

Über Umlagerungen bei der Cyclialkylierung von Arylpentanolen zu 2,3-Dihydro-1*H*-inden-Derivaten

4. Mitteilung

Die säurekatalysierte Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol¹⁾

von Behrouz Fathi²⁾ und Edgardo Giovannini^{*3)}

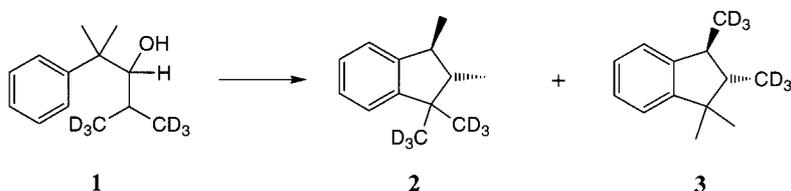
Organisch-chemisches Institut der Universität Freiburg, Perolles, CH-1700 Fribourg

On Rearrangements by Cyclialkylations of Arylpentanol to 2,3-Dihydro-1*H*-indene Derivatives. Part 4. The Acid-Catalyzed Cyclialkylation of 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol

The cyclialkylation of 2,4-dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol (**4**) gives only 2,3-dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[3-¹³C]indene (**6**) (cf. *Scheme 2*) and not a trace of the isotopomeric 2,3-dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[2-¹³C]indene (**5**). The mechanism proposed in [3] for the cyclialkylation of **4** (cf. *Scheme 2, Path A*) has, therefore, to be abandoned. The mechanism of *Scheme 2, Path B*, is proposed and may be considered as definitively established.

Einleitung. – Um dem in *Schema 1* wiedergegebenen Resultat der säurekatalysierten Cyclialkylierung nach *Friedel-Crafts* von 4-([²H₃]Methyl)-2-methyl-2-phenyl[5,5,5-²H₃]pentan-3-ol (**1**) zu den zwei isotopomeren 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indenen **2** und **3** Rechnung zu tragen, wurde in [3] gezeigt, dass diese Reaktion auf dem im *Schema 2* dargestellten *Weg A* ablaufen könnte (man sehe vorläufig von der im *Schema 2* durch • angedeuteten [¹³C]-Markierung ab).

Schema 1



Gegen diesen Mechanismus spricht aber immer noch (s. [2] und [3]) der schwer in Kauf zu nehmende Übergang des tertiären, mesomerie-stabilisierten Carbenium-Ions **IIa** in das energiereichere sekundäre Ion **III⁴⁾** (s. *Scheme 2, Weg A*).

Um diese Diskrepanz zu beheben, wurde nach einem anderen möglichen Mechanismus Ausschau gehalten, der diesen schwierigen Übergang nicht barg.

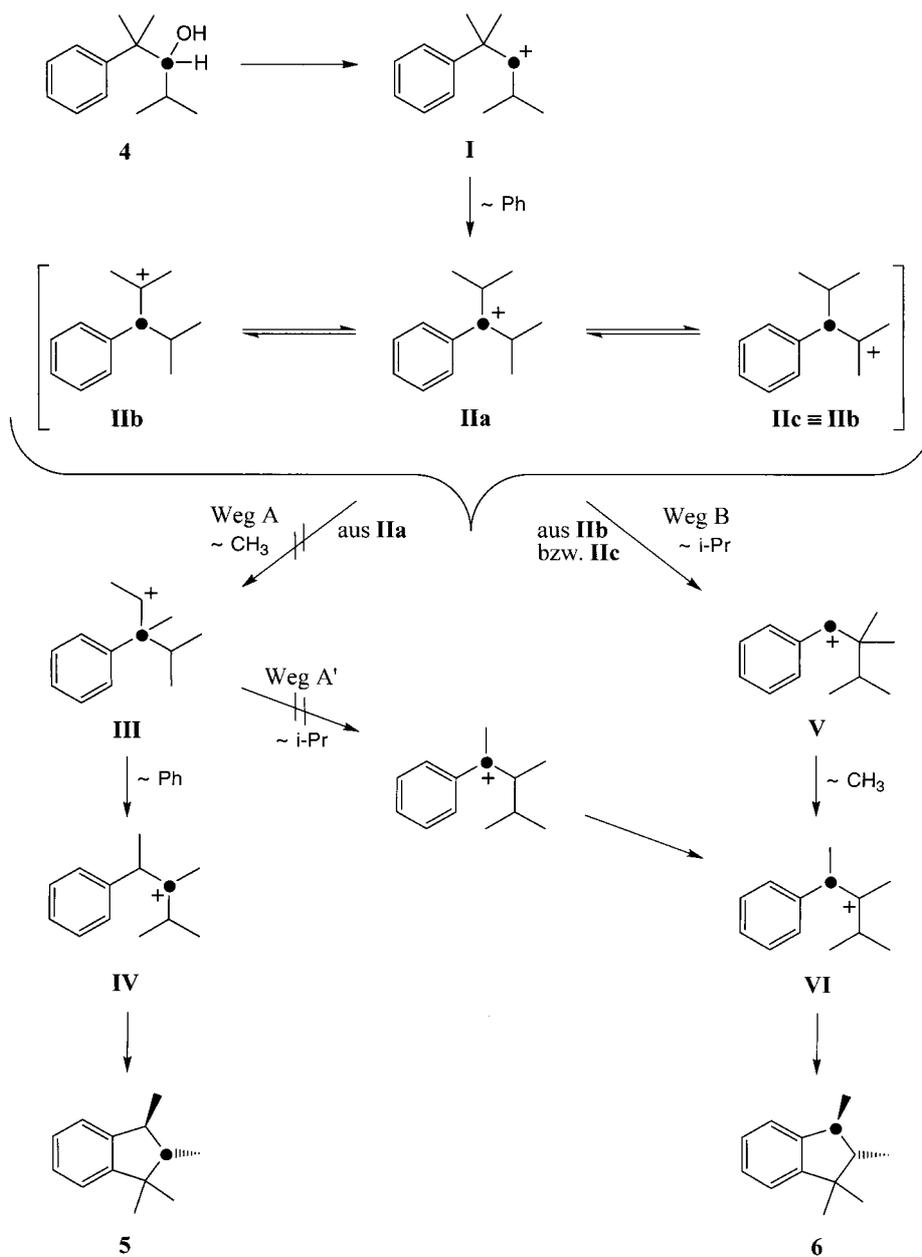
¹⁾ 1. Mitteilung: [1]; 2. Mitteilung: [2]; 3. Mitteilung: [3].

²⁾ Teil der Dissertation [4].

³⁾ Adresse: 5, ch. des pommiers, CH-1700 Fribourg.

⁴⁾ Der Energieunterschied zwischen einem tertiären und einem sekundären Carbenium-Ion wurde zu etwa 11 – 15 kcal/mol geschätzt [5].

Schema 2. Mögliche Wege der Umlagerung von [^{13}C]-markiertem 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol **4** (Weg A und Weg B)^{a)}



^{a)} Das Zeichen \sim steht wie in den voranstehenden Mitteilungen dieser Reihe für anionotrope Verschiebungen der jeweiligen Reste.

Tatsächlich gibt es noch die Möglichkeit (s. *Schema 2*, *Weg B*), dass anstelle des Überganges **IIa** → **III** (durch eine Me-Verschiebung) der Übergang **IIb** bzw. **IIc** zu **V** (Verschiebung einer i-Pr-Gruppe) stattfindet. Das Ion **V** ist zwar auch sekundär, wie das Ion **III**, ist aber durch seine Benzyl-Stellung mesomerie-stabilisiert. Der Übergang **IIb** bzw. **IIc** zum Ion **V** (*Weg B*) ist also energetisch günstiger als der Übergang **IIa** zum Ion **III** (*Weg A*)⁵⁾ und wird somit dem *Weg A* gegenüber bevorzugt sein.

Um dem quantitativen Ergebnis der in *Schema 1* dargestellten Reaktion Rechnung zu tragen, muss man allerdings noch annehmen, dass das durch H-Verschiebungen bewirkte Gleichgewicht **IIb** ⇌ **IIa** ⇌ **IIc** sich schneller einstellt als der Übergang der Ionen **IIb** bzw. **IIc** in das Ion **V**.

Sowohl *Weg A* wie *Weg B* führt zu 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden. Durch Markierung des C(3)-Atoms mit seinem Isotop [¹³C] hätte man die Wahl, beide Möglichkeiten unterscheiden zu können (s. *Schema 2*): die Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol (**4**) führt über dem *Weg A* zum 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[2-¹³C]-inden (**5**), über dem *Weg B* dagegen zum 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[3-¹³C]-inden (**6**). Das Resultat der Cyclialkylierung von Verbindung **4** könnte also die gewünschte Antwort geben.

Zunächst haben wir aber verifizieren wollen, dass das Ion **V**, unter den üblichen Cyclialkylierungsbedingungen, tatsächlich in das 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden übergeht: das zum Ion **V** gehörende, aber nicht [¹³C]-markierte 2,2,3-Trimethyl-1-phenylbutan-1-ol ergab tatsächlich *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden (s. *Exper. Teil*, 1).

Dass die Cyclialkylierung des zum Ion **IIa** gehörende, nicht [¹³C]-markierten Phenylpentanols ebenfalls zum 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden führt, wurde bereits früher gezeigt [2].

Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol (4). – Der [¹³C]-markierte Phenylpentanol **4** ergab durch Cyclialkylierung nach *Friedel-Crafts* in 66% Ausbeute (nicht optimiert) ein einziges, chromatographisch gereinigtes Produkt, das sich auf Grund folgender ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Merkmale⁶⁾ als *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[3-¹³C]inden (**6**) erwies.

Strukturnachweis der Verbindung 6. – ¹H-NMR (CDCl₃): 0,94 (s, Me–C(1)); 1,03 (d, *J* = 7, Me); 1,28 (s, Me–C(1)); 1,30 (d, *J* = 7, Me); 1,35–1,85 (*m*, H–C(2)); 2,7 (*dq*, *J*_d = 10, *J*_q = 7, H–C(3)); 7,22 (4 arom. H).

¹H-entkoppeltes ¹³C-NMR (CDCl₃; in Klammern sind jeweils die Pik-Intensitäten in mm angegeben): Me: 11,60 (42); Me: 16,78 (35); Me: 23,45 (35); Me: 26,5 (42); C(3): 43,25 (298); C(1): 44,54 (33); C(2): 54,17 (51); arom. C-Atome: 121,9–152,8.

¹H-entkoppeltes ¹³C-NMR (CDCl₃) des nicht markierten *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indens: Me: 11,55 (103); Me: 16,78 (115); Me: 23,45 (108); Me: 26,49

5) Nach *Olah* [6] lagern sich nicht-benzylische, *tert*-Arylalkyl-Carbenium-Ionen vorzugsweise zu sekundären, benzyliischen Carbenium-Ionen um. Der Energiebedarf dieser Umlagerung ist sicher kleiner als der in der *Fussnote 4* erwähnte.

6) Diese ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden von Herrn Prof. *W. von Philipsborn* der Universität Zürich, in sehr verdankenswerter Weise aufgenommen und interpretiert; es sei ihm auch an dieser Stelle wärmstens gedankt.

(102); C(3): 43,26 (125); C(1): 44,56 (115); C(2): 54,18 (150); arom. C-Atome: 121,9–152,8.

^{13}C -NMR (CDCl_3 ; 'off'-Resonanz; Einstrahlung auf das TMS-Signal) des nicht markierten *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indens: 12,1 (*t*, $J_{\text{red}} = 23,5$, Me); 17,38 (*q*, $J_{\text{red}} = 30$, Me); 23,95 (*t*, $J_{\text{red}} = 24,5$, Me); 27,8 (*t*, $J_{\text{red}} = 28,8$, Me); 43,22 (*d*, $J_{\text{red}} = 48,8$, C(3)); 44,57 (*s*, C(1)); 54,12 (*d*, $J = 32,6$, C(2)); 119,6–128,84 (arom. C-Atome).

Die Zuordnung der drei alicyclischen C-Atome wurde wie folgt getroffen: *a*) Das quaternäre C-Atom (C(1)) liefert auch im 'off'-Resonanz-Spektrum ein *Singulett* (44,57 ppm). *b*) Da H–C(2) und H–C(3) im ^1H -NMR deutlich verschiedene chemische Verschiebungen haben (*ca.* 1,5 bzw. 2,71 ppm) lässt sich aus dem 'off'-Resonanz-Spektrum bestimmen, dass das *Dublett* bei 43 ppm ($J_{\text{red}} = 48,8$ Hz) von C(3) stammt, während das *Dublett* bei 54,12 ppm mit $J_{\text{red}} = 32,6$ Hz C(2) zuzuschreiben ist. Aus dem Spektrum des ^{13}C -markierten 2,3-Dihydro-1*H*-inden-Derivates folgt aufgrund der relativen Intensitäten von C(1), C(2) und C(3), dass C(3) die ^{13}C -Markierung trägt.

Damit ist es etabliert, dass der *Weg B* in *Schema 2* der tatsächliche Mechanismus für die Cyclisierungsreaktion des Arylalkanols **4** darstellt. Damit ist ebenfalls der schwer in Kauf zu nehmende Übergang eines tertiären in ein sekundäres Carbenium-Ion, das für vorgeschlagene Mechanismen der vorangegangenen Mitteilungen eine grosse energetische Unausgewogenheit darstellte, beseitigt worden; der als Ersatz dafür vorgeschlagene Übergang **IIa** → **V** in *Schema 2* darf demnach als energetisch vertretbar betrachtet werden.

Der an sich auch denkbare *Weg A'*, der ebenfalls in *Schema 2* figuriert und über das Ion **VI** ebenfalls zum Produkt **6** führt, wurde bereits in der 3. Mitteilung dieser Reihe ausgeschlossen [3].

Der in *Schema 2*, *Weg B*, angegebene Mechanismus für die Cyclialkylierung des Arylpentanols **4** gilt selbstverständlich auch für die Cyclialkylierung aller von uns bisher untersuchten, markierten und nicht markierten Phenylalkanole (s. [2][3]); die derzeit angegebenen Mechanismen, obwohl sie alle die erhaltenen, experimentellen Resultate zu erklären vermochten, sind nun durch den in dieser Mitteilung, unter Anwendung ^{13}C -markierter Verbindungen abgeleiteten, in *Schema 2*, *Weg B*, angegebenen Mechanismus zu ersetzen, der auch sämtliche zuvor erhaltene Resultate zu erklären vermag.

Zusammenfassung. – Durch das Resultat der Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3- ^{13}C]pentan-3-ol (**4**), die eindeutig nur zu *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[3- ^{13}C]inden (**6**) ohne nachweisbare Mengen des isotopomeren 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-[2- ^{13}C]indens (**5**) führt, wird gezeigt, dass die bei der Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (**4**, mit oder ohne Markierung) auftretenden Umlagerungen nicht, wie bisher angenommen, durch die sukzessive Verschiebung einer Ph-, dann einer Me- und schliesslich nochmal einer Ph-Gruppe erfolgt (*Schema 2*, *Weg A*), sondern über eine Ph-, eine *i*-Pr- und schliesslich eine Me-Verschiebung (*Schema 2*, *Weg B*) eintritt. Erst die ^{13}C -Markierung des relevanten C-Skeletts erlaubte es, dies zu zeigen.

Dieser für die in den *Schemata 1* und *3* dargestellten Umlagerungen aufgestellte Mechanismus (*Schema 2*, *Weg B*) darf nun als gesichert angesehen werden. Er erstaunt

immerhin durch seinen komplexen Ablauf, um schliesslich zum 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1*H*-inden **6** zu gelangen, obwohl das primär aus dem Phenylpentan-3-ol **4** entstehende Ion **I** (mit oder ohne Markierung) – durch eine Hydrid-Verschiebung und Cyclialkylierung – zum entsprechenden 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1*H*-inden hätte führen können.

Dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [3] und in Abänderung dazu Folgendes: Die GC-Analysen wurden mit einem *Varian Aerograph* Modell 90-*P* mit He als Trägergas ausgeführt. Als stationäre Phasen dienten *Apiezon L*, 10% auf *Chromosorb W* (Säule *A*) und *Carbowax 20 M*, 10% auf *Chromosorb W* (Säule *C*). Die präp. GC-Trennungen wurden ebenfalls auf dem *Varian Aerograph* Modell 90-*P* ausgeführt; als stationäre Phasen wurden die Säulen *A* und *C* verwendet. Für schwierige destillative Trennungen standen eine Mikropaltrohr-Kolonne *MMS-200* und eine Halbmikropaltrohr-Kolonne *HMS-500* mit einstellbarem Rücklaufverhältnis der Firma *Fischer* zur Verfügung. Die Schmp. wurden im Apparat nach *Dr. Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem *Beckmann-AccuLab-4*-Spektrometer aufgenommen. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem *Varian*-Spektrometer *T-60* und diejenige der ¹³C-NMR-Spektren⁶) mit einem *Varian-XL-100*-Spektrometer. Die MS wurden mit einem *Du-Pont-21-491*-Spektrometer aufgenommen. Die Ausführung der Elementaranalysen übernahm das mikroanalytische Laboratorium der ETHZ (Herr *Manser*).

1. *Herstellung und Cyclisierung des 2,2,3-Trimethyl-1-phenylbutan-1-ols.* 1.1. *2,2,3-Trimethylbutansäure.* Aus 2,3-Dimethylbutan durch Einwirkung von HCOOH/H₂SO₄ nach [7]. Ansatz: 368 g (3,6 mol) 96% H₂SO₄, 1,4 ml konz. HCOOH (0,55 mol) und 47 g 2,3-Dimethylbutan. Ausbeute: 22,9 g (32,2%). Sdp. 100–105°/13 Torr. Schmp. 48°.

1.2. *2,2,3-Trimethylbutansäure-chlorid.* Vorschrift nach [8]. Ansatz: 22,9 g (0,18 mol) 2,2,3-Trimethylbutansäure und 32,5 (0,27 mol) SOCl₂. Ausbeute (nach Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne (15 cm)): 20,4 g (78%). Sdp. 147–148°.

1.3. *2,2,3-Trimethyl-1-phenylbutan-1-on.* In Anlehnung an [9]: In eine aus 6,33 g (0,26 mol) Mg-Spänen und 45,6 g (0,26 mol) PhBr in 250 ml abs. Et₂O unter N₂ bereitete *Grignard*-Lsg. wurden unter Rühren bei 15° 25,5 g (0,14 mol) wasserfreies CaCl₂ in kleinen Portionen eingetragen. Nach 30 min Rühren und Kochen unter Rückfluss wurde Et₂O abdestilliert und 260 ml abs. Benzol zugegeben. Zu dieser Mischung wurde bei 10° und innert 2 min die Lsg. von 20,4 g (0,137 mol) 2,2,3-Trimethylbutansäure-chlorid in 85 ml abs. Benzol getropft. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch auf Eis gegossen, mit 10% HCl angesäuert, die Et₂O-Phase abgetrennt und die wässrige mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Auszüge wurden gewaschen, getrocknet (MgSO₄), eingedampft und der Rückstand destilliert: 19,35 g (74%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 134–136°/15 Torr. Reinheitsgrad (GC; Säule *A*, 210°): 97%. n_D²⁰ = 1,5160. IR (Film): 1670 (C=O). ¹H-NMR (CCl₄): 0,84 (*d*, *J* = 7, Me–C(3)); 1,17 (*s*, 2 Me–C(2)); 2,35 (*sept.*, *J* = 7, H–C(3)); 7,2–7,72 (5 arom. H). MS: 190 (11, *M*⁺), 148 (5), 133 (1,4), 105 (100), 85 (17), 43 (14). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 146–147°. Ber. für C₁₉H₂₃N₄O₄: C 61,61, H 5,66, N 15,13; gef. C 61,72, H 6,01, N 15,18.

1.4. *2,2,3-Trimethyl-1-phenylbutan-1-ol.* Nach üblicher Art wurden 19 g (0,1 mol) mittels 1,33 g (0,035 mol) LiAlH₄ reduziert. Nach Hydrolyse mittels NH₄Cl-Lsg. wurde das Produkt auf der Mikropaltkolonne *MMS-200* destilliert. Ausbeute: 14,1 g (73,4%) einer farblosen, gas-chromatographisch reinen Flüssigkeit. Sdp. 138–140°/15 Torr und n_D²⁰ = 1,5172. IR (Film) 3450 (O–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,63 (*s*, Me–C(2)); 0,85 (*s*, Me–C(2)); 0,91 (*d*, *J* = 7, 2 Me–C(3)); 1,77 (*sept.*, *J* = 7, H–C(3)); 1,87 (*s*, 1 H, verschwindet bei Zusatz von D₂O); 4,63 (*s*, H–C(1)); 7,27 (5 arom. H). MS: 192 (*M*⁺), 149 (4), 119 (7), 107 (100), 85 (16), 84 (17), 43 (16). Ber. für C₁₃H₂₀O: C 81,20, H 10,48; gef. C 81,2, H 10,43.

1.5. *Cyclialkylierung des 2,2,3-Trimethyl-1-phenylbutan-1-ols.* Bei –2 bis 0° und unter guter Rührung wurden zu 15 g 96% H₂SO₄ 2,6 g (13 mmol) des obigen Phenylalkanols getropft. Nach 15 min weitererrühren wurde das Gemisch auf Eis gegossen und hierauf mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase wurde mit 15% Na₂CO₃-Lsg. und anschliessend mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Durch Destillation im Kugelrohr bei 110°/12 Torr wurden 1,67 g (70,8%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die sich nach GC-Reinigung (Säule *A*, 210°) als 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden erwies. n_D²⁰ = 1,5099 ([1]: n_D²⁰ = 1,5095). IR (Film): u. a. bei 758, 743; bei 1650–2000 schwache, für 1,2-disubstituierte Benzol-Kerne charakteristische Banden [10]. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,94 (*s*, Me–C(1)); 1,03 (*d*, *J* = 7, Me); 1,28 (*s*, Me–C(1)); 1,30 (*d*, *J* = 7, Me);

1,35–1,85 (*m*, H–C(2)); 2,71 (*dq*, $J_d = 10$, $J_q = 7$, H–C(3)); 7,22 (4 arom. H). MS: 174 (25, M^+), 159 (100), 117 (29), 91 (4).

2. *Herstellung und Cyclisierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol*. 2.1. *1-Phenyl[1-¹³C]acetonitril*. Vorgehen gemäss [11]. Ansatz: 3,9 g (79,6 mmol) [¹³C]-NaCN (Anreicherungsgrad an ¹³C: 5%), 10 g (79 mmol) PhCH₂Cl. Ausbeute an dest. Produkt: 6,5 g (69%). Sdp. 121–124°/12 Torr.

2.2. *2-Methyl-2-phenyl[1-¹³C]propanitril*. *Vorschrift nach Cope et al.* [12]. Ansatz: 6,5 g (55 mmol) 1-Phenyl[1-¹³C]acetonitril. Ausbeute 3,57 g (45%). Sdp. 80–82°. $n_D^{20} = 1,5049$ ([7]; $n_D^{20} = 1,5043–1,5055$).

2.3. *2-Methyl-2-phenyl[1-¹³C]propanal*. Es wurden 3,5 g 2-Methyl-2-phenyl[1-¹³C]propanitril mit Lithiumdiethoxy-aluminium-hydrid nach der Vorschrift in [1] reduziert. Ausbeute: 1,4 g an ¹³C zu 5% angereichertes Produkt.

2.4. *2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol (4)*. Zu 60 ml einer 0,23M i-PrLi-Lsg. in Pentan⁷⁾ wurde unter N₂ die Lsg. von 1,4 g (9,5 mol) 2-Methyl-2-phenyl[1-¹³C]propanal in 5 ml abs. Et₂O getropft. Nach 1 h Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch auf Eis gegossen, mit Eiswasser hydrolysiert, die org. Phasen gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Aus dem Rückstand wurden durch präp. GC 1,03 g (56,7%) Produkt gewonnen.

2.5. *Cyclisierung von 2,4-Dimethyl-2-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol zu 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1H-[3-¹³C]inden (6)*. Es wurde 1 g **4** bei –2 bis 0° und guter Rührung zu 10 g 96% H₂SO₄ getropft. Nach 15 min Rühren bei 2° wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase wurde mit verd. K₂CO₃-Lsg. und mit H₂O gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Durch präp. GC wurden 0,54 g **6** erhalten. Spektraldaten und Schlussfolgerungen: s. den theoretischen Teil.

3. *Herstellung und Cyclalkylierung von 2,4-Dimethyl-3-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol*. 3.1. *2,4-Dimethyl-3-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol*. Zu der aus 2 g Mg-Spänen und 6,46 g (82,3 mmol) i-PrCl in 35 ml abs. Et₂O hergestellten Grignard-Lsg. wurden 4,51 g (30 mmol) *Benzoesäure-[1-¹³C]ethylester* (Anreicherungsgrad an ¹³C: 5%) in 15 ml abs. Et₂O getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluss wurde die Mischung vorsichtig mit 85 ml 20% NH₄Cl-Lsg. versetzt, die H₂O-Phase mit Et₂O extrahiert, und die vereinigten Et₂O-Phasen mit H₂O neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Fraktionierte Destillation lieferte 4,8 g einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 70–74°/0,7 Torr. Mit Hilfe der präp. GC (Säule A, 210°) wurden 2,5 g reines Produkt erhalten. $n_D^{20} = 1,5159$ ([14]; $n_D^{25} = 1,514–1,516$). IR (Film): 3590, 3490 (O–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,74 (*d*, $J = 7$, 6 H); 0,83 (*d*, $J = 7$, 6 H); 1,59 (*s*, 1 H, verschwindet bei Zusatz von D₂O); 2,3 (*sept.*, $J = 7$, 2 H); 7,1–7,5 (5 H).

3.2. *Cyclisierung von 2,4-Dimethyl-3-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol zu 6*. Zu 10 g 96% H₂SO₄ wurden bei 0–2° 1,5 g (7,8 mmol) 2,4-Dimethyl-3-phenyl[3-¹³C]pentan-3-ol getropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei 2° wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Extrakte wurden gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Destillation im Kugelrohr (110°/13 Torr) wurden 0,9 g (66%) **6** erhalten. Die GC-Retentionszeit sowie IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind identisch mit dem unter 2.5 erhaltenen **6**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Blum, E. Giovannini, U. Hengartner, G. Vallat, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1827.
- [2] E. Giovannini, U. Hengartner, P. Pasquier, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1841.
- [3] E. Giovannini, P. Pasquier, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1850.
- [4] B. Fathi, Dissertation, Universität Freiburg, 1976.
- [5] J. L. Fry, L. Leers, in 'Carbonium Ions', Eds. G. A. Olah, P. von Ragué Schleyer, Wiley, New York, 1970, Vol. II, 523.
- [6] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 183.
- [7] W. Haaf, H. Koch, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *683*, 122.
- [8] R. Loquin, L. Leers, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1926**, *39*, 437.
- [9] M. J. Brienne, C. Ouanne, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 619.
- [10] C. W. Young, R. B. DuVall, N. Wright, *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 709.
- [11] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969, 9. Aufl., 441.
- [12] A. C. Cope, T. T. Foster, P. H. Tawle, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3929.
- [13] H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2479.
- [14] H. D. Zook, J. March, D. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1617.

Eingegangen am 14. August 2001

⁷⁾ Die i-PrLi-Lsg. wurde durch Abänderung der Vorschrift von *Gilman et al.* [13] hergestellt: da das von uns verwendete Li 1% Na enthielt, wurde die Mischung nach Beendigung der Reaktion durch einen G-4-Filtertiegel filtriert.