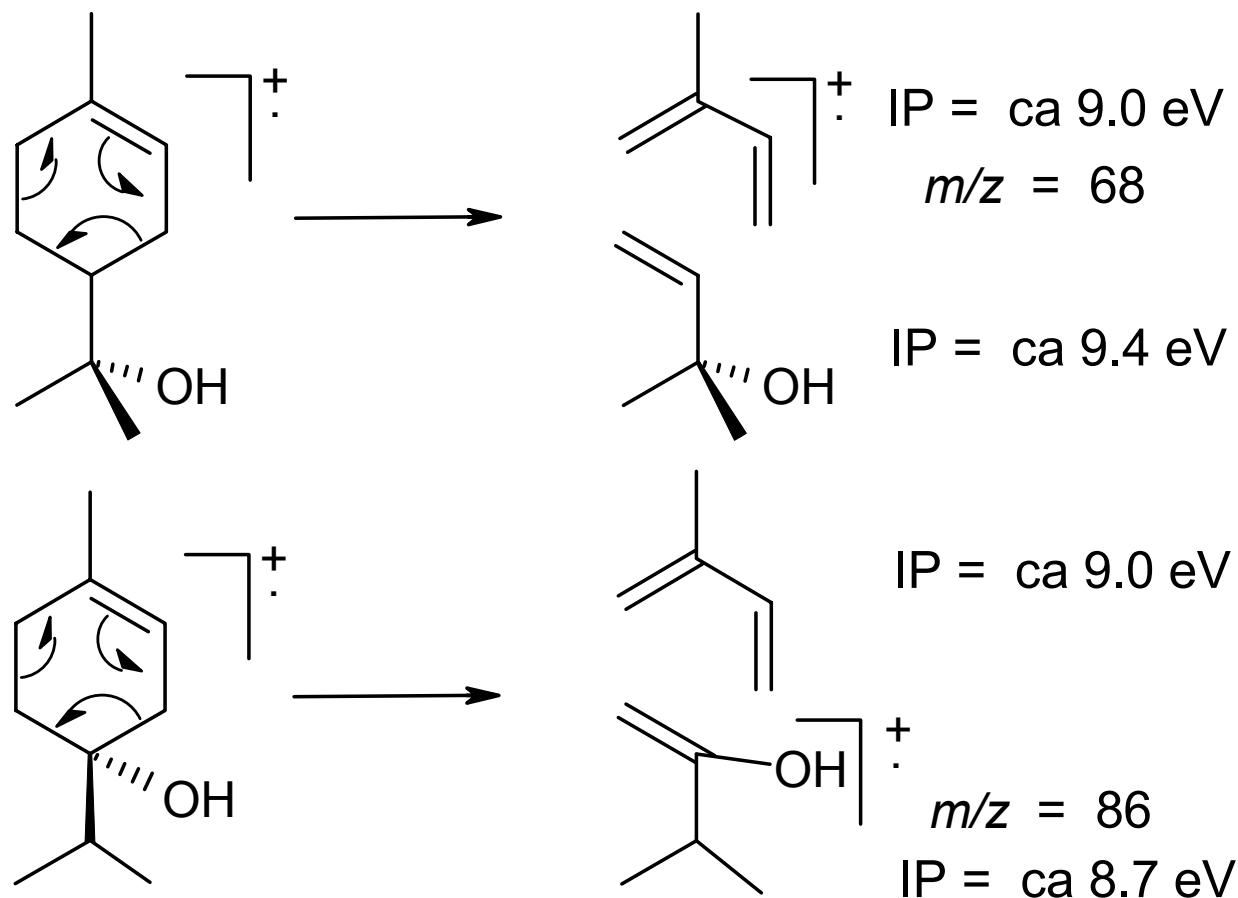
Die McLafferty-Umlagerung tritt ganz analog bei entsprechend substituierten C=N- (Azomethine), S=O- (z.B. Sulfonsäureester) und C=C-Verbindungen (Olefine, Benzylether etc.) auf.

## Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA)

Diese Art der Spaltung tritt auf, wenn Sechsringe mit einer Doppelbindung im Molekül existieren. Formal scheint es sich um eine rückwärts verlaufende Diels-Alder-Reaktion zu handeln; aber auch nur formal. Wir haben es hier mit Radikal-Kationen zu tun!

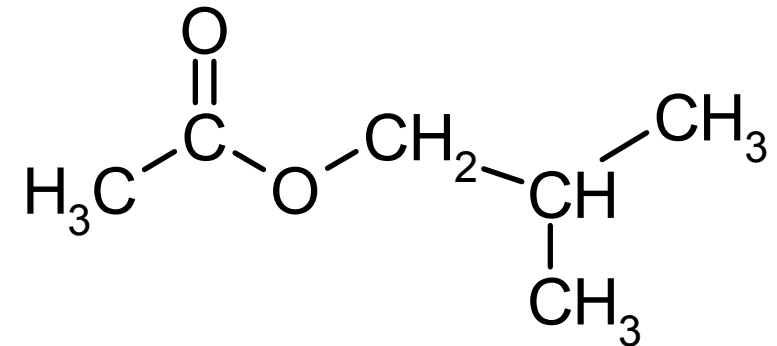


Der Verlauf der RDA-Spaltung sei am Beispiel zweier isomerer Menthen-Alkohole gezeigt. Interessanterweise liegt die Ladung jeweils an den beiden verschiedenen Fragmenten, was an den unterschiedlichen relativen Ionisierungspotentialen (IP) liegt:



Dieses Beispiel demonstriert die sog. **Stephenson-Audier-Regel**, nach der bevorzugt (nicht ausschließlich!) dasjenige Fragment die Ionenladung übernimmt, welches das niedrigere IP hat.

## Fortsetzung des Demonstrations-Beispiels



Im EI-MS-Spektrum von Essigsäure-*iso*-butylester wurden die folgenden Peaks gefunden:

$m/z = 116, 73, 60, 56, 43$  sowie ein metastabiler bei  $m^* = 25.3$ .

Die rot gekennzeichneten Fragmentationen müssen von einer Umlagerung herühren, denn sie sind geradzahlig, und es ist kein Stickstoff im Molekül vorhanden:

