

Tabelle 1. BET-Auswertung von Stickstoffadsorptionsisothermen.

	SiO ₂ - Film	3 Å	Zeolith	5 Å	NaY
Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	0.07	0.003	0.013	0.23	0.34
Oberfläche [m ² g ⁻¹]	192	9.3	37.2	661.7	960

reich interessiert, um festzustellen, ob kleinere Poren vorliegen, die durch Stickstoffadsorption nicht mehr erfaßt werden können. Wir ermittelten dazu die Adsorptionsisothermen von drei Molekularsieben und einem reinen NaY-Zeolithen (Tabelle 1). Während der NaY-Zeolith und das 5 Å-Molekularsieb Stickstoff leicht adsorbieren, zeigen das 4 Å- und das 3 Å-Molekularsieb nur geringe N₂-Adsorption, d. h. in Übereinstimmung mit der Literatur^[11], sind hier die Poren für Stickstoff (Rotationsdurchmesser 4.3 Å) als Adsorbat zu klein.

Um zu klären, ob die Siliciumdioxidsfilme eventuell ähnlich kleine Poren enthalten, mußten sie mit einem Adsorbat, das kleiner als Stickstoff ist, überprüft werden. Eines der wenigen hierfür geeigneten ist Wasser mit einem Rotationsdurchmesser von 2.6 Å. Da die Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Wasser jedoch technische Probleme verursacht, haben wir uns mit der Thermogravimetrie (TGA) beholfen. Zwei Siliciumdioxidsfilme und drei Molekularsiebe wurden mit Wasser gesättigt, getrocknet (1 h bei 120 °C im Trockenschrank, 1 h bei 80 °C für den 4000 nm-Film) und thermoanalytisch an einem SETARAM TGA92 untersucht (Tabelle 2). Die Temperatur der maximalen Wasserabgabe nimmt mit abnehmender Porengröße der Molekularsiebe zu. Die wesentlich niedrigeren Wasserabgabetermine der Siliciumdioxidsfilme weisen darauf hin, daß das Wasser von diesen weniger stark adsorbiert wird. Für die drei Molekularsiebe erhält man aus den Gewichtsverlusten, anders als bei der Stickstoffadsorption, aber in Einklang mit der zu erwartenden gleichen Porosität der Molekularsiebe, nahezu identische Werte für die Porenvolumina. Im Falle des 5 Å-Molekularsiebs liegt der durch TGA ermittelte Wert ca. 40% unter dem BET-Volumen von 0.23 cm³ g⁻¹, das dem Literaturwert für die Wasseradsorptionskapazität dieses Molekularsiebs^[11] entspricht. Die Abweichung läßt sich vermutlich auf die Vortrocknung der Molekularsiebe zurückführen, da beim sehr schonend vorbehandelten 4000 nm-Film das der Gewichtsänderung entsprechende Porenvolumen mit dem BET-Porenvolumen übereinstimmt. Damit sind alle erfaßten Mikroporen in den Siliciumdioxidsfilmen größer als der kritische Stickstoffdurchmesser.

Aus unseren Untersuchungen folgern wir, daß Siliciumdioxidsfilme, die durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden, eine enge Mikroporenverteilung ähnlich der des 5 Å-Molekularsiebs und eine Porosität von 14% aufweisen. Sie sind daher potentielle Materialien für die Herstellung von mikroporösen Membranen und Oberflächenbeschichtungen. Die Homogenität und die relativ einfache

Tabelle 2. Thermogravimetrische Untersuchung der Wasseraufnahme von Zeolithen und Siliciumdioxidsfilmen.

	Zeolith			SiO ₂ -Film-Schichtdicke	
	3 Å	4 Å	5 Å	30000 Å	40000 Å
Einwaage [mg]	85.0	86.7	85.6	41.7	54.9
ΔM [mg][a]	11.7	11.9	11.9	2.0	3.9
ΔM [Gew-%][a]	13.8	13.7	13.9	4.7 (6.6)[b]	7.1
T _{max} [°C][c]	211.9	206.0	201.9	118.1	121.2

[a] ΔM = Gewichtsänderung. [b] Bei dem Wert in der Klammer ist der Gewichtsverlust durch die Vortrocknung berücksichtigt (siehe Text). [c] T_{max} = Temperatur der maximalen Gewichtsabnahme.

Herstellung der Filme lassen dieses Material als vielversprechende Alternative zu Zeolithfilmen erscheinen.

Die extreme Mikroporosität der Siliciumdioxidsfilme bestätigt unsere ursprüngliche Interpretation der katalytischen Untersuchungen an den mit SiO₂ überschichteten Pt/Si-Katalysatoren^[11]. Die ca. 6 Å engen Poren sind für Wasserstoff leicht passierbar, während die Diffusion der organischen Reaktanten durch die mikroporöse SiO₂-Überschichtung stark gehemmt ist. Auch die Einstellung eines Konzentrationsgradienten von aktiviertem Wasserstoff (Spillover) als Erklärung des beobachteten katalytischen Phänomens^[11] scheint plausibel.

Experimentelles

Die Filme wurden in einer Verdampfungseinheit von Balzers (BAE 250) mit einer 3 kW-Elektronenstrahlkanone E036-15 von Edwards hergestellt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit lag zwischen 2 und 20 nm min⁻¹ und der Verdampfungsdruck bei p < 10⁻⁵ Torr. Der Siliciumdioxidsfilm wurde auf eine Aluminiumfolie aufgedampft und anschließend von dieser abgelöst. Nach Waschen und Trocknen des Oxids wurde die Stickstoffadsorptionsisotherme in einer umgebauten Sorptomatic 1900 von Carlo Erba (kleinere Probengefäße, Dosageeinheit für geringere Dosagedrücke (p = 0–100 Torr), Druckmeßdose, die Gleichgewichtsdrücke von 0–100 Torr erfaßt) aufgenommen. Durch die Umbauten sank der Bedarf an Probenmaterial, und man konnte mehr Punkte im Mikroporenbereich zuverlässiger bestimmen. Die Datenauswertung [12] wurde mit einem in Excel programmierten Makro durchgeführt. Wiederholungen der Messungen zeigten nur geringe Abweichungen in den bestimmten Oberflächen und Porenvolumina.

Eingegangen am 7. Juni 1991 [Z 4685]

- [1] A. B. McEwen, R. H. Fleming, S. Baumann, W. F. Maier, *Nature* 329 (1987) 531; J. M. Cogen, K. Ezaz-Nikpay, R. H. Fleming, S. Baumann, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1182; W. F. Maier, *ibid.* 101 (1989) 135 bzw. 28 (1989) 135.
- [2] K. Seshan, *Appl. Catal.* 50 (1989) N14; S. J. Teichner, *ibid.* 51 (1989) N18; *CHEMTECH* 1988, 518.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309; S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *ibid.* 62 (1940) 1723.
- [4] M. M. Dubinin, *J. Colloid. Interface Sci.* 23 (1967) 487.
- [5] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* 14 (1964) 109.
- [6] R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, *J. Colloid. Interface Sci.* 26 (1968) 45.
- [7] J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* 59 (1987) 475.
- [8] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [9] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
- [10] G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 470.
- [11] J. Schröder, *GIT Fachz. Lab.* 30 (1986) 978, 1095.
- [12] S. Lowell, J. E. Shields: *Powder Surface Area and Porosity*, 2. Auflage, Chapman and Hall, London 1984.
- [13] **Nachtrag vom 30. September 1991:** Nach Einreichung dieses Manuskripts wurde von der Firma Micromeritics mit dem neuen Adsorptionsgerät ASAP 2000-M eine Mikroporenbestimmung an unserem SiO₂-Film durchgeführt. Die Auswertung nach Horváth und Kawazoe [10] ergab in guter Übereinstimmung mit unseren Befunden ein Porenverteilungsmaximum bei 5.5 Å.

Photolytische DNA-Spaltung mit [Pt₂(P₂O₅H₂)₄]⁴⁻ **

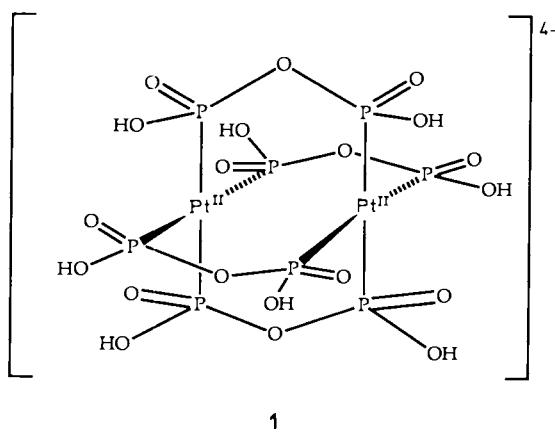
Von William A. Kalsbeck, Neena Grover und H. Holden Thorp*

Die oxidative DNA-Spaltung mit Metallkomplexen ist für Chemiker, die sich mit der Entwicklung von Wirkstoffen und von synthetischen Restriktionsenzymen beschäftigen,

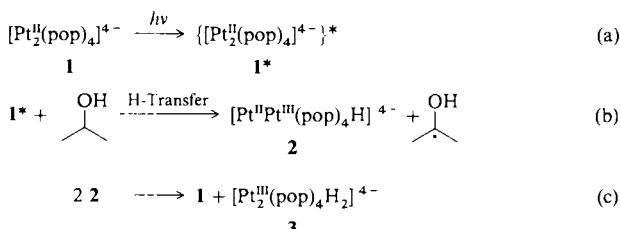
[*] Prof. H. H. Thorp, W. A. Kalsbeck, N. Grover
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Presidential Young Investigator Award, CHE-9157411), der Camille and Henry Dreyfus Foundation (New Faculty Award) und dem North Carolina Biotechnology Center (Academic Research Initiation Grant) gefördert.

von Interesse^[1]. $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$ -vermittelte (edta = Ethylen-diamintetraacetat) oxidative DNA-Spaltungsreaktionen wurden auch verwendet, um ungewöhnliche Strukturen wie helicale Twist- und Bent-DNA-Strukturen durch hochauflösende Gelektrophorese nachzuweisen^[2]. $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$ bindet nicht an die DNA; es erzeugt OH^\cdot -Radikale in der Lösung. Die Spaltung der DNA durch Abstraktion von Ribose-H-Atomen mit OH^\cdot ist daher in solchen Bereichen der DNA effizienter, die der Lösung stärker ausgesetzt sind. Die Quantifizierung der Effizienz der Spaltung mit Elektrophorese liefert daher auch Informationen zur Struktur. Unser Ziel war die Entwicklung eines hochselektiven Spaltungsreagens in Form eines anionischen Metallkomplexes, der DNA spalten kann, ohne an sie zu binden und ohne ein energiereiches Intermediat wie OH^\cdot , O_2^\cdot oder ${}^1\text{O}_2$ zu erzeugen. Diese Kriterien erfüllt $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$ 1 (pop = $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$) im angeregten Zustand.



Das d⁸-d⁸-Dimer 1 ist ein effektives Photoreagens für Reaktionen, bei denen H-Atome abstrahiert werden, wie die Oxidation von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (schematisch in den Gleichungen (a)–(c) zusammengefaßt)^[3, 4].



Der reaktive ($d\sigma^* \rightarrow p\sigma$) angeregte Zustand wird durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 367 nm (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2u}$, $\epsilon = 35\,000\, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) oder 435 nm (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2u}$, $\epsilon = 110\, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[5] erreicht; die oxidative Aktivität ist auf den langlebigen ($\tau = 9.5\, \mu\text{s}$) Triplettzustand zurückzuführen. Das Pt-Diphosphonat-Grundgerüst bleibt in der Dihydrido-verbindung erhalten, die beiden H⁻-Liganden koordinieren in offenen axialen Positionen^[4]. Bestrahlung von 1 ($\lambda = 458\, \text{nm}$) in Gegenwart von $\phi\text{X}174$ -DNA führt unter anaeroben Bedingungen und einer Ionenstärke von 50 mM innerhalb von 20 min (Abb. 1, Spur D) zu einer vollständigen Umwandlung von superhelicaler DNA (Form I) in circuläre DNA mit Einzelstrangbrüchen („nickel circular DNA“, Form II)^[6]. Die Kontrollversuche zeigen, daß bei Bestrahlung in Abwesenheit von 1 (Spur F) oder bei Inkubation mit 1 unter Lichtausschluß (Spur G) keine signifikante Spaltung auftritt.

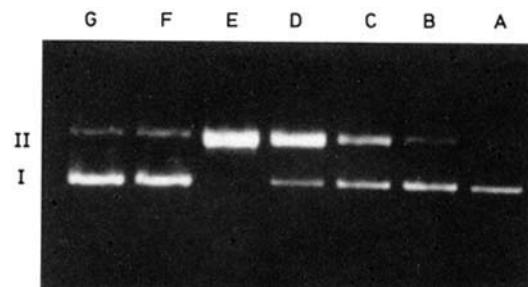


Abb. 1. Ergebnisse der Elektrophorese von Lösungen aus 60 μM $\phi\text{X}174$ -DNA (50 mM Phosphat, pH 7): 1% Agarosegel, (A) ohne Platinkomplex, mit 40 μM $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ und Photolyse bei 458 nm nach (B) 2 min, (C) 5 min, (D) 10 min, (E) 20 min, (F) 60 μM $\phi\text{X}174$ -DNA nach 20 min Photolyse, (G) 60 μM $\phi\text{X}174$ -DNA wurde 2 h unter Lichtausschluß mit 40 μM $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ inkubiert. DNA-Konzentrationen werden als Nucleotidphosphat berechnet.

Es ist offensichtlich, daß die photolytische Spaltung über eine direkte Reaktion von angeregtem 1 mit DNA stattfindet. Das Ein-Elektronen-Oxidationspotential des angeregten Zustands (ca. 0.7 V gegen gesättigte Kalomelektrode) ist viel zu niedrig, um OH^\cdot zu erzeugen^[3, 7]. Die Reaktion wird in Abwesenheit von O_2 durchgeführt, daher können wir auch ${}^1\text{O}_2$ und O_2^\cdot als Zwischenprodukte ausschließen^[8]. Außerdem konnte für die Oxidation organischer Substrate eine direkte Abstraktion von H-Atomen durch den angeregten Komplex nachgewiesen werden [Gl. (b)]^[4].

Wenn 1 nicht an DNA bindet, sondern die Spaltung im angeregten Zustand durch direkten Zusammenstoß mit der Doppelhelix herbeiführt, müßte die Effizienz der Reaktion mit der Ionenstärke der Lösung ansteigen. Bei höherer Ionenstärke wird die elektrostatische Abstoßung zwischen dem tetraanionischen 1 und dem DNA-Polyanion geringer^[9] sein, wodurch die Annäherung des angeregten Metallkomplexes an die Zuckerreste der DNA erleichtert wird. Die Spuren A–D in Abbildung 2 zeigen eindeutig, daß eine Erhöhung der Ionenstärke der Lösung von 50 auf 150 mM die Effizienz der Spaltung signifikant erhöht^[10]. Wenn der Komplex an die DNA bindet, würden wir eine Abnahme der Effizienz erwarten, und wenn OH^\cdot oder ${}^1\text{O}_2$ erzeugt würde, sollte allenfalls ein sehr geringer Einfluß der Ionenstärke auf die Effizienz der Spaltung zu beobachten sein.

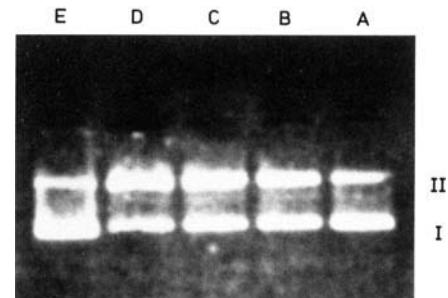
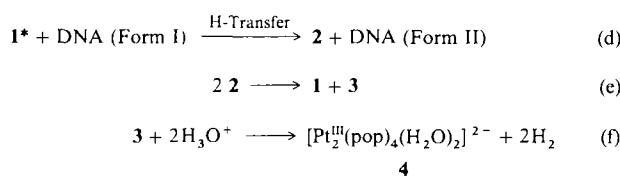


Abb. 2. Ergebnisse der Elektrophorese von 60 μM $\phi\text{X}174$ -DNA, die in Anwesenheit von 20 μM $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ (5 min in Phosphatpuffer, pH 7) photoliert wurde, in 2% Agarosegel; Ionenstärke (A) 50 mM, (B) 75 mM, (C) 100 mM, (D) 150 mM, (E) $\phi\text{X}174$ -DNA-Kontrolle.

Das Endprodukt der Reaktion ist das d⁷-d⁷-Dimer $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 4. Wir haben die Umwandlung von 1 nach 4 mit optischer Spektroskopie in DNA-Lösungen aus Kalbsthymus, die unter N_2 bestrahlt wurden ($\lambda = 458\, \text{nm}$), nachgewiesen. Diese Umwandlung ist durch einen isosbestischen Punkt bei 306 nm ($\lambda_{\text{max}}(4) = 245\, \text{nm}$)^[5, 11] charakterisiert. Es ist bekannt, daß der Pt^{III}-Dihydrido-Komplex 3 in

wäßriger Lösung H_2 abspaltet^[4]; wir schlagen daher den in den Gleichungen (d)–(f) gezeigten Mechanismus vor.



Faßt man all diese Befunde zusammen, so wird klar, daß 1 ein vielseitiges neues Imaging-Reagens sein könnte; die Annäherung des angeregten Tetraanions an die Doppelhelix stellt sterisch und elektrostatisch sicher höhere Ansprüche als die Annäherung von OH^- , allerdings nicht so hohe Ansprüche, daß eine effiziente Spaltung verhindert wird. Andere Charakteristika dieser Reaktion sind ebenfalls erwähnenswert, da sie eine ganze Reihe allgemeiner Zielsetzungen der photolytischen DNA-Spaltung erfüllen^[12]. Erstens ist es uns gelungen, mit sichtbarem Licht (458 nm) eine effiziente photolytische Spaltung zu erreichen, wobei keine „Hintergrundspaltung“ der DNA auftritt. Zweitens verläuft die photolytische Spaltung von DNA mit 1 unter Bedingungen, die eine Beteiligung von Spezies wie $^1\text{O}_2$, O_2^- oder OH^- eindeutig ausschließen. Drittens behält 4, das Produkt der Reaktion, die Pt-Diphosphonat-Struktur bei und kann mit milden Reduktionsmitteln leicht wieder in 1 überführt werden. Es sollte daher möglich sein, in Gegenwart von Reduktionsmitteln photokatalytische Spaltungen zu beobachten, die den thermischen Spaltungen ähneln, die vom $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$ -^[13] und dem $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ -System^[14] (phen = 1,10-Phenanthrolin) katalysiert werden.

Eingegangen am 24. Juni 1991 [Z 4744]

- [1] S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 83; J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **87** (1987) 1107; J. K. Barton, *Science (Washington D. C.)* **233** (1986) 727; P. B. Dervan, *ibid.* **232** (1986) 464; K. Nagai, B. J. Carter, J. Xu, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5099.
- [2] T. D. Tullius, B. A. Dombroski, *Science (Washington D. C.)* **235** (1985) 679; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Nature (London)* **331** (1988) 455; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Cell (Cambridge, Mass.)* **48** (1987) 935.
- [3] D. M. Roundhill, H. B. Gray, C.-M. Che, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 55.
- [4] E. L. Harvey, A. E. Stiegman, A. Vlcek, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5233.
- [5] C.-M. Che, L. G. Butler, P. J. Grunthaner, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4662.
- [6] $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ wurde wie in [5] beschrieben hergestellt. Die Lösungen wurden mit einem 250 mW-Ar-Ionenlaser bei 458 nm bestrahlt. Die Lösungen wurden vor der Photolyse mit N_2 entgast und während der Reaktion weiter mit N_2 durchspült. ϕ X174-DNA wurde von Pharmacia bezogen und direkt verwendet. Die Elektrophorese der Lösungen erfolgte 1 h bei 44 V, die Gels wurden mit Ethidiumbromid gefärbt und unter UV-Licht fotografiert.
- [7] Wir beobachten die Spaltung auch in Gegenwart von Natriumformiat, einem effizienten Absangreagens für OH^- : J. D. Rush, Z. Maskos, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 897.
- [8] Wir haben die Photolyse mit und ohne Entgasung der Lösung durchgeführt und stellen fest, daß Entgasen keinen Einfluß auf die Effizienz der Spaltung hat. Ein O_2 -abhängiger Reaktionsweg ist daher anscheinend selbst in belüfteter Lösung nicht beteiligt.
- [9] C. R. Cantor, P. R. Schimmel: *Biophysical Chemistry. Part III: The Behavior of Biological Macromolecules*, Freeman, New York 1980.
- [10] Densitometrie zeigt, daß die Ausbeute der Spaltung in Abbildung 2 für Spur A 10% und für Spur D 65% beträgt.
- [11] Optische Spektren wurden mit einem HP-8452-Diodenarray-Spektrophotometer registriert, Kalbsthymus-DNA wurde von Sigma bezogen und verwendet wie beschrieben: M. T. Carter, M. Rodriguez, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8901.
- [12] A. M. Pyle, T. Morii, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9432; A. M. Pyle, E. C. Long, J. K. Barton, *ibid.* **111** (1989) 4520; M. B. Fleisher, K. C. Waterman, N. J. Turro, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3551.
- [13] R. P. Hertzberg, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 313.
- [14] T. P. Thederahn, M. D. Kuwabara, T. A. Larsen, D. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4941.

Die Erweiterung von Freie-Energie-Beziehungen auf ionische Reaktionen in der Gasphase; konkurrierende Alkylierung substituierter Benzonitrile durch $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen **

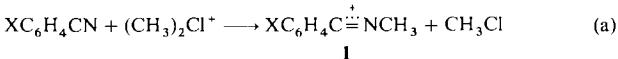
Von *Marina Attinà, Fulvio Cacace** und *Andreina Ricci*

Die Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Lösung ist durch die Einflüsse des Reaktionsmediums stark erschwert. Diese Einflüsse spiegeln sich – in der Hammett-Gleichung und in anderen Freie-Energie-Beziehungen – quantitativ in der starken Abhängigkeit der Reaktionskonstanten vom Lösungsmittel wider^[1]. Die weitgehend reduzierte Wirkung solch komplizierender Faktoren im gasförmigen Medium ist ein starker Anreiz, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, besonders im Fall geladener Teilchen, deren Reaktivität durch Einflüsse wie Solvatation, Ionenpaarbildung, Viskosität etc. stark beeinflußt und variiert wird, auch in der Gasphase zu untersuchen.

Bisher war die experimentelle Verwirklichung derartiger Studien auf beträchtliche Schwierigkeiten gestoßen, da im massenspektrometrisch zugänglichen Niederdruckbereich ein einzigartiger Mechanismus der „Elektrostatischen Aktivierung“ Ion-Molekül-Reaktionen daran hindert, thermischen Kinetiken zu gehorchen, was jedoch für das Aufstellen von Freie-Energie-Beziehungen eine notwendige Bedingung ist. Tatsächlich bleibt die durch elektrostatische Wechselwirkung der Reaktanten freigesetzte Energie beim Fehlen wirksamer Erwärmung durch Stöße im gebildeten Ion-Molekül-Komplex gespeichert und ist zur Überwindung der Aktivierungsbarriere der Reaktion verfügbar^[2, 3]. Dies erklärt, warum die meisten exothermen Ion-Molekül-Reaktionen stoßkontrolliert, oft mit *negativen* Temperatur-Koeffizienten, verlaufen, wenn sie mit massenspektrometrischen Techniken untersucht werden.

Wir beschreiben nun einen anderen Zugang zu einer Freie-Energie-Beziehung für eine typische ionische Reaktion in der Gasphase. Er basiert auf der Kombination von Massenspektrometrie- mit Hochdruckradiolyse-Techniken, die schon bei der Untersuchung der Kinetik thermischer Ion-Molekül-Reaktionen erfolgreich eingesetzt wurde^[4].

Da es uns wichtig schien, in der Gasphase exakt dem gleichen Verfahren zu folgen, das in Lösung zur Ableitung der ursprünglichen Hammett-Gleichung^[5] gedient hatte, wurde ein Prozeß gesucht, bei dem sich das Reaktionszentrum in einer Seitenkette eines *meta*- oder *para*-substituierten aromatischen Rings befinden sollte. Die ausgewählte Reaktion, das Gegenstück zur Ritter-Reaktion in Lösung^[6], wurde vor einigen Jahren auch in der Gasphase untersucht^[7]. Es handelt sich um Reaktion (a), die *N*-Alkylierung von substituierten Benzonitrilen durch $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen, die durch Ionisierung von gasförmigen CH_3Cl in einer gut verstandenen Reaktionsfolge^[8] erhalten werden. Selbst wenn nicht für alle



beteiligten Substrate spezifische thermochemische Daten vorliegen, kann mit Gewißheit angenommen werden, daß

[*] Prof. Dr. F. Cacace, Dr. M. Attinà, Dr. A. Ricci
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia delle
Sostanze Biologicamente Attive
Università di Roma „La Sapienza“
P.le A. Moro, 5, I-00185 Roma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.