

- [6] Zusätzlich zur Abspaltung von  $C_2H_4$  ( $\Delta m = 28$ ) wurden weitere unimolekulare Reaktionen beobachtet:  $1-Fe^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (7%), 4 (9), 16 (13), 18 (4), 28 (8), 42 (50), 44 (1), 56 (8);  $1-Ni^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (8), 4 (<1), 16 (2), 18 (<1), 28 (7), 42 (69), 54 (<1), 56 (12);  $1-Cr^{\oplus}$ :  $\Delta m = 2$  (38), 28 (10), 42 (15), 54 (13), 56 (24). Für eine Diskussion siehe O. Dange, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1989.
- [7] Frau Dr. Karin Weiss verdanken wir den Hinweis auf einen Alternativmechanismus; hiernach isomerisiert **1** zunächst  $Fe^{\oplus}$ -vermittelt zu 2,6-Octadien, und anschließend werden via Cope-Umlagerung und Metathese-Reaktionen die ursprünglich inneren C(4)- und C(5)-Methylengruppen abgespalten.
- [8] Primäre und sekundäre Isotopen-Effekte unbekannter Größe verhindern eine präzise Beschreibung der Prozesse bei der  $C_2H_4$ -Erzeugung aus  $1-Cr^{\oplus}$ . Die im Text angegebenen Werte geben deshalb nur die Größenordnung wieder.
- [9] Diverse durch  $M(CO)_x$  ( $M = Fe, Ni$ ) katalysierte Isomerisierungen von Olefinen, die allerdings nicht die hier mitgeteilten Ergebnisse erklären können, werden unter anderem beschrieben in J. E. Arnet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2954; P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *ibid.* **96** (1974) 4229.
- [10] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983; K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry! Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988.
- [11] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass. Spectrom. Res.* **2** (1983) 77.
- [12] In CA-Spektren (Stoßgas: Helium, 80% Transmission) von  $Fe(C_3H_5)_2^{\oplus}$  treten folgende Signale auf:  $\Delta m = 2$  (14%), 16 (3), 28 (15), 56 (5), 67 (4) und  $Fe^{\oplus}$  (13).
- [13] Jüngste Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen weisen darauf hin, daß auch bei der Reaktion von  $Fe(CO)_5^{\oplus}$  mit  $C_3H_5Cl$  oder von  $Co(C_3H_5)_2^{\oplus}$  mit  $1-Propen$   $M(C_3H_5)_2^{\oplus}$ -Komplexe entstehen, die am besten als **9** zu beschreiben sind (H. Mestdagh, C. Rolando, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3476; R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* **8** (1989) 2447). Eigene Versuche, eine Differenzierung zwischen **8** und **9** durch selektiven Substituentenaustausch unter Benutzung von FTICR (Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz) durchzuführen, scheiterten bisher.

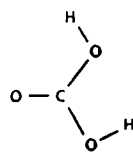
## Unterscheidung isomerer Ionen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS): Kohlensäure-Radikalkationen $(HO)_2CO^{\oplus}$ versus $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$ -Cluster\*\*

Von Johan K. Terlouw, Detlev Sülzle und Helmut Schwarz\*

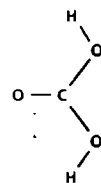
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

In vielen biologischen, chemischen und industriellen Prozessen spielt die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit Wasser eine zentrale Rolle<sup>[1]</sup>. Während aus früheren Untersuchungen<sup>[2]</sup> geschlossen wurde, daß bei der Reaktion von  $CO_2$  und  $H_2O$  in der Gasphase freie Kohlensäure  $(HO)_2CO$  **1** entsteht, wurde später anhand theoretischer<sup>[1h, 3]</sup> und verfeinerter experimenteller Studien<sup>[4]</sup> gezeigt, daß sich stattdessen ein schwach gebundener van-der-Waals-Komplex bildet. Die detaillierte spektroskopische Analyse belegt, daß es sich hierbei um die planare Struktur **2** ( $C_{2v}$ ) handelt; die H-überbrückte Form **3** ( $C_s$ ) konnte ausgeschlossen werden. Daß die lang gesuchte freie Kohlensäure **1** in der Gasphase allerdings auch einem stabilen, leicht zugänglichen Molekül entspricht, wurde durch Thermolyse von  $NH_4HCO_3$  nachgewiesen<sup>[5]</sup>; massenspektrometrische Untersuchungen<sup>[5]</sup> be-

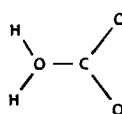
legen ferner, daß sowohl **1** als auch sein Radikalkation  $1^{\oplus}$  durch signifikante Barrieren ( $>40 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[1g, h, 5, 6]</sup> an spontanen Reaktionen wie Isomerisierung und Dissoziation gehindert werden. In einem Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie(NRMS)-Experiment<sup>[7]</sup> konnte ferner gezeigt werden, daß sich  $1^{\oplus}$  leicht zu seinem neutralen Analogon **1** reduzieren läßt<sup>[5]</sup>.



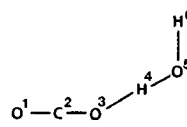
**1 s/a** ( $C_s$ )



**1 s/s** ( $C_{2v}$ )



**2** ( $C_{2v}$ )



**3** ( $C_s$ )

Hier berichten wir über Experimente, bei denen  $H_2O/CO_2$ -Mischungen (90%  $CO_2$ /10%  $H_2O$ ; Gesamtdruck in der Ionenquelle des VG-ZAB-2F-Massenspektrometers circa  $2 \times 10^{-4}$  Torr) mit 70-eV-Elektronen beschossen wurden. Wir werden zeigen, daß die unter diesen Bedingungen durch Ion/Molekülreaktionen entstehenden  $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$ -Cluster weder  $1^{\oplus}$  noch  $2^{\oplus}$  entsprechen; stattdessen entsteht die Protonen-verbrückte Form  $3^{\oplus}$ <sup>[8]</sup>. Dies stützt eine schon früher geäußerte Vermutung<sup>[9]</sup>, daß sich durch NRMS *isomere Ionen* unterscheiden lassen. Die experimentellen Befunde werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (HF/6-31G\*\* + ZPVE)<sup>[10]</sup> erhärtet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gesamtenergie, Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), relative Energie und  $<S^2>$ -Werte (6-31G\*\*//6-31G\*\*).

	$E_{\text{gesamt}}$ [Hartree]	ZPVE [Hartree]	$E_{\text{rel.}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$<S^2>$
<b>1 s/a</b>	-263.657029	0.043412	0	
<b>1 s/s</b>	-263.660912	0.043736	-2.3	
<b>2</b>	-263.662995	0.037283	-7.2	
<b>3</b>	-263.660514	0.043898	-1.9	
<b>1 s/a</b> <sup>⊕</sup>	-263.312272	0.041832	0	0.76
<b>1 s/s</b> <sup>⊕</sup>	-263.312136	0.041822	0.1	0.76
<b>2</b> <sup>⊕</sup> [a]	-263.147185	0.038805	101.8	0.78
<b>3</b> <sup>⊕</sup>	-263.292329	0.034851	8.6	0.76

[a] Entspricht einer Übergangsstruktur.

Bei der Elektronenstoßionisation einer Mischung von  $CO_2$  und  $H_2O$  entsteht neben anderen Ionen ein Ion  $m/z$  62, dem anhand einer Massenfeinbestimmung die Elementarzusammensetzung  $CH_2O_3$  zukommt. Massenselektion dieses Ions in einem MS/MS-Experiment<sup>[11]</sup>, gefolgt von Stoßanregung („collisional activation“, CA)<sup>[12]</sup>, liefert das in Abbildung 1b wiedergegebene CA-Massenspektrum. Das Ion ist charakterisiert durch drei Hauptzerfallswege, bei denen  $HOCO^{\oplus}$  ( $m/z$  45) und  $OH^{\oplus}$ ,  $CO_2^{\oplus}$  ( $m/z$  44) und  $H_2O$  sowie

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. K. Terlouw  
Department of Chemistry, McMaster University  
1280 Main Street West, West Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Graduiertenkolleg Chemie (Berlin) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.

$\text{H}_2\text{O}^\oplus$  ( $m/z$  18) und  $\text{CO}_2$  entstehen. Aus thermochemischen Daten<sup>[13]</sup> lassen sich die Bildungsenthalpien dieser Prozesse zu 150, 165 bzw. 139 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen. Diese Befunde sind mit dem Zerfall eines Radikalkations der Konnektivität 3 zu deuten; durch direkten Bindungsbruch entstehen die Ionen  $\text{HOCO}^\oplus$ ,  $\text{CO}_2^\oplus$  und  $\text{H}_2\text{O}^\oplus$ . Lagen anstelle von  $3^\oplus$  die Isomere  $1^\oplus$  oder  $2^\oplus$  vor, so müßten den Dissoziationen diverse Umlagerungen vorangehen, um beispielsweise die Signale  $m/z$  44 (Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $m/z$  18 (Verlust von  $\text{CO}_2$ ) aus  $1^\oplus$  und  $m/z$  45 (Verlust von  $\text{OH}^\cdot$ ) aus  $2^\oplus$  erklären zu können. Diese Möglichkeit muß jedoch verneint werden, da das CA-Spektrum des  $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$ -Clusters (Abb. 1a) jegliche Sauerstoff- und Wasserstoff-Wanderungen ausschließt, was eindeutig aus den entsprechenden Massenverschiebungen in den Abbildungen 1a und 1b folgt.

Ferner läßt sich durch Vergleich von Abbildung 1b mit dem CA-Spektrum von authentischem  $1^\oplus$ , das durch Thermolyse von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  erhalten worden war<sup>[15]</sup>, die Bildung von  $1^\oplus$  bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}^\oplus$  mit  $\text{CO}_2$  ausschließen; vor allem im Verhältnis der Abspaltungen  $\text{OH}^\cdot$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden drastische Unterschiede gefunden. Die hier getroffene Zuordnung wird auch durch MO-Berechnungen erhärtet:  $2^\oplus$  entspricht keinem lokalen Minimum auf den  $\text{CH}_2\text{O}_3^\oplus$ -Hyperflächen, sondern einer Übergangsstruktur (ein negativer Eigenwert in der Kraftkonstantenmatrix), die um 93.2 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher ist als  $3^\oplus$ . Dieses Ion wieder-

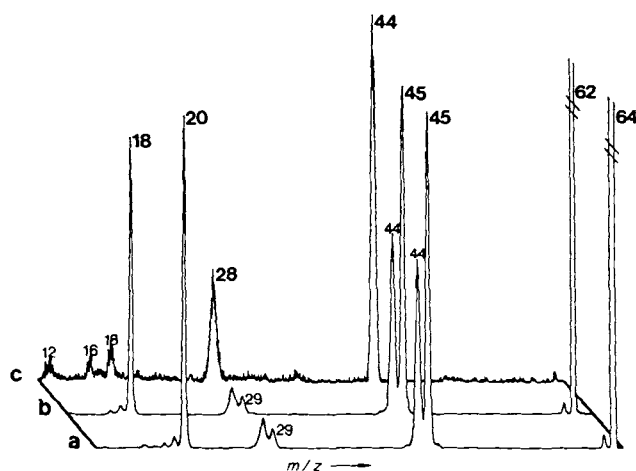


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum (Stoßgas: Helium) von  $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$ ; b) CA-Massenspektrum von  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$ , erzeugt unter den gleichen Bedingungen; c) NR-Massenspektrum von  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$  (Neutralisation mit Xenon, Reionisierung mit Sauerstoff).

um ist um 8.6 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil als die beiden praktisch energiegleichen Konformere von  $1^\oplus$  ( $1s/a^\oplus$  ist um 0.1 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als  $1s/s^\oplus$ ).

Die Resultate belegen, daß unter den Reaktionsbedingungen der Ion/Molekülreaktion von  $\text{H}_2\text{O}^\oplus$  mit  $\text{CO}_2$  die ansonsten für so viele *neutrale* van-der-Waals-Cluster typische Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung (die im  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -System zu 2 führt) mit der Entstehung eines Protonen-verbrückten Radikalkations  $3^\oplus$  nicht konkurrieren kann. Die Tatsache, daß  $3^\oplus$  unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht zum thermochemisch stabileren Radikalkation  $1^\oplus$  der Kohlensäure isomerisiert, ist leicht zu erklären: die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie kann infolge einer Stoßstabilisierung („collisional cooling“) des Begegnungskomplexes  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$  nicht aufgebracht werden.

Was passiert, wenn  $3^\oplus$  einem NRMS-Experiment unterworfen wird? Entsteht vielleicht der bisher unbekannte *neutrale* van-der-Waals-Komplex 3, oder wird  $3^\oplus$  schnell isome-

risieren und/oder dissoziieren? Die Aussichten, 3 durch Reduktion von  $3^\oplus$  zu erzeugen, sind nicht sehr erfolgversprechend, wenn man die Geometrien von 3 und  $3^\oplus$  miteinander vergleicht. Da der Elektronentransfer im NRMS-Experiment vertikaler Natur ist, sollten die Franck-Condon-Faktoren bei drastischen Geometrieunterschieden sehr klein sein. Anders ausgedrückt: Sind die Geometrien von Ion und Neutralmolekül stark verschieden, so entstehen bei der vertikalen Reduktion „heiße“ Neutralmoleküle, deren Lebensdauer zu kurz sein mag, um ein „Recovery“-Signal zu ergeben<sup>[14]</sup>. Der Vergleich der berechneten Daten von  $3^\oplus$  und 3 (Tabelle 2) läßt tatsächlich kaum Zweifel, daß die Chancen

Tabelle 2. 6-31G\*\*-berechnete Moleküldaten von 3 und  $3^\oplus$  [a] und Ladungsverteilung von  $3^\oplus$ .

Bindungslänge [Å]	3	$3^\oplus$	Ladungsverteilung von $3^\oplus$	
O1-C2	1.141	1.122	O1	-0.31
C2-O3	1.146	1.164	C2	0.98
O3-H4	2.317	1.477	O3	-0.60
H4-O5	0.944	1.028	H4	0.56
O5-H6	0.943	0.975	O5	-0.11
			H6	0.48
Bindungswinkel [°]	3	$3^\oplus$		
O1-C2-O3	179.8	179.3		
C2-O3-H4	139.5	201.0		
O3-H4-O5	171.0	177.5		
H4-O5-H6	105.9	113.2		

[a] Moleküldaten der übrigen, im Text diskutierten Moleküle: H. Schwarz et al., unveröffentlicht.

einer erfolgreichen Reduktion von  $3^\oplus$  minimal sind. Beispielsweise ist die für Proton-verbrückte Radikationen typische Länge<sup>[15]</sup> der O3-H4-Bindung von 1.477 Å (bei  $3^\oplus$ ) in der Neutralform 3 auf 2.317 Å vergrößert. Eine andere signifikante Änderung betrifft die Länge der H4-O5-Bindung (1.028 Å bei  $3^\oplus$  gegenüber 0.944 Å bei 3). Tatsächlich enthält das NR-Spektrum (Abb. 1c) von  $3^\oplus$  nicht die Spur eines „Recovery“-Signals bei  $m/z$  62. Das Spektrum wird durch ein Signal bei  $m/z$  44 dominiert, das vermutlich bei der Stoßionisation von  $\text{CO}_2$  entsteht;  $\text{CO}_2$  wird bei der dissoziativen Neutralisierung von  $3^\oplus$  erzeugt ( $3^\oplus + e^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Die sehr viel geringere Intensität des komplementären  $\text{H}_2\text{O}^\oplus$ -Signals ( $m/z$  18) hängt vermutlich damit zusammen, daß der Wirkungsquerschnitt der Stoßionisierung von  $\text{H}_2\text{O}$  kleiner als der von  $\text{CO}_2$  ist; dies beruht zum Teil auf den unterschiedlichen Translationsenergien der beiden Spezies<sup>[17]</sup>. Die Abwesenheit eines „Recovery“-Signals  $m/z$  62 im NR-Spektrum des  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$ -Clusters ist ein weiterer Beleg dafür, daß das aus  $\text{H}_2\text{O}^\oplus$  und  $\text{CO}_2$  erzeugte  $\text{CH}_2\text{O}_3^\oplus$ -Ion ( $m/z$  62) nicht dem Radikalkation der Kohlensäure  $1^\oplus$  entspricht; dies folgt zwingend aus dem Befund, daß  $1^\oplus$  (erzeugt durch Elektronenstoßionisation von  $1^{[5]}$ ) im NRMS-Experiment sowohl ein starkes „Recovery“-Signal bei  $m/z$  62 als auch ein intensives Signal bei  $m/z$  45 liefert<sup>[15]</sup>.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß das bei der Ion/Molekülreaktion im  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^\oplus$ -System entstehende  $\text{CH}_2\text{O}_3^\oplus$ -Ion ausschließlich als Proton-verbrücktes Radikalkation  $3^\oplus$  vorliegt. Die ionische Form des van-der-Waals-Komplexes 2, der sich aus den *Neutral*komponenten  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  bildet<sup>[3,4]</sup>, wird genauso wenig erzeugt wie das Radikalkation  $1^\oplus$  der Kohlensäure<sup>[16]</sup>.

Eingegangen am 11. Dezember 1989 [Z 3679]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{CO}_2$ , 124-38-9;  $\text{H}_2\text{O}$ , 7732-18-5.

- [1] a) D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14; b) M. Eigen, G. G. Hammes, *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 25 (1964) 1; c) E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* 165 (1968) 515; d) I. Zelitch, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 923; e) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 317; f) Y. Pocker, D. W. Bjorkquist, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6537; g) K. M. Merz, Jr., R. Hofmann, M. J. S. Dewar, *ibid.* 111 (1989) 5636; h) J. R. Damewood, Jr., R. A. Kumpf, W. C. F. Mühlbauer, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7640.
- [2] C. R. Coon, A. D. King, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857.
- [3] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 58.
- [4] a) L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbegard, *Chem. Scr.* 7 (1975) 11; b) K. I. Peterson, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2439.
- [5] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 354.
- [6] a) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4628; b) J. O. Williams, C. von Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 76 (1981) 109; c) Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107; d) C. McMichel Rohlfing, L. C. Allan, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4958; e) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599.
- [7] Übersichten: a) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; b) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; c) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805; d) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685; e) J. L. Holmes, *Adv. Mass Spectrom.* 11 (1989) 53; f) J. K. Terlouw, *ibid.* 11 (1989) 984; g) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* 8 (1989) 513; h) F. W. McLafferty, *Science* (Washington, DC), im Druck.
- [8] Thermochemische Gesichtspunkte legen es nahe, daß es sich bei den Reaktanten im System  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$  und  $\text{CO}_2$  und nicht um  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2^+$  handelt. Dies folgt unmittelbar aus den Ionisierungsenergien von  $\text{H}_2\text{O}$  (12.62 eV) und  $\text{CO}_2$  (13.78 eV); K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Press, Tokyo 1981.
- [9] Ausführliche Diskussion analytischer Aspekte von NRMS siehe F. W. McLafferty, C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.* 24 (1989) 663.
- [10] Für die MO-Berechnungen wurde die CRAY-XMP-Version von Popes GAUSSIAN-82- und -86-Programmen verwendet. Stationäre Punkte (Minima und Übergangsstrukturen) wurden durch eine Analyse der Kraftkonstanten-Matrix charakterisiert. Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE) wurden unkorrigiert bei der Berechnung relativer Energien berücksichtigt. Das Ausmaß der Spin-Verunreinigung bei der Berechnung von Radikalkationen wurde durch Berechnung der  $\langle S^2 \rangle$ -Werte abgeschätzt. Für alle hier interessierenden Ionen betrugen die Abweichungen weniger als 10% vom Idealwert  $\langle S^2 \rangle = 0.75$ .
- [11] Weiterführende Literatur: a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [12] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [13] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) Suppl. 1.
- [14] Typische Beispiele, bei denen unter NRMS-Bedingungen kein „Recovery“-Signal nachzuweisen ist, obwohl die Neutalmoleküle stabil sind, siehe a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 689; b) T. Drewello, *Dissertation* (D83), Technische Universität Berlin 1989; c) H. Egsgaard, L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewello, H. Schwarz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 93 (1989) 76; d) M. C. Blanchette, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.* 22 (1987) 701.
- [15] Weiterführende Literatur und viele Beispiele siehe N. Heinrich, H. Schwarz in J.-P. Maier (Hrsg.): *Ion and Cluster Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [16] Zur Entstehung strukturell nicht charakterisierter  $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ -Komplexe bei der Reaktion von  $(\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  siehe G. Romanowski, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 95 (1989) 223.

## Multiple 1,2-O-O-Verschiebung von *tert*-Butyldiphenylsilylgruppen in Polyolen

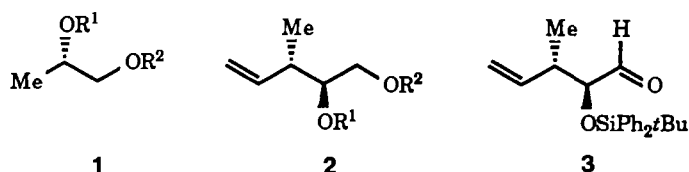
Von Johann Mulzer\* und Bernd Schöllhorn

*tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)- und *tert*-Butyldiphenylsilyl(TBDPS)-Gruppen gehören zu den Standardschutz-

[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. B. Schöllhorn  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

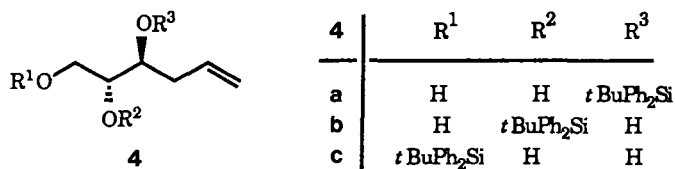
gruppen für OH-Funktionen<sup>[1]</sup>. Die bei Polyolen zu erwartende O-O-Silylwanderung wurde bisher vorwiegend bei der weniger stabilen TBDMS-Einheit beobachtet<sup>[2]</sup>. Von der TBDPS-Gruppe sind zwei Beispiele, eine 1,3-<sup>[3]</sup> und eine 1,2-Verschiebung<sup>[4]</sup>, bekannt. Wir berichten nun über multiple 1,2-O-O-Wanderungen von TBDPS-Gruppen in den Polyolderivaten 1, 2, 4–6, 8, 9 und 13<sup>[5]</sup>.

Die Silylwanderung bedarf der Basenkatalyse (Standardbedingungen: Kaliumcarbonat in Methanol, 22 °C). Dabei isomerisieren 1a und 2a vollständig zu 1b bzw. 2b. Unter neutralen oder sauren Bedingungen ist die TBDPS-Gruppe wanderungsstabil. Die Reduktion des Aldehyds 3 mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether führt deshalb einheitlich zu 2a, die mit Natriumtetrahydroborat in Methanol dagegen ergibt quantitativ 2b. Während der Reaktion ist 2a als Zwischenprodukt nachweisbar.



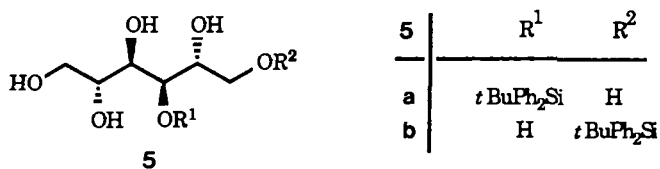
a,  $\text{R}^1 = t\text{BuPh}_2\text{Si}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$   
b,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = t\text{BuPh}_2\text{Si}$

Aus dem Triolderivat 4a bildet sich unter Standardbedingungen in 20 min ein 87:7:6-Gleichgewichtsgemisch (HPLC-Analyse) von 4c, 4b und 4a, aus dem 4b abgetrennt und erneut eingesetzt wurde. Nach 15 min erhält man dasselbe Produktverhältnis wie aus 4a, ein Beweis dafür, daß die



Silylwanderung reversibel in beide Richtungen abläuft. Ursache für die Gleichgewichtslage ist die Präferenz der sperrigen TBDPS-Gruppe für die primäre Position, die gegenüber den sekundären Positionen um ca. 8–9 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt ist, wegen der Reversibilität der Wanderungsschritte jedoch erst durch Versuch und Irrtum erreicht wird. Die Gleichgewichtseinstellung dauert deshalb um so länger, je größer die Zahl der beteiligten OH-Funktionen ist.

Das aus D-Mannit abgeleitete Pentol 5a isomerisiert zu 5b, das wegen der C<sub>2</sub>-Symmetrie des ungeschützten Mole-



küls durch zwei- oder dreifache O-O-Wanderung entstanden sein kann. Beide Wege sind möglich, wie die einheitliche