

ELIMINIERUNG AROMATISCHER RESTE BEI DER MASSENSPEKTROMETRIE
BESTIMMTER TETRAHETARENE (1)

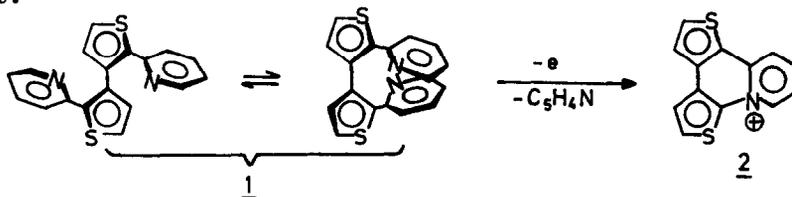
Thomas Kauffmann^{*} und Alfred Mitschker

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, 4400 Münster (Western Germany)

(Received 29 November 1976; received in U.K. for publication 21 December 1976)

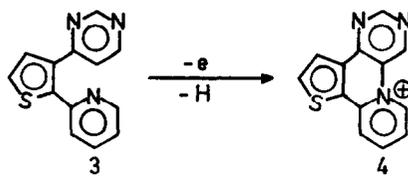
In den Massenspektren (70 eV) (2) von Polyhetarenen werden Fragment-Ionen, die die Abspaltung einzelner heteroaromatischer Gruppen anzeigen, nach unseren Beobachtungen in der Regel nicht gefunden (vgl. unteren Teil der Tabelle 1). Eine Ausnahme machen Tetrahetarene (3), bei denen wie in 1 die beiden mittleren Kerne o-substituiert sind ("o.o'-Verknüpfung"; Tabellen 1 und 2). Hier tritt regelmäßig ein intensiver (M^+ -Ar)-Peak auf, der häufig sogar Basispeak ist (Tabelle 1). Die Kenntnis dieser Erscheinung dürfte bei Strukturermittlungen nützlich sein.

Aus der Massenzahl des (M^+ -Ar)-Peaks von Tetrahetarenen, die wie 1 verschiedene aromatische Kerne enthalten, geht hervor, daß jeweils einer der beiden peripheren Kerne eliminiert wird. Wir vermuten, daß dieser Eliminierung die Cyclisierung zu einem kationischen kondensierten aromatischen System (z.B. 2) folgt.

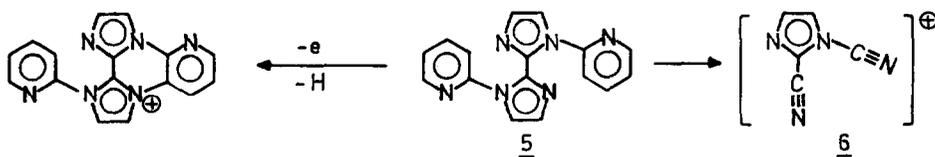


Für die Cyclisierung spricht, daß bei Tetrahetarenen ein intensiver (M^+ -Ar)-Peak nur dann auftritt, wenn theoretisch die Cyclisierung zu einem kondensierten aromatischen System möglich ist. Als weiteres Argument kann

angeführt werden, daß bei der Massenspektrometrie von Trihetarenen (2) nach unseren Erfahrungen intensive (M^+-1)-Peaks ebenfalls nur dann erscheinen, wenn infolge der o-Stellung der peripheren Kerne am mittleren Kern ("o-Verknüpfung"; Tabelle 3) nach der H-Eliminierung theoretisch die Cyclisierung zu einem kondensierten aromatischen System (z.B. 3 → 4) möglich ist. Das Auftreten eines intensiven (M^+-1)-Peaks bei der Massenspektrometrie von 2-Styryl-pyridin wird ebenfalls mit einer Cyclisierung erklärt (3).



Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Tetrahetarenen mit o.o'-Verknüpfung sind die Bindungen zwischen dem Mittelteil des Moleküls und den peripheren Kernen jeweils CC-Bindungen. Bei Tetrahetarenen, bei denen wie in 5 stattdessen CN-Bindungen vorliegen, kommt es ebenfalls zur Abspaltung eines peripheren aromatischen Restes. Die (M^+-Ar)-Peaks sind aber wegen konkurrierender günstigerer Zerfallswege [H-Abspaltung, HCN-Abspaltung, Bildung von Fragmenten wie 6] relativ schwach (Tabelle 2).



Bei Tetrahetarenen, bei denen wie im Falle von 1 unterschieden werden kann, ob im Massenspektrum erkennbare Fragmente durch Abspaltung von Atomgruppen aus dem Mittelteil des Moleküls (Bithienyl-Bereich von 1) oder aus den peripheren Kernen entstanden sind, erfolgt die Abspaltung eines der beiden peripheren Kerne sehr wahrscheinlich nicht schrittweise, sondern in einem Zuge. So tritt z.B. im Massenspektrum von 1 kein (M^+-HCN)-Peak, aber ein (C_5H_4N)⁺-Peak (8 % relat. Intensität) auf.

Tabelle 1. (M^+ -Ar)-Peaks bei der Massenspektrometrie von Tetrahetarenen mit CC-verknüpften Kernen.

Substanz	o.o'-Verknüpfung	Relat. Intensität (%)			Lit.
		(M^+)	(M^+-1)	(M^+ -Ar)	
2,2'-Di-(2-pyridyl)-3,3'-bithienyl (1)	+	9	2	100	(4)
3,3'-Di-(2-pyridyl)-2,2'-bithienyl	+	6	-	100	(4)
3,3'-Di-(4-pyrimidinyl)-2,2'-bithienyl	+	18	-	100	(5)
3,3'-Di-(2-pyrazinyl)-2,2'-bithienyl	+	16	1	100	(6)
3,3'-Di-(2-chinoxalyl)-2,2'-bithienyl	+	64	5	100	(7)
2,2'-Di-(2-chinolyl)-3,3'-bithionaphthenyl	+	23	-	100	(8)
5,5'-Di-(5-pyrimidinyl)-4,4'-bipyrimidinyl	+	35	15	100	(5)
3,3'-Di-(3-pyridyl)-4,4'-bipyridyl	+	87	100	87	(9)
5,5'-Di-(2-pyridyl)-2,2'-bithienyl	-	100	-	-	(10)
5,5'-Di-(2-chinolyl)-2,2'-bithienyl	-	100	-	-	(10)
2,2'-Di-(2-thienyl)-4,4'-bipyridyl	-	100	-	-	(11)
5,5'-Di-(4-pyrimidinyl)-2,2'-bithienyl	-	100	-	-	(5)

Tabelle 2. (M^+ -Ar)-Peaks bei der Massenspektrometrie von Tetrahetarenen mit o.o'-Verknüpfung, die internucleare CN-Bindungen enthalten.

Substanz	Relat. Intensität (%)				Lit.
	(M^+)	(M^+-1)	(M^+ -Ar)	(M^+ -HCN)	
1,1'-Di-(2-pyridyl)-2,2'-biimidazolyl ^{a)} (5)	53	44	23	39	(13)
1,1'-Di-(3-pyridyl)-2,2'-biimidazolyl	37	100	22	2	(12)
1,1'-Di-(2-pyridyl)-5,5'-bipyrazolyl	100	65	6	90	(13)
1,1'-Di-(2-pyridyl)-5,5'-bi(1,2,4-triazolyl)	100	45	22	72	(13)

a) Der Basispeak ist in diesem Fall der (M^+-170)-Peak, der durch das Fragment 6 verursacht werden dürfte.

Tabelle 3. ($M^+ - 1$)-Peaks bei der Massenspektrometrie von Trihetarenen (Lit.(4)).

Substanz	o-Verknüpfung	Relat. Intensität (%)	
		(M^+)	($M^+ - 1$)
2-(2-Pyridyl)-3-(4-pyrimidinyl)-thiophen (3)	+	67	100
2-(6-Chlor-2-pyridyl)-3-(4-pyrimidinyl)-thiophen	+	77	100
2-(4-Pyrimidinyl)-3-(2-pyridyl)-thiophen	+	64	100
2-(2-Pyridyl)-3-(2-chinolylyl)-thiophen	+	53	100
2-(2-Chinolylyl)-3-(4-pyrimidinyl)-thiophen	+	85	100
2-(4-Pyrimidinyl)-3-(2-chinolylyl)-thiophen	+	69	100
2-(2-Pyridyl)-5-(4-pyrimidinyl)-thiophen	-	100	11
2-(2-Chinolylyl)-5-(4-pyrimidinyl)-thiophen	-	100	4
2,5-Di-(2-pyridyl)-thiophen	-	100	17

DANK

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNG

- (1) Protophane und Polyaromaten, 24. Mitteilung. - 23. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. König, D. Körber, H. Lexy, H.-J. Streitberger, A. Vahrenhorst und A. Woltermann, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (2) Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH-7 oder Varian SM-I-B Spektrometer gemessen (Ionenquelle 200°C, Kathodenstrom 300 μ A). - Die Struktur der erwähnten Tri- und Tetrahetarene ist abgeleitet aus $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren, Elementaranalysen, massenspektroskopischen Molgewichtsbestimmungen sowie der Darstellungsart.
- (3) R.A. Johnstone und S.D. Ward, J. Chem. Soc. C, 1968, 2540.
- (4) A. Mitschker, Dissertation Universität Münster, 1975.
- (5) B. Greving, Dissertation Universität Münster, 1976.
- (6) A. Woltermann, unveröffentlichte Versuche 1974.
- (7) R. Otter, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1977.
- (8) E. Wienhöfer, Dissertation Universität Münster, 1974.
- (9) J. König, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1977.
- (10) H.-J. Streitberger, Diplomarbeit Universität Münster, 1971.
- (11) F.R. Sapi, Diplomarbeit Universität Münster, 1974.
- (12) D. Tigler, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1977.
- (13) Th. Kauffmann, J. Legler, E. Ludorff und H. Fischer, Angew. Chem. 84, 828 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 846 (1972).