Wechselwirkung, H-Bindung) bleiben diese großen Partikel im Gelbett liegen.

Der Anwendungsbereich der Gelchromatographie kann also auch durch die Verwendung makroporöser Cellulosegele nicht entscheidend erweitert werden. Man kann annehmen, daß es sich hierbei um eine prinzipgebundene Grenze handelt. Im konventionellen Anwendungsbereich können die Cellulosegele we-

gen ihrer guten mechanischen und chemischen Eigenschaften Vorteile bieten.

Den Herren Prof. Dr. G. MAY und Apotheker U. SCHÄFER danken wir für die Unterstützung bei den Versuchen mit Bakteriophagen. Die Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Massenspektrometrische Fragmentierung von trifluoracetylierten Terpenolen

Fragmentation Patterns of Terpenols by Mass Spectrometry

WILHELM EBBIGHAUSEN, EBERHARD BREITMAIER, GÜNTHER JUNG
und WOLFGANG VOELTER

Chemisches Institut der Universität D-74 Tübingen

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1239—1248 [1970]; eingegangen am 12. Juni 1970)

Several trifluoroacetylated aromatic, aliphatic, monocyclic and bicyclic terpenols have been investigated by combined gas chromatography-mass spectrometry. The fragmentation patterns of these compounds are discussed.

Zur Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen mit Hydroxylgruppen wie Kohlenhydrate¹⁻³, Terpenole^{4,5}, Flavone⁶, Nukleoside⁷ und Steroide⁸⁻¹¹ eignen sich deren Trifluoracetyl-derivate. Die Verbindungen sind schnell und einfach darzustellen. Auf Grund ihrer Flüchtigkeit und thermischen Stabilität können sie gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht werden. Außerdem eignen sich diese Derivate zur Untersuchung mit der Fluorkernresonanzspektroskopie. Jede Trifluoracetylgruppe liefert ein Singulettsignal, dessen chemische Verschiebung in charakteristischer Weise von der chemischen Umgebung der Fluor-atome abhängt.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen war auch das massenspektrometrische Fragmentie-

ungsverhalten der Trifluoracetyl-derivate von Terpenolen von Interesse. Bei der Identifizierung und Isolierung von Terpenalkoholen aus ätherischen Ölen bietet sich eine Kombination der Fluorresonanzsensortechnik¹⁻¹¹ mit der Gaschromatographie und der Massenspektrometrie an.

Diskussion der Massenspektren von trifluoracetylierten Terpenolen

1. Aromatische Terpene

Die Trifluoracetyl-(TFA)-Derivate von aromatischen Terpenolen sind besonders gut durch ihre Massenspektren charakterisierbar. Mit Ausnahme von Dihydrozimtalkohol tritt in allen Fällen der M⁺-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. EBBIGHAUSEN, Chem. Institut, D-7400 Tübingen.

¹ G. JUNG, W. VOELTER, E. BREITMAIER u. E. BAYER, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3785.

² G. JUNG, H. PAUSCHMANN, W. VOELTER, E. BREITMAIER u. E. BAYER, *Chromatographia* **3**, 26 [1970].

³ G. JUNG, W. VOELTER, E. BREITMAIER u. E. BAYER, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 136 [1970].

⁴ E. BREITMAIER, G. JUNG, W. VOELTER u. E. BAYER, *Tetrahedron* [London] **26**, 2053 [1970].

⁵ G. SCHNEIDER, E. BREITMAIER, G. JUNG u. W. VOELTER, *Tetrahedron* [London] **1970**, im Druck.

⁶ W. VOELTER, G. JUNG, E. BREITMAIER u. E. BAYER, in Vorbereitung.

⁷ G. JUNG, W. VOELTER, E. BREITMAIER u. E. BAYER, in Vorbereitung.

⁸ E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG u. E. BAYER, *Angew. Chem.* **82**, 82 [1970], *Internat. Edition* **9**, 75 [1970].

⁹ G. JUNG, E. BREITMAIER, W. VOELTER u. E. BAYER, *Steroids* **15**, 275 [1970].

¹⁰ W. VOELTER, G. JUNG, E. BREITMAIER u. E. BAYER, *Organic Magnetic Resonance* **2**, 251 [1970].

¹¹ G. JUNG, W. VOELTER u. E. BREITMAIER, VI. *Internat. Sympos. für Mikrochemie*, *Transacta Vol. A*, S. 89 [1970], Verlag der Wiener Medizin. Akademie.

Peak oder der M-15-Peak mit sehr hoher Intensität auf. Im Massenspektrum des Dihydrozimmtalkohols mußte wegen der relativ langen aliphatischen Seitenkette (3 C-Atome) ein Molekülpeak geringerer Intensität (14%) erwartet werden.

Abb. 1. Massenspektrum des TFA-Cuminalkohols.

Die Abb. 1 zeigt das Massenspektrum des TFA-Cuminalkohols. Neben den zu erwartenden Bruchstücken durch Abspaltung der Methyl-(M-15)- als auch der Isopropyl-Gruppe (M-43) tritt in diesem Massenspektrum, allerdings mit sehr geringer Intensität (2%), ein Fragment mit der Massenzahl 217 auf, welches einer Abspaltung von M-29 (C_2H_5) entspricht. Da im Molekül des TFA-Cuminalkohols keine Äthylgruppe vorhanden ist, könnte dieses Fragment durch eine Umlagerung der Isopropylgruppe entstanden sein.

Die Fragmente bei den Massenzahlen 133/132 könnten durch Abspaltung der Trifluoracetyl-Gruppe bzw. durch Abspaltung von Trifluoressigsäure aus dem Molekül entstanden sein:

Die nachfolgende Eliminierung von CH_3 liefert ein stabiles Ion der Massenzahl 117, welches nach Abspaltung von C_2H_2 und nach Umlagerung das Tropyliumkation der Masse m/e 91 bildet:

	1	2	3	4	5	6	7
<i>m/e</i>	TFA-Cumin- alkohol	TFA- Carvacrol	TFA- Thymol	TFA- Eugenol	TFA- Isoeugenol	TFA- Zimmtalkohol	TFA-Dihydro- zimmtalkohol
MG	246	246	246	260	260	230	232
27	6	3	4	2	2	5	5
29	10	1	1		2	4	2
39	12	5	11	5	4	16	12
40	21					5	6
41	13	7	12	15	11	1	6
42							
43	5	4	6		2		1
44							
45	2						
50	4	1		2	2	9	4
51	8	3	4	5	5	16	11
53		3	6		2	1	2
54							
55	3	1		5	7	1	
56							
57	2			2	2	1	
57,5						14	3
58	5					3	
58,5						5	1
59	3						
63	6	1	2	2	4	10	5
65	8	4	8	8	7	7	16
66				2	2		1
67							
68							
69	19	8	11	11	13	20	14
70							
71							
77	13	10	13	12	13	19	70
78	5	4	6	5	4	8	7
79	7	6	8	8	11	7	5
80		1					
81	2	1					
82							
83							
84							
85							
89	5	1		2	2	6	3
91	32	24	34	22	25	25	100
92	4	2	4	4	4	3	17
93	4	1					1
94							
95							
96							
97							
103	8	4	4	26	18	9	5
104	5	1		6	5	3	3
105	13	6	18	9	7	20	6
106		2		2		2	
107		1		17	30		
108				2	2		
109							
110							
111							
114							

Tab. 1.

	1	2	3	4	5	6	7
<i>m/e</i>	TFA-Cumin- alcohol	TFA- Carvacrol	TFA- Thymol	TFA- Eugenol	TFA- Isoeugenol	TFA- Zimtalkohol	TFA-Dihydro- zimtalkohol
MG	246	246	246	260	260	230	232
115	20	24	30	12	11	73	4
116	7	8	12	5	2	70	3
117	97	47	52	6	7	100	43
118	22	5	6	2		12	54
119	20		2	2		1	8
121							
122							
123							
124							
125							
131	6	1		8	4	5	
132	29	6	4	2		2	
132	29	6	4	2		2	
133	34	9	13	2	4	9	
134	5	4	9			1	
135		1		9	9		
136				1			1
137							
138							
139							
140			10				
147				16	5		
153							
155							
163				58	82		
164				7	9		
165				1			
166							
167							
168							
169							
175	1						
180							
182						1	
185		1	6				
200							
205							
207							
209							
213		1			2		
217	2	1		1			
218							
229				3	2		
230						100	
231	100	100	100			7	
232	20	12	12			1	14
233	2	1					2
235							
236							
237							
245		1		2			
246	52	29	32				
247	8	4	4				
248	1						
250							

Tab. 1.

	1	2	3	4	5	6	7
m/e	TFA-Cuminy]- alkohol	TFA- Carvacrol	TFA- Thymol	TFA- Eugenol	TFA- Isoeugenol	TFA- Zimtalkohol	TFA-Dihydro- zimtalkohol
MG	246	246	246	260	260	230	232
251							
252							
260				100	100		
261				14	13		
262				1	2		

Tab. 1. Massenspektren der TFA-Derivate aromatischer Terpene.

Die bei den Massenzahlen 70,0 und 103,5 auftretenden metastabilen Peaks bestätigen den formulierten Übergang $132 \rightarrow 117 \rightarrow 91$. Die Fragmente bei den Massenzahlen m/e 79, 77, 65, 51 und 39, die bei allen Verbindungen der Tab. I mit z. T. relativ großer Intensität auftreten, entstehen durch den Abbau des aromatischen Systems.

2. Aliphatische Terpenole

Abb. 2. Massenspektrum des TFA-Lavandulols.

Wie bei fast allen langkettigen Verbindungen wird ein Molekülpeak nicht oder nur mit sehr geringer Intensität, beim TFA-Lavandulol mit 1%, abgebildet. Ein im Massenspektrum des Alkohols¹² analoges Bruchstück bei M-15 fehlt bei allen aufgenommenen Massenspektren dieser Verbindungsklasse. Das Fragment bei der Massenzahl 207 entsteht durch Abspaltung der Isopropylgruppe, die durch Wanderung der Doppelbindung aus der 2.3-Stellung in eine andere Position gebildet wird. Diese Bruchstückbildung muß ebenso für TFA-Citronellol mit dem Basis-Peak bei der Masse m/e 43 angenommen werden.

	8	9	10		8	9	10		8	9	10		8	9	10
<i>m/e</i>	TFA-3,7-Dimethyl-octanol	TFA-Citronellol	TFA-Lavandulol	<i>m/e</i>	TFA-3,7-Dimethyl-octanol	TFA-Citronellol	TFA-Lavandulol	<i>m/e</i>	TFA-3,7-Dimethyl-octanol	TFA-Citronellol	TFA-Lavandulol	<i>m/e</i>	TFA-3,7-Dimethyl-octanol	TFA-Citronellol	TFA-Lavandulol
MG	254	252	250		254	252	260		254	252	250		254	252	250
27	15	25	5	80				123		2	3	213			
29	23	22	6	81	6	10	4	124				217			
39	12	13	9	82	4	7		125	4	6		218			
40		3	3	83	26	28		131				219			
41	55	55	41	84	15	18		132				230			
42	26	26	2	85	9	11		133				231			
43	100	100	4	89				134				232			
44		4	2	91			2	135				233			
45				92				136			7	235			
50				93		1	19	137			1	236			
51		1	1	94				138		2		237			
53	6	6	6	95		5	1	139				245			
54	4	5		96	6	7		140	4	6		246			
55	74	77	4	97	13	15		147				247			
56	45	50		103				153				248			
57	64	63		104				155				250			1
57,5				105			1	163				251			
58	2	4		106				164				252			
58,5				107			1	165				254			
59				108				166				260			
63				109		1		167				261			
65		1	2	110				168				262			
66				111	9	11		169	2	1		Metastabile Peaks bei			
67	4	7	6	114				175							
68	4	13	5	115				180							
69	51	54	100	116				182							
70	72	79	6	117				185							89
71	34	35		118				200							
77		1	3	119				205							
78				121			3	207			2				
79		2	3	122				209							

Tab. 2. Massenspektren der TFA-Derivate von aliphatischen Terpenolen.

Das Fragment bei der Massenzahl 136, welches das Analogon zur Wasserabspaltung aus dem Alkohol darstellt, kann durch eine Eliminierung von Trifluoressigsäure nach einer *Mc-Lafferty*-Umlagerung formuliert werden:

Nach Verschiebung der Doppelbindung und Protonenwanderung entsteht durch Verlust einer C_3H_7 -Gruppe ein Fragment der Massenzahl 93:

Der Basis-Peak im Massenspektrum des TFA-Lavandulols wird in gleicher Weise wie beim unsubstituierten Alkohol durch eine homolytische Spaltung zwischen den C-Atomen 4 und 5 gebildet, wobei das sehr stabile Radikalkation der Massenzahl 69 entsteht:

¹² D. S. WEINBERG and C. DJERASSI, J. org. Chemistry **31**, 115 [1966].

	11	12	13	14	15	16	17
<i>m/e</i>	TFA-Menthol	TFA-Isomenthol	TFA-Neomenthol	TFA-Neoisomenthol	TFA-Isopulegol	TFA-Perillaalkohol	TFA- α -Terpineol
MG	252	252	252	252	250	248	250
27	15	24	21	17	19	11	14
29	12	22	17	13	19	7	17
39	13	24	19	16	33	22	19
40	3	4			8	6	18
41	75	81	57	51	61	30	31
42	12	18	12	14	6	3	
43	39	71	50	52	13	5	100
44	4	3				5	14
45							53
50						3	11
51	2	4	3	3	5	7	22
53	12	20	16	13	27	20	11
54		22	15	16	6		
55	41	71	50	46	42	13	34
56	11	21	14	14	8		10
57	9	18	11	12	3		16
57,5							
58							14
58,5							
59	3	5	3	3			
63						3	
65	2	4	3	3	8	9	
66	2	3			5	6	
67	28	48	31	30	35	34	19
68	13	24	19	17	38	100	24
69	19	34	24	26	31	17	60
70	4	9	5	7			
71							45
77	4	8	7	4	17	19	8
78						6	
79	8	18	15	10	61	22	8
80	8	14	8	6	25	4	
81	100	100	24	100	100	6	51
82	25	44	25	25	12		
83	13	28	18	17	5		17
84							44
85							
89							
91	2	4	4	3	14	68	6
92					16	26	
93	4	8	15	4	84	26	26
94		19	16	12	34	5	
95	68	99	100	97	30		19
96	33	59	45	51			27
97	7	12	9	14			8
103						3	
104							
105					5	16	
106						13	
107	1		5		58	5	
108					17		43
109	6	12	5	6			7
110	2	4	3	3			
111							35
114							

Tab. 3.

	11	12	13	14	15	16	17
<i>m/e</i>	TFA-Menthol	TFA-Isomenthol	TFA-Neomenthol	TFA-Neoisomenthol	TFA-Isopulegol	TFA-Perillaalkohol	TFA- α -Terpineol
MG	252	252	252	252	250	248	250
115							
116							
117							
118							
119							
121			10		69	21	11
122					8	6	6
123	30	59	17	29			
124	3	6	3	3			
125		1					6
131							
132							
133							
134						23	
135						8	
136			7		68		7
137	1		3		14		
138	32	84	55	41			
139	7	19	13	7			26
140							
147							
153	1	1	1	1			
154							42
155					1		5
163							
164							
165							
166				0,6			
167	1	2	1	1,7			
168							
169							
175							
180					2		
182							
185							
200							
204							7
205							2
207							
209		1		0,3			
213							
217							
218							
229							
230							
231							
232							
233							
235							
236							
237		1	0,5	0,4			
245							
246							
247							
248							2

Tab. 3.

	11	12	13	14	15	16	17		18	19	20	21	22	23	24
<i>m/e</i>	TFA-Menthhol	TFA-Isomenthol	TFA-Neomenthol	TFA-Neoisomenthol	TFA-Isopulegol	TFA-Perillaalkohol	TFA- α -Terpineol	<i>m/e</i>	TFA-Borneol	TFA-Isoborneol	TFA-Episoborneol	TFA-Camphenilol	TFA-Methylcamphenilol	TFA- α -Fenchol	TFA- β -Fenchol
MG	252	252	252	252	250	248	250	MG	250	250	250	236	250	250	250
250					1			27	12	13	17	25	8	14	7
251								19	11	10	19	18	7	11	6
252		1	0,5	0,4				39	15	19	25	37	10	17	10
260								40					5		
261								41	37	45	64	96	26	41	24
262								42							
								43	13	15	22	31	9	14	9
								44	8				3		
								45		4					
								50		2					
								51	3	5	5	6	2	3	2
								53	12	16	17	23	9	11	9
								54			5	18	4	7	4
								55	24	99	33	85	19	31	17
								56			5	10	2	3	
								57	3	3	13		1	2	
								57,5							
								58							
								58,5							
								59				13	1	2	
								63							
								65	4	6	6	12	3	4	3
								66		4		19	2	4	
								67	15	22	24	81	20	31	20
								68	5	10	8	23	4	8	3
								69	19	20	27	52	14	19	12
								70		2		18	3	6	
								71							
								77	9	14	17	15	6	8	6
								78		2	6	31	3	7	
								79	12	21	29	99	16	27	10
								80	7	8	14	23	6	10	8
								81	17	19	29	35	100	100	100
								82	5	7			9	12	12
								83	5	7	8	40	9	13	7
								84							
								85							
								89							
								91	9	13	17	15	5	7	5
								92	9	16	19		3		5
								93	43	73	100	27	18	22	22
								94	7	13	21		3	4	5
								95	100	100	76	8	5	4	5
								96	9	9	8				
								97	1				1		
								103							
								104							
								105	3	4	6	4	1	2	2
								106							
								107	8	15	19	98	16	16	10
								108	4	10	19	10	2	2	2
								109		5	14	41	5	5	
								110	20	17	5				
								111							

Tab. 3. Massenspektren der TFA-Derivate von monocyclischen Terpenolen.

3. Monocyclische Terpene

Abb. 3. Massenspektrum des TFA-Isopulegol.

Neben einem Molekülpeak geringer relativer Intensität und der schon im Abschnitt 2 erklärten Bruchstücke M-15 und M-43 tritt hier im oberen Massenbereich ein Fragment mit der Massenzahl 180 auf. Dieses Fragment könnte durch Spaltung nach Schema A oder B entstanden sein (vgl. Isopulegol-Fragmentierung¹³).

¹³ E. VON SYDOW, Acta chem. scand. 17, 2504 [1963].

Tab. 4.

	18	19	20	21	22	23	24
<i>m/e</i>	TFA-Borneol	TFA-Isoborneol	TFA-Episborneol	TFA-Camphenilol	TFA-Methylcamphenilol	TFA- α -Fenchol	TFA- β -Fenchol
MG	250	250	250	236	250	250	250
114							
115							
116							
117							
118							
119							
121	27	60	79		12	13	16
122	4	6	8	100	10	19	2
123	4	3		33	10	13	9
124							
125				10		2	
131							
132							
133							
134							
135							
136	35	52	65		8	10	13
137	9	14	22		3	3	6
138		1,5	2				
139							
140							
147							
153				8	1	1	
154							
155			6	2			
163							
164							
165							
166		0,7		6	1		
167	1	3			1	1	2
168				6	1	2	1
169							
175							
180	0,5	0,7	6		1	1	1
181			2				
182				2			
185							
193				2	1		
195			2				
200							
204							
205							
207	1	1,5	3		1	1	1
209							
213							
217							
218				2			
222			5				
229							
230							
231							
232							
233							
235	5	6	2		1	2	1
236	1	0,7		15			

Tab. 4.

	18	19	20	21	22	23	24
<i>m/e</i>	TFA-Borneol	TFA-Isoborneol	TFA-Episborneol	TFA-Camphenilol	TFA-Methylcamphenilol	TFA- α -Fenchol	TFA- β -Fenchol
MG	250	250	250	236	250	250	250
237							
245							
246							
247							
248							
250	1	0,7	2		1	1	1
251							
252							
260							
261							
262							
Metastabile Peaks bei <i>m/e</i> :							
63,5	47,5	47,5	65	63,5	63,5	77	
107,5	63,5	64	201,5			89	
	89	71,5				107,5	

Tab. 4. Massenspektren der TFA-Derivate von bicyclischen Terpenolen.

Das Bruchstück bei m/e 136, welches beim Alkohol durch Wasser-Abspaltung (β -Eliminierung) entsteht, wird beim TFA-Derivat durch eine *Mc-Lafferty*-Umlagerung gebildet:

Durch Verlust einer Methyl-Gruppe entsteht ein Fragment der Massenzahl 121. Das Bruchstück bei m/e 107 entsteht durch Umlagerung der Isopropylgruppe und anschließender Abspaltung von C_2H_5 aus dem Fragment der Massenzahl 136.

Ein relativ intensives Fragment mit der Massenzahl 93, das bei olefinischen, bicyclischen Terpenen mit geminaler Methylgruppe als Hauptfragment auftritt¹⁴, entsteht durch Abspaltung von C_3H_7 aus dem Fragment der Massenzahl 136 unter Ausbildung des sehr stabilen Carboniumions:

¹⁴ F. W. McLafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New York and London 1963.

Cuminalkohol (1)		Menthol (11)		Borneol (18)
Carvacrol (2)		Isomenthol (12)		Isoborneol (19)
Thymol (3)		Neomenthol (13)		Epiisoborneol (20)
Eugenol (4)		Neoisomenthol (14)		exo-Camphenilol (21)
Iso-Eugenol (5)		Isopulegol (15)		Methylcamphenilol (22)
Zimtalkohol (6)		Perillaalkohol (16)		α -Fenchol (23)
Dihydrozimtalkohol (7)		α -Terpineol (17)		β -Fenchol (24)
3,7-Dimethyloctanol (8)
Citronellol (9)
Lavandulol (10)				

Tab. 5. Strukturformeln der untersuchten Terpene.

Das Bruchstück der Massenzahl 81 tritt nur bei Substanzen mit gesättigtem Ringsystem mit sehr hoher Intensität oder als Basispeak auf. Die Entstehung kann durch Aufspaltung des Ringskeletts und Ausbildung des Allylkations der Struktur

erklärt werden. Die Fragmente bei den Massenzah-

len m/e 68, 55, 53, 41, 39 entstehen durch dessen weiteren Abbau.

Das Auftreten von metastabilen Peaks bei m/e 48,5, 61,5, 63,7, 70,5, 71,5, 74,0 und 107,5 bestätigt die vorstehend formulierten Übergänge.

Von besonderem Interesse sind die Massenspektren der verschiedenen TFA-Menthole, die sich durch die Stellung der OH-Gruppe und der Methylgruppe unterscheiden. Während bei äquatorialer Stellung der OH-Gruppe das Allylkation der Massenzahl 81 (siehe oben) als intensivstes Bruchstück auftritt, bildet nur das Neomenthol mit axialer OH-Gruppe und äquatorialer CH_3 -Gruppe eine Ausnahme durch Bildung des homologen Allylkations der Massenzahl 95:

Deutliche Unterschiede in der Verteilung der Häufigkeit der Fragmente zeigt das Bruchstück der Massenzahl 138, das durch Abspaltung von Trifluoressigsäure aus den TFA-Mentholen entsteht. Die Bruchstücke dieser Eliminierung treten bei den TFA-Mentholen noch mit einer Intensität zwischen 32% und 84% auf. Das entsprechende Bruchstück beim α -Terpineol zeigt nur noch eine relative Intensität von 7%, bedingt durch sterische Hinderung und Abschirmung durch geminale Methyl-Gruppen. In der klassischen Chemie sind Reaktionen von der sterischen Konfiguration der beteiligten Moleküle häufig stark abhängig. Bei der Fragmentierung stereoisomerer Verbindungen treten nur dann unterschiedliche Peakintensitäten gleicher Bruchstücke auf, wenn der Zerfall beim Isomeriezentrum stattfindet.

4. Bicyclische Terpene

Bei allen gemessenen bicyclischen TFA-Terpenolen werden die Fragmente bei M^+ , $(M-15)^+$ und $(M-43)^+$, die durch Abspaltung von CH_3 bzw. C_3H_7 entstehen, gebildet (Ausnahme: TFA-Camphenilol, M-15 fehlt). Bei allen untersuchten Verbindungen dieser Gruppe fällt ein Fragment der Massenzahl 180 (M-70) (bei TFA-Camphenilol m/e 166) auf, welches aus dem Molekülion durch Abspaltung eines Methylbutan-Neutralsmoleküls unter Einbeziehung eines quartären C-Atoms gebildet werden könnte. Die genaue Fragmentierung muß jedoch durch Isotopenmarkierung geklärt werden¹³.

Das durch Eliminierung von Trifluoressigsäure gebildete Fragment m/e 136 tritt bei allen Substanzen z. T. mit sehr großer Intensität auf. Im Massen-

spektrum des TFA-Camphenilols wird der Basispeak (m/e 122) durch die Eliminierung von CF_3COOH gebildet.

Die Abspaltung einer weiteren Methylgruppe liefert das Carboniumion der Massenzahl 121:

Die Eliminierung von C_2H_2 ergibt das Fragment der Massenzahl 110:

Das sehr stabile Fragment der Massenzahl 95 entsteht aus dem Bruchstück der Massenzahl 110 durch Verlust einer weiteren Methylgruppe mit anschließender Ringspaltung und Ringerweiterung:

Im Massenspektrum des TFA-Borneols und TFA-Isoborneols, die die TFA-Gruppe in 2-Stellung zur angularen Methylgruppe tragen, bildet dieses Fragment den Basispeak. Beim epi-Isoborneol mit der TFA-Gruppe in 3-Stellung wird durch weiteren Verlust von 2 H-Atomen ein stabiles Bruchstück der Massenzahl 93 erhalten:

Beim TFA-Borneol erfolgt der weitere Abbau durch Ringspaltung des formulierten Bruchstückes der Massenzahl 95 (s. oben) und successive Spal-

Abb. 4. Massenspektrum des TFA-Borneols.

tung des entstehenden Olefins zu Bruchstücken bei m/e 81, 69, 67, 55, 53, 41 und 39. Das Auftreten von metastabilen Peaks bei m/e 107,5 und 63,5 bestätigt die formulierten Abbaureaktionen. Besonders zu erwähnen bleibt das relativ häufige Bruchstück beim TFA-*epi*-Isoborneol bei m/e 222 (M-28; 5%), welches durch Ringsprengung und Abspaltung von C_2H_4 aus dem bicyclischen System.

entsteht¹⁵.

Experimenteller Teil

Alle Massenspektren wurden aufgenommen mit einem LKB 9000 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer der Firma LKB-Produkter AB Stockholm-Bromma, Schweden. Die Substanzen wurden über eine Glassäule von 150 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 3,3 mm und mit einer Belegung von 3% Fluid FS 1265

(QF-1) auf Chromosorb P AW-DMCS 80/100 mesh bei einer Säulentemperatur von 95 °C in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt. Als Trägergas wurde Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 17 ml/min verwendet. Die Temperatur des Einspritzblocks betrug 130 °C, die der Ionenquelle 290 °C, die des Separators 195 °C. Das Detektorsignal wurde gewonnen durch Messung des Totalionenstromes. Die Beschleunigungsspannung von 3,5 kV und die Elektronenenergie von 70 eV blieb in allen Fällen konstant. Darstellung der trifluoracetylierten Terpenole: 0,1 mg Terpenol wurden mit zwei Tropfen Methylenchlorid und zwei Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und ein zur Messung notwendiger Teil eingespritzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen und für das Habilitationsstipendium für W. VOELTER. Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL, Universität Tübingen, und der Firma Haarmann und Reimer GmbH, Holzminden, danken wir herzlichst für Terpenolproben.

¹⁵ R. RYHAGE u. E. VON SYDOW, Acta chem. scand. 17, 2025 [1963].