

Massenspektrometrische Untersuchung Organischer Stickstoffverbindungen - XVI:
Elektronenstossinduzierte Fragmentierungen von α -Pyridyl- ω -phenylalkanonen und α -Phenyl- ω -pyridylalkanen (1,2)

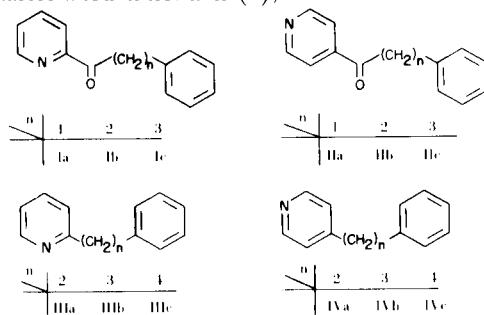
Helmut Schwarz, Rupert Herrmann und Roland Wolfschütz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D 1000 Berlin 12,
Strasse des 17. Juni 135, Germany

Eingegangen am 21. Februar 1975

Intramolekulare Wechselwirkungen funktioneller Gruppen bei massenspektrometrischen Abbaureaktionen werden in jüngster Zeit von vielen Arbeitsgruppen intensiv studiert (3). Motiviert werden diese Untersuchungen u. a. durch die Beobachtung, dass solche Effekte Reaktionen induzieren, die bei den monofunktionellen Verbindungen abwesend sind und die deshalb die analytische Anwendung der Massenspektrometrie bei der Strukturaufklärung komplexer Verbindungen solange einschränken, bis die Regeln bekannt sind, die diesen Nachbargruppenwechselwirkungen zugrunde liegen. Typische Beispiele für Effekte dieser Art liefern z. B. die Massenspektren substituierter Pyridin-, Chinolin- und Isochinolin-Verbindungen (4), bei denen das Fragmentierungsverhalten in entscheidender Weise von der Stellung des Substituenten beeinflusst wird: Ortho- und peri-substituierte Derivate der oben genannten Heterocyclen liefern unter Elektronenstoss neben den normalen Fragment-Ionen Bruchstücke, die nur durch Wechselwirkung der Seitenkette mit dem Stickstoff rationalisierbar sind, während stellungsisomere Verbindungen ein Fragmentierungsverhalten zeigen, dass dem der entsprechenden monofunktionellen Verbindungen gehorcht.

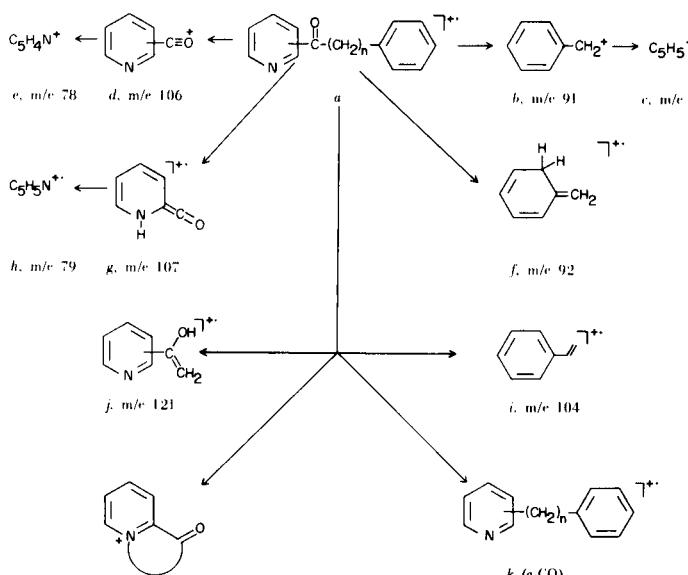
Während die Massenspektren von Alkylpyridinen (4d) und von Alkylpyridylketonen (4f) intensiv studiert worden sind, gibt es unseres Wissens keine Untersuchungen über das massenspektrometrische Verhalten der entsprechenden ω -Phenylsubstituierten Verbindungsklassen. Eine Analyse der Heterocyclen Ia bis IVc erschien uns deshalb interessant, weil hier durch die Phenylgruppe zusätzlich Reaktionen induziert werden können (5), die u. U. Rückschlüsse



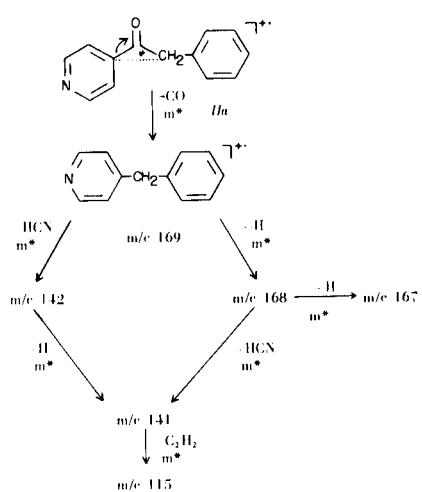
liefern über den relativen Einfluss der verschiedenen Funktionen (Pyridyl, Carbonyl und Phenyl) auf den Abbau der Molekül-Ionen. Die wichtigsten, durch Übergangssignale oder durch Defokussierungsaufnahmen belegten Zerfallsprozesse der α -Pyridyl- ω -phenylalkan-1-one Ia bis IIc sind in Schema 1 zusammengestellt (Tabelle 1 enthält die Intensitäten der m/e-Werte). Die Zerfallsprodukte der Molekül-Ionen a können in vier Gruppen eingeteilt werden: 1) Ionen, die durch α -Spaltung zur Carbonylfunktion bzw. zum Phenylring erzeugt werden (b,d) und deren Folge-Fragmente (c,e); 2) Ionen, die durch Verlust von CO aus a erzeugt werden (k); 3) Umlagerungs-Ionen, deren Genese durch Wasserstoff-Übertragung erfolgt (f,g, i,j) und 4) cyclische Ionen, die in Form einer SNi-Reaktion unter Eliminierung eines Phenylalkylradikals entstehen (l).

Der wesentliche Unterschied in den Massenspektren der stellungsisomeren Benzyl-pyridylketone Ia und IIa besteht in der unterschiedlichen Leichtigkeit der CO-Eliminierung aus M⁺ und den Intensitäten der Molekül-Ionen. Während Alkyl-(4-pyridyl)-ketone (4f) und Phenyl-(4-pyridyl)-keton (8) im Gegensatz zu den 2-substituierten Pyridyl-ketonen nur untergeordnet Kohlenmonoxid verlieren, ist dies bei den hier untersuchten Verbindungen genau umgekehrt. Bei IIa liefert das (M-CO)⁺-Ion den Basis-Peak, aus dem durch sukzessive H-Abspaltungen und HCN-Eliminierung weitere Bruchstücke entstehen. Bei dieser Sequenz (Schema 2) entsteht u. a. das Ion C₁₁H₉⁺ (m/e 141), das unter Verlust von Acetylen in m/e 115 übergeht (9). Die extrem schnell verlaufende CO-Eliminierung bei IIa -und nicht die α -Spaltungen unter Bildung von b und d, die bei Ia und IIa zu Ionen vergleichbarer Intensitäten führen- könnte auch erklären, warum bei IIa wesentlich mehr Molekül-Ionen in weniger als 10⁻⁶ sec zerfallen als bei Ia. Die Tatsache, dass die Bildung der (M-CO)⁺-Ionen bei den homologen Ketonen IIb und IIc stark zugunsten anderer Prozesse zurückgedrängt wird und auch von erheblich geringerer Bedeutung bei den stellungsisomeren Heterocyclen Ib und Ic ist, weist darauf hin, dass sowohl der Benzylrest als wandernde Gruppe als auch die

Schema 1



Schema 2



Position des Heteroatoms den Reaktionsverlauf stark bestimmen. Beide Einflüsse wurden an den bisher untersuchten Systemen nicht oder nur untergeordnet beobachtet (4,8). Auch die Massenspektren der zu Ia homologen Verbindungen 1-(2-Pyridyl)-3-phenylpropan-1-on Ib und 1-(4-Pyridyl)-3-phenylpropan-1-on IIb unterscheiden sich so charakteristisch, dass eine eindeutige Identifizierung der Heterocyclen möglich ist, was für analytische Zwecke von Bedeutung sein kann. Neben den schon bei Ia und IIa diskutierten α -Spaltungen und den CO-Eliminierungen können hier Ionen auftreten, die durch McLafferty-Umlagerung entstehen (11). Bei Ib entsteht unter Übertragung eines benzylischen Wasserstoffs das Bruch-

Tabelle 1 (a)

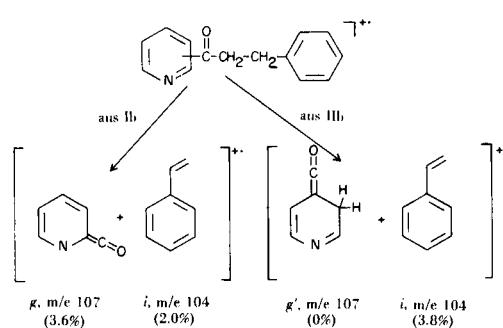
Massenspektren der Ketone Ia bis IIc

m/e	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc
225			8.0			
211		9.7				5.0
210						3.1
197	14.1				1.5	
196	1.4					
183			7.0			2.1
182			2.1			
169	5.6				26.2	
168	1.3				12.4	
167					5.0	
142				1.0		
141				1.3		
134			4.0			
121			13.0			
115				4.0		
107		3.6	1.2			
106	13.0	3.1	2.0	11.4	5.4	3.0
105					9.0	
104		2.0	5.4		3.8	43.0
93			10.0			
92			1.1			
91	12.0	7.7	11.1	15.7	43.8	20.2
79		40.1	13.0		3.1	
78	35.1	10.1	14.8	6.7	5.0	11.9
77					4.1	
65	7.3	4.8	6.3	4.1	3.5	2.9
52	4.1	3.9	2.1	3.0	3.4	2.2
51	6.1	3.3	4.3	5.1	6.0	4.8

(a) Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf $\Sigma_{50} = 100\%$, wobei nur Signale mit einer Intensität größer 1.0% in die Tabelle aufgenommen wurden. Die natürlichen ^{13}C -Anteile wurden korrigiert. Die Elementarzusammensetzungen von Ionen wurden, wenn erforderlich, durch Massenfeinbestimmung ermittelt.

stück g, das seinerseits unter Verlust von Kohlenmonoxid in m/e 79 übergeht. Der H-Transfer verläuft aber auch heterolytisch, so dass der Kohlenwasserstoff C₈H₈ (m/e 104) zum Ladungsträger wird. Im Massenspektrum des 4-substituierten Pyridylketons IIb wird als einziges Umlagerungs-Ion nur m/e 104 registriert (Schema 3).

Schema 3



Die stellungsisomeren Pyridylphenylbutanone Ic und IIc weisen ebenfalls grosse Unterschiede in den Massenspektren auf. Daneben kann bei ihnen qualitativ abgeschätzt werden, welche der möglichen Funktionen (Pyridyl, Carbonyl und Phenyl) den besten H-Acceptor bei der McLafferty-Umlagerung darstellt und wie die Ladungsverteilung aussieht. Bei dem 4-substituierten Pyridinketon IIc beobachtet man nur das Ion *i* (m/e 104 besitzt eine Intensität von 43%!) als Produkt einer Wasserstoffübertragung. Es entsteht formal in der Weise, dass ein benzyllischer Wasserstoff unter Erzeugung von ionisiertem Styrol zur Carbonylfunktion transferiert wird. Ein Ion *j* (m/e 121), das durch Eliminierung von Styrol aus dem Molekülion von IIc entstehen könnte, wird nicht beobachtet. Dieses Fragment entsteht aber leicht aus Ic, indem C_8H_8 bevorzugt -aber nicht ausschliesslich- das Neutralteil bildet. Daneben findet auch hier die schon bei Ib nachgewiesene H-Übertragung auf den Pyridin-Stickstoff statt (*g*). Ferner enthält Ic im Gegensatz zu IIc auch ein schwaches Signal bei m/e 92 (*f*), das direkt aus M^+ entsteht, indem formal ein Wasserstoff von C-2 auf den Phenylring umgelagert wird. Berücksichtigt man die Folgeprodukte der primär erzeugten Umlagerungs-Ionen, dann erhält man für den Anteil der konkurrierenden McLafferty-Produkte aus Ic folgende Reihenfolge: $j > g > i \gg f$.

Das Massenspektrum von Ic enthält ausserdem ein Fragment *t* (m/e 134), das durch Eliminierung eines Benzylradikals direkt aus M^+ entsteht und dem von Djerassi (4f) eine cyclische Struktur zugeschrieben wird. Ein Signal bei m/e 120 (Verlust von $C_6H_5CH_2CH_2\cdot$) wird nicht beobachtet, was damit zusammen hängen kann, dass die Bildungsenthalpie von $C_6H_5CH_2CH_2\cdot$ um ca. 15 kcal·Mol⁻¹ grösser ist als die von $C_6H_5CH_2\cdot$ (6) und somit dieser Reaktionsweg aus energetischen Gründen wenig wahrscheinlich ist. Daüber hinaus kann auch die Produkt-Stabilität der cyclischen Ionen von Bedeutung sein.

Die wichtigsten Ionen in den Massenspektren der 1-Phenyl- ω -(pyridyl)-alkane sind in Schema 4 zusammengestellt (Intensitäten der m/e-Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet). Auch hier können die wichtigsten Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Bildungsweisen zu verschiedenen Klassen zusammengefasst werden: 1) α -Spaltungen; 2) Umlagerungen unter H-Transfer und 3) Cyclisierungsreaktionen. Gemeinsam ist allen sechs Pyridinalkanen, dass die einfache α -Spaltung ausschliesslich in der Weise verläuft, dass $C_7H_7^+$ entsteht. Bruch einer C-C-Bindung unter Ladungserhaltung beim Pyridyl-Ion *n* tritt in keinem Fall mit einer Intensität $> 0.1\%$ auf.

Bei IIIa und IVa läuft als einzige Reaktion die Sequenz $m \rightarrow C_7H_7^+ \rightarrow C_5H_5^+$ ab, die trotz unterschiedlicher Signalintensitäten keine eindeutige Identifizierung dieser Stellung-isomeren mit Hilfe der Massenspektrometrie erlaubt.

Schema 4

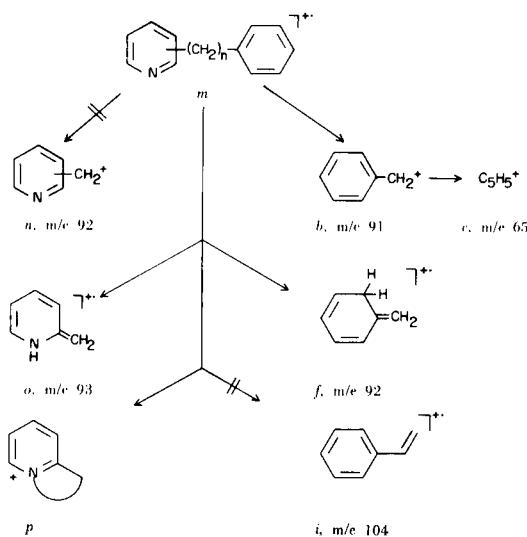


Tabelle 2 (a)

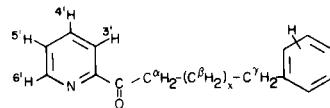
Massenspektren der α -Phenyl- ω -pyridylalkane
IIIa bis IVc

m/e	IIIa	IIIb	IIIc	IVa	IVb	IVc
211				9.0		9.6
197		<0.1			16.0	
183	10.1				7.0	
120			6.3			
107				10.1		12.1
106				15.9		11.0
105					2.0	
93		75.0	25.7		30.1	1.9
92					12.1	8.7
91	70.1	8.1	7.2	69.7	20.0	31.8
79			2.9			3.0
78			2.0			3.2
77	4.0	1.2	1.9	4.0	3.4	4.6
65	11.2	14.2	16.0	16.5	12.2	9.3
51	3.1	1.5	2.4	2.8	3.1	4.0

(a) siehe Fußnote zur Tabelle 1

Auffallend verschiedene Massenspektren liefern die 1-Phenyl-3-pyridylpropane IIIb und IVb. So beträgt bei dem 2-substituierten Pyridin der Anteil von M^+ am Totalionenstrom weniger als 0.1%, während er bei der 4-substituierten Verbindung 16.0% ausmacht. Dieser erhebliche Unterschied könnte damit zusammenhängen, dass bei IIIb in einer sehr schnellen Reaktion -Übertragung eines benzyllischen Wasserstoffs auf den Stickstoff- praktisch alle Molekül-Ionen in weniger als 10^{-6} sec abgebaut werden. Bei IVb kann der entsprechende Prozess nur in der Weise verlaufen, dass als H-Acceptor eine weniger aktivierte C=C-Doppelbindung des Pyridinringes

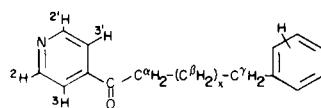
Tabelle 3

H-NMR-Daten der 1-(2-Pyridyl)- ω -phenylalkan-1-one Ia bis Ic

	3'	4'	5'	6'	α	β	γ	H-Ph
Ia	ddd 8.02	ddd 7.77	ddd 7.41	ddd 8.67	s 4.48			m 7.27
Ib	ddd 8.02	ddd 7.76	ddd 7.43	ddd 8.63	t 3.56			m 7.25
Ic	ddd 8.03	ddd 7.76	ddd 7.42	ddd 8.68	t 3.25	tt 2.05	t 2.70	m 7.25

Kopplungskonstanten (in Hz): 3',4' = 8; 3',5' = 2; 3',6' = 1; 4',5' = 8; 4',6' = 2; 5',6' = 4.5.

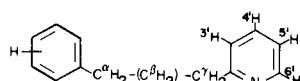
Tabelle 4

H-NMR-Daten der 1-(Pyridyl)- ω -phenylalkan-1-one IIa bis IIc

	2,2'	3,3'	α	β	γ	H-Ph
IIa	dd 8.76	dd 7.74	s 4.28			m 7.25
IIb	dd 8.78	dd 7.69	3.27 (a)		3.12 (a)	m 7.26
IIc	dd 8.76	dd 7.68	t 2.93	tt 2.04	t 2.70	m 7.24

Kopplungskonstanten (in Hz): 2,3 = 2',3' = 5; 2,3' = 2',3 = 1. (a) AA'BB' - System.

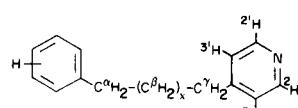
Tabelle 5

H-NMR-Daten der 1-Phenyl- ω -(2-pyridyl)-alkane IIIa bis IIIc

	H-Ph	α	β	γ	3'	4'	5'	6'
IIIa	m 7.21	t 2.61			t 2.81	ddd 7.21	ddd 7.55	ddd 7.10
IIIb	m 7.22	t 2.62	tt 2.10		t 2.80	ddd 7.21	ddd 7.55	ddd 7.08
IIIc	m 7.22	t 2.61	m 1.71		t 2.80	ddd 7.23	ddd 7.54	ddd 7.04

Kopplungskonstanten (in Hz): 3',4' = 7.5; 3',5' = 2; 3',6' = 1; 4',5' = 7.5; 4',6' = 2; 5',6' = 4.5.

Tabelle 6

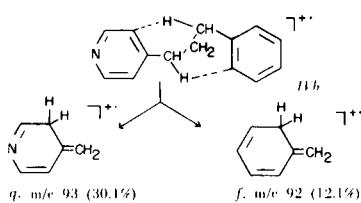
H-NMR-Daten der 1-Phenyl- ω -(4-pyridyl)-alkane IVa bis IVc

	H-Ph	α	β	γ	2,2'	3,3'
IVa	m 7.22		2.26 (a)		2.60 (a)	dd 7.05
IVb	m 7.21	t 2.61		tt 1.97	t 2.59	dd 7.05
IVc	m 7.22	t 2.62	m 1.66		t 2.59	dd 7.05

Kopplungskonstanten (in Hz): 2,3 = 2',3' = 5; 2,3' = 2',3 = 1.5. (a) AA'BB' - System.

auftritt (Ion *q*, Schema 5). Ähnliche Verhältnisse über den Zusammenhang von Molekülionen-Intensität und der Möglichkeit schneller Abbaureaktionen durch Wechselwirkung passender Funktionen sind früher bereits beschrieben worden (12). Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zwischen IIIb und IVb besteht darin, dass bei dem 2-substituierten Pyridin *keine* Umlagerungs-Ionen der Typen *f* und *i* auftreten, während aus IVb ein Fragment *f* mit einer Intensität von 12.1% gebildet wird.

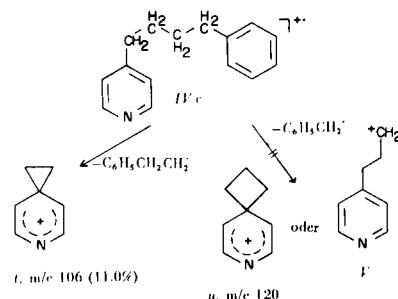
Schema 5



Auch bei dem 1-Phenyl-4-pyridylbutan kann eine Unterscheidung von dem 2-substituierten Pyridin mit Hilfe der Massenspektrometrie leicht erfolgen. Bei IIIc sind beispielsweise Signale der Ionen *f* und *i* nur mit einer Intensität < 0.1% nachweisbar, während bei IVc die Intensität von *f* (m/e 92) immerhin 8.7% beträgt. Darüber hinaus entsteht das Ion *q* hier nur mit 1.9%, während das Strukturisomer *o* aus IIc aufgrund der grösseren Aczeptoreigenschaft der C=N-Doppelbindung (11) mit einer Intensität von 25.7% gebildet wird. Weitere charakteristische Unterschiede betreffen die Genese cyclischer Ionen, die durch Eliminierung von Phenylalkylradikalen aus M^+ entstehen. Wie bereits bei den Ketonen erwähnt, beträgt der Unterschied der Bildungsenthalpien zwischen $C_6H_5CH_2^+$ und $C_6H_5CH_2CH_2^+$ ca. 15 kcal \cdot Mol $^{-1}$ zugunsten des Benzylradikals (6). Die Tatsache, dass aus IIIc sowohl ein *fünf*- (*r*) als auch ein *vier*-gliedriges (*s*) Ion erzeugt werden können, steht zum Teil im deutlichen Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen bei der Untersuchung von 2-Alkylpyridinen. Aus ihnen folgt (4d,f), dass nur die Bildung von *s* (Schema 6) möglich sein sollte, weil diesem Fragment eine grössere Stabilität als *r* zugeschrieben wird. Die vorliegenden Daten stützen diese Vorstellungen nur in der Weise, dass in der Tat *s* trotz

Ausbildung eines energiereicheren Neutralteiles bevorzugt gebildet wird. Sie belegen aber gleichzeitig, dass die Bildung eines fünfgliedrigen Produkt-Ions *r* ebenfalls möglich ist, wenn das Neutralteil die Energiebilanz der konkurrierenden Reaktionen zugunsten IIIc \rightarrow *r* beeinflusst (Schema 6). Vergleicht man die Massenspektren von IIIc und IVc, dann fällt auf, dass im Massenspektrum des 4-substituierten Pyridins m/e 106 ebenfalls vertreten ist, während m/e 120 fehlt. Die Ursache dafür könnte darin liegen, dass m/e 106 eine stabile Spirostruktur *t* besitzt (13), während die Erzeugung einer homologen Spiroverbindung *u* oder eines primären Carbenium-Ions *v* trotz Eliminierung eines Benzylradikals unmöglich ist (Schema

Schema 7



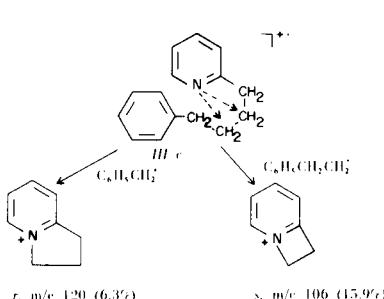
7). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch mit Hilfe der Massenspektrometrie eine eindeutige Unterscheidung und Identifizierung der stellungsisomeren Phenyl-pyridylketone und -alkane möglich ist. Ausgenommen von dieser Verallgemeinerung sind nur die Verbindungen IIIa und IVa, bei denen *nur* einfache α -Spaltungen stattfinden. Dies bedeutet, dass vor allem die Wechselwirkung nichtgebundener Zentren unter Induzierung unterschiedlicher Abbaureaktionen für die Identifizierung der hier untersuchten Verbindungen verantwortlich zu machen ist. Diese Beobachtungen könnten bei der Lösung strukturanalytischer Probleme behilflich sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH 7 der VARIAN MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle 200° C, direkte Probenufuhr (Verdampfungstemperatur 30 bis 60° C). Die Defokussierungsaufnahmen nach Jennings (14) und die Massenfeinbestimmungen (Auflösungsvermögen 10^4 bei 10% Tal-Def.) wurden am MAT 711/Datensystem 100 MS der gleichen Firma unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt (ausgenommen: Emissionsstrom 800 μ A).

Die Synthesen der Ketone Ia bis IIc erfolgten durch Umsetzen der entsprechenden Cyanopyridine mit den jeweiligen Phenylalkylmagnesiumbromiden nach bekannten Verfahren (15). Durch Wolff-Kishner-Reduktion wurden die Ketone in die Alkane IIIa bis IVc überführt. Alle Verbindungen wurden durch Säulen- bzw. Dünnschichtchromatografie gereinigt. Die in den Tabellen 3 bis 6 aufgeführten 1 H-NMR-Daten wurden durch Messungen am

Schema 6



HA 100 bzw. XL 100 der Firma VARIAN erhalten (Lösungsmittel Deuteriochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Skala).

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise aus Mitteln des Forschungsprojektschwerpunktes "Massenspektrometrie" (FPS 5/1) der Technischen Universität Berlin gefördert.
- (2) Als XV. Mitteilung gilt: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Ann. Chem.*, 62 (1975).
- (3) Für eine Literaturübersicht siehe: H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.*, 86, 256 (1974).
- (4a) H. Buzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 566; (b) J. Seibl, "Massenspektrometrie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1970, S. 110; (c) Q. N. Porter und J. Baldas, "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds", Wiley-Interscience, New York, 1971, S. 376, 398; (d) S. D. Sample, D. A. Lightner, O. Buchardt und C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 32, 997 (1967); (e) R. G. Cooks, R. N. McDonald, P. T. Cranor, H. E. Petty und N. L. Wolfe, *ibid.*, 38, 1114 (1973); (f) K. B. Tomer und C. Djerassi, *ibid.*, 38, 4152 (1973) und weitere Literaturzitate dort.
- (5) In einer früheren Arbeit (6) konnten wir z. B. zeigen, dass im Gegensatz zur herkömmlichen Meinung (7) auch die Genese von Cyclopentamethylenbrom-Onium möglich ist, wenn ω -Phenylalkylbromide als Vorläufer dienen.
- (6) H. Schwarz, F. Bohlmann, G. Hillenbrand und G. Altnau, *Org. Mass Spectrom.*, 9, 701 (1974).
- (7) F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, 34, 2 (1962).
- (8) E. V. Brown und M. B. Shambhu, *Org. Mass Spectrom.*, 6, 479 (1972).
- (9) Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion $C_{11}H_9^+$ $\rightarrow C_9H_7^+$ wurden bereits an einer grösseren Zahl von verschiedenen strukturierten Verbindungen durchgeführt (10). Nach den bisher vorliegenden Daten scheinen der Acetylen-Eliminierung komplexe Umlagerungen vorauszugehen, die nicht einfach auf das hier untersuchte System übertragen werden können.
- (10) H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.*, 7, 23, 29, 395 (1974).
- (11) Für eine detaillierte Übersicht zur McLafferty-Umlagerung siehe: D. G. I. Kingston, J. T. Bursey und M. M. Bursey, *Chem. Rev.*, 74, 215 (1974).
- (12) H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.*, 9, 988 (1974) und weitere Literatur dort.
- (13a) R. H. Shapiro und T. F. Jenkins, *ibid.*, 2, 771 (1969); (b) W. J. Richter und W. Vetter, *ibid.*, 2, 781 (1969); (c) J. Diekman, J. B. Thomson und C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 32, 3904 (1967).
- (14) K. R. Jennings, "Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry", R. Bonnett und J. G. Davis (Hrg.), United Trade Press, London, 1967, S. 105.
- (15a) F. B. LaForge, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2477 (1928); (b) I. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, 4, 1479 (1956); (c) C.-C. Chu und P. C. Teague, *J. Org. Chem.*, 23, 1578 (1958).

English Summary.

The electron impact induced fragmentations of twelve pyridine derivatives are discussed. The fragmentation pattern of these compounds is strongly influenced by the number of methylene groups as well as the position of substitution in the pyridine nucleus. By means of mass spectrometry a differentiation between the 2-pyridyl and the 4-pyridyl derivatives is possible and this fact could be important with respect to an analytical identification of the compounds.