

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HETEROCYCLLEN II¹

5-CHLOR-4-AMINO-1-PHENYL-PYRIDAZINON(6)

Jürgen Heiss und Klaus-Peter Zeller

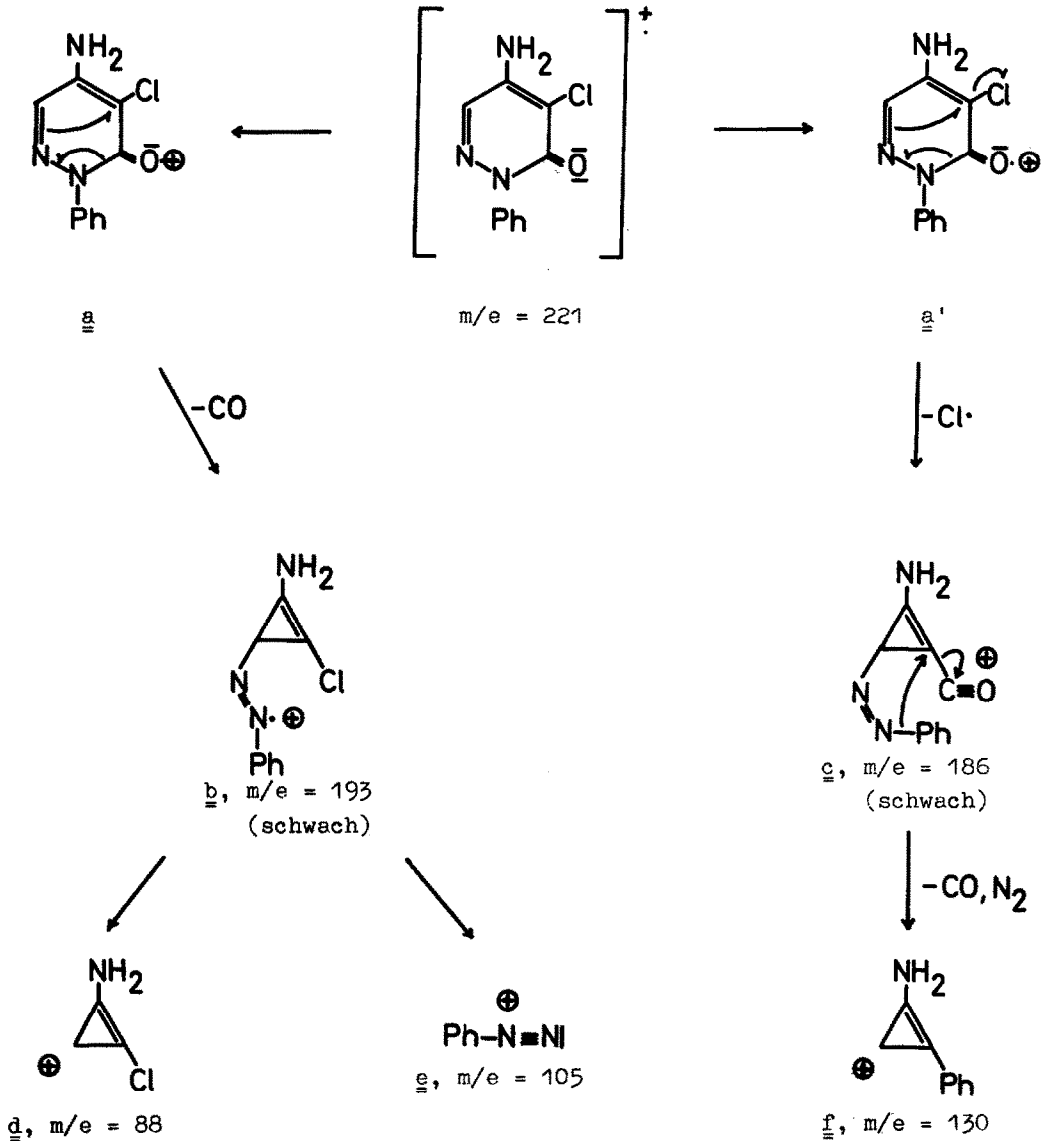
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 18 October 1968; received in UK for publication 24 October 1968)

Die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von 5-Chlor-4-amino-1-phenyl-pyridazinon(6) liefert neben dem Molekülpeak ($m/e = 221$ bezogen auf ^{35}Cl , $I_{\text{rel}} = 67\%$), einem $(M-1)^+$ -Ion (26%) und einem Phenylbruchstück (100%) weitere geladene Fragmente bei $m/e = 130$ (5%), 105 (22%) und 88 (20%) folgender Elementarzusammensetzung:

m/e	gemessen	berechnet	Zusammensetzung
130	130.066	130.0657	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$
105	105.046	105.0453	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$
88	87.995	87.9954	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^{35}\text{Cl}$

Im Fragment $m/e = 130$ ist sämtlicher Kohlenstoff des Moleküls enthalten. Seine Bildung muß über eine Phenylwanderung erfolgen, da die Gruppen CO und N_2 , die die Verbindung zwischen dem Phenylkern und dem Rest des Moleküls herstellen, in diesem Bruchstück fehlen. Das im Nachstehenden angegebene Schema deutet die Phenylwanderung über einen 5-gliedrigen Zwischenzustand und erklärt gleichzeitig das Auftreten des in der Massenspektrometrie seltenen Phenyl diazoniumions $m/e = 105$.



Führt man zusammen mit der Substanz D_2O in die Ionenquelle ein, so verschiebt sich infolge teilweiser Deuterierung der Aminogruppe der Molekülpeak um eine Einheit nach höheren Massen. Eine entsprechende Verschiebung erfahren auch die Ionen **d** und **f**, die nach obigem Zerfallsschema die Aminogruppe enthalten und als 2π -Elektronensysteme (möglicherweise Cyclopropenylumkationen) energetisch begünstigt sein sollten.

Bemerkenswerterweise sind für keinen der angegebenen Zerfälle metastabile Übergänge zu beobachten. Da auch der dem Verlust der CO-Gruppe entsprechende Peak ($m/e = 193$) sehr klein ist ($< 1\%$), scheint das Molekül nach dem Elektronenbeschuß sehr rasch in mehrere Bruchstücke zu zerfallen. Das bedeutet andererseits, daß auch die Phenylwanderung sehr schnell vor sich gehen muß.

Die Untersuchungen wurden bei 70 eV Anregungsenergie und 250°C Ionenquellentemperatur am MS 9 der Firma AEI vorgenommen. Die Hochauflösungsmessungen wurden bei einem Auflösungsvermögen von 10 000 (10% Taldefinition) und mit Heptacosatributylamin als Vergleichssubstanz durchgeführt.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung des Massenspektrometers und Herrn Prof. Dr. Eugen Müller für seine Förderung.

1 J. Heiss, K.-P. Zeller und B. Zeeh, Tetrahedron 24, 3255 (1968)