

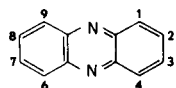
H. Budzikiewicz, D. Stöckl und A. Römer

Institut für Organische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 4, D-5000 Köln 41, West Germany

Das massenspektroskopische Fragmentierungsverhalten von isomeren Hydroxy- und Methoxyphenazin-1-carbonsäuren (bzw. deren Methylester) wird in Hinblick auf eine mögliche Strukturermittlung polysubstituierter Verbindungen diskutiert.

J. Heterocyclic Chem., **16**, 1307 (1979).

Bei unseren Untersuchungen über Bakterienphenazine (2,3) fallen häufig gerade die biogenetisch interessanten Vertreter in so geringen Mengen an, daß Strukturinformationen nur aus dem Massenspektrum gewonnen werden können. Wir haben daher das Fragmentierungsverhalten von Hydroxy- und Methoxyphenazincarbonsäuren und deren Methylester näher untersucht, denn in der Literatur sind nur sehr unvollständige Angaben zu finden (4,5).



Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

1. Hydroxygruppen.

Sowohl 1- als auch 2-Hydroxyphenazin spalten CO ab (5,6). Dagegen ist bei allen untersuchten Hydroxyphenazincarbonsäuren und deren Estern CO-Verlust nur als Sekundärprozeß nach Abbau der COOH- bzw. COOCH₃-Gruppe (M - H₂O bzw. CH₃OH, M - CO₂ bzw. CO₂CH₂) von Bedeutung.

2. Methoxygruppen (Tab. 1).

Im Spektrum von 1-Methoxyphenazin wird eine intensive Peakgruppe [M - CHO, CH₂O, CH₃O]⁺ sowie [M - H]⁺ (-O-CH₂-Brücke zum N, s. a) beobachtet, bei 2-Methoxyphenazin tritt dafür [M - CH₃·CO]⁺ hervor (7). Entsprechend verhalten sich auch die isomeren 3-, 4-, 6-, 7-, 8- und 9-Methoxyphenazin-1-carbonsäuren und deren Methylester: [M - CHO]⁺ ist deutlich zu erkennen bei den 4-, 6- bzw. 9- und fehlt bei den 3-, 7- und 8-Methoxyderivaten. Klar zeigt sich das unterschiedliche Verhalten auch ausgehend von [M - CO₂]⁺ bzw. [M - CO₂CH₂]⁺ (m/e 210): Bei den 6- und 9-Methoxyverbindungen treten Fragmente im Bereich m/e 179-181 (210 - CHO, CH₂O, CH₃O), bei den 3-, 7- und 8-Isomeren m/e 167 (210 - CH₃CO) hervor. Zusätzlich zur Unterscheidung herangezogen werden kann die Bildung von ausgeprägten [M - H]⁺-Ionen (bei den entsprechenden Äthoxyverbindungen (8) [M - CH₃]⁺) für den Fall, daß die Alkoxygruppe benachbart zum N steht. Dieser Effekt ist bei den Methylestern deutlicher zu erkennen als bei den freien

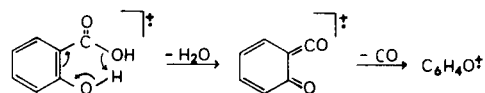
Säuren.

3. COOH- und COOCH₃-Gruppen (Tab. 2).

Bei Phenazin-1-carbonsäuremethylester ist zum Unterschied vom 2-Isomeren (5) [M - CO₂CH₂]⁺ der Basispeak (s. b) (9). Alle untersuchten Hydroxy- und Methoxyphenazin-1-carbonsäuren zeigen bedeutende CO₂-Abspaltung (Basispeak) ausgenommen die Fälle, in denen durch Nachbargruppeneffekte andere Abbauege der Carboxylgruppe konkurrieren: s. Pt. 4 und 5). Bei den entsprechenden Methylestern liegen die Verhältnisse analog, doch ist der CO₂CH₂-Verlust in aller Regel weniger stark ausgeprägt.

4. Wechselwirkungen zwischen OH- und COOH- bzw. COOCH₃-Gruppen (Tab. 3).

Aromatische Carbonsäuren und ihre Ester, die in *o*-Stellung eine OH-Gruppe tragen, können häufig von ihren *m*- und *p*-Isomeren dadurch unterschieden werden, daß sie H₂O bzw. ROH abspalten (*o*-Effekt) (10).



Dementsprechend verliert 2-Hydroxyphenazin-1-carbonsäure H₂O. Zum Basispeak führt jedoch auch Verlust von H₂O bzw. CH₃OH bei 9-Hydroxyphenazin-1-carbonsäure (methylester). Man kann sowohl H-Wanderung zum N (vergl. oben Pt. 2), wodurch ein Anthranilsäuresystem entsteht, diskutieren als auch direkte Wechselwirkung zwischen der OH- und der COOH- (COOCH₃)-Gruppe: dafür spricht die Beobachtung, daß auch 9-Methylphenazin-1-carbonsäuremethylester (zum Unterschied z.B. von der 6-Methylverbindung) CH₃OH verliert.

Die übrigen isomeren Hydroxy-1-säuren und -ester - soweit untersucht - zeigen im wesentlichen voneinander unabhängigen Abbau der beiden funktionellen Gruppen (Verlust von OCH₃ bzw. CO₂CH₂, gefolgt von CO-Abspaltung).

5. Wechselwirkungen zwischen OCH₃- und COOH- bzw. COOCH₃-Gruppen (Tab. 4 und 5).

OCH₃-Gruppen an C-3, C-4, C-6, C-7, C-8 oder C-9 zeigen

TABELLE 1

Methoxyphenazine

Substituenten OCH ₃	M ⁺		-H	-CH ₃	-CHO/CH ₂ O/CH ₃ O	Fragmentationen (Int.)		-CH ₃ CO-CO	-2CH ₃ CO	Gerät	Anmerkungen	Lit. Ref.
	m/e	Int.				-CH ₃ CO	-CH ₃ CO-CH ₃					
1	210	46	30	2	100 / 31 / 33	10				F		18
2	210	100	7		6 / 8 / -	70				MS-9	aus Ref. (5)	5
2,3	240	100	1	13	5 / 4 / -	74	2	50	45	F		3
2,3,7	270	100	1	42	2 / 1 / -	49	10	8	35	111		3
1,6	240	100	50		92 / 58 / 13	54	54		8	111	-CHO-CH ₂ O 46	2

TABELLE 2

Phenazincarbonsäuremethylester

Substituenten COOCH ₃	M ⁺		-OCH ₃	-CO ₂ CH ₂	Fragmentationen (Int.)	-COOCH ₃	-CO ₂ CH ₂ -CH ₃ OH	m/e 222	Gerät	Anmerkungen	Lit. Ref.	
	m/e	Int.										-CO ₂ CH ₂
1	238	14	15	100	53				F		18,19	
2	238	100	28	8					MS-9	aus Ref. (5)	5	
1,9	296	40	27	100	8	95	23		F		19	
1,6	296	15	18	100	3	25	21		111	M+2 10	19,20	
1	252	33	15	100	29				F			
6-Methyl												
1	252	52	33	34	100				F	-CH ₃ OH 93 m/e 165 49 m/e 164 45	19	
9-Methyl												

TABELLE 3

Hydroxyphenazin-1-carbonsäuren (S) und -methylester (E)

Substituenten OH	M ⁺		-H ₂ O	-CH ₃ OH	-CO ₂ CH ₂	Fragmentationen (Int.)		-CO ₂ -CO	-H ₂ O-2CO	Gerät	Anmerkungen	Lit. Ref.
	m/e	Int.				-COOCH ₃	-CH ₃ OH-CO					
S 2	240	46	50	100	100	15	77			111		21
S 6	240	24	100	100	9	46	46			CH-7		4
S 9	240	42	100	16	5	38	5			CH-7		4
S 2,3	256	60	100	65	40	33	40			111		4
E 6	254	57	25	100	35	17	17			CH-7		3
E 7	254	35	21	100	44	4	4			CH-7	M+2 4	
E 8	254	33	17	100	36	18	7			CH-7	M+2 8	
E 9	254	47	100	100	42	42	16			CH-7		
E 4,9	328	38	76				48			CH-7	-2 CH ₃ OH 100 -2 CH ₃ OH-CO 26	2

TABELLE 4
Methoxyphenazin-1-carbonsäuren

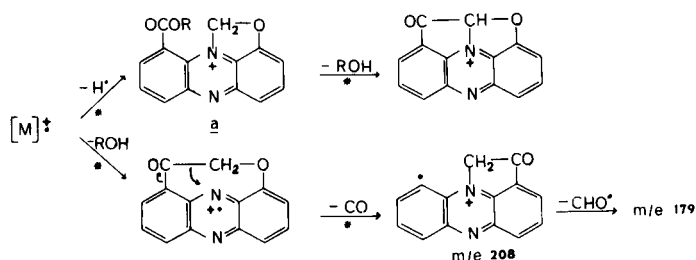
Substituenten OCH ₃	M ⁺		Fragmentationen (Int.)							Gerät	Anmerkungen	Lit. Ref.		
	m/e	Int.	-H	-H ₂ O	-H ₃ O	-CHO	-CO ₂	-COOH	-H ₂ O-CO				-CO ₂ -CHO	-CO ₂ -CH ₃ CO
2	254	4		4			24	29		100	18	F		21
3	254	1					92	10		63	100	F	-CO ₂ -CH ₃ 77	
4	254	18	2			4	100	24	2	52	8	CH-7	M+2 5	4
6	254	33	7			16	100	10		48		CH-7	M+2 4	22
7	254	7					100	2			42	CH-7	M+2 3	4
8	254	5					100			2	32	CH-7	M+2 6	4
9	254	21	8	11	18	11	58	14	100	29		CH-7	Zahlreiche zusätz- liche Fragmente	23
2,3	284	13		12			20	40		100	60	F		

TABELLE 5
Methoxyphenazin-1-carbonsäuremethylester und -1,6-dicarbon säuredimethylester

Substituenten OCH ₃	M ⁺		Fragmentationen (Int.)							Gerät	Anmerkungen	Lit. Ref.		
	m/e	Int.	-H	-CH ₃	-CHO	-OCH ₃	-CO ₂ CH ₂	-COOCH ₃	-CH ₃ OH-CO				-CO ₂ CH ₂ -CHO	-CO ₂ CH ₂ -CH ₃ CO
2	268	27	4	4	44	12	26	3		100	14	F	-COOCH ₃ -CH ₃ 20 -COOCH ₃ -CH ₃ -CO 30	21
3	268	27	2		10	100	7			32	18	F		
4	268	100	41	3	81	24	36	33		60	8	CH-7		
6	268	67	35		100	23	22	6		50	5	CH-7	M+2 5	4
7	268	32			14	100	29				15	CH-7		4
8	268	33	2		12	100	20				12	CH-7		4
9	268	11	10	7	12	12	18	100		5	3	CH-7	-CH ₃ OH 29 -H-CH ₃ OH 63 -CH ₃ OH-CO-CHO 60	4
2,3	298	100	4		91	23	31					F	-COOCH ₃ -CO 75	3
2,3,4	328	36	10	47	35	17	6	8				CH-7	-H-CH ₃ OH 10 -CH ₃ -CH ₃ OH 100 -CH ₂ O-CO 17 -CH ₃ -CH ₃ OH-CO 35	28
Diester: 2,3,7 4,9	386	96			100		62					F	-COOCH ₃ -CO 97	3
	356	28	14	5			21	100				CH-7	M+2 80 -H-CH ₃ OH 31 -CH ₃ OH 22 -CH ₃ OH-CO-CHO 21	2
4	326	13	5	3	11	12	20	100				F	-CH ₃ OH 10 -H-CH ₃ OH 41 -CH ₃ OH-CO-CHO 17	24

auch bei Anwesenheit einer COOH- bzw. COOCH₃-Gruppe an C-1 das unter Pt. 2 diskutierte Fragmentierungsverhalten (s. dort). Zu einer deutlichen Wechselwirkung zwischen den beiden funktionellen Gruppen kommt es jedoch wieder bei 1,9- und bei 1,2-Disubstitution.

Bei der 9-Methoxy-1-carbonsäure bzw. ihrem Methyl-ester treten [M - CHO]⁺, [M - CO₂ bzw. CO₂CH₂]⁺ und [M - CO₂ bzw. CO₂CH₂ - CHO]⁺ an Bedeutung zurück, [M - H]⁺, [M - H - H₂O bzw. CH₃OH]⁺, [M - H₂O bzw. CH₃OH]⁺ und [M - H₂O - CO]⁺ (ein m* für M⁺ → [M - CH₂O₂]⁺ deutet auf schnelle Folge der beiden Abspaltungen hin) bzw. [M - CH₃OH - CO]⁺ und [M - CH₃OH - CO - CHO]⁺ beherrschen das Bild:



2-Methoxy-1-carbonsäure zeigt neben [M - CO₂]⁺ und dem nachfolgenden Abbau der OCH₃-Gruppe in für *o*-Methoxy-benzoesäure typischer Weise (11) [M - H₂O]⁺ und [M - COOH]⁺. Beim Methyl-ester sind [M - CHO]⁺ und [M - CO₂CH₂]⁺ von untergeordneter Bedeutung, dafür treten - wenn auch mit anderen Intensitätsverhältnissen - mehrere der Fragmente auf, die bei *o*-Methoxy-benzoesäuremethyl-ester beobachtet werden (12) (M - CH₃, M - OCH₃, M - COOCH₃, M - COOCH₃ - CH₃, M - COOCH₃ - CH₃ - CO).

3-Methoxy-1-carbonsäure zeigt Verlust von CO₂ und anschließend Abbau der OCH₃-Gruppe (Peakgruppe m/e 179-181). Dieses an sich für α -ständige OCH₃-Gruppen typische Fragmentierungsverhalten könnte eine Erklärung darin finden, daß nach Abspaltung der Säurefunktion im Ring ein unsubstituiertes C verbleibt, das als H-Akzeptor bei dem nachfolgenden Abbau der OCH₃-Gruppe fungieren kann (analog dem Scrambling-Verhalten z.B. des C₆H₅⁺-Ions). Basispeak ist jedoch erwartungsgemäß [M - CO₂ - COCH₃]⁺.

6. Mehrfach substituierte Verbindungen.

Hier soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie weit für spezielle Substituentenstellungen typische Fragmentierungsmuster noch erkannt werden können.

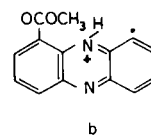
6.1. Polymethoxyphenazine (Tab. 1).

Befinden sich OCH₃-Gruppen nur in β -Stellungen (2,3-Dimethoxy-, 2,3,7-Trimethoxyphenazin), so wird wie bei 2-Methoxyphenazin [M - CH₃]⁺ und [M - CH₃ - CO]⁺ beobachtet. Diese Sequenz ist wenigstens noch ein zweites Mal klar erkennbar. In gleicher Weise ist bei

mehrfacher α -Substitution (1,6-Dimethoxyphenazin) das typische Fragmentierungsverhalten zu erkennen. [M - H]⁺, [M - CHO]⁺, [M - CH₂O]⁺ sowie [M - 2 CHO]⁺ und [M - CH₂O - CHO]⁺.

6.2. Dicarbonsäurediester (Tab. 2).

Phenazin-1,9-dicarbonsäuredimethylester verliert CO₂-CH₂, gefolgt von CH₃OH. Diese Sequenz ist zu erwarten, da bei H-Übertragung auf das benachbarte N (*b*) ein Anthranilsäuresystem gebildet wird, das dann CH₃OH verliert (*o*-Effekt) (10).



Unerwarteterweise liefert jedoch auch der 1,6-Dicarbonsäuredimethylester m/e 206, wenn auch in geringerem Umfang. Ob das primär gebildete [M - CO₂CH₂]⁺-Ion Skelettlagerung erleidet (evtl. fluktuierende Strukturen unter Veränderung der Ringgröße, vergl. 13), ist eine offene Frage. Beiden Estern gemeinsam ist ein Ion der Masse m/e 222, über dessen Genese nur spekuliert werden könnte.

6.3. 4-Methoxyphenazin-1,6-dicarbonsäuredimethylester und 4,9-Dihydroxy- (bzw. Dimethoxy-) phenazin-1,6-dicarbonsäuredimethylester (Tab. 3 und 4).

In voller Analogie zum 9-Hydroxy-1-carbonsäureester wird aus der Dihydroxyverbindung zweimal CH₃OH und dann CO verloren. Bei den Methoxyverbindungen entspricht das Fragmentierungsmuster dem des 9-Methoxy-1-carbonsäuremethyl-esters (im oberen Massenbereich sind die Spektren der drei Verbindungen praktisch deckungsgleich: [M - CH₃]⁺, [M - H]⁺, [M - H - CH₃OH]⁺, [M - CH₃OH]⁺, [M - CH₃OH - CO]⁺ und [M - CH₃OH - CO - CHO]⁺. Abbau des zweiten Satzes von Substituenten ist nicht mehr deutlich erkennbar.

6.4. 2,3-Dihydroxy-(dimethoxy-)phenazin-1-carbonsäure-(methyl-ester) (Tab. 3 und 4).

Das Fragmentierungsverhalten wird durch den Substituenten an C-2 bestimmt. So zeigt die Dihydroxy-säure [M - H₂O]⁺ (*o*-Effekt), gefolgt von CO-Abspaltung (3x) sowie [M - CO₂], gefolgt von CO-Verlust. Die Dimethoxysäure spaltet in der typischen Weise H₂O sowie COOH ab und ihr Ester liefert [M - CH₃]⁺, [M - OCH₃]⁺, [M - COOCH₃]⁺, [M - COOCH₃ - CH₃]⁺ und insbesondere [M - COOCH₃ - CO]⁺. Die zusätzlichen Substituenten von 2,3,7-Trimethoxyphenazin-1,6-dicarbonsäuredimethyl-ester führen wieder zu keinen weiteren charakteristischen Fragmenten.

6.5. 2,3,4-Trimethoxyphenazin-1-carbonsäuremethyl-ester (Tab. 4).

Das Fragmentierungsverhalten wird von den drei Methoxygruppen bestimmt: $[M - CO_2CH_2]^+$ und $[M - COOCH_3]^+$ sind praktisch nicht zu erkennen; $[M - H]^+$ und $[M - CHO, CH_2O, CH_3O]^+$ treten wie für eine OCH_3 -Gruppe an C-4 erwartet auf. Daneben findet sich eine Reihe von Fragmenten, die auch im Spektrum von 2,3,4-Trimethoxybenzoesäuremethylester (14) beobachtet werden: $[M - CH_3]^+$, $[M - CH_3OH - CHO]^+$, $[M - CH_3OH - CO - CH_3]^+$.

7. M+2-Ionen.

Bei substituierten Phenazinen werden häufig M+2-Ionen beobachtet, die an Intensität das erwartete M^+ um ein Vielfaches übersteigen können (2,4). Es handelt sich hierbei um Hydrierung in der Ionenquelle (15), die stark von instrumentellen Parametern abhängt. So führte Verwendung von Quarztiegeln gegenüber Metalltiegeln in geringerem Umfang zur Hydrierung. Überdies konnte durch Auswertung von totalionenstromgesteuerten Probenverdampfungskurven gezeigt (16) werden, daß das Ausmaß der Hydrierung in erster Linie nicht von der Temperatur, sondern vom Probendruck abhängt, und zwar mit steigendem Probendruck abnimmt. Anscheinend erfolgt die Hydrierung an aktiven Stellen der Quelloberfläche (17), deren Zahl bei zunehmendem Probendruck relativ geringer wird. Hierfür spricht auch, daß bei Zusatz von H_2O , der zur Belegung aktiver Stellen führt, der Anteil an hydriertem Material zurückgeht. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Neigung zur Hydrierung konnte nicht festgestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Massenspektren wurden mit folgenden Geräten gemessen: Varian MAT CH-7A, 111 und 731 (exakte Massenmessungen) sowie Finnigan 3200 (F) (jeweils in den Tabellen vermerkt).

6-Hydroxyphenazin-1-carbonsäuremethylester.

Fünzig mg 6-Hydroxyphenazin-1-carbonsäure (4) wurden mit 10 ml Methanol und 2 g konz. Schwefelsäure 2 Std. gekocht, die erkaltete Lösung wurde mit Wasser verdünnt, neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel; Chloroform/Essigester 10:1), Fp. 140-141°.

7-Hydroxyphenazin-1-carbonsäuremethylester.

Fünzig mg 7-Methoxyphenazin-1-carbonsäure (22) wurden mit 150 mg $AlCl_3$ in 10 ml abs. Benzol 6 Std. gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels gab man 10 ml Eiswasser und 5 ml 2 n Natronlauge zu, kochte 1 Std., säuerte an und extrahierte mit Chloroform die gebildete Hydroxysäure und veresterte wie oben beschrieben. Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel; Chloroform/Essigester 3:1), Fp. 185-187°.

8- und 9-Hydroxyphenazin-1-carbonsäuremethylester.

Aus den entsprechenden Säuren wie oben beschrieben. 8-Hydroxyphenazin-1-carbonsäuremethylester (Kieselgel; Chloroform/Essigester 2:1), Fp. 197°; 9-Hydroxyphenazin-1-carbon-

säuremethylester (Kieselgel; Chloroform/Essigester 5:1), Fp. 140-142°.

3-Methoxyphenazin-1-carbonsäure.

Aus 2-Brom-3-nitrobenzoesäure und 2-Amino-5-methoxytoluol wurde nach (4) 7-Methoxy-9-methylphenazin-1-carbonsäure hergestellt. Decarboxylierung (21) lieferte 3-Methoxy-1-methylphenazin Fp. 139-140°; NMR δ ($CDCl_3$): 8,1-8,3 m (2H), 7,7-7,8 m (2H), 7,2-7,4 m (2H), 4,0 s (3H), 2,83 s (3H). 10 mg 3-Methoxy-1-methylphenazin wurden mit 1 ml Eisessig und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung verrührt und portionsweise mit 30 mg Chromtrioxid versetzt und 15 Std. stehen gelassen. Chromatographische Reinigung ergab neben 1-Acetoxyethyl-3-methoxyphenazin nur sehr wenig 3-Methoxyphenazin-1-carbonsäure.

4-Methoxyphenazin-1-carbonsäure.

Aus 2-Brom-3-nitrobenzoesäure und 3-Amino-4-methoxytoluol wurde nach (4) 9-Methoxy-6-methylphenazin-1-carbonsäure hergestellt: Subl. ab 195°; NMR δ ($CDCl_3$): 8,97 (j 7,5 H-2), 8,60 (j 9 H-4), 8,07 (j 9; 7,5 H-3), 7,70 (j 7,5 H-7), 7,12 (j 7,5 H-8), 4,15 s (O- CH_3) und 2,85 s (CH_3). Decarboxylierung (21) lieferte 4-Methoxy-1-methylphenazin, das wie oben beschrieben zur 4-Methoxyphenazin-1-carbonsäure oxidiert wurde.

3- und 4-Methoxyphenazin-1-carbonsäuremethylester.

3- bzw. 4-Methoxyphenazin-1-carbonsäure wurde in Methanol gelöst und mit Diazomethan in Äther versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden zur Aufnahme der Massenspektren die Ester mittels HPLC gereinigt (Si-60, 10 μ ; Hexan/iso-Propanol/Methanol 30:10:1; UV-Detektion bei 270 nm).

6-Methylphenazin-1-carbonsäuremethylester.

Aus 2-Brom-3-nitrobenzoesäure und m-Toluidin wurden nach (4) neben 8-Methylphenazin-1-carbonsäure 6-Methylphenazin-1-carbonsäure hergestellt: Fp. 210°; λ max (MeOH): 366 (ϵ 4840), 255 (ϵ 29800), 210 (ϵ 8510); NMR δ ($CDCl_3$): 9,02 (j 7,5 und 1,5, H-2), 8,62 (j 9 und 1,5, H-4), 8,25 - 7,8 (m), 2,99 s. Umsetzung des Isomerengemisches mit Diazomethan in Methanol und Trennung an Kieselgel (Chloroform/Essigester 12:1) lieferte die beiden Methylester. 6-Methylphenazin-1-carbonsäuremethylester: Fp. 151°; λ max (MeOH): 364 (ϵ 7600), 253 (ϵ 25200); NMR δ ($CDCl_3$): 8,47 (j 8,5 und 1,5, H-4), 8,30 (j 7 und 1,5, H-2), 8,21 (j 8,5 br Dublett, H-9), 7,88 (j 8,5 und 7, H-3), 7,9 - 7,75 (m), 4,13 s, 2,93 s. 8-Methylphenazin-1-carbonsäuremethylester: Fp. 111°; NMR δ ($CDCl_3$): 8,42 (j 9 und 1, H-4), 8,25 (j 7 und 1, H-2), 8,17 (j 10, H-6), 8,12 (j 2, H-9), 7,83 (j 9 und 7,5, H-3), 7,72 (j 10 und 2, H-7), 4,12 s, 2,63 s.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) 6. Mitt. der Reihe "Bakterieninhaltsstoffe", 5. Mitt.: H. Budzikiewicz und U. Schaller, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- (2) H. Korth, A. Römer, H. Budzikiewicz und G. Pulverer, *J. Gen. Microbiol.*, **104**, 299 (1978).
- (3) A. Römer, H. Budzikiewicz, H. Korth und G. Pulverer, *Tetrahedron Letters*, 509 (1979).
- (4) P. K. Brooke, S. R. Challand, M. E. Flood, R. B. Herbert, F. G. Holliman und P. N. Ibberson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 2248 (1976).
- (5) F. G. Holliman, R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, *J. Chem. Soc. (C)*, 2351 (1967).
- (6) Dies entspricht der Beobachtung bei Hydroxychinolinen (D. M. Clugston und D. B. MacLean, *Can. J. Chem.*, **44**, 781 (1966)): $[M - CO]^+$ tritt als Hauptfragment bei den Verbindungen

auf, für die eine tautomere Chinolonstruktur formuliert werden kann (2- und 4-OH) sowie bei 8-Hydroxychinolin, für welches H-Wanderung vom OH zum N angenommen wird.

(7) Methoxychinoline verhalten sich analog (6): Befindet sich die OCH₃-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft des N (C-2 und C-8), sind die wichtigsten Fragmentationen [M - H]⁺ und [M - CHO usw.]⁺, die anderen Isomeren verlieren überwiegend CH₃ + CO.

(8) 6-Äthoxyphenazin-1-carbonsäure: m/e 268 (22): M⁺, 253 (100): [M - CH₃]⁺, 225 (36): [M - CH₃ - CO]⁺, 224 (48): [M - CO₂]⁺; 8-Äthoxyphenazin-1-carbonsäure: m/e 268 (5): M⁺, 224 (48): [M - CO₂]⁺, 196 (61): [M - CO₂ - C₂H₄]⁺.

(9) In analoger Weise verliert Pyridin-2-carbonsäure CO₂ und ihr Methylester CO₂CH₂ in bedeutendem Umfang: Zum Unterschied von den 3- bzw. 4-Isomeren ist H-Wanderung von der OH- bzw. OCH₃-Gruppe zum N möglich (R. J. Moser und E. V. Brown, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 555 (1970); E. V. Brown und R. J. Moser, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 189 (1971); P. H. Chen, *J. Org. Chem.*, **41**, 2973 (1976)).

(10) Für eine Übersicht siehe: H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.*, **73**, 232 (1978).

(11) T. Aczel und H. E. Lumpkin, *Anal. Chem.*, **33**, 386 (1961).

(12) F. Bohlmann, R. Herrmann, H. Schwarz, H. M. Schiebel und N. Schröder, *Org. Mass Spectrom.*, **33**, 357 (1977).

(13) H. Budzikiewicz, J. Rullkötter und H. M. Schiebel, *ibid.*, **6**, 251 (1972).

(14) Massenspektrum von 2,3,4-Trimethoxybenzoesäuremethyl-ester: m/e 226 (58): M⁺, 211 (10): [M - CH₃]⁺, 197 (11): [M - CHO]⁺, 195 (100): [M - OCH₃]⁺, 193 (68): [M - H - CH₃OH]⁺, 183 (17): [M - CH₃CO]⁺, 179 (47): [M - CH₃ - CH₃OH]⁺, 165 (23): [193 - CO]⁺, 153 (37), 152 (28), 151 (21): [179 - CO]⁺, 137 (34): [165 - CO]⁺.

(15) H. Budzikiewicz, *Croat. Chem. Acta*, **42**, 567 (1970).

(16) D. Stöckl, Diplomarbeit, Universität Köln, 1978.

(17) A. Weymann, *Anal. Chem.*, **50**, 830 (1978).

(18) S. Yamagishi, Y. Koyama, Y. Fukakusa, N. Kyomura, J. Ohishi, N. Hamamichi und T. Arai, *Yakugaku Zasshi*, **91**, 351 (1971).

(19) E. Breitmaier und U. Hollstein, *J. Org. Chem.*, **41**, 2104 (1976).

(20) N. N. Gerber, *J. Heterocyclic Chem.*, **6**, 297 (1969).

(21) E. S. Olson und J. H. Richards, *J. Org. Chem.*, **32**, 2887 (1967).

(22) S. R. Challand, R. B. Herbert und F. G. Holliman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423 (1970).

(23) Diese Verbindung wurde durch Verseifen von 2,3-Dimethoxyphenazin-1-carbonsäuremethyl-ester (3) mit Methanol/KOH hergestellt.

(24) Methylierungsprodukt eines aus *Pseudomonas cepacia* isolierten Phenazins; unveröffentlicht.

(25) E. Späth, *Monatsh. Chem.*, **42**, 89 (1921).

(26) L. Musajo und M. Minchilli, *Chem. Ber.*, **74B**, 1839 (1941).

(27) L. Bradford, T. J. Elliot und F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, 437 (1947).

(28) Methylierungsprodukt eines aus *Pseudomonas aureofaciens* isolierten Phenazins; unveröffentlicht.

English Summary.

The mass spectroscopic fragmentation behavior of isomeric hydroxy- and methoxyphenazine-1-carboxylic acids (and their methyl esters) is discussed with respect to a possible structure elucidation of polysubstituted compounds.