

# ÜBER DAS VORKOMMEN VON NORBORNENDERIVATEN IN TABAKRAUCHKONDENSATEN

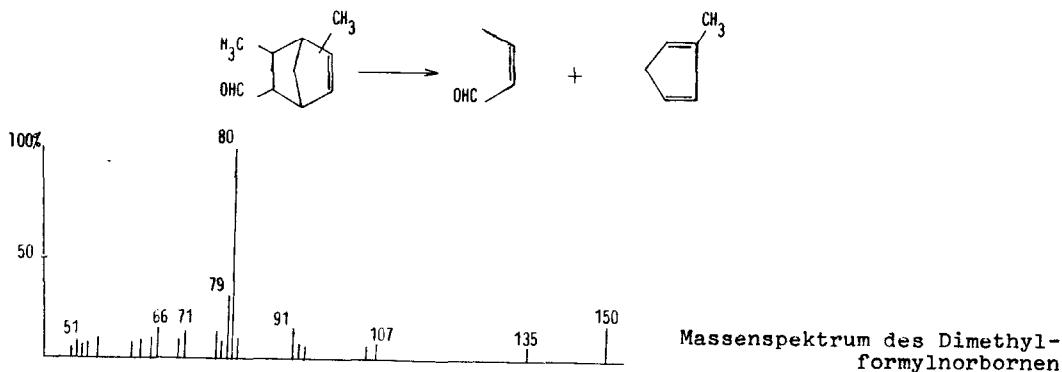
H.-P. Harke, C. J. Drews und D. Schüller

Forschungsinstitut der Cigarettenindustrie e.V., 2 Hamburg 54, Gazellenkamp 38

(Received in Germany 1 August 1970; received in UK for publication 17 August 1970)

Zur Untersuchung der Gasphase des Zigarettenrauches haben wir das sog. Gasphasenkondensat (1) hergestellt. Dieses Kondensat wurde u.a. qualitativ mit Hilfe der Kopplung Massenspektrometrie/Gaschromatographie eingehend untersucht. Dabei konnten einige bicyclische Carbonylverbindungen nachgewiesen werden, deren Vorkommen im Tabakrauchkondensat unseres Wissens bislang nicht bekannt war. Es handelt sich um Derivate des Bicyclo-(2.2.1)-hepten-(2), die anscheinend durch eine Diels-Alder Reaktion im Rauchkondensat entstehen.

Aus dem öligen Anteil des Gasphasenkondensates lassen sich ohne weitere Vorbehandlung zwei Substanzen gaschromatographisch abtrennen ( $R_t$  60 und 77 min.), deren Massenspektren in sehr charakteristischer Weise durch Spitzen bei  $m/e = 150$ , 80 und 79 geprägt werden. Durch hochauflösende Massenspektrometrie\* konnte für  $m/e = 150$  die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  (gemessen  $m/e = 150,1064$ ) und für  $m/e = 80$  (gemessen  $m/e = 80,0627$ ) die Zusammensetzung  $C_6H_8$  gesichert werden. Entsprechend zerfallen im Sinne einer Retro-Diels-Alder Reaktion Dimethylformylnorbornene (2), die wir bei der Umsetzung von Methylcyclopentadien und Crotonaldehyd, die beide im Rauch vorkommen, erhielten (3). Das Hauptprodukt der Umsetzung wurde gaschromatographisch isoliert. Es hat die gleiche Retentionszeit wie die Substanz  $R_t$  60' aus Rauchkondensat.



\*Für Unterstützung bei dieser Arbeit danken wir Herrn Dr. H. Scharmann

Neben den erwähnten Substanzen sollten weitere entsprechende Reaktionsprodukte aus Acrolein, Crotonaldehyd und Vinylmethylketon einerseits und Cyclopentadien und Methylcyclopentadien andererseits entstehen. Die Anwesenheit solcher Verbindungen konnte bestätigt werden. In einer gaschromatographisch isolierten Fraktion des Gasphasenkondensates waren derartige Verbindungen soweit angereichert, daß für die folgenden Substanzen eine massenspektrometrische Charakterisierung ermöglicht wurde:

4 Verbindungen mit den Ionen  $m/e$  136, 80, 79

2 Verbindungen mit den Ionen  $m/e$  136, 66

6 Verbindungen mit den Ionen  $m/e$  150, 80, 79

Außerdem wurden 3 Verbindungen mit  $m/e$  164, 94, 79 gefunden, die in dieselbe Substanzklasse gehören dürften. Durch hochauflösende Massenspektrometrie konnten die Zusammensetzungen  $C_9H_{12}O$  (gemessen  $m/e = 136,0905$ ),  $C_7H_{10}$  (gemessen  $m/e = 94,0799$ ) und  $C_{11}H_{16}O$  (gemessen  $m/e = 164,1212$ ) gesichert werden.

Die in Frage stehenden Verbindungen werden ganz oder zum größten Teil erst nach der Erwärmung des Gasphasenkondensats auf Zimmertemperatur gebildet. Das deckt sich mit der Beobachtung (4), daß die Konzentration an Methylcyclopentadien im Rauchkondensat schnell sinkt. Die besprochene Umsetzung entspricht den von WYNDER und HOFFMANN (5) diskutierten Sekundärreaktionen flüchtiger Bestandteile des Tabakrauchkondensates (wie Formaldehyd, Acrolein oder Cyanwasserstoff), für die die Autoren jedoch keine Beispiele anführen konnten.

#### GC-Bedingungen:

- 1.) Gaschromatograph Varian 1200, Kapillarsäule 50m x 0.5 mm belegt mit Emulphor OU, Trägergas He, Strömungsteilung 20:1, Temperaturprogramm 45-140° 1°/min., 140-180° 2°/min.
- 2.) Gaschromatograph Perkin Elmer F21, Säule 2m x 0.6 cm, 5% Carbowax 20M auf Chromosorb G 60/80, Trägergas 20 ml  $N_2$ /min. Temperaturprogramm 45-195° 10°/min., geschnittene Fraktion 140-170°.

#### MS-Bedingungen:

Massenspektrometer Varian-MAT CH7, Elektronenenergie 70eV, Ionenstrom 100  $\mu A$ , Temperatur im Einlaßteil 200°.

#### Diels-Alder Synthese:

6 g frisch destilliertes Methylcyclopentadien (KP 73-75°) und 2 g Crotonaldehyd wurden in einem Glasautoklaven 90 min. auf 70° und anschließend 150 min. auf 100° erhitzt.

#### REFERENZEN

1. H. Elmenhorst und H.-P. Harke: Z. Naturforsch. 23b, 1271 (1968)
2. A. F. Thomas und B. Willhalm: Helv. chim. Acta 47, 475 (1964)
3. O. Diels und K. Alder: Liebigs Ann. Chem. 470, 62 (1929)
4. H.-P. Harke, D. Schüller und C. J. Drews: Beiträge Tabakforsch. 3. Sonderheft 1970
5. E. L. Wynder und D. Hoffmann: Tobacco and Tobacco Smoke. Academic Press, New York, London 1967, p 124