

## MECHANISMUS DER ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTEN H<sub>2</sub>O-ELIMINIERUNG AUS 2-(HYDROXYMETHYL)-CYCLOHEXANOL-(1)

S. GAUNITZ, H. SCHWARZ\* und F. BOHLMANN

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

(Received in Germany 19 June 1974; Received in the UK for publication 7 October 1974)

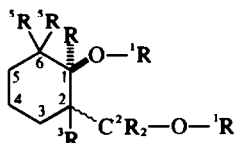
**Zusammenfassung**—An der elektronenstossinduzierten H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus 2-(Hydroxymethyl)-cyclohexanol-(1) nehmen, wie aus der Untersuchung <sup>2</sup>H-markierter Derivate hervorgeht, bevorzugt die H-Atome der beiden Hydroxylgruppen teil. Daneben werden in untergeordneter Weise auch Wasserstoffe der (C<sub>1</sub>)- bzw. (C<sub>2</sub>)-Position eliminiert. Mit Hilfe eines <sup>18</sup>O-markierten Diols wird belegt, dass der Sauerstoff der primären OH-Gruppe leichter abgespalten wird als der der sekundären Alkohol-funktion. Die Stereochemie der Verbindungen spielt bei dem Mechanismus der H<sub>2</sub>O-Eliminierung keine Rolle.

**Abstract**—By investigation of <sup>2</sup>H-labelled compounds it can be established that the hydrogens of the alcohol-functions participate mainly in the electron impact induced H<sub>2</sub>O-elimination from 2-(Hydroxymethyl)-cyclohexanol-(1). The hydrogens of the (C<sub>1</sub>)- as well as the (C<sub>2</sub>)-positions play only a small part in the fragmentation. By means of an <sup>18</sup>O-labelled diol it can be shown that the oxygen of the primary hydroxyl-function is eliminated preferentially. The stereochemistry of the compounds does not influence the mechanism of the H<sub>2</sub>O-elimination.

In jüngster Zeit werden in steigendem Umfang elektronenstossinduzierte Fragmentierungen studiert, bei denen durch intramolekulare Wechselwirkungen Reaktionen ablaufen, die bei den entsprechenden monofunktionellen Verbindungen abwesend sind.<sup>1</sup> Sowohl aus strukturanalytischen als auch aus mechanistischen Gründen wird häufig die Wasser-Eliminierung untersucht, wobei folgende Fragestellungen behandelt werden: (1) Besteht eine Möglichkeit zur Lokalisierung funktioneller Gruppen mit Hilfe der Massenspektrometrie?<sup>2</sup> (2) Erlauben die Massenspektren Rückschlüsse auf die relativen Konfigurationen bei komplexen Naturstoffen?<sup>3</sup> (3) Verläuft die H<sub>2</sub>O-Abspaltung nach den Mechanismen einer 1, n-Eliminierung (n = 2, 3, 4, 5)?<sup>4</sup> (4) Können durch bifunktionelle Wechselwirkungen die unter Punkt 3 diskutierten Mechanismen unterdrückt und andere selektive Eliminierungen induziert werden?<sup>5,6</sup>

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die elektronenstossinduzierte H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus funktionalisierten Diterpenen<sup>3f</sup> und in Anbetracht der Tatsache, dass mechanistische Untersuchungen an cyclischen Diolen mit primären und sekundären OH-Gruppen unbekannt sind, haben wir <sup>2</sup>H-markierte 2-(Hydroxymethyl)-cyclohexanol-(1)-Verbindungen synthetisiert.<sup>7</sup> Diese Modellverbindung erschien uns deshalb interessant, weil bei ihr die H<sub>2</sub>O-Abspaltung potentiell unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken eingeleitet werden kann oder aber die bei Cyclohexanol<sup>4a,b</sup> bzw. bei Cyclohexandiolen<sup>8</sup> bewiesenen 1,3- bzw. 1,4-Eliminierungen ablaufen können. Darüber hinaus kann bei dieser Verbindung studiert

werden, ob die *tert.* Wasserstoffe an C<sub>1</sub> bzw. C<sub>2</sub> besonders leicht abgespalten werden, wie es von Enzell *et al.*<sup>3c</sup> im Zusammenhang mit der Untersuchung polycyclischer Diole postuliert wurde.



	<sup>1</sup> R	<sup>2</sup> R	<sup>3</sup> R	<sup>4</sup> R	<sup>5</sup> R
1a,1b:	H	H	H	H	H
2a,2b:	D	H	H	H	H
3a,3b:	H	D	H	H	H
4a,4b:	H	H	D	H	D
5a,5b:	H	H	H	D	H
6a,6b:	H	D	H	D	H

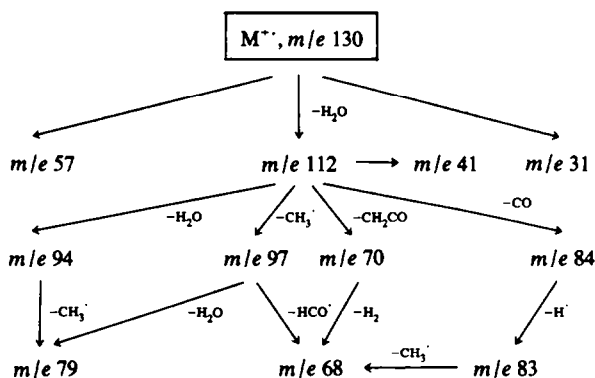
a = *cis*, b = *trans* (bezogen auf die relative Konfiguration von -OH und -CH<sub>2</sub>OH).

Aus den Daten in Tabelle 1 geht hervor, dass die diastereomeren Diole 1a und 1b fast identische Massenspektren besitzen. Auch die Bildung der intensivsten Ionen erfolgt über gleiche Reaktionswege (Schema 1).

Zur Klärung der Frage, welche Wasserstoffe an der primären H<sub>2</sub>O-Abspaltung beteiligt sind, haben wir in Tabelle 2 die Signalintensitäten der Ionengruppe *m/e* 112 bis *m/e* 115 der <sup>2</sup>H-markierten Diole zusammengestellt.

Aus den experimentellen Daten in Tabelle 2 und den statistischen in Tabelle 3 folgt zwingend, dass die beim

\*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



SCHEMA 1.\*

Tabelle 1.\* Massenspektren der Verbindungen 1a und 1b

<i>m/e</i>	1a	1b
130 $M^{++}$	<1	<1
112	27	27
97	10	14
94	54	51
84	16	20
83	15	19
81	19	21
79	42	42
71	9	10
70	27	28
69	16	18
68	100	100
67	29	31
66	6	7
58	8	12
57	42	48
56	22	24
55	34	42
54	15	16
53	12	14
45	12	7
44	12	13
43	29	28
42	16	17
41	54	62
40	5	6
39	22	26
32	16	14
31	46	41
29	27	27
27	26	29

\*Die Signalintensitäten sind auf den Basis-Peak (=100%) bezogen. Es sind nur Signale mit einer Intensität  $\geq 5\%$  angegeben.

Tabelle 2.\* Signalintensitäten der ( $M$ -Wasser)<sup>+</sup>-Ionen

<i>m/e</i>	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b
115	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	81	77
114	—	—	—	—	92	92	—	—	—	—	16	20
113	—	—	20	21	8	8	—	—	89	88	3	4
112	100	100	80	79	—	—	—	—	11	12	—	—

\*Die Normierung erfolgte in der Weise, dass die Summen der korrigierten Signalintensitäten von *m/e* 112 bis *m/e* 115 = 100% gesetzt wurden. Auf eine explizite Rechnung zur Korrektur der partiell markierten Verbindungen wird hier verzichtet.<sup>7,9</sup>

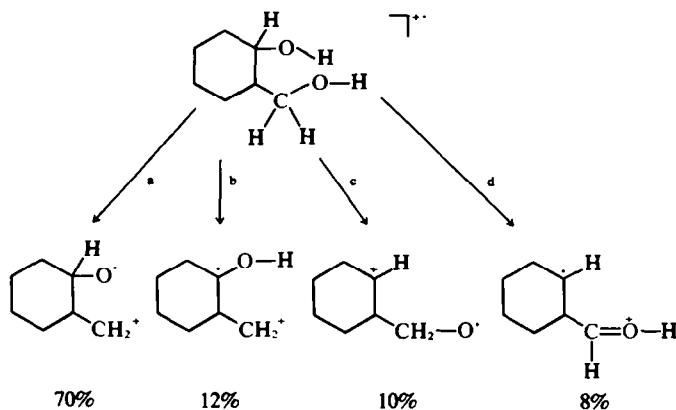
Cyclohexanol und bei den isomeren Cyclohexandiolen nachgewiesenen Mechanismen unter Beteiligung der *sek.* OH-Gruppe und eines Wasserstoffs von  $C_4$  überhaupt nicht stattfinden. Auch die von Robbiani und Seibl<sup>4c</sup> bei den epimeren Borneolen beobachtete 1,2-Eliminierung findet hier nicht statt. Die Hauptreaktion verläuft vielmehr unter Beteiligung der *beiden* Wasserstoffe der Hydroxylfunktion ( $\geq 80\%$ ). Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als alle bisher bekannten  $H_2O$ -Eliminierungen aus cyclischen Diolen nur dann unter Verlust der beiden Hydroxylwasserstoffe ablaufen, wenn *planare* Systeme vorliegen (z. B. *o*-Hydroxybenzylalkohol,<sup>5a</sup> Pyridoxal<sup>5c,d</sup> und vicinale Hydroxymethylnaphthole<sup>10</sup>). Die Tatsache, dass an der primären  $H_2O$ -Abspaltung aus *m*-Hydroxybenzylalkohol<sup>11</sup> ebenfalls die Hydroxylwasserstoffe teilnehmen, stellt einen Sonderfall dar, da in diesem System der H-Transfer von der Phenolgruppe zur benzylicischen OH-Funktion durch eine spezifische Wechselwirkung mit dem Aromaten erfolgt. Im vorliegenden Fall scheint aber—unabhängig von der Stereochemie des Diols—im Übergangszustand eine durch Wasserstoffbrücken begünstigte Struktur vorzuliegen, die eine rasche  $H_2O$ -Eliminierung erlaubt. Daneben finden untergeordnet Prozesse statt, an denen Wasserstoffe aus den ( $C_1$ )- bzw. ( $C_7$ )-Positionen teilnehmen ( $\leq 20\%$ ; Schema 2, Reaktionswege *b* und *d*). Auffallend ist auch, dass die relativen Konfigurationen ohne Einfluss auf die Markierungsverteilung bleiben, was ebenfalls auf das Vorliegen einer dominierenden Reaktion und gemeinsame Übergangszustände hinweist.

\*Die Zerfallswege sind entweder durch Übergangssignale in den Normalspektren oder aber durch Defokussierungsaufnahmen belegt. Die Elementarzusammensetzung des Basis-Peaks *m/e* 68 wurde durch Massenfnebestimmung ermittelt ( $C_5H_8^+$ ; Gef. 68-0634, Ber. 68-0626).

Tabelle 3. Vergleich der experimentellen Signalintensitäten für die Wasser-Eliminierung aus den *cis*-Diolen mit statistischen Modellberechnungen

	2		3		4		5		6	
	M-H <sub>2</sub> O	M-D <sub>2</sub> O	M-H <sub>2</sub> O	M-HDO	M-H <sub>2</sub> O	M-D <sub>2</sub> O	M-H <sub>2</sub> O	M-HDO	M-H <sub>2</sub> O	M-HDO
A	0	80	92	8	0	0	89	11	0	16
B	73	26	73	26	36	4	86	14	0	36
C	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0
D	0	100	0	0	100	0	100	0	0	0
E	0	100	0	0	100	0	100	0	0	0
F	0	100	67	33	0	0	100	0	0	33
G	0	100	0	0	0	0	67	33	0	33
H	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0
I	0	100	0	0	50	0	100	0	0	0

A: Experimentelle Daten; B: Statische Gleichwertigkeit aller H/D; C: OH-OH-Wechselwirkung; D: 1,2-Eliminierung mit *sek.* OH-Gruppe; E: 1,2-Eliminierung mit *prim.* OH-Gruppe; F: 1,3-Eliminierung mit *sek.* OH-Gruppe; G: 1,3-Eliminierung mit *prim.* OH-Gruppe; H: 1,4-Eliminierung mit *sek.* OH-Gruppe; I: 1,4-Eliminierung mit *prim.* OH-Gruppe.



SCHEMA 2.\*

Zur Klärung der Frage, ob der Sauerstoff der primären oder der sekundären OH-Funktion als Neutralteil abgespalten wird, haben wir die  $^{18}\text{O}$ -markierte Verbindung 7a synthetisiert. Aus der Signalverteilung der Ionengruppe  $m/e$  112 bis  $m/e$  114 folgt, dass die primäre Hydroxylfunktion zu  $ca$   $82 \pm 2\%$  an der Wasser-Eliminierung beteiligt ist. Eine Zusammenfassung dieses Ergebnisses mit den Resultaten der  $^2\text{H}$ -markierten Derivate enthält Schema 2.

Während mit Hilfe der Verbindungen 1 bis 7 eine klare Aussage möglich ist, welche Molekülteile das Neutralteil bei der primären  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung bilden, gilt dies nur noch bedingt für den Prozess  $(M-\text{H}_2\text{O})^+ \rightarrow (M-2\text{H}_2\text{O})^+$ . Die Daten in Tabelle 4 belegen, dass auch hier die Wasserstoffe von  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$  (4a, 4b) praktisch quantitativ im Folge-Ion erhalten bleiben. Die Positionen  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_7$  liefern für die *sek.*  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierung einen Beitrag  $\leq 5\%$ , während die im  $(M-\text{Wasser})^+$ -Ion enthaltenen "ursprünglichen" Hydroxylwasserstoffe (20%) bis auf 5 bzw. 7% verloren gehen. Der Hauptanteil der Wasserstoffe für den zweiten  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierungsprozess muss aber von den Positionen  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  oder  $\text{C}_5$  geliefert werden. Eine Differenzierung ist mit den vorliegenden Daten unmöglich.

Tabelle 4.\* Signalintensitäten der Ionengruppe  $m/e$  94 bis  $m/e$  97 ( $M-2 \times \text{Wasser}$ )<sup>+</sup>

$m/e$	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b
97	—	—	—	—	—	—	98	99	—	—	77	74
96	—	—	—	—	89	87	2	1	—	—	21	22
95	—	—	5	7	9	10	—	—	86	85	2	3
94	100	100	95	93	2	3	—	—	14	15	—	1

\* siehe Fussnote zur Tabelle 2.

\*Die Ionenstrukturen in Schema 2 sollen ausschliesslich angeben, aus welchen Positionen die Bausteine des Neutralteiles stammen. Alternativstrukturen werden in keiner Weise ausgeschlossen.

\*Ein grosser Überschuss an Boranat reduziert 8 direkt zum Diol.<sup>13</sup>

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass nicht nur planare Dirole unter bevorzugter Wechselwirkung der OH-Funktionen zur elektronenstossinduzierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung befähigt sind, sondern auch in cyclischen, nichtebenen Molekülen bei einer bestimmten Anordnung der Substituenten Nachbargruppeneffekte möglich sind. Die Tatsache, dass sowohl bei der *prim.* als auch der *sek.*  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierung der Wasserstoff am *tert.* Kohlenstoff  $\text{C}_1$  nur untergeordnet und der vom *tert.*  $\text{C}_2$ -Zentrum überhaupt nicht eliminiert wird, könnte für die Strukturaufklärung polyfunktioneller Naturstoffe von Bedeutung sein.<sup>3,4a</sup>

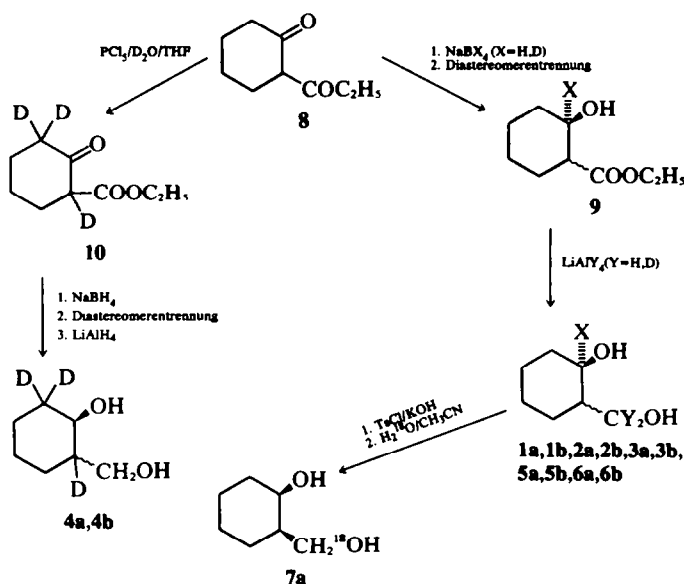
#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH 7 der VARIAN MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300  $\mu\text{A}$ , Temperatur der Ionenquelle 180–200°C, Direkteinlass (Verdampfungstemperatur 25–40°C). Die Defokussierungsaufnahmen nach Jennings<sup>12</sup> wurden am MAT 711 der gleichen Firma bei ähnlichen Parametern durchgeführt. Das Auflösungsvermögen für die Massenfneinstimmung (MAT 711/SS100) betrug  $10^4$  bei 10% Tal-Def. Die H-NMR-Spektren wurden mit dem HA 100 der VARIAN, Darmstadt, aufgenommen: Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ , TMS als interner Standard,  $\tau$ -Skala.

Die Synthese der Verbindungen erfolgte nach folgendem Schema 3.

**Allgemeine Vorschrift.** Zu 50 mg  $\text{NaBX}_4^*$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden 800 mg Cyclohexanon - (2) - carbonsäureäthylester in 10 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird mit 10% iger  $\text{HCl}$  zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Phase neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Ausbeute 80 bis 90%.

Die Trennung der Diastereomeren erfolgte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, desaktiviert mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Äther/Petroläther-Mischungen (PÄ 30–70°C), wobei das *cis*-Isomere zuerst eluiert wurde ( $R_{f,cis} = 0.44$ ,  $R_{f,trans} = 0.27$  mit Äther/Petroläther 1:1). Die stereochemische Zuordnung erfolgte auf spektroskopischem Weg. Die *cis*-Verbindung besitzt im IR eine scharfe, konzentrationsunabhängige Bande bei  $3540 \text{ cm}^{-1}$ , während das *trans*-Isomere eine breite Bande bei  $3600$  bis  $3300 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Mit Hilfe der Kernresonanz kann die relative Konfiguration ebenfalls bestimmt werden. 9-*trans* enthält ein breites Multiplett bei  $\tau = 6.3$  (Halbwertsbreite 24 Hz), das durch Kopplung des axialen Wasserstoffs an  $\text{C}_1$  mit den axialen Wasserstoffen an  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$  entsteht.



Schema 3.

Bei 9-*cis* beträgt die Halbwertsbreite des entsprechenden Multipletts  $\tau = 5.95$  nur 8 Hz. Die Ausbeute an reinem *cis*-Isomeren (bezogen auf 8) beträgt 40%, die der *trans*-Verbindung 30%.

Für die Reduktion von 9 zum Diol werden 300 mg LiAlY (Y = H, D) in 15 ml *abs.* Äther vorgeleitet und unter Kühlung langsam 300 mg 9 in 10 ml *abs.* Äther zugetropft, anschließend 2 h am Rückfluss gekocht, mit 10% iger HCl zersetzt, die wässrige Phase mit NH<sub>4</sub>Cl gesättigt, ausgeäthert. Die ätherischen Phasen werden vereinigt, neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Anschließend werden die Diole durch präparative DC (SiO<sub>2</sub>, PF 254) gereinigt. Als Laufmittel diente Äther ( $R_f = 0.31$  für beide Diastereomere). Die Ausbeute betrug 60 bis 70%.

Zur Synthese der Verbindungen 4a und 4b wurden 1.5 g 8 in 30 ml *abs.* THF gelöst, anschließend 1.5 g PCl<sub>5</sub> in 15 ml D<sub>2</sub>O zugegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt.<sup>8,14</sup> Der deuterierte Ketoester ( $d_3 = 65\%$ ,  $d_2 = 30\%$  und  $d_1 = 5\%$ ) wurde mit Äther extrahiert und nach der oben beschriebenen Methode zum Diol reduziert.

Der H/D-Austausch der Hydroxylwasserstoffe erfolgte, indem 10 mg von 1a bzw. 1b dreimal mit je 1 ml CH<sub>3</sub>OD versetzt wurden. Vor der Aufnahme der Massenspektren wurde das Gerät mit D<sub>2</sub>O gespült.

Zur Synthese der <sup>18</sup>O-markierten Verbindung 7a wurden 250 mg

1a in 5 ml *abs.* Äther gelöst, 450 mg pulverisierte KOH zugegeben, auf 0°C abgekühlt und 390 mg *p*-Toluolsulfochlorid in 50 ml *abs.* Äther innerhalb 1 h zugetropft.<sup>15</sup> Nach 45 min. Rühren wurde über Sand filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative DC (SiO<sub>2</sub>, PF 254) gereinigt.  $R_f$  Tosylat = 0.8, Äther, IR (cm<sup>-1</sup>): 3590, 1600, 1375, 1190, 1180, 1175.

Zur Hydrolyse wurden 65 mg Tosylat in 3 ml *abs.* Acetonitril gelöst und mit 1 ml H<sub>2</sub> <sup>18</sup>O (50% <sup>18</sup>O) und 10 mg Na versetzt und 2 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eine präparative DC durchgeführt. Ausbeute an 7a: 5 mg.

**Danksagung**—Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup>Für eine Übersicht siehe: H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.* **86**, 256 (1974)  
<sup>2</sup>E. Zeitz und G. Spittler, *Tetrahedron* **30**, 585 (1974) und dort weitere Literaturzitate  
<sup>3a</sup>H. Egger und G. Spittler, *Monatsh. Chem.* **97**, 579 (1966); <sup>b</sup>V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, L. M. Kogan, N. E. Voishvillo und I. V. Torgow, *Tetrahedron* **22**, 1399 (1966); <sup>c</sup>H. W. Fehlhaber, D. Lenoir und R. Tschsche, *Adv. Mass Spectrom.* **4**, 182 (1968); <sup>d</sup>H. Klein und C. Djerassi, *Chem. Ber.* **106**, 1897 (1973); <sup>e</sup>C. R. Enzell, I. Wahlberg und L. E. Gunnarson, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 372 (1974); <sup>f</sup>F. Bohlmann, C. Köppel und H. Schwarz, *Chem. Ber.* **107**, 2905 (1974)  
<sup>4a</sup>H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 107; <sup>b</sup>M. M. Green, R. J. Cook, J. M. Schwab und R. B. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3076 (1970); <sup>c</sup>R. Robbani und J. Seibl, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 1153 (1973)  
<sup>5a</sup>J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.* **15**, 265 (1962); <sup>b</sup>J. Kossanyi, J. P. Morizur, B. Furth, J. Wiemann, A. M. Duffield und C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 779 (1968); <sup>c</sup>D. C. DeJongh, L. M. Gay und K. W. Korytnyk, *Ibid.* **1**, 151 (1968); <sup>d</sup>D. C. DeJongh, S. C. Perricone und K. W. Korytnyk, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1233 (1966); <sup>e</sup>C. C. Fenselau und C. H. Robinson, *Ibid.* **93**, 3070 (1971)

Tabelle 5. Massenspektrometrisch bestimmte Markierungsanteile in %

2a, 2b	$d_2 = 60$	$d_1 = 37$	
3a, 3b	$d_2 = 98$	$d_1 = 2$	
4a, 4b	$d_3 = 65$	$d_2 = 30$	$d_1 = 5$
5a, 5b	$d_1 = 98$		
6a, 6b	$d_3 = 97$	$d_2 = 2$	
7a	$^{18}O_1 = 22$		

\*Bei längerem Kochen tritt Zersetzung ein.<sup>7</sup>

- <sup>6a</sup>H.-Fr. Grützmaier und K. H. Fechner, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 573 (1973), *Ibid.* **9**, 152 (1974); <sup>b</sup>S. Meyerson und L. C. Leitch, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2244 (1971)
- <sup>7</sup>S. Gaunitz, Diplomarbeit, TU Berlin, 1974
- <sup>8a</sup>H.-Fr. Grützmaier, J. Winkler und K. Heyns, *Tetrahedron Letters*, 6051 (1966); <sup>b</sup>A. Buchs, *Helv. Chim. Acta* **51**, 688 (1968); <sup>c</sup>S. Sasaki, Y. Itagaki, H. Abe, K. Nakanishi, T. Suga, T. Shishihori und T. Matsuura, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 61 (1968); <sup>d</sup>M. K. Strong und C. Djerassi, *Ibid.* **2**, 631 (1969); <sup>e</sup>F. Benoit und J. L. Holmes, *Can. J. Chem.* **49**, 1161 (1971)
- <sup>9</sup>H. Budzikiewicz "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim, 1972, S. 60, 97
- <sup>10</sup>T. Friedrich, Diplomarbeit, TU Berlin, 1974
- <sup>11</sup>T. A. Molenaar-Langeveld und N. M. M. Nibbering, *Tetrahedron* **28**, 1043 (1972)
- <sup>12</sup>K. R. Jennings in R. Bonnett und J. G. Davis (Hrsgs.) "*Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*", United Trade Press, London, 1967, S. 105
- <sup>13a</sup>N. J. Lenard, K. Conrow und R. W. Fulmer, *J. Org. Chem.* **22**, 1448 (1957); <sup>b</sup>K. Hajos "*Komplexe Hydride*", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966, S. 242
- <sup>14</sup>J. Seibl und T. Gäumann, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2858 (1963)
- <sup>15</sup>R. Reinecke, Dissertation D 83, TU Berlin, 1968