

Kurzeitpyrolyse und Spektroskopie instabiler Verbindungen, II<sup>1)</sup>Notiz zur Bildung von 3*H*-Azepin

Gerhard Schaden

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

Eingegangen am 27. Juli 1972

Das nach *Hafner* et al.<sup>2)</sup> leicht zugängliche 3-(Diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepin (**1**) zeigt ein bemerkenswertes massenspektrometrisches und thermisches Verhalten. Durch Spaltung der Bindung zwischen dem Azepin- und dem Diphenylhydroxymethyl-Rest können nämlich zwei gut stabilisierte Teilchen entstehen. Im Massenspektrum von **1** (Abb. 1) beobachtet man diese Fragmentierung an den entsprechenden Ionen der MZ 93 und 183. Über die Struktur von Ionen der MZ 93, wie sie aus verschiedenen substituierten Anilinen entstehen, sind Untersuchungen angestellt worden<sup>3)</sup>. Unser Ziel ist, diese Spaltung von **1** durch eine thermische Reaktion zu erreichen, die Entstehung einer Verbindung mit der Molekülmasse 93 nachzuweisen, diese zu charakterisieren und zu isolieren. Thermische Reaktionen in Analogie zu massenspektrometrischen Zerfällen haben schon oft zu interessanten Verbindungen geführt<sup>4)</sup>.

Versuche einer thermischen Spaltung von **1** mit den üblichen Methoden ergaben nur Benzophenon als einzige isolierbare Verbindung<sup>2)</sup>. Bringt man eine Substanz in das geheizte Einlaßsystem eines Massenspektrometers, so kann sich diese durch Stöße an der heißen Wand zersetzen<sup>5)</sup>, und die entstehenden Produkte strömen in die Ionenquelle ein. Da die Zersetzung bei 10<sup>-2</sup> Torr abläuft, und da die Pyrolyseprodukte kontinuierlich in die Ionenquelle des Massenspektrometers gepumpt werden, können auch Substanzen nachgewiesen werden, die nur eine geringe Lebensdauer besitzen oder in kondensierter Phase nicht beständig sind.

Pyrolysiert man **1** unter diesen Bedingungen, so erhält man sofort nach dem Einbringen der Probe in den auf 150° geheizten Vorratsbehälter das in Abb. 2 dargestellte Spektrum. Das Molekülion von **1** tritt nicht mehr auf, ebenso fehlt die Spitze bei der MZ 183. Dafür findet man eine Spitze bei der MZ 182, die bis zu niedrigen Elektronenenergien herab bestehen bleibt. Sie entspricht dem Molekülion von Benzophenon. Das bedeutet, daß die Zersetzung von **1** bereits unmittelbar nach dem Einbringen in den Vorratsbehälter erfolgt ist. Die Spitze bei der MZ 93 wird im Laufe der Zeit kleiner, sie ist nach einer *h* fast vollständig verschwunden. Das bedeutet, daß sich die durch Zersetzung von **1** gebildete Substanz mit der MZ 93, vermutlich der Molekülmasse, weiter zersetzt. Der Unterschied der beiden Spektren (Abb. 1 und 2) ist daher nicht nur auf eine thermische Anregung von **1** vor der Ionisierung zurückzuführen. Die thermische Stabilität der Substanz mit der MZ 93 ist nicht so groß wie die von

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. Schaden und G. Matthes, *Chemie-Ing.-Techn.* **44**, 1207 (1972).

<sup>2)</sup> K. Hafner, A. G. Meyer und L. Stenger, *Chem. Ber.* **106** (1973), in Vorbereitung; H. J. Lindner und B. v. Gross, *Chem. Ber.* **106**, 1033 (1973), voranstehend.

<sup>3)</sup> K. L. Rinehart jr., A. C. Buchholz und G. E. van Lear, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1073 (1968); A. V. Robertson und C. Djerassi, ebenda **90**, 6992 (1968).

<sup>4)</sup> R. Bloch, R. A. Marty und P. de Mayo, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3071 (1971); O. L. Chapman und C. L. McIntosh, *Chem. Commun.* **1971**, 770; C. L. McIntosh und O. L. Chapman, ebenda **1971**, 771; H. F. Grützmaker und J. Hübner, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 154 (1971); D. C. DeJongh, D. A. Brent und R. Y. van Fossen, *J. org. Chemistry* **36**, 1468 (1971).

<sup>5)</sup> M. Spitteller-Friedmann, S. Eggers und G. Spitteller, *Mh. Chem.* **95**, 1740 (1964).

Benzophenon, dessen Moleküllion unverändert intensiv bleibt. (Eine geringe Abnahme der Absolutintensitäten aller Ionen wird durch das Ausströmen der Probe in die Ionenquelle bedingt.) Pumpt man den Vorratsbehälter nach dem Einbringen von **1** wieder leer, so findet man, daß die Spitze bei der MZ 93 rascher kleiner wird als die zu Benzophenon gehörenden Spitzen<sup>6)</sup> bei den MZ 182, 105 und 77.

Auch das ist ein Beweis für das Vorliegen von zwei Verbindungen im Vorratsbehälter. Das Massenspektrum der Substanz mit der MZ 93 kann man erhalten, indem man von dem in Abb. 2 dargestellten Spektrum die zu Benzophenon gehörenden Spitzen abzieht.

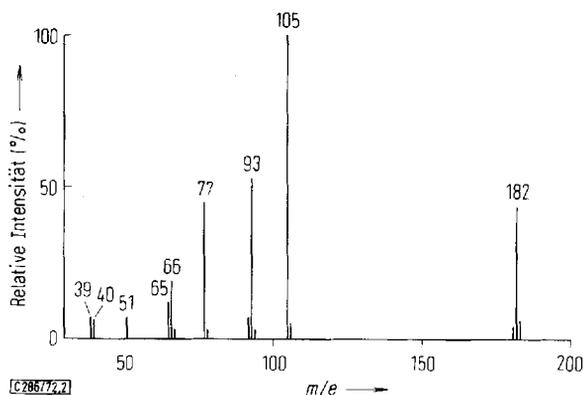
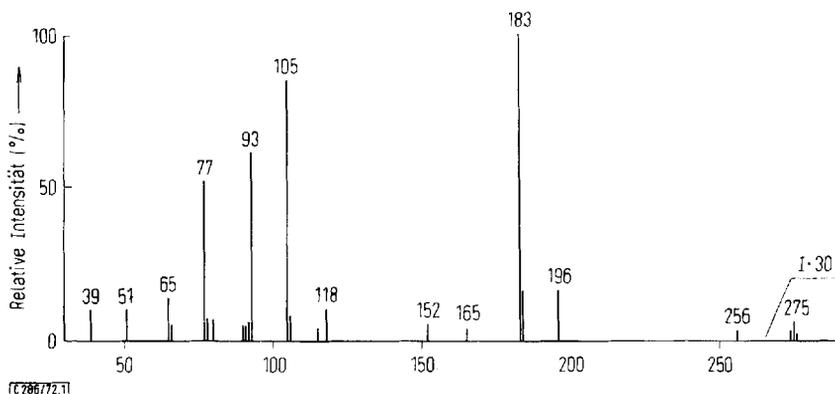


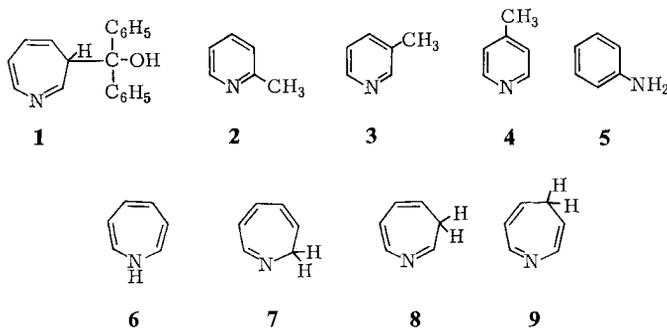
Abb. 1. Massenspektrum von **1** (Direkteinlaß, 100° Probertemperatur, 70 eV) (oben)

Abb. 2. Pyrolysemassenspektrum von **1** (geheizter Einlaß, 150°, 70 eV) (unten)

Folgende Strukturen kommen für ein Molekül mit der Molekülmasse 93 in Frage:  $\alpha$ -Picolin (**2**),  $\beta$ -Picolin (**3**),  $\gamma$ -Picolin (**4**), Anilin (**5**), 1*H*-Azepin (**6**), 2*H*-Azepin (**7**), 3*H*-Azepin (**8**) oder 4*H*-Azepin (**9**).

Die Picoline (**2–4**) und Anilin (**5**) sind bei 150° und 10<sup>-2</sup> Torr stabil, man dürfte keine Abnahme der Intensität der Spitze bei der MZ 93 mit der Zeit beobachten, folglich sind sie als Strukturen auszuschließen. 1*H*-Azepin (**6**) und die Azepine **7–9** unterscheiden sich durch die Zahl der aciden (leicht mit D<sub>2</sub>O gegen D austauschbaren) Wasserstoffatome. Führt man die Pyrolyse von **1** in Gegenwart von D<sub>2</sub>O durch, indem man zuerst den Vorratsbehälter mit

<sup>6)</sup> F. W. McLafferty, Analytical Chem. **31**, 477 (1959).



D<sub>2</sub>O-Dampf füllt und danach **1** einbringt, so verschiebt sich die Spitze bei der MZ 93 auf 94, ein D aus dem D<sub>2</sub>O oder aus der durch Austausch der OH-Gruppe entstehenden OD-Gruppe von **1** tritt also bei der Zersetzung von **1** in das Molekül der MZ 93 ein. Bringt man jedoch zuerst **1** in den auf 150° erhitzten Vorratsbehälter und fügt danach D<sub>2</sub>O hinzu, so beobachtet man keinen Austausch. Die einmal gebildete Verbindung der MZ 93 besitzt also kein austauschbares H-Atom mehr. Daher können 1*H*-Azepin (**6**) wie auch Anilin (**5**) als Strukturen für dieses Molekül ausgeschlossen werden. Es verbleiben demnach nur die Azepine **7**–**9**, da diese keine austauschbaren H-Atome besitzen. 3*H*-Azepine sind im allgemeinen stabiler als 2*H*- oder 4*H*-Azepine<sup>7)</sup>, deshalb scheint die Struktur für das Molekül der MZ 93 die des 3*H*-Azepins (**8**) zu sein. 3*H*-Azepin (**8**) ist demnach unter gewissen Bedingungen stabil, Versuche, es durch eine andere Art der Kurzzeitpyrolyse darzustellen und zu isolieren sind im Gange.

Den Herren Prof. Dr. *K. Hafner*, Dr. *A. G. Meyer* und Dipl.-Chem. *L. Stenger* danke ich für die Überlassung von **1**, Frau *E. Lindner* für ihre Mithilfe bei den Messungen.

## Experimenteller Teil

Es wurde ein Massenspektrometer CH4B der Firma Varian MAT verwendet. Die Pyrolysen erfolgten in dem innen emaillierten Hochtemperatureinlaßsystem. Mittels einer speziellen kurzen Schubstange, die eine Querbohrung zur Aufnahme von D<sub>2</sub>O aufweist, wurde dieses in das Hochtemperatureinlaßsystem eingebracht, bis der Druck in der Ionenquelle  $3 \cdot 10^{-4}$  Torr betrug. Die Ionenquellentemperatur war ca. 100°, die Elektronenenergie 70 eV.

<sup>7)</sup> *R. Huisgen, D. Vossius und M. Appl*, Chem. Ber. **91**, 1 (1958); *W. v. E. Doering und R. A. Odum*, Tetrahedron [London] **22**, 81 (1966); *G. Maier*, Angew. Chem. **79**, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 402 (1967); *E. Carstensen-Oeser*, Chem. Ber. **105**, 982 (1972).