Ringöffnung CO⁺- und COOCH₃⁺-substituierter Cyclopropane und CO-Eliminierung aus isomeren C₃H₅CO⁺-Ionen

Ring Opening of CO⁺ and COOCH₃⁺ Substituted Cyclopropanes and CO Loss from Isomeric C₃H₅CO⁺ Ions

Helmut Schwarz und Chrysostomos Wesdemiotis

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, W.-Germany

Karsten Levens

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, W.-Germany
und

Richard D. Bowen und Dudley H. Williams

University Chemical Laboratories, Cambridge, England

Z. Naturforsch. **34b**, 488–494 (1979); eingegangen am 27. November 1978

Unimolecular Isomerization, Ion Lifetime, Ion Structure, Collisional Activation, Kinetic Energy Release

The non-decomposing molecular ions of methyl cyclopropanecarboxylate (**14**) are found to rearrange to ionised methyl but-3-enoate (**15**). For ions with sufficient internal energy to decompose, this isomerization is in competition with ·OCH₃ loss, *via* direct cleavage of the ester group. Collisional activation spectroscopy may be used to distinguish between the C₃H₅CO⁺ ions formed by ·OCH₃ loss from the molecular ions of **14**, **15** and other isomeric precursors. Four distinct C₃H₅CO⁺ species (**18–21**) can be identified in this way; these C₃H₅CO⁺ ions may themselves decompose, *via* CO elimination. Consideration of the metastable peak shape for CO loss, in conjunction with collisional activation spectroscopy on the resulting C₃H₅⁺ ions, leads to two main conclusions. (i) Two C₃H₅⁺ ions (**22** and **27**) exist in potential energy wells. The very narrow metastable peaks for CO loss from **19** and **21** (leading to **22** and **27**, respectively) show that these processes are continuously endothermic. In contrast, CO loss from either **18** or **20** gives rise to much broader metastable peaks. This suggests that rate-determining rearrangement of the incipient C₃H₅⁺ cations, to a more stable isomer, occurs prior to decomposition. (ii) Elimination of CO from the [M–OCH₃]⁺ fragment of **14** gives rise to a composite metastable peak, thus indicating the occurrence of two competing channels for dissociation. These channels are assigned to CO loss from **18** (larger kinetic energy release) and CO loss from **19** (smaller kinetic energy release).

Die interessanten chemischen Eigenschaften kleiner Ringe werden seit vielen Jahren intensiv studiert [1]. Besondere Beachtung haben substituierte Cyclopropane (**1** und **3**) gefunden, für die Hoffmann [2] aufgrund von Molekülorbitalrechnungen das folgende Reaktivitätsmuster vorhergesagt hat: Elektronenliefernde Substituenten B schwächen die C₍₂₎–C₍₃₎-Bindung und sollten bei einer chemischen Reaktion (wie z. B. Hydrogenolyse) zu C-*verzweigten* Produkten der allgemeinen Konstitution **2** führen. Für elektronenziehende Substituenten A gilt das Umgekehrte: Sie verstärken die C₍₂₎–C₍₃₎- und labilisieren die C₍₁₎–C₍₂₎-Bindung mit dem Resultat, daß Produkte mit einer *unverzweigten* C₃-Einheit entstehen. Tatsächlich konnte Musso [3] beweisen, daß

z. B. die Hydrogenolyse geminal disubstituierter Cyclopropane **5** genau diesen Regeln folgt (Schema 1).

Schema 1. Öffnung substituierter Cyclopropane (D: Elektronendonator, z. B. OCH₃; A: Elektronenakceptor, z. B. COOCH₃).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Helmut Schwarz, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

0340-5087/79/0300-0488/\$ 01.00/0

Eigene massenspektroskopische Untersuchungen [4] zur Reaktivität substituierter Cycloalkan-Radikalkationen belegen, daß auch solche Species Ringöffnungen erleiden. Hierbei entstehen aus Cyclopropanderivaten **8** (Schema 2) unabhängig vom Substituenten **R** ausschließlich substituierte Alken-Radikalkationen mit terminaler Doppelbindung (**10**). C-Verzweigte Produkte (**13**) konnten nicht nachgewiesen werden. Dies ist sowohl auf die von Hoffmann [2] postulierten Effekte als auch auf die

Stabilitätsunterschiede der Intermediate **9** und **12** zurückzuführen [4c]. Bei den homologen Cycloalkylderivaten von **8** scheint für die endgültige Lage der Doppelbindung (terminal oder α,β -ungesättigt) nicht der Substituent **R**, sondern vorwiegend die Ringgröße des Cycloalkans maßgeblich zu sein [4a,c]. Aus umfangreichen Feldionisationskinetik (FIK)-Untersuchungen [5] folgt ferner, daß die Isomerisierung **8** → **10** allgemein nach spätestens 10^{-9} sec abgeschlossen ist.

Schema 2. Isomerisierung von substituierten Cyclopropan-Radikalkationen ($R = \text{Alkyl}, \text{OCH}_3, \text{COOCH}_3$). **9** und **12** sind vermutlich keine Diradikale, sondern Radikalkationen mit unbekannter Ladungsverteilung; die benutzte Schreibweise dient nur zur Verdeutlichung, welche C-C-Bindung bei der Öffnung des Dreiringes gelöst wird.

Eine bemerkenswerte Sonderstellung innerhalb der substituierten Cycloalkane nimmt der Cyclopropan-carbonsäuremethylester (**14**) ein. Hierüber soll in dieser Arbeit berichtet werden. Die Stoßaktivierungs (CA)-Spektren [6] von **14** und dem 3-Butencarbonsäuremethylester (**15**) sind nahezu identisch und ihre Details sehr verschieden von den Spektren für **16** und **17** (Tab. I). Da die CA-Spektren die Qualität eines „fingerprint“-Kriteriums besitzen und somit die Konstitution von Ionen in der Gasphase widerspiegeln, bedeutet dies, daß die Radikalkationen von **16** und **17** in Potentialminima existieren müssen. Die Barrieren für eine gegenseitige Umlagerung $16 \rightleftharpoons 17$ als auch Isomerisierungen zu **15** müssen so hoch sein, daß diese von den nicht-zerfallenden $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOCH}_3^+$ Radikalkationen

(also Ionen mit relativ geringer Anregungsenergie) praktisch nicht überwunden werden können. Diese Feststellung gilt aber nicht für das Isomerenpaar **14/15**. Die fast identischen CA-Spektren (ausgenommen m/e 55 und 58, bei denen kleine Intensitätsunterschiede auftreten) und die Tatsache, daß die Ringöffnung substituierter Cycloalkan-Radikalkationen praktisch innerhalb von $\text{ca. } 10^{-9}$ sec abgeschlossen ist, legen den Schluß nahe, daß die nicht-zerfallenden Radikal-Kationen von **14**, wenn überhaupt, nur in einem flachen Potentialminimum vorliegen und nahezu quantitativ zu **15** umlagern [7]. Die Isomerisierung zum α,β -ungesättigten Ester **16** oder zum verzweigten Ester **17** kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

14**15****16****17**

Bei den reaktiven Molekül-Ionen von **14** konkurriert mit der Isomerisierung $14 \rightarrow 15$ die direkte OCH_3 -Eliminierung [8]. Aus Modellrechnungen [9] folgt, daß solche α -Spaltungen extrem schnell ablaufen und Frequenzfaktoren von bis zu 10^{13} sec^{-1} aufweisen können; d.h. den reaktiven Molekül-

Ionen von **14** stehen im Zeitbereich $10^{-13} < t < 10^{-9}$ sec mindestens zwei konkurrierende Reaktionskanäle zur Verfügung: a) Isomerisierung $14 \rightarrow 15$ mit anschließender OCH_3 -Abspaltung und b) direkter Verlust von OCH_3 aus **14**. In welchem Verhältnis diese Konkurrenzreaktionen zueinander ste-

Tab. I*. CA- und MI-Spektren der Methylester **14–17** (*m/e* 100).

Fragmente <i>m/e</i>	<i>c</i> -C ₃ H ₅ COOCH ₃ 14	H ₂ C=CHCH ₂ COOCH ₃ 15	CH ₃ CH=CHCOOCH ₃ 16	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃ 17
15	3,9	3,8	4,8	1,2
27	9,4	9,2	6,5	1,2
29	7,7	7,5	8,7	1,5
31	—	—	—	0,6
39	16	16	35	7,0
41	9,2	10	13	9,1
43	—	—	—	2,6 (1)
45	1,7	1,8	5,2	3,8
53	3,5	3,3	4,8	2,9 (1)
55	12	7,1	4,3	13 (1)
56	9,2 (1)	8,6 (< 1)	—	6,0 (2)
57	—	—	3,0	—
58	7,7	10	—	3,5 (2)
59	18 (< 1)	25 (1)	10	4,7
68	8,8	7,9	29 (3)	5,6
69	14	13	141 (4)	56
71	6,2	5,7	—	—
72	42 (11)	34 (17)	—	1,5 (1)
82	—	—	—	— (5)
83	—	—	—	9,7
85	7,7 (2)	12 (14)	151 (87)	19 (10)
98	11**	4,1	3,9	—
99	498 (86)	127 (68)	12 (6)	146 (77)

* Die in % angegebenen Intensitäten der MI- und CA-Spektren sind bezogen auf $\Sigma_{15} = 100\%$. Bei der Normierung der CA-Spektren wurden jene Fragmente ausgelassen, die auch durch unimolekulare Zerfälle metastabiler Ionen (MI) entstehen. Die in Klammern angegebenen Daten beziehen sich auf die reinen MI-Spektren.

** Signal von der Normierung ausgenommen, da es Anteile der Flanke von *m/e* 99 enthält.

hen, kann z.Z. experimentell nicht bestimmt werden. Wenn aber eine solche Konkurrenzsituation tatsächlich existiert, dann sollten die CA-Spektren der resultierenden [M–OCH₃]⁺-Ionen aus **14** und **15** größere Unterschiede aufweisen als die der entsprechenden nicht-zerfallenden Molekül-Ionen [10], da den [M–OCH₃]⁺-Fragmenten aus **14** wenigstens zwei Strukturen (**18**, **19**) und den M⁺-Ionen von **14** nur eine Struktur (nämlich **15**) zukommt. Die in

Tab. II zusammengestellten Daten bestätigen diese Prognose; sie belegen darüber hinaus, daß die aus **16** und **17** entstehenden [M–OCH₃]⁺-Ionen **20** und **21** genau wie die entsprechenden M⁺-Ionen durch hohe Barrieren getrennt sein müssen. Die erheblichen Unterschiede (siehe z.B. bei *m/e* 68, 55, 54, 41, 27) lassen keine andere Interpretation zu. Ohne die CA-Spektren im einzelnen analysieren zu wollen, scheint ein Vergleich der Daten für *m/e* 55/54 ange-

Tab. II*. CA-Spektren der [M–OCH₃]⁺-Ionen **18–21** aus den Molekül-Ionen von **14–17** (*m/e* 69).

Fragmente <i>m/e</i>	<i>c</i> -C ₃ H ₅ -C ⁺ =O 18	H ₂ C=CHCH ₂ -C ⁺ =O 19	CH ₃ CH=CH-C ⁺ =O 20	H ₂ C=C(CH ₃)-C ⁺ =O 21
15	2,2	2,7	2,0	2,3
26	6,6	8,4	7,8	10
27	8,3	7,1	4,1	5,0
39	51	44	49	58
41**	143	245	104	284
51	2,7	3,8	1,8	2,7
53	3,9	4,5	5,8	7,3
54	—	—	4,9	7,3
55	2,4	4,2	—	0,4
68	18	26	24	7,7

* Siehe Fußnote * zur Tab. I; ** Signal von der Normierung ausgenommen, da der Prozeß *m/e* 69 → *m/e* 41 auch unimolekular abläuft; *** siehe auch Text: [M–OCH₃]⁺ aus **14** liegt nicht nur als **18** sondern auch teilweise als **19** vor.

bracht zu sein. In Übereinstimmung mit den Strukturen **20** und **21** wird aus dieser Species stoßinduziert CH₃[•] eliminiert (*m/e* 54 mit 4,9 bzw. 7,3%); bei **18** und **19**, die kein CH₃-Strukturelement enthalten, wird dieser Prozeß *nicht* beobachtet (*m/e* 54: 0%). Statt dessen erfolgt hier u. a. eine stoßinduzierte CH₂-Eliminierung (*m/e* 55 mit 2,4 bzw.

4,2%), die bei **20** aufgrund der gegebenen Konstitution unterbleibt und bei **21** nur von sehr mäßiger Bedeutung ist (0,4%) [11]. Auch diese signifikanten Unterschiede untermauern, daß **18/19** auf der einen und **20/21** auf der anderen Seite durch beträchtliche Isomerisierungsbarrieren getrennt sein müssen.

Die Tatsache, daß die aus **14** durch OCH₃-Eliminierung entstehenden C₃H₅CO⁺-Ionen in zwei Strukturen (**18** und **19**) existieren, hat auch Konsequenzen für die anschließende CO-Abspaltung. Während diese Eliminierung beim Zerfall des Allylacylium-Ions **19** (erzeugt aus **15**) ein sehr schmales Übergangssignal liefert (Abb. 1) („average kinetic energy release“ $T_{\text{k}}^{\text{av}} = 0,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), ist das Signal der korrespondierenden Reaktion für den Zerfall der [M-OCH₃]⁺-Ionen aus **14** charakteristisch verschieden. Wie die in Abb. 1 dargestellten Übergangssignale [12] belegen, ist das Signal 1) erheblich breiter ($T_{\text{k}}^{\text{av}} > 7,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und 2) in seiner Feinstruktur als Überlagerung von zwei Einzelsignalen (mit einer schmalen und einer relativ breiten Komponenten) anzusehen. Da das durch CO-Abspaltung aus **18**, **19** resultierende C₃H₅⁺-Ion nach den CA-Spektren (Tab. III) nur als Allylkation **22** vorliegt, beweist die zusammengesetzte Peakform des Übergangssignals („composite peak“ [12]), daß der CO-Verlust tatsächlich über zwei konkurrierende Reaktionswege erfolgt. Einerseits wird in einer kontinuierlich endothermen Reaktion aus der allylischen Struktur **19** CO eliminiert, wobei das Allylkation **22** entsteht. Auf der anderen Seite entsteht aber aus **18** *nicht* das Cyclopropylkation **24** sondern ebenfalls **22**. Die enorme Peakverbreiterung des Übergangssignals rührt daher, daß die bei der exothermen Isomerisierung des sich ausbildenden C₃H₅⁺-Kations freigesetzte potentielle Energie in interne Energie (non fixed energy, ϵ^*) umgewandelt wird. Da diese sich über die Freiheitsgrade des Systems verteilt, entfällt ein bestimmter Anteil als Translationsenergie auch auf die Reaktionskoordinate der CO-Eliminierung. Hierdurch ist, wie eine eingehende mathematische Analyse solcher Prozesse belegt [12], grundsätzlich mit einer Peakverbreiterung des Übergangssignals zu rechnen. Daß

für den „composite peak“ in Abb. 1 nicht ein anderer Zerfallsprozeß (wie z. B. die Eliminierung des mit CO isobaren C₂H₄) verantwortlich zu machen ist, belegt die Untersuchung des am Carbonylkohlenstoff ¹³C-markierten Cyclopropancarbonsäuremethylesters (Einbaurate an ¹³C = 91%). Die Reaktion C₃H₅-¹³C⁺=O → C₃H₅⁺ + ¹³CO liefert ein Übergangssignal, das identisch ist mit demjenigen für die ¹²CO-Eliminierung aus dem nichtmarkierten Vorläufer. Eine verwandte Situation betrifft auch den CO-Verlust aus **20**, die ebenfalls ein relativ breites Übergangssignal ergibt ($T_{\text{k}}^{\text{av}} = 3,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Da aufgrund der CA-Spektren für das resultierende C₃H₅⁺-Ion ebenfalls nur eine Allylstruktur **22** in Frage kommt, muß auch hier geschlossen werden, daß aus **20** nicht in einer simplen Heterolyse das 1-Propenylkation **26** entsteht. Statt dessen erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (GBS) eine Dehnung der (C-CO)-Bindung (**20** → **25**), an die sich wieder eine exotherme Isomerisierung des sich ausbildenden CO-komplexierten Vinylkations **25** anschließt. Die hierbei freigesetzte potentielle Energie verursacht genau wie beim Zerfall von **18** die Peakverbreiterung. Bemerkenswert ist, daß das entstehende Vinylkation **25** *nicht* via **26** zum 2-Propenylkation **27** isomerisiert, wie quantenchemische Rechnungen vorhergesagt haben [13]. **27** entsteht nur durch direkten CO-Verlust aus einem entsprechend strukturierten Vorläufer, wie z. B. **21**. Aufgrund der Tatsache, daß das Übergangssignal für die CO-Eliminierung aus **21** wiederum relativ schmal ist ($T_{\text{k}}^{\text{av}} = 1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist zu folgern, daß auch dieser Prozeß kontinuierlich endotherm abläuft und die Aktivierungsenergie der Rückreaktion relativ gering sein sollte.

Daß das Allylkation **22** und das 2-Propenylkation **27** spektroskopisch wohlunterscheidbar sind und nicht ein interkonvertierendes System darstellen,

Tab. III*. CA-Spektren der aus 18–21 entstehenden C₃H₅⁺-Ionen (*m/e* 41).

Fragmente <i>m/e</i>	<i>c</i> -C ₃ H ₅ ⁺ -CO 18	H ₂ C=CHCH ₂ ⁺ -CO 19	CH ₃ CH=CH ⁺ -CO 20	H ₂ C=C(CH ₃) ⁺ -CO 21
14	1,4	1,4	1,2	1,0
15	3,1	3,0	3,1	3,0
25	2,5	2,3	2,5	2,4
26	5,6	5,4	5,6	8,6
27	5,2	5,1	5,3	3,4
37	17	17	17	16
38	34	34	35	32
39**	186	186	194	171
40	31	31	30	35
I (<i>m/e</i> 26)				
I (<i>m/e</i> 27)	1,0 ₈	1,0 ₆	1,0 ₆	2,5 ₃

* Siehe Fußnote * zur Tab. I (mit der Modifikation Σ₁₄ statt Σ₁₅).** Von der Normierung ausgenommen, da *m/e* 41 → *m/e* 39 auch unimolekular abläuft. Schema 3. CO-Eliminierung aus C₃H₅CO⁺-Isomeren.

Abb. 1. Übergangssignale für die unimolekulare CO-Eliminierung aus C₃H₅CO⁺-Isomeren. Die Signale wurden an einem Massenspektrometer MS 902 registriert und stellen Zerfälle im ersten feldfreien Bereich dar. Die Abszisse repräsentiert V/V₀-Werte, wobei V₀ diejenige Beschleunigungsspannung darstellt, die zum Registrieren der C₃H₅CO⁺-Ionen benötigt wird (2,0 kV), während V die für die Registrierung der C₃H₅⁺-Ionen erforderliche Spannung darstellt. Aus den Halbwertsbreiten der Signale läßt sich nach einem von Beynon entwickelten Verfahren die beim Zerfall freigesetzte mittlere kinetische Energie, T_k^{av}, berechnen [17].

belegen die in Tab. III aufgeführten CA-Daten. Trotz partieller Übereinstimmung der Intensitäten für mehrere stoßinduzierte Fragmente gibt es einen strukturbedingten, signifikanten Unterschied. Der Quotient von stoßinduzierter CH₃/CH₂-Eliminierung aus *m/e* 41 beträgt für 27 2,5, während er für 22 deutlich kleiner ist und nur den Wert 1,1 annimmt; dieser Befund ist angesichts der strukturellen Unterschiede von 22 und 27 vernünftig. Ganz analoge Befunde wurden auch für C₃H₅⁺-Ionen festgestellt, die aus anderen Vorläufern erzeugbar sind, wie z. B. aus isomeren C₃H₅Br-Derivaten [14] oder durch Ion/Molekülreaktionen im Methan-Plasma [15] bzw. durch Gasphasenprotonierung von Allen [16].

Experimenteller Teil

Die CA-Spektren wurden mit einem doppel-fokussierenden Massenspektrometer umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie (entweder einem MAT 311 A oder einem in der Bonner Gruppe gebauten

Instrument) nach dem üblichen Verfahren [6] aufgenommen (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 30 μ A, Beschleunigungsspannung 3 bzw. 8 kV, Temperatur der Ionenquelle *ca.* 180 °C, indirekte Probenezufuhr). Zur Aufnahme der Spektren wurden das magnetische und elektrostatische Sektorfeld so eingestellt, daß nur die jeweiligen Ionen (M⁺ für Species in Tab. I, [M–OCH₃]⁺ für solche in Tab. II und [M–OCH₃–CO]⁺ für diejenigen in Tab. III) den Kollektor erreichten. Der Druck des Stoßgases (Luft oder Helium) wurde so gewählt, daß die Intensität der zu untersuchenden Ionen infolge Streuung oder stoßinduzierter Zerfälle auf *ca.* 1/3 der ursprünglichen Intensität abgesunken war (*p* $\sim$ 10^{–4} bis 10^{–5} Torr). Die stoßinduziert erzeugten Fragmente wurden durch Scannen des elektrostatischen Sektorpotentials erfaßt und auf einem XY-Schreiber registriert. Alle Spektren wurden durch Mittelung von mindestens vier Messungen erhalten. Die Reproduzierbarkeit beträgt *ca.* $\pm$ 5%. T_k-Messungen für den Übergang C₃H₅CO⁺ $\rightarrow$ C₅H₅⁺ wurden am MS 902 durchgeführt (s. Legende zur Abb. 1).

Der Cyclopropansäureester **14** und Methacrylsäuremethylester **17** wurden gekauft (EGA), wäh-

rend **15** und **16** durch konventionelle Veresterung der käuflichen 2- bzw. 3-Butencarbonsäuren erhalten wurden.

Der in der Carbonylgruppe ¹³C-markierte Cyclopropancarbonsäuremethylester wurde in Analogie zu einer Vorschrift von Roberts [18] erhalten. Hierzu wurde Cyclopropylbromid in die entsprechende Grignard-Verbindung (Lösungsmittel Tetrahydrofuran) überführt und mit ¹³CO₂ (aus Ba¹³CO₃) in 65-proz. Ausbeute zur Carbonsäure umgesetzt. Aus dieser ließ sich mit Diazomethan in 95-proz. Ausbeute der gewünschte Ester herstellen: Sdp.₇₀: 51 °C; *H*-NMR (CCl₄): *m* 0,88 (4H); *m* 1,52 (1H); *d* 3,61 (3H), *J*_{¹³C–OCH₃} = 4 Hz. Alle Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. H. S. dankt der DFG für ein Forschungstipendium (Schw 221/2 und Schw 221/4) und dem Churchill College, Cambridge, für eine Fellow Commonership (1977/78). R. D. B. dankt dem Sidney Sussex College, Cambridge, für eine Research Fellowship.

- [1] Siehe z.B. die Übersichtsartikel von
a) M. Charton, in S. Patai und J. Zabicky (Herausg.): *The Chemistry of Alkenes*, Vol. 2, S. 511, Wiley-Interscience, London 1970;
b) M. F. Ansell (Herausg.): *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Kapitel 2–7, Supplement Vol. II, Elsevier, Amsterdam 1974.
- [2] a) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907;
b) R. Hoffmann und W. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971);
c) siehe auch J. T. Wood, J. S. Arney, D. Cortès und J. A. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3855 (1978).
- [3] C. Gröger und H. Musso, *Angew. Chem.* **88**, 415 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 373 (1976).
- [4] a) F. Borchers, K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und R. Wolfschütz, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1716 (1977);
b) K. Levsen, H. Heimbach, M. Bobrich, J. Respondek und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **32b**, 880 (1977);
c) H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, H. Heimbach und W. Wagner, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [5] Diese Methode hat sich in letzter Zeit u.a. als ideale Sonde zum Studium der Zeitabhängigkeiten unimolekularer Isomerisierungsprozesse im Zeitbereich 10^{–11} < *t* < 10^{–5} sec erwiesen. Für weiterführende Literatur siehe:
a) P. J. Derrick und A. L. Burlingame, *Acc. Chem. Res.* **7**, 328 (1974);
b) P. J. Derrick, in A. Maccoll (Herausg.): *Mass Spectrometry, International Review of Science*, S. 51, Butterworths, London 1975;
c) B. N. McMaster, in R. A. W. Johnstone (Herausg.): *Mass Spectrometry, Specialist Periodical Reports*; Vol. 3., S. 1 (1975);
- b) H. D. Beckey, *Principles of Field Ionisation and Field Desorption Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford 1977;
e) K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim/New York 1978;
f) H. D. Beckey, K. Levsen, F. W. Röllgen und H. R. Schulten, *Surface Science* **70**, 325 (1978);
g) H. Schwarz und K. Levsen, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 136 (1978).
- [6] CA (Collisional Activation). Zur Methode siehe:
a) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976);
b) R. G. Cooks (Herausg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978;
c) F. W. McLafferty, in M. L. Gross (Herausg.): *Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry*, American Chemical Society, Washington, D. C. 1978.
- [7] Extensive FI-Untersuchungen ergeben, daß bei dem C₃H₅COOCH₃-System eine FIK-Studie im gesamten Zerfallszeitenbereich (10^{–11} bis 10^{–6} sec) nicht möglich ist. Dies hängt damit zusammen, daß die Zerfallsprozesse extrem stark mit der Zeit abklingen und nur bis 10^{–10} sec verfolgbar sind.
- [8] Für eine Diskussion der EI-Massenspektren von aacyclischen C₃H₅COOCH₃-Isomeren siehe:
a) R. Herrmann und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1013 (1976); siehe auch l.c. [1] in P. C. Burgers, J. K. Terlouw, P. C. Vijfhuizen und J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 470 (1978).
- [9] a) A. N. H. Yeo und D. H. Williams, *Chem. Commun.* **1969**, 956;
b) A. N. H. Yeo und D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3984 (1970).
- [10] Diese Argumentation enthält die Annahme, daß Molekül-Ionen nicht eine wohldefinierte Über-

- schußenergie, sondern eine Verteilung derselben enthalten. Eine solche Annahme ist nicht unbegründet, da es für sie eine große Zahl von Beispielen gibt, siehe z.B.
- a) l.c. [5];
- b) D. H. Williams und I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, London 1972;
- c) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973.
- [11] Über den diagnostischen Wert von stoßinduzierten „CH₂“-Eliminierungen für die Konstitutionsermittlung von Ionen in der Gasphase (z.B. Benzyl *versus* Tropyliumstruktur oder Keto/Enoltautomerie) siehe:
- a) F. W. McLafferty und J. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5182 (1974);
- b) K. Levsen und H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1976**, 1231;
- c) H. Schwarz, D. H. Williams und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7052 (1978);
- d) H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck;
- e) H. Schwarz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 792 (1978);
- f) J. Monstrey, C. C. Van de Sande, K. Levsen, H. Heimbach und F. Borchers, *Chem. Commun.* **1978**, 796;
- g) B. Van de Graaf, P. P. Dymerski und F. W. McLafferty, *Chem. Commun.* **1975**, 978;
- h) K. Levsen, H. Heimbach, C. C. Van de Sande und J. Monstrey, *Tetrahedron* **33**, 1785 (1977);
- i) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *Chem. Commun.*, im Druck;
- j) H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron*, im Druck.
- [12] Für jüngere Arbeiten zur Bedeutung von T_K-Messungen für mechanistische Studien siehe:
- a) l.c. [5e, 10e];
- b) J. L. Holmes und F. M. Benoit, in A. Maccoll (Herausg.): *Mass Spectrometry, International Review of Science*, Butterworths, London 1973;
- c) D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **10**, 280 (1977);
- d) R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [13] L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).
- [14] R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [15] C. Wesdemiotis, R. Wolfschütz, G. Höhne und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [16] D. H. Aue, W. R. Davidson und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6700 (1976).
- [17] D. T. Terwilliger, J. H. Beynon und R. G. Cooks, *Proc. Roy. Soc. Series A* **341**, 135 (1974).
- [18] E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1987 (1961).