

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. BÜCHI & G. LUKAS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5654 (1964).  
 [2] Y. ASAHINA & A. FUJITA, Acta phytochim. Japan *1*, 1 (1922); J. E. MUSKAT, B. C. BECKER & J. S. LOWENSTEIN, J. Amer. chem. Soc. *52*, 326 (1930); CH. GRUNDMANN & E. KORBER, *ibid.* *77*, 2332 (1955).  
 [3] R. M. MORIARTY, C. R. ROMAIN, I. L. KARLE & J. KARLE, J. Amer. chem. Soc. *87*, 3251 (1965).  
 [4] H. M. WALTON, J. org. Chemistry *22*, 315 (1957).  
 [5] H. PLIENINGER & U. LERCH, Liebigs Ann. Chem. *698*, 191 (1966).  
 [5a] H. v. DOBENECK & F. SCHNIERLE, Chem. Ber. *100*, 647 (1967).  
 [6] J. WILD, Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 3492 (1963); U. LOCHER, Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 3611 (1964).  
 [7] W. G. OVEREND, L. M. TURTON & L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. *1950*, 3504.  
 [8] E. BUCHTA & E. SATZINGER, Chem. Ber. *92*, 458 (1959).  
 [9] V. B. PISKOV, Zhur. Obshchei Khim. *30*, 1390 (1960); Chem. Abstr. *55*, 1430g (1961).  
 [10] C. PASCUAL, D. WEGMANN, U. GRAF, R. SCHEFFOLD, P. F. SOMMER & W. SIMON, Helv. *47*, 213 (1964).  
 [11] W. SIMON, Helv. *41*, 1835 (1958).  
 [12] N. HELLSTRÖM, Nature *187*, 146 (1960); Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. *28*, 93 (1962); Chem. Abstr. *58*, 12089b (1963).  
 [13] J. THIEC & J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France *23*, 177 (1956).  
 [14] E. W. GARBISCH & R. SPRECHER, J. Amer. chem. Soc. *88*, 3434 (1966).  
 [15] H. M. WALTON, J. org. Chemistry *22*, 312 (1957).

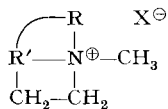
## 80. Die Massenspektren von Vitamin B<sub>1</sub> und von einigen Modellverbindungen

6. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten quartärer Stickstoffverbindungen<sup>1)</sup>

von M. Hesse, N. Bild und H. Schmid

(10. II. 67)

In vorhergehenden Arbeiten (vgl. [1]) haben wir über das massenspektrometrische Verhalten von Ammoniumverbindungen berichtet, die der allgemeinen Formel I genügen. Diese Salze erleiden im Massenspektrometer zwischen ca. 200 und



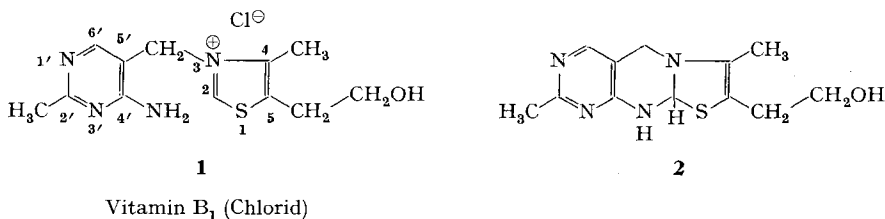
I

350° in Abhängigkeit von ihrer Konstitution und der Natur des Anions thermisch eine Demethylierung unter Bildung der tertiären Norbase (A) und CH<sub>3</sub>X(B), einen HOFMANN'schen Abbau unter Bildung von H<sub>3</sub>C-N $\begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ -CH=CH<sub>2</sub> und HX, oder, seltener, eine Substitution an einem zum Stickstoffatom α-ständigen C-Atom unter

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung, siehe [1].

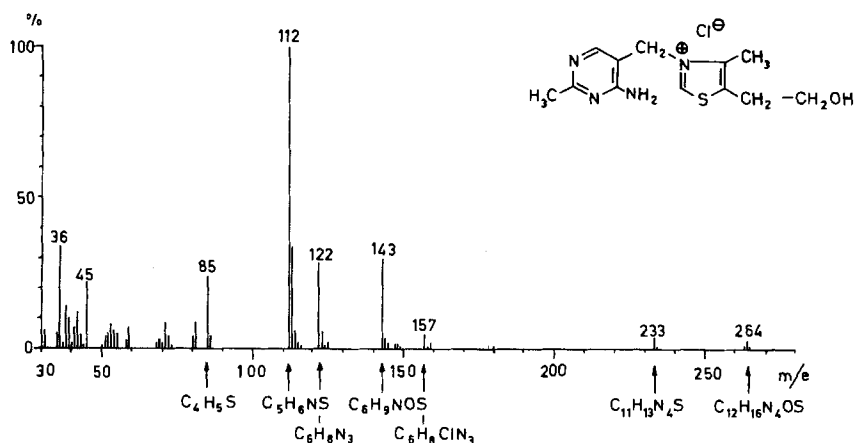
Bildung von  $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ . Letzteres repräsentiert das intramolekulare Gegenstück zum Produkt der Demethylierungs-(Desalkylierungs)-Reaktion.

Tertiärisierung unter Verlust von  $\text{HX}$  ist aber nicht notwendiger Weise mit einem HOFMANN'schen Abbau verknüpft [2]. Eine solche alternative Reaktion wird



beim Vitamin-B<sub>1</sub>-chlorid (Thiamin, Aneurin, **1**) beobachtet. Dieses Salz zerfällt im Massenspektrometer hauptsächlich nach der zuerst genannten Abbaureaktion, wobei 2-Methyl-4-amino-5-chlormethyl-pyrimidin ( $M^+ : m/e$  157 (B)) und 4-Methyl-5 $\beta$ -hydroxyäthyl-thiazol ( $M^+ : m/e$  143 (A)) resultieren (vgl. Tabelle). Daneben tritt im höheren Massenbereich noch ein Pik bei  $m/e$  264 auf, bei dem es sich um das Molekular-Ion der durch Cyclisierung von Vitamin-B<sub>1</sub>-chlorid gefolgt von HCl-Abspaltung entstandenen Base **2** handeln muss: Im Massenspektrum wird nämlich noch ein Pik bei  $m/e$  233 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$ ) beobachtet; ausserdem entsteht **2** durch Alkalibehandlung von **1**, vgl. [3].

Im Massenspektrum von Vitamin-B<sub>1</sub>-chlorid (vgl. Figur) fehlt ein Pik  $m/e$  156, der auf das Eintreten eines vinylogenen HOFMANN'schen Abbaus hinweisen würde. – Vitamin-B<sub>1</sub>-jodid unterscheidet sich massenspektrometrisch nur geringfügig vom Chlorid; auch hier werden Spitzen bei  $m/e$  264 und 233 beobachtet.



Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Vitamin B<sub>1</sub> wurden noch eine Reihe von quartären Verbindungen (**3–8**) studiert, die mit dem Vitamin mehr oder weniger nahe verwandt sind. Alle diese Stoffe zerfallen thermisch im Massenspektro-

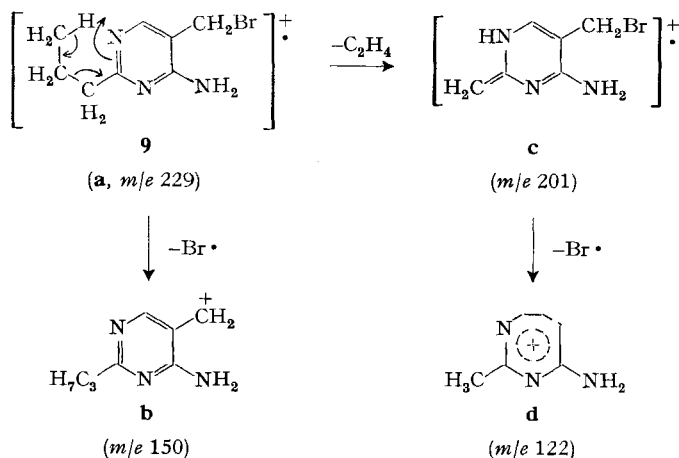
Tabelle 1. Wichtigste Pike in den Massenspektren von Vitamin-B<sub>1</sub>-chlorid und einigen Modellverbindungen. Angaben in m/e (%).

Verbindung	Formel Nr.	Formel-gewicht <sup>a)</sup>	Pike von A	Pike von B	zusätzliche Pike von 2
	1	300	143 (30) 113 (34) 112 (100)	157 (5) 122 (29) 45 (22) 85 (24)	264 (3) 233 (4)
	3	313	143 (35) 113 (27) 112 (70)	170 (9) 91 (100) 45 (31) 85 (19)	
	4	285	143 (45) 113 (35) 112 (100)	142 (89) 45 (18) 85 (22)	
	5	279	122 <sup>b)</sup> (95) 106 (21)	157 (14) 122 <sup>b)</sup> (5)	
	6	261	104 (100) 81 (28) 77 (18)	157 (21) 122 (67)	
	7	266	109 (100) 108 (80) 91 (19)	157 (4) 122 (14) 80 (71)	
	8	326	97 (100) 82 (91) 54 (79)	229 (5) 214 (6) 43 (98)	150 (29) 122 (90) 122 (43)

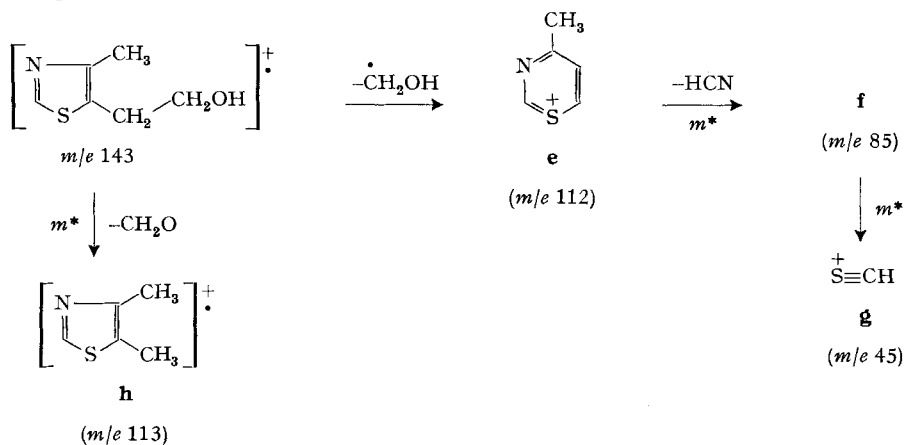
<sup>a)</sup> Die angegebenen Gewichte sind abgerundet und beziehen sich auf <sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>32</sup>S, <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>127</sup>J.

<sup>b)</sup> Durch Hochauflösung konnte gezeigt werden, dass der Pik bei m/e 122 (5) ein Dublett darstellt, von dem ca. 95% C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O und ca. 5% C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub> entsprechen.

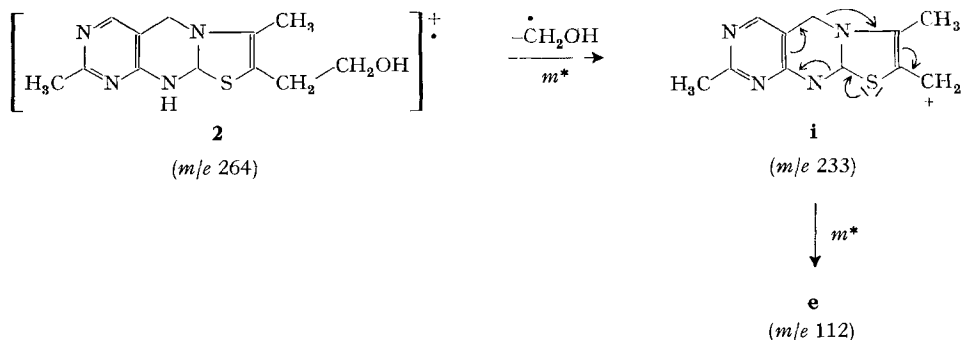
meter nach der Desalkylierungsreaktion (vg. Tab. 1). Die Pike, die dem halogenhaltigen Ion B entsprechen, sind durch Isotopenpike (Cl, Br) oder durch den Massendefekt (Br, J) deutlich von CHNS-Spitzen unterschieden. In der Tabelle sind die wichtigsten Pike der Massenspektren der Verbindungen 1–8 angegeben. Die Alkylhalogenide B zeigen – mit Ausnahme des 2-*n*-Propyl-4-amino-5-brommethylpyrimidins (9) – eine geringe Tendenz zur Fragmentierung: Sie erleiden im wesentlichen nur die Abspaltung von X. Das Molekular-Ion a von 9 spaltet neben Br (*m/e* 150) noch Methyl (*m/e* 214), Äthylen (b, *m/e* 201) und Äthylen und Brom (c, *m/e* 122) ab, vgl. [4] S. 255, [5], S. 184.



Zu den Massenspektren der Teile A sei noch folgendes angeführt. Die Verbindungen 1, 3 und 4 liefern A als 4-Methyl-5-β-hydroxyäthyl-thiazol dessen Molekular-Ion wie folgt zerfällt:



Das Fragmention e entsteht aus dem Cyclisierungsprodukt 2 des Vitamin-B<sub>1</sub>-chlorids, wie das Auftreten einer metastabilen Spitze (*m*<sup>\*</sup> 205,6) anzeigt:



Diese Übergänge stützen sehr gut die Formel **2**.

Die Spaltstücke A aus **5**, **6** und **7** stellen Pyridinderivate dar, die sich wie die entsprechenden benzoiden Verbindungen fragmentieren, vgl. [4] [5].

Wir danken Herrn Dr. O. ISLER (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel) sehr für die Überlassung der Modellsubstanzen **3–8** und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – Alle Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH4-Massenspektrometer (Direkteinlass) bei 70 eV (ausgerüstet mit einer TO4-Ionenquelle und einem SEV) aufgenommen. Die Hochauflösungen wurden mit einem A.E.I.-Gerät Typ MS9 erhalten. Alle Proben waren kristallin; sie wurden in dieser Form zur Untersuchung gebracht. Massen und Summenformeln siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. *Verzeichnis der durch hochauflösende Massenspektrometrie erhaltenen Summenformeln*

Substanz	Masse gef.	Summenformel
Vitamin B <sub>1</sub> (Chlorid) ( <b>1</b> )	264,1035 ± 0,0013	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS
	233,0867 ± 0,0012	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S
	157,0406 ± 0,0008	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub>
	143,0403 ± 0,0008	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NOS
	122,0714 ± 0,0006	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>
	113,0293 ± 0,0006	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS
	112,0220 ± 0,0006	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> NS
Verbindung <b>5</b>	85,0116 ± 0,0005	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> S
	122,0474 ± 0,0006	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ca. 95%
	122,0715 ± 0,0012	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> ca. 5%

#### SUMMARY

Vitamin B<sub>1</sub>, in chloride (**1**) or iodide form, decomposes thermally in the mass spectrometer mainly into 2-methyl-4-amino-5-chloromethyl(iodomethyl)-pyrimidine and 4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiazole, and partly, by loss of HCl (HI) under cyclisation, into the base **2**. The mass spectrum exhibits peaks due to these products and their fragments. The mass spectra of some model compounds are discussed.

Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

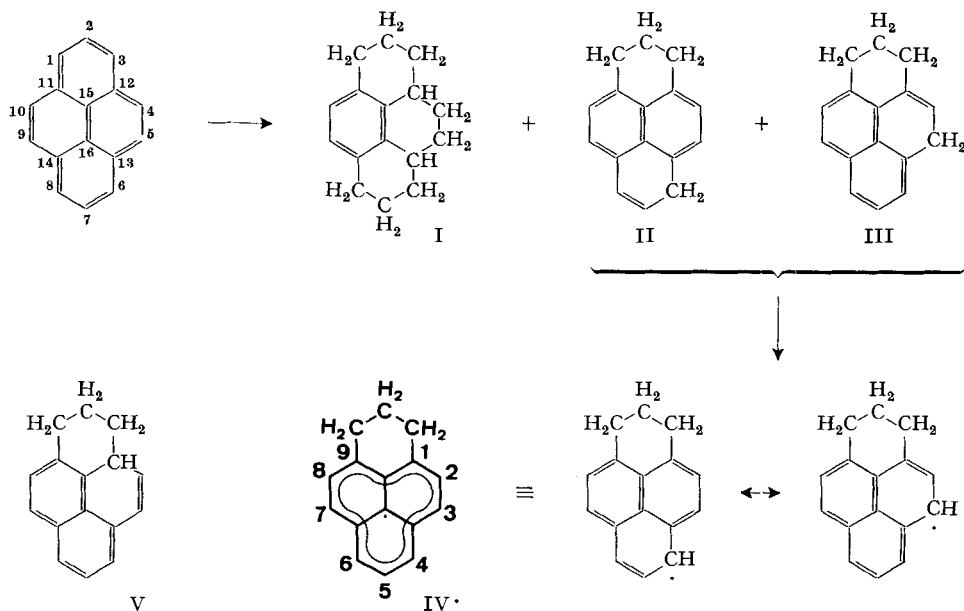
- [1] M. HESSE, *Helv. 50*, 42 (1967).  
 [2] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv. 48*, 674 (1965).  
 [3] A. F. WAGNER & F. FOLKERS, «*Vitamins and Coenzymes*», Interscience Publishers, New York 1964.  
 [4] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «*Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*», Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.  
 [5] K. BIEMANN, «*Mass Spectrometry*», McGraw-Hill, New York 1962.

81. Das ESR.-Spektrum der 1,2,3-Trihydroropyrenyls<sup>1)</sup>

von F. Gerson<sup>2)</sup>, E. Heilbronner<sup>2)</sup>, H. A. Reddoch<sup>3)</sup>, D. H. Paskovich<sup>4)</sup>  
 und N. C. Das<sup>4)</sup>

(10. II. 67)

Bei der Reduktion des Pyrens [1] [2] wurden die beiden isomeren Tetrahydroderivate II und III erhalten, die durch Luftoxydation ein stabiles, neutrales Radikal, das 1,2,3-Trihydroropyrenyl ( $\equiv$  1,9-Trimethylenphenalenyl; IV') liefern.



<sup>1)</sup> Vorgetragen an der Konferenz «*Chemical Aspects of Electron Spin Resonance*» in Cardiff, Wales, Juli 1966.

<sup>2)</sup> Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>3)</sup> Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa 2, Canada.

<sup>4)</sup> Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa 2, Canada.