

Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen, XVI*)

Ring-Ketten-Isomerisierungen an Stickstoffheterocyclen**)

Harald Suhr* und Ursula Schöch

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 25. Oktober 1974

Im Plasma von Glimmentladungen isomerisieren Stickstoffheterocyclen wie Pyrrol, Pyridin, Indol, Chinolin und Isochinolin sehr leicht zu offenkettigen ungesättigten Nitrilen, die entweder als Substanz oder als Polymerisat (Wandbelag) anfallen. Ring-Ketten-Isomerisierungen unter Aufspaltung des aromatischen Ringes wurden bei Anilin und 1H-Benzotriazol beobachtet.

Organic Syntheses in Glow Discharges, XVI*)

Ring-Open Chain Isomerisation of Nitrogen Heterocycles**)

Glow discharges easily convert pyrrol, pyridine, indole, quinoline, and isoquinoline into unsaturated open chain nitriles, which are either condensed in cool traps or form polymers on the walls of the reactor. A similar isomerisation including cleavage of a benzene ring is observed for aniline and 1H-benzotriazole.

Organische Verbindungen geeigneter Konstitution lassen sich im Plasma von Glimmentladungen in Carbocyclen und Heterocyclen^{1, 2, 3)} überführen. Im Zusammenhang mit solchen Ringschlußreaktionen wurde das Verhalten verschiedener Heterocyclen im Plasma untersucht. Alle eingesetzten Stickstoffheterocyclen isomerisierten dabei leicht zu offenkettigen Verbindungen.

Ergebnisse

Bei der Isomerisierung der Stickstoffheterocyclen entstehen vorwiegend ungesättigte Nitrile. Da diese unter den Bedingungen des Plasmas sehr leicht polymerisieren, werden bei diesen Versuchen meistens beträchtliche Mengen an höhermolekularen Stoffen gebildet. Auf die Analyse dieses Materials wurde verzichtet. In einigen Fällen, in denen die höhermolekularen Stoffe durch Dialyse abgetrennt wurden, zeigten sie eine ähnliche Elementarzusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Die aus typischen Plasmaansätzen der Stickstoffheterocyclen entstehenden niedermolekularen Produkte sind in der Tabelle zusammengestellt.

*) XV. Mittel.: G. Roszkamp und H. Suhr, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

**) Auszug aus der Dissertation U. Schöch, Univ. Tübingen 1971.

¹⁾ H. Suhr, U. Schöch und G. Roszkamp, Chem. Ber. 104, 674 (1971).

²⁾ H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 781 (1972).

³⁾ H. Suhr, Fortschr. Chem. Forsch. 36, 39 (1973).

Die Hauptreaktion von Pyrrol im Plasma ist die Isomerisierung zu Crotononitril. Das *cis/trans*-Verhältnis hängt von den Versuchsbedingungen ab, da Olefine im Plasma leicht isomerisieren⁴⁾. Ferner entstehen verschiedene Abbau- und Aufbauprodukte in kleineren Mengen. Die Umsetzung von Indol führt vorwiegend zu den Isomeren *o*-Tolunitril und Phenylacetonitril. Ergänzend wurden noch verschiedene Methylverbindungen untersucht, von denen *N*-Methylpyrrol und 2-Methylindol keine, 3-Methylindol eine geringe Ringaufspaltung zeigt.

Das hervorstechende Ergebnis bei der Umsetzung von Pyridin und Picolin im Plasma ist das Auftreten eines zähflüssigen Wandbelages. Die Kühlfallen enthalten stets eine Vielzahl von Verbindungen, und es gelingt nicht, durch Änderung der Versuchsbedingungen bestimmte Verbindungen in größeren Ausbeuten zu erzeugen. Die als Produkt einer Ring-Ketten-Isomerisierung zu erwartenden Cyanbutadiene konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion von Chinolin und Isochinolin führt vorwiegend zu *trans*-Zimtsäurenitril und *o*-Cyanstyrol. Eine Umwandlung von Chinolin und Isochinolin ineinander ließ sich, wie auch bei Mikrowellenentladungen⁵⁾, nicht eindeutig nachweisen, weil Unsicherheiten bei der gaschromatographischen Analyse auftreten, wenn eine der beiden Verbindungen in großem Überschuß vorliegt.

1*H*-Benzotriazol zeigt ebenfalls eine Ring-Ketten-Isomerisierung unter Aufspaltung des aromatischen Ringes. Die Verbindung liefert neben polymerem Material etwa 8% Sorbinsäurenitril. Eine ähnliche Reaktionsweise zeigt auch Anilin, das Sorbinsäurenitril in Ausbeuten von etwa 10% bildet. Eine entsprechende Isomerisierung von *o*-Phenylen-diamin zum Muconsäuredinitril ließ sich nicht nachweisen. Statt dessen entstehen beträchtliche Mengen an Sorbinsäurenitril, die aber zurückgehen, wenn zur Vermeidung von Sekundärreaktionen die Versuche mit geringen Umsatzraten durchgeführt werden.

Diskussion

Chemische Reaktionen im Plasma werden, ebenso wie die Zerfallsprozesse im Massenspektrometer, durch Elektronenstöße eingeleitet. Aus diesem Grunde zeigen viele Substanzen in beiden Verfahren ein ähnliches Verhalten. Bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen ist dies nicht der Fall. Sie haben im Massenspektrum als vorherrschenden Zerfallsweg die Abspaltung von HCN und H₂CN. Im Plasma wird dieser Vorgang dagegen nicht beobachtet.

Die Massenspektren von Pyrrol⁶⁾ und Indol geben keine Hinweise auf eine Ring-Ketten-Isomerisierung, jedoch ist photochemisch eine Ringöffnung zu 3-Butenonitril⁷⁾ oder kleineren Bruchstücken⁸⁾ bekannt. In ähnlicher Weise ist bei der Pyrolyse von Indol die Isomerisierung zu Phenylacetonitril und *o*-Tolunitril beobachtet worden^{9,10)}. Da hierbei

⁴⁾ H. Suhr und U. Schücker, *Synthesis* **1970**, 431.

⁵⁾ R. Bittman, *Studies of Microwave Discharge Reactions of Heterocyclic Compounds*, Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley 1966; *Dissertation Abstr.* **B27**, 744-B, (1966/67).

⁶⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. J. Newman und J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1949.

⁷⁾ B. A. Kuller und H. K. Lee, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 308 (1968).

⁸⁾ E. Chung Wu und J. Hecklen, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3432 (1971).

⁹⁾ C. Wentrup, *Tetrahedron* **27**, 373 (1971).

¹⁰⁾ C. Wentrup und W. D. Crow, *Tetrahedron* **26**, 3979 (1970).

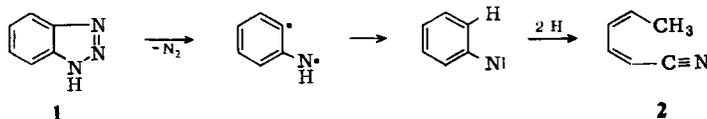
mehr *o*-Tolunitril entsteht als bei der Phenylacetonitril-Pyrolyse, wird eine direkte Umwandlung von Indol zum Tolunitril angenommen. Die Umwandlung von Indol in Phenylacetonitril verläuft möglicherweise über das β -Styrylnitren, dessen Isomerisierung zum Phenylacetonitril bekannt ist¹¹⁾. Das Ausbleiben der Ring-Ketten-Isomerisierung bei *N*-Methylpyrrol und 2-Methylindol ist sicher darauf zurückzuführen, daß bei diesen Verbindungen der Nitrilbildung eine Methylwanderung vorangehen müßte.

Aus Pyridin und Picolin würden bei einer Ring-Ketten-Isomerisierung Cyanbutadiene entstehen. Unter den niedermolekularen Produkten wurden jedoch keine derartigen Verbindungen gefunden, vermutlich wegen ihrer Polymerisationsfreudigkeit. Eine vergleichbare Polymerisation von Pyridin bei 300–400°C in Gegenwart von Zinkchlorid ist bekannt¹²⁾.

Die Reaktionsweise des sechsgliedrigen Heteroringes wird übersichtlicher, wenn, wie beim Chinolin und Isochinolin, die Bruchstücke durch *ortho*-kondensierte Benzolringe zusammengehalten werden. Die Ähnlichkeit der Reaktionsprodukte aus Chinolin und Isochinolin ist auffallend und ist möglicherweise auf eine gemeinsame Vorstufe zurückzuführen. Auch die Massenspektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich kaum voneinander und lassen einen statistischen Platzwechsel der Wasserstoffatome vor der HCN-Eliminierung erkennen¹³⁾. Eine andere Erklärung für die gleichartigen Reaktionsprodukte wäre die Umwandlung der offenkettigen Nitrile ineinander. Orientierende Versuche zeigen, daß aus Zimtsäurenitril im Plasma große Mengen an *o*-Cyanstyrol entstehen.

Ring-Ketten-Isomerisierungen von Chinolin und Isochinolin sind kaum bekannt. Chinolin ist thermisch sehr beständig¹⁴⁾, kann jedoch am alkalischen Kontakt bei 300°C in ein kettenförmiges Polymeres übergeführt werden¹⁵⁾.

Aus 1*H*-Benzotriazol (1) entsteht im Plasma vermutlich unter Stickstoffabspaltung ein Diradikal ähnlich wie beim $M^+ - 28$ -Zerfall im Massenspektrometer. Dieses isomerisiert sich, möglicherweise nach Umlagerung in ein Phenylnitren, durch Öffnung des aromatischen Ringes und Wasserstoffanlagerung zum Sorbinsäurenitril (2).



Die aus Phenylnitren zu erwartenden Produkte, Cyancyclopentadien, Anilin und Azobenzol¹⁶⁾, treten unter den Produkten nicht in größeren Mengen auf, so daß kein eindeutiger Hinweis auf eine Nitrenzwischenstufe vorliegt. Auch der thermische Zerfall von 1*H*-Benzotriazol¹⁷⁾ wird über ein 1,3-Diradikal formuliert¹⁸⁾.

¹¹⁾ G. Smolinsky und C. A. Pryde, J. Org. Chem. **33**, 2411 (1968).

¹²⁾ V. P. Kovalera, D. A. Topchiev, V. A. Kabanov und V. A. Kargin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1963**, 387 [C. A. **58**, 12683 g].

¹³⁾ D. H. Williams und J. Ronayne, Chem. Commun. **1967**, 1129.

¹⁴⁾ I. B. Johns, E. A. McElhill und J. O. Smith, Ind. Eng. Chem. Product Res. Development **1**, 2 (1962); J. Chem. Eng. Data **7**, 277 (1962).

¹⁵⁾ D. A. Topchiev, V. G. Popov, V. A. Kabanov und V. A. Kargin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1964**, 391 [C. A. **60**, 13327 g (1964)].

¹⁶⁾ W. D. Crow und C. Wentrup, Tetrahedron Lett. **1967**, 4379.

¹⁷⁾ W. D. Crow und C. Wentrup, Chem. Commun. **1968**, 1026.

¹⁸⁾ C. Wentrup und W. D. Crow, Tetrahedron **26**, 3974 (1970).

Die Umsetzung von Anilin im Plasma könnte über das gleiche oder ein ähnliches Fragment verlaufen wie der Zerfall von Benzotriazol, jedoch ist auch hier die Struktur der Zwischenstufe nicht gesichert. Die Massenspektren ergaben für das Radikalion aus Anilin eine Sechsringstruktur¹⁹⁾, für das C_6H_5NH -Ion aus Sulfanilamid dagegen eine Azatropyliumstruktur^{20, 21)}. Die Pyrolyse von Anilin liefert neben Carbazol²²⁾ auch Azobenzol, dessen Entstehung jedoch sowohl über Anilino-Radikal wie über ein Phenyl-nitren formuliert werden kann.

Da bei den Plasmareaktionen der Stickstoffheterocyclen die für die Massenspektren typischen Abspaltungen von HCN und H_2CN nicht auftreten, verlaufen die Plasmareaktionen vermutlich nicht über ionische Zwischenstufen. Wahrscheinlicher ist eine Elektronenstoßanregung der Heterocyclen, die derjenigen durch Neutralteilchen bei der Pyrolyse entspricht. Vergleichbare Sauerstoffverbindungen, z. B. Phenole, zeigen einen ionischen Reaktionsablauf²³⁾ und eine ausgeprägte Tendenz zur Decarbonylierung. Offenbar reichen die Stoßenergien bei der Pyrolyse und im Plasma nicht für die Blausäure-Eliminierung aus, und es treten an ihre Stelle andere energetisch günstigere Fragmentierungen. Die Bildung von Nitrilgruppen ist offenbar so günstig, daß sie auch auf Kosten der Aufspaltung eines Phenylringes ablaufen kann.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen erhebliche Unterschiede im Plasmaverhalten von Aromaten und Heteroaromaten erkennen. Während der Phenylring bei den meisten Plasmaumsetzungen unverändert in die Produkte übergeht^{24, 25)}, spalten die Stickstoffheterocyclen bereits unter relativ milden Bedingungen auf. Eine präparative Ausnutzung derartiger Ring-Ketten-Isomerisierungen erscheint nur bei sehr raschem Abschrecken der Reaktionsprodukte aussichtsreich. Andererseits sind die Stickstoffheterocyclen wegen der leichten Isomerisierbarkeit zu ungesättigten Nitrilen geeignete Ausgangsmaterialien für Plasmapolymerisationen.

Die hier gezeigte leichte Aufspaltbarkeit des Heteroringes hat auch für die Massenspektroskopie Konsequenzen. Es ist zu vermuten, daß vielfach die Molekül-Ionen von Heterocyclen bereits offenkettige Struktur besitzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden mit Hochfrequenzplasmen in thermostatisierten Reaktionsgefäßen bei Dampfdrücken von etwa 1 Torr durchgeführt²⁶⁾. Der Belag an den Reaktorwänden wurde in Aceton gelöst und zusammen mit dem bei $-78^\circ C$ aufgefangenen Kühlfalleninhalt mit Gaschromatographie (Hewlett Packard 2750) und kombinierter Gaschromatographie-Massenspektroskopie

¹⁹⁾ P. N. Rylander, S. Meyerson, E. L. Eliel und J. D. McCollum, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2723 (1963).

²⁰⁾ K. L. Rinehart jr., A. C. Buchholz und G. E. van Laer, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1073 (1968).

²¹⁾ A. V. Robertson, M. Marx und C. Djerassi, Chem. Commun. **1968**, 414.

²²⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **167**, 125 (1872).

²³⁾ H. Suhr und A. Szabo, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁴⁾ H. Suhr, Z. Naturforsch. **23 B**, 1559 (1968).

²⁵⁾ R. Weisbeck, Chem.-Ing.-Techn. **43**, 721 (1971).

²⁶⁾ H. Suhr in Technic and Application of Plasmachemistry, S. 64, Herausg. J. R. Hollahan und A. T. Bell, Wiley-Interscience, London, New York 1974.

(Varian MAT 111) analysiert. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Zumischen von authentischen Substanzen und auf Grund der Massenspektren. Zur quantitativen Auswertung wurden die Peakflächen der Gaschromatogramme ausgeschnitten und gewogen.

Als Säulen dienen: I 3 m/2 mm 25 % Polyäthylenglykol auf Firebrick C 22; II 1 m/5 mm 11 % Apiezon L auf Chromosorb W/NAW 60/80; III 2 m/2 mm 5 % Apiezon L und 2.5 % KOH auf siliertem Kieselgur; IV 2.5 m/2 mm 6 % Silikon Gum rubber XE 60 auf Chromosorb W/NAW

Tab. Ergebnisse der Plasmaumsetzung von Stickstoffverbindungen.
Spalte 1: Ausbeute bezogen auf eingesetztes Material, Spalte 2 u. 3 Produktanteile

Ausgangs- verbindung	Flüchtige Verbindungen (Gew.-%)	Offenkettige Produkte (Gew.-%)	Andere Haupt- produkte (Gew.-%)	
Pyrrol	6	Isocrotononitril	24	
		Crotononitril	35	
<i>N</i> -Methylpyrrol	80	—	Pyrrol	75
Indol	4	<i>o</i> -Tolunitril	10	Methylindole
		Phenylacetonitril	25	2-Phenylindol
2-Methylindol	26	—	Chinolin	21
3-Methylindol	53	2-Phenylpropionitril (Benzonitril, Tolu- nitril, Phenylaceto- nitril)	5	Chinolin
			5	
Pyridin	10 ^{a)}	—	vorwiegend höhermolek. Substanzen	
2-Picolin	14 ^{a)}	—	Pyridin	21
			3- u. 4-Picolin	33 ^{b)}
3-Picolin	11 ^{a)}	—	Pyridin	13
			2-Picolin	21
			2,4,6-Collidin	29
4-Picolin	17 ^{a)}	—	Pyridin	7
			2-Picolin	11
			2,4,6-Collidin	42
Chinolin	7 ^{a)}	<i>o</i> -Cyanstyrol	31	Benzonitril
		<i>cis</i> -Zimtsäurenitril	5	Phenylacetylen
		<i>trans</i> -Zimtsäurenitril	33	
Isochinolin	13	<i>o</i> -Cyanstyrol	35	Benzonitril
		<i>m/e</i> = 127 (<i>o</i> -Cyan- phenylacetylen?)	2	Phenylacetylen
		<i>cis</i> -Zimtsäurenitril	11	
		<i>trans</i> -Zimtsäurenitril	41	
2-Methylchinolin	1–2		15 ^{c)}	Chinolin
1 <i>H</i> -Benzotriazol (1)	30 ^{a)}	Sorbinsäurenitril (2)	8	Benzonitril
Anilin	40 ^{a)}	Sorbinsäurenitril (2)	10	Benzol
				Benzonitril
				Diphenylamin
				Aminobiphenyle (<i>o</i> ; <i>p</i>)
				Carbazol
<i>o</i> -Phenylendiamin	30	—		Anilin
				Phenacin

^{a)} Neben den flüchtigen Verbindungen viel polymeres Material.

^{b)} 3- und 4-Picolin wurden gaschromatographisch nicht getrennt.

^{c)} Verschiedene nicht näher identifizierte Verbindungen, darunter einige Nitrile (auf Grund von MS).

80/100; V 1 m/5 mm 3% Natriummethylat und 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Kieselgur; VI 1 m/2 mm 10% Silicon rubber OV 17 auf Chromosorb W/AW 80/100.

Alle Gaschromatogramme wurden im Temperaturprogramm mit 4°C/min aufgenommen. Die Endtemperaturen betragen bei den tiefersiedenden Substanzen 150°C, bei den höhersiedenden 250°C. Es wurden verwendet für Pyrrol die Säulen I, II, III und IV, für *N*-Methylpyrrol die Säulen I, II und IV, für Indol die Säulen I, II und III, für 2- bzw. 3-Methylindol die Säulen I, II, III und IV, für Pyridin die Säulen I, II und V, für die Picoline die Säulen I, II, IV und VI, für Chinolin bzw. Isochinolin die Säulen I, II, III, IV und V, für Methylchinolin die Säulen I, II, IV und V, für 1*H*-Benzotriazol (I) die Säulen I, II, III und IV, für Anilin die Säulen I, II, III, IV, V und VI, für *o*-Phenylendiamin die Säulen I und II.

Alle eingesetzten Substanzen waren Handelsprodukte und wurden gaschromatographisch auf Reinheit untersucht und zeigten weniger als 1% Verunreinigungen.

Die eingesetzten Verbindungen reagieren im Plasma mit unterschiedlicher Leichtigkeit. Bei Pyrrol, *N*-Methylpyrrol, Indol, 2-Methylindol und 3-Methylindol ließ sich nur ein Umsatz von wenigen % erreichen. Pyridin und die Picoline reagieren leicht und liefern zähflüssige Wandbeläge. Eine Elementaranalyse der durch Dialyse abgetrennten höhermolekularen Stoffe ergab bei einem Pyridinansatz 13.92% N (verglichen mit 17.71% N im Ausgangsmaterial) und bei einem Picolinansatz 12.30% N (verglichen mit 15.04% N im Ausgangsmaterial). Chinolin und 1*H*-Benzotriazol (I) lassen sich nur innerhalb eines sehr begrenzten Dampfdruckbereiches umsetzen. Isochinolin, Anilin und *o*-Phenylendiamin reagieren dagegen leicht und gut.

Typischer Versuchsansatz: Bei einer Temperatur von 47.5°C im Verdampfungsgefäß werden 5 g Isochinolin bei etwa 1 Torr in 30 min durch den Reaktor destilliert. Die Energieaufnahme des Push-Pull-Generators zur Plasmaerzeugung beträgt ca. 50 W. Die auf -78°C gekühlten Fallen enthalten nach Versuchsende etwa 4 g kondensierbare Substanz. Pro Versuch bilden sich etwa 0.5 g polymere Substanzen als Wandbeläge im Reaktor.

[440/74]