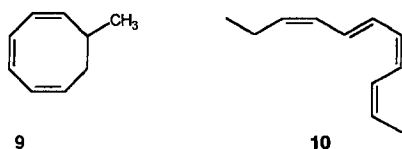


thermolabilen Cyclopropylvorstufen als Signalstoffe mit noch niedrigeren Schwellenkonzentrationen fungieren. Erste Ergebnisse aus Untersuchungen an fertilen männlichen Gametophyten der nordatlantischen Braunalge *Desmarestia aculeata* bestätigen dies. So weist ein thermostabiles Analogon von Desmarstenvorläufer **3** ( $\text{CH}_2\text{OCH}_3$  statt  $\text{CH}=\text{CH}_2$  in **7b**)<sup>[19]</sup> sehr niedrige Schwellenkonzentrationen für den pheromoninduzierten Entlassungsvorgang auf.

Die Biosynthesen der Pheromone mariner Braunalgen enthalten demnach außergewöhnlich viele pericyclische und electrocyclic Reaktionen. 7-Methylcycloocta-1,3,5-trien **9** ist eine Spurenkomponekte aus dem Pheromonbouquet der mediterranen Braunalge *Cutleria multifida* und entsteht wahrscheinlich durch electrocyclic Ringschluß aus (1,3Z,5Z,7E)-Nonatetraen. Die ungewöhnliche Konfiguration des (2Z,4Z,6E,8Z)-Undeca-2,4,6,8-tetraens **10** (Gifforden), das vom Thallus der fertilen *Giffordia mitchellae* freigesetzt wird, ergibt sich aus einer bei Raumtemperatur spontan verlaufenden 1,7-Wasserstoffverschiebung<sup>[1, 20]</sup>.



### Experimentelles

Fertile weibliche Gametophyten von *Ectocarpus siliculosus* (ca. 2.1 g Frischgewicht) wurden ca. 16 h bei 2 °C gehalten und dann mit frischem Medium bei 18 °C im Licht zur Gametenentlassung gebracht. Die Zellsuspension ( $5.2 \times 10^7$  Zellen in 10 mL Seewasser) wurde abgesaugt und 4 h bei 4 °C im Licht (ca.  $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ) aufbewahrt, um eine deutliche Pheromonanreicherung zu erzielen. Die Suspension wurde dann zunächst mit 4 mL eiskaltem MeOH versetzt und anschließend mit 5 mL eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde bei 0 °C auf etwa 1 mL eingeeengt und unmittelbar durch HPLC untersucht (LiChrospher 100, RP-18,  $25 \times 0.4$  cm; Laufmittel: MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  9/1; Fließgeschwindigkeit:  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; Injektionsvolumen: 100  $\mu\text{L}$ ; Detektion: 244 nm). Die Umlagerungsgeschwindigkeit der instabilen Vorstufe wurde durch Stopp des Flusses am Peakmaximum und Aufzeichnung der abnehmenden Extinktion im Vergleich zu der der synthetisierten Referenzprobe bestimmt.

Eingegangen am 4. Februar 1995 [Z7692]

**Stichworte:** Biosynthesen · Cope-Umlagerungen · Pericyclische Umlagerungen · Pheromone

- [1] W. Boland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 31.
- [2] I. Maier, *Plant Cell Environ.* **1993**, 16, 891.
- [3] D. G. Müller, L. Jaenicke, M. Donike, T. Akintobi, *Science* **1971**, 171, 815.
- [4] D. G. Müller, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, L. Jaenicke, *Science* **1981**, 212, 1040.
- [5] D. G. Müller, A. Peters, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, L. Jaenicke, *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 290.
- [6] D. G. Müller, G. Gassmann, K. Lüning, *Nature (London)* **1979**, 279, 430.
- [7] F.-J. Marner, B. Müller, L. Jaenicke, *Z. Naturforsch. C* **1984**, 39, 689.
- [8] K. Stratmann, W. Boland, D. G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1246.
- [9] K. Stratmann, W. Boland, D. G. Müller, *Tetrahedron* **1993**, 49, 3755.
- [10] C. Neumann, W. Boland, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 191, 453.
- [11] R. E. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 40.
- [12] a) D. Wirth, I. Fischer-Lui, W. Boland, D. Icheln, T. Runge, W. A. König, J. Phillips, M. Clayton, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 734; b) S. Pantke, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **1992**.
- [13] G. Pohnert, W. Boland, *Tetrahedron* **1995**, im Druck.
- [14] Kinetische Messungen: Die Abnahme der Extinktion verdünnter Lösungen von (1R,2S)-**7a**, (1R,2S)-**7b** und (1R,2S)-**7c** (je ca. 0.01 %) in *n*-Octan wurde mit einem Perkin-Elmer-12-UV/Vis-Spektrometer in einer thermostatisierten (Haake-D8-Kryostat,  $\pm 0.1$  °C) Küvette am Absorptionsmaximum ((1R,2S)-**7a**: 244, (1R,2S)-**7b**: 277, (1R,2S)-**7c**: 241 nm) bei fünf Temperaturen über zwei bis drei Halbwertszeiten verfolgt. Zur statistischen Auswertung (Standardabweichungen) wurde jedes Experiment mindestens dreimal wiederholt. Die Temperatur wurde dabei mit einem NiCr-Ni-Thermoelement und

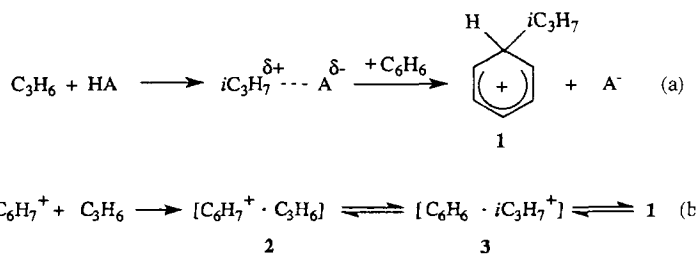
einem Präzisionsvoltmeter protokolliert. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den Meßdaten nach der Methode von Swinbourne<sup>[23]</sup> abgeleitet.

- [15] J. M. Brown, B. T. Golding, J. J. Stofko, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1979**, 436.
- [16] M. Schneider, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 707.
- [17] W. Boland, L. Jaenicke, D. G. Müller, A. Peters, *Eur. J. Biochem.* **1984**, 144, 169.
- [18] W. Boland, F.-J. Marner, L. Jaenicke, D. G. Müller, E. Fölster, *Eur. J. Biochem.* **1983**, 134, 97.
- [19] W. Boland, K. Jakoby, L. Jaenicke, D. G. Müller, E. Fölster, *Z. Naturforsch. C* **1980**, 36, 262.
- [20] G. Pohnert, W. Boland, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10235.
- [21] I. Maier, M. Calenberg, *Bot. Acta* **1994**, 107, 451.
- [22] Die aktuelle Konzentration des Pheromons im Seewasser errechnet sich aus ihrer Konzentration im biologisch inerten Lösungsmittel (Fluorkohlenwasserstoff FC72, 3M Company, Düsseldorf) und ihrem Verteilungskoeffizienten  $K(\text{FC72/Seewasser})$ . Für das instabile (1R,2S)-**7a** kann der Koeffizient  $K(\text{FC72/Seewasser})$  nur näherungsweise zu 2000 abgeschätzt werden, für das stabile *trans*-Isomer beträgt er 2700. (Zum Vergleich: Die Verteilungskoeffizienten von *cis*- und *trans*-disubstituierten Cyclopentenpheromonen<sup>[19]</sup> betragen 4800 bzw. 6200).
- [23] E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.* **1960**, 473, 2371.

## Die Crafts-Friedel-Reaktion: aromatische Alkylierung innerhalb eines [Arenium-Ion-Olefin]-Komplexes in der Gasphase\*\*

Massimiliano Aschi, Marina Attinà und Fulvio Cacace\*

Bei der Alkylierung von Arenen mit Olefinen, eine der wichtigsten industriellen Anwendungen der Friedel-Crafts-Reaktion, werden die Alkene zunächst durch Brønsted-Säuren wie  $\text{H}(\text{BF}_3\text{OH})$ ,  $\text{H}(\text{AlCl}_3\text{OH})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. protoniert; anschließend wird das entstandene Carbenium-Ion oder der polarisierte Komplex<sup>[1]</sup> an das Aren addiert [Gl. (a)]. Ein alternativer Reaktionsweg, bei dem die Alkylierung innerhalb eines von einem Arenium-Ion und einem Olefin gebildeten Komplexes stattfindet, ist ebenfalls denkbar [Gl. (b)].



Gleichung (b) entspricht nur dann einem eigenständigen Reaktionsweg mit spezieller Kinetik und Mechanismus, wenn die Alkylierung innerhalb des Komplexes erfolgt, ohne daß sich die Reaktanten trennen. Entweicht jedoch das Carbenium-Ion in das Medium und reagiert mit dem Aren erst in einem späteren Stadium, so ist die Reaktionssequenz (b) eine herkömmliche

[\*] Prof. Dr. F. Cacace, Dr. M. Aschi  
Università di Roma „La Sapienza“  
Piazzale Aldo Moro 5, I-00185 Rom (Italien)  
Telefax: Int. + 6/4991-3888  
Prof. Dr. M. Attinà  
Università di Camerino (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero per l'Università e la Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.

Friedel-Crafts-Alkylierung, deren einzige Besonderheit es ist, daß die zur Protonierung des Olefins verwendete Säure ein Arenium-Ion ist.

Aromatische Alkylierungen, die durch die Reaktion von Arenium-Ionen mit Olefinen beschleunigt werden, wurden schon vor langem von Olah<sup>[2]</sup> postuliert. Daß man bei Reaktionen in Lösung nur extrem schwierig zwischen dem konventionellen Mechanismus (a) und dem alternativen Reaktionsweg (b) unterscheiden kann, hat die Weiterentwicklung gehemmt. Wir können hier erstmals nachweisen, daß der Alkylierungsmechanismus (b) in der Gasphase wirklich abläuft und berichten über dessen besondere Eigenschaften, die sich aus der gemeinsamen Anwendung von Massenspektrometrie und Radiolysemethoden ableiten<sup>[3]</sup>.

Um die Gültigkeit von Gleichung (b) in der Gasphase zu belegen, wurden zunächst FT-ICR-Experimente (ICR = Ionen-cyclotronresonanz) durchgeführt. Die  $C_6H_6D^+$ -Ionen ( $m/z = 80$ ) wurden mit  $CO/D_2^-Cl$  aus  $[^{12}C_6]C_6H_6$  in der externen Ionenquelle des Spektrometers hergestellt, in die Resonanzzelle überführt, durch multiple Ausstoßtechnik isoliert und danach mit  $C_3H_6$  zur Reaktion gebracht. Wie erwartet konnten bei den niedrigen stationären Drücken in der Zelle (kleiner  $5 \times 10^{-7}$  Torr) keine  $C_9H_{12}D^+$ -Ionen aus der Sequenz (b) nachgewiesen werden, was auf die durch ineffiziente Stoßstabilisierung bedingte schnelle Rückdissoziation zurückzuführen ist.

Verwendet man ein gepulstes Ventil, so können – wenn auch nur für kurze Zeit (5 ms) –  $C_3H_6$ -Partialdrücke von bis zu  $5 \times 10^{-5}$  Torr erhalten werden. Dadurch wird ein Bruchteil der  $C_9H_{12}D^+$ -Ionen stabilisiert und eindeutig durch die exakte Masse des Molekülpeaks identifiziert (Abb. 1). Trotz der geringen relativen Häufigkeit ( $> 5\%$ ) ist die Bildung von  $C_9H_{12}D^+$ -Ionen von Bedeutung, weil sie nur innerhalb eines aus den Reaktanten gebildeten Komplexes erfolgen kann. Da  $C_6H_6$  nicht in die Reaktionszelle eingebracht wurde, kann auch freies  $iC_3H_6D^+$  als Quelle der nachgewiesenen  $C_9H_{12}D^+$ -Ionen ausgeschlossen werden<sup>[4]</sup>.

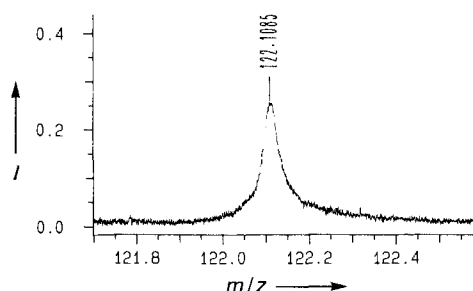
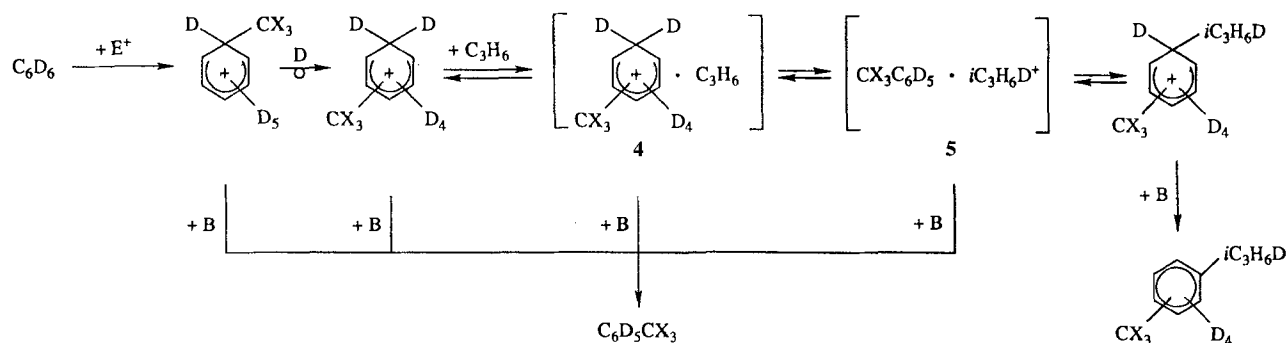


Abb. 1. Exakte Massenanalyse des  $C_9H_{12}D^+$ -Adduktes aus der Reaktion von  $C_6H_6D^+$  mit  $C_3H_6$  unter den im Text angegebenen Bedingungen. Relative Ionenintensitäten in willkürlichen Einheiten.

Die Ergebnisse der FT-ICR-Untersuchungen sind zwar in Einklang mit Reaktionsweg (b), beweisen ihn jedoch nicht. Da die Daten keine Strukturinformationen liefern, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die detektierten  $C_9H_{12}D^+$ -Ionen nichtkovalente Komplexe wie 2 und/oder 3 sind, und nicht das erwünschte protonierte Cumol 1. Stichhaltigere Ergebnisse wurden aus Radiolyseexperimenten erhalten (siehe Tabelle 1).

Bei diesen Untersuchungen wurden Gase, z.B.  $CH_3F$  bei Atmosphärendruck, die kleine Mengen der Reaktanten ( $C_6D_6$  und  $C_3H_6$ ), Sauerstoff als Radikalfänger und eine gasförmige Base wie  $(CH_3)_2O$  enthalten,  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt. Nach einer bekannten Reaktionsfolge<sup>[5]</sup> führt die Ionisierung von  $CH_3F$  zu stabilen  $(CH_3)_2F^+$ -Ionen, die sehr effizient mit  $C_6D_6$  zu  $C_6D_6CH_3^+$ -Ionen reagieren<sup>[6]</sup>. Danach werden diese zum Großteil von der Base in  $C_6D_5CH_3$  umgewandelt, einem Hauptprodukt der Radiolyse<sup>[7]</sup>. Die verbleibenden  $C_6D_5CH_3^+$ -Ionen können die in Schema 1 gezeigte Isopropylierung ( $X = H$ ) eingehen. Die Produkte und deren Isomerenverteilung, die mit GC/MS nachgewiesen wurden, entsprechen genau den nach Gleichung (b) erwarteten  $CH_3C_6D_4iC_3H_6D$ -Cymolen. Darüber hinaus erfolgt die Isopropylierung unter den in den Radiolyseexperimenten vorherrschenden Bedingungen notwendigerweise innerhalb eines ionenneutralen Komplexes, was das Vorliegen freier  $iC_3H_6D^+$ -Ionen ausschließt. Die Effizienz des Prozesses, ausgedrückt durch das Cymol/Toluol-Verhältnis (letzte Spalte in Tabelle 1), ist 26mal größer, wenn man die Reaktionstemperatur von 42 auf 135 °C erhöht. Das weist auf eine Aktivierungsbarriere hin, die sehr wahrscheinlich der Umwandlung des Komplexes 4 in 5 ( $X = H$ ), die wegen der höheren Basizität von Toluol im Vergleich zu Propen endotherm ist, zugeordnet werden kann. Unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Deprotonierung von 4 durch die Base B nahezu temperaturunabhängig ist – eine vernünftige Annahme für einen exothermen Protonentransfer von einem ungehinderten Arenium-Ion zu einer Base vom n-Typ – kann man die Aktivierungsenergie für die Umwandlung von 4 in 5 aus der Temperaturabhängigkeit des Cymolen/Toluol-Verhältnisses abschätzen. Das Ergebnis,  $E_a = 9.1 \pm 1.0$  kcal/mol, ist der Differenz der Protonenaffinitäten von Toluol und Propen, 9.3 kcal/mol, sehr ähnlich<sup>[8]</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß die Isomerenzusammensetzung der Cymole aus Gleichung (b) dieselbe ist wie bei Kontrollexperimenten, bei denen Toluol bei derselben Temperatur mit freien  $iC_3H_7^+$ -Ionen alkyliert wurde<sup>[9]</sup>. Wird anstelle von  $C_3H_6$  mit  $cC_6H_{10}$  substituiert, so erhält man eine Mischung von  $CH_3C_6D_4cC_6H_{10}D$ -Isomeren; die Effizienz der Alkylierung mit dem basischeren Cycloalkan ist dabei beträchtlich größer (Tabelle 1)<sup>[10]</sup>. Unter den Produkten konnte kein 1-Methyl-Cyclopentyl-Derivat nachgewiesen werden, d.h. die schnelle Fixierung des Reagens im [Toluol-Cyclohexylium]-Komplex



Schema 1.  $E^+ = (CH_3)_2F^+$ ,  $X = H$ ;  $E^+ = CF_3^+$ ,  $X = F$ .

Tabelle 1. Alkylierte Produkte der Reaktionen von Olefinen mit Arenium-Ionen, die beim Angriff von radiolytisch gebildeten Kationen auf  $C_6D_6$  entstanden.

$T [^{\circ}C]$	Gasphase [a]	Olefin	Alkylierte Produkte (o:m:p)	Produktverhältnis [b]
42	$CH_3F$	$C_3H_6$	$CH_3C_6D_4iC_3H_6D$	$\frac{CH_3C_6D_4iC_3H_6D}{C_6D_5CH_3} = \begin{cases} \text{ca. } 1.4 \times 10^{-3} \\ 6.0 \times 10^{-3} \\ 3.1 \times 10^{-2} \\ 3.6 \times 10^{-2} \end{cases}$
80	$CH_3F$	$C_3H_6$	$CH_3C_6D_4iC_3H_6D$	
120	$CH_3F$	$C_3H_6$	$CH_3C_6D_4iC_3H_6D$ (50:25:25)	
135	$CH_3F$	$C_3H_6$	$CH_3C_6D_4iC_3H_6D$	
120	$CH_3F$	$cC_6H_{10}$	$CH_3C_6D_4cC_3H_{10}D$	$\frac{CH_3C_6D_4cC_3H_{10}D}{C_6D_5CH_3} = 5.6 \times 10^{-2}$
42	$CF_4$	$C_3H_6$	$CF_3C_6H_4iC_3H_6D$ (0:74:26)	$\frac{CF_3C_6H_4iC_3H_6D}{C_6D_5CF_3} = \begin{cases} 0.13 \\ 0.11 \end{cases}$
80	$CF_4$	$C_3H_6$	$CF_3C_6H_4iC_3H_6D$	

[a] Alle Systeme enthielten  $C_6D_6$  (1.5 bis 2.8 Torr), das Olefin (5 bis 10 Torr),  $O_2$  (10 Torr) und eine gasförmige Base ( $Me_2O$ ; 1.1 Torr). Absorbierte Dosis:  $1.3 \times 10^4$  Gy; Dosisleistung:  $2 \times 10^4$  Gy  $h^{-1}$ . [b] Standardabweichung:  $\pm 10\%$ .

verhindert die Umlagerung des Kations, die normalerweise in bimolekularen Reaktionen selbst bei Drücken bis zu 1470 Torr und in Gegenwart hoher Konzentrationen eines effizienten Nucleophils nicht unterdrückt werden kann<sup>[11]</sup>. IsoduroI-Ionen, die bei der Methylierung von Mesitylen entstehen, reagieren erstaunlicherweise selbst bei 135 °C nicht mit  $C_3H_6$ . Schließlich entspricht die Alkylierung von  $C_6D_6$  mit  $CF_3^+$ , das bei der Radiolyse von  $CF_4$  erhalten wird<sup>[12]</sup>, der Reaktionsgleichung in Schema 1 (mit  $X = F$ ) unter Bildung der  $CF_3C_6D_4iC_3H_6D$ -Isomeren. Diese Reaktion weist eine schwach negative Temperaturabhängigkeit auf und ist beträchtlich effizienter als jene für  $X = H$ . Dieser Sachverhalt ist mit der niedrigeren Basizität von  $CF_3C_6D_5$  im Vergleich zu  $CD_3C_6D_5$  in Einklang, die den endothermen Verlauf und damit auch die Energiebarriere für die Umwandlung von **4** in **5** für  $X = F$  reduziert oder aufhebt.

Trotz ihres vorläufigen Charakters belegen die obigen Ergebnisse die Gültigkeit von Gleichung (b) in der Gasphase überzeugend und geben ein in sich geschlossenes Bild der besonderen Eigenschaften der Reaktionssequenz, das die mechanistischen Unterschiede gegenüber konventionellen Friedel-Crafts-Alkylierungen zeigt. Beispielsweise kann die scheinbar paradoxe Beobachtung, daß die Bildungsgeschwindigkeit von isopropylierten Trifluortoluolen größer ist als die von Cymolen, während die Isopropylierung von IsoduroI überhaupt nicht stattfindet – eine Tendenz, die gegenläufig zu konventionellen Friedel-Crafts-Alkylierungen ist – leicht mit dem Reaktionsmechanismus (b) erklärt werden. Die Alkylierungen, bei denen die Umwandlung von **2** in **3** geschwindigkeitsbestimmend ist, sind durch eine relativ geringe Basizität und daher durch eine geringe Nucleophilie des Arens begünstigt, d. h. durch eine Eigenschaft, die ja eigentlich die Reaktivität in konventionellen elektrophilen Alkylierungen wie Reaktion (a) abschwächt.

Unsere Resultate sind für die Theorie der aromatischen Substitution von Bedeutung und eröffnen den Weg zu einer neuen Klasse elektrophiler Alkylierungen, deren herausragende Besonderheit die extrem kurze Lebenszeit (bis in den Pikosekunden-Bereich) des alkylierenden Kations vor der eigentlichen Reaktion ist. Dies erweitert den Anwendungsbereich aromatischer Alkylierungen, da nun auch mit instabilen Carbenium-Ionen substituiert werden kann, die in konventionellen bimolekularen Reaktionen isomerisieren würden. Diese Arbeit ist auch für die Ionenchemie in der Gasphase von Bedeutung, da sie erstmals eine aromatische Substitution beschreibt, die innerhalb eines ionenneutralen, aus ursprünglich getrennten Komponenten zusammengesetzten Komplexes stattfindet. In der Massenspektrometrie ist schon vor langem postuliert worden, daß ionenneutrale Komplexe eine Rolle spielen<sup>[13]</sup>. Diese Annahme beruhte jedoch im allgemeinen auf indirekten Hinweisen, die auf Fragmentierungsmuster angeregter Spezies bei der Ionisierung von

Molekülen zurückgehen, deren vermeintliche Komponenten ursprünglich kovalent gebunden waren. Im speziellen Fall der Alkylbenzole fehlt ein unwiderlegbarer massenspektrometrischer Beweis für Komplexe wie **2**; Molekülorbitalrechnungen zu diesen Verbindungen<sup>[14]</sup> widersprechen unseren Ergebnissen nicht.

### Experimentelles

Die Gasproben für die Radiolyseexperimente wurden in verschlossenen 135-mL-Glasgefäßen in einer 220-γ-Zelle (Nuclear Canada Ltd.), die mit einem Thermostaten bestückt war, bestrahlt. Die Gase und anderen Chemikalien waren von handelsüblicher Reinheit. Die radiolytischen Reaktionsprodukte wurden mit GC/MS unter Verwendung eines VG-Micromass-TRIO-Quadrupol-Massenspektrometers analysiert. Die dabei verwendete Fused-silica-Kapillare war 50 m lang, hatte einen Innendurchmesser von 0.2 mm und war mit einem 0.5 µm dicken Film aus Methylsilicon beschichtet. Die FT-ICR-Experimente wurden auf einem Bruker-Spectrospin-Apex-TM-47e-Spektrometer mit externer Ionenquelle durchgeführt.

Eingegangen am 1. März 1995 [Z 7754]

**Stichworte:** Alkylierungen · Aromatische Substitutionen · Gasphasenchemie · ICR-Spektroskopie · Kinetik

- [1] C. Friedel, J. M. Crafts, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1877**, 27, 530; *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley-Interscience, New York, **1963**; G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1973**; R. M. Roberts, A. A. Khalab, *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*, Dekker, New York, **1984**; R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, **1990**.
- [2] G. A. Olah, Abstract of Papers 3P, 138th Meeting of the American Chemical Society, New York, **1960**; siehe Lit. [1].
- [3] F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 215.
- [4] Aus der externen Quelle austretendes  $C_6H_6$  ist zwar in Spuren in der Zelle vorhanden, aber wegen dessen geringem Partialdruck ( $< 10^{-9}$  Torr) und dem Verhältnis  $[C_3H_6]/[C_6H_6] > 5 \times 10^4$  kommt  $C_6H_6$  nicht als Quelle der nachweisbaren Mengen an  $C_6H_{12}D^+$  in Frage.
- [5] J. L. Beauchamp, D. Holz, S. D. Woodgate, S. L. Patt, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2718; J. Hollis, J. M. Tedder, G. S. Walker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1187.
- [6] M. Speranza, N. Pepe, R. Cipollini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1179.
- [7] Die Produktausbeute an  $C_6D_5CH_3$ , ausgedrückt durch die entsprechenden  $G_{-M}$ -Werte (Anzahl der pro 100 eV gebildeten Moleküle), beträgt je nach Zusammensetzung des Systems zwischen 0.2 und 0.4.
- [8] J. E. Suzlejko, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7839.
- [9] Das Substitutionsmuster bei  $C_3H_8$  (37.5 °C, 720 Torr) ist o:m:p = 43:31:26; M. Attinà, F. Cacace, G. Ciranni, P. Giacomello, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2611.
- [10] Die Protonenaffinität von  $cC_6H_{10}$  beträgt 189 kcal mol<sup>-1</sup>; S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [11] M. Attinà, F. Cacace, A. Di Marzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6004.
- [12] R. Cipollini, G. Lilla, N. Pepe, M. Speranza, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1207.
- [13] R. D. Bowen, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 364; A. G. Harrison, *Can. J. Chem.* **1985**, 64, 1051; R. W. Holman, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3560; D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 586.
- [14] D. Berthomieu, V. Brenner, G. Ohnanesian, J. P. Denhez, P. Millié, H. E. Audier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2505.