

- [8] E. D. WEIL, K. J. SMITH & R. J. GRUBER, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [9] F. LAUTENSCHLAGER, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [10] E. J. COREY & E. BLOCK, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [11] E. WENKERT & Z. KUMAZAWA, *Chem. Commun.* **1968**, 140.
- [12] W. A. C. BROWN, G. EGLINTON, J. MARTIN, W. PARKER & G. A. SIM, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 57; G. EGLINTON, J. MARTIN & W. PARKER, *J. chem. Soc.* **1965**, 1243.
- [13] E. A. FEHNEL & M. CARMACK, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 84 (1949).
- [14] P. Y. JOHNSON & G. A. BERCHTOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2761 (1967).
- [15] B. R. VOGT, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1575.
- [16] H. W. WHITLOCK, JR. & M. W. SIEFKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4929 (1968).
- [17] G. A. FISCHER & J. J. KABARA, *Analyt. Biochemistry* **9**, 303 (1964).
- [18] C. D. HURD & B. RUDNER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5157 (1951).

83. Fragmentierung einiger Azoverbindungen durch Pyrolyse und Elektronenstoss

von J. A. Völlmin, P. Pachlatko und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. II. 69)

Summary. The structure of the products of the pyrolysis gas chromatography of some azobenzenes has been determined. The thermal fragmentation is compared with the fragmentation induced by electron impact.

The pyrolysis technique described gives information on the aromatic substitution not obtainable by mass spectrometry.

Im Hinblick auf die analytische Erfassung von schwerflüchtigen Azoverbindungen ist eine Reihe von Modellverbindungen pyrolyse-gas-chromatographisch mit der Zielsetzung untersucht worden, eine Korrelation der Struktur der thermischen Fragmente mit jener der Ausgangsverbindungen herzuleiten und diese Fragmente mit jenen der Elektronenstossfragmentierung zu vergleichen [1].

Experimentelles. – Die zu untersuchenden Proben¹⁾ wurden auf einen ferromagnetischen Leiter (Eisen 20 × 0,6 mm) aufgezogen, und dieser entsprechend früheren Angaben [2] [3] mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in 20–30 · 10^{–3} s auf CURIE-Temperatur (ca. 700°C) aufgewärmt. Die dabei entstandenen Fragmente wurden unmittelbar mit Hilfe eines Trägergasstromes abtransportiert, in einem gas-chromatographischen System getrennt und in einem mit dem Gas-Chromatographen gekoppelten Massenspektrometer identifiziert [3] [4].

Resultate und Diskussion. – In Fig. 1 sind die Pyrolyse-Gas-Chromatogramme der untersuchten Azoverbindungen schematisch wiedergegeben, wobei die eingezeichnete Barrenlänge der Pikfläche der Totalionenstrommessung entspricht. Die zugehörigen Massenspektren sind, soweit die Flüchtigkeit der Proben eine Aufnahme zulies, in Fig. 2 zusammengestellt. Im allgemeinen treten jene thermischen Fragmente mit besonders grosser Häufigkeit auf, die sich aus der Spaltung der Bindung zwischen aromatischem Kern und Azogruppierung mit N₂-Abspaltung und anschliessender

¹⁾ Wir danken den Herren Dres. H. BOSSHARDT (CIBA AG, Basel) sowie E. HASELBACH (ETH) für die Überlassung der elementaranalytisch reinen Proben.

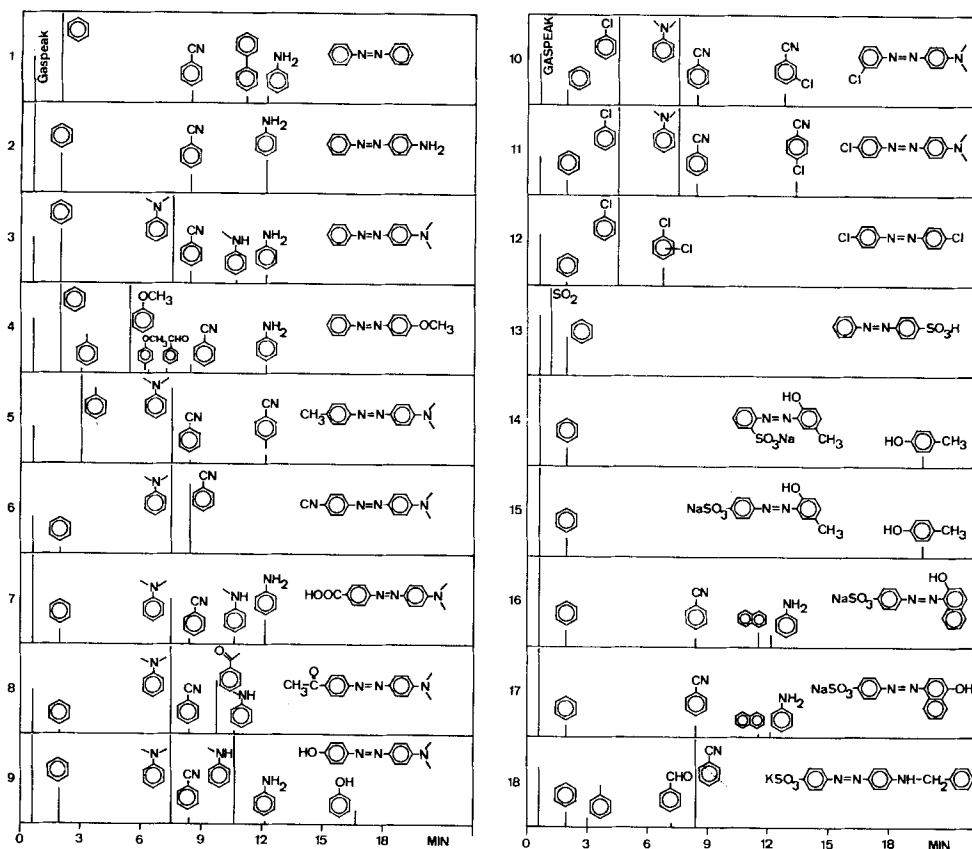


Fig. 1. Schematische Darstellung der Pyrolyse-Gas-Chromatogramme einiger Azoverbindungen

Pyrolyse: Ferromagnetischer Leiter: Fe (20 × 0,6 mm); ca. 700°C,

GLC: Support coated open tubular column (15 m; 0,5 mm i. D.), Carbowax K 1540, 10 ml He/Min.; 4 Min. 60°C; Progr. 21°/Min.; 145°C; ca. 100 µg Probe,

MS: HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6D, Ionenquelle: 70 eV; 240°C.

(lediglich mit einem Strich ange deutete Substituenten entsprechen Methylgruppen)

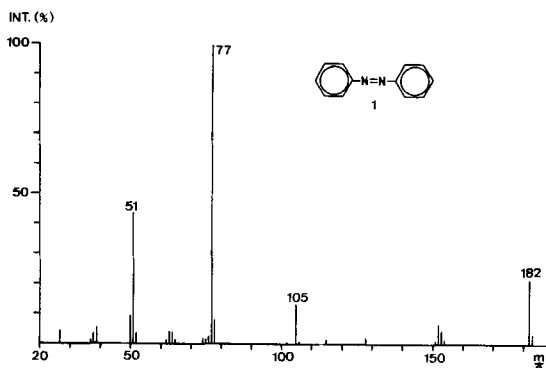


Fig. 2. Massenspektren von Azoverbindungen

MS.: HITACHI PERKIN-ELMER

RMU-6D, Ionenquelle: 70 eV; 250°C

Wasserstoffabstraktion ergeben. Ausnahmen dazu bilden jene Verbindungen, in denen die Bindung zu einem der Substituenten des aromatischen Kerns bzw. der Substituent selbst bevorzugt fragmentiert (vgl. Fig. 1, Verbindung 7).

In Sulfonsäuren und deren Salzen konnten unter den vorliegenden Pyrolysebedingungen keine diese Substituenten enthaltende Fragmente beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Salzen wird bei der Pyrolyse der freien Sulfonsäure Schwefel-

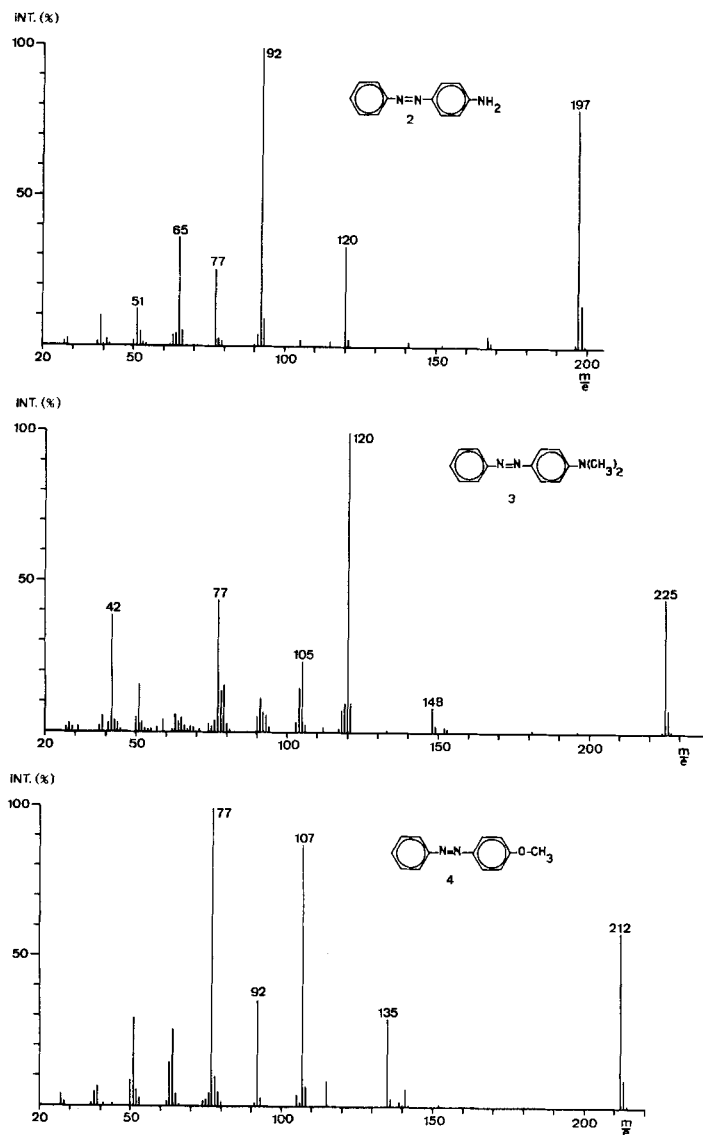


Fig. 2 Massenspektren von Azoverbindungen

MS.: HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6D, Ionenquelle: 70 eV; 250°C

dioxid erhalten. Eine Abklärung der Reaktionsschematik, die in der thermischen Fragmentierung zu den meist relativ kleinen Mengen Benzonitril führt, steht noch aus.

In Analogie zu der thermischen Fragmentierung werden unter Elektronenbeschuss mit 70 eV (Fig. 2) bevorzugt die Bindungen zwischen aromatischem Kern und Azogruppierung gespalten. Dementsprechend findet man in den Massenspektren der

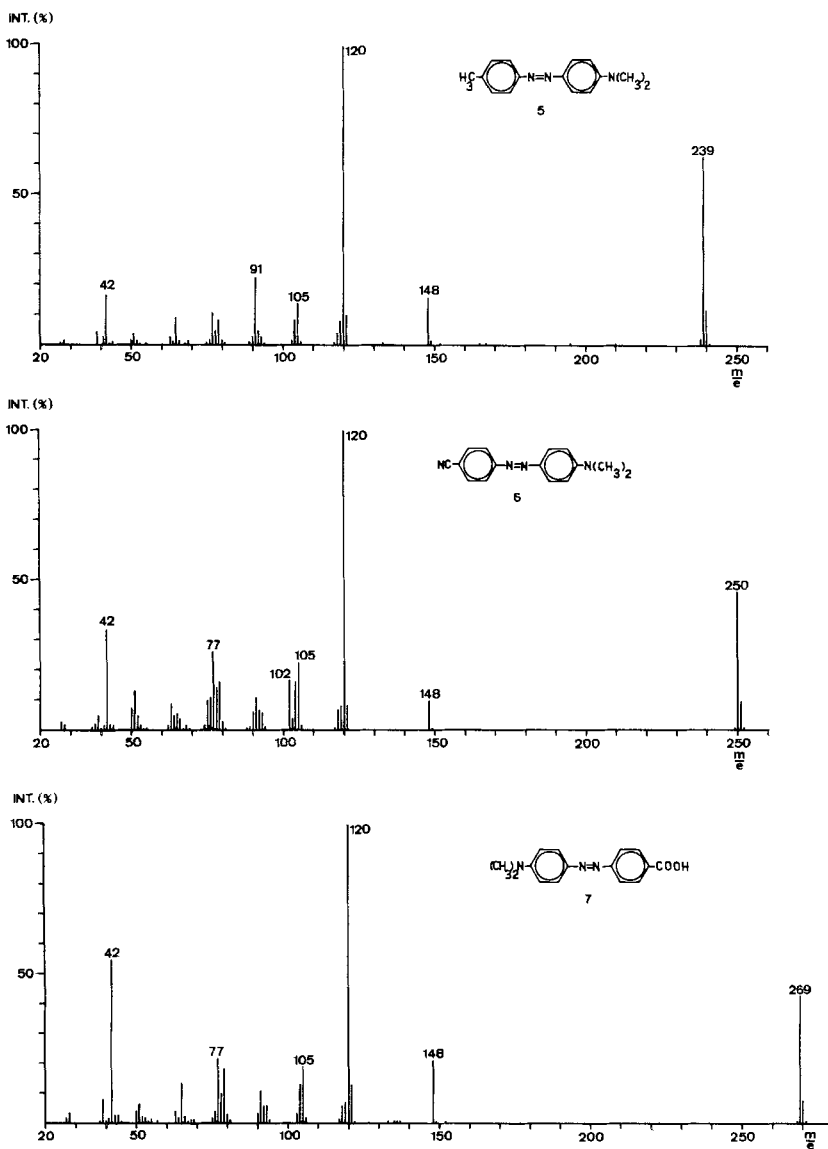
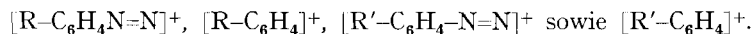


Fig. 2 Massenspektren von Azoverbindungen

MS.: HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6D, Ionenquelle: 70 eV; 250°C

Verbindungen $R-C_6H_4-N=N-C_6H_4-R'$ neben dem Molekel-Ion und den Fragmenten des aromatischen Kerns vorwiegend Bruchstücke vom Typ



Ausnahmen dazu bilden wiederum jene Verbindungen, in denen diese Bruchstücke besonders leicht weiter fragmentiert werden (vgl. Fig. 2, Verbindungen 7, 8).

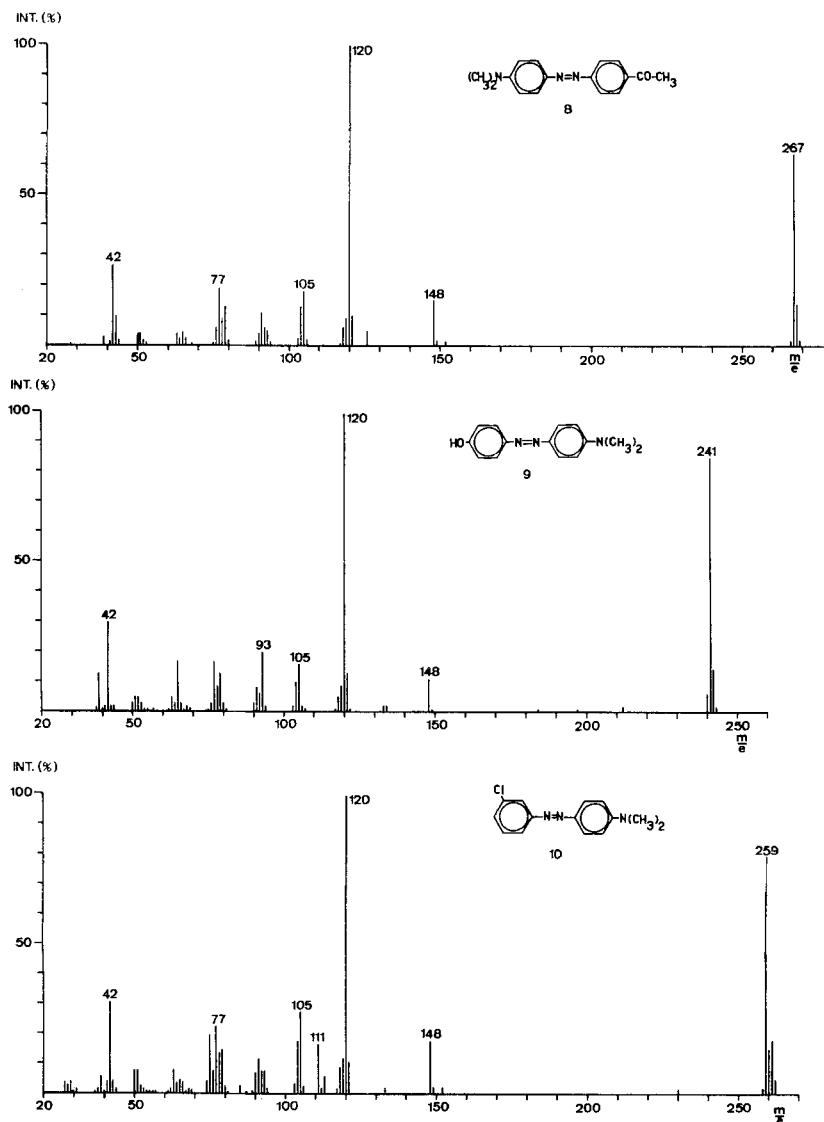


Fig. 2 Massenspektren von Azoverbindungen

MS.: HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6 D, Ionenquelle: 70 eV; 250°C

Die untersuchten isomeren Azoverbindungen ergeben in den Massenspektren keine signifikanten Unterschiede (vgl. Fig. 2, Verbindungen 10, 11), führen jedoch in der thermischen Fragmentierung zu Bruchstücken, welche auf Grund des gas-chromatographischen Retentionsverhaltens eindeutig der Stellungsisomerie der Ausgangsverbindung entsprechen (vgl. Fig. 1, Verbindungen 10, 11).

Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf Azoverbindungen höheren Molekulargewichtes ist angezeigt.

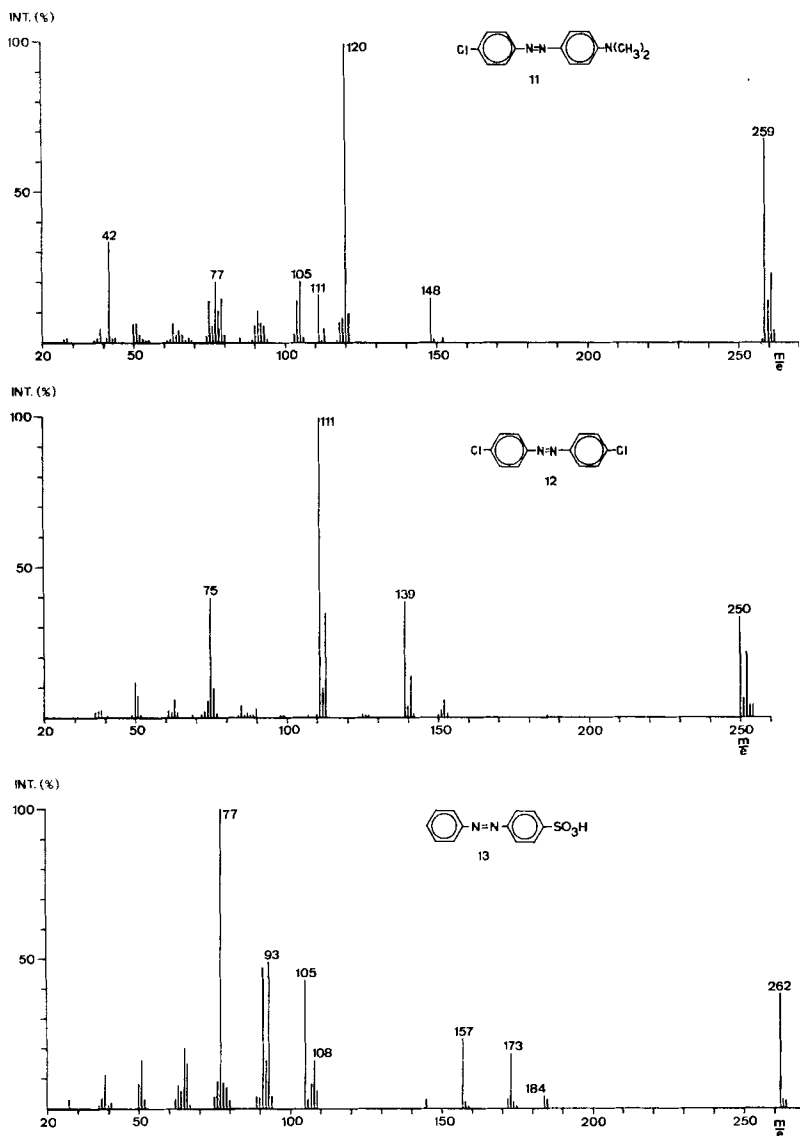


Fig. 2 Massenspektren von Azoverbindungen

MS.: HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6 D, Ionenquelle: 70 eV; 250°C

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 4312) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. VAN BINST, L. DENOLIN-DEWAERSEGGER & R. H. MARTIN, *J. Chromatog.* **16**, 34 (1964); F. WEISS, A. ISARD & G. BONNARD, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 2332; J. A. VÖLLMIN, J. SEIBL & W. SIMON, *Chromatographia* **1**, 458 (1968).
- [2] W. SIMON & H. GIACOBBO, *Chem. Ing.-Techn.* **37**, 709 (1965); *Angew. Chem, Int. Ed.* **4**, 938 (1965).
- [3] J. A. VÖLLMIN, P. KRIEMLER, I. OMURA, J. SEIBL & W. SIMON, *Microchem. J.* **11**, 73 (1966).
- [4] J. A. VÖLLMIN, I. OMURA, J. SEIBL, K. GROB & W. SIMON, *Helv.* **49**, 1768 (1966).

84. Protonenresonanzspektren von Pteridinen (VI)¹⁾

Mono- und Dikationen von 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydropteridinen

von A. Dieffenbacher²⁾ und W. von Philipsborn

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(22. II. 69)

Summary. Proton NMR. spectra of 18 pteridines have been measured in strongly acidic solutions. In trifluoroacetic acid mono-cations are formed whereas in fluorosulfonic acid double protonation occurs. For the first time di-cations of pteridines are described, and the structures of these species are determined by NMR. and UV. data. The chemical shifts of the NH₂ protons in the mono-cations and of the methyl protons in the mono- and di-cations follow linear correlations with the basic pK_a values. From NMR. variable temperature measurements the energy barrier to internal rotation in the amidinium system has been determined for both cations. The results are discussed with particular regard to the structure of the mono- and di-cations.

1. Einleitung. – In der letzten Mitteilung [1] berichteten wir über eine systematische Untersuchung der Protonenresonanzspektren von Derivaten des 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydropteridins (Pterin). Hierbei hat sich gezeigt, dass Pteridine als Neutralmolekeln in keinem aprotischen Lösungsmittel mit hinreichender Konzentration gelöst werden können, um die Aufnahme eines Spektrums ohne Verwendung eines Speichergerätes zu ermöglichen. Alle Messungen wurden deshalb in Trifluoressigsäure (TFA) als Lösungsmittel ausgeführt, wobei die Pterine als Monokationen in Lösung gehen. Eine Ausdehnung auf Derivate von 2-A³⁾, 4,6-O (Xanthopterin), 2-A, 4,7-O (Isoxanthopterin) und 2-A, 4,6,7-O (Leukopterin) stösst auf Schwierigkeiten, da diese Pteridine infolge ihrer stark abnehmenden Basizität von Trifluoressigsäure nur noch unvollständig protoniert werden. Xanthopterine mit basischen pK_a-Werten zwischen 1,6–2,5 lösen sich noch gut, Isoxanthopterine und Leukopterine mit basischen pK_a-Werten < 0 sind hingegen schwerlöslich. Methylsubstituierte Derivate zeigen allgemein eine bessere Löslichkeit als die unsubstituierten Grundkörper.

¹⁾ V. Mitteilung, vgl. [1].

²⁾ Auszug aus der Dissertation A. DIEFFENBACHER, Universität Zürich, 1967.

³⁾ Abgekürzte Nomenklatur (vgl. [1]): «Pteridin» wird weggelassen; Bezeichnung der Substituenten: O = Oxo bzw. Oxy, A = Amino, AcA = Acetylamino, TFAcA = Trifluoracetyl-amino, Me = Methyl, Ät = Äthyl, n-Prop = Propyl, i-Prop = Isopropyl, Benz = Benzyl.