

Dissoziative Ringöffnung halogensubstituierter Methylcyclopropan-Radikalkationen in der Gasphase

Richard D. Bowen^{b)}, Jayaraman Chandrasekhar^{c)}, Gernot Frenking^{a)}, Paul von R. Schleyer^{c)}, Helmut Schwarz^{a)*}, Chrysostomos Wesdemiotis^{a)} und Dudley H. Williams^{b)}

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin^{a)},

Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W.-Germany,

University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge^{b)}, CB2 1EW, England, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^{c)},

Henkestr. 42, D-8420 Erlangen, W.-Germany

Eingegangen am 15. Juni 1979

Die unimolekularen Zerfälle einiger isomerer $C_4H_7Br^{+\bullet}$ -Verbindungen werden in der Gasphase studiert. Die Br^\bullet -Abspaltung aus ionisiertem Cyclobutylbromid (**6**) und 2- bzw. 3-Methylallylbromid (**9** bzw. **10**) erfolgt ohne Isomerisierung des entstehenden $C_4H_7^+$ -Ions. Bei allen übrigen Verbindungen ist die dissoziative Ionisation mit einer Isomerisierung des Kations verbunden. Diese Umlagerung, die vor der eigentlichen Br^\bullet -Eliminierung eintritt, manifestiert sich in einer Linienverbreiterung der Übergangssignale („kinetic energy release“). Die resultierenden $C_4H_7^+$ -Kationen lassen sich anhand ihrer Stoßaktivierungsspektren charakterisieren. Aus den Radikalkationen der 1- und 2-Methylbromocyclopropane entsteht bei der Br^\bullet -Abspaltung das 1-Methylallylkation und nicht das 2-Methylallylkation. MNDO-Rechnungen für die analogen $C_4H_7Cl^{+\bullet}$ -Radikalkationen unterstützen die bei den Bromiden gemachten experimentellen Befunde; außerdem enthüllen diese Rechnungen mechanistische Details der unimolekularen Reaktionen.

Dissociative Ring Opening of Halogen Substituted Methylcyclopropane Cation Radicals in the Gas Phase

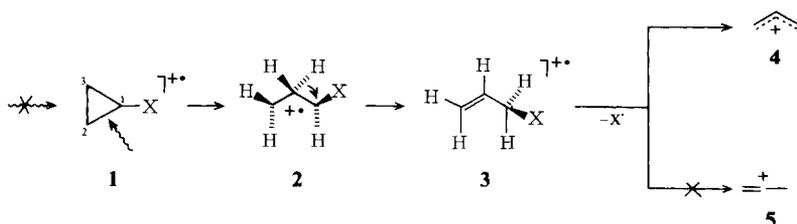
The unimolecular gas phase reactions of several $C_4H_7Br^{+\bullet}$ isomers are investigated. Rearrangement of the incipient $C_4H_7^+$ ion is observed prior to Br^\bullet loss from all $C_4H_7Br^{+\bullet}$ isomers except ionised 2- (**9**) and 3-methylallyl- (**10**) and cyclobutylbromides (**6**). This is evidenced by the increased average kinetic energy release associated with Br^\bullet elimination. In addition, the structure of the $C_4H_7^+$ ions may be established using collisional activation spectroscopy. Ionised 1- and 2-methylcyclopropylbromides both yield 1-methylallyl cation rather than 2-methylallyl cation. MNDO calculations on the analogous $C_4H_7Cl^{+\bullet}$ isomers lead to similar conclusions; moreover, these calculations shed light on the probable mechanism for both isomerization and decomposition of the molecular ions.

Kürzlich konnten wir zeigen¹⁾, daß substituierte Cyclopropan-Radikalkationen (**1**) in der Gasphase extrem leicht isomerisieren. Unabhängig von der elektronischen Natur des Substituenten X (X = Alkyl, OCH_3 , CO_2CH_3) erfolgt bei den Radikalkationen im Gegensatz zu den Reaktionen der Neutralmoleküle (wie z. B. Hydrogenolyse²⁾) immer Bruch der C^1-C^2 -Bindung (**1** → **2**); anschließender H-Transfer liefert Olefin-Radikalkationen (**3**) mit terminaler Doppelbindung¹⁾ (Schema 1). Feldionisationskinetik(FIK)-Untersuchungen^{1a, 1c, 3)} belegen, daß die Isomerisierung

$1 \rightarrow 3$ in 10^{-9} s abgeschlossen ist. Daß die Doppelbindung eine terminale und keine interne Position einnimmt, konnte durch umfangreiche Stoßaktivierungsexperimente (CA)^{1a, 1c, 4)} belegt werden.

Ist der Substituent X eliminierungsfähig, wie z. B. CO^{1b, 1c, 5)} oder Br⁶⁾, und reicht die interne Energie der Spezies für unimolekulare Zerfälle metastabiler Ionen aus, dann entsteht letzten Endes aus **1** über **3** das stabile Allylkation (**4**); das isomere 2-Propenylum-Ion (**5**) wird hierbei nicht erzeugt⁷⁾.

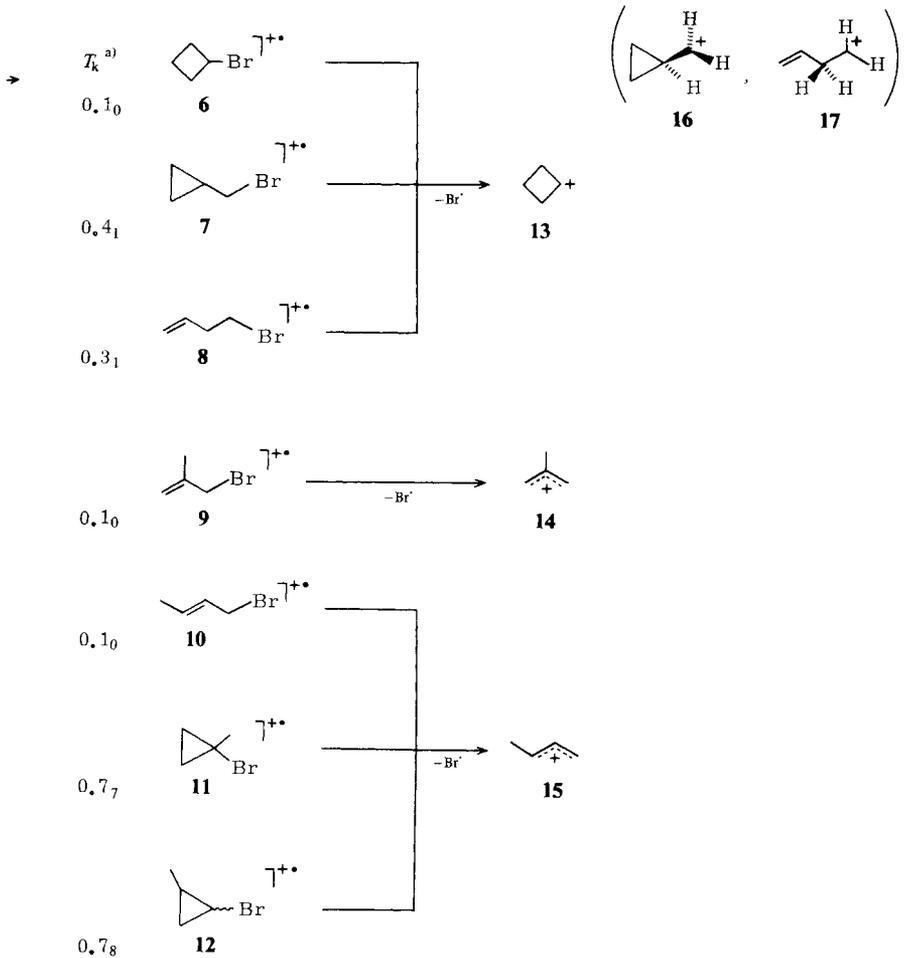
Schema 1. Dissoziative Ionisation von substituierten Cyclopropanderivaten
(X = Alkyl, CO₂CH₃, OCH₃)



Dissoziative Ionisationsprozesse des Typs $R^1-X \rightarrow [R^1-X]^{+\bullet} \rightarrow R^{1+} + X^\bullet$ (wie $1 \rightarrow 4$), die mit einer exothermen Isomerisierung des sich ausbildenden Carbokations R^{1+} zu einem stabileren Isomeren R^{2+} verknüpft sind, lassen sich in einem Massenspektrometer leicht durch eine Analyse der Übergangssignale erkennen^{6, 8)}. Dies hängt damit zusammen, daß die bei einer exothermen Isomerisierung freigesetzte Bindungsenergie ΔE im System erhalten bleibt (isolierte Teilchen) und sich auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt. Der in die Reaktionskoordinate fließende Anteil von ΔE bewirkt bei der Dissoziation eine isotrope Impulsveränderung der Ionenflugbahn (Modell einer explodierenden Kugel), die sich als *Linienverbreiterung* der Übergangssignale bemerkbar macht. Eine mathematische Analyse⁹⁾ dieses Problems führt zu einer einfachen Beziehung zwischen der Halbwertsbreite des Signals und der beim unimolekularen Zerfall freigesetzten kinetischen Energie, T . Wichtig ist, daß aus dem Vergleich der T -Daten isomerer Verbindungen direkt geschlossen werden kann, welches Kation in einem Potentialminimum existiert bzw. welches Ion vor oder während einer Dissoziation eine exotherme Isomerisierung erfährt. Die Struktur des Isomerisierungsproduktes läßt sich mit Hilfe der Stoßaktivierungsspektroskopie⁴⁾ aufklären.

Elektronenstoßinduzierte Br⁻Abspaltung aus den ionisierten C₄H₇Br-Isomeren **6**–**12**¹⁰⁾ liefert bei dem Cyclobutyl- (**6**) und dem 2- bzw. 3-Methylallylbromid (**9** bzw. **10**) extrem schmale Übergangssignale mit $T = 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; für die Bromide der Cyclopropyl- (**7**), Homoallyl- (**8**), 1-Methyl- (**11**) und 2-Methylcyclopropyl- (**12**) sind die T -Werte signifikant größer (Schema 2). Dies ist ein klarer Hinweis, daß die aus **6**, **9** und **10** erzeugten $[M - Br]^{+\bullet}$ -Ionen in Potentialminima vorliegen und ihnen die Strukturen **13**, **14** und **15** zukommen sollten (Schema 2). Die deutlich größeren T -Werte für die Br⁻-Eliminierung aus **7**, **8**, **11** und **12** hingegen deuten darauf hin, daß die dissoziative Ionisation dieser Verbindungen mit einer Isomerisierung des C-Skeletts verknüpft sein muß. Über die Struktur(en) der hierbei erzeugten C₄H₇⁺-Ionen geben die CA-Spektren (Tab. 1) Auskunft.

Schema 2. Genese der $C_4H_7^+$ -Ionen **13-15** aus den C_4H_7Br -Isomeren **6-12**
 (12 wurde als *c/t*-Gemisch eingesetzt)



^{a)} Mittlere ^{b)} T_k -Daten (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für Br^{\bullet} -Eliminierung aus $C_4H_7Br^{+\bullet}$, ermittelt aus den Halbwertsbreiten der Übergangssignale des Prozesses $C_4H_7Br^{+\bullet} \longrightarrow C_4H_7^+ + Br^{\bullet}$ (1, feldfreier Bereich, MS 902).

^{b)} D.T. Terwilliger, J.H. Beynon und R.G. Cooks, Proc. Roy. Soc., Ser. A **341**, 135(1974).

Obwohl die Daten in Tab. 1 teilweise recht ähnlich sind (was auf eine partielle Isomerisierung vor oder während der Stoßaktivierung hinweist), existieren doch charakteristische Unterschiede, die eine Unterteilung der CA-Spektren in drei Gruppen (und somit drei Strukturen) zulassen und die außerdem strukturspezifischer Natur sind. Dies gilt besonders für die relativen Häufigkeiten der stoßinduzierten CH_3/CH_2 -Absplattungen (*m/e* 41, 40)

aus $C_4H_7^+$ ¹¹). Auffallend in den CA-Spektren ist, daß der Quotient $\frac{m/e\ 40}{m/e\ 41}$ (letzte Zeile) für das aus Cyclobutylbromid (**6**) erzeugte $C_4H_7^+$ -Ion am kleinsten ist (3.3), für das aus dem 2-Methylallylbromid (**9**) entstehende $C_4H_7^+$ -Ion einen etwas größeren Wert annimmt (4.8) und bei dem aus dem 3-Methylallylbromid (**10**) gebildeten $C_4H_7^+$ -Ion am größten ist (5.7). Das heißt: der relative Anteil an stoßinduzierter „ CH_2 “-Eliminierung sinkt beim Übergang von **6** zu **9** und **10**. Die mit den Neutalmolekülen korrespondierenden Kationstrukturen **13**–**15** besitzen, wenn die Ionen direkt durch simple (C–Br)-Spaltung entstehen (worauf auch die extrem kleinen *T*-Werte hinweisen), drei, zwei und eine CH_2 -Gruppe. Ohne eine quantitative Beziehung zwischen der Zahl von CH_2 -Gruppen und dem Ausmaß stoßinduzierter CH_2 -Abspaltungen postulieren zu wollen, darf doch erwartet werden, daß beide Größen einander bedingen ¹¹). Aus den CA-Spektren ist ferner zu schließen, daß die Br^+ -Abspaltung aus **7** und **8** zum Cyclobutylkation **13** führt, während Br^+ -Verlust aus **11** und **12** nicht das 2-Methylallylkation **14**, sondern das isomere 1-Methylallylkation **15** liefert (Schema 2). Für die Erzeugung von Cyclopropylcarbinyll- (**16**) oder gar Homoallylkationen (**17**) aus $C_4H_7Br^+$ gibt es bisher keine experimentellen Hinweise ¹⁰).

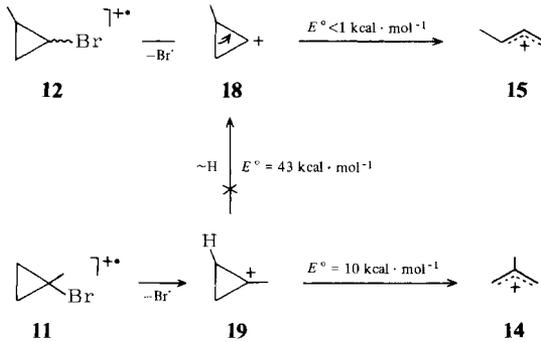
Tab. 1. Stoßaktivierungsspektren von $C_4H_7^+$ (*m/e* 55) aus C_4H_7Br -Vorläufern

<i>m/e</i> ^{a)}							
	6	7	8	9	10	11	12
41	0.9	0.9	0.9	1.2	0.7	0.7	0.7
40	3.0	3.1	3.0	5.7	4.0	4.0	4.0
39	39	38	38	51	45	44	44
38	5.1	5.0	5.1	8.1	6.0	6.2	6.3
28	11	11	11	8.7	8.1	8.2	8.4
26	7.1	7.6	7.2	4.7	5.9	6.0	6.1
^{b)}	3.3	3.4	3.3	4.8	5.7	5.7	5.7

^{a)} Ausgewählte Werte; die relative Häufigkeit ist normiert auf $\Sigma_{i=1}^{54} = 100\%$. – ^{b)} Quotient der relativen Anteile der stoßinduzierten CH_3 - bzw. CH_2 -Abspaltung.

Während der strukturelle Zusammenhang von **13** und **16** in der Literatur ausgiebig, aber keineswegs widerspruchsfrei diskutiert wurde ¹²), gibt es für die Bildung von **15** aus **11** und **12** zunächst keine einfache Erklärung. In einem naiven Bild (Schema 3) könnte man wohl annehmen, daß z. B. die Br^+ -Abspaltung aus **12** zunächst ein methylsubstituiertes Cyclopropylkation **18** liefert, für dessen Grundkörper nach ab initio-¹³) und auch MINDO/3-Rechnungen ¹⁴) die Ringöffnung zum Allylkation praktisch ohne Aktivierungsenergie erfolgt. Ein solcher Reaktionsverlauf würde aber bei **11** zwangsläufig zum 2-Methyl- (**14**) und nicht zum 1-Methylallylkation **15** führen, es sei denn, daß die Ringöffnung **19** → **14** energetisch aufwendiger ist als die *via* [1,2]-Hydridwanderung erfolgende Isomerisierung **19** → **18** → **15**. Für die Richtigkeit einer solchen Interpretation gibt es allerdings keine Hinweise; MNDO/Rechnungen ¹⁵) belegen, daß die Aktivierungsenergie der Ringöffnung **19** → **14** zwar $10\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt; für die Isomerisierung **19** → **18** werden allerdings $43\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt (Schema 3).

Schema 3. Modell der Genese von $C_4H_7^+$ (**14**, **15**) aus methylsubstituierten Cyclopropylkationen (experimentell nachgewiesen wird, daß **11** und **12** ausschließlich **15** liefern; siehe Text und Schema 2)



Wir haben umfangreiche MNDO-Rechnungen mit folgender Zielsetzung durchgeführt: Es soll geklärt werden, warum 1. das 1,1- wie auch das 1,2-disubstituierte Cyclopropan bei der dissoziativen Ionisation nur das 1-Methylallylkation **15** liefern und 2. welche Reaktionswege hierfür verantwortlich zu machen sind und wie die Energetik alternativer Prozesse aussieht. Da für die Br-Verbindungen die zur Parametrisierung erforderlichen Daten nicht vollständig bekannt sind, haben wir die Rechnungen an den mit **11** und **12** chemisch verwandten Chloriden **20** und **21** durchgeführt. Wir halten dieses Verfahren für legitim, da in dem hier gestellten Problemkreis die Eigenschaften der Abgangsgruppen Cl^\bullet und Br^\bullet vergleichbar sein sollten und der Verlauf der Isomerisierung in beiden Verbindungsreihen in erster Näherung im wesentlichen vom C-Gerüst bestimmt wird.

Die ΔH_f° -Werte der Ausgangsverbindungen 1-Chlor-1-methylcyclopropan (**20**) und *trans*-1-Chlor-2-methylcyclopropan (**21**) (ΔH_f° **20**: $-1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; **21**: $-3.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) wurden unter Optimierung aller Geometrie-Parameter berechnet. Diese festgehaltene Geometrie diente auch zur Berechnung der ΔH_f° -Werte der Radikalkationen von **20** und **21** ($\text{20}^{+\bullet}$: $247 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{21}^{+\bullet}$: $248 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Zur Bestimmung der Geometrien und ΔH_f° -Werte von Übergangszuständen wurde bei konstantem Bindungswinkel unter Optimierung aller übrigen Parameter die zu lösende Bindung in Intervallen von 0.1 \AA variiert. In der Nähe des Energiemaximums wurden die Berechnungen in Intervallen von 0.05 \AA so lange durchgeführt, bis zwei benachbarte Punkte auf der Energiehyperfläche einen $\Delta \Delta H_f^\circ$ -Wert von $< 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweisen. Der Punkt mit dem größten ΔH_f° -Wert wird als Übergangszustand definiert; die unter Optimierung aller Parameter erhaltene Geometrie wird als Geometrie dieses Übergangszustandes angesehen und der dieser Geometrie entsprechende ΔH_f° -Wert als Energie des Übergangszustandes betrachtet. Die Rechnungen wurden mit der „half electron“-Methode¹⁶⁾ durchgeführt. (Für weitere Einzelheiten siehe Anhang „Rechendetails“ in dieser Arbeit.)

Geometrieoptimierung und Energieminimierung der Radikalkationen von **20** und **21** ergeben, daß beide Spezies nicht in Potentialminima existieren, sondern ohne Aktivierungsenergie zu diversen Ringöffnungsprozessen befähigt sind. Die spontane Öffnung der C^2-C^3 -Bindung von $\text{20}^{+\bullet}$ liefert ein Radikalkation **22** (Abb. 1), aus dem über den Übergangszustand TS_1 ($\Delta H_f^\circ = 274 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) Cl^\bullet eliminiert werden könnte, wobei aller-

26 kann durch konsekutive H-Wanderung und Cl^- -Abspaltung ebenfalls **15** erzeugt werden ($\mathbf{26} \rightarrow \text{TS}_6 \rightarrow \mathbf{27} \rightarrow \text{TS}_7$ mit einer Übergangszustandsenergie für TS_7 von $\Delta H_f^\ddagger = 255 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die schon bei **20** bzw. **23** diskutierte Cl^- -Abspaltung aus **26** scheidet als Alternative mit Sicherheit aus, da der Übergangszustand TS_8 ein $\Delta H_f^\ddagger = 326 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt. Analog zum TS_4 liefert die Rechnung für TS_8 wiederum einen spontanen Ringschluß zu einem Cyclopropylkation (hier **18**). Die Variante der Ringöffnung unter Beteiligung der $\text{C}^1 - \text{C}^3$ -Bindung von **21** (Abb. 2c) würde letzten Endes zum 2-Methylallylkation **14** führen. Wie schon erwähnt, gibt es für die Genese dieses

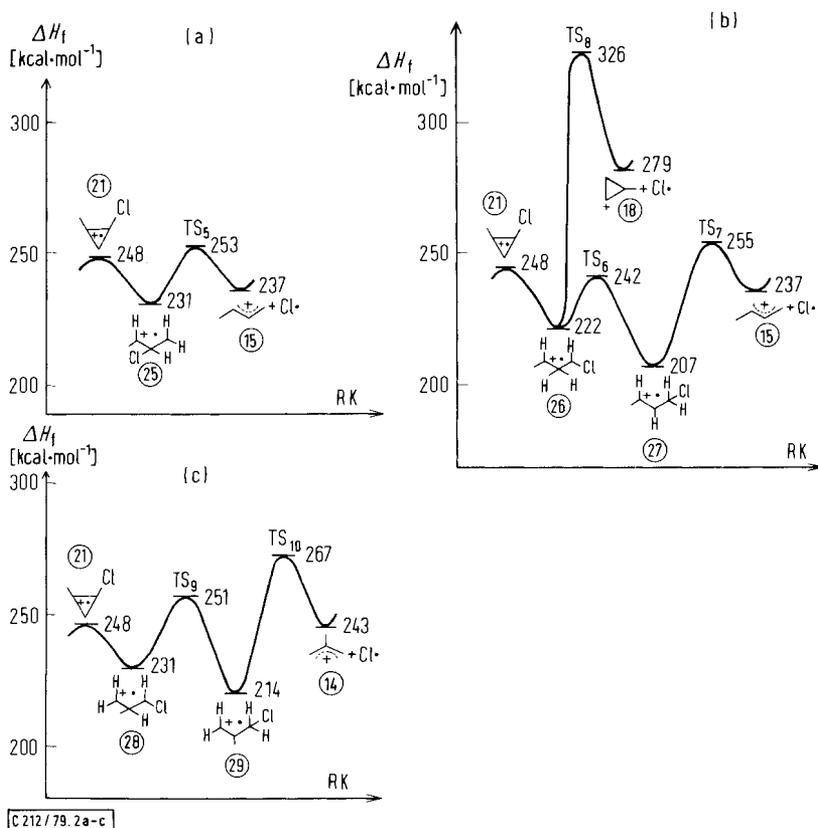


Abb. 2. MNDO-Reaktionsprofil für die Cl^- -Eliminierung aus ionisiertem 1-Chlor-2-methylcyclopropan (**21**); (a) Ringöffnung beginnt mit Lösen der $\text{C}^2 - \text{C}^3$ -Bindung, (b) der $\text{C}^1 - \text{C}^2$ -Bindung, (c) der $\text{C}^1 - \text{C}^3$ -Bindung

Kations aus einem 1,2-disubstituierten Cyclopropan keine experimentellen Hinweise. Der Vergleich der berechneten Energie der Übergangszustände TS_5 , TS_7 und TS_{10} in den Abb. 2a–2c bestätigt den experimentellen Befund sehr schön, da die Bildung von **14** über TS_{10} um $14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ungünstiger wäre als die von **15** über TS_5 . Eine solche Differenz reicht mit Sicherheit zur Diskriminierung des in Abb. 2c dargestellten Reaktionsverlaufes aus. Ob allerdings das in Abb. 2b wiedergegebene Reaktionsprofil (unter Be-

teilung von TS_7) ebenfalls vollständig unterdrückt wird, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

In jedem Fall verdeutlichen die hier vorgestellten Ergebnisse den Versuch, massenspektroskopische Untersuchungen mit theoretischen Ansätzen zu kombinieren, um die inhärenten Eigenschaften „nackter“ Ionen zu erfassen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin*. H. S. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Forschungsstipendium (Schw 221/2,4) und dem *Churchill College*, Cambridge, für eine Fellow Commonorship (1977/1978). R. D. B. ist dem *Sidney Sussex College*, Cambridge, für eine Research Fellowship zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Stoßaktivierungsspektren (CA) wurden mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie (MAT 311A der Firma Varian MAT, Bremen) bei folgenden Bedingungen aufgenommen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Temperatur der Ionenquelle 220 °C, indirekte Probenzufuhr. Zur Aufnahme der CA-Spektren wurden das magnetische und elektrische Sektorfeld so eingestellt, daß nur die $C_4H_7^+$ -Ionen den Kollektor erreichten. Für die stoßinduzierte Fragmentierung wurde soviel Luft in die Stoßkammer (2. feldfreier Bereich) gelassen, bis die Intensität der $C_4H_7^+$ -Ionen auf ca. 1/3 des ursprünglichen Wertes abgesunken war ($p_{Luft} \approx 10^{-4}$ Torr). Die stoßinduziert gebildeten Fragmente wurden durch Abgleichen des elektrischen Sektors erfaßt und auf einem XY-Schreiber registriert. Die angegebenen Daten stellen die Mittelwerte von mindestens 5 unabhängigen Messungen dar. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 4\%$.

„Kinetic energy release“-Messungen (T_k -Daten) für die Br^+ -Eliminierung aus $C_4H_7Br^{++}$ wurden an einem MAT 711 (Firma Varian MAT, Bremen) bzw. MS 902 nach der üblichen Refokussierungstechnik durchgeführt (Hochspannungsscan).

Cyclobutylbromid (**6**) und Homoallylbromid (**8**) wurden gekauft (Fluka bzw. EGA-Chemie); Cyclopropylmethylbromid (**7**) wurde nach Meek¹⁷⁾ hergestellt. 1-Brom-1-methylcyclopropan (**11**) wurde durch Hunsdiecker-Abbau (HgO/Br_2)¹⁸⁾ der 1-Methylcyclopropan-carbonsäure gewonnen. Diese wurde ihrerseits nach Literaturvorschriften über die Sequenz CH_2N_2 -Addition an Methacrylsäure-methylester¹⁹⁾, Pyrolyse^{19,20)} des resultierenden Pyrazolinderivates und Esterverseifung des 1-Methylcyclopropan-carbonsäure-methylesters erhalten. 1-Brom-2-methylcyclopropan (**12**) wurde als *cis/trans*-Gemisch über folgende Reaktionsfolge erhalten: HBr-Addition an Methallylchlorid zum 1-Brom-3-chlor-2-methylpropan²¹⁾, Substitution des Broms mit KCN zum β -Methyl- γ -chlorbutyronitril²²⁾, basenkatalysierte Cyclisierung zu *cis/trans*-2-Methylcyclopropan-carbonsäure²³⁾, aus der durch Hunsdiecker-Abbau¹⁸⁾ **12** entsteht.

Alle Verbindungen wurden gaschromatographisch gereinigt; die Konstitutionen der Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten gesichert.

Rechendetils

Die Berechnung der Übergangszustände der Wasserstoff-Wanderungen erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen wurde der Abstand des wandernden H-Atoms zum neuen Bindungspartner vom berechneten Wert der Ausgangsstruktur ausgehend zu demjenigen der umgelagerten Struktur in Intervallen verkürzt, die im Bereich der maximalen ΔH_f^\ddagger -Werte um weniger als ± 1 kcal/mol auseinanderlagen. Zum anderen wurde das Radikalkation mit einer Geometrie berechnet, bei der das wandernde H-Atom vom alten und neuen Bindungspartner gleich weit entfernt ist. In beiden Fällen wurden alle übrigen Geometrieparameter optimiert. Es

zeigte sich, daß bei beiden Annäherungen die Unterschiede in den ΔH^\ddagger -Werten $< \pm 1$ kcal/mol betragen. Auch die Geometriedaten waren sehr ähnlich. Allerdings war nach den Berechnungen mit Wasserstoff-Wanderung der H-Abstand zum alten Bindungspartner im Übergangszustand etwas geringer (ca. 1.30 Å) als der zum neuen Bindungspartner (ca. 1.50 Å). Die Daten in den Tab. 2 und 3 beziehen sich auf eine Struktur mit symmetrischer H-Anordnung.

Tab. 2. Geometrien von einigen relevanten Kationen und Übergangszuständen. Die Abstände AB sind in Å und die Winkel in Grad angegeben. Die Interplanarwinkel ABCD beziehen sich auf die Flächen ABC bzw. BCD

<p>⑭</p>	<p>C1C2 = 1.40 C1C3 = 1.21 H5C1C3 = 0.6 C4C2C1 = 0.6</p>	<p>TS2</p>	<p>C1C2 = 1.42 C2C3 = 1.27 H8C2 = H8C3 = 1.39 C1C2C3 = 1.25 H5C1C3 = 1.86 H7C2C1C3 = 1.67 H8C2C3 = 1.20 C1C3C2 = 1.20 C1C3C1 = 1.56 C4C3C2C1 = 1.63</p>
<p>⑮</p>	<p>C1C2 = 1.38 C1C3 = 1.41 C1C3C2 = 1.29 H5C1C3 = 0.4 C4C3C2C1 = 0.2</p>	<p>TS3</p>	<p>C1C2 = 1.41 C2C3 = 1.43 C1C2C3 = 1.26 H5C1C3 = 1.74 H7C2C1C3 = 1.94 C4C3C2C1 = 1.93 C1C3 = 2.60</p>
<p>⑳</p>	<p>C1C2 = 1.48 C2C3 = 1.50 C1C3C2 = 1.28 H7C2C1C3 = 1.90 H5C1C3 = 1.21 C1C3C2 = 1.18 C1C3C1 = 1.70 C4C3C2C1 = 1.92</p>	<p>TS5</p>	<p>C1C2 = 1.41 C2C3 = 1.43 C1C2C3 = 1.24 H5C1C3 = 1.21 C1C2 = 1.35 H7C2C1C3 = 1.59 C4C3C2C1 = 1.42</p>
<p>㉑</p>	<p>C1C2 = 1.43 C2C3 = 1.49 C1C3C2 = 1.13 H5C1C3 = 1.14 H7C2C1C3 = 1.75 H8C1C3 = 1.53 C1C3C2 = 1.12 C1C3C1 = 1.70</p>	<p>TS6</p>	<p>C1C2 = 1.43 C2C3 = 1.46 H7C2 = H7C3 = 1.39 C4C1C2C3 = 1.85 H5C2C1C3 = 1.68 H7C2C1 = 1.18 C1C2C2 = 1.22 C1C3C2C1 = 1.99</p>
<p>㉒</p>	<p>C1C2 = 1.48 C2C3 = 1.50 C1C3C2 = 1.26 H5C1C3 = 1.19 C1C3C1 = 1.14 C4C3C2C1 = 1.06</p>	<p>TS7</p>	<p>C1C2 = 1.42 C2C3 = 1.41 C4C3C2C1 = 1.88 H5C2C1C3 = 1.78 H8C3C2C1 = 1.2 C1C3 = 2.50</p>
<p>㉓</p>	<p>C1C2 = 1.50 C2C3 = 1.43 C1C3C2 = 1.35 C1C3C2C1 = 1.98 H5C1C3 = 1.40</p>	<p>TS8</p>	<p>C1C2 = 1.42 C2C3 = 1.41 C4C3C2C1 = 1.82 H5C2C1C3 = 1.78 H8C3C2C1 = 1.2 C1C3 = 2.50</p>
<p>㉔</p>	<p>C1C2 = 1.44 C2C3 = 1.44 C1C3C2 = 1.37 H5C1C3 = 1.14 H7C2C1C3 = 1.75 H8C1C3 = 1.53 C1C3C2 = 1.12 C1C3C1 = 1.70</p>	<p>TS9</p>	<p>C1C2 = 1.42 C2C3 = 1.41 C4C3C2C1 = 1.88 H5C2C1C3 = 1.78 H8C3C2C1 = 1.2 C1C3 = 2.50</p>

Tab. 3. Ladungsverteilung der in Tab. 2 aufgeführten Moleküle

Struktur	Atomnummer											
	C1	C2	C3	C4	H5	H6	H7	H8	Cl	Ha*)	Hb*)	Hc*)
14	0.36	-0.28	0.36	0.06	0.09	0.11	0.09	0.11	-	0.03	0.04	0.04
15	0.33	-0.26	0.33	-0.05	0.08	0.11	0.12	0.11	-	0.07	0.08	0.07
23	0.22	-0.04	0.10	-0.01	0.11	0.11	0.11	0.11	0.08	0.05	0.08	0.10
24	0.27	0.12	0.03	0.03	0.12	0.12	0.13	0.13	-0.06	0.01	0.07	0.05
25	0.20	-0.01	0.14	-0.03	0.12	0.11	0.13	0.12	-0.03	0.06	0.07	0.10
26	0.17	-0.03	0.11	-0.04	0.11	0.11	0.11	0.13	0.10	0.05	0.10	0.08
27	0.17	0.15	0.05	-0.03	0.12	0.13	0.09	0.11	-0.06	0.06	0.11	0.11
TS ₂	0.16	-0.06	0.11	0.01	0.10	0.11	0.04	0.16	0.04	0.04	0.07	0.08
TS ₃	0.31	-0.15	0.33	-0.05	0.12	0.10	0.14	0.12	-0.17	0.06	0.09	0.09
TS ₅	0.33	-0.17	0.36	-0.06	0.10	0.11	0.15	0.10	-0.21	0.07	0.09	0.12
TS ₆	0.10	-0.01	0.13	-0.01	0.10	0.05	0.15	0.14	0.06	0.05	0.08	0.08
TS ₇	0.29	-0.17	0.25	-0.05	0.10	0.13	0.11	0.12	-0.12	0.06	0.10	0.10

*) Wasserstoffatome der CH₃-Gruppe.

Die Berechnung der Cl[•]-Abspaltungen erfolgte so, daß das Cl[•]-Atom in Richtung der Bindungsachse eliminiert wird: d. h. der Bindungswinkel wurde konstant gehalten. Auch hier wurden alle üblichen Geometrieparameter in jeweils gleichen Intervallen optimiert. Durch Verkleinerung der Intervallschritte wurde der Übergangszustand mit einer Genauigkeit von ± 1 kcal/mol bestimmt.

Weiterführende Rechnungen unterblieben bei den Cl[•]-Eliminierungen aus den Strukturen 23 und 26. Die ungewöhnlich hohen Aktivierungsschwellen von TS₄ und TS₈ deuten darauf hin, daß es sich hier um verbotene Prozesse handelt. Vermutlich verlaufen die Reaktionen unter Beteiligung angeregter Zustände. Mit dem einfachen MNDO-Verfahren lassen sich diese aber nicht adäquat erfassen. Die wahren ΔH_0^\ddagger -Werte mögen deshalb vielleicht einige kcal/mol kleiner sein als die hier angegebenen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung bleibt dies aber ohne Konsequenzen, da angesichts der großen Differenzen zu den übrigen TS-Werten TS₄ und TS₈ auch bei Anwendung ausgefeilterer Rechenmethoden als am höchsten liegend berechnet und somit bei der konkreten Reaktion diskriminiert werden sollten.

Literatur

- ^{1a)} F. Borchers, K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und R. Wolfschütz, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1716 (1977). — ^{1b)} H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, R. D. Bowen und D. H. Williams, *Z. Naturforsch. Teil B* **34**, 488 (1979). — ^{1c)} H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, H. Heimbach und W. Wagner, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 244 (1979).
- ^{2a)} R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907. — ^{2b)} R. Hoffmann und W. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971). — ^{2c)} C. Gröger und H. Musso, *Angew. Chem.* **88**, 415 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 373 (1976).
- ³⁾ Zur Methode siehe: ^{3a)} P. J. Derrick und A. L. Burlingame, *Acc. Chem. Res.* **7**, 328 (1974). — ^{3b)} B. N. McMaster in R. A. W. Johnstone (Hrsg.), *Mass Spectrometry, Specialist Periodical Reports*, S. 1, Chemical Society, London 1975. — ^{3c)} H. D. Beckey, *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford 1977. — ^{3d)} H. Schwarz und K. Levsen, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 136 (1978). — ^{3e)} H. D. Beckey, K. Levsen, F. W. Röllgen und H. R. Schulten, *Surf. Sci.* **70**, 325 (1978).
- ⁴⁾ Zur Methode siehe: ^{4a)} K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976). — ^{4b)} R. G. Cooks (Hrsg.), *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978. — ^{4c)} F. W. McLafferty in M. L. Gross (Hrsg.), *Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry*, American Chemical Society, Washington D. C. 1978.

- 5) H. Hommes und J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 51 (1979).
- 6) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4681 (1979).
- 7) Für eine Diskussion von **4** und **5** siehe in Lit. ^{1b, 5, 6)} und C. Wesdemiotis, R. Wolfschütz, G. Höhne und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 231 (1979).
- 8) ^{8a)} G. Hvistendahl und D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2097 (1975). — ^{8b)} D. H. Williams, B. J. Stapleton und R. D. Bowen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2919. — ^{8c)} D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **10**, 280 (1977). — ^{8d)} R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **91**, 484 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 451 (1979).
- 9) ^{9a)} J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Z. Naturforsch., Teil A* **20**, 180 (1965). — ^{9b)} J. H. Beynon und A. E. Fontaine, ebenda **22**, 334 (1967). — ^{9c)} R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 10) Eine Kurzmitteilung über $C_4H_7Br^{++}$ findet sich bei: R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 261.
- 11) Zur diagnostischen Bedeutung strukturspezifischer „CH₂“-Eliminierungen siehe in Lit. ^{1b, 1c, 5, 6, 7, 10)} und die Arbeiten von: ^{11a)} F. W. McLafferty und J. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5182 (1974). — ^{11b)} B. Van de Graaf, P. P. Dymerski und F. W. McLafferty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 978. — ^{11c)} K. Levens und H. Schwarz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1231. — ^{11d)} C. Köppel, C. C. Van de Sande, N. M. M. Nibbering, T. Nishishita und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2883 (1977). — ^{11e)} H. Schwarz, C. Wesdemiotis, H. Heimbach und K. Levens, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 213 (1977). — ^{11f)} K. Levens, H. Heimbach, C. C. Van de Sande und J. Monstrey, *Tetrahedron* **33**, 1785 (1977). — ^{11g)} B. Van de Graaf und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6806, 6810 (1977). — ^{11h)} J. Monstrey, C. C. Van de Sande, K. Levens, H. Heimbach und F. Borchers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 796. — ¹¹ⁱ⁾ H. Schwarz, D. H. Williams und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7052 (1978). — ^{11j)} H. Schwarz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 792 (1978). — ^{11k)} H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 25 (1979).
- 12) ^{12a)} H. G. Richey jr., *Cyclopropylcarbonium Ions*; K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe III, *Cyclopropylcarbinyl und Cyclobutyl Cations*, Kapitel 25 und 26 in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer (Hrsg.), *Carbonium Ions*, Vol. 3, Wiley, New York 1972. — ^{12b)} H. C. Brown (with comments by P. v. R. Schleyer), *The Nonclassical Ion Problem*, Chapter 5, Plenum Press, New York 1977. — ^{12c)} K. B. Wiberg und G. Szemismis, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970). — ^{12d)} W. J. Hehre und P. C. Hiberty, ebenda **94**, 5917 (1972); **96**, 302 (1974). — ^{12e)} J. Kollmar, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3133. — ^{12f)} F. Caccae und M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1587 (1979). — ^{12g)} B. A. Levi, E. S. Blurick und W. J. Hehre, ebenda, im Druck.
- 13) L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).
- 14) ^{14a)} Für eine weiterführende Diskussion dieses Problems siehe: H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. Schleyer, *Tetrahedron* **35**, 1969 (1979). — ^{14b)} P. K. Bischof und M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2279 (1975).
- 15) Wir haben das von Dewar eingeführte MNDO-Verfahren benutzt, weil damit einige der MNDO/3-Methode innenwohnende Probleme teilweise überwunden werden: ^{15a)} M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977). — ^{15b)} M. J. S. Dewar, M. L. Mc Kee und H. S. Rzepa, ebenda **100**, 3607 (1978). — Eine *ab initio*-Behandlung solcher Probleme und der weiter unten diskutierten Fragen unter Einbeziehung erweiterter Basisfunktionen ist zur Zeit computertechnisch unmöglich.
- 16) ^{16a)} M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall und C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1953 (1968). — ^{16b)} M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1220.
- 17) J. S. Meek und J. W. Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6675 (1955).
- 18) J. S. Meek und D. J. Osuga, *Org. Synth.* **43**, 9 (1963).
- 19) S. Siegel und C. G. Bergström, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2815 (1950).
- 20) R. G. Bolton, *Pestic. Sci.* **7**, 251 (1976).
- 21) F. Asinger, G. Geiseler und M. Hoppe, *Chem. Ber.* **91**, 2130 (1958).
- 22) N. R. Easton, H. E. Reiff, O. Svarnas und V. B. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 260 (1952).
- 23) D. E. Applequist und A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2372 (1960).