

PHOTOCHEMIE KLEINER RINGE—VII¹

ANALOGIE UND DISKREPANZ VON MASSENSPEKTROMETRIE UND PHOTOCHEMIE BEI BICYCLISCHEN CYCLOPROPAN-DERIVATEN

W. BENZ²

Ammoniaklaboratorium der BASF, Ludwigshafen/Rhein
und

H. DÜRR

Institut für org.Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Received in Germany 6 June 1968; accepted in the UK for publication 17 June 1968)

Zusammenfassung—Die Konfigurationszuordnung der Bicyclo[3.1.0]-hexenole **1a** und **2a** mit Hilfe ihrer Massenspektren wird beschrieben. Dann wird der Fragmentierungsmechanismus der Bicyclo[3.1.0]-hexenole **1a-d** und **2a** erläutert und durch Deuterierungsexperimente gestützt. Im zweiten Teil der Arbeit wird auf den Fragmentierungsmechanismus der Bicyclo[3.1.0]hexenone **3a-c** eingegangen. Ein Vergleich der Niedervolt-Massenspektren mit der Wirkung nichtionisierender Strahlung führt zu einer gewissen Korrelation von massenspektrometrischen und photochemischen Ergebnissen.

Abstract— The determination of configuration of the bicyclo[3.1.0]hexenols **1a** and **2a** by mass spectroscopy is reported. The mechanism of fragmentation of the bicyclo[3.1.0]hexenols **1a-d** and **2a** is presented and supported by labelling experiments with deuterium. The second part of this paper deals with the mechanism of fragmentation of the bicyclo[3.1.0]hexenones **3a-c**. A comparison of the low energy mass spectra with the effect of non ionizing radiation shows a certain correlation between mass spectroscopic and photochemical processes.

SCHON im Jahre 1954 wurde von Nicholson auf den Zusammenhang zwischen massenspektrometrischen und photochemischen Fragmentierungen hingewiesen.^{3a} Martin und Pitts^{3b} stellten bereits die Parallelen von Norrish-Typ I- und -Typ II-Spaltungen und der massenspektrometrisch auftretenden McLafferty-Spaltung fest.^{4,5} Weitere Autoren⁶⁻¹⁰ beschrieben ebenfalls gewisse Analogien photochemischer und massenspektrometrischer Zerfallsprozesse entsprechender Moleküle.

Diese Versuche, eine Korrelation von Photochemie und Massenspektrometrie aufzufinden, gehen von folgender Vorstellung aus: die Anregung organischer Moleküle kommt durch Elektronenstoss (ionisierende Strahlung) oder UV-Strahlung (nichtionisierende Strahlung bei der Photochemie) zustande. Im Massenspektrometer entstehen Ionen im Gaszustand, während durch Photoanregung Neutralmolekeln gebildet werden, deren Zerfall dann den weiteren Reaktionsverlauf bestimmt. Photochemisch wird vorwiegend in kondensierter Phase gearbeitet, so dass die Solvation der Moleküle noch zu berücksichtigen ist. Trotzdem können—mit gewissen Einschränkungen—dieselben Kriterien, d.h. Energiebetrachtungen, sterische Effekte, Stabilität von Startmaterial und Molekülfragmenten zur Erklärung massenspektrometrischer wie photochemischer Fragmentierungen angewandt werden. Massenspektren können daher zu einem Test molekularer photochemischer Primär-

prozesse eingesetzt werden, während andererseits photochemische Zerfallsmuster eine analoge Fragmentierung bei Massenspektren erwarten lassen.

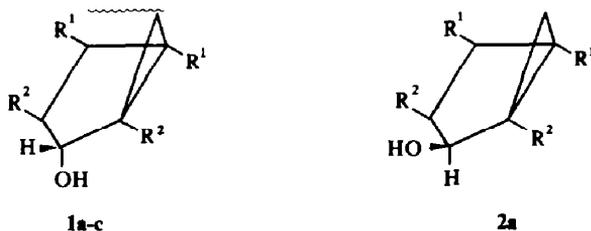
Inwieweit diese Vorstellungen auch auf bicyclische Cyclopropan-Derivate übertragbar sind, soll in dieser Arbeit genauer untersucht werden, und zwar wurden die Massenspektren der Reihe:



eingehend studiert.

Massenspektren der Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4)

Konfigurationszuordnung. Die tetrasubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) (**1a-d**, **2a**)^{1, 11, 12} können in zwei stereoisomeren Formen auftreten, nämlich einmal in der *exo*-Konfiguration **1** und in der *endo*-Konfiguration **2**.



	a	b	c	d	
R ¹ :	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Py	C ₆ H ₅	Py = 2-Pyridyl-
R ² :	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ OCOCH ₃ (statt: OH)	

Die Trennung dieser beiden Stereoisomeren gelang bis jetzt nur bei **1a** und **2a**.¹ Die Massenspektren der beiden Formen **1** und **2** unterscheiden sich wesentlich und erlauben daher eine Konfigurationszuordnung, wie bei der Diskussion der H₂O-Abspaltung noch näher gezeigt wird.

Fragmentierung. Die Molekülonen der Bicyclohexenole **1a-c** und **2a** zeigen als Primärschritte die Eliminierung von C₂H₅ bzw. C₆H₅, HCO und H₂O. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks sind stark abhängig von den sterischen Verhältnissen und der Temperatur der Ionenquelle (s. Tabelle 1).

(*M*-29) bzw. (*M*-77). Hoचाufgelöste Spektren zeigen, dass die Peaks (*M*-29) bei **1a** und **2a** Dubletts sind. Die beiden Peaks (*M*-HCO) und (*M*-C₂H₅) sind von ungefähr gleicher Intensität. Wie der Vergleich mit dem Peak (*M*-77) bei **1b** zeigt, ist die Eliminierung des Substituenten R² nur dann begünstigt, wenn das abgespaltene Radikal eine "gute" Abgangsgruppe ist, d.h. wenn das Radikal relativ stabil ist. Bei **1b** entspricht der Peak (*M*-29) ausschliesslich der HCO-Abspaltung. Diese Spaltreaktion ist in den drei Verbindungen **1a**, **1b** und **2a** etwa gleich günstig. Der Mechanismus kann folgendermassen formuliert werden (1):

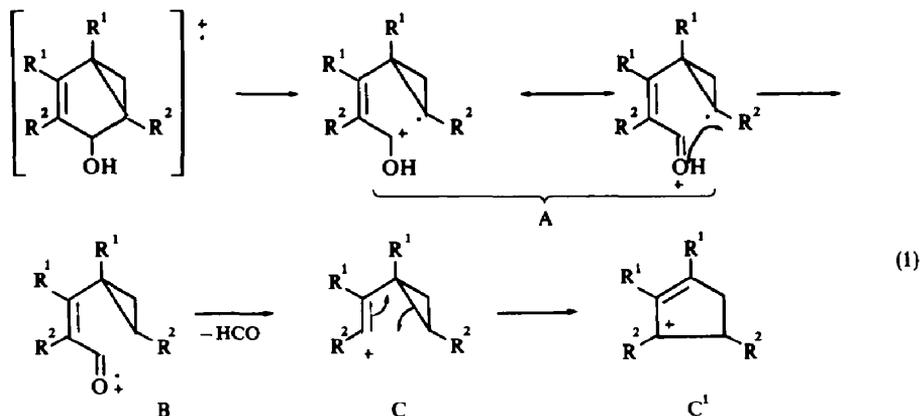


TABELLE 1. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER MASSENSPEKTREN 1a, 1b UND 2a

Verbindung*	T (°C)	M	M-18	M-29	M-77
1a	65	3·74	3·85	14·13	
	150	3·32	4·70	14·91	
	250	2·07	2·41	13·31	
1b	70	3·39	5·63	4·20	0·62
	160	3·76	7·81	4·58	0·53
	240	3·02	6·43	4·09	0·36
2a	90	2·40	9·90	10·81	
	150	1·86	10·20	10·72	
	250	1·48	4·95	11·18	

* Die Intensitäten sind in % Σ_{29} angegeben und stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen dar.

Die H-Wanderung A \rightarrow B konnte durch Deuterierungsversuche eindeutig nachgewiesen werden. Bei 1b führt der Austausch des OH-Protons mit D₂O in situ zu folgenden Verschiebungen im Spektrum:

400 \rightarrow 401, d.h. ein aktives H enthalten

382 \rightarrow 382, d.h. es wird HDO abgespalten

371 \rightarrow 372, d.h. HCO wird eliminiert, deshalb muss zuvor eine D-Wanderung von OD nach CD stattgefunden haben.

Die Formulierung des Endprodukts als C' ist zwar nicht bewiesen, erklärt aber die Bevorzugung dieser Fragmentierung sehr gut. Sowohl die Eliminierung von R² wie auch die von HCO weist—wenn überhaupt—nur einen schwachen Temperatureffekt auf (s. Tabelle 1).

(M-18). Die interessanteste Fragmentierung der Bicyclohexenole ist die Wasserabspaltung. Wie man der Tabelle 1 entnimmt, wird diese Reaktion durch mittlere Temperaturen und durch die *endo*-Konfiguration begünstigt. Der starke Intensitätsabfall beim Übergang zu 250° Quellentemperatur ist vermutlich dadurch verursacht, dass die grössere thermische Energie der Moleküle eine Reihe weiterer Fragmentierungen ermöglicht. Dadurch entfällt auf die spezifischen Reaktionen ein kleinerer Anteil der Gesamtionisation. Deshalb weisen *alle* in Tabelle 1 angeführten Fragmente bei 250° eine geringe Intensität auf.* Der schwache, aber eindeutig vorhandene Inten-

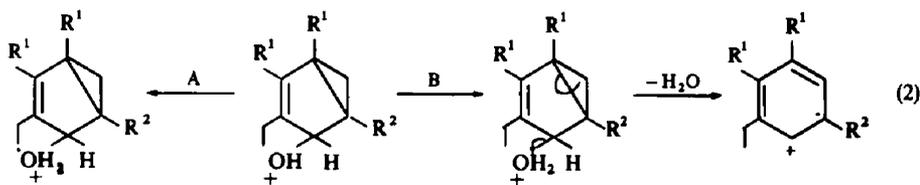
* Der Peak M-29 bei 2a bildet eine Ausnahme, die uns nicht erklärlich ist.

sitätsanstieg beim Übergang von 80° auf 150° ist nicht ohne weiteres deutbar. Es hat fast den Anschein, als ob eine gewisse thermische Energie nötig wäre. Die beobachteten Temperatureffekte sind *nicht* durch eine *thermische Zersetzung* der Proben bedingt, denn die niedrige *Proben*temperatur und das Langzeitverhalten der Spektren schliessen eine Thermolyse aus (Einzelheiten s. Versuchsteil).

Das *ungewöhnlich grosse Verhältnis* (M-18) endo-(2a):(M-18) exo-(1a) erlaubt auch ohne Deuterierungsversuche den Schluss, dass das abgespaltene H vorwiegend oder ausschliesslich aus dem Cyclopropanring stammt. Dieses Ergebnis entspricht früheren Befunden, wonach bei alicyclischen Alkoholen die Wasserabspaltung bevorzugt als 1,3-Eliminierung erfolgt.^{13-15a} Die von Biemann und Seibl^{15b} gefundene Korrelation, wonach das sterisch stärker gehinderte Isomere den schwächeren Molekülpeak und—bei Alkoholen—den stärkeren (M-18)-Peak zeigt, bestätigt bei 1a und 2a die aufgrund des NMR-Spektrums getroffene Zuordnung.^{1, 16, 17}

Wie die Untersuchungen von Brion und Hall zeigen, gilt diese Regel nur in konformative starren Systemen.¹⁸ Da diese Bedingung bei 1a und 2a sicher erfüllt ist, erfolgt also die Zuordnung der Stereoisomeren auch massenspektrometrisch eindeutig.

Die unterschiedliche Intensität des (M-18)-Peaks bei 1a und 2a erlaubt in gewissem Umfang Rückschlüsse auf den Fragmentierungsmechanismus. In Gl. (2) sind die beiden möglichen Reaktionswege angegeben.

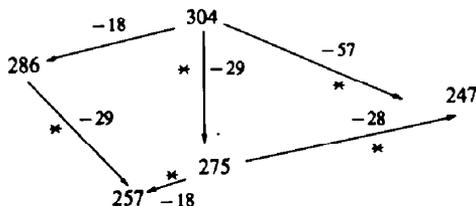


Weg B ist eine 1,3-Eliminierung; Weg A ist eine 1,4-Eliminierung, wie sie bei offenkettigen Alkoholen praktisch ausschliesslich beobachtet wird.^{19, 20} Nach A müssten 1a und 2a gleiche Intensitäten für den (M-18)-Peak zeigen. Die beobachteten starken Unterschiede beweisen also, dass Weg B—zumindest überwiegend—beschritten wird. Zwei Gründe lassen sich für die Bevorzugung der 1,3-Eliminierung angeben. Einmal ist in 1a der H-Übergang erleichtert, weil durch die starre Konformation des Bicyclus das H-Atom sich *stets* in der Nähe der OH-Gruppe befindet, während die Äthylgruppen frei beweglich sind. Zum anderen ist die Bildung eines energetisch günstigen Kations nach Weg B sehr viel leichter möglich (s. Gl. 2), während über A nur eine Folge komplizierter Umlagerungen zum selben Ergebnis führen würde. Zwei weitere Effekte sollten sich in etwa aufheben: Ein statistischer Faktor 3 (6H in den Äthylgruppen und 2H im Cyclopropanring sind für die Reaktion verfügbar) zugunsten von A wird dadurch aufgehoben, dass die Übertragung eines sekundären H leichter erfolgt. Insgesamt also stützt das vorliegende Ergebnis die Vorstellung, dass die H-Übertragung als Primärschritt ausschlaggebend ist und dass dieser Schritt vor allem durch sterische Faktoren beeinflusst wird. Damit ist dieser Befund im Einklang mit einer ganzen Reihe anderer Beobachtungen (Zusammenfassung bei Benz⁴).

Die Acetoxyverbindung 1d zeigt in Analogie zu den Alkoholen 1a-1c die Abspaltung von H₃CCOOH. Die Eliminierung der Essigsäure muss in diesem Falle nach demsel-

ben Mechanismus wie die Wasserabspaltung erfolgen, weil das für die McLafferty-Umlagerung erforderliche γ -H fehlt (vergl. Gl. 2).

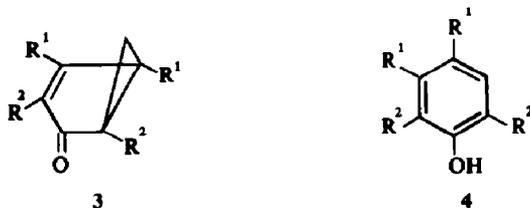
Für die meisten oben erwähnten Fragmentierungen wurden metastabile Peaks beobachtet. Eine genauere Untersuchung, die für **2a** durchgeführt wurde, erbrachte zwei interessante Ergebnisse. Die Wasserabspaltung zeigt keinen metastabilen Peak, d.h. diese Reaktion muss merklich schneller ablaufen als alle anderen Fragmentierungen. Zweitens zeigt das Zerfallsschema für **2a** (die durch einen metastabilen Peak gestützten Fragmentierungen sind mit * bezeichnet), dass eine unkritische Anwen-



dung zu falschen Schlüssen führt. Die Zerfallsfolge $304 \xrightarrow{-29} 275 \xrightarrow{-18} 257$ führt scheinbar zu dem Schluss, dass der Peak m/e 275 durch Abspaltung von C_2H_5 entsteht. Hingegen zeigt die Hochauflösung, dass etwa nur die Hälfte des Peaks m/e 275 diesem Fragment entspricht. Der vorliegende Fall ist eine Illustration für die theoretisch lange bekannte, aber meist missachtete Tatsache, dass ein metastabiler Peak nur *einen* von vielen möglichen Entstehungswegen eines Ions beweist.

Massenspektren der Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one-(4)

Die tetrasubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one-(4) **3a-c** sind isomer mit den entsprechenden tetrasubstituierten Phenolen **4a-c**.



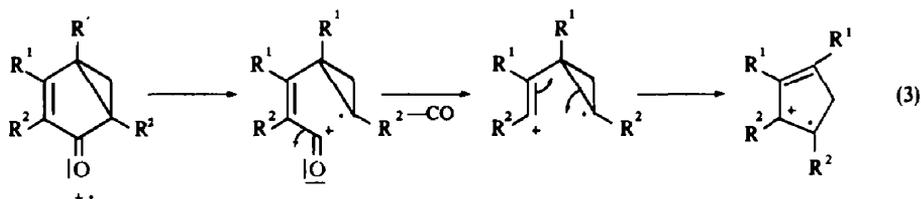
R^1 u. R^2 s. S. 2

Um eine thermische Umlagerung zu den Phenolen im Massenspektrometer ausschließen zu können, wurden die Spektren beider Verbindungstypen aufgenommen. Wie in Tabelle 2 angegeben, weisen die Spektren von **3a** und **4a** beträchtliche Unterschiede auf. Dadurch ist nachgewiesen, dass die Molekülionen der Ketone **3** nicht umlagern in die Molekülionen der Phenole **4**. In einem Vorversuch war ausserdem durch Behandlung mit D_2O bewiesen worden, dass eine der Ionisierung vorgelagerte thermische Isomerisierung ausgeschlossen ist. Zusätzlicher Einlass von D_2O zu **3a** im Massenspektrometer ergab auch nach 20 Minuten keinerlei Austausch,

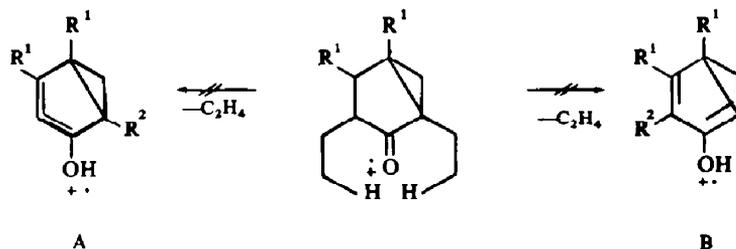
TABELLE 2. TEILSPEKTREN VON 3a UND 4a ANGEGEBEN IN % Σ_{29}

m/e:	302	287	274	273	260	259	258	257
3a	12.21	0.78	2.42	2.48	0.80	1.91	0.24	0.08
4a	19.45	3.65	0.65	1.99	1.05	2.94	2.11	1.76

den Phenole praktisch augenblicklich zeigen. Die Primärspaltstücke der Ketone 3a–c ergeben die Peaks (M-28) und (M-29). Durch Hochauflösung ist sichergestellt, dass der Peak (M-28) ausschliesslich durch CO-Eliminierung entsteht. Diese Reaktion ist analog zur HCO-Abspaltung bei den Alkoholen 1 und 2. Sie lässt sich folgendermassen formulieren (3):



Auch bei 3a fehlt ein Peak (M-C₂H₄), der durch eine McLafferty-Umlagerung entstehen könnte. Das Ausbleiben dieser an sich häufig auftretenden Fragmentierung ist gut verständlich, weil diese Umlagerung bei 3a entweder zu einem Fünfringallen (A) oder einer Doppelbindung am Brückenkopf (B) führen müsste. Beides sind Strukturen, die wegen extremer Ringspannung existenzunfähig sind.



Die Abspaltung von C₂H₅ bei 3a (durch Hochauflösung gesichert) ist von überraschender Intensität. Anscheinend ist die induktive oder hyperkonjugative Stabilisierung der Ladung am Brückenkopf durch die benachbarten C-Atome stärker als die Destabilisierung durch die benachbarte Carbonylgruppe.

Um eine Beziehung photochemischer zu den massenspektrometrischen Fragmentierungen herauszuarbeiten, ist es wünschenswert, bei möglichst niedrigen Elektronenenergien zu ionisieren. Nur dann sind die Anregungsenergien im Massenspektrometer und bei der Photolyse vergleichbar. Daher wurden die Verbindungen 1a, b, 2a, 3a und 4a bei 70 und 13 eV (nominell) aufgenommen (s. Tabelle 3).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

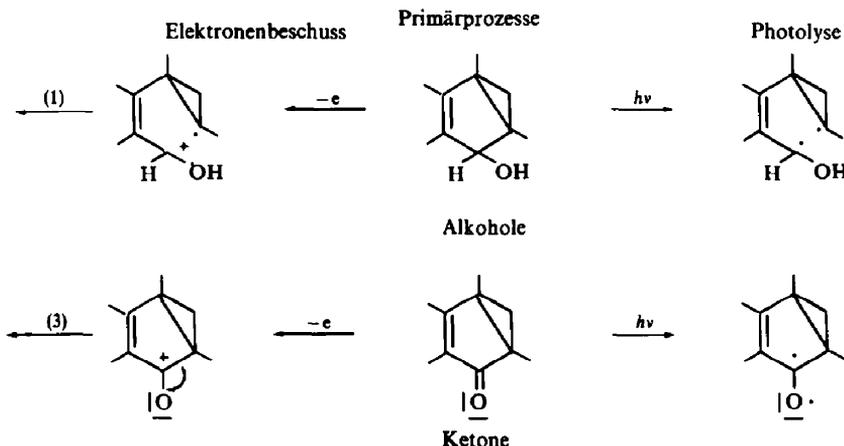
Bei niedriger Stossenergie der Elektronen* nimmt nach Tabelle 3 die Abspaltung

* 13 eV entsprechen ca. 304 kcal/Mol vergleichbar mit ca. 105 kcal/Mol bei 280 m μ .

TABELLE 3. VERGLEICH DER RELATIVEN INTENSITÄTEN DER MASSENSPEKTREN I
ELEKTRONENENERGIE BEZOGEN AUF DEN BASIS-PEAK

Verbindung	Temp.d.Ionen- quelle (°C)	Elektronen- energie (eV)	M	M-18	M-29
1a	250	13	32	82	100
		70	15.5	18.4	100
	70	13	90	46	100
		70	27	27	100
1b	240	13	70.5	100	65
		70	45	100	67
2a	250	13	29	76	100
		70	13.7	41.4	100
	105	13	38	100	82
		90	70	19.3	100
			M	M-28	M-29
3a	180	13	100	4.8	0.1
		70	100	19.8	20.3
4a	190	13	100	—	—
		70	100	3.3	10.2

von C_2H_5 bei **1a** und **2a** ab, während die Eliminierungen von HCO und H_2O etwa dasselbe Verhältnis behalten. Dies beweist das praktisch unveränderte Verhältnis von M-18/M-29 bei **1b** (bei dem keine C_2H_5 -Abspaltung möglich ist) bei 70 bzw. 13 eV, was bedeutet, dass die Fragmentierung bei geringer Elektronenenergie selektiver und mit der Photoreaktion vergleichbar wird.



Die Primärprozesse (1) und (2) (s. S. 3 und S. 4) bei Elektronenbeschuss von **1a-c** und **2a** sind praktisch identisch mit den zur Erklärung der Photolyse vorgeschlagenen Zerfallsmechanismen.^{1, 11} Auch die Eliminierung von CH_3COOH bei **1d** analog Gl. (2) ist verwandt mit dem photochemischen Primärprozess,^{1, 11} der dann zur Bildung von 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol führt. Der Prozess (3) ist jedoch verschieden vom Endergebnis der Photolyse der Ketone **3a-c**.^{12, 21} Während Elektronenbeschuss von 3 Radikationen ergibt, die nach (3) unter $C=O$ -Eliminierung zerfallen, liefert

die nichtionisierende Strahlung ausschliesslich Phenole als Endprodukte, die durch Photoumlagerung entstehen. Unterschiede zwischen photochemischem und massenspektrometrischem Zerfallsweg von bicyclischen gesättigten Ketonen wurde auch von andern Autoren²² bei Bicyclo[3.1.0]hexanon beobachtet.

Obwohl, wie schon weiter oben betont wurde, ein direkter Vergleich der Fragmentierungswege des Molekularions und des angeregten Elektronenzustandes desselben Moleküls exakt nur bei Gasphasen-Photolysen möglich ist (genaugenommen müsste bei so niedrigen Drucken gearbeitet werden, dass nur unimolekulare Reaktionen möglich sind), lässt sich doch eine gewisse Korrelation dieser beiden Prozesse bei den Verbindungen 1–3 feststellen.* Bei Ionisierung mit geringer Elektronenenergie wird die dem Molekülion nach der Ionisierung verbleibende Überschussenergie gering, so dass die Fragmentierungsreaktionen selektiver werden und daher der Einfluss funktioneller Gruppen deutlicher wird.

Die photochemische und die Niedervolt-Anregung führen bei den Alkoholen 1 und 2 zu praktisch analogen Primärfragmenten, deren weiterer Zerfall verwandt ist. Die Ketone 3 dürften ebenfalls analoge Primäranregungen aufweisen, jedoch der weitere Zerfall des Molekülions bzw. des angeregten Ketons 3 ergibt verschiedene Produkte (vgl.⁸) Das elektronisch angeregte 3 geht dann unter Umlagerung in das photochemisch stabile Phenol über. Das aus 3 gebildete Molekülion eliminiert C=O und geht in ein C-5-Radikalion über. Eine derartige photochemische Fragmentierung ist bis jetzt bei Bicyclo[3.1.0]hexanon noch nicht beobachtet worden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Korrelation von Massenspektrometrie und Photochemie ihre Berechtigung hat, dass jedoch keine einfache Parallelität besteht. Solange keine Versuche vorliegen, bei denen die photochemischen Prozesse unter streng unimolekularen Bedingungen erfolgen, wie sie im Massenspektrometer zwangsläufig herrschen, wird sich kaum entscheiden lassen, ob die Unterschiede prinzipieller Natur sind oder durch Sekundärprozesse wie Energieübertragungen und Reaktionen mit nicht angeregten Molekülen verursacht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH4 der Firma Variant-MAT aufgenommen. Die hochaufgelösten Spektren wurden im Applikationslabor der Firma Bell und Howell in Friedberg mit einem Massenspektrometer CEC 21-110 B aufgenommen, wofür auch an dieser Stelle Herrn Dr. M. Senn herzlich gedankt sei.

Die Verwendung der Ionenquelle E4B mit der zugehörigen Vakuumschleuse erlaubt eine getrennte Einstellung und Registrierung der Proben- und Quellentemperatur.²³ Die in dieser quellen Arbeit beschriebenen Temperatureffekte wurden bei *gleicher Probenentemperatur* mit unterschiedlichen Ionen temperaturen erzielt. Ob die relativ geringe Anzahl Wandstösse, welche die verdampften Moleküle vor der Ionisation erleiden, zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts ausreichen, ist unbekannt. Die effektive Probenentemperatur im Augenblick der Ionisierung kann also unter den angegebenen Quellentemperaturen liegen. Sofern nicht besonders vermerkt, betrug die Stossenergie 70 eV und die Ionenquellentemperatur 250°. In allen Fällen waren die Spektren über längere Zeit (30 Minuten und mehr) konstant, so dass thermische Zersetzung ausgeschlossen ist. Der Austausch mit D₂O in situ wurde folgendermassen bewerkstelligt: Nach Erreichen eines ausreichenden Probendampfdrucks und Aufnahme eines Spektrums wurde aus dem Gasvorratsbehälter zusätzlich D₂O in die Ionenquelle eingelassen. Das Austauschgleichgewicht stellte sich sehr rasch ein (in weniger als einer Minute) und lag bei etwa 50% Deuterierung. Infolgedessen sind die

* Vergleicht man die Intensitäten der M⁺-Peaks der Verbindungen 1–4, so kann man folgende Stabilitätsabstufung der Ionen feststellen: 2a < 1a < 3 < 4.

Photochemisch sind die Phenole 4 inert, während die Ketone 3 leicht umlagern und die Alkohole 1 und 2 relativ schwer fragmentiert werden.

Angaben über die ausgetauschten H-Atome nur halb quantitativ. Die Darstellung der einzelnen Verbindungen wurde in l.c.^{1, 11, 12, 17} eingehend beschrieben. Alle untersuchten Verbindungen waren analysen- und DC-rein.

Danksagung—W. B. dankt der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit und H. D. Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

LITERATUR

- ¹ 6. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe: H. Dürr, *Chem. Ber.* im Druck.
- ² Neue Anschrift: Hoffmann-LaRoche Inc., Nutley, N.J., USA.
- ³ ^a A. J. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 1067 (1954);
- ³ ^b T. W. Martin und N. J. Pitts, *J. Am. chem. Soc.* **77**, 5465 (1955).
- ⁴ W. Benz, *Massenspektrometrie org. Verbind.* Akadem. Verlagsges., Frankfurt, im Druck.
- ⁵ F. W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra*. Benjamin, New York, N.Y. (1966).
- ⁶ P. P. Manning, *J. Am. chem. Soc.* **79**, 5151 (1957).
- ⁷ F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.* **31**, 82 (1959).
- ⁸ ^a N. J. Turro, D. D. Weiss, W. F. Haddon und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3370 (1967);
- ⁸ ^b N. J. Turro, D. C. Neckers, P. A. Leermakers, D. Seldner und P. D'Angelo, *Ibid.* **87**, 4097 (1965).
- ⁹ H. Prinzbach *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 4265 (1966).
- ¹⁰ ^a M. M. Bursey, L. R. Dusold und A. Pawda, *Ibid.* 2649 (1967);
- ¹⁰ ^b M. M. Bursey, *Ibid.* 981 (1968).
- ¹¹ H. Dürr, *Ibid.* 5829 (1966).
- ¹² H. Dürr, *Liebigs Ann.* **711**, 115 (1968).
- ¹³ C. G. McDonald, J. S. Shannon und G. Sugowdz, *Tetrahedron Letters*, 807 (1963).
- ¹⁴ H. Budzikiewicz, Z. Pelah und C. Djerassi, *Monatsh.* **95**, 158 (1964).
- ¹⁵ ^a J. Karliner, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **31**, 710 (1966).
- ¹⁵ ^b K. Bicmann und J. Seibl, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3149 (1959).
- ¹⁶ H. Dürr, *IIT-Letters* **107**, 58 (1967).
- ¹⁷ H. Dürr, *Liebigs Ann.* **703**, 109 (1967).
- ¹⁸ C. E. Brion und L. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3661 (1966).
- ¹⁹ W. Benz und K. Biemann, *Ibid.* **86**, 2375 (1964).
- ²⁰ S. Meyerson und L. C. Leitch, *Ibid.* **86**, 2555 (1964).
- ²¹ H. E. Zimmerman, R. Keese, J. Nasielski und J. S. Swenton, *Ibid.* **88**, 4895 (1966), s. dort weitere Literatur.
- ²² A. L. Burlingame *et al.*, *Ibid.* **89**, 3346 (1967).
- ²³ C. Brunnée, *Z. anal. Chem.* **217**, 333 (1966).