

Sonderdruck aus

Archiv der Pharmazie

317. Band, Heft 2, Seite 107—117

Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstr.)

**Elektronenstoßinduzierter Verlust der Substituenten an C-5 und C-8 bei
1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, 4. Mitt.⁺⁾**

Untersuchungen zum Mechanismus

Klaus K. Mayer*, Georg Stöber¹⁾ und Wolfgang Wiegrebe

Naturwissenschaftliche Fakultät IV – Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Postfach
397, D 8400 Regensburg
Eingegangen am 8. Dezember 1982

Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall der in Mitt. 1–3 beschriebenen Tetrahydroisochinoline
1–19 werden die Substituenten an C–5 und C–8 in einstufiger Reaktion abgespalten. Anwendungs-
breite und Mechanismus dieser Fragmentierung werden untersucht.

+) 3. Mitt.: K. K. Mayer, G. Stöber und W. Wiegrebe, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 862
(1983).

0365-6233/84/0202-0107 \$ 02.50/0

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1984

Electron-Impact Induced Loss of the C-5/C-8 Substituents of 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines, IV: Studies on the Mechanism

The molecular ions of the tetrahydroisoquinolines 1–19 lose substituents at C-5 and C-8 in a one-step reaction. Scope and mechanism of this unusual fragmentation are studied.

Das in der Seitenkette der Tetrahydroisochinolin-Teilstruktur gesättigte Derivat des Alkaloids Vinceten (*Cynanchum vincetoxicum* (L.) Pers.) verliert im MS die gesamte Hydroxybutyl-Gruppe in einstufiger Reaktion². Diese ungewöhnliche Fragmentierung stellte die mit anderen spektroskopischen Mitteln und durch Synthese gesicherte Struktur³⁻⁵) scheinbar in Frage, da anfangs auf Benzylspaltung und somit auf eine Seitenkette mit fünf C-Atomen geschlossen wurde. Eingehende ms-Untersuchungen an nicht-heterocyclischen Modellverbindungen⁶⁻⁸) konnten den Ablauf dieser Fragmentierung nicht schlüssig klären. Wir synthetisierten daher eine Reihe dem Alkaloid strukturell eng verwandter Heterocyclen und einfacher Tetrahydroisochinolin-Derivate 1–19⁹) und prüften ihr Verhalten nach Elektronenstoß-Ionisation.

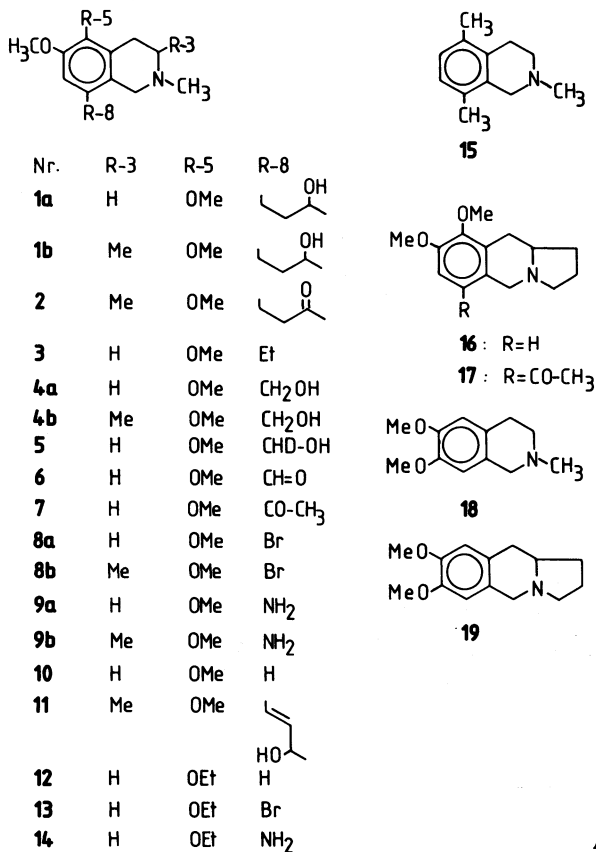


Abb. 1

Ergebnisse und Diskussion

Ein wichtiger Zerfallsprozeß der Molekülionen des Tetrahydroisochinolins und vieler Alkaloide mit diesem Strukturelement ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA)¹⁰⁻¹³. Sie ist im Spektrum des Grundkörpers^{10,14} für den base-peak verantwortlich, tritt aber bei komplizierten Molekülen – insbesondere vielen Alkaloiden – mit größeren Substituenten in den Positionen 1 bis 4 an Intensität zurück, vielfach ohne ihre strukturanalytische Bedeutung einzubüßen.

Auch die von uns untersuchten Verbindungen fragmentieren nach diesem Reaktionsschema, ebenso ist die Intensität der RDA-Signale je nach Substitutionsmuster sehr unterschiedlich. Funktionelle Gruppen an C-5 bzw. C-8 (**1-15**, **17**) eröffnen konkurrierende Zerfallswege, die den dominierenden Charakter der RDA einschränken. Alkylgruppen an C-3 (**1b**, **2**, **4b**, **8b**, **9b**, **16**, **17**, **19**) stabilisieren hingegen das Neutralbruchstück und erhöhen die Intensität des RDA-peaks deutlich. Bei niedrigeren Anregungsenergien sinkt die Signalstärke für RDA-Übergänge stets erheblich ab (s. Tab. 1); im Spektrum metastabiler Molekülionen (1. und 2. FFR; Exp. Teil) sind sie oft gar nicht mehr nachweisbar (**1b**, **6**, **12**).

Die ms RDA-Spaltung läuft nicht nach einem einheitlichen Mechanismus ab; es gibt je nach Verbindungstyp Argumente für Synchron- und mehrstufige Prozesse¹⁵. Bei Tetrahydroisochinolinen ist diese Frage noch offen, vorgeschaltete H-Verschiebungen wurden allerdings ausgeschlossen^{10,14,16}. Bei den von uns untersuchten Verbindungen **1-17** werden nur energiereiche Molekülionen nach dem RDA-Weg mit mittlerer Intensität fragmentiert, bei längerlebigen M⁺• überwiegen andere Zerfälle. Der für die Abspaltung

Tab. 1: Abspaltung der Substituenten R-5 und R-8 aus den Molekülionen der Tetrahydroisochinoline **1-19** und RDA-Zerfall in % rel. Int. bei 70 eV (12 eV nom.)

Verbin- dung	(M-R ⁵) ⁺	(M-R ⁸) ⁺	RDA	Verbin- dung	(M-R ⁵) ⁺	(M-R ⁸) ⁺	RDA
1a	37 (11)	100 (100)	3 (1)	9a	61	16	39
1b	29 (16)	79 (100)	14 (11)	9b	42	1	88
2	9 (1)	30 (2)	16 (3)	10	29 (31)	**	39 (13)
3	75 (97)	19 (7)	25 (6)	11	26 (19)	—	10 (7)
4a	82		27	12	29 (49)	**	21 (15)
4b	25 (13)		34 (17)	13	32 (49)	16 (8)	28 (16)
5	59 (50)	22 (5)	24 (7)	14	41 (23)	9 (2)	20 (10)
6	11	10	13	15		80	64
7	20	13*)	3*)	16	2 (R ¹)§(2)	** (R ²) §	100 (15)
8a	32 (29)	38 (12)	39 (6)	17	14 (R ¹)§(1)	22(R ²)§(8)	22 (2)
8b	15 (3)	12 (1)	24 (9)	18	** (H)	** (H)	100 (13)
				19	** (H)	** (H)	100 (62)

*) durch Hochauflösung getrennt

**) Herkunft des abgespaltenen H-Radikals nicht geklärt

§) R¹, R²: s. Abb. 1

des N-2-C-3-Bruchstücks notwendige hohe Energiebedarf könnte für einen zweistufigen Ablauf sprechen: Bindungsbruch an C-1 oder C-3 führt zu gut stabilisierten Benzylkationen, das radikalische Zentrum kann sich durch aromatische Substitution und Eliminierung von $\cdot R-5$ oder $\cdot R-8$ stabilisieren (s. d.). Mit diesen begünstigten Fragmentierungen (Bildung einer neuen Bindung) muß die zum RDA-Produkt (o-Chinodimethan) führende erneute Spaltung einer C-C- bzw. C-N-Bindung konkurrieren.

In den EI-Spektren der an C-5 und C-8 substituierten Verbindungen **1-17** treten z.T. starke Signale auf, die dem Verlust der Reste an diesen Positionen entsprechen. Dies steht im Einklang mit unseren Befunden an Dihydrovinceten²⁾ und ist von analytischem und mechanistischem Interesse. Systematische Untersuchungen zu diesem Phänomen liegen u. W. bisher nicht vor. So spaltet das Molekülion des 2,5,8-Trimethyltetrahydroisochinolins ein $CH_3\cdot$ -Radikal unter Bildung des intensivsten Fragmentions ab (s. Exp. Teil). Beim Tetrahydroisochinolin¹⁰⁾ und seinem 2-Methylderivat¹⁷⁾ ist der Verlust eines $CH_3\cdot$ -Radikals unbedeutend. Es liegt daher nahe, eine Abspaltung der Methylgruppe an C-5 und/oder C-8 anzunehmen.

Die Verbindungen **1-11**, **16** und **17** mit C-5 Methoxygruppe verlieren im MS ein $CH_3O\cdot$ -Radikal (s. Tab. 1), Methoxygruppen an C-6 und C-7 werden nicht eliminiert, im Spektrum von **18** tritt kein Ion bei m/z 176 auf. Analog verhält sich **19** (s. Abb. 2, Tab. 1 und Exp. Teil).

Einen weiteren Beweis für die Abspaltung des Restes an C-5 brachten die Spektren von **12-14**, deren Molekülionen lt. Metastabilenanalyse und hochauflösenden Messungen (HR) (s. Exp. Teil) die C-5-Ethoxygruppe in einstufiger Reaktion verlieren. Die Ionen ($M-31u$)⁺ entstehen nicht durch $CH_3O\cdot$ -Abspaltung, sondern durch Eliminierung von C_2H_5 mit nachfolgendem Verlust zweier H-Atome (HR, s. Exp. Teil).

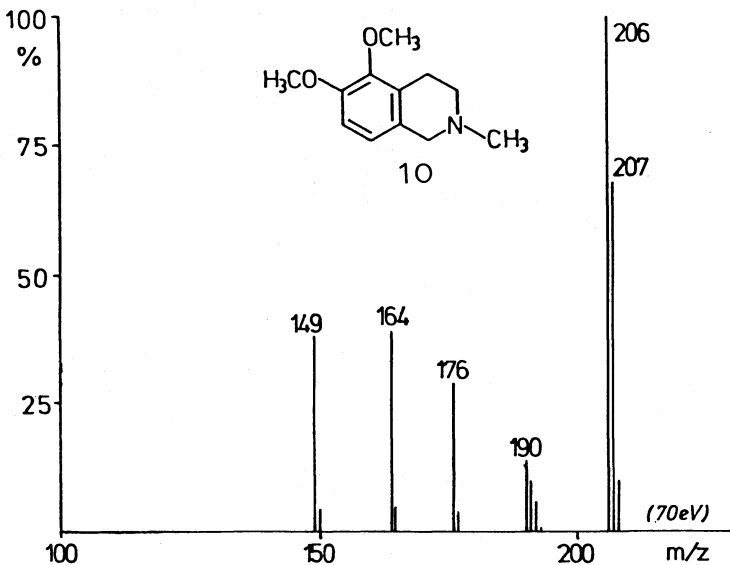
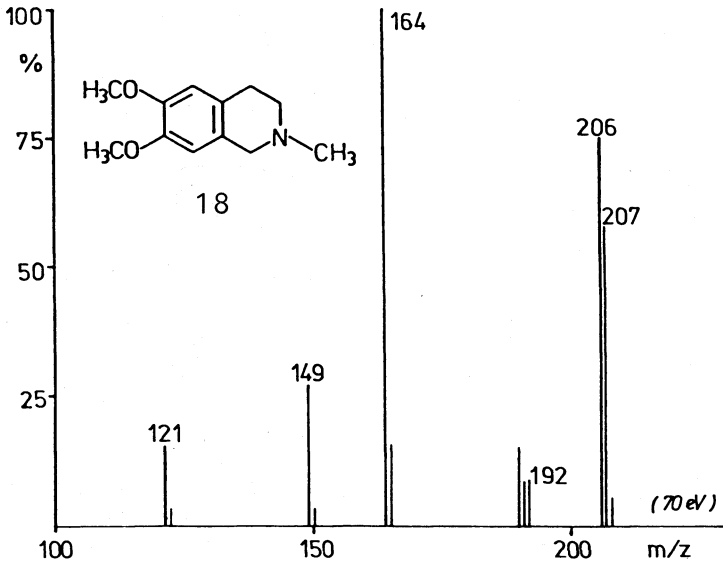
Die Abspaltung der C-5-Alkoxyreste ist energetisch gegenüber konkurrierenden Prozessen, z.B. RDA, stark begünstigt, der Anteil am Totalionenstrom (% Σ_{40}) nimmt bei niedrigen Anregungsenergien deutlich zu (s. Tab. 2).

Tab. 2: Abspaltung von $\cdot OR^5$ (% Totalionenstrom Σ_{40})

Verbindung	70eV	12eV nom.	Verbindung	70eV	12eV nom.
3	13	36	12	7	23
8a	4	15	13	12	38
10	6	18			

Diese Befunde sprechen gegen einen einfachen, energetisch aufwendigen Bruch der C-5-O-Bindung am aromatischen Teil des Moleküls und für eine Interpretation des Prozesses nach Abb. 3.

Nach Benzylspaltung an C-1 greift das N-Radikal in einer radikalischen aromatischen Substitution an C-5 an, unter Eliminierung eines Alkoxyradikals wird ein gut stabilisiertes Benzylradikal gebildet. Ähnliche Alkoxygruppen-Eliminierungen sind vereinzelt beschrieben worden, z.B. bei Tetrahydroprotoberberin⁻¹⁸⁾ und Noraporphin-Derivaten¹⁹⁾.



Ph 708.2

Abb. 2: EI-MS (70 eV) von **10** und **18**

Von mechanistischem Interesse und wichtig für die Strukturaufklärung ist auch das Verhalten der Substituenten an C-8. Die Abspaltung der Methoxygruppe im Dihydrocotarnin²⁰⁾ ist von untergeordneter Bedeutung, die Molekülonen der Tetrahydroisochinoline **1a** und **1b** hingegen –Modellverbindungen für Dihydrovinceten²⁾– verlieren im MS

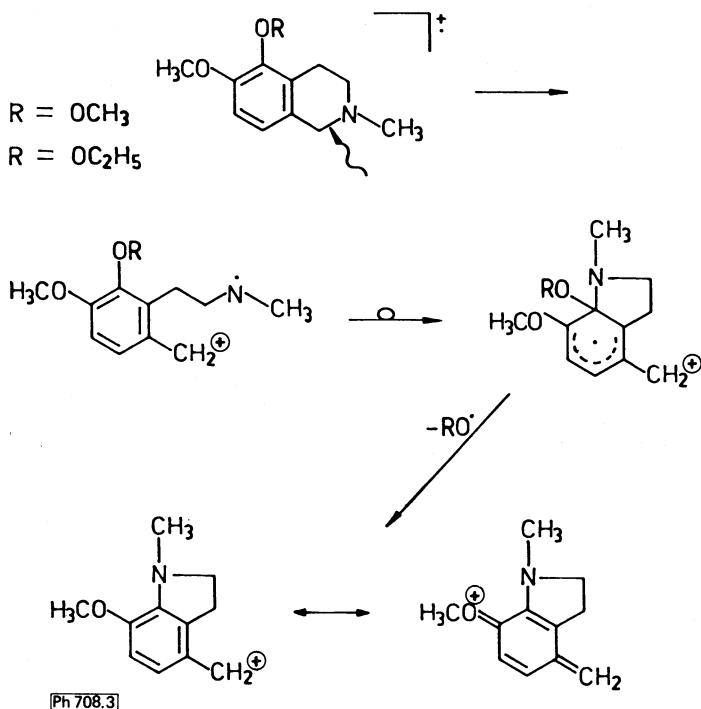


Abb. 3: MS-Eliminierung des C-5-Alkoxyrestes

die gesamte $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ -Seitenkette; die entspr. Fragmentierungen führen zum basepeak bei **1a** bzw. zum Signal zweithöchster Intensität bei **1b**: 79 %. Bei milden Ionisationsbedingungen sind sie die dominierenden Zerfallsprozesse (s. Abb. 4 und Tab. 3).

Tab. 3: Totalionenstrom (% Σ_{40}) wichtiger Ionen im MS von **1b**

	m/z	70	15	12	10 [eV]
M^+	293	5	15	15	31
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	278	14	17	16	11
$[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$	236	2	4	4	—
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$	220	11	28	34	39

Die Metastabilenanalyse spricht für einen einstufigen Abbau der Molekülionen im 1. und 2. FFR (B/E-, B²/E-linked scan; DADI, s. Exp. Teil). Hinweise auf einen mehrstufigen Zerfall zu $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})^+$ wurden nicht gefunden. Die für Hydroxybutylaromaten kennzeichnende Benzylspaltung mit H-Übertragung⁸⁾ ist unbedeutend (**1a**: m/z 221/1 %), desgleichen die α -Spaltung (m/z 234/2 %) und die RDA-Fragmentierung (m/z 236/3 %). Auch bei den anderen von uns untersuchten Verbindungen wird der

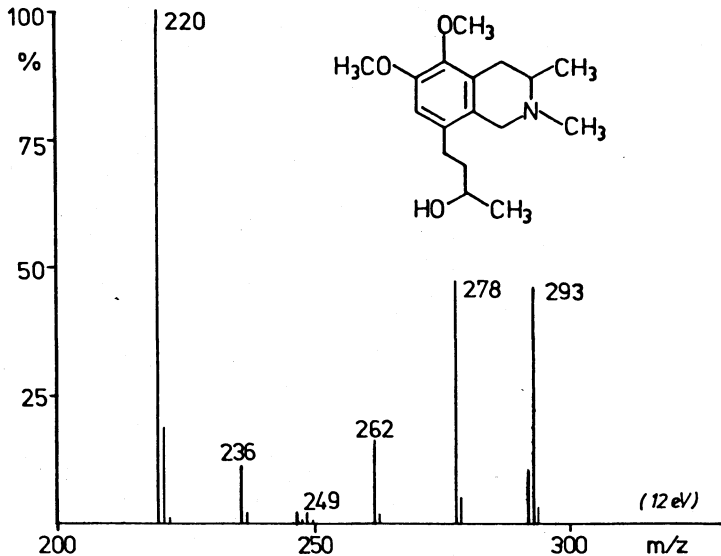
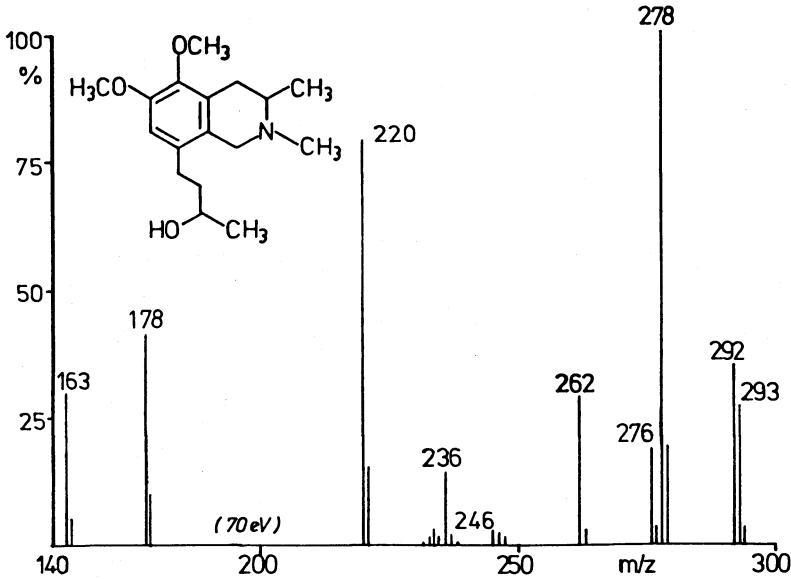


Abb. 4: EI-MS (70, 12 eV nom.) von **1b**

C-8-Substituent abgespalten (s. Tab. 1), allerdings treten nur Signale geringer bis mittlerer Intensität auf. Für diese Substituenten charakteristische Reaktionen können erfolgreich mit einer Eliminierung des gesamten C-8-Substituenten konkurrieren (**2**: Isomerisierung⁶); **4**: 1,4-Eliminierung von H_2O ; **9**, **14**: Verlust von NH_3 ; **11**: Isomerisie-

rung⁷⁾. Bei **6**, **7** und **17** werden die C-8-Substituenten stufenweise abgebaut, Metastabilisierungssignale (s. Exp. Teil) sprechen für eine rasche Folge beider Teilschritte, die einstufige Abspaltung des gesamten Restes als Radikal ist aber nicht auszuschließen. Ein mehrstufiger Abbau der kleinen Substituenten CH₃ (**15**), C₂H₅ (**3**), CH₂OH (**4**, **5**) ist unwahrscheinlich. Wir halten daher die Eliminierung der Reste an C-8 nach vorheriger Benzylspaltung zwischen C-3 und C-4 und anschließender radikalischer aromatischer Substitution an C-8 analog Abb. 3 für möglich. Weitere Untersuchungen mit ²H- und ¹³C-Markierungen und Stoßaktivierung bei den postulierten Fragmentationen sollen diese Frage klären.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1-19** wurden wie beschrieben dargestellt und gereinigt⁹⁾.

MS: Geräte CH5 (LR) und 311 A (HR; B/E und B²/E-linked scan, DADI) der Fa. Finnigan MAT bei 70 eV und 12 eV (nom.) (Direkteinlaß; M/ΔM = 10.000-15.000).

1,2,3,4-Tetrahydro-2,5,8-trimethylisochinolin (**15**)

15 wurde aus 3,4-Dihydro-5,8-dimethylisochinolin²¹⁾ durch Methylierung mit CH₃I und anschließende NaBH₄-Reduktion nach ⁹⁾ dargestellt. Schmp. **15**-HCl 280° (Aceton/Et₂O). C₁₂H₁₈NCl (211.74), Ber. C 68.1 H 8.57 N 6.6; Gef. C 68.0 H 8.49 N 6.3. ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.19 (s; 6H, Ar-CH₃), 2.52 (s; 3H, N-CH₃), 2.75 (s, breit; 4H, CH₂-CH₂), 3.48 (s, breit; 2H, CH₂), 6.95 (s, 2H, Ar-H). UV: λ_{max} (log ϵ) = 215 (4.06, sh), 242 (3.26), 268 (2.84), 278 nm (2.66).

Auszug aus den Massenspektren der Verbindungen **1-19**

(m/z, % rel. Int. 70/12 eV).

1a: m/z 279 (28/41), 278 (59/4), 264 (8), 262 (9), 248 (37/11), 236 (3), 234 (2), 232 (7/10), 220 (7), 206 (100/100; *152.1), 190 (11), 178 (17; *134.3).

C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ (M ⁺)	Ber. 279.18343	Gef. 279.18367
C ₁₅ H ₂₂ NO ₂	248.16504	248.16488
C ₁₂ H ₁₆ NO ₂	206.11810	206.11832

1b: m/z 293 (27/46), 292 (35/10; *291.0), 278 (100/47; *263.8), 276 (18), 262 (29/16; *234.3), 246 (8), 236 (14/11; *190.1), 220 (79/100; *165.2), 178 (41; *134.3), 163 (30).

B/E, M⁺• (293): 292 (11), 291 (7), 278 (14), 277 (6), 276 (2), 262 (5), 249 (8), 236 (2), 221 (4), 220 (100).

B²/E (M-C₄H₉O): 293

DADI, M⁺• (293): 292 (20), 291 (13), 278 (18), 262 (6), 249 (9), 236 (2), 220 (100).

C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ (M ⁺ •)	Ber. 293.19908	Gef. 293.19837
C ₁₆ H ₂₄ NO ₂	262.18069	262.17968
C ₁₄ H ₂₀ O ₃	236.14125	236.14078
C ₁₃ H ₁₈ NO ₂	220.13375	220.13290

2: m/z 291 (10/12), 290 (16/3), 276 (39/7), 260 (9), 233 (100/100), 220 (30; *166.3), 218 (34/42; *203.9).

3: m/z 235 (60/100), 234 (100/30; *233.0), 220 (7; *206.0), 219 (11; *205.0), 206 (19/7; *180.6), 204 (75/97; *177.1), 192 (25/6), 190 (14), 177 (27; *163.2).

4a: m/z 237 (60), 236 (100; *235.0), 219 (58; *202.4), 207 (13), 206 (82; *179.1), 204 (28; *190.0), 194 (27), 179 (19; *165.2).

4b: m/z 251 (27/43), 250 (25/13; *249.0), 236 (100/100; *221.9), 234 (12), 233 (13/32; *216.3), 220 (25/18), 205 (5), 194 (34/17), 179 (14; *165.2).

5: m/z 238 (54/100), 237 (100/33), 223 (7; *208.9), 222 (13), 221 (24; *205.2), 220 (58/69; *203.4), 207 (59/50), 206 (22/5), 205 (25), 195 (24/7), 180 (16).

6: m/z 235 (100), 234 (34; *233.0), 220 (62; 206.0), 206 (10), 204 (11; *177.1), 192 (13), 177 (6; *163.2).

B/E, M⁺• (235): 234 (13), 233 (7), 220 (100), 206 (22), 204 (26).

C ₁₃ H ₁₇ NO ₃ (M ⁺ •)	Ber. 235.12084	Gef. 235.12075
C ₁₂ H ₁₄ NO ₃	220.09736	220.09765
C ₁₂ H ₁₆ NO ₂	206.11810	206.11795
C ₁₂ H ₁₄ NO ₂	204.10245	204.10257

7: m/z 249 (100), 248 (65; *247.0), 234 (41; *219.9), 218 (20; *190.9), 206 (16%, *170.4), 191 (24; *155.9), 176 (9; *162.2).

C ₁₄ H ₁₉ NO ₃ (M ⁺ •)	Ber. 249.13649	Gef. 249.13561
C ₁₃ H ₁₆ NO ₂	218.11810	218.11775
C ₁₂ H ₁₆ NO ₂ (90%)	206.11810	206.11750
C ₁₂ H ₁₄ O ₃ (10%)	206.09429	206.09311

8a: m/z 285 (61/100), 284 (100/34; *283.0), 270 (14; *255.8), 254 (35/29; *226.4), 242 (39/6), 227 (26; *212.9), 206 (19/6; *148.9), [⁷⁹Br].

8b: m/z 299 (25/52), 298 (15/2), 284 (100/100; *269.8), 268 (15/3), 242 (24/9), 227 (21), 220 (6) [⁷⁹Br].

9a: m/z 222 (100), 221 (89; *220.0), 207 (8; *193.0), 206 (16; *191.2), 205 (48; *189.3), 191 (61; *164.3), 179 (39; *144.3), 164 (92; *150.3), 136 (40; *112.8).

9b: m/z 236 (67), 235 (36), 221 (35), 219 (15), 205 (42), 179 (88), 164 (100).

10: m/z 207 (68), 206 (100; *205.0), 192 (6), 191 (9; *177.1), 190 (14), 176 (29; *149.6), 164 (39), 149 (38; *135.4).

11: m/z 291 (64/100), 290 (41/15), 276 (88/59), 260 (26/19), 246 (100/96; *208.0), 234 (10/7).

12: m/z 221 (62/100), 220 (100/69; *219.0), 206 (3/3), 192 (14/4; *166.8), 190 (10), 178 (21/15), 176 (29/49; *140.2), 163 (15/5; *149.3), 161 (3), 149 (27; *124.7), 135 (4), 121 (6).

B/E, M⁺• (221): 220 (28), 219 (9), 192 (53), 191 (67), 176 (100).

DADI, M⁺• (221): 220 (31), 219 (11), 206 (10), 192 (50), 191 (100), 176 (89), 162 (3).

$C_{13}H_{19}NO_2$ (M^+)	Ber. 221.14016	Gef. 221.14014
$C_{11}H_{14}NO_2$	192.10245	192.10247
$C_{11}H_{13}NO_2$	191.09463	191.09395
$C_{11}H_{12}NO_2$ (95 %)	190.08680	190.08678
$C_{12}H_{16}NO$ (5 %)	190.12319	190.12348
$C_{11}H_{14}O_2$	178.09937	178.09909
$C_{11}H_{14}NO$	176.10753	176.10746

13: m/z 299 (60/100), 298 (100/68), 284 (4; *269.8), 270 (15; *243.8), 268 (7; *240.2), 256 (54/60), 254 (32/49; *215.8), 241 (10; *226.9), 227 (29), 220 (8/4).

14: m/z 236 (90/100), 235 (76/23), 220 (9/2), 219 (21/8), 207 (13/3; *181.6), 206 (8; *180.6), 205 (13), 193 (20/10), 191 (41/23; *154.6), 178 (6), 164 (100/8; *139.4), 136 (15).

B/E, M^{+*} (236): 235 (17), 234 (13), 220 (15), 219 (39), 207 (62), 206 (100), 193 (40), 191 (96).

$C_{13}H_{20}N_2O_2$ (M^{+*})	Ber. 236.15246	Gef. 236.15187
$C_{13}H_{17}NO_2$	219.12593	219.12601
$C_{11}H_{15}N_2O_2$	207.11335	207.11351
$C_{11}H_{14}N_2O_2$	206.10552	206.10546
$C_{11}H_{13}N_2O_2$	205.09770	205.09749

15: m/z 175 (67), 174 (100), 160 (80), 132 (64), 117 (45).

16: m/z 233 (54), 232 (58; *231.0), 216 (8), 202 (2), 164 (100), 149 (28; *135.4), 121 (10).

17: m/z 275 (100/100), 274 (69/17; *273.0), 260 (49/16; *245.8), 244 (14), 233 (12/9), 232 (22/8; *231.0), 217 (9), 216 (11), 206 (32/7), 191 (50; *177.1), 164 (22), 149 (47).

B/E, M^{+*} (275): 274 (21), 273 (16), 260 (100), 244 (16), 232 (11), 206 (35).

DADI, M^{+*} (275): 274 (25), 273 (10), 260 (100), 244 (10), 232 (12), 206 (18).

$C_{16}H_{21}NO_3$ (M^{+*})	Ber. 275.15213	Gef. 275.15143
$C_{15}H_{18}NO_2$	244.09736	244.09705
$C_{14}H_{18}NO_2$	232.13375	232.13364
$C_{12}H_{14}O_3$	206.09429	206.09373
$C_{11}H_{11}O_3$	191.07081	191.07095

18: m/z 207 (62), 206 (78; *205.0), 192 (9), 191 (8), 190 (16), 164 (100), 149 (29), 121 (18).

19: m/z 233 (28), 232 (21; *231.0), 164 (100), 149 (47).

Literatur

- 1 Dissertation G. Stöber, Regensburg 1981.
- 2 H. Budzikiewicz, L. Faber, E.-G. Herrmann, F. F. Perrollaz, U. P. Schlunegger und W. Wiegrebe, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 1212.
- 3 Dissertation L. Faber, Braunschweig 1970.
- 4 Dissertation E.-G. Herrmann, Bern 1974.
- 5 Dissertation F. F. Perrollaz, Bern 1976.

- 6 W. Wiegrebe, U.-P. Schlunegger, F.F. Perrollaz und P. Riedl, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 328 (1978).
- 7 K.K. Mayer, Th. Poettinger und W. Wiegrebe, Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 712, 722 (1981).
- 8 Dissertation H. Walter, Bern 1980.
- 9 K. K. Mayer, G. Stöber und W. Wiegrebe, 1.-3. Mitt. dieser Reihe, Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 773, 801, 862 (1983).
- 10 R. Gretler, E. Askitoglu, H. Kühne und M. Hesse, Helv. Chim. Acta 61, 1730 (1978).
- 11 Q.N. Porter und I. Baldas in Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, S. 414ff, Wiley-Interscience, New York 1971.
- 12 M. Hesse und H.O. Bernhard in Progress in Mass Spectrometry, Vol. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 13 G.R. Waller und O.C. Dermer (ed.) in Biochemical Applications of Mass Spectrometry, 1st Suppl. Vol., Wiley-Interscience, New York 1980.
- 14 A.G. Loudon, A. Maccoll und S.K. Wong, J. Chem. Soc. B 1970, 1727.
- 15 T. W. Bentley in Mass Spectrometry, A Specialist Periodical Report, Vol. 3, S. 73, The Chemical Society, London 1975.
- 16 S. Huggenberg und M. Hesse, Helv. Chim. Acta 63, 2295 (1980).
- 17 M. Baldwin, A.G. Loudon, A. Maccoll, L.I. Hayes und K.L. Stuart, J. Chem. Soc. C 1967, 154.
- 18 W.J. Richter und E. Brochmann-Hanssen, Helv. Chim. Acta 58, 203, 209 (1975).
- 19 H. Achenbach, Ch. Renner, J. Wörth und J. Addae-Mensah, Justus Liebigs Ann. Chem. 1982, 1132.
- 20 G.A. Charnock und A.H. Jackson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1972, 856.
- 21 M.S. Gibson, J. Chem. Soc. 1956, 808.

[Ph 708]