

## ZUM MECHANISMUS MASSENSPEKTROMETRISCHER FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN

### XVI†—HYDRID-WANDERUNGEN BEI DER FRAGMENTIERUNG VON $\alpha,\omega$ -DIMETHOXYALKYL-IONEN

ULRICH NEUERT und HANS-FR. GRÜTZMACHER ‡  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, 4800 Bielefeld 1,  
Postfach 8640, Deutschland

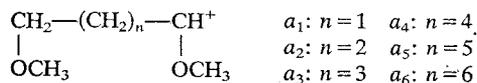
(Received 10 May 1976; accepted 17 May 1976)

**Abstract**—The isomerization and fragmentation of  $\alpha,\omega$ -dimethoxyalkyl ions  $a$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-CH}^+\text{OCH}_3$ ,  $n = 1-6$ ) has been investigated by deuterium labelling. It is shown that  $a$  isomerizes to ion  $a'$  by hydride transfer from the  $\omega$ - $\text{CH}_2$  group to the positive charge at the  $\alpha$ -C-atom before elimination of methanol. Both methoxy groups are lost as methanol. The amount of isomerization can be deduced from alkene elimination from  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  ions in deuterated derivatives of  $a$ . On average at 70 eV three rearrangement steps involving hydride transfer are observed.

**Zusammenfassung**—Das Isomerisierungs- und Fragmentierungsverhalten von  $\alpha,\omega$ -Dimethoxyalkyl-  
ionen  $a$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}^+\text{OCH}_3$ ,  $n = 1-6$ ) wird mit Hilfe von Deuteriummarkierungen  
untersucht. Es wird gezeigt, daß vor einer Methanol-Eliminierung  $a$  durch eine Hydrid-Übertragung  
von der  $\omega$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe auf das positive Ladungszentrum am  $\alpha$ -C-Atom zu  $a'$  isomerisiert  
und beide Methoxygruppen als Methanol abgespalten werden können. An Hand der Alken-Elimini-  
erung aus  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$ -Ionen in deuterierten Derivaten von  $a$  wird auf den Isomerisierungsgrad  
geschlossen. Bei 70 eV treten danach im Mittel bis zu drei Umlagerungsschritte auf, bei denen  
jeweils eine Hydrid-Übertragung stattfindet.

IN DEN Massenspektren der in den letzten Jahren gezielt untersuchten bifunktionellen  
Verbindungen<sup>2</sup> werden häufig Zerfallsreaktionen der Molekül-Ionen beobachtet, die  
in einigen Fällen durch cyclische Zwischenprodukte, in anderen durch starke Wechsel-  
wirkungen zwischen den funktionellen Gruppen auch über größere Abstände hinweg  
erklärt werden können. Diese Wechselwirkungen können H-Brückenbindungen,<sup>3</sup>  
interne Solvation<sup>4</sup> und Charge-Transfer<sup>5</sup> sein.

Im Gegensatz zu der Mehrzahl der bisher untersuchten intramolekularen Reak-  
tionen beim Zerfall von Molekül-Ionen oder ungradelektronischer Fragment-Ionen  
handelt es sich bei den hier untersuchten  $\alpha,\omega$ -Dimethoxyalkyl-Ionen des Typs  $a$  um  
intramolekulare Wechselwirkungen in grad-elektronischen Alkyl-Ionen.



Eine Untersuchung der Reaktionen von  $a$  war von Interesse, da die Umlagerung  
einer Methoxy-Gruppe beim massenspektrometrischen Zerfall von Polymethoxyver-  
bindungen als Wanderung zu einem positiven Ladungszentrum aufgefaßt werden  
kann.<sup>6</sup> Die Ionen  $a$  können leicht durch Elektronenbeschuß der entsprechenden  
1,2, $\omega$ -Trimethoxyalkane im Massenspektrometer erhalten werden. Die C—C-Bindung

† XV. Mitteilung: siehe Lit. 1.

‡ Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

der Glykolgruppe wird sehr schnell gespalten, so daß Molekül-Ionen im Massenspektrum nicht mehr nachgewiesen werden können und die Peaks oberhalb  $m/e$  60 im wesentlichen nur von den Ionen  $a$  und deren Zerfallsprodukten geliefert werden. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Massenspektrum des 1,2,6-Trimethoxyhexans wiedergegeben.

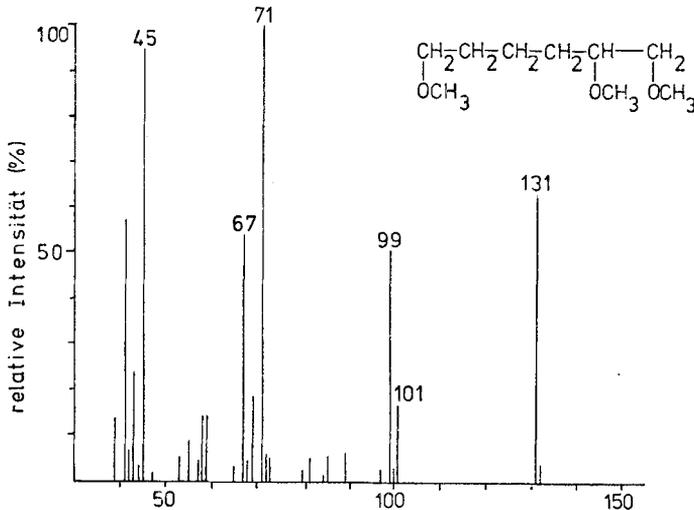
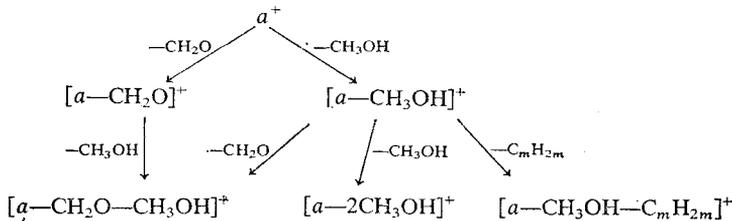


Abb. 1. 70 eV-Massenspektrum des 1,2,6-Trimethoxyhexans.

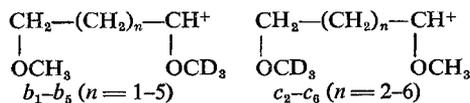
Für alle untersuchten Ionen des Typs  $a$  ( $a_1$ - $a_6$  mit  $n = 1-6$ , Tabelle 1) lassen sich die im Schema 1 angegebenen Zerfallswege nachweisen:



SCHEMA 1

Für alle Zerfallsschritte können mit Hilfe der Refokussierungs-Methode<sup>7</sup> oder des DADI-Verfahrens<sup>8</sup> metastabile Übergänge beobachtet werden. Die Intensitäten der sechs im Schema 1 aufgeführten Ionen variieren für die Mutter-Ionen  $a_1$ - $a_6$ , jedoch liefert die Intensitätssumme dieser Ionen in allen Fällen *c.* 90% des Totalionenstroms oberhalb von  $m/e$  60.

Die im Schema 1 aufgeführten Reaktionen lassen auf den ersten Blick keine Besonderheiten erkennen. Dies ändert sich jedoch, wenn entweder die  $\alpha$ - oder die  $\omega$ -ständige Methoxygruppe durch eine Trideuteromethoxygruppe ersetzt wird zu den Ionen  $b_1$ - $b_5$  bzw.  $c_2$ - $c_6$ .



In Tabelle 2 sind die Aufspaltungen der Peaks der  $[a\text{-Methanol}]^+$ -Ionen aufgeführt, wobei für eine Überlappung der Ionen  $[a\text{-CH}_3\text{OH}]^+$  und  $[a\text{-CD}_2\text{O}]^+$

TABELLE 1. 70 eV SPEKTRUM DER IONEN  $a$ , NORMIERT AUF BASISPEAK, NICHT  $^{13}\text{C}$ -KORRIGIERT. (PEAKS < 1% UND UNTER  $m/e$  67 NICHT AUFGEFÜHRT)

$m/e$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$m/e$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
174						8,9	93						3,5
173						79,1 <sup>a</sup>	92						1,4
160					5,5		91			2,0			1,2
159					83,3 <sup>a</sup>		89	11,6	4,3	13,7	5,4	11,2	7,3
146			9,4				88			2,7			2,8
145			79,1 <sup>a</sup>				87				1,9		
141						11,8 <sup>b</sup>	86		5,6			2,0	
132			7,5				85	2,1	100 <sup>b</sup>	3,7	5,6		5,7
131			77,6 <sup>a</sup>				84	1,8		5,0	2,0		
127					5,2 <sup>b</sup>		83				5,3		
118	2,6 <sup>a</sup>						82				68	1,8	
117	37,7						81		1,1	9,1	100 <sup>d</sup>		15,2
114				1,7			80					1,3	
113				19,6 <sup>b</sup>			79			2,8	4,1	2,1	
111	2,3			2,3		6,2	78						
110						8,5	77				2,3		
109	2,1				1,4	88,7 <sup>d</sup>	76						
103	27,1 <sup>a</sup>			1,8			75	3,0		2,2	1,6		
102			1,8				74		1,1	2,2		1,1	
101			15,5 <sup>c</sup>	1,6			73	7,3 <sup>c</sup>		2,7	2,1	2,3	
100			4,4		1,4		72	1,9	2,8	5,1	7,0	5,0	7,1
99	1,1	58,5 <sup>b</sup>					71	15,2 <sup>b</sup>	8,9	100 <sup>e</sup>	86,0 <sup>e</sup>	100 <sup>e</sup>	100 <sup>e</sup>
98	2,0	3,7	1,4	1,5			70			1,7	2,8		
97	1,4	4,0	4,3	2,6			69		2,5	16,0	8,1	4,3	9,2
96				6,7			68			2,9	4,9	2,6	
95			6,7	88,8 <sup>d</sup>	6,0		67		3,1	48,7 <sup>d</sup>	24,0	11,0	57,3
94			1,9	2,4									

<sup>a</sup> Ion  $a$ . <sup>b</sup> Ion  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$ . <sup>c</sup> Ion  $[a - \text{CH}_2\text{O}]^+$ . <sup>d</sup> Ion  $[a - 2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . <sup>e</sup> Ion  $[a - \text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_m\text{H}_{2m}]^+$ .

korrigiert wurde. Man erkennt, daß aus den Ionen  $a_1$ – $a_6$  sowohl die  $\alpha$ -Methoxygruppe als auch die  $\omega$ -Methoxygruppe als Methanol abgespalten werden kann. Das Verhältnis  $V = [a - \alpha\text{CH}_3\text{OH}]/[a - \omega\text{CH}_3\text{OH}]$  liegt bei den kurzkettigen Ionen  $a_1$  ( $n = 1$ ) und  $a_2$  ( $n = 2$ ) bei 0,2–0,4; aus diesen Ionen wird also noch bevorzugt die  $\omega$ -ständige Methoxygruppe eliminiert. Für die länger-kettigen Ionen  $a_3$  ( $n = 3$ ) bis  $a_6$  ( $n = 6$ ) steigt dieses Verhältnis sprunghaft auf  $c$ . 0,9, so daß beide Methoxygruppen nahezu gleichberechtigt an der Methanolabspaltung beteiligt sind.

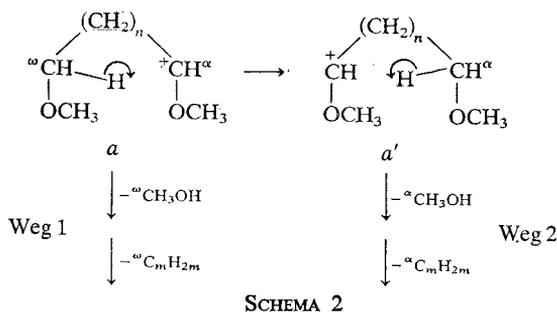
Es ist anzunehmen, daß vor der Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus der  $\alpha$ -Stellung durch H-Wanderungen eine Strukturänderung von  $a$  eingetreten ist. Für diese Umlagerung bietet sich eine Hydrid-Übertragung<sup>9</sup> von der  $\omega$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe auf das

TABELLE 2. ELIMINIERUNG DER  $\alpha$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ - UND  $\omega$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ -GRUPPE AUS  $a^a$ 

	$b_1$	$b_2$	$c_2$	$b_3$	$c_3$	$b_4$	$c_4$	$b_5$	$c_5$
$[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$	73,1	81,4	16,4	53,3	47,7	52,4	49,1	52,2	47,1
$[a - \text{CD}_3\text{OH}]^+$	26,9	18,6	83,6	46,6	52,3	47,6	50,9	47,8	52,9
V	0,37	0,23	0,20	0,88	0,91	0,91	0,96	0,92	0,89

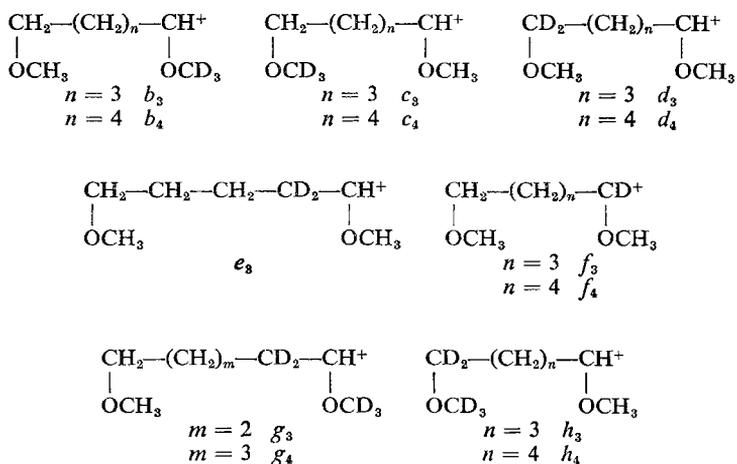
<sup>a</sup>  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+ + [a - \text{CD}_3\text{OH}]^+ = 100\%$ .

positive Ladungszentrum am  $\alpha$ -C-Atom an, durch die ein zu  $a$  spiegelbildliches Ion  $a'$  entsteht (Schema 2), aus dem die  $\alpha$ -ständige Methoxygruppe als Methanol eliminiert wird.



Diese Hydrid-Übertragung in  $a$  läßt sich durch die Abspaltung der  $\alpha$ - bzw.  $\omega$ -ständigen Methoxygruppe als Methanol noch nicht beweisen, sondern erst durch den weiteren Zerfall der  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$ -Ionen unter Eliminierung eines Moleküls  $\text{C}_m\text{H}_{2m}$ . Die im Schema 2 angeführte Hydrid-Übertragung erfordert nämlich, daß beim Zerfall nach Weg 2 aus dem  $[a' - \alpha\text{CH}_3\text{OH}]^+$ -Ion das Olefinmolekül aus den  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atomen gebildet wird und mindestens ein H-Atom der ursprünglichen  $\omega$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe enthält.

Zur Prüfung wurden eine Reihe spezifisch mit Deuterium markierter Derivate der Ionen  $a_3$  ( $n = 3$ ) und  $a_4$  ( $n = 4$ ) untersucht:



Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben, wobei die Intensitäten der Peaks für die ersten Reaktionsschritte (Abspaltung von Formaldehyd oder Methanol) und für die zweiten Reaktionsschritte (Abspaltung von Formaldehyd, Methanol oder Alken) des Zerfallsschemas 1 nach einer Korrektur für unvollständige Markierung mit Deuterium jeweils auf 100% normiert wurden. (Die Korrektur auf 100% Deuterium-Gehalt setzt die Kenntnis der Reaktionsmechanismen bereits voraus. Das Verfahren ist bei den nur zu 79%  $d_2$ -bzw. 88%  $d_5$ -markierten Ionen  $e_3$  und  $f_3$  daher unsicher. Bei den übrigen Verbindungen ist die Korrektur geringfügig und ohne Bedeutung für die Entwicklung der Reaktionsmechanismen.) Neben den Ionen  $b_3$  bzw.  $b_4$  und  $c_3$  bzw.

TABELLE 3. D-VERTEILUNG IN DEN ZERFALLSPRODUKTEN DER IONEN  $a_3 - h_3$  (NORMIERUNG AUF  $\Sigma 100\%$  FÜR DIE EINZELNEN REAKTIONSSCHRITTE;  $^{13}\text{C}$  KORRIGIERT)

$m/e$	$a_3$		$b_3$		$c_3$		$d_3$		$e_3$		$f_3$		$g_3$		$h_3$	
	70 eV	15 eV	70 eV	15 eV	70 eV	15 eV	70 eV	70 eV	70 eV	15 eV						
136													100	100	100	100
135																
134			100	100	100	100										
133							100	100								
132									100	100						
131	100	100														
106													10,4	14,8	10,1	15,1
105																
104			11,2	13,9	14,7								10,6	13,7	44,0	44,0
103							23,3	26,4					42,3	33,9	4,8	3,0
102			50,6	49,2	43,0				20,6	31,8						
101	20,6	31,4					72,2	34,9					35,7	37,0	39,2	36,4
100							4,6	38,7	74,8	62,7	1,0	0,8	1,8	1,5		
99	79,4	68,6	38,2	37,0	42,2				4,6	5,4						
76													5,3	7,6	3,3	3,2
75													30,2	26,7	18,0	23,0
74			34,7	30,3	24,6	36,1							2,8	3,2	5,9	11,0
73							4,0	3,6							1,6	2,6
72							29,4	32,3	27,1	22,8	4,3	5,1	14,2	22,9		
71	60,6	68,9	23,8	35,6	33,9	32,8	33,5	30,3	30,2	41,0	27,5	39,7	29,3	19,5		
70			4,8	8,1	3,4	7,9	1,9	3,6	10,8	16,3					0,6	2,8
69	9,7	14,2	6,0	7,8	6,7	6,1	22,9	7,9	0,9	1,6	10,5	7,1	19,9	11,8		
68							8,2	20,5	27,5	15,2	18,4	9,9	7,3	3,2		
67	29,5	16,8	30,9	18,4	31,5	17,1		1,9	3,6	3,1	1,1	0,7				

$c_4$  kommt den Ionen  $d_3$  bzw.  $d_4$  und  $g_3$  bzw.  $h_4$  mit einer  $\text{CD}_2$ -Gruppe in  $\varepsilon$ -Position eine Schlüsselrolle bei der Aufklärung des weiteren Schicksals der Ionen  $[a - \text{Methanol}]^+$  zu. Aus Tabelle 3 erkennt man, daß bei den Ionen  $d_3$  in der Sequenz  $d_3 \rightarrow [d_3 - \text{CH}_3\text{OH}]^+ \rightarrow [d_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$  im letzten Schritt die Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  weitgehend durch Eliminierung von  $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$  ersetzt wird. Ebenso herrschen bei  $h_3$  die Ionen  $[h_3 - \text{CD}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2]^+$  und  $[h_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_3\text{D}]^+$  vor. Das gleiche Bild ergibt sich für  $a_4$  aus den Werten der Tabelle 4.  $d_4$  verliert im letzten Reaktionsschritt bevorzugt  $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ , bei  $h_4$  folgt der Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  bevorzugt die von  $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ , während sich der Eliminierung von  $\text{CD}_3\text{OH}$  eine Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2$  anschließt. Dieses Verhalten ist nach einer Hydrid-Übertragung (Schema 2) zu erwarten.

Eine Hydrid-Wanderung in  $a_3$  und  $a_4$  ist damit bewiesen, der genaue Mechanismus dieser Wanderung läßt sich jedoch erst nach einer quantitativen Auswertung der Peakverschiebungen in den Massenspektren der deuterierten Derivate von  $a_3$  und  $a_4$  beschreiben. Die Berechnungen werden dabei durch Überlagerung der verschiedenen Reaktionsschritte, z.B. Abspaltung der isobaren Fragmente  $\text{CD}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , erschwert.

#### Eliminierung von $\text{CH}_2\text{O}$ und $\text{CH}_3\text{OH}$ aus $a$

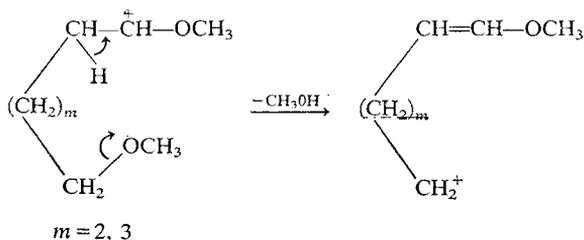
Aus den Reaktionsprodukten in den 70 eV-Massenspektren der komplementär markierten Ionen  $b_3$  und  $c_3$  (Tabelle 3) bzw.  $b_4$  und  $c_4$  (Tabelle 4) läßt sich leicht

TABELLE 4. D-VERTEILUNG IN DEN ZERFALLSPRODUKTEN DER IONEN  $a_4 - h_4$  (NORMIERT AUF  $\Sigma 100\%$  FÜR DIE EINZELNEN REAKTIONSSCHRITTE, 70 eV  $^{13}\text{C}$  KORRIGIERT)

$m/e$	$a_4$	$b_4$	$c_4$	$d_4$	$f_4$	$g_4$	$h_4$
150						100	100
149							
148		100	100				
147				100			
146					100		
145	100						
120						3,2	1,8
119							
118		2,1	2,0			3,1	47,0
117				3,1		45,9	1,3
116		52,1	48,8		3,1		
115	3,9			93,9		45,3	49,5
114				3,0	94,0	2,6	0,4
113	96,1	45,8	49,2		2,8		
86				7,1			
85	4,8	1,7		3,1		4,5	5,3
84	1,6	3,4		72,7	5,9	2,9	2,7
83	4,3	2,9		12,9		27,9	84,8
82	2,1	8,3		4,3	83,6	55,7	4,8
81	87,3	83,7	100		10,5	9,0	2,5
76						10,4	4,3
75						59,5	17,6
74		77,4	29,4			3,6	3,7
73	2,0			5,7			3,4
72	3,5			27,1	71,1	4,9	9,3
71	94,5	22,6	70,6	67,3	28,9	21,5	61,7

ablesen, daß die  $\alpha$ - und  $\omega$ -ständige Methoxygruppe zu gleichen Teilen an der Eliminierung von  $\text{CH}_2\text{O}$  beteiligt sind. An Hand der Werte für die Abspaltung von  $\text{CD}_3\text{OH}$  aus  $b_3$  und  $c_3$  bzw.  $b_4$  und  $c_4$  wird sofort deutlich, daß die Beteiligung der  $\alpha$ -Methoxygruppe an der Methanolabspaltung mit 47,2% bzw. 48,2% etwas benachteiligt ist (siehe auch Tabelle 2).

Über die Herkunft des zusätzlichen H-Atoms bei der Methanol-Eliminierung von  $a_3$  geben die markierten Ionen  $d_3 - h_3$  Auskunft (Tabelle 3). Die Werte für  $e_3$  zeigen, daß ohne Berücksichtigung eines Isotopeneffektes für die Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  die H-Atome der  $\beta$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu 52,6% an der Reaktion beteiligt sind. Die Zerfallsreaktionen von  $g_3$  zeigen weiterhin, daß die H-Atome der  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe zu mehr als 95% zusammen mit der  $\varepsilon$ - $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe als Methanol abgespalten werden, so daß in den Ionen  $a_3$  mit hoher Regiospezifität eine 1,4-Eliminierung von Methanol erfolgt. Für  $a_4$  ergibt sich aus den Werten der Tabelle 4, daß mit ähnlich hoher Regiospezifität eine 1,5-Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  erfolgt. Anders als bei der 1,4-Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus den Molekül-Ionen von Alkoholen<sup>9</sup> und Methyläthern<sup>10</sup> wird die Regiospezifität der Eliminierungen in  $a$  vorwiegend durch energetische Faktoren bestimmt (Schema 3), da nur bei  $a_3$  ein sterisch günstiger, 6-gliedriger cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird, bei  $a_4$  dagegen ein Siebenring. Die Eliminierung von Methanol aus  $a$  gleicht in dieser Hinsicht der



SCHEMA 3

Methanolabspaltung aus den Molekül-Ionen von  $\alpha,\omega$ -Dimethoxyalkanen<sup>6,11</sup> und Dimethoxycycloalkanen,<sup>12</sup> bei denen ebenfalls energetische Faktoren die Größe des cyclischen Übergangszustandes bestimmen.

*Eliminierung von  $C_mH_{2m}$ , Methanol und Formaldehyd aus den Ionen  $[a - CH_3OH]^+$*

Für eine Aufklärung des Mechanismus der Hydrid-Übertragung in  $a$  ist von den Zerfallsreaktionen der 2. Stufe die Abspaltung eines Olefin-Fragmentes  $C_mH_{2m}$  von Bedeutung. Im Fall des Ions  $a_3$  überlagern jedoch bei den deuterierten Derivaten die parallel erfolgenden Abspaltungen von Methanol und Formaldehyd durch Bildung isobarer Ionen die Eliminierung von  $C_2H_4$ . Nach Berücksichtigung dieser Überlagerung (Tabelle 5) ergibt sich für die 70 eV-Massenspektren von  $d_3$ , daß aus den Ionen  $[d_3 - CH_3OH]^+$  und  $[d_3 - CH_3OD]^+$  zu 6,9%  $C_2H_4$ , zu 50,7%  $C_2H_3D$  und zu 42,4%  $C_2H_2D_2$  abgespalten werden. Für  $f_3$ , in dem am anderen Ende der Kette markiert wurde, erfolgt im Anschluß an die Eliminierung von  $CH_3OH$  und  $CH_3OD$  eine Abspaltung von 47,3%  $C_2H_4$  und 52,7%  $C_2H_3D$ .

Bei den Ionen  $g_3$  und  $h_3$  kann zwischen den Wegen 1 und 2 (Schema 2) nach Eliminierung von Methanol aus der  $\varepsilon$ -Stellung (als  $CH_3OD$  bzw.  $CD_3OH$ ) und aus der  $\alpha$ -Stellung (als  $CD_3OH$  bzw.  $CH_3OH$ ) unterschieden werden. Bei  $g_3$  folgt der Eliminierung der  $\varepsilon$ -Methoxygruppe (Weg 1) die Abspaltung von 13,8%  $C_2H_4$ , 78,9%  $C_2H_3D$  und 7,3%  $C_2H_2D_2$ , der Eliminierung der  $\alpha$ -Methoxy-Gruppe (Weg 2) die Abspaltung von 83%  $C_2H_2D_2$  und 17%  $C_2H_3D$ . Bei  $h_3$  werden auf Weg 1  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3D$  und  $C_2H_2D_2$  im Verhältnis von 4,4%: 29,9%: 65,8% und auf Weg 2 im Verhältnis von 12,1%: 66,2%: 21,7% eliminiert. Diese Werte beweisen, daß in  $a_3$  vor dem Zerfall mehr als einmal eine Hydridübertragung zwischen  $\varepsilon$ - und  $\alpha$ -C-Atom stattfindet. Im anderen Fall müßte vor einer Hydrid-Übertragung im Anschluß an die Eliminierung der  $\varepsilon$ -Methoxy-Gruppe (Weg 1) bei  $g_3$  nur  $C_2H_4$  und bei  $h_3$  nur  $C_2H_2D_2$  abgespalten werden, nach einer Hydrid-Übertragung und Zerfall nach Weg 2 bei  $g_3$  nur  $C_2H_2D_2$  und bei  $h_3$  nur  $C_2H_3D$ .

Analoge Betrachtungen (Tabelle 4) der Zerfallsreaktionen von  $g_4$  und  $h_4$  ergeben, daß auf Weg 1 die Reaktionssequenz bei  $g_4$  mit der Abspaltung von  $C_3H_6$ ,  $C_3H_5D$  und  $C_3H_4D_2$  im Verhältnis von 14,1%: 81,0%: 4,9% sowie bei  $h_4$  im Verhältnis von 4,6%: 12,5%: 82,9% endet.

Für den Weg 2 ergeben sich für die Abspaltung von  $C_3H_6$ ,  $C_3H_5D$  und  $C_3H_4D_2$  bei  $g_4$  und  $h_4$  die Verhältnisse von 83%: 17%: 0% und von 16,8%: 68,8%: 14,5%. Diese Werte beweisen auch für  $a_4$  eine mehrfache Hydrid-Übertragung vor dem Weiterzerfall.

TABELLE 5.  $C_mH_{2m}$ -ELIMINIERUNGEN AUS  $[a_3 - CH_3OH]^+$ -IONEN

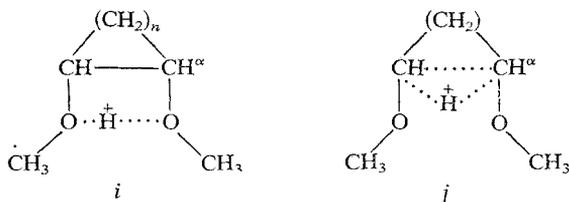
	$a_3$		$b_3$		$c_3$		$d_3$		$e_3$		$f_3$		$g_3$		$h_3$	
$m/e$	70 eV	15 eV														
76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,3	7,6	3,3	3,2	
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,2	2,8	18,0	23,0	
74	—	—	34,7	30,8	24,6	36,1	—	—	—	—	—	—	—	5,9	11,0	
73	—	—	—	—	—	—	4,0	3,6	—	—	—	—	—	1,9	2,6	
72	—	—	—	—	—	—	29,4	32,3	27,1	22,8	4,0	4,6	11,0	18,5		
71	60,6	68,9	23,8	35,6	33,9	32,8	24,6	25,0	30,2	41,0	19,5	28,4	24,2	11,5		

 TABELLE 6. FRAGMENT-IONEN-INTENSITÄTEN DER REAKTIONSSCHRITTE BEZOGEN AUF DIE INTENSITÄT VON  $a_n = 100$ 

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
$a$	100	100	100	100	100	100
$[a - CH_2O]^+$	27	0	20	1	0	0
$[a - CH_3OH]^+$	56	265	75	25	6	15
$[a - 2CH_3OH]^+$	—	—	63	126	106	112
$[a - CH_3OH - C_mH_{2m}]^+$	—	—	129	109	120	126
$[a - CH_2O - CH_3OH]^+$	—	—	21	7	3	8

## DISKUSSION

Die Beobachtung, daß in den Ionen  $a$  die  $\alpha$ - und  $\omega$ -ständige Methoxygruppe in nahezu gleichem Ausmaß an der Methanol-Eliminierung beteiligt sind, könnte auf die Struktur  $i$  eines protonierten 1,2-Dimethoxycycloalkans für diese Ionen hindeuten.



Eine besondere Stabilität der Ionen  $i$  ist bei der CI-Massenspektrometrie von 1,2-Dialkoxycycloalkanen nachgewiesen worden.<sup>12</sup> Aus  $i$  sollte jedoch Methanol unter Mitnahme des H-Atoms der H-Brücke abgespalten werden, das von der ursprünglichen  $\omega$ - $CH_2$ -Gruppe stammt. Da eine Beteiligung dieser H-Atome an der Methanolabsplattung gering ist und durch andere Mechanismen gedeutet werden kann, läßt sich die intermediäre Bildung von  $i$  ausschließen.

Ebenso läßt sich ausschließen, daß ein *stabiles* nicht-klassisches Ion  $j$  entsteht, das vor der Methanolabsplattung entweder in das klassische Ion  $a$  oder in das klassische Ion  $a'$  umgewandelt wird. Dies würde nämlich keiner (Rückbildung von  $a$ ) oder einmaliger Hydrid-Wanderung (Umwandlung in  $a'$ ) entsprechen, während die Ergebnisse der Deuteriummarkierungen eine mehrmalige Hydridverschiebung beweisen. Ion  $j$  kann daher nur dem *Übergangszustand* für die Umwandlung der stabileren klassischen Ionen  $a$  und  $a'$  ineinander entsprechen.

Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen  $a$  und  $a'$  vor dem Weiterzerfall führt zu einer statistischen Verteilung der H-Atome der  $\omega$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe und  $\alpha$ -CH-Gruppe über diese Positionen. Dies würde bedeuten, daß bei einer 'doppelten' Markierung wie in  $h_3$  und  $h_4$  nach Abspaltung der  $\omega$ - bzw.  $\alpha$ -Methoxygruppe für die folgende Eliminierung von Äthylen oder Propylen (Schema 2) jeweils die gleichen statistischen Verhältnisse für den Einbau der Markierungen in die Olefinfragmente für Weg 1 und Weg 2 gefunden werden. Für die Ionen  $a$  mit einer für den Weiterzerfall ausreichenden Anregungsenergie trifft dies nicht zu. Die Einstellung des Gleichgewichtes  $a \rightleftharpoons a'$  in wenig angeregten, nicht zerfallenden Ionen kann nur bei nachträglicher Anregung mit Hilfe der CA-Massenspektrometrie untersucht werden.

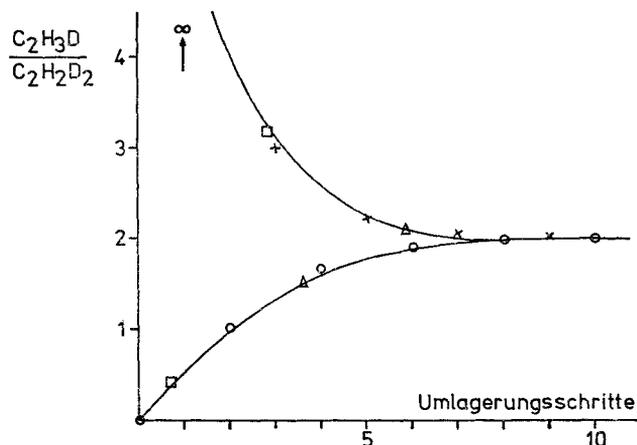


ABB. 2. Verhältnis von C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D-/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>-Eliminierung aus  $h_3$  als Funktion der Umlagerungsschritte. ○ = Eliminierung aus  $\epsilon$ -Stellung; × = Eliminierung aus  $\alpha$ -Stellung; □ = experimentelle Werte für 70 eV; △ = experimentelle Werte für 15 eV.

In Abb. 2 ist die Verteilung der H-Atome an den  $\omega$ - und  $\alpha$ -C-Atomen über diese Positionen in Abhängigkeit von der Anzahl der Umlagerungsschritte dargestellt. Man erkennt, daß eine statistische Verteilung bereits nach  $c$ . sieben Wanderungen annähernd erreicht wird. Vernachlässigt man Nebenreaktionen, so kann für  $h_3$  und  $h_4$  aus dem Verhältnis C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> bzw. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>D/C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub> der abgespaltenen Alkenfragmente abgeschätzt werden, wie viele Hydridverschiebungen in  $a$  vor dem Weiterzerfall *im Mittel* abgelaufen sind. (Als Nebenreaktion muß eine Hydridverschiebung zum positiven Landungszentrum außer von den  $\alpha$ - und  $\omega$ -Positionen auch von anderen CH<sub>2</sub>-Gruppen eintreten. Dies zeigt z.B. die Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus den Ionen [ $h_3$  - Methanol]<sup>+</sup> und [ $h_4$  - Methanol]<sup>+</sup>. Die scheinbar reduzierten Regiospezifitäten der 1,4-Methanol-eliminierung in  $a_3$  und der 1,5-Methanoleliminierung in  $a_4$  lassen sich ebenfalls durch diese unspezifischen Fehlwanderungen erklären. Diese Fehlwanderungen lassen sich in ausführlichen Modellrechnungen berücksichtigen, wobei keine Widersprüche zum vorgeschlagenen Mechanismus entstehen.)

Danach sind vor Abspaltung der  $\epsilon$ -Methoxygruppe in  $h_3$  und  $h_4$  0 bis 2 Hydridverschiebungen, vor Abspaltung der  $\alpha$ -Methoxygruppe in  $h_3$  und  $h_4$   $c$ . 2-3 Hydridverschiebungen eingetreten. Die Hydridverschiebung in  $a_4$  mit einem siebengliedrigen Übergangszustand ist dabei deutlich benachteiligt.

Bei der Diskussion der mittleren Zahl der Hydridverschiebungen darf nicht vergessen werden, daß die Mittelwertbildung aus den Werten der 70 eV-Massenspektren über ein breites Spektrum von Ionen unterschiedlicher Anregungsenergie erfolgt und die errechnete Zahl nur Modellcharakter besitzt. Da die Hydridverschiebung in den Ionen  $a$  erst nach der Abspaltung von Methanol und Alken nachgewiesen werden kann, müssen die der Analyse zugänglichen Ionen mindestens die Aktivierungsenergien für beide Reaktionsschritte als Anregungsenergie besitzen. Aus der Differenz der Auftrittspotentiale der Ionen  $a$ ,  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  und  $[a - \text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$  ergibt sich für  $a_3$  eine Aktivierungsenergie von 1,4 eV für die Methanolabspaltung und von 0,8 eV für den  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Verlust, so daß die niedrigste Anregungsenergie der analysierten Ionen  $a_3$  mit 2,2 eV relativ groß ist.

Durch kleinere Elektronenenergien bei der Ionisation läßt sich der Anteil der Ionen mit hoher Anregungsenergie am Ionengemisch herabsetzen. Untersucht man den Zerfall der Ionen  $h_3$  bei einer Elektronenenergie von (nominell) 15 eV, so ergibt sich aus den Werten der Tabelle 3, daß die nach Weg 1 und Weg 2 zerfallenden Ionen  $a_3$  im Mittel 4 bzw. 6 Hydridverschiebungen durchlaufen haben und der statistischen Verteilung der H- bzw. D-Atome über die  $\alpha$ - und  $\varepsilon$ -Positionen erheblich näher gekommen sind als bei 70 eV. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem in Abb. 3 wiedergegebenen Energiediagramm für die Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen von  $a$ . (Die Zweckmäßigkeit derartiger Energiediagramme für massenspektrometrische Zerfallsreaktionen wird manchmal bezweifelt, weil das isolierte System sich auf einer Äquipotentialfläche längs der Reaktionskoordinate bewegt (gestrichelte Linie in Abb. 3). Da für eine bestimmte Konfiguration der Atome des Systems die Zustandsdichte mit dem Abstand vom Grundzustand in der Regel zunimmt, besitzt das System aber bei nicht zu hohen Anregungsenergien eine erhöhte Zustandswahrscheinlichkeit für Atomkonfigurationen entsprechend den Energieminima. Strukturen mit besonderer Stabilität werden daher auch von angeregten Ionen bevorzugt.) Danach besitzt die Isomerisierung der Ionen  $a$  und  $a'$  durch Hydridverschiebung eine merkliche Aktivierungsenergie  $E_0^1$ , die jedoch kleiner ist als die Aktivierungsenergie  $E_0^M$  und  $E_0^F$  von 1,4 eV bzw. 0,9 eV für den Zerfall durch Eliminierung von Methanol oder Formaldehyd. Zerfall und Isomerisierung von  $a$  sind daher Konkurrenzreaktionen. Beide sollten als Umlagerungsreaktionen vergleichbare Frequenzfaktoren haben, da in beiden Reaktionen bei  $a_3$  ein Sechsring, bei  $a_4$  ein Siebenring als Übergangszustand durchlaufen wird. Bei hohen Anregungsenergien von  $a$  sind deswegen die Reaktionsgeschwindigkeiten für Eliminierung und Isomerisierung annähernd gleich, wie die kleine Anzahl (0–2) der Hydridverschiebungen anzeigt. Bei geringerer Anregungsenergie wird aber die Isomerisierung als Reaktion mit der kleineren Aktivierungsenergie begünstigt und die Anzahl der Hydridverschiebungen in dem 15 eV-Massenspektrum auf 4–6 erhöht.

Die Beteiligung der  $\alpha$ - und  $\omega$ -ständigen Methoxygruppe an der Methanolabspaltung (Tabelle 2) zeigt, daß die Hydridverschiebung im Ion  $a$  deutlich von der Kettenlänge abhängt. Auch die Zerfallsreaktionen von  $a$  werden von der Kettenlänge bestimmt, wie bei einem Bezug der Fragmentionenintensität auf die Intensität von  $a$  deutlich wird (Tabelle 6). Von Morton und Beauchamp<sup>11</sup> ist für diesen Effekt die Bezeichnung 'vinculoselektiv' vorgeschlagen worden. In den Massenspektren von  $\alpha,\omega$ -Dialkoxyalkanen ist die Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{O}$  ein vinculoselektiver Prozeß.<sup>11</sup> Auch beim Zerfall von  $a$  wird die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Eliminierung stärkerem Umfang nur bei  $a_1$

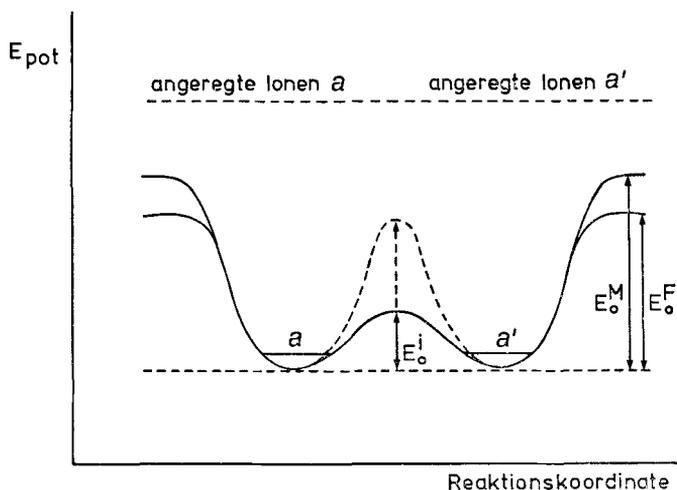
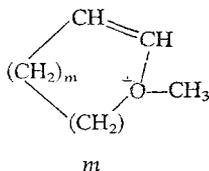
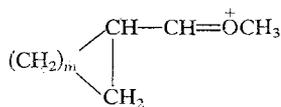
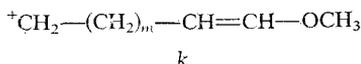


ABB. 3. Energiediagramm für Isomerisierung und Zerfall von *a*.  $E_0^i$ ,  $E_0^M$  und  $E_0^F$ : Aktivierungsenergien für Isomerisierung von *a* und *a'* bzw. Methanol- oder Formaldehydeliminierung aus *a* und *a'*.

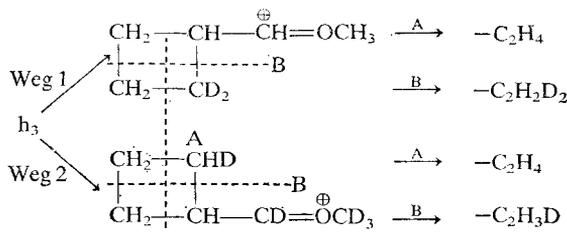
und  $a_3$  beobachtet. Bei  $a_1$  kann ein für die Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{O}$  offenbar typischer sechsgliedriger Übergangszustand<sup>11</sup> formuliert werden. Es bleibt aber unklar, warum auch bei  $a_3$  die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Abspaltung begünstigt ist.

Die relative Intensität der Ionen  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  durchläuft bei  $a_2$  ein Maximum. Den Ionen  $[a_2 - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  stehen jedoch keine energetisch günstigen Zerfallswege offen, während bei den höheren Homologen Weiterreaktionen durch Abspaltungen eines zweiten Methanolkörmöls oder eines Alkenfragments erfolgen. Summiert man über die relativen Intensitäten der Ionen  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  und ihrer Zerfallsprodukte, so erhält man für  $a_2$ - $a_4$  vergleichbare Intensitäten. Auch die Intensitätsverteilung auf die Folgeprodukte ist für  $a_4$ - $a_6$  ähnlich. Die Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus *a* ist daher kein vinculoselektiver Prozeß. Für  $a_3$  und  $a_4$  zeigen die deuterierten Verbindungen, daß mit hoher Regiospezifität Methanol als 1, ( $\omega$ -1)-Abspaltung eliminiert wird. Für die Ionen  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  können außer der offenkettigen Struktur *k* auch die cyclischen Strukturen *l* und *m* formuliert werden:



Die Cyclisierung von  $[\text{M} - \text{ROH}]^+$ -Ionen ist in den Massenspektren von  $\alpha, \omega$ -Dialkoxyalkanen untersucht worden,<sup>11</sup> wobei für höhere Homologe keine Hinweise für cyclische Strukturen erhalten werden konnten. Für die reagierenden Ionen  $[a - \text{CH}_3\text{OH}]^+$  läßt sich auf Grund der Ergebnisse der deuterierten Derivate von  $a_3$  die cyclische Struktur *l* ebenfalls ausschließen.

Aus  $h_3$  würden z.B. auf Weg 1 und Weg 2 (Schema 2) Ionen mit deuterierten Cyclobutanringen entstehen, aus denen mit gleicher Wahrscheinlichkeit  $C_2H_4$  und  $C_2H_2D_2$  (bzw.  $C_2H_3D$  nach Hydridverschiebung) sowie  $C_2H_4$  und  $C_2H_3D$  (bzw.  $C_2H_2D_2$ ) abgespalten werden (Schema 4):



SCHEMA 4. Die Abspaltung von  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3D$ ,  $C_2H_2D_2$  aus den Ionen  $[h_3 - CD_3OH]^+$  und  $[h_3 - CH_3OH]^+$ .

Die Abspaltung von  $C_2H_4$  aus den Ionen  $[h_3 - CD_3OH]^+$  und  $[h_3 - CH_3OH]^+$  ist jedoch gering und auch durch andere Mechanismen zu erklären, so daß die Bildung von Ionen der Struktur *1* sehr unwahrscheinlich ist.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Messwerte sind Mittelwerte aus 7–10 Einzelmessungen. Die Verbindungen, die die Ionen  $c_3$ ,  $d_3$  und  $e_3$  geben und alle Verbindungen ( $\omega_n$ ,  $n = 4$ ) wurden mit einer GC/MS-Kombination F6 (Perkin-Elmer)/CH-4 (Varian MAT) aufgenommen: 50 m Kapillarsäule (Marlophen), Direktkopplung über Direkteinlaß ohne Separator, Ionenquellentemperatur 250 °C, Emission 60  $\mu\text{A}$ , 70 eV.

Alle übrigen Verbindungen wurden in Substanz an mehreren Geräten gemessen. Dabei trat keine Änderung der relativen Intensitäten innerhalb einer auf 100% normierten Gruppe auf.

Geräte: CH-4 (Varian MAT), 70 eV, 40  $\mu\text{A}$ ; IQ-Temperatur 250 °C bzw. 15 eV, 20  $\mu\text{A}$ , zum Teil mit Spectrosystem SS 100; SM1B (Varian MAT), IQ-Temperatur 250 °C; 70 eV, 300  $\mu\text{A}$ ; 15 eV, 20  $\mu\text{A}$ .

Potentiale wurden am CH-4 (Varian MAT) bei einer Quellentemperatur von 250 °C und 20  $\mu\text{A}$  Emission mit Benzol (IP = 9,45 eV) als Referenzsubstanz gemessen und nach der 'semi log'-Technik ausgewertet.

#### Methyläther, Trideuteromethyläther

Die Polyole wurden mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) oder Diäthyläther in die Alkoholate überführt und mit Methyljodid bzw. Trideuteromethyljodid 24 h am Rückflußkühler erhitzt. Die 1,2- $\omega$ -Trimethoxyalkane ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $n = 1-6$ ) werden durch Methylierung der entsprechenden Alkohole erhalten.

1,2-Di-Trideuteromethoxy-,  $\omega$ -methoxyalkane ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OCD}_3)\text{CH}_2\text{OCD}_3$ ,  $n = 1-5$ ) und 1,2-Dimethoxy-,  $\omega$ -trideuteromethoxyalkane ( $\text{CD}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $n = 2-6$ ). Die entsprechenden Alkohole werden mit Aceton/ $\text{CuSO}_4$  in die 1,2-Isopropyliden- $\omega$ -hydroxyalkane übergeführt, mit Methyljodid bzw. Trideuteromethyljodid an der  $\omega$ -Hydroxygruppe methyliert, die Schutzgruppe mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgespalten und mit Trideuteromethyljodid bzw. Methyljodid methyliert.

1,2,6-Trimethoxyhexan-3,3- $d_2$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ). 6-Methoxy-2-ketocapronsäureäthylester wird mit alkalischem  $\text{D}_2\text{O}$  10 h bei 40 °C gerührt, mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  angesäuert, extrahiert und in THF mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und wie üblich methyliert.

1,2- $\omega$ -Trimethoxyalkane-1,1,2- $d_3$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CD}(\text{OCH}_3)\text{CD}_2\text{OCH}_3$ ). 6-Methoxy-2-ketocapronsäureäthylester wird mit  $\text{LiAlD}_4$  in THF reduziert und wie üblich methyliert.

1,2-Di-Trideuteromethoxy- $\omega$ -methoxyalkane-3,3- $d_2$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CD}_2\text{CH}(\text{OCD}_3)\text{CH}_2\text{OCD}_3$ ,  $m = 2,3$ ). Darstellung wie bei 1,2,6-Trimethoxyhexan-3,3- $d_2$  durch Einsatz der entsprechenden  $\omega$ -Methoxy- $\alpha$ -ketocarbonsäureester; Methylierung mit Trideuteromethyljodid.

1,2- $\omega$ -Trimethoxyalkane-1,1, $\omega$ , $\omega$ - $d_4$  ( $\text{CH}_3\text{OCD}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CD}_2\text{OCH}_3$ ,  $n = 3,4$ ) und

*1,ω-Di-Trideuteromethoxy-2-methoxyalkane-1,1,ω,ω-d<sub>4</sub>* (CD<sub>3</sub>OCD<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)CD<sub>2</sub>OCD<sub>3</sub>, *n* = 3,4). α-Methoxy-adipinsäuredimethylester (*n* = 3) bzw. α-Methoxyönanthsäuredimethylester (*n* = 4) wird mit LiAlD<sub>4</sub> in THF reduziert und mit Methyljodid bzw. Trideuteromethyljodid methyliert.

*Danksagung*—Dem Fonds der Chemischen Industrie e.V. danken wir für die finanzielle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. XV. Mitteilung: H. F. Grützmacher und R. Asche, *Chem. Ber.* **108**, 2080 (1975).
2. H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974).
3. T. H. Morton und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3671 (1972); D. H. Aue, H. M. Webb und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2699 (1973).
4. S. Meyerson und L. C. Leitch *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2244 (1971).
5. W. J. Richter und A. L. Burlingame, *Chem. Commun.* 1158 (1968); H. Schwarz, C. Köppel und F. Bohlmann, *Tetrahedron* **30**, 689 (1974).
6. H. F. Grützmacher und J. Winkler, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 295 (1968).
7. M. Barber und R. M. Elliott, American Society for Mass Spectrometry, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montreal, Canada, 1964.
8. K. H. Maurer, C. Brunec, G. Kappus, K. Hasfurt, U. Schröder und P. Schulze, American Society for Mass Spectrometry, 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, Georgia, 1971.
9. M. Kraft und G. Spiteller, *Monatsh. Chem.* **99**, 1839 (1968); P. J. Derrick, A. M. Falick und A. L. Burlingame, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 437(1973); M. M. Green, J. G. McGrew II und J. M. Moldowan, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6700 (1971).
10. C. Djerassi und C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5747 (1965).
11. T. H. Morton und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2355 (1975).
12. J. Winkler und H. F. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1139 (1970).