

Anwendung der Massenspektrometrie zur Untersuchung von Arzneimitteln, 1. Mitt.:

Sulfonamide

Von

G. Spiteller und R. Kaschnitz

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 1. August 1963)

Sulfonamide geben sehr charakteristische Massenspektren, in denen die für das Sulfanilamid typischen Schlüssel-Bruchstücke überwiegen. Sulfonamide, die am N-1 stark elektrophile Substituenten tragen und dadurch an dieser Stelle des Moleküls eine partielle positive Ladung besitzen, zerbrechen bevorzugt unter Eliminierung des stabilen SO_2 -Moleküls.

Wie schon wiederholt festgestellt wurde^{1, 2} ist die Massenspektrometrie besonders zur Strukturuntersuchung von Verbindungen, die verschieden starke Bindungen enthalten, geeignet. In diesem Fall sind nämlich aus energetischen Gründen bestimmte Spaltrichtungen besonders bevorzugt, so daß oft nur wenige charakteristische Bruchstücke entstehen, aus denen wichtige Schlüsse auf die Konstitution des untersuchten Moleküls gezogen werden können. So geben Verbindungen, die Heteroatome oder aromatische Ringe enthalten, wie z. B. Alkaloide, meist sehr einfache Spektren. Zu dieser Art von Verbindungen gehören aber auch viele pharmazeutisch interessante Substanzen.

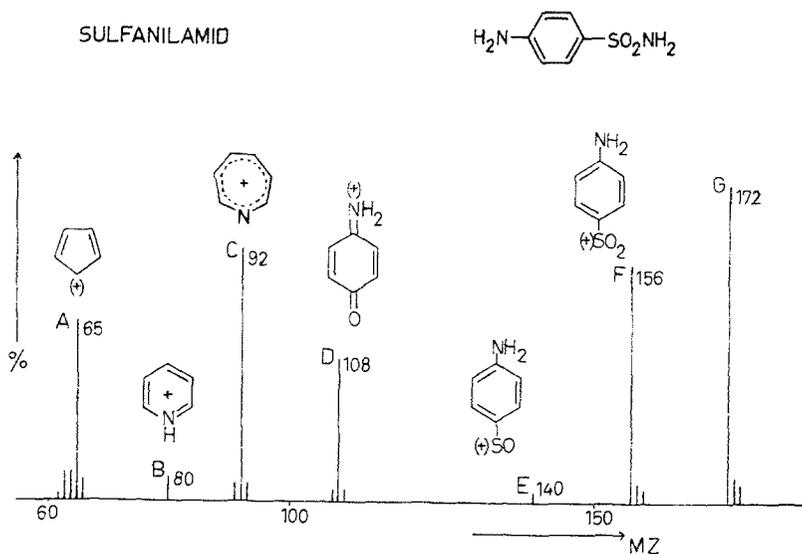
Im Gegensatz zur Naturstoffchemie, in der die Massenspektrometrie als analytische Methode bereits vielfach angewandt wird, spielte sie bisher bei der Untersuchung synthetischer Produkte praktisch keine Rolle. Doch gerade synthetische Arzneimittel enthalten oft Stickstoffatome und heterocyclische Ringe, also jene Strukturelemente, die die Voraussetzung für die Bildung charakteristischer Schlüssel-Bruchstücke sind.

¹ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Mh. Chem.* **93**, 632 (1962).

² G. Spiteller, *Chem. Weekbl.* **59**, 205 (1963).

Allerdings sind die Zusammenhänge zwischen Struktur und Massenspektrum in den meisten Fällen erst durch Aufnahme von Vergleichsspektren zu erarbeiten. In dieser und den folgenden Mitteilungen sollen dafür Beiträge geliefert werden.

Da Sulfonamide sehr schwer flüchtig sind, bedarf es zu ihrer Untersuchung spezieller Einföhrmethoden³. Die Grundlage zur Auswertung der Massenspektren von Sulfonamiden bildet die Kenntnis des Spektrums von Sulfanilamid (I, Abb. 1). Die für diese Verbindung ty-



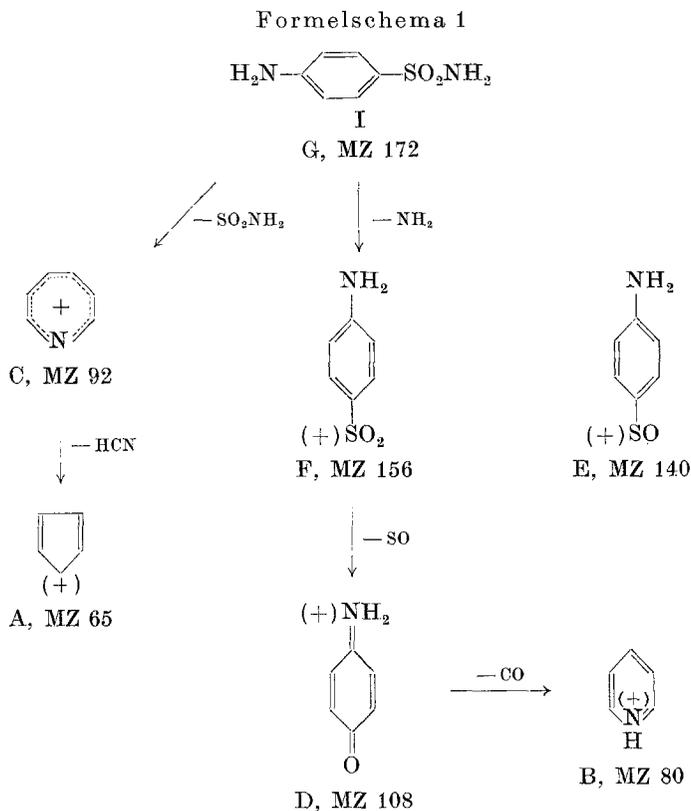
pischen Schlüssel-Bruchstücke werden auch bei allen anderen von uns untersuchten, am N-1 substituierten Sulfonamiden gebildet, und in ihren Spektren treten auch die gleichen, für die einzelnen Zerfallsprozesse charakteristischen metastabilen Spitzen auf. Diese Schlüssel-Bruchstücke sind ein Hinweis für das Vorliegen eines Sulfonamids in der betreffenden Probe.

Im folgenden soll daher der Zerfallsweg des Sulfanilamidmoleküls diskutiert werden (siehe Formelschema 1). Die Stabilität der Verbindung zeigt sich an der hohen Molgewichtsspitze bei Massenzahl (MZ) 172, die an Intensität alle Bruchstück-Spitzen übertrifft. Das Vorhandensein eines Schwefelatoms ist an der charakteristischen $M + 2$ -Spitze, die durch das Schwefelisotop ³⁴S bedingt wird, deutlich erkennbar.

Aus dem Molekularion (G) wird durch Verlust eines Neutralteilchens von 16 Masseneinheiten (ME) das Fragment F, MZ 156, gebildet. Die-

³ G. Spittler und M. Spittler-Friedmann, *Mh. Chem.* **94**, 742 (1963).

sem Übergang entspricht die metastabile Spitze bei der MZ 141,5. Da der Verlust eines Sauerstoffatoms oder der kerngebundenen NH_2 -Gruppe (diese werden im allgemeinen in Form von HCN eliminiert⁴) äußerst unwahrscheinlich ist, muß angenommen werden, daß dieses Bruchstück durch Abspaltung von NH_2 aus der Amidgruppe entsteht. Dafür spricht insbesondere auch die weitere Bruchstückbildung: Durch Eliminierung eines Teil-



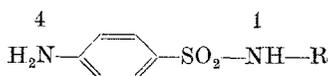
chens von 48 ME kann aus dem Ion F, wie eine metastabile Spitze bei der MZ 74,8 zeigt, ein Fragment der MZ 108 gebildet werden. Da ein solcher Übergang nur mit dem Verlust eines Mols SO vereinbar ist, kann diesem Bruchstück die Struktur D zugeschrieben werden. Das gleiche Spaltstück wurde auch als massenspektrometrisches Abbauprodukt des p-Anisidins und p-Aminophenols⁵ aufgefunden. In weiterer Analogie zu dem Zerfall dieser Verbindungen wird eine Spitze bei MZ 80 beob-

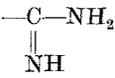
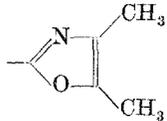
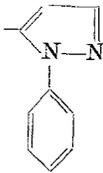
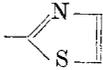
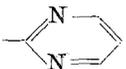
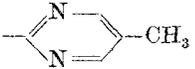
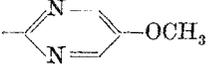
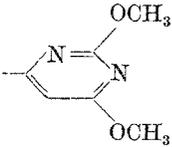
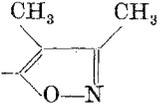
⁴ J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).

⁵ G. Spitteller und M. Spitteller-Friedmann, Mh. Chem. **93**, 1395 (1962).

achtet. Dieses Teilchen entsteht durch Eliminierung eines Mols CO aus Ion D und dürfte die stabile Struktur eines Pyridiniumkations (B) besitzen.

Für das Ion der MZ 140 nehmen wir die Struktur E an. Eine hohe Spitze bei MZ 92 kann einem Bruchstück C (Azatropyliumkation, C_6H_6N) zugeordnet werden. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Ion durch Abspaltung der SO_2NH_2 -Gruppe direkt aus dem Molekularion entsteht. Eine metastabile Spitze bei MZ 46 zeigt, daß das Fragment C unter Bildung des Bruchstücks A mit der MZ 65 (Cyclopentadienylkation) ein Mol HCN abspaltet.



		R		R
Sulfanilamid	I	—H		
Cetazin	II	—COCH ₃		
Nadisan	III	—CONH(CH ₂) ₃ CH ₃		
Sulfaguanidin	IV			
Sulfuno	V			
Orisul	VI			
Sulfathiazol	VII			
Sulfadiazin	VIII			
Pallidin	IX			
Kiron	X			
Madribon	XI			
Gantrisin	XII			

Ein einfaches Derivat des Sulfanilamids ist seine N-1-Acetylverbindung, das Cetazin (II, Abb. 2). Sein Molekularion zerfällt in der von N-Acetylverbindungen zu erwartenden Weise unter Abspaltung von Keten⁶. Dadurch entsteht das Molekularion des Sulfanilamids, so daß das Spektrum des Cetazins dem des Sulfanilamids im wesentlichen gleicht. Eine Ausnahme bildet eine zusätzliche hohe Spitze bei der MZ 109 (wahrscheinlich ein Bruchstück mit der Struktur des p-Aminophenols).

⁶ G. Spiteller, Mh. Chem. **92**, 1142 (1961).

Diese Spitze tritt, ebenfalls sehr stark ausgeprägt, auch im Massenspektrum des Nadisans (III, Abb. 3), auf. Die Verbindung liefert die

CETAZIN

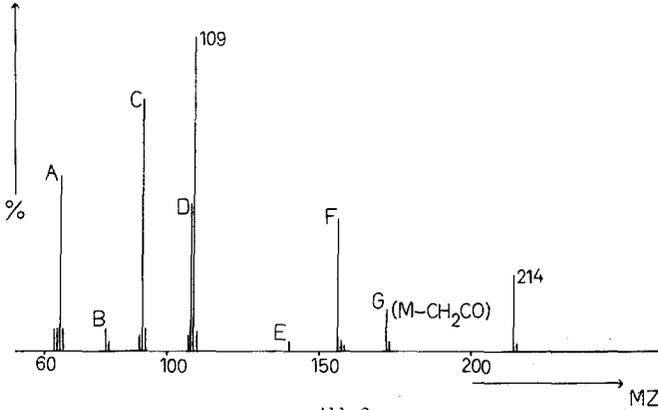
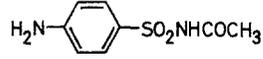


Abb. 2

NADISAN

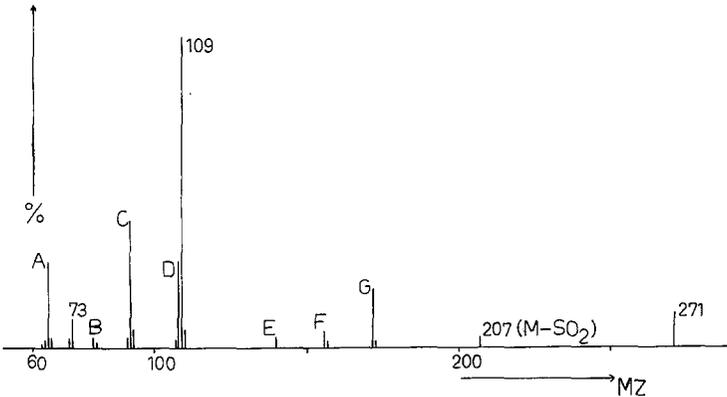
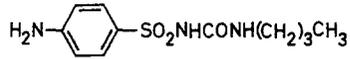
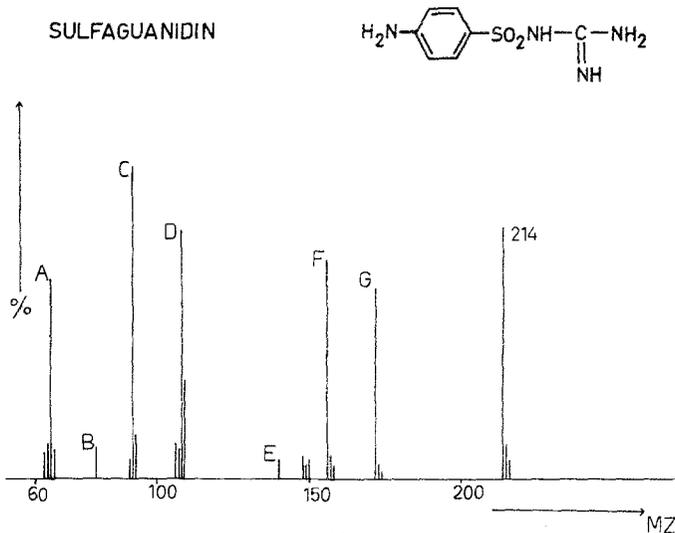


Abb. 3

Schlüssel-Bruchstücke des Sulfanilamids A—G. Das Bruchstück G (MZ 172), das Molekularion des Sulfanilamids, wird durch Eliminierung des stabilen Neutralteilchens *n*-Butyloxycyanat aus dem Molekularion gebildet.

In der für N-substituierte Amide typischen Weise⁷ entsteht ein Ion der MZ 73, dem die Struktur des *n*-Butylamins zugeschrieben werden kann. Durch dessen weiteren Zerfall wird ein Ion der MZ 30 ($\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$) gebildet, das für Amine charakteristisch ist*,⁸.

Im Massenspektrum des Nadisans wird eine für viele am N-1 substituierte Sulfonamide typische Spitze bei M—64 (MZ 207) beobachtet. Eine diesem Übergang entsprechende metastabile Spitze liegt bei MZ 159 (berechnet 158,5). Wir deuten diesen Vorgang als Abspaltung von SO_2



aus dem Molekularion. Eine SO_2 -Eliminierung durch chemische Mittel (Einwirkung von Basen) tritt bei Sulfonamiden ein, die in der p-Stellung zur SO_2NH -Gruppe eine Nitrogruppe tragen⁹.

Die Aufnahme des Massenspektrums von Sulfaguanidin (IV, Abb. 4) erfordert besondere Vorsichtsmaßnahmen, da die Substanz äußerst schwer flüchtig ist und zu thermischer Zersetzung neigt. Wir finden eine gut ausgeprägte Molgewichtsspitze und als Hauptbruchstücke die Sulfanilamidspitzen A—G. Das Bruchstück G entsteht aus dem Molekularion durch Abspaltung von Cyanamid (42 ME). Eliminierung der stabilen Cyanamidmolekel wird auch in den Massenspektren von Purinen¹ und Pteridinen gefunden. Bei der Auswertung des Spektrums ist hier

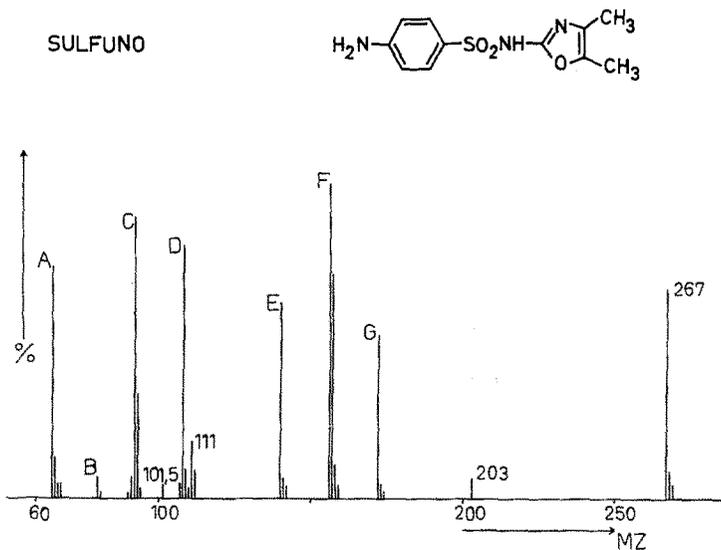
* Da die Spektren nicht in diesem Massenbereich vermessen wurden, ist diese Spitze nicht in Abb. 3 eingezeichnet.

⁷ J. A. Gilpin, *Analyt. Chem.* **31**, 935 (1959).

⁸ R. S. Gohlke und F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **34**, 1281 (1961).

⁹ F. Mietzsch und R. Behnisch, „Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfonverbindungen“, Verlag Chemie, Weinheim (1955) Seite 94f.

auch kleineren Spitzen (1—10%) Beachtung zu schenken. Eine Spitze bei der MZ 150 entspricht der Abspaltung von SO_2 aus dem Molekularion. Sie wird von zwei weiteren Spitzen der MZ 148/149 begleitet. Die Abspaltung von 65 ME aus dem Muttermolekül tritt bei den später zu besprechenden Verbindungen stärker hervor und wird dort näher diskutiert. Aus dem Ion der MZ 150, dem die Struktur eines 4-Guanidinoanilins zukommt, wird nun, wie eine metastabile Spitze bei der MZ 78 (berechnet 77,8) zeigt, ebenfalls Cyanamid abgespalten, und



es entsteht ein Ion der MZ 108. Dieses Ion erscheint bei derselben Massenzahl wie Bruchstück D der Sulfanilamidreihe. Zwei begleitende Spitzen der MZ 106/107 entsprechen dem Verlust von Cyanamid aus den Bruchstücken der MZ 148/149.

Als erstes Sulfonamid mit einem heterocyclischen Substituenten R soll Sulfuno (V, Abb. 5) besprochen werden. Sein Spektrum enthält wieder die Sulfanilamidspitzen A—G. Eine charakteristische Spitze liegt bei $M=64$. Ihr entspricht ein doppelt positiv geladenes Ion, das bei MZ 101,5 registriert wird. Der Heterocyclus zeigt sich an einem Spitzendublett bei den MZ 111/112, die dem Ion RNH^+ und dem heterocyclischen Amin-Kation RNH_2^+ (entstanden durch Wasserstoffwanderung) zuzuordnen sind. Die Spitze bei MZ 157 kann wegen ihrer hohen Intensität nicht als Isotopenspitze des Bruchstücks F gedeutet werden, wir nehmen an, daß dieses Ion die Struktur der entsprechenden Sulfinsäure besitzt.

Das Spektrum des Orisuls (VI, Abb. 6) zeigt neben den Sulfanilamidspitzen stark ausgeprägte Bruchstücke, die aus dem aromatischen Teil, RNH-, des Moleküls stammen. Ein Triplett der MZ 157/158/159 entspricht der Bruttoformel nach den Ionen RN⁺, RNH⁺ und RNH₂⁺. Diese Bruchstücke beweisen drei aufeinanderfolgende Eliminierungen von HCN:

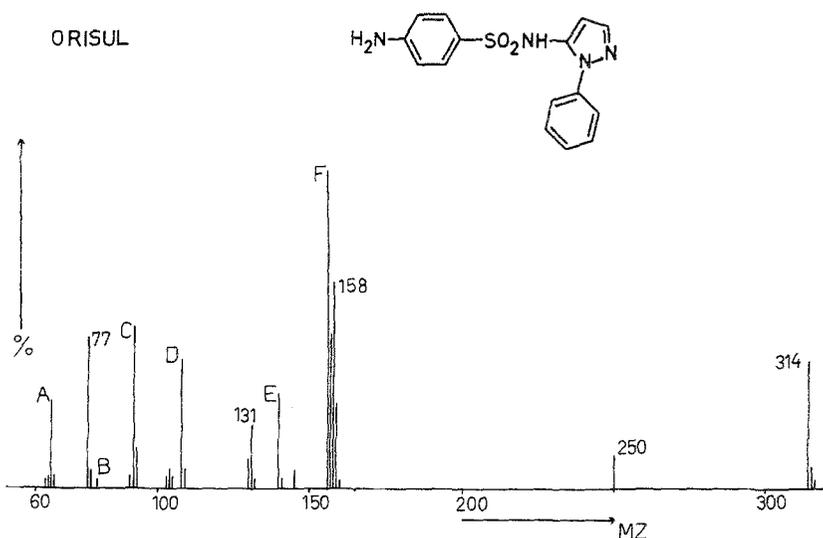
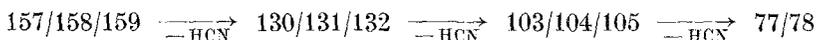
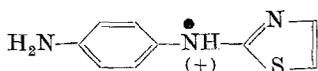


Abb. 6

Die für diese Übergänge charakteristischen metastabilen Spitzen liegen bei den MZ 108,5, 82,5 und 57. Das Bruchstück der MZ 77 zeigt eine verhältnismäßig hohe Intensität. Es kommt ihm wahrscheinlich die Struktur eines Phenylkations zu. Dieses Ion, das auch im Spektrum von Nitrobenzol beobachtet wird¹⁰, dürfte nur dann entstehen, wenn der Benzolkern mit stark elektronenziehenden Gruppen substituiert ist. Im Spektrum des Orisuls ist weiterhin die typische Spitze bei M—SO₂ (MZ 250) zu finden. Dieser Übergang wird durch eine metastabile Spitze bei MZ 199,5 (berechnet 199,2) bestätigt.

Im Massenspektrum des Sulfathiazols (VII, Abb. 7) erreicht die M—SO₂-Spitze (MZ 191) gegenüber den bisher besprochenen Verbindungen eine sehr hohe Intensität. Dies deutet auf die Stabilität des zugehörigen Ions hin, von dem wir annehmen, daß ihm die Struktur eines Diarylamin-Kations zukommt (MZ 191):

¹⁰ J. H. Beynon, „Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry“, S. 268f. Elsevier Publ. Co 1960.



Daneben ist auch eine deutlich sichtbare Spitze bei MZ 190 vorhanden. Ihr Zustandekommen wird durch eine metastabile Spitze bei MZ 189 geklärt: Das Bruchstück der MZ 191 spaltet ein Wasserstoffatom ab. Obwohl dadurch der genaue Zerfallsweg, der zur Bildung dieses Bruchstückes führt, bekannt ist, und somit auch seine Bruttoformel ($C_9H_8N_3S$), ist trotzdem seine Konstitutionsformel nicht sicher: Es ist jedoch wahr-

SULFATHIAZOL

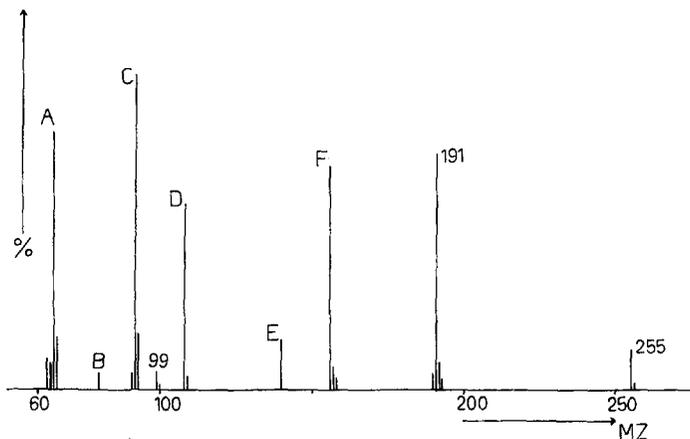
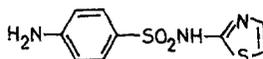
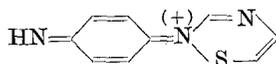


Abb. 7

scheinlich, daß durch die Wasserstoffabspaltung ein gut durchkonjugiertes und daher stabiles System folgender Struktur gebildet wird (MZ 190):



Aus Gründen der Ringstabilität wird eine Ringerweiterung des Heterocyclus zu einem Sechsering unter Einbeziehung des N-1 angenommen¹¹.

Hinweise auf die aromatische Struktur der beiden Ionen der MZ 190/191 werden durch die entsprechenden $m/2e$ -Spitzen sowie durch eine zweimalige, für heterocyclische Aromaten typische HCN-Eliminierung gefunden¹² (Spitzen bei MZ 163/164 = 190/191—HCN und 136 = 163—

¹¹ J. Collin, Bull. Soc. Chim. Belges **69**, 575 (1960); V. Hanuš und V. Čermak, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **24**, 1602 (1959).

¹² J. H. Beynon und A. E. Williams, Appl. Spectroscopy **13**, 101 (1960).

HCN). Der Heterocyclus kann an Spitzen bei der MZ 99 (RNH^+) und bei der MZ 100 (RNH^+ , 2-Aminothiazol) erkannt werden.

Eine eigene Gruppe bilden die Sulfonamide, deren Heterocyclus ein Pyrimidinderivat darstellt. Es ist ihnen allen eine sehr kleine, oft kaum erkennbare Molgewichtsspitze zu eigen. Dafür besitzen aber die durch Abspaltung von SO_2 bzw. von $\text{SO}_2 + \text{H}$ entstandenen Bruchstückspitzen eine um so höhere Intensität und bilden in allen Fällen die Basis-spitzen der Spektren. Die Spitzen, die für den Pyrimidinkern charakteristisch sind, sind meist nur von geringer Intensität.

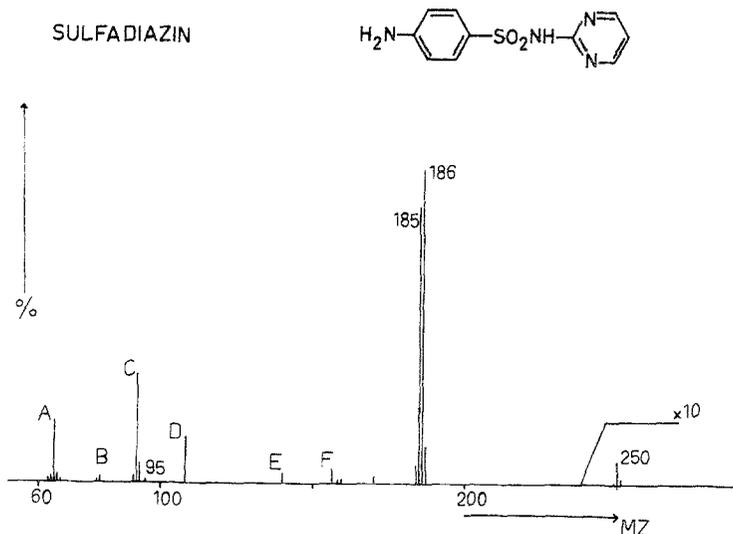
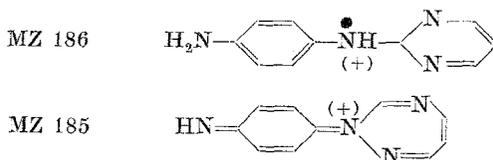
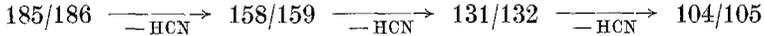


Abb. 8

Als erster Vertreter dieser Reihe soll das Sulfadiazin (VIII, Abb. 8) besprochen werden. Sein Massenspektrum zeigt wieder die Sulfanilamidspitzen A—F. Neben der kleinen Molgewichtsspitze tritt eine Spitze sehr geringer Intensität bei $M-1$ auf. Die so angedeutete Wasserstoffabspaltung ist viel stärker im Übergang $MZ\ 186\ (M-64) \rightarrow MZ\ 185\ (M-65)$ ausgeprägt (metastabile Spitze bei $MZ\ 184$). Zwei Spitzen bei den $MZ\ 92,5$ und 93 entsprechen den doppelt positiv geladenen Ionen der $MZ\ 185$ und 186 . Aus den gleichen Überlegungen, wie sie bei Sulfathiazol angestellt wurden, könnten diesen Ionen die folgenden Strukturen zugeschrieben werden:



Auch diese Ionen zeigen eine dreimalige HCN-Eliminierung: Sie kann allerdings nur an Hand von sehr kleinen Spitzen, deren Intensität zum Teil nicht einmal 2% der Basisspitze erreicht, verfolgt werden:



Als Charakteristikum für den Pyrimidinkern ist eine kleine Spitze bei der MZ 95 zu werten, der die Struktur eines 2-Aminopyrimidins zukommen dürfte.

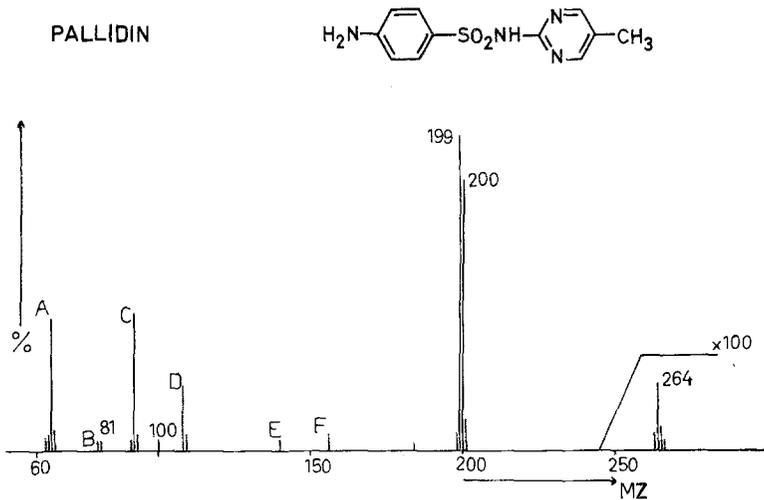
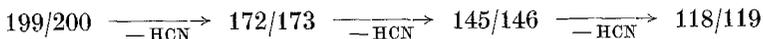


Abb. 9

Pallidin (IX, Abb. 9) ist ein im Pyrimidinkern methylsubstituiertes Sulfonamid. Sein Massenspektrum ist sehr ähnlich dem des Sulfadiazins. Es werden wieder die für die Sulfonamide bezeichnenden Sulfanilamidspitzen gefunden. Die Spitzen bei der Massenzahl des Molekularions M und bei $M-64$ zeigen gegenüber Sulfadiazin eine Verschiebung um 14 ME. Auffällig ist eine relativ hohe Spitze bei der MZ 100, die als $m/2e$ -Spitze des Ions der MZ 200 ($M-SO_2$) gedeutet werden muß. Ebenso wird ein doppelt geladenes Ion des Bruchstückes $M-65$ bei MZ 99,5 gefunden. Kleine Spitzen zeigen wieder eine fortlaufende Cyanwasserstoffabspaltung aus den Fragmenten der MZ 199/200 an:



Das dem Heterocyclus entsprechende Ion RNH^+ müßte bei der MZ 108 liegen, es ist aber wegen der viel größeren Intensität des Bruchstückes D der Sulfanilamidreihe nicht zu erkennen. Wir beobachten aber eine Spitze bei MZ 81, deren Bildung nur durch HCN-Abspaltung aus RNH^+ zu erklären ist.

Ein etwas komplizierteres Zerfallsbild zeigen die Massenspektren der methoxylierten Sulfonamide. Neben den typischen Sulfanilamidbruchstücken A—F und den Spitzen bei M—64 und M—65 finden sich in ihren Spektren zahlreiche wenig intensive Spitzen, deren Intensität oft nur 1% der Basisspitze erreicht. Ihre Bildung kann nur durch eine fortlaufende und in vielerlei Kombinationen mögliche Abspaltung stabiler Neutralteilchen (CO, HCN und auch CH₂O) gedeutet werden.

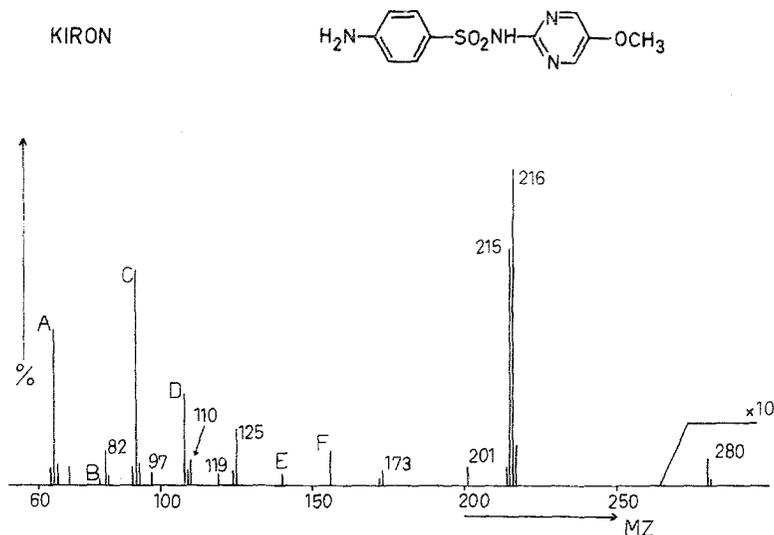
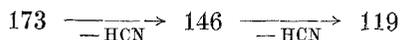


Abb. 10

So kann z. B., wie das Massenspektrum des Kiron (X, Abb. 10) zeigt, aus dem durch die typische SO₂-Eliminierung gebildeten Ion der MZ 216 ein Fragment von 15 ME, wie eine metastabile Spitze bei MZ 187 belegt, abgespalten werden. Offensichtlich entspricht dies dem Verlust von CH₃ aus der Methoxygruppe. Das so gebildete Bruchstück der MZ 201 zerfällt nun, wie andere methoxyhaltige Aromaten⁵, unter Eliminierung von 1 Mol CO und Bildung einer Spitze bei der MZ 173 (zugehörige metastabile Spitze bei der MZ 149). Das sauerstoff-freie Fragment der MZ 173 kann zweimal HCN abspalten, so daß schließlich ein Ion der MZ 119 entsteht:



Der letzte Übergang 146 → 119 wird durch eine metastabile Spitze bei der MZ 97 belegt.

Einen ganz ähnlichen Zerfall erleiden die Bruchstücke, die nur mehr den heterocyclischen Teil des Moleküls enthalten: Das Fragment der MZ 125, dem wir die Struktur eines 2-Amino-5-methoxypyrimidins zu-

ordnen, spaltet zunächst ebenfalls CH_3 aus der Methoxygruppe ab. Dadurch entsteht ein Ion der MZ 110. Aus diesem wird durch Verlust von CO ein Bruchstück der MZ 82 gebildet.

Eine Spitze bei der MZ 97 zeigt ein Bruchstück an, das durch HCN-Eliminierung aus dem Ion der MZ 124 (RNH^+) entsteht und somit auch aus dem heterocyclischen Anteil der Verbindung stammt.

Die Hauptbruchstücke im Massenspektrum des Madribons (XI, Abb. 11) liegen wieder bei M—64 (MZ 246) und M—65 (MZ 245). Der

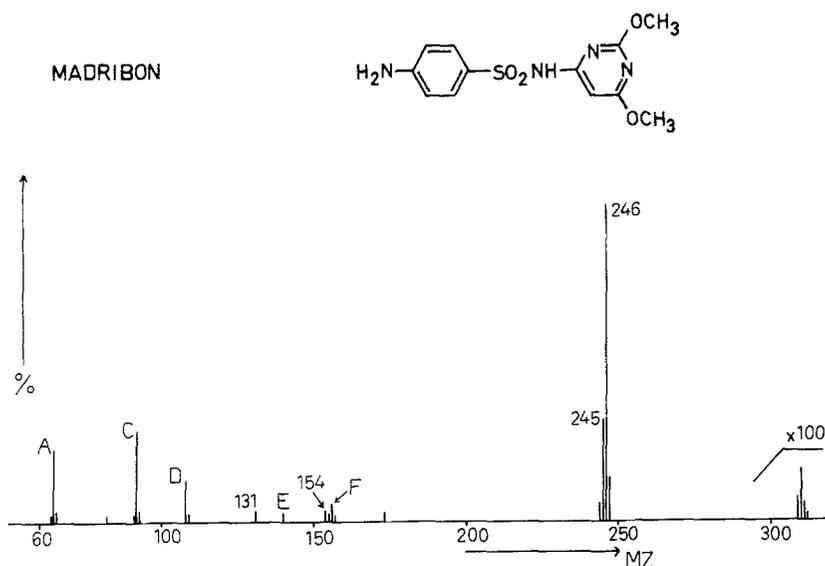
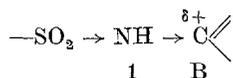


Abb. 11

Heterocyclus wird durch ein Spitzendublett bei den MZ 154/155 (RNH^+ bzw. RNH_2^+ = 2,4-Dimethoxy-6-aminopyrimidin) charakterisiert.

Sehr viele Bruchstücke geringer Intensität sind wieder nur durch eine Folge von Eliminierungsreaktionen deutbar. Durch Eliminierung der Methoxylgruppe in Form von CH_2O können aus dem Ion der MZ 245 Bruchstücke der MZ 215 und 185 entstehen. Da die Intensität dieser Bruchstücke 1% der Basisspitze nicht übersteigt, sind sie in Abb. 11 nicht eingezeichnet. Aus dem Fragment der MZ 185, das eine dem Spaltstück gleicher MZ im Spektrum des Sulfadiazins isomere Struktur besitzen sollte, kann nun durch doppelte HCN-Abspaltung das Bruchstück der MZ 131 gebildet werden. Da metastabile Spitzen wegen der geringen Intensität der Spaltstücke fehlen, können die einzelnen Schritte dieses Abbauweges allerdings nicht bewiesen werden. Andere Spaltprodukte sind als Verlust von CH_3 , CO und

atomen zum C-B an dieser Stelle ($\delta +$)-Ladungen auf, die durch ($-I$)-Effekte die N-1—S-Bindung schwächen:



Zu schwach ausgeprägte aromatische Eigenschaften des Isoxazolringes scheinen das Fehlen einer (M—64)-Spitze im Spektrum des Gantrisins zu bedingen. (Das isomere Sulfuno besitzt in Nachbarschaft des C-B zwei elektronegative Elemente, welche die beobachtete geringe SO_2 -Eliminierung hervorrufen dürften.)

4-NITROBENZOLSULFONAMID

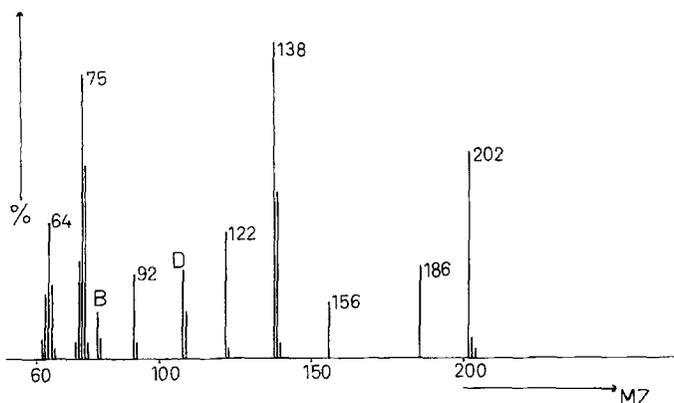
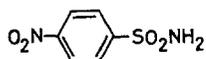


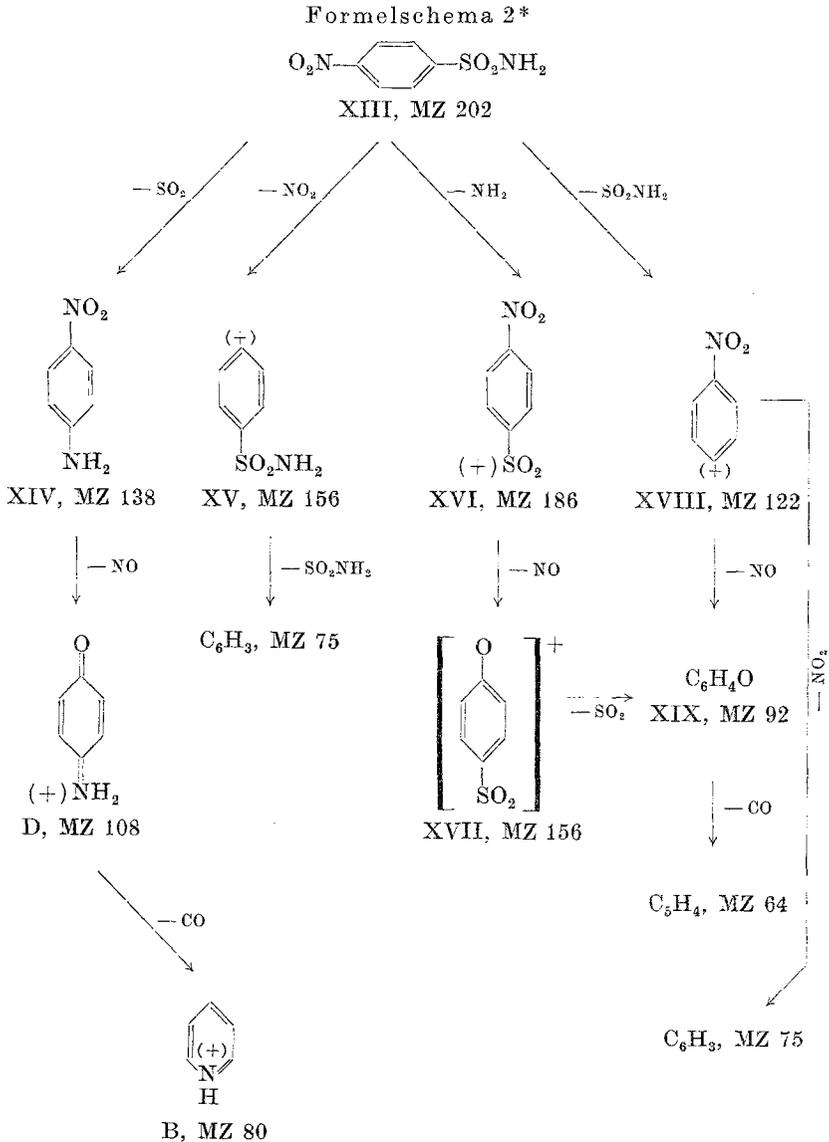
Abb. 13

Zur Überprüfung der Theorie des Einflusses partieller positiver Ladungen auf die Bruchstückbildung nahmen wir das Massenspektrum des 4-Nitrobenzolsulfonamids auf (Abb. 13, Formelschema 2). In ihm ist das C-A-Atom und nicht das N-1-Atom positiviert. Wenn unsere Theorie richtig war, so mußte das Spektrum dieser Verbindung ebenfalls eine der SO_2 -Eliminierung entsprechende Spitze zeigen.

Die Basisspitze im Spektrum des 4-Nitrobenzolsulfonamids (XIII) liegt bei der MZ 138 und entspricht hauptsächlich der erwarteten Abspaltung von SO_2 aus dem Molekularion (MZ 202). Eine metastabile Spitze bei MZ 94,3 bestätigt diesen Übergang. Dieses Ion (XIV) müßte demnach die Struktur eines p-Nitroanilins besitzen. Wir finden daher auch dieselben Bruchstücke, wie sie im Massenspektrum des p-Nitroanilins selbst auftreten¹⁰. Durch Abspaltung von 30 ME (NO) geht das Ion XIV in ein Bruchstück der MZ 108 über (p-Chinoniminiumion, D). Eine zugehörige metastabile

Spitze liegt bei MZ 84,6. Das Ion D bildet unter Eliminierung von CO ein Fragment B mit der Struktur eines Pyridiniumkations (MZ 80), das auch im Spektrum des Sulfanilamids auftritt.

Die zweithöchste Spitze liegt bei der MZ 75. Eine Spitzengruppe ganz ähnlichen Aussehens findet sich im Spektrum des p-Dinitrobenzols¹⁰.



* Die angegebenen Formeln geben nur mögliche Strukturformeln wieder.

Dies weist auf ähnliche elektronische Eigenschaften der NO_2 - und der SO_2 -Gruppe hin. Für das Bruchstück der MZ 75 scheint die Bruttoformel C_6H_3 am wahrscheinlichsten, seine Strukturformel ist unbekannt.

Andere Spaltprozesse verlaufen in der für aromatische Nitroverbindungen charakteristischen Art unter Abspaltung von NO und NO_2 . Das Auftreten einer Spitze bei der MZ 156 kann als Verlust der NO_2 -Gruppe unter Bildung des Ions XV interpretiert werden. Eine metastabile Spitze bei MZ 36,5 zeigt, daß Ion XV unter Eliminierung eines Teilchens von 81 ME (SO_2NH_2) in das Bruchstück der MZ 75 übergeht.

Die Bildung eines Ions der MZ 156 ist aber noch über einen anderen Zerfallsweg möglich. Aus dem Molekularion entsteht durch Verlust von NH_2 aus der Amidgruppe das Ion XVI (MZ 186), und dieses kann nun NO abspalten, so daß wieder ein Ion der MZ 156 (XVII), allerdings anderer Bruttoformel, gebildet wird. Dieses Ion kann nun SO_2 verlieren. Dadurch entsteht das Fragment der MZ 92 (XIX), das seinerseits wieder unter CO -Abspaltung in das Ion der MZ 64, für das sich die Bruttoformel C_5H_4 ergibt, weiterzerfällt. Der Übergang $92 \rightarrow 64$ wird durch eine metastabile Spitze bei MZ 44,5 bewiesen.

Auch auf einem anderen Weg, für den eine metastabile Spitze bei MZ 69,4 spricht, erscheint die Bildung des Fragments XIX möglich: Durch Abspaltung von NO aus dem Bruchstück der MZ 122 (XVIII) kann das Spaltstück XIX entstehen. In anderer Weise wäre die Spitze bei der MZ 92 als Aza-tropylium-kation, das durch Verlust der NO_2 -Gruppe aus XIV gebildet werden könnte, deutbar. Die einzelnen möglichen Abbauschritte des p-Nitrobenzolsulfonamids sind in Formelschema 2 zusammengefaßt.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH4-Gerät aufgenommen. Die Proben wurden über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionisationskammer des Gerätes eingebracht und dort in der früher³ beschriebenen Art möglichst schonend verflüchtigt. Die Verdampfungstemperatur betrug in der Regel $120\text{--}160^\circ$. Lediglich im Falle des Sulfaguanidins war eine höhere Temperatur erforderlich. Nach Aufnahme der Spektren konnten die nicht verbrauchten Probenmengen aus der Ionenquelle unverändert herausgeholt werden. Der Probenverbrauch betrug maximal 0,01 mg. Die Elektronenenergie wurde auf 70 eV eingestellt.

Das verwendete Massenspektrometer wurde aus Mitteln des Österreichischen Forschungsrates angeschafft und dem Mineralogischen, dem Organisch-chemischen und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken wollen.

Für die Sulfonamidproben danken wir den Österreichischen Stickstoffwerken, Linz.