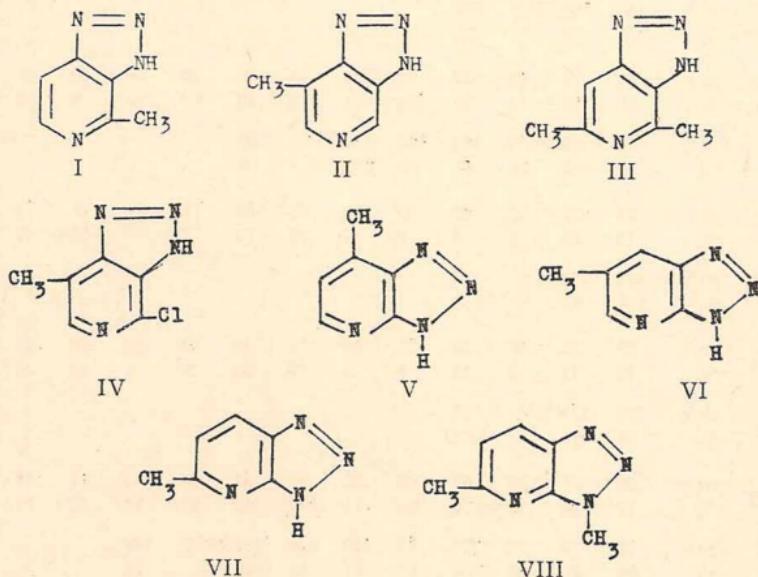


Jan PIELICHOWSKI \* Zdzisław CZERWIEC \*\*

**Widma masowe pirydotriazoli****STRESZCZENIE**

Zbadano widma masowe 8 pirydotriazoli. Nie zaobserwowano w widmach pasma M-1. Stwierdzono, że silne pasma w widmach pirydotriazoli występują na skutek eliminacji fragmentów N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H i H oraz N<sub>2</sub>H.

Z interpretacji fragmentacji benztriazoli dokonanej przez Lawrenca i Waighta [1] wynika, że ich rozkład może zachodzić dwoma równoległymi drogami poprzedzonymi albo przegrupowaniem szkieletu cząsteczek albo otwarciem pierścienia heterocyklicznego. Jednak w pewnych innych systemach heterocyklicznych dominuje najpierw fragmentacja pierścienia heterocyklicznego, szczególnie pięcioczlonowego np. indoli [2] i benzimidazoli [3–5]. W przypadku badanych przez nas pirydotriazoli I — VIII są do przyjęcia obydwie drogi fragmentacji jako procesy równoległe (Schemat 1 i 2).



Istotnie, zarejestrowane widma masowe (Rys. 1 i 2) pirydotriazoli nie pozwalają na wykluczenie jednej z dwóch prawdopodobnych dróg ich fragmentacji (a, b, d) lub (c) (Schemat 1, 2), ale większa trwałość jonów z układem pirydynowym niż pirolowym, a także argumenty podane przez Lawessoną i współpracowników [4] i Nishiwaki [5] wydają się preferować pierwszą z nich.

### Widma masowe pirydotriazoli

Tablica 1.

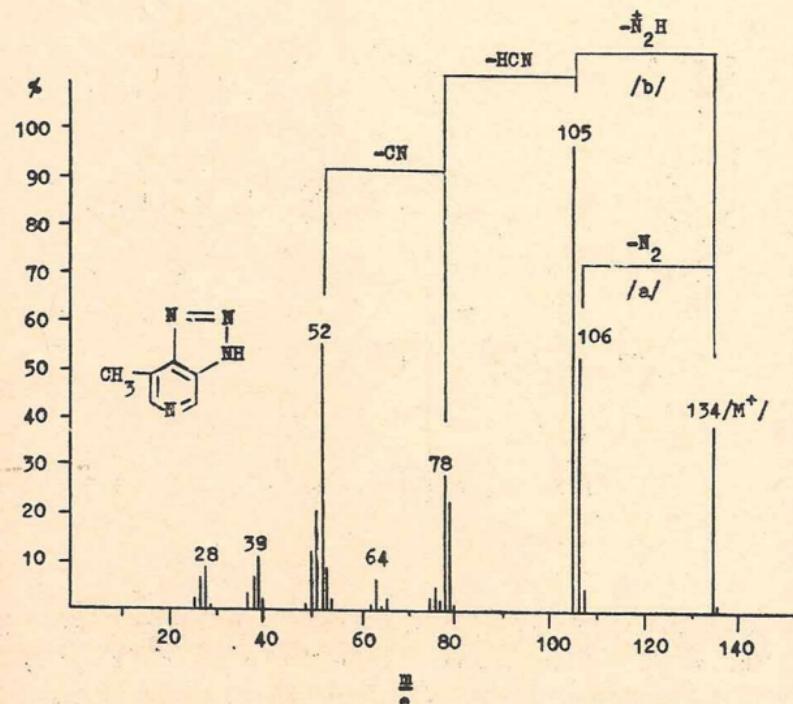
		Widma masowe pirydotriazoli											
	m/e %	28	38	52	54	55	64	65	79	105	106	134(M <sup>+</sup> )	135
		25	30	56	50	41	15	12	49	71	80	100	9
II	m/e %	28	38	39	50	51	52	64	78	79	105	106	134(M <sup>5</sup> )
		8	7	12	11	22	56	5	30	24	100	54	40
III	m/e %	28	28	39	41	42	51	52	53	55	56	68	69 80
		27	12	32	29	34	18	36	53	21	24	43	37 27
IV	m/e %	81	82	96	107	119	120	121	148(M <sup>+</sup> )		149		
		38	41	19	31	77	67	66	100		25		
IV	m/e %	28	37	38	39	47	50	51	52	62	63	64	66 76
		20	11	14	28	6	18	44	70	8	9	8	10 14
V	m/e %	77	78	86	88	103	105	113	115	139	140	141	
		11	51	13	9	35	28	40	13	100	56	35	
VI	m/e %	142	168(M <sup>+</sup> )		170								
		19	70		21								
VII	m/e %	26	27	28	37	38	39	50	51	52	53	62	64 66
		18	34	34	19	22	41	53	69	74	45	6	10 12
VII	m/e %	76	78	79	105	106	134(M <sup>+</sup> )		135				
		9	70	75	97	89	100		9				
VIII	m/e %	27	28	37	38	39	50	51	52	64	76	78	79 105
		13	24	9	9	9	19	36	91	9	7	57	49 94
VIII	m/e %	106	134(M <sup>+</sup> )		135								
		100	92		8								
VIII	m/e %	27	28	37	38	39	50	51	52	53	64	78	79 105
		10	11	5	12	9	5	13	55	12	8	21	45 100
VIII	m/e %	106	134(M <sup>+</sup> )		135								
		51	61		5								
VIII	m/e %	28	37	38	39	42	50	51	52	53	63	64	65 66
		17	10	15	30	24	14	40	60	27	10	26	14 10
VIII	m/e %	78	79	92	105	118	119	120	148(M <sup>+</sup> )		149		
		66	31	23	66	53	54	42	100		10		

Zaskającym jest brak w widmach pasma (M-1), mimo obecności grupy metylowej i grupy NH. Pasma m/e 106 i 105 (VI, VII, I, II, V) i m/e 119 i 120 (III) jak również m/e 139 i 140 (IV) oraz m/e 119 i 120 (VIII) występują na skutek eliminacji fragmentów N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i H oraz N<sub>2</sub>H (Schemat 1, 2).

Obecność pasma m/e 105 świadczy, że w widmie występuje jon (M — N<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>, a zatem nie obserwujemy eliminacji jonu N<sub>2</sub><sup>+</sup>H lecz rodaka N<sub>2</sub>H. Dowodem na eliminację jonu N<sub>2</sub><sup>+</sup>H byłoby pasmo m/e 29, którego brak w widmie. Obserwuje się wyższą intensywność m/e 105 niż 106 w związkach (II, VII, IV) a także wystąpienie pasma (M — N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) po podstanowieniu atomu wodoru grupą metylową (VIII), (Schemat 2).

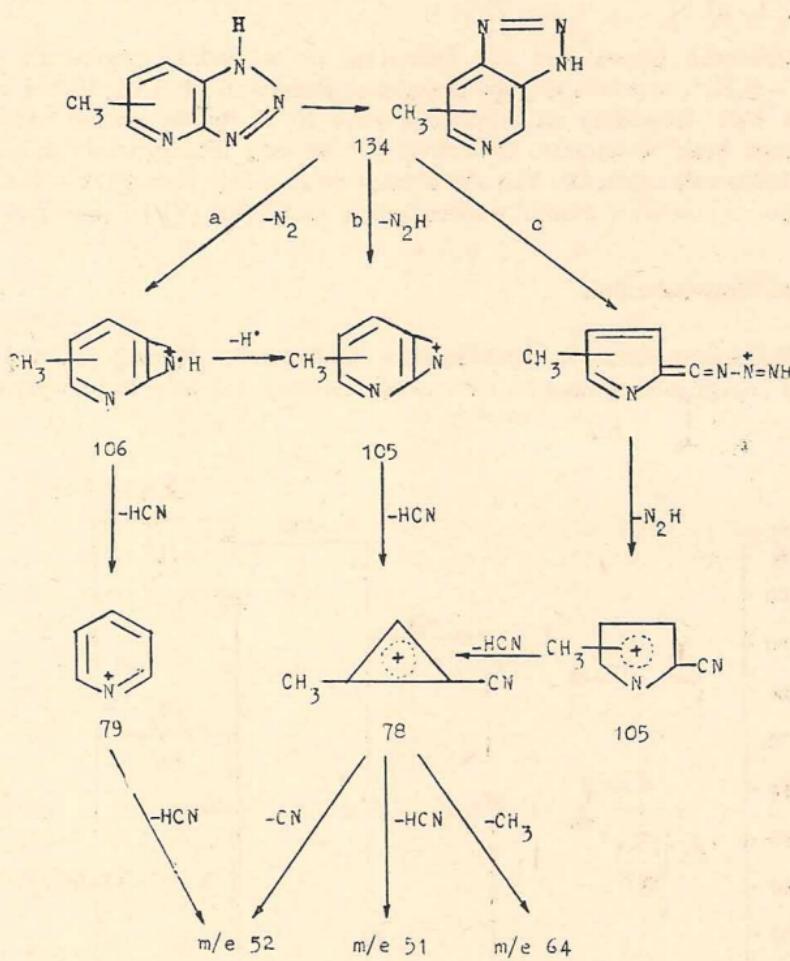
### Część doświadczalna

Widma mierzone na spektrometrze Mallauch — Herzog pracującym przy energii elektronów 75 eV i próżni komory 253 μPa. Prąd wychwy-



Rys. 1. Widmo masowe 5-metylo-3,4-pirydotriazolu.

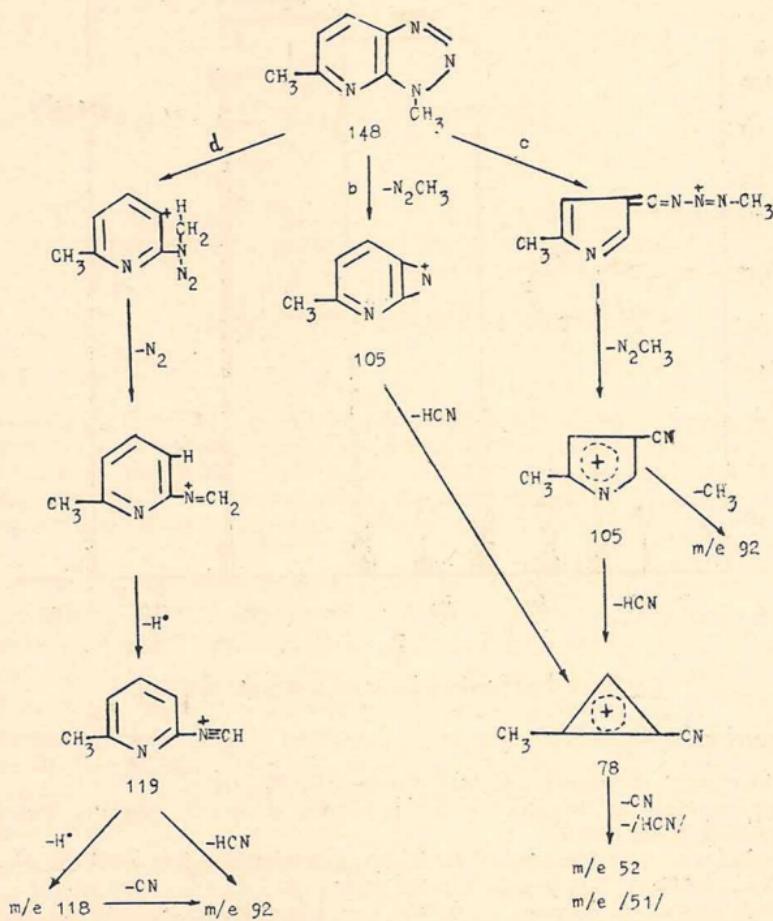
Schemat 1.

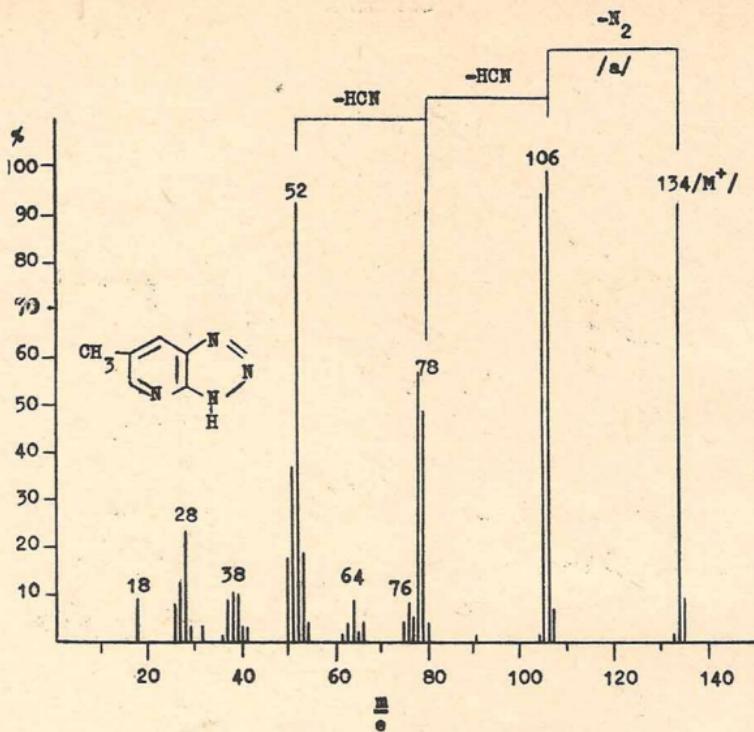


tujący wynosił  $150 \mu\text{A}$ . Pomiary mas dokonano przy sile rozdzielczej 2000. Jako wzorzec do obliczenia mas zastosowano perfluorokerozynę.

Napięcie przyspieszające wynosiło  $5,8\text{--}6,0 \text{ kV}$  a napięcie na soczewce elektromagnetycznej  $0,6 \text{ kV}$ , czas wybierania 1 min. Czystość badanych związków sprawdzono za pomocą chromatografii gazowej.

Schemat 2.





Rys. 2. Widmo masowe 5-metylo-2,3-pirydotriazolu.

#### LITERATURA

- 1 R. Lawrence, E. S. Waight, Org. Mass Spectrom., 3, 367, (1970).
- 2 J. Beynon, Mass spectrometry and its applications to organic chemistry, Elsevier, Amsterdam, p 401 (1960).
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Interpretation of mass spectra of organic compounds, San Francisco, p 251 (1965).
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Interpretation of mass spectra of organic compounds, San Francisco, p 255 (1964).
- 4 S. O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie, R. G. Cooks, Tetrahedron, 24, 1875 (1968).
- 5 T. Nishiwaki, J. Chem. Soc. (C), 4, 28 (1963).
- J. Pilichowski i Z. Czerwic.

#### MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED PYRIDOTRIAZOLES

##### Summary

The mass spectra of 8 pyridotriazoles are reported and discussed. Even of methyl substituent in pyridine ring there were not observed  $\beta$ -cleavage. Skeletal rearrangement ions produced by the process  $N_2$ ,  $N_2$  and  $H$ ,  $N_2H$  are more prominent in the spectra.

\* Zakład Technologii Organicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

\*\* Zakład Chemii Ogólnej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa