

Entartete Isomerisierung via Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentyl-Kation in der Gasphase. Experimenteller und theoretischer Nachweis der Existenz eines pyramidalen $C_5H_9^+$ -Kations bei der unimolekularen Ethylen-Eliminierung¹⁾

Wilfried Franke^a, Helmut Schwarz^{*a}, Helga Thies^a, Jayaraman Chandrasekhar^b, Paul von Ragué Schleyer^b, Warren J. Hehre^c, Martin Saunders^d und Gary Walker^d

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen,

Department of Chemistry, University of California^c,
Irvine, Calif. 92 717, U. S. A., und

Department of Chemistry, Yale University^d,
New Haven, Conn. 06 420, U. S. A.

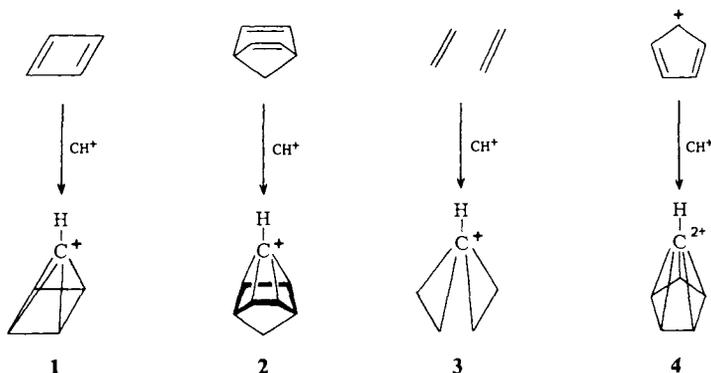
Eingegangen am 14. Januar 1981

Die Untersuchung doppelt ¹³C-markierter Isotopomere von Bromcyclopentan (**5a**, **b**), Cyclobutylmethylbromid (**6a**) und 5-Brom-1-penten (**7a**, **b**) belegt zweifelsfrei, daß der unimolekularen Ethylen-Eliminierung aus den $[M - Br]^+$ -Ionen dieser Vorläufer ein Prozeß vorgelagert ist, der zu einer vollständigen Äquilibrierung der fünf Kohlenstoffatome führt. Während für die entartete Isomerisierung der Cyclopentyl-Kationen **8a** \rightleftharpoons **8b** sowohl die intermediäre Existenz eines bisektierten Cyclobutylmethyl-Kations **9** bzw. des nicht-klassischen, pyramidalen Kations **3** verantwortlich gemacht werden kann, zeigen MINDO/3-Rechnungen, daß die Ethylen-Abspaltung aus $C_5H_9^+$ über **3** verlaufen muß. Hierbei wird ein Übergangszustand durchlaufen, der als ein partiell geöffnetes Cyclopropyl-Kation beschrieben werden kann, das durch Ethylen „solvatisiert“ ist. – Die Synthesen der ¹³C₂-markierten Bromide werden beschrieben.

Degenerate Carbon Skeleton Isomerization of the Cyclopentyl Cation in the Gas Phase. Experimental and Theoretical Evidence for the Existence of a Pyramidal $C_5H_9^+$ Cation as an Intermediate in the Unimolecular Ethylene Elimination¹⁾

The investigation of ¹³C₂-labelled isotopomeric bromocyclopentanes (**5a**, **b**), cyclobutylmethyl bromide (**6a**), and 5-bromo-1-penten (**7a**, **b**) clearly demonstrates, that unimolecular ethylene loss from the gaseous $[M - Br]^+$ ions generated from both the cyclic and acyclic precursors is preceded by complete carbon scrambling. Whereas the degenerate isomerization **8a** \rightleftharpoons **8b** can, in principle, proceed either via the bisected cyclobutylmethyl cation **9** or via the non-classical, pyramidal cation **3**, the MINDO/3 calculations reveal, that ethylene loss from $C_5H_9^+$ involves **3** as an intermediate. From **3** a transition state is reached which can be regarded as a partially opened cyclopropyl cation “solvated” by interaction with C₂H₄. Descriptions of the syntheses of the ¹³C₂-labelled bromides are given.

Pyramidale Kationen, wie z. B. 1–4, können formal als das Addukt der cheletropen Reaktion eines Carbin-Kations, CH^+ , mit diversen 4-Elektronensystemen angesehen werden. Das steigende Interesse^{1,2)} an solchen Verbindungen rührt nicht zuletzt daher, daß diese Carbokationen als CH -Verbindungen zweifellos zur organischen Chemie zu rechnen sind, während die strukturellen Merkmale und Bindungseigenschaften sie eher als typisch metallorganische Spezies charakterisieren. Es ist in der Tat nicht übertrieben, festzustellen²⁾, daß pyramidale Kationen als *die* Bindeglieder zwischen der Strukturvorstellung der klassischen organischen und der der metallorganischen Chemie angesehen werden dürfen.



In dieser Arbeit berichten wir über experimentelle und theoretische Befunde, die belegen, daß das pyramidale Kation 3 in der Gasphasen-Chemie diverser isomerer C_5H_9^+ -Ionen eine zentrale Rolle spielt. Es wird u. a. gezeigt, daß 1) die unimolekulare C_2H_4 -Abspaltung aus C_5H_9^+ über 3 verläuft und 2) an dem dieser Reaktion vorgelagerten Kohlenstoff-Platzwechsel vermutlich ebenfalls 3 beteiligt ist.

Wir haben durch dissoziative Ionisation (Elektronenstoßionisation mit 70 bzw. 12 eV) aus den $^{13}\text{C}_2$ -markierten Isotopomeren von Bromcyclopentan (5a, b), Cyclobutylmethylbromid (6a) und den acyclischen 5-Brom-1-penten (7a, b) die $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen in der Gasphase erzeugt und die unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus den isotopisch reinen $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_3\text{H}_9^+$ -Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) mit der MIKES-Methode³⁾ studiert (Abb. 1).

Tab. 1. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilung in % bei der Ethylen-Eliminierung aus den $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen von 5a, b, 6a und 7a, b. Die Daten wurden aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Flächen erhalten

Ethylen	5a	5b	Vorläufer			berechnet für C-Äquilibrierung
			6a	7a	7b	
$^{13}\text{C}_2\text{H}_4$	10.4	9.9	9.5	10.4	9.8	10
$^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$	59.0	59.7	59.3	61.6	58.8	60
$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$	30.6	30.4	31.2	28.0	31.4	30

Aus den Daten in Tab. 1 ist zu schließen, daß vor der Ethylen-Eliminierung alle fünf Kohlenstoff-Atome der $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen sowohl bei den cyclischen als auch den acyclischen Vorläufern statistisch gleichwertig geworden sind⁴⁾. Ist ein solcher Befund vereinbar mit in der Literatur^{4,5)} diskutierten Modellen, wie z. B. a) einstufiger Zerfall

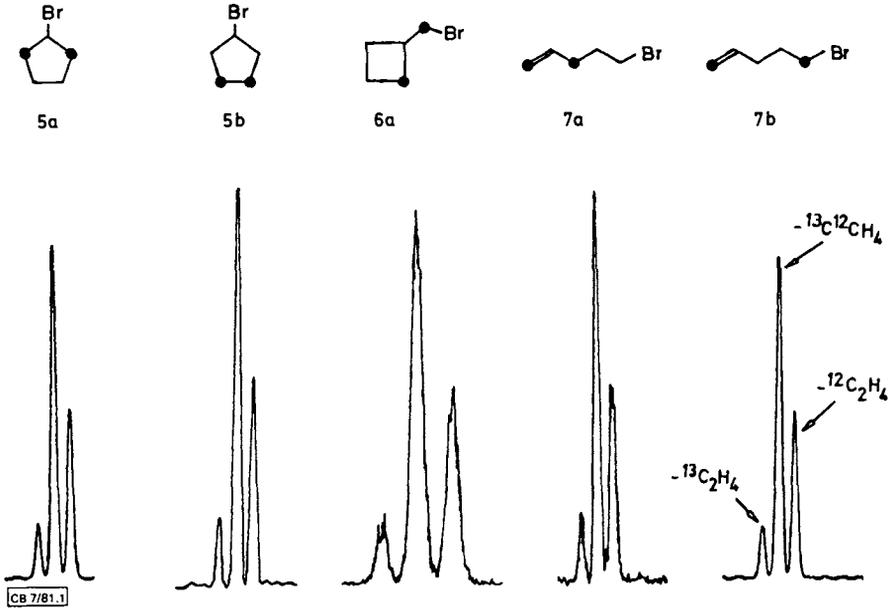
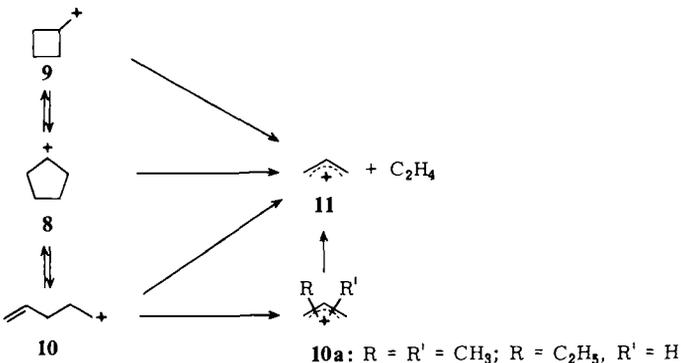


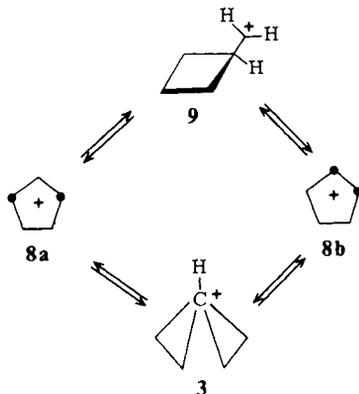
Abb. 1. Unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus den $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen von 5a, b, 6a und 7a, b. Ein ● bedeutet ein ^{13}C -markiertes Zentrum

der jeweiligen (als intakt angesehenen) Kationen 8, 9 und 10 zu 11 via Cycloreversion (wie 8 → 11 oder 9 → 11) bzw. Heterolyse 10 → 11; b) zweistufige Zerfälle wie 8 → 10 → 11 bzw. 9 → 10 → 11; c) Kopf/Schwanz-Cyclisierung $8 \rightleftharpoons 10$ und daran anschließende C_2H_4 -Abspaltung aus 10 oder d) Hydridwanderung entlang der C_5 -Kette 10 → 10a und Heterolyse zu 11?



Wir haben die für die Fälle a – d) zu erwartenden $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilungen der Ethylen-Eliminierung berechnet und die Resultate in den Tabellen 2–5 zusammengestellt. Ein Vergleich dieser berechneten Daten mit den experimentell erhaltenen Isotopenverteilungen (Tab. 1) belegt eindeutig, daß keines der in der Literatur disku-

tierten Modelle den wirklichen Reaktionsverlauf korrekt beschreibt. Alle Befunde sind jedoch in Einklang mit einem Prozeß, bei dem der Ethylen-Eliminierung aus den $[M - Br]^+$ -Ionen aus **5**, **6** und **7** eine entartete Isomerisierung von Cyclopentyl-Kationen $8a \rightleftharpoons 8b$ via C-Äquibrierung vorgelagert ist⁶⁾.



Tab. 2. Berechnete $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverteilung; Fall a) (Einstufiger Zerfall der $[M - Br]^+$ -Ionen **8**, **9** und **10**)

Vorläufer	$^{13}C_2H_4$	$^{13}C^{12}CH_4$	$^{12}C_2H_4$
5a	–	80	20
5b	20	40	40
6a	–	50	50
7a	–	–	100
7b	–	100	–

Tab. 3. Berechnete $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverteilung; Fall b) (**8** bzw. **9** zerfallen irreversibel über **10** zu **11**)

Vorläufer	$^{13}C_2H_4$	$^{13}C^{12}CH_4$	$^{12}C_2H_4$
5a	–	80	20
5b	20	40	40
6a	–	50	50

Tab. 4. Berechnete $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverteilung; Fall c) (Dem Zerfall aus **10** ist eine Kopf/Schwanz-Cyclisierung $8 \rightleftharpoons 10$ vorgelagert)

Vorläufer	$^{13}C_2H_4$	$^{13}C^{12}CH_4$	$^{12}C_2H_4$
5a	–	80	20
5b	20	40	40
7a	–	80	20
7b	20	40	40

Tab. 5. Berechnete $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilung; Fall d) (Die Ethylen-Abspaltung erfolgt aus **10a** nach Äquilibrierung von $\text{C}_{(1)}/\text{C}_{(5)}$ und $\text{C}_{(2)}/\text{C}_{(4)}$ via Hydridwanderung)

Vorläufer	$^{13}\text{C}_2\text{H}_4$	$^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$	$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$
5a	–	80	20
5b	20	40	40
6a	–	75	25
7a	–	50	50
7b	–	100	–

Die mechanistischen Alternativen für das C-Scrambling im Cyclopentyl-Kation **8** wurden sowohl nach MINDO/3⁷⁾ als auch unter Benutzung von ab initio-Methoden⁸⁾ berechnet, wobei für die Schlüsselstrukturen eine vollständige Optimierung auf dem MINDO/3-Niveau als auch unter Verwendung eines STO-3G-Basissatzes^{8b)} durchgeführt wurde. Hierbei wird gefunden, daß das pyramidale Kation **3** und das bisektierte Cyclobutylmethyl-Kation (**9**) eine vergleichbare Stabilität besitzen (Tab. 6). Diagonali-

Tab. 6. Berechnete Energien der Kationen **3**, **8** und **9**

Kation ^{a)}	STO-3G ^{b)}	Gesamtenergie		Relative Energien ^{d)}		
		4-31G ^{b)}	MINDO/3 ^{c)}	STO-3G ^{c)}	4-31G ^{c)}	MINDO/3 ^{c)}
3	–191.96952	–193.95267	200.4	45.4	30.8	17.3
8	–192.04186	–194.00178	183.1	0	0	0
9	–191.97564	–193.94310	208.2	41.6	36.8	25.1
11 + C_2H_4	–191.88349	–193.94727	241.6	99.4	34.2	58.5

a) Symmetrie von **3** C_{2v} , und von **8** und **9** C_s . – b) In Hartrees. – c) In kcal · mol⁻¹. – d) Bezogen auf **8**.

sierung der Hessian-Matrizen auf dem MINDO/3-Niveau⁹⁾ ergibt eindeutig, daß beiden Ionen ein Minimum auf der C_5H_5^+ -Energiehyperfläche zuzuschreiben ist. Bemerkenswert ist der MINDO/3-Befund, daß nicht nur die ΔH_f^\ddagger -Werte von **3** und **9**, sondern auch die Energien der Übergangszustände TS_1 und TS_2 der Reaktionen **8** \rightleftharpoons **3** bzw. **8** \rightleftharpoons **9** vergleichbare Werte besitzen. Dies deutet darauf hin, daß am C-Scrambling in **8** sowohl **3** als auch **9** beteiligt sein können. Was ist die beste theoretische Abschätzung für die Barriere dieser Reaktion? Nach MINDO/3 werden hierzu 26 kcal · mol⁻¹ benötigt, während STO-3G für die Reaktion **8** \rightarrow **3** eine Barriere von 45.5 kcal · mol⁻¹ liefert und für **8** \rightarrow **9** ein Wert von 41.6 kcal · mol⁻¹ berechnet wird. Legt man den Berechnungen den erweiterten 4-31G Basissatz zugrunde, dann werden kleinere Barrieren erhalten, die aber immer noch größer sind als die nach MINDO/3 ermittelten. Diese Ergebnisse sind ihrem Trend nach vergleichbar mit jenen, die früher bereits für andere nicht-klassische Kationen wie C_2H_3^+ , C_2H_5^+ und C_3H_7^+ und auch das pyramidale C_5H_5^+ -Ion¹⁰⁾ erhalten worden sind. Allgemein gilt, daß minimale Basissätze, wie STO-3G, die Stabilität pyramidalen Kationen unterschätzen; erweiterte Basissätze, wie 4-31G, korrigieren diesen Fehler, allerdings nur teilweise. Eine adäquate Behandlung des Problems wäre möglich, wenn erweiterte Basissätze unter Einschluß von d-Funk-

tionen herangezogen und die Effekte der Elektronenkorrelation berücksichtigt würden. Da einerseits diese Rechnungen mit den uns zur Verfügung stehenden Programmen für $C_5H_9^+$ -Ionen nicht durchgeführt werden können und andererseits für die oben erwähnten Kationen Testergebnisse ergaben¹⁰⁾, daß MINDO/3 verlässliche Resultate liefert, bevorzugen wir als vertrauenswürdigen Ergebnis eine Barriere von ca. 26 kcal·mol⁻¹ für das C-Scrambling in **8**.

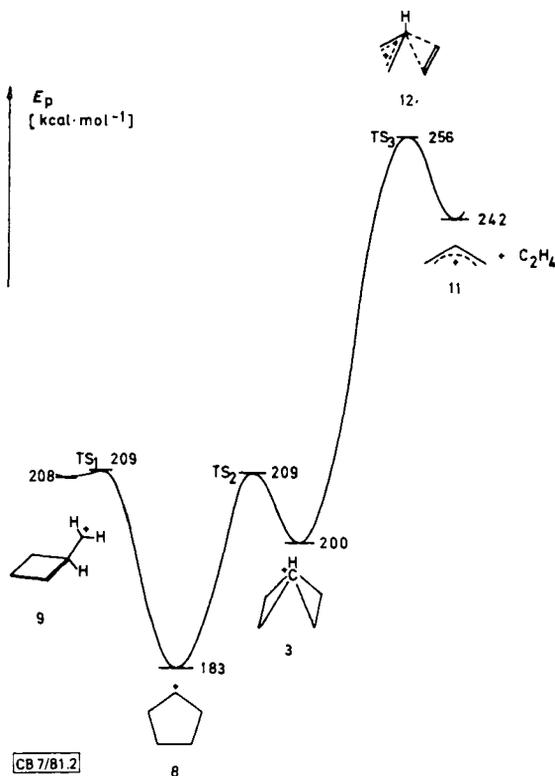


Abb. 2. MINDO/3-Reaktionsprofil zur C-Äquilibration im Cyclopentyl-Kation **8** und zur Reaktion $C_5H_9^+ \rightarrow C_3H_5^+ + C_2H_4$

3 repräsentiert eines der einfachsten Beispiele aus der wachsenden Anzahl pyramidal strukturierter Carbokationen²⁾. Die berechnete Geometrie (Abb. 3) enthält einige interessante Strukturmerkmale: a) Die C–C-Bindung der beiden ursprünglichen C_2H_4 -Einheiten ist leicht gedehnt (1.353 Å → 1.442 Å), b) mit 1.626 Å zwischen $C_{(1)}$ und $C_{(2)}$ existiert eine klare Bindungsbeziehung zwischen dem apikalen Kohlenstoff und den basalen C-Einheiten und c) die Wechselwirkung der beiden basalen $C_{(2)}/C_{(3)}$ -Einheiten untereinander kann aufgrund des Abstandes von 2.628 Å vernachlässigt werden. Obwohl das C-Scrambling in **8** sowohl über **9** als auch **3** verlaufen kann, scheint an der eigentlichen Ethylen-Abspaltung nur das pyramidale Ion **3** beteiligt zu sein. Hierbei wird ein Übergangszustand TS_3 durchlaufen, dessen Struktur **12** (Abb. 4) einem partiell

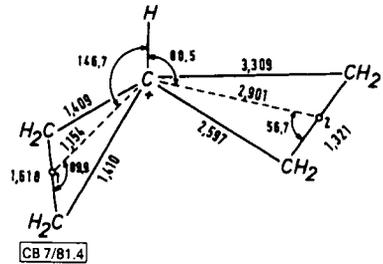
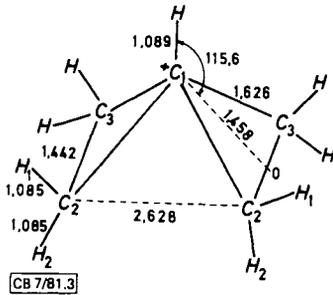
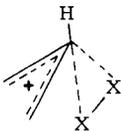


Abb. 3 (links). Geometrie von **3** nach STO-3 G; Symmetrie C_{2v} ; $\angle H_1C_2 = 119.9^\circ$,
 $\angle H_2C_2 = 110.7^\circ$, $\angle H_1C_2 \cdot C_1 = 260.9^\circ$, $\angle H_2C_2 \cdot C_1 = 105.4^\circ$

Abb. 4 (rechts). Geometrie des Übergangszustandes **12** nach MINDO/3 (Symmetrie C_1)

geöffneten Cyclopropyl-Kation¹¹⁾ entspricht, das durch ein Ethylen-Molekül „solvatisiert“ ist. Sowohl der Prozeß $C_5H_9^+ \rightarrow C_3H_5^+ + C_2H_4$ als auch die strukturellen Details von **12** sind in vieler Hinsicht bemerkenswert ähnlich mit der H_2 -Abspaltung aus $C_3H_7^+$ ¹²⁾. Experiment und Rechnung belegen, daß hierbei ein Übergangszustand **13** durchlaufen wird, der ebenfalls durch ein partiell geöffnetes Cyclopropyl-Kation charakterisiert ist, das aber, im Gegensatz zu **12**, statt durch C_2H_4 durch ein H_2 -Molekül „solvatisiert“ (**13**) wird.

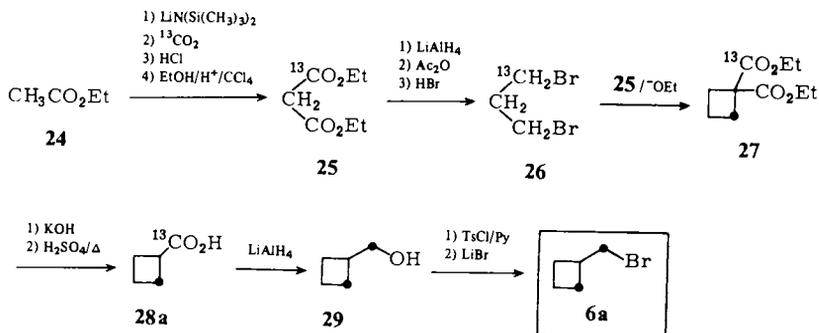


	X	Reaktion
12	CH_2	$C_5H_9^+ \longrightarrow C_3H_5^+ + C_2H_4$
13 ¹²⁾	H	$C_3H_7^+ \longrightarrow C_3H_5^+ + H_2$

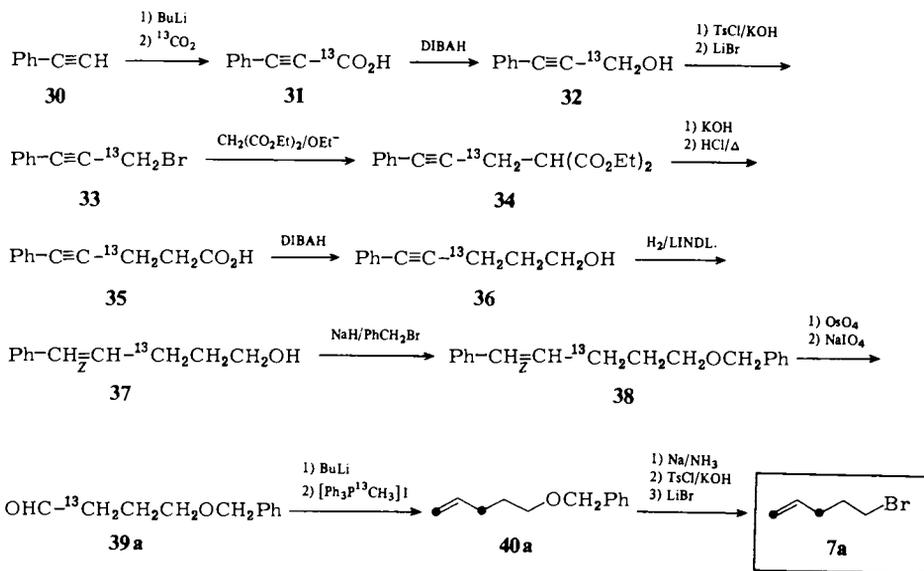
Alternative Mechanismen für den Prozeß $C_5H_9^+ \rightarrow C_3H_5^+ + C_2H_4$, wie die Cyclo-reversion **9** \rightarrow **11** oder die Zweistufenreaktion **9** \rightarrow **10** \rightarrow **11**, sind nach den Rechnungen energetisch wesentlich ungünstiger.

Ob freie Pentenyl-Kationen **10** im gesamten Reaktionsverlauf überhaupt auftreten, ist höchst zweifelhaft. **10**, das als primäres Carbokation auf der Energiehyperfläche kein Minimum besitzt, isomerisiert spontan via Hydridwanderung zu substituierten Allyl-Kationen (**10a**), aus denen dann eine direkte Ethylen-Abspaltung praktisch nicht mehr realisierbar wäre. Der experimentelle Befund, daß aber auch die $[M - Br]^+$ -Ionen aus **7** ebenfalls eine komplette C-Äquibrierung erfahren haben (Tab. 1), ist verträglich mit der Vorstellung, daß der Bruch der C-Br-Bindung in den Radikal-Kationen von **7** nicht zu **10**, sondern zunächst via π -Elektronenbeteiligung entweder zu **8** oder zu **9** führt¹³⁾; diese Ionen reagieren dann ihrerseits nach dem Schema in Abb. 2 weiter. Für eine π -Elektronenbeteiligung bei der dissoziativen Ionisierung von **7** gibt es auch experimentelle Hinweise: Die Aktivierungsenergie des Prozesses $7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + Br^+$ ist um ca. $9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer als die für die Br^- -Abspaltung aus $n-C_3H_7Br$ ^{4b)}. Dieser Befund spricht in der Tat für einen solchen Nachbargruppeneffekt.

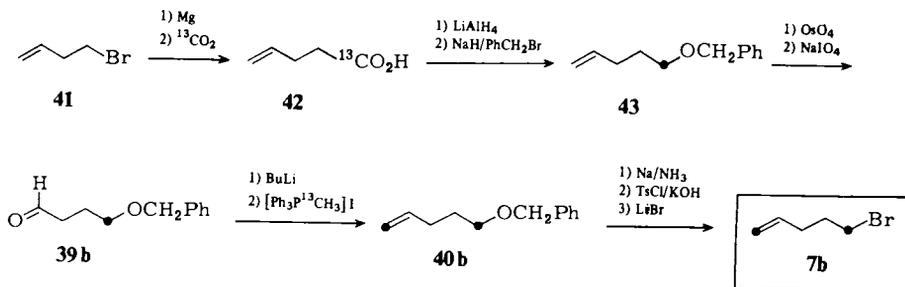
Schema 3



Schema 4



Schema 5



zu erfolgen, b) die einzelnen Reaktionsschritte sollten mit möglichst hohen Ausbeuten durchführbar sein und c) als Isotopenquelle sollte aus ökonomischen Gründen vorwiegend $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ herangezogen werden (^{13}C -Einbaurate 90%). Von der Vielzahl der erprobten Verfahren erwiesen sich die in den Schemata 1–5 zusammengestellten Synthesen als die optimalsten.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Mittel des *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn, und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* gefördert. Der *Schering AG*, Berlin, danken wir für Sachbeihilfen und Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian-Gerät EM 390 oder Bruker WH 270 bzw. WH 400, Tetramethylsilan (TMS) interner Standard (δ -Skala). – Alle Endprodukte (Bromide) wurden vor der massenspektrometrischen Untersuchung durch präparative Gaschromatographie gereinigt: Gerät Perkin Elmer F 21; Bedingungen (wenn nicht extra vermerkt) Säule 12 ft \times 1/4 (Stahl), 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb W 80/100; Trägergas N_2 (50 l/min), Injektionstemperatur 120 °C, Säulentemperatur 60 °C. – Normale 70 eV-Massenspektren: Varian-Instrumente CH 7, MAT 711 oder MAT 311 A, je nach Substanz Einführung der Proben direkt oder indirekt in die Ionenquelle; Quellentemperatur 180–220 °C; Emissionsstrom: CH 7 300 μA , MAT 711 800 μA und MAT 311 A 1 mA. – MIKE-Spektren¹⁴⁾ (Abb. 1) der $^{13}\text{C}_2$ -markierten Bromide von 5, 6 und 7: MAT 311 A, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Temperatur der Ionenquelle 220 °C, indirekte Probenzufuhr. Zur Aufnahme der Spektren wurden bei 3 kV Beschleunigungsspannung das magnetische und elektrische Sektorfeld so eingestellt, daß ausschließlich Ionen der Elementarzusammensetzung $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_3\text{H}_9^+$ das Magnetfeld passieren konnten¹⁴⁾. Unimolekulare Zerfälle, wie die Ethylen-Abspaltung, wurden durch Abgleichen des elektrischen Sektors erfaßt und auf einem XY-Schreiber registriert. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus mindestens 5 unabhängigen Messungen. Die Reproduzierbarkeit ist besser als $\pm 5\%$.

[1,4- $^{13}\text{C}_2$]Bernsteinsäuredinitril¹⁵⁾ (15): Zu einer Lösung aus 9.3 g Ethylen-bis(*p*-toluolsulfonat) (14)¹⁶⁾ in 15 ml Ethanol und 15 ml Dioxan wurde innerhalb von 30 min eine warme Lösung von 2.5 g Na^{13}CN (90% ^{13}C) in 6.5 ml Wasser getropft. Nach Kochen unter Rückfluß (90 min) wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Wasserstrahlvak. abdestilliert, der Rückstand mit CHCl_3 aufgenommen und zum Sieden erhitzt; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand mit CHCl_3 gewaschen. Die vereinigten CHCl_3 -Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp. 95 °C/0.1 Torr; Ausb. 1.68 g (82%). – H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.78$ (m).

[1,4- $^{13}\text{C}_2$]Bernsteinsäure-dimethylester (16): 1.65 g 15 wurden 2 h mit 9.5 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt, anschließend wurde die Salzsäure abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert, getrocknet und mit etherischer CH_2N_2 -Lösung verestert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp. 100 °C/13 Torr; Ausb. 2.4 g (80%). – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 2.57$ (m; 4H), 3.70 (d, $J = 4$ Hz, 6H).

1,4-Dibrom-[1,4- $^{13}\text{C}_2$]butan (17a): 2.38 g 16 wurden durch 15 h Erhitzen unter Rückfluß mit 0.85 g $\text{LiAlH}_4/50$ ml Ether zum Diol reduziert, dann das überschüssige Reduktionsmittel mit 1 ml gesätt. Na_2SO_4 -Lösung zersetzt und der Ether vorsichtig abgezogen. Der Rückstand wurde getrocknet und innerhalb von 30 min portionsweise zu einer Lösung von 19 g konz. Schwefelsäure/22 g 48proz. HBr-Lösung (Eiskühlung)¹⁷⁾ gegeben. Man ließ 15 h bei Raumtemp. rühren,

erwärmte dann langsam auf 100°C und rührte erneut 4 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet; nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp. 90°C/13 Torr; Ausb. 2.48 g (70.6%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.08 (m; 4H), 3.45 (d(br), J = 152 Hz; 4H).

[2,5-¹³C₂]-1,1-Cyclopentandicarbonsäure-diethylester (18a): Zu 2.4 g 17a, dem eine Spur NaI beigemischt war, wurde innerhalb von 2 h bei 65–70°C eine Lösung aus 0.53 g Na/1.78 g Malonsäure-diethylester/17 ml Ethanol getropft¹⁸). Man ließ 16 h bei dieser Temp. rühren, destillierte den Alkohol ab und löste den Niederschlag in Wasser auf. Nach Extrahieren mit Ether, Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert; Sdp. 130°C/13 Torr; Ausb. 1.88 g (79.5%). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (t, J = 7 Hz; 6H), 1.70 (q(br); 4H), 2.19 (d(br), J = 135 Hz; 4H), 4.19 (q, J = 7 Hz; 4H).

[2,5-¹³C₂]Cyclopentancarbonsäure (19a): 1.84 g 18a wurden mit 1.65 g KOH/2 ml Wasser/4.5 ml Ethanol unter Rückfluß gekocht (20 h), der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit 20proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Lösung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand im Kugelrohr bei 160–170°C decarboxyliert und die Monocarbonsäure i. Vak. destilliert; Sdp. 130°C/18 Torr; Ausb. 0.97 g (98.5%).

1-Brom-[2,5-¹³C₂]cyclopentan (5a): 0.90 g 19a und 1.73 g HgO (rot) wurden in 12 ml absol. CCl₄ auf 70–75°C erhitzt. Zu dieser Lösung gab man 2 Tropfen einer Br₂/CCl₄-Mischung (1.25 g Br₂/3 ml CCl₄) und wartete, bis eine Gasentwicklung einsetzte; anschließend wurde der Rest dieser Mischung langsam zugetropft, 1 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend abgekühlt und vom entstehenden Niederschlag abfiltriert¹⁹). Für die massenspektroskopischen Untersuchungen wurde 5a aus dieser Lösung durch präparative GC isoliert (Hewlett Packard 5750; Säule 6 ft × 1/4 Glas, 5% UCCW-982 auf Chrom G, AW, AMCS 100/120; Säulentemp. 80°C). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (m; 2H), 1.91 (m; 2H), 2.10 (d(br), J = 129 Hz; 4H), 4.47 (p(br), J = 4.5 Hz; 1H).

[α-¹³C]Benzylalkohol (21)²⁰): Aus 12.6 g Brombenzol (20) und 2.1 g Magnesium wurde eine etherische Grignardlösung bereitet, in die in einer geschlossenen Apparatur ¹³CO₂ eingeleitet wurde (freigesetzt aus 10 g Ba¹³CO₃/H₂SO₄; ¹³C-Einbaurate 90%). Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit 20proz. Schwefelsäure angesäuert und die Benzoesäure mit Ether extrahiert; die etherische Lösung wurde dann mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern wurde erneut mit Ether extrahiert, und aus der org. Phase wurden 5.83 g [Carboxy-¹³C]Benzoesäure (Schmp. 121°C) erhalten. Reduktion der Benzoesäure mit LiAlH₄ (Ether) lieferte nach dem üblichen Aufarbeiten 4.9 g 21 (90% Ausb.). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.75 (s(br); 1H), 4.53 (d, J = 141 Hz; 2H), 7.25 (m; 5H).

[α-¹³C]Benzylbromid (22)²¹): 4.8 g 21 wurden mit 25 ml Petrolether überschichtet. Anschließend wurde 2 h HBr-Gas eingeleitet, die Petroletherphase abgetrennt und mit Wasser gewaschen²²). Nach Trocknen der org. Phase über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp. 90°C/15 Torr; Ausb. 6.6 g (87%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.4 (d, J = 152 Hz; 2H), 7.3 (m; 5H).

1,2-Diphenyl-[1,2-¹³C₂]ethan (23): Zu 6.4 g 22 in 27 ml absol. Ether wurden 30.5 ml einer 0.61 M PhLi-Lösung (Ether) so getropft, daß die Reaktionslösung leicht zu sieden begann²³). Es wurde noch 1 h gekocht, anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Ethers wurde der Rückstand zunächst im Wasserstrahlvak. auf 70°C erwärmt (Abdestillieren von Brombenzol) und dann im Ölpumpenvak. destilliert

(90–100°C/0.1 Torr); farblose Kristalle, Schmp. 52–53°C, Ausb. 3.24 g (95%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.88 (d, J = 123 Hz; 4H), 7.10 (m; 10H).

1,4-Dibrom-[2,3- $^{13}\text{C}_2$]butan (17b): Durch eine Lösung von 3.04 g **23** in 160 ml Eisessig/16 ml Wasser/40 ml Essigsäure-ethylester wurde bei 0°C 22 h Ozon geleitet²⁴. Anschließend wurden 30 ml H_2O_2 (30%) zugesetzt, 12 h wurde bei Raumtemp. gerührt und danach die Lösung unter Ölpumpenvak. (Temp. < 45°C) auf 10 ml eingengt. Die als Nebenprodukt anfallende [^{13}C]Benzoessäure (230 mg) wurde durch Schütteln mit Petrolether abgetrennt und danach die wäßrige Phase bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und mit etherischer CH_2N_2 -Lösung umgesetzt. Aus dieser Lösung ließen sich durch Vakuumdestillation 2.38 g [2,3- $^{13}\text{C}_2$]Bernsteinsäure-dimethylester gewinnen ($^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.52 (d, J = 126 Hz; 4H), 3.66 (s; 6H)), aus dem sich durch LiAlH_4 -Reduktion und Umsetzen mit $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (analog zur Herstellung von **17a**) das Dibromid **17b** gewinnen ließ; Sdp. 90°C/14 Torr, Ausb. 1.17 g (32%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.08 (d(br), J = 125 Hz; 4H), 3.4 (m; 4H).

[3,4- $^{13}\text{C}_2$]-1,1-Cyclopentandicarbonsäure-diethylester (18b), *[3,4- $^{13}\text{C}_2$]Cyclopentancarbonsäure (19b)* und *1-Brom-[3,4- $^{13}\text{C}_2$]cyclopentan (5b)* wurden wie die entsprechenden Isotopomeren **18a**, **19a** und **5a** hergestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (**18b**) (CCl_4): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz; 6H), 1.7 (d(br), J = 125 Hz; 4H), 2.14 (m; 4H), 4.14 (q, J = 7 Hz; 4H); (**5b**) (CDCl_3): δ = 1.7 (d(br), J = 125 Hz; 2H), 1.9 (m; 2H), 4.45 (sept. (br), J = 4.5 Hz; 1H).

*[1- ^{13}C]Malonsäure-diethylester (25)*²⁵: Zu 25 ml einer BuLi -Lösung (2.2 N/n-Hexan) wurden bei 0°C innerhalb von 10 min 9.3 g Hexamethyldisilazan getropft (N_2 -Atmosphäre). Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wurde das n-Hexan im Ölpumpenvak. abdestilliert und der kristallisierte Niederschlag von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid nach Belüften mit N_2 in 50 ml absol. THF aufgenommen. Bei –70°C wurden innerhalb von 10 min 4.84 g Essigsäure-ethylester zugetropft, und 15 min wurde bei dieser Temp. gerührt²⁶. Anschließend wurde die Lösung mit fl. N_2 abgekühlt und in einer geschlossenen Apparatur $^{13}\text{CO}_2$ (aus 4.0 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) auf der Oberfläche der Reaktionslösung kondensiert. Carboxylierung trat beim Erwärmen auf –78°C ein. Nach zweifachem Abkühlen auf –196°C und Erwärmen auf –78°C wurde mit 20proz. Salzsäure zersetzt und bei Raumtemp. die org. Phase abgetrennt. Nach Extrahieren der wäßrigen Lösung mit Ether trocknete man die vereinigten Phasen über Na_2SO_4 , zog Lösungsmittel ab und erhielt aus dem Rückstand 4.42 g [1- ^{13}C]Malonsäure-monoethylester. Dieser wurde ohne weitere Reinigung mit 3 g absol. Ethanol/0.15 g *p*-Toluolsulfonsäure/17 ml CHCl_3 am Wasserabscheider gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ether aufgenommen, mit verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, die Lösung getrocknet, eingengt und im Kugelrohr destilliert; Sdp. 105–115°C/15 Torr, Ausb. 4.77 g (74%). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (t, J = 7 Hz; 6H), 3.25 (d, J = 8 Hz; 2H), 4.2 (q, J = 7 Hz; 2H), 4.2 (dq, J = 3.5 + 7 Hz; 2H).

1,3-Dibrom-[1- ^{13}C]propan (26)^{25,27}: 2.42 g **25**, gelöst in 100 ml absol. Ether, wurden langsam in eine Suspension von 2.6 LiAlH_4 /580 ml Ether getropft. Nach Kochen unter Rückfluß (2 h) wurde unter Eiskühlung mit 170 ml 2 N HCl zersetzt und das Reaktionsgemisch 48 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Der Ether-Extrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Ohne weitere Reinigung wurde das Rohprodukt ([1- ^{13}C]-1,3-Propandiol) mit 4.5 ml Acetanhydrid 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde bei Raumtemp. mit 6 ml 48proz. HBr -Lösung zersetzt und das Reaktionsgemisch erneut 5 h gekocht. Nach Zugabe von weiteren 6 ml HBr -Lösung und Kochen (5 h) wurde die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung mit Wasser verdünnt, Ether zugeben und vorsichtig mit K_2CO_3 -Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Ether extrahiert; aus den vereinigten org. Phasen wurde nach Abtrennen des Lösungsmittels ein Rückstand erhalten, der bei der Kugelrohrdestillation (Sdp. 75–85°C/30 Torr) 1.9 g **26** lieferte (Ausb.

62%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.3$ (m; 2H), 3.53 (q, $J = 6$ Hz; 2H), 3.53 (d, t, $J = 154 + 6$ Hz; 2H).

[Monocarboxy- ^{13}C , 2- ^{13}C]1,1-Cyclobutandicarbonsäure-diethylester (**27**): Aus 0.42 g Na und 9.2 ml absol. Ethanol wurde eine NaOEt-Lösung bereitet, von der mit einer Spritze 3.7 ml entnommen wurden; die restliche Lösung wurde mit 1.74 g **25** versetzt und zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 90 min wurden bei dieser Temp. alternierend die 3.7 ml NaOEt-Lösung und 1.83 g **26** zugetropft²⁸). Es wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann wie bei der Herstellung von **18a** aufgearbeitet; Sdp. 110–115°C/15 Torr; Ausb. 1.2 g (66%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7$ Hz; 6H), 1.9 (m; 2H), 2.45 (d(br), $J = 160$ Hz; 2H), 2.45 (m; 2H), 4.1 (q, $J = 7$ Hz; 2H), 4.1 (dq, $J = 3.5 + 7$ Hz; 2H).

[Carboxy- ^{13}C , 2- ^{13}C]Cyclobutancarbonsäure (**28**) wurde aus 1.15 g **27** nach der Vorschrift zur Herstellung von **19a** erhalten; Sdp. 90–95°C/15 Torr; Ausb. 0.44 g (76.5%, bezogen auf **27**). Bei der Decarboxylierung von **27** entsteht neben **28** durch Abspalten von $^{13}\text{CO}_2$ zu gleichen Anteilen [2- ^{13}C]Cyclobutancarbonsäure. Berücksichtigt man ferner, daß die ^{13}C -Isotopenquelle nur zu 90% angereichert ist, dann läßt sich leicht zeigen, daß man nach der Decarboxylierung folgende Produktzusammensetzung hat: 49.5% [2- ^{13}C]Cyclobutancarbonsäure, 40.5% **28**, 5.5% Cyclobutancarbonsäure und 4.5% [Carboxy- ^{13}C]Cyclobutancarbonsäure. Diese Mischung von Isotopomeren erschwert die Analyse der NMR-Spektren von **28** wie auch der Folgeprodukte **29** und **6a** beträchtlich. Aus diesem Grund wurden **28**, **29** und **6a** durch Vergleich mit authentischen, jeweils nichtmarkierten Verbindungen identifiziert.

[α , 2- $^{13}\text{C}_2$]Cyclobutanmethanol (**29**) wurde aus 0.43 g **28a** mit 91% Ausb. durch LiAlH_4 -Reduktion erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 3.6$ (ddd, $J = 139 + 7 + 4$ Hz; – $^{13}\text{CH}_2\text{O}$ –).

1-[^{13}C]Brommethyl-[2- ^{13}C]cyclobutan (**6a**): 0.33 g **29** und 0.95 g *p*-Toluolsulfonylchlorid wurden in der Kälte in 4 ml absol. Pyridin gelöst und 24 h bei 0°C stehengelassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 20 ml kalte 20proz. Salzsäure gegeben und nach 15 min Rühren ausgeethert; die org. Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zu einer Lösung aus 0.43 g LiBr in 7 ml absol. Aceton gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit *n*-Pentan extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt (0.50 g; Ausb. 88.5%) durch GC gereinigt. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.43$ (ddd, $J = 149 + 7.5 + 4$ Hz; $^{13}\text{CH}_2\text{Br}$).

3-Phenyl[1- ^{13}C]-2-propionsäure (**31**)²⁹): Zu 22.7 ml einer 2.2 *N* BuLi-Lösung (*n*-Hexan) wurden bei –40°C langsam 4.59 g **30** getropft; anschließend wurde 30 min bei dieser Temp. gerührt, mit 25 ml THF versetzt und mit fl. N_2 abgekühlt. Analog zur Herstellung von **25** wurde mit $^{13}\text{CO}_2$ carboxyliert (4.5 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) und entsprechend aufgearbeitet. Es wurden 2.9 g **31** erhalten (88%); Schmp. 136°C.

3-Phenyl-[1- ^{13}C]-2-propin-1-ol (**32**): 2.9 g **31** wurden in 50 ml Ether gelöst und bei –45°C mit 100 ml DIBAL-Lösung (0.98 *M/n*-Hexan) versetzt³⁰). Nach Rühren bei Raumtemp. (25 h) wurde unter Kühlung mit Wasser zersetzt und danach gerade soviel 10proz. Schwefelsäure zugegeben, bis sich der Niederschlag auflöste. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wäßrige ausgeethert und im Rotationsverdampfer eingengt. Fraktionierte Destillation (Kugelrohr, Sdp. 110°C/0.2 Torr) lieferte **32** in 91proz. Ausb. als farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (s(br), 1H), 4.39 (d, $J = 148$ Hz; 2H), 7.3 (m; 5H).

3-Brom-1-phenyl-[3- ^{13}C]-1-propin (**33**): Aus 2.4 g **32** wurden nach loc. cit.²⁹) 3.0 g (68% Ausbeute) einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit erhalten; Sdp. 90°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.1$ (d, $J = 159$ Hz; 2H), 7.3 (m; 5H).

(3-Phenyl-[1-¹³C]-2-propinyl)malonsäure-diethylester (**34**): Aus 370 mg Na, 2.56 g Malonsäure-diethylester und 7.5 ml absol. Ethanol wurde das Na-Salz des Esters hergestellt, das nach Abdestillieren des Alkohols im Hochvak. getrocknet wurde. Innerhalb von 4 h wurde dieses Salz portionsweise in eine Lösung von 3.0 g **33**/15 ml Benzol gegeben. Nach 6 h Kochen unter Rückfluß und Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ether extrahiert und die org. Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (95% Petrolether, 5% Ether) liefert 170 mg Ausgangsprodukt (**33**), 1.06 g dialkylierten Malonsäureester und 1.74 g **34** (41%) als hellgelbes Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (t, *J* = 7 Hz; 6H), 3.01 (dd, *J* = 138 + 7.5 Hz; 2H), 3.6 (dd, *J* = 7.5 + 4.5 Hz; 1H), 4.21 (q, *J* = 7 Hz; 4H), 7.25 (m; 5H).

5-Phenyl-[3-¹³C]-4-pentinsäure (**35**): 1.74 g **34** wurden analog zur Herstellung von **19a** aus **18a** verseift und decarboxyliert. Hierbei wurden 1.0 g einer kristallisierten Substanz erhalten (90.5%); Schmp. 99°C (aus Petrolether). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.6 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 2.7 (dt, *J* = 135 + 7 Hz; 2H), 7.2–7.5 (m; 5H).

5-Phenyl-[3-¹³C]-4-pentin-1-ol (**36**) wurde aus 1.0 g **35** durch Reduktion mit DIBAH als farblose, intensiv nach Pampelmuse riechende Flüssigkeit erhalten; Sdp. 110–120°C/0.1 Torr; Ausb. 900 mg (98%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.5–2.0 (m; 3H), 2.48 (dt, *J* = 138 + 6.5 Hz; 2H), 3.55–3.90 (m; 2H), 7.25 (m; 5H).

(Z)-5-Phenyl-[3-¹³C]-4-pentin-1-ol (**37**): Eine Spatelspitze Lindlar-Katalysator in 10 ml Benzol wurde vorhydriert; danach wurden 895 mg **36** in 8 ml Benzol zugegeben, und mit H₂ wurde bei Normalbedingungen hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge wurde der Katalysator über ein feinpöriges Filter abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp. 105–120°C/0.1 Torr; Ausb. 880 mg (97%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.5–1.8 (m; 3H), 3.6 (m; 2H), 5.4–5.8 (m; 1H), 6.2–6.55 (m; 1H), 7.25 (m; 5H). Vom Signal der Protonen an C-3 bei δ = 2.35 ist lediglich der linke Teil mit einer verbreiterten dt-Struktur erkennbar. Der zu höheren Feldern verschobene Ast fällt mit dem Multiplett bei δ = 1.5–1.8 zusammen.

Benzyl-(5-phenyl-[3-¹³C]-4-pentenyl)-ether (**38**)³¹⁾: Zu einer Lösung aus 870 mg **37** in 5 ml Dimethoxyethan wurde portionsweise NaH gegeben, bis die H₂-Entwicklung beendet war. Nach 15 min Rühren bei 70°C wurden 1.03 g Benzylbromid zugesetzt, und dann wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser zersetzt, ausgeethert, die org. Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Im Kugelrohr wurde zunächst überschüssiges Benzylbromid abdestilliert und **38** als blaßgelbes Öl erhalten; Sdp. 135–140°C/0.1 Torr; Ausb. 1.35 g (99%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.42 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 4.38 (s; 2H), 5.35–5.75 (m; 1H), 6.15 (m; 1H), 7.2 (m; 10H). – Die Signale von 2- und 3-H konnten nicht eindeutig analysiert werden (s. auch **37**).

C₁₇¹³CH₂₀O (253.4) Ber. C 85.71 H 7.96 Gef. C 85.70 H 7.89

4-Benzyloxy-[2-¹³C]butanal (**39a**)³²⁾: 1.34 g **38** wurden in 6 ml Wasser und 18 ml Dioxan gelöst und mit 20 mg OsO₄ versetzt. Die tiefschwarze Lösung wurde 5 min gerührt und dann innerhalb von 30 min portionsweise mit 2.43 g NaIO₄ versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit Ether verdünnt und vom Niederschlag dekantiert. Der Rückstand wurde mit Ether gewaschen, die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Kugelrohrdestillation lieferte eine farblose Flüssigkeit; Sdp. 95–105°C/0.05 Torr; Ausb. 660 mg (70%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.8 (m; 2H), 2.48 (ddt, *J* = 126 + 1.5 + 6.5 Hz; 2H), 3.4 (m; 2H), 4.45 (s; 2H), 7.25 (m; 5H), 9.70 (dt, *J* = 25 + 1.5 Hz; 1H).

C₁₀¹³CH₁₄O₂ (179.2) Ber. C 74.28 H 7.88 Gef. C 74.29 H 7.80

Benzyl-([3,5-¹³C₂]-4-pentenyl)-ether (40a): Zu einer Suspension aus 1.26 g ([¹³C]Methyl)triphenylphosphoniumiodid in 20 ml absol. THF wurden 1.45 ml BuLi-Lösung (2.2 M/n-Hexan) getropft. Es wurde 15 min gerührt, anschließend die Lösung von 555 mg **39a** in 10 ml THF langsam zugegeben und 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde mit einigen Tropfen Wasser zersetzt, über wenig MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und im Kugelrohr destilliert; Sdp. 90–110°C/0.1 Torr; Ausb. 415 mg (75%). – ¹H-NMR (270 MHz, CCl₄): δ = 1.70 (m; 2H), 3.50 (dt, *J* = 4 + 6.5 Hz; 2H), 4.50 (s; 2H), 5.7–5.9 (m; 1H), 7.34 (m; 5H). Die beiden 5-Protonen spalten bei δ ≈ 5 zu einem d mit *J* = 160 Hz auf; die beiden Äste dieses Dubletts sind ihrerseits Teil eines Spektrums höherer Ordnung. Die 3-Protonen liefern bei δ = 2.16 ein d mit *J* = 125 Hz, das seinerseits zu einem verbreiterten Quartett aufgespalten ist.

C₁₀¹³C₂H₁₆O (178.2) Ber. C 81.99 H 9.05 Gef. C 81.88 H 9.15

5-Brom-[1,3-¹³C₂]-1-penten (7a): 414 mg **40a** wurden in 4 ml Ether und ca. 30 ml fl. NH₃ gelöst und mit 535 mg Na versetzt³³. Man ließ 1.5 h unter Rückfluß rühren (Trockeneiskühler) und setzte dann tropfenweise so lange gesätt. NH₄Cl-Lösung zu, bis die tiefblaue Farbe verschwunden war. Der Rückstand wurde mit Ether aufgenommen, die wäßrige Phase ausgeethert, die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, und die Hauptmenge an Ether wurde abdestilliert, bis eine Lösung von ca. 5 ml zurückblieb. Zu dieser Lösung wurden 460 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid gegeben und anschließend bei 0°C 270 mg gepulvertes KOH zugesetzt und bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem durch DC kein 4-Penten-1-ol mehr nachweisbar war, wurde der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt in einer Lösung von 250 mg LiBr/3 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt (3 h). **7a** konnte aus dieser Reaktionslösung durch präparative GC abgetrennt werden (Säule: 0–15% Diisodecylphthalat auf Chromosorb W/AW 45/60; Säulentemp. 65°C; Retentionszeit 40.3 min). – ¹H-NMR (270 MHz, CCl₄): δ = 1.95 (m; 2H), 3.41 (dt, *J* = 4.5 + 6.5 Hz; 2H), 5.68–5.84 (m; 1H). Die Protonen an C-1 liefern ein kompliziert strukturiertes Dublett (*J* ≈ 160 Hz) bei δ = 5.0. Die 3-Protonen geben bei δ ≈ 2.2 ebenfalls ein kompliziertes Signal, dessen Dublett eine Kopplung von *J* = 125 Hz besitzt.

[1-¹³C]-4-Pentensäure (42): Aus 4.05 g **41** wurde in Ether eine Grignardlösung bereitet, die mit ¹³CO₂ (3.84 g Ba¹³CO₃/H₂SO₄) in einer geschlossenen Apparatur carboxyliert wurde. Nach Aufarbeiten und Kugelrohrdestillation (Sdp. 90–100°C/12 Torr) Ausb. 1.65 g (85%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4 (m; 4H), 4.9–5.2 (m; 2H), 5.6–6.0 (m; 1H).

Benzyl-([1-¹³C]-4-pentenyl)-ether (43): 675 mg **42** in 10 ml Ether wurden mit LiAlH₄ zum Alkohol reduziert und dieser analog zur Herstellung von **38** direkt in den Ether **43** übergeführt. Ausb. 1.0 g (84.5%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.4–1.9 (m; 2H), 1.9–2.35 (m; 2H), 3.38 (dt, *J* = 140 + 6 Hz; 2H), 4.40 (d, *J* = 4 Hz; 2H), 4.75–5.1 (m; 2H), 5.5–5.95 (m; 1H), 7.22 (m; 5H).

4-Benzoyloxy-[4-¹³C]butanal (39b): 990 mg **43** wurden analog zur Herstellung von **39a** in die Periodsäurespaltung eingesetzt. Ausb. 590 mg (59%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.65–2.1 (m; 2H), 2.2–2.65 (m; 2H), 3.41 (dt, *J* = 140 + 6 Hz; 2H), 4.40 (d, *J* = 4 Hz; 2H), 7.25 (m; 5H), 9.70 (t, *J* = 1.5 Hz; 1H).

Benzyl-([1,5-¹³C₂]-4-pentenyl)-ether (40b): Aus 570 mg **39b** analog zur Herstellung von **40a**, Ausb. 72%. – ¹H-NMR (270 MHz, CCl₄): δ = 1.73 (m; 2H), 2.17 (m; 2H), 3.50 (dt, *J* = 142 + 6.5 Hz; 2H), 4.51 (d, *J* = 4 Hz; 2H), 5.0 (d(br), *J* = 160 Hz; 2H), 5.83 (m; 1H), 7.34 (m; 5H).

5-Brom-[1,5-¹³C₂]-1-penten (7b) wurde, analog **7a**, aus dem Ether **40b** hergestellt. – ¹H-NMR (270 MHz, CCl₄): δ = 1.95 (m; 2H), 2.21 (m; 2H), 3.41 (dt, *J* = 150 + 6.5 Hz; 2H), 5.05 (d(br), *J* = 160 Hz; 2H), 5.78 (m; 1H).

- 1) Kurzmitteilung: *W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker*, *Angew. Chem.* **92**, 488 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 485 (1980).
- 2) ^{2a)} *R. E. Williams*, *Inorg. Chem.* **10**, 210 (1971). – ^{2b)} *W. D. Stohrer und R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1661 (1972). – ^{2c)} *S. Yoneda und Z. Yoshida*, *Chem. Lett.* **1972**, 607. – ^{2d)} *H. Kollmar, H. O. Smith und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5834 (1973). – ^{2e)} *M. J. S. Dewar und R. C. Haddon*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5836 (1973). – ^{2f)} *W. J. Hehre und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5837 (1973). – ^{2g)} *H. Hogeveen und P. W. Kwant*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1665. – ^{2h)} *H. Hogeveen, P. W. Kwant, J. Postma und P. Th. van Drynne*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4351. – ²ⁱ⁾ *A. V. Kemp-Jones, N. Nakamura und S. Masamune*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 109. – ^{2j)} *H. Hogeveen und P. W. Kwant*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 413 (1975). – ^{2k)} *C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. E. Gehret, T. Kabengele, W. D. Graham und U. Burger*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2585 (1976). – ^{2l)} *C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. Perlberger und U. Burger*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1370 (1979). – ^{2m)} *C. W. Jefford und V. de los Heros*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 913. – ²ⁿ⁾ *G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, P. W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4485 (1980). – ^{2o)} *A. T. Balaban und D. H. Rouvray*, *Tetrahedron* **36**, 1851 (1980). – ^{2p)} *H. Schwarz*, *Angew. Chem.*, zur Publ. eingereicht.
- 3) MIKES (Acronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy). Zur Methode siehe: ^{3a)} *J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridly*, *Anal. Chem.* **45**, 1023 A (1973). – ^{3b)} *U. P. Schlunegger*, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 678 (1975). – ^{3c)} *K. Levsen und H. Schwarz*, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976).
- 4) Frühere Untersuchungen an D-markierten Isotopomeren von **5** und **7** haben ergeben, daß alle neun H-Atome an der Ethylen-Abspaltung statistisch gleichwertig beteiligt sind^{4a,b)}. Dieser Befund wurde interpretiert als das Resultat schneller [1,2]-Hydridwanderungen, die der eigentlichen Ethylen-Abspaltung vorgelagert sind (s. auch im Text weiter unten): ^{4a)} *M. S. Shaw, R. Westwood und D. H. Williams*, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1773. – ^{4b)} *K. B. Tomer, J. Turk und R. H. Shapiro*, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 235 (1972).
- 5) *B. J. Stapleton, R. D. Bowen und D. H. Williams*, *Tetrahedron* **34**, 259 (1978).
- 6) Entartete Isomerisierungen von **8** via Hydridwanderung konnten früher sowohl in der Gasphase^{4a)} als auch in kondensierter Phase nachgewiesen werden: ^{6a)} *G. A. Olah und J. Lukas*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 933 (1968). – ^{6b)} *G. A. Olah und A. M. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3954 (1969). – ^{6c)} Für eine Übersicht zu entarteten Carbokation-Umlagerungen siehe *R. E. Leone, J. C. Barborak und P. v. R. Schleyer* in *G. A. Olah und P. v. R. Schleyer* (Herausgeber), *Carbonium Ions*, Vol. 4, Kap. 33, S. 1873, Wiley, New York 1973.
- 7) ^{7a)} *R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285, 1294 (1975). – ^{7b)} *M. J. S. Dewar*, *Science* **187**, 1037 (1975).
- 8) ^{8a)} Als Programm wurde die „Gauss 76“-Serie verwendet: *J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre und M. D. Newton*, QCPE, 368, Indiana University. – ^{8b)} *W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople*, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969). – ^{8c)} *R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople*, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- 9) ^{9a)} *J. N. Murrell und K. J. Laidler*, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 371 (1968). – ^{9b)} *J. W. McIver*, *Acc. Chem. Res.* **7**, 72 (1974).
- 10) ^{10a)} *H. Lischka und H.-J. Köhler*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5297 (1978). – ^{10b)} *H.-J. Köhler und H. Lischka*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3479 (1979). – ^{10c)} *R. Krishnan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer*, in Vorbereitung.
- 11) ^{11a)} *U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3639. – ^{11b)} *G. A. Olah, D. B. Ledlie und M. G. Costopolous*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4196 (1977). – ^{11c)} *W. Kirmse und T. Enqbert*, *Angew. Chem.* **91**, 240 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 228 (1979).
- 12) *H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer*, *Tetrahedron* **35**, 1969 (1979).
- 13) Nach *Baldwins* Regeln wäre der Prozeß $7^{+} \rightarrow 9 + \text{Br}^-$ als [4-*exo*-Trig]-Reaktion gegenüber dem alternativen [5-*endo*-Trig]-Modus $7^{+} \rightarrow 8 + \text{Br}^-$ favorisiert: *J. E. Baldwin*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- 14) Diese Technik gestattet es direkt, von partiell markierten Substraten Spektren zu erhalten, die – ohne daß Korrekturrechnungen erforderlich sind – denen eines „künstlich“ auf 100% angereicherten Isotopomeren entsprechen. Im vorliegenden Fall brauchen also die Beiträge der [¹³C₁]- und [¹³C₀]-Isotopomeren zur Ethylen-Abspaltung nicht berücksichtigt zu werden, da diese Ionen aufgrund ihrer anderen *m/z*-Werte durch das Magnetfeld ausgeblendet werden.

- 15) *H. Musso* und *D. Döpp*, *Chem. Ber.* **97**, 1147 (1964).
- 16) *W. F. Edgell* und *L. Parts*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4899 (1955).
- 17) *C. D. Nenitzescu* und *I. Nescuju*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3485 (1950).
- 18) *G. S. Skinner*, *G. Limperos* und *R. H. Pettebone*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1649 (1950).
- 19) *J. A. Davis*, *J. Heryuk*, *S. Carroll*, *J. Bunds* und *D. Johnson*, *J. Org. Chem.* **30**, 415 (1965).
- 20) *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood*, *K. J. Harrington* und *G. L. McMullen*, *Aust. J. Chem.* **27**, 2393 (1974).
- 21) *K. P. Zeller*, *Chem. Ber.* **112**, 678 (1979).
- 22) *J. B. Conant* und *A. H. Blatt*, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 554 (1928).
- 23) *G. Wittig* und *H. Witt*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1474 (1941).
- 24) *R. Criegee* und *H. Höver*, *Chem. Ber.* **93**, 2521 (1960).
- 25) *B. Bak* und *J. J. Led*, *J. Labelled Compd.* **4**, 22 (1968).
- 26) ^{26a)} *M. W. Rathke*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3222 (1970). — ^{26b)} *M. W. Rathke*, *Org. Synth.*, Vol. **53**, 66 (1973).
- 27) *A. R. Jones*, *J. Labelled Compd.* **11**, 77 (1975).
- 28) *J. Cason* und *C. F. Allen*, *J. Org. Chem.* **14**, 1036 (1949).
- 29) *L. Brandsma*, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 30) ^{30a)} *E. J. Corey* und *R. A. Ruden*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1495. — ^{30b)} *E. Winterfeldt*, *Synthesis* **1975**, 617.
- 31) *M. E. Tate* und *C. T. Bishop*, *Can. J. Chem.* **41**, 1801 (1961).
- 32) *R. Pappo*, *D. S. Allen jr.*, *R. U. Lemieux* und *W. S. Johnson*, *J. Org. Chem.* **21**, 478 (1956).
- 33) *J. A. Marshall* und *A. E. Greene*, *J. Org. Chem.* **36**, 2035 (1971).

[7/81]