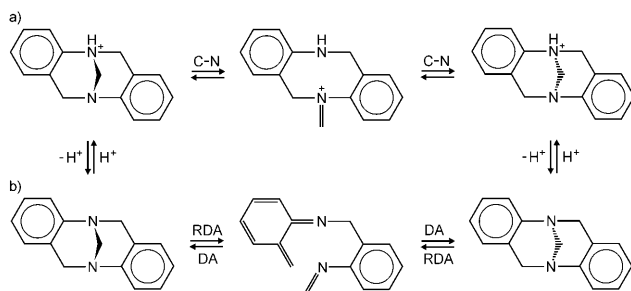


## Epimerisierung einer Bis-Träger-Base im Flug\*\*

Ágnes Révész, Detlef Schröder,\* Tibor András Rokob, Martin Havlík und Bohumil Dolenský

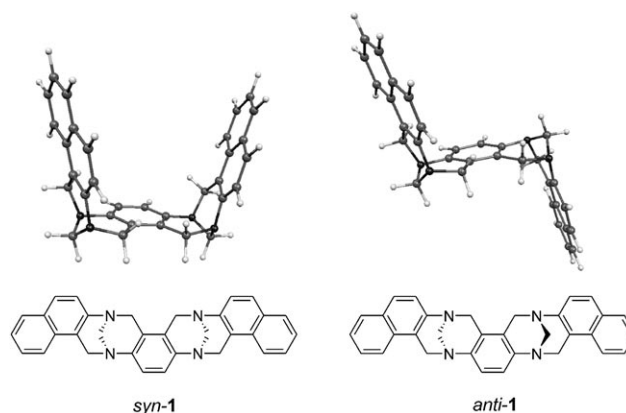
Im Jahr 1887 synthetisierte Julius Tröger eine Stickstoffbase,<sup>[1]</sup> deren Struktur erst rund 50 Jahre später aufgeklärt wurde.<sup>[2]</sup> In „Tröger-Basen“ fungieren Stickstoffatome als Chiralitätszentren, da die ansonsten schnelle Inversion des Stickstoffs durch konformative Spannung unterdrückt wird. Nachdem Prelog und Wieland die Trennung der Enantiomere gelungen war,<sup>[3]</sup> fanden Tröger-Basen wegen ihrer Chiralität und der starren V-Struktur vielfältige Anwendungen.<sup>[4]</sup> Eine grundsätzliche Frage in der Chemie der Tröger-Base betrifft den Mechanismus ihrer Pseudoepimerisierung,<sup>[5]</sup> für die eine protonenkatalysierte Ringöffnung und eine Retro-Diels-Alder(RDA)-Sequenz vorgeschlagen wurden (Schema 1).<sup>[6]</sup>

Wir stellen hier Untersuchungen der Bis-Tröger-Basen *syn-1* und *anti-1* (Schema 2)<sup>[7,8]</sup> mithilfe der Ionenmobilitäts-



**Schema 1.** Mögliche Routen der Pseudoepimerisierung einer Tröger-Base über a) eine protonenkatalysierte Ringöffnung und b) eine RDA-Sequenz.

Massenspektrometrie (IM-MS) vor, eine Methode, die ionische Spezies nicht nur anhand ihrer Masse, sondern auch in Bezug auf ihre Form unterscheiden kann.<sup>[9–11]</sup> Sofern *syn-1* und *anti-1* durch IM-MS getrennt werden können, ergibt sich die Möglichkeit, die Epimerisierung direkt in der Gasphase

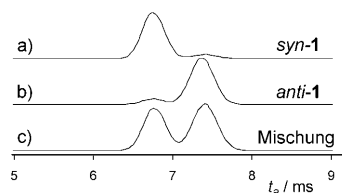


**Schema 2.** Die Bis-Tröger-Basen *syn-1* und *anti-1*. Die gezeigten Strukturen sind Dichtefunktionalstudien zufolge die energetisch stabilsten Konformere.

zu untersuchen, da dies im Fall von **1** einer Umwandlung zweier unterscheidbarer Diastereomere entspricht.<sup>[12]</sup>

Zunächst haben wir die durch Elektrospray-Ionisation (ESI) gebildeten protonierten Spezies *syn-1H*<sup>+</sup> und *anti-1H*<sup>+</sup> betrachtet.<sup>[13]</sup> Die diastereomeren Proben zeigen zwei gut getrennte Komponenten in den Ionenmobilitätsspektren der protonierten Ionen. *Syn-1* führt zu einem großen Signal bei früherer Ankunftszeit  $t_a = 6.8$  ms<sup>[14]</sup> und einem kleineren bei  $t_a = 7.4$  ms (Abbildung 1a). Im Gegenzug hat *anti-1* ein intensives Signal bei späterer Ankunftszeit und ein kleineres für die frühe Komponente (Abbildung 1b). Da *syn-1* und *anti-1* gemäß ihrer NMR-Spektren diastereomerenrein waren, werden die kleineren Komponenten einer teilweisen Epimerisierung beim ESI-Prozess zugeschrieben.

Um eine Umwandlung der Diastereomere ineinander einzuleiten, wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt.



**Abbildung 1.** Ionenmobilitätsspektren der massenselektierten Ionen ( $m/z$  467) von protoniertem a) *syn-1*, b) *anti-1* und c) einer ca. 1:1-Mischung beider Proben als Kontrolle.

Im ESI-Prozess wird eine flüssige Probe in das Einlass-System eines Massenspektrometers versprüht. Entweder in der Lösung vorhandene oder durch mikroskopische Fluktuationen gebildete ionische Spezies werden anschließend

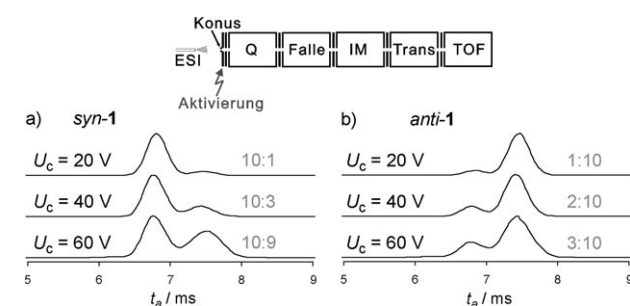
[\*] Á. Révész, Dr. D. Schröder, Dr. T. A. Rokob  
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry  
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)  
Fax: (+420) 220-183-462  
E-Mail: schroeder@uochb.cas.cz

Dr. M. Havlík, Dr. B. Dolenský  
Department of Analytical Chemistry  
Institute of Chemical Technology Prague  
Technická 5, 16628 Prag 6 (Tschechien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (Z40550506), dem Europäischen Forschungsrat (AdG HORIZOMS), der Grant-Agentur der Tschechischen Republik (203/08/1445) und dem Ministerium für Bildung, Jugend und Sport der Tschechischen Republik (MSM 6046137307 und LC 521) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007162> zu finden.

desolvatisiert und in das Massenspektrometer überführt.<sup>[15]</sup> Der ESI-Prozess selbst beinhaltet keinerlei „harte“ Ionisierung, sodass die in der Lösung vorhandenen Verbindungen in der Gasphase meist als Moleküllionen oder Quasi-Moleküllionen detektiert werden.<sup>[16]</sup> Die Ionisierungsbedingungen in der ESI-Quelle lassen sich jedoch über einen weiten Bereich hin variieren, sodass es gelingt, entweder schwach gebundene solvatisierte Komplexe zu erzeugen<sup>[17]</sup> oder die Ionen anzuregen und Umlagerungen<sup>[18]</sup> oder Zerfallsreaktionen<sup>[19]</sup> auszulösen. Die Modulation der Ionisierungsbedingungen zu höheren Energien kann durch die Konusspannung  $U_c$ <sup>[20]</sup> erreicht werden, die bei der Extraktion der Ionen in das Massenspektrometer wirksam wird. Bei erhöhten Konusspannungen gehen die Ionen Mehrfachstöße mit Stickstoff (1 bar) ein, die zu einer Aufheizung führen. Abbildung 2 zeigt derartige Experimente für bei verschiedenen Konusspannungen erzeugtes  $1H^+$ , woraus zwei Schlussfolgerungen gezogen

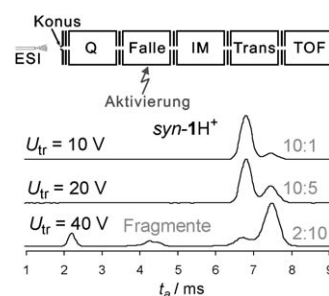


**Abbildung 2.** Ionenmobilitätsspektren der massenselektierten protonierten Ionen ( $m/z$  467) von a) *syn-1* und b) *anti-1* bei unterschiedlichen Konusspannungen ( $U_c$ ) in der ESI-Quelle. Je größer  $U_c$ , desto mehr werden die Ionen durch Mehrfachstöße aufgeheizt. Die grauen Zahlen geben das Verhältnis der Integrale der schnellen (frühen) und langsamen (späten) Komponenten von  $1H^+$  für jedes  $U_c$  an. Der obere Einschub skizziert das IM-MS und betont, wo die Aktivierung erfolgt (siehe Lit. [10] für Details).

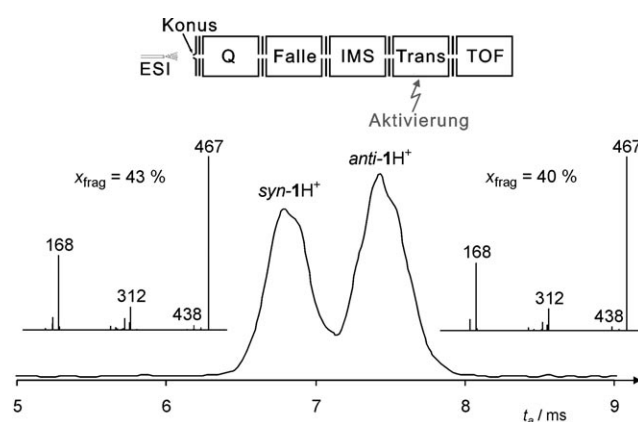
werden können: 1) Eine Aufheizung durch Stoßprozesse führt zur gegenseitigen Umwandlung von *syn-1H<sup>+</sup>* und *anti-1H<sup>+</sup>* ineinander. 2) Das Ausmaß der Isomerisierung ist etwas geringer im Fall von *anti-1H<sup>+</sup>*, was impliziert, dass es das thermochemisch bevorzugte Isomer ist.

Auch die zweite Methode zur Induktion der Epimerisierung beruht auf Stoßaktivierung, doch findet dieser Schritt diesmal im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) statt. Dazu werden die bei niedrigen Konusspannungen erzeugten Ionen *syn-1H<sup>+</sup>* und *anti-1H<sup>+</sup>* in der vor der IM-Zelle angeordneten Ionenfalle durch Stoß aktiviert.<sup>[21]</sup> Abbildung 3 belegt, dass die Pseudoepimerisierung auch unter diesen Bedingungen durch Modulation der Spannung der Ionenfalle ( $U_{tr}$ ) realisiert werden kann. Die übereinstimmenden Ergebnisse stellen eine direkte Verknüpfung der Stoßaktivierung bei 1 bar und  $10^{-2}$  mbar dar.

Abbildung 4 zeigt das Ionenmobilitätsspektrum einer Mischung von *syn-1H<sup>+</sup>* und *anti-1H<sup>+</sup>* im Verhältnis von etwa 1:1 mit Einschüben der entsprechenden Massenspektren bei Stoßaktivierung („collision-induced dissociation“, CID) nach der Mobilitätszelle. Während die gebildeten Fragmente und



**Abbildung 3.** Ionenmobilitätsspektren von *syn-1H<sup>+</sup>* ( $m/z$  467,  $U_c = 20$  V) bei unterschiedlichen Spannungen ( $U_{tr}$ ) der vor der IM-Zelle angeordneten Ionenfalle. Je größer  $U_{tr}$ , desto mehr werden die Ionen in Mehrfachstößen aufgeheizt und gehen dabei auch Fragmentierungen ein. Aus den Daten wird offensichtlich, dass die Isomerisierung schon vor der Dissoziation einsetzt. Die grauen Werte geben die Verhältnisse der Integrale der schnellen (frühen) und langsamen (späten) Komponenten von  $1H^+$  bei der jeweiligen  $U_{tr}$  an.



**Abbildung 4.** Ionenmobilitätsspektrum des protonierten Ions  $1H^+$  ( $m/z$  467,  $U_c = 20$  V) aus einer ca. 1:1-Mischung von *syn-1* und *anti-1* sowie die CID-Massenspektren der schnellen und langsamen Komponenten.

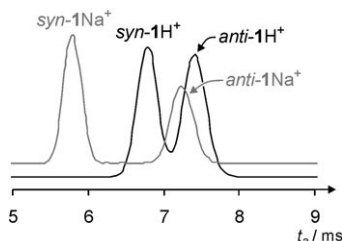
ihre Verhältnisse für beide Isomere gleich sind, zeigen die absoluten Anteile der Dissoziation einen kleinen, aber signifikanten Unterschied. Unter identischen Bedingungen beträgt  $x_{frag} = 43\%$ <sup>[22]</sup> für *syn-1H<sup>+</sup>*, während dieser Anteil bei *anti-1H<sup>+</sup>* nur 40% ausmacht, was andeutet, dass das letztere Ion etwas stabiler als das *syn*-Isomer ist.

Die aus den Experimenten abgeleiteten Schlussfolgerungen wurden durch Dichtefunktionalrechnungen bestätigt.<sup>[23]</sup> Neutrales *anti-1* wird als  $1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als das isomere *syn-1* vorhergesagt. In  $1H^+$  ist die Protonierung am Stickstoffatom deutlich bevorzugt, und beide Stereoisomere sind energetisch ähnlich, wobei die *anti*-Verbindung als  $2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler berechnet wird.<sup>[24]</sup>

Betrachten wir nun die Natrium-Addukte *syn-1Na<sup>+</sup>* und *anti-1Na<sup>+</sup>*. Der Wechsel des Kations führt zu zwei wichtigen Änderungen. Zunächst wird die Protonierung einer Base B gemäß Brønsted häufig so verstanden, dass ein freies Proton an B bindet. Das ist jedoch eine rein formale Sichtweise, die den ausgeprägten kovalenten Charakter der neu gebildeten H-B-Bindung vernachlässigt, sodass der Großteil der positiven Ladung in B und nicht auf dem Wasserstoffatom lokalisiert

ist.<sup>[25]</sup> Dagegen können die Natrium-Addukte sehr wohl als rein elektrostatische Komplexe von  $\text{Na}^+$  und B betrachtet werden. Im Fall der Träger-Basen lassen sich die Natrium-Addukte daher als Gasphasenmodelle der neutralen Basen ansehen, die durch  $\text{Na}^+$  mit einer Ladung markiert und für das Massenspektrometer „flugtauglich“ gemacht werden.<sup>[26]</sup> Wenn die oben beschriebene Pseudoepimerisierung eine inhärente Eigenschaft des Rückgrats der Träger-Base unabhängig vom jeweiligen Ladungszustand ist (z. B. über RDA), sollte sie sowohl in  $1\text{H}^+$  als auch in  $1\text{Na}^+$  erfolgen. Liegt jedoch eine Protonenkatalyse vor, sollte nur  $1\text{H}^+$  eine Umlagerung eingehen. Der zweite Effekt ist, dass der größere Radius von  $\text{Na}^+$  im Vergleich zu  $\text{H}^+$  und die zusätzlichen (leeren) Valenzorbitale neue Koordinationsgeometrien ermöglichen.

Interessanterweise ist die Trennung von  $\text{syn-1Na}^+$  und  $\text{anti-1Na}^+$  in der IM-MS deutlich besser als für die protonierten Varianten, und trotz der etwas größeren Massen haben die  $\text{Na}^+$ -Addukte höhere Mobilitäten als die protonierten Formen (Abbildung 5). In diesem Zusammenhang weisen wir darauf hin, dass für  $1\text{Na}^+$  die diastereomeren Proben nur sehr kleine Anteile des jeweils anderen Diaste-



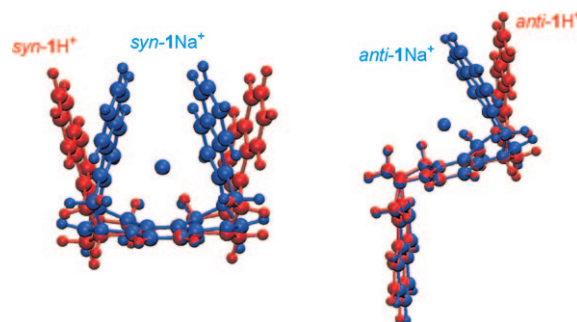
**Abbildung 5.** Mobilitätsspektren von ca. 1:1-Mischungen von  $\text{syn-1}$  und  $\text{anti-1}$  für massenselektiertes  $1\text{H}^+$  ( $m/z$  467, schwarze Linie) und Natrium-Addukt  $1\text{Na}^+$  ( $m/z$  489, graue Linie); letzteres wird bei Zugabe eines Äquivalents  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhalten.

reomers zeigen ( $< 2\%$ ), sodass die für  $1\text{H}^+$  schon bei kleinen Konusspannungen beobachteten Signale (Abbildung 1) bereits auf eine protonenkatalysierte Epimerisierung im ESI-Prozess zurückgeführt werden können.

Quantenchemische Rechnungen<sup>[23]</sup> liefern eine plausible Erklärung für die deutlichen Unterschiede zwischen  $1\text{H}^+$  und  $1\text{Na}^+$ . Zunächst ist für  $\text{Na}^+$  die Anbindung an die aromatischen  $\pi$ -Systeme deutlich gegenüber der Koordination an die Stickstoffatome bevorzugt. Desweiteren wechselwirkt das Metallkation in  $\text{syn-1Na}^+$  mit dem zentralen Benzolring und beiden aromatischen Resten in der Peripherie des Moleküls, was zu einer sehr kompakten Struktur führt. Im Fall von  $\text{anti-1Na}^+$  tritt ein ähnlicher, doch deutlich schwächerer Effekt auf, wobei nur eine der äußeren Naphthalineinheiten mit dem Metallkation wechselwirkt. Angesichts dieser ausgeprägten Unterschiede in der Koordinationsgeometrie ist es nicht überraschend, dass die Käfigstruktur von  $\text{syn-1Na}^+$  als  $39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als  $\text{anti-1Na}^+$  berechnet wird.

Aufgrund der Chelatbindungen sind die  $\text{Na}^+$ -Addukte kompakter als die protonierten Analoga, was die höheren Mobilitäten erklärt. Die Überlagerungen der optimierten

Strukturen in Abbildung 6 zeigen, dass die geometrischen Unterschiede zwischen  $\text{anti-1H}^+$  und  $\text{anti-1Na}^+$  relativ klein, aber deutlich größer zwischen  $\text{syn-1H}^+$  und  $\text{syn-1Na}^+$  sind. Dieser Befund stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein, dass sich die Ankunftszeiten von  $\text{syn-1H}^+$  und  $\text{syn-1Na}^+$  deutlich stärker unterscheiden ( $\Delta t_a = 1.0 \text{ ms}$ ) als die von  $\text{anti-1H}^+$  und  $\text{anti-1Na}^+$  ( $\Delta t_a = 0.2 \text{ ms}$ ).



**Abbildung 6.** Überlagerung der Strukturen von  $\text{syn-1H}^+$  und  $\text{syn-1Na}^+$  (links) sowie  $\text{anti-1H}^+$  und  $\text{anti-1Na}^+$  (rechts).

Schließlich zeigen die Natrium-Addukte keinerlei Hinweise auf eine Epimerisierung bei Stoßanregung über die Konusspannung im Quellenbereich oder in der Ionenfalle vor den Mobilitätszelle (siehe Hintergrundinformationen). Wäre eine RDA-Sequenz ein alternativer Mechanismus für die Pseudoepimerisierung, sollte diese auch im  $\text{Na}^+$ -Addukt erfolgen. Somit bleibt nur die protonenkatalysierte Ringöffnung als ein wahrscheinliches Szenario für die Isomerisierung von Träger-Basen.

Neben der spezifischen Bedeutung für die Chemie der Träger-Basen zeigen unsere Untersuchungen, welche nützlichen chemischen Informationen mithilfe der Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie erhalten werden können. Zudem kann die parallele Beobachtung der Isomerisierung bei Atmosphärendruck im Quellenbereich und im verdünnten Vakuum der Stoßzelle als ein Beitrag zur Schließung der „Druck-Lücke“<sup>[27]</sup> zwischen idealisierten Gasphasenstudien und realer Chemie angesehen werden.

Eingegangen am 15. November 2010

Online veröffentlicht am 8. Februar 2011

**Stichwörter:** Aggregatbildung · Epimerisierung · Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie · Natriumkomplexe · Träger-Basen

- [1] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1887**, 36, 225–245.
- [2] M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 583–585.
- [3] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, 27, 1127–1134.
- [4] a) B. G. Bag, *Curr. Sci.* **1995**, 68, 279–288; b) M. Valík, R. M. Strongin, V. Král, *Supramol. Chem.* **2005**, 17, 347–367; c) B. Dolenský, J. Elguero, V. Král, C. Pardo, M. Valík, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2007**, 93, 1–56; d) S. Sergeev, *Helv. Chim. Acta* **2009**, 92, 415–444; e) T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2418–2426.

- [5] Gemäß der IUPAC-Definition ist die Umwandlung beider Enantiomere keine echte Epimerisierung, da zwei Stereozentren die Konfiguration wechseln: <http://goldbook.iupac.org/E02167.html>.
- [6] a) A. Greenberg, N. Molinaro, M. Lang, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1127–1130; b) O. Trapp, V. Schurig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1424–1430; c) D. A. Lenev, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, V. Buss, R. G. Kostyanovsky, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6412–6418; d) O. Trapp, G. Trapp, J. Kong, U. Hahn, F. Vögtle, V. Schurig, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3629–3634; e) J. Artacho, P. Nilsson, K.-E. Bergquist, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2692–2701.
- [7] a) C. Pardo, E. Sasmilo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J. Elguero, A. Fruchier, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1607–1611; b) T. Mas, C. Pardo, F. Salort, J. Elguero, R. M. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1097–1104.
- [8] a) M. Valík, B. Dolenský, H. Petříčková, V. Král, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 609–621; b) M. Havlík, V. Král, B. Dolenský, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4867–4870; c) B. Dolenský, M. Valík, P. Matějka, E. Herdtweck, V. Král, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 1278–1302.
- [9] Grob gesehen kann die Mobilitätsmessung von Ionen in der Gasphase mit der Chromatographie in der kondensierten Phase verglichen werden. Dabei wirkt ein elektrischer Feldgradient als mobile Phase und liefert die Triebkraft für den Ionen transport, während ein inertes Gas (hier ca. 2 mbar N<sub>2</sub>) als stationäre Phase dient und einen Widerstand gegen den Vorwärtstransport leistet. Von zwei isobaren Ionen unterschiedlicher Form („Kartoffel und Zigarre“) wechselwirkt die kompaktere weniger mit dem Puffergas und erreicht den Detektor daher früher als ein ausgedehnteres Ion identischer Masse.
- [10] Die Experimente wurden mit einem SYNAPT-G2-Ionenmobilitäts-Massenspektrometer (Waters, Manchester, Großbritannien) durchgeführt. Das Gerät beinhaltet eine ESI-Quelle, aus der die Ionen in Richtung eines Quadrupolmassenfilters (Q) extrahiert werden und dort massenselektiert werden können. Im Mobilitätsmodus werden die Ionen anschließend zunächst in einer mit Argon gefüllten linearen Ionenfalle gesammelt und dann pulsweise über eine Helium-Kühlzelle in die bei 2 mbar N<sub>2</sub> gehaltene Ionenmobilitätszelle (IM) überführt. Anschließend passieren die Ionen eine Transfereinheit (Trans) und gelangen in die Quellenregion eines Reflektoren-Flugzeitmassenspektrometers (TOF), das kontinuierlich Massenspektren mit einer Massenauflösung ( $m/\Delta m$ ) von ca. 25 000 aufnimmt.
- [11] Neuere Übersichten zu IM-MS: a) A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H. H. Hill, Jr., *J. Mass Spectrom.* **2007**, *43*, 1–22; b) B. C. Bohrer, S. I. Mererbloom, S. L. Koeniger, A. E. Hilderbrand, D. E. Clemmer, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 293–327; c) J. Puton, M. Nousiainen, M. Sillanpää, *Talanta* **2008**, *76*, 978–987.
- [12] Abgesehen von der Gravitation hat unser IM-MS keine asymmetrische Komponente. Enantiomere Ionen können daher nicht voneinander unterschieden werden. Solch eine Trennung gelingt in IM-MS bei Zugabe chiraler Agentien zur Mobilitätszelle: P. Dwivedi, C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, H. H. Hill, Jr., *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8200–8206.
- [13] Eine ESI-Studie zum Bildungsmechanismus von Träger-Basen: C. A. M. Abella, M. Benassi, L. S. Santos, M. N. Eberlin, F. Coelho, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4048–4054.
- [14] Im SYNAPT G2 hängen die Ankunftszeiten sehr stark von den Einstellungen von Gasdrücken und Spannungen ab und können daher nur relativ zueinander betrachtet werden. Siehe auch: S. D. Pringle, K. Giles, J. L. Wildgoose, J. P. Williams, S. E. Slade, K. Thalassinos, R. H. Bateman, M. T. Bowers, J. H. Scrivens, *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *261*, 1–12.
- [15] Eine detaillierte Betrachtung des ESI-Prozesses: W. D. Luedtke, U. Landman, Y.-H. Chiu, D. J. Levandier, R. A. Dressler, S. Sok, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9628–9649.
- [16] J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999–4024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871–3894.
- [17] C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 619–627.
- [18] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407–14416.
- [19] D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936–1940.
- [20] Nicht alle Typen von ESI-Quellen verwenden eine Konusspannung, doch die meisten ESI-Quellen verfügen über eine vergleichbare Möglichkeit zur Modulation der Ionisierungsbedingungen.
- [21] Ein aktuelles Beispiel zur Beobachtung von Umlagerungen unterschiedlicher Konformere mithilfe von IM-MS: M. Grabenauer, T. Wyttenbach, N. Sanghera, S. E. Slade, T. J. T. Pinheiro, J. H. Scrivens, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8816–8818.
- [22] Definiert als  $x_{\text{frag}} = \sum_i I_{\text{frag},i} / (I_{\text{parent}} + \sum_i I_{\text{frag},i})$ , wobei  $I_i$  für die Intensitäten der einzelnen Ionen steht. Die Unterschiede sind gering, wurden aber wiederholt bei fünf verschiedenen Stoßenergien beobachtet.
- [23] Die Rechnungen erfolgten mit dem M06-2X-Dichtefunktional (Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241) unter Verwendung von 6-311++G(2df,2pd)-Basissätzen. Die Energien beziehen sich auf 0 K und beinhalten die Nullpunktschwingungsenergie.
- [24] Bei beiden Stereoisomeren ist die Protonierung der an den zentralen Benzolring gebundenen Stickstoffatome gegenüber dem direkt an die äußeren Naphthalineinheiten gebundenen Stickstoffatom bevorzugt (8.2 kJ mol<sup>-1</sup> für *syn*-1H<sup>+</sup> und 6.6 kJ mol<sup>-1</sup> für *anti*-1H<sup>+</sup>). Ringprotonierte Isomere liegen energetisch mehr als 100 kJ mol<sup>-1</sup> höher.
- [25] Ein aktuelles Beispiel: L. Ducháčková, A. Kadlčíková, M. Kotora, J. Roithová, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12660–12667.
- [26] C. Adlhart, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2192–2196.
- [27] R. Imbihl, R. J. Behm, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3459.