

Hans Achenbach, Kurt Wallenfels und Peter Neumann

Massenspektrometrische Strukturfestlegung von Syntheseprodukten, III¹⁾

Massenspektrometrische Strukturbestimmung eines neuen synthetischen Tetracyanopicolins

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 21. Januar 1972)

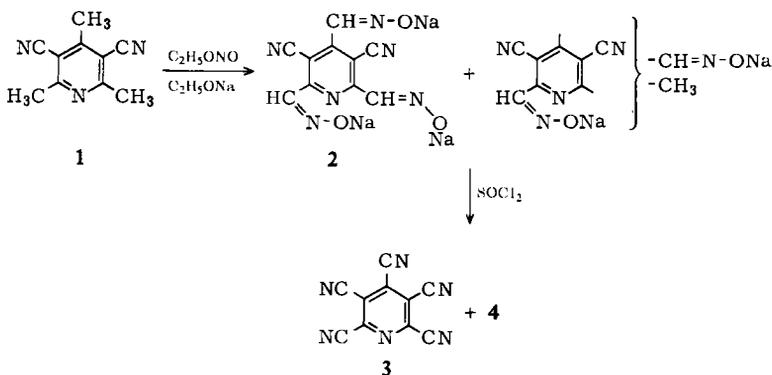
Wenn die Methylgruppen des 3,5-Dicyan-collidins in Cyan-Gruppierungen umgewandelt werden, fällt neben Pentacyanpyridin ein einheitliches Tetracyanopicolin an, dessen Struktur **4a** massenspektrometrisch festgelegt wurde.

Determination of the Structure of a New Synthetic Tetracyanopicolin by Mass Spectrometry

Conversion of the methyl groups of 3,5-dicyanocollidin into cyano groups yields pentacyanopyridine and a homogeneous tetracyanopicoline. The structure of the latter (**4a**) was determined by mass spectrometry.

Im Laufe der Arbeiten zur Synthese polycyan-substituierter Heteroaromaten²⁾ wurde auch Pentacyanpyridin (**3**) aus 3,5-Dicyan-collidin (**1**) in Anlehnung an bekannte Vorschriften³⁾ hergestellt.

Auf diesem Wege werden zunächst die Methylgruppen von **1** mit Äthylnitrit und Natriumäthylat in das Trinatriumsalz **2** des Trioxims übergeführt⁴⁾. Durch anschließende Behandlung mit Thionylchlorid entsteht Pentacyanpyridin (**3**).

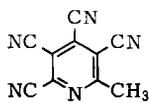


¹⁾ II. Mitteil.: H. Achenbach, K. Klemm und E. Langenscheid, Chem. Ber. 104, 1025 (1971).

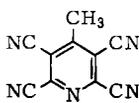
²⁾ K. Wallenfels und P. Neumann, in Vorbereitung.

³⁾ K. Wallenfels und K. Friedrich, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1223.

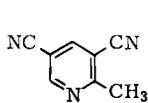
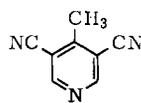
⁴⁾ Farbwerke Hoechst, Dtsch. Reichs-Pat. 107095 (1899), Frdl. 5, 1228 (1901); C. 71, 886 (1900/J); A. Lapworth, J. chem. Soc. [London] 1901, 1274.



4a



4b

5 τ_{CH_3} 7,116 τ_{CH_3} 7,20

Verwendet man zur Oximierung einen 3fachen Überschuß des Oximierungsreagens, so fällt neben **2** stets auch das Dinatriumsalz eines Dioxims an, und man erhält mit Thionylchlorid ein Gemisch aus **3** und einem Tetracyanpicolin (**4**).

Durch Säulenchromatographie kann das Reaktionsgemisch getrennt und es kann außerdem gezeigt werden, daß **4** einheitlich ist⁵⁾.

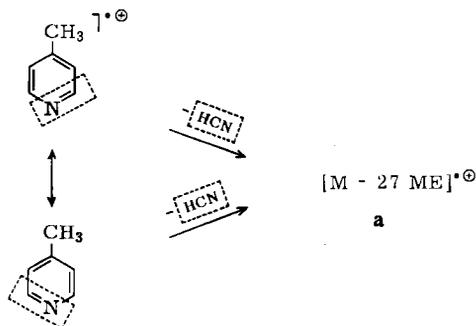
Im Hinblick auf den Syntheseweg müssen für das Tetracyanpicolin **4** die isomeren Formeln **4a** und **b** diskutiert werden.

Das Signal der Methylgruppe im NMR-Spektrum von **4** (τ 6.96, in Nitromethan) ist für eine gesicherte Strukturfestlegung ungeeignet, da man nur einen geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen dem α - (**4a**) und dem γ -Isomeren (**4b**) zu erwarten hat, wie ein Vergleich der NMR-Spektren von **5** und **6** deutlich macht⁶⁾.

Wir haben daher die massenspektrometrische Fragmentierung einiger Polycyanpyridine und -picoline studiert und konnten auf diesem Wege die Struktur des isolierten Tetracyanpicolins eindeutig festlegen.

Das Massenspektrum von Pyridin ist gekennzeichnet durch den bevorzugten Verlust von HCN aus einem sehr stabilen Molekül-Ion⁷⁾. Untersuchungen an deuteriertem Pyridin haben gezeigt, daß an dieser HCN-Eliminierung auch die β - und γ -ständigen Wasserstoffatome beteiligt sind⁸⁾.

In den Massenspektren der drei isomeren Picoline ist die Abspaltung von HCN ebenfalls ein ausgeprägter Fragmentierungsschritt⁹⁾. Wie neuere Arbeiten an markiertem γ -Picolin ergaben, stammt hier aber das Wasserstoffatom des HCN ganz vorwiegend aus der α -Position¹⁰⁾:



5) K. Wallenfels und P. Neumann, unveröffentlichte Untersuchungen.

6) P. Neumann, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1968.

7) American Petroleum Institute, Research Proj. 44, Spectrum 617.

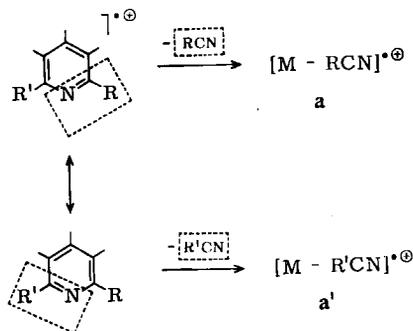
8) D. H. Williams und J. Ronayne, Chem. Commun. 1967, 1129.

9) American Petroleum Institute, Research Proj. 44, Spectrum 1535.

10) R. Necter, N. M. M. Nibbering und Th. J. de Boer, Org. Mass Spectrom. 3, 597 (1970).

Diese Ergebnisse lassen erwarten, daß auch in höher substituierten Pyridinen – vorausgesetzt, die Substituenten bieten keinen Angriffspunkt für weitere MS-Fragmentierungsmechanismen – ein analoges Fragment **a** gebildet wird, wobei aus dem Molekül-Ion das N-Atom zusammen mit einem *o*-ständigen C-Atom und dessen Substituenten verloren geht.

Im Falle von Pyridinen, die in den beiden *o*-Positionen verschiedene Substituenten tragen, gibt es für diesen Prozeß zwei miteinander konkurrierende Fragmentierungsmöglichkeiten:



Anhand der Massenspektren von 3.5-Dicyan- α -picolin (**5**), 3.5-Dicyan- γ -picolin (**6**), 2.6-Dimethyl-3.5-dicyan-pyridin (**7**) und 2.3.5.6-Tetracyan-pyridin (**8**) kann dieser Mechanismus bestätigt werden (Abbild. 1)*).

Im Massenspektrum von **6** beobachtet man das charakteristische Fragment **a** bei *m/e* 116 ($M - \text{HCN}$), während in der isomeren Verbindung **5** aus dem Molekül-Ion sowohl der Verlust von CH_3CN (zu **a**, *m/e* 102) als auch Verlust von HCN (zu **a'**, *m/e* 116) beobachtet werden. Die Entstehung des Ions *m/e* 102 im MS von **5** durch 1.2-Eliminierung der beiden Substituenten in 2- und 3-Stellung kann ausgeschlossen werden, denn die gleichen strukturellen Voraussetzungen sind auch in **6** gegeben, ein entsprechendes Fragment bei *m/e* 102 ist aber in diesem Massenspektrum nicht zu finden.

In den tetrasubstituierten Pyridinen **7** und **8** erscheinen die Schlüsselfragmente **a** erwartungsgemäß bei *m/e* 116 ($M - \text{CH}_3\text{CN}$) bzw. *m/e* 127 ($M - \text{Dicyan}$).

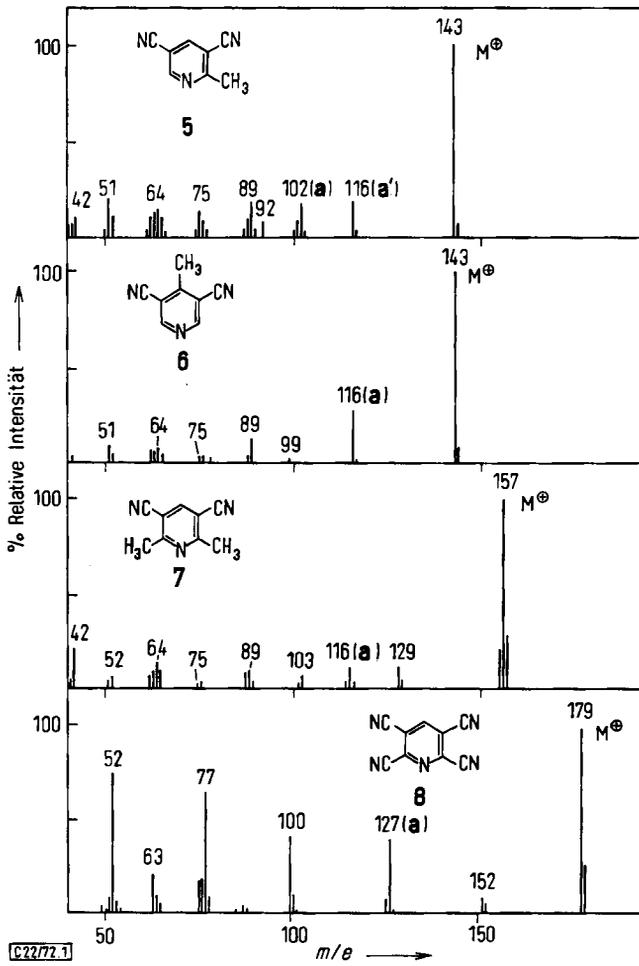
An der Bildung der Ionen *m/e* 129/130 (im MS von **7**) und *m/e* 152/153 (im MS von **8**) müssen kompliziertere Mechanismen beteiligt sein. Der Verlust des energetisch günstigen Neutralteils HCN aus dem Molekül-Ion setzt also nicht unbedingt eine freie *o*-Position voraus.

Bedeutsam ist noch im MS von **8** das intensive Fragment *m/e* 52, das wir als Dicyan-kation formulieren.

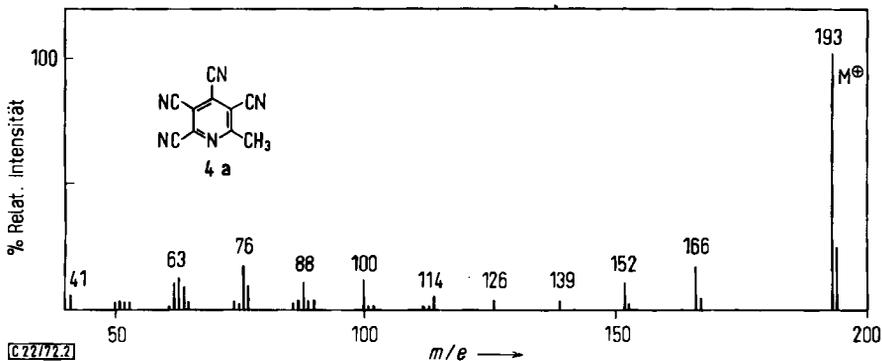
Abbild. 2 zeigt das Massenspektrum des isolierten Tetracyanpicolins **4**.

Im Hinblick auf das oben diskutierte MS-Fragmentierungsverhalten von tri- und tetrasubstituierten Pyridinen muß das Ion *m/e* 152 als Schlüsselfragment **a** angesehen werden; seine Entstehung erfordert die Abspaltung von CH_3CN aus dem Molekül-Ion und somit die α -Picolin-Struktur **4a**.

*) Zur Synthese der Vergleichssubstanzen siehe l. c. 2) und l. c. 6).



Abbild. 1. Massenspektren von 3,5-Dicyan- α -picolin (5), 3,5-Dicyan- γ -picolin (6), 2,6-Dimethyl-3,5-dicyan-pyridin (7) und 2,3,5,6-Tetracyan-pyridin (8)



Abbild. 2. Massenspektrum des isolierten Tetracyanpicolins 4

Im Falle der isomeren Verbindung **4b** sollte das Schlüsselfragment **a** bei m/e 141 (M-Dicyan) erscheinen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit einem CH 4-Massenspektrometer der Firma Varian-MAT aufgenommen. Ionenquelle TO 4; Ionisierungsenergie 70 eV; Einlaßsystem direkt (Ofeneinsatz) bei **4** und **7** bzw. HTE (70°C) bei **5** und **6**.

Die NMR-Spektren erhielten wir mit einem Varian-Kernresonanzspektrometer A 60 A; Lösungsmittel CDCl_3 (soweit nicht angegeben); innerer Standard Tetramethylsilan.

Tetracyan- α -picolin (4a): Eine Suspension von 10 g *3,5-Dicyan-collidin (1)* in 100 ccm Äthanol wird bei 0° mit 40 ccm *Äthylnitrit* versetzt. Unter Rühren tropft man langsam eine Lösung von 10 g *Natrium* in 200 ccm *Äthanol* zu, wobei sich eine zunächst rotbraune, dann tiefbraune Lösung bildet, aus der sich bald ein brauner Niederschlag abscheidet. Nach weiterem Rühren bei Raumtemp. (40 Stdn.) wird der Niederschlag abfiltriert und mit Äthanol und Äther gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach Gefriertrocknung verbleiben 22 g eines hellbraunen Pulvers, das unter Luftabschluß unbegrenzt haltbar ist, sich bei Luftzutritt jedoch unter Feuererscheinungen zersetzen kann.

Zur Suspension von 17 g dieser Substanz in 150 ccm absol. Acetonitril wird unter Rühren bei 0° eine Mischung aus 22 ccm *Thionylchlorid*, 14 ccm *Pyridin* und 40 ccm absol. Acetonitril getropft. Dabei wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes von gelb über orange und rot nach braun. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der hellbraune Niederschlag abfiltriert und mit Acetonitril (absol.) gewaschen. Das Filtrat engt man zusammen mit der Waschflüssigkeit schonend ein, bis ein zähes Öl zurückbleibt, das man unter heftigem Rühren in Eiswasser eingießt. Der entstehende flockige Niederschlag wird sogleich abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Danach wird zweimal mit je 100 ccm kaltem und einmal mit 100 ccm heißem Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte werden auf 30–40 ccm eingeengt und auf einer Säule (Kieselgel; 130 cm lang, 18 mm Querschnitt) mit Benzol chromatographiert. Die anfallenden Eluatfraktionen werden mit Pyren getüpfelt. Ein grüner π -Komplex zeigt die Anwesenheit von Pentacyanpyridin (**3**) an, während Tetracyan- α -picolin unter diesen Bedingungen einen roten Komplex bildet, und das Gemisch der beiden Verbindungen grün-grau erscheint. Die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt und zur Trockne eingeengt. *Tetracyan- α -picolin* wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert (1 g in 1250 ccm ergeben 750 mg kristallines Material); Schmp. 181°.

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_5$ (193.2) Ber. C 62.18 H 1.56 N 36.26 Gef. C 62.17 H 1.65 N 36.38

Über die Synthese der anderen erwähnten polycyan-substituierten Heteroaromaten wird an anderer Stelle berichtet.