

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).

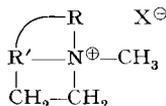
80. Die Massenspektren von Vitamin B₁ und von einigen Modellverbindungen

6. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten quartärer Stickstoffverbindungen¹⁾

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



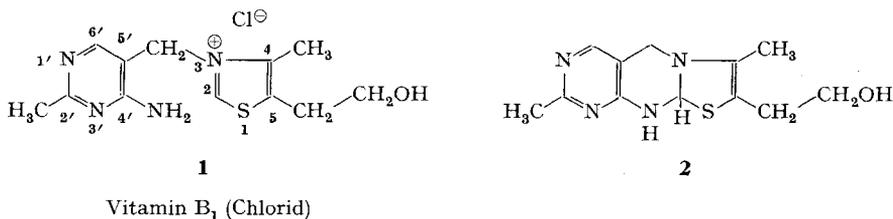
I

350° in Abhängigkeit von ihrer Konstitution und der Natur des Anions thermisch eine Demethylierung unter Bildung der tertiären Norbase (A) und CH₃X(B), einen HOFMANN'schen Abbau unter Bildung von H₃C-N< $\begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ CH=CH₂ und HX, oder, seltener, eine Substitution an einem zum Stickstoffatom α-ständigen C-Atom unter

¹⁾ 5. Mitteilung, siehe [1].

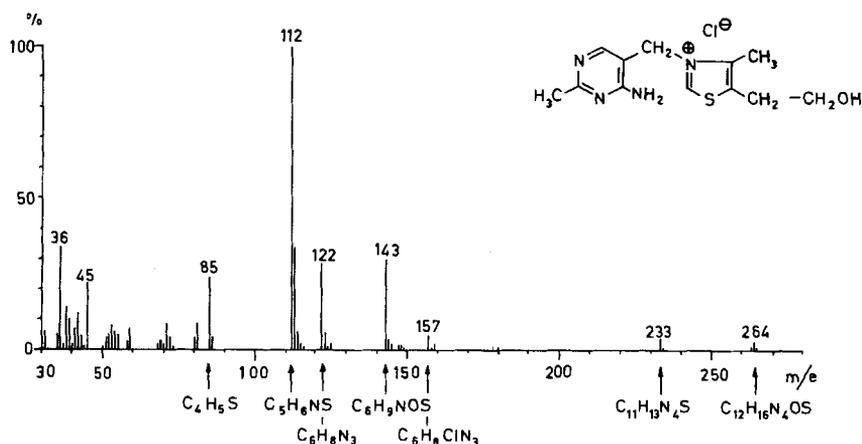
Bildung von $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$. Letzteres repräsentiert das intramolekulare Gegenstück zum Produkt der Demethylierungs-(Desalkylierungs)-Reaktion.

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



beim Vitamin-B₁-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 β -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-B₁-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-B₁-chlorid (vgl. Figur) fehlt ein Pik m/e 156, der auf das Eintreten eines vinylogenen HOFMANN'schen Abbaus hinweisen würde. – Vitamin-B₁-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 B₁ 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-

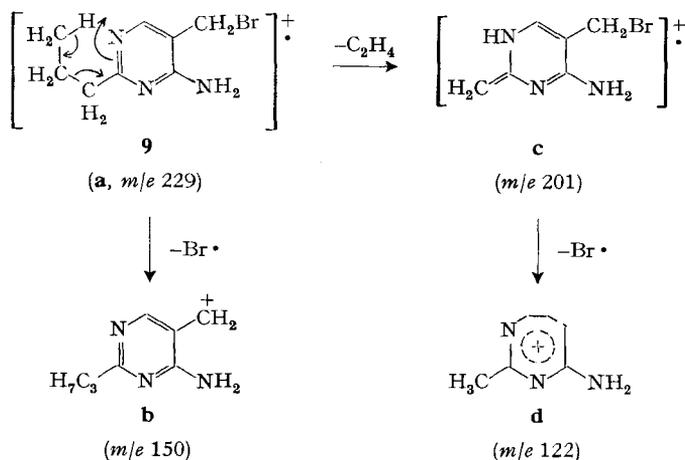
Tabelle 1. Wichtigste Pike in den Massenspektren von Vitamin-B₁-chlorid und einigen Modellverbindungen. Angaben in m/e (%).

Verbindung	Formel Nr.	Formel-gewicht ^{a)}	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 (18), 85 (22), 45 (18)	
	5	279	122 ^{b)} (95), 106 (21)	157 (14), 122 ^{b)} (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), 80 (71)	
	8	326	97 (100), 82 (91), 54 (79)	229 (5), 214 (6), 201 (29), 150 (90)	122 (43), 122 (43)

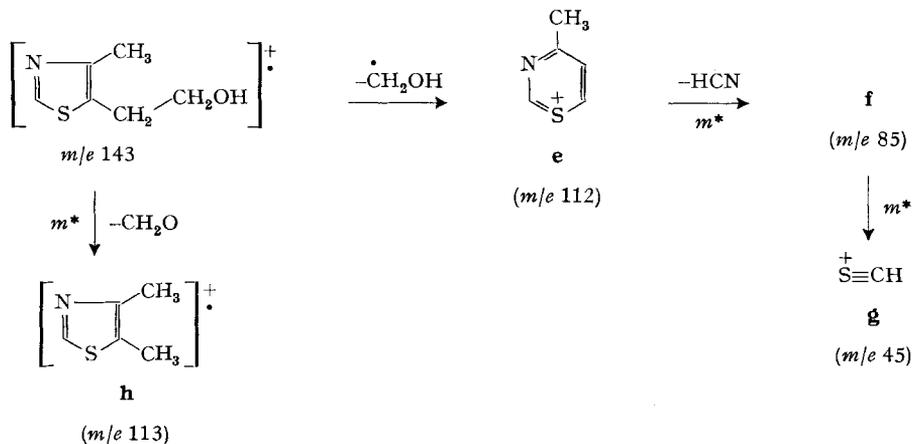
^{a)} Die angegebenen Gewichte sind abgerundet und beziehen sich auf ¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ³²S, ³⁵Cl, ⁷⁹Br, ¹²⁷I.

^{b)} Durch Hochauflösung konnte gezeigt werden, dass der Pik bei m/e 122 (5) ein Dublett darstellt, von dem ca. 95% C₆H₈N₂O und ca. 5% C₈H₈N₃ entsprechen.

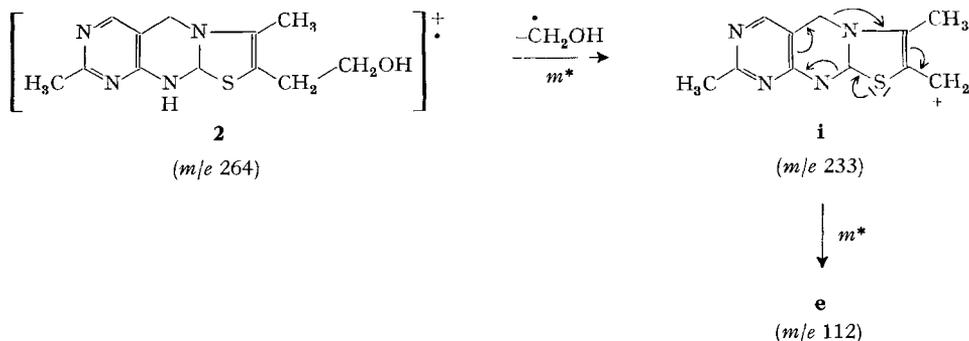
meter nach der Desalkylierungsreaktion (vg. Tab. 1). Die Pike, die dem halogenhaltigen Ion B entsprechen, sind durch Isotopenpike (Cl, Br) oder durch den Massendefekt (Br, J) deutlich von CHNS-Spitzen unterschieden. In der Tabelle sind die wichtigsten Pike der Massenspektren der Verbindungen 1–8 angegeben. 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-B₁-chlorids, wie das Auftreten einer metastabilen Spitze (*m** 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 ₁ (Chlorid) (1)	264,1035 ± 0,0013	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ OS
	233,0867 ± 0,0012	C ₁₁ H ₁₃ N ₄ S
	157,0406 ± 0,0008	C ₉ H ₈ ClN ₃
	143,0403 ± 0,0008	C ₈ H ₉ NOS
	122,0714 ± 0,0006	C ₈ H ₈ N ₃
	113,0293 ± 0,0006	C ₆ H ₇ NS
	112,0220 ± 0,0006	C ₅ H ₆ NS
Verbindung 5	85,0116 ± 0,0005	C ₄ H ₅ S
	122,0474 ± 0,0006	C ₆ H ₆ N ₂ O ca. 95%
	122,0715 ± 0,0012	C ₆ H ₈ N ₃ ca. 5%

SUMMARY

Vitamin B₁, 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

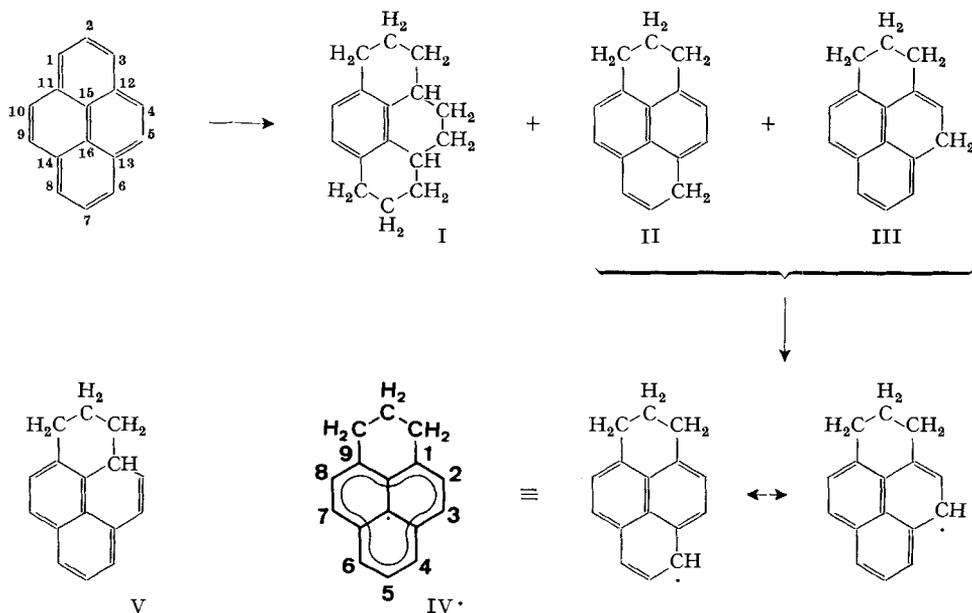
- [1] M. HESSE, *Helv.* 50, 42 (1967).
 [2] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv.* 48, 674 (1965).
 [3] A. F. WAGNER & F. FOLKERS, «*Vitamins and Coenzymes*», Interscience Publishers, New York 1964.
 [4] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «*Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*»,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

81. Das ESR.-Spektrum der 1,2,3-Trihydropyrenyls¹⁾

von F. Gerson²⁾, E. Heilbronner²⁾, H. A. Reddoch³⁾, D. H. Paskovich⁴⁾
 und N. C. Das⁴⁾

(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-Trihydropyrenyl (\equiv 1,9-Trimethylenphenalenyl; IV') liefern.



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

²⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

³⁾ Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa 2, Canada.

⁴⁾ Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa 2, Canada.