

Elf stabile $C_5H_9^+$ -Kationen in der Gasphase.

Zur dissoziativen Ionisierung von 31 isomeren C_5H_9Br -Verbindungen

Eleven Stable $C_5H_9^+$ Cations in the Gas Phase.

On the Dissociative Ionization of 31 Isomeric C_5H_9Br Compounds

Wilfried Franke, Helmut Schwarz* und Chrysostomos Wesdemiotis

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

Z. Naturforsch. **36b**, 1315–1323 (1981); eingegangen am 2. Juni 1981

Isolated Carbocations, Ion Structures, Gas Phase Ion Chemistry, Mass Spectrometry,
Collisional Activation

Collisional activation mass spectrometry (CA) reveals the existence of 11 stable $C_5H_9^+$ cations in the gas phase, *e. g.* the substituted allyl cations **a**, **b**, **c**, **d**, and **e**, the substituted vinyl cations **f**, **g**, **h**, and **i**, the methyl cyclobutyl cation **j** and the cyclopentyl cation **k**, respectively. The ethyl substituted allyl cation **a** is formed *via* dissociative ionization of the isomeric precursors **1**, **3**, **4**, **5**, **18**, **19**, **20**, **22**, and **28** by means of various mechanistic processes, whereas the 1,3-dimethylallyl cation **b** is generated from both **2** (by allylic cleavage) and in part from the stereoisomeric cyclopropan derivatives **25**, **26** and **27**. 67^+ gives a mixture of the vinyl cations **f** and **g**. From **13** and **14** the main product generated is the 1,2-dimethylallyl cation **d**, which is formed directly from **11** and also by quite complicated processes from **13**, **14** and to a certain extent from **25**, **26** and **27**. The dissociative ionization of **9**, **15**, **16**, **21**, **24** and (in part) **23** give rise to the formation of the substituted vinyl cation **h**. Decomposition of 237^+ results not only in formation of **h** but generates also the 1,1-dimethylallyl cation **e**. From 297^+ and 307^+ both the methylcyclobutyl cation **j** and cyclopentyl cation **k** are produced, whereas the isomeric precursor **28** gives mainly the substituted allyl cation **a** and a second, as yet, unidentified $C_5H_9^+$ cation.

In general, it can be stated that the gas phase chemistry of cation radicals of substituted cyclopropanes is characterised by multistep-reactions, commencing with spontaneous ring opening. The so formed intermediates undergo various rearrangements (including hydrogen and alkyl shifts) prior to expulsion of $Br^{\cdot}$. Direct elimination of $Br^{\cdot}$ from intact cyclopropan-like structures, followed by ring opening of the intermediate cyclopropyl cation, cannot compete with the above-mentioned multistep-sequences.

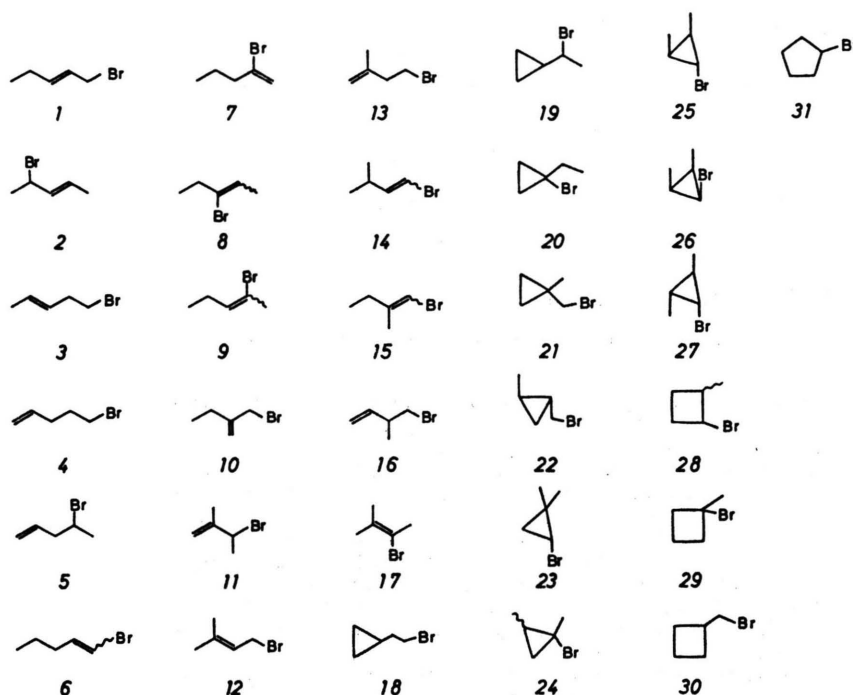
Die inhärenten Eigenschaften von „nackten“ Ionen lassen sich zweckmäßig unter weltallähnlichen Bedingungen in der Gasphase studieren. Obwohl strukturelle Details, wie z. B. Bindungslängen, -winkel oder auch Ladungsverteilungen, bisher experimentell nicht erfaßbar sind, gestatten die in den letzten Jahren entwickelten Methoden doch recht detaillierte Einblicke in strukturelle und dynamische Aspekte von Kationen wie auch Anionen [1]. Für Ionen, deren innere Energie für einen unimolekularen Zerfall nicht ausreicht, hat sich in den letzten Jahren u. a. die Stoßaktivierungsmassenspektrometrie (CA) als brauchbare Sonde bewährt [2].

In Fortsetzung unserer Untersuchungen zur dissoziativen Ionisierung isomerer C_4H_7Br -Verbindungen [3] berichten wir hier über die Ergebnisse von

Studien am homologen C_5H_9Br -System, wobei die uns interessierenden, nicht-zerfallenden $C_5H_9^+$ -Ionen durch Elektronenstoßionisation (70 eV) von 31 isomeren C_5H_9Br -Verbindungen in der Gasphase erzeugt und durch CA-Spektroskopie charakterisiert wurden [4].

Obwohl die gesamten CA-Daten (Tab. I) auf den ersten Blick recht ähnlich erscheinen, zeigt ein sorgfältiger Vergleich der einzelnen Signalgruppen, daß die reproduzierbar auftretenden Unterschiede in den relativen Intensitäten nicht meßtechnischer Natur sind, sondern durch verschiedene Ionenstrukturen bedingt sein müssen [5]. Unter den vernünftigen Annahmen, daß 1) der Bruch allylischer (C-Br)-Bindungen stabile Allylkationen liefert [6], 2) sekundäre Vinylkationen stabile Spezies darstellen [7] und 3) primäre, nicht-stabilisierte Kationen kein Minimum auf der Energiehyperfläche besitzen [8], lassen sich in Kombination mit den Daten der beim unimolekularen Zerfall $C_5H_9Br^+ \rightarrow$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schwarz.
0340/5087/81/1000-1315/\$ 01.00/0

Tab. I* CA-Spektren der $[M-Br]^+$ -Ionen, $C_5H_9^+$, aus 1 bis 31.

Vorläufer	m/z 66	65	54	53	52	51	50	42	40	39	38	29	28	27	26
1	3,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	6,7 ± 0,7	16 ± 2	2,7 ± 0,2	4,1 ± 0,4	2,6 ± 0,2	7,2 ± 0,2	7,4 ± 0,9	28 ± 3	3,8 ± 0,2	3,1 ± 0,6	2,0 ± 0,4	8,1 ± 1,3	1,6 ± 0,3
2	3,0 ± 0,3	3,9 ± 0,4	4,8 ± 0,6	19 ± 1	4,0 ± 0,4	5,8 ± 0,5	4,0 ± 0,5	3,9 ± 0,4	7,3 ± 0,7	26 ± 4	4,2 ± 0,4	2,1 ± 0,6	2,5 ± 0,5	7,6 ± 1,4	1,9 ± 0,4
3	2,6 ± 0,2	3,7 ± 0,5	6,0 ± 0,6	17 ± 1	2,7 ± 0,3	4,1 ± 0,3	2,7 ± 0,3	6,8 ± 0,4	7,6 ± 0,7	28 ± 2	3,7 ± 0,3	3,0 ± 0,5	2,2 ± 0,2	8,5 ± 0,8	1,7 ± 0,2
4	2,8 ± 0,2	3,6 ± 0,3	5,6 ± 0,2	17 ± 1	3,1 ± 0,2	4,4 ± 0,3	2,9 ± 0,3	6,7 ± 0,3	8,0 ± 0,3	28 ± 3	4,1 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,1 ± 0,2	8,3 ± 1	1,7 ± 0,2
5	3,1 ± 0,5	4,3 ± 0,5	5,9 ± 0,7	18 ± 2	2,7 ± 0,3	4,3 ± 0,4	2,5 ± 0,2	7,4 ± 0,3	8,1 ± 0,6	25 ± 4	3,9 ± 0,3	3,0 ± 0,3	2,3 ± 0,3	8,2 ± 0,9	1,5 ± 0,2
6	2,5 ± 0,2	3,6 ± 0,3	4,8 ± 0,3	17 ± 1	2,6 ± 0,2	4,2 ± 0,3	2,7 ± 0,2	5,9 ± 0,3	7,5 ± 0,4	30 ± 2	4,0 ± 0,3	3,2 ± 0,3	2,3 ± 0,2	9,2 ± 1	1,8 ± 0,2
7	2,9 ± 0,3	4,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	17 ± 0,4	2,9 ± 0,2	4,8 ± 0,5	3,1 ± 0,3	4,0 ± 0,4	8,5 ± 0,9	31 ± 1	3,8 ± 0,5	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	8,2 ± 0,8	1,8 ± 0,3
8	2,7 ± 0,2	4,1 ± 0,3	4,3 ± 0,3	17 ± 0,5	2,6 ± 0,2	4,2 ± 0,2	3,0 ± 0,2	5,2 ± 0,2	7,6 ± 0,2	30 ± 1	3,5 ± 0,3	2,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2	8,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1
9	2,7 ± 0,3	4,1 ± 0,5	3,7 ± 0,4	19 ± 1	3,0 ± 0,2	4,7 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,6 ± 0,2	7,6 ± 0,6	30 ± 2	3,8 ± 0,3	2,4 ± 0,4	2,1 ± 0,3	8,6 ± 0,6	1,7 ± 0,3
10	2,6 ± 0,4	3,4 ± 0,5	4,1 ± 0,1	17 ± 1	3,1 ± 0,2	4,7 ± 0,4	2,9 ± 0,2	4,3 ± 0,2	10 ± 1	28 ± 2	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,8	2,0 ± 0,2	8,4 ± 0,9	1,4 ± 0,1
11	2,5 ± 0,2	3,5 ± 0,4	4,1 ± 0,3	21 ± 1	3,4 ± 0,2	5,3 ± 0,4	3,4 ± 0,2	3,8 ± 0,2	8,1 ± 0,6	26 ± 3	3,2 ± 0,2	2,7 ± 0,4	2,2 ± 0,2	9,0 ± 0,7	1,4 ± 0,1
12	2,6 ± 0,3	3,0 ± 0,5	4,0 ± 0,7	21 ± 2	4,7 ± 0,5	6,7 ± 0,4	4,7 ± 0,2	4,3 ± 0,5	7,5 ± 0,7	25 ± 2	3,5 ± 0,5	1,6 ± 0,3	1,6 ± 0,2	8,2 ± 0,8	1,6 ± 0,4

Tab. I (Fortsetzung)

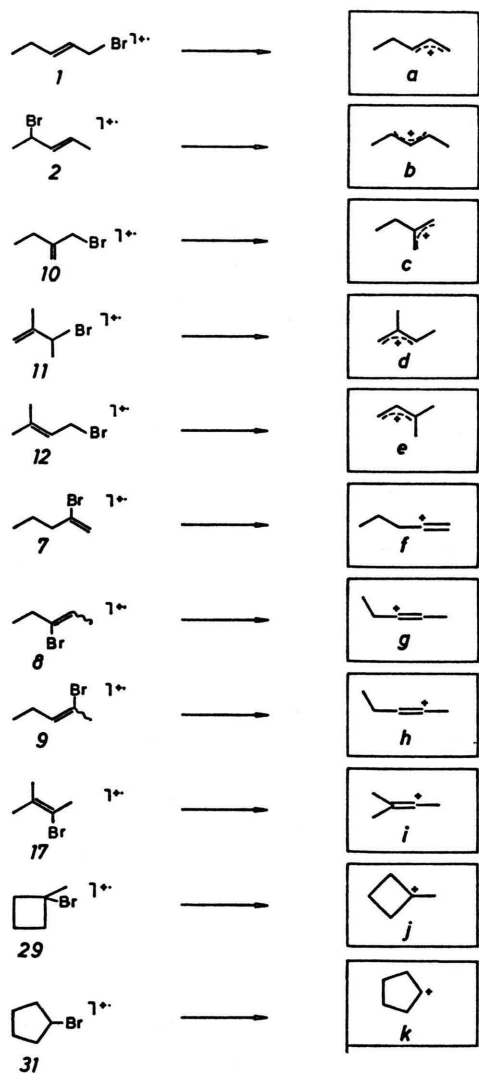
Vorläufer	m/Z														
	66	65	54	53	52	51	50	42	40	39	38	29	28	27	26
13	2,6 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,6 ± 0,3	20 ± 1	3,2 ± 0,2	5,2 ± 0,4	3,4 ± 0,3	4,1 ± 0,3	8,8 ± 0,7	27 ± 3	3,5 ± 0,4	2,5 ± 0,3	2,3 ± 0,4	8,8 ± 0,9	1,6 ± 0,3
14	2,4 ± 0,2	3,7 ± 0,3	4,0 ± 0,2	21 ± 1	3,5 ± 0,2	5,7 ± 0,1	3,6 ± 0,3	4,3 ± 0,2	7,8 ± 0,6	25 ± 1	3,1 ± 0,2	2,4 ± 0,4	2,1 ± 0,3	9,8 ± 0,6	1,6 ± 0,2
15	2,5 ± 0,2	3,9 ± 0,4	3,6 ± 0,2	21 ± 0,9	3,4 ± 0,2	5,7 ± 0,5	3,6 ± 0,4	4,0 ± 0,4	8,1 ± 0,4	26 ± 4	3,4 ± 0,3	2,6 ± 0,4	2,3 ± 0,3	9,1 ± 0,8	1,7 ± 0,2
16	2,7 ± 0,2	4,1 ± 0,4	3,9 ± 0,4	22 ± 3	3,5 ± 0,4	5,6 ± 0,7	3,4 ± 0,5	4,3 ± 0,4	8,5 ± 0,8	26 ± 3	3,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	8,4 ± 1	1,4 ± 0,2
17	2,4 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,5 ± 0,1	21 ± 1	3,3 ± 0,2	5,9 ± 0,3	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2	7,9 ± 0,4	27 ± 1	3,3 ± 0,2	2,1 ± 0,3	2,0 ± 0,4	8,7 ± 0,8	1,6 ± 0,2
18	2,7 ± 0,2	3,4 ± 0,3	4,8 ± 0,1	18 ± 1	3,3 ± 0,1	4,8 ± 0,2	3,2 ± 0,2	6,0 ± 0,1	7,9 ± 0,2	26 ± 1	4,0 ± 0,2	2,9 ± 0,3	2,4 ± 0,2	9,5 ± 0,4	1,8 ± 0,2
19	2,9 ± 0,2	4,0 ± 0,4	6,0 ± 0,3	17 ± 1	2,6 ± 0,3	3,9 ± 0,4	2,5 ± 0,2	7,0 ± 0,5	8,2 ± 0,3	28 ± 4	3,6 ± 0,3	3,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2	8,6 ± 0,5	1,5 ± 0,1
20	2,8 ± 0,3	4,3 ± 0,3	5,6 ± 0,4	18 ± 1	2,8 ± 0,2	4,3 ± 0,4	2,8 ± 0,2	6,7 ± 0,4	8,0 ± 0,6	26 ± 4	3,6 ± 0,2	3,3 ± 0,5	2,2 ± 0,3	8,8 ± 0,7	1,5 ± 0,2
21	2,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2	3,3 ± 0,2	18 ± 1	3,0 ± 0,2	4,8 ± 0,4	3,0 ± 0,2	4,1 ± 0,2	9,2 ± 0,3	29 ± 2	3,4 ± 0,4	2,4 ± 0,2	2,5 ± 0,1	9,2 ± 0,5	1,6 ± 0,1
22	2,9 ± 0,3	4,1 ± 0,4	5,6 ± 0,3	17 ± 1	2,6 ± 0,2	4,1 ± 0,2	2,5 ± 0,2	7,1 ± 0,5	8,0 ± 0,7	26 ± 3	3,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	2,4 ± 0,2	9,4 ± 0,5	1,7 ± 0,1
23	2,9 ± 0,2	4,4 ± 0,2	4,1 ± 0,3	21 ± 1	3,4 ± 0,3	5,6 ± 0,3	3,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2	8,8 ± 0,4	27 ± 3	3,2 ± 0,1	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,3	7,8 ± 0,9	1,3 ± 0,2
24	2,9 ± 0,3	4,2 ± 0,4	3,9 ± 0,4	18 ± 1	3,0 ± 0,3	4,6 ± 0,3	3,1 ± 0,3	3,8 ± 0,4	7,7 ± 0,5	31 ± 1	3,4 ± 0,5	2,5 ± 0,3	2,4 ± 0,2	8,2 ± 1	1,7 ± 0,1
25	3,4 ± 0,2	4,8 ± 0,1	4,5 ± 0,3	18 ± 0,6	2,9 ± 0,2	4,5 ± 0,2	3,0 ± 0,4	3,9 ± 0,8	7,8 ± 0,7	31 ± 0,6	3,2 ± 0,3	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,5	7,1 ± 0,2	1,7 ± 0,4
26	3,0 ± 0,2	4,6 ± 0,3	4,0 ± 0,3	20 ± 1	3,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	4,1 ± 0,2	8,0 ± 0,5	25 ± 3	3,7 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,6 ± 0,3	9,2 ± 0,6	1,9 ± 0,1
27	3,0 ± 0,3	4,7 ± 0,4	4,7 ± 0,5	21 ± 2	3,2 ± 0,2	5,2 ± 0,3	3,3 ± 0,2	4,1 ± 0,1	7,4 ± 0,6	25 ± 0	3,7 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,5 ± 0,3	8,1 ± 1,4	1,7 ± 0,4
28	3,0 ± 0,2	4,3 ± 0,3	5,7 ± 0,3	17 ± 1	2,8 ± 0,2	4,4 ± 0,3	2,7 ± 0,3	6,7 ± 0,4	8,1 ± 0,5	24 ± 3	4,0 ± 0,7	3,4 ± 0,5	2,5 ± 0,4	8,8 ± 0,5	1,7 ± 0,3
29	3,0 ± 0,3	4,1 ± 0,4	3,4 ± 0,2	18 ± 2	3,2 ± 0,5	5,0 ± 0,5	3,4 ± 0,6	4,1 ± 0,2	9,6 ± 1,1	28 ± 4	3,8 ± 0,4	2,1 ± 0,3	2,3 ± 0,3	7,9 ± 1,2	1,6 ± 0,3
30	5,5 ± 0,4	6,9 ± 0,4	3,4 ± 0,3	15 ± 1	2,3 ± 0,1	3,5 ± 0,2	2,3 ± 0,3	4,3 ± 0,6	9,1 ± 0,4	32 ± 2	3,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,3	7,7 ± 0,7	1,6 ± 0,1
31	6,7 ± 0,3	8,1 ± 0,4	2,7 ± 0,2	15 ± 1	2,6 ± 0,3	3,8 ± 0,3	2,2 ± 0,2	4,1 ± 0,3	10 ± 0,1	31 ± 1	4,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,5 ± 0,2	5,8 ± 0,6	1,6 ± 0,2

* Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf $\Sigma_{26} = 100\%$. Die Daten (Mittelwerte mit Standardabweichungen) basieren auf mindestens zehn unabhängigen Messungen. Hiervon ausgenommen ist nur 25 (drei Messungen). Die Daten für die unimolekularen Zerfälle von $C_5H_9^+$, Verlust von H , H_2 und C_2H_4 , wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

$C_5H_9^+ + Br$ freigesetzten Translationsenergie, T, [1h, j] aus den CA-Spektren mehrere interessante Schlüsse ziehen.

Aus den Molekül-Ionen der Verbindungen 1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 17, 29 und 31 entstehen durch simplen

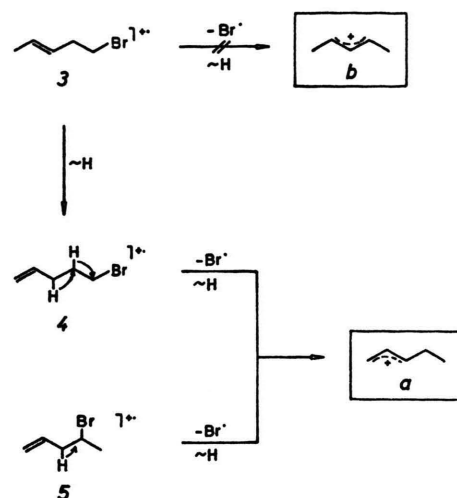
(C-Br)-Bindungsbruch [9] ausschließlich oder wenigstens teilweise (z.B. bei 29) die in Schema 1 aufgeführten elf $C_5H_9^+$ -Ionen a-k, die als stabile Kationen angesehen werden müssen. Die spektralen Unterschiede – obwohl diese, absolut gesehen, gering



Schema 1

sind – sind doch so ausgeprägt, daß die CA-Spektren für die einzelnen Ionen **a–k** *nicht* durch eine beliebige Linearkombination darstellbar sind.

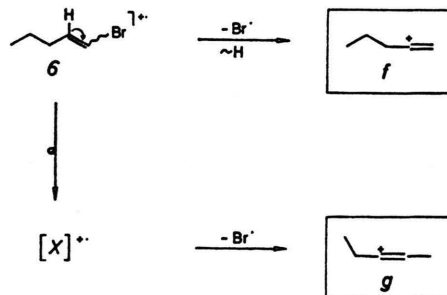
Überraschende Ergebnisse erhält man bei den übrigen Verbindungen. Für **3**, **4** und **5** ist aus den CA-Daten zu schließen, daß die resultierenden $C_5H_9^+$ -Ionen weitgehend als ethylsubstituiertes Allylkation **a** vorliegen. Dieser Befund ist bei **4** und **5** so zu interpretieren, daß Bruch der (C–Br)-Bindung mit einer [1,2]-H-Wanderung gekoppelt ist (Schema 2), während bei **3** vor dem Zerfall des Molekül-Ions eine Isomerisierung *via* Wanderung der Doppelbindung stattfindet (z. B. $3^+ \rightarrow 4^+$). Die



Schema 2

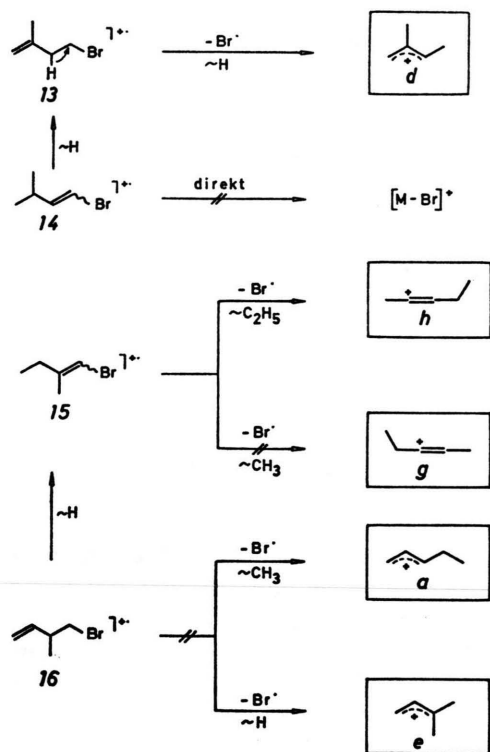
mechanistische Alternative, daß 3^+ direkt über [1,2]-H-Wanderung zerfällt, ist nicht sehr wahrscheinlich, da dann das 1,3-Dimethylallylkation **b** entstehen sollte, was nicht oder höchstens teilweise der Fall zu sein scheint.

Das CA-Spektrum des $C_5H_9^+$ -Kations aus **6** ist stärker verwandt mit dem CA-Spektrum des Vinylkations **g** (aus **8**) als dem des isomeren Vinylkations **f** (aus **7**). Da **f** und **g** gar nicht oder höchstens teilweise ineinander umlagern, bedeutet dies, daß die Br $\cdot$ -Abspaltung aus dem Radikalkation **6** sowohl mit einer [1,2]-H-Wanderung als auch einer der Dissoziation vorgelagerten Isomerisierung von **6** zu einer noch unbekannten Zwischenstufe **[X]** gekoppelt sein muß; aus dieser entsteht dann **g** (Schema 3).



Schema 3

Für die strukturell verwandten C_5H_9Br -Verbindungen **13–16** muß aufgrund der CA-Befunde geschlossen werden, daß die dissoziative Isomerisie-

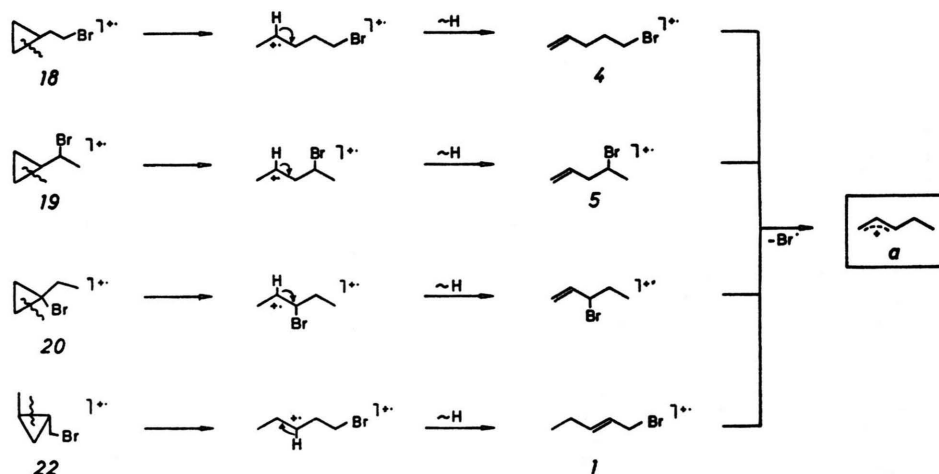


Schema 4

ung recht unterschiedlich abläuft. $Br^\cdot$ -Verlust aus den Radikalkationen von **13** und **14** liefert hauptsächlich das 1,2-Dimethylallylkation **d**. Bei **13** ist dies sicherlich auf eine Kopplung von Dissoziation und [1.2]-Hydridwanderung zurückzuführen, während **14** $^{1+}$ vermutlich zunächst eine Isomerisierung zu **13** $^{1+}$ mit anschließendem Zerfall zu **d** erfährt

(Schema 4). **15** $^{1+}$ und **16** $^{1+}$ liefern im wesentlichen das substituierte Vinylkation **h**. Dies bedeutet, daß der (C-Br)-Bruch bei **15** mit einer [1.2]-Ethylwanderung und *nicht* einer [1.2]-Methylwanderung gekoppelt sein muß. Letztere ergäbe das Vinylkation **g**, das aber nach den CA-Ergebnissen nicht oder nur untergeordnet entsteht. Überraschend ist auch das Verhalten von **16** $^{1+}$; da $Br^\cdot$ -Verlust aus diesem Radikalkation weder das Allylkation **a** noch das Isomere **e** ergibt, ist zu schließen, daß die Kopplung von (C-Br)-Dissoziation sowohl mit einer [1.2]-H-Wanderung als auch einer [1.2]-Methyl-Umlagerung nicht konkurrieren kann mit der Isomerisierung von **18** $^{1+}$ zu **15** $^{1+}$ und daran anschließendem Zerfall zu **h** (Schema 4).

Das Verhalten der Cyclopropanderivate **18**–**27** bestätigt eine schon früher [10] von uns gemachte Beobachtung, nämlich die, daß Radikalkationen von substituierten Cyclopropanen kein Minimum auf der Energiehyperfläche besitzen. Sie erleiden eine spontane Isomerisierung *via* Ringöffnung, an die sich diverse [1.2]-Verschiebungen anschließen. Letzten Endes werden hierbei Zwischenstufen erzeugt, aus denen vergleichsweise leicht das zu eliminierende Radikal X (z. B. Halogen, Alkyl) abgespalten wird. Direkter Bindungsbruch der (C-X)-Bindung mit z. B. anschließender Ringöffnung der sich ausbildenden Cyclopropylkationen können mit dem oben genannten Mehrstufenprozeß nicht konkurrieren. So entsteht aus den Radikalkationen von **18**, **19**, **20** und **22** neben anderen bisher nicht näher zuzuordnenden $C_5H_9^+$ -Ionen hauptsächlich, allerdings zu unterschiedlichen Anteilen, das 1-ethyl-



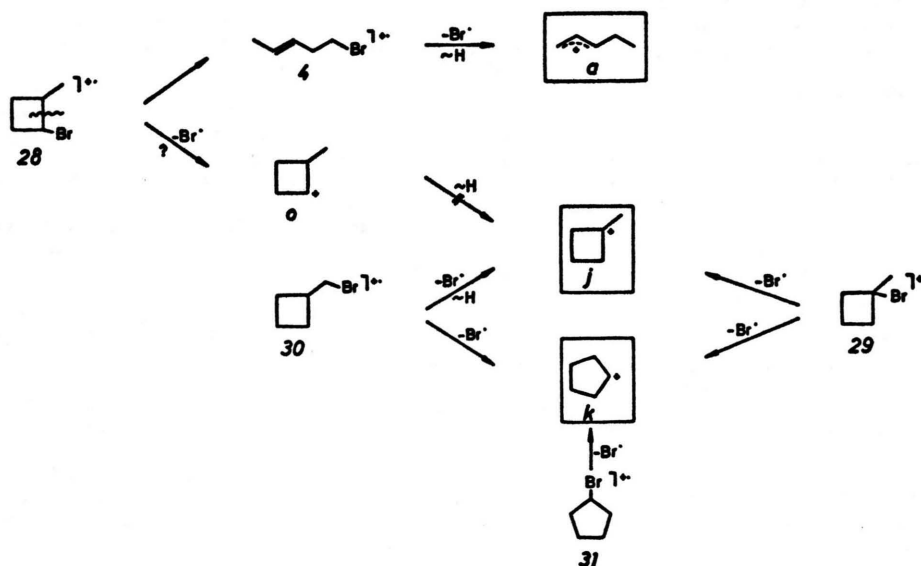
Schema 5

aber **b**, bedingt durch die stereochemischen Unterschiede von **25**, **26** und **27**, zu stereoisomeren Konformationen (*trans/trans*; *cis/cis*; bzw. *trans/cis*) vorliegen, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Vermutlich trifft aber die zuerst genannte Vermutung zu. Während die Genese von **d** sicherlich nach dem im Schema 7 skizzierten, für Cyclopropanradikalkationen typischen Muster verläuft, kann für **b** nicht zwingend entschieden werden, ob hier ebenfalls dem Bruch der (C-Br)-Bindung eine Ringöffnung vorgelagert ist oder aber zunächst ein 2.3-Dimethylcyclopropylkation **1** entsteht, aus dem dann durch Cyclopropyl → Allylisomerisierung **b** hervorgeht. Die Tatsache, daß aber eine solche Sequenz bisher noch nie in der Radikalkationenchemie von Cyclopropanderivaten beobachtet wurde – und auch bei **20** und **24** ein solcher Verlauf mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann (wie oben erwähnt, entsteht aus **20** hauptsächlich **a** und nicht *via m* das Ion **c**, bzw. aus **24** → **h** und nicht *via n* → **d**) –, kann vielleicht als Hinweis verstanden werden, daß dieser Modus auch bei **25**, **26** und **27** ohne Bedeutung ist.

Für die aus den Cyclobutylderivaten **28**, **29** und **30** erzeugten $C_5H_9^+$ -Kationen erhält man CA-Spektren, die – trotz gewisser Gemeinsamkeiten – so stark unterschiedlich sind, daß eine gemeinsame Struktur als wenig wahrscheinlich anzusehen ist. Vielmehr enthüllt ein Vergleich mit den CA-Spektren der übrigen 28 Vorläufer, daß 30^{1+} ein $C_5H_9^+$ -Ion liefert, daß – in Übereinstimmung mit theore-

tischen und experimentellen Befunden [4a, b] – weitgehend als Cyclopentylkation **k** vorliegt. Daneben entsteht infolge einer Kopplung von Dissoziation und [1.2]-H-Wanderung das Methylcyclobutylkation **j**, das auch in kondensierter Phase als stabiles Ion existiert [11]. **j** entsteht ebenfalls durch Br-Eliminierung aus 29^{1+} , wobei allerdings anzunehmen ist, daß hierbei teilweise Isomerisierung zu **k** eintritt. Eine recht komplexe Situation charakterisiert die dissoziative Ionisierung von **28**. Die Erzeugung von **j** scheidet aufgrund der verschiedenen CA-Spektren von **28** und **29** aus. Dies wäre auch aus theoretischen Gründen als wenig wahrscheinlich anzusehen, da die [1.2]-Hydridwanderung **o** → **j** eine recht hohe Aktivierungsenergie erfordert [12]. Aufgrund der experimentellen Daten darf geschlossen werden, daß 28^{1+} (vermutlich *via* 4^{1+}) teilweise **a** liefert; daneben wird aber mindestens eine weitere, bisher noch nicht identifizierte $C_5H_9^+$ -Spezies erzeugt (Schema 8). Ob es sich hierbei um das Produkt der direkten Dissoziation $28 \rightarrow o$ handelt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Obwohl die vorliegenden Ergebnisse keine quantitativen Aussagen über die relativen Anteile von Ionenstrukturen in Mischungen erlauben (z.B. **j/k** bei **29** oder **30** etc.) und die Schlußfolgerungen nur möglich waren, weil strukturbekannte Referenz-Ionen vorlagen, erlauben diese Untersuchungen doch einen recht detaillierten Einblick in die bei der dissoziativen Ionisierung von C_5H_9Br -Verbindungen vorherrschenden Reaktionsabläufe.



Schema 8

Experimenteller Teil

Die CA-Spektren wurden an einem Massenspektrometer MAT 311 A der Firma Varian MAT, Bremen, unter Anwendung der üblichen Aufnahmetechnik (MIKES [2, 13, 14]) bei folgenden Bedingungen erhalten: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 μ A, Beschleunigungsspannung 3 kV, Temperatur der Ionenquelle 180 °C, indirekte Probenzufuhr, Stoßgas Luft.

1-Brom-3-methyl-2-buten (12) und Bromcyclopentan (31) wurden gekauft (Ventren GmbH bzw. EGA-Chemie). 1-Brom-2-pentan (1) [15], 5-Brom-2-penten (3) [16], 5-Brom-1-penten (4) [17], 4-Brom-1-penten (5) [18], E/Z-1-Brom-1-penten (6) [19], 2-Brom-1-penten (7) [19], E/Z-3-Brom-2-penten (8) [20], E/Z-2-Brom-2-penten (9) [20], 2-(Brommethyl)-1-buten (10) [21], 3-Brom-2-methyl-1-buten (11) [22], 4-Brom-2-methyl-1-buten (13) [23], 4-Brom-3-methyl-1-buten (16) [24], (2-Brommethyl)-cyclopropan (18) [25], (1-Brommethyl)cyclopropan (19) [26], 2-Brom-1.1-dimethylcyclopropan (23) [27], die stereoisomeren 1-Brom-1.3-dimethylcyclopropane 25, 26 und 27 [28], 1-Brom-1-methylcyclobutan (29) [29] und Brommethyl-cyclobutan (30) [30] wurden jeweils nach den zitierten Literaturvorschriften synthetisiert.

Durch Bromierung der entsprechenden Alkohole mit Ph_3PBr_2 in CCl_4 [31] wurden erhalten: 4-Brom-2-penten (2) aus 3-Penten-2-ol [32], 1-(Brommethyl)-1-methylcyclopropan (21) aus 1-Methyl-cyclopropanmethanol [33] und *trans*-1-(Brommethyl)-2-methyl-cyclopropan (22) aus *trans*-2-Methyl-cyclopropanmethanol [34].

Durch Bromierung von 3-Methyl-1-buten [35], 2-Methyl-2-buten (EGA-Chemie) und 2-Methyl-1-buten [36] mit Br_2 und anschließende Dehydrobromierung wurden E/Z-1-Brom-3-methyl-1-buten (14), E/Z-1-Brom-2-methyl-1-buten (15) und 2-Brom-3-methyl-2-buten (17) hergestellt.

Hunsdiecker-Abbau [37] von *cis/trans*-1.2-Dimethylcyclopropancarbonsäure [38] und 1-Ethylcyclopropancarbonsäure führte zu *cis/trans*-1-Brom-1.2-dimethylcyclopropan (24) und 1-Brom-1-ethylcyclopropan (20). 1-Ethylcyclopropancarbonsäure wurde durch Hydrolyse des Ethylesters [39] erhalten. 1-Brom-2-methyl-cyclobutan (28) wurde aus 2-Methyl-cyclobutanecarbonsäure [40] durch Decarboxylierung mit $Pb(OAc)_4/LiBr$ in Benzol [41] hergestellt.

Alle Verbindungen wurden gaschromatographisch gereinigt (Hewlett Packard 5750; Säulen: 6 bzw. 14 ft $\times$ 1/4 Glas, 5% UCCW-982 auf Chrom G, AW, AMCS 100/120 und 20% Diisodecylphthalat auf Chromosorb P 80/100; Säulentemperatur: 80 bis 120 °C). Die Konstitutionen der Endprodukte sind durch spektroskopische Daten gesichert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Schw 221/5 und Schw 221/6-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG danken wir für die Förderung dieser Arbeit. H. S. dankt dem Churchill College, Cambridge, für ein Overseas Fellowship 1981. Für experimentelle Mitarbeit sei Andreas Crüger, Helga Thies und Thomas Weiske besonders gedankt.

[1] Für Übersichten siehe:

- a) M. T. Bowers (Herausg.): Gas Phase Ion Chemistry, Academic Press, New York, 1979;
 - b) M. L. Gross (Herausg.): Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry, American Chemical Society, Washington, D. C., 1978;
 - c) K. Levsen, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, Verlag Chemie, Weinheim, 1978;
 - d) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam;
 - e) D. H. Williams und I. Howe, Principles of Organic Mass Spectrometry, McGraw Hill, London, 1972;
 - f) H. D. Beckey, Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry, Pergamon Press, Oxford, 1977;
 - g) A. Lehman und M. M. Bursey, Ion Cyclotron Resonance Spectrometry, Wiley-Interscience, New York, 1976;
 - h) D. H. Williams, Acc. Chem. Res. **10**, 280 (1977);
 - i) E. M. Arnett, Acc. Chem. Res. **6**, 404 (1973);
 - j) R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, Angew. Chem. **91**, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 451 (1979);
 - k) P. Kebarle, W. R. Davidson, J. Sunner und S. Meza-Hajer, Pure Appl. Chem. **51**, 63 (1979).
- [2] Zur Methode siehe:
- a) Ref. [1c, 1j];
 - b) K. Levsen und H. Schwarz, Angew. Chem. **88**, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 509 (1976);
 - c) F. W. McLafferty in M. L. Gross (Herausg.): Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry, American Chemical Society, Washington, D. C., 1978;
 - d) R. G. Cooks (Herausg.): Collision Spectroscopy, Plenum Press, New York 1978.
- [3] a) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 261;
- b) R. D. Bowen, J. Chandrasekhar, G. Frenking, P. v. R. Schleyer, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und D. H. Williams, Chem. Ber. **113**, 1084 (1980);
- c) H. Schwarz und C. Wesdemiotis, Z. Naturforsch. **35b**, 1486 (1980).

[4] Über einige Aspekte reaktiver $C_5H_9^+$ -Ionen (wie z. B. pyramidal-strukturierte Carbokationen) wurde bereits berichtet:

 - a) W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. Hehre, M. Saunders und G. Walker, Angew. Chem. **92**, 488 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 485 (1980);

- b) W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. Hehre, M. Saunders und G. Walker, *Chem. Ber.* **114**, 2808 (1981).
- [5] Eine detaillierte Interpretation der einzelnen stoßinduzierten Zerfälle der $C_5H_9^+$ -Ionen ist ohne weitergehende Untersuchungen (wie 2H - oder ^{13}C -Markierung) sicherlich nicht angebracht. Für die hier diskutierte Problemstellung ist diese Einschränkung unerheblich.
- [6] a) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4681 (1979);
b) M. T. Bowers, L. Shuying, P. Kemper, R. Stradling, H. Webb, D. H. Aue, J. R. Gilbert und K. R. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4830 (1980).
- [7] a) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, 1980;
b) Y. Apeloig, W. Franke, Z. Rappoport, H. Schwarz und D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2770 (1981) und dort zitierte Literatur.
- [8] a) D. H. Williams, B. J. Stapleton und R. D. Bowen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2919;
b) H. Schwarz und D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **36**, 285 (1980).
- [9] Für mechanistische Varianten pseudo-einstufiger Zerfallsprozesse siehe:
a) H. Schwarz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28**, 158 (1980);
b) H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 491 (1981);
c) H. Schwarz, *Ann. Chim.* **1981**, 29.
d) H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.* **97**, 1 (1981).
- [10] a) Ref. [3b];
b) H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, R. D. Bowen und D. H. Williams, *Z. Naturforsch.* **34b**, 488 (1979);
c) H. Schwarz, C. Wesdemiotis, K. Levsen, H. Heimbach und W. Wagner, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 244 (1979);
d) F. Borchers, K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und R. Wolfschütz, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1716 (1977);
e) G. Depke, W. Klose und H. Schwarz, noch unveröffentlichte Resultate.
- [11] R. P. Kirchen und T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6687 (1977).
- [12] a) J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4057;
b) G. Frenking und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **36b**, 797 (1981).
- [13] MIKES (Acronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy). Für methodische Aspekte siehe:
a) Ref. [2];
b) J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* **45**, 1023A (1973);
c) U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 679 (1975);
d) J. H. Beynon und R. G. Cooks, in A. Maccoll (Herausg.): *Mass Spectrometry, International Review of Science*, S. 159, Butterworths, London, 1975.
- [14] Siehe auch Ref [1b, 1c, 1h, 1j].
- [15] L. Miginiac und B. Mauzé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2544.
- [16] H. L. Goering, S. J. Cristol und K. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3314 (1948).
- [17] W. J. Gensler, J. E. Stouffer und R. G. McInnis, *J. Org. Chem.* **32**, 200 (1967).
- [18] P. Place, M. L. Roumestant und J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 169.
- [19] G. J. Martin und N. Naulet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4001.
- [20] V. J. Alenin, T. N. Nesterova, A. M. Rozhnov und L. A. Larina, *Zh. Org. Khim.* **1975**, 32.
- [21] S. Takano, M. Hirama, T. Araki und K. Ogawara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7084 (1976).
- [22] R. Ikan und R. Gottlieb, *Synth. Commun.* **3**, 407 (1973).
- [23] O. S. Bhanot und Ph. Ch. Dutta, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 2583.
- [24] G. Piancatelli und A. Scettri, *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 343 (1974).
- [25] A. Maercker und W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **759**, 132 (1972).
- [26] Ya. M. Slobodin und J. N. Shokhor, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 208 (1952).
- [27] D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963).
- [28] W. F. Sliwinski, T. M. Su und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 133 (1972).
- [29] W. Shand (Jr.), V. Schomaker und J. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 636 (1944).
- [30] S. G. Ford und R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1259 (1930).
- [31] L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 26 (1959).
- [32] S. P. Mulliken, R. L. Wakeman und H. T. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1605 (1935).
- [33] Z. Majerski, M. Nikoletić, S. Borčić und D. E. Sunko, *Tetrahedron* **23**, 661 (1967).
- [34] M. S. Silver, M. C. Caserio, H. E. Rice und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3671 (1961).
- [35] F. C. Whitmore, A. H. Popkin, H. J. Bernstein und J. P. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 124 (1941).
- [36] W. L. Evers, H. S. Rothrock, H. M. Woodburn, E. E. Stahly und F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1139 (1933).
- [37] a) J. A. Davis, J. Heryuk, S. Carroll, J. Bunds und D. Johnson, *J. Org. Chem.* **30**, 415 (1965);
b) J. S. Meck und D. J. Osuga, *Org. Synth.* **43**, 9 (1963).
- [38] R. N. McDonald und R. R. Reitz, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8144 (1976).
- [39] P. Bravo, G. Gaudiano, C. Ticozzi und A. Umani-Ronchi, *Gazz. Chim. Ital.* **100**, 566 (1970).
- [40] J.-M. Conia und J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 735.
- [41] a) J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **30**, 3265 (1965);
b) J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2500 (1965).