

THERMOLYSE VON 1.2.4.5-TETRAMETHYL-HEXAHYDRO-1.2.4.5-TETRAZINEN

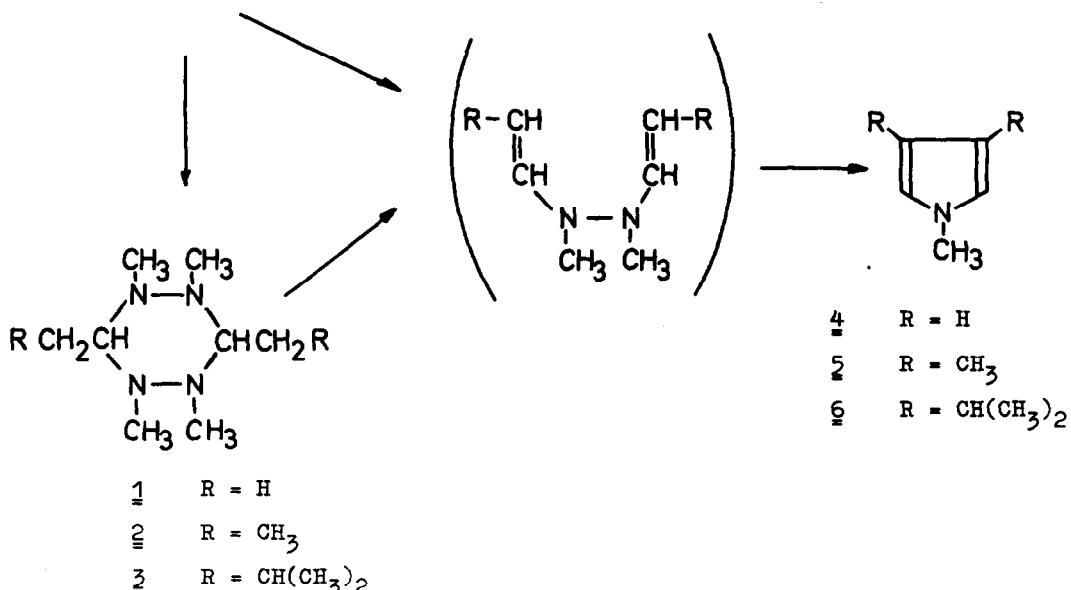
IM MASSENSPEKTROMETER (1)

W. Sucrow, H. Bethke und G. Chondromatidis

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 1 March 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

Aus Aldehyden und 1.2-Dimethyl-hydrazin lassen sich gemäß Formelschema N-Methyl-pyrrole darstellen (2,3). Da mit denselben Ausgangsmaterialien leicht die gut kristallisierenden 1.2.4.5-Tetramethyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazine 1 (4), 2 (5) (Schmp. 62-64°) und 3 (5) (Schmp. 94-96°) erhalten werden, haben wir versucht, diese thermolytisch in N-Methyl-pyrrole umzuwandeln. Während diese Reaktion präparativ nicht ergiebig ist, erscheint uns das Verhalten der Verbindungen im Massenspektrometer mitteilenswert.



Die Massenspektren der unzersetzten Substanzen 1 - 2 sind nur bei Verwendung des Direkteinlaß-Systems unterhalb 90° zu erhalten und weisen dann elektronenstoßinduzierte Fragmentierung auf. Steigert man die Einlaßtemperatur bzw. die Temperatur der Ionenquelle, so verschwinden die Molekülpeaks von 1 - 2 und deren Fragmente völlig, und es treten in gleichem Maße neue Signale bei kleineren Massenzahlen auf, an denen die Molekül- und Fragmentpeaks der durch Thermolyse entstandenen Pyrrole 4 - 6 beherrschenden Anteil haben.

1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diäthyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin 2 z.B. zeigt beim Einschleusen über die "hot-box" (150°) keinen Molekülpeak, dagegen bei m/e 108 den -- abgesehen vom Sekundärfragment m/e 42 -- intensivsten Peak (65%), entstanden durch H-Abspaltung (m*) aus m/e 109 ($C_7H_{11}N$, 40%) sowie eine Spur bei m/e 94 (16%) und steht damit in Einklang mit den Peaks des 1.3.4-Trimethyl-pyrrols 5 (2) (Tab. 1). Die relativen Ionisationspotentiale (gegen Benzol) von m/e 109 aus 2 und 5 stimmen gut überein (Tab. 1). Ferner konnte unter Anwendung der Defokussierungstechnik nach Barber (6) und Jennings (7) ermittelt werden, daß für m/e 109 aus 2 kein Vorläuferion auftritt.

Tab. 1. Signale der N-Methyl-pyrrole und Ionisationspotentiale

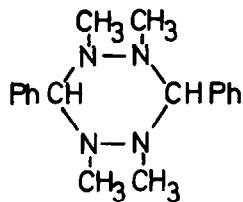
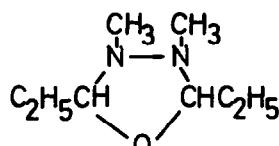
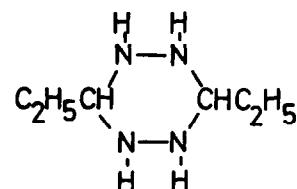
	<u>1</u>	<u>4</u>		<u>2</u>	<u>5</u>
m/e 81	100 %*	100 %	m/e 109	62 %	57 %
80	77 %	79 %	108	100 %*	100 %
53	30 %	28 %	94	25 %	22 %
IP m/e 81	8.4 eV	8.4 eV	IP m/e 109	7.3 eV	7.1 eV

*Basispeak ist zwar m/e 42, aber zum Vergleich mit 4 bzw. 5 wurde auf m/e 81 bzw. 108 bezogen.

Typische Signale anderer Thermolyseprodukte von 2 sind m/e 100 ($C_5H_{12}N_2$, M/2, 64%) und m/e 71 (M/2 - C_2H_5 , 79%, m*). Dagegen ergibt die durch Elektronenstoß bewirkte Fragmentierung von 2 (Direkteinlaß, Ionen-

quellentemp. 40°) M^+ bei m/e 200 (15%) und daraus m/e 141 ($C_8H_{17}N_2$, 34%, m^*) und m/e 101 ($M/2 + 1$, $C_5H_{13}N_2$, 71%, m^*), das durch Abspaltung von $CH_2=NH$ (m^*) m/e 72 ($C_4H_{10}N$, 100%) bildet.

Die Hexahydrotetrazine 1 und 2 verhalten sich vollkommen analog zu 2, insbesondere zeigt das Hexamethyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin 1 bei der Thermolyse die Signale des N-Methyl-pyrrols 4 (Tab.1). Das Diphenyl-hexahydro-tetrazin 2 (5) (Schmp. $117 - 119^\circ$) kann kein En-hydrazin und damit auch kein Pyrrol bilden und zeigt bei der Thermolyse nur ein über $M/2$ laufendes Zerfallsschema. Bei der Elektronenstoß-Fragmentierung von 2 ist $M/2 - 1$ Träger der Positiven Ladung, während $M/2 + 1$, umgekehrt wie bei 1 - 2, als Radikal-Neutralteil abgespalten wird.

289

Das Thermolysespektrum von 3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-1.3.4-oxadiazolidin 8 (8), welches als Nebenprodukt bei der Herstellung von 2 anfällt, ist mit dem von 2 identisch. Dagegen bildet 3.6-Diäthyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin 9 (4,9) unter Thermolysebedingungen nicht das erwartete 3.4-Dimethyl-pyrrol.

Die Massenspektren über das beheizte Einlaßsystem wurden mit dem MS 9 der Firma AEI bei 70 eV Elektronenenergie aufgenommen, die Messungen über den Direkteinlaß erfolgten mit dem MS 9 oder dem CH 7 der Varian-MAT ebenfalls bei 70 eV. Die Bestimmung der Ionisationspotentiale wurde bei $20 \mu\text{A}$ Emission bei gleichen Intensitätsverhältnissen unter Auswertung des linearen Teils der Ionenstromkurve vorgenommen.

- (1) 3. Mitteil. über En-hydrazine; 2. Mitteil.: W.Sucrow und E.Wiese, Chem. Ber. 103, 1767 (1970).
- (2) J.-P.Chapelle,J.Elguero,R.Jacquier und G.Tarrago, Bull.Soc.chim.France 1970, 3147; wir danken Herrn Dr.J.Elguero, Montpellier, für vorzeitige Unterrichtung.
- (3) W.Sucrow und G.Chondromatidis, Chem.Ber. 103, 1759 (1970).
- (4) W.Skorianetz und E.sz.Kováts, Tetrahedron Letters 1966, 5067; Helv. chim.Acta 53, 251 (1970).
- (5) Korrekte Elementaranalysen liegen vor.
- (6) M.Barber und R.Elliott, Proc. 12th Amer.Soc.Test.Mat. E 14 Conf. Montreal 1964.
- (7) K.R.Jennings, Z.Naturforsch. 22a, 454 (1967).
- (8) B.Zwanenburg,W.E.Weening und J.Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 83, 877 (1964).
- (9) T.Kauffmann,G.Ruckelshauß und J.Schulz, Angew.Chem. 75, 1204 (1963); Angew.Chem.internat.Edit. 3, 63 (1964).

Wir danken dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.