

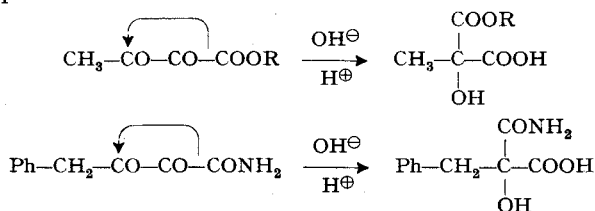
- [5] R. TSCHESCHE, W. FREYTAG & G. SNATZKE, Chem. Ber. **92**, 3053 (1959).
 [6] T. GOLAB, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, Helv. **43**, 2035 (1960); frühere Lit. s. daselbst.
 [7] J. POLONIA, H. KURITZKES, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 1437 (1959); frühere Lit. s. daselbst.
 [8] H. FREITAG, SIGRID SPENGLER, H. H. A. LINDE & K. MEYER, Helv. **50**, 1336 (1967).
 [9] R. TSCHESCHE, G. SNATZKE, J. DELGADO & A. G. GONZÁLEZ, Liebigs Ann. Chem. **663**, 157 (1963).
 [10] P. BELLET, Ann. pharmaceut. franç. **8**, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid.* **10**, 104 (1952).
 [11] D. L. KEDDE, Pharmac. Weekbl. **82**, 741 (1947).
 [12] J. D. BENÍTEZ, A. G. GONZÁLEZ & F. G. JEREZ, Anales real Soc. españ. Física Quím. (Madrid) **61 B**, 551 (1965); Chem. Abstr. **63**, 14962 (1965).
 [13] F. KAISER, Chem. Ber. **88**, 556 (1955).
 [14] T. REICHSTEIN & H. ROSENEMUND, Pharmaceut. Acta Helv. **17**, 176 (1942).
 [15] A. STOLL, E. ANGLIKER, F. BARFUSS, W. KUSSMAUL & J. RENZ, Helv. **34**, 1460 (1951).
 [16] C. B. BARRETT, M. S. J. DALLAS & F. B. PADLEY, Chemistry & Ind. **1962**, 1050; L. J. MORRIS, *ibid.* **1962**, 1238; B. DE VRIES & G. JURRIENS, Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**, 725 (1963); Chem. Abstr. **60**, 3205 (1964); J. W. COPIUS-PEEREBOOM & H. W. BEEKES, J. Chromatogr. **17**, 99 (1965); weitere Lit. daselbst.
 [17] B. DE VRIES, J. Amer. Oil chem. Soc. **40**, 184 (1963); **41**, 403 (1964); Chem. Abstr. **59**, 1853 (1963); **61**, 3316 (1964).
 [18] V. CALCANDI, I. CALCANDI & J. LUNGEANU, Naturwiss. **50**, 498 (1963); V. CALCANDI & J. LUNGEANU, *ibid.* **51**, 242 (1964).
 [19] H. MUHR, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. **37**, 403 (1954).
 [20] R. REES, C. R. GAVILANES, W. MEIER, A. FÜRST & K. MEYER, Helv. **44**, 1607 (1961).
 [21] R. TSCHESCHE, B. NIYOMPORN & H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **92**, 2258 (1959); H. LICHTI & A. VON WARTBURG, Helv. **44**, 238 (1961).
 [22] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, Helv. **32**, 939 (1949).
 [23] A. STOLL & J. RENZ, Enzymologia **7**, 362 (1939).
 [24] J. A. MOORE, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. **37**, 755 (1954).
 [25] E. VOTOČEK & F. VALENTIN, Coll. czechoslov. chem. Commun. **2**, 36 (1930).
 [26] M. VISCONTINI, D. HOCH & P. KARRER, Helv. **38**, 642 (1955).
 [27] W. KLYNE, Proc. biochem. Soc., Biochem. J. **47**, XLI (1950).
 [28] E. VON ARX & R. NEHER, Helv. **39**, 1664 (1956).

198. Über die 1,2-Verschiebung der Säureamidgruppe bei der Benzilsäureumlagerung von Chinisatin

von H. Dahn und A. Donzel¹⁾

(14. VII. 67)

Wir haben vor kurzem berichtet [1], dass bei der der Benzilsäureumlagerung ähnlichen Umwandlung eines Esters und eines Amides von α,β -Diketosauren die Ester- bzw. Amidgruppe wandert.



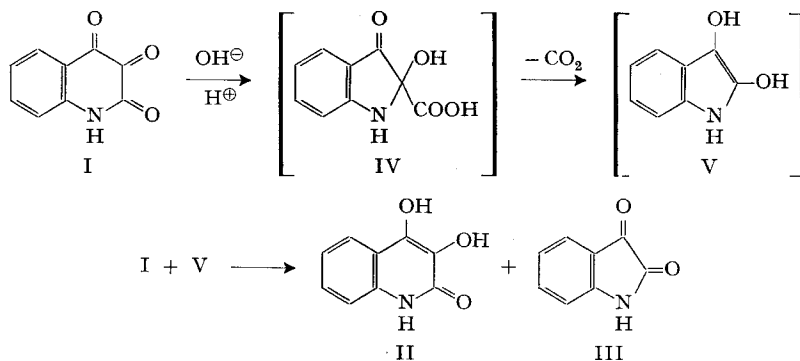
¹⁾ Aus der Dissertation A. DONZEL, Lausanne 1965.

In den Tricarbonylverbindungen findet sich die mittlere Carbonylgruppe zumeist hydratisiert, $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}-$; in wässriger Lösung hat man es vermutlich mit einem Gleichgewicht zu tun. Vor der Umlagerung addiert sich entweder ein OH^- an die freie Carbonylgruppe, oder es wird ein Proton aus der Hydratgruppe entfernt. Die Umlagerung von $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})\text{O}^--\text{CO}-$ liefert zunächst die Carboxylatgruppe, aus der beim Ansäuern die Carboxylgruppe entsteht.

Da nur wenige Fälle von 1,2-Verschiebungen von Carboxylgruppen oder ihren Derivaten an elektronenarme Zentren bekannt sind²⁾, haben wir nach weiteren Beispielen in der Reihe der Benzilsäureumlagerung gesucht.

Vor einigen Jahren haben KWART *et al.* [6] am Alloxan bewiesen, dass die durch Alkali bewirkte Ringverengung von Alloxan zu Alloxansäure nicht durch eine (der Benzilsäureumlagerung ähnliche) 1,2-Verschiebung eines Carbonamid-C-Atoms, sondern durch Wanderung eines N-Atoms (eventuell *via* Hydrolyse und Recyclisation) vor sich geht. Zu Vergleichszwecken haben wir daher ein cyclisches Diketoamid, das Chinisatin (= 2,3,4-Trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, I) untersucht.

KALB [3] zeigte, dass Chinisatin (I) [7] unter der Einwirkung von Alkali in Isatin (III), Carbostyryl-3,4-diol (II) und CO_2 übergeht. Wie in analogen Fällen³⁾ darf man annehmen, dass durch Umlagerung zunächst eine instabile Ketosäure IV entsteht, die alsbald CO_2 verliert und Dioxindol (V) liefert; letzteres setzt sich als kräftiges Reduktionsmittel mit noch unumgesetztem I um und liefert II und III.



Durch kinetische Versuche stellten wir die Reaktionsordnung und die optimalen Bedingungen der alkalischen Umlagerung von I fest. Die Reaktion wurde polarographisch verfolgt: das Diketoamid I zeigt bei $-0,48$ V eine Reduktionsstufe, die zweifellos einer Ketogruppe angehört und bei längerer Alkalieinwirkung verschwindet. Die Reaktionsprodukte dagegen zeigen erst bei $-1,44$ V eine Reduktionsstufe, identisch mit derjenigen des Isatins (III). Man darf daher die Höhe der ersten Reduktionsstufe bei $-0,48$ V als Mass für die Konzentration an I benutzen und kann durch Polarographie bei geeigneter konstanter Spannung ($-0,6$ V) die Abnahme der Konzentration von I verfolgen. Bei pH ca. 13 verliefen die Reaktionen über mehr als

²⁾ Vgl. die Bildung von Dimethyl-tropasäureester durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung des β -Phenyl- β -hydroxy-pivalinsäureesters [2] sowie die Umlagerung von Indoxanthinsäureester in Dioxindolcarbonsäureester [3]. Dagegen erfolgt die Umwandlung von Cinsäure in Geronsäure [4] nicht durch Wanderung einer Carboxylgruppe, sondern *via* Decarbonylierung und Carbonylierung [5].

³⁾ Z. B. Alloxan [8], 6-Methyl-2,3,4-trioxo-thiachroman [9], 4-Phenyl-2,3-dioxo-butanolid [10].

2 Halbwertszeiten linear nach der 1. Ordnung in Chinisatin. Bei Variation der Alkalikonzentration stieg die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd linear mit der Alkalikonzentration an (siehe Tabelle); die Umlagerung ist alkalikatalysiert; daneben verläuft eine nicht basenkatalysierte Reaktion, die vielleicht keine Umlagerung darstellt.

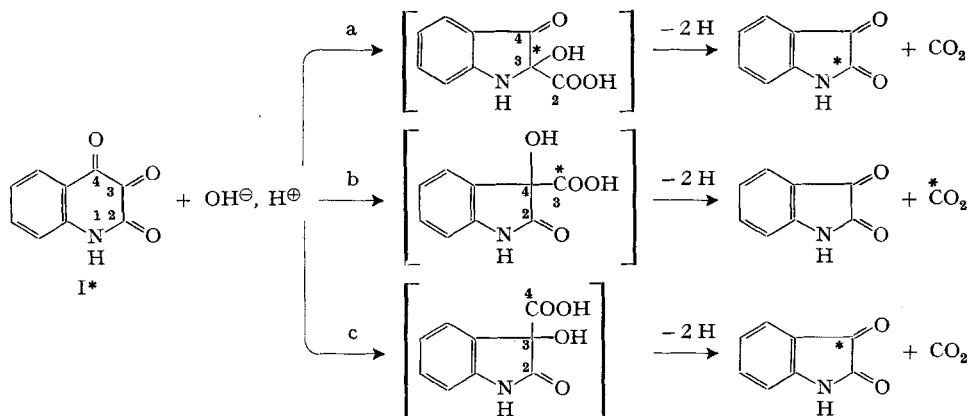
Umlagerung von I in NaOH: Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration

$[\text{OH}^-]$	0,30	0,40	0,50	0,60
$k \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	8,34	9,60	10,40	11,83

Für die Umlagerung von Chinisatin (I) zur Ketosäure IV lassen sich verschiedene Mechanismen formulieren:

- Wie im Fall von Alloxan [6] kann die Aminogruppe verschoben werden.
- Wie beim Phenylidiketobutyramid [1] kann das 2ständige Carbonamid-C an die 4ständige Carbonylgruppe wandern (Benzilsäureumlagerungs-ähnliche Reaktion).
- Wie in normalen Benzilsäureumlagerungen kann der Phenylkern an die 3ständige Carbonylgruppe wandern.

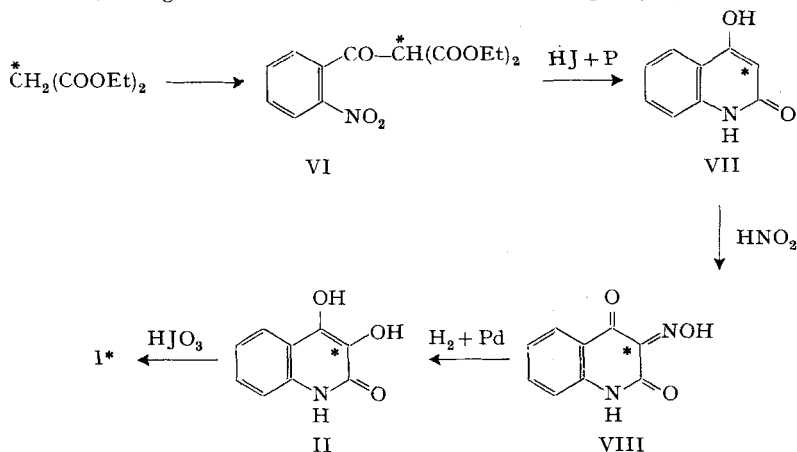
Die Entscheidung zwischen a), b) und c)⁴⁾ lässt sich mit radioaktiver Indizierung von C-3 treffen. Nach b) muss sich der Tracer im CO_2 finden, nach a) und c) in der 2- bzw. 3-Stellung des Isatins (III).



Um Chinisatin-[3- ^{14}C] mit brauchbarer Ausbeute herzustellen, wurden die bekannten Verfahren modifiziert: Malonester-[2- ^{14}C] wurde mit *o*-Nitrobenzoylchlorid mittels Magnesiumäthylat zu VI umgesetzt [11]; durch Reduktion von VI mit H_2 und rotem Phosphor erhält man direkt 4-Hydroxycarbostyryl-[3- ^{14}C] (VII) [12]. HNO_2 verwandelt VII in das 3-Oxim des Chinisatins (VIII) [7]; dieses lässt sich zu Carbostyryldiol-[3- ^{14}C] (II) reduzieren [7], am besten durch katalytische Hydrierung in verd. HCl . Bei der Oxydation von VIII zu Chinisatin-[3- ^{14}C] (I*) lieferte FeCl_3 [7] nur

⁴⁾ Eine weitere Kombination, die Wanderung der 4ständigen Carbonylgruppe nach C-2, ist wegen der geringeren elektrophilen Additionsfähigkeit des Amidcarbonyls *a priori* auszuschliessen.

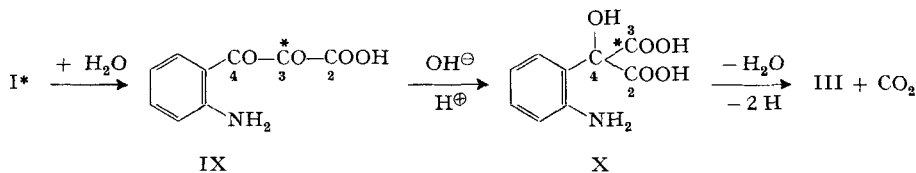
mässige Ausbeuten; wir fanden, dass sich Kaliumjodat besonders gut eignet. Die Ausbeute an I*, bezogen auf markierten Malonester, betrug 38%⁵⁾.



Bei der Behandlung mit 0,3N NaOH liefert Chinisatin-[3-¹⁴C] CO₂, das 92% (Mittel von 3 Bestimmungen) der Aktivität des umgelagerten I* enthielt. Aus der Reaktionsmischung wurden 68% d. Th. Isatin (III) isoliert und durch abwechselndes Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser und Sublimation gereinigt. Seine spez. Aktivität, teilweise verursacht durch beigemishtes Carbostryldiol (II), sank im Verlauf von 8 Operationen bis auf einen konstanten Endwert von 6% der Aktivität von I*. Zur Vervollständigung der Stoffbilanz wurde das durch Reduktion gebildete II durch Isolierung eines Rohproduktes und dessen Titration mit KJO₃ bestimmt: 25% des Ausgangsmaterials wurden als II nachgewiesen.

Die Aktivität des CO₂ und die sehr schwache Aktivität des Isatins zeigen, dass die Umlagerung von Chinisatin im wesentlichen auf eine der Benzilsäureumlagerung ähnliche 1,2-Verschiebung des Carbonamid-C-Atoms nach C-4 zurückzuführen ist (Reaktionsweg b). Ob die in III verbleibenden 6% der Aktivität auf einen konkurrierenden Umlagerungsmechanismus (a oder c) oder auf eine anderweitige Nebenreaktion zurückzuführen sind, wurde nicht ermittelt.

Die gewonnenen Resultate schliessen eine Variante des Reaktionsweges b aus, nämlich dass I zur Indoxanthinsäure IX hydrolysiert, diese durch Wanderung der Carboxylgruppe umgelagert und schliesslich der Ring wieder geschlossen wird. In der dabei als Zwischenprodukt zu postulierenden Dicarbonsäure X wären die ehemaligen C-Atome 2 und 3 gleichwertig geworden; bei der Decarboxylierung wären nur 50% der Aktivität des Ausgangsmaterials im CO₂ zu finden. Da wir dagegen 92% der Aktivität im CO₂ gefunden haben, kommt dieser Reaktionsweg für die Hauptreaktion nicht in Frage.



⁵⁾ Weitere synthesesische Versuche s. [13].

Der eine von uns (A.D.) dankt der BATTELLE-STIFTUNG verbindlich für ein Stipendium. Ferner danken wir Herrn Dr. F. KALBERER, SANDOZ AG, Basel, für die Radioaktivitätsmessungen und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt (korrigiert).

o-Nitrobenzoyl-malonsäure-diäthylester-[2-¹⁴C] (VI*) [17]. 180 mg Malonsäure-diäthylester-[2-¹⁴C] (50 μ C) und 20,4 g unmarkierter Malonester (zus. 128,6 mMol) wurden in 11,5 ml abs. Alkohol und 15 ml abs. Äther mit 3,11 g Mg (128 mMol), dann mit 21,7 g (117 mMol) *o*-Nitrobenzoylchlorid in 30 ml Äther umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde angesäuert und ausgeäthert; aus dem getrockneten Äther wurden 35,23 g (89% d. Th.) rohes VI* gewonnen, das direkt weiter verarbeitet wurde.

4-Hydroxycarboxystyryl-[3-¹⁴C] (VII*) [12]. 35,23 g (114 mMol) VI* wurden portionsweise in eine siedende Mischung von 140 ml 56proz. HJ und 12 g rotem Phosphor eingetragen und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und filtriert. Aus dem Niederschlag wurde VII* mit 100 ml siedendem 2N Na₂CO₃ extrahiert, dann durch Ansäuern ausgefällt: 15,71 g (86%) fast reines VII* vom Smp. 310°.

Chinisatin-3-oxim-[3-¹⁴C] (VIII*) [7]. 15,4 g VII* (80 mMol) und 7,23 g NaNO₂ (105 mMol) wurden in 220 ml 0,2N NaOH gelöst und bei 0 bis 5° tropfenweise mit 150 ml 2N H₂SO₄ versetzt. Nach 1 Std. Rühren wurde das gelbe Oxim VIII abfiltriert, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: 16,40 g (90%); Smp. 208° (Zers.) (Lit. [7]: 208°).

Carboxystyryl-3,4-diol-[3-¹⁴C] (II*) [7]. 1,44 g VIII* (7,6 mMol) und 114 mg 10-proz. Pd-C-Katalysator wurden in 100 ml 1N HCl suspendiert und bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck hydriert. Nach beendeter H₂-Aufnahme (334 ml auf NTP reduziert, entspr. 14,9 mMol) wurde filtriert und II* aus dem Niederschlag mit heissem Äthanol extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisierten nach Zusatz von Wasser 1,05 g II* (75%) in weissen Nadeln vom Smp. >300°.

In Lösung (Dioxan-Wasser-HCl oder Alkohol-Wasser-HCl) geht die Hydrierung rascher vonstatten, liefert aber unreineres Produkt. Die Reduktion von VIII mittels SnCl₂ nach [7] lieferte geringere Ausbeute.

Chinisatin-[3-¹⁴C]-hydrat (I*) [7]. 1,13 g II* (6,4 mMol) wurden in 10,5 ml 0,1N H₂SO₄ gelöst, dann tropfenweise mit 0,17 M KJO₃-Lösung (= 1 Ox.-Äquiv./l) versetzt, bis kein Oxydationsmittel mehr verbraucht wurde (Verbrauch 12,4 ml entspr. 96% d. Th.). I* wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert: 0,90 g I* (73%) vom Smp. 255–260°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Wasser umkristallisiert und über P₂O₅ bei 20°/0,01 Torr getrocknet.

C₉H₇O₄N (193,2) Ber. C 55,96 H 3,65 N 7,25% Gef. C 55,90 H 3,77 N 7,32%

Mit FeCl₃ als Oxydationsmittel [7] waren die Ausbeuten an I geringer; das Produkt war häufig von Isatin verunreinigt. Andere Oxydationsmittel (J₂, HNO₃) waren erfolglos.

Dehydratisierung von I*. 89,0 mg reines I*-Hydrat wurden 1½ Std. auf 120° geheizt; Gewichtsverlust: 8,2 mg (98%).

C₉H₅NO₃ (175,1) Ber. C 61,71 H 2,82 N 7,99% Gef. C 61,60 H 2,88 N 8,06%

Chinoxalinderivat (6-Hydroxy-chino[3,4-b]-chinoxalin). 12 mg I in 0,5 ml heissem Wasser wurden zu 6,7 mg *o*-Phenylendiamin in 8 ml heissem Wasser gegeben; das gelbe Produkt wurde abfiltriert und zweimal bei 280°/10 Torr sublimiert. IR.-Spektrum: 2,90–3,03 μ (NH); 5,95 μ (Amid-I-Bande); 6,50 μ (Amid-II-Bande).

C₁₅H₉N₃O (248,9) Ber. C 73,04 H 3,64 N 16,88% Gef. C 72,97 N 3,75 N 16,79%

Umlagerungsversuche. Zur orangen Lösung von 96,5 mg I (0,5 mMol) in 5 ml H₂O von 65° wurden 0,5 ml 2N NaOH gegeben; die Lösung färbte sich tief rot, nach ca. 1 Min. gelb, worauf die Umlagerung beendet war. Man liess einen CO₂-freien N₂-Strom durchströmen und säuerte mit 2N HCl an. Das entwickelte CO₂ wurde in 40 ml einer 12-proz. Lösung von Äthanolamin in Alkohol absorbiert; eine dahintergeschaltete Kontrollflasche mit Ba(OH)₂ liess keine Trübung von BaCO₃ erkennen. Nach 30 Min. war die CO₂-Austreibung beendet.

In der sauren Reaktionslösung hatte sich ein Niederschlag von Carbostyrildiol (II) und Isatyd gebildet; Isatin bleibt zum grössten Teil in Lösung. Um II zu bestimmen, wurde die Lösung wieder mit 3 ml 2N NaOH alkalisch gemacht und während 1 Min. mit einem Luftstrom oxydiert (um Dioxindol und Isatyd zu Isatin zu oxydieren), dann ausgesäuert und filtriert: 24,8 mg rohes II (28%). Diese wurden in 10 ml H₂O suspendiert, mit 3 Tropfen 2N H₂SO₄ angesäuert und mit 0,017 M (= 0,1 Ox.-Äquiv./l) wässriger KIO₃-Lösung titriert: 2,48 ml = 0,124 mMol II = 25% des Ausgangsmaterials.

Nach Filtration von II wurde die Lösung neutralisiert und abgedampft. Der Rückstand wurde mit 5 ml abs. Alkohol extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde abgedampft und der Rückstand 2mal aus 30-proz. wässrigem Alkohol umkristallisiert: 50 mg Isatin (68%).

*Umlagerung von I**. 114,8; 78,2; 70,0 mg I* der spezifischen Aktivität 356 nC/mMol (= 4090 dpm/mg) wurden in 5 ml 0,30N bzw. 0,15N bzw. 0,15N NaOH bei 70° bzw. 60° bzw. 67° umgelagert. In dem wie oben beschrieben isolierten rohen Diol II wurden durch HJO₃-Titration 21% bzw. 22% bzw. 19% des Ausgangsmaterials als II wiedergefunden. Die zur CO₂-Absorption vorgelegten 40,0 ml Äthanolaminlösung ergaben 350 000 bzw. 225 000 bzw. 211 000 dpm, was 334 bzw. 320 bzw. 326 nC/mMol umgelagertem I*, d. h. 94% bzw. 90% bzw. 92% der Ausgangsaktivität entspricht.

In einem anderen Versuch, ausgehend von I* der spez. Aktivität 408 dpm/mMol, wurde das Isatin (III) in der beschriebenen Weise isoliert und dann wiederholt gereinigt. Nach jeder Reinigungsoperation wurde die Radioaktivität von III bestimmt. Diese sank wie folgt in den sukzessiven Proben: 42,6 → 34,2 → 32,6 → 29,7 → 28,4 → 26,2 → 24,5 → 24,2 dpm/mMol; die beiden letzten Werte entsprechen 6,0 bzw. 5,9% der Ausgangsaktivität.

Die Aktivitätsbestimmungen erfolgten durch Verbrennung und Szintillationszählung [14].

Kinetik. In das Reaktionsgefäss eines Polarographen (POLARECORD METROHM AG, Herisau) wurden 0,5 ml 1,2 · 10⁻² M wässrige Chinisatinlösung mit 8,5 ml Wasser und 3,35 ml 2N KCl-Lösung, die 0,01% Gelatine enthielt, nach Entfernen des O₂ im Stickstoffstrom mit 0,65 ml 2N KOH versetzt (die Polarographie-Lösung war 0,10N in bezug auf OH⁻). Es zeigten sich zwei Reduktionsstufen, nämlich bei -0,48 V und bei ca. -1,21 V (gemessen gegen AgCl-Anode); die zweite Stufe war wegen der Zersetzung von I schwer genau zu messen. Nach beendeter Umlagerung zeigte die Lösung eine Zersetzungsspannung bei -1,44 V, ebenso wie Isatin. Ohne I trat bis -1,92 V keine Zersetzung auf.

Um die Reaktion kinetisch zu verfolgen wurde zunächst das oben angegebene Reaktionsmilieu in Abwesenheit von I polarographisch bis -1,92 V auf Abwesenheit reduzierender Substanzen geprüft; dann wurde die Chinisatinlösung zugegeben, während 30 s mittels N₂ vermischt und bei fixierter Spannung (-0,6 V) die Stromstärke in Funktion der Zeit registriert. Die erhaltenen Kurvenzüge wurden nach GUGGENHEIM [15] ausgewertet. Die graphische Darstellung gab Geraden, die über mehr als 2 Halbwertszeiten linear nach 1. Ordnung verliefen. - Durch Variation der KOH-Zugabe wurde [OH⁻] variiert; Resultate s. theoret. Teil.

SUMMARY

Labelling with ¹⁴C shows that the benzylic acid type rearrangement of quinisatine (I) to isatine (III) proceeds essentially by a 1,2-shift of the intact carbonamid group to the carbonyl group at C-4. The reaction rate was determined by polarography.

Laboratoire de chimie organique
Université de Lausanne

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. DAHN, M. BALLENEGGER & H.-P. SCHLUNKE, *Chimia* **18**, 59 (1964).
- [2] E. E. BLAISE & A. COURTOT, *Bull. Soc. chim. France* [3] **35**, 360, 589 (1906).
- [3] L. KALB, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 1455 (1911).
- [4] H. RUPE & H. HIRSCHMANN, *Helv.* **16**, 505 (1933).

⁶) Es wird angenommen, dass alles nicht zu II reduzierte I umgelagert wurde.

- [5] J. MEINWALD, H. C. HWANG, D. CHRISTMAN & A. P. WOLF, J. Amer. chem. Soc. **82**, 483 (1960).
- [6] H. KWART & I. M. SARASOHN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 909 (1961); H. KWART, R. W. SPAYD & C. J. COLLINS, *ibid.* **83**, 2579 (1961).
- [7] J. LIEBIG & F. WÖHLER, Liebigs Ann. Chem. **38**, 357 (1841); A. BAEYER & B. HOMOLKA, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2216 (1883); **17**, 985 (1884).
- [8] G. M. RICHARDSON & R. K. CANNAN, Biochem. J. **23**, 68 (1923).
- [9] F. ARNDT & B. EISTERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 36 (1929).
- [10] H. DAHN & H. HAUTH, Helv. **39**, 1366 (1956).
- [11] G. A. REYNOLDS & C. R. HAUSER, Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 708 (1963).
- [12] S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **51**, 1500 (1918).
- [13] A. DONZEL, Thèse Lausanne, (1965); vorläufige Mitteilung: H. DAHN & A. DONZEL, Bull. Soc. vaudoise Sci. nat. **69**, 389 (1967).
- [14] F. KALBERER & J. RUTSCHMANN, Helv. **44**, 1956 (1961).
- [15] E. A. GUGGENHEIM, Philos. Mag. [7] **2**, 538 (1926); A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetics and Mechanism», 2. édit., New York 1953, p. 49.

199. Zur massenspektrometrischen Eliminierung von Neutralpartikeln aus Molekel- und Fragment-Ionen¹⁾

von H. Bruderer, W. Richter und W. Vetter

(I. IX. 67)

Für die meisten Prozesse, die sich beim Zerfall von organischen Molekeln im Massenspektrometer abspielen, wird allgemein die Reaktionsbeteiligung eines Sextetts, Septetts oder der positiven Ladung eines Oktetts als wesentliche Bedingung angenommen [1].

Die Energie, die bei der üblichen Ionisierung mit 70-eV-Elektronen zusätzlich auf die gebildeten Molekel-Ionen übertragen wird, lässt es jedoch möglich erscheinen, dass daneben auch Fragmentierungsprozesse eine Rolle spielen, die nicht durch diese Reaktionszentren ausgelöst werden, sondern völlig unbeeinflusst davon auftreten, entweder als Folge von angeregten Schwingungszuständen oder auch als Folge einer Anregung von Elektronen auf höhere Energieniveaus. Solche Reaktionen könnten als *quasi-thermisch* bzw. als *quasi-photochemisch* bezeichnet werden, da sie einerseits in gleicher Weise wie normale thermische und photochemische Gasphasenreaktionen ablaufen müssen, jedoch andererseits die nötige Energie nicht durch Aufnahme von Wärme oder Absorption von Strahlung, sondern hauptsächlich durch den ionisierenden Elektronenstoss erhalten haben. Ein Teil der Energie, die für Fragmentierungsprozesse zur Verfügung steht, stammt natürlich aus der inneren Energie der Molekeln, die bereits vor dem Elektronenstoss vorhanden war [2]²⁾.

Quasi-thermische und -photochemische Reaktionen sollten vor allem in solchen Ionen erwartet werden, in denen thermisch bzw. photochemisch leicht eliminierbare funktionelle Gruppen vorhanden sind. Formulierungen solcher Prozesse finden sich

¹⁾ Vorgetragen anlässlich der Jahreshauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, am 17. März 1967 in Wien.

²⁾ Pyrolyseprozesse, die sich etwa bei der Verdampfung der Probe, also bereits vor der Ionisation abspielen, sollen selbstverständlich nicht als quasi-thermische Prozesse aufgefasst werden.