

Kurze Mitteilungen

Identifizierung aliphatischer Amine als 4'-Nitroazobenzolcarbonsäureamide im Mikromaßstab durch IR- und Massenspektrometrie

K. HEYNS, H. P. HARKE, H. SCHARMANN und H. F. GRÜTZMACHER

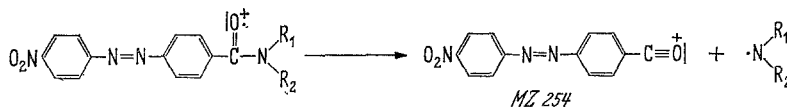
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

Eingegangen am 23. März 1967

Zur Isolierung und zum Nachweis von Aminen überführten wir einige Milligramm der Amingemische in die roten 4'-Nitroazobenzolcarbonsäureamide (NABC-Amide) [3] und trennten diese dünn-schicht-chromatographisch an Kieselgel G mit Chloroform oder Chloroform/Aceton (20:1). Die anschließend isolierten Derivate wurden mit Hilfe der IR- und Massenspektren identifiziert.

Die IR-Spektren der einzelnen NABC-Amide sind sehr charakteristisch und voneinander gut zu unterscheiden. In Verbindung mit authentischem Vergleichsmaterial sind sie daher gut zur Identifizierung geeignet. Derivate primärer Amine unterscheiden sich durch intensive Banden bei 3400 und 1570 cm^{-1} von denen sekundärer Amine, bei denen diese Banden fehlen. Amine mit 5 und mehr C-Atomen lassen sich als NABC-Amide ebenfalls identifizieren, jedoch sind IR-spektroskopische Vergleiche nur sinnvoll, wenn zwischen wenigen möglichen Strukturen zu wählen ist. Zur näheren Charakterisierung der Derivate unbekannter Amine ist die Massenspektrometrie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel.

Die Massenspektren der NABC-Amide, aufgenommen durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, enthalten bei der Massenzahl (MZ) 254 den Hauptpeak des Acylium-Ions der 4'-Nitroazobenzolcarbonsäure:

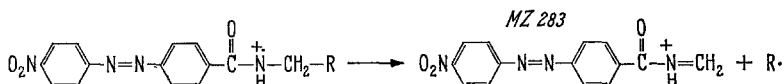


Die Struktur des Aminteils eines NABC-Amids kann mit Hilfe von Peaks bestimmt werden, die im Massenspektrum oberhalb der MZ 254 auftreten. Aus dem Peak des Molekül-Ions, der in allen Massenspektren deutlich zu erkennen ist (siehe Tabelle), ergibt sich das Molekulargewicht des Amins. Fragment-Ionen werden in diesem Massenbereich mit größerer Intensität durch die für Amine und Amide typische α -Spaltung zum N-Atom gebildet [1].

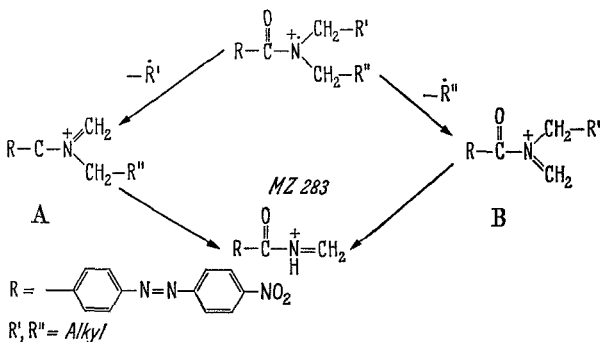
Tabelle
 Intensitäten charakteristischer Peaks in den Massenspektren von NABC-Amiden

NABC-Amid aus	Relative Intensität					FP °C
	M	A	B	MZ 283	MZ 254	
n-C ₆ H ₁₃ NH ₂	30	—	—	42	100	166—168
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	25	5,7	0,3	0,5	100	118—120
(n-C ₃ H ₇) ₂ NH	58	6	—	3	100	148—150
$\begin{matrix} \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	25,5	7,2	5,7	7,2	100	127—129
$\begin{matrix} \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{n-C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$	38	9	9	3,6	100	110,5—112,5
$\begin{matrix} \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{n-C}_6\text{H}_{13} \end{matrix}$	23	9	5	3	100	103—104
$\begin{matrix} \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH-CH}_2 \end{matrix}$	18	36	12,5	7	100	114,5—116,5

Die Massenspektren der NABC-Amide primärer Amine besitzen nur einen großen Peak, dessen MZ bei einem in 1-Stellung unverzweigten N-Alkylrest 283 beträgt:



Die Derivate sekundärer Amine zerfallen durch α -Spaltung zu den Fragment-Ionen A und B. Wie üblich, wird die Spaltung in der längeren Alkylkette bevorzugt [2]. Dieser Effekt ist bei in 2-Stellung verzweigten Alkylgruppen besonders ausgeprägt:



Die Fragment-Ionen A und B eliminieren in einem weiteren Zerfallsschritt den zweiten Substituenten als Olefinmolekül zum Ion MZ 283, dessen Peak jedoch kleiner ist als in den Massenspektren der NABC-Derivate primärer Amine.

Mit Hilfe dieses übersichtlichen Fragmentierungsmusters der NABC-Amide läßt sich die Struktur eines unbekanntes Amins so weit aufklären, daß eine sichere Identifizierung durch das IR-Spektrum möglich ist.

Herrn cand. chem. E. SCHAUMANN danken wir für seine Mitarbeit.

Literatur

- [1] BUDZIKIEWICZ, H., C. D. DJERASSI, and D. H. WILLIAMS: Interpretation of mass spectra of organic compounds. San Francisco: Holden-Day, Inc. 1964. —
[2] MARSHALL, J. T. B., and D. H. WILLIAMS: Tetrahedron **23**, 321 (1967). —
[3] NEURATH, G., u. E. DOERK: Chem. Ber. **97**, 172 (1964); vgl. diese Z. **207**, 385 (1965).

Prof. Dr. K. HEYNS
Chemisches Staatsinstitut,
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. G. CZOK: *Untersuchungen über die Wirkung von Kaffee, ein Beitrag zur ernährungsphysiologischen Bedeutung des Kaffeegetränks*. VIII, 96 Seiten mit 25 Abbildungen in 27 Einzeldarstellungen und 37 Tabellen. Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966. Supplementa zur Zeitschrift für Ernährungswissenschaft. Preis DM 24,—

Nach einer eingehenden Diskussion der chemischen Zusammensetzung des Kaffeegetränkes und der bekannten physiologischen und pharmakologischen Wirkung des Kaffeegetränkes und der einzelnen Koffeinhaltstoffe gibt der Verf. seine eigenen umfangreichen Untersuchungsergebnisse, die an der Ratte als Versuchsobjekt und teilweise auch durch Magenuntersuchungen von Versuchspersonen erhalten wurden, bekannt. Im einzelnen wurde die Wirkung von folgenden Inhaltsstoffen auf den Organismus untersucht und die Ergebnisse diskutiert: Kaffeegetränk, Kaffeeöle, Chlorogensäure, Kaffeesäure, Chinasäure, Trigonellinmonohydrat, Coffein. Ein außerordentlich umfangreiches Literaturverzeichnis beschließt den Band, der in umfassender Weise den derzeitigen Stand der Kenntnisse über die physiologischen Wirkungen des Kaffeegetränkes wiedergibt. Der Autor stellt abschließend zusammenfassend fest, daß „... nach den hier vorgelegten Befunden und auch nach den Untersuchungsergebnissen anderer Autoren keine ernsthaften Bedenken gegen den Kaffeegenuß, wenn er sich in angemessenen Grenzen hält und ein Mißbrauch vermieden wird, bestehen“.

W. SCHNEIDER