

Zur Kohlenstoff-Äquilibrierung in cyclischen $C_6H_{11}^+$ -Kationen in der Gasphase und zum Mechanismus der unimolekularen Ethylen-Abspaltung

Wilfried Franke, Gernot Frenking, Helmut Schwarz* und Roland Wolfschütz

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

Eingegangen am 27. März 1981

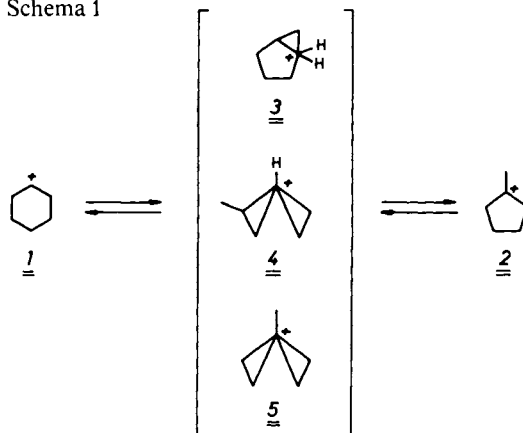
Die Untersuchung von sechs doppelt ^{13}C -markierten $C_6H_{11}X$ -Derivaten, **6a–9**, ($X = CO_2H, Br$) und einer $[D_4]$ -markierten Verbindung, **18**, belegt zweifelsfrei, daß die hieraus durch dissoziative Ionisierung in der Gasphase erzeugten metastabilen $C_6H_{11}^+$ -Kationen vor ihrem Zerfall zu C_2H_4 und $C_4H_7^+$ ein vollständiges Kohlenstoff- und Wasserstoff-Scrambling erfahren. Während diese Isomerisierungen über verschiedene Zwischenstufen, wie z. B. **3**, **4** und **5**, ablaufen können, zeigen MNDO-Rechnungen, daß der energetisch günstigste Reaktionspfad des Prozesses $C_6H_{11}^+ \rightarrow C_4H_7^+ + C_2H_4$ über den Übergangszustand **15** verläuft. Dieser ist nach den Berechnungen $11 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als **16**. **15** kann als ein partiell geöffnetes Cyclopropyl-Kation angesehen werden, das durch Ethylen „solvatisiert“ wird. In Übereinstimmung mit experimentellen Befunden besitzt das durch C_2H_4 -Abspaltung erzeugte $C_4H_7^+$ -Kation die Struktur eines 1-Methylallyl-Kations (**11**) und nicht die von **10**. Ein Vergleich der MNDO- und MINDO/3-Rechenverfahren ergibt im Hinblick auf einige relevante strukturelle und energetische Aspekte von pyramidalen Kationen, daß MNDO generell die Bildungsenthalpie solcher nicht-klassischer Ionen zu hoch berechnet, während MINDO/3 den Cyclopropyl-Kation-Charakter dieser Ionen entschieden zu stark bewertet. Die Synthesen der $^{13}C_2$ -markierten Verbindungen werden beschrieben.

On the Carbon Equilibration of Cyclic $C_6H_{11}^+$ Cations in the Gas Phase and the Mechanism of Unimolecular Ethylene Elimination

The investigation of six $^{13}C_2$ -labelled (**6a–9**) and one $[D_4]$ -labelled (**18**) precursors unambiguously demonstrates, that unimolecular ethylene elimination from the metastable gaseous $C_6H_{11}^+$ cations generated from the above mentioned compounds by dissociative ionization is preceded by both complete carbon and hydrogen scrambling. Whereas the scrambling can involve various intermediates, e.g. **3**, **4**, and **5**, MNDO calculations indicate that the minimal energy reaction path (MERP) for loss of C_2H_4 from $C_6H_{11}^+$ proceeds via the transition state **15**, which is $11 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ lower in energy than the isomeric structure **16**. **15**, which can be viewed as a partially opened cyclopropyl cation „solvated“ by interaction with C_2H_4 , decomposes to C_2H_4 and $C_4H_7^+$ which in agreement with experimental results has the structure of 1-methylallyl cation (**11**) and not that of the isomeric 2-methylallyl cation (**10**). A brief comparison is made for the MINDO/3 and MNDO procedures in computing both structural and energetic features of pyramidal carbocations. The results indicate that MNDO overestimates substantially the heats of formations of such non-classical cations, whereas MINDO/3 considerably overestimates the cyclopropyl cation „character“ of the structures investigated. The syntheses of the $^{13}C_2$ -labelled compounds are described.

Quantenchemische Berechnungen auf dem MINDO/3-Niveau¹⁾ ergeben eine beträchtliche Barriere für die Gasphasenisomerisierung des Cyclohexyl-Kations (**1**) zum 1-Methylcyclopentyl-Kation (**2**)²⁾, die im Prinzip einen experimentellen Nachweis von **1** wie auch **2** zulassen sollte. Tatsächlich gelang es aber bisher weder in supersauren Medien bei Temperaturen von bis zu -110°C ³⁾ noch in der Gasphase⁴⁾, **1** als stabiles Kation nachzuweisen. Stoßaktivierungs-(CA)⁵⁾ wie auch Ioncyclotronresonanzspektren (ICR)⁶⁾ weisen zusammen mit Linienformanalysen⁷⁾ und der Bestimmung der Bildungsenthalpie (ΔH_f°) der resultierenden cyclischen $C_6H_{11}^+$ -Kationen zwingend darauf hin, daß in der Gasphase **1** unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen nicht als stabiles Kation existiert, sondern spontan zu **2** isomerisiert. Hinweise, daß aber zwischen **1** und **2** in kondensierter Phase ein Gleichgewicht existieren muß, lieferte die NMR-Untersuchung einfach ^{13}C -markierter Analoga von **1** und **2**⁸⁾; hieraus folgt z. B., daß bei -25°C das ^{13}C -markierte Methyl-C-Atom von **2** reversibel in den Ring wandert. Diese Beobachtung ist sowohl verträglich mit der intermediären Existenz von protonierten Cyclopropanderivaten (wie z. B. **3**) als auch der von pyramidal strukturierten Kationen **4** oder **5**^{9,10)}.

Schema 1



Wir haben kürzlich^{10a,b)} mit der massenspektrometrischen Untersuchung doppelt ^{13}C -markierter $C_5H_9^+$ -Kationen ein methodisches Verfahren vorgeschlagen, bei dem aus der Analyse der Isotopenverteilung in Fragment-Ionen auf den Mechanismus des Zerfallsprozesses zurückgeschlossen werden kann. Da die Experimente in der Gasphase durchgeführt, ferner streng unimolekulare Prozesse analysiert und nur Ionen mit geringer Überschußenergie (metastabile Ionen¹¹⁾) beobachtet werden, ist es nicht unvernünftig, Untersuchungen dieser Art mit den Resultaten quantenchemischer Rechnungen (Berechnung von Energiehyperflächen) zu korrelieren. Tatsächlich sind die bisher mit dieser Kombination von Experiment und Theorie erzielten Befunde so ermutigend, daß auch die Analyse komplizierterer Systeme gerechtfertigt erscheint¹²⁾.

Wir berichten hier über massenspektrometrische Untersuchungen der doppelt ^{13}C -markierten cyclischen $C_6H_{11}^+$ -Kationen, die durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation mit 70 bzw. 12 eV) aus den entsprechend markierten Vorläufern **6a, b** – **8a, b**, **9** (Abb. 1) entstehen. In der Gasphase verlieren die so erzeugten $C_6H_{11}^+$ -Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) unimolekular ausschließlich Ethylen. Aus der Messung der Auftretensenergie für den Prozeß $C_6H_{11}^+ \rightarrow C_4H_7^+ + C_2H_4$ ¹³⁾ und deren Vergleich mit den literaturbekannten Bildungsenthalpien verschiedener $C_4H_7^+$ -Ionen wie auch der

Strukturbestimmung der resultierenden $C_4H_7^+$ -Spezies durch Stoßaktivierung¹⁴⁾ ist zwingend zu schließen, daß bei der C_2H_4 -Eliminierung aus $C_6H_{11}^+$ nur das 1-Methylallyl-Kation (**11**) entsteht. Für die Erzeugung des isomeren 2-Methylallyl-Kations (**10**) oder auch des $C_3H_5^+$ -Ions (Allyl- bzw. 2-Propenyl-Kation) gibt es keinerlei experimentelle Hinweise (Schema 2).

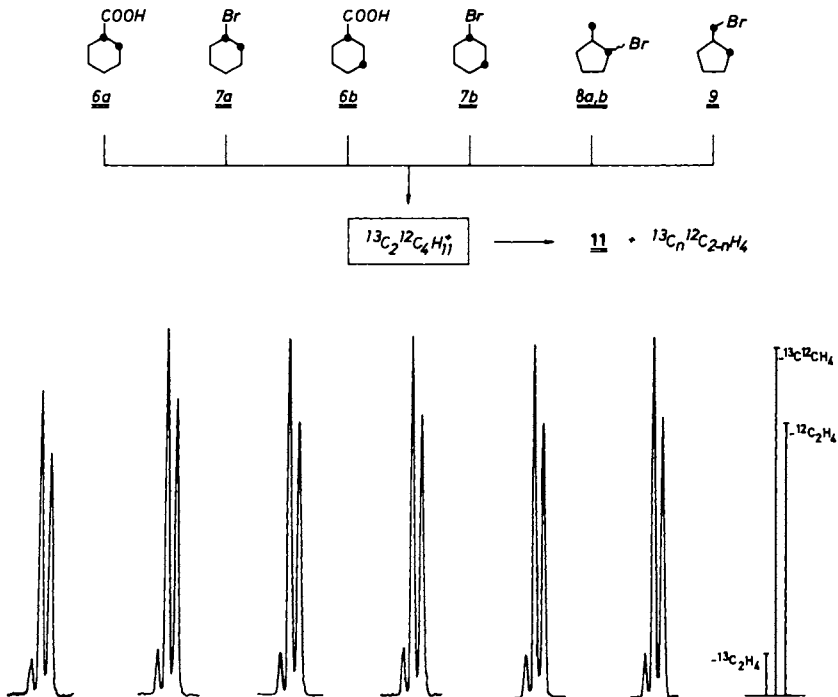
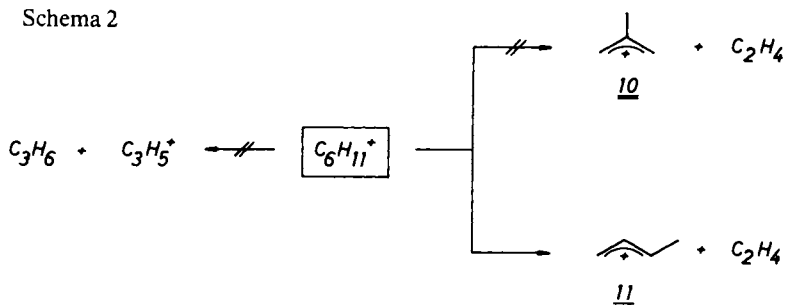
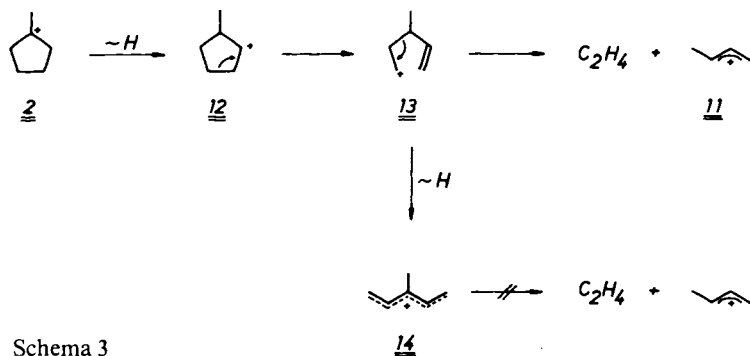


Abb. 1. Unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus den doppelt ^{13}C -markierten $C_6H_{11}^+$ -Ionen von **6a**–**9**. ● bedeutet ein ^{13}C -markiertes Zentrum. Bei einer kompletten Äquilibration von allen 6 C-Atomen wird das ganz rechts abgebildete Linienmuster erhalten [rel. Anteile (in %): $^{12}C_2H_4 = 40$, $^{13}C^{12}CH_4 = 53.3$, $^{13}C_2H_4 = 6.7$]



Die Analyse der isotopisch reinen $^{13}C_2^{12}C_4H_{11}^+$ -Ionen ($t \approx 10^{-5}$ s) mit der MIKES-Methode¹⁶⁾ (Abb. 1) ergibt folgendes Resultat: Unabhängig von 1) der Konstitution der Molekül-Ionen (Sechsring- oder Fünfringderivat), 2) der Natur des zu eliminierenden Neutralteiles X (X = CO₂H bzw. Br) und 3) der Position der ¹³C-Markierung in den Ausgangsverbindungen (1, 2- oder 1, 3-Anordnung) wird gefunden, daß vor der Ethylen-Abspaltung alle sechs Kohlenstoff-Atome der $C_6H_{11}^+$ -Kationen bei allen Vorläufern statistisch gleichwertig geworden sind. Wie die in Abb. 1 wiedergegebenen MIKE-Spektren belegen, ist das Verhältnis der relativen Anteile für die Eliminierung von $^{13}C_2H_4$, $^{13}C^{12}CH_4$ und $^{12}C_2H_4$ bei allen sechs Verbindungen innerhalb der Fehlergrenze untereinander gleich und stimmt praktisch überein mit dem Linienmuster, das bei einer statistischen Gleichwertigkeit von sechs C-Atomen erwartet wird.

Ein solcher Befund bedeutet zwingend, daß der in der Literatur¹³⁾ anhand energetischer Daten vorgeschlagene Mechanismus (Schema 3) sicherlich unzutreffend ist, es sei denn, daß dem dort favorisierten Prozeß $2 \rightarrow 12 \rightarrow 13 \rightarrow 11$ Reaktionen vorgelagert sind, die zur C-Äquilibrierung führen. Unabhängig davon spricht gegen die Beteiligung von **13** als Zwischenstufe (oder auch Übergangszustand), daß diese Spezies als primäres Kation auf der Energiehyperfläche kein Minimum besitzt und spontan via Hydridwanderung zu einem methylsubstituierten Pentadienyl-Kation (**14**) isomerisieren sollte. Direkte Ethylen-Abspaltung aus **14** unter Erzeugung von **11** ist für metastabile Ionen aus energetischen Gründen praktisch nicht realisierbar¹⁷⁾. Es läßt sich ferner durch Modellbetrachtungen leicht zeigen, daß viele andere mechanistische Alternativen (wie z. B. Cycloreversionen oder Mehrstufenprozesse unter Beteiligung acyclischer Zwischenstufen oder Kopf/Schwanz-Cyclisierungen usw.) nicht mit dem experimentellen Befund der kompletten C-Äquilibrierung verträglich sind.

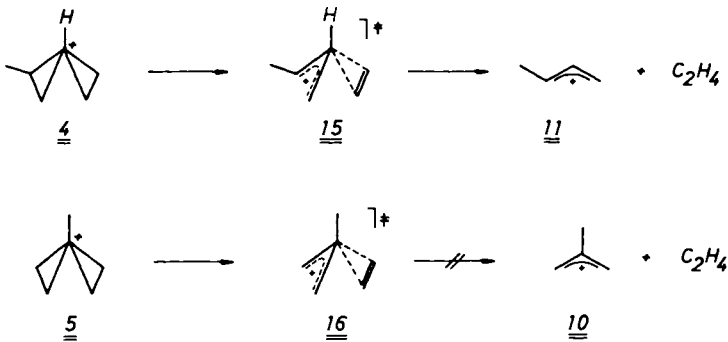


Schema 3

Umfangreiche MINDO/3- und MNDO-Rechnungen¹⁸⁾ bei kompletter Geometrieoptimierung legen stattdessen für die C_2H_4 -Abspaltung wie auch die C-Äquilibrierung einen Mechanismus nahe, bei dem – analog zur Gasphasenchemie von $C_3H_9^+$ -Ionen^{10a,b)} – pyramidale Kationen eine zentrale Rolle spielen. Während an der C-Äquilibrierung selbst neben **3** sowohl das basal- als auch das apikal-methylsubstituierte Kation (**4** bzw. **5**) teilnehmen können (Schema 1), wird für den eigentlichen Eliminierungsprozeß $C_6H_{11}^+ \rightarrow C_4H_7^+ + C_2H_4$ gefunden, daß hier nur **4** eine zentrale Rolle zu-

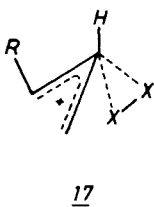
kommt. MNDO zeigt, in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, daß der Reaktionspfad $4 \rightarrow 15 \rightarrow 11$ um $11 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ günstiger ist als der Prozeß $5 \rightarrow 16 \rightarrow 10$ (Schema 4). Dies ist insofern nicht überraschend, als in beiden Fällen die durch Ethylen „solvatisierten“ Übergangszustände **15** und **16** den Charakter eines partiell geöffneten Cyclopropyl-Kations¹⁹⁾ haben, das bereits einen beträchtlichen Anteil „Allylcharakter“ besitzt. Für Allyl-Kationen ist aber bekannt²⁰⁾, daß 1-Methylsubstitution energetisch wesentlich günstiger ist als Substitution in 2-Position.

Schema 4



Berechnet man die Energiehyperfläche der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_{11}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ mit MINDO/3, so findet man, daß sich die Übergangszustände **15** und **16** um nur $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterscheiden und ferner der apikal-methylsubstituierte Komplex **16** sogar begünstigt ist (Tab. 1). Dieses Resultat überrascht nicht, wenn man sich der wohlbekannteren Erfahrung erinnert, daß MINDO/3 kleine Ringe und hier speziell „Cyclopropyl“-Kationen erheblich überbewertet (s. auch weiter unten). Daß **16** tatsächlich energetisch höher liegen muß als **15** und somit im Reaktionsablauf keine Rolle spielt, folgt zwingend aus dem Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment: Wäre **16** der energetisch günstigste Übergangszustand, dann sollte das hieraus gebildete C_4H_7^+ -Kation die Struktur des 2-Methylallyl-Kations (**10**) haben, während aus **15** nur das isomere 1-Methylallyl-Kation (**11**) entstehen kann. Wie schon erwähnt, sprechen alle experimentellen Befunde für **11** und somit auch für einen Übergangszustand, der am besten durch **15** und nicht – wie MINDO/3 nahelegt – durch **16** zu beschreiben ist.

Schema 5



R	X	Reaktion
H	H	$\text{C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$
H	CH_2	$\text{C}_5\text{H}_9^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_4$
CH_3	CH_2	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^+ + \text{C}_2\text{H}_4$

Sowohl der komplette Reaktionsablauf $C_6H_{11}^+ \rightarrow C_4H_7^+ + C_2H_4$ als auch die strukturellen Details des Übergangszustandes **15** sind in vieler Hinsicht bemerkenswert ähnlich mit der Ethylen-Abspaltung aus $C_5H_9^+$ ^{10a,b)} und in gewisser Hinsicht auch der H_2 -Eliminierung aus $C_3H_7^+$ ^{9d)}. Experiment und Rechnung belegen, daß in allen Fällen ein Übergangszustand **17** durchlaufen wird, der charakterisiert ist durch ein partiell geöffnetes Cyclopropyl-Kation, das durch H_2 oder C_2H_4 „solvatisiert“ ist.

Eine weitere Gemeinsamkeit der in Schema 5 dargestellten Prozesse ist, daß nicht nur die Kohlenstoffe, sondern auch alle Wasserstoffe vor dem Zerfall eine komplette Äquilibrierung erfahren. Für die H_2 -Abspaltung aus $C_3H_7^+$ und die C_2H_4 -Eliminierung aus $C_5H_9^+$ wurde dies schon früher bewiesen ^{9d,21)}. Daß dies auch bei $C_6H_{11}^+$ der Fall ist, belegt zweifelsfrei das MIKE-Spektrum des durch dissoziative Ionisierung von Brom-[2,2,6,6- D_4]cyclohexan (**18**) erzeugten $C_6H_7D_4^+$ -Kations. Die unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus dem $[M - Br]^+$ -Ion von **18** (Abb. 2) entspricht innerhalb der Fehlergrenze exakt derjenigen, die für eine komplette H/D -Äquilibrierung erwartet wird. Dieser Befund ist insofern nicht überraschend, als Saunders ^{8a,d)} bereits durch NMR-Untersuchungen zeigen konnte, daß der Wasserstoff-Platzwechsel eine geringere Aktivierungsenergie erfordert, als die C-Skelettorganisation, und unsere Untersuchungen an **6a–9** ergeben klar, daß dieser Prozeß tatsächlich abläuft.

Abschließend soll kurz auf die „Güte“ der hier benutzten semi-empirischen Rechenverfahren eingegangen werden. Diagonalisierung der Kraftkonstanten-Matrizen ²²⁾ ergibt sowohl auf dem MINDO/3- als auch dem MNDO-Niveau, daß die pyramidalen

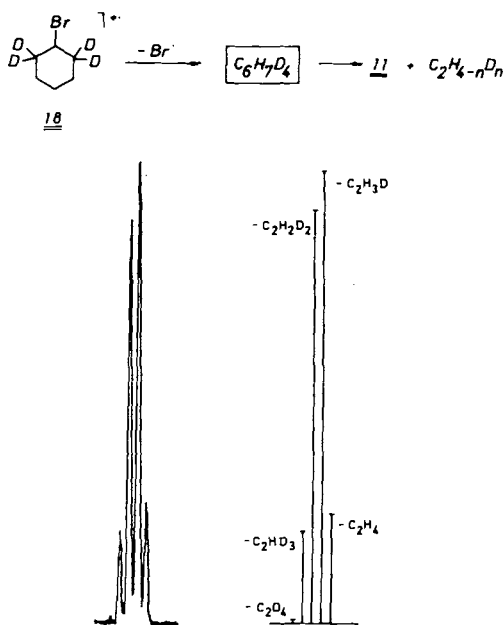















Abb. 2. Unimolekulare Abspaltung von $C_2H_{4-n}D_n$ ($n = 0-4$) aus $C_6H_7D_4^+$. Das rechte Linienmuster entspricht einer kompletten H/D -Äquilibrierung [rel. Anteile (in %):

$C_2H_4 = 10$, $C_2H_3D = 42.4$, $C_2H_2D_2 = 38.3$, $C_2HD_3 = 8.5$, $C_2D_4 = 0.3$]

Tab. 1. Berechnete und experimentell ermittelte Bildungsenthalpien (in kcal · mol⁻¹)

		MNDO	MINDO/3	Exp.
H ₂ C=CH ₂		15,3	19	12,5 ²³⁾
	19	258	239	-
	20	221	222	226 ^{20a)}
	21	235	206	-
	10	214	216	211 ^{20a)}
	11	208	200	204 ^{20a)}
	22	197	183	198 ²⁴⁾
	2	179	165	168 ^{4b)}
	23	235	200	-
	4^{a)}	227	191	-
	5	236	209	-
	24	285	256	(238) ^{b)}
	15^{a)}	273	247	(216) ^{b)}
	16	284	243	-

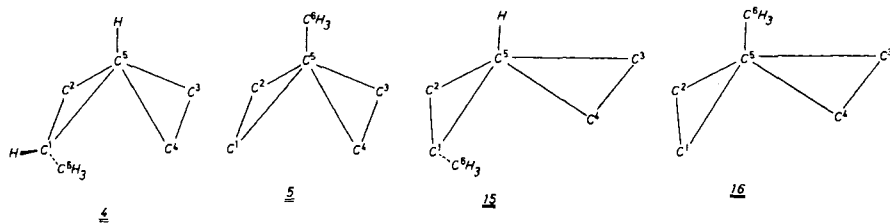
^{a)} **4** und **15** existieren nicht nur in den hier angegebenen *exo*-, sondern auch in *endo*-Konformationen; die *endo*-Formen sind sowohl nach MINDO/3 als auch nach MNDO 2–4 kcal mol⁻¹ energiereicher als die *exo*-Isomeren. – ^{b)} Siehe Text.

Kationen **4**, **5** und das früher^{10a,b)} schon von uns beschriebene $C_5H_9^+$ -Kation **23** (Tab. 1) lokale Minima der jeweiligen Energiehyperflächen darstellen. Ferner ergeben beide Methoden, daß die Diagonalisierung der Kraftkonstanten-Matrizen für die Strukturen **15**, **16** und **24** jeweils einen und nur einen Eigenwert liefern. Die diesen negativen Eigenwerten zuzuordnenden Schwingungen („transition vectors“) weisen auf ein „Ablösen“ der C_2H_4 -Einheit vom entstehenden $C_4H_7^+$ - bzw. $C_3H_5^+$ -Kation hin.

Im Hinblick auf die Bildungsenthalpien von pyramidalen Kationen und einigen anderen, in diesem Zusammenhang interessierenden Verbindungen zeigt der Vergleich von MNDO mit MINDO/3 sehr klar, daß MNDO pyramidale Strukturen erheblich unterbewertet. Die ΔH_f° -Werte für **4**, **5**, **15**, **16**, **23** und **24** sind nach MNDO um 25–41 kcal · mol⁻¹ höher als nach MINDO/3. Daß aber auch MINDO/3 – absolut gesehen – die ΔH_f° -Werte schlecht wiedergibt, zeigt ein Vergleich der Werte für **15** und **24** mit den experimentell ermittelten Übergangszustandsenergien der jeweiligen Prozesse²⁵⁾. Die Reaktion $C_6H_7^+ \rightarrow \mathbf{11} + C_2H_4$ hat eine Übergangszustandsenergie von 216 kcal · mol⁻¹¹³⁾, während für den analogen Prozeß ($C_5H_9^+ \rightarrow C_3H_5^+ + C_2H_4$) experimentell 238 kcal · mol⁻¹¹³⁾ ermittelt wurden. Ein Vergleich dieser Daten mit den berechneten ΔH_f° -Werten der in Frage kommenden Übergangszustände zeigt klar, daß auch MINDO/3 wesentlich zu hohe Absolutwerte liefert. Dies ist angesichts der ungewöhnlichen Strukturen nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei der Parametrisierung von MINDO/3 wie auch von MNDO nicht auf verlässliche Daten für pyramidale Kationen zurückgegriffen werden kann. Da aber Absolutwerte von Bildungsenthalpien im vorliegenden Fall irrelevant sind und nur die relativen Unterschiede von ΔH_f° -Werten bei der Diskussion von Reaktionskanälen interessant sind, ist dieser Nachteil weniger gravierend²⁶⁾. Daß MINDO/3 für pyramidale Kationen generell niedrigere ΔH_f° -Werte liefert als MNDO, hängt sicherlich nicht zuletzt damit zusammen, daß die hier diskutierten Ionenstrukturen „Cyclopropyl“-Charakter haben. Es ist wohlbekannt, daß MINDO/3 die Stabilität solcher Strukturelemente erheblich überbewertet. Dies erkennt man bereits beim Vergleich der Daten für die Isomerenpaare Cyclopropyl- (**19**)/Allyl-Kation (**20**) und 1-Methylcyclopropyl- (**21**)/2-Methylallyl-Kation (**10**) (Tab. 1). **19**, das nach MNDO- und *ab initio*-Rechnungen²⁷⁾ wie auch experimentellen Befunden^{9d)} überhaupt kein Minimum auf der $C_3H_5^+$ -Hyperfläche besitzt, hat nach MINDO/3 ein ΔH_f° von „nur“ 238 kcal · mol⁻¹, während MNDO und 6-31G*²⁷⁾ bei festgehaltener Geometrie einen Wert von $\Delta H_f^\circ = 258$ kcal · mol⁻¹ liefern. Entsprechend wird **21** nach MINDO/3 als um 10 kcal · mol⁻¹ stabiler angesehen als das isomere 2-Methylallyl-Kation (**10**): Auch dieser Befund ist mit experimentellen^{12d)} und *ab initio*-Resultaten²⁷⁾ nicht verträglich. Es überrascht deshalb auch nicht, wenn der Übergangszustand **16** von MINDO/3 so stark bevorzugt wird. Wie die Geometrieanalyse ergibt (s. weiter unten), hat der Übergangszustand **16** praktisch keinen Allylcharakter, sondern entspricht eher einem 1-Methylcyclopropyl-Kation, das durch C_2H_4 „solvatisiert“ ist.

Einige berechnete Strukturdetails (Bindungslängen, -winkel und Ladungsverteilungen) der Kationen **4**, **5**, **15** und **16** sind in Tab. 2 zusammengestellt, und der Vergleich liefert interessante Einblicke sowohl bezüglich des Methylsubstituenteneffektes (basale/apikale C-Substitution), der Ladungsverteilung und der Geometriedetails in Abhängigkeit vom benutzten Rechenverfahren. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen²⁸⁾ an substituierten pyramidalen $C_5H_7^+$ -Kationen wird mit MNDO ge-

Tab. 2. Berechnete Bindungslängen (in Å), Bindungswinkel (in °) und Ladungsverteilungen der Kationen 4, 5, 15 und 16



	Länge/Winkel	MNDO	MINDO/3	Ladung	MNDO	MINDO/3
4	C ¹ C ²	1.47	1.44	C ¹	0.14	0.18
	C ³ C ⁴	1.47	1.43	C ²	0.09	0.10
	C ¹ C ⁵	1.72	1.67	C ³	0.11	0.12
	C ² C ⁵	1.53	1.56	C ⁴	0.10	0.11
	C ³ C ⁵	1.63	1.60	C ⁵	-0.37	-0.02
	C ⁴ C ⁵	1.62	1.58	C ⁶	0.01	0.02
	C ¹ C ⁶	1.51	1.49			
	C ¹ C ⁴	2.71	2.69			
	C ² C ³	2.68	2.62			
	∗C ¹ C ⁵ C ⁴	108	112			
	∗C ² C ⁵ C ³	113	112			
	∗C ⁶ C ¹ C ⁵	117	128			
	∗HC ⁵ C ¹	110	109			
	∗HC ⁵ C ³	110	109			
5	C ¹ C ²	1.46	1.42	C ¹	0.12	0.11
	C ¹ C ⁵	1.65	1.62	C ⁵	-0.40	0.0
	C ¹ C ⁴	2.65	2.58	C ⁶	0.05	0.03
	C ⁵ C ⁶	1.54	1.53			
	∗C ¹ C ⁵ C ⁴	106	106			
	∗C ¹ C ⁵ C ⁶	113	113			
15	C ¹ C ²	2.08	1.69	C ¹	0.05	0.14
	C ³ C ⁴	1.38	1.33	C ²	0.03	0.07
	C ¹ C ⁵	1.44	1.43	C ³	0.16	0.07
	C ² C ⁵	1.43	1.40	C ⁴	-0.17	-0.09
	C ³ C ⁵	2.69	3.03	C ⁵	0.06	0.21
	C ⁴ C ⁵	1.93	2.42	C ⁶	0.0	0.01
	C ¹ C ⁶	1.50	1.49			
	C ¹ C ⁴	2.82	3.34			
	C ² C ³	3.38	3.80			
	∗C ¹ C ⁵ C ⁴	112	118			
	∗C ² C ⁵ C ³	106	113			
∗C ⁶ C ¹ C ⁵	124	126				
∗HC ⁵ C ¹	120	129				
16	C ¹ C ²	2.04	1.52	C ¹	0.08	0.0
	C ³ C ⁴	1.38	1.33	C ²	0.04	-0.01
	C ¹ C ⁵	1.44	1.48	C ³	0.15	0.12
	C ² C ⁵	1.44	1.48	C ⁴	-0.18	-0.11
	C ³ C ⁵	2.80	3.01	C ⁵	0.04	0.31
	C ⁴ C ⁵	2.00	2.31	C ⁶	0.02	-0.01
	C ⁵ C ⁶	1.53	1.46			
	C ¹ C ⁴	2.79	3.05			
	C ² C ³	3.38	3.71			
	∗C ¹ C ⁵ C ⁴	107	105			
	∗C ² C ⁵ C ³	101	106			

funden, daß Substitution an der Basis energetisch günstiger ist als am apikalen C-Atom (s. ΔH_f° -Werte in Tab. 1). Dies gilt sowohl für die Grund- als auch die Übergangszustände. Bei MINDO/3 hingegen gilt dies nur noch für das Paar **4/5**, während bei den Übergangszuständen **15/16** die apikal-substituierte Form **16** die stabilere ist. Dies ist aber, wie schon weiter oben erwähnt, ein Artefakt des MINDO/3-Verfahrens (s. auch die Diskussion der Geometriedetails weiter unten).

Die Ladungsverteilung wird von beiden Methoden übereinstimmend so beschrieben, daß die positive Ladung weitgehend im basalen Bereich verteilt ist. Der „Carbin“-Kohlenstoff des Fragmentes $\dot{C}H$ bzw. $\dot{C}CH_3$ ist praktisch ladungsfrei. Dies scheint eine ganz allgemeine Eigenschaft pyramidalen Kationen zu sein²⁹. Berücksichtigt man bei **4** und **5** auch die H-Atome und faßt deren Ladungen mit denen der jeweiligen C-Atome zusammen, dann erhält man folgende Verteilungen (in Klammern sind die nach MINDO/3 berechneten Ladungsverteilungen angegeben): Für **4** entfallen auf den basalen Bereich 1.26 (0.99) Einheiten und auf den apikalen -0.26 (0.01); die analogen Werte für **5** betragen 1.26 (0.91) und -0.26 (0.09) Ladungseinheiten. Geht man zu den Übergangszuständen über, so findet man für die C_2H_4 -Moleküle bei **15** einen Wert von 0.30 (0.10) und bei **16** von 0.27 (0.17), und entsprechende Daten für den ionischen Molekülteil. Innerhalb des ladungstragenden $C_4H_7^+$ -Teils fällt bei der Berechnung die enorme Diskrepanz von MINDO/3 und MNDO auf, wenn man für **16** die Ladungen an C^5 vergleicht. Nach MNDO erhält man einen Wert von 0.04 und nach MINDO/3 von 0.31! Dies hängt zweifellos damit zusammen, daß MNDO dem Übergangszustand mehr „Allylcharakter“ zuweist, während MINDO/3 – wie schon mehrfach erwähnt – klar eine Struktur favorisiert, die „Cyclopropyl-Charakter“ besitzt.

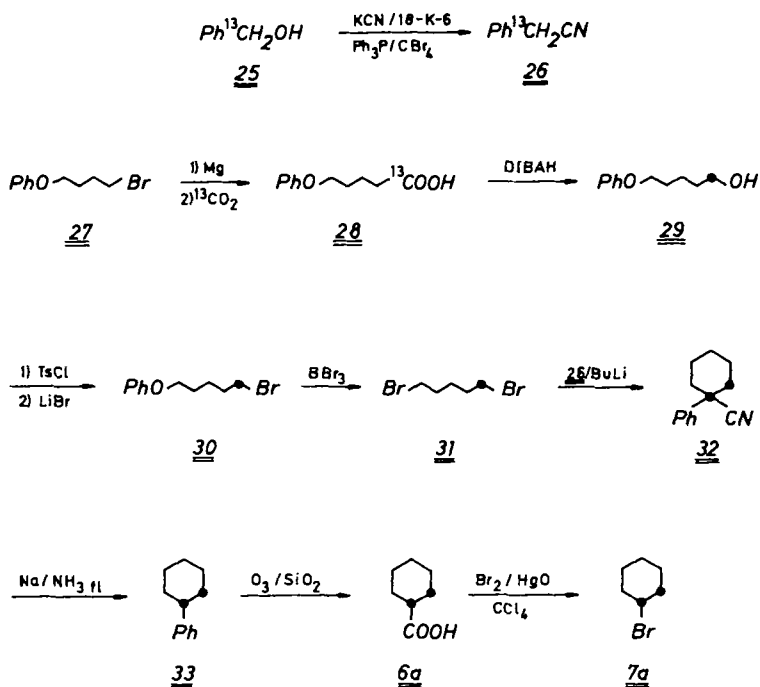
Diese Bevorzugung bzw. Diskriminierung bestimmter Strukturparameter durch die einzelnen Rechenverfahren schlägt sich auch in der Geometrie der Übergangszustände nieder. So hat die C^1/C^2 -Bindung sowohl bei **15** als auch bei **16** nach MNDO mit 2.08 bzw. 2.04 Å keinerlei „Cyclopropyl“- sondern „Allyl-Charakter“, während MINDO/3 mit Bindungslängen von 1.69 bzw. 1.52 Å zum umgekehrten Schluß führt. Eine ähnliche Situation charakterisiert auch den Übergangszustand **24** der C_2H_4 -Abspaltung aus $C_5H_9^{10a,b)}$. Hier liefert MINDO/3 für die entsprechende Bindung wiederum einen Wert von 1.62 Å, während nach MNDO die entsprechende Bindung bereits auf 2.00 Å gedehnt sein soll. Analoge, allerdings weniger ausgeprägte Unterschiede findet man auch für die übrigen Bindungslängen bei **15** und **16**. Für die lokalen Minima **4** und **5** (Tab. 2) und auch **23** liefern beide Rechenmethoden vergleichbare Strukturdaten.

Hingewiesen werden soll hier nur auf den früher^{10a,b)} bereits detailliert diskutierten Befund, daß die Bindungsabstände der die Basis bildenden C-Atome und der Pyramidenspitze so klein sind, daß eine klare Wechselwirkung vorliegt; umgekehrt wird gefunden, daß die jeweils gegenüberliegenden $C_2H_4/C_2H_4^-$ bzw. $C_2H_4/C_3H_6^-$ -Einheiten so weit voneinander entfernt sind, daß sie keine oder nur noch eine geringe Wechselwirkung miteinander haben.

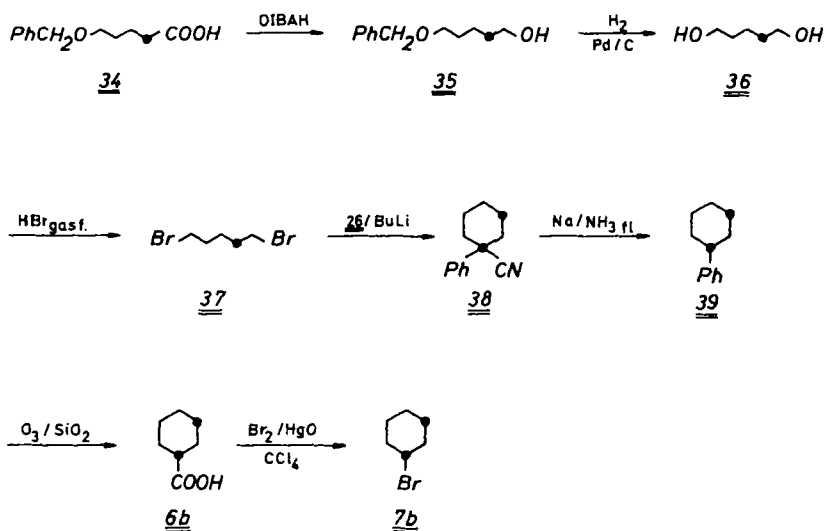
Synthesen

Für die Herstellung der $^{13}C_2$ -markierten Bromide **6a, b**, **7a, b**, **8a, b** und **9** haben wir mehrere Verfahren erprobt, von denen sich die in den Schemata 6–8 dargestellten Wege als die mit Abstand effektivsten erwiesen.

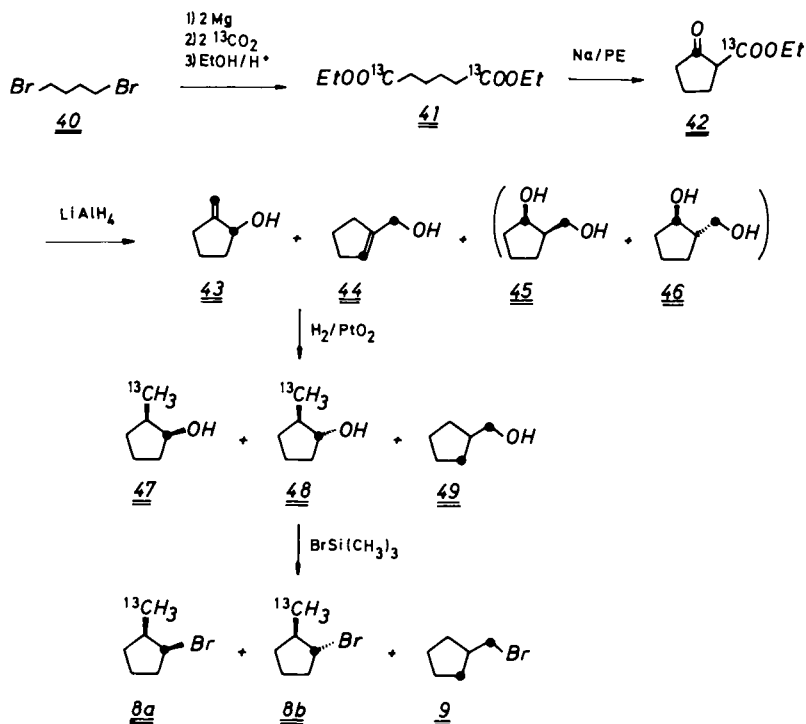
Schema 6



Schema 7



Schema 8



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn, der *Gesellschaft von Freunden der TU Berlin* und der *Schering AG*, Berlin. Herrn Dr. *J. Chandrasekhar*, Purdue University, sei für die Überlassung von Rechenprogrammen besonders gedankt.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390 bzw. Bruker WH 400, Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (δ -Skala). – Ozonolysen wurden mit einem Fischer-Ozon-Generator, Modell 501, durchgeführt (Bedingungen: 60–80 l $\text{O}_2/\text{h} \triangleq 3\text{--}3.7 \text{ g O}_3/\text{h}$). – Alle Endprodukte wurden vor der massenspektrometrischen Untersuchung durch präparative Gaschromatographie gereinigt: Gerät Hewlett Packard 5750; Säulen: 6 ft bzw. 14 ft $\times \frac{1}{4}$ Glas, 5% UCCW-982 auf Chrom G, AW, AMCS 100/120; Säulentemperatur 100 °C (Bromide); 10% SP-1000/1% H_3PO_4 auf Chromosorb WAW; Säulentemperatur 175 °C (Säuren). – Für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Alkohole **43–49** gaschromatographisch getrennt: 5% Carbowax 20 M auf Chrom WHP/ K_2CO_3 ; Säulentemperatur 70–160 °C.

Die MIKE-Spektren³⁰⁾ der [¹³C₂]- und [D₄]-markierten Verbindungen wurden mit dem Varian Massenspektrometer MAT 311 A bei folgenden Bedingungen erhalten: 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 ¹³C₂¹²C₄H₁₁⁺ (bzw. ¹²C₆D₄H₇⁺) das Magnetfeld passieren konnten. Unimolekulare Zerfälle, wie die Ethylen-Abspaltung, wurden durch Abgleichen des elektrischen Sektors erfaßt und auf einem XY-Schreiber registriert.

[α-¹³C]Benzolacetonitril (26): Die Darstellung dieses verkappten Malonesterbausteins (siehe Schema 6: **31** → **32** → **33** → **6a**) erfolgte aus [α-¹³C]Benzylalkohol (**25**)³¹⁾ in einer Eintopfreaktion³²⁾: Eine Mischung aus 5.21 g KCN und 1.0 g 18-Krone-6 in 80 ml absol. Acetonitril wurde 15 min unter N₂-Atmosphäre gerührt. Danach gab man eine Lösung aus 4.36 g **25** und 11.54 g Ph₃P in 40 ml Acetonitril zu; anschließend wurde unter Eis/Methanol-Kühlung eine Lösung aus 14.6 g CBr₄ in 40 ml Acetonitril zuge tropft. Nach 25 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 500 ml Ether verdünnt und mit 300 ml 10proz. Citronensäure gewaschen. Nach Zugabe von 35 ml CCl₄ wurde mit Wasser (2 × 300 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (1 × 300 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand durch Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/Ether 4:1) gereinigt. Ausb. 3.75 g (83%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.63 (d, *J* = 133 Hz; 2H), 7.3 (m; 5H).

5-Phenoxy-[1-¹³C]pentansäure (28): Aus 9.16 g 1-Brom-4-phenoxybutan (**27**)³³⁾ und 1.06 g Mg in 40 ml absol. Ether wurde unter N₂-Atmosphäre eine Grignard-Lösung bereitet. Anschließend wurde die Lösung mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und in einer geschlossenen Apparatur ¹³CO₂ (aus 5 g Ba¹³CO₃/50 ml konz. Schwefelsäure; ¹³C-Einbaurate 90%) auf der Oberfläche der Reaktionslösung kondensiert. Carboxylierung trat beim Erwärmen bis auf ca. – 50 °C ein. Nach zweifachem Abkühlen auf – 196 °C und Erwärmen auf – 50 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit 20proz. Schwefelsäure angesäuert und die Säure mit Ether extrahiert; die etherische Lösung wurde mit 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern wurde erneut mit Ether extrahiert, und nach Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wurden 4.3 g (88%) **28**, Schmp. 63–64 °C, erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (m; 4H), 2.3 (m; 2H), 3.8 (m; 2H), 6.8 (m; 3H), 7.15 (m; 2H).

5-Phenoxy-[1-¹³C]-1-pentanol (29): Die Lösung von 4.29 g **28** in 50 ml absol. Ether wurde bei – 45 °C unter N₂-Atmosphäre mit 100 ml DIBAL-Lösung (0.98 M/*n*-Hexan) versetzt³⁴⁾. Nach Rühren bei Raumtemp. (24 h) wurde unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt und danach gerade soviel 10proz. Schwefelsäure zugegeben, bis sich der Niederschlag auflöste. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wäßrige ausgeethert, und die vereinigten org. Phasen wurden im Rotationsverdampfer eingeeengt. Fraktionierte Destillation (Kugelrohr 120–125 °C/0.1 Torr) lieferte 3.8 g (95%) **29**. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.6 (m; 6H), 3.51 (dt(br), *J* = 140 und 6 Hz; 2H), 3.86 (t(br), *J* = 6 Hz; 2H), 6.8 (m; 3H), 7.15 (m; 2H).

5-Phenoxy-1-brom[1-¹³C]pentan (30): Einer Lösung aus 3.5 g **29** und 4.4 g *p*-Toluolsulfonylchlorid in 40 ml absol. Ether wurden bei 0 °C portionsweise 2.58 g gepulvertes KOH zugesetzt. Bei Raumtemp. wurde gerührt, bis durch DC kein **29** mehr nachweisbar war³⁵⁾. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf kalte 3 N HCl gegeben und ausgeethert; die org. Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zu einer Lösung aus 2.2 g LiBr in 40 ml absol. Aceton gegeben. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß³⁵⁾ und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ether extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (Sdp. 120–130 °C/0.1 Torr) gereinigt. Ausb. 4.3 g

(91%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.75$ (m; 6H), 3.37 (dt, $J = 149$ und 6 Hz; 2H), 3.93 (t, $J = 6$ Hz; 2H), 6.8 (m; 3H), 7.15 (m; 2H).

1,5-Dibrom-[1- ^{13}C]pentan (31): Die Lösung von 4.2 g **30** in 20 ml Petrolether wurde unter Eiskühlung und N_2 -Atmosphäre mit einer Lösung aus 1.23 ml BBr_3 in 10 ml Petrolether versetzt³⁶. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde vorsichtig mit Eis/Wasser hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde **31** durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 3.72 g (93%, Sdp. 110–120°C/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (m; 2H), 1.89 (p, $J = 7$ Hz; 2H), 1.89 (dp, $J = 5$ und 7 Hz; 2H), 3.41 (t, $J = 7$ Hz; 2H), 3.41 (dt, $J = 152$ und 7 Hz; 2H).

1-Phenyl-[1,2- ^{13}C]cyclohexanarbonitril (32): Zu 13 ml einer 2.2 N BuLi-Lösung (*n*-Hexan) wurden bei 0°C (N_2 -Atmosphäre) innerhalb von 30 min 1.42 g **26**, gelöst in 20 ml absol. Tetrahydrofuran, getropft³⁷. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb (Monoanion) nach rotbraun (Dianion). Anschließend rührte man 1 h bei 40°C. Die Lösung des Dianions wurde bei 70°C zu 2.77 g **31** (versetzt mit 0.5 g NaI) getropft. Nach 15 h Rühren bei 75°C wurde mit Wasser zersetzt und ausgeethert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (7:3) Ausb. 1.73 g (77%). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)³⁸: $\delta = 1.27$ (m; 4- H_a), 1.72–1.95 (m; 7H), 2.15 (d(br), $J \approx 12$ Hz; 6- H_e), 2.15 (dd(br), $J = 133$ und 12 Hz; 2- H_e); Aromat: 7.31 (ttt(br); $J = 7.5$ und 2 Hz; *p*-H), 7.39 (t(br), $J = 7.5$ Hz; *m*-H), 7.49 (m; *o*-H).

1-Phenyl-[1,2- ^{13}C]cyclohexan (33): 0.75 g Na wurden in 100 ml trockenem flüssigem Ammoniak gelöst. Nach 15 min wurden 1.5 g **32** zugegeben, und weitere 30 min wurde gerührt³⁹. Danach gab man die Reaktionslösung auf Eis, ließ das Ammoniak abdampfen und extrahierte zweimal mit Ether. Nach Trocknen über MgSO_4 und Kugelrohrdestillation Ausb. 1.26 g (97%), Sdp. 100–110°C/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5$ (d(br), $J = 125$ Hz; 1- H_a). Die restlichen 10 Protonen des Cyclohexanringes erscheinen im Bereich von 1.2–2.1 ppm als Multipletts. Aromat: 7.15–7.25 (m; 3H), 7.29 (m; 2H).

[1,2- ^{13}C]Cyclohexancarbonsäure (6a): 1.0 g **33** wurde auf 150 g Kieselgel aufgezogen, und man ließ bei –78°C 2 h Ozon durchströmen⁴⁰. Das Kieselgel nahm dabei eine hellblaue Farbe an. Innerhalb von 12 h ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und eluierte **6a** mit 500 ml Chloroform. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und fraktionierter Destillation im Kugelrohr wurden 0.65 g (81%) Rohprodukt erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ –1.35 (m; 3- H_a , 4- H_a , 5- H_a), 1.44 (q(br), $J \approx 12$ Hz; 6- H_a), 1.63 (m; 4- H_e), 1.75 (m; 3- H_e , 5- H_e), 1.93 (d(br), $J = 13$ Hz; 6- H_e), 1.93 (dd(br), $J = 130$ und 13 Hz; 2- H_e), 2.32 (d(br), $J = 125$ Hz; 1- H_a). Der axiale Wasserstoff an C-2 erscheint ebenfalls bei $\delta = 1.44$; die [^1H - ^{13}C]-Kopplung ist jedoch nicht zu erkennen, da die beiden Äste des Dubletts unter den Signalgruppen bei $\delta = 1.63$ bzw. 1.15–1.35 liegen.

1-Brom-[1,2- ^{13}C]cyclohexan (7a): 0.50 g **6a** und 0.86 g HgO (rot) wurden in 6 ml absol. Tetrachlormethan auf 70–75°C erhitzt. Zu dieser Lösung gab man 2 Tropfen einer Br_2/CCl_4 -Mischung (0.63 g $\text{Br}_2/2$ ml CCl_4) und wartete, bis eine Gasentwicklung einsetzte; anschließend wurde der Rest dieser Mischung langsam zugetropft, 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und vom Niederschlag abfiltriert⁴¹. Für massenspektrometrische Untersuchungen wurde **7a** aus dieser Lösung durch präparative GC isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.15$ (d(br), $J = 130$ Hz; 2-H), 2.15 (m; 6-H), 4.2 (d(br), $J = 152$ Hz; 1- H_a). Die restlichen 8 Protonen des Cyclohexanringes erscheinen im Bereich von $\delta = 1.25$ –1.9 als Multipletts.

5-Benzyloxy-[2- ^{13}C]-1-pentanol (35) wurde aus 3.0 g **34**⁴² durch Reduktion mit DIBAL erhalten; Sdp. 110–120°C/0.1 Torr, Ausb. 2.78 g (99.5%). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 2H), 1.58 (dp(br), $J = 125$ und 7 Hz; 2H), 1.65 (m; 2H), 3.48 (t, $J = 6.5$ Hz; 2H), 3.63 (td(br), $J = 6.5$ und 2 Hz; 2H), 4.5 (s; 2H), 7.25–7.4 (m; 5H).

[2-¹³C]-1,5-Pentandiol (**36**): 400 mg Pd/C in 20 ml Methanol wurden vorhydriert; danach wurden 2.5 g **35** in 20 ml Methanol zugegeben, und mit H₂ wurde bei Normalbedingungen hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde der Katalysator über ein feinporiges Filter abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert, Sdp. 120–130°C/0.3 Torr, Ausb. 1.33 g (99%). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (m; 2H), 1.59 (m; 2H), 1.59 (dp (br), *J* = 125 und 7 Hz; 2H), 3.65 (t (br), *J* = 6.5 Hz; 4H).

1,5-Dibrom-[2-¹³C]pentan (**37**): 1.3 g **36** wurden bei 100°C mit HBr-Gas gesättigt; danach wurde noch 1 h bei 135–140°C ein schwacher HBr-Strom durch die Lösung geleitet und anschließend weitere 5 h bei dieser Temp. gerührt⁴³). Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden anschließend mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Kugelrohrdestillation Ausb. 2.61 g (91%). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.6 (m; 2H), 1.89 (dp (br), *J* = 129 und 7 Hz; 2H), 1.89 (pd, *J* = 7 und 3.5 Hz; 2H), 3.41 (td, *J* = 7 und 3 Hz; 2H), 3.41 (t, *J* = 7 Hz; 2H).

1-Phenyl-[1,3-¹³C₂]cyclohexancarboxitril (**38**), 1-Phenyl-[1,3-¹³C₂]cyclohexan (**39**), [1,3-¹³C₂]cyclohexancarbonsäure (**6b**) und 1-Brom-[1,3-¹³C₂]cyclohexan (**7b**) wurden wie die entsprechenden Isotopomeren **32**, **33**, **6a** und **7a** hergestellt. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **38**: δ = 1.27 (m; 4-H_e), 1.65–2.08 (m; 7H), 2.15 (d (br), *J* = 12 Hz; 2-H_e, 6-H_e); Aromat: 7.31 (tt (br), *J* = 7.5 und 2 Hz; *p*-H), 7.39 (t (br), *J* = 7.5 Hz; *m*-H), 7.49 (m; *o*-H). – **39**: δ = 2.5 (dt (br), *J* = 125 und 10 Hz; 1-H_a). Die restlichen 10 Protonen des Cyclohexanringes erscheinen im Bereich von 1.15–2.05 ppm als Multipletts. Aromat: 7.15–7.25 (m; 3H), 7.29 (m; 2H). – **6b**: δ = 1.05–1.35 (m; 3-H_a, 4-H_a, 5-H_a), 1.44 (m; 2-H_a, 6-H_a), 1.63 (d (br), *J* ≈ 11 Hz; 4-H_e), 1.75 (m; 5-H_e), 1.75 (d (br), *J* ≈ 130 Hz; 3-H_e), 1.93 (m; 2-H_e, 6-H_e), 2.32 (dt (br), *J* = 125 und 11 + 3.5 Hz; 1-H_a). – **7b**: δ = 2.15 (m; 2-H, 6-H), 4.2 (d (br), *J* = 153 Hz; 1-H). Die restlichen 8 Protonen des Cyclohexanringes erscheinen im Bereich von δ = 1.15–2.0 als Multipletts.

[1,6-¹³C₂]Hexandisäure-diethylester (**41**): Aus 0.80 g Mg und 3.24 g 1,4-Dibrombutan (**40**) in 35 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei 30–40°C eine Grignard-Lösung bereitet und diese zur vollständigen Umsetzung 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde, wie für die Herstellung von **28** beschrieben, mit ¹³CO₂ (aus 5.0 g Ba¹³CO₃/50 ml konz. Schwefelsäure) carboxyliert. Nach Ansäuern mit 3 N HCl wurde 18 h kontinuierlich mit Ether extrahiert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 60 ml Chloroform und 7 ml Ethanol aufgenommen. Nach Zugabe von ca. 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurde 4 h azeotrop verestert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 1.45 g (57%), Sdp. 150–160°C/12 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (t, *J* = 7.5 Hz; 6H), 1.62 (m; 4H), 2.23 (m; 4H), 4.1 (qd, *J* = 7.5 und 3 Hz; 4H).

2-Oxo-[2,Carboxy-¹³C₂]cyclopentancarbonsäure-ethylester (**42**): Nach Zugabe von 1.4 g **41** und 0.015 ml absol. Ethanol zu einer Suspension aus 300 mg Na in 8 ml Petrolether (Siedebereich 80–110°C) wurde vorsichtig erhitzt. Bei ca. 80°C erfolgte Eintrübung und unter heftiger Reaktion Abscheidung eines Feststoffes⁴⁴). Unter kräftigem Rühren wurde 15 h unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und vorsichtig mit Wasser zersetzt. Um unumgesetzte Adipinsäure zu entfernen, wurde dreimal mit Petrolether extrahiert, danach die wäßrige Phase mit 3 N HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Ether-Phase und Entfernen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert, Sdp. 110–120°C/12 Torr. Ausb. 0.87 g (80%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.23 (t, *J* = 7.5, 3H), 1.5–2.5 (m; 6H), 2.94 (m; 1H), 4.08 (qd, *J* = 7.5 und 3 Hz; 2H).

LiAlH₄-Reduktion von **42**: 0.85 g **42** wurden durch 2 h Kochen mit 0.38 g LiAlH₄ in 15 ml absol. Ether reduziert⁴⁵). Danach wurde tropfenweise gerade soviel gesättigte Na₂SO₄-Lösung zuge-

geben, bis die Ether-Lösung über dem Niederschlag klar war. Nach kurzem Aufkochen und erneutem Abkühlen wurde über eine Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (bis 145°C/100 Torr) konnten die Alkohole **43** und **44** (insgesamt 164 mg, 30.5%) von den Diolen **45** und **46** abgetrennt werden. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **43**: δ = 1.6 (m; 2H), 1.81 (m; 1H), 1.93 (m; 1H), 2.3 (m; 1H), 2.45 (m; 1H), 4.4 (d(br), J = 148 Hz; 1H), 5.01 (ddq(br), J = 148, 10 und 2 Hz; 1H), 5.12 (d(br), J = 157 Hz; 1H). – **44**: δ = 1.91 (pd, J = 7.5 und 3 Hz; 2H), 2.33 (m; 4H), 4.18 (d(br), J = 142 Hz; 2H), 5.61 (d(br), J = 162 Hz; 1H).

cis- und *trans*-2-[¹³C]Methyl]-[1-¹³C]cyclopentanol (**47**, **48**) und [2,α-¹³C₂]Cyclopentanol (**49**): Eine Spatelspitze PtO₂ in 10 ml Ether wurde vorhydriert; danach wurden 150 mg des Alkoholgemisches **43/44** in 5 ml Ether zugegeben und mit H₂ bei Normalbedingungen hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 140 mg (91%). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **47**: δ = 1.01 (ddd, J = 127, 7 und 4.5 Hz; ¹³CH₃), 4.05 (d(br), J = 150 Hz; ¹³CHOH). – **48**: δ = 0.97 (ddd, J = 127, 7 und 5.5 Hz; ¹³CH₃), 3.71 (d(br), J = 150 Hz; ¹³CHOH). – **49**: δ = 2.09 (m; 1-H), 3.51 (d(br), J = 145 Hz; ¹³CH₂OH).

cis- und *trans*-1-Brom-2-[¹³C]methyl]-[1-¹³C]cyclopentan (**8a**, **b**) und 1-([¹³C]Brommethyl)-[2-¹³C]cyclopentan (**9**): 120 mg des Alkoholgemisches **47–49** wurden in 2 ml CHCl₃ mit 0.45 g BrSi(CH₃)₃ versetzt und 12 h bei 70°C gerührt⁴⁶). Nach Abkühlen wurden die Bromide **8a**, **b** und **9** gaschromatographisch abgetrennt. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **8a**: δ = 1.08 (ddd, J = 128, 6.5 und 5 Hz; ¹³CH₃), 4.46 (dq(br), J = 160 und 3.5 Hz; 1-H). – **8b**: δ = 1.04 (dt(br), J = 125 und 6.5 Hz; ¹³CH₃), 3.74 (d(br), J = 154; 1-H). – **9**: δ = 2.3 (m; 1-H), 3.39 (ddd, J = 151, 7 und 4 Hz; ¹³CH₂Br).

1-Brom-[2,2,6,6-D₄]cyclohexan (**18**) wurde nach bekanntem Verfahren aus [2,2,6,6-D₄]cyclohexanon⁴⁷) durch LiAlH₄-Reduktion und Bromierung mit Ph₃PBr₂ erhalten.

1) M. J. S. Dewar, *Science* **187**, 1037 (1975).

2) J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung an H. S. (Februar 1979).

3) 3a) G. A. Olah und J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 933 (1968). – 3b) E. M. Arnett und C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5408 (1978).

4) 4a) C. Wesdemiotis, R. Wolfschütz und H. Schwarz, *Tetrahedron* **36**, 275 (1980). – 4b) D. H. Aue und M. T. Bowers in M. T. Bowers (Herausgeber), *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2., S. 1, Academic Press, New York 1979. – 4c) W. J. Hehre, priv. Mitteilung an P. v. R. Schleyer; zitiert in M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer in P. de Mayo (Herausgeber), *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, S. 1, Academic Press, New York 1980.

5) Zur Methode: K. Levens und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976).

6) Zur Methode: T. A. Lehman und M. M. Bursley, *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, Wiley, New York 1976.

7) Zur Methode: 7a) D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **10**, 280 (1977). – 7b) R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **91**, 484 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 451 (1979).

8) 8a) M. Saunders und J. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7756 (1969). – 8b) A. N. Lovitsova, T. N. Shatkina, O. A. Rentov, E. Lippman und T. Pehk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **192**, 346 (1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 65808w (1970)]. – 8c) A. N. Lovitsova, T. N. Shatkina, T. Pehk, E. Lippman und O. A. Rentov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 618 [*Chem. Abstr.* **77**, 100866b (1972)]. – 8d) M. Saunders und S. P. Budiansky, *Tetrahedron* **35**, 929 (1979).

9) Für eine Übersicht zu protonierten Cyclopropanen siehe z. B. 9a) M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen und J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* **6**, 53 (1973). – 9b) W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979). – 9c) G. A. Olah, *Top. Curr. Chem.* **80**, 21 (1979). – 9d) H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **35**, 1969 (1979).

- ¹⁰⁾ Zu pyramidalen Carbokationen siehe ^{10a)} 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). – ^{10b)} W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walker, *Chem. Ber.* **114**, 2808 (1981). – ^{10c)} Übersichtsartikel: H. Schwarz, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- ¹¹⁾ ^{11a)} D. H. Williams und I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*, McGraw Hill, London 1972. – ^{11b)} R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973. – ^{11c)} K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- ¹²⁾ Für ausgewählte Beispiele von MS-Untersuchungen und quantenchemischen Analysen siehe ^{12a)} B. Ciommer, G. Frenking und H. Schwarz, *Chem. Ber.* **114**, 1503 (1981). – ^{12b)} Y. Apeiloig, W. Franke, Z. Rappoport, H. Schwarz und D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2770 (1981). – ^{12c)} Lit. ^{9d)}. – ^{12d)} R. D. Bowen, J. Chandrasekhar, G. Frenking, P. v. R. Schleyer, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und D. H. Williams, *Chem. Ber.* **113**, 1084 (1980). – ^{12e)} G. Frenking, J. Schmidt und H. Schwarz, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1031 (1980). – ^{12f)} H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 491 (1980). – ^{12g)} J. D. Dill und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6526 (1979). – ^{12h)} C. Sanner, G. Rasur, C. Galloy, G. Fanville und J. L. Lorquet, *J. Chem. Phys.* **74**, 2402 (1981). – ¹²ⁱ⁾ W. J. Bouma, J. K. MacLeod und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2246 (1980). – ^{12j)} B. C. Baumann, J. K. MacLeod und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7927 (1980). – ^{12k)} M. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7432 (1977). – ^{12l)} D. A. Krause, R. J. Day, W. L. Jorgensen und R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **27**, 227 (1978). – ^{12m)} R. J. Day, D. A. Krause, W. L. Jorgensen und R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **30**, 83 (1979). – ¹²ⁿ⁾ R. J. Day und R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **35**, 293 (1980). – ^{12o)} R. Houriet, H. Schwarz, W. Zummack, J. Andrade und P. v. R. Schleyer, *Nouv. J. Chim.*, im Druck. – ^{12p)} H. Thies, R. Wolfschütz, G. Frenking, J. Schmidt und H. Schwarz, *Tetrahedron*, 2. Publikation eingereicht.
- ¹³⁾ B. J. Stapleton, R. D. Bowen und D. H. Williams, *Tetrahedron* **34**, 259 (1978).
- ¹⁴⁾ Unabhängige Untersuchungen haben ergeben ¹⁵⁾, daß **10** und **11** sich in den relativen Anteilen der stoßinduzierten Methyl- versus Methylenabspaltungen charakteristisch unterscheiden. Für authentische 2-Methylallyl-Kationen (**10**) beträgt dieser Quotient 4,3, und für **11** nimmt er einen Wert von 6,9 an. Für $C_4H_7^+$ -Kationen, erzeugt durch unimolekulare C_2H_4 -Abspaltung aus **1** (Vorläufer für **1** sind Cyclohexylbromid oder andere cyclische $C_6H_{11}X$ -Derivate, X = Br, CO_2H), erhält man Werte von 6,7–6,9. Dies bedeutet, daß den aus $C_6H_{11}^+$ gebildeten $C_4H_7^+$ -Ionen tatsächlich nur die Struktur des 1-Methylallyl-Kations (**11**) zukommt.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 261. – ^{15b)} Lit. ^{12d)}. – ^{15c)} H. Schwarz und C. Wesdemiotis, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1486 (1980).
- ¹⁶⁾ MIKES (Acronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy). Zur Methode siehe ^{16a)} J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridly, *Anal. Chem.* **45**, 1023A (1973). – ^{16b)} U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 678 (1975). – ^{16c)} Lit. ^{5, 11b, 11c)}.
- ¹⁷⁾ Siehe hierzu auch die Resultate beim homologen $C_5H_9^+$ -Kation, bei dem ebenfalls primäre Kationen ausgeschlossen werden konnten ^{10a, b)}.
- ¹⁸⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4889, 4907 (1977).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3639. – ^{19b)} G. A. Olah, D. B. Ledlie und M. G. Costopolous, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4196 (1973). – ^{19c)} U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 588 (1968). – ^{19d)} W. Kutzelnigg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4695. – ^{19e)} D. T. Clark und G. Smale, *Tetrahedron* **25**, 13 (1969). – ^{19f)} W. Kirmse und T. Engbert, *Angew. Chem.* **91**, 240 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 228 (1979). – ^{19g)} D. Seebach und M. Braun, *Angew. Chem.* **84**, 60 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 49 (1972).
- ²⁰⁾ ^{20a)} F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* **50**, 3973 (1972). – ^{20b)} L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).
- ²¹⁾ ^{21a)} Ch. Ottinger, *J. Chem. Phys.* **47**, 1452 (1967). – ^{21b)} M. Vestal und J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.* **52**, 978 (1970). – ^{21c)} S. L. Chang und J. L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6347 (1972). – ^{21d)} G. Hvistendahl und D. H. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 4. – ^{21e)} G. Hvistendahl und D. H. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 881. – ^{21f)} J. L. Holmes und A. D. Osborne, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 133 (1978). – ^{21g)} M. S.

- Shaw, R. Westwood und D. H. Williams, J. Chem. Soc. B **1970**, 1773. – ^{21h} K. B. Tomer, J. Turk und R. H. Shapiro, Org. Mass Spectrom. **6**, 235 (1972). – ²¹ⁱ Siehe aber auch R. Liardon und T. Gäumann, Helv. Chim. Acta **52**, 1052 (1969).
- 22) ^{22a} J. N. Murrell und K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc. **64**, 371 (1968). – ^{22b} J. W. McIver, Acc. Chem. Res. **7**, 72 (1974).
- 23) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London 1970.
- 24) F. P. Lossing und J. C. Traeger, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1579 (1975).
- 25) Für die übrigen pyramidalen Kationen liegen bisher keine experimentellen Werte vor.
- 26) Eine adäquate quantenmechanische Behandlung solcher Probleme wäre auf einem *ab initio*-Niveau möglich, wenn erweiterte Basissätze (unter Einbeziehung von d-Funktionen) verwendet und ferner die Effekte der Elektronenkorrelation berücksichtigt würden. Mit den uns zur Verfügung stehenden Programmen und Rechenmöglichkeiten ist ein solches Vorhaben für Moleküle dieser Größe zur Zeit nicht durchführbar.
- 27) L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6531 (1973).
- 28) W. J. Hehre und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5837 (1973).
- 29) Siehe auch ^{29a} S. Yoneda und Z. I. Yoshida, Chem. Lett. **1972**, 607. – ^{29b} H. T. Jonkman und W. C. Nieuwpoort, Tetrahedron Lett. **1973**, 1671. – ^{29c} H. Hart und M. Kuzuya, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2450 (1975). – ^{29d} C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. Perleberger und U. Burger, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1370 (1979). – ^{29e} W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4272 (1977).
- 30) Diese Technik gestattet es direkt, von partiell markierten Substraten Massenspektren zu erhalten, die – ohne, daß Korrekturrechnungen erforderlich sind – denen eines „künstlich“ auf 100% angereicherten Isotopomeren entsprechen. Im vorliegenden Fall brauchen also die Beiträge der [¹³C₀]- und [¹³C₁]- bzw. [D₃]-, [D₂]-, [D₁]- und [D₀]-Isotopomeren zur Ethylen-Abspaltung nicht berücksichtigt zu werden, da diese Ionen aufgrund ihrer anderen *m/z*-Werte durch das Magnetfeld ausgeblendet werden.
- 31) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington und G. L. Mullen, Aust. J. Chem. **27**, 2393 (1974).
- 32) A. Mizuno, Y. Hamada und T. Shiori, Synthesis **1980**, 1007.
- 33) R. F. Brown und G. H. Schmid, J. Org. Chem. **27**, 1288 (1962).
- 34) ^{34a} E. J. Corey und R. A. Duden, Tetrahedron Lett. **1973**, 1495. – ^{34b} E. Winterfeldt, Synthesis **1975**, 617.
- 35) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 36) F. L. Benton und T. E. Dillon, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1128 (1942).
- 37) E. M. Kaiser und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2348 (1966).
- 38) Die Zuordnung erfolgte sowohl bei **32** als auch den anderen alicyclischen Verbindungen durch Vergleich der NMR-Spektren der unmarkierten Substrate mit den Spektren der entsprechenden Isotopomeren. Obwohl die Verbindungen nicht in allen Fällen Spektren erster Ordnung ergaben, war es teilweise doch möglich, chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Multiplizitäten mit hinreichender Genauigkeit direkt aus den Spektren zu entnehmen. In den meisten Fällen werden hier lediglich die Daten für charakteristische Strukturmerkmale angegeben.
- 39) P. G. Arapakos, M. K. Scott und F. E. Huber jr., J. Am. Chem. Soc. **91**, 2059 (1969).
- 40) H. Klein und A. Steinmetz, Tetrahedron Lett. **1975**, 4249.
- 41) J. A. Davis, J. Heryuk, S. Carroll, J. Bunds und D. Johnson, J. Org. Chem. **30**, 415 (1965).
- 42) H. Thies, Diplomarbeit, TU Berlin 1981.
- 43) W. L. McEwen, Org. Synth. **20**, 25 (1940).
- 44) P. S. Pinkney, Org. Synth., Coll. Vol. II, 116 (1950).
- 45) ^{45a} A. S. Dreiding und J. A. Hartman, J. Am. Chem. Soc. **75**, 939 (1953). – ^{45b} H. G. Kuivila und P. P. Patnode, J. Organomet. Chem. **129**, 145 (1977).
- 46) M. E. Jung und G. L. Hatfield, Tetrahedron Lett. **1978**, 4483.
- 47) L. Lompu-Krzymien und L. C. Leitch, J. Labelled Compd. **9**, 331 (1973).

[117/81]