

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON ACETYLENVERBINDUNGEN – VII^a

EIN VERGLEICH DER MASSENSPEKTREN VON OFFENKETTIGEN UND AROMATISCHEN C₉H₁₂O-ALKOHOLEN

C. KÖPPEL, H. SCHWARZ* und F. BOHLMANN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, 1 Berlin 12, Strasse des 17.
Juni 135, Germany

(Received in Germany 27 December 1972; Received in the UK for publication 17 January 1973)

Zusammenfassung – Der wesentliche Unterschied im elektronenstossinduzierten Verhalten primärer oder sekundärer Acetylenalkohole und der entsprechenden isomeren aromatischen Verbindungen besteht darin, dass bei den offenkettigen Systemen vor der Fragmentierung sehr leicht Isomerisierung zu Ketonen stattfindet, während bei den Aromaten dieses Verhalten wesentlich schwächer ausgeprägt ist, da hier die Wasserstoffübertragung mit einem Verlust der Aromatizität verbunden ist.

Abstract – The principal difference in the electron impact induced behaviour of primary and secondary acetylenic alcohols and the corresponding isomeric aromatic compounds consist in a very easy isomerisation of the open chain compounds to ketones before fragmentation is involved, while with aromatics this behaviour is much less pronounced as here the hydrogen transfer is combined with a loss of the aromaticity.

Die Massenspektren isomerer aromatischer bzw. offenkettiger Verbindungen sind oft durch strukturidentische Ionen und ähnliche Fragmentierungswege charakterisiert.^{1–6} Ein Beispiel für ein fast deckungsgleiches Massenspektrum und eine identische Struktur des Schlüssel-Ions (C₇H₇)⁺ liefern die isomeren C₇H₇Cl-Verbindungen Benzylchlorid und *trans,trans*-Heptin-(6)-dienyl-(2,4)-chlorid-(1).⁷ Bei den entsprechenden C₇H₈O-Alkoholen trifft dies jedoch nur noch bedingt zu.^{4,7,8} Hier und bei vielen anderen Systemen findet man trotz der nachweisbaren Gemeinsamkeiten nicht selten typische Reaktionswege oder Ionen-Strukturen, die entweder durch das aromatische oder das lineare π -System bedingt sind.

So besitzen ungesättigte primäre oder sekundäre Alkohole die grosse Tendenz, vor der Fragmentierung unter Übertragung des Wasserstoffes der OH-Funktion und des Carbinol-Kohlenstoffes auf das π -System zum entsprechenden Keton zu isomerisieren, mit der Konsequenz, dass die Massenspektren der beiden Verbindungsklassen weitgehend durch gemeinsame Ionen interpretiert werden können.^{3,9–11} Diese Reaktion wird bei den entsprechenden Aromaten nur selten beobachtet. Im Rahmen unserer massenspektrometrischen Untersuchung von C₉H₁₁X-Verbind-

ungen^{12,13} (X = OH, Halogen) haben wir mehrere aromatische und isomere offenkettige Verbindungen des konjugierten Chromophortyps In-Dien einschliesslich markierter Derivate (Schema 1) untersucht mit dem Ziel, eine Kenntnis der Faktoren zu erhalten, die für die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten bedeutender Zerfallswege verantwortlich sein könnten.

Das Fragmentierungsverhalten aromatischer Alkohole, die ihre OH-Funktion in der Alkylseitenkette enthalten, ist durch die Arbeiten mehrerer Forschungsgruppen aufgeklärt worden.^{14–19} Durch die Untersuchung einer grossen Zahl ²H-markierter Verbindungen konnte gezeigt werden, dass neben der zu "Benzyl"-bzw. "Tropylum"-Ionen führenden α -Spaltung häufig McLafferty-analoge Umlagerungen beobachtet werden können, und der Alkylrest bevorzugt als Neutralteil eliminiert wird.

Ein Vergleich der Massenspektren der Acetylenverbindung 1 und des isomeren (1)-Phenylpropanol-(1) (1a) zeigt klar (Tabelle 1), dass neben den durch gemeinsame Fragmentierungswege gebildeten Ionen bei der offenkettigen Verbindung die Bildung des Ions C₃H₅O⁺ aussergewöhnlich stark begünstigt ist. Dieses Ion, dessen Intensität bei 1a nur von untergeordneter Bedeutung ist, wird gebildet, indem selektiv die Wasserstoffe der OH-Funktion und des (3)-C-Atoms auf den Chromophor übertragen werden, der anschliessend unter α -Spaltung zu (C₃H₅O)⁺ und (C₆H₆)⁺ fragmentiert (Schema 2).

^aVI. Mitteilung: H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrum*. Im Druck.

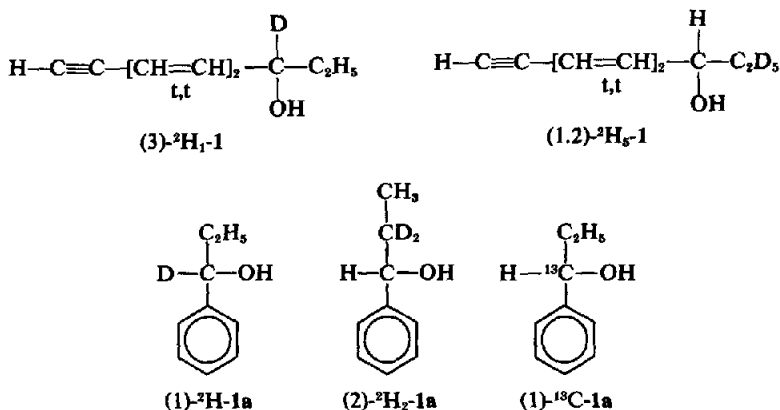
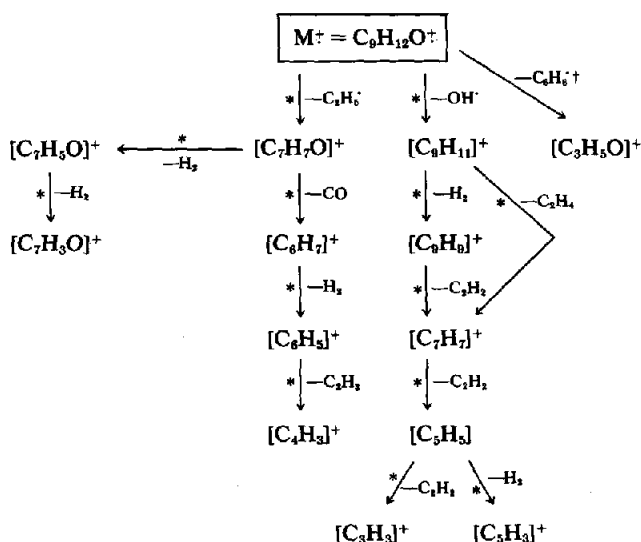


Tabelle 1. Relative Ionenintensitäten der niederaufgelösten Massenspektren der Verbindungen 1 und 1a, einschliesslich der markierten Derivate

<i>m/e</i>	1	(3)- ² H-1	(1.2)- ² H ₅ -1	1a	(1)- ² H-1a	(2)- ² H ₂ -1a	(1)- ¹³ C-1a
141	—	—	100	—	—	—	—
138	—	—	—	—	—	100	—
137	—	100	—	—	100	3	100
136	100	2	—	100	4	2	3
124	—	—	12	—	—	—	—
123	—	—	16	—	—	—	—
122	—	—	10	—	—	—	—
121	—	—	14	—	—	—	—
120	—	12	6	—	4	3	5
119	10	16	4	5	6	6	4
118	8	12	3	9	9	8	8
117	18	4	—	12	3	4	6
116	1	7	—	—	6	7	3
115	12	8	5	9	4	2	2
108	—	240	—	—	650	—	—
107	250	—	260	645	15	690	650
106	—	9	—	6	6	12	5
105	19	12	19	64	54	45	55
104	—	4	—	—	6	3	5
103	13	3	10	9	3	10	10
95	—	—	17	—	—	—	—
94	—	12	14	—	—	—	—
93	10	8	15	—	—	6	—
92	—	22	7	—	15	12	17
91	44	17	6	24	12	9	10
80	5	220	21	—	340	5	—
79	225	55	210	330	10	320	340
78	64	330	63	34	100	40	50
77	470	140	480	194	93	160	198
66	10	18	9	—	6	5	7
65	64	45	60	9	7	5	8
64	—	10	8	6	4	3	2
63	37	28	20	12	6	9	14
62	—	—	700	—	—	—	—
59	—	—	—	—	—	17	—
58	—	—	—	—	—	—	—
57	750	740	—	19	18	—	20
54	—	45	30	3	9	10	7
53	67	44	43	16	12	20	14
52	42	37	38	13	15	6	18
51	135	118	109	69	48	42	60



(Fragmentierungsschema von Nonin-(8)-dien-(4.6)-ol-(3) 1 und (1)-Phenylpropanol-(1) 2a).

deutung der Äthylabspaltung durch Schema 3 dargestellt werden.

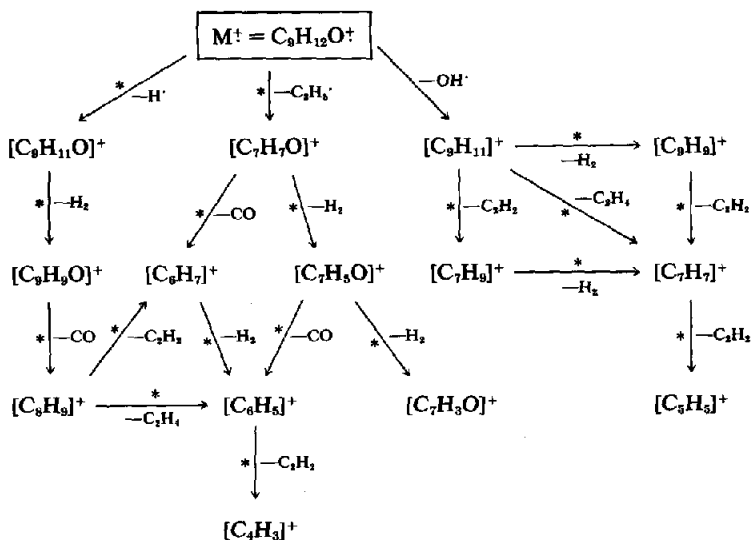
Die Massenspektren der primären $C_9H_{12}O$ -Alkohole 2 und 2a unterscheiden sich nicht nur untereinander erheblich, sondern sind auch wesentlich komplexer als die Spektren der isomeren

Verbindungen 1 und 2a, wie es aus den Daten der Tabelle 2 und der in Schema 3 (für 2) bzw. 4 (für 2a) skizzierten Fragmentierungswege hervorgeht.

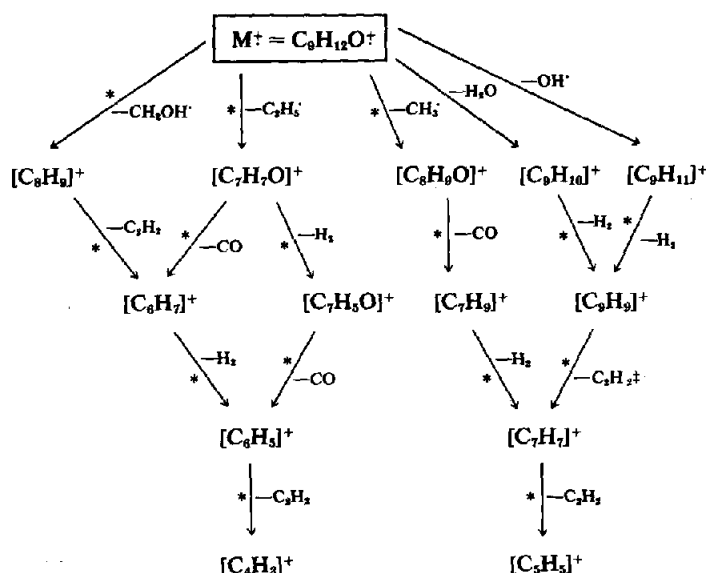
Während bei den sekundären Alkoholen 1 bzw. 1a die Abspaltung von C_2H_5 bzw. bei dem Acetylderivat die Isomerisierung zum Keton und die daran anschliessende α -Spaltung zum Ion $(C_3H_5O)^+$ offensichtlich die energetisch günstigsten Prozesse darstellen und deshalb die restlichen Zerfallswege von untergeordneter Bedeutung sind, fehlt ein

*Ein * bedeutet, dass der entsprechende Übergang nachgewiesen wurde.

†Gilt nur für 1.



(Fragmentierungsschema von Nonin-(6)-dien-(2.4)-ol-(1), 2).



SCHEMA 4.

(Fragmentierungsschema von 4-Äthyl-benzylalkohol 2a).

solcher eindeutig bevorzugter Prozess bei den isomeren Alkoholen 2 und 2a. Dies bewirkt, dass mehrere Reaktionswege mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten vorliegen und deshalb ein komplexes Fragmentierungsbild erzeugen. Typisch für die Acetylenverbindung 2 sind hier einerseits der sukzessive Verlust von drei Wasserstoffen aus dem Molekül-Ion und die daran anschließende Abspaltung von CO und andererseits die Bildung des Ions $(M-C_2H_5)^+$. Der letzte Prozess findet ohne ein der Reaktion vorangehendes H-Scrambling statt, wie aus dem Spektrum der $(1)^2H$ -markierten Verbindung von 2 hervorgeht (quantitative Verschiebung m/e 107 \rightarrow m/e 108). Dies gilt auch für den aromatischen Alkohol 2a; denn das entsprechende Fragment-Ion wird bei den in der Äthylgruppe deuterierten Verbindungen $(\alpha-C)^2H$ -2a und $(\beta-C)^2H_3$ -2a ohne Verschiebung gebildet.

‡Nur von untergeordneter Bedeutung.

Die beiden deuterierten Verbindungen von 2a demonstrieren ausserdem, dass die C—C-Spaltung der Äthylgruppe unter Verlust eines Methylradikals ebenfalls ohne H-Austausch stattfindet. Dass die Bildung des Ions $(C_7H_7)^+$ bei 2a weitgehend aus dem $(M-CH_3)^+$ -Fragment erfolgt und der in Schema 4 formulierte Weg über das Ion $(C_9H_9)^+$ nur von minimaler Bedeutung ist, zeigt klar die Untersuchung der am Carbinol-C mit ^{13}C -markierten Verbindung, denn bei ihr wird kein Ion m/e 92 registriert, was aber bei einer nennenswerten Beteiligung von $(C_9H_9)^+$ als Zwischenstufe der Fall sein sollte.

Die Spektren der Verbindung 3 und ihrer trideuterierten Derivate $(1)^2H_3$ -3 bzw. $(9)^2H_3$ -3 (Tabelle 3) beweisen eindrucksvoll das unterschiedliche Verhalten der endständigen Methylgruppen bezüglich der Bildung des Ions $(M-CH_3)^+$ und des im Anschluss an Wasserstoffübertragung und α -Spaltung erzeugten Haupt-Ions $(CX_3CO)^+$

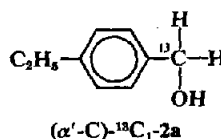
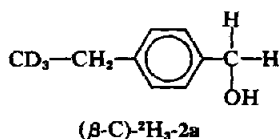
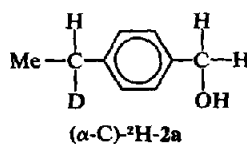
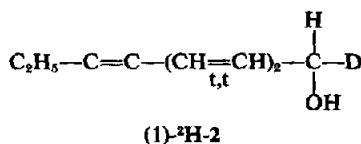


Tabelle 2. Relative Ionenintensitäten der niederaufgelösten Massenspektren der Verbindungen 2 und 2a und der markierten Derivate

<i>m/e</i>	2	(1)- ² H- 2	2a	α- ² H ₁ - 2a	β- ² H ₃ - 2a	α'- ¹³ C ₁ - 2a
139	—	—	—	—	100	—
138	—	—	—	—	13	—
137	—	100	—	100	7	100
136	100	30	100	16	4	13
135	36	15	14	6	6	6
134	14	6	5	9	2	8
133	140	150	9	3	—	2
122	—	7	—	22	—	23
121	6	—	25	1	26	2
120	—	15	2	5	10	9
119	25	30	10	5	8	11
118	14	20	8	9	4	9
117	40	35	9	5	3	4
116	8	10	1	4	2	5
115	22	18	5	2	2	1
109	—	—	1	—	3	—
108	—	48	3	7	5	174
107	52	5	187	181	174	13
106	8	16	3	8	8	34
105	60	54	49	49	24	13
104	—	3	9	13	8	12
103	38	15	18	7	6	20
94	—	24	—	14	5	1
93	45	29	16	2	15	14
92	—	54	2	40	6	2
91	185	130	53	10	39	52
80	5	112	1	18	17	2
79	175	110	131	113	120	124
78	170	109	14	30	30	12
77	165	103	71	45	40	61
76	—	—	4	3	4	3
66	—	21	3	11	8	4
65	63	51	18	10	11	13
64	—	10	3	6	4	5
63	33	37	13	10	9	10
54	2	20	6	5	3	3
53	43	39	8	8	5	7
52	31	35	11	9	6	6
51	88	70	18	21	18	22

(X = H, D). Willhalm und Thomas¹⁰ haben gezeigt, dass beim Penten-(3)-ol-(2) 4 an der Methylradikal-Abspaltung aus dem Molekül-Ion die Me-Gruppe der Doppelbindung zu 60% und die der Carbinol-

gruppe zu 40% beteiligt sind. Bohlmann *et al.*³ haben bei ihren Untersuchungen natürlicher Acetylenalkohole für die Me-Eliminierung aus dem Molekül-Ion des Undecadien-(3.9)-diin-

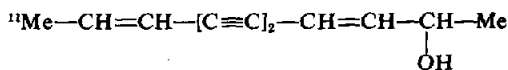
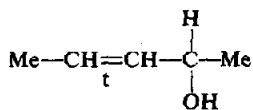
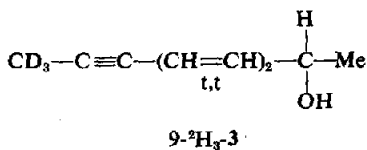
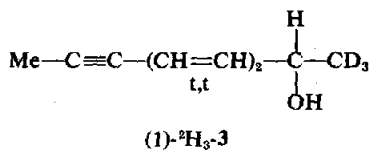


Tabelle 3. Relative Ionenintensitäten der Verbindungen 3 und 3a einschliesslich markierter Derivate (Niederauflösung)

<i>m/e</i>	(1)- ² H ₃ -		(9)- ² H ₃ -					
	3	3	3	3a	3a ₁	3a ₂	3a ₃	3a ₄
139	—	100	100	—	100	—	—	—
138	—	31	34	—	6	—	—	—
137	—	6	7	—	7	100	100	100
136	100	—	—	100	—	4	7	6
135	30	—	—	5	—	5	4	3
124	—	12	120	—	2	—	—	—
123	—	1	6	—	3	—	—	—
122	—	2	8	—	3	245	248	250
121	140	116	13	235	230	6	10	2
120	—	10	7	2	10	10	30	15
119	29	15	20	38	29	30	27	23
96	—	5	135	—	—	—	—	—
95	—	2	2	—	—	—	—	—
94	—	1	70	—	2	170	160	—
93	130	120	120	163	170	18	26	181
92	—	3	60	26	28	65	74	30
91	250	265	15	118	110	60	38	120
80	26	12	45	—	2	4	3	4
79	57	60	84	5	6	8	8	7
78	40	51	110	10	12	59	23	15
77	246	235	130	75	70	23	58	78
67	—	—	18	7	4	2	2	4
66	—	7	44	2	3	10	14	3
65	73	78	31	49	45	31	32	50
64	—	5	12	4	6	6	5	6
63	38	40	31	20	18	16	13	25
53	55	65	22	7	3	3	4	7
52	20	14	60	6	6	10	6	8
51	64	60	40	24	8	11	10	28
50	18	16	12	10	17	19	18	5
46	—	470	4	—	120	—	—	—
45	8	12	10	—	13	2	4	3
44	6	10	15	10	4	6	3	120
43	490	15	451	116	2	107	115	3

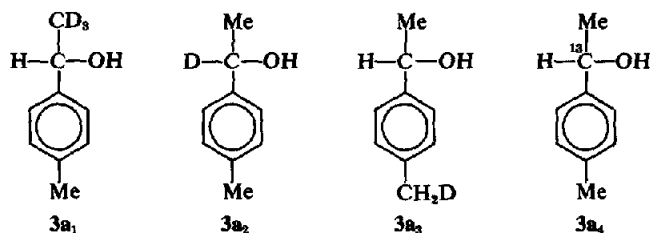
(5.7)-ol-(2) 5 bewiesen, dass hier die (1)-Methylgruppe ungefähr sechsmal leichter als Radikal abgespalten wird als die (11)-Me-Gruppe. Eine Ursache für die deutliche Bevorzugung der Carbinol-Methylgruppe bei dem Polyenin 5 könnte darin liegen, dass hier die Isomerisierung der Alkoholfunktion über Sechsringübergangszustände sehr leicht und schnell abläuft und somit die energetisch günstige α -Spaltung der ionisierten Ketofunktion ermöglicht und eine analoge Reaktion für die (11)-Me-Gruppe weniger wahrscheinlich ist. Im Fall des Penten-(3)-ol-(2) können jedoch, wie Thomas¹⁰ belegen konnte, für beide Methylgruppen ähnliche, energetisch gleichwertige Prozesse formuliert werden. In der von uns untersuchten Verbindung 3 ist der Anteil der (1)-Me-Gruppe noch stärker als im Fall 5, wie aus dem Verhältnis der Ionen *m/e* 121 zu *m/e* 124 hervorgeht: Bei (1)-²H₃-3 beträgt es 9:1 und bei (9)-²H₃-3 1:8.5. Dieser Befund, dass bevorzugt die Alkylgruppe des Carbinol-Kohlenstoffes als

Radikal abgespalten wird, erklärt auch die relativ geringe Intensität des Ions (M-C₂H₅)⁺ bei dem primären Acetylenalkohol 2, bei dem ein solcher Prozess nicht möglich ist und nur die Äthylgruppe der Dreifachbindung als Neutralteil eliminiert werden kann.

An der Bildung des intensiven Ions (CX₃CO)⁺ (X = H, D) sind wie bei 1 nur die (C)-Atome 1 und 2 beteiligt, denn bei der in der (9)-Position trideuterierten Verbindung 3 findet keine Verschiebung des Ions *m/e* 43 statt, während dies bei (1)-²H₃-3 fast quantitativ zu beobachten ist.

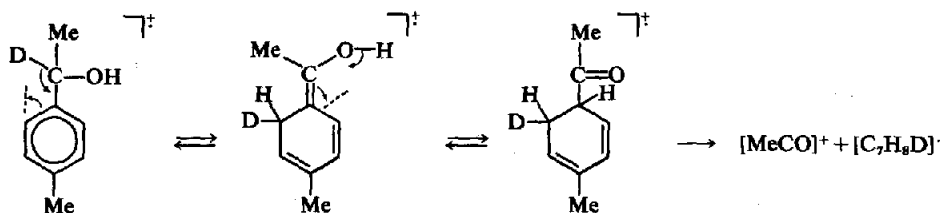
Bei dem aromatischen Alkohol 3a wird das (M-CH₃)⁺-Ion, das den intensivsten Peak im Spektrum bildet, bevorzugt durch Verlust der Carbinol-Methyl-Funktion erzeugt, wie die Untersuchung folgender markierter Derivate beweist (Tabelle 3).

Bei 3a₁ wird im Gegensatz zu 3a₂ und 3a₃ keine Verschiebung des Ions *m/e* 121 festgestellt. Für die Entstehung des Ions (CX₃CO)⁺ (X = H, D)



gelten hier analoge Überlegungen wie für die offenkettige Verbindung 3, wenn man von den erheblichen Intensitätsunterschieden absieht: Nach selektiver Übertragung von zwei Wasserstoffen auf den Ring wird durch α -Spaltung das Fragment-Ion erzeugt, was für $3a_2$ in Schema 5 verdeutlicht werden soll.

dass die wesentliche Differenz im unterschiedlichen Isomerisierungsverhalten vor der Fragmentierung liegt. Polyenalkohole isomerisieren extrem leicht, was für die Aromaten nur bedingt zutrifft. Beiden Verbindungsklassen ist gemeinsam, dass die Abspaltung von Alkylradikalen bevorzugt erfolgt, indem die Alkylgruppe des Carbinol-



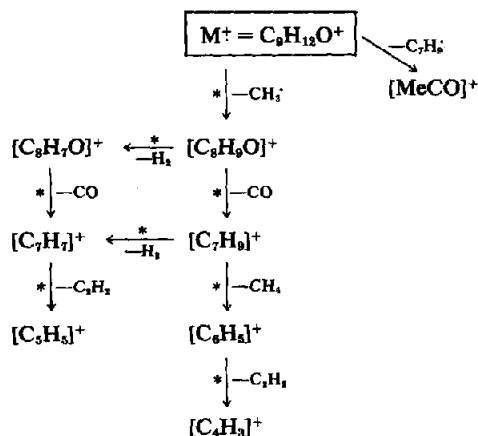
SCHEMA 5.

Den Verbindungen 3 und $3a$, deren Fragmentierungswege in Schema 6 zusammengestellt sind, ist ausserdem die ungewöhnliche Methan-Abspaltung aus dem $(\text{C}_7\text{H}_9)^+$ -Ion gemeinsam, die für aromatischen Alkohole durch Markierungsversuche aufgeklärt werden konnte,²⁰ deren Analyse für die Acetylenverbindung noch aussteht.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Untersuchung der Massenspektren isomerer offenkettiger und aromatischer Alkohole belegt,

Kohlenstoffs gelöst wird. Die Tatsache, dass isomere Acetylenalkohole je nach Stellung der Alkylgruppe einfache oder komplexe Fragmentierungsbilder besitzen, hängt zweifellos damit zusammen, dass z. B. bei 1 viele Nebenreaktionen gegenüber der ausserordentlich schnell verlaufenden Isomerisierungsreaktion und der anschliessenden Fragmentierung (die auch noch bei 18 eV als dominierender Prozess nachweisbar ist²²) unterdrückt werden, dass aber bei 2 infolge des Fehlens eines solchen Prozesses viele Konkurrenzreak-



SCHEMA 6.

(Fragmentierungsschema für Nonin-(7)-dien-(3.5)-ol-(2) 3 und p-Methyl-(1)-Phenylpropanol-(1) $3a$).

tionen ein kompliziertes Fragmentierungsschema erzeugen, das aber durch den Nachweis metastabiler Ionen aufgeklärt werden konnte. Die Beobachtung, dass häufig unter H_2 -Abspaltung hochungesättigte Fragment-Ionen entstehen (z. B. $[C_7H_8O]^+ \rightarrow [C_7H_8O]^+$) lässt vermuten, dass diese Ionen bei den Acetylenalkoholen am besten durch offenkettige Strukturen beschrieben werden können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden aufgenommen mit dem MS 9 der AEI bei folgenden Arbeitsbedingungen: Temperatur der hot box, über die alle untersuchten Verbindungen eingeschleust wurden, 185°C, der Ionenquelle 165°C; Emissionsstrom 100 μA ; Ionisierungsenergie 70 eV; Druck in der Ionenquelle ca 10^{-6} torr. Die Bestimmung der Markierungsanteile erfolgte bei 10–12 eV. Alle in den Tabellen 1–3 angegebenen Massenspektren wurden bezüglich des natürlichen ^{13}C -Anteiles und nur partiell markierter Verbindungen korrigiert. Es wurden nur Verbindungen untersucht, die durch GC gereinigt waren und deren Struktur durch UV, IR und H-NMR gesichert war.¹²

Synthese der Verbindungen: Die Synthese der Verbindungen 1a bis 3a einschliesslich der markierten Derivate wurde bereits publiziert.^{13, 20}

(a) 1: Zu 530 mg *trans,trans*-Heptin-(6)-dien-(2,4)-al (1)²¹ in 8 ml THF wurden 12 mMol Äthylmagnesiumbromid in 12 ml THF zugetropft und bei Raumtemperatur 30 Min gerührt. Dann wurde vorsichtig mit 2n Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Das rohe Reaktionsprodukt wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen ($T = 85^\circ C$, $p = 0.3$ torr). Ausbeute 380 mg.

(b) (1,2)- 2H_2 -1: Diese Verbindung wurde analog zu 1 unter Verwendung von C_2D_5Br hergestellt.

(c) (3)- 2H_1 -1: 200 mg der durch präparative Gaschromatographie gereinigten Verbindung 1 wurden in 10 ml EtOH gelöst und bei Raumtemperatur mit 3 g aktiviertem Mangandioxid zum Keton umgesetzt. Das durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , 5% H_2O) gereinigte Produkt wurde in 10 ml EtOH mit $NaBD_4$ reduziert, Ausbeute 120 mg.

(d) 2: In 80 ml fl. Ammoniak wurden 70 mg Lithium unter Zugabe von 2 mg Fe (3)-nitrat gelöst. Dann wurden 500 mg *trans,trans*-Heptin-(6)-dien-(2,4)-ol-(1) in 15 ml THF zugetropft. Nach 30 Min wurden 700 mg Äthylbromid zugegeben, 2 Stunden gerührt und nach den üblichen Methoden aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde durch DC gereinigt. Ausbeute 200 mg.

(e) (1)- 2H_1 -2: Diese Verbindung wurde analog (c) durch Braunsteinoxidation und anschliessende Reduktion des Aldehyds mit $NaBD_4$ hergestellt.

(f) 3: Zu 500 mg Heptindienal in 10 ml THF wurden 20 mMol Methylmagnesiumbromid in 10 ml THF gege-

ben und 30 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung erhielt man 510 mg Octin-(7)-dien-(3,5)-ol-(2). Die Weiterreaktion zu 3 erfolgt nach Schema (d) und liefert in 40%iger Gesamtausbeute die gewünschte Verbindung 3.

(g) Die Synthese der trideuterierten Verbindungen von 3 erfolgt nach Schema f), indem an den erforderlichen Stellen der Synthese mit CD_3J gearbeitet wurde, bzw. CD_3MgJ .

Danksagung—Der Stiftung Volkswagenwerk und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit. Frau Dr. U. Faass, TU Berlin, sei besonders für die grosse Hilfe bei der gaschromatographischen Isolierung der Verbindungen gedankt.

LITERATUR

- ¹J. Momigny, L. Barkier und L. D'Or, *Bull. Classe Sci. Roy. Belg.* **48**, 1002 (1962)
- ²R. T. Aplin und S. Safe, *Chem. Comm.* **140** (1967)
- ³F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, *Chem. Ber.* **101**, 1553 (1968)
- ⁴R. T. Aplin und S. Safe, *Can. J. Chem.* **47**, 1599 (1969)
- ⁵H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* Im Druck, IV. bis VI. Mitteilung
- ⁶J. L. Occolowitz und G. L. White, *Austral. J. Chem.* **21**, 997 (1968)
- ⁷H. Schwarz und F. Bohlmann, *Tetrahedron Letters* **1899** (1972)
- ⁸H. Schwarz, Dissertation D 83, TU Berlin (1972)
- ⁹M. Kraft und G. Spiteller, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 617 (1968)
- ¹⁰B. Willhalm und A. F. Thomas, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 627 (1968)
- ¹¹H. Bethke, Dissertation D 83, TU Berlin (1970)
- ¹²C. Köppel, Diplomarbeit, TU Berlin (1972)
- ¹³C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* Im Druck als: Mechanismus der Äthylen-Eliminierung aus $(C_8H_{11})^+$
- ¹⁴N. M. M. Nibbering und Th. J. de Boer, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 365 (1968)
- ¹⁵N. M. M. Nibbering und Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **24**, 1415 (1968)
- ¹⁶T. Aczel und H. E. Lumpkin, *Anal. Chem.* **32**, 1819 (1960)
- ¹⁷H. E. Audier, H. Felkin, M. Fetizon und W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3236** (1965)
- ¹⁸J. A. Gilpin, *J. Chem. Phys.* **28**, 521 (1958)
- ¹⁹S. D. Sample, D. A. Lightner, O. Burchardt und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **32**, 997 (1967)
- ²⁰C. Köppel, H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* Im Druck als: CH_2 -Abspaltung aus $[C_7H_8]^+$
- ²¹F. Bohlmann, U. Hinz, A. Seyberlich und J. Reppinger, *Chem. Ber.* **97**, 809 (1964)