

Untersuchungen zur synchronen oder zweistufigen Fragmentierung der Molekül-Ionen von 3-substituierten Tropanen¹⁾

Hans-Fr. Grützmacher* und Gerda Lange

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 19. September 1977

Die Fragmentierung der Molekül-Ionen von stereoisomeren Tropanen mit verschiedenen Substituenten in Position 3 (1–11) zu den Ionen $m/e = 124$ durch Abspaltung des Substituenten wird untersucht. Durch Vergleich der MIKE-Spektren und durch $A(\text{Ion})$ -Messungen wird gezeigt, daß unabhängig von der Konfiguration an C(3) die Ionen **a** entstehen. Es werden keine Hinweise für eine synchrone Spaltung der C(1)–C(2)- und der C(3)–X-Bindung entsprechend einer Fragmentierung nach *Grob* erhalten, sondern die Ionen **a** entstehen in einem zweistufigen Prozeß, beginnend mit einer α -Spaltung der Molekül-Ionen. Der Zerfall unterliegt keinen stereoelektronischen Bedingungen; die Intensität der Ionen **a** kann daher nicht zu einer einfachen massenspektrometrischen Identifizierung von 3 α - und 3 β -Tropanderivaten benutzt werden.

Investigation of a Synchronous or Two Step Fragmentation of Molecular Ions of 3-Substituted Tropanes

The fragmentation of molecular ions of stereoisomeric tropanes with different substituents at position 3 has been studied. It is shown by comparison of MIKE-spectra and $A(\text{ion})$ -measurements, that the ions **a** are formed independently from the configuration at C(3). No indications of a synchronous cleavage of the bonds C(1)–C(2) and C(3)–X are obtained, but the ions **a** arise from a two step process, starting with α -cleavage of the molecular ions. This fragmentation is not governed by stereoelectronic requirements, thus the intensities of ions **a** cannot be used for a mass spectrometric identification of 3 α - and 3 β -tropane derivatives.

Es ist vermutet worden²⁾, daß die Molekül-Ionen organischer Verbindungen im Massenspektrometer nach den Mechanismen der Fragmentierung von *C. A. Grob* zerfallen können. Uns interessierte dieses Problem im Zusammenhang mit Untersuchungen über sterische Effekte in den Massenspektren. Für die *Grob*'sche Fragmentierung ist bekannt³⁾, daß sie bei anti-paralleler Anordnung der beteiligten Bindungen synchron und um mehrere Größenordnungen schneller erfolgt als bei einer zweistufigen Fragmentierung. Stereoisomere cyclischer und bicyclischer Verbindungen unterscheiden sich daher häufig drastisch durch die Fragmentierungsgeschwindigkeiten bei solvolytischen Reaktionen. Wenn die gleichen stereoelektronischen Bedingungen auch für eine analoge Fragmentierung von Molekül-Ionen in der Gasphase gelten, sollte es möglich sein, Stereo-

¹⁾ Mechanismus massenspektrometrischer Fragmentierungsreaktionen, XX. – XIX. Mittel.: D. Kuck und H. Fr. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 90 (1978).

²⁾ W. J. Richter und W. Vetter, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 781 (1969).

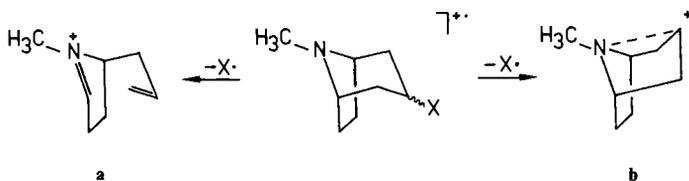
³⁾ C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 535 (1969).

isomere geeigneter Struktur an Hand von vorhersagbaren Effekten in den Massenspektren zu unterscheiden.

Für diese Untersuchungen wurden die Stereoisomeren von 3-substituierten Tropanen ausgewählt. Die β -Isomeren dieser Verbindungen besitzen das a-b-c-d-X-System der Grob'schen Fragmentierung in einer fixierten antiparallelen Anordnung, während bei den α -Isomeren wegen der axialen Stellung des 3-Substituenten diese Anordnung nur in der energiereichen Bootkonformation möglich ist. Beim 3-Chlortropan ist daher die Geschwindigkeit der Fragmentierung unter solvolytischen Bedingungen bei 100°C für das β -Isomere auch um den Faktor von ca. 10^3 größer als für das α -Derivat⁴⁾.

Die 70-eV-Massenspektren des 3-Tropanols und einiger Derivate sind bekannt; die Fragment-Ionen-Bildung ist mit Hilfe deuterierter Derivate untersucht worden⁵⁾. Auffallend an den Massenspektren des 3-Tropanols und seiner Ester ist die Abspaltung des Substituenten in Stellung 3 aus den Molekül-Ionen zu $C_8H_{14}N^+$ -Ionen $m/e = 124$, obwohl die Molekül-Ionen cyclischer Alkohole und ihrer Ester sonst bevorzugt H_2O bzw. HO_2C-R eliminieren. Dieser Effekt kann als Folge einer Grob'schen Fragmentierung gedeutet werden, so daß die Ionen $m/e = 124$ die Struktur **a** besitzen.

Die bei den Molekül-Ionen von Cyclohexanol und seinen Derivaten bevorzugte 1,4-Eliminierung von H_2O bzw. HOR kann jedoch beim 3-Tropanol wegen der 1,4-Stellung von N-Atom und Substituent nicht eintreten. Es ist möglich, daß statt dessen die Spaltung der C(3)-X-Bindung durch einen transanularen Effekt des N-Atoms unterstützt wird. In diesem Fall sollten Ionen $m/e = 124$ mit der Struktur **b** entstehen^{5a)}.



Es wurden die α,β -Isomerenpaare **1 a, b** – **11 a, b** von verschiedenen 3-substituiertem Tropan hergestellt und massenspektrometrisch untersucht, um einen eventuellen Einfluß der Abgangsgruppe X auf die Bildung der Ionen $m/e = 124$ zu erkennen. Die Configuration der Verbindungen an C(3) ist durch den Syntheseweg bekannt und wurde NMR-spektroskopisch an Hand der Signalform und Signalbreite für das Proton an C(3) überprüft.

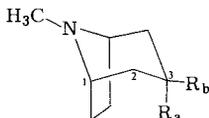
Für den Nachweis eines Zerfalls der Molekül-Ionen von **1** – **11** durch eine Grob'sche Fragmentierung sind Informationen über die Struktur der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren der verschiedenen Verbindungen wichtig. Außer durch klassische massenspektroskopische Methoden wie die Untersuchung isotopmarkierter Verbindungen, die im vorliegenden Fall jedoch nicht anwendbar ist, und die Messung von Auftretspotentialen $A(\text{Ion})$ können derartige Hinweise durch eine Analyse der Zerfallsprodukte von Ionen $m/e = 124$ bei Stoßaktivierung (CA-Massenspektren) oder von metastabilen

⁴⁾ A. T. Bottini, C. A. Grob, E. Schumacher und J. Zergenyi, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2516 (1966).

⁵⁾ ^{5a)} J. Parello, P. Longevialle, W. Vetter und J. A. McClosky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 2787. –

^{5b)} E. C. Blosssey, H. Budzikiewicz, M. Ohashi, G. Fodor und C. Djerassi, *Tetrahedron* **20**, 584 (1964). – ^{5c)} D. H. Smith, A. M. Duffield und C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 367 (1973).

Ionen $m/e = 124$ (MIKE-Spektren, MIKE = Mass analyzed Ion Kinetic Energy) erhalten werden. Die CA-Massenspektren⁶⁾ der untersuchten Ionensorte sind für die Ionen etwa so strukturspezifisch wie normale Massenspektren für Moleküle organischer Verbindungen, da die Fragmentierung der ausgewählten Ionen bei der Stoßanregung mit neutralen Gasmolekülen ähnlichen Regeln folgt wie bei einer Anregung durch Elektronenstoß.



	R _a	R _b		R _a	R _b
1a	OH	H	7a	OSO ₂ CH ₃	H
1b	H	OH	7b	H	OSO ₂ CH ₃
2a	Cl	H	8a	OCONHCH ₃	H
2b	H	Cl	8b	H	OCONHCH ₃
3a	Br	H	9a	OCONHC ₆ H ₅	H
3b	H	Br	9b	H	OCONHC ₆ H ₅
4a	OCH ₃	H	10a	OCSNHC ₆ H ₅	H
4b	H	OCH ₃	10b	H	OCSNHC ₆ H ₅
5a	OCOCH ₃	H	11a	NHC ₃ H ₇ -n	H
5b	H	OCOCH ₃	11b	H	NHC ₃ H ₇ -n
6a	OC ₆ H ₅	H			
6b	H	OC ₆ H ₅			

MIKE-Spektren⁷⁾ entstehen durch die Zerfallsprodukte von Ionen ausgewählter Masse mit so geringen Anregungsenergien, daß der Zerfall erst während des Fluges durch den Analysatorteil des doppelfokussierenden Massenspektrometers im 1. feldfreien Raum (nach ca. 5×10^{-6} s) oder im 2. feldfreien Raum (nach ca. 10^{-5} s) erfolgt. Die Intensitäten der Signale in den MIKE-Spektren hängen nicht nur von der Struktur der untersuchten Ionen ab, sondern auch von der Verteilungsfunktion der Anregungsenergien, die sie nach ihrer Bildung in der Ionenquelle besitzen⁸⁾. Gleiche MIKE-Spektren für eine Ionensorte aus den Massenspektren verschiedener Verbindungen beweisen daher jeweils gleiche Strukturen für diese Ionen, ungleiche MIKE-Spektren können aber nicht nur durch isobare Ionen verschiedener Struktur, sondern auch durch Ionen gleicher Struktur, aber einer unterschiedlichen Verteilung der Anregungsenergie entstehen. Dieser letzte Fall ist dann zu erwarten, wenn aus zwei Verbindungen gleiche Ionen durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen entstehen.

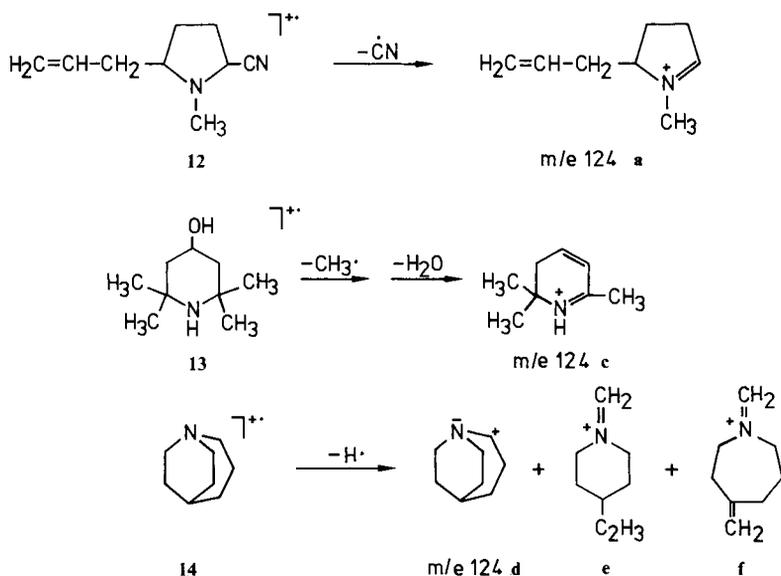
Die MIKE-Spektren der Ionen $m/e = 124$ in den 70-eV-Massenspektren von **1a, b – 11a, b** wurden für die Zerfälle im 2. feldfreien Raum eines Varian MAT-311A-Massenspektrometers nach der DADI-Technik (DADI = Direct Analysis of Daughter Ions) aufgenom-

⁶⁾ F. W. McLafferty, P. F. Bente, R. Kornfeld, S.-C. Tsai und I. Howe, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2120 (1973).

⁷⁾ T. W. Shannon und F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5021 (1966).

⁸⁾ ^{8a)} A. N. H. Yeo und D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. **93**, 395 (1971). – ^{8b)} C. W. Tsang und A. G. Harrison, Org. Mass Spectrom. **7**, 1377 (1973). – ^{8c)} D. J. McAdoo, P. F. Bente III, M. L. Gross und F. W. McLafferty, ebenda **9**, 525 (1974).

men (Tab. 1). Es stimmen nicht nur die MIKE-Spektren der Ionen $m/e = 124$ für die einzelnen α, β -Isomerenpaare innerhalb der Meßgenauigkeit befriedigend überein, sondern auch die für die α - und β -Isomerenreihe getrennt gemittelten MIKE-Spektren (Tab. 2). Daraus folgt, daß die metastabilen Ionen $m/e = 124$ bei **1a, b** – **11a, b** unabhängig von der Konfiguration an C(3) und der Art des Substituenten gleiche Struktur und weitgehende gleiche Verteilung der Anregungsenergien besitzen. Zur Prüfung, ob die Methode hinreichend empfindlich auf Strukturunterschiede von $C_8H_{14}N^+$ -Ionen anspricht, wurden die MIKE-Spektren der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren von 5-Allyl-1-methyl-2-pyrrolidincarbonitril (**12**), 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol (**13**) und 1-Azabicyclo-[3.2.2]nonan (**14**) aufgenommen.



Für die aus den Molekül-Ionen von **12** durch Verlust der CN-Gruppe gebildeten Ionen $m/e = 124$ kann die Konstitution **a** angenommen werden. Sie entspricht damit den Ionen, die aus den Molekül-Ionen der Tropanderivate durch Abspaltung des Substituenten nach einer *Grob'schen* Fragmentierung entstehen. Im Massenspektrum von **13** wird die Konstitution **c** für die Ionen $m/e = 124$ erwartet, während bei **14** vermutlich ein Ionenmisch **d–f** vorliegt. Die MIKE-Spektren für die Ionen $m/e = 124$ von **12–14** sind ebenfalls in Tab. 2 aufgeführt. Man sieht, daß diese Spektren für **13** und **14** deutlich von den übrigen abweichen, wie es für unterschiedliche Ionenstrukturen erwartet wird. Das MIKE-Spektrum der Ionen $m/e = 124$ für **12** stimmt mit denen aus den Tropanderivaten **1–11** befriedigend überein. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Ionen $m/e = 124$ bei allen 3-substituierten Tropanen die Konstitution **a** besitzen, wie sie für eine *Grob'sche* Fragmentierung der Molekül-Ionen dieser Verbindungen erwartet wird. Da die Ionen jedoch aus den α - und β -Isomeren mit gleicher Konstitution entstehen, hat die Stereochemie der Molekül-Ionen offenbar keinen Einfluß auf die Konstitution der Fragment-Ionen. Es kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, daß aus den Molekül-Ionen der

Tab. 1. MIKE-Spektren der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren der 3-substituierten Tropene 1–11

$m/e^{a)}$	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
109	14	16	9	12	14	11	13	13	12	11	11	9	13	9	13	34	13	15	9	15	17	24
107	9	8	10	12	11	12	10	12	8	8	10	9	7	9	8	7	7	7	5	5	16	10
97	4	b)	b)	b)	b)	b)	20	27	40	23	b)	31	42	35	27	b)	23	b)	38	35	b)	b)
95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
93	70	82	68	74	64	66	69	74	78	71	71	71	53	71	68	55	67	70	51	50	67	68
83–81 ^{c)}	74	59	60	54	62	63	55	63	53	62	53	65	43	71	57	60	60	65	41	67	66	64
70	4	3	4	8	4	6	6	7	5	6	6	4	7	6	5	6	5	6	5	4	8	7
67	12	16	13	13	17	16	25	27	28	33	27	33	22	33	29	19	34	33	24	32	20	26
44	9	9	7	9	9	11	9	8	8	10	7	8	9	11	10	6	9	7	6	10	7	11

a) Weitere schwache Signale wurden für metastabile Übergänge zu den Ionen $m/e = 58, 56, 41, 32$ und 30 beobachtet.

b) Das Signal erscheint als Schulter zu $m/e = 95$ und konnte nicht ausgemessen werden.

c) Die Signalgruppe $m/e = 83, 82$ und 81 ist nicht hinreichend aufgelöst und wurde daher gemeinsam ausgemessen.

Tab. 2. MIKE-Spektren der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren von 3 α - und 3 β -substituierten Tropenen (1a–11a bzw. 1b–11b), 5-Allyl-1-methyl-2-pyrrolidincarboxylat (12), 2,2,6,6-Tetra-methyl-4-piperidinol (13) und 1-Azabicyclo[3.2.2]nonan (14)

m/e	1a–11a	1b–11b	12	13	14	
109	12%	15%	12%	11%	10%	
107	8%	9%	7%	100%	100%	
97	32%	30%	46%	6%	+	
95	100%	100%	100%		70%	70%
93	65%	67%	64%	3%	+	
83	57%	63%	75%		+	+
82					+	+
81				4%	18%	
70	5%	6%	4%	–	+	
67	23%	26%	18%	–	+	
44	8%	9%	10%	–	13%	

Tab. 3. Relative Intensitäten charakteristischer Ionen ($\% \sum_{3-9}$) in den 70-eV-Massenspektren von 1a,b - 11a,b

m/e	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
M	1.8	1.8	2.6	3.6	0.5	0.6	4.7	2.8	5.1	4.3	1.6	4.7	1.9	3.4	1.1	5.1	5.2	3.8	0.8	0.4	0.3	2.1
140	-	-	-	-	-	-	5.4	1.2	2.4	1.2	-	-	1.6	1.4	1.9	1.2	4.3	0.9	5.3	-	-	-
124	2.8	2.8	28.8	32.5	31.5	31.2	12.6	9.0	19.8	17.8	31.5	29.5	27.4	28.6	9.0	12.4	13.4	11.0	26.3	5.4	8.1	4.1
123	0.5	0.5	0.6	1.0	2.8	1.6	-	-	0.8	1.2	-	-	0.8	0.6	2.4	5.2	3.9	3.0	1.0	1.8	0.4	0.7
97	2.1	1.8	-	-	2.8	-	4.7	4.2	1.2	1.1	1.3	-	0.7	0.7	3.8	3.7	3.6	2.9	-	-	7.1	3.7
96	11.6	10.1	6.6	6.2	6.0	3.7	9.8	8.6	4.2	3.9	2.8	2.7	4.4	2.9	3.0	3.9	3.4	3.3	3.4	0.8	7.1	5.4
95	0.6	0.6	2.3	2.3	4.6	2.3	0.9	0.9	2.6	2.8	1.9	1.8	3.0	3.4	7.2	7.4	6.0	5.9	2.1	0.5	1.1	0.9
94	3.4	3.6	2.9	2.3	1.2	5.3	1.4	1.7	5.1	5.7	2.5	3.2	6.3	5.4	0.9	0.7	1.3	3.8	5.3	3.4	1.5	1.2
83	7.6	7.8	2.9	3.3	5.9	3.1	11.2	13.4	8.7	7.7	4.1	6.8	5.2	6.0	8.3	9.7	11.1	7.7	2.1	1.8	3.8	7.1
82	16.1	18.6	7.2	9.4	9.7	2.5	11.8	15.6	11.6	16.2	5.4	6.2	8.5	14.0	11.8	14.9	10.9	15.0	4.5	16.8	12.6	13.2

α -Isomeren Ionen der Konstitution **b** (oder ähnlich) entstehen, die sich vor der Weiterreaktion zu **a** umlagern. Allerdings würde man erwarten, daß diese Ionen $m/e = 124$ eine andere Anregungsenergieverteilung besitzen als Ionen **a**, die direkt aus den Molekül-Ionen der β -Isomeren entstehen, so daß aus diesem Grund Unterschiede in den MIKE-Spektren auftreten sollten⁸⁾. Dies ist aber weder bei den Signalintensitäten der Fall, noch bei den Signalformen, die in allen MIKE-Spektren relativ schmalen Gauß-Formen entsprechen.

Man erwartet, daß bei einer Bildung der Ionen **a** aus den Molekül-Ionen der β -Tropanderivate durch einen einstufigen synchronen Prozeß und aus den Molekül-Ionen der α -Tropanderivate durch eine zweistufige Reaktion entsprechend dem solvolytischen Verhalten die Intensitäten der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren von **1b–11b** durchweg deutlich größer sind als bei **1a–11a**. Die 70-eV-Massenspektren der α - und β -Derivate unterscheiden sich deutlich in den Ionenintensitäten. Als Beispiele sind in Abb. 1 und 2 die Massenspektren von **8a,b** und **10a,b** aufgeführt; Tab. 3 enthält die rel. Intensitäten der charakteristischen Ionen in den 70-eV-Massenspektren von **1–11**. Quantitative Unterschiede in den Peakmustern der Massenspektren werden für Stereoisomere häufig beobachtet, ohne daß es gelingt, mit hinreichender Sicherheit dafür die Ursachen anzu-

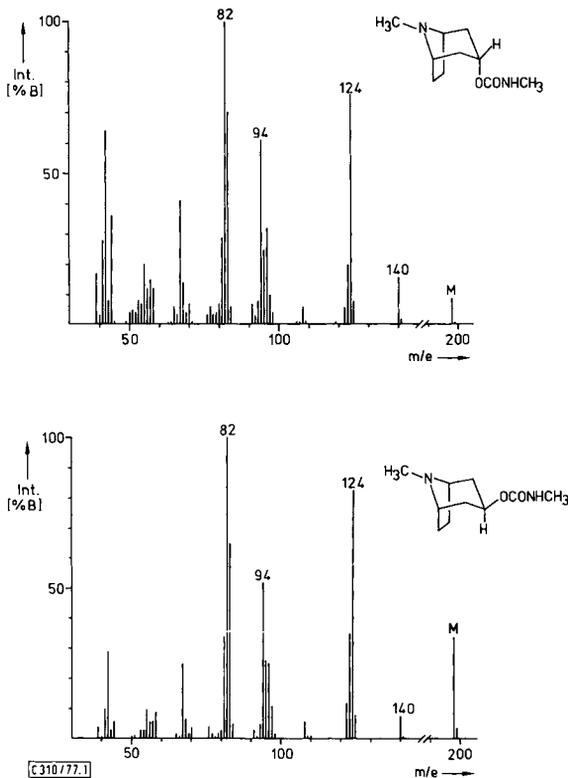


Abb. 1. 70-eV-Massenspektren der Methylcarbamidsäure- 3α - und - 3β -tropanylester **8a** und **b** (% B = Intensität in % des Basis-Peaks)

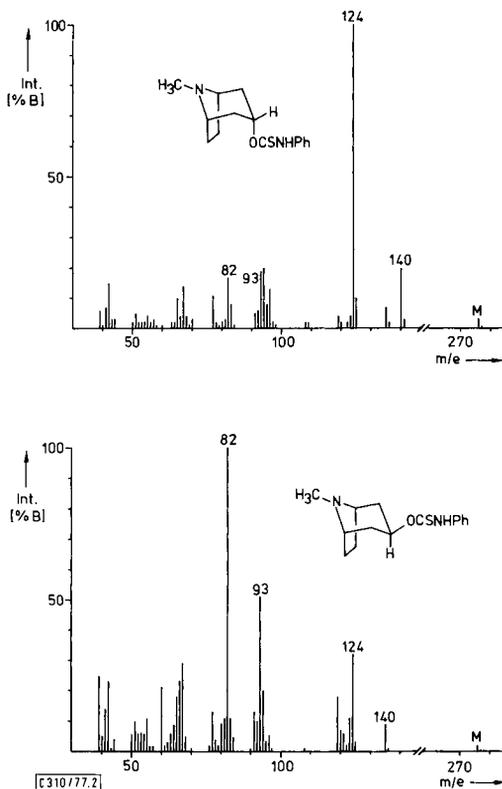


Abb. 2. 70-eV-Massenspektren der (Phenyl)thiocarbaminsäure-3 α - und -3 β -tropanylester **10a** und **b** (% B = Intensität in % des Basis-Peaks)

geben⁹⁾. Bei den 3-substituierten Tropanen beschränken sich die Unterschiede zwischen den Massenspektren der α - und β -Isomeren keineswegs nur auf die Intensitäten der Ionen $m/e = 124$, sondern die Intensitäten der Ionen $m/e = 82, 83, 94-97$ und 140 (bei X = OR) variieren in vergleichbarem Ausmaß. Wie an anderer Stelle berichtet wird¹⁰⁾, lassen sich diese Unterschiede sowie die MIKE-Spektren der Molekül-Ionen und insbesondere der Ionen $m/e = 140$ für eine massenspektrometrische Identifizierung der stereoisomeren Tropanol-Derivate verwenden. Ein Zusammenhang der Intensität der Ionen $m/e = 124$ mit der Konfiguration an C(3) der Tropanderivate wird jedoch nicht gefunden. Je nach Art des Substituenten ist die Intensität dieser Ionen im Massenspektrum des α - oder des β -Isomeren größer. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die Ionen **a** wie bei solvolytischen Bedingungen aus den β -Isomeren durch einen schnellen Synchronprozeß und bei den α -Isomeren durch eine zweistufige Reaktion entstehen.

⁹⁾ M. M. Green, Mass Spectrometry and the Stereochemistry of Organic Molecules in Topics in Stereochemistry, ed. by E. L. Eliel and N. L. Allinger, Vol. 9, Wiley, New York 1976.

¹⁰⁾ H.-Fr. Grützmacher und G. Lange, Proceedings of the 4th International Symposium on Mass Spectrometry in Biochemistry and Medicine 1977, im Druck.

Um weiteren Einblick in die Bildungsreaktion der Ionen $m/e = 124$ in der Ionenquelle zu erhalten, wurden die Ionisationspotentiale $I(M)$ und Auftrittspotentiale $A(\text{Ion})$ ausgewählter Ionen in den Massenspektren von **1–11** gemessen (Tab. 4). Die Werte sind auf ein $I(M)$ des Benzols von 9.5 eV bezogen¹¹⁾. Die $I(M)$ -Werte der Tropanderivate liegen mit 7.7–8.3 eV in dem Bereich, der auch für andere bicyclischen Amine gefunden wird¹²⁾. Die $A(m/e 124)$ -Werte der Ionen $m/e = 124$ sind erwartungsgemäß von der Natur des abgespaltenen Substituenten X abhängig. Daneben werden auch Unterschiede zwischen den $A(m/e 124)$ der α - und β -Isomeren gefunden, die aber kaum außerhalb der Fehlergrenze von ± 0.3 eV liegen und zudem keinen systematischen Zusammenhang mit der sterischen Anordnung des Substituenten erkennen lassen. Die Messungen liefern daher gleichfalls keinen Hinweis auf unterschiedliche Bildungsreaktionen der Ionen **a** aus den Molekül-Ionen der α - und β -Tropanderivate.

Tab. 4. Ionisationsenergien $I(M)$, Auftretensenergien $A(m/e 124)$ und scheinbare Bildungsenthalpien der Ionen $m/e = 124$ für 3-substituierte Tropane

	$I(M)^{a)}$ (eV)	$A(m/e 124)^{b)}$ (eV)	ΔH_f^0 (a) (kcal/mol)
1a	8.1	10.2	177.5
1b	7.9	10.7	189
2a	8.1	9.1	164
2b	8.3	9.5	173.5
3a	—	9.1	176
3b	7.8	8.9	171
4a	7.8	9.8	178
4b	7.9	10.2	186
5a	8.0	10.2	184.5
5b	8.1	10.3	186
6a	8.2	8.8	174
6b	8.1	9.1	181
7a	7.7	9.6	—
7b	—	9.1	—
8a	7.8	10.2	—
8b	8.2	9.8	—
9a	8.0	9.2	—
10a	8 ^{b)}	8.6	—
10b	8 ^{b)}	8.4	—
11a	8.1	10.5	—
11b	8.0	10.1	—

^{a)} Reproduzierbarkeit ± 0.15 eV.

^{b)} Reproduzierbarkeit ± 0.3 eV.

¹¹⁾ J. L. Franklin, J. D. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron und K. Draxl, Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heat of Formations of Gaseous Positive Ions, U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bureau of Standards, 1969.

¹²⁾ G. Bieri und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 57, 546 (1974).

Aus $A(m/e\ 124)$ läßt sich die Bildungsenthalpie ΔH_B der Ionen nach (1) berechnen

$$A(m/e\ 124) = \Delta H_B(m/e\ 124) + E + \Delta H_B(X^\cdot) - \Delta H_B(M_X) \quad (1)$$

$\Delta H_B(X^\cdot)$ = Bildungsenthalpie des Radikals X^\cdot

$\Delta H_B(M_X)$ = Bildungsenthalpie des mit X substituierten Tropan

E = Überschußenergie

Da E , zu der die kinetische und kompetitive Verschiebung von $A(\text{Ion})$, die statistisch verteilte Überschußenergie des aktivierten Komplexes ϵ^\ddagger und die Aktivierungsenergie der Rückreaktion ϵ^R Beiträge liefern, nicht bestimmt werden kann, erhält man zunächst nur die scheinbare Bildungsenthalpie $\Delta H'_B(m/e\ 124) = \Delta H_B(m/e\ 124) + E$. Für 1–6 ist $\Delta H_B(X^\cdot)$ bekannt¹³⁾, $\Delta H_B(M_X)$ läßt sich aus Inkrementen berechnen¹⁴⁾. Dabei wurde angenommen, daß der Spannungsanteil des Tropanmoleküls mit 12 kcal/mol dem eines Bicyclo[3.2.1]octans entspricht¹⁵⁾. Außerdem wurden sterische Wechselwirkungen des Substituenten X mit dem Ringerüst vernachlässigt, so daß für α - und β -Isomere die gleichen $\Delta H_B(M_X)$ erhalten werden. Die auf diese Weise bestimmten $\Delta H'_B(m/e\ 124)$ sind in Tab. 4 mitaufgeführt. Die Werte schwanken vor allem wegen unterschiedlicher Beiträge von E erheblich.

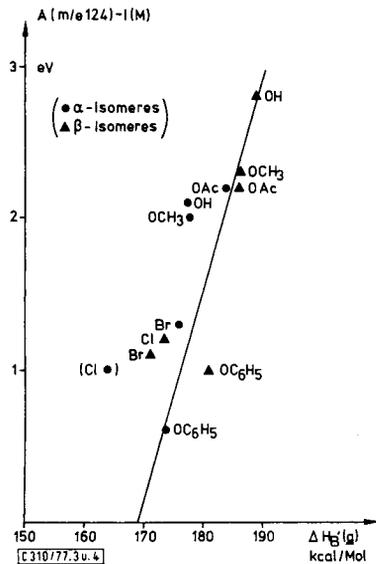


Abb. 3. Beziehung zwischen scheinbarer Aktivierungsenergie $A(m/e\ 124) - I(M)$ und scheinbarer Bildungsenthalpie $\Delta H'_B$ der Ionen $m/e = 124$

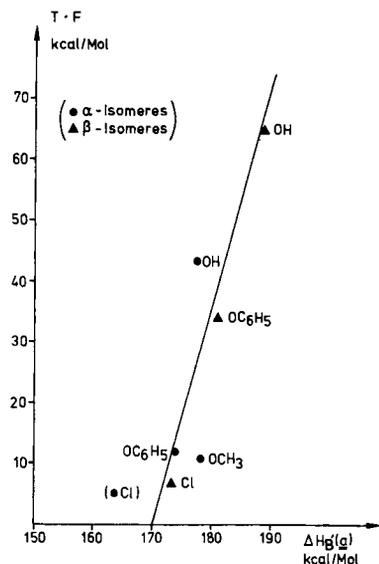


Abb. 4. Beziehung zwischen kinetischer Überschußenergie T und scheinbarer Bildungsenthalpie $\Delta H'_B$ der Ionen $m/e = 124$

¹³⁾ K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta **56**, 1516 (1973).

¹⁴⁾ S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen und H. E. O'Neal, Chem. Rev. **69**, 279 (1969).

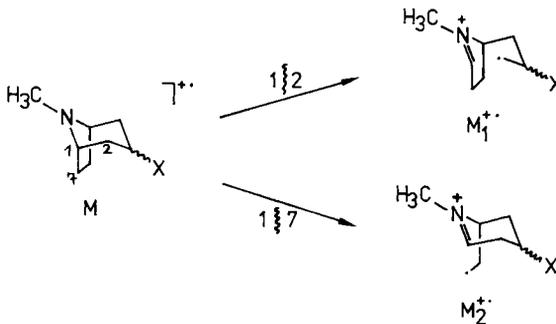
¹⁵⁾ E. M. Engler, J. D. Adose und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

Nach Beynon und Mitarbb.¹⁶⁾ läßt sich eine Korrektur für E durch zwei empirische Methoden vornehmen unter der Voraussetzung, daß ε^R klein ist. In diesem Fall wird angenommen, daß E der Differenz $A(\text{Ion}) - I(\text{M})$ sowie dem Produkt $T \cdot F$ proportional ist (mit $T =$ bei der Fragmentierung freigesetzte kinetische Energie und $F =$ Anzahl der Freiheitsgrade.) Die metastabilen Übergänge für den Zerfall der Molekül-Ionen von **1–6** liefern schmale Signale mit einer Gaußform, so daß ε^R klein sein muß. Die Abhängigkeit von $H_B(m/e\ 124)$ von $A(\text{Ion}) - I(\text{M})$ und $T \cdot F$ ist in Abb. 3 und 4 wiedergegeben. Mit Ausnahme des Wertes für **2a** wird eine befriedigende lineare Beziehung gefunden.

Die Extrapolation liefert $\Delta H_B(m/e\ 124) = 169$ bzw. 170 kcal/mol für das α - bzw. β -Isomere.

$\Delta H_B(\mathbf{a})$ der Ionen **a** wird mit Hilfe von Inkrement-Werten¹⁴⁾ zu 176 ± 3 kcal/mol berechnet, für die Ionen **b** wird auf die gleiche Weise $\Delta H_B(\mathbf{b}) = 189 \pm 4$ kcal/mol ermittelt¹⁷⁾. Im Hinblick auf die beträchtlichen Unsicherheiten bei der Bestimmung von ΔH_B -Werten aus massenspektrometrischen Daten und auf die empirischen Korrekturen für E ist die Übereinstimmung des experimentellen Wertes $\Delta H_B(m/e\ 124)$ von 170 kcal/mol mit dem für die Ionen **a** berechneten Wert gut. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß bei der Fragmentierung der Molekül-Ionen von α - und β -Tropanderivaten die Ionen **a** direkt in der Ionenquelle entstehen.

Die Messungen zeigen, daß die Bildung von **a** nicht die energetisch günstigste Zerfallsreaktion der Molekül-Ionen von **1a, b–11a, b** ist, sondern in der Regel die Bildung der Ionen $m/e = 83$ und 82 . Diese Ionen entstehen nach einer durch das N-Atom induzierten α -Spaltung des Piperidinringes der Molekül-Ionen⁵⁾. Es liegt daher nahe zu vermuten, daß die Aufspaltung zu M_1^{+} (oder M_2^{+}) energetisch sehr günstig ist und schnell erfolgt.



¹⁶⁾ J. F. Eder jr., J. H. Beynon und R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 415 (1976).

¹⁷⁾ Für die Berechnung von $\Delta H_B(\mathbf{a})$ ist ein Inkrement für die Struktureinheit $\text{>C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{<}^{\ominus}\text{CH}_3$ erforderlich. Es wurde mit Hilfe von $A(\text{M} - \text{H})^+ = 9,5 + 0,1$ eV der $(\text{M} - \text{H})^+$ -Ionen des *N*-Methylpyrrolidins auf dem üblichen Wege zu 181 ± 3 kcal mol⁻¹ bestimmt und enthält zugleich auch den Spannungsanteil für den Fünfring. Für die gleiche Struktureinheit im Sechsring wurde mit Hilfe von $A(\text{M} - \text{H})^+$ der $(\text{M} - \text{H})^+$ -Ionen des *N*-Methylpiperidins 186 ± 3 kcal mol⁻¹ erhalten. Es ist bekannt, daß bei beiden *N*-methylierten cyclischen Aminen das H-Atom aus der α -CH₂-Gruppe der Ringe abgespalten wird¹⁸⁾. Zur Berechnung von $\Delta H_B(\mathbf{b})$ wurde das Inkrement für das Strukturelement >C^{\oplus} (Bicyclo[3.2.1]octan) aus $A(\text{M} - \text{Cl}) = 10,2 \pm 0,15$ eV zu 205 ± 4 kcal mol⁻¹ ermittelt.

¹⁸⁾ A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, D. H. Williams und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 810 (1965).

Aus den über Inkrementen^{14, 17)} zugänglichen $\Delta H_B(M_1^{+\cdot})$ und $\Delta H_B(M_2^{+\cdot})$ lassen sich die „ $A(M_1)^+$ “ und „ $A(M_2)^+$ “ zu 8.6 und 8.85 eV abschätzen. Ein Vergleich mit den $A(m/e$ 124) in Tab. 4 zeigt, daß allenfalls bei **10a** und **10b** die Bildung der Ionen **a** energetisch ähnlich günstig ist. Da bei der Bildung der modifizierten Molekül-Ionen $M_1^{+\cdot}$ und $M_2^{+\cdot}$ keine Massenänderung erfolgt, kann ihre Entstehung allenfalls über eine Feinstruktur in den Ionenausbeute-Kurven der Molekül-Ionen $M^{+\cdot}$ nachgewiesen werden. Die Bildung von $M_1^{+\cdot}$ und $M_2^{+\cdot}$ stellt jeweils einen zusätzlichen Prozeß für die Bildung von Ionen mit der Masse der Molekül-Ionen $M^{+\cdot}$ dar, so daß die Ionenausbeute-Kurven an den Stellen von $A(M_1)$ und $A(M_2)$ Knickpunkte besitzen. Diese Feinstruktur ist bei Aufnahme der Ionenausbeute-Kurven mit den üblichen massenspektrometrischen Ionenquellen wegen der Energieinhomogenität der Stoßelektronen nicht zu erkennen. Collins und Winters¹⁹⁾ haben mit der EDD-Methode ein mathematisches Verfahren beschrieben, mit dem die Energieinhomogenität ausgeglichen und gegebenenfalls eine Feinstruktur der Ionenausbeute-Kurve erkannt werden kann. Im vorliegenden Fall wurde die ursprüngliche einfache Gleichung (2) benutzt, um die Ionenausbeute-Kurven auf eine Feinstruktur zu untersuchen.

$$i(V) = I(V) - bI(V + \Delta V) \quad (2)$$

In (2) bedeutet $i(V)$ der um $bI(V + \Delta V)$ korrigierte ursprüngliche Ionenstrom $I(V)$ bei der Elektronenenergie V . ΔV betrug 0.1 eV, b ist ein empirischer Parameter, der von den Ionenquellenbedingungen während der Messung abhängt und für den bei den vorliegenden Messungen durch Auswerten Werte zwischen 0.6 und 0.7 ermittelt wurden.

Von den untersuchten Isomerenpaaren liefert nur **5a, b** hinreichend hohe Intensitäten der Molekül-Ionen, so daß eine Behandlung der Ionenausbeute-Kurven nach dem EDD-Verfahren aussichtsreich erschien²⁰⁾. Die EDD-Kurven sind in Abb. 5 zusammen mit der entsprechenden

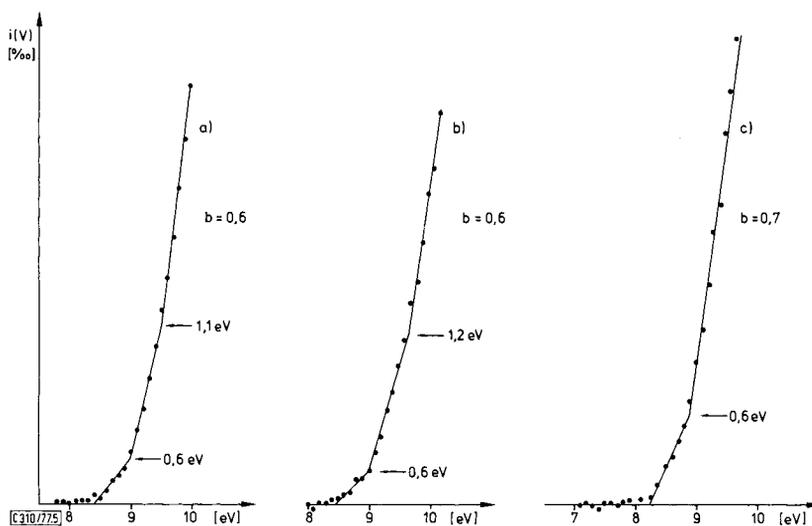


Abb. 5. Ionenausbeutekurven nach der EDD-Methode für die Molekül-Ionen von a) 3 α -Acetoxytropan (**5a**), b) 3 β -Acetoxytropan (**5b**), c) *N*-Methylpiperidin (Energieskala unkorrigiert)

¹⁹⁾ E. R. Winters, J. H. Collins und W. L. Courchenne, J. Chem. Phys. **45**, 1931 (1966).

²⁰⁾ Als einzelne Isomere wurden auch für **1a** und **4a** die Ionenausbeute-Kurven nach dem EDD-Verfahren ausgewertet. Bei **1a** wurden Knickpunkte 0.50 und 1.0 eV oberhalb von $I(M)$ beobachtet, bei **4a** erscheinen Knickpunkte 0.55 und 1.1 eV oberhalb von $I(M)$.

Kurve für die Molekül-Ionen von *N*-Methylpiperidin wiedergegeben. In allen drei Fällen erkennt man ca. 0,6 eV oberhalb von $I(M)$ einen deutlichen Knickpunkt, der bei **5a, b** der hier einsetzenden Bildung von $M_1^{+ \cdot}$ und beim *N*-Methylpiperidin der entsprechenden Bildung offenkettiger Molekül-Ionen durch α -Spaltung zugeordnet werden kann. Für **5a, b** sind jeweils ein weiterer Knickpunkt 1,1 bzw. 1,2 eV oberhalb von $I(M)$ angedeutet. Es ist möglich, daß sich damit die α -Spaltung der Molekül-Ionen im Fünfring der Tropanderivate zu erkennen gibt, obwohl die thermochemischen Abschätzungen ein etwas tieferes $A(M_2)$ für diesen Prozeß erwarten lassen (ca. 0,8–0,9 eV oberhalb der $I(M)$).

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden zur Konstitution und Bildung der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren der 3-substituierten Tropane lassen sich widerspruchsfrei zu folgender mechanistischer Beschreibung der Fragmentierung dieser Molekül-Ionen zusammenfassen.

MIKE-Spektren und ΔH_B -Werte der Ionen $m/e = 124$ in den Massenspektren der α - und β -Tropanderivate zeigen, daß unabhängig von der Konfiguration an C(3) aus beiden Isomeren Ionen gleicher Konstitution **a** entstehen. Aus beiden isomeren Molekül-Ionen entstehen die Ionen **a** durch eine zweistufige Reaktion, die mit der Spaltung der C(1)–C(2)-Bindung beginnt.



Im zweiten Reaktionsschritt zerfällt das Zwischenprodukt $M_1^{+ \cdot}$ weiter durch Abspaltung des Substituenten als Radikal X^\cdot , wobei dieser Schritt durch die zu X benachbarte Radikalstelle an C(2) begünstigt wird, je nach der Stabilität von X^\cdot jedoch noch einer mehr oder weniger großen Aktivierungsenergie bedarf. Dieser Schritt und damit letztlich die Bildung der Ionen **a** ist unabhängig von der Konfiguration an C(3). Hinweise für eine synchrone, durch stereoelektronische Effekte gesteuerte Bildung der Ionen **a** aus den Molekül-Ionen werden nicht erhalten. Die quantitativen Unterschiede in den Peakmustern der Massenspektren der 3 α - und 3 β -substituierten Tropane werden offenbar durch andere, bisher nur schwer zu deutende sterische Einflüsse hervorgerufen.

Zwischen der solvolytischen und massenspektrometrischen Fragmentierung der hier untersuchten Tropanderivate zu den Ionen **a** besteht offensichtlich ein fundamentaler Unterschied. Bei der Solvolyse verläßt der Substituent unter Mitwirkung des Lösungsmittels nucleofug das Molekül. Es entsteht ein energiereiches Carbenium-Ion an C(3), dessen energetisch aufwendige Bildung bei geeigneter Orientierung der Bindungsorbitale durch Bildung des Imonium-Ions **a** vermieden werden kann. Die Aktivierungsenergie für synchrone und zweistufige solvolytische Fragmentierung sind daher unterschiedlich. In den Molekül-Ionen der Tropanderivate kann ein energetisch günstiges Imonium-Ion $M_1^{+ \cdot}$ jedoch bereits ohne Spaltung der C(3)–X-Bindung gebildet werden. Die Aktivierungsenergie hierfür ist für beide Isomere gleich und kleiner als für die Bildung der Ionen **a** unter zusätzlicher Abspaltung eines Radikals X^\cdot . Sie wird allenfalls durch räumlich sterische Effekte zwischen X und den übrigen Teilen des Moleküls beeinflußt, nicht aber durch stereoelektronische Effekte zwischen den Bindungsorbitalen.

Diese Arbeit wurde aus Projektmitteln OZ 2142 der *Universität Bielefeld* unterstützt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die *70-eV-Massenspektren* wurden mit einem Varian MAT 311A-Massenspektrometer bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV, einem Elektronenstrom von 2000 μA und einer Ionenquellentemperatur von 200 °C aufgenommen. Feste Substanzen wurden über das Direkteinlaßsystem, flüssige Proben über den auf 150 °C geheizten Hochtemperatureinlaßteil eingeführt. Bei der Aufnahme der Massenspektren betrug das Auflösungsvermögen $m/\Delta m = 1000$, die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Ionen erfolgte bei einem Auflösungsvermögen von $m/\Delta m = 8000 - 10000$.

Die *MIKE-Spektren* wurden am gleichen Gerät und unter den gleichen Bedingungen nach der DADI-Technik aufgenommen.

Die *Ionisations- und Austrittspotentiale* wurden mit Hilfe eines Micromass-12B-Massenspektrometers (Firma Vacuum Generators GmbH) bei einer Beschleunigungsspannung von 4 kV und einem Elektronenstrom von 20 μA ermittelt. Probe und Benzol als Referenzsubstanz wurden gleichzeitig in die Ionenquelle eingelassen und die Ionenausbeute-Kurven in Meßschritten von 0.1 eV mit Hilfe einer automatischen Regelung gemessen. Durch eine magnetische Sprüngeinheit können dabei bei konstanter Elektronenenergie bis zu 8 ausgewählte Ionen der Probe und der Referenzsubstanz abgetastet werden, anschließend wird die Elektronenenergie automatisch um 0.1 eV herabgesetzt und der Meßcyclus wiederholt (Cyclusfolgezeit 10 s).

¹H-NMR-Spektren: TMS als innerer Standard, Varian T 60-Gerät mit CDCl_3 als Lösungsmittel für die freien Tropane und D_2O als Lösungsmittel für die Tropan-Hydrochloride.

Dünnschichtchromatographie: Kieselgel (DC-Alu-Folie, Merck, Darmstadt) mit Ethanol/25proz. wäbr. NH_3 (8:2) als Laufmittel. Nachweis mit Dragendorffs Reagenz. Die R_F -Werte sind sehr empfindlich von der NH_3 -Konzentration abhängig. Deswegen wurden relative R_F -Werte bestimmt, bezogen auf 3 α -Tropanol (**1a**) als Referenz.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol (**13**), 1-Azabicyclo[3.2.2]nonan (**14**), 3 α -Tropanol (**1a**) sowie Tropinon wurden aus dem Handel bezogen und ohne weitere Reinigung für die Versuche eingesetzt.

5-Allyl-1-methyl-2-pyrrolidincarbonitril (**12**) wurde nach Lit.²¹ aus 3 β -Chlortropan und Natriumcyanid dargestellt. Sdp. 73–75 °C/2 Torr (Lit.²¹ 106–108 °C).

3 β -Tropanol (**1b**) wurde durch Reduktion von Tropinon mit Natrium in Isopropylalkohol erhalten²². Ausb. 65%, Schmp. 107 °C (Lit.²² 106–108 °C).

Die Tropanole **1a** und **1b** dienten als Ausgangssubstanzen für die Darstellung aller 3-substituierten Tropanerivate.

3 α -Chlortropan (**2a**), als Hydrochlorid Schmp. 170–173 °C/220–223 °C (Lit.⁴ 170–171 °C/225–227 °C).

3 β -Chlortropan (**2b**), als Hydrochlorid Schmp. 246 °C (Lit.²¹ 239–240 °C).

3 α -Bromtropan (**3a**), als Hydrobromid Schmp. 140–150 °C (unscharf, Lit.²³ ca. 150 °C).

3 β -Bromtropan (**3b**), als Hydrobromid Schmp. 210–218 °C (Lit.²³ 215–220 °C).

3 α -Methoxytropan (**4a**), Sdp. 97 °C/24 Torr (Lit.²⁴ 82 °C/15 Torr).

²¹ S. Archer, T. R. Lewis und B. Zenitz, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 958 (1958).

²² A. Nickon und L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5566 (1952).

²³ P. Schreiber, G. Kraiss und K. Nador, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1366.

²⁴ G. Kraiss, P. Schreiber und K. Nador, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2145.

3 β -Methoxytropan (**4b**), Sdp. 92°C/12 Torr (Lit.²⁵) 90°C/15 Torr).

3 α -Acetoxytropan (**5a**), Sdp. 112–114°C/17 Torr (Lit.²⁶) 125–128°C/25 Torr).

3 β -Acetoxytropan (**5b**), Sdp. 117–118°C/19 Torr (Lit.²⁶) 118–120°C/17 Torr).

3 α -Phenoxytropan (**6a**), Schmp. 50°C (Lit.²⁵) 53°C).

3 β -Phenoxytropan (**6b**), Schmp. 48°C (Lit.²⁵) 51°C).

3 α -(Methylsulfonyloxy)tropan (**7a**) wurde durch Umsetzen von **1a** mit Methansulfonylchlorid nach Lit.²⁷) als Hydrochlorid dargestellt. Mehrfaches Umfällen aus absol. Ethanol/Ether lieferte ein chromatographisch reines Produkt, das jedoch hygroskopisch war und keinen definierten Schmp. besaß. Ausb. 49%.

C₉H₁₇NO₃S Ber. 219.0929 Gef. 219.0925 (massenspektrometr.)

3 β -(Methylsulfonyloxy)tropan (**7b**) aus **1b** analog zu **7a** als Hydrochlorid. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Ether Ausb. 21%. Schmp. 203–206°C (Zers.).

C₉H₁₇NO₃S Ber. 219.0929 Gef. 219.0921 (massenspektrometr.)

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten (chem. Verschiebungen δ) und relative R_F-Werte¹⁾ der 3-Tropanderivate

Verbindung	δ	Signalform/ Signalbreite (Hz)	Kopplungs- konst. (Hz)	rel. R _F
1a	4.02	Pseudotriplett, 18	5	a)
1b	3.92	Nonett, 38	10 und 7	1.5
2a	4.35	Pseudotriplett, 18	6	2.0
2b	4.12	Nonett, 39	10 und 8	2.2
3a	—	—	—	1.6
3b ^{b)}	4.55	Nonett, 40	10 und 7.5	2.9
4a	3.39	Pseudotriplett, 18	3.5	1.4
4b	—	—	—	1.7
5a	5.01	Pseudotriplett, 17	5	2.7
5b	5.14	Nonett, 39	9.5 und 8	3.5
6a	4.48	unaufgelöst, 18	—	1.7
6b	4.44	Nonett, 37	9 und 7	2.5
7a ^{b)}	5.08	unaufgelöst, 18	—	1.6
7b ^{b)}	5.15	Nonett, 38	10 und 6.5	1.9
8a	4.90	Pseudotriplett, 18	5	1.8
8b	4.93	Nonett, 39	9.5 und 7.5	2.5
9a	5.02	Pseudotriplett, 18	5	1.9
9b	5.05	Nonett, 39	10 und 7	2.5
10a	5.60	Pseudotriplett, 18	5	1.9
10b	5.70	Nonett, 39	11 und 6.5	2.1

^{a)} Bezogen auf 3 α -Tropanol (**1a**), R_F **1a** \approx 0.4.

^{b)} Als Hydrochlorid bzw. Hydrobromid gemessen.

²⁵⁾ G. Kraiss, P. Schreiber und K. Nador, J. Org. Chem. **33**, 2601 (1968).

²⁶⁾ J. B. Kay, J. B. Robinson und J. Thomas, J. Chem. Soc. **B** **1965**, 5112.

²⁷⁾ S. Archer, M. R. Bell, T. R. Lewis, J. W. Schulenburg und M. J. Unser, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4677 (1958).

Die Carbamidsäure-tropanylester **8a,b**–**10a,b** wurden nach einer Vorschrift von Sekera²⁸⁾ aus **1a** bzw. **1b** durch Umsetzen mit den entsprechenden Isocyanaten bzw. Phenylisothiocyanat erhalten und mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Die Produkte waren dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Methylcarbamidsäure-3 α -tropanylester (8a): Schmp. 130 – 131 °C.

$C_{10}H_{18}N_2O_2$ Ber. 198.1368 Gef. 198.1368 (massenspektrometr.)

Methylcarbamidsäure-3 β -tropanylester (8b): Schmp. 160 – 162 °C.

$C_{10}H_{18}N_2O_2$ Ber. 198.1368 Gef. 198.1364 (massenspektrometr.)

Phenylcarbamidsäure-3 α -tropanylester (9a): Schmp. 170 – 173 °C.

$C_{15}H_{20}N_2O_2$ Ber. 260.1527 Gef. 260.1494 (massenspektrometr.)

Phenylcarbamidsäure-3 β -tropanylester (9b): Schmp. 200 – 203 °C.

$C_{15}H_{20}N_2O_2$ Ber. 260.1527 Gef. 260.1495 (massenspektrometr.)

(Phenyl)thiocarbamidsäure-O-3 α -tropanylester (10a): Schmp. 148 – 153 °C.

$C_{15}H_{20}N_2OS$ Ber. 276.1296 Gef. 276.1293 (massenspektrometr.)

(Phenyl)thiocarbamidsäure-O-3 β -tropanylester (10b): Schmp. 183 °C.

$C_{15}H_{20}N_2OS$ Ber. 276.1296 Gef. 276.1296 (massenspektrometr.)

3 α - bzw. 3 β -(Propylamino)tropan (**11a,b**): 8.5 g *N*-Propyltropinonimin (aus Tropinon und Propylamin) wurden mit 4.5 g Natrium in Ethanol zum Isomerengemisch **11a,b** hydriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte eine Destillation des Rohproduktes 4.6 g (54%) **11a,b**, Sdp. 100 – 115 °C/16 Torr. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Aceton/CH₂Cl₂/25proz. wäßr. NH₃ 8:1:1) und erneute Destillation i. Vak.

3 α -(Propylamino)tropan (**11a**): Sdp. 108 – 114 °C/25 Torr.

$C_{11}H_{22}N_2$ Ber. 182.1783 Gef. 182.1767 (massenspektrometr.)

3 β -(Propylamino)tropan (**11b**): Sdp. 97 – 105 °C/15 Torr.

$C_{11}H_{22}N_2$ Ber. 182.1783 Gef. 182.1770 (massenspektrometr.)

²⁸⁾ A. Sekera, Ann. Chim. 7, 537 (1962).