

ECKENPROTONIERTES CYCLOPROPAN IN DER GASPHE: KOPPLUNG VON UNIMOLEKULARER [1.1]-H₂-ELIMINIERUNG AUS C₃H₇⁺ UND RINGÖFFNUNG DES CYCLOPROPYLKATIONS

H. SCHWARZ* und W. FRANKE

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

und

J. CHANDRASEKHAR und P. VON R. SCHLEYER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, D-8420 Erlangen, Deutsch-
land

(Received in Germany 30 November 1978)

Abstract—Based on energetic data (activation energy), kinetic isotope effects and MINDO/3 calculations it is suggested that unimolecular loss of H₂ from C₃H₇⁺ proceeds via a transition state (10) involving synchronous loss of a hydrogen molecule (symmetry allowed [1.1]-elimination) and ring opening of the cyclopropyl to the allyl cation. Alternative mechanisms are discussed.

Zusammenfassung—Für die unimolekulare H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺ wird ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, der im wesentlichen auf einer Neu-Interpretation der Aktivierungsenergie, einer Analyse kinetischer Isotopieeffekte und MINDO/3-Rechnungen beruht. Der Übergangszustand (10) der Reaktion ist durch eine symmetrieerlaubte [1.1]-Eliminierung von H₂ charakterisiert, die mit einer symmetrieerlaubten Ringöffnung Cyclopropyl→Allylkation gekoppelt ist. Alternative Modelle werden ebenfalls diskutiert.

Die Chemie der C₃H₇⁺-Kationen ist nicht zuletzt wegen der prinzipiellen Frage, ob klassische oder nicht-klassische Strukturen vorliegen, extensiv bearbeitet worden.¹ Strukturelle und dynamische Aspekte der Gasphasen-Chemie dieser Ionen sind auch Gegenstand vieler massenspektrometrischer^{2,3} Untersuchungen gewesen, da hierbei—im Gegensatz zur Chemie in kondensierter Phase—die inhärenten Eigenschaften der Ionen im Prinzip direkt erfassbar sein sollten. Tatsächlich haben auch die verschiedensten methodischen Ansätze (wie z. B. die Bestimmung von kinetischen Isotopieeffekten^{2a,c,d,l,m} an markierten Verbindungen, die Analyse von Ion/Molekülreaktionen unter den Bedingungen der Gasphasenradiolyse,^{2e} der Stossaktivierungsspektrometrie^{2r} oder der Ionencyclotronresonanz,^{2h,i,j,p} ferner die Ermittlung der Bildungsenthalpien von C₃H₇⁺-Ionen^{2e,f} oder die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die unimolekulare H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺^{1i,2k,l,n,q} und die Peakformalanalyse dieses Prozesses^{2b,f,k,l,o,s,t}) entscheidend zur Klärung vieler Fragen beitragen können, die in der Vergangenheit manchmal Gegenstand kontroverser Auseinandersetzungen waren.

Während der Zusammenhang von Struktur und Stabilität (Bildungsenthalpien) für C₃H₇⁺-Kationen 1-5

(Tabelle 1) im Prinzip geklärt zu sein scheint, und auch über den Potentialverlauf der Isomerisierung dieser Ionen mittlerweile viele Details bekannt sind,¹ gilt dies nach unserer Ansicht nicht für die unimolekulare H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺ in der Gasphase, obwohl gerade diese Reaktion experimentell sehr häufig studiert worden ist.^{2a,b,c,d,f,k,l,m,n,o,q,s,t,†}

Unter allen plausiblen Zerfällen von C₃H₇⁺ benötigt die Reaktion C₃H₇⁺→C₃H₅⁺+H₂ die geringste Aktivierungsenergie,^{1i,2q} und metastabile C₃H₇⁺-Ionen liefern in Übereinstimmung hiermit tatsächlich auch nur ein einziges Übergangssignal, das genau diesem Prozess entspricht. Bestimmt man die Energie des Übergangszustandes dieser Reaktion aus Auftretspotentialmessungen (AP) für die Zerfälle metastabiler C₃H₇⁺-Ionen (C₃H₇⁺→C₃H₅⁺+H₂), dann erhalten wir einen Wert von 235±6 kcal Mol⁻¹. Dieser Wert stimmt 1) innerhalb der Fehlergrenze sehr gut überein mit den von Holmes^{2k}, Williams^{2l,n,q} und Vestal¹ⁱ ermittelten Übergangszustandsenergien von 231.5, 238 bzw. 239 kcal Mol⁻¹ und 2) schliesst er—wie von Williams^{2l} bereits gezeigt wurde—die alternative Zerfallssequenz C₃H₇⁺→C₃H₅⁺+2H• mit Sicherheit aus. Sieht man vom flächenprotonierten Cyclopropan (5) einmal ab und beachtet, dass Isomerisierungen innerhalb der übrigen C₃H₇⁺-Strukturen (1-4) über Übergangszustände möglich sind, deren Energie ΔH_‡^{1a,b,c,d} < 230 kcal Mol⁻¹ ist, dann wird offensichtlich, dass vor der unimolekularen H₂-Eliminierung alle vier Strukturen potentiell durchlaufen werden können. Eine Konsequenz hiervon ist, dass deuteriummarkiert C₃H_{7-n}D_n⁺-Ionen unspezifisch H_{2-n}D_n verlieren sollten, da dem Zerfallsprozess rasche H/D-Wanderungen vorgelagert sind. Genau dies wird auch von vielen Arbeitskreisen beobachtet^{2a,d,l,m,s,†} (siehe

†Eine ganz analoge Situation gilt auch für den Prozess C₃H₅⁺→C₃H₃⁺+H₂. Die mechanistischen Details dieser Eliminierung wurden kürzlich zusammenfassend referiert.⁴

‡Im Gegensatz zu den Ergebnissen vieler anderer Arbeitsgruppen (siehe z. B. loc. cit. 3a) kommen Liardon und Gäumann^{2c} zu dem Schluss, dass die H₂, HD- und D₂-Eliminierung aus C₃H₄D₃⁺ und C₃H₃D₄⁺ (erzeugt aus D-markiertem *n*-Hexan) (1) keiner statistischen Verteilung von H/D genügen und (2) die H/D-Verteilungen von der Markierungsposition abhängig sein sollen.

Tabelle 1. Bildungsenthalpien ΔH_f° (in kcal Mol⁻¹) von einigen C₃H₇⁺- und C₃H₅⁺-Isomeren

Ion	Experiment	MINDO/3 ^a
	1	183.9 ^{1,4,6}
	2	202.8 ¹⁴
	3	196.5 ^{6,14}
	4	191.7 ¹⁴
	5	272.3 ¹⁴
	6	226 ⁷
	7	214 ⁴
	8	~250 ⁷
	9	237.7 ^{6,4}

^aEs wird hier nur der jeweils niedrigste Wert verschiedener MINDO/3-Rechnungen wiedergegeben.

^bErgebnis dieser Arbeit.

^cSiehe auch Anmerkung im Text auf 2713-415.

^dFestgehaltene C_{2v}-Symmetrie.

^eWährend für die ΔH_f° -Werte von 6, 7 und 9 experimentelle Daten vorliegen (loc. cit. 7, 8), wurde ΔH_f° abgeschätzt aus der Bildungsenthalpie von 6, Franklin'schen Gruppenäquivalenten⁹ und einem von Schleyer¹⁰ angegebenen Inkrement für β -substituierte Vinykationen.

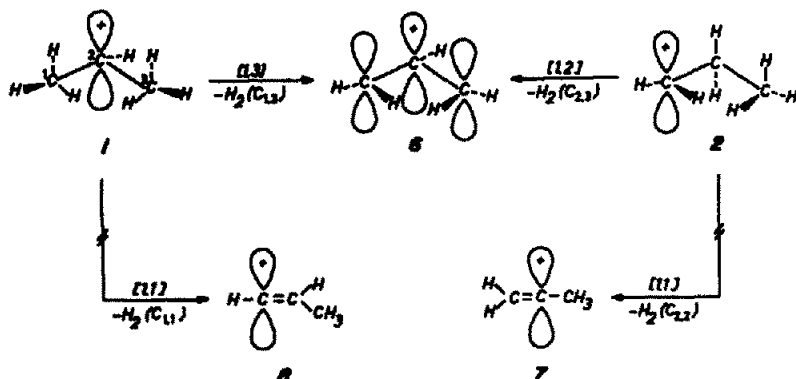
auch die Resultate dieser Arbeit weiter unten). Es ist evident, dass auf dieser Basis der Mechanismus des unimolekularen Zerfalls von C₃H₇⁺ nicht aufgeklärt werden kann.

Hilft eine Kenntnis der Struktur(en) der resultierenden C₃H₅⁺-Ionen weiter, indem man durch Produkt/Edukt-Korrelationen die Details des Reaktionsverlaufes zu verstehen versucht? Von der energetischen Seite kommt von den vier möglichen C₃H₅⁺-Isomeren (6-9) (Tabelle 1), nur das Allylkation 6 als Produkt der H₂-Eliminierung in Frage. Dies folgt sofort aus mehreren experimentellen Befunden. (1) Die Bildungsenthalpie ΔH_f° (C₃H₅⁺) muss kleiner als 231 kcal Mol⁻¹ sein, was für das Allylkation 6 zutrifft. Diesen Wert erhält man, wenn von der Energie des Übergangszustandes (231.5-239 kcal Mol⁻¹) die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte Translationsenergie

($T_{kin}^{1/2}$) subtrahiert wird. $T_k^{1/2}$ beträgt nach unseren Messungen 6.8 kcal Mol⁻¹. Dieser Wert stimmt gut überein mit den von Goldberg,²¹ Holmes,^{22,23} McLafferty²⁴ und Williams²⁵ ermittelten Daten (4.8, 4.8, 4.6 bzw. 8 kcal Mol⁻¹). (2) Aus Stossaktivierungsstudien folgt, dass als stabile C₃H₅⁺-Species in der Gasphase nur 6 und 7 identifiziert werden konnten,¹² die ihrerseits durch signifikante Unterschiede der stossinduzierten CH₂/CH₂-Abspaltungen unterscheidbar sind. Die C₃H₅⁺-Ionen aus *n*- und *i*-C₃H₇Br liegen in Übereinstimmung mit diesen Befunden¹² nur als Allylkation 6 vor.

Wesentliche Ergebnisse zum mechanistischen Verständnis solcher Prozesse (generell: Eliminierung kleiner Neutralteile) haben Williams und Mitarbeiter^{13,14} beigesteuert. Durch eine konsequente Anwendung verschiedener Messmethoden und eine Korrelation¹⁵ der Messergebnisse mit den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁶ war es ihnen möglich, scheinbar unverständliche Resultate befriedigend zu erklären und ausserdem ein generelles Konzept zur Gasphasenchemie von Kationen zu entwerfen, das allerdings noch einer detaillierten experimentellen Verifizierung bedarf. Aus der Tatsache, dass die H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺-Ionen (1) nur das Allylkation (6) liefert und (2) der T_{kin} -Wert relativ gross ist,⁸ schlossen sie auf folgenden Reaktionsverlauf für die H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺ (Schema 1):^{21,22,23} C₃H₇⁺ (6) entsteht durch jeweils symmetrieverbotene [1,2]- oder

§ In Übereinstimmung mit dem Williams' schen Konzept¹³ über den Zusammenhang von T_{kin} und der Erhaltung der Orbital-symmetrie sind wir geneigt, bei Gültigkeit des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität anzunehmen, dass symmetrieverbotene Prozesse (1) eine Peak-Form besitzen, die keiner Gauss-Funktion genügen darf und (2) ungewöhnlich grosse T_{kin} -Werte liefern (bezogen auf analoge symmetrieerlaubte Prozesse). Im Idealfall, wenn die "non fixed energy" (ϵ^\ddagger) vernachlässigbar gering ist, sollte T_{kin} einen singulären Wert anstreben. Umgekehrt gilt aber, dass aus grossen T_{kin} -Werten allein nicht zwingend auf eine orbitalsymmetrie-verbotene Reaktion geschlossen werden kann. Siehe hierzu auch loc. cit. 2t.

Schema 1. H_2 -Eliminierung aus $C_3H_7^+$ (nach loc. cit. 11, 21, n, q).

[1.3]-Wasserstoff-Eliminierung¹¹ aus *n*-Propyl (2)- oder *i*-Propylkationen (1). Die alternativen symmetrieerlaubten [1.1]-Wasserstoff-Abspaltungen 2→7, 3→9 oder 1→8 wurden von den Autoren aus energetischen Gründen verworfen, da in einem solchen Fall die Energie des Übergangszustandes niedriger liegen müsste, als die der Produkte. Aufgrund unserer Ergebnisse (ΔH^\ddagger -Werte und CA-Resultate) stimmen wir überein, dass 7, 8 und 9 tatsächlich nicht als Produkt in Frage kommen können, sind aber der Ansicht, dass eine Reihe experimenteller Befunde auch den bisher angenommenen Reaktionsverlauf (nach Schema 1) als fraglich erscheinen lassen und die H_2 -Abspaltung einem fundamental anderen als in Schema 1 skizzierten Reaktionstyp entsprechen muss.

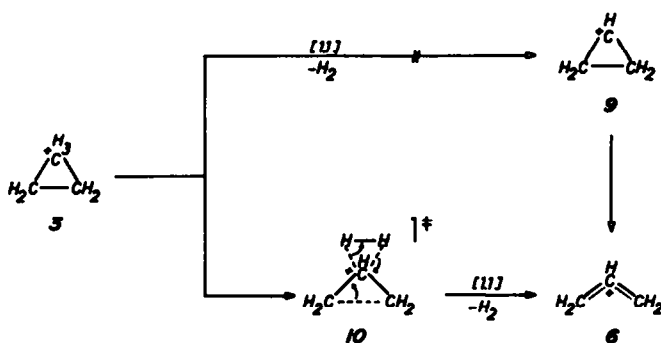
Akzeptiert man, dass 6 aus 2 tatsächlich via [1.2]-Eliminierung entstünde, dann betrüge die Aktivierungsenergie dieser symmetrieverbotenen Reaktion nur 23.5 kcal Mol⁻¹ und die der Rückreaktion (Addition von H_2 an 6) bei Gültigkeit des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität nur 5.5 kcal Mol⁻¹. Solche Werte erscheinen uns—wenn man sie mit Aktivierungsenergien analoger symmetrieverbotener [1.2]-Eliminierungen vergleicht—viel zu niedrig, und es fällt sehr schwer, sie mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsverlauf 2→6 zu korrelieren. Für den Energiebedarf der symmetrieverbotenen [1.3]- H_2 -Abspaltung 1→6 kann ein direkter Vergleich mit analogen Prozessen nicht durchgeführt werden. Aber auch hier gilt zu bedenken, dass die experimentell bestimmbaren Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion (39.5 bzw. 5.5 kcal Mol⁻¹) möglicherweise für symmetrieverbotene Prozesse viel zu gering sind. MINDO/3-Rechnungen von Wellington¹² zur

H_2 -Abspaltung aus $C_3H_7^+$ ergaben tatsächlich, dass für einen [1.3]-Eliminierungsmodus hohe Aktivierungsenergien, nämlich mindestens 61 kcal Mol⁻¹, aufzubringen sind. Der von den Autoren daraufhin gezogene Schluss, dass die Reaktion tatsächlich einem [1.3]-Typus gehorcht, ist keineswegs zwingend, da die berechnete Energie des Übergangszustandes ca. 20 kcal Mol⁻¹ höher liegt als der Experimentalwert.

Angesichts dieser unbefriedigenden Situation schlagen wir für die Reaktion $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H_2$ einen Mechanismus vor, der in seinen wesentlichen Zügen anschliesslich symmetrieerlaubte Transformationen enthält, weil nur dadurch die ungewöhnlich niedrigen Aktivierungsenergien erklärbar sein können. Von den möglichen symmetrieerlaubten [1.1]-Eliminierungen scheiden die in Schema 1 skizzierten Prozesse aus, da (1) deren (hypothetische) Endothermizität höher liegt als die experimentell ermittelte Übergangszustandsenergie der Reaktion und (2) die Stossaktivierungsspektren der resultierenden $C_3H_5^+$ -Ionen nicht mit den Strukturen 7 oder 8 verträglich sind. Es bleibt daher nur noch die Möglichkeit einer [1.1]-Eliminierung aus einem eckenprotonierten Cyclopropan 3 übrig. Aber auch für den Zerfall dieser Species gilt analog, dass die direkte Sequenz 3→9 (Schema 2) aus energetischen Gründen nicht ablaufen kann. Nimmt man aber an, dass die symmetrieerlaubte [1.1]-Extrusion von H_2 aus 3 beim Fortschreiten der Reaktion mit einer synchron verlaufenden symmetrieerlaubten Isomerisierung des Cyclopropyl-(9) zum Allylkation (6) gekoppelt ist, dann wird der Energiegewinn der exotherm verlaufenden Ringöffnung¹⁷ den Übergangszustand (10) prinzipiell stabilisieren. Dies heisst aber im Klartext, dass die tatsächlich erforderliche Energie des Übergangszustandes ΔH^\ddagger_{10} der Beziehung genügen muss $\Delta H^\ddagger_{10} < \Delta H^\ddagger_{11} < \Delta H^\ddagger_{12}$. Der genaue Wert von ΔH^\ddagger_{10} wird durch das Ausmass von Ringöffnung und Abtrennen des H_2 -Moleküls aus dem $C_3H_7^+$ -Komplex bestimmt. Experimentell gefunden werden 231.5–239 kcal Mol⁻¹, wobei aus messtechnischen Gründen der von Holmes^{2k} ermittelte niedrigere Wert vertrauenswürdiger zu sein scheint als die übrigen Daten, die aber auch die richtige Grössenordnung besitzen. Das heisst aber, dass der Energieinhalt des Übergangszustandes nicht nur durch das Ausmass der symmetrieerlaubten H_2 -Extrusion sondern auch schon durch einen beträchtlichen Anteil von symmetrieerlaubter Ringöffnung bestimmt sein muss. Die partielle Ringöffnung sollte z. B. daran erkennbar sein, dass die $C_{12}-C_{13}$ -Bindung im Übergangszustand 10 länger ist als beispielsweise in einem Cyclopropylkation 9.

¹²Diese Daten erhält man aus $\Delta H^\ddagger_{10} = 208$ kcal Mol⁻¹ und der Energie des Übergangszustandes (ΔH^\ddagger_{10}) der Reaktion $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H_2$. Für diese nehmen wir von den im Text angegebenen Daten als vertrauenswürdigsten Wert ein ΔH^\ddagger von 231.5 kcal Mol⁻¹ an. Dieser Wert beruht auf AP-Messungen mit einem monochromatischen Elektronenstrahl.^{2k}

[Symmetrieverbotene [1.2]- H_2 -Eliminierung aus z. B. $C_7H_9^+$ erfordert 58, aus $H_2C=OH$ 84 und aus $H_2C=NH_2$ 96 kcal Mol⁻¹. Für die entsprechenden Rückreaktionen werden benötigt 57, 53 und 22 kcal Mol⁻¹.^{2k} Es wird zugegeben, dass ein Vergleich so verschiedener Systeme wie $C_7H_9^+$, $H_2C=OH$ oder $H_2C=NH_2$ mit $C_3H_7^+$ nicht absolut legitim ist. Da aber in allen drei erstgenannten Fällen deutlich grössere Werte ermittelt werden, sollte auch eine mechanistisch analog verlaufende symmetrieverbotene [1.2]-Eliminierung aus $C_3H_7^+$ sehr viel mehr Energie als 23.5 kcal Mol⁻¹ (resp. 5.5 kcal Mol⁻¹ für 6→2) erfordern, wenn sie tatsächlich diesem Modus gehorcht.



Schema 2. Kopplung von [1,1]-H₂-Eliminierung aus C₃H₇⁺ und simultaner Öffnung des Dreiringes.

Wir haben den hier vorgeschlagenen Reaktionsverlauf (Abb. 1) der H₂-Abspaltung aus C₃H₇⁺ durch eine MINDO/3-Rechnung^{1,4,8} überprüft. Wie ein Vergleich der experimentell ermittelten und nach MINDO/3 berechneten Bildungsenthalpien für C₃H₇⁺ und C₃H₅⁺-Ionen zeigt (Tabelle 1), können halbwegs zuverlässige Resultate erwartet werden. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der MINDO/3-Rechnungen und der experimentell bestimmten Bildungswärme mag für das Cyclopropylkation 9 zufällig sein.¹¹ *ab initio*-Rechnungen weisen darauf hin, dass die Energiedifferenz zwischen dem Cyclopropyl- und dem Allylkation viel grösser sein muss (38 kcal Mol⁻¹)^{12,13} als dies aus MINDO/3-Rechnungen folgt (15.5 kcal Mol⁻¹, Tabelle 1). Da die Ringöffnung des Cyclopropylkations mit einer vernachlässigbar geringen bzw. gar keiner Aktivierungsenergie erfolgt, erscheint uns die angebliche Beobachtung eines stabilen Cyclopropylkations 9 in der Gasphase fragwürdig.^{14,8} Nach MINDO/3 besitzt dieses Ion nur den Charakter eines Übergangszustandes; eine Barriere für die Umlagerung zum Allylkation wird nicht gefunden.

Diese Feststellung, die auch unabhängig bestätigt wurde,¹¹ korrigiert in der Literatur¹⁴ aufgestellte Forderungen. Jüngere experimentelle Arbeiten (Stossaktivierungsspektroskopie und Peakform-Analyse beim Zerfall metastabiler Ionen)¹² weisen ebenfalls klar darauf hin, dass das Cyclopropylkation keine stabile Species darstellt.

Um eine wirklich überzeugende Analyse des Problems der H₂-Abspaltung aus C₃H₇⁺ durchzuführen, müssten *ab initio*-Rechnungen unter Einbeziehung erweiterter Basissätze (wie z. B. 6-31 G*) durchgeführt werden. Diese sollten sowohl eine Elektronenkorrelation als auch eine vollständige Geometrie-Optimierung des Übergangszustandes enthalten. Zur Zeit ist ein solches Verfahren nicht durchführbar.

Die Lokalisierung des Übergangszustandes auf der Energiehyperfläche erfolgte durch Interpolieren mehrerer Strukturen. Die wahrscheinlichste Geometrie wurde schliesslich durch eine Gradienten-Minimalisierung verfeinert; hierbei wurde eine modifizierte Version des Powell-Algorithmus¹⁸ benutzt.

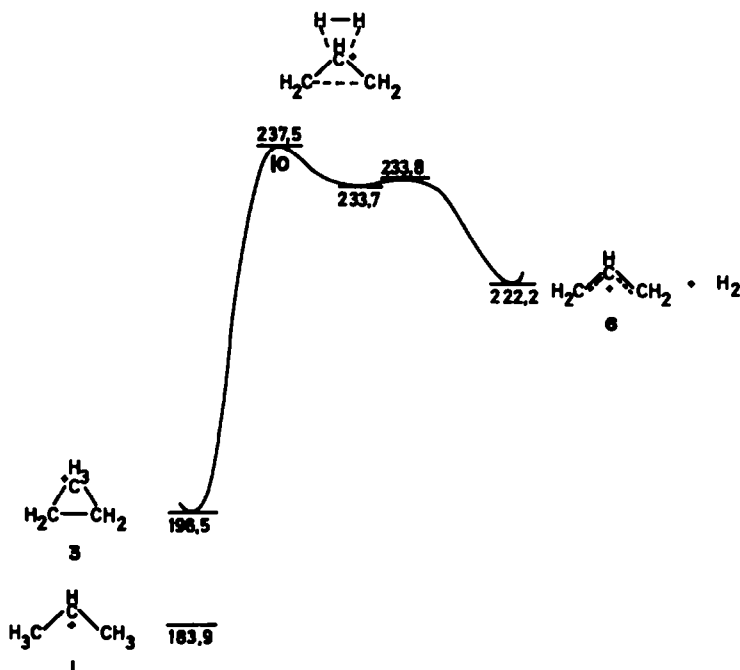
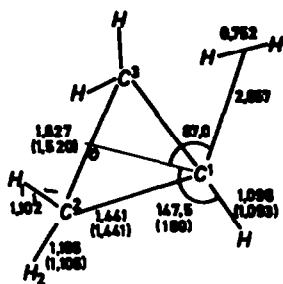


Abb. 1. MINDO/3 Reaktionsprofil für unimolekulare H₂-Eliminierung aus *s*-C₃H₇⁺ (2) (via eckenprotoniertes Cyclopropan 3). Die Struktur des Übergangszustandes 10 ist in Abb. 2 wiedergegeben.



$\langle H_1C_2O$	107.1 (122.2)	$\Phi_{HC_2OC_1}$	233.4 (252.1)
$\langle H_2C_2O$	131.0 (122.2)	$\Phi_{H_2C_2OC_1}$	98.0 (107.3)

Abb. 2. Berechnete (MINDO/3) Struktur des Übergangszustandes 10. Die korrespondierenden strukturellen Parameter des Cyclopropylkations 7 sind in Klammern angegeben. \circ ist der Mittelpunkt der C_2C_3 -Bindung. ϕ_{ABCD} ist der Winkel zwischen den Ebenen ABC und BCD.

Dass die letztendlich resultierende Struktur (Abb. 2) einem wirklichen Übergangszustand entspricht, wurde durch Diagonalisierung der Kraftkonstantenmatrix belegt: Es wurde genau ein negativer Eigenwert aufgefunden.¹⁹ Die diesem negativen Eigenwert zuzuordnende Schwingung ("transition vector")²⁰ deutet eine Verzerrung zu einem Allylkation an. Erwähnenswert ist allerdings, dass nach der Rechnung ein flaches Minimum zwischen dem Übergangszustand 10 und dem Allylkation existiert. Aus diesem Minimum, das vermutlich einem lockeren Komplex zwischen H_2 und einem "partiell geöffneten"²¹ Cyclopropylkation entspricht, kann durch Zufuhr von $0.06 \text{ kcal Mol}^{-1}$ der Zerfall zu H_2 und 6 erfolgen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass der zweite, energetisch tiefer liegende Übergangszustand in Abb. 1 ein durch die Rechenmethode bedingter Artefakt ist (siehe Anmerkungen weiter oben) und der Zerfall $10 \rightarrow 6$ in Wirklichkeit kontinuierlich exotherm verläuft.

Trotzdem gilt, dass der in Abb. 1 dargestellte Reaktionsverlauf der H_2 -Abspaltung aus $C_3H_7^+$ mit den experimentellen Befunden (energetische Daten) gut verträglich ist. In jedem Fall ist die Übereinstimmung zwischen den energetischen Daten und den theoretischen Rechnungen sehr viel besser, wenn man eine [1.1]-Eliminierung aus einem eckenprotonierten Cyclopropan mit gekoppelter Ringöffnung zum Allylkation annimmt, anstatt [1.2]- oder [1.3]-Eliminierungen für den Reaktionsablauf verantwortlich zu machen.^{1,2,4,5}

Besonderes Merkmal des Übergangszustandes 10 (Abb. 2) ist nicht nur die Ringöffnung, sondern auch die gleichsinnige Dehnung derjenigen CH-Bindungen, aus denen das H_2 -Neutralteil entsteht. Ein solches

† Unter Benützung dieser Sonde zur experimentellen Bestimmung von Übergangszustandseigenschaften wurden von Hvistendahl und Williams²² H_2 -Eliminierungen aus vier Carbokationen-Systemen untersucht, unter denen sich auch $C_3H_7^+$ befindet. Während für drei Systeme eindeutig gezeigt werden konnte, dass die H_2 -Eliminierung über einen synchronen Bindungsbruch beider CH-Bindungen erfolgt, besitzt dieser Schluss²² beim $C_3H_7^+$ nur eine gewisse Berechtigung, da die angegebenen Daten²² innerhalb der Messgenauigkeit auch einen asynchronen Verlauf (jedoch mit geringerer Wahrscheinlichkeit) charakterisieren könnten.

Strukturelement ist experimentell leicht zu verifizieren, da es bei partiell deuterierten Analoga aufgrund des kinetischen Isotopieeffektes die relativen Geschwindigkeitskonstanten von H_2 -, HD- und D_2 -Eliminierung in ein wohldefiniertes Verhältnis zueinander setzt. Argumente, die von Thornton²² für intermolekulare Prozesse entwickelt und formalisiert worden sind und die von Williams²³ in eleganter Weise auf intramolekulare Prozesse übertragen wurden, führen für die mechanistischen Grenzfälle total synchroner resp. asynchroner Prozesse zu folgendem Resultat: Bei einem synchronen Verlauf der H_2 - D_2 -Eliminierung stellt die Geschwindigkeitskonstante k_{HD} das geometrische Mittel der individuellen k -Werte von H_2/D_2 -Eliminierung dar (Gl. 1), während bei einem asynchronen Verlauf k_{HD} durch das arithmetische Mittel von k_{H_2}/k_{D_2} beschrieben wird (Gl. 2).†

$$k_{HD} = (k_{H_2} \times k_{D_2})^{1/2} \quad (1)$$

$$k_{HD} = 1/2(k_{H_2} + k_{D_2}) \quad (2)$$

Wir haben zum Zweck einer experimentellen Prüfung, ob 10 wirklich durchlaufen werden kann, die sechs D_2 -markierten Brompropane 11–16 synthetisiert und die MIKES-Spektren²³ der daraus durch Elektronenstoß erzeugten $C_3H_5D_2^+$ -Kationen analysiert (Tabelle 2). Die relativen Intensitäten der durch unimolekulare Eliminierung von H_2 , HD und D_2 aus metastabilen $C_3H_5D_2^+$ -Kationen erzeugten Signale sind tatsächlich ideal zur Bestimmung des relativen Verhältnisses $k_{H_2} : k_{HD} : k_{D_2}$ geeignet, da unter den Reaktionsbedingungen kein Weiterzerfall eintritt und die Signalintensität direkt die Bildungstendenz der Ionen widerspiegelt, also k_{H_2} , k_{HD} und k_{D_2} .

$CH_3CH_2CD_2Br$	$CH_3CD_2CH_2Br$
11	12
$CHD_2CH_2CH_2Br$	$CH_2DCH_2CH_2Br$
13	14
$CH_2DCHOCH_2Br$	$CH_2DCHBrCH_2D$
15	16

Aus den Daten der Tabelle 2 geht zwingend hervor, dass die Wasserstoff-Eliminierung aus $C_3H_7^+$ einem synchronen Reaktionsverlauf entsprechen muss. Die experimentell erhaltenen relativen k_{HD} -Werte (sowohl für die individuellen Verbindungen als auch für den Mittelwert) korrespondieren nur mit dem nach Gl. 1 berechneten k_{HD} -Wert, während die nach Gl. 2 berechneten k_{HD} -Werte immer erheblich grösser sind.

Das Fazit der vorliegenden Untersuchung ist: Die Neu-Interpretation energetischer Daten verlangt einen symmetrieerlaubten Reaktionsablauf für den Prozess $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H_2$, und die relativen k_{HD} -Werte sind nur verträglich mit einer synchronen Lösung beider Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Beide Forderungen werden durch den Übergangszustand 10 erfüllt (Schema 2 und Abbs. 1 und 2), dessen Charakteristikum die Kopplung von zwei symmetrieerlaubten Reaktionen ist. Alle übrigen Möglichkeiten sind mit den experimentellen Befunden sehr viel weniger oder gar nicht verträglich.

Tabelle 2*. Eliminierung von H₂, HD und D₂ aus C₃H₂D₂⁺ aus 11-16

	k _{rel}	11	12	13	14	15	16	Mittelwert für k _{HD}
		experimentelle Werte	k _{H₂} 4,3 ₀ k _{HD} 2,0 ₀ k _{D₂} 1,0 ₀	5,4 ₆ 2,3 ₇ 1,0 ₀	5,7 ₁ 2,2 ₀ 1,0 ₀	5,6 ₆ 2,2 ₀ 1,0 ₀	4,4 ₀ 2,0 ₀ 1,0 ₀	
berechnet nach Gl. 1, 2	k _{HD (synchron)} 2,0 ₇ k _{HD (asynchron)} 2,6 ₃	2,3 ₄ 3,2 ₃	2,3 ₂ 3,3 ₃	2,3 ₇ 3,3 ₃	2,1 ₀ 2,7 ₀	2,0 ₁ 2,5 ₁	2,2 ₁ 2,9 ₇	

*Die aus den Peakflächen ermittelten relativen k-Werte sind normiert auf k_{D₂} = 1.00. In den Werten ist bereits eine Korrektur für den statistischen Faktor enthalten (Berücksichtigung der unterschiedlichen *a priori*-Wahrscheinlichkeiten zur Eliminierung von H₂, HD, D₂ aufgrund der ungleichen Zahl von H/D-Atomen in C₃H₂D₂⁺).

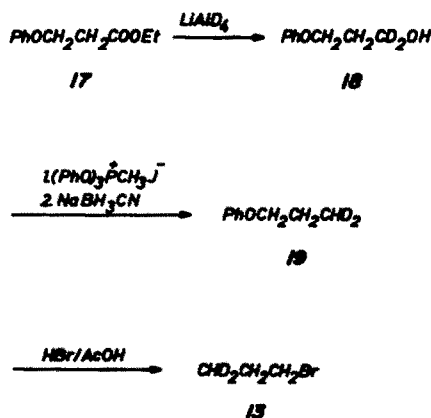
EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ionenausbeutekurven zur Bestimmung der Auftrittspotentiale wurden an den Massenspektrometern MAT 711 bzw. MS 902 ermittelt. Die Auswertung der Daten erfolgte nach der semi-log. Methode.²⁴ Erforderliche Bildungsenthalpien zur Ermittlung der Übergangszustandsenergie wurden der Literatur²⁵ entnommen. Die T_{kl}-Daten resultieren aus den Zerfällen metastabiler Ionen im ersten feldfreien Bereich (MAT 711); MIKES- und CA-Spektren wurden am MAT 311A nach üblichen Methoden²³ bestimmt. Alle gaschromatographisch gereinigten Verbindungen wurden über den Gaseinlass (Temperaturen zwischen 140-200° in Abhängigkeit vom Gerät) in die Ionenquelle eingeführt und bei 70 eV ionisiert. H-NMR-Spektren (β-Skala, Lösungsmittel CCl₄, TMS als interner Standard) wurden am Varian EM 390 oder EM 360 aufgenommen. Die präparative Gaschromatographie wurde an einem Perkin Elmer F 21 bei folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule 12 ft × 1/4 (Stahl), 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb W 80/100; Trägergas: N₂ (50 ml/min.); Injektionstemperatur 120°, Säulentemperatur 60°.

Herstellung der deuterierten Verbindungen 11-16:

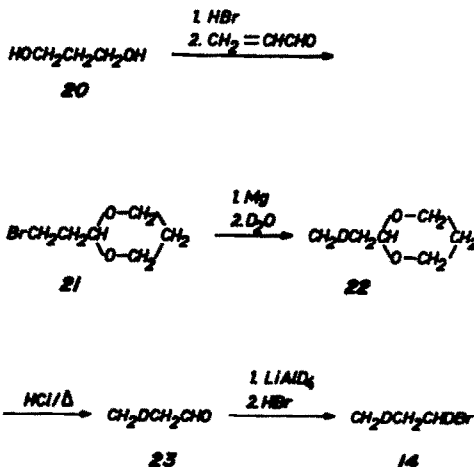
Während [1,1-D₂]-1-Brompropan (11) und [2,2-D₂]-1-Brompropan (12) direkt aus den entsprechend deuterierten 1-Propanolen durch Umsetzen mit HBr (48%) hergestellt werden konnten, mussten für die übrigen Verbindungen 13-16 jeweils spezielle Synthesewege erprobt werden. Als besonders zweckmässig haben sich die in den Schemata 3-6 skizzierten Verfahren erwiesen. Experimentelle Details zu einigen Schritten werden kurz mitgeteilt; bei allen übrigen Operationen wurden konventionelle Laborverfahren benutzt.

Herstellung von [3,3-2H₂]-1-Brompropan (13) nach Schema 3. 3-Phenoxy-propionsäuremethylester (17) wurde in 93% iger Ausbeute durch LiAlD₄-Reduktion (Lösungsmittel Diethylether) in [1,1-D₂]-3-Phenoxy-1-propanol (18) überführt. 25 mMol 18 (3.85 g) und 50 mMol (22.8 g) Methyltriphenoxiphosphoniumjodid wurden in 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und 40 min. bei



Schema 3.

Raumtemp. geführt.²⁶ Anschliessend wurden 100 mMol (6.3 g) NaBH₃CN zugegeben und 60 min. bei 70° gerührt. Nach Zersetzen mit 2% iger H₂SO₄ wird ausgethert, die organische Phase mit NaOH gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt 19 (H-NMR, (CCl₄): m 6.8-7.4 (5H); t 3.97 (2H), J = 6 Hz; q (br) 1.79 (2H), J = 6 Hz; m 1.80 (1H); MS: m/e 134 [M⁺] (34%), m/e 94 (100%)) wurde direkt einer Ether-Spaltung mit HBr/Eisessig unterworfen (4h am Rückfluss erhitzen). Das gewünschte Produkt 13 wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. H-NMR (CCl₄): t 3.32 (2H), J = 6.5 Hz; q (br) 1.85 (2H), J = 6.5 Hz; m 0.97 (1H); MS: m/e 126, 124 [m⁺] (14%), m/e 45 (100%).



Schema 4.

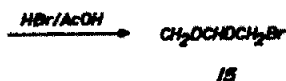
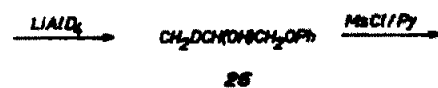
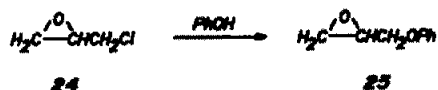
Herstellung von [1,3-D₂]-1-Brompropan (14) nach Schema 4. 2-(2-Bromäthyl)-1,3-dioxan (21). Bei -5 bis 0°C wurden in 650 mMol (49.4 g) 1,3-Propanediol (20) innerhalb von 2 h 300 mMol (24 g) gasförmiges HBr eingeleitet. Anschliessend wurden 200 mMol (11.2 g) Acrolein zugegeben (Temperaturen 5-10°) und 2 h bei Raumtemp. geführt.²⁷ Nach Extrahieren der Reaktionslösung mit Petrolether, Neutralisieren der organischen Phase mit NaHCO₃ und Trocknen über Na₂SO₄, wurde das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt in 52.7% iger Ausbeute (bezogen auf Acrolein) 20.6 g einer farblosen Flüssigkeit; K_{p,15}: 95°; H-NMR (CCl₄): t 4.61 (1H), J = 5.5 Hz; m 3.5-4.2 (4H); t 3.39 (2H), J = 7 Hz; m 1.8-2.3 (1H); td 2.05 (2H), J = 7 bzw. 5.5 Hz; m 1.15-1.4 (1H); MS: m/e 195, 193 [M-H]⁺ (4%), m/e 87 (100%).

2-[2-D₁-Ethyl]-1,3-dioxan (22). Zu 110 mMol Mg (2.43 g) in 50 ml abs. THF wurden innerhalb 1 h 100 mMol (19.5 g) 21 (gelöst in 50 ml abs. THF) zugegeben, wobei die Temp. zwischen 30 und 35° gehalten wurde. Nach 1 stündigem Rühren bei dieser Temp. wurde mit 4 ml D₂O versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel durch Abdestillieren entfernt. Fraktionierte Destillation des Rückstandes ergab 7.31 g 22 (62.5% Ausb. bezogen auf 21). Farblose Flüssigkeit, K_{p,100} = 130°; H-NMR (CCl₄): t 4.32 (1H), J = 5.5 Hz; m 3.45-4.15 (4H); m 1.7-2.3 (1H); q (br) 1.5 (2H),

$J = 7$ Hz; m 1.15–1.35 (1H); t (br) 0.85 (2H), $J = 7$ Hz; MS: m/e 116 [$M-H$] $^+$ (12%), m/e 87 (100%).

[3- D_2]-Propionaldehyd (23). 59 mmol (6.9 g) 22 wurden mit 30 ml 1N HCl 30 min. am Rückfluss erhitzt und der Aldehyd direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Ausb. 1.95 g (56% bezogen auf 22). H-NMR (CCl_4): δ 9.76 (1H), $J = 1.5$ Hz; t (br) 2.4 (2H), $J = 7$ Hz; δ 1.08 (2H), $J = 7$ bzw. 2 Hz; MS: m/e 59 [M^+] (63%), m/e 29 (100%).

[1,3- D_2]-1-Brompropan (14). $LiAlD_4$ -Reduktion von 23 liefert in 64% iger Ausbeute [1,3- D_2]-markiertes 1-Propanol, aus dem mit 48% igem HBr in 95% iger Ausbeute das Bromid 14 erhalten wurde: H-NMR (CCl_4): δ 3.33 (1H), $J = 6.5$ bzw. 1.5 Hz; m 1.75–2.1 (2H); δ 1.05 (2H), $J = 6.5$ bzw. 2 Hz; MS: m/e 126/124 [M^+] (14%), m/e 45 (100%).



Schema 5.

Herstellung von [2,3- D_2]-1-Brompropan (15)†

3-Phenoxy-1,2-epoxypropan (25). 200 mmol (18.5 g) Epichlorhydrin (24) wurden innerhalb 1 h zu einer Lösung von 200 mmol (18.8 g) Phenol in 20 ml 30% iger NaOH zugegeben. Nach 5 stündigem Röhren bei 50–60° wurde mit Ether verdünnt, die organische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel einrotiert. Fraktionierte Destillation lieferte 18.3 g einer farblosen Flüssigkeit (Ausb. 57%); $K_{p, \text{atm}} = 74^\circ$; H-NMR (CCl_4): m 6.7–7.3 (5H); m 3.75–4.15 (2H); m 3.05–3.30 (1H); m 2.45–2.80 (2H); MS: m/e 150 [M^+] (82%), m/e 94 (100%).

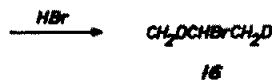
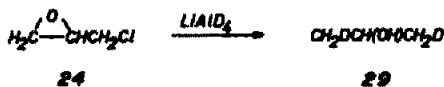
[3- D_1]-1-Phenoxy-2-propanol (26) wurde aus 25 in 98% iger Ausbeute durch $LiAlD_4$ -Reduktion hergestellt²⁸: H-NMR (CCl_4): m 6.8–7.4 (5H); m 4.3 (1H); m 3.75–4.1 (2H); δ 2.47 (1H), $J = 3$ Hz; δ 1.35 (2H), $J = 6$ bzw. 1.5; MS: m/e 153 [M^+] (26%), m/e 94 (100%).

[3- D_1]-Phenoxy-2-methylpropan (27).^{29,30} 35 mmol (5.35 g) 12 und 55 mmol (8.43 g) Methylchlorid wurden in 60 ml abs. Pyridin gelöst und 3 Tage in den Kühlschrank stehengelassen. Nach Zugabe von 350 ml Wasser wurde 15 min. gerührt und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 6 N HCl gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel einrotiert. Man

erhielt 6.66 g (82% Ausb. bezogen auf 26) einer DC-reinen schwach gelben, öligen Substanz, die ohne weitere Reinigung direkt weiterverarbeitet wurde. H-NMR (CCl_4): m 6.85–7.45 (5H); p 5.09 (1H), $J = 6$ Hz; m 3.8–4.3 (2H); δ 3.05 (3H); δ 1.56 (2H), $J = 6$ bzw. 1.5 Hz; IR: 1370 cm^{-1} (stark); MS: m/e 231 [M^+] (17%), m/e 94 (100%).

[2,3- D_2]-1-Phenoxypropan (28) wurde in 75% iger Ausbeute durch $LiAlD_4$ -Reduktion aus 27 erhalten. Farblose Flüssigkeit, $K_{p, \text{atm}} = 77^\circ$; H-NMR (CCl_4): m 6.7–7.3 (5H); δ (br) 3.85 (2H), $J = 6$ Hz; p (br) 1.77 (1H), $J = 6$ Hz; δ (br) 1.01 (2H), $J = 6$ Hz; MS: m/e 138 [M^+] (29%), m/e 94 (100%).

[2,3- D_2]-1-Brompropan (15) wurde durch Etherspaltung aus 28 in 58% iger Ausbeute erhalten: H-NMR (CCl_4): δ 3.33 (2H), $J = 6.5$ bzw. 1.5 Hz; p (br) 1.87 (1H), $J = 6.5$; δ (br) 1.08 (2H), $J = 6.5$ Hz; MS: m/e 126, 124 [M^+] (14%), m/e 45 (100%).



Schema 6.

Herstellung von [1,3- D_2]-2-Brompropan (16). Epichlorhydrin (24) wurde in 47% iger Ausbeute mit $LiAlD_4$ zum [1,3- D_2]-2-Propanol (29) reduziert, aus dem durch Umcetzen mit HBr in 82% iger Ausbeute das Bromid 16 erhalten wurde. H-NMR (CCl_4): p (br) 4.23 (1H), $J = 6.5$ Hz; δ 1.73 (4H), $J = 6.5$ bzw. 2 Hz; MS: m/e 126, 124 [M^+] (12%), m/e 45 (100%).

Danksagungen—Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. C. Westemiotia, TU Berlin, gebührt Dank für die Durchführung der massenspektrometrischen Spezialmessungen. Für stimulierende Diskussionsbeiträge danken wir sehr herzlich Dr. D. H. Williams, Cambridge.

LITERATUR

- ¹Siehe z. G.: ^aM. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen und J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* 6, 53 (1973); ^bV. Buss, P. v. R. Schleyer und L. C. Allen, *Topics in Stereochem.* 7, 253 (1973); ^cP. C. Hariharan, L. Radom, J. A. Poppe und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 599 (1974); ^dP. K. Bischof und M. J. S. Dewar, *Ibid.* 97, 2279 (1975); ^eG. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 9, 41 (1976); ^fG. M. Kramer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 19, 139 (1976); ^gH. C. Brown, *The Non-Classical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977; ^hH. Lischka und H.-J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5297 (1978); ⁱS. H. Al-Khowaiter und C. A. Wellington, *Tetrahedron* 33, 2843 (1977); ^jR. Kriehnan und J. A. Poppe, private Mitteilung; ^kM. J. S. Dewar, *Chem. Brit.* 11, 97 (1975); ^lH.-J. Köhler und H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* zur Publikation eingereicht.

- ²⁸Ch. Ottinger, *J. Chem. Phys.* 47, 1452 (1967); ²⁹W. F. Haddon und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4745 (1968); ³⁰R. Liardon und T. Glumann, *Helv. Chim. Acta* 52, 1052 (1969); ³¹M. Vestal und J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.* 52, 978 (1970); ³²F. P. Lossing und G. P. Semelink, *Can. J. Chem.* 48, 955 (1970); ³³P. Goldberg, S. A. Hopkinson, A. Mathias und A. E. Williams, *Org. Mass Spectrom.* 3, 1009 (1970); ³⁴S. G. Lias, R. E. Rebbert und P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6430 (1970); ³⁵M. L. Gross, *Ibid.* 93, 253 (1971); ³⁶D. J. McAdoo, F. W. McLafferty und P. F. Bente, III, *Ibid.* 94, 2027 (1972); ³⁷S. L. Chang und J. L. Franklin, *Ibid.* 94, 6347 (1972); ³⁸J. L. Holmes und G. M. Weese, *Org. Mass Spectrom.* 9, 618 (1974); ³⁹D. H. Williams und G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6755 (1974); ⁴⁰G. Hvistendahl und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem.*

†Eine ganze Serie von Versuchen, die vicinale D_2 -Gruppierung in 15 durch katalytische Hydrierung oder Hydrierung unter den Bedingungen der homogenen Katalyse an verschiedensten Substanzen durchzuführen, schlug fehl. Entweder waren die Ausbeuten viel zu niedrig, oder, was häufiger der Fall war, das eingebaute Deuterium (D_1 – D_2) wurde über die gesamte C_3 -Einheit verteilt.

- Commun.* 4 (1975); *G. Hvistendahl und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 881 (1975); *J. L. Holmes, A. D. Osborne und G. M. Woese, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 19, 207 (1976); *S. G. Lias, J. R. Eyler und P. Ausloos, *Ibid.* 19, 219 (1976); *R. D. Bowen und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1479 (1976); *P. P. Dymerski, R. M. Prinshin, P. F. Bente, III und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6834 (1976); *J. L. Holmes und A. D. Osborne, *Org. Mass Spectrom.* 13, 133 (1978); *P. T. Mead, J. C. Traeger, J. R. Christie und P. J. Derrick, *Ibid.* 13, 386 (1978).
- ³Für jüngere Zusammenfassungen zu einigen speziellen Aspekten siehe: *J. L. Holmes. In *Mass Spectrometry, International Review of Science* (Hrsg. A. Maccoll). Butterworths, London (1975); *R. K. Boyd und J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 23, 163 (1977).
- ⁴D. A. Krause, R. J. Day, W. L. Jorgensen und R. G. Cooks, *Ibid.* 27, 227 (1978).
- ⁵F. A. Houle und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* im Druck.
- ⁶W. L. Jorgensen, *Ibid.* 99, 280 (1977).
- ⁷F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 50, 3973 (1972).
- ⁸D. H. Aue, W. R. Davidson und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6700 (1976); *D. H. Aue und M. T. Bowers (Hrsg.), *Gas Phase Ion Chemistry*. Academic Press, New York (1979).
- ⁹J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1070 (1949).
- ¹⁰Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5901 (1977).
- ¹¹M. L. Vestal, in *Fundamental Processes in Radiation Chemistry* (Hrsg. P. Ausloos). Wiley-Interscience, New York (1968).
- ¹²R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; *C. Wesdemiotis, R. Wolfschütz, G. Höhne und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.*, 14, 231 (1979); *H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, R. D. Bowen und D. H. Williams, *Z. Naturforsch.* 30b, 488 (1977).
- ¹³D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 10, 280 (1977).
- ¹⁴Siehe auch: *D. H. Williams und I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*. McGraw Hill, New York (1972); *R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*. Elsevier, Amsterdam (1973); *K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*. Verlag Chemie (1978); *R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91, 484 (1979); *Ibid.* Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).
- ¹⁵D. H. Williams und G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6753 (1974).
- ¹⁶R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 797 (1969).
- ¹⁷L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6531 (1973); *P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shik, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 959 (1974).
- ¹⁸M. J. D. Powell, *Comput. J.* 7, 303 (1965); *D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.* 35, 550 (1975).
- ¹⁹J. N. Murrell und K. J. Laidler, *Trans Faraday Soc.* 64, 371 (1968).
- ²⁰J. W. McIver, *Acc. Chem. Res.* 7, 72 (1974).
- ²¹U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, *Tetrahedron Letters* 3639 (1967); *G. A. Olah, D. B. Ledlie und M. G. Costopolous, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4196 (1977).
- ²²E. K. Thornton und E. R. Thornton, in *Isotope Effects in Chemical Reactions* (Hrsg. C. J. Collings und N. S. Bowman), Van Nostrand Reinhold, New York (1973).
- ²³MIKES: Synonym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry: *J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* 45, 1023A (1973); *U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* 87, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 679 (1975); *J. H. Beynon und R. G. Cooks, in *Mass Spectrometry, International Review of Science* (Hrsg. A. Maccoll). Butterworth, London (1975); *K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* 88, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 509 (1976).
- ²⁴F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, *J. Chem. Phys.* 19, 1254 (1971).
- ²⁵K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta.* 56, 1516 (1973); *S. W. Benson, F. R. Cruckshank, D. M. Golden, G. R. Hangen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969); *H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. T. Herron, *Energetics of Gaseous Ions*, National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1977).
- ²⁶R. O. Hutchins, D. Kandasamy, C. A. Maryanoff, D. Masilamani und B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* 42, 83 (1977).
- ²⁷G. Büchi und H. Wüest, *J. Org. Chem.* 34, 1122 (1969).
- ²⁸E. L. Eliel und M. N. Reick, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1362 (1960).
- ²⁹A. F. Thomas, *Deuterium Labelling in Organic Chemistry*, Appleton-Century-Crafts, New York (1971).
- ³⁰E. Caspi und K. R. Varma, *J. Org. Chem.* 33, 2181 (1968).