

Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentadien-Radikalkation in der Gasphase – ein massenspektrometrisches Analogon zur Licht-induzierten Umlagerung von Cyclopentadien

Helga Thies, Herman Halim und Helmut Schwarz*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 4. Oktober 1982

Der experimentelle Befund, daß die Radikalkationen von Cyclopentadien (1^+) vor ihrem Zerfall zu C_2H_2 und $H_2C=C=CH_2^+$ einen kompletten Kohlenstoff-Platzwechsel erfahren, wird mit Hilfe semi-empirischer Molekülorbitalrechnungen (MINDO/3) analysiert. Drei miteinander konkurrierende Reaktionswege wurden gefunden, von denen jeder über Übergangszustände verläuft, die jeweils energetisch niedriger liegen als die Dissoziationsbarriere. Der energetisch günstigste Weg verläuft über den mit der photo-induzierten Umlagerung verwandten Weg $1^{++} \rightarrow 10^{++} \rightarrow 11^{++}$.

Carbon-Scrambling of Gaseous Cyclopentadiene Radical Cation.

A Mass Spectrometric Process Related to the Photo-Transposition of Carbon Atoms in Cyclopentadiene

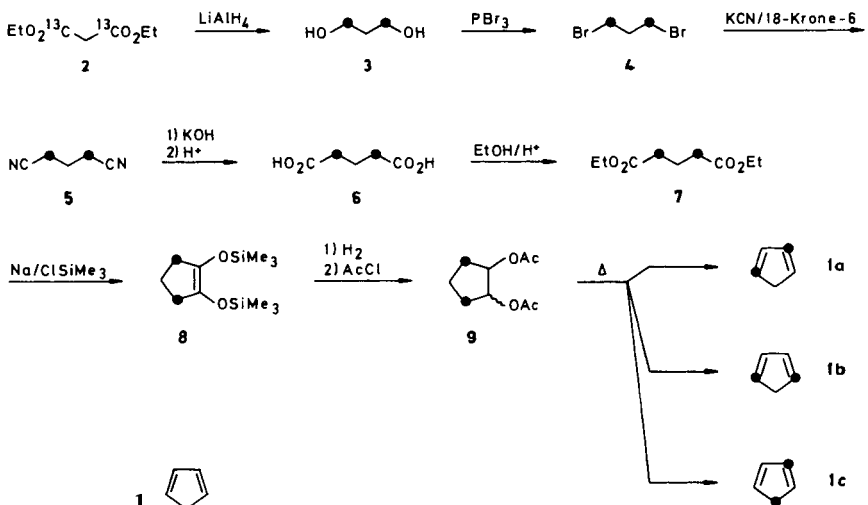
The experimentally obtained result that cyclopentadiene radical cations (1^+) prior to dissociation to C_2H_2 and $H_2C=C=CH_2^+$ (**14**) undergo complete carbon atom scrambling is investigated by means of semi-empirical molecular orbital calculations (MINDO/3). The results show that there exist at least three competing pathways all of which proceed via transition states lower in energy than the dissociation barrier for generating $C_2H_2 + H_2C=C=CH_2^+$. The energetically favoured pathway proceeds via $1^{++} \rightarrow 10^{++} \rightarrow 11^{++}$ which is the precise analogue of the photo-induced isomerization of cyclopentadiene.

Der oft beobachtete Positionsverlust von Kohlenstoff-Atomen (auch C-Scrambling genannt) bei „closed shell“-Kationen in der Gasphase kann im wesentlichen auf drei Reaktionstypen zurückgeführt werden: 1) Wagner-Meerwein-Umlagerungen (typisches Beispiel $C_4H_9^+$)¹⁾; 2) Pericyclische Reaktionen (z. B. Tropylium-Ion \rightleftharpoons Benzylkation)²⁾; 3) Isomerisierungen unter Beteiligung pyramidalen Carbokationen (z. B. $C_5H_9^+$ ^{3,4)}, $C_6H_7^+$ ⁵⁾). Bei „open shell“-Kationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol⁶⁾, wurde der Positionsverlust der C-Atome durch die intermediäre Existenz von ionisiertem Benzvalen, Prisman bzw. Dewar-Benzol erklärt, d. h. die Reaktion im Massenspektrometer stellt das ionische Analogon zu den wohlbekanntesten photochemischen Umlagerungen⁷⁾ der Neutralmoleküle dar. Ob ein solcher Analogieschluß tatsächlich gerechtfertigt ist, konnte weder durch entsprechende Experimente noch durch theoretische Argumente erhärtet werden. Ähnliches gilt auch für Cyclopentadien und Cycloheptatrien, deren Radikalkationen vor ihrem unimolekularen Zerfall einem C-Scrambling unterliegen⁸⁾. Während für $C_7H_8^+$ eine befriedigende theoretische Erklärung durch eine MINDO/3-Analyse⁹⁾ der Energiehyperfläche gegeben werden konnte¹⁰⁾, blieb das Verhalten von $C_5H_6^+$ bisher ohne Erklärung.

Wir zeigen hier durch eine MINDO/3-Untersuchung, daß für das C-Scrambling im Radikal-kation von Cyclopentadien (**1**) mehrere energetisch vergleichbare Reaktionswege verantwortlich zu machen sind, von denen einer identisch ist mit der schon seit langem bekannten Phototransposition der C-Atome über bicyclische Zwischenstufen¹¹). Da sich die von *Davidson* und *Skell*⁸⁾ durchgeführten Experimente weitgehend auf die Analyse von 70-eV-Massenspektren stützen und diese infolge unvollständigen Einbaus der ¹³C-Atome vor einer Auswertung beträchtlich korrigiert werden müssen, haben wir außerdem eine Mischung von [1,3-, 1,4- und 2,5-¹³C₂]-markiertem Cyclopentadien (**1a**, **1b**, **1c**) hergestellt. Hieraus wurden mit Elektronenstoßionisation Molekül-Ionen erzeugt und diese durch Anwendung der MIKES-Methode analysiert¹²⁾. Diese Technik gestattet es, von partiell markierten Substraten Massenspektren zu erhalten, die – ohne daß Korrekturrechnungen erforderlich sind – denen eines „künstlich“ auf 100% angereicherten Isotopomeren entsprechen. Da die Experimente in der Gasphase durchgeführt, ferner streng unimolekulare Prozesse analysiert und nur langlebige Ionen (Lebensdauer $t \geq 10^{-5}$ s) mit geringer Überschußenergie (metastabile Ionen¹³⁾) analysiert werden, ist es nicht unvernünftig, Untersuchungen dieser Art mit den Resultaten quantenchemischer Rechnungen (Berechnung von Energiehyperflächen) zu korrelieren. Die Größe der hier untersuchten Moleküle wie auch die uns zur Verfügung stehende Rechenzeit gestatten jedoch nur die Anwendung semi-empirischer MO-Verfahren, wie z. B. MINDO/3 oder MNDO. Obwohl diese Einschränkung von einem streng theoretischen Standpunkt aus als unbefriedigend angesehen werden muß, scheint sie in der Praxis weniger gravierend zu sein. Tatsächlich sind unter Anwendung dieser Rechenverfahren in den letzten Jahren recht viele im Massenspektrometer ablaufende Reaktionen zufriedenstellend beschrieben worden¹⁴⁾.

Die Darstellung der Mischung ¹³C₂-markierter Cyclopentadiene (**1a**, **1b**, **1c**) erfolgte anhand eindeutiger Syntheseschritte nach Schema 1; alle Zwischenstufen wurden durch spektroskopische Methoden einwandfrei charakterisiert (s. Exp. Teil).

Schema 1. Darstellung von ¹³C₂-markierten Cyclopentadienen **1a**, **b**, **c**. Ein ● bedeutet ein ¹³C-markiertes Zentrum



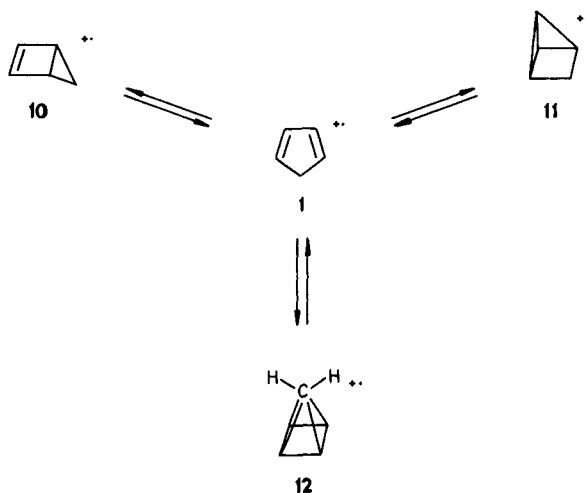
Das MIKE-Spektrum des Molekül-Ions von nicht-markiertem Cyclopentadien (**1**) enthält neben dem $[M - H]^+$ -Signal nur zwei Signale, die der Abspaltung von Acetylen ($M^+ \rightarrow m/z = 40$) bzw. $C_2H_2 + H^+$ ($M^+ \rightarrow m/z = 39$) entsprechen (rel. Intensitäten 87 bzw. 13%). Korrigiert man das aus vier Signalen bestehende MIKE-Spektrum des $^{13}C_2$ -markierten Cyclopentadiens **1a**, **b**, **c** ($m/z = 39, 40, 41, 42$ mit den rel. Intensitäten 1.4%, 15.6, 56.4 bzw. 26.4) für die Anteile der „ C_2H_3 “-Abspaltung, dann erhält man für die Acetylen-Eliminierung aus M^+ die in Tab. 1 angegebenen Daten. Aus diesen folgt zwingend, daß der Acetylen-Eliminierung eine Reorganisation des C-Gerüsts unter komplettem Verlust der Positionsidentität der Kohlenstoffe vorgelagert sein muß.

Tab. 1. ^{13}C -Verteilung (in %) für die Acetylen-Abspaltung aus **1a**, **b**, **c**

	Exper. Resultat (MIKE-Spektren)	Berechnet für C-Scrambling	Berechnet für Zerfall von M^+ ohne Skelett-Isomerisierung
$^{12}C_2H_2$	30	30	20
$^{12}C^{13}CH_2$	61	60	80
$^{13}C_2H_2$	9	10	0

Für das C-Scrambling in 1^+ stehen als chemisch plausible Reaktionswege grundsätzlich drei unabhängige Varianten zur Verfügung (Schema 2), und zwar die Valenzisomerisierung zu den Radikalkationen von Bicyclo[2.1.0]pent-2-en ($1^+ \rightleftharpoons 10^+$) bzw. Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]penta-1-en ($1^+ \rightleftharpoons 11^+$) oder Umlagerung zum pyramidalen Radikalkation **12**⁺. Voraussetzungen für einen vollständigen Verlust der Positionsidentität der C-Atome in **1** unter Einbeziehung dieser Zwischenstufen sind ferner, daß 1^+ zu einer

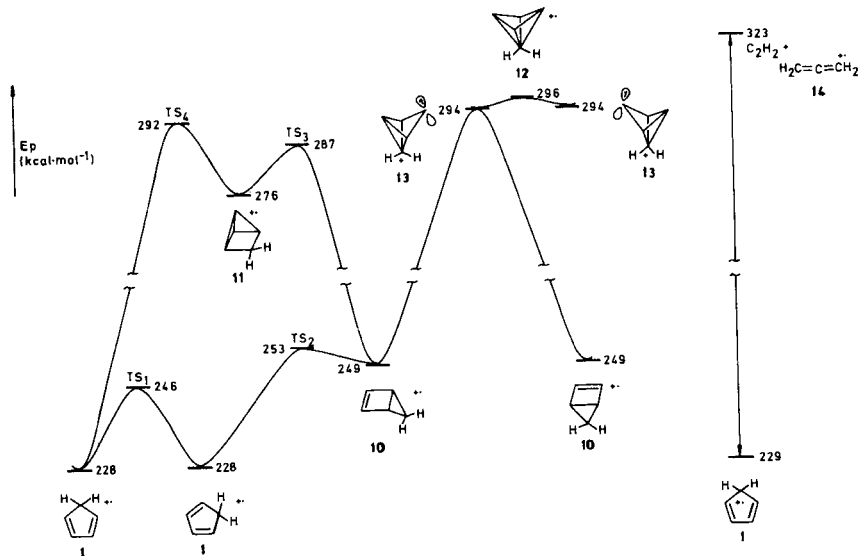
Schema 2. Potentielle Reaktionswege zum Kohlenstoff-Platzwechsel im Cyclopentadien-Radikalkation



degenerierten Isomerisierung *via* Wasserstoff-Wanderung und $10^{+\cdot}$ zu einer „Merry-go-round“-Umlagerung¹⁵⁾ energetisch befähigt sein müssen. Für die Phototransposition von neutralem **1** konnte gezeigt werden, daß **10** und **11** tatsächlich als (isolierbare) Zwischenstufen durchlaufen werden¹¹⁾; entsprechend ist seit langem bekannt¹⁶⁾, daß die thermisch induzierte [1,5]-H-Wanderung in **1** möglich ist und eine Aktivierungsenergie von $24.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfordert. Für das Radikalkation $12^{+\cdot}$, das formal einem Ion/ Dipolkomplex von CH_2^+ und Cyclobutadien entspricht^{17,18)}, ist bisher kein neutrales Analogon bekannt.

Aus den MINDO/3-Rechnungen erhält man folgende Informationen (Schema 3)¹⁹⁾:
 1) Die degenerierte Isomerisierung $1^{+\cdot} \rightleftharpoons 1^{+\cdot}$ über eine [1,5]-H-Verschiebung (TS₁) erfordert $18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 2) Für die Erzeugung von $10^{+\cdot}$ aus $1^{+\cdot}$ *via* TS₂ müssen $25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufgebracht werden. $10^{+\cdot}$ kann dann über zwei Reaktionswege weiterreagieren. Der energetisch günstigere verläuft über TS₃ zum Tricyclus **11**⁺, der seinerseits auch direkt aus $1^{+\cdot}$ über TS₄ aufgebaut werden kann. Die zweite Isomerisierungsvariante von $10^{+\cdot}$ betrifft die „Merry-go-round“-Umlagerung $10^{+\cdot} \rightleftharpoons 10^{+\cdot}$ über das polycyclische Radikalkation **13**⁺. Diese Spezies stellt auf der Hyperfläche mathematisch weder ein Minimum noch ein Maximum dar. Chemisch kann man sie sowohl als Übergangszustand der degenerierten Isomerisierung $10^{+\cdot} \rightleftharpoons 10^{+\cdot}$ ansehen wie auch als „Intermediat“ auf dem Weg zum pyramidalen Radikalkation $12^{+\cdot}$. Diesem kommt jedoch kein Minimum zu. Im Gegenteil, $12^{+\cdot}$ repräsentiert den Übergangszustand der entarteten Umlagerung $13^{+\cdot} \rightleftharpoons 13^{+\cdot}$. Wie aus den relevanten Energiedaten in Schema 3 zu entnehmen ist, liegen die Übergangszustände für die Kohlenstoffskelett-Umlagerung in einem Bereich von 287 bis $296 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; diese relativ kleinen Unterschiede wie auch die der MINDO/3-Methode möglicherweise innewohnenden Artefakte gestatten es nicht, den

Schema 3. Isomerisierungen (MINDO/3) von einigen C_5H_6^+ -Isomeren. Die durch den vertikalen Doppelpfeil verknüpften ΔH_f^\ddagger -Werte (229 bzw. $323 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden Lit.^{22,23)} entnommen



energetisch günstigsten Weg (minimal energy requirement path, MERP) zweifelsfrei zu bestimmen. Möglicherweise tragen alle drei Reaktionswege zum C-Scrambling bei. Diese Vermutung wird durch einen Vergleich mit experimentellen Daten gestützt. Die Aktivierungsenergie zur Erzeugung von C_2H_2 und ionisiertem Allen (14^+) aus 1^+ beträgt mindestens $94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (21), d. h. alle in Schema 3 skizzierten MINDO/3-Reaktionswege können prinzipiell durchlaufen werden.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Schw 221/6-2), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin*. Herrn Dr. G. Frenking, TU Berlin, danken wir für Beiträge zur Durchführung quantenchemischer Rechnungen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 bzw. Bruker WH 270 oder 400, Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (δ -Skala). – Massenspektren: Varian MAT 44/Datensystem SS 200; Ionisierungsenergie 70 eV. – MIKE-Spektren: Massenspektrometer Varian MAT 311 A, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Temperatur der Ionenquelle 220°C , indirekte Probenezufuhr.

[1,3- $^{13}\text{C}_2$]-1,3-Propandiol (3)²⁵: Zu 1.55 g (38.2 mmol) LiAlH_4 in 375 ml absol. Ether wurde die Lösung von 1.45 g (8.9 mmol) [1,3- $^{13}\text{C}_2$]Malonsäure-diethylester (2)²⁶ in 60 ml absol. Ether getropft (30 min). Es wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit gesättigter Na_2SO_4 -Lösung hydrolysiert, der weiße Niederschlag abgesaugt und mit THF gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert (Sdp. $115^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$). Ausb. 0.48 g (60%). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.83$ (dp, $J = 114.5$ und 5.5 Hz ; 4H), 2.5 (m; 2H), 1.8 (pt, $J = 5.5$ und 4 Hz ; 2H). – MS (CI, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$): $m/z = 157$ (M_2H^+ , 100%), 79 (MH^+ , 84).

1,3-Dibrom-[1,3- $^{13}\text{C}_2$]propan (4)²⁵: Zu 0.48 g (6.15 mmol) 3 wurden unter Eiskühlung 3.53 g (13 mmol) PBr_3 getropft. Dann wurde 4 h auf 90°C erhitzt²⁷, anschließend die Reaktionslösung auf Eis gegeben, ausgeethert, die Etherphase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert (Sdp. 175°C). Ausb. 0.85 g (68%). – ^1H -NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 3.48$ (dq, $J = 151.5$ und 6 Hz ; 4H), 2.3 (m; 2H). – MS (70 eV): $m/z = 206, 204, 202$ ($\text{M}^+ - 17, 34, 17\%$), 125, 123 (100, 100).

[2,4- $^{13}\text{C}_2$]Pentandinitril (5): 0.85 g (4.16 mmol) 4, 2.3 ml absol. CH_3CN , 0.093 g 18-Krone-6-ether und 1.08 g trockenes KCN (Zweiphasensystem) wurden unter kräftigem Rühren 25 h auf 83°C erhitzt²⁸. Nach dem Erkalten wurde filtriert, die organische Phase auf ein Drittel eingengt, mit destilliertem Wasser versetzt und die wäßrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Übliches Aufarbeiten lieferte nach Kugelrohrdestillation (Sdp. $120^\circ\text{C}/0.6 \text{ Torr}$) 0.37 g 5 (92%). – ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.15$ (dtd, $J = 134, 7$ und 5 Hz ; 4H), 1.46 (pt, $J = 7$ und 4 Hz ; 2H).

[2,4- $^{13}\text{C}_2$]Pentandisäure (6): 0.37 g (3.85 mmol) 5 wurden mit 0.6 g NaOH , 1.8 ml Wasser und 0.3 ml Ethanol verseift. Nach üblicher Aufarbeitung Ausb. 0.50 g (97%). – MS (70 eV): $m/z = 135 \text{ MH}^+$ (1%), 117 (14), 116 (32), 88 (100), 74 (23), 61 (52), 60 (34), 56 (59).

[2,4- $^{13}\text{C}_2$]Pentandisäure-diethylester (7): 0.50 g 6 wurden mit 1 ml Ethanol, 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure und Chloroform in einer Apparatur mit Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

Man erhielt 0.60 g **7** als farblose Flüssigkeit (85 %). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.13$ (q, $J = 7$ Hz; 4H), 2.36 (dtd, $J = 127, 7.5$ und 4.5 Hz; 4H), 1.95 (pt, $J = 7.5$ und 4 Hz; 2H), 1.26 (t, $J = 7$ Hz; 6H). – MS (CI, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$): $m/z = 191$ (MH^+ , 100%), 145 (52).

1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-[3,5- $^{13}\text{C}_2$]-1-cyclopenten (**8**): 0.33 g Natrium in 8 ml absol. Toluol wurden in einer sauerstofffreien N_2 -Atmosphäre unter kräftigem Rühren zum Sieden gebracht. Bei einer Ölbadtemp. von 115°C wurde dann eine Mischung aus 0.60 g **7**, 1.63 g Chlortrimethylsilan und 1 ml Toluol zugetropft^{29,30}. Anschließend wurde weitere 5 h auf 115°C erhitzt, nach Erkalten der Reaktionslösung der Niederschlag abgesaugt, mit absol. Toluol gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Man erhielt 0.74 g **8** als gelbe Flüssigkeit (94 %). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (dt(br), $J = 131.5$ und 7 Hz; 4H), 1.77 (m; 2H), 0.2 (s; 18H). – MS (70 eV): $m/z = 246$ (M^+ , 20%), 147 (30), 73 (100).

1,2-Diacetoxy-[3,5- $^{13}\text{C}_2$]cyclopentan (**9**): 0.74 g **8** wurden in 5 ml Cyclohexan unter Zusatz von 51 mg Rh auf Al_2O_3 (5 %) und 2 mg PtO_2 bei 95°C (75 bar) hydriert³¹. Übliches Aufarbeiten lieferte 0.68 g 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-[3,5- $^{13}\text{C}_2$]cyclopentan (91 %, charakteristisches $^1\text{H-NMR}$ -Signal: $\delta = 3.89$, m), das ohne weitere Reinigung mit 2.46 g Acetylchlorid 2 Tage gerührt wurde³². Nach Entfernen des überschüssigen Acetylchlorids und des entstehenden Chlortrimethylsilans wurde im Kugelrohr destilliert (Sdp. $120^\circ\text{C}/15$ Torr). Man erhielt 0.43 g eines *cis/trans*-Gemisches (2:1) von **9** als farblose Flüssigkeit (83 %). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.14$ (m; 2H), 2.3–1.45 (m; 6H), 2.06 (s; 6H) bzw. $\delta = 5.07$ (m; 2H), 2.3–1.45 (m; 6H), 2.04 (s; 6H). – MS (70 eV): $m/z = 189$ (MH^+ , < 1%), 145 (6), 128 (20), 103 (48), 86 (74), 85 (100).

[1,3- $^{13}\text{C}_2$]-1,3-Cyclopentadien (**1a**), *[1,4- $^{13}\text{C}_2$]-1,3-Cyclopentadien* (**1b**) und *[2,5- $^{13}\text{C}_2$]-1,3-Cyclopentadien* (**1c**): Die Acetatpyrolyse³³ von **9** erfolgte im Einspritzblock eines Gaschromatographen (Hewlett Packard 5750). Reaktions- und Trennbedingungen: Einspritzblock $470\text{--}490^\circ\text{C}$; Säulentemperatur 50°C ; WL-Detektor 200°C ; Säule 14 ft \times 1/4 Glas. 5% UCCW-982 auf Chromosorb G, AW, DMCS 100/120.

1a, **b** und **c** entstehen hierbei im Verhältnis 2:1:2. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): **1a**: $\delta = 6.58$ (m; 1H), 6.58 (dm, $J = 160$ Hz; 1H), 6.47 (m; 1H), 6.47 (dm, $J = 160$ Hz; 1H), 2.99 (m; 2H). – **1b**: $\delta = 6.58$ (m; 2H), 6.47 (dm, $J = 160$ Hz; 2H), 2.99 (m; 2H). – **1c**: $\delta = 6.58$ (m; 1H), 6.58 (dm, $J = 160$ Hz; 1H), 6.47 (m; 2H), 2.99 (dm, $J = 123$ Hz; 2H). – Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (20 MHz, CDCl_3 ; ^1H -entkoppelt) der Mischung von **1a**, **b** und **c** enthält u. a. das für eine nicht-vicinale 1,3-Anordnung der ^{13}C -Atome charakteristische Signal bei $\delta = 41.7$ (d, $J = 5.3$ Hz)¹¹. – MS (70 eV): $m/z = 68$ (M^+ , 100%), 67 (63).

¹⁾ B. Davis, D. H. Williams und A. N. H. Yeo, J. Chem. Soc. B. **1970**, 81.

²⁾ C. Cone, M. J. S. Dewar und D. Landman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 372 (1977).

³⁾ H. Schwarz, Angew. Chem. **93**, 1046 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 991 (1981).

⁴⁾ W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker, Chem. Ber. **114**, 2808 (1981).

⁵⁾ W. Franke, G. Frenking, H. Schwarz und R. Wolfschütz, Chem. Ber. **114**, 3878 (1981).

^{6a)} I. Horman, A. N. H. Yeo und D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2131 (1970). –

^{6b)} W. O. Perry, J. H. Beynon, W. E. Baitinger, J. W. Amy, R. M. Caprioli, R. N. Renaud, L. C. Leitch und S. Meyerson, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7326 (1970). – ^{6c)} R. J. Dickinson und D. H. Williams, J. Chem. Soc. B **1971**, 249. – ^{6d)} J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. O. Perry und W. E. Baitinger, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6828 (1972).

⁷⁾ K. E. Wilzbach, A. L. Harkness und L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1116 (1968).

⁸⁾ R. A. Davidson und P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6843 (1973).

⁹⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).

¹⁰⁾ M. J. S. Dewar und D. Landman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2446 (1977).

¹¹⁾ G. D. Andrews und J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4851 (1977).

¹²⁾ MIKES = Akronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy; zur Methode siehe K. Levsen und H. Schwarz, Angew. Chem. **88**, 589 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 509 (1976), und dort zit. Literatur.

- 13) ^{13a)} D. H. Williams und I. Howe, Principles of Organic Mass Spectrometry, McGraw Hill, London 1972. – ^{13b)} R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973. – ^{13c)} K. Levensen, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978. – ^{13d)} D. H. Williams, Acc. Chem. Res. **10**, 280 (1977). – ^{13e)} R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, Angew. Chem. **91**, 484 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 451 (1979).
- 14) Für eine ausführliche Dokumentation siehe Y. Apeloig, B. Ciommer, G. Frenking, M. Karni, A. Mandelbaum, H. Schwarz und A. Weisz, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 15) R. F. Childs, Tetrahedron **38**, 567 (1982).
- 16) W. R. Roth, Tetrahedron Lett. **1964**, 1009.
- 17) Für Komplexe von Cyclobutadien mit diversen metallhaltigen Molekülfragmenten siehe S.-Y. Chu und R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **86**, 1289 (1982), und dort zit. Literatur.
- 18) Über stabile Komplexe von CH_2^{+} und polaren Neutralkomplexen berichten: ^{18a)} H. Halim, B. Ciommer und H. Schwarz, Angew. Chem. **94**, 547 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 528 (1982). – ^{18b)} J. K. McLeod, W. J. Bouma und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2930 (1982). – ^{18c)} J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw und P. C. Burgers, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2931 (1982). – ^{18d)} W. J. Bouma, R. Nobes und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2928 (1982). – ^{18e)} W. J. Bouma, J. K. McLeod und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5540 (1979). – ^{18f)} J. L. Holmes, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, H. Halim, B. Ciommer und H. Schwarz, Org. Mass Spectrom., zur Publikation eingereicht.
- 19) Auf eine Wiedergabe der gesamten Geometrie- und Ladungsdetails wie auch eine eingehende Diskussion der MO-Befunde wird aus Platzgründen verzichtet. Die Daten sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich. Die Geometrien von Übergangszuständen und Minima wurden vollständig optimiert und unter Anwendung der bekannten Kriterien (Lit. ²⁰⁾) rigoros charakterisiert.
- 20) ^{20a)} M. J. D. Powell, Comput. J. **7**, 303 (1965). – ^{20b)} J. N. Murrell und K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc. **64**, 371 (1978). – ^{20c)} J. W. McIver, Acc. Chem. Res. **7**, 72 (1974). – ^{20d)} D. Poppinger, Chem. Phys. Lett. **35**, 550 (1975).
- 21) Dieser Wert ergibt sich aus den literaturbekanntesten (Lit. ²³⁾) Bildungsenthalpien von I^{+} (229 kcal·mol⁻¹), C_2H_2 (54 kcal·mol⁻¹) und $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^{+}$ (269 kcal·mol⁻¹). Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion, d. h. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6^+$, sollte nicht sehr groß sein, da die beim Zerfall von C_5H_6^+ freigesetzte kinetische Energie nur 0,58 kcal·mol⁻¹ beträgt (Signal ist vom Gauß-Typ). Daß es sich bei dem C_3H_4^+ -Fragment aus C_5H_6^+ um das Radikalkation von Allen und nicht dessen Isomerem, Propin, handelt, folgt aus den Stoßaktivierungs-(CA)massenspektren von C_3H_4^+ . Diese sind nach Levensen et al. (Lit. ²⁴⁾) verschieden, und das CA-Spektrum des aus C_5H_6^+ erzeugten C_3H_4^+ -Ions stimmt vollständig überein mit demjenigen von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^+$.
- 22) G. Frenking und H. Schwarz, Z. Naturforschung, im Druck.
- 23) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. J. Herron, Journal Physical and Chemical Reference Data, Vol. 6, Suppl. No. 1: Energetics of Gaseous Ions, American Chemical Society, Washington 1977.
- 24) W. Wagner, K. Levensen und C. Lifshitz, Org. Mass Spectrom. **15**, 271 (1980).
- 25) A. R. Jones, J. Labelled Compd. **11**, 77 (1975).
- 26) H. Thies, W. Franke und H. Schwarz, Synthesis **1982**, 587; Anmerkung: Die in dieser Arbeit mitgeteilte Ausbeute von 84% an Trimethylsilylessigsäure (Zwischenprodukt bei der Herstellung von **2**) kann auf > 90% gesteigert werden, wenn beim sauren Aufarbeiten ein pH ≈ 6 eingehalten wird.
- 27) L. Li und W. H. Elliott, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4089 (1952).
- 28) F. L. Cook, C. W. Bowers und C. L. Liotta, J. Org. Chem. **39**, 3416 (1974).
- 29) ^{29a)} U. Schröpfer und K. Rühlmann, Chem. Ber. **97**, 1383 (1964). – ^{29b)} K. Rühlmann, Synthesis **1971**, 236. – ^{29c)} J. J. Bloomfield, D. C. Owsley und J. M. Nelke, Org. React. **23**, 259 (1976).
- 30) Tritt keine Blauviolett-färbung der Reaktionslösung auf, so ist weiteres $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu verwenden.
- 31) ^{31a)} H.-M. Fischler, H.-G. Heine und W. Hartmann, Tetrahedron Lett. **1972**, 857. – ^{31b)} Bayer A.-G. (Erf. H.-M. Fischer, W. Hartmann, H.-G. Heine und O. Weissel), D. O. S. 2 163 394 (28. Juni 1973) [Chem. Abstr. **79**, P 65 887 (1973)].
- 32) W. H. Dault und J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **74**, 386 (1952).
- 33) T. I. Naryshkina und N. I. Shuikin, Zh. Obshch. Khim. **30**, 3205 (1960); engl. Ausgabe 3173 [Chem. Abstr. **55**, 20988 c (1961)].