

Massenspektrometrie instabiler Moleküle, VI¹⁾

Bildung und Struktur von C₆H₄O bei der Pyrolyse von Salicylsäureestern und verwandten Verbindungen

von Hans-Friedrich Grützmacher und Jürgen Hübner

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, D-2 Hamburg

Eingegangen am 29. Dezember 1970

Salicylsäureester, Salicylsäureamid, *o*-Methoxy-benzoessäuremethylester, 1,2-Carbonyldioxybenzol (Phenylencarbonat) und *o*-Dinitro-benzol liefern unter den Bedingungen der Pyrolyse-Massenspektrometrie als vorherrschendes Pyrolyse-Produkt C₆H₄O mit einem Ionisationspotential von 8.95 ± 0.1 eV. Daneben entsteht in wechselnden Mengen Phenol. Durch Vergleich mit einer Gasphasen-Pyrolyse im präparativen Maßstab, bei der u. a. Dicyclopentadien-dicarbon säure-(1.8)-diester entsteht, wird gezeigt, daß es sich bei der Verbindung C₆H₄O um Fulvenon-(6) (**3**) handelt, das durch eine Wolff-Umlagerung aus dem primär gebildeten Biradikal bzw. Ketocarben **1** entsteht. Phenol entsteht direkt aus **1** durch Wasserstoff-Anlagerung.

Mass Spectrometry of Unstable Molecules, VI¹⁾. Formation and Structure of C₆H₄O from Pyrolysis of Esters of Salicylic Acid and Related Compounds

Esters of salicylic acid, salicylamide, methyl *o*-methoxybenzoate, 1,2-carbonyl-dioxybenzene (phenylene carbonate), and *o*-dinitrobenzene are decomposed to C₆H₄O with an ionisation potential of 8.95 ± 0.1 eV in pyrolysis mass spectrometry. Varying amounts of phenol result also. It is shown by comparison with preparative pyrolysis in the gas phase, which results in dicyclopentadiene-1,8-dicarboxylic acid diester, that C₆H₄O is identical with fulvene-6-one (**3**), formed by a Wolff-rearrangement of the diradical or keto carbene **1**. Phenol is formed directly from **1** by addition of hydrogen.

Wir haben gezeigt¹⁻⁴⁾, daß die Bildung von Dehydrobenzol, Chlor-substituierten Dehydrobenzolen, Dehydronaphthalinen und Dehydrophenanthren durch thermische Fragmentierung geeigneter aromatischer Verbindungen mit Hilfe einer Kombination von Kurzzeit-Pyrolyse im Hochvakuum und Massenspektrometrie (Pyrolyse-Massenspektrometrie) untersucht werden kann.

¹⁾ V. Mitteilung: H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. 733, 88 (1970).

²⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967).

³⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 726, 47 (1969).

⁴⁾ H.-F. Grützmacher und J. Hübner, Org. Mass Spectrom. 2, 649 (1969).

Bei dem von uns benutzten Verfahren ist der Pyrolyse-Reaktor in den Ionenquellenraum eines Massenspektrometers kurz vor dem Ionisierungsraum einer Fox-Ionenquelle eingebaut. Die Pyrolyse erfolgt in einer Quarz-Kapillare bei etwa 900° . Das Hochvakuum und die kurzen Verweilzeiten in der Pyrolyse-Zone bewirken, daß primär entstandene Bruchstücke den Reaktor verlassen und nach einigen 10^{-4} Sekunden in den Ionisierungsraum gelangen. Als Sekundärreaktion in größerem Ausmaß wurde bisher nur die Anlagerung von Wasserstoff an reaktionsfähige Radikale und Moleküle beobachtet. Überlebende Moleküle der Ausgangsverbindung sowie Produkte der primären thermischen Fragmentierung und der Sekundärreaktionen werden in der Ionenquelle durch Elektronenstoß-Ionisation abgefangen und als Ionen entsprechender Massenzahlen (MZ) nachgewiesen. Die Energie der Stoßelektronen wird dabei so weit herabgesetzt, daß eine massenspektrometrische Fragmentierung nach der Ionisation weitgehend unterbunden wird. Werden Spektren miteinander verglichen, die bei aus- bzw. eingeschaltetem Pyrolyse-Reaktor, sonst jedoch unter gleichen Bedingungen aufgenommen worden sind, so lassen sich die bei eingeschaltetem Reaktor zusätzlich erhaltenen Peaks den Produkten der Pyrolyse und der Sekundärreaktionen zuordnen. Zum Unterschied zu den üblichen Massenspektren werden diese Spektren im folgenden als Pyrolyse-Spektren bezeichnet. Eine Identifizierung der primären thermischen Fragmente kann durch die MZ der entsprechenden Peaks im Pyrolyse-Spektrum, durch die Art der Hydrierungsprodukte und durch Bestimmung der Ionisationspotentiale (IP) erfolgen.

Die Bildung von Dehydroaromaten wurde immer dann beobachtet, wenn aus entsprechend disubstituierten Aromaten bei der Pyrolyse beide Substituenten vollständig abgespalten wurden. Bei der Untersuchung von 1,2-Dinitro-naphthalin stellte sich jedoch heraus⁴⁾, daß neben dem 1,2-Dehydro-naphthalin eine weitere Verbindung entstand, die sich vom 1,2-Dehydro-naphthalin durch den Einbau eines zusätzlichen Sauerstoff-Atoms unterscheidet. Wie das Pyrolyse-Spektrum des *o*-Dinitro-benzols (Abb. 1b) im Vergleich zum Massenspektrum (Abb. 1a) zeigt, wird bei dieser Verbindung der gleiche Effekt in verstärktem Umfang gefunden. Die Peaks für Dehydrobenzol bzw. Benzol im Pyrolyse-Spektrum (MZ 76 bzw. 78) sind stets klein; Haupt-

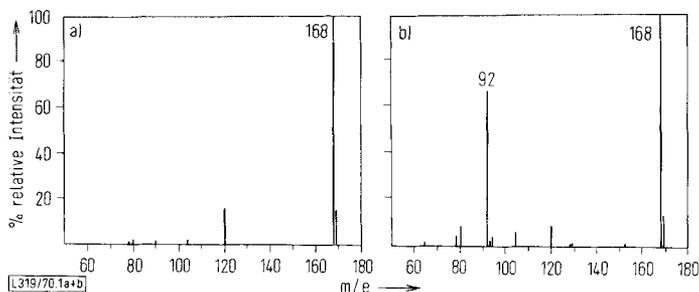
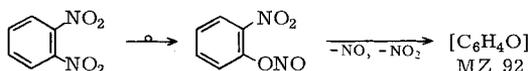


Abbildung 1. *o*-Dinitro-benzol

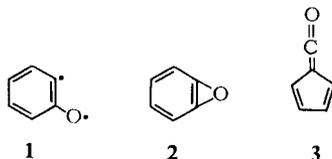
- a) 15-eV-Massenspektrum,
- b) 15-eV-Pyrolyse-Spektrum.

produkt der Pyrolyse ist eine Verbindung mit der Summenformel C_6H_4O (MZ 92). Daneben wird in wechselnden Mengen deren Hydrierungsprodukt mit der Summenformel C_6H_6O (MZ 94) beobachtet. Wie S. 159 gezeigt wird, handelt es sich dabei um Phenol.

Der thermischen Abspaltung von NO und NO_2 aus *o*-Dinitro-benzol ist offenbar eine Nitro-Nitrito-Umlagerung mindestens einer NO_2 -Gruppe vorgelagert, wie sie auch für die Elektronenstoß-Fragmentierung aromatischer Nitroverbindungen angenommen wird⁵⁾:



In Analogie zu den Vorstellungen über den Verlauf der Pyrolyse von 1,2-Dinitro-naphthalin⁴⁾ kommen für die Verbindung C_6H_4O die Strukturen 1–3 in Frage:



Die Abspaltung von NO sowie NO_2 führt entweder zum Diradikal bzw. Ketocarben 1, durch eine intramolekulare Stabilisierung zum Dehydrobenzoxid 2, oder durch eine Art Wolff-Umlagerung zum Fulvenon-(6) 3. Das Ionisationspotential der Verbindung C_6H_4O im Pyrolyse-Spektrum des Dinitrobenzols wurde zu 8.90 eV gemessen. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen 1–3 ist damit aber nicht möglich, weil das IP von 3 unbekannt ist und für 1 und 2, nach den Erfahrungen mit Dehydro-Aromaten, allenfalls ein Wert in der Nähe des IP von Phenol mit 8.5 eV⁶⁾ erwartet werden kann.

Vor dem Versuch, die Struktur der Verbindung C_6H_4O durch chemische Abfangreaktionen aufzuklären, wurde die Pyrolyse einiger weiterer disubstituierter Benzol-Derivate untersucht. Da sich viele Substanzen bei der thermischen und bei der massenspektrometrischen Fragmentierung ähnlich verhalten, wenn die Stabilität der eliminierten Bruchstücke den Ablauf der Fragmentierungen bestimmt, wurde die Auswahl der untersuchten Verbindungen nach dem Vorhandensein eines großen Peaks der MZ 92 in ihren 70-eV-Massenspektren getroffen.

⁵⁾ J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Ind. chim. Belge* **29**, 311 (1964).

⁶⁾ V. J. Vedenyev, L. V. Gurvich, V. N. Konrat'yev, V. A. Medvedev und Y. L. Frankevich, *Bond Energies, Ionisation Potentials and Electron Affinities*, Arnold Ltd., London 1966, S. 178.

Ionen der MZ 92, deren Elementzusammensetzung C_6H_4O durch genaue Masse-Bestimmung gesichert wurde, treten mit großer Intensität in dem 70-eV-Massenspektrum des Salicylsäuremethylesters auf. Metastabile Übergänge beweisen, daß die $C_6H_4O^+$ -Ionen in zwei Reaktionsschritten gebildet werden: Abspaltung von Methanol aus den Molekül-Ionen und anschließende Eliminierung von CO aus den Ionen der MZ 120. In dem 12-eV-Massenspektrum ist der Peak der $C_6H_4O^+$ -Ionen nahezu ganz verschwunden (Abb. 2a); die Methanol-Abspaltung aus den Molekül-Ionen verläuft jedoch so leicht, daß auch bei der geringen Elektronenenergie noch Ionen der MZ 120 in größerem Ausmaß entstehen. Das unter den gleichen Bedingungen aufgenommene Pyrolyse-Spektrum (Abb. 2b) enthält jedoch wieder einen großen Peak der MZ 92 von $C_6H_4O^+$ -Ionen, die jetzt durch Ionisation von Molekülen des Pyrolyse-Produktes C_6H_4O gebildet werden müssen. Weitere Peaks von Pyrolyse-Produkten, die mit wechselnden Intensitäten in den Pyrolyse-Spektren des Salicylsäuremethylesters beobachtet werden, treten bei den MZ 64 (C_5H_4), 94 (Phenol) und 128 (Naphthalin) auf. Eine Erhöhung des Peaks bei der MZ 120 wird dagegen nicht gefunden, so daß die Verbindung $C_7H_4O_2$ nicht zu den bevorzugten Pyrolyse-Produkten des Salicylsäureesters gehört.

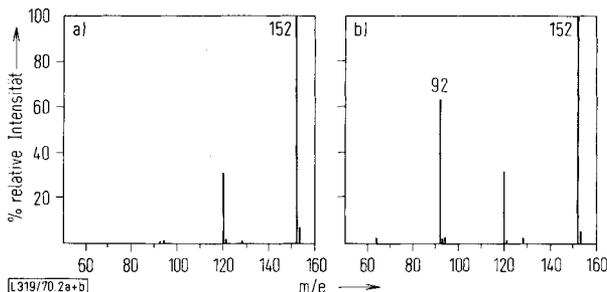


Abbildung 2. Salicylsäuremethylester

- a) 12-eV-Massenspektrum,
- b) 12-eV-Pyrolyse-Spektrum.

Ähnlich wie der Methylester der Salicylsäure verhalten sich auch dessen Äthyl- bzw. Phenylester sowie Salicylsäureamid, deren Pyrolyse-Spektren in Tabelle 1 angegeben sind. In jedem Fall erfolgt Pyrolyse zu der Verbindung C_6H_4O ; Salicylsäure wird jedoch unter analogen Bedingungen kaum pyrolysiert. Die gemessenen IP-Werte von C_6H_4O in den Pyrolyse-Spektren der Salicylsäureester sowie verwandter Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze gut überein. Daraus kann geschlossen werden, daß bei den Pyrolysen der verschiedenen Ausgangssubstanzen jeweils das gleiche Produkt C_6H_4O entstanden ist, dessen IP sich aus dem Mittelwert zu 8.95 ± 0.1 eV ergibt.

Um die Struktur von C_6H_4O zu ermitteln, wurden die durch Pyrolyse-Massenspektrometrie untersuchten Substanzen einer Gasphasen-Pyrolyse im präparativen Maßstab unterworfen. Dazu wurde ein mit Dämpfen der Ausgangssubstanz beladener N_2 -Strom bei ca. 5 Torr durch ein auf 900° geheiztes Quarzrohr geleitet; die Pyrolyse-Produkte wurden in Kühlfallen ausgefroren. Die Bedingungen weichen zwar erheblich

Tabelle 1. Differenz-Pyrolysespektren^{a)} einiger aromatischer Verbindungen

Ausgangsverbindung (Elektronenenergie)	MZ	%	Ausgangsverbindung (Elektronenenergie)	MZ	%
Salicylsäure- äthylester (12 eV)	78	5.4	Dicyclopentadien- dicarbonsäure-(1.8)- dimethylester (12 eV)	66	2.8
	92	69.4		79	4.0
	93	3.4		92	81.6
	94	19.0		93	7.6
	120	2.2		96	4.0
	121	0.6			
Salicylsäure- phenylester (12 eV)	92	9.7	<i>o</i> -Methoxy- benzoesäure- methylester (11 eV)	65	2.1
	94	84.9		66	4.6
	95	2.6		78	20.0
	120	2.0		92	8.7
	121	0.8		94	14.8
			105	0.4	
Salicylsäure- amid (11 eV)	64	8.6	106	2.3	
	92	84.8	108	5.7	
	93	4.8	133	13.7	
	94	1.8	134	7.9	
			135	10.5	
1,2-Carbonyldioxy- benzol (12 eV)	92	35.2	137	5.8	
	94	64.8	151	3.0	
			152	0.5	

^{a)} Die Differenz-Pyrolysespektren werden durch Subtraktion des Massenspektrums vom bei der gleichen Elektronenenergie aufgenommenen Pyrolyse-Massenspektrum („Pyrolyse-Spektrum“) erhalten. Als Maßstab wurde die Summe aller Pyrolyse-Produkte (ab MZ 58) gleich 100% gewählt.

Tabelle 2. Ionisationspotentiale (IP)^{a)} in eV von C_6H_4O bei der Pyrolyse einiger aromatischer Verbindungen

Ausgangsverbindung	IP von C_6H_4O
Salicylsäuremethylester	8.90
Salicylsäureäthylester	8.96
1,2-Dinitro-benzol	8.90
1,2-Carbonyldioxy-benzol	8.97
2-Methoxy-benzoesäuremethylester	8.97
Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester	8.99

^{a)} Fehlergrenze der Einzelmessungen ± 0.2 eV.

von denen der Pyrolyse-Massenspektrometrie ab; dennoch konnte erwartet werden, daß aus den Pyrolyse-Produkten Hinweise auf die Struktur der intermediär auftretenden Verbindung C_6H_4O erhalten werden.

Bei der Pyrolyse von Salicylsäuremethylester wurde neben polymeren Stoffen ein flüchtiges Pyrolysat erhalten, in dem durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie — neben Ausgangssubstanz — Inden, Naphthalin, Phenol sowie eine Substanz vom Mol.-Gew. 124 nachgewiesen werden konnte. Nach Isolierung durch präparative Gaschromatographie ergab sich die Bruttoformel der unbekanntenen Verbindung zu $C_7H_8O_2$. Das massenspektrometrische sowie gaschromatographische Verhalten ist identisch mit demjenigen des Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylesters, der unter den Bedingungen der Massenspektrometrie und Gaschromatographie in das Monomere aufgespalten wird. Die Zusammensetzung eines unter diesen Bedingungen gewonnenen Pyrolyсата ist in Tabelle 3 aufgeführt. Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen eine optimale Ausbeute an Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester zu erzielen, wurden nicht durchgeführt; jedoch steigt der Anteil dieses Produkts im Pyrolysat auf Kosten des Naphthalins stark an, wenn dem Trägergas Methanol als Abfangreagenz zugesetzt wird.

Tabelle 3. Zusammensetzung des Pyrolyсата^{a)} von Salicylsäuremethylester (präparative Pyrolyse ohne Abfangreaktionen)

Nachgewiesene Verbindung	% Ausbeute
Ausgangsverbinding	11.5
Inden	6.4
Naphthalin	38.0
Phenol	0.6
Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester	43.5

^{a)} Ca. 50 Gew.-% des eingesetzten Salicylsäuremethylesters wurden bei der Pyrolyse in destillierbare Produkte umgewandelt. Gase und polymere Produkte wurden nicht untersucht.

Cyclopentadien-carbonsäure-(1)-methylester kann bei der Pyrolyse von Salicylsäuremethylester entweder direkt durch Eliminierung der phenolischen Gruppe als CO oder durch Addition von Methanol an intermediär auftretendes Fulvenon-(6) **3** entstehen. Die Pyrolyse von 4-Hydroxy-benzoessäuremethylester liefert jedoch keinen Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester. Ebenso wird im Pyrolyse-Spektrum nur Phenol (MZ 94), aber kein C_6H_4O beobachtet. Das spricht gegen die direkte Decarbonylierung des Salicylsäureesters und für einen Reaktionsverlauf, bei dem **3** als instabiles Zwischenprodukt auftritt. Ein weiterer Beweis ergibt sich durch Pyrolyse-Massenspektrometrie des Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylesters. Im Pyrolyse-Spektrum dieser Verbindung (Tab. 1) tritt eine Verbindung C_6H_4O mit großer Intensität auf, die mit hoher Wahrscheinlichkeit Fulvenon-(6) **3** ist, und deren IP (8.99 eV) innerhalb des Fehlerbereichs mit dem Wert für das bei den Pyrolysen der

Salicylsäureester auftretende Produkt C_6H_4O übereinstimmt. Die präparative Pyrolyse des Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylesters liefert neben sehr viel Ausgangsprodukt und Polymeren lediglich Naphthalin.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Pyrolyse des Äthyl- und Phenylesters sowie des Amids der Salicylsäure, des *o*-Methoxy-benzoessäuremethylesters und des 1.2-Carbonyldioxy-benzols (Tab. 1, S. 158) erzielt. Bei den beiden zuletzt angeführten Verbindungen bereitet die Pyrolyse jedoch größere Schwierigkeiten.

Die Bildung von Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester bei der Gasphasen-Pyrolyse des 1.2-Carbonyldioxy-benzols (Abfangen der Reaktionsprodukte mit Methanol) ist inzwischen nachgewiesen worden⁷⁾.

Diese Ergebnisse zeigen, daß insbesondere Salicylsäureester bei der Gasphasen-Pyrolyse überraschend glatt zu **3** gespalten werden. Es fällt aber auf, daß bei der Pyrolyse des Dicyclopentadien-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylesters, im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen, kein Phenol entsteht und im Pyrolyse-Spektrum keine Verbindung mit der MZ 94 beobachtet wird. Man kann daher annehmen, daß die thermische Fragmentierung der anderen untersuchten Verbindungen nicht direkt zu **3** führt, sondern daß primär C_6H_4O mit der Struktur **1** oder **2** und sehr kurzer mittlerer Lebensdauer entsteht. Die Wasserstoff-Anlagerung zu Phenol konkurriert dann mit der Umlagerung zu **3**; das Ausmaß der Phenol-Bildung hängt somit stark von dem Wasserstoff-Angebot in der Pyrolyse-Zone ab, das unter den angewandten Bedingungen nicht kontrolliert werden kann. Dies erklärt die starken Schwankungen der Phenol-Ausbeute bei den einzelnen Pyrolyse-Versuchen.

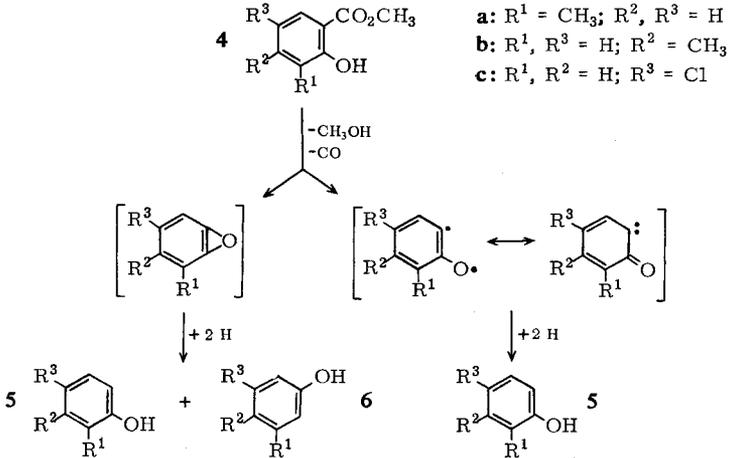
Im Falle der Salicylsäureester könnte Phenol auch über ein Hydroxyphenyl-Radikal entstehen, das durch Abspaltung der Ester-Gruppe gebildet wird. Das Pyrolyse-Spektrum des 4-Hydroxy-benzoessäuremethylesters zeigt als einziges Pyrolyse-Produkt bei der MZ 94 einen Peak von Phenol, das auf diese Weise entstanden sein muß.

Bei den 1.2-disubstituierten Verbindungen ist die Bildung von Phenol auf diesem Weg aufgrund folgender Beobachtungen aber unwahrscheinlich: 1) Die Phenol-Ausbeute bei der Pyrolyse des *o*-Dinitro-benzols und des 1.2-Carbonyldioxy-benzols, die keine Hydroxyl-Gruppe besitzen, unterscheidet sich nicht charakteristisch von der Ausbeute bei der Pyrolyse der Salicylsäure-Derivate. — 2) Die Pyrolyse des *o*-Methoxy-benzoessäuremethylesters liefert sowohl bei der Pyrolyse-Massenspektrometrie als auch bei der präparativen Gasphasen-Pyrolyse vorwiegend Phenol und nur wenig Anisol.

Ob das primär entstandene C_6H_4O die Struktur **1** oder **2** besitzt, kann durch die Pyrolyse der substituierten Salicylsäureester **4** bestimmt werden. Bei der Hydrierung von **1** bleibt die ursprüngliche Anordnung des Substituenten und der Hydroxyl-Gruppe im gebildeten Phenol erhalten, während der Dreiring des Dehydrobenzoxids (**2**)

⁷⁾ D. C. De Jongh und D. A. Brent, International Triennial Mass Spectrometry Conference, Brüssel 1970.

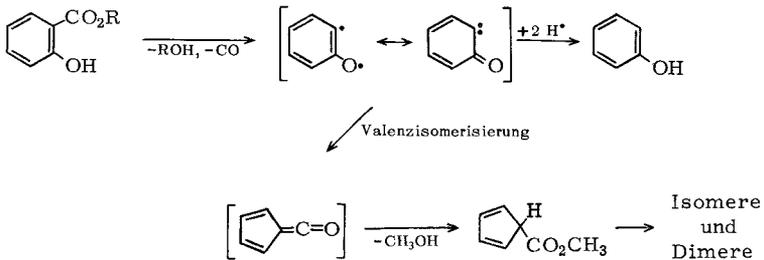
bei der Wasserstoff-Anlagerung an beiden Seiten geöffnet werden kann, so daß die beiden substituierte Phenole **5** und **6** mit unterschiedlicher Stellung der Substituenten entstehen:



Unter den Produkten der präparativen Pyrolyse von 3- bzw. 4-Methyl-salicylsäure-methylester konnte nur *o*- bzw. *m*-Kresol nachgewiesen werden. Ebenso ergab die Pyrolyse von 5-Chlor-salicylsäuremethylester nur *p*-Chlor-phenol. Dieses Ergebnis zeigt, daß das primär gebildete C₆H₄O als Diradikal bzw. Ketocarbon **1** vorliegt.

Inden und Naphthalin, die beiden übrigen bei der präparativen Pyrolyse in größeren Mengen gebildeten Produkte, werden unter den Bedingungen der Pyrolyse-Massenspektrometrie stets nur in sehr kleinen Mengen gefunden. Diese stabilen Aromaten entstehen vermutlich durch eine Resynthese aus niedermolekularen Fragmenten, die durch einen weitgehenden Abbau der Ausgangsverbindung gebildet werden. Darauf weisen auch die Ergebnisse bei der Pyrolyse substituierter 1,2-Carbonyldioxy-benzol hin⁷⁾.

Die Primärschritte bei der Pyrolyse der Salicylsäure-Derivate sowie der anderen untersuchten 1,2-disubstituierten Aromaten lassen sich wie folgt darstellen:



Herrn Prof. Dr. K. Heyns danken wir für die stetige Unterstützung bei dieser Arbeit. Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die *massenspektrometrischen Versuche* wurden mit dem Massenspektrometer Atlas MAT vom Typ IS durchgeführt. Das Massenspektrometer war mit einer Fox-Ionenquelle ausgerüstet. — Die *Ionisationspotentiale* (IP) wurden nach der „Retarding-Potential-Difference“-Methode mit Argon als Eichgas gemessen. — Der *Pyrolyse-Reaktor*, welcher der Ionenquelle des Massenspektrometers vorgeschaltet war, wurde bereits von uns beschrieben²⁾; die Pyrolyse-Temperatur betrug etwa 900°.

Pyrolyse-Versuche im präparativen Maßstab erfolgten in einem Quarzrohr, das mit einem elektrischen Ofen über eine definierte Strecke auf ca. 900° geheizt wurde. Die zu pyrolysierende Substanz wurde kurz vor der Pyrolyse-Zone verdampft. Alle Versuche wurden in einem mäßigen N₂-Strom durchgeführt. Der Druck betrug etwa 5 Torr oder, wenn Methanol als Abfangreagenz zugesetzt wurde, 40–50 Torr.

Zur *gaschromatographischen Identifizierung der Pyrolyse-Produkte* wurde ein Perkin-Elmer-Gaschromatograph vom Typ F 6 benutzt. Als Säulen dienten Polyphenyläther- bzw. Polypropylenglykol-Kapillarsäulen. Das Gemisch der Pyrolyse-Produkte wurde zur Prüfung auf Phenole und Phenol-Derivate auch nach Umwandlung in die Trimethylsilyl-Derivate gaschromatographisch untersucht. Einige Pyrolyse-Produkte konnten mittels des präparativ arbeitenden Gaschromatographen Perkin-Elmer F 21 rein gewonnen werden.

Die *Ausgangssubstanzen* waren entweder käuflich oder wurden nach Literatur-Vorschriften dargestellt. Alle Substanzen wurden massenspektrometrisch auf ihre Reinheit geprüft.

[319/71]
