

*Man føler dog ret, hvor meget man savner,  
naar man ikke kan tale et Sprog som sit Modersmaal  
– alle Mellemtoner*

Søren Kierkegaard (Berlin, 1841)

---

## 11 Isomerisering ved 1,2-vandring af $\text{NH}_3$

---

1,2-Omlejring i alkylradikaler

Protoniserede aminoethylradikaler

Omlejring før simpel spaltning.

N-vandring i  $\beta$ -distoniske ioner

Lange kæder, Audiers mekanisme

Barriere for 1,2- og 2,3- $\text{NH}_3$ -vandring

Sekundære aminer

---

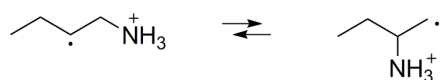
En del af kapitlets resultater indgår i S. Hammerum, *The 1,2-migration of NH<sub>3</sub> in protonated β-aminoalkyl radicals*. Int. J. Mass Spectrom., **199**, 71-78 (2000).

De beregnede termokemiske egenskaber for β-distoniske ioner og overgangstilstande for NH<sub>3</sub>-vandring er samlet i tabeller sidst i kapitlet.

*December 2017, Steen Hammerum, steen@kiku.dk  
(mindre rettelser, august 2018)*

### Sammenfatning

Protoniserede 2-aminoalkylradikaler omlejrer temmelig let ved 1,2-vandring af NH<sub>3</sub>. Herved kan tung-atom skelettet i ioniserede alifatiske aminer med lange alkylkæder modificeres, med β-distoniske isomere som intermediater. Disse fremkommer og omdannes ved gentagne intramolekylære H-atomafrivninger.



Omlejring ved 1,2-vandring af NH<sub>3</sub> i metastabile amin molekylarioner får særlig betydning når den resulterer i forøget forgrening omkring nitrogenatomet, og dermed åbner nye spaltningsmuligheder. Forudsætningen er at de β-distoniske intermediater er tilgængelige via intramolekylær lav-barriere H-atomafrivning.

Den afgrænsning af de metastabile amin molekylarioners indre energi der beskrives i Kapitel 4 og de entalpibarrierer der begrænser intramolekylære H-flytninger (Kapitel 9) udgør NH<sub>3</sub>-vandringens randbetingelser og styrer den eventuelt efterfølgende CC-spaltning.

Aminogrupperes 1,2-vandring i 2-aminoalkylradikaler er nogenlunde termoneutral, med entalpibarrierer af samme størrelse som 5-, 6- og 7-leddede intramolekylære H-atomafrivninger. Overgangstilstanden ligner et NH<sub>3</sub>-molekyle omtrent symmetrisk koordineret til et alken kationradikal.

Sekundære amin kationradikaler kan isomerisere på samme måde, men ikke tertiære.

1,2-NH<sub>3</sub>-vandring kan forløbe i direkte konkurrence med de øvrige isomeriseringsreaktioner der kan modificere alifatiske amin kationradikalers struktur og dermed forøge antallet af mulige simple spaltningsreaktioner.

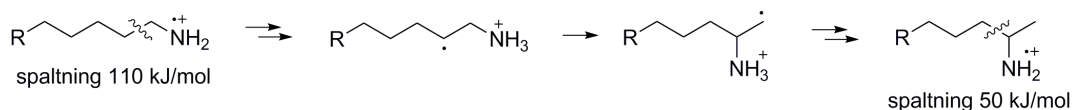
## 1,2-Vandring i alkylradikaler

Omløjring ved 1,2-vandring af nabosubstituent er en velkendt radikal-isomerisering; således omdannes fx haloethylradikaler og substituerede phenethylradikaler [1]. Disse reaktioner indebærer formelt at nabogruppen vandrer som radikal, men simple, ikke-stabiliserede radikal-fragmenter deltager ikke; ingen 1,2-vandring af fx OH, alkyl, H. Imidlertid kan NH<sub>3</sub> i protoniserede 2-aminoalkylradikaler vandre, og dette ligger bag den skeletale omdannelse af alifatiske amin kationradikaler der finder sted når kædelængden er tilstrækkelig.

### Ioniserede aminers omløjring før spaltning

$\alpha$ -Spaltning er uden konkurrence alifatiske amin kationradikalers hyppigste reaktion, men den er ret energikrævende hvis ikke aminogruppen befinder sig ved et forgreningspunkt. Isomerisering der forøger carbonskelettets forgrening åbner, som omtalt i Kapitel 10, mulighed for spaltninger med lavere energikrav, hvilket især bidrager til de metastabile molekylarioners reaktioner.

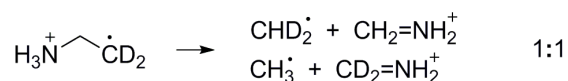
Dette gør sig særlig gældende når aminogruppen er endestillet; er alkylkæden tilstrækkeligt lang kan de ioniserede aminer isomerisere ved aminogruppevandring via  $\beta$ -distoniske intermediater, hvorefter CC-spaltning vil indebære tab af den alkylgruppe der oprindeligt var knyttet til  $\beta$ -carbonatomet (Figur 11.1).



Figur 11.1. Isomerisering af lange, endestillede amin kationradikaler; dobbelpile angiver flere hydrogenatom-flytninger. Kritisk energi for  $\alpha$ -spaltning i runde tal.

Reaktionsforløbet detaljer blev oprindeligt klarlagt af Audier [2,3], som tog udgangspunkt i en tidlig beregningsmæssig undersøgelse af det protoniserede  $\beta$ -aminoethylradikal, hvor Golding og Radom [4] havde foreslået at aminogruppen skulle kunne vandre mellem C-atomerne; tidlige overslag pegede imidlertid på at entalpi barrieren herfor var ret høj [5].

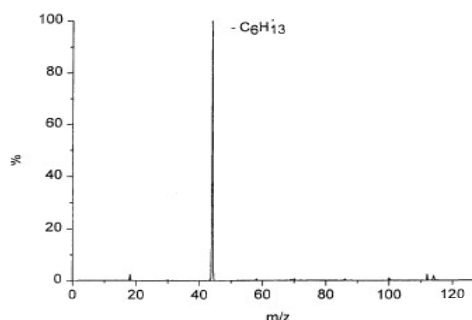
Isotopmærkning viser at NH<sub>3</sub>-vandring finder sted uden yderligere isomerisering af ethylen-delen (Figur 11.2), idet det protoniserede aminoethylradikals spontane fragmentering (tab af et methylradikal) er specifik [6], dvs at



Figur 11.2. Den specifikke elimination af methylradikaler uden H/D-udveksling fra det protoniserede 2-aminoethylradikal, ethylamins  $\beta$ -distoniske isomer, bekræfter NH<sub>3</sub>-vandring.

1,2-Vandring af aminogruppen i  $\beta$ -distoniske amin kationradikaler finder også sted når C eller N bærer substituentter [7].  $\beta$ -Distoniske ioner kan frembringes specifikt og i højt udbytte ved fragmentering [8], eller sammen med andre isomere ved omdannelse af ioniserede aminer ved intramolekylær H-atomafrivning.

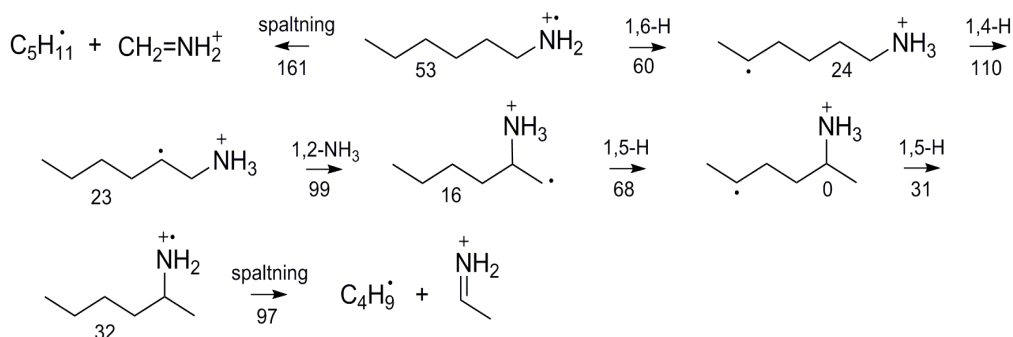
Som illustreret af octylamins MIKE spektrum (Figur 11.3, gentaget fra Kapitel 4) er spaltning efter 1,2-vandring af aminogruppen helt dominerende for uforgrenede amin kationradikaler med tilstrækkelig kædelængde [9], dvs fra hexylamin og opefter; den ses kun i mindre grad eller slet ikke hos ioniseret pentylamin eller andre aminer med kortere alkylgrupper, da disse ikke nemt kan omdannes til det  $\beta$ -distoniske nøgleintermediat (Figur 11.4).



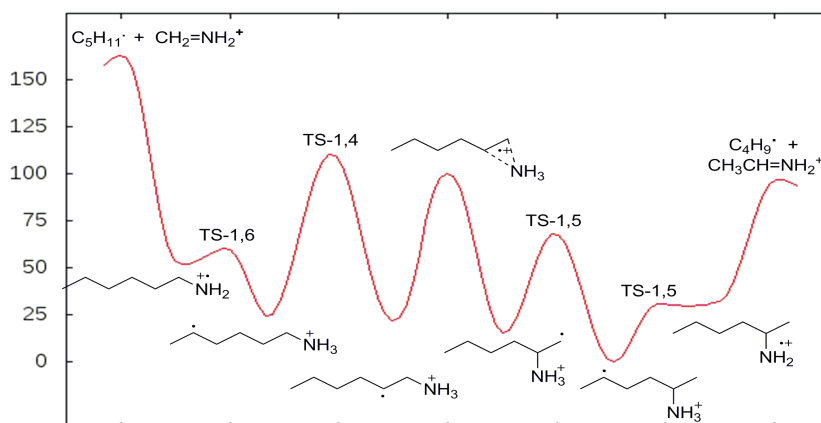
Figur 11.3. MIKE spektrum af octylamin; stort set udelukkende dannelse af CH<sub>3</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Dette skyldes at lange amin kationradikaler ikke omdannes direkte til deres  $\beta$ -distoniske isomere, da 1,3-hydrogenatomflytning har en betragtelig entalpibarriere (Kapitel 9). Isomeriseringen involverer en række H-flytninger med større cykliske overgangstilstande (Figur 11.4 og 11.5) både før og efter 1,2-NH<sub>3</sub> vandring i den  $\beta$ -distoniske ion.

Omfattende systematisk D-mærkning [3,10] viser, at de fleste af disse trin er reversible og bevirker at tre ud af den endelige produktions seks H-atomer oprindelig var knyttet til N, C-4, C-5, C-6 (se Tabel 9.1 i Kapitel 9). H-afrivningen fra C-2 er derimod ret specifik; netop ét  $\beta$ -hydrogenatom fjernes undervejs fra aminogruppens naboposition. Audiers beskrivelse [3] af disse reaktioner er sammenfattet i Figur 11.4 og 11.5, sammen med de beregnede dannelsesvarmer og entalpi-barrierer.

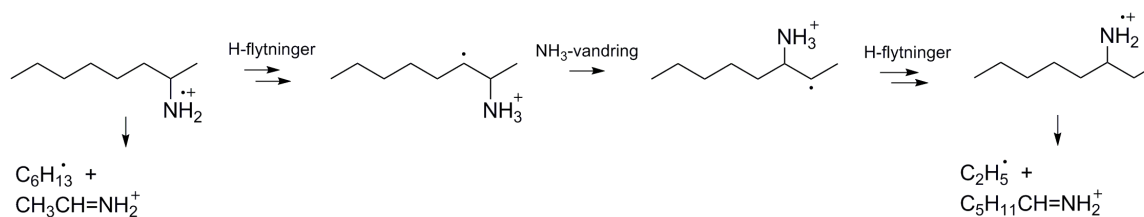


Figur 11.4. Omdannelse og fragmentering af ioniseret hexylamin og 2-hexylamin. Relativ dannelsesvarme og barrierer i  $\text{kJ mol}^{-1}$  bestemt med G3(MP2)-beregninger for all-trans konformationer. Konformere stabiliseret af intramolekylære hydrogenbindinger er ikke medtaget.

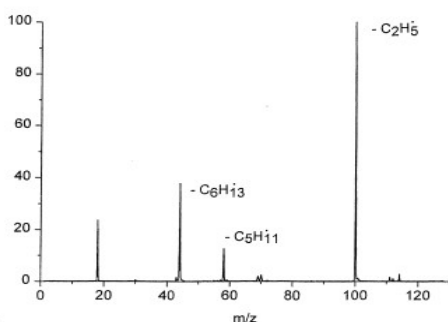


Figur 11.5. Grafisk gengivelse af forløbet i Figur 11.4, omdannelse og fragmentering af ioniseret hexylamin og 2-hexylamin. TS-1,X angiver overgangstilstand ved 1,X-flytning af hydrogenatom.

Det er ikke kun endestillede amin kationradikaler der kan omljre via  $\beta$ -distoniske isomere og derpå spaltes. Eksempelvis kan 2-octylamin kationradikalet ved 2,3-NH<sub>3</sub> vandring omdannes til 3-octylamin (Figur 11.6), hvis spaltning (tab af C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·) stiller lavere energikrav end tab af C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>· fra 2-octylamin (se Kapitel 5) [9]. Metastabile 2-nonyl- og 2-decylamin molekylarioner taber af samme grund stort set udelukkende C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·. Tab af CH<sub>3</sub>· kommer trods favorabel termokemi ikke i spil på grund af den entalpibarriere som hæmmer methyltab (Kapitel 6).



Figur 11.6. 2-Octylamin kationradikalets omljring og spaltning (se potentialenergiprofil, Figur 4.7 i Kapitel 4).



Figur 11.7. MIKE spektrum af 2-octylamin (gentaget fra Kapitel 4). Spaltning efter NH<sub>3</sub>-vandring (tab af C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>· og C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·) bidrager mere end spaltning af den oprindelige molekylarion (tab af C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·).

**1,2-Vandring i ionkilden.** Bowen og Maccoll [11] har vist at massepektre optaget efter lavvoltageionisering i særligt afkølede ionkilder kan indeholde betydelige bidrag fra reaktioner der ellers fortrinsvis observeres hos metastabile ioner. Heriblandt dannelse af CH<sub>3</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup> fra fx ioniseret hexylamin. Vore egne undersøgelser bekræfter dette, selv uden afkøling, og viser desuden at positionsspecificiteten også er den samme: (2,2-D<sub>2</sub>)hexylamins 12 eV massespektrum domineres af CH<sub>3</sub>CD=NH<sub>2</sub><sup>+</sup> toppen.

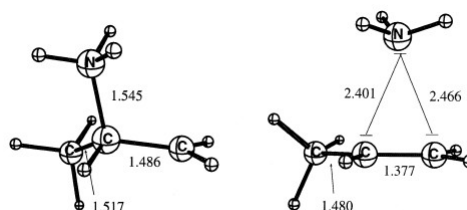
Kollisionsaktivering af lange amin molekylarioner viser, at omdannelsen ved hydrogenatomflytninger og NH<sub>3</sub>-vandring allerede har fundet sted inden de metastabile ioner når frem til reaktionsområdet (se Kapitel 3). Eksempelvis resulterer (2,2-D<sub>2</sub>)octylamins kollisions-inducerede reaktioner stort set udelukkende i dannelse af  $m/z$  45 ioner, CH<sub>3</sub>CD=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, spaltning efter omlejring, med kun et ganske lille bidrag fra  $m/z$  30 ioner, spaltning af den uomdannede molekylarion.

### 1,2-Vandringens termokemi

Som det fremgår af Tabel 11.1 er 1,2-vandring af NH<sub>3</sub> (eller af CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) på CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (Figur 11.2) forbundet med en entalpibarriere på omkring 100 kJ mol<sup>-1</sup>; denne formindskes med omkring 20 kJ mol<sup>-1</sup> for hver alkyl substituent der tilføjes på C. 2,3-Vandring er dermed lidt mindre bekostelig end 1,2-vandring og, nok så vigtigt, nitrogenatomets vandring stiller ikke meget større krav end de forudgående og efterfølgende intramolekulære hydrogenatomafrivninger (Kapitel 9).

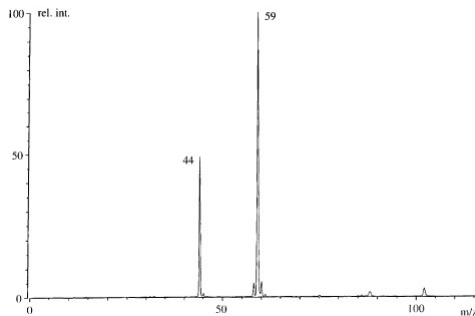
Overgangstilstandens beregnede struktur (Figur 11.8) [12] synes bedst beskrevet som NH<sub>3</sub> koordineret til et alken kationradikal, hvor 1,2-vandringen sker uden adskillelse; omlejringens kritiske energi er dog i nogle tilfælde ikke meget lavere end hvad dissociation til alken kationradikal og ammoniak ville kræve. Den kritiske energi påvirkes ikke i særlig grad af forøget kædelængde (Tabel 11.2).

Figur 11.8. Ioniseret propylamins  $\beta$ -distoniske isomer og overgangstilstand for 1,2-vandring af NH<sub>3</sub> (MP2/6-31+G(d,p)) (fra [11]).

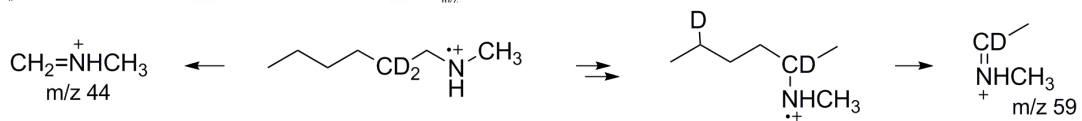


Sekundære amin kationradikaler med lange kæder isomeriseres før spaltning på samme måde som primære, omend ikke helt så fuldstændigt; med positionsspecificiteten følger for aminer med deuterium i 2-stilling også høj isotopspecificitet (Figur 11.9 og 11.10) [13].





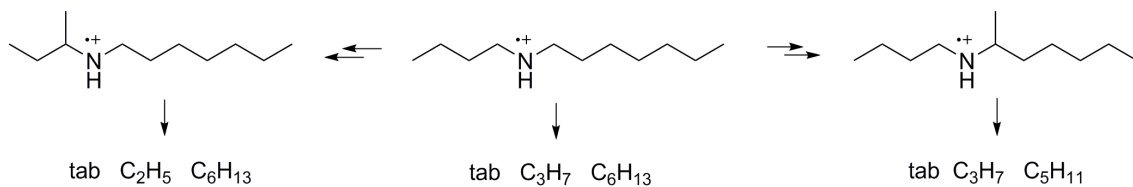
Figur 11.9. MIKE spektrum af N-methyl-(2,2-D<sub>2</sub>)hexylamin (taget fra [13]); såvel  $\alpha$ -spaltning som spaltning efter omlejring forløber isotopspecifikt (se Figur 11.10).



Figur 11.10. Spaltning af metastabile-N-methyl(2,2-D<sub>2</sub>)hexylamin kationradikaler.

1,2-Vandringen stiller lidt større energikrav når aminen er sekundær, men derudover ændres reaktionsforløbet ikke i særlig grad. En tilsvarende isomerisering observeres ikke for tertiære aminer. For disses  $\beta$ -distoniske isomere er dissociation til alken og amin mere tilløkkende.

Når de gentagne intramolekulære H-afrivninger kan føre til forskellige  $\beta$ -distoniske ioner ses konkurrerende 1,2-vandringsreaktioner og efterfølgende fragmentering.



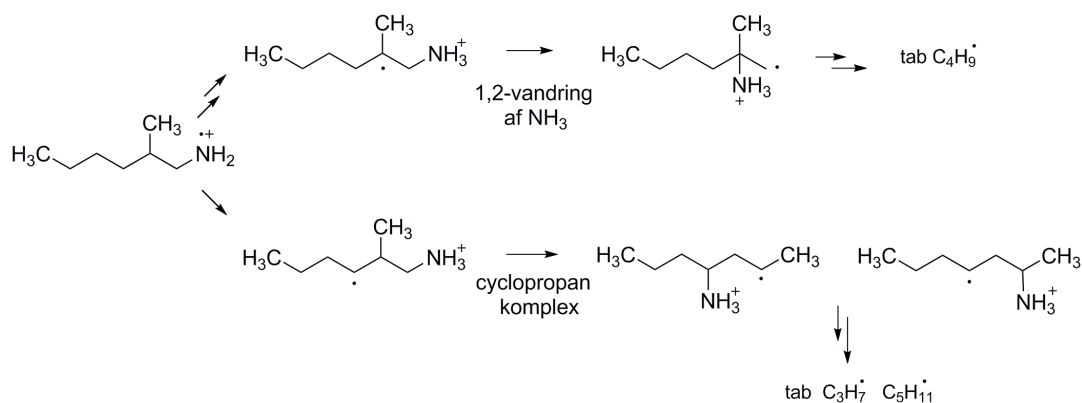
Figur 11.11. Spaltning af N-butylheptylamins molekylarion resulterer i tab af C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>•</sup> og C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup> i forholdet 5:2:2:3.

### Konkurrerende omlejningsreaktioner – distoniske intermediater

Uanset at simpel spaltning ikke er særlig favorabel når nitrogenatomet befinder sig på et ikke-forgrenet carbonatom elimineres alkylradikaler fra stort set alle ioniserede alifatiske aminer. For metastabile primære amin molekylarioner er intramolekylær H-afrivning altid et termokemisk fordelagtigt alternativ (høj hydrogenatomaffinitet og lav barriere, Kapitel 9), og dermed vil isomerisering til og via distoniske isomere kunne finde sted.

**β og γ.** Når β-distoniske isomere kan dannes åbnes mulighed for at aminogruppen kan 1,2-vandre til en mere forgrenet position. Er forgrenede γ-distoniske isomere tilgængelige kan nitrogenatomet i stedet flytte via cyclopropan intermediater (Kapitel 10). Særligt forgrenede amin kationradikaler kan tillige omlejre ved dissociation-rekombination (Kapitel 10).

Isomerisering ved 1,2-vandring af aminogruppen kan finde sted uanset om der er substituenten i 2- eller 3-stilling. Som vist i Figur 11.12 kan ioniseret 2-methylhexylamin spaltes både efter 1,2-vandring af NH<sub>3</sub> og via cyclopropan-omdannelse. Dette er i udmærket overensstemmelse med de beregnede energiforhold: cyclopropandannelse stiller omtrent samme krav som 1,2-vandring efter indledende 1,6-H-afrivning.



Figur 11.12. 2-Methylhexylamin kationradikalets omlejring-fragmenteringsreaktioner.

På tilsvarende vis kan tab af alkylradikaler efter omdannelse via cyclopropankomplekser finde sted i konkurrence med dissociation-rekombination, som fx for 2-methylbutylamin kationradikalet (Kapitel 8).

Helt alment modificeres tung-atomskelettet i endestillede primære metastabile amin kationradikaler således før spaltning, gerne via distoniske isomere, da aminogruppen derved overføres til mere forgrenede positioner. I mange tilfælde vil også ikke-endestillede ioniserede aminer omdannes før spaltning, dersom termokemisk mere favorable spaltninger kan komme i spil.

Substitution på nitrogenatomet formindsker molekylarionernes tilbøjelighed til omdannelse til distoniske isomere (Kapitel 9), og dermed følger også formindsket tilbøjelighed til skeletal omlejring. Sekundære aminer kan således omdannes ved NH<sub>3</sub>-vandring og ved dissociation-rekombination, men ikke via cyclopropaner. Tertiære aminer isomeriserer ikke i nævneværdig grad før spaltning.

Tabel 11.1. Beregnede dannelsesvarmer for  $\beta$ -distoniske isomere af alifatiske C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> amin kationradikaler og overgangstilstande for 1,2-vandring af aminogruppen.<sup>a</sup>

	$\beta$ -distonisk ion		TS for N-vandring	
	G3	isom <sup>b</sup>	G3	E <sub>0</sub>
·CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	787	-25	889	102
CH <sub>3</sub> ·CHCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	743	-35	824	81
·CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	741	-24	824	83
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ·CHCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	719	-32	799	80
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ·)NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	714	-20	799	85
CH <sub>3</sub> ·CHCH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	698	-36	762	64
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	700	-40	760	60
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ·)NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	694	-23	760	66
·CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	761	+10	(867) <sup>c</sup>	104
·CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	721	+10	(829) <sup>c,d</sup>	
CH <sub>3</sub> ·CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	718	-3	807	89
·CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	718	+11	807	89
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ·CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	694	-2	782	88
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ·)NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	692	+12	782	91
CH <sub>3</sub> ·CHCH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	676	-3	752 <sup>e</sup>	75
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	675	-11	750	75
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ·)NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	675	+10	750	75

a kJ mol<sup>-1</sup>, 298 K; G3 beregningsresultater med udgangspunkt i geometri bestemt ved optimering med MP2(full)/6-31+G(d,p).

b  $\Delta H_f$  i forhold til molekylarion.

c G3//B3LYP grundet konvergensproblemer ved MP2-optimering.

d 1,5-H-flytning væsentligt mere favorabel end C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>-vandring.

e carbonskelettet trans; cis: 758 kJ mol<sup>-1</sup>.

Tabel 11.2. Beregnede dannelsesvarmer for  $\beta$ -distoniske isomere af hexylamin og octylamin kationradikaler og overgangstilstande for 1,2-vandring af aminogruppen.<sup>a</sup>

	$\beta$ -distonisk ion		TS for N-vandring	
	G3( $\beta$ )	isom <sup>b</sup>	G3(TS)	E <sub>0</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> <sup>•</sup> CHCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	673	-30	748	75
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>•</sup> CHCH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	650	-32	711 <sup>c</sup>	61
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH( <sup>•</sup> CH <sub>2</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	666	-16	748	82
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> <sup>•</sup> CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	648	-2	733	85
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>2</sub> <sup>•</sup> CHCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	623	-35	704	81
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>•</sup> CHCH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	600	-36	665 <sup>c</sup>	65
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>2</sub> CH( <sup>•</sup> CH <sub>2</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	621	-15	704	83

a kJ mol<sup>-1</sup>, 298 K; G3 beregningsresultater med udgangspunkt i geometri bestemt ved optimering med MP2(full)/6-31+G(d,p).

b  $\Delta H_f$  i forhold til molekylarionen.

c carbonskelettet trans.

## Litteraturhenvisninger til Kapitel 11

- 1 (a) K. S. Chen, D. Y. H. Tang, L. K. Montgomery og J. K. Kochi, *Rearrangements and conformations of chloroalkyl radicals by electron spin resonance*. J. Am. Chem. Soc., **96**, 2201-08 (1974).  
 (b) E. J. Hamilton og H. Fischer, *Observation of the neophyl radical rearrangement by electron spin resonance spectroscopy*. Helv. Chim. Acta, **56**, 795-99 (1973).  
 (c) A. L. J. Beckwith og K. U. Ingold, *Free-radical rearrangements. I Rearrangements in Ground and Excited States*, bd 1, kap 4. Red. J. K. Kochi, Academic Press, New York 1980.  
 (d) J. Fossey, D. Lefort og J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1995.  
 (e) H. Ihee, A. H. Zewail og W. A. Goddard III, *Conformations and barriers of haloethyl radicals: Ab initio studies*. J. Phys. Chem. A, **103**, 6638-49 (1999).  
 (f) E. W. Tan, B. Chan og A. G. Blackman, *A polar effects controlled enantioselective 1,2-chlorine migration via a chlorine-bridged radical intermediate*. J. Am. Chem. Soc., **124**, 2078-79 (2002).
- 2 H. E. Audier, A. Milliet og J. P. Denhez, *Fragmentation of linear primary amines: origin of the m/z 44 fragment ions*. Org. Mass Spectrom., **18**, 131-2 (1983).
- 3 H. E. Audier, G. Sozzi og J. P. Denhez, *Réactions unimoléculaires des cations radicaux  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{NH}_2^+$  en phase gazeuse*. Tetrahedron, **42**, 1179-90 (1986).
- 4 B. T. Golding og L. Radom, *The mechanism of action of adenosylcobalamin*. J. Am. Chem. Soc., **98**, 6331-38 (1976).
- 5 (a) B. F. Yates og L. Radom, *Structures and relative energies of gas-phase  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$  radical cations*. Org. Mass Spectrom., **22**, 430-36 (1987).  
 (b) J. Fossey og J.-Y. Nedelec, *Theoretical studies of free-radical migrations*. Tetrahedron, **37**, 2967-76 (1981).  
 (c) J. J. Russell, H. S. Rzepa og D. A. Widdowson, *A MNDO SCF-MO theoretical study of the mechanism of [1,2] migrations in free radicals as a model for coenzyme B<sub>12</sub> mediated rearrangement reactions*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 625-27.
- 6 (a) S. Hammerum, D. Kuck og P. J. Derrick, *Isomers of amine molecular ions – the structures of  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$  and related radical cations*. Tetrahedron Lett., **25**, 893-96 (1984).  
 (b) S. Hammerum, A. C. Petersen, T. I. Sølling, T. Vulpius og H. Zappey, *The expulsion of alkyl radicals from the methylaminomethyl radical cation,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3^+$ , and related distonic ions*. J. Chem. Soc., Perkin 2, **1997**, 391-96.
- 7 T. Bjørnholm, S. Hammerum og D. Kuck, *Distonic ions as reacting species*. J. Am. Chem. Soc., **110**, 3862-69 (1988).
- 8 G. Eckhardt, *Wasserstoffumlagerungen bei der elektronenstossinduzierten Fragmentierung der Aminoäthern*. Org. Mass Spectrom., **14**, 31-35 (1979).
- 9 S. Hammerum og T. Henriksen, *The rearrangement and simple cleavage of metastable octanamine radical cations*. Int. J. Mass Spectrom., **199**, 79-89 (2000).
- 10 G. Sozzi, J. P. Denhez, H. E. Audier, T. Vulpius og S. Hammerum, *Intramolecular hydrogen atom abstraction with an eight-membered cyclic transition state in open-chain aliphatic aminium radicals*. Tetrahedron Lett. **26**, 3407-8 (1985)

- 11 R. D. Bowen og A. Maccoll, *Low-energy, low-temperature mass spectra – saturated alkylamines*. *Org. Mass Spectrom.*, **20**, 331-35 (1985).
- 12 S. Hammerum, *The 1,2-migration of NH<sub>3</sub> in protonated β-aminoalkyl radicals*. *Int. J. Mass Spectrom.*, **199**, 71-78 (2000).
- 13 S. Hammerum og A. C. Petersen, *Isomerization and unimolecular fragmentation of straight-chain secondary amine radical cations in the gas phase*. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 1045-51 (1998).