

Chemie isolierter Kationen

Von Richard D. Bowen, Dudley H. Williams und Helmut Schwarz^[*]

Organische Ionen zerfallen in den feldfreien Bereichen eines Massenspektrometers nach einer wohldefinierten Lebensdauer ($t \approx 10^{-5}$ s), die – verglichen mit der Zeitskala von Molekülschwingungen – sehr groß ist. Die im Übergangszustand einer Dissoziation vorhandene Überschußenergie („non fixed energy“) ist mit der von Reaktionen in Lösung vergleichbar. Allgemein gilt, daß nur die energetisch günstigsten Zerfallswege miteinander konkurrieren können. Die Analyse von Übergangssignalen der unimolekularen Zerfälle metastabiler Ionen liefert Informationen über die bei der Reaktion freigesetzte kinetische Energie („kinetic energy release“), T ; bei Experimenten in Lösung sind diese äußerst wertvollen Daten aufgrund von Stößen nicht zugänglich. Die Chemie von Ionen kann bequem studiert werden, wenn man die Ionen in einem Massenspektrometer erzeugt und die Zerfälle metastabiler Ionen analysiert.

1. Einführung

In der analytischen und organischen Chemie hat die Massenspektrometrie breite Anwendung gefunden. Ein großer Teil der frühen Arbeiten auf organisch-massenspektroskopischem Gebiet betraf die Aufklärung der Zerfallsschemata ionisierter organischer Moleküle. Als Folge hiervon entwickelte sich die Massenspektrometrie zu einer wirkungsvollen Methode für die Strukturaufklärung^[1–5]. Die Beobachtung von Übergangssignalen wurde in einigen Kreisen als Ärgernis empfunden, da hierdurch manchmal die Signale der Fragment-Ionen verdeckt wurden und beim Auswerten der Spektren gelegentliche Zählprobleme auftraten. Übergangssignale selbst wurden schon sehr früh^[6] als Resultat einer zeitlich verzögerten unimolekularen Dissoziation von Ionen erkannt: Nach Beschleunigung der Ionen aus der Ionenquelle zerfielen die „metastabilen“ Ionen in einem der feldfreien Bereiche des Massenspektrometers. Es zeigte sich bald, daß diese Prozesse a) unter relativ gut definierten Bedingungen ablaufen und b) die Übergangssignale wertvolle Informationen zur Gasphasenchemie von Ionen enthalten^[7–9]. Heute steht fest, daß die Erzeugung von Ionen in einem Massenspektrometer und die anschließende Analyse der Zerfälle metastabiler Ionen eine ideale Methode zum Studium der Chemie *isolierter Kationen* ist^[10]. Einige der hierbei verwendeten Techniken sind der organischen Chemie in Lösung entlehnt, z. B. die Bestimmung der relativen Anteile mannigfaltigster Zerfallsprozesse, die Isotopenmarkierung oder die Messung und Auswertung energetischer Daten. Für andere Daten, z. B. die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte kinetische Energie (in der englischsprachigen Literatur als „kinetic energy release“, T , bezeichnet), gibt es aus prinzipiellen Gründen keine Gegenstücke in der Chemie in kondensierter Phase.

In diesem Aufsatz werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen der Methoden diskutiert. An ausgewählten Beispielen wird sodann gezeigt, wie dieses Konzept zum Studium der Gasphasenchemie organischer Kationen benutzt werden kann.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz

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

Dr. R. D. Bowen, Dr. D. H. Williams
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Zeitskala des Massenspektrometers

In Abbildung 1 ist schematisch ein konventionelles Massenspektrometer wiedergegeben, bei dem die Ionen zuerst den elektrostatischen (ESA) und dann den magnetischen Analysator (MA) durchlaufen. Die für den Eintritt der Ionen in den zweiten feldfreien Bereich erforderliche Zeit hängt von mehreren instrumentellen Parametern ab, beträgt aber gewöhnlich ca. 10^{-5} s. Da Molekülschwingungen mit einer Frequenz von 10^{13} bis 10^{14} s⁻¹ erfolgen, hat ein im zweiten feldfreien Bereich zerfallendes Ion bereits 10^8 bis 10^9 Schwingungen ausgeführt. Diese Zeit genügt, um die verfügbare innere Energie über alle Freiheitsgrade des ionisierten Moleküls zu verteilen, das seinerseits im Prinzip alle jene reaktiven Strukturen durchläuft, die energetisch zugänglich sind. Für Ionen, die erst im zweiten feldfreien Bereich zerfallen (d. h. nach einer Zeit, die – bezogen auf die Schwingungsperiode – extrem lang ist), muß ferner gelten, daß sie gerade noch die für den Zerfall erforderliche innere Energie besitzen. Ionen mit großer Überschußenergie zerfallen normalerweise vorher (z. B. als *instabile* Ionen in der Ionenquelle). Hieraus folgt, daß bei den Zerfällen *metastabiler* Ionen Übergangszustände auftreten, die durch eine relativ geringe Überschußenergie ε^* , charakterisiert sind^[8a]. Da, wie schon erwähnt, genügend Zeit gegeben ist, alle energetisch erreichbaren reaktiven Strukturen zu durchlaufen, werden letzten Endes nur diejenigen Zerfallsprozesse realisiert, die den geringsten Energiebedarf haben^[11]. Analoge Argumente gelten für Zerfälle im ersten feldfreien Bereich oder auch für die Dissoziation von Ionen in den feldfreien Bereichen von Sektorfeldmassenspektometern mit einer anderen Ge-

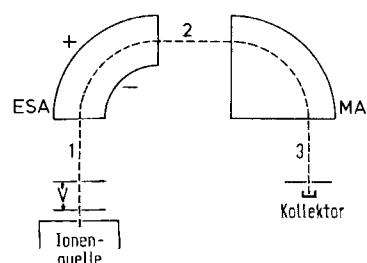


Abb. 1. Doppel-fokussierendes Massenspektrometer (schematisch), in dem die Ionen zuerst den elektrostatischen (ESA) und dann den magnetischen Analysator (MA) durchlaufen. Die Zahlen (1–3) kennzeichnen die feldfreien Bereiche.

metrie (z. B. bei Instrumenten mit umgekehrter Geometrie, bei denen die Ionen zuerst den magnetischen und dann den elektrostatischen Analysator passieren).

Der Befund, daß bei den Zerfällen vieler ^2H -markierter Ionen primäre kinetische Isotopieeffekte auftreten, belegt, daß energetische Aspekte tatsächlich für das Vorkommen oder Ausbleiben einer gegebenen Zerfallsroute maßgeblich sind. Zum Beispiel verlieren die metastabilen Molekül-Ionen von $\text{CH}_n\text{D}_4^{+ \bullet n}$ ($n=1-4$) ausschließlich ein H^\bullet -Radikal; D^\bullet -Verlust wird nur bei $\text{CD}_4^{+ \bullet}$ beobachtet^[12]. Auf beträchtliche Isotopieeffekte stößt man auch bei den Zerfällen anderer kleiner Kohlenwasserstoff-Ionen^[13-15]. So eliminiert $\text{CH}_3\text{CD}_3^{+ \bullet}$ H^\bullet und D^\bullet im Verhältnis von ca. 600:1^[13].

2.2. Signalverbreiterung durch freigesetzte Translationsenergie (T)

Betrachten wir die Reaktion $\text{A}^+ \rightarrow \text{B}^+ + \text{C}$ und nehmen wir an, daß sich die Aktivierungsenergie der Rückreaktion, E_r , aus einem Translationsanteil, E_t , und einer Schwingungs-/Rotationskomponente, E_i , zusammensetzt (Abb. 2). Zerfällt A^+

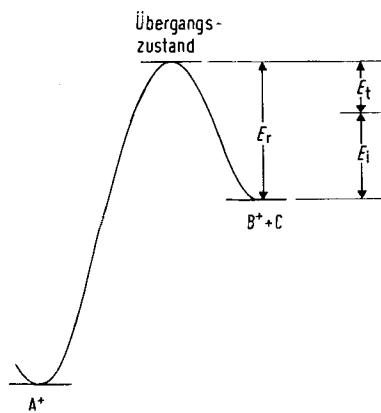


Abb. 2. Energiediagramm für den Zerfall $\text{A}^+ \rightarrow \text{B}^+ + \text{C}$; die Aktivierungsenergie der Rückreaktion, E_r , besteht aus einer translatorischen (E_t) und einer internen (E_i) Komponente.

in Lösung, dann wird aufgrund von Stoßprozessen (hauptsächlich mit den Molekülen des Lösungsmittels) die gesamte freigesetzte Energie (die näherungsweise E_r entspricht) in die Maxwell-Boltzmann-Energieverteilung eingehen. Eine Separierung von E_r in translatorische (E_t) und interne Komponenten (Schwingungs-/Rotationsanteile, E_i) ist unter diesen Bedingungen prinzipiell unmöglich. Einer grundsätzlich anderen Situation begegnet man in der Gasphase. Das Auftreten eines Translationsanteils, E_t , gibt sich durch die einander abstoßenden Moleküle B^+ und C direkt zu erkennen – und die Auswirkung dieses Effektes kann mit großer Genauigkeit gemessen werden^[8a].

In Abbildung 3 ist der Zerfall eines metastabilen Ions der Masse m_1^+ im zweiten feldfreien Bereich eines Massenspektrometers (siehe Abb. 1) skizziert. (Ähnliche Argumente gelten auch für Zerfälle im ersten feldfreien Bereich und für analoge Reaktionen in Geräten mit anderer Geometrie.) Hierbei entstehen ein Tochter-Ion der Masse m_2^+ (dunkle Kreise) und ein Neutralteil der Masse $m_1 - m_2$ (helle Kreise). Enthält E_r keinen translatorischen Anteil ($E_t = 0$), dann wird beim Zerfall von m_1^+ keine oder nur eine sehr geringe kinetische Energie, T , freigesetzt. In diesem Fall lösen sich im Übergangszustand das Tochter-Ion und das Neutralmolekül voneinander. Die

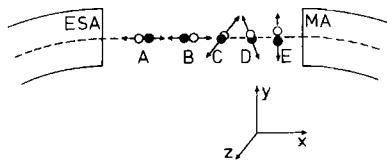


Abb. 3. Zerfall eines metastabilen Ions im zweiten feldfreien Bereich eines Massenspektrometers (Geometrie siehe Abb. 1). Die dunklen Kreise repräsentieren die beim Zerfall entstehenden Tochter-Ionen und die hellen Kreise die eliminierten Neutralteile. A–E siehe Text.

Orientierung (A, B, C, D, E etc.) beim eigentlichen Zerfall ist bedeutungslos; der Zerfall $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + (m_1 - m_2)$ manifestiert sich im normalen Massenspektrum durch ein Übergangssignal bei einem m/z -Wert von m_2^2/m_1 ^[6], das relativ schmal ist und Gauß-Form besitzt (Abb. 4a). Nehmen wir nun aber an, daß bei der Dissoziation von m_1^+ ein relativ großer und spezifischer Betrag an kinetischer Energie, T , freigesetzt wird. Zerfälle aus der Orientierung A (Abb. 3) liefern Tochter-Ionen mit einem etwas größeren Impuls (bezogen auf die Situation, bei der $T \approx 0$ ist), da diese Ionen parallel zum Ionenstrahl (x-Richtung) beschleunigt werden. Die Impulszunahme bewirkt im magnetischen Analytoren eine etwas geringere Ablenkung mit dem Resultat, daß das Übergangssignal bei einem m/z -Wert erscheint, der ein wenig größer ist als m_2^2/m_1 . Im umgekehrten Fall (Zerfall aus der Orientierung B; m_2^+ erfährt eine negative Beschleunigung) wird der Impuls vermindert, so daß das Übergangssignal bei einem m/z -Wert auftritt, der geringfügig kleiner ist als m_2^2/m_1 (Abb. 4b). Zerfälle aus Orientierungen zwischen den Extremen A und B (wie C, D oder E in Abb. 3) sind ebenfalls möglich. Insgesamt führen sie zur Situation einer „explodierenden Kugel“ von Ionen. Man erhält ein Signal mit einem flachen Plateau (Abb. 4c), für das sich in der Literatur die Bezeichnung „flat-topped peak“ eingebürgert hat. Die mathematische Analyse des hier skizzierten Problems ergibt eine sehr einfache Beziehung zwischen der Signalbreite d und der freigesetzten kinetischen Energie T ^[16,17]. In einigen Fällen (Orientierung C, Abb. 3) kann m_2^+ infolge einer sehr starken

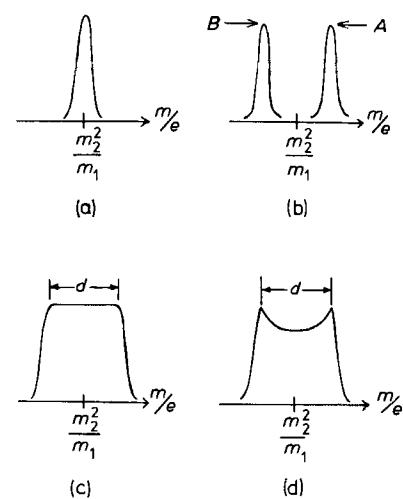


Abb. 4. Verschiedene Formen von Übergangssignalen für Zerfälle metastabiler Ionen im zweiten feldfreien Bereich (siehe Abb. 1 und 3) und beim Zerfall freigesetzte kinetische Energie, T . a) T klein und unspezifisch; b) T groß und spezifisch (es sind nur die Beträge für die extremen Orientierungen A und B angegeben); c) T groß und spezifisch (gesamtes Übergangssignal); d) T groß und spezifisch; gesamtes Übergangssignal für Zerfälle nach Typ C (Diskriminierung von Ionen aufgrund der endlichen Spaltweite).

Impulsveränderung nicht mehr den zur Begrenzung der z-Richtung vorhandenen Spalt passieren. Die endliche Spaltweite^[17] vermindert die Transmission dieser Ionen und liefert das in Abbildung 4d gezeigte plateauförmige Signal mit einer zentralen Einbuchtung („dish-topped peak“). Der wichtigste Aspekt ist, daß die Signalformen in Abbildung 4c und 4d einen relativ großen und diskreten Betrag an kinetischer Energie T anzeigen, der beim unimolekularen Zerfall freigesetzt wird. Im Gegensatz hierzu enthüllt ein Gauß-förmiges Signal (Abb. 4a), daß beim Zerfall kein großer und spezifischer Betrag an kinetischer Energie T auftritt. Aber auch hier kann die mittlere kinetische Energie, T^{av} , aus der Halbwertsbreite des Signals berechnet werden^[18]. Der Wert von T^{av} ist seinerseits stark abhängig von der im Übergangszustand der Reaktion vorhandenen Überschußenergie (ε^*)^[18]: Je größer T^{av} , desto höher ist der Anteil von ε^* , der auf die Reaktionskoordinate entfällt.

Aus der Form von Übergangssignalen sind also wertvolle Informationen über die Herkunft der beim unimolekularen Zerfall metastabiler Ionen freigesetzten kinetischen Energie zu entnehmen. Das Signal selbst bietet ein „direktes Bild“ der Vorgänge bei einer Dissoziation. Dieser einzigartige Vorteil führt nicht zuletzt daher, daß sich die Experimente ohne störende Wechselwirkung mit anderen Molekülen durchführen lassen.

2.3. Konkurrenzreaktionen

Wie in der klassischen organischen Chemie aus Abbaureaktionen Informationen über die Molekülstruktur erhalten werden, so ermöglichen auch die Zerfallsprodukte eines Ions in der Gasphase Rückschlüsse auf dessen Struktur. Bei isomeren Ionen, die über konkurrierende Reaktionswege zerfallen, gilt ferner, daß die Anteile der einzelnen Prozesse direkt aus der Fläche der entsprechenden Übergangssignale hervorgehen. Es darf außerdem angenommen werden, daß die Zerfallswege allen Ionen zugänglich sind und die individuellen Anteile der konkurrierenden Prozesse entsprechend ihrem Energiebedarf gewichtet werden. Ein solches Modell berücksichtigt nicht die mögliche Existenz von isolierten elektronischen Zuständen, die ihrerseits entweder die Konkurrenz zwischen den Abbaureaktionen unterbinden oder aber zu extrem schnellen Zerfällen Anlaß geben. Obwohl es in der Literatur definitive Beispiele für die Existenz von isolierten elektronischen Zuständen gibt^[19, 80], darf davon ausgegangen werden, daß diese die Ausnahme und nicht die Regel sind. Liegen zwei oder mehr isomere Strukturen vor, dann kann bei Abwesenheit solcher Störungen das Ausmaß konkurrierender Zerfallsprozesse direkt benutzt werden, um die relativen Höhen von Energiebarrieren zwischen sich ineinander umlagernden und zerfallenden Ionen zu bestimmen. Hierbei sind drei allgemeine Fälle vorstellbar (Abb. 5). Im ersten Beispiel (Abb. 5a) wird für die Zerfälle der Ionen A^+ und B^+ mehr Energie benötigt als für die Einstellung des Gleichgewichts $A^+ \rightleftharpoons B^+$. Konsequenterweise werden diese Ionen vor ihrem Zerfall äquilibrieren, und die Dissoziationen erfolgen aus einer gemeinsamen Struktur (oder Mischung von Strukturen) über jeweils gleiche Übergangszustände. Ein historisch bedeutsames Beispiel ist das Carbenium-Ion $C_6H_{13}^+$ [Gl. (a)]. Unabhängig davon, ob es aus Vorläufern erzeugt wird, die ihm eine primäre, sekundäre oder tertiäre Struktur verleihen, ist bei der unimolekularen

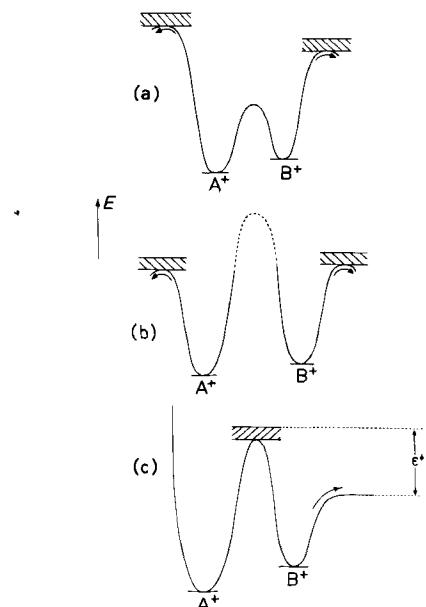
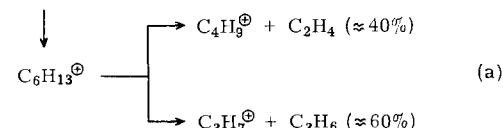


Abbildung 5. Reaktionsprofile für a) vollständige gegenseitige Umwandlung $A^+ \rightleftharpoons B^+$ vor dem Zerfall; b) keine gegenseitige Umwandlung von A^+ und B^+ vor dem Zerfall; c) geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung $A^+ \rightarrow B^+$ vor dem Zerfall. (Die Pfeile deuten den Zerfall an).

Eliminierung das Verhältnis von C_2H_4 und C_3H_6 nahezu konstant (ca. 1 : 1.6)^[11]. In der homologen Reihe der $C_nH_{2n+1}^+$ -Ionen^[20] und auch bei ungesättigten Carbenium-Ionen (z. B. $C_nH_{2n-1}^+$ ^[21, 22] oder $C_nH_{2n-3}^+$ ^[21, 23, 24]) beobachtet man analoges Verhalten.

prim., sek. oder tert. $C_6H_{13}X$



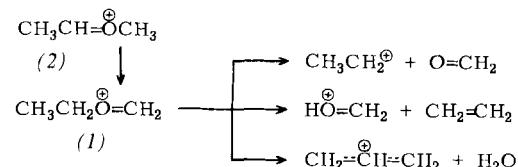
Das Reaktionsprofil in Abbildung 5b beschreibt die umgekehrte Situation: Hier wird für die Zerfälle von A^+ und B^+ weniger Energie benötigt als für die Einstellung des Gleichgewichts $A^+ \rightleftharpoons B^+$. In diesem Fall werden A^+ und B^+ über getrennte Übergangszustände unterschiedliche Reaktionen eingehen; die Äquilibrierung $A^+ \rightleftharpoons B^+$ ist nicht favorisiert. Unter der Vielzahl der Beispiele, die in diese Kategorie gehören, kommt dem System $C_2H_5O^+$ eine fast klassische Bedeutung zu. $C_2H_5O^+$ existiert in zwei wohlunterscheidbaren Formen^[25]. Die erste leitet sich von Vorläufern der allgemeinen Form CH_3OCH_2X ab; die Ionen besitzen vermutlich die Struktur $CH_3\overset{+}{O}=CH_2$. Ionen dieses Typs zerfallen ausschließlich unter CH_4 -Abspaltung. Die zweite Gruppe von $C_2H_5O^+$ -Ionen eliminiert C_2H_2 und CH_4 in einem nahezu konstanten Verhältnis (1.9 : 1). Diese Ionen liegen wahrscheinlich in einer Mischung von zwei sich ineinander umlagernden Strukturen vor ($CH_3CH=\overset{+}{OH}$ und $\overset{+}{CH}_2CH_2OH$); sie werden aus Vorläufern mit C—C-Bindungen erzeugt (z. B. CH_3CHXOH oder XCH_2CH_2OH). Das vollständige Reaktionsprofil der $C_2H_5O^+$ -Spezies ist äußerst lehrreich (siehe Abschnitt 3.1).

Das Reaktionsprofil für den dritten allgemeinen Fall ist in Abbildung 5c skizziert. Bei ihm ist für das Isomer B^+ die Dissoziation energetisch günstiger als die Umlagerung

($B^+ \rightarrow A^+$), während für das Isomer A^+ das Umgekehrte gilt. Hieraus folgt, daß B^+ direkt zerfällt, während für A^+ die Isomerisierung $A^+ \rightarrow B^+$ energetisch am günstigsten ist^[26]. Die Ionen B^+ , die auf diese Weise entstehen, enthalten im Übergangszustand des terminierenden Zerfallsprozesses mehr Überschußenergie, ε^+ („non fixed energy“), als für einen Zerfall notwendig ist. Dies hat zwei Konsequenzen: a) Der Zerfall ist relativ rasch und b) ε^+ wird zumindest teilweise in die Reaktionskoordinate einfließen und somit die beim Zerfall freigesetzte kinetische Energie, T , erhöhen. Haben z. B. A^+ und B^+ einen Zerfallsprozeß gemeinsam, dann wird T für die Sequenz $A^+ \rightarrow B^+ \rightarrow$ Produkte größer sein als für den direkten Zerfall $B^+ \rightarrow$ Produkte. Die Überschußenergie ε^+ hat noch eine weitere Konsequenz für die aus A^+ durch Umlagerung erzeugten reaktiven Ionen B^+ : Zerfallswege von B^+ , deren Übergangszustände geometrisch anspruchsvoll sind, werden stark diskriminiert. Das hängt damit zusammen, daß in der Gesamtreaktion $A^+ \rightarrow B^+ \rightarrow$ Produkte die Umlagerung $A^+ \rightarrow B^+$ geschwindigkeitsbestimmend ist; hat man B^+ einmal erzeugt, dann ist die Energie für den weiteren Zerfall nicht mehr maßgeblich. Unter den energetisch erreichbaren Konkurrenzprozessen wird derjenige bevorzugt, der den geringsten Ordnungsgrad verlangt. Da z. B. einfache Bindungsbrüche über weniger geordnete Übergangszustände verlaufen als beispielsweise Eliminierungen unter Beteiligung cyclischer Strukturen, werden die zuerst genannten Reaktionen bei der Sequenz $A^+ \rightarrow B^+ \rightarrow$ Produkte begünstigt (vgl. Abb. 5c). Im Gegensatz dazu werden die *direkt* von B^+ ausgehenden konkurrierenden Zerfallsprozesse weitgehend durch deren relativen Energiebedarf gesteuert. Selbst Prozesse mit aufwendiger Molekülreorganisation werden hierbei im allgemeinen nicht diskriminiert; sind ihre Übergangszustände energetisch erreichbar, dann ist ihr Anteil an den konkurrierenden Zerfällen sogar beträchtlich.

Ein Beispiel für die Situation in Abbildung 5c liefern die isomeren $C_3H_7O^+$ -Ionen (1) und (2) (Schema 1)^[26]. Für Ionen, die direkt als (1) erzeugt werden, sind die H_2O - und untergeordnet auch die C_2H_4 -Eliminierung die Hauptprozesse. Bedeutsam ist, daß die H_2O -Abspaltung aus (1) (siehe Tabelle 1) bevorzugt wird, obwohl dieser Prozeß mit erheb-

wohl für die Reaktion nur ein einfacher C—O-Bindungsbruch nötig wäre.



Schema 1

Völlig andere Verhältnisse liegen vor, wenn die $C_3H_7O^+$ -Ionen zunächst als (2) erzeugt werden: Die H_2O -Abspaltung erfolgt nur noch untergeordnet, die C_2H_4 -Eliminierung wird zum Hauptprozeß und selbst CH_2O wird in beträchtlichem Ausmaß eliminiert (Tabelle 1). Dieses Resultat kann durch eine geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung (2) \rightarrow (1) und darauf folgende rasche Zerfälle eindeutig interpretiert werden. Wie schon erwähnt, werden bei der schnellen Folgereaktion Prozesse mit hohen geometrischen Anforderungen (z. B. H_2O -Abspaltung) diskriminiert, während Zerfallsprozesse, bei denen minimale (C_2H_4 -Eliminierung) oder gar keine Umlagerungen (CH_2O -Abspaltung) nötig sind, begünstigt werden. Einen weiteren Beleg für eine geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung (2) \rightarrow (1) liefern die T^{av} -Daten für die H_2O - und C_2H_4 -Eliminierungen. In beiden Fällen sind die Werte größer, wenn die Reaktion von (2) ausgeht (Tabelle 1). Dies muß zwingend der Fall sein, wenn (2) über die gleichen Übergangszustände wie (1) zerfällt, diese sich aber aufgrund der vorgelagerten langsamen Isomerisierung (2) \rightarrow (1) in der Überschußenergie, ε^+ , unterscheiden. Schließlich wird experimentell gefunden (Tabelle 1), daß die Energien des Übergangszustands für die Eliminierung von H_2O und von C_2H_4 aus (1) verschieden sind (die H_2O -Eliminierung hat den geringeren Energiebedarf; hiermit korrespondiert auch die relative Häufigkeit der beiden Prozesse). Geht man jedoch von (2) aus, so erfordern die beiden Prozesse die gleiche Energie, und zwar ist sie höher als für die korrespondierenden Reaktionen von (1). Das heißt aber, daß der gemessene Wert die Barriere der Isomerisierung (2) \rightarrow (1) widerspiegelt. Da

Tabelle 1. Relative Häufigkeiten, T^{av} -Werte und thermochemische Daten für Zerfälle der isomeren $C_3H_7O^+$ -Ionen (1) und (2).

Produkte und ΔH_f [kcal·mol ⁻¹]	$\sum \Delta H_f$ [kcal·mol ⁻¹]	Häufigkeit [a]		T^{av} [b] [kcal·mol ⁻¹]		Energie des Übergangszustandes [c] [kcal·mol ⁻¹]	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
$CH_2=\overset{\oplus}{C}H=CH_2 + H_2O$ 226 [27]	-58 [28]	168	95	2	1.0	1.6	176
$CH_2=\overset{\oplus}{C}H=CH_2 + C_2H_4$ 170 [29]	12 [28]	182	5	86	0.4	1.3	181
$CH_3CH_2^+ + CH_2O$ 219 [30]	-28 [28]	191	0	12	--	--	212

[a] Bestimmt aus den Flächen der Übergangssignale für Zerfälle im zweiten feldfreien Bereich, auf 100% normiert [26]. [b] Bestimmt aus der Signalbreite für Zerfälle im ersten feldfreien Bereich [26]. [c] Ermittelt durch Austrittspotentialmessungen für Zerfälle im ersten feldfreien Bereich [26].

lichen Umlagerungen verknüpft sein muß. Offenbar ist das eine direkte Konsequenz des niedrigen Energiebedarfs dieses Zerfallsweges (Tabelle 1). Umgekehrt gilt, daß die CH_2O -Abspaltung aus (1) aus energetischen Gründen unterbleibt, ob-

der Übergangszustand der Isomerisierung energetisch deutlich höher liegt (208–212 kcal·mol⁻¹) als der für die CH_2O -Abspaltung zu erwartende Übergangszustand (≈ 191 kcal·mol⁻¹), ist dieser Zerfallsprozeß für die von (2) ausgehenden Dissozia-

tionen aus energetischen Gründen nicht mehr länger ausgeschlossen.

Die hier vorgestellten Beispiele mögen illustrieren, wie die unimolekularen Reaktionen isolierter organischer Ionen durch das Konzept von Reaktionsprofilen („potential energy profile“ approach^[110]) interpretiert werden können. Die drei grundlegenden Typen von Reaktionsprofilen (Abb. 5) lassen sich selbstverständlich zu komplizierteren Profilen kombinieren. Bevor solche Fälle diskutiert werden (Abschnitt 3), ist es zweckmäßig, hier auf andere Methoden kurz einzugehen, die ebenfalls zum Studium der Struktur und Reaktivität von Ionen in der Gasphase tauglich sind.

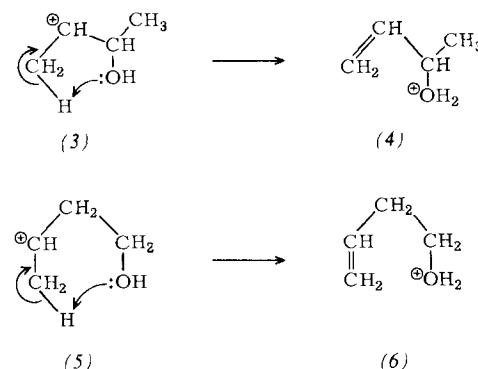
2.4. Energetik

Wie die Diskussion der $C_3H_7O^+$ -Isomere (1) und (2) gezeigt hat, sind energetische Daten und Energiemessungen für die Konstruktion von Reaktionsprofilen in mehrfacher Hinsicht nützlich. Sind von allen relevanten Spezies die exakten Bildungsenthalpien (ΔH_f) bekannt, dann läßt sich daraus zusammen mit den reaktionsmechanistischen Konzepten der organischen Chemie das vollständige Reaktionsprofil eines gegebenen Systems konstruieren. Mit diesem Verfahren können im Prinzip nicht nur die bereits bekannten Reaktionen von Ionen erklärt werden, sondern es sind auch Vorhersagen bei unbekannten Systemen möglich^[10, 20, 22, 24, 31–35]. Leider sind verlässliche thermochemische Daten für alle beteiligten Ionen nur selten erhältlich, so daß man Auftrittspotentialmessungen oder aber quantenmechanische Berechnungen oder Abschätzverfahren heranziehen muß. Bestimmt man Auftrittspotentiale mit konventionellen Massenspektrometern, so können die Resultate unzuverlässig sein, da das Auswerterverfahren systematische Fehler enthält^[36, 37]. Trotz dieser Einschränkung lassen sich mit solchen Messungen größere Differenzen von Übergangszustandsenergien erfassen. Berechnete oder abgeschätzte ΔH_f -Werte können natürlich ebenfalls fehlerhaft sein, und deshalb sollten nicht zuletzt der inneren Geschlossenheit wegen experimentelle Daten bevorzugt werden. Sind diese prinzipiell nicht erhältlich, dann muß man auf die berechneten^[38] oder abgeschätzten Werte zurückgreifen.

Für Abschätzungen kombiniert man zweckmäßig die bekannten Daten der niederen Glieder einer homologen Reihe entweder mit dem Gruppenäquivalent-Verfahren^[39] oder der Methode der isodesmischen^[40] Substitution^[40, 41].

Oft ist es auch erforderlich, den Energiebedarf einer Isomerisierung abzuschätzen, z. B. für die in der organischen Chemie wohlbekannten [1,2]-Hydrid- oder Alkylwanderungen. Von NMR-Experimenten ist bekannt, daß die Aktivierungsenergien dieser Prozesse in erster Näherung durch die Enthalpie-differenzen der sich ineinander umlagernden Spezies bestimmt werden^[42]; quantenchemische Rechnungen legen den Schluß nahe, daß dies auch für analoge Reaktionen in der Gasphase zutrifft^[38]. So gilt für die symmetrie-erlaubten [1,2]-Wanderungen^[43], daß keine signifikanten Aktivierungsenergien aufzubringen sind (abgesehen von den Differenzen der ΔH_f -Werte aufgrund der unterschiedlichen Stabilität der Ionen). Bei [1,3]-H-Wanderungen in Vierelektronensystemen [wie (2) → (1)] sind allerdings beträchtliche Barrieren zu überwinden^[26], die vermutlich mit dem Orbitalsymmetrie-Verbot dieser Reaktionen zusammenhängen. Eine mittlere Position nehmen H-Übertragungen ein, die über fünf- und sechsgliedrige Übergangszu-

stände verlaufen (Schema 2). Für (3) → (4) beträgt die Aktivierungsenergie 10 kcal · mol⁻¹, und für (5) → (6) ist sie vernachlässigbar gering^[34]. Zu ähnlichen Folgerungen gelangt man auch in analogen^[35] und homologen^[33] Systemen.



Schema 2

Glücklicherweise nimmt die Zahl der Ionen zu, für die genaue ΔH_f -Werte vorliegen: Zuverlässige Daten sind für eine größere Zahl von Kohlenwasserstoff-Kationen und -Radikal-kationen^[27, 28b, 30, 44–48] sowie auch für eine Auswahl von Oxonium-Ionen $C_nH_{2n+1}O^+$ bekannt^[29, 49]. Eine Fülle von Daten wird neuerdings durch Protonenaffinitäts-Messungen erhalten. Bei dieser Methode studiert man gasförmige Ionen unter Gleichgewichtsbedingungen; die Daten sind relativ genau, und der Anwendungsbereich der Methode scheint groß zu sein^[50–54].

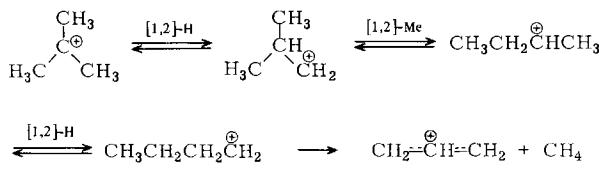
2.5. Isotopenmarkierung

Stabile Isotope werden bei der Aufklärung von Reaktionen organischer Ionen in der Gasphase hauptsächlich aus zweierlei Gründen benutzt.

a) Aus dem Identitätsverlust eines isotopenmarkierten Ions kann geschlossen werden, welche Atome vor dem Zerfall durch reversible Umlagerungen äquivalent wurden. Nehmen wir z. B. an, daß sich zwei Ionen durch eine Serie von [1,2]-Hydridwanderungen ineinander überführen lassen. Wenn alle Wasserstoffatome an diesen Verschiebungen teilnehmen können, dann führt die rasche Isomerisierung der beiden Ionen zu einem vollständigen Identitätsverlust der H-Atome. Findet schließlich die Dissoziation statt, so ist jedes der ursprünglich verschiedenen H-Atome hiervon betroffen, obwohl der konkrete Zerfallsprozeß nur an eine spezifische Stelle gebundenes H-Atom erfaßt. Der Effekt ist wohlbekannt; er wird in der englischsprachigen Literatur als „scrambling“ oder „randomisation“ bezeichnet. Beide termini technici sind potentiell irreführend, da sie suggerieren könnten, daß die Chemie des Systems nicht zu verstehen ist.

Die statistische Selektion eines Atoms bei Zerfällen markierter Ionen wird manchmal als Argument für eine symmetrische Zwischenstufe angesehen, in der die relevanten Atome äquivalent geworden sind. Dies muß aber nicht notwendigerweise der Fall sein, da auch hier der Identitätsverlust der Atome durch konsekutive Isomerisierungen bedingt sein kann. Betrachten wir z. B. die isomeren Kationen $C_4H_9^+$, die sich durch eine Serie von [1,2]-Hydrid- oder [1,2]-Methyl-Wanderungen ineinander überführen lassen (Schema 3). Da der Zerfall $C_4H_9^+ \rightarrow C_3H_5^+ + CH_4$ mehr Energie benötigt als die einzelnen

Isomerisierungen, kann erwartet werden, daß sich *vor* der Dissoziation ein Gleichgewicht einstellt. Dies wird experimentell bestätigt: Unabhängig von der Struktur des Vorläufermoleküls verliert $C_4H_6^+$ unimolekular CH_4 und untergeordnet einen konstanten Anteil $C_2H_4^{[55a]}$. Außerdem ermöglicht die gegenseitige Umlagerung der vier Isomere es allen H- und C-Atomen, jede Position zu besetzen. Daraus folgt, daß Methan aus 2H - und ^{13}C -markierten Kationen $C_4H_6^+$ unter „statistischer“ Beteiligung aller H- und C-Atome eliminiert werden muß, was tatsächlich der Fall ist^[55]. Eine symmetrische Zwischenstufe ist also nicht erforderlich.

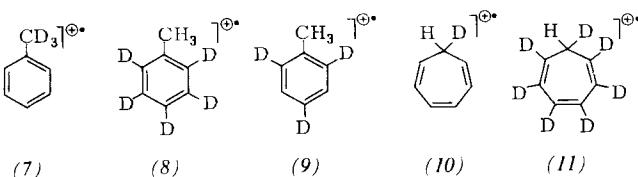


Schema 3

Für das hier skizzierte Verhalten gibt es viele Beispiele^[56–60]; entscheidend ist, daß aus Markierungsstudien geschlossen werden kann, welche Atome eines Ions *vor* dem Zerfall durch Isomerisierungsprozesse austauschbar sind.

b) Der Nachweis kinetischer Isotopieeffekte bei Zerfällen eines markierten Ions liefert Informationen, welche Bindung (oder welche Art von Bindungen) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gelöst wird. So belegen die eingangs erwähnten großen Isotopieeffekte bei der Eliminierung von Wasserstoff-Radikalen aus kleinen Kohlenwasserstoffen, daß der Bruch der C—H- (oder C—D-)Bindung geschwindigkeitsbestimmend ist^[12–15].

Isotopieeffekten dieser Art begegnet man oft in der Gasphasenchemie organischer Ionen; nicht selten sind sie der statistischen Selektion von Atomen überlagert, aus denen das zu eliminierende Neutralteil aufgebaut wird. So kann z. B. die H⁺-/D⁺-Abspaltung aus (7)–(9) in der Weise interpretiert werden, daß an der Neutralteilbildung alle ursprünglichen H/D-Atome beteiligt sind und zusätzlich ein die H⁺-Abspaltung favorisierender Isotopieeffekt von 2.8 (nach^[61]) oder 3.5 (nach^[62]) wirksam wird. (Der geringe Unterschied der Werte ist meßtechnisch bedingt, da die Lebensdauer und somit die innere Energie der Ionen in beiden Arbeiten nicht ganz übereinstimmt^[62]). Ähnlich verhalten sich die Radikalkationen der 2H -markierten Cycloheptatriene (10) und (11)^[61]; dieser Befund wird als Indiz für eine der Fragmentierung vorgelagerte Isomerisierung $Toluol^{++} \rightleftharpoons Cycloheptatrien^{++}$ gewertet.

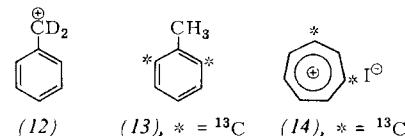


2.6. Stoßaktivierungsmassenspektrometrie („Collisional Activation“, CA) und Ion-Cyclotron-Resonanz (ICR)

CA und ICR ermöglichen den Nachweis und die Strukturbestimmung von Ionen, die in ausgeprägten Potentialminima

existieren. Die Stoßaktivierung ist mittlerweile zu einer Routinemethode geworden, mit der die Strukturen *nicht*-zerfallender Ionen in der Gasphase ermittelt werden können. Hier soll nur das Prinzip der Methode kurz erläutert werden (vgl. [63]). Hochbeschleunigte Ionen, die aber aufgrund ihrer geringen inneren Energie selbst nach 10^8 Schwingungen noch nicht zerfallen sind, kollidieren mit einem „inerten“ Gas. Durch die inelastischen Stöße werden die geladenen Spezies so stark angeregt, daß sie relativ schnell dissoziieren. Da nach dem Stoß gewöhnlich nicht genügend Zeit für extensive Isomerisierungen gegeben ist, spiegeln die Zerfälle direkt die Strukturen der in Potentialminima vorliegenden Ionen wider. Werden zwei Ionen aus zwei Vorläufern mit verschiedenen Strukturen erzeugt und sind die CA-Spektren identisch, dann muß sich vor dem Stoß ein Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Ionen eingestellt haben. Umgekehrt gilt, daß verschiedene CA-Spektren isomerer Ionen darauf hinweisen, daß die Strukturen durch eine beträchtliche Energiebarriere getrennt sind, die die Isomerisierung unterbindet. Unterschiedliche CA-Spektren von zwei Ionen schließen allerdings nicht aus, daß Ionen mit höherer interner Energie (etwa vergleichbar mit der Energie bei unimolekularen Zerfällen metastabiler Ionen) äquilibrieren und annähernd gleiche unimolekulare Zerfälle eingehen. Dies ist z. B. immer dann der Fall, wenn die Barriere der Isomerisierung geringer als die der Dissoziationen ist (siehe Abb. 5a), aber immer noch hoch genug, um Unterschiede in den CA-Spektren zu verursachen.

Nehmen wir als Beispiel die fast klassische Kontroverse zur Struktur von $C_7H_7^+$ -Ionen. Haben sie Benzyl- oder Tropyliumstruktur? Für verschiedene $C_7H_7^+$ -Ionen gibt es mehrere verschiedene CA-Spektren^[64]. Die Beobachtung, daß aus $C_7H_7D_2^+$ -Ionen der Struktur (12) stoßinduziert CD_2 eliminiert wird, stützt die Vorstellung, daß sich diese Ionen nicht zu Tropylium-Ionen umlagern.



Auch ICR-Experimente belegen die Existenz von zwei deutlich getrennten $C_7H_7^+$ -Populationen (vermutlich Benzyl- und Tropylium-Ionen), die bei Ion/Molekül-Reaktionen in der Gasphase sehr unterschiedlich reagieren^[65]. Alle diese Ergebnisse liefern sehr starke Hinweise, daß gasförmige Benzyl- und Tropylium-Ionen in ausgeprägten Potentialminima existieren.

Nicht im Widerspruch mit diesen Befunden steht die Beobachtung, daß sich *energiereichere* Ionen (die z. B. bereits in der Ionenquelle oder auch in den feldfreien Bereichen unimolekular zerfallen) *vor* ihrem Zerfall unter Einbeziehung benzyl- und tropyliumartiger Strukturen umlagern^[66–69]. So verliert z. B. das Molekül-Ion des $[2,6-^{13}C_2]Toluols$ (13) sowohl $^{12}C_2H_2$, $^{13}C^{12}CH_2$ als auch $^{13}C_2H_2$. Dieser Befund kann weder durch direkten Zerfall von ionisiertem (13) noch durch einfache Umlagerung von (13) zu einer tropyliumartigen Struktur erklärt werden. Hier und auch beim Zerfall von (14) müssen weitergehende Isomerisierungen (unter Reorganisation der C-Atome) der Acetylen-Abspaltung vorausgehen^[68].

2.7. Vorhersagbarkeit von Reaktionen

Bisher wurden einige der wichtigsten experimentellen Methoden diskutiert, die für das Studium der Gasphasenchemie von Ionen tauglich sind. Die hierbei erhaltenen Daten ermöglichen die Konstruktion von Reaktionsprofilen, die ihrerseits leicht zur Beschreibung der Reaktionen von Ionen mit einer Lebensdauer von $t \geq 10^{-5}$ s benutzt werden können. Das scheinbar unerklärliche Verhalten einiger Systeme ließ sich mit diesem Konzept verstehen^[33, 34]. Wenn alle erforderlichen thermochemischen Daten verfügbar sind, dann ermöglicht dieses breit anwendbare Konzept auch Vorhersagen für jene Fälle, die man noch nicht experimentell untersucht hat^[20, 22, 24, 33, 35]. Die Qualität einer wissenschaftlichen Theorie lässt sich u. a. daran testen, ob experimentelle Daten korrekt prognostiziert werden können. Unter diesem Aspekt hat sich das noch junge Konzept der Reaktionsprofile bereits als bemerkenswert erfolgreich erwiesen.

Im nächsten Abschnitt wird an einigen überzeugenden Beispielen belegt, wie Reaktionsprofile zur nachträglichen Erklärung oder zur Vorhersage der Reaktionen organischer Ionen in der Gasphase benutzt werden können.

3. Ausgewählte Reaktionsprofile

3.1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen

Die relativen Häufigkeiten der konkurrierenden Zerfälle der metastabilen isomeren $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen und die dazu gehörenden T-Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

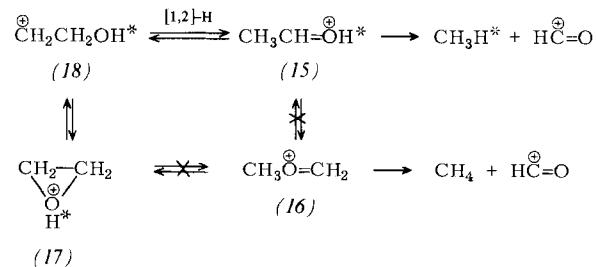
Tabelle 2. Zerfälle der isomeren $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen (Daten aus [25]).

Vorläufer	C_2H_2 - zu CH_4 -Eliminierung	T-Werte für CH_4 -Eliminierung [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{X}$	0.01 : 1	3 [a]
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$	$(1.8 \pm 0.2) : 1$	11.5 ± 0.9 [b]
CH_3CHXOH	$(1.9 \pm 0.1) : 1$	10.1 ± 0.5 [b]

[a] Signalform siehe Abb. 5a. [b] Signalform siehe Abb. 5d.

Aus den Daten in Tabelle 2 folgt zwingend, daß in Abhängigkeit von den Vorläufern wenigstens zwei wohlunterscheidbare Klassen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen entstehen; bei inneren Energien, die für metastabile Ionen typisch sind, wird keine oder nur eine untergeordnete Umlagerung von einer Klasse in die andere beobachtet. Aus Vorläufern der allgemeinen Struktur $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{X}$ entstehen Ionen (vermutlich $\text{CH}_3\dot{\text{O}}=\text{CH}_2$), die praktisch ausschließlich zur CH_4 -Eliminierung befähigt sind. Im Gegensatz hierzu bildet sich aus den anderen Vorläufern eine Mischung der sich ineinander umwandelnden Ionen $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{H}^+$. Diese Spezies eliminieren C_2H_2 und CH_4 im Verhältnis 1.9 : 1. Ferner sind auch die Signalformen für die CH_4 -Eliminierungen in beiden Strukturklassen vollständig verschieden: Verlust von CH_4 aus $\text{CH}_3\dot{\text{O}}=\text{CH}_2$ liefert ein Gauß-förmiges Signal (siehe Abb. 5a), während die analoge Reaktion für Zerfälle von $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{H}^+$ ein plateauförmiges Signal

mit Einbuchtung erzeugt (Abb. 5d)^[25]. Auch die gemessenen Energien für die Übergangszustände der CH_4 -Eliminierungen aus den beiden Strukturklassen unterscheiden sich sehr stark^[70]. Schließlich belegen ^2H -Markierungsstudien, daß an der CH_4 -Abspaltung aus $\text{CH}_3\dot{\text{O}}=\text{CH}_2$ alle fünf H-Atome zu gleichen Anteilen beteiligt sind^[26, 70]. Im Gegensatz hierzu wird CH_4 beim Zerfall von $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ spezifisch aus dem



Schema 4

H-Atom der OH-Gruppe (das seine Identität behält) und drei der vier an Kohlenstoff gebundenen, statistisch gleichwertigen H-Atome erzeugt^[58, 60].

Diese Ergebnisse zeigen zweifelsfrei, daß die beiden Klassen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen völlig verschiedene Reaktionsprofile haben müssen. Unter Benutzung bekannter^[28, 29, 49, 71, 72] oder abgeschätzter^[41] Bildungsenthalpien läßt sich das in Abbildung 6 gezeigte Reaktionsprofil konstruieren. Die experimentell gefundene gegenseitige Umlagerung von $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ (15) und $\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{H}^+$ (17) ist sinnvoll, da eine Isomerisierung über das Kation $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (18) weniger Energie benötigt als direkte Zerfälle. Schema 4 erklärt, warum die vier an Kohlenstoff gebundenen H-Atome und die beiden C-Atome von (15) vor der CH_4 -Abspaltung gleichwertig werden^[58–60], während das H-Atom der OH-Gruppe positionstabil ist^[70]. Die rasche Umlagerung (15) \rightleftharpoons (18) \rightleftharpoons (17) erfaßt nur die CH_3^- , CH_2^- und CH -Gruppen und nicht die OH-Funktion.

Die Umlagerungen von (15) oder (17) zu (16) (oder umgekehrt) verlangen hingegen mehr Energie als die CH_4 -Abspaltungen; dies hängt vermutlich damit zusammen, daß hierbei energiereiche Zwischenstufen (z. B. ein Diradikalkation $\overset{\oplus}{\text{CH}_2}\dot{\text{O}}\text{H}\overset{\oplus}{\text{CH}_2}$) durchlaufen werden müßten. Konsequenterwei-

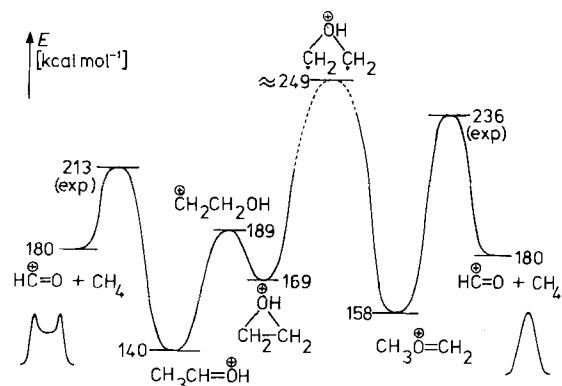


Abb. 6. Reaktionsprofil für die CH_4 -Abspaltung aus den isomeren $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ -Ionen $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{O}}\text{H}$ (15) und $\text{CH}_3\dot{\text{O}}=\text{CH}_2$ (16); die Übergangssignale für diesen Prozeß beim Zerfall von (15) bzw. (16) sind unten links bzw. unten rechts schematisch dargestellt.

se zerfällt (16) über ein eigenes, von (15) und (17) getrenntes Reaktionsprofil.

Die in Tabelle 2 erwähnte C_2H_2 -Abspaltung aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ verlangt außerdem eine Struktur, bei der die beiden C-Atome direkt miteinander verknüpft sind, wie z. B. in $\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\oplus}{\text{OH}}_2$. Da ein solcher Strukturtyp nur über (15), (17) oder (18) zugänglich ist [nicht aber über (16)], ist auch verständlich, warum aus $\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{CH}_2$ (16) praktisch kein Acetylen eliminiert wird: (16) verliert bevorzugt CH_4 ^[70].

3.2. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ -Ionen

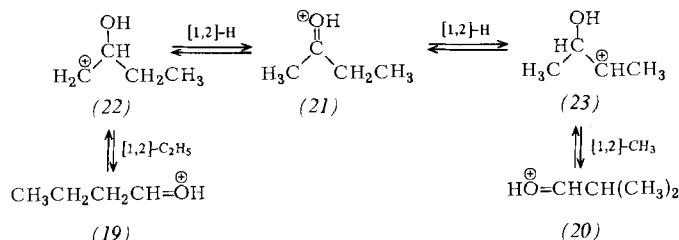
Auch die Diskussion höherer Homologe von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, z. B. der drei $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ -Isomere (19), (20), (21), mag nützlich sein. Tabelle 3 enthält Daten für die Zerfälle der protonierten Aldehyde (19) und (20) sowie des protonierten Ketons (21).

Tabelle 3. Zerfälle der isomeren $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ -Ionen (19)–(21) (Daten aus [73]).

Ion	Eliminiertes Neutralteil [a]		
	H_2O	C_2H_4	CH_2O
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (19)	99	1	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (20)	90	3	7
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (21)	89	3	8

[a] Die angegebenen Häufigkeiten sind auf 100 % normiert.

Aus der Produktverteilung in Tabelle 3 folgt, daß sich (20) und (21) vor dem Zerfall ineinander umwandeln, während (19) ein getrenntes Reaktionsprofil besitzt. Diese Schlüssefolgerung wird gestützt durch eine Analyse der T -Daten, der für die einzelnen Zerfälle erforderlichen Energien und der ^2H -Markierungsstudien^[34, 73]. Auf den ersten Blick mag es sonderbar erscheinen, daß die protonierten Formen von 2-Butanon (21) und Isobutyraldehyd (20) zur Umlagerung fähig sind, protonierter *n*-Butyraldehyd (19) aber nicht. Beträgt man jedoch den möglichen Verlauf solcher Umlagerungen (Schema 5), dann läßt sich die scheinbare Anomalie rasch erklären.



Schema 5

Für die Umlagerung (20) \rightleftharpoons (21) ist das sekundäre Carbenium-Ion (23) eine sinnvolle Zwischenstufe; für die hypothetische Umlagerung (21) \rightleftharpoons (19) müßte hingegen das primäre Carbenium-Ion (22) durchlaufen werden. Das aus bekannten^[53] oder abgeschätzten^[41] ΔH_f -Werten konstruierte Reaktionsprofil für die in Schema 5 skizzierten Prozesse ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Startet man die Reaktion beim protonierten 2-Butanon (21), dann ist die [1,2]-H-Verschiebung zu (23) energetisch sehr viel günstiger als die entsprechende Isomerisierung zu (22). Die weitere Analyse des

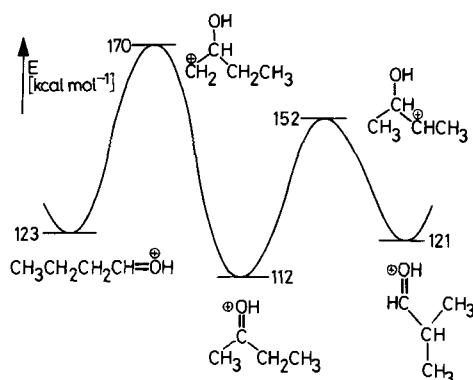
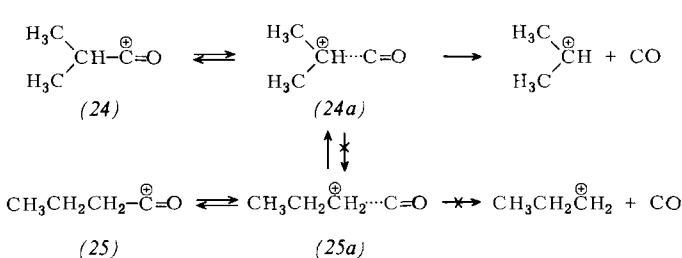


Abb. 7. Reaktionsprofil für die Isomerisierung der isomeren $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ -Ionen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (19), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (21) und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{\oplus}{\text{OH}}$ (20).

Reaktionsprofils enthüllt, daß die Zerfälle von (20) und (21) energetisch aufwendiger sind als die Umlagerung (21) \rightleftharpoons (23) \rightleftharpoons (20); dies gilt aber nicht für die Isomerisierung (21) \rightleftharpoons (22) \rightleftharpoons (19), die noch mehr Energie erfordert. Daraus folgt, daß (20) und (21) vor ihrem Zerfall weitgehend äquilibrieren. Bei (19) hingegen sind die direkten Zerfälle energetisch am günstigsten. Entsprechend verhalten sich auch die Stickstoff-Analoga von (19), (20) und (21)^[35].

3.3. Umlagerungen von Carbenium-Ionen

Umlagerungen von Carbenium-Ionen in der kondensierten Phase oder der Gasphase sind häufig untersucht worden. In den einfachsten Systemen beobachtet man, daß kleine Kohlenwasserstoff-Ionen auch in der Gasphase vor dem Zerfall rasch isomerisieren^[20–24, 55–57]. Ohne Zweifel wäre die direkte Beobachtung dieser Prozesse von großem Interesse. In der Gasphase gelingt dies durch ein einfaches Experiment (Bestimmung und Vergleich von T -Daten). Hierzu wird das potentiell isomerisierende Strukturteil eines Ions an eine solche Abgangsgruppe gebunden, die eine Umlagerung erst dann zuläßt, wenn die Dissoziation tatsächlich beginnt. Eine brauchbare Abgangsgruppe ist CO. In Schema 6 ist diese Gruppe zum Beispiel an die isomeren Propyl-Kationen gebunden.



Schema 6

Geht man von (24) aus, dann entstehen ohne Isomerisierung durch einfachen Bindungsbruch die energetisch günstigsten Produkte: $i\text{-C}_3\text{H}_7^+$ und CO. Da die Aktivierungsenergie der Rückreaktion vernachlässigbar gering ist, verläuft die Reaktion (24) \rightarrow $i\text{-C}_3\text{H}_7^+$ + CO fortschreitend endotherm. Die Halbwertsbreite des Übergangssignals für die CO-Abspaltung aus (24) ist sehr klein, und T beträgt nur $0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[74]. Ein korrespondierender Zerfallsprozeß von (25) würde zum

relativ energiereichen *n*-Propyl-Kation führen. Obwohl auch eine solche Reaktion kontinuierlich endotherm verlaufen würde, kann sie doch dadurch umgangen werden, daß sich das bei beginnender Dissoziation bildende primäre Kation zum sekundären umlagert. Bei der Umlagerung zum thermochemisch stabileren System [(25a) \rightarrow (24a)] werden ca. 18 kcal·mol⁻¹ an potentieller Energie in interne Energie umgewandelt^[30] mit dem Resultat, daß (24a) rasch zu *i*-C₃H₇⁺ und CO dissoziert. Aufgrund der bei der Umlagerung (25) \rightarrow (25a) \rightarrow (24a) freigesetzten Energie sollte das Übergangssignal für die CO-Abspaltung aus (25) relativ breit sein^[26, 74]. Das ist auch der Fall; der *T*-Wert für den CO-Verlust aus (25) beträgt 2.0 kcal·mol⁻¹ und ist somit um eine Größenordnung größer als für die CO-Eliminierung aus (24). Abbildung 8 zeigt die beiden Übergangssignale: Das breite Signal für die Dissoziation von (25) belegt, daß das sich bildende instabile *n*-Propyl-Kation vor der vollständigen CO-Eliminierung in einer exothermen Reaktion irreversibel zu

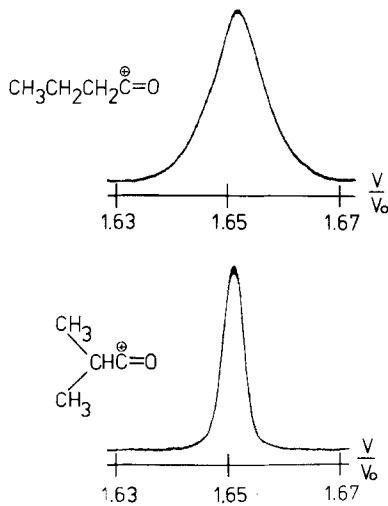


Abb. 8. Übergangssignale für die CO-Eliminierung im ersten feldfreien Bereich aus CH₃CH₂CH₂C=O (25) und (CH₃)₂CHC=O (24). Die Abszisse ist in V/V₀-Einheiten kalibriert; V₀ entspricht der Beschleunigungsspannung für die Transmission der C₄H₇O⁺-Ionen und V derjenigen Spannung, die nötig ist, um die im ersten feldfreien Bereich erzeugten C₃H₇⁺-Ionen passieren zu lassen.

i-C₃H₇⁺ isomerisiert. Diese Interpretation wird ferner gestützt durch Auftrittspotentialmessungen; aus ihnen folgt, daß die experimentell ermittelte Energie für die CO-Abspaltung aus (25) gar nicht ausreichen würde, um ein primäres C₃H₇⁺-Kation zu erzeugen. Ähnliche Effekte werden auch bei der CO-Eliminierung aus höheren Homologen von (24) und (25) beobachtet; die Umlagerung des entstehenden primären Kations (oder allgemein: von Ionen, die *nicht* in Potentialminima existieren) zu stabileren Carbenium-Ionen und die damit verbundene Verbreiterung der Übergangssignale scheinen von genereller Natur zu sein. Ein solches Verhalten ist nicht auf CO als Abgangsgruppe beschränkt; bei der Br⁻-Eliminierung aus Alkylbromiden wurden ähnliche Effekte beobachtet^[74, 75]. Während also die Signalverbreiterung die Umlagerung von Carbenium-Ionen anzeigen, gilt für schmale Übergangssignale analoger Dissoziationen, daß hier die entstehenden Carbenium-Ionen in Potentialminima existieren sollten; dies ist bei tertiären und den meisten sekundären Alkylcarbenium-Ionen

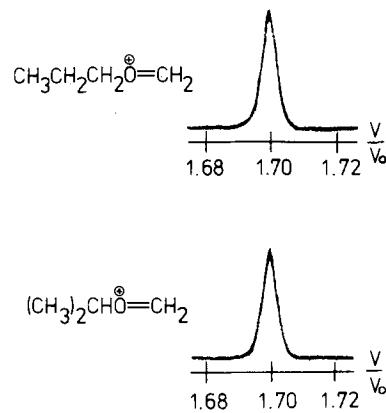
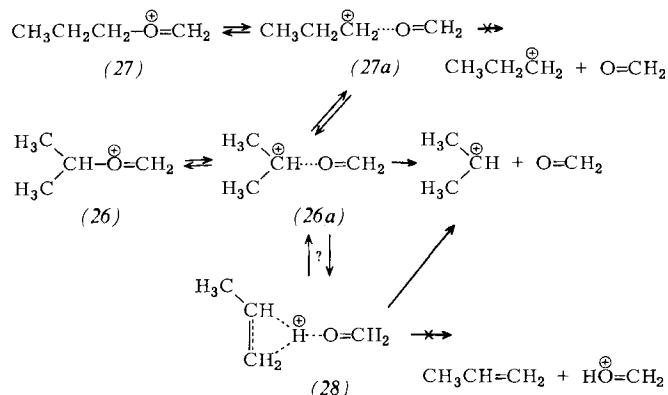


Abb. 9. Übergangssignale für die CH₂O-Eliminierung im ersten feldfreien Bereich aus CH₃CH₂CH₂O=CH₂ (27) und (CH₃)₂CHO=CH₂ (26). (Zur Abszisse siehe Legende zu Abb. 8.)

der Fall. Die bei der Eliminierung geeigneter Abgangsgruppen freigesetzte kinetische Energie, *T*, scheint zu diagnostizieren, welche Spezies aus einem Satz isomerer Ionen in Potentialminima existieren. Damit erweist sich diese Methode oftmals als komplementäre Sonde zur CA-Spektroskopie^[75].

Ersetzt man in (24) und (25) die Abgangsgruppe CO durch CH₂O, dann werden gleiche Übergangssignale für die Zerfälle der beiden Ionen [(26) und (27)] beobachtet (Abb. 9). Dieser Befund und weitere Ergebnisse detaillierter Untersuchungen belegen, daß im Gegensatz zu (24) und (25) die aus (26) und (27) entstehenden C₃H₇⁺-Ionen vor der CH₂O-Eliminierung äquilibrieren (Schema 7)^[73, 76]. Aus Energiemessungen folgt weiter, daß 1. ausgehend von (26) und (27) die Übergangszustandsenergien gleich sind und 2. diese Energie exakt derjenigen entspricht, die für die Erzeugung von CH₂O und *i*-C₃H₇⁺ nach Rechnungen zu erwarten ist^[76].



Schema 7

Die beste Erklärung für diesen auffallenden Unterschied zur Reaktivität von (24) und (25) [geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung (25) \rightarrow (25a) \rightarrow (24a)] ist, daß (26a) und (27a) durch eine beträchtliche Ion/Dipol-Wechselwirkung stabilisiert werden^[77]. Die Stabilisierungsenergie bei (26a) und (27a) kann theoretisch bis zu 18 kcal·mol⁻¹ betragen, und dies auch dann, wenn die C—O-Bindungen so weit gedehnt sind, daß gar keine kovalente Bindung mehr besteht (ca. 3 Å). Auch für höhere Homologe von (26a) und (27a) liegen experimentelle Befunde für Ion/Dipol-Wechselwirkungen ähnlicher Größenordnung vor^[78]. Die Stabilisierung bei

(26a) und (27a) ist größer als oder mindestens vergleichbar mit der Energie, die bei der Umlagerung eines primären in ein sekundäres Carbenium-Ion frei wird. Als Folge hiervon ist der CH₂O-Eliminierung aus den beiden C₄H₉O⁺-Isomeren (26) und (27) eine reversible Umlagerung (26a) ⇌ (27a) vorgelagert, an die sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung von i-C₃H₇⁺ anschließt.

Vergleicht man die Abgangsgruppen CH₂O, CO und Br⁺ bezüglich der Ion/Dipol-Wechselwirkung miteinander, so wird das besondere Verhalten von (26a) und (27a) verständlich. CH₂O besitzt ein ziemlich großes Dipolmoment, während es bei CO und Br⁺ vernachlässigbar klein bzw. überhaupt nicht vorhanden ist^[79]. Als Folge hiervon können CO und

se Spezies kann in der Weise zerfallen, daß das Proton beim Neutralteil mit der höheren Protonenaffinität bleibt. Mit dieser Vorstellung konnten die Zerfälle zahlreicher, mit (26) und (27) verwandter Oxonium-Ionen in die Olefin- und Carbonylkomponente erklärt oder auch vorhergesagt werden. (28) dissoziert aufgrund der unterschiedlichen Protonenaffinitäten ausschließlich zu i-C₃H₇⁺/CH₂O und nicht zu CH₃CH=CH₂/H⁺O=CH₂^[77].

3.4. Hierarchie von Reaktionen bei homologen Ionen

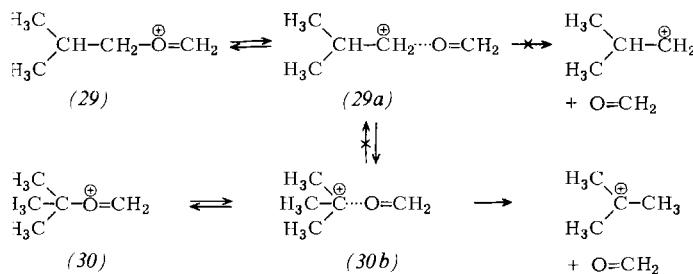
Vergleicht man die Zerfallsprozesse von Ionen einer homologen Reihe, dann ist oftmals festzustellen, daß die für die niederen Glieder der homologen Serie typischen Reaktionen bei den höheren Homologen zugunsten anderer, energetisch günstigerer Dissoziationen unterbleiben. So ist beispielsweise die H₂-Eliminierung, die für viele kleine Kohlenwasserstoff-Ionen typisch ist, bei den höheren Homologen kaum noch zu beobachten^[20-24,31]. Dies beruht darauf, daß der Einbau von CH₂-Gruppen den Ionen neue, energetisch günstigere Zerfallswege öffnet. Ein instruktivcs Beispiel enthält Tabelle 4, in der für protonierten Formaldehyd und seine drei Homologen die Aktivierungsenergien des jeweils günstigsten Zerfallsprozesses angegeben sind: Protonierter Formaldehyd verliert H₂ mit einer Aktivierungsenergie von 80 kcal·mol⁻¹. Für das nächste Homologe (protonierter Acetaldehyd) existieren energetisch weniger aufwendige Zerfallswege (CH₄- und C₂H₂-Eliminierung), so daß der H₂-Verlust kaum noch konkurriert kann. Beim protonierten Propionaldehyd treten wieder neue Prozesse auf (Abspaltung von H₂O und C₂H₄), die energetisch günstiger sind als alle bei den niederen Homologen beobachteten Reaktionen. Eine weitere wesentliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie für den energetisch günstigsten Prozeß wird beim Fortschreiten zum protonierten n-Butyraldehyd gefunden, der nahezu ausschließlich H₂O eliminiert. Die H₂O-Abspaltung aus protoniertem Butyraldehyd oder Propionaldehyd muß allerdings auf verschiedenen Wegen erfolgen, da die beim Zerfall freigesetzte kinetische Energie, T, verschieden ist^[34,81].

Tabelle 4. Aktivierungsenergien und günstigste Zerfallsprozesse homologer C_nH_{2n+1}O⁺-Ionen.

Ion	Eliminiertes Neutralteil	Akt.-Energie [kcal/mol ⁻¹]
CH ₂ =OH	H ₂	80 [80]
CH ₃ CH=OH (15)	{CH ₄ C ₂ H ₂	73 [70]
CH ₃ CH ₂ CH=OH	{H ₂ O C ₂ H ₄	42 [81]
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=OH (19)	H ₂ O	48 [81]
		27 [34]

4. Schlußbetrachtung

Die in diesem Aufsatz diskutierten Grundlagen und auch die Beispiele für Reaktionsprofile verdeutlichen, wie langsame unimolekulare Reaktionen ($k \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$) organischer Ionen zweckmäßig in einem Massenspektrometer studiert werden können. Der Vorteil besteht hauptsächlich darin, daß die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte kinetische Energie, T, infol-



Schema 8

Br⁺ keine besondere Stabilisierung bewirken; stattdessen lagern sich hier die entstehenden primären Carbenium-Ionen (wie n-C₃H₇⁺) irreversibel in stabilere Spezies um^[74].

Eine besondere Situation liegt vor, wenn ein entstehendes primäres Carbenium-Ion zu einem tertiären Ion umgelagert werden kann. Da die hierbei freigesetzte potentielle Energie (32 kcal·mol⁻¹)^[30] deutlich größer ist als Ion/Dipol-Wechselwirkungen, sollte diese Isomerisierung auch bei CH₂O als Abgangsgruppe irreversibel verlaufen und zu unterschiedlich breiten Übergangssignalen führen. Dies wird auch beobachtet: Die CH₂O-Abspaltung aus (29) liefert ein Signal, das sehr viel breiter ist als dasjenige für den Zerfall von (30) (Schema 8, Abb. 10).

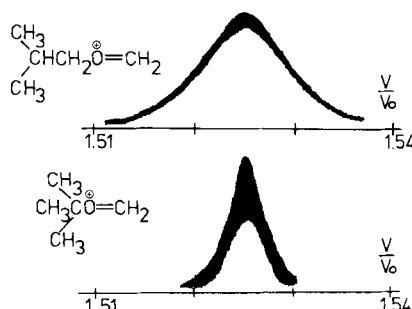


Abb. 10. Übergangssignale für die CH₂O-Eliminierung im ersten feldfreien Bereich aus (CH₃)₂CHCH₂OH⁺=CH₂ (29) und (CH₃)₃C⁺=CH₂ (30). (Zur Abszisse siehe Legende zu Abb. 8.)

Ein letzter Punkt im Zusammenhang mit der Isomerisierung und Dissoziation von (26) und (27) und homologen Systemen betrifft die mögliche Umlagerung von (26a) und (27a) zu (28) (Schema 7). (28) ist ein Komplex, bei dem Propen und Formaldehyd an ein gemeinsames Proton gebunden sind. Die-

ge der Abwesenheit intermolekularer Stöße direkt aus der Form der Übergangssignale zu ersehen ist. Die Übergangssignale ergeben ein unmittelbares Bild vom Zerfallsprozeß. Wie in Lösung können auch in der Gasphase Prozesse ablaufen, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine vorgelagerte Isomerisierung ist, an die sich eine rasche Dissoziation anschließt. Ein solcher Prozeß bewirkt immer eine Verbreiterung des Übergangssignals. Die in jüngster Zeit bekannt gewordenen Beispiele^[26, 33–35, 70–78, 81, 82] deuten darauf hin, daß es sich hier um ein allgemeines Phänomen handelt.

Die exakte Bestimmung der Struktur von Carbenium-Ionen, die in kondensierter Phase in einem Potentialminimum existieren, war früher ein manchmal ärgerliches, kontrovers diskutiertes Problem^[83]. Mit den hier beschriebenen Experimenten – und vor allem durch Bestimmung der beim Zerfall freigesetzten kinetischen Energie, T_{d} – lassen sich wichtige Informationen über das Reaktionsprofil gewinnen; hierbei kann gezeigt werden, ob das sich bildende Kation in einem Potentialminimum vorliegt oder aber ob der Bindungsbruch zwischen dem Kohlenstoff und der Abgangsgruppe durch Nachbargruppenbeteiligung unterstützt wird. Die Natur dieser Wechselwirkung läßt sich indirekt ermitteln, da die Struktur des resultierenden Kations durch ein Stoßaktivierungsexperiment bestimmt werden kann.

Typisch für die hier beschriebene Methode ist, daß die Energetik und die Reaktivität von Ionen wie auch die Eigenschaften von Übergangszuständen experimentell an isolierten Systemen erfaßt werden. Die präzise Kenntnis dieser experimentellen Eigenschaften ist von großer Bedeutung, wenn man z. B. die durch die artifizielle „Computer-Chemie“^[84] gelieferten Daten testen will. Zusätzlich gilt, daß ein Vergleich der Chemie von Ionen im isolierten Zustand und in kondensierter Phase auch zu einem besseren Verständnis von Solvatationseffekten führt^[85]. Schließlich möchten wir bemerken, daß in Fällen, in denen das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität anwendbar ist, die aus dem Studium unimolekularer Zerfälle abgeleiteten Reaktionsprofile nützlich sein sollten, um auch die Energetik der bimolekularen Rückreaktionen zu beschreiben.

Es hat den Anschein, daß die in diesem Aufsatz vorgestellten Methoden in Zukunft dazu beitragen werden, fundamentale Fragen aus einem wichtigen Bereich der Chemie zu beantworten – den unimolekularen Reaktionen isolierter (nackter) Moleküle.

Dem Sidney Sussex College, Cambridge, gebührt Dank für eine Research Fellowship für R. D. B.; D. H. W. dankt dem Science Research Council für finanzielle Unterstützung; H. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schw 221/4) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe und dem Churchill College, Cambridge, für eine Fellow Commonership (1977/78).

Eingegangen am 19. Oktober 1978 [A 274]

- [1] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960.
- [2] a) K. Biemann: Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1962; b) G. Spitteler: Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [3] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams: Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. Holden-Day, San Francisco 1964.
- [4] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams: Mass Spectrometry of Organic Compounds. Holden-Day, San Francisco 1967.

- [5] a) J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams: The Mass Spectra of Organic Molecules. Elsevier, Amsterdam 1968; b) J. Seibl: Massenspektrometrie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1970.
- [6] J. A. Hippel, R. E. Fox, E. V. Condon, Phys. Rev. 69, 347 (1946).
- [7] D. H. Williams, I. Howe: Principles of Organic Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1972.
- [8] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: Metastable Ions. Elsevier, Amsterdam 1973; b) K. Lervsen: Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [9] Specialist Periodical Reports: Mass Spectrometry. Vol. 1–4. The Chemical Society, London 1969–1977.
- [10] D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977).
- [11] H. M. Rosenstock, V. H. Dibeler, F. N. Harlee, J. Chem. Phys. 40, 591 (1964).
- [12] L. P. Hills, M. L. Vestal, J. H. Futrell, J. Chem. Phys. 54, 3834 (1971).
- [13] U. Lohle, Ch. Ottinger, J. Chem. Phys. 52, 3097 (1969).
- [14] M. L. Vestal, J. H. Futrell, J. Chem. Phys. 52, 978 (1970).
- [15] C. Lifshitz, L. Sternberg, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 303 (1969).
- [16] J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, Z. Naturforsch. A 20, 180 (1965).
- [17] J. H. Beynon, A. E. Fontaine, Z. Naturforsch. A 22, 334 (1967), zit. Lit.
- [18] D. T. Terwilliger, J. H. Beynon, R. G. Cooks, Proc. R. Soc. London Ser. A 341, 135 (1974).
- [19] I. G. Simm, C. J. Danby, J. H. D. Eland, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 832.
- [20] R. D. Bowen, D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1479.
- [21] M. A. Shaw, R. Westwood, D. H. Williams, J. Chem. Soc. B 1970, 1529.
- [22] B. J. Stapleton, R. D. Bowen, D. H. Williams, Tetrahedron 34, 259 (1978).
- [23] A. J. Dale, W. D. Weringa, D. H. Williams, Org. Mass Spectrom. 6, 501 (1972).
- [24] R. D. Bowen, B. J. Stapleton, D. H. Williams, Org. Mass Spectrom. 13, 330 (1978).
- [25] T. W. Shannon, F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. 88, 5021 (1966).
- [26] G. Hvistendahl, D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 97, 3097 (1975).
- [27] F. P. Lossing, Can. J. Chem. 49, 357 (1971).
- [28] a) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl, F. H. Field: Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1969; b) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data 6, Suppl. 1 (1977).
- [29] K. M. A. Refaei, W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 48, 5205 (1968).
- [30] F. P. Lossing, G. P. Semeluk, Can. J. Chem. 48, 955 (1970).
- [31] R. D. Bowen, D. H. Williams, Org. Mass Spectrom. 12, 453 (1977).
- [32] D. H. Williams, R. D. Bowen, J. Am. Chem. Soc. 99, 3192 (1977).
- [33] R. D. Bowen, J. R. Kalman, D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 99, 5481 (1977).
- [34] R. D. Bowen, D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 68.
- [35] R. D. Bowen, D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 1064.
- [36] J. H. Beynon, R. G. Cooks, K. R. Jennings, A. J. Ferrer-Correia, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 18, 87 (1975).
- [37] H. M. Rosenstock, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 20, 139 (1976).
- [38] Siehe z. B.: L. Radom, J. A. Pople, V. Buss, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 94, 311 (1972).
- [39] Siehe [28a], dort Anhang 1 und 2; siehe auch J. L. Franklin, Ind. Eng. Chem. 41, 1070 (1949); J. Chem. Phys. 21, 2029 (1953).
- [40] L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 94, 5935 (1972).
- [41] R. D. Bowen, D. H. Williams, Org. Mass. Spectrom. 12, 475 (1977).
- [42] G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley, New York 1973; siehe besonders Vol. 4, Kap. 33.
- [43] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [44] F. P. Lossing, Can. J. Chem. 50, 3973 (1972).
- [45] F. P. Lossing, J. C. Traeger, J. Am. Chem. Soc. 97, 1579 (1975).
- [46] F. P. Lossing, J. C. Traeger, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 19, 9 (1976).
- [47] F. P. Lossing, A. MacColl, Can. J. Chem. 54, 990 (1976).
- [48] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 369 (1962).
- [49] F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. 99, 7526 (1977).
- [50] J. L. Beauchamp, M. C. Caserio, J. Am. Chem. Soc. 94, 2638 (1972).
- [51] D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. 97, 4137 (1975).
- [52] D. H. Aue, W. R. Davidson, M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. 98, 6700 (1976).
- [53] a) J. L. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, Jr., J. L. Beauchamp, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 99, 5417 (1977); b) P. Kebarle, Annu. Rev. Phys. Chem. 28, 445 (1977); c) J. J. Solomon, F. H. Field, J. Am. Chem. Soc. 97, 2625 (1975); 98, 1567 (1976).

- [54] a) *J. L. Beauchamp*, Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 527 (1971); b) *T. A. Lehman, M. M. Bursey*: Ion Cyclotron Resonance Spectrometry. Wiley Interscience, New York 1976.
- [55] a) *B. Davis, D. H. Williams, A. N. H. Yeo*, J. Chem. Soc. B 1970, 81; b) *R. Liardon, T. Gämänn*, Helv. Chim. Acta 54, 1968 (1971); c) *H. W. Leung, C. W. Tsang, A. G. Harrison*, Org. Mass. Spectrom. 11, 664 (1976).
- [56] *W. A. Bryce, P. Kebarle*, Can. J. Chem. 34, 1249 (1956).
- [57] *G. G. Meisels, J. Y. Park, B. G. Geissner*, J. Am. Chem. Soc. 91, 1555 (1969).
- [58] *D. van Raalte, A. G. Harrison*, Can. J. Chem. 41, 3118 (1963).
- [59] *A. G. Harrison, B. G. Keyes*, J. Am. Chem. Soc. 90, 5046 (1968).
- [60] *B. G. Keyes, A. G. Harrison*, Org. Mass Spectrom. 9, 221 (1974).
- [61] *I. Howe, F. W. McLafferty*, J. Am. Chem. Soc. 93, 99 (1971).
- [62] *J. H. Beynon, J. E. Corn, W. E. Battlinger, R. M. Caprioli, R. A. Benkeser*, Org. Mass Spectrom. 3, 1371 (1970).
- [63] Übersichten: a) *K. Leusen, H. Schwarz*, Angew. Chem. 88, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 509 (1976); b) *R. G. Cooks*: Collision Spectroscopy. Plenum Press, New York 1978; c) *F. W. McLafferty* in *M. L. Gross*: High Performance Mass Spectrometry: Chemical Applications. ACS Symp. Ser. 70. American Chemical Soc., Washington, D.C., 1978.
- [64] *J. Winkler, F. W. McLafferty*, J. Am. Chem. Soc. 95, 7533 (1973); *F. W. McLafferty, J. Winkler*, ibid. 96, 5182 (1974).
- [65] a) *R. C. Dunbar*, J. Am. Chem. Soc. 97, 1382 (1975); b) *J. L. M. Abbond, W. J. Hehre, R. W. Taft*, ibid. 98, 6072 (1976); c) *J. A. A. Jackson, S. G. Lias, P. Ausloos*, ibid. 99, 7515 (1977).
- [66] a) *H. M. Grubb, S. Meyerson* in *F. W. McLafferty*: Mass Spectrometry of Organic Ions. Academic Press, New York 1963, S. 453; b) *J. T. Bursey, M. M. Bursey, D. G. J. Kingston*, Chem. Rev. 73, 191 (1973).
- [67] *K. L. Rinehart, Jr., A. C. Buchholz, G. E. van Lear, H. L. Cantrill*, J. Am. Chem. Soc. 90, 2983 (1968).
- [68] *A. Siegel*, J. Am. Chem. Soc. 96, 1251 (1974).
- [69] *R. A. Davidson, P. S. Skell*, J. Am. Chem. Soc. 95, 6843 (1973).
- [70] *R. D. Bowen, D. H. Williams, G. Hvistendahl*, J. Am. Chem. Soc. 99, 7509 (1977).
- [71] *B. H. Solka, M. E. Russell*, J. Chem. Phys. 78, 1268 (1974).
- [72] *M. A. Haney, J. L. Franklin*, Trans. Faraday Soc. 65, 1794 (1969).
- [73] *T. J. Mead, D. H. Williams*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 876.
- [74] *R. D. Bowen, J. Stapleton, D. H. Williams*, Tetrahedron Lett. 1978, 2919.
- [75] a) *R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, C. Wesdemiotis*, J. Am. Chem. Soc., im Druck; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 261; c) *W. Franke, C. Wesdemiotis, H. Schwarz*, noch unveröffentlicht.
- [76] *R. D. Bowen, D. H. Williams*, J. Am. Chem. Soc. 99, 6822 (1977).
- [77] *R. D. Bowen, B. J. Stapleton, D. H. Williams*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 24.
- [78] *R. D. Bowen, D. H. Williams*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 29, 47 (1979).
- [79] *D. R. Lide, A. A. Maryott*: Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase. NSRDS-NBS 10, Washington, D.C., 1967.
- [80] *D. H. Williams, G. Hvistendahl*, J. Am. Chem. Soc. 96, 6753 (1974).
- [81] *G. Hvistendahl, R. D. Bowen, D. H. Williams*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 294.
- [82] a) *H. Schwarz, D. H. Williams, C. Wesdemiotis*, J. Am. Chem. Soc. 100, 7052 (1978); b) *A. Weisz, A. Mandelbaum*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 521; c) *H. Schwarz, C. Wesdemiotis*, Angew. Chem. 90, 724 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 678 (1978); d) *Org. Mass Spectrom.* 14, 25 (1979); e) *B. J. Stapleton, R. D. Bowen, D. H. Williams*, noch unveröffentlicht; f) *R. D. Bowen, D. H. Williams*, noch unveröffentlicht.
- [83] Siehe z. B. *H. C. Brown*: The Non-Classical Ion Problem. Plenum Press, New York 1973.
- [84] Siehe hierzu z. B. *P. v. R. Schleyer*, Nachr. Chem. Tech. Lab. 24, 571 (1976).
- [85] a) *E. M. Arnett*, Acc. Chem. Res. 6, 404 (1973); b) *P. Kebarle, W. R. Davidson, J. Sunner, S. Meza-Höjer*, Pure Appl. Chem. 51, 63 (1979).