

ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON 1,2,3-THIADIAZOLEN—II¹

ZUR STRUKTUR DER $[M-N_2]^+$ -IONEN DER 1,2,3-THIADIAZOLE UND DES 5-PHENYL-1,2,3,4-THIATRIAZOLS

K.-P. ZELLER, H. MEIER und E. MÜLLER

Chemisches Institut der Universität, D 74 Tübingen

(Received in Germany 7 October 1971; Received in the UK for publication 19 October 1971)

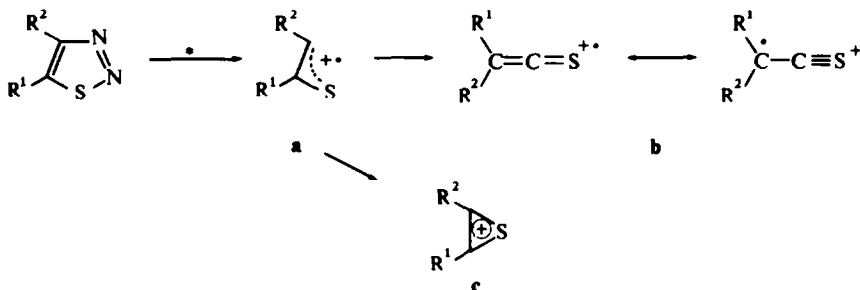
Abstract—The electron impact induced fragmentation of 1,2,3-thiadiazoles is initiated by elimination of nitrogen. Depending on the substituents the $[M-N_2]^+$ -ions can rearrange from the primarily formed structure **a** to a thioketen ion radical **b** or to a cyclic thiiren ion radical **c**.

Zusammenfassung—Die Elektronenstoss-induzierte Fragmentierung von 1,2,3-Thiadiazolen wird von einer Stickstoff-Eliminierung eingeleitet. Für die dabei entstehenden $[M-N_2]^+$ -Ionen lassen sich substituentsabhängig ausser der zunächst auftretenden Struktur **a** ein Thioketen-Ionenradikal **b** und ein cyclisches Thiiren-Ionenradikal **c** nachweisen.

EINLEITUNG

1,2,3-Thiadiazole spalten Elektronenstoss-induziert leicht ein Stickstoff-Molekül als energiearmes Neutralteilchen ab.^{1,2} Für den Weiterzerfall ist die Struktur der dabei gebildeten $[M-N_2]^+$ -Ionen von zentraler Bedeutung.

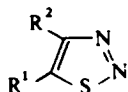
In Analogie zur photolytischen Fragmentierung^{3,4} haben wir zur Interpretation der Massenspektren einiger 1,2,3-Thiadiazole eine Umlagerung des zunächst gebildeten $[M-N_2]^+$ -Ions **a** zu einem Thioketen-Ionenradikal **b** postuliert.¹ Millard und Pain schlugen dagegen die gespannte, cyclische Thiiren-Struktur **c** vor.²



Zur Unterscheidung zwischen den drei Strukturen **a**, **b** und **c** untersuchten wir drei Fragmentierungsprozesse der $[M-N_2]^+$ -Ionen: Erstens, die Abspaltung von Schwefel, die direkt aus **a** erfolgen kann, zweitens, die Eliminierung von CS, die eine Gerüstumlagerung **a** → **b** voraussetzt und drittens, die Bildung und Abspaltung des Bruchstücks R²CS, die über die Dreiringstruktur **c** zu erklären ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Auftreten von Thioketen-Ionenradikalen **b** beim Elektronenstoss-induzierten Zerfall der 1,2,3-Thiadiazole zeigt sich vor allem in der Bildung von bestimmten Kohlenwasserstoff-Fragmenten aus den $[M-N_2]^+$ -Ionen der aromatisch substituierten Derivate **1**, **2** und **3**.



1	$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Ph}$
2	H Ph
3	Ph H

Die sukzessive Eliminierung von CS und H führt bei **1** über $C_{13}H_{10}^+$ - zu $C_{13}H_9^+$ -Ionen* und bei **2** und **3** über $C_7H_6^+$ - zu $C_7H_5^+$ -Ionen beträchtlicher Intensität. Anhand eines metastabilen Peaks lässt sich für **1** auch die umgekehrte Fragmentierungsreihenfolge feststellen.¹ In Tabelle 1 sind die relativen Intensitäten der Ionen dieser Zerfallssequenz wiedergegeben.

TABELLE 1. RELATIVE INTENSITÄTEN EINIGER CHARAKTERISTISCHER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN VON **1**, **2** UND **3** BEI 70 eV

Verbindung	M^+	$[M-N_2]^+$	$[M-N_2-CS]^+$	$[M-N_2-CS-H]^+$
1	6	100	7	41
2	2	100	25	25
3	12	100	25	20

Unabhängig davon, welche Struktur den Kohlenwasserstoff-Fragmenten † zukommt, erfordert die Abspaltung von CS aus den $[M-N_2]^+$ -Ionen das Aufbrechen einer C—C-Bindung (**1**, **3**) bzw. C—H-Bindung (**2**), die Wanderung des Restes R^1 und die Neuknüpfung einer C—C-Bindung (**1**, **3**) bzw. C—H-Bindung (**2**).

Eine Messung der relativen Intensität im Massenspektrum von **1** in Abhängigkeit der Elektronenenergie (Abb 1) zeigt, dass die Bildung der $C_{13}H_{10}^+$ - und $C_{13}H_9^+$ -Ionen eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, da die Ausbeute an diesen Ionen unterhalb von 20 eV schnell absinkt. Die Intensität des in einer Nebenreaktion aus dem $[M-N_2]^+$ -Ion durch Schwefelverlust hervorgehenden $C_{14}H_{10}^+$ -Ions nimmt dagegen weitaus weniger drastisch ab.

Wir schreiben ihm die Struktur eines ionisierten Diphenylacetylen zu, denn seine weitere Fragmentierung ist mit der des Molekül-Ions von Diphenylacetylen identisch.⁵ Während die Bildung der $C_{14}H_{10}^+$ -Ionen direkt aus **a** erfolgen kann, erfordert das Auftreten von $C_{13}H_{10}^+$ - und $C_{13}H_9^+$ -Ionen die Umlagerung **a** → **b** mit einer zusätzlichen Aktivierungsenergie.

* Die elementare Zusammensetzung aller hier diskutierten Ionen ist durch Hochauflösungsmessungen bewiesen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten beträgt mindestens 10 ppm.

† Eine Untersuchung der Strukturen durch Bestimmung der Bildungsenthalpien ist beabsichtigt.

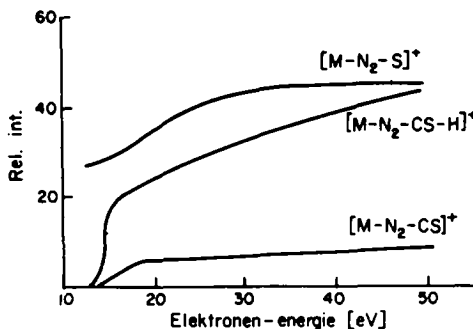
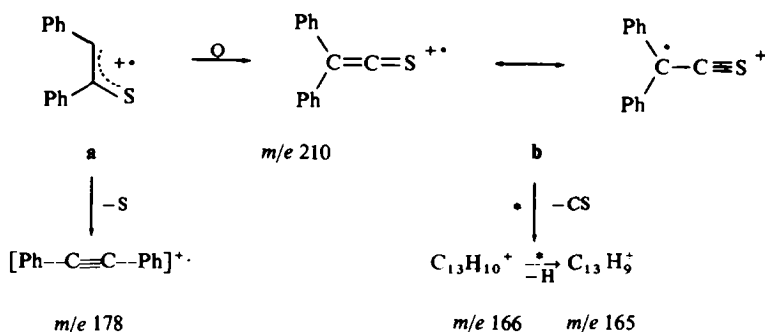
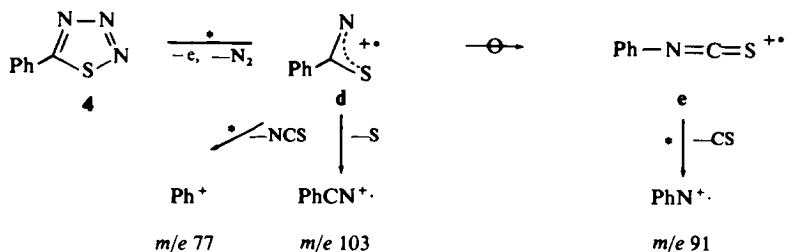


ABB 1. Relative Intensitäten der aus dem $[M-N_2]^+$ -Ion des Diphenyl-1,2,3-thiadiazols (1) gebildeten Fragmentionen in Abhängigkeit von der nominalen Elektronenenergie (bez. auf das $[M-N_2]^+$ -Ion = 100%)



Bei den beiden Isomeren 2 und 3 beobachtet man die gleiche, stark unterschiedliche Abhängigkeit der Schwefel- bzw. CS-Abspaltung von der Elektronenenergie.

Die an arylierten Thiadiazolen gewonnenen Ergebnisse werden durch die Analyse des Spektrums von Phenyl-1,2,3,4-thiadiazol (4) (Abb 2) bekräftigt. Die ebenfalls recht ausgeprägte Stickstoff-Eliminierung führt zu einem mit **a** strukturell verwandten Ion **d**.



Genau wie **a** kann **d** nun direkt weiterzerfallen (Schwefelabspaltung) oder aber es erreicht eine Stabilisierung durch Umlagerung zum Radikal-Ion des Phenylisothiocyanats (**e**), das dem Thioketen-Ion **b** analog ist. Eine Beteiligung dieser

Umlagerung geht wieder aus der zwar geringen, aber signifikanten und durch einen metastabilen Übergang gesicherten CS-Eliminierung hervor.

Da das umgelagerte Ion e identisch ist mit dem Molekül-Ion des Phenyl-isothiocyanats (5), sollte sich dieser Prozess auch in dessen Massenspektrum beobachten lassen.

In der Literatur⁶ ist die CS-Abspaltung aus 5 nicht erwähnt. Eine Nachprüfung des Massenspektrums von Phenyl-isothiocyanat (Abb 3) zeigte jedoch einen Peak für $C_6H_5N^+$ bei m/e 91 (rel. Int. = 6%). Seine Herkunft aus dem Molekül-Ion wird durch einen metastabilen Peak bei 61·3–61·4 (ber. : 61·34) sichergestellt.

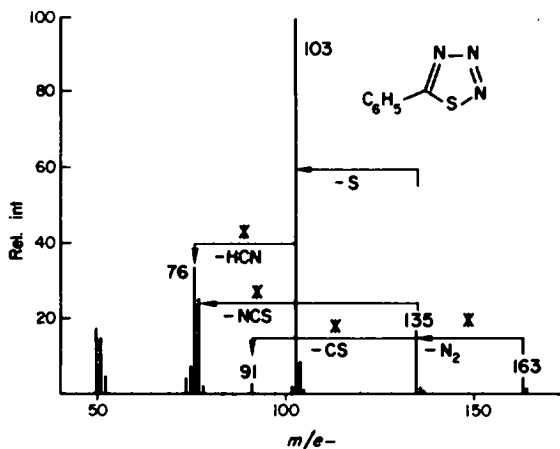


ABB 2. 70 eV-Massenspektrum von Phenyl-1,2,3,4-thiazotriazol (4)

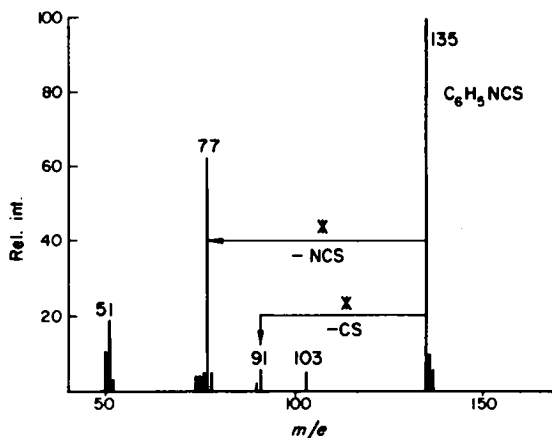
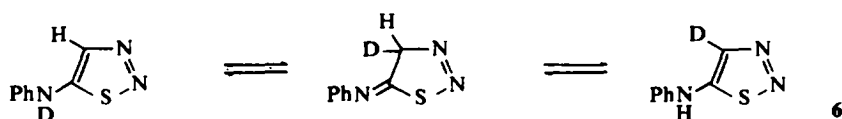


ABB 3. 70 eV-Massenspektrum von Phenyl-isothiocyanat (5)

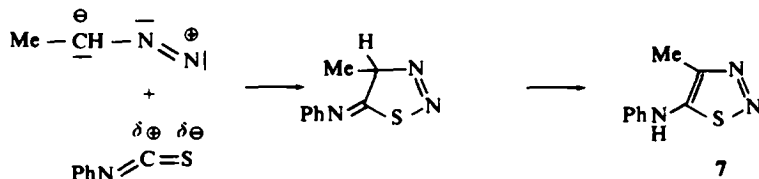
Die massenspektrometrische Zerfallsweise von Phenyl-1,2,3,4-thiazotriazol zeigt damit eine weitgehende Parallelität zur Photolyse.⁷ Auch hier wird nach der

Abspaltung von N_2 überwiegend Schwefel eliminiert, wobei Benzonnitril (70%) entsteht. Daneben findet in geringem Umfang eine Umlagerung zu Phenylsenföf (7%) statt.

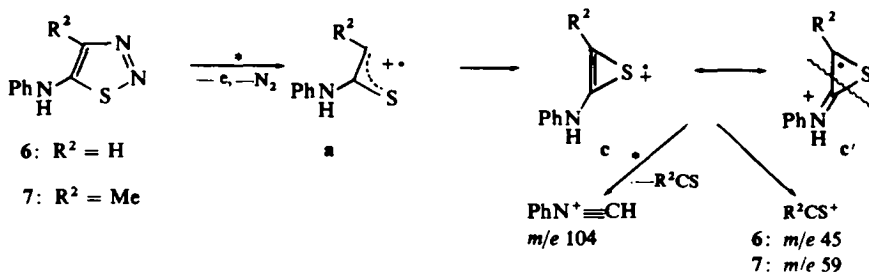
Der massenspektrometrische Zerfall des 5-Anilino-1,2,3-thiadiazols (6) (Abb 4) wird ebenfalls von der Stickstoff-Abspaltung eingeleitet. Neben der anschließenden Wasserstoff- und Stickstoff-Eliminierung ist die Bildung des Ions m/e 104 (C_7H_6N) zu erwähnen. Zu seiner Entstehung verliert das $[M-N_2]^+$ -Ion HCS ($m^* = 72.6$, Ber.: 72, 55). Ersatz des aciden Wasserstoffs am Stickstoff der Anilino-Gruppe durch Deuterium brachte wegen des möglichen tautomeren Gleichgewichts beim Deuteriumaustausch oder während der Spektrenaufnahme keine Klarheit über die Herkunft des beteiligten Wasserstoffs.



Die Darstellung des bisher nicht bekannten 4-Methyl-5-anilino-1,2,3-thiadiazols (7) durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoäthan an Phenylsenföf half dagegen diese Frage zu klären.



Im Massenspektrum des 4-Methyl-5-anilino-1,2,3-thiadiazols (Abb 5) tritt ebenfalls das Ion $C_7H_6N^+$ bei m/e 104 auf. Ein metastabiler Übergang bei 66.5 (Ber.: 66.48) zeigt die Abspaltung von $MeCS$ aus dem $[M-N_2]^+$ -Ion von 7 an, die offensichtlich der HCS-Eliminierung bei 6 entspricht. Damit der Substituent $R^2 = H, Me$ am C-Atom 4 des 1,2,3-Thiadiazol-Ringes als R^2CS abgespalten werden kann, muss im $[M-N_2]^+$ -Ion eine Bindungsbildung zwischen Schwefel und dem C-Atom 4 des Thiadiazol-Ringes erfolgen.* Das bedeutet, dass eine Thiiren-Zwischenstufe durchlaufen wird.



* Bei der Fragmentierung kann das R^2CS -Bruchstück auch die Ladung übernehmen (m/e 59, $MeCS^+$ bzw. m/e 45, HCS^+).

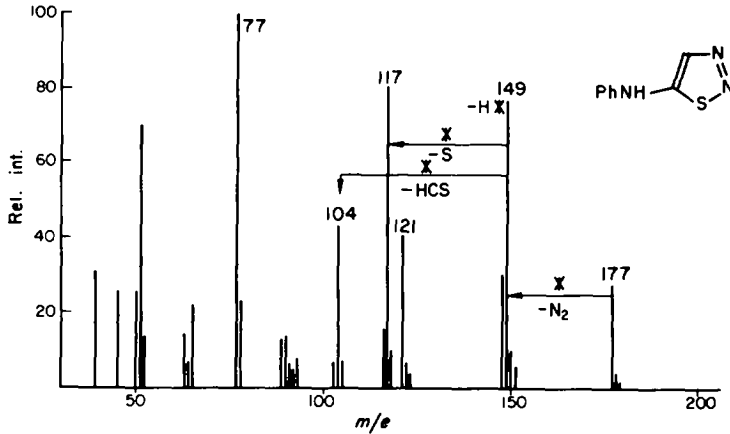


ABB 4. 70 eV-Massenspektrum von 5-Anilino-1,2,3-thiadiazol (6)

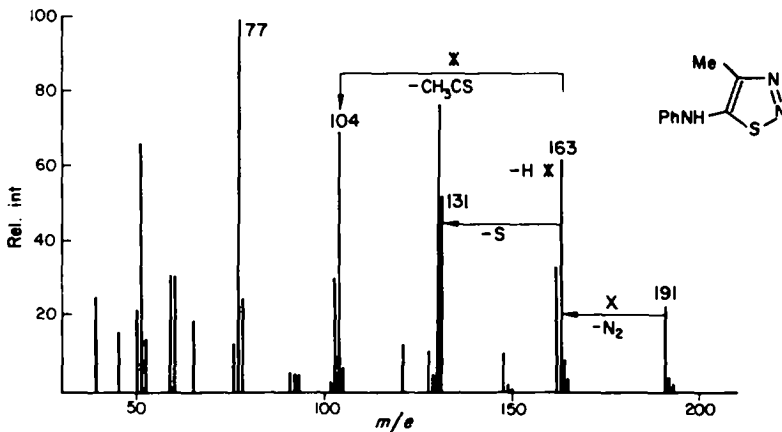


ABB 5. 70 eV-Massenspektrum von 4-Methyl-5-anilino-1,2,3-thiadiazol (7)

Die Bildung einer Thiiren-Spezies bei der Elektronenstoss-induzierten Fragmentierung der 5-Anilino-1,2,3-thiadiazole wird wahrscheinlich durch elektronische Einflüsse des Anilinoestes ermöglicht, indem die Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur c' mit der positiven Ladung am Stickstoff das gespannte Thiiren-Ionenradikal stabilisiert.

Schlussbetrachtung

Die auf die N_2 -Eliminierung folgenden Zerfallsreaktionen der 1,2,3-Thiadiazole zeigen die Beteiligung verschiedener $[M-N_2]$ -Strukturen an. Während die Schwefelabspaltung direkt aus dem unmittelbar durch die Stickstoff-Eliminierung entstehenden Ion a erklärt werden kann, ist zur CS-Abspaltung bei den

arylsubstituierten Derivaten eine Umlagerung zum Thioketen-Ionenradikal **b** erforderlich. Die Eliminierung von R^2CS aus den 5-Anilinoderivaten ist nur über eine Thiiren-Zwischenstufe möglich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden am MS-9-Instrument der Fa. AEI, Manchester, bei 70 eV Elektronenenergie und einer Ionenquellentemperatur von etwa 150° mit dem Direkteinlasssystem aufgenommen. Die exakten Massenbestimmungen erfolgten bei einer Hochauflösung von ca. 20.000 (10% Taldefinition) mit Heptacosafuorotributylamin als Vergleichssubstanz. Die Herstellung der Verbindungen **1**,⁸ **2**,⁸ **3**,⁹ **4**⁷ und **6**¹⁰ ist in der Literatur beschrieben.

4-Methyl-5-anilino-1,2,3-thiadiazol wird in Anlehnung an die Arbeitsweise für **6**¹⁰ wie folgt erhalten: 3,4 g Phenylsenfö (0,025 mol) werden in 100 ml 0,3-molarer ätherischer Diazoäthanlösung aufgelöst. Die Mischung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Es kristallisieren 2,2 g (45%) fast farblose grosse Nadeln aus. Umkristallisation aus Äther erhöht den Schmelzpunkt nicht. Fp: 180–181° (Z.). (Ber. C₉H₉N₂S (191-3) C, 56-52; H, 4-74; N, 21-97; S, 16-77. Gef: C, 56-71, H, 4-86, N, 21-97, S, 16-79%).

LITERATUR

- ¹ Mitteilung I: K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, *Org. Mass Spectr.* **5**, 373 (1971)
- ² B. J. Millard und D. L. Pain, *J. Chem. Soc. (C)*, 2042 (1970)
- ³ W. Kirmse und L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 4 (1958)
- ⁴ K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, *Tetrahedron Letters* 537 (1971)
- ⁵ A. Cornu und R. Massot, *Compilation of Mass Spectral Data*, Heyden and Son, London
- ⁶ A. Kjaer, M. Ohashi, J. M. Wilson und C. Djerassi, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2143 (1963)
- ⁷ W. Kirmse, *Chem. Ber.* **93**, 2353 (1960)
- ⁸ C. D. Hurd und R. I. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955)
- ⁹ U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, *Chem. Ber.* **96**, 1478 (1963)
- ¹⁰ H. v. Pechmann und A. Nold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 2588 (1896)