

C – C-Spaltungen bei ionisierten Carbonsäuren als Umkehrung der [1,4]-Addition von Alkyl-Radikalen an protonierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren

Zur Rolle von Enol-Radikalkationen als reaktive Zwischenstufen bei Isomerisierungs-/Dissoziationsprozessen in der Gasphase

Thomas Weiske, Herman Halim und Helmut Schwarz*

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

Eingegangen am 23. Januar 1984

Metastabile Molekül-Ionen der Pivalinsäure (**5**) und 2-Methylbuttersäure (**8**) verlieren unimolekular Methyl-Radikale, wobei aus **5** ausschließlich protonierte Crotonsäure (**6**) entsteht, während **8** nur protonierte Methacrylsäure (**7**) liefert. Die Untersuchung von ^{13}C - und D-markierten Isotopomeren von **5** und **8** belegt, zusammen mit MNDO-Rechnungen für den Zerfall von **8**, daß C – C-Bindungsbruch ausschließlich aus *Enol-Radikalkationen* der allgemeinen Struktur **1** erfolgt. Ist das Radikalzentrum nicht zur protonierten Carboxylgruppe benachbart, wie beispielsweise in **3**, so ist der Dissoziation metastabiler Ionen immer eine Umlagerung vorgelagert, die letzten Endes ein Enol-Radikalkation erzeugt. Die zentrale Rolle der Enol-Radikalkationen, wie **1**, **13** und **14**, bei C – C-Spaltungen ist darauf zurückzuführen, daß die Dissoziation als Umkehrung der [1,4]-Addition von (nucleophilen) Alkyl-Radikalen an protonierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren anzusehen ist.

C – C Cleavage of Ionized Carboxylic Acids as Reversal of [1,4] Additions of Alkyl Radicals to Protonated α,β -Unsaturated Acids. – On the Role of Enol Cation Radicals as Reactive Intermediates in Isomerization/Dissociation Reactions in the Gas Phase

Metastable molecular ions of pivalic acid (**5**) and 2-methylbutanoic acid (**8**) decompose unimolecularly via methyl loss, thereby specifically generating protonated crotonic acid (**5** \rightarrow **6**) and protonated methacrylic acid (**8** \rightarrow **7**), respectively. The investigation of ^{13}C and ^2H labelled isotopomers of **5** and **8** together with MNDO calculations of parts of the potential energy surface of **8** reveals that C – C cleavage requires the presence of enol cation radicals of the general structure **1** as reactive intermediates. Cation radicals of carboxylic acids in which the radical centre is not adjacent to the protonated carboxylic function, as for example in **3**, do not serve as actual precursors for the C – C cleavage; instead, isomerization to **1** is required. The fact that enol cation radicals, i.e. **1**, **13** and **14**, are of essential importance in the splitting of C – C bonds of ionized carboxylic acids is a direct consequence of the fact that these dissociations can be viewed as the reversal of [1,4] addition of (nucleophilic) alkyl radicals to protonated α,β -unsaturated acids, which proceeds preferentially via enol cation radical intermediates.

In mehreren Übersichtsartikeln¹⁾ wurde in den vergangenen Jahren überzeugend gezeigt, daß der unimolekulare Zerfall von Radikalkationen in der Gasphase selbst dann nicht einstufig verlaufen muß, wenn das zu eliminierende Radikal bereits als komplette strukturelle Gruppe vorhan-

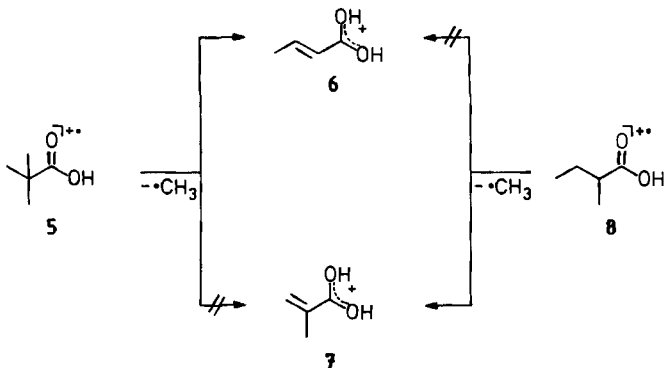
den ist. Im Gegenteil, mehrstufig verlaufende Reaktionswege sind oftmals energetisch wesentlich günstiger als der direkte Bindungsbruch²⁾. Für viele Systeme konnte ferner nachgewiesen werden, daß „verborgenen“ Wasserstoff-Übertragungen bei dieser Art von pseudo-einstufigen Zerfallsprozessen eine besondere Bedeutung zukommt. Hierbei wird intramolekular ein Wasserstoff auf einen geeigneten ionisierten Acceptor übertragen, und das neu entstandene Radikalzentrum induziert den eigentlichen Bindungsbruch unter Ausbildung einer Mehrfachbindung. Mit diesem Konzept ließen sich diverse Reaktionen zwanglos erklären, die anders unverständlich schienen und als Anomalien angesehen wurden. Die Palette der Beispiele schließt Dissoziationen von C–H-, C–C-, C–O-, C–S-, C–N- und C–Halogen-Bindungen ein, und als Fundgrube für mechanistische Untersuchungen erwies sich das Studium von C–C-Spaltungen bei ionisierten Carbonsäuren und einigen ihrer Derivate³⁾. So verlieren die Methylester längerkettiger Carbonsäuren bei Elektronenstoßionisation Alkyl-Radikale^{3e)}, die teilweise aus internen Positionen stammen. Pseudo-einstufige Zerfälle scheinen allerdings nicht nur hier, sondern auch bei den ionisierten Carbonsäuren selbst zu dominieren, wie experimentelle⁴⁾ und theoretische^{2,5)} Studien überzeugend belegt haben. Eine eingehende Untersuchung hat nun ergeben, daß diese pseudo-einstufigen Zerfälle 1) als Umkehrung der 1,4-Addition von Alkyl-Radikalen an protonierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren zu verstehen sind, und 2) der eigentliche C–C-Bindungsbruch ausschließlich aus *Enol-Radikalkationen*⁶⁾ des Typs **1** erfolgt (Schema 1). Liegt das Radikalkation nicht als Enol **1**, sondern in einer isomeren Form, z. B. **3** vor, so findet die direkte Dissoziation zu **4** *nicht* statt, obwohl **4** thermochemisch oftmals stabiler ist als **2**. Dann und nur dann, wenn **3** zu **1** zu isomerisieren vermag, wird der Verlust eines Alkyl-Radikals R^{\bullet} beobachtet. Die Gültigkeit dieser bisher an vielen Modellen getesteten und als ausnahmslos zutreffend gefundenen Behauptung wird in dieser Arbeit anhand der massenspektrometrischen Untersuchung von Pivalinsäure (**5**) und 2-Methylbuttersäure (**8**) untermauert.

Schema 1



Metastabile Molekül-Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) von Pivalinsäure (**5**) spalten unimolekular zu 89% ein Methyl-Radikal ab (11% von $M^{+\bullet}$ zerfallen zu $C_4H_8^{+\bullet}$; diese Reaktion soll hier nicht weiter diskutiert werden), und die Analyse eines in einem

Schema 2



MS/MS-Experiment⁷⁾ aufgenommenen Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrums^{6a)} dieser so erzeugten $[M - CH_3]^+$ -Ionen ergibt zweifelsfrei, daß sie die Struktur der protonierten Crotonsäure (**6**) besitzen⁸⁾. Isomere, wie z. B. die protonierte Methacrylsäure (**7**) oder diverse andere Ionen gleicher Elementarzusammensetzung^{4a, b)} entstehen nicht (Schema 2).

Weiteren Einblick in die mechanistischen Details dieser mit einer Skelettumlagerung gekoppelten C – C-Spaltung gestattet die Untersuchung der in den Methylgruppen deuterierten Isotopomeren von **5**. Die MIKE-Spektren⁹⁾ von **5a** und **5b** enthalten nur Signale für den Verlust von CH_3^+ bzw. CD_3^+ (Tab. 1); Radikale der Zusammensetzung $CH_{3-x}D_x^+$ ($x = 1, 2$) werden aus **5a** und **5b** nicht eliminiert. Ferner scheint die Reaktion von zwei kinetischen Isotopieeffekten¹⁰⁾ beeinflusst zu werden, auf die noch einzugehen ist. Dieser Befund, zusammen mit der Beobachtung, daß aus **5** ausschließlich **6** entsteht, legt den in Schema 3 skizzierten Reaktionsablauf nahe.

Tab. 1. Unimolekulare Methyl-Abspaltung aus metastabilen Molekül-Ionen deuterierter Pivalinsäuren^{a)}

	CH ₃	CH ₂ D	CHD ₂	CD ₃
$ \begin{array}{c} H_3C \\ \\ H_3C - C - CO_2H \\ \\ CD_3 \end{array} $ 5a	65	—	—	35
$ \begin{array}{c} D_3C \\ \\ H_3C - C - CO_2H \\ \\ CD_3 \end{array} $ 5b	14	—	—	86

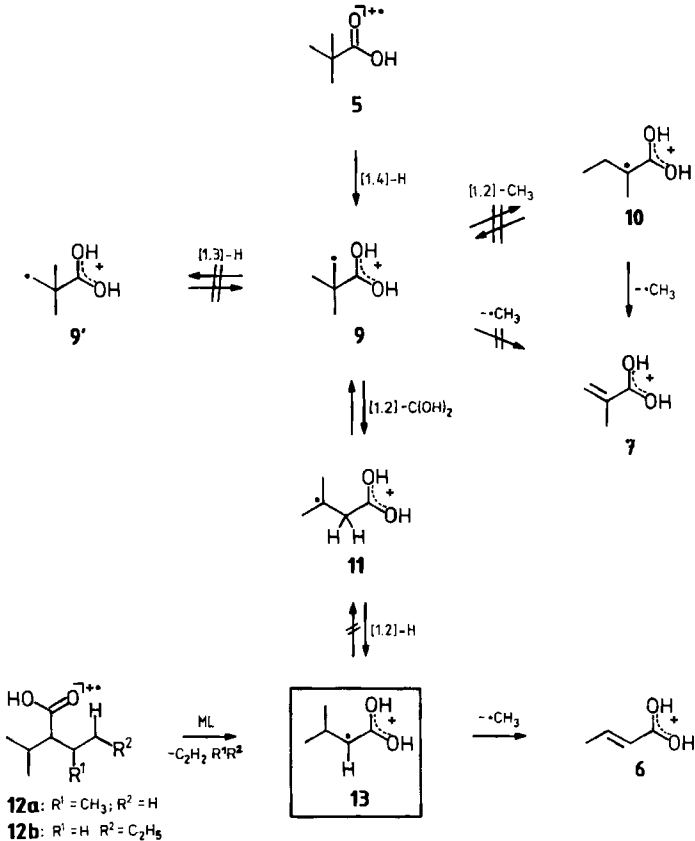
a) Die Zahlen sind bezogen auf $\Sigma_{\text{Methyl}} = 100\%$.

Eingeleitet wird die Reaktion von einer H-Übertragung aus einer Methylgruppe auf die ionisierte Carboxylgruppe (**5** → **9**). Dieser Schritt ist irreversibel und, wie aus der algebraischen Analyse der Daten für **5a** und **5b** (Tab. 1) hervorgeht, mit einem kinetischen Isotopieeffekt α , $k_H/k_D = 6.95$, verknüpft. Aus der so erzeugten Zwischenstufe **9** kann weder direkt (**9** → **7**) noch über den Weg (**9** → **10**) ein Methyl-Radikal eliminiert werden. Dies folgt zwingend aus folgenden Beobachtungen: 1) Die Struktur der letzten Endes resultierenden $[M - CH_3]^+$ -Ionen entspricht **6** und nicht **7**. 2) Existierte ein Gleichgewicht **9** ⇌ **10** oder lagerte **9** sich irreversibel in **10** um, so sollte ebenfalls **7** entstehen (s. später), was aber nicht der Fall ist, wenn man von **5** ausgeht.

Wasserstoff-Platzwechsel zwischen den Methylgruppen und der Methylenfunktion (**9** ⇌ **9'**), z. B. via [1,3]-H-Wanderung, finden vor der Methylabspaltung ebenfalls nicht statt. Dies folgt direkt aus der Abwesenheit von Signalen, die der Abspaltung von $CH_{3-x}D_x^+$ ($x = 1, 2$) entsprechen würden (Tab. 1). **9** muß also vor der C – C-Spaltung eine Skelettumlagerung erfahren, die 1) die Methylgruppen intakt läßt und 2) zu einer Zwischenstufe führt, aus der heraus **6** erzeugt werden kann. Wir schlagen hierfür die Sequenz **9** → **11** → **13** vor. Während es für die [1,2]-Wanderung der protonierten Carbonylgruppe zu einem Radikalzentrum sowohl experimentell wie auch theoretisch fundierte Beispiele gibt^{3f, 4a, 4b, 5, 11)}, scheint die Annahme einer [1,2]-H-Wanderung **11** → **13**

zunächst wenig begründet zu sein, da Wanderungen dieses Typs mit hohen Aktivierungsenergien verknüpft sind^{12,13}). Tatsächlich gibt es bisher auch kein einziges Beispiel für eine [1,2]-H-Wanderung bei Radikalen in Lösung, da aufgrund der hohen Barriere einer solchen Umlagerung andere intermolekulare Reaktionen begünstigt werden; in der Gasphase gelang es jedoch, die Isomerisierung von Ethyl-Radikalen via [1,2]-H-Wanderung nachzuweisen^{13a}), und es wurde gezeigt, daß die Aktivierungsenergie E° der Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet \rightleftharpoons \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ 40.7 ± 4 kcal/mol ausmacht.

Schema 3. Isomerisierung und Dissoziation von Pivalinsäure-Radikalkationen (5)





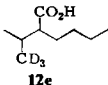
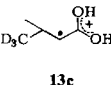
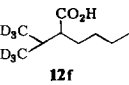
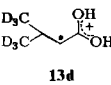


Daß die Reaktion $\text{11} \rightarrow \text{13}$ irreversibel ist und daß das Enol-Radikalkation **13** als direkter Vorläufer für **6** fungiert, wurde durch zwei weitere Experimente belegt. Zunächst wurde nachgewiesen, daß die Molekül-Ionen von **12a, b** via McLafferty-Umlagerung unter Verlust von $\text{C}_2\text{H}_2\text{R}^1\text{R}^2$ ein Ion **13** ergeben, das unimolekular ebenfalls nur CH_3^\bullet verliert. Das so resultierende Fragment besitzt die Struktur **6**. Verwendet man nun statt **12a** und **12b** die Isotopomeren **12c–e**, so erhält man für die Methyl-Abspaltung aus den Zwischenstufen **13a–c** die in Tab. 2 zusammengestellten Daten.

Ferner wurde früher bereits von uns gezeigt^{3g)}, daß Methylverlust aus **13a** ausschließlich zu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CD}(\text{OH})_2$ (**6a**) und aus **13b** ausschließlich zu $\text{CH}_3\text{CD}=\text{CHC}(\text{OH})_2$ (**6b**) führt. Wäre die Reaktion **11** → **13** reversibel, so sollten **13a** und **13b** nach Methylverlust eine Mischung von **6a** und **6b** ergeben, was aber nicht der Fall ist. Hieraus ist zu schließen, daß die C – C-Spaltung bei dem Enol-Radikalkation **13** energetisch weniger aufwendig sein muß als die [1,2]-H-Wanderung **13** → **11**.

Obwohl die C – C-Spaltung **13** → **6** im gesamten Reaktionsschema 3 nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, wird sie doch von einem sekundären kinetischen Isotopieeffekt, $\beta = k_{\text{CH}_3}/k_{\text{CD}_3}$, begleitet. Die Daten in Tab. 2 für die Methyl-Eliminierung aus **13c** weisen darauf hin, daß $\beta = 1.72$, und aus der kompletten Analyse der Daten für **5a** und **5b** (Tab. 1) folgt, daß auch hier zusätzlich zu dem primären Isotopieeffekt α für den Schritt **13** → **6** ein sekundärer Isotopieeffekt wirksam ist. Für diesen wurde ein Wert von $\beta = 1.67$ ermittelt.

Tab. 2. Unimolekulare Methyl-Abspaltung aus den aus **12** via McLafferty-Umlagerung erzeugten Isotopomeren von **13a**)

Vorläufer	Zwischenstufe	Neutralteil			
		CH_3	CH_2D	CHD_2	CD_3
 12c	 13a	100	—	—	—
 12d	 13b	100	—	—	—
 12e	 13c	63.2	—	—	36.8
 12f	 13d	—	—	—	100

a) Die Zahlen sind bezogen auf $\sum \text{Methyl} = 100\%$.

Die Methyl-Eliminierung aus den metastabilen Molekül-Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) der 2-Methylbuttersäure (**8**) wurde ebenfalls studiert. **8** zerfällt zu 98.3% unter CH_3 -Abspaltung, und das resultierende $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ -Fragment besitzt, wie die Analyse der CA-Massenspektren⁸⁾ ergibt, ausschließlich die Struktur von protonierter Methacrylsäure (**7**) (Schema 2). Protonierte Crotonsäure (**6**), die thermochemisch stabiler ist als **7**, entsteht aus metastabilem **8** ebensowenig wie diverse andere potentielle Isomere⁸⁾ (Schema 2).

Aus den in Tab. 3 zusammengestellten Daten ist ferner zu entnehmen, daß das Methyl-Radikal **1**) wiederum aus einer intakten Methylgruppe stammt (kein Verlust von CH_3-xD_x) und 2) sowohl die an C-2 gebundene Methylgruppe wie auch C-4 selbst

zur Neutralteilbildung beitragen. Während die Abspaltungen von CH_3^+ versus CD_3^+ wiederum durch einen sekundären Isotopieeffekt beeinflusst werden können (siehe auch **5** und **12**), sollte bei der Eliminierung von $^{12}\text{CH}_3/^{13}\text{CH}_3$ nur der wesentlich kleinere primäre Isotopieeffekt $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ zum Zuge kommen. Die Daten für **8e** können in der Tat so interpretiert werden, daß sowohl C-2' wie auch C-4 mit gleicher Wahrscheinlichkeit eliminiert werden und der Unterschied von 54.1% versus 45.9% auf einen primären Isotopieeffekt (von $\alpha = 1.12$) zurückzuführen ist. Wichtig ist also die Feststellung, daß 1) in erster Näherung *beide* Zentren C-2' und C-4 zu annähernd gleichen Anteilen zur Neutralteilbildung beitragen und 2) unabhängig vom Ursprung des eliminierten Methyl-Radikals die resultierenden $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ -Ionen die Struktur **7** besitzen. Bevor versucht werden soll, diese zunächst widersprüchlich erscheinenden Resultate zu einem einheitlichen Bild zusammenzufügen, muß folgendes Experiment erwähnt werden. Unterwirft man protonierte Methacrylsäure (**7**) – die entweder durch direkte Protonierung von Methacrylsäure oder aus **8** erzeugt wurde –, einer Stoßanregung, so erfolgt intensive Abspaltung von Wasser, wobei die beiden Wasserstoffe des Neutralmoleküls von den beiden OH-Gruppen geliefert werden. Führt man nun mit den aus **8c** bzw. **8d** erzeugten $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ -Ionen das gleiche Experiment durch, so wird beobachtet, daß die aus **8c** letzten Endes erzeugten Isotopomeren von **7** nur H_2O verlieren, während das aus **8d** hergestellte Isotopomere stoßinduziert nur HDO verliert. Dieses wichtige Experiment lehrt, daß an der die C–C-Spaltung einleitenden H-Übertragung (**8** → **15**) nur Wasserstoffe von C-3 beteiligt sind; H-Transfer aus C-2 (**8** → **14**) spielt keine Rolle.

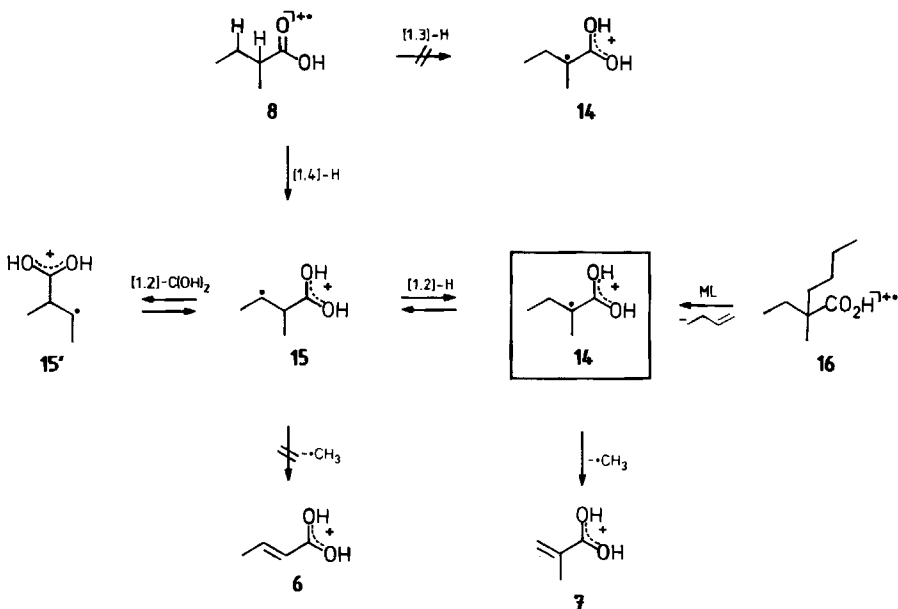
Tab. 3. Unimolekulare Methyl-Abspaltung aus metastabilen Molekül-Ionen markierter 2-Methylbuttersäuren^{a)}

Vorläufer	$^{12}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_2\text{D}$	Neutralteil $^{12}\text{CHD}_2$	$^{12}\text{CD}_3$	$^{13}\text{CH}_3$
8	100	—	—	—	—
8a	54	—	—	46	—
8b	53.1	—	—	46.9	—
8c	100	—	—	—	—
8d	100	—	—	—	—
8e	54.1	—	—	—	45.9

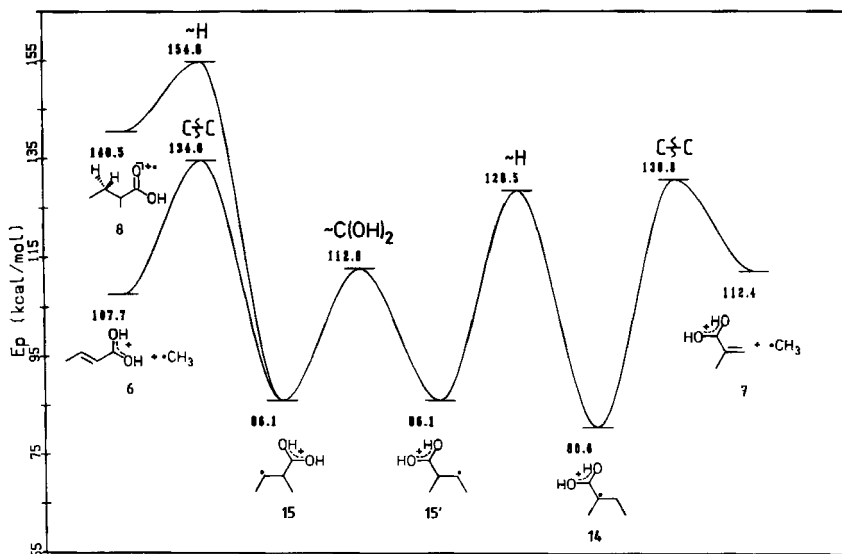
^{a)} Die Zahlen sind bezogen auf $\sum \text{Methyl} = 100\%$.

Würde **14** tatsächlich *direkt* aus **8** erzeugt, dann wäre wohl die anschließende Bildung von protonierter Acrylsäure (**7**) erklärbar; unverständlich bliebe aber neben den Resultaten für die stoßinduzierte Wasser-Abspaltung, warum sowohl C-4 als auch C-2' an der Bildung von Methyl-Radikalen partizipieren. Wie lassen sich diese Befunde unter Umgehung der direkten Route **8** → **14** verstehen? Es ist offensichtlich zu fordern, daß die Zwischenstufe **14**, die wohl als direkter Vorläufer für **7** anzusehen ist, aus **8** über Reaktionswege entstanden sein muß, die letzten Endes zu einer „Vertauschung“ der in **8** verschiedenen Methylgruppen (C-4 bzw. C-2') führen muß und bei denen ferner ein Wasserstoff von C-3 irreversibel zur Carboxylgruppe transferiert worden ist. Ein Vorschlag, der allen experimentellen Befunden gerecht wird und der in seinen wichtigsten Zügen durch eine semi-empirische MNDO-Rechnung¹⁴⁾ analysiert wurde, ist in Schema 4 formuliert.

Schema 4. Isomerisierung und Dissoziation von 2-Methylbuttersäure-Radikalkationen (**8**)



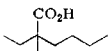

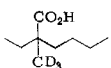

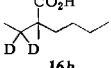

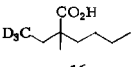
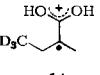
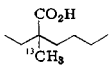

Hiernach kann die Zwischenstufe **15**, die aus **8** durch einen [1,4]-H-Transfer entsteht – ähnlich wie **9** (Schema 3) –, nicht direkt weiterzerfallen, da sie kein Enol-Radikalkation darstellt. Der Reaktionsweg **15** → **6** muß energetisch anspruchsvoller sein als die Kombination von [1,2]-Wanderungen der protonierten Carboxylgruppe (**15** ⇌ **15'**) bzw. von Wasserstoff (**15** ⇌ **14**), gefolgt von der C–C-Spaltung (**14** → **7**). Während das Gleichgewicht **15** ⇌ **15'** erforderlich ist, um die „Vertauschung“ der Methylgruppen herbeizuführen, ist der Schritt **15** → **14** notwendig, um ein Enol-Radikalkation aufzubauen, aus dem **7** entstehen kann. Ferner muß gelten, daß 1) die Barriere **15** → **6** höher liegen muß als die für **14** → **7**, **15** ⇌ **15'** und **15** ⇌ **14** und 2) die



Reaktionskoordinate

Abb. 1. Reaktionswege minimaler Energie (MNDO) für die Isomerisierung und Dissoziation von 2-Methylbuttersäure-Radikalkationen (8)

Tab. 4. Unimolekulare Methyl-Eliminierung aus den aus 16 via McLafferty-Umlagerung erzeugten Enol-Radikalkationen 14^{a)}

Vorläufer	Zwischenstufe	$^{12}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_2\text{D}$	Neutralteil $^{12}\text{CHD}_2$	$^{12}\text{CD}_3$	$^{13}\text{CH}_3$
 16	 14	100	—	—	—	—
 16a	 14a	94.3	—	—	5.7	—
 16b	 14b	100	—	—	—	—
 16c	 14c	9.4	—	—	90.6	—
 16d	 14d	93.6	—	—	—	6.4

^{a)} Die Zahlen sind bezogen auf $\sum \text{Methyl} = 100\%$.

Dissoziation $14 \rightarrow 7$ ebenfalls mehr Energie erfordern sollte als die der degenerierten Umlagerung $15 \rightleftharpoons 15'$. Da diese Forderungen auf ihre Gültigkeit hin experimentell nicht geprüft werden können, haben wir eine MO-Analyse durchgeführt. Die Größe der zu untersuchenden Moleküle wie auch die uns zur Verfügung stehende Rechenzeit gestatten nicht die Anwendung verlässlicher *ab initio*-Methoden mit großen Basissätzen, sondern nur die Anwendung semi-empirischer MO-Verfahren (wie z.B. MNDO¹⁴⁾), mit der Konsequenz, daß den so erhaltenen Daten eher eine qualitative als eine quantitative Bedeutung zukommt¹⁵⁾.

In Abb. 1 sind die hier interessierenden Resultate zusammengestellt¹⁶⁾; sie zeigen klar, daß 1) die Bildung von **6** gegenüber der von **7** kinetisch nicht favorisiert ist, obwohl das Produkt **6** gegenüber **7** thermochemisch begünstigt ist, und 2) die degenerierte Isomerisierung $15 \rightleftharpoons 15'$ wie auch die [1,2]-H-Wanderung 15 (bzw. $15'$) $\rightleftharpoons 14$ weniger Energie erfordern als der Zerfall von **14** zu **7**. Daß aber die Isomerisierung $15 \rightleftharpoons 14$ nicht wesentlich weniger Energie als die Dissoziation $14 \rightarrow 7$ erfordert, konnte durch ein unabhängig durchgeführtes Experiment bestätigt werden. Erzeugt man **14** nicht aus **8**, sondern via McLafferty-Umlagerung aus **16**, so verlieren die so erzeugten Ionen unimolekular ebenfalls ein Methyl-Radikal, und wie die Daten in Tab. 4 lehren, stammt dieses ganz überwiegend aus der C-4-Position. Dies bedeutet aber, daß die aus **16** erzeugten Ionen **14** „kälter“ sein müssen, als die aus **8** hergestellten, und nur ein geringer Anteil von ihnen vor der Dissoziation zu einer „Vertauschung“ der beiden Methylgruppen befähigt ist.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß Bruch einer C – C-Bindung bei Radikalkationen von Carbonsäuren²¹⁾ bevorzugt über *Enol-Radikalkationen* des Typs **1** (Schema 1) erfolgt. Befindet sich das Radikalzentrum nicht α -ständig zur protonierten Carboxylgruppe (wie z. B. bei **3**), dann müssen vor dem Zerfall Umlagerungen eintreten, die letzten Endes den Aufbau von **1** herbeiführen. Warum ist das so? Die Antwort ist überraschend trivial. Die Umkehrungen der Reaktionen $1 \rightarrow 2$ bzw. $3 \rightarrow 4$, die im Massenspektrometer unter den von uns gewählten Bedingungen natürlich nicht beobachtet werden, stellen die Addition eines Radikals R^\cdot an protonierte α, β -ungesättigte Carbonsäuren dar. Die Addition verläuft ohne Zweifel bevorzugt unter Angriff des (nucleophilen) Alkyl-Radikals^{12, 22)} an C- β (wobei ein Radikal an C- α erzeugt wird), und nicht an C- α (wobei ein Radikal an C- β entstünde); d.h. die Reaktion $2 + R^\cdot \rightarrow 1$ ist energetisch günstiger als der Prozeß $4 + R^\cdot \rightarrow 3$. Läßt man das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gelten, bedeutet dies zwangsläufig, daß auch der Übergangszustand der *Dissoziation* $1 \rightarrow 2$ energetisch niedriger liegen sollte als der der Reaktion $3 \rightarrow 4$. Qualitativ schlägt sich dies auch in der MNDO-Rechnung für den Zerfall von **8** nieder. Die Reaktion $14 \rightarrow 7$ (die formal dem Prozeß $1 \rightarrow 2$ entspricht) ist um wenigstens $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ günstiger als die Methyl-Abspaltung via $15 \rightarrow 6$ (die das Äquivalent zu $3 \rightarrow 4$ darstellt).

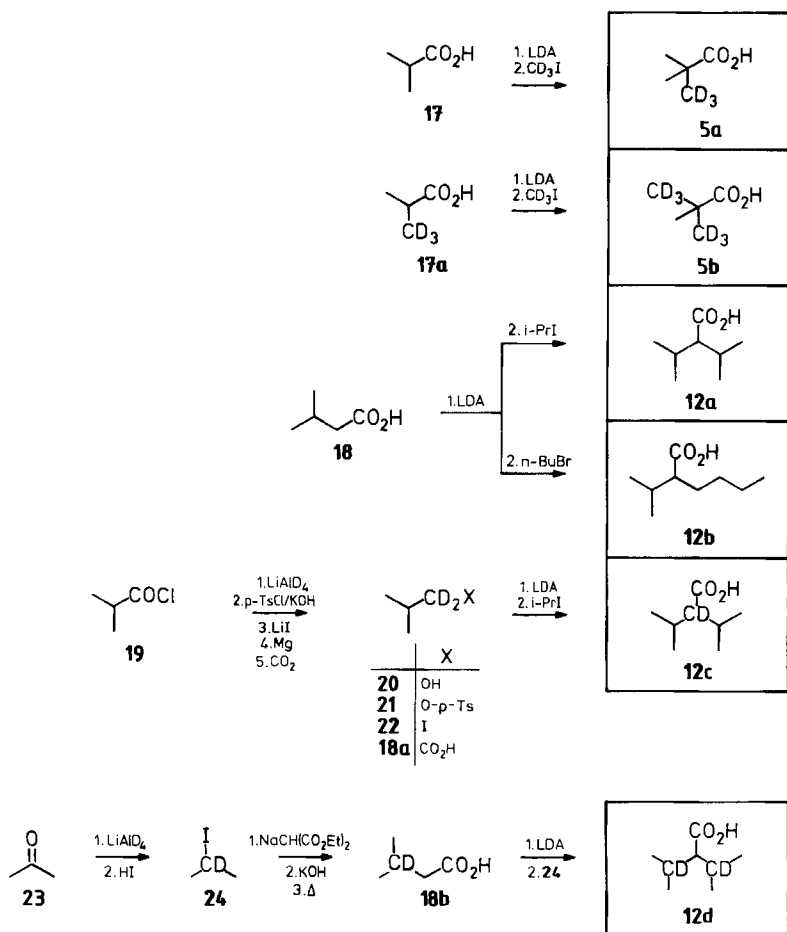
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Schw 221/6-2, 7-1), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gebührt Dank für die stetige und nachhaltige Förderung unserer Arbeiten. Wesentlichen Dank schulden wir ferner dem Rechenzentrum der TU Berlin für die großzügig bemessene Bereitstellung von Rechenzeit. Prof. André Maquestiau, Universität Mons, und seinen Mitarbeitern danken wir herzlich für viele Kontrollexperimente.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker WH 400, Tetramethylsilan (TMS) bzw. Chloroform als interner Standard (δ -Skala). – Massenspektren: Varian MAT 311 A, ausgerüstet mit einer kombinierten Ionenquelle für EI/CI-Betrieb bei folgenden Bedingungen: Ionenquellentemp. 250°C ; Emissionsstrom 1 mA (EI), 0.5 mA (CI); Ionisierungsenergie 70 eV (EI), 300 eV (CI); Reaktandgas *i*-Butan, Druck ca. 10^{-5} Torr. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und der Reproduzierbarkeit von MIKE- und CA-Spektren wurden je nach Einzelfall 40 – 500 Spektren mit einem Varian 620-f-Kleinrechner aufsummiert.

Pivalinsäure (**5**) und 2-Methylbuttersäure (**8**) wurden käuflich erworben. Die übrigen Verbindungen wurden nach Schema 5 a – c hergestellt. Alle Endprodukte reinigte man vor ihrer Untersuchung im Massenspektrometer durch präparative Gaschromatographie: Gerät Hewlett Packard 5750; Säule 183×0.64 cm Glas, 10% SP-1000/1% H_3PO_4 auf 100/120 Chromosorb W, AW; Trägergas Helium; Trenntemp. zwischen 140 und 180°C .

Schema 5a



2,2-Dimethyl-[3,3,3-²H₃]propansäure (5a) wurde nach Lit.²³⁾ in einem 5-mmol-Ansatz über das Dianion von **17** in einer Ausb. von 89% hergestellt. Sdp. 164°C, Schmp. 35°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 12.37 (s; 1H), 1.12 (s; 6H). – MS: *m/z* = 105 (M⁺, 1.5%), 90 (2.2), 87 (0.9), 60 (100).

2,2-Di([²H₃]methyl)propansäure (5b) erhielt man über 2-Methyl-[3,3,3-²H₃]propansäure (**17a**) in 44% Gesamtausb. durch zweimalige Anwendung der α-Deprotonierung und anschließende Alkylierung mit Iod-[²H₃]methan aus 10.0 mmol Propansäure. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 12.13 (sbr; 1H), 1.13 (s; 3H). – MS: *m/z* = 108 (M⁺, 1.9%), 93 (1.0), 90 (2.3), 63 (100).

3-Methyl-2-(1-methylethyl)butansäure (12a) und **2-(1-Methylethyl)hexansäure (12b)** wurden analog zu **5** in Ansätzen mit 150 mmol bzw. 5.0 mmol 3-Methylbutansäure (**18**) nach Behandlung mit LDA und Alkylierung mit 2-Iodpropan bzw. 1-Brombutan in Ausbeuten von 19% bzw. 87% (Reinstprodukt nach Spaltrohrdestillation) gewonnen.

12a: Sdp. 111°C/15 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 11.85 (sbr; 1H), 2.17–1.78 (m; 3H), 0.90 (d, *J* = 7 Hz; 12H). – MS: *m/z* = 145 (MH⁺, 0.4%), 102(30), 87(100), 69(14).

12b: Sdp. 120°C/15 Torr (Kugelrohr). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.11 (ddd, *J* = 4, 7.5 und 10.5 Hz; 1H), 1.87 (oct, *J* = 7 Hz; 1H), 1.63–1.43 (m; 2H), 1.38–1.18 (m; 4H), 0.94 (d, *J* = 7 Hz; 6H), 0.86 (t, *J* = 7 Hz; 3H). – MS: *m/z* = 159 (MH⁺, 2.0%), 116 (45), 102 (44), 87 (69), 73 (100).

3-Methyl-2-(1-methylethyl)-[2-²H]butansäure (12c): Die Reduktion von 40.0 mmol **19** mit LiAlD₄²⁴⁾ lieferte in 56% Ausb. 2-Methyl-[1,1-²H₂]propan-1-ol (**20**), welches man mit *p*-TsCl/KOH²⁵⁾ zu *p*-Toluolsulfonsäure-(2-methyl-[1,1-²H₂]propyl)ester (**21**) in 74% Ausb. umsetzte. Die sich anschließende Substitution mit LiI (entwässert durch Schmelzen i. Ölpumpenvak.) in absol. Ether (1 M Lösung von **21**, 1.5fache molare Menge an LiI) lieferte nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile vom festen Niederschlag bei 0.1 Torr und Ausfrieren mit flüss. Stickstoff eine etherische Lösung von 1-Iod-2-methyl-[1,1-²H₂]propan (**22**), aus der man mit Mg die entsprechende Grignard-Verbindung erzeugte, welche mit CO₂ zu 3-Methyl-[2,2-²H₂]butansäure (**18a**) in 49% Gesamtausb. über beide Stufen carboxyliert wurde. Nach Alkylierung mit LDA/2-Iodpropan erhielt man **12c** in 49% Ausb.; Sdp. 111°C/15 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 11.72 (sbr; 1H), 2.00 (sept, *J* = 7 Hz; 2H), 0.98 (d, *J* = 7 Hz; 12H). – MS: *m/z* = 146 (MH⁺, 3%), 103 (61), 88 (100), 70 (9).

2-Iod-[2-²H]propan (24): 50.0 mmol Aceton (**23**) wurden in etherischer Lösung zum entsprechenden Alkohol reduziert. Darauf zog man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Restliche Spuren von Ether entfernte man bei ca. 80°C i. Ölpumpenvak. Den zurückgebliebenen farblosen Rückstand zersetzte man vorsichtig unter beständiger Kühlung durch flüss. Stickstoff mit ca. 10 ml Wasser. Die flüchtigen Bestandteile überführte man bei 0.1 Torr in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Vorlage. Zur wäßrigen Lösung des Alkohols gab man 340 mmol HI als 57proz. Lösung in Wasser und stellte nach der üblichen Methode **24** her. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 1.92 (t, *J* = 2.2 Hz; 6H). – MS: *m/z* = 171 (M⁺, 39%), 127 (5), 44 (100).

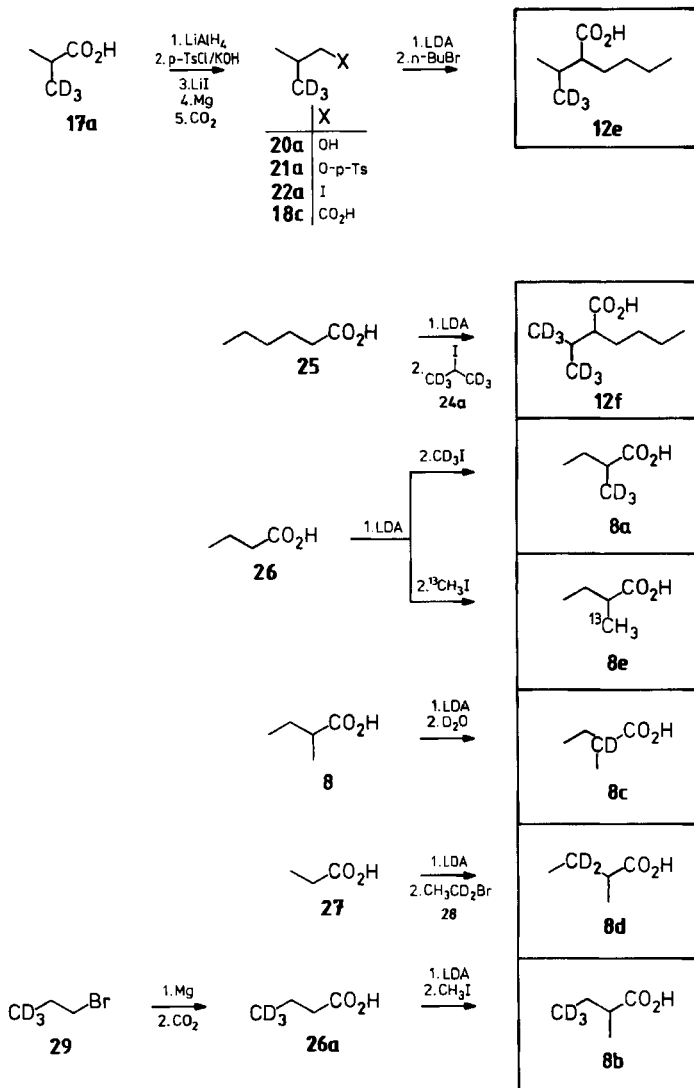
3-Methyl-2-(1-methyl-[1-²H]ethyl)-[3-²H]butansäure (12d); **3-Methyl-[3-²H]butansäure (18b)** wurde aus 20.0 mmol Diethyl-malonat und 22.0 mmol **24** mit dem üblichen Verfahren nach Alkylierung, Verseifung und Decarboxylierung in 88% Ausb. erhalten. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 12.12 (s; 1H), 2.13 (s; 2H), 1.00 (s; 6H). – Anschließende Alkylierung von 5.0 mmol **18b** mit LDA/**24** lieferte in 63% Ausb. **12d**; Sdp. 111°C/15 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 11.63 (sbr; 1H), 1.95 (sbr; 1H), 1.00 (sbr; 12H). – MS: *m/z* = 147 (MH⁺, 1.2%), 103 (45), 88 (100), 70 (10).

2-(1-Methyl-[2,2,2-²H₃]ethyl)hexansäure (12e): **17a** wurde mit LiAlH₄ in 86% Ausb. zum Alkohol **20a** reduziert, welchen man nach Tosylierung mit *p*-TsCl/KOH (Ausb. an **21a** 62%),

Substitution durch LiI (\rightarrow **22a**, 90% Ausb.) und Überführung in die entsprechende Grignard-Verbindung (Ausb. 27%) zu 3-Methyl-[4,4,4- $^2\text{H}_3$]butansäure (**18c**) carboxylierte. Aus **18c** erhielt man nach Alkylierung mit LDA/*n*-BuBr in 78% Ausb. **12e**. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 11.22 (sbr; 1 H), 2.18–1.72 (m; 2 H), 1.75–1.10 (m; 6 H), 1.02 (d, J = 3.6 Hz; 3 H), 0.92 (t, J = 7 Hz; 3 H). – MS: m/z = 161 (MH^+ , 2.7%), 117 (37), 116 (49), 105 (85), 90 (39), 88 (24), 87 (65), 74 (77), 73 (100).

2-(1- $^2\text{H}_3$]Methyl-[2,2,2- $^2\text{H}_3$]ethyl)hexansäure (**12f**): Ausgehend von 100 mmol Hexadeuterioacetone stellte man analog zu **24** über eine LiAlH_4 -Reduktion mit folgender Substitution durch HI

Schema 5b



in 80% Ausb. 2-Iod-[1,1,1,3,3,3- 2H_6]propan (**24a**) her. Mit LDA/**24a** wurde Hexansäure (**25**) in einem 5-mmol-Ansatz in 51% Ausb. zu **12f** alkyliert. Sdp. 120°C/15 Torr. – 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 11.90 (sbr; 1H), 2.21–1.78 (m; 2H), 1.64–1.17 (m; 6H), 0.92 (t, J = 7 Hz; 3H). – MS: m/z = 165 (MH^+ , 3.1%), 117 (57), 108 (66), 90 (50), 88 (27), 74 (100).

2-[2H_3]Methylbutansäure (**8a**) und 2-[^{13}C]Methylbutansäure (**8e**) erhielt man durch Alkylierung von 5.0 mmol bzw. 4.0 mmol Buttersäure (**26**) mit Iod-[2H_3]methan bzw. Iod-[^{13}C]methan in 81% bzw. 95% Ausb.

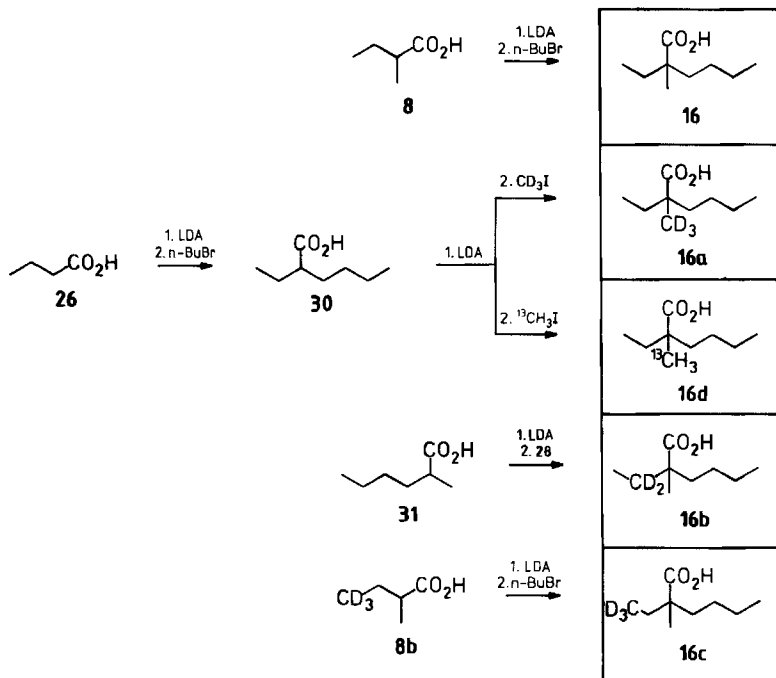
8a: 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 11.74 (sbr; 1H), 2.28 (tbr, J = 7 Hz; 1H), 1.90–1.15 (m; 2H), 0.90 (t, J = 7 Hz; 3H). – MS: m/z = 105 (MH^+ , 0.9%), 90 (12), 88 (5), 87 (15), 77 (100), 75 (24), 60 (59).

8e: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.34 (sept, J = 7 Hz; 1H), 1.77–1.65 (m; 1H), 1.56–1.44 (m; 1H), 1.17 (dd, J = 7 und 129 Hz; 3H), 0.94 (t, J = 7 Hz; 3H). – MS: m/z = 103 (MH^+ , 0.9%), 88 (13), 87 (13), 75 (100), 57 (62), 42 (42).

2-Methyl-[2- 2H]butansäure (**8c**) wurde ausgehend von 5.0 mmol 2-Methylbutansäure (**8**) durch dreimaligen Austausch mit LDA/ D_2O mit einer 2H -Einbaurate von 95% in 60% Gesamtausb. erhalten. – 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 1.93–1.22 (m; 2H), 1.16 (sbr; 3H), 0.96 (t, J = 7 Hz; 3H).

2-Methyl-[3,3- 2H_2]butansäure (**8d**) gewann man durch Alkylierung von 5.0 mmol Propionsäure (**27**) mit LDA/1-Brom-[1,1- 2H_2]ethan (**28**) in 63% Ausb. – 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): δ = 11.84 (sbr; 1H), 2.33 (q, J = 7 Hz; 1H), 1.16 (d, J = 7 Hz; 3H), 0.94 (sbr; 3H). – MS: m/z = 104 (M^+ , 0.9%), 89 (17), 74 (100), 59 (62).

Schema 5c



2-Methyl-[4,4,4- $^2\text{H}_3$]butansäure (8b): Aus 24.0 mmol 1-Brom-[3,3,3- $^2\text{H}_3$]propan (**29**)^{4a)} stellte man die entsprechende Grignard-Verbindung her und carboxylierte diese mit CO_2 in 71% Ausb. zu [4,4,4- $^2\text{H}_3$]Butansäure (**26a**), welche durch Alkylierung mit LDA/Methyliodid in **8b** übergeführt wurde (85% Ausb.). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 11.47 (sbr; 1H), 2.27 (sext, J = 7.5 Hz; 1H), 1.84–1.25 (m; 2H), 1.10 (d, J = 7.5 Hz; 3H). – MS: m/z = 105 (M^{++} , 0.4%), 90 (14), 87 (15), 75 (100), 60 (72).

2-Ethyl-2-methylhexansäure (16) wurde durch Alkylierung von 5.0 mmol **8** mit LDA/*n*-BuBr in einer Ausb. von 84% erhalten; Sdp. 155°C/15 Torr (Kugelrohr). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 12.08 (sbr; 1H), 1.82–1.11 (m; 8H), 1.07 (s; 3H), 0.95–0.75 (m; 6H). – MS: m/z = 159 (MH^+ , 11%), 130 (7), 113 (41), 102 (63), 87 (47), 71 (85), 57 (100).

2-Ethyl-2-[$^2\text{H}_3$]methylhexansäure (16a) und 2-Ethyl-2-[^{13}C]methylhexansäure (16d): Die als Ausgangsmaterial dienende 2-Ethylhexansäure (**30**) stellte man in einem 100-mmol-Ansatz aus Buttersäure (**26**) durch Alkylierung mit LDA/*n*-Butylbromid in 85% Ausb. her. Das Rohprodukt wurde durch Spaltrohrdestillation gereinigt; Sdp. 126.8°C/16 Torr. 5.0 mmol bzw. 3.0 mmol **30** wurden mit LDA in das Dianion übergeführt und mit Iod-[$^2\text{H}_3$]methan bzw. Iod-[^{13}C]methan alkylirt. Die Ausbeuten an **16a** und **16d** lagen bei 88% bzw. 90%; Sdp. 155°C/15 Torr (Kugelrohr).

16a: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 11.98 (sbr; 1H), 1.83–1.07 (m; 8H), 0.93–0.76 (m; 6H). – MS: m/z = 162 (MH^+ , 3.3%), 133 (10), 116 (58), 105 (93), 90 (67), 74 (100), 60 (92).

16d: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.75–1.58 (m; 2H), 1.54–1.39 (m; 2H), 1.35–1.14 (m; 4H), 1.12 (d, J = 128 Hz; 3H), 0.89 (t, J = 7 Hz; 3H), 0.86 (t, J = 7 Hz; 3H). – MS: m/z = 160 (MH^+ , 3.8%), 131 (8), 114 (54), 103 (81), 88 (61), 72 (100), 58 (92).

2-[1,1- $^2\text{H}_2$]Ethyl-2-methylhexansäure (16b) wurde durch Alkylierung von 5.0 mmol 2-Methylhexansäure (**31**) mit LDA/1-Brom-[1,1- $^2\text{H}_2$]ethan (**28**) in 83% Ausb. erhalten; Sdp. 155°C/15 Torr (Kugelrohr). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 12.08 (sbr; 1H), 1.95–1.10 (m; 6H), 1.16 (s; 3H), 0.96 (t, J = 7 Hz; 3H), 0.91 (s; 3H). – MS: m/z = 161 (MH^+ , 3.8%), 130 (11), 115 (75), 104 (100), 89 (44), 72 (59), 58 (58).

2-[2,2,2- $^2\text{H}_3$]Ethyl-2-methylhexansäure (16c) stellte man durch Alkylierung von 5.0 mmol **8b** mit LDA/*n*-Butylbromid in 77% Ausb. her; Sdp. 155°C/15 Torr (Kugelrohr). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 11.45 (sbr; 1H), 1.75–1.00 (m; 8H), 1.02 (s; 3H), 0.92 (t, J = 7.5 Hz; 3H). – MS: m/z = 162 (MH^+ , 5.3%), 131 (6), 116 (64), 105 (96), 87 (61), 74 (100), 60 (93).

1) ^{1a)} H. Schwarz, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 158 (1980). – ^{1b)} R. Bar-Shai, A. Bortinger, J. Sharvit und A. Mandelbaum, Isr. J. Chem. **20**, 137 (1980). – ^{1c)} H. Schwarz, Org. Mass Spectrom. **15**, 491 (1980). – ^{1d)} H. Schwarz, Top. Curr. Chem. **97**, 1 (1981). – ^{1e)} J. C. Lorquet, Org. Mass Spectrom. **16**, 469 (1981).

2) G. Frenking, J. Schmidt und H. Schwarz, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 355 (1982).

3) ^{3a)} D. J. McAdoo, D. N. Witiak und F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7265 (1977). – ^{3b)} D. J. McAdoo, D. N. Witiak, F. W. McLafferty und J. D. Dill, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6639 (1978). – ^{3c)} D. J. McAdoo und D. N. Witiak, Org. Mass Spectrom. **13**, 499 (1978). – ^{3d)} P. H. Hemberger, J. C. Kleingeld, K. Levens, N. Mainzer, A. Mandelbaum, N. M. M. Nibbering, H. Schwarz, R. Weber, A. Weisz und C. Wesdemiotis, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3736 (1980). – ^{3e)} N. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, S. Stållberg-Steinhagen und E. Stenhausen, Ark. Kemi **18**, 393 (1961). – ^{3f)} E. Göksu, T. Weiske, H. Halim und H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1167 (1984). – ^{3g)} T. Weiske, H. Halim und H. Schwarz, Org. Mass Spectrom., im Druck.

4) ^{4a)} T. Weiske und H. Schwarz, Chem. Ber. **116**, 323 (1983). – ^{4b)} H. Schwarz, T. Weiske, K. Levens, A. Maquestiau und R. Flammang, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **45**, 367 (1982). – ^{4c)} R. Weber, K. Levens, C. Wesdemiotis, T. Weiske und H. Schwarz, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **43**, 131 (1982). – ^{4d)} H. E. Audier und G. Sozzi, Org. Mass Spectrom. **19**, 150 (1984).

- 5) *G. Bouchoux und Y. Hoppilliard*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **55**, 47 (1983).
- 6) Übersicht zur Gasphasenchemie von Enol-Radikalkationen: ^{6a)} *K. Levsen und H. Schwarz*, Mass Spectrom. Rev. **1983**, 77. – ^{6b)} *S. E. Biali, C. Lifshitz, Z. Rappoport, M. Karni und A. Mandelbaum*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2896 (1981). – ^{6c)} *S. E. Biali, G. Depke, Z. Rappoport und H. Schwarz*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 496 (1984). – ^{6d)} *H. Schwarz*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **26**, 792 (1978).
- 7) ^{7a)} *H. Schwarz*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **29**, 687 (1981). – ^{7b)} *F. W. McLafferty* (Hrsg.), Tandem Mass Spectrometry, Wiley-Interscience, New York 1983.
- 8) Auf die Wiedergabe der datenreichen CA-Massenspektren kann verzichtet werden, da diese Spektren in anderem Zusammenhang von uns bereits publiziert worden sind (Lit. ^{4a, b)}).
- 9) MIKES (Akronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy). Zur Methode siehe: ^{9a)} Lit.-Zit. ^{6a, 7a, 7b)}. – ^{9b)} *J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridley*, Anal. Chem. **45**, 1023 A (1973). – ^{9c)} *U. P. Schlunegger*, Angew. Chem. **87**, 731 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 678 (1975). – ^{9d)} *R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester*, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 10) Für Beispiele von kinetischen H/D-Isotopieeffekten bei Zerfällen metastabiler Ionen siehe: ^{10a)} Lit.-Zit. ^{9d)}. – ^{10b)} *R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz*, Angew. Chem. **91**, 484 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 451 (1979). – ^{10c)} *K. Levsen*, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, Verlag Chemie, Weinheim 1978. – ^{10d)} *P. J. Derrick und K. F. Douchi*, in *C. H. Bamford und C. F. H. Tipper* (Hrsg.), Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 24, Kapitel 2, Elsevier, Amsterdam 1983. – ^{10e)} *K. Eckart, W. Zummack und M. Schwarz*, Org. Mass Spectrom., im Druck.
- 11) *B. T. Golding und L. Radom*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6331 (1976).
- 12) ^{12a)} *A. L. J. Beckwith*, Tetrahedron **37**, 3073 (1981). – ^{12b)} *A. L. J. Beckwith und K. U. Ingold*, in *P. de Mayo* (Hrsg.), Rearrangements in Ground and Excited States, Vol. 42-1, S. 162, Academic Press, New York 1980.
- 13) ^{13a)} *A. S. Gordon, D. C. Tardy und R. Ireton*, J. Phys. Chem. **80**, 1400 (1976). – ^{13b)} Für eine MO-Analyse siehe: *J. Fossey und J.-Y. Nedelec*, Tetrahedron **37**, 2967 (1981). – ^{13c)} Siehe aber auch *L. Kaplan in M. Jones jr. und R. A. Moss* (Hrsg.) Reactive Intermediates, Wiley, New York (1978), Vol. 1, Kapitel 5.
- 14) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- 15) Für einen detaillierten Vergleich verschiedener semi-empirischer und ab initio MO-Verfahren siehe: *Y. Apeloig, M. Karni, B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt und H. Schwarz*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **59**, 21 (1984).
- 16) Auf eine Wiedergabe der gesamten Geometriedetails und Ladungsverteilungen wie auch eine weiterführende Diskussion der MNDO-Resultate wird aus Platzgründen verzichtet. Die Daten sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich. Die Geometrien von Übergangszuständen und stationären Punkten (Minima) wurden vollständig optimiert und unter Anwendung der bekannten Kriterien^{17–20)} rigoros charakterisiert.
- 17) *M. J. D. Powell*, Comput. J. **7**, 303 (1965).
- 18) *J. W. McIver*, Acc. Chem. Res. **7**, 72 (1974).
- 19) *D. Poppinger*, Chem. Phys. Lett. **35**, 550 (1975).
- 20) *J. N. Murrell und K. J. Laidler*, Trans. Faraday Soc. **64**, 371 (1978).
- 21) Erste unveröffentlichte Untersuchungen von uns weisen klar darauf hin, daß nicht nur der Zerfall von ionisierten Carbonsäuren, sondern auch von Methylestern und primären Amiden dem exakt gleichen Schema folgt: Die zentrale Zwischenstufe für den C – C-Bindungsbruch stellt in allen bisher untersuchten Fällen ein *Enol-Radikalkation* dar.
- 22) ^{22a)} *D. C. Nonhebel, J. M. Tedder und J. C. Walton*, Radicals, Cambridge University Press 1979. – ^{22b)} *F. Minisci, M. Cecere, R. Galli und R. Bernardi*, Tetrahedron **25**, 2667 (1969). – ^{22c)} *F. Minisci, R. Mondelli, G. P. Gardini und O. Porta*, Tetrahedron **28**, 2403 (1972).
- 23) *N. Petragnani und M. Yonashiro*, Synthesis **1982**, 521.
- 24) *A. Heusler, P. Ganz und T. Gümman*, J. Labelled Compd. **11**, 37 (1975).
- 25) *L. Brandsma*, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 159, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1971.

[19/84]