

Kurzzeitpyrolyse und Spektroskopie instabiler Verbindungen, III¹⁾**Notiz über die Bildung von 3H-Azepin***Gerhard Schaden*Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

Eingegangen am 5. März 1973

Aufgrund kürzlich durchgeführter Untersuchungen¹⁾ ist für 3H-Azepin (**1**) eine gewisse Stabilität zu erwarten, die eine Isolierung möglich erscheinen läßt. Aus diesem Grund wurde durch Kurzzeitpyrolyse und nachfolgende Gaschromatographie-Massenspektroskopie versucht, aus 3-(Hydroxydiphenylmethyl)-3H-azepin (**2**)²⁾ das freie 3H-Azepin (**1**) herzustellen und nachzuweisen. Durch verschiedene Methoden der Kurzzeitpyrolyse konnten bereits mehrfach Zerfallsreaktionen, die im Massenspektrometer beobachtet wurden, auch thermisch vollzogen werden³⁾.

Die Pyrolyse erfolgte nach *Simon* und *Giacobbo*⁴⁾. Bei dieser Methode, die wegen ihrer Reproduzierbarkeit für die Untersuchung von Polymeren von Bedeutung ist, wird die auf ein Stäbchen aus ferromagnetischem Material aufgebrachte Substanz durch einen Hochfrequenzimpuls bis zur Curie-Temperatur des Stäbchens aufgeheizt. Das Aufheizen erfolgt in ca. 10 Millisekunden, ohne daß die Endtemperatur überschritten wird. Die Pyrolyseprodukte werden sofort in den Gaschromatographen gespült und nach der Trennung massenspektrometrisch identifiziert. Da es dabei nie zu einer Kondensation der Pyrolyseprodukte kommt und diese immer nur in Gasphase oder in verdünnter Lösung in der stationären Phase der Trennsäule vorliegen, besteht Aussicht, auch Verbindungen nachzuweisen, die in Substanz nicht sehr beständig sind.

Es wurden daher die bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Pyrolyseprodukte von **2** untersucht. Von den bei 800°C entstehenden Produkten konnten ca. 30 gaschromatographisch getrennt werden. Die beiden intensivsten GC-Banden wurden aufgrund der Retentionszeiten und der Massenspektren als Benzophenon und Anilin identifiziert. Das Vorliegen von Anilin wurde überdies durch den Austausch von zwei Wasserstoffatomen beim Einlaß von D₂O sichergestellt. Unter den anderen Pyrolyseprodukten konnten nach den Massenspektren Cyclopentadien, Benzol, Toluol, Xylol oder Äthylbenzol, Pyridin, Styrol, Naphthalin, Biphenyl und Diphenylmethan identifiziert werden. Da diese Produkte gebildet wurden, ist anzunehmen, daß die thermische Beanspruchung von **2** zu groß ist und es zu einer starken, wenig spezifischen Fragmentierung kommt.

Erniedrigt man die Pyrolysetemperatur, so nimmt die Zahl der gebildeten Substanzen ab, die Anilinbande wird im Verhältnis zu Benzophenon kleiner. Bei einer Pyrolysetemperatur von 400°C entsteht kein Anilin mehr, man findet im Gaschromatogramm neben einigen sehr

¹⁾ II. Mitteil.: *G. Schaden*, Chem. Ber. **106**, 1038 (1973).

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

³⁾ *P. de Mayo*, Endeavour **31**, 135 (1972); *E. Hedaya*, Accounts Chem. Res. **2**, 367 (1969); *O. L. Chapman* und *C. L. McIntosh*, Chem. Commun. **1971**, 770; *H. F. Grützmacher* und *J. Lohmann*, Liebigs Ann. Chem. **726**, 47 (1969).

⁴⁾ *W. Simon* und *H. Giacobbo*, Chem.-Ing.-Tech. **37**, 709 (1965).

schwachen (unter 1%) nur mehr zwei starke Banden. Die eine entspricht Benzophenon, die andere, die im Massenspektrum (Abb.) eine Molekülmasse von 93 zeigt und mit D₂O keinen Austausch gibt, hat etwa die Retentionszeit von β - oder γ -Picolin.

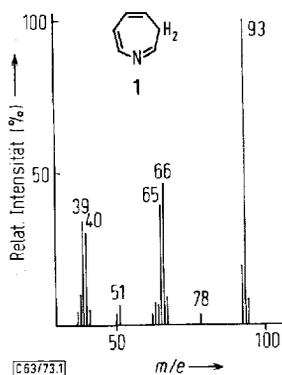


Abb. Massenspektrum von 3H-Azepin (1) (nach Gaschromatographie; Ionenquellentemp. 100°C, Elektronenenergie 70 eV)

Aus experimentellen Gründen ist es nicht gut möglich, **2** zu pyrolysieren und gleichzeitig die Picoline zu injizieren, woraus dann die Identität oder Nichtidentität der bei der Pyrolyse gebildeten Substanz mit einem Picolin gefolgt wäre. Es mußte daher ein anderer Weg beschritten werden. Auf der einen Hälfte des Pyrolysestäbchens wurde **2** aufgetragen und auf der anderen Hälfte *N*-Methyl- β -picoliniumjodid (**3**) und *N*-Methyl- γ -picoliniumjodid (**4**). Pyrolysiert man nun bei 400°C, so findet man abgesehen von Benzophenon und Methyljodid im Gaschromatogramm drei eng beisammen liegende Banden. Zwei entsprechen β - und γ -Picolin, die dritte ist das Pyrolyseprodukt von **2**. Daraus folgt, daß die bei der Pyrolyse von **2** entstehende Verbindung des Molekulargewichts 93 nicht mit β - oder γ -Picolin identisch ist. α -Picolin konnte schon aufgrund der Retentionszeit ausgeschlossen werden. Beim Zufügen von D₂O zeigt die Bande mit der MZ 93 keinen Austausch, deshalb kann es sich nicht um 1H-Azepin (**5**) handeln. Das Vorliegen eines Gemisches von 2H-Azepin (**6**), 3H-Azepin (**1**) und 4H-Azepin (**7**) oder von offenkettigen Isomeren ist auszuschließen, da unter Bedingungen, bei denen eine Trennung der Picoline erfolgt, auch eine Trennung dieser Verbindungen auftreten würde; es erscheint jedoch nur eine GC-Bande in dem in Frage kommenden Bereich. Man kann daher annehmen, daß das bisher unbekannte freie 3H-Azepin (**1**) vorliegt, da dieses das stabilste der isomeren Azepine ist⁵). Das Vorliegen einer bicyclischen Struktur ist wenig wahrscheinlich, aber nicht ganz auszuschließen.

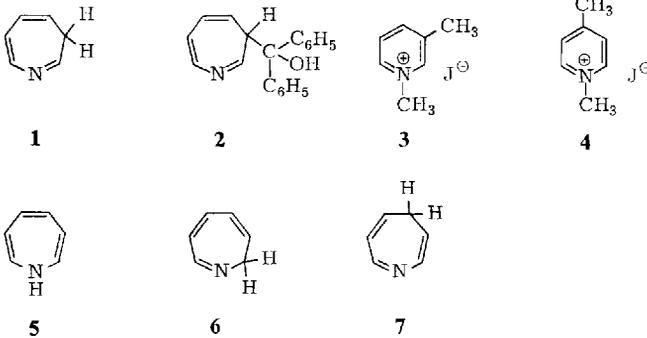
Das Massenspektrum von 3H-Azepin (**1**) (Abb.) ist wie erwartet sehr ähnlich den Spektren der Picoline⁶), jedoch sind die Spitzen bei den MZ 40 und 65 im Spektrum von **1** intensiver.

3H-Azepin (**1**) ist demnach so stabil, daß es zumindest unter sehr schonenden Bedingungen gaschromatographiert werden kann; eine weitere Charakterisierung z. B. durch Tieftemperatur-UV-Spektroskopie⁷) oder eine Isolierung erscheinen daher möglich.

⁵ R. Huisgen, D. Vossius und M. Appl, Chem. Ber. **91**, 1 (1958); W. v. E. Doering und R. A. Odum, Tetrahedron **22**, 81 (1966); G. Maier, Angew. Chem. **79**, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 402 (1967); E. Carstensen-Oeser, Chem. Ber. **105**, 982 (1972); M. Anderson und A. W. Johnson, J. Chem. Soc. **1965**, 2411.

⁶ W. G. Cole, D. H. Williams und A. N. H. Yeo, J. Chem. Soc. B **1968**, 1284.

⁷ G. Schaden und G. Matthes, Chem.-Ing.-Tech. **44**, 1207 (1972).



Den Herren Prof. Dr. *K. Hafner* und Dipl.-Chem. *L. Stenger* danke ich für die Überlassung von **2**.

Experimenteller Teil

Zur Pyrolyse wurde der Curie-Pyrolysator^{4,8)} der Fa. Fischer, Labortechnik, Bad Godesberg, verwendet. Die Pyrolysestäbchen wurden in Quarzkapillaren eingelegt, wodurch ein Springen der Pyrolysekammer vermieden wird, auch läßt sich die Kammer so leichter reinigen. Die zu pyrolysierenden Substanzen wurden in methanolischer Lösung auf das Stäbchen aufgetragen; die Glühzeit des Stäbchens war 4 s. Verwendung fand ein selbst modifizierter Gaschromatograph Perkin-Elmer F 20, der über einen zweistufigen Heliumtrenner nach *Watson* und *Biemann*⁹⁾ an ein Massenspektrometer CH4B der Fa. Varian MAT angeschlossen war. Auf dem Weg vom Pyrolysator bis zum Massenspektrometer kommt die Substanz nur mit Glas in Berührung, Metallteile wurden vermieden. Nach dem Heliumtrenner erfolgte bei Bedarf Zuleitung von D₂O-Dampf, bis der Druck in der Ionenquelle auf 10⁻⁶ Torr anstieg und durch den Gaschromatographen eingelassenes Anilin sicher zwei H-Atome austauschte.

Beim Einsatz von 150 µg **2** entstanden 4.2 µg **1** (8%) und 30 µg (30%) Benzophenon, wie gaschromatographisch bestimmt wurde. Zur Eichung des Detektors bei der Bestimmung von **1** wurde γ-Picolin verwendet. Erhöht man die eingesetzte Substanzmenge, so erhöht sich zwar die Menge des gebildeten 3*H*-Azepins (**1**), jedoch nimmt die Ausbeute ab, außerdem kommt es zu Nebenreaktionen.

Zur Gaschromatographie wurde eine 4 m lange Glassäule mit 3 mm Durchmesser verwendet, die mit 0.1% Carbowax 20M und 0.002% KOH auf Glaskugeln 60/80 mesh gefüllt war. Die Säulentemp. war auf 60–150°C programmiert. Auf dieser Säule konnten jedoch β- und γ-Picolin nicht genügend getrennt werden, daher wurde für diesen Zweck die folgende Säule verwendet, aus der jedoch Benzophenon nicht mehr vernünftig austrat: 4 m × 3 mm Glas gefüllt mit 0.1% Carbowax 1500 und 0.002% KOH auf Glaskugeln 60/80 mesh. Säulentemp. 50–90°C. Die Auflösung¹⁰⁾ von β- und γ-Picolin betrug unter diesen Bedingungen 75%.

⁸⁾ *W. G. Fischer*, G-I-T (Glas-Instrum.-Tech.) Fachz. Lab. **13**, 13 (1969).

⁹⁾ *J. T. Watson* und *K. Biemann*, Anal. Chem. **36**, 1135 (1964).

¹⁰⁾ *R. Kaiser*, Chromatographie in der Gasphase, Bd. I, S. 51, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.