

- 31.6, 31.0, 29.7, 27.3, 23.3, 22.6, 14.1, 10.5, 10.3, 10.0; HR-MS: ber. für  $C_{40}H_{45}N_3O_{10}Cs^+$  [ $M+Cs^+$ ]: 860.2159, gef.: 860.2194.
- [15] **5**:  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.81–8.78 (m, 6H), 8.68–8.65 (m, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 5.51 (dd,  $J$  = 3.5 Hz, 13.6 Hz, 4H), 5.11–5.08 (m, 2H), 4.83–4.78 (m, 6H), 4.34 (d,  $J$  = 12.3 Hz, 4H), 2.95–2.87 (m, 8H), 2.08–1.94 (m, 12H);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 166.6, 162.4, 143.5, 142.7, 136.7, 135.5, 134.1, 133.3, 131.4, 126.4, 126.3, 124.5, 124.0, 123.9, 123.5, 77.8, 77.5, 77.4, 31.0, 23.2, 23.1, 109.4, 10.3, 9.9; HR-MS: ber. für  $C_{48}H_{54}N_4O_8Cs^+$  [ $M+Cs^+$ ]: 915.3098, gef.: 915.3127.
- [16] **7**:  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.64–7.60 (br.s, 16H), 4.46 (dd,  $J$  = 1.2, 24.0 Hz, 8H), 4.16–4.14 (m, 8H), 3.81–3.82 (m, 8H), 3.35–3.23 (m, 12H), 1.91–1.79 (m, 16H), 1.28–1.24 (m, 8H), 1.07–0.81 (m, 24H); HR-MS: ber. für  $C_{88}H_{104}N_{10}O_{22}Cs^+$  [ $M+Cs^+$ ]: 1785.6381, gef.: 1785.6510.
- [17] **1**:  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $[D_6]DMSO$ , DMSO):  $\delta$  = 8.29 (s, 2H), 8.20 (s, 2H), 8.19 (s, 4H), 8.07 (s, 4H), 7.97 (s, 2H), 7.24 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 4H), 7.19 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 8H), 7.02 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 4H), 6.28 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 8H), 6.89 (s, 4H), 6.81 (s, 4H), 6.72 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 5.79 (s, 2H), 4.32 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 8H), 3.79–3.76 (m, 12H), 3.72 (br.s, 4H), 3.36–3.30 (m, 28H), 3.30–3.16 (m, 6H), 3.08 (dd,  $J$  = 1.8, 27 Hz, 4H), 2.98–2.96 (m, 4H), 2.54–2.46 (m, 14H), 2.00–1.85 (m, 8H), 1.49–1.47 (m, 8H), 1.24–1.22 (m, 20H), 1.00–0.94 (m, 6H), 0.85–0.81 (m, 6H); MS: ber. für  $C_{172}H_{230}N_{16}O_{16}Cs^+$  [ $M+Cs^+$ ]: 2908, gef. 2908.
- [18] Übersicht: P. Lhoták, S. Shinkai, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 273–285.
- [19] a) C. A. Schalley, J. M. Rivera, J. Santamaría, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck; b) C. A. Schalley, T. Martín, U. Obst, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2133–2138; c) eine detaillierte MS-Studie an Calixarenkapseln mit geladenen Gästen: C. A. Schalley, R. K. Castellano, M. S. Brody, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [20] a) K. C. Russell, E. Leize, A. van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 204–208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209–213; b) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204–2206; c) K. A. Jolliffe, M. Crego Calama, R. Fokkens, N. M. M. Nibbering, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1294–1297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1247–1250; d) P. D. Schnier, J. S. Klassen, E. F. Strittmatter, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9605–9613.
- [21] Die große Zahl von NH-Protonen in verschiedenen chemischen Umgebungen verursacht starke Signalverbreiterungen im Tieffeldbereich der  $^1H$ -NMR-Spektren von polymeren „Calixaren-Polycaps“. Siehe dazu: R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 7122–7127.
- [22] NMR-Titrationen mit DMSO führen bei **1** wie bei **10** zur Denaturierung der Kapseln. Bei einer Zugabe von etwa 2 Vol.-% DMSO ist der „Schmelzpunkt“ dieser Aggregate erreicht (siehe auch Lit. [9, 10]), d.h., Aggregat und denaturiertes Monomer liegen in einer 1:1-Mischung vor. Das bestätigt, daß kein signifikanter enthalpischer Beitrag, sondern vielmehr ein entropischer Effekt für die Präferenz der intramolekularen Bildung von **C1** verantwortlich ist. Schon bei einem Anteil von 10% DMSO liegt **1** ausschließlich als geöffnetes Monomer vor. Siehe auch: M. Mammen, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12614–12623.
- [23] Ein anderes Beispiel für dissymmetrische Calixarenkapseln: R. K. Castellano, B. H. Kim, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12671–12672.
- [24] Anders als die Signale für die  $N_aH$ -Protonen direkt am Calixarengerüst werden in  $CDCl_3$  nur die Signale für stärker an Wasserstoffbrücken beteiligte  $N_bH$ -Protonen in Nachbarschaft zu den Arylgruppen zu so tiefem Feld verschoben. Siehe dazu auch: J. Scheerder, Dissertation, Universität Twente, **1995**, S. 110–111.
- [25] O. Mogck, V. Böhmer, W. Vogt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12403–12407.

## Organische Nitrate des Isoprens als atmosphärische Spurenstoffe\*\*

Gerhard Werner, Jürgen Kastler, Ralf Looser und Karlheinz Ballschmiter\*

Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) ist als Terpengrundbaustein, der bevorzugt von Eichen – aber auch von weiteren Pflanzen bis hin zu Algen – emittiert wird,<sup>[1]</sup> schon früh auf seine vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten als ein Butadienderivat im Zusammenhang mit der natürlichen Smogbildung in der Atmosphäre untersucht worden.<sup>[2]</sup> Es ist mit Abstand die in größten Mengen biologisch emittierte Einzelverbindung. Im globalen Mittel wird die jährliche Emission von Isopren auf 450 Tg (Tg =  $1 \times 10^6$  Tonnen) geschätzt.<sup>[3]</sup> Nach Addition eines OH-Radikals an eine Doppelbindung des Isoprens kommt es in der Atmosphäre unter Folgereaktionen mit Sauerstoff zur Bildung von Methacrolein ( $H_2C=C(CH_3)-CHO$ ) und Methylvinylketon ( $H_2C=CHCOCH_3$ ).<sup>[4]</sup> Beide werden auch bei der Umsetzung von Isopren mit Ozon gebildet<sup>[5]</sup> und ließen sich in der Umgebungsluft nachweisen; ihre Gehalte in der Atmosphäre zeigen starke jahreszeitliche Schwankungen mit einem Maximum im Sommer.<sup>[4, 6]</sup>

Als weitere Produkte der Umsetzung von Isopren im System  $OH/O_2/NO$  wurden in Smogkammerexperimenten 3-Methylfuran, Hydroxymethylvinylketon, C5-Carbonylverbindungen und nicht näher spezifizierte organische Nitrate beschrieben.<sup>[7]</sup> 3-Methylfuran ließ sich in Waldluft nachweisen.<sup>[8]</sup> Mit dem Nachweis eines Peroxyacetylnitrat-Analogons des Isoprens war der Einstieg der Chemie des Isoprens in die Gruppe der sogenannten reaktiven Stickstoffverbindungen (engl. odd nitrogen compounds,  $NO_y$ ) gegeben.<sup>[9]</sup> Als weitere Reaktionsprodukte aus dieser Gruppe sind in Smogkammerexperimenten bei der Umsetzung von Isopren mit  $NO_3$ -Radikalen im Dunkeln als Simulation der Nachtchemie neben den bekannten Produkten Methacrolein, Methylvinylketon und C5-Hydroxycarbonylen weiterhin C5-Aldonitrate wie  $O_2NOCH_2C(CH_3)=CHCHO$  (**13**, **14**), C5-Hydroxynitrate wie  $O_2NOCH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$  (**5**, **6**) und C5-Hydroperoxynitrate wie  $O_2NOCH_2C(CH_3)=CHCH_2OOH$  anhand der Massenspektren mit Atmospheric-Pressure-Ionisation-Tandem-Massenspektrometrie (API-MS/MS) nachgewiesen worden.<sup>[10, 11]</sup> Diese Produktpalette deutet die Möglichkeiten der Nachtchemie des Isoprens in  $NO_2$ - und ozonreicher Luft an, in der es zur Bildung von  $NO_3$ -Radikalen kommt. Solche Umgebungsluft baut sich in der Regel aus Verkehrsemissionen bei hoher Sonnenscheindauer während des Tages auf

[\*] Prof. Dr. K. Ballschmiter,<sup>[+]</sup> G. Werner, Dipl.-Chem. J. Kastler, Dipl.-Chem. R. Looser  
Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Albert-Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm  
Fax: (+49) 731-50-22763  
E-mail: karlheinz.ballschmiter@chemie.uni-ulm.de

[+] Weitere Adresse:  
Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg Industriestraße 5, D-70565 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-9063-299  
E-mail: ballsch@afta-bw.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (BA 371-15/1).

(Hochdrucklagen in den gemäßigten Breiten wie Europa; bevorzugte Wetterlage in Kalifornien).

Geht man von den grundsätzlichen Reaktionsmöglichkeiten einer Verbindung in der Atmosphäre aus und liegen die entsprechenden möglichen Reaktionsprodukte als Referenzverbindungen vor, so können ihre analytischen Parameter für eine effektive Anreicherung, Trennung und Detektion substanzspezifisch untersucht und optimiert werden. Mit diesem Ansatz ist es uns gelungen, erstmals langkettige Alkylnitratre und ein breites Spektrum von Dinitraten und Hydroxynitraten kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in kontinentaler und mariner Luft bis in den unteren  $\text{ng m}^{-3}$ -Bereich nachzuweisen.<sup>[12]</sup> Tabelle 1 faßt die möglichen Isomere der Dinitrate, Hydroxynitratre und Aldo/Ketonitratre des Isoprens bei Erhaltung einer der Doppelbindungen zusammen. Folgende Verbindungen wurden dabei von uns in Mikrosyntheseverfahren hergestellt: **2–7, 11–14, 16–18**. Die entsprechenden Synthesewege, ausgehend von Epoxiden, Brom- und Hydroxyderivaten des Isoprens, sind an die jeweiligen Literaturvorschriften angelehnt.<sup>[13]</sup> Wegen der Vielfalt der möglichen mono- und multifunktionellen Organonitratre wurde von Schneider und Ballschmiter<sup>[14]</sup> eine von der IUPAC-Nomenklatur abweichende systematische Nomenklatur in Kurzschreibweise auf der Basis des Stammkohlenwasserstoffes entwickelt. Diese findet sich in Tabelle 1 in der vorletzten Spalte. Sie wird ebenfalls bei der Beschriftung der Chromatogramme in Abbildung 1 verwendet.

Wir berichten hier über die strukturspezifische Synthese von organischen Nitraten des Isoprens, über die Stabilität dieser Verbindungen unter den Bedingungen einer hochvolumigen adsorptiven Probenahme auf Kieselgel und über eine Bestimmung im  $\text{ng m}^{-3}$ -Bereich mittels HRGC/NCI-MS (high resolution gas chromatography/negative chemical ionisation-mass spectrometry), der eine gruppenselektive Vortrennung durch eine Normalphasen-HPLC<sup>[15]</sup> vorausgeht. Auf diese Weise sind in Umgebungsluft erstmals folgende fünf organische Nitratre des Isoprens bei Erhaltung einer der Doppelbindungen nachgewiesen worden: *cis*- und *trans*-2-Methyl-2-buten-1,4-dinitrat **17** bzw. **18**, 3-Methyl-2-nitrooxy-3-buten-1-ol **2**, *trans*-2-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal **12** und *trans*-3-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal **14**.<sup>[16]</sup> Nach einer ersten quantitativen Abschätzung liegen die Gehalte der nachgewiesenen Verbindungen mit wenigen  $\text{ng m}^{-3}$  im unteren ppt(v)-Bereich. Damit sind neben den beiden Dinitraten **17** und **18** die bisher nur

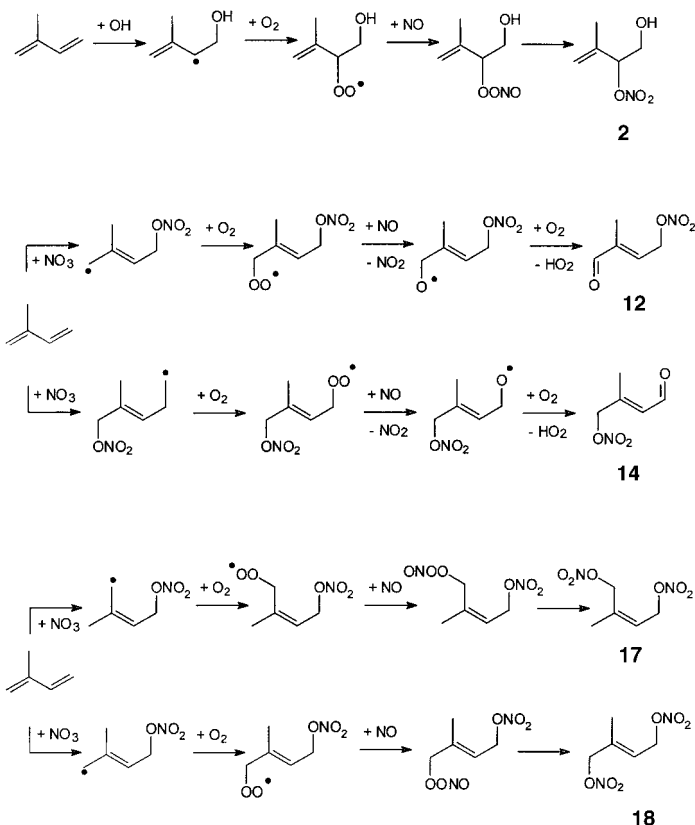
Tabelle 1. Hydroxynitratre, Aldo/Ketonitratre und Dinitrate des Isoprens, die unter Erhaltung einer der Doppelbindungen entstehen können.<sup>[a]</sup>

Nr.	IUPAC-Nomenklatur	eigene Nomenklatur	Struktur
1	3-Methyl-1-nitrooxy-3-buten-2-ol <b>1</b>	2M1en3OH4C4	
2	3-Methyl-2-nitrooxy-3-buten-1-ol <b>2</b>	2M1en4OH3C4	
3	<i>cis</i> -2-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol <b>3</b>	c-2M2en1OH4C4	
4	<i>trans</i> -2-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol <b>4</b>	t-2M2en1OH4C4	
5	<i>cis</i> -3-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol <b>5</b>	c-2M2en4OH1C4	
6	<i>trans</i> -3-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol <b>6</b>	t-2M2en4OH1C4	
7	2-Methyl-2-nitrooxy-3-buten-1-ol <b>7</b>	2M3en1OH2C4	
8	2-Methyl-1-nitrooxy-3-buten-2-ol <b>8</b>	2M3en2OH1C4	
9	3-Methyl-1-nitrooxy-3-buten-2-on <b>9</b>	2M1en3O4C4	
10	3-Methyl-2-nitrooxy-3-butenal <b>10</b>	2M1en4O3C4	
11	<i>cis</i> -2-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal <b>11</b>	c-2M2en1O4C4	
12	<i>trans</i> -2-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal <b>12</b>	t-2M2en1O4C4	
13	<i>cis</i> -3-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal <b>13</b>	c-2M2en4O1C4	
14	<i>trans</i> -3-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal <b>14</b>	t-2M2en4O1C4	
15	2-Methyl-2-nitrooxy-3-butenal <b>15</b>	2M3en1O2C4	
16	3-Methyl-3-buten-1,2-dinitrat <b>16</b>	2M1en3,4C4	
17	<i>cis</i> -2-Methyl-2-buten-1,4-dinitrat <b>17</b>	c-2M2en1,4C4	
18	<i>trans</i> -2-Methyl-2-buten-1,4-dinitrat <b>18</b>	t-2M2en1,4C4	
19	2-Methyl-3-buten-1,2-dinitrat <b>19</b>	2M3en1,2C4	

[a] Hiervon wurden die Verbindungen **2–7, 11–14** und **16–18** im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.

in Kammerexperimenten beschriebenen C5-Hydroxynitrate ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ ) sowie C5-Aldonitrate ( $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$  und  $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ ) des Isoprens<sup>[10, 11]</sup> mit den Verbindungen **2**, **12** und **14** erstmals auch in der Umgebungsluft nachgewiesen worden.

Der Bildungsweg der beschriebenen organischen Nitrate des Isoprens läßt sich wie in Schema 1 dargestellt formulieren. Gezeigt sind sowohl die für Isopren vorgeschlagenen<sup>[11, 17]</sup> als auch die für aliphatische Kohlenwasserstoffe bewiesenen



Schema 1. Durch OH-Radikale oder NO<sub>3</sub>-Radikale initiiertes atmosphärischer Abbau von Isopren in NO<sub>x</sub>-haltiger Luft unter Bildung von Hydroxynitraten, Dinitraten und Aldo/Ketonitraten.

Mechanismen.<sup>[18]</sup> Der weitere Verbleib dieser Verbindungen ist durch eine Addition von OH- oder NO<sub>3</sub>-Radikalen an die Doppelbindung mit den entsprechenden Folgereaktionen geprägt. Tagsüber ist auch der photolytische Abbau möglich. Da hierbei NO<sub>2</sub> und das entsprechende Alkoxyradikal entstehen, ist die Bildung der direkten Vorstufen von **12** und **14** durch den Abbau von **18** denkbar. Allerdings zeigt sich, daß für ungesättigte Nitrate die Photolyse gegenüber dem Abbau durch OH-Radikale von untergeordneter Bedeutung ist.<sup>[19]</sup>

Die Untersuchungen zur Optimierung des Analyseverfahrens ergaben, daß *trans*-2-Methyl-4-nitrooxy-2-butenal **12**, auch bei Kühlung der Proben, auf Kieselgel langsam zerfällt. Desgleichen sind die Referenzverbindungen *cis*- und *trans*-2-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol **3** bzw. **4** für die beschriebene Aufarbeitung nicht ausreichend stabil. Ihr Vorliegen in der Umgebungsluft kann daher derzeit nicht nachgewiesen, aber

auch nicht ausgeschlossen werden. Wir arbeiten an einer Optimierung der Methode für diese Verbindungen, wobei gleichzeitig eine höhere zeitliche Auflösung der Probenahme angestrebt wird. Die bisher von uns auf die Anwesenheit von Organonitratderivaten des Isoprens untersuchten Luftproben wurden sämtlich auf dem Campus der Universität Ulm gesammelt. Dieser liegt auf 610 m Meereshöhe am südlichen Abfall der Schwäbischen Alb oberhalb der Stadt Ulm in einem überwiegend von Eichen bestandenen Waldgebiet. Um den Baukörper der Universität herum ist umfangreiches Gelände als Parkplatz ausgewiesen. In diesem Bereich wurden die Luftproben entnommen.

Die Bedingungen der hochvolumigen Probenahme (50–100 m<sup>3</sup>) auf hochreinem Kieselgel sind bereits im Detail beschreiben.<sup>[20]</sup> Die Desorption der polaren organischen Nitrate erfolgte mit 300 mL Pentan/Aceton (4:1 w/w). Die Aufarbeitung der Extrakte über eine NP-HPLC-Gruppentrennung mittels einer Nitratphase<sup>[15]</sup> ergibt bereits eine weitgehende Auftrennung nach den vorliegenden funktionellen Gruppen. Die anschließende Trennung der LC-Fraktionen durch hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion der jeweiligen Isoprennitraten über Indikatorfragmente (Tabelle 2) nach negativer chemischer Ionisation (NCI-MS) nimmt beschriebene analytische

Tabelle 2. Die sechs jeweils höchsten (Methan)-NCI-MS-Signale (*m/z*) von fünf in Luftproben identifizierten Isoprennitraten.<sup>[a]</sup>

Nr.	Isopren-nitrat	<i>m/z</i> [amu] (rel. Signalthöhe [%])
1	<b>2</b>	101 (100), 46 (30), 99 (9), 77 (7), 102 (6), 71 (4)
2	<b>12</b>	98 (100), 62 (88), 99 (42), 46 (12), 69 (7), 97 (6)
3	<b>14</b>	62 (100), 98 (77), 99 (43), 46 (13), 69 (7), 97 (6)
4	<b>17</b>	62 (100), 46 (18), 98 (5), 99 (4), 101 (2), 97 (1)
5	<b>18</b>	62 (100), 46 (22), 98 (7), 99 (7), 81 (2), 71 (2)

[a] Die Werte in Klammern geben die relativen Signalthöhen in % an, bezogen auf das intensivste Signal.

Vorgehensweisen auf.<sup>[15]</sup> Das Retentionsverhalten der gesuchten Verbindungen wurde mit den entsprechenden Referenzverbindungen mit hochauflösender Kapillar-Gaschromatographie bestimmt. Identische Retentionszeiten auf zwei Phasen unterschiedlicher Polarität und das jeweilige substanzspezifische NCI-MS-Signal wurden als positiver Nachweis für das Vorkommen in der Umgebungsluftprobe gewertet. Das Ergebnis der Analyse einer Probe von 50 m<sup>3</sup> Luft, die am 28.05.1998 in der Zeit von 3:00 bis 7:00 Uhr auf dem Universitätsgelände gesammelt wurde, ist exemplarisch in Abbildung 1 gezeigt. Dargestellt sind sechs HRGC/(Methan)-NCI-MS-Chromatogramme der NP-HPLC-Fraktion, die sowohl die Aldo/Ketonitrate als auch die Hydroxynitrate enthält.<sup>[16]</sup> Die Identifizierung der Dinitrate erfolgte analog. Die einzelnen Kapillar-Gaschromatogramme wurden dabei durch Detektion bei verschiedenen, für die Moleküle charakteristischen Massenspektren (selected ion monitoring, SIM) erzeugt. Erst durch diese selektive massenspektrometrische, den Einfluß von Störkomponenten zurückdrängende Detektion wurde eine nach unserem Kenntnisstand erstmalige Identifizierung von Organonitratderivaten des Isoprens in der Atmosphäre möglich. Unser Ziel ist, die identifizierten Verbindungen quantitativ zu erfassen und die bisher nicht

**Stichwörter:** Atmosphärenchemie • Gaschromatographie • Isopren • Massenspektrometrie • Organische Nitrate

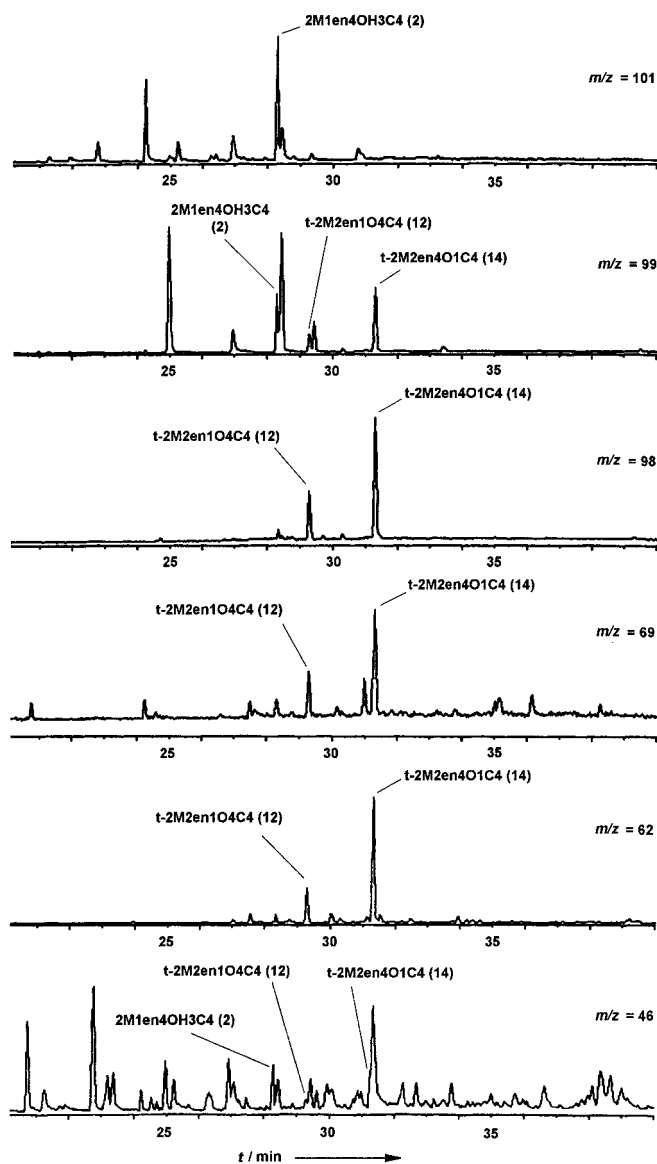


Abbildung 1. HRGC/(Methan)-NCI-MS-Chromatogramme einer Luftprobe (Hydroxy- bzw. Aldo/Ketonitrat-Fraktion der HPLC-Gruppentrennung), aufgenommen im SIM-Modus bei sechs verschiedenen  $m/z$ -Verhältnissen. Es lassen sich zwei Aldonitrate (12, 14) und ein Hydroxynitrat (2) identifizieren.

zugänglichen Isoprennitrate durch Modifikationen des beschriebenen Verfahrens in Luftproben analysieren zu können.

### Experimentelles

Abbildung 1 stellt Gaschromatogramme einer Luftprobe dar, die mit einer MN-Optima-1701-Kapillarsäule (Macherey-Nagel, Düren; Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,21  $\mu\text{m}$ , Trägergas Helium 4,6) erhalten wurden. Nach der On-column-Injektion auf einem HP-5890-Gaschromatographen (Hewlett Packard, Palo Alto, USA) erfolgte die Trennung im temperaturprogrammierten Modus (40 °C (5 min), 3 °C min<sup>-1</sup>, 160 °C (30 min)). Detektiert wurde mittels NCI-MS im Selected-ion-Modus (Reaktantgas Methan, 10<sup>-3,8</sup> mbar) auf einem VG-Micromass-TS-250-Massenspektrometer (VG Tritech, Manchester, Großbritannien), wobei die Ionisierungsenergie 50 eV und die Quelltemperatur 100 °C betrug.

Eingegangen am 4. November 1998 [Z12616]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1634–1637

- [1] a) P. Harley, A. Guenther, P. Zimmerman, *Tree Physiol.* **1997**, 17, 705–714; b) J. Kesselmeier, K. Bode, L. Schafer, G. Schebeske, *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 1947–1953; c) W. J. Broadgate, P. S. Liss, S. A. Penkett, *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 2675–2678.
- [2] a) C. Gu, C. M. Rynard, D. G. Hendry, *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 151–155; b) S. N. Pandis, S. E. Paulson, J. H. Seinfeld, *Atmos. Environ.* **1991**, 25, 997–1008.
- [3] R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, *J. Geophys. Res.* **1988**, 93, 1417–1421.
- [4] D. Pierotti, S. C. Wofsy, D. Jacob, R. A. Rasmussen, *J. Geophys. Res.* **1990**, 95, 1871–1881.
- [5] S. M. Aschmann, R. Atkinson, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1539–1542.
- [6] a) R. S. Martin, H. Westberg, E. Allwine, L. Ashman, *J. Atmos. Chem.* **1991**, 13, 1–32; b) S. A. Montzka, M. Trainer, P. D. Goldan, W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.* **1993**, 98, 1101–1111; c) D. Grosjean, E. I. Williams, E. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 830–840.
- [7] a) R. Atkinson, S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, 21, 593–604; b) M. E. Jenkin, A. A. Boyd, R. Lesclaux, *J. Atmos. Chem.* **1998**, 29, 267–298; c) S. E. Paulson, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, 24, 79–101; d) X. Chen, D. Hulbert, P. B. Shepson, *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 25 563–25 568; e) G. Le Bras in *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Le Bras), Springer, Berlin, **1997**, S. 68–70.
- [8] S. A. Montzka, M. Trainer, W. M. Angevine, F. C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, 11 393–11 401.
- [9] S. B. Bertman, J. M. Roberts, *Geophys. Res. Lett.* **1991**, 18, 1461–1464.
- [10] a) E. S. C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2467–2469; b) T. Berndt, O. Böge, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 755–765.
- [11] E. S. C. Kwok, S. M. Aschmann, J. Arey, R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 925–934.
- [12] a) O. Luxenhofer, E. Schneider, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 384–394; b) O. Luxenhofer, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 395–402; c) O. Luxenhofer, M. Schneider, M. Dambach, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1996**, 33, 393–403; d) J. Kastler, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 360, 812–816; e) J. Kastler, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 363, 1–4; f) J. Kastler, R. G. Fischer, K. Ballschmiter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 979–984; g) M. Schneider, O. Luxenhofer, A. Deißler, K. Ballschmiter, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3055–3062.
- [13] a) P. L. Nichols, A. B. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4255–4258; b) E. J. Corey, G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 399–402; c) L. Fishbein, J. A. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1218–1220; d) S. Winstein, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1160–1164.
- [14] M. Schneider, K. Ballschmiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 539–544.
- [15] J. Kastler, V. Dubourg, R. Deisenhofer, K. Ballschmiter, *Chromatographia* **1998**, 47, 157–163.
- [16] G. Werner, Staatsexamensarbeit, Universität Ulm, **1998**.
- [17] a) W. P. L. Carter, R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 497–530; b) E. C. Tuazon, R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, 22, 1221–1236.
- [18] J. M. Roberts, *Atmos. Environ.* **1990**, 24, 243–287.
- [19] G. Le Bras, K. H. Becker, R. A. Cox, G. K. Moortgat, H. W. Sidebottom, R. Zellner in *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Le Bras), Springer, Berlin, **1997**, S. 57–63.
- [20] a) O. Luxenhofer, Dissertation, Universität Ulm, **1994**; b) M. Schneider, Dissertation, Universität Ulm, **1996**.