

А. ТАЛВАРИ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

МАСС-СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2. Изоалкилциклопентены

В настоящей работе изучены масс-спектры 1- и 3-изопропил-, -изобутил- и -изопентил-1-циклопентенов с целью выявления влияния структуры и положения заместителя на диссоциативную ионизацию под действием электронного удара. Спектры снимались на масс-спектрометре МХ-1303 при температуре ионного источника и системы напуска 200 °С и при энергиях ионизирующих электронов 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 35 и 50 эв. Методика работы описана ранее [1, 2]. Относительные интенсивности основных осколочных ионов приведены в табл. 1, 2.

Из масс-спектров 1- и 3-изопропил-, -изобутил- и -изопентил-1-циклопентенов (табл. 1, 2) вытекает, что основные закономерности распада, установленные для *n*-алкилциклопентенов [1, 2, 3], действительно и для изоалкилциклопентенов. Кроме того, алкильные заместители с изостроением дают осколки с разрывом связей на месте разветвления. При 50 эв различия между *изо*- и *n*-алкилциклопентенами в устойчивости молекулярных ионов малы, но становятся более заметными при уменьшении энергии ионизирующих электронов. Значения W_M уменьшаются как с возрастанием числа углеродных атомов в заместителе C_3-C_5 , так и с увеличением энергии бомбардирующих электронов (табл. 1, 2).

При низких энергиях электронов стабильность молекулярных ионов у 1- и 3-изобутил- и -изопентил-1-циклопентенов меньше, а у 1- и 3-изопропил-1-циклопентенов больше, чем у соответствующих соединений с неразветвленной цепью заместителя. Стабильность молекулярных ионов у 1-изомеров значительно больше, чем у 3-замещенных изоалкилциклопентенов, причем эти различия наибольшие при низких энергиях электронов. Например, при 20 эв значения W_M у 1- и 3-изопропил- и -изобутил-1-циклопентенов отличаются в 1,7 раза, у 1- и 3-изопентил-1-циклопентенов в 2,7 раза, а при 50 эв — в 1,45, 1,6 и 2,4 раза соответственно.

При распаде изопропилциклопентенов с большой вероятностью протекает процесс отщепления метильного радикала, который обусловлен преимущественным расщеплением С—С-связи у места разветвления углеродной цепи заместителя, при этом образуются ионы $(C_7H_{11})^+$ с m/e 95. Образование этих ионов из 1-изопропил-1-циклопентенов связано с разрывом β -С—С-связи по отношению к двойной. Этот процесс является также главным процессом распада наряду с α -разрывом (к циклу).

Таблица 1

Масс-спектры 1- и 3-изоалкилциклопентенов при 50 эв

Заместитель

m/e	1-Изопропил		1-Изобутил		1-Изопентил		3-Изопропил		3-Изобутил		3-Изопентил	
	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
27	105	258	129	296	118	311	64	275	53	313	45	183
28	72	177	12	028	34	089	22	097	15	030	13	052
29	35	085	51	118	109	288	16	070	36	196	47	188
39	186	457	141	324	132	347	105	451	89	388	76	308
40	35	085	28	065	25	067	22	097	23	087	17	070
41	259	636	283	649	330	871	178	761	199	791	180	727
42	18	044	21	048	22	059	15	063	16	061	17	070
43	52	128	197	453	64	170	43	186	63	287	66	267
50	10	025										
51	38	092	31	070	22	059	15	065	16	063		
52	20	048	24	056	17	044			11	042		
53	81	199	117	268	92	244	28	121	47	165	29	119
54	24	059	39	090	50	133			16	065	15	059
55	113	278	81	185	101	266	25	109	36	130	51	205
56	16	038	28	065	84	222			19	073	23	092
57			81	185	168	444			63	313	52	211
63	13	033										
65	61	149	44	101	39	104	61	260	38	122	43	173
66	130	318	101	231	48	126	210	902	131	552	132	534
67	1000	2451	1000	2297	1000	2639	1000	4289	1000	3813	1000	4042
68	130	318	145	333	67	177	100	430	84	388	86	449
69	138	338	26	059	28	074	45	193	11	083	16	065
70					17	044					24	097
71											19	076
77	69	170	65	149	42	111	25	107	23	083	24	097
78	17	042	17	039								
79	67	163	189	435	101	266	18	077	49	161	41	168
80	20	050	85	194	34	089			23	086	21	086
81	105	258	478	1099	143	377	16	070	84	507	52	211
82	61	149	272	624	319	843	13	056	63	343	168	678

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
83		1,0	0,25	2,9	0,67	6,4	1,70			1,2	0,50	3,9	1,57
91		4,3	1,06	2,1	0,48	1,5	0,39	1,7	0,72				
93		5,8	1,42	1,2	0,28	2,0	0,52	1,8	0,79				
94		1,0	0,25			1,7	0,44						
95		63,6	15,60	5,6	1,29	20,2	5,34	4,3	1,86	1,1	0,57	2,7	1,08
96		4,3	1,06	1,1	0,26	2,0	0,52				0,14	1,6	0,65
109		2,4	0,59	14,9	3,42	2,0		10,2	4,38		1,57		
110		25,2	6,17	1,4	0,33					8,4	3,58	4,0	1,62
111		2,4	0,59			14,8	3,92				0,34		
124				25,0	5,73	1,4	0,37						
125				2,4	0,56								
138													
139													
Σ C ₁		0,22		0,10		0,13		0,06		0,00		0,15	
Σ C ₂		5,37		4,61		6,99		4,77		5,61		4,59	
Σ C ₃		14,12		15,72		15,39		16,35		16,31		14,70	
Σ C ₄		7,58		9,47		14,44		4,24		8,80		7,69	
Σ C ₅		36,51		30,67		31,92		61,43		49,61		53,61	
Σ C ₆		8,78		26,31		18,93		3,90		12,68		14,28	
Σ C ₇		19,70		2,53		7,32		3,81		1,16		2,06	
Σ C ₈		7,73		4,05		0,28		5,46		1,84		0,94	
Σ C ₉				6,54		0,23				3,98		0,27	
Σ C ₁₀						4,37						1,80	
Σ 41		13,42		10,21		14,24		11,30		10,55		11,82	
Σ 42		1,14		1,33		3,37		1,18		1,49		2,66	
Σ 43		1,50		6,42		6,22		1,97		5,84		5,57	
Σ 67		43,28		38,85		35,77		45,83		45,36		44,45	
Σ 68		11,91		15,89		14,73		9,40		11,20		12,32	
W _M		6,71		6,28		4,29		4,71		3,92		1,78	

Mass-spectra of monosubstituted... 2. Isoalkylcyclopentenes

Table 3

Таблица 2

Масс-спектры 1- и 3-изоалкилциклопентенов при 14 эв

m/e	Заместитель											
	1-Изопропил		1-Изобутыл		1-Изопентил		3-Изопропил		3-Изобутыл		3-Изопентил	
	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
41	1,02		0,31			1,15	0,27	0,93		0,95		0,39
42						1,31	0,31	0,97			1,09	0,38
43	1,02	0,31		6,00	1,63			1,43		2,95	1,65	0,57
54	1,02	0,31		0,97	0,26							
55	1,32	0,40				1,21	0,29				1,34	0,46
56	0,96	0,29		2,33	0,64	7,05	1,68			1,71	2,57	0,89
57				12,24	3,33	25,06	5,97			12,64	8,91	3,07
58						0,98	0,23					
66	17,61	5,26		15,31	4,17	3,05	0,73	41,80		23,56	16,45	5,66
67	68,09	20,33		85,86	23,37	76,19	18,14	100,00		100,00	100,00	34,43
68	14,67	4,38		15,82	4,31	5,88	1,40	13,55		12,64	8,91	3,07
69	16,88	5,04		1,94	0,53	2,18	0,52	6,19		1,40	1,43	0,49
70						3,05	0,73				6,51	2,24
71											4,29	1,48
79				1,71	0,47	2,83	0,67					
80				6,83	1,86	7,83	1,83			2,41	6,51	2,24
81	14,67	4,38		27,04	7,36	10,57	2,52	4,04		13,22	7,20	2,48
82	8,80	2,63		38,72	10,54	100,00	23,81	2,96		17,24	62,50	21,52
83				4,33	1,18	16,84	4,01			2,33	11,31	3,89
93	2,17	0,65				1,15	0,27	2,69				
94						4,03	0,96					
95	63,83	19,96		6,50	1,77	33,84	8,05	6,19		2,33	4,01	1,38
96	4,63	1,38		2,50	0,68	3,71	0,88				2,29	0,79
108	1,32	0,40						3,63				
109	1,74	0,52		18,37	5,00	0,92	0,22	2,29			4,86	1,67
110	100,00	29,87		2,17	0,59	2,18	0,52	54,18		7,11	1,91	0,66
111	7,53	2,25						4,44				
123				1,16	0,32	1,25	0,30				2,29	0,79
124				100,00	27,22							
125				10,20	2,78					33,33		13,43
										6,35		2,56

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
136						1,02	0,24					24,12	8,31
138						90,48	21,54					2,48	0,85
139						8,62	2,05						
ΣC_1		0,03				0,22		0,30		0,29			
ΣC_2		0,81		2,21		0,86		1,69		1,93			1,37
ΣC_3		1,23		4,67		8,58		0,72		6,72			4,73
ΣC_4		35,35		32,56		21,63		64,07		55,67			47,47
ΣC_5		7,91		21,61		33,19		3,56		14,60			30,72
ΣC_6		21,47		2,66		10,37		4,14		1,38			2,79
ΣC_7		33,20		5,72		0,84		25,52		3,27			2,47
ΣC_8				30,57		0,38				16,15			0,86
ΣC_9						23,93							9,60
ΣC_{10}						7,39		5,04		4,82			6,22
$\Sigma 41$		8,27		4,98		3,05		1,05		1,19			3,76
$\Sigma 42$		0,84		1,16		6,26		0,69		6,33			5,13
$\Sigma 43$		0,51		4,97		29,22		44,33		49,49			40,95
$\Sigma 67$		45,20		37,82		48,18		28,14		26,14			34,40
$\Sigma 68$		38,26		43,34									
ΣM		32,08		29,88		23,59		23,03		14,75			9,14

I_{95} у 1-изомера в 8—12 раз больше, чем у 3-изомера. Для 3-изопропил-1-циклопентена первичным процессом распада является образование осколочных ионов $(C_5H_6)^+$ с m/e 66 и $(C_5H_7)^+$ с m/e 67. Наряду с этим наблюдаются процессы отщепления метильной группы и двух атомов водорода.

Реакции отщепления этильных групп и молекул этилена, ведущие к образованию ионов с m/e 81 и 82, при распаде изопропилциклопентена протекают со значительно меньшей вероятностью, чем при распаде *n*-пропилциклопентена. Возникновение перегруппировочных ионов с m/e 82 связано кроме разрыва β -C—C-связи (к циклу) с миграцией атомов водорода от γ -углеродного атома. В молекуле 1-изопропил-1-циклопен-

Таблица 3

Метастабильные ионы в масс-спектрах изопропил-, изобутил- и изопентилциклопентенов

	m^*	m_p^*	Переход	Реакция	Боковая цепь и ее положение					
					Изопропил		Изобутил		Изопентил	
					1	3	1	3	1	3
А	25,1	25,14	29+=27++2		+	+	+	+	+	+
	37,1	37,10	41+=39++2		+	+	+	+	+	+
	63,1	63,06	67+=65++2		+	+	+	+	+	+
	64,1	64,06	68+=66++2		+	+	+	+	—	—
	65,1	75,05	79+=77++2		+	—	+	+	—	—
	77,1	77,05	81+=79++2		+	+	+	+	+	+
	89,0	89,04	93+=91++2		+	+	—	—	+	—
	91,1	91,04	95+=93++2		+	—	+	—	+	—
	Б	40,8	40,81	110+=67++43	α —p	—	—	—	—	22
47,3		47,25	95+=67++28	α —p	14	18	20	20	14	—
48,2		48,17	96+=68++28	$\alpha \sim H$	—	—	—	—	12	—
48,6		48,67	95+=68++27	$\alpha \sim H$	—	—	—	—	—	12
48,7		48,72	138+=82++56	$\beta \sim H$	—	—	—	—	—	12
54,2		54,23	124+=82++42	$\beta \sim H$	—	—	—	12	—	50
54,7		54,74	82+=67++15	α —p	14	—	12	12	12	12
55,7		55,71	83+=68++15	$\alpha \sim H$	—	—	—	—	16	—
56,4		56,39	82+=68++14	$\alpha \sim H$	—	—	—	50	16	14
57,4		57,36	83+=69++14	$\alpha \sim 2H$	—	—	—	—	50	—
59,7		59,65	110+=81++29	β —p	12	14	—	—	50	—
60,2		60,19	109+=81++28	β —p	—	—	25	—	50	—
72,3		72,78	124+=95++29	γ —p	—	—	18	—	—	—
74,3	74,32	124+=96++28	$\gamma \sim H$	—	—	—	50	—	—	
В	15,3	15,29	55+=29++26		35	25	35	20	35	20
	24,4	24,36	69+=41++28		18	22	20	20	35	20
	25,1	25,09	67+=41++26		16	20	16	20	25	16
	29,1	29,09	55+=40++15		—	—	—	—	20	20
	29,6	29,63	54+=40++14		—	—	—	20	—	—
	35,6	35,56	82+=54++28		—	—	—	12	—	—
	36,5	36,45	80+=54++26		—	—	16	14	18	16
	36,5	36,45	83+=55++28		—	—	16	16	18	16
	38,2	38,24	82+=56++26		—	—	—	—	—	50
	39,1	39,14	83+=57++26		—	22	16	16	22	35
	40,7	40,71	69+=53++16		—	—	—	—	—	35
	41,3	41,30	68+=53++15		—	—	16	12	—	—
	42,6	42,56	66+=53++13		—	—	—	—	—	35

Примечание. m^* — обнаружено в спектре. m_p^* — вычислено по формуле $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$, где m_2 — масса образованного иона, m_1 — масса исходного иона. Цифры показывают величину минимальной энергии электронов, при которой еще регистрировались линии соответствующих метастабильных ионов.

тена водород в γ -положении отсутствует, с чем и связана малая интенсивность пиков ионов (C_6H_{10})⁺.

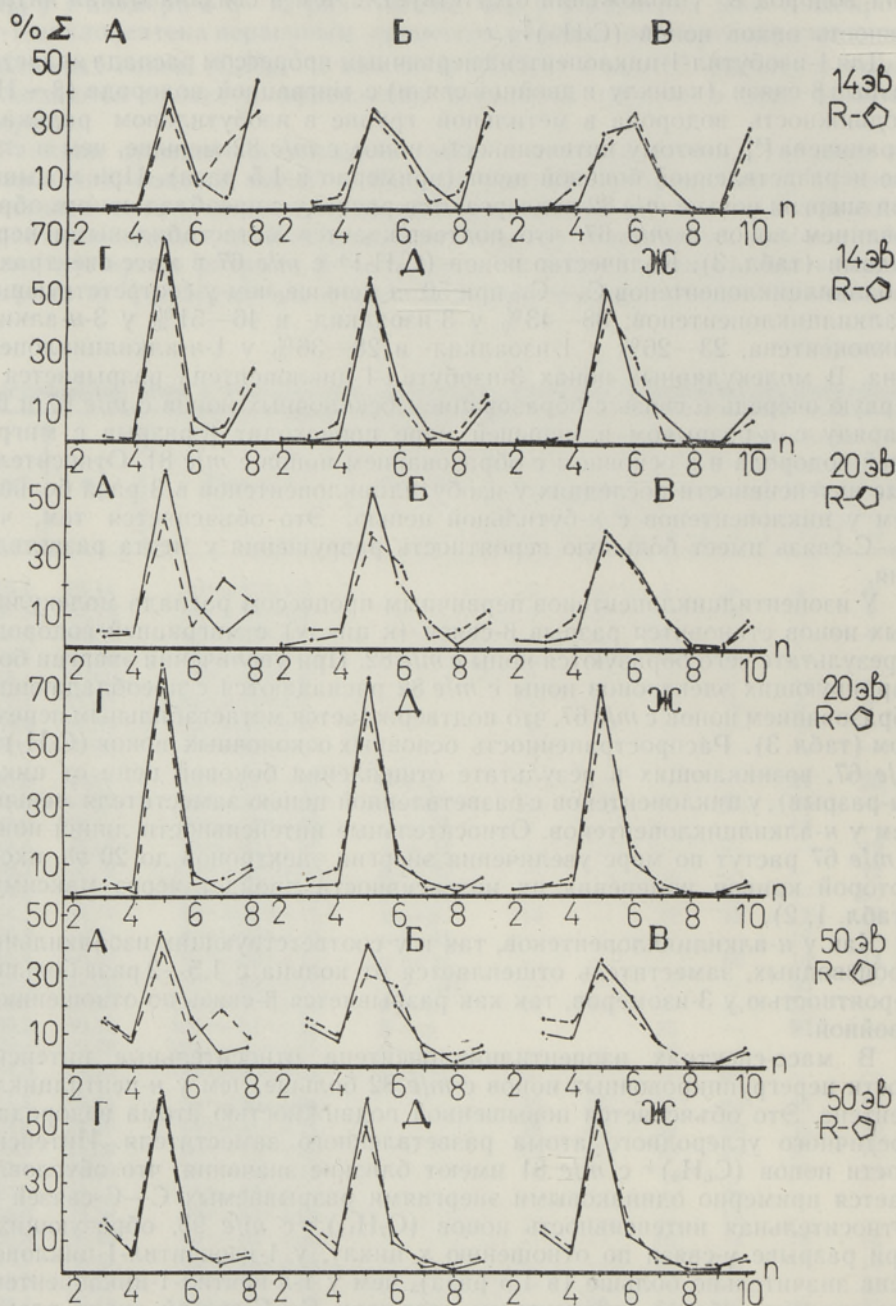
Для 1-изобутил-1-циклопентена первичным процессом распада является разрыв β -связи (к циклу и двойной связи) с миграцией водорода ($\beta \sim H$). Подвижность водорода в метильной группе в изобутиловом радикале ограничена [4], поэтому интенсивность ионов с m/e 82 меньше, чем в случае неразветвленной боковой цепи (примерно в 1,5 раза). При повышении энергии ионы с m/e 82 подвергаются распаду с преобладающим образованием ионов с m/e 67, что подтверждается метастабильными переходами (табл. 3). Количество ионов (C_5H_7)⁺ с m/e 67 в масс-спектрах у изоалкилциклопентенов C_8 — C_{10} при 50 эв меньше, чем у соответствующих *n*-алкилциклопентенов: 38—43% у 3-изоалкил- и 46—51% у 3-*n*-алкилциклопентена, 23—26% у 1-изоалкил- и 28—36% у 1-*n*-алкилциклопентена. В молекулярных ионах 3-изобутил-1-циклопентена разрывается в первую очередь α -связь с образованием осколочных ионов с m/e 67 и 66. Наряду с α -разрывом в меньшей мере происходит β -разрыв с миграцией водорода и в основном с образованием ионов с m/e 81. Относительные интенсивности последних у изобутилциклопентенов в 3 раза больше, чем у циклопентенов с *n*-бутильной цепью. Это объясняется тем, что C—C-связь имеет большую вероятность разрушения у места разветвления.

У изопентилциклопентенов первичным процессом распада молекулярных ионов становится разрыв β -связи (к циклу) с миграцией водорода, в результате чего образуются ионы с m/e 82. При увеличении энергии бомбардирующих электронов ионы с m/e 82 распадаются с преобладающим образованием ионов с m/e 67, что подтверждается метастабильным переходом (табл. 3). Распространенность основных осколочных ионов (C_5H_7)⁺ с m/e 67, возникающих в результате отщепления боковой цепи от цикла (α -разрыв), у циклопентенов с разветвленной цепью заместителя меньше, чем у *n*-алкилциклопентенов. Относительные интенсивности линий ионов с m/e 67 растут по мере увеличения энергии электронов до 20 эв, около которой кривая изменения их интенсивности пройдет через максимум (табл. 1, 2).

Как у *n*-алкилциклопентенов, так и у соответствующих изоалкильных производных, заместитель отщепляется от кольца с 1,5—2 раза большей вероятностью у 3-изомеров, так как разрывается β -связь по отношению к двойной.

В масс-спектрах изопентилциклопентена относительные интенсивности перегруппировочных ионов с m/e 82 больше, чем у *n*-пентилциклопентена. Это объясняется повышенной подвижностью атома водорода у третичного углеродного атома разветвленного заместителя. Интенсивности ионов (C_6H_9)⁺ с m/e 81 имеют близкие значения, что обусловливается примерно одинаковыми энергиями разрываемых C—C-связей [5]. Относительная интенсивность ионов (C_7H_{11})⁺ с m/e 95, образующихся при разрыве γ -связи по отношению к циклу, у 1-изопентил-1-циклопентена значительно больше (в 1,5 раза), чем у 1-*n*-пентил-1-циклопентена, что связано с более интенсивным разрывом C—C-связей около разветвления углеродной цепи.

Кривые распределения интенсивностей по числу углеродных атомов в ионах (рисунок), отвечающие 1-замещенным циклопентенам с *n*- и изоалкильными радикалами, несколько отличаются — при 50 эв 1-изопропил-1-циклопентен обладает меньшим значением ΣC_7 , чем 1-*n*-пропил-1-циклопентен, а 1-изобутил-1-циклопентен — большими ΣC_5 и ΣC_6 , чем 1-*n*-бутил-1-циклопентен. В случае пяти углеродных атомов в цепи заместителя кривые распределения в диапазоне энергий электронов 20—50 эв



Распределение интенсивностей в масс-спектрах 1- и 3-изоалкилциклопентенов (---) и *n*-алкилциклопентенов (—) при 14, 20 и 50 эв.

А — 1-изопропил- и *n*-пропилциклопентен, Б — 1-изобутил- и *n*-бутилциклопентен, В — 1-изопентил- и *n*-пентилциклопентен, Г — 3-изопропил- и *n*-пропилциклопентен, Д — 3-изобутил- и *n*-бутилциклопентен, Ж — 3-изопентил- и *n*-пентилциклопентен.

Таблица 4

Характерные суммы 1- и 3-изопропил-, изобутил-, изопентил-, *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-пентил-1-циклопентенов

Соединение	Энергия ионизирующих электронов, эв								
	Σ 41			Σ 67			Σ 68		
	14	20	50	14	20	50	14	20	50
1- <i>n</i> -Пропил-1-циклопентен	4,66	6,53	10,90	39,99	58,82	45,05	46,24	19,33	11,51
1-Изопропил-1-циклопентен	8,27	11,11	14,50	45,20	55,43	43,55	38,26	21,78	13,36
3- <i>n</i> -Пропил-1-циклопентен	2,99	4,94	10,19	63,08	70,34	54,55	24,68	13,79	8,73
3-Изопропил-1-циклопентен	5,04	6,36	11,30	44,33	57,45	45,83	28,14	14,95	9,40
1- <i>n</i> -Бутил-1-циклопентен	5,39	5,62	10,95	37,55	56,31	43,89	50,79	26,80	15,53
1-Изобутил-1-циклопентен	4,98	5,04	10,21	37,82	49,46	38,85	43,34	25,76	15,89
3- <i>n</i> -Бутил-1-циклопентен	4,35	4,51	10,60	46,79	66,15	50,55	38,92	17,43	10,98
3-Изобутил-1-циклопентен	4,82	4,64	10,55	49,49	56,27	45,36	26,14	17,63	11,20
1- <i>n</i> -Пентил-1-циклопентен	8,73	7,92	13,00	31,19	47,65	39,17	51,14	29,44	16,35
1-Изопентил-1-циклопентен	7,39	7,90	14,24	29,22	44,87	35,77	48,18	29,14	14,73
3- <i>n</i> -Пентил-1-циклопентен	5,76	4,71	11,22	47,74	64,27	49,17	33,57	16,16	11,83
3-Изопентил-1-циклопентен	6,22	5,31	11,82	40,95	58,53	44,45	34,40	17,46	12,32

сходны, а при 14 эв значения ΣC_6 и ΣC_7 выше у 1-изопентил-1-циклопентенов. У 3-*n*-алкил- и 3-изоалкил-1-циклопентенов C_8 — C_{10} кривые распределения сходны. Значения максимумов на этих кривых, соответствующие ионам $(C_5H_9)^+$, у 3-изоалкил-1-циклопентена гораздо больше, чем у 1-изомеров.

Основная часть ΣI 1- и 3-изоалкил-1-циклопентенов падает на долю осколочных ионов $(C_nH_{2n-3})^+$, образующих характерную сумму $\Sigma 67$ у 45—55% изопропил-, у 40—55% изобутил- и у 30—60% изопентилциклопентена. Значения этих величин меньше, чем у соответствующих *n*-алкилциклопентенов (табл. 4). Значения $\Sigma 41$ и $\Sigma 68$ у 1- и 3-циклопентенов как при неразветвленном заместителе, так и при разветвленной цепи близки (табл. 4). Удлинение и разветвление боковой цепи ведет к увеличению количества алкильных ионов в масс-спектрах изоалкилциклопентенов.

Выводы

Основные закономерности распада молекулярных ионов изоалкил- и *n*-алкилциклопентенов сходны. Заместители с изоструктурой обуславливают характеристические для разветвленных цепей реакции распада. У изопропилциклопентенов основными первичными реакциями распада являются элиминирование метильной группы и разрыв α -связи (к циклу) с образованием ионов с m/e 95 и 67 соответственно. У изоалкилциклопентенов ($n_S \geq 4$), кроме 3-изобутил-1-циклопентена, в первую очередь разрывается β -связь с миграцией водорода. Образовавшиеся при этом ионы с m/e 82 при увеличении энергии электронов подвергаются распаду с преобладающим образованием ионов с m/e 67. В случае 3-изобутил-1-циклопентена разрывается преимущественно α -связь (β -связь по отношению к циклу) по сравнению с реакцией $\beta \sim H$.

1-изомеры обладают большей устойчивостью к электронному удару, чем 3-изомеры, причем стабильность молекулярного иона уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в заместителе. У соединений с разветвленной боковой цепью стабильность меньше по сравнению с соответствующими *n*-алкилциклопентенами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, № 1, 15 (1974)
2. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, № 2, 117 (1974)
3. Талвари А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., (в печати).
4. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Масс-спектрометрия в органической химии. Л., 1972.
5. Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М., 1973.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/III 1974

A. TALVARI, Silvia RANG, O. EISEN

MONOASENDATUD TSÜKLOPENTEENIDE MASSISPEKTRID

2. Isoalküülsüklopenteenid

Uuriti 1- ja 3-isopropüül-, -isobutüül- ja -isopentüül-1-tsüklopenteenide massispektreid (ioniseerivate elektronide energia 10—50 eV) ning esitatakse nende tõenäoline fragmentatsiooniskeem. Selgus, et kõrvalahela struktuur ja asend mõjustavad dissotsiatiivset ionisatsiooni.

A. TALVARI, Sylvia RANG, O. EISEN

MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED CYCLOPENTENES

2. Isoalkylcyclopentenes

Mass spectra of 1- and 3-isopropyl-, -isobutyl- and -isopentyl-1-cyclopentenes have been studied at 10—50 eV; their general fragmentation scheme is given. Both the structure and position of the side chain affect the fragmentation process.