

MECHANISMUS DER PROTONKATALYSIERTEN GASPHASENDEHYDRATISIERUNG VON FURFURYLALKOHOL

H. THIES, R. WOLFSCHÜTZ, G. FRENKING J. SCHMIDT und H. SCHWARZ*

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

(Received in Germany 5 August 1981)

Zusammenfassung—Die protonkatalysierte H_2O -Abspaltung aus Tetrahydrofurfurylalkohol (1) liefert in der Gasphase ausschliesslich das ringerweiterte Oxonium-Ion 12. Für eine [1.2]-Hydridwanderung und Erzeugung von 11 gibt es keinerlei experimentelle Hinweise. Aus der Analyse spezifisch ^{13}C -markierter Substrate kann in Kombination mit Stossaktivierungsspektren klar gefolgert werden, dass die Ringerweiterung über den Bruch der Sauerstoff/Kohlenstoffbindung (via 14) verläuft. Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit *ab initio* Rechnungen (4-31G) belegt, dass das freie Carbenium-Ion 7 während der Gasphasensolvolyse nicht durchlaufen wird. Die Eliminierung von H_2O ist vielmehr ein durch den Ethersauerstoff anchimer assistierter Prozess (via 15).

Abstract—The gas phase proton catalysed water elimination of tetrahydrofurfuryl alcohol (1) gives exclusively the ring-enlarged oxonium-ion 12. There is no experimental indication for the generation of 11 via a [1.2]-hydrogen migration. From the analysis of appropriately ^{13}C -labelled precursors in combination with collisional activation mass spectrometry the mechanism for the ring-enlargement has been derived, clearly indicating that the oxygen/carbon bond is cleaved. A comparison of the experimental results with computational investigation (*ab initio* molecular orbital calculations at the 4-31G level) suggests that free tetrahydrofurfuryl cation 7 is not generated in the gas phase solvolysis. The elimination of H_2O from the protonated molecule of 1 is a process characterised by anchimeric assistance of the ether oxygen 15.

Ionenchemie in der Gasphase ist eine Forschungsrichtung der physikalisch-organischen Chemie, die im letzten Jahrzehnt beachtliches Interesse gefunden hat.¹ Dies rührt nicht zuletzt daher, dass die Gasphase den lösungsmittelfreien Idealzustand gewährleistet, in dem sowohl die inhärenten Eigenschaften² "nackter" Ionen als auch indirekt—durch Vergleich mit analogen Prozessen in der kondensierten Phase—Solvatationseffekte im Detail studiert werden können.³ Auch altbekannte Ionenreaktionen der organischen Chemie können in der Gasphase unter wohldefinierten Bedingungen am isolierten Ion studiert und im Hinblick auf spezielle Solvensinflüsse analysiert werden.⁴

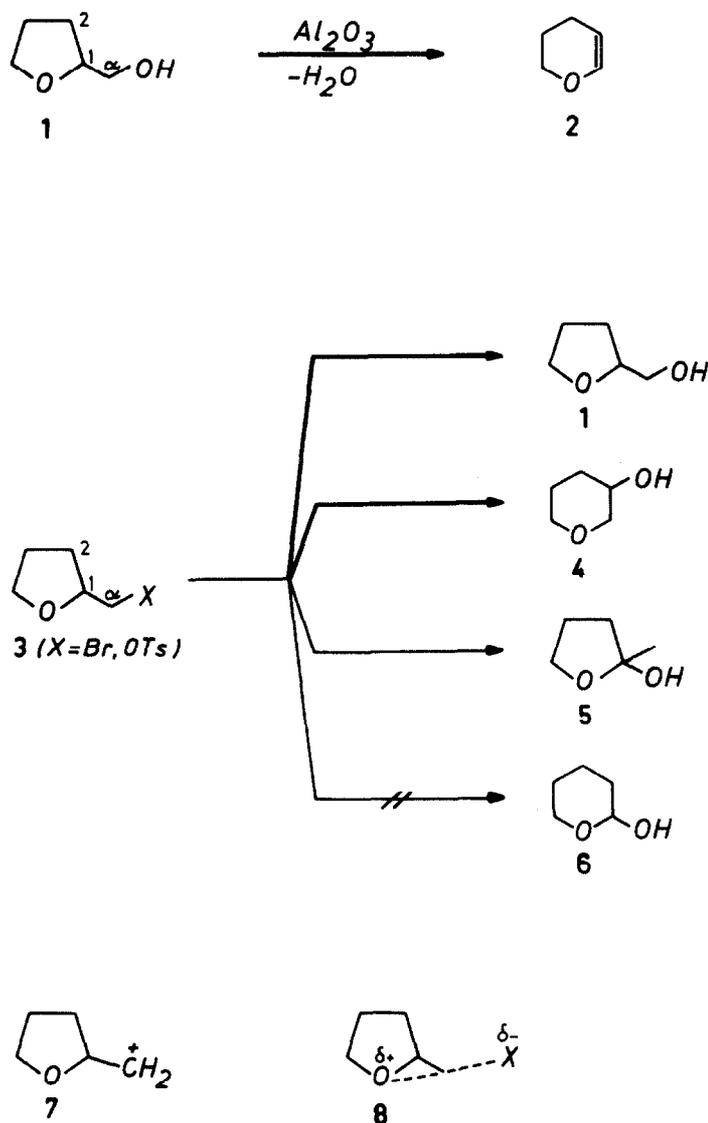
Wir berichten hier über unsere Untersuchungen⁵ zum Mechanismus der protonkatalysierten Dehydratisierung von Tetrahydrofurfurylalkohol (1) in der Gasphase und zeigen, wie durch die Kombination von experimentellen Studien und Molekülorbitalrechnungen recht detaillierte Einblicke in den Reaktionsablauf möglich sind. Von der kondensierten Phase ist seit nahezu 50 Jahren bekannt,⁶ dass die thermisch induzierte (350°) Wasserabspaltung aus 1 an Al_2O_3 das 3,4-Dihydro-2-H-pyran (2) liefert. Die Untersuchung von, in der Hydroxymethylgruppe ^{14}C -markiertem 1 ergibt,⁷ dass sich nach der H_2O -Abspaltung die ^{14}C -Markierung vollständig und zu nahezu gleichen Anteilen in den $C_{(2)}$ - und $C_{(6)}$ -Positionen von 2 wiederfindet. Schliesslich liefert die Solvolyse der Tetrahydrofurfurylderivate 3 in kondensierter Phase⁸ als Hauptprodukt den nicht umgelagerten Alkohol 1, sowie 3-Hydroxytetrahydropyran (4), in geringen Mengen 2-Hydroxy-2-methyltetrahydrofuran (5) und überhaupt nicht 2-Hydroxytetrahydropyran (6) (Schema 1). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Bruch der

$C_{(a)}/O$ -Bindung in 1 bzw. der $C_{(a)}/X$ -Bindung in 3 von einer Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Wanderung der $(O-C_{(1)})$ -Bindung begleitet ist. Wanderung der $C_{(1)}/C_{(2)}$ -Bindung zum $C_{(a)}$ wie auch [1.2]-Hydridumlagerung scheinen gar nicht oder nur zu einem geringen Teil abzulaufen. Wie weit bei den oben genannten Prozessen (Dehydratisierung, Solvolyse) ein freies Tetrahydrofurfurylkation (7) auftritt, ob die $(C-O)$ - bzw. $(C-X)$ -Heterolysen durch den Ethersauerstoff anchimer assistiert werden 8, oder ob die erwähnten Befunde das Resultat einer Wechselwirkung mit der kondensierten Phase (Al_2O_3 -Oberfläche; Solvens) sind, lässt sich anhand dieser Untersuchungen prinzipiell nicht entscheiden.

Antworten auf die oben aufgeworfenen Fragen erhält man, wenn entsprechende Experimente in der Gasphase durchgeführt werden; also 1 z. B. unter den Bedingungen der chemischen Ionisation (CI)⁹ mit geeigneten Brønsted-Säuren (wie H_3^+ , CH_3^+ oder $C_4H_5^+$) protoniert und dehydratisiert wird und die Strukturen der resultierenden $[MH-H_2O]^+$ -Ionen ($C_5H_9O^+$, m/z 85) mittels der Stossaktivierungsmassenspektrometrie (CA)¹⁰ durch Vergleich mit den CA-Spektren von Referenz-Ionen ermittelt werden.

In Abb. 1 sind die CA-Spektren von $C_5H_9O^+$ -Ionen wiedergegeben. Es ist offensichtlich, dass die Spektren 1a und 1b grundsätzlich verschieden sind, was eine direkte Konsequenz der Tatsache ist, dass aus 9 durch Elektronenstossionisation erzeugte $C_5H_9O^+$ -Ion 11 strukturverschieden ist von dem aus 10 (via CH_3OH -Abspaltung aus MH^+) erzeugten Oxonium-Ion 12.† Die aus 1 durch protonkatalysierte H_2O -Abspaltung erzeugten $C_5H_9O^+$ -Ionen besitzen aufgrund der Identität der CA-Spektren (vgl. Abb. 1b/1c) weitgehend oder gar ausschliesslich die Struktur 12, während 11 unter den Gasphasenbedingungen gar nicht oder höchstens untergeordnet erzeugt wird. Dies bedeutet, dass bei der dissoziativen Ionisierung von 1 die Hydridwanderung mit der Ringerweiterung überhaupt nicht konkurrieren kann.

†12 lässt sich auch erzeugen durch elektronenstossinduzierte CH_3O -Eliminierung aus 10^{+} bzw. durch Protonierung von 2. Die so erhaltenen Ionen besitzen CA-Spektren, die innerhalb der Messgenauigkeit mit dem in Abb. 1b wiedergegeben Spektrum identisch sind.



Schema 1. Dehydratisierung und Solvolyse von Tetrahydrofurfurylderivaten (1, 3) in kondensierter Phase.

Während die CA-Spektren (Abb. 1) recht klar zeigen, welches Produkt bei der H_2O -Abspaltung aus protoniertem 1 letzten Endes entsteht, lassen diese Untersuchungen jedoch keinen Schluss zu, über welchen Reaktionsweg das Oxonium-Ion 12 gebildet wird. Für die Ringerweiterung gibt es zwei grundverschiedene Modi (Schema 2):

(a) Die Ringerweiterung folgt einer Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Wanderung der $C_{(1)}/C_{(2)}$ -Bindung, wobei z. B. aus dem Carbenium-Ion 7 direkt das Oxonium-Ion 12 entsteht.

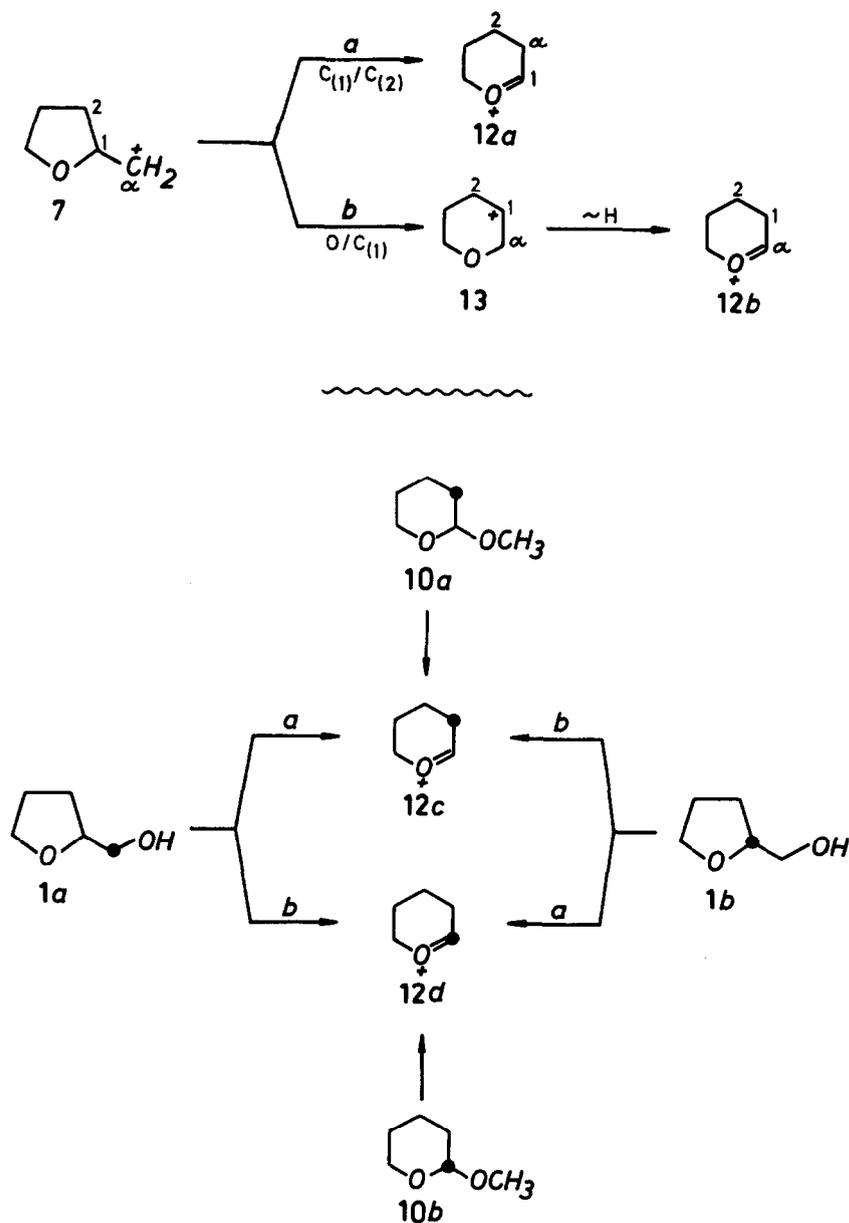
(b) 12 ist das Resultat einer Mehrstufenreaktion, wobei im ersten Schritt ($7 \rightarrow 13$) die $O/C_{(1)}$ -Bindung gelöst wird, und das intermediär erzeugte sekundäre Kation 13 via [1.2]-Hydridwanderung in 12 übergeht.

Wie aus Schema 2 (unterer Teil) zu ersehen ist, kann zwischen diesen Möglichkeiten recht leicht unterschieden werden, wenn man spezifisch ^{13}C -markierte Substrate erwendet. Folgte die Ringerweiterung zu 12 dem Reaktionsweg a, dann sollten die aus 1a erzeugten $C_5H_9O^+$ -Ionen identisch sein mit den aus 10a zugängli-

chen, während 1b Ionen liefern sollte, die mit den aus 10b erzeugten gleich sein müssten. Umgekehrte Relationen sind zu erwarten, wenn die Ringerweiterung dem Mehrstufenweg unter Bruch der O/C -Bindung folgt, d.h. 1a korreliert dann mit 10b und 1b mit 10a (Schema 2).

Die in Abb. 2 wiedergegebenen CA-Spektren zeigen klar, dass praktisch nur der Reaktionsweg b (Bruch der $O/C_{(1)}$ -Bindung und Hydridwanderung) für die Erzeugung des Oxonium-Ions 12 eine Rolle spielt: Die aus 1a (Protonierung mit $C_4H_5^+$) und 10b (Elektronenstossionisation) erzeugten $C_5H_9O^+$ -Ionen liefern identische CA-Spektren; entsprechend wird gefunden, dass die CA-Spektren für die aus 1b und 10a hergestellten Ionen untereinander gleich sind, während weder 1a mit 10a noch 1b mit 10b korrelieren.

Bisher ist die Frage nicht beantwortet, ob freie Tetrahydrofurfuryl-Ionen (7) bei der protonkatalysierten H_2O -Abspaltung aus 1 auftreten, oder ob das Abdriften der Abgangsgruppe mit einer Skelettorganisation gekoppelt ist. Eine klare Antwort, die auf experimentellen Befunden basiert, scheint nicht so leicht gegeben werden zu



Schema 2. Ringerweiterungsmodi für die Genese von 12. Ein (●) bedeutet ein ¹³C-markiertes Zentrum.

können, obwohl sowohl die Gasphasenresultate als auch die der eingangs erwähnten Arbeiten eher mit der zweiten Möglichkeit verträglich zu sein scheinen. Einen sehr starken Hinweis, dass keine freien Ionen 7 bei der Erzeugung von 12 durchlaufen werden, liefern Molekülorbitalrechnungen und deren Vergleich mit unseren experimentellen Befunden. Wir haben an anderen Stellen^{4,11} mehrfach gezeigt, dass die Kombination von Gasphasenstudien und quantenchemischen Berechnungen tatsächlich recht detaillierte Einblicke in die energetisch günstigsten Reaktionspfade von Isomerisierungen und unimolekularen Zerfällen unsolvatisierter Ionen liefert. Für die hier interessierende Problemstellung haben wir die relevanten Teile der Energiehyperfläche der C₅H₆O⁺-Ionen auf einem *ab initio*-Niveau mit der 4-31G-Version¹² berechnet. Die Extremalwerte wurden unter Anwendung bekannter

Kriterien^{13a-d} mit MNDO^{13e} geometrie-optimiert und mit diesen Geometrien wurden dann Rechnungen auf einem *ab initio*-Niveau durchgeführt (4-31G Basissatz).

Die energetisch günstigsten Reaktionswege sind in Abb. 3 zusammengestellt. 7 liegt nach den Berechnungen nicht in einem Minimum vor. Würde dieses Ion überhaupt erzeugt werden können, so sollte es nach den Rechnungen spontan isomerisieren, und zwar entweder via H-Wanderung zum Ion 11, unter Bruch der C₍₁₎/C₍₂₎-Bindung zum Oxonium-Ion 12 oder zum bicyclischen Oxonium-Ion 14. Wie weiter oben gezeigt wurde, gibt es keine experimentellen Hinweise, dass weder 11 entsteht (Abb. 1), noch dass die Ringerweiterung zu 12 unter Bruch der C₍₁₎/C₍₂₎-Bindung erfolgt (Abb. 2). Statt dessen verläuft diese über eine Mehrstufenreaktion (Weg b, Schema 2). Wir schliessen daraus, dass die H₂O-Eliminierung aus dem protonierten Tetrahydrofurfurylalko-

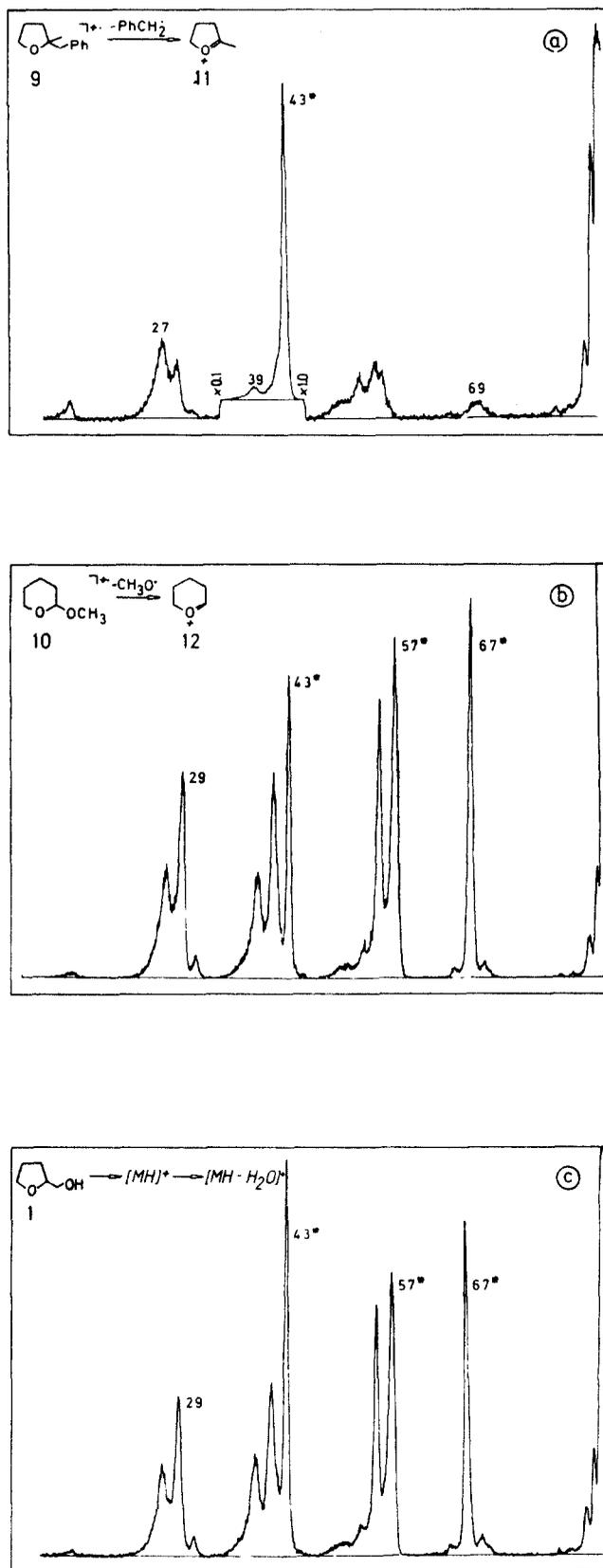


Abb. 1. Stossaktivierungsspektren (CA) von $C_5H_9O^+$ -Ionen; Vorläufer (a) 2-Benzyl-2-methyltetrahydrofuran; (b) 2-Methoxytetrahydropyran; (c) Tetrahydrofurfurylalkohol. Die mit Stern versehenen Signale enthalten Beiträge unimolekularer Zerfälle.

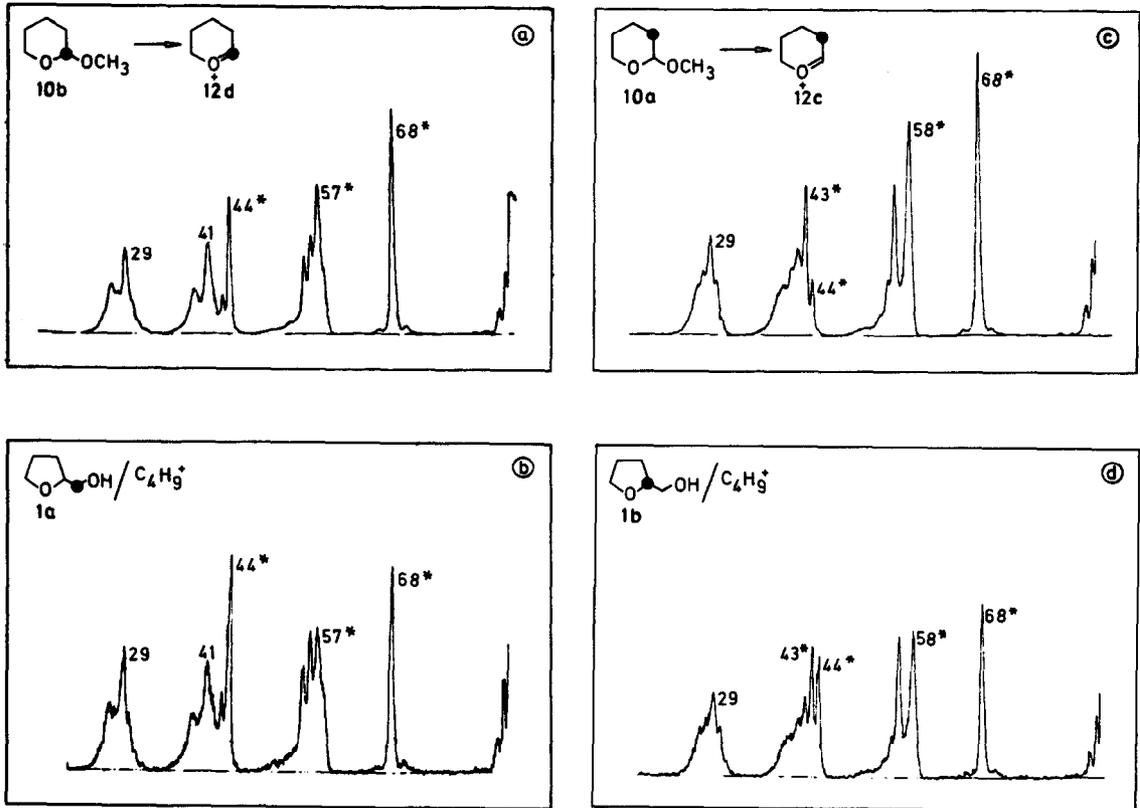


Abb. 2. Stossaktivierungsspektren der aus ^{13}C -markierten Vorläufern erzeugten Oxonium-Ionen 12. Die Mit Stern versehenen Signale enthalten unimolekulare Beiträge.

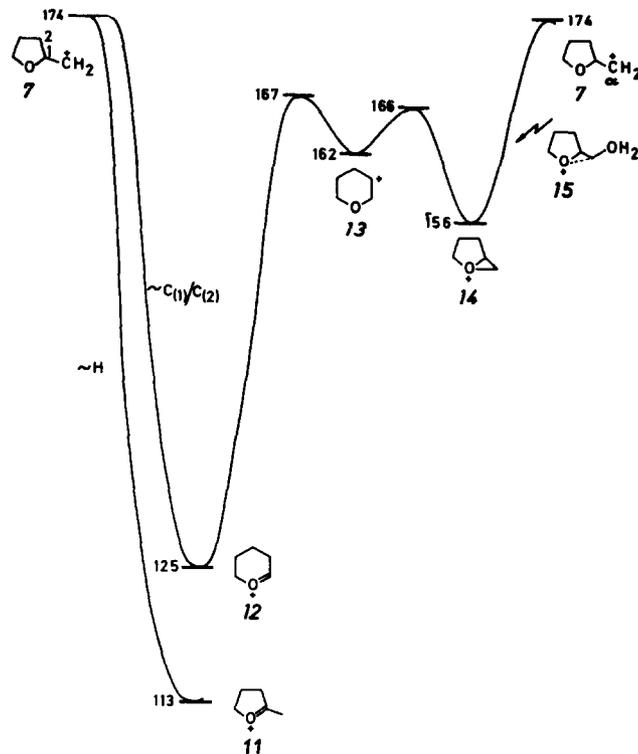
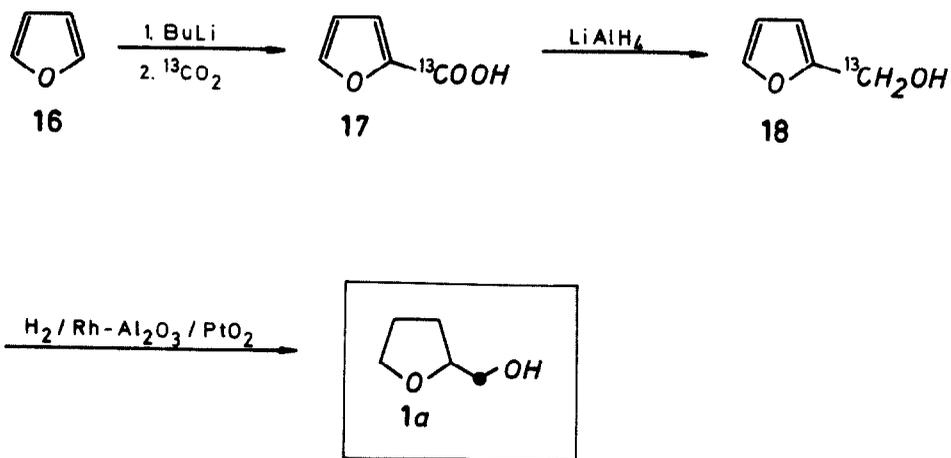
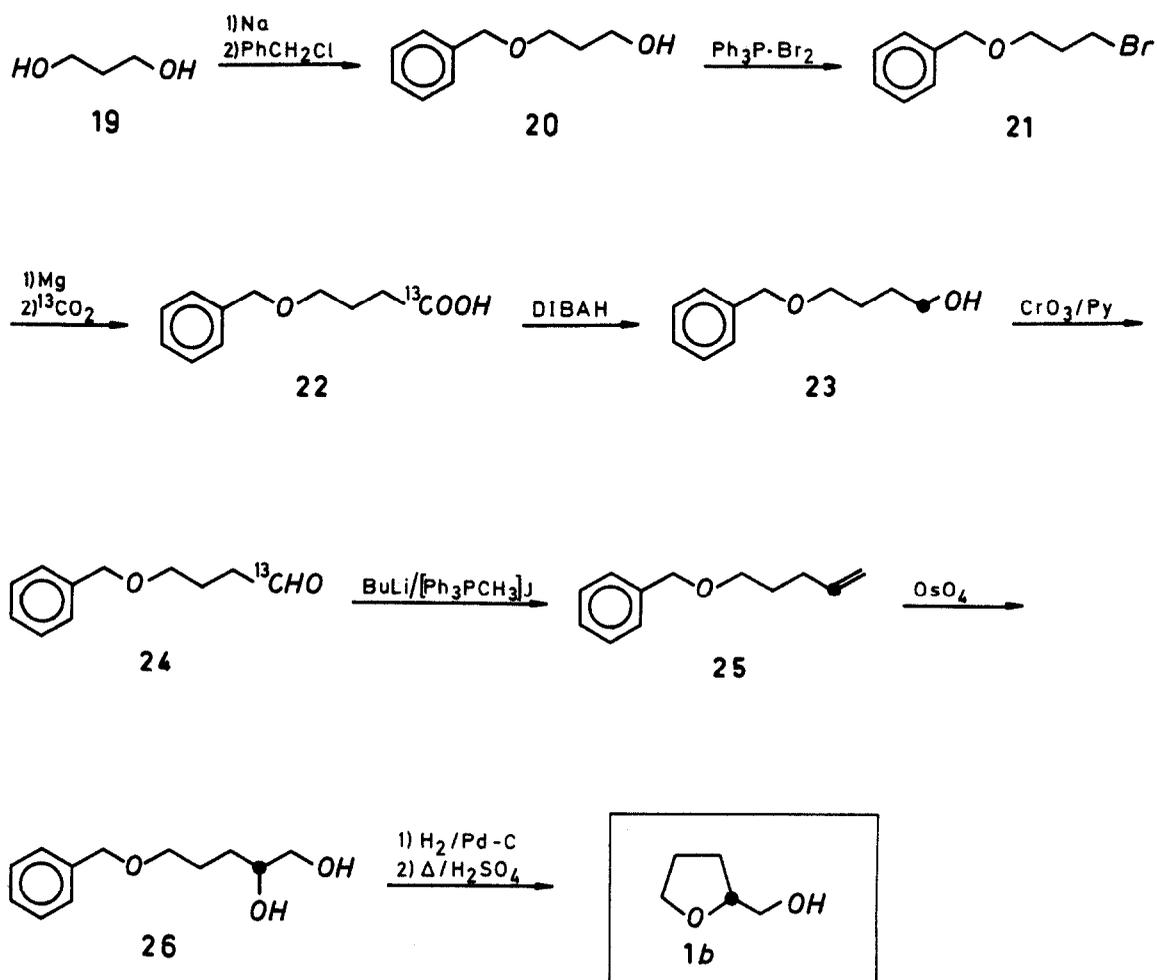
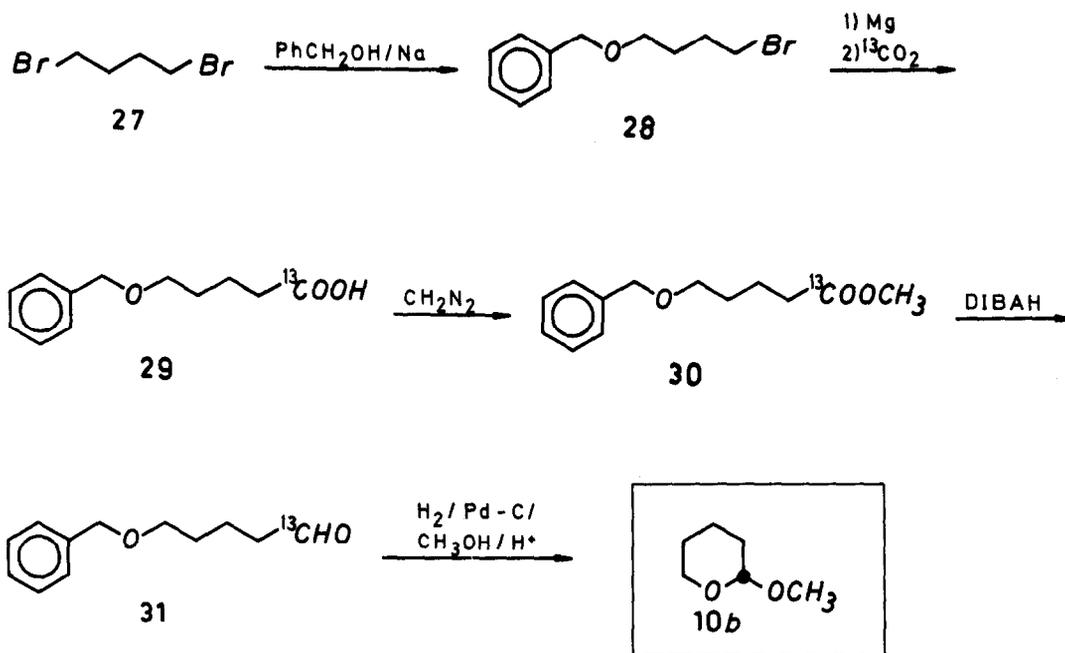


Abb. 3. Reaktionsprofil (4-31G) für die Isomerisierung einiger $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}^+$ -Ionen (Energiewerte in kcal/Mol).

Schema 3. Darstellung von (2-Tetrahydrofuryl)-[¹³C]-methanol (1a).Schema 4. Darstellung von (Tetrahydro-2-[¹³C]-2-furyl)-methanol (1b).

Schema 5. Darstellung von Tetrahydro-2-methoxy-2-[¹³C]-pyran (10b).

hol (1) nicht über 7 verläuft, sondern in die Energiehyperfläche zwischen 7 und 14 einmündet; d.h. der Bruch der (C-ÖH₂)-Bindung wird anchimer assistiert 15, wobei 14 entsteht. Ist aber 14 einmal erzeugt worden, dann ist der Reaktionsweg 14 → 13 → 12 energetisch günstiger als der alternative Prozess 14 → 7 → 12 (bzw. 11).

ERGEBNISSE

(1) Die protonkatalysierte Dehydratisierung von Tetrahydrofurfurylalkohol in der Gasphase liefert via Ringerweiterung praktisch ausschliesslich ein sechsgliedriges Oxonium-Ion 12; [1.2]-Hydridwanderung unter Ausbildung fünfgliedriger Oxonium-Ionen 11 kann hiermit nicht konkurrieren, obwohl 11 thermochemisch wesentlich stabiler ist als 12 (12 kcal/Mol nach 4-31G; 6 kcal/Mol nach MNDO⁵). 11 und 12, die in tiefen Potentialminima vorliegen, lassen sich anhand ihrer CA-Spektren einwandfrei charakterisieren.

(2) Die Ringerweiterung zu 12 kann nicht durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Beteiligung der C₍₁₎/C₍₂₎-Bindung beschrieben werden; statt dessen liegt ein Zweistufenprozess vor, bei dem im ersten Schritt eine Koordination zwischen dem O-Atom des Fünfringes und C_(α) der Seitenkette stattfindet. An diese schliesst sich eine [1.2]-Hydridwanderung an.

(3) Die protonkatalysierte Dehydratisierung von 1 in der Gasphase scheint nicht über freie Tetrahydrofurfurylkationen (7) abzulaufen. Dies folgt direkt aus den CA-Befunden. Träte 7 als stabiles Ion bei der Dehydratisierung auf oder zerfiel es nicht nur zu 12, sondern auch zu 11, wie es für ein solches Ion nach den *ab initio*-Rechnungen zu erwarten wäre, dann sollten die CA-Spektren der [MH-H₂O]⁺-Ionen aus 1 verschieden sein von den aus 10 erzeugten Ionen gleicher Elementar-

tarzusammensetzung. Dies ist aber *nicht* der Fall. Im Gegenteil, die Identität der CA-Spektren verlangt, dass die aus 1 erzeugten C₃H₉O⁺-Ionen praktisch vollständig als 12 vorliegen. Eine mit allen experimentellen und theoretischen Befunden verträgliche Interpretation ist, dass die H₂O-Abspaltung aus dem protonierten Tetrahydrofurfurylalkohol mit einer anchimeren Beteiligung des Ethersauerstoffs gekoppelt ist. Hierbei entsteht zunächst das bicyclische Oxonium-Ion 14, das dann via 13 in 12 umlagert.†

EXPERIMENTELLER TEIL

Die CI- und CI/CA-Spektren wurden an einem Massenspektrometer Varian MAT 311A (kombinierte EI/CI-Ionenquelle) aufgenommen. Messbedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV (EI), 140–200 eV (CI), Emissionsstrom 2 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Reaktandgase hochreines CH₄ bzw. i-C₄H₁₀; Stossgas Luft für CA-Experimente; Reduktion der Signalintensität auf ca. 30%. IR-Spektren: Beckman IR 9. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, WH 270 bzw. 400 (Bruker). TMS als interner Standard; chemische Verschiebung in δ; Kopplungskonstanten in Hz. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Präparative Gaschromatographie: Alle Proben wurden vor den MS-Messungen chromatographisch gereinigt; Gerät Hewlett Packard 5750, WL-Detektor. Für die Tetrahydrofurfurylalkohol wurden benutzt: Säule 6 ft × 1/4, Glas, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb W HP/K₂CO₃, Trägergas Helium, Säulentemperatur 65°, Einspritzblock 150°; Tetrahydrofurfurylalkohol: Säule 6 ft × 1/4, Glas, 5% UCCW-982 auf Chromosorb G, AW, DMCS 100/120, Trägergas Helium, Säulentemperatur 100°, Einspritzblock 180°.

Synthese der ¹³C-markierten Verbindungen: Für die Herstellung der spezifisch ¹³C-markierten Modellverbindungen wurden mehrere Synthesewege erprobt. Als optimal erwiesen sich die in den Schemata 3–6 skizzierten Verfahren.

Furan-2-[¹³C]-carbonsäure (17):^{7c} Zu 30 mmol Butyllithium (14 ml 20%ige Lösung in n-Hexan) in 8 ml abs. Diethylether wurden bei -10° unter N₂-Atmosphäre 4.76 g (70 mmol) abs. Furan (16) zugetropft, 15 min. gerührt und dann mit 4 ml abs. Ether verdünnt. Mas liess die Lösung auf Raumtemp. ansteigen, rührte 3 h bei dieser Temp.—unterbrochen von 5maligem Erhitzen zum Sieden—und kühlte dann auf die Temp. von flüssigem

†Leider besteht zur Zeit keine Möglichkeit, die Aktivierungsenergie des Prozesses [MH]⁺ → [MH-H₂O]⁺ für 1 experimentell zu bestimmen. Auch *ab initio*-Rechnungen für dieses System sprengen die uns zur Verfügung stehende Rechnerkapazität.

N_2 ab. In einer geschlossenen Apparatur wurde aus 4 g (20 mmol) $Ba^{13}CO_3$ (90% ^{13}C -Anreicherung) und 50 ml konz. H_2SO_4 $^{13}CO_2$ freigesetzt und auf die eingefrorene Lithiumfuranlösung kondensiert. Beim langsamen Aufwärmen trat Carboxylierung ein. Die Hydrolyse erfolgte bei -60° mit Wasser. Nach dem Ansäuern mit 10% H_2SO_4 wurde mit Ether extrahiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhielt in 58proz. Ausbeute 1.3 g **17**; Fp. 131° . 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): m 7.6 (1 H); d(br) 7.3 (1 H) $J = 3.5$ Hz; dd (br) 6.5 (1 H) $J = 3.5$ und 1.9 Hz. IR (CCl_4): 1665 cm^{-1} , $^{13}C = O(s)$. MS: m/z 113, M^+ (77%) 96 (64), 67 (8), 39 (100).

(2-Furyl)- ^{13}C -methanol (**18**):^{7c} Zu 0.3 g (10 mmol) $LiAlH_4$ in 25 ml abs. Ether wurden 1.26 g (11.5 mmol) **17**, gelöst in 10 ml abs. Ether, zugetropft und 12 h unter Rückfluss erhitzt, anschliessend mit ges. Na_2SO_4 hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert (Kp. $80^\circ/25$ Torr); man erhielt in 81proz. Ausbeute 0.92 g **21**. 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3/D_2O$): s(br) 7.4 (1 H); dd 6.3 (1 H) $J = 3$ und 1.9 Hz; d 6.2 (1 H) $H = 3$ Hz; d 4.6 (1 H) $J = 144$ Hz. IR (CCl_4): 3620 cm^{-1} OH (s). MS: m/z 99 M^+ (77%), 98 (49), 82 (46), 54 (51), 41 (100), 39 (86).

(2-Tetrahydrofuryl)- ^{13}C -methanol (**1a**):¹⁴ 0.92 g (9.3 mmol) **18** wurden in einer Lösung aus 5 ml Ethanol und 3 Tropfen Essigsäure bei Raumtemp. (75 atm) unter Zusatz von 75 mg Rhodium auf Al_2O_3 (5%) und 1.5 mg (PtO_2 hydriert). Übliches Aufarbeiten lieferte in 89proz. Ausbeute 0.85 g des Alkohols **1a** (Kp. $80^\circ/17$ Torr). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): qd 4.15 (1 H) $J = 6.5$ und 3.5 Hz; m 3.84–3.9 (1 H); m 3.76–3.82 (1 H); ddd 3.68 (1 H) $J = 144$, 12 und 3.5 Hz; ddd 3.49 (1 H) $J = 144$, 12 und 6.5 Hz; m 1.87–1.98 (3 H); m 1.6–1.7 (1 H). IR (CCl_4): 3580 cm^{-1} , OH (s). MS: m/z 103 M^+ (<1%), 71 (100), 43 (71), 41 (39).

3-Benzoyloxy-1-propanol (**20**):¹⁵ Zu 48 g (0.63 mol) 1,3-Propanediol (**19**), überschichtet mit 40 ml abs. Xylol, wurden bei 130° vorsichtig 5 g (0.22 mol) Natrium gegeben. Nach vollständiger Alkoholatbildung wurde die Lösung auf 120° abgekühlt und langsam wurden 30 g (0.24 mol) Benzylchlorid zugetropft; anschliessend wurde 15 min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml Benzol wurde das ausgefallene NaCl abgetrennt, das Filtrat mit H_2O gewaschen, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand lieferte in 76proz. Ausbeute 27.3 g **20**; Kp. $148^\circ/16$ Torr. 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): s 7.24 (5 H); s 4.45 (2 H); t 3.61 (2 H) $J = 6$ Hz; t 3.54 (2 H) $J = 6$ Hz; s 2.15 (1 H); p. 1.75 (4 H) $J = 6$ Hz. MS: m/z 166, M^+ (10%), 107 (72), 92 (49), 91 (100).

3-Benzoyloxy-1-brom-propan (**21**):¹⁶ Zu 47 g Triphenylphosphin

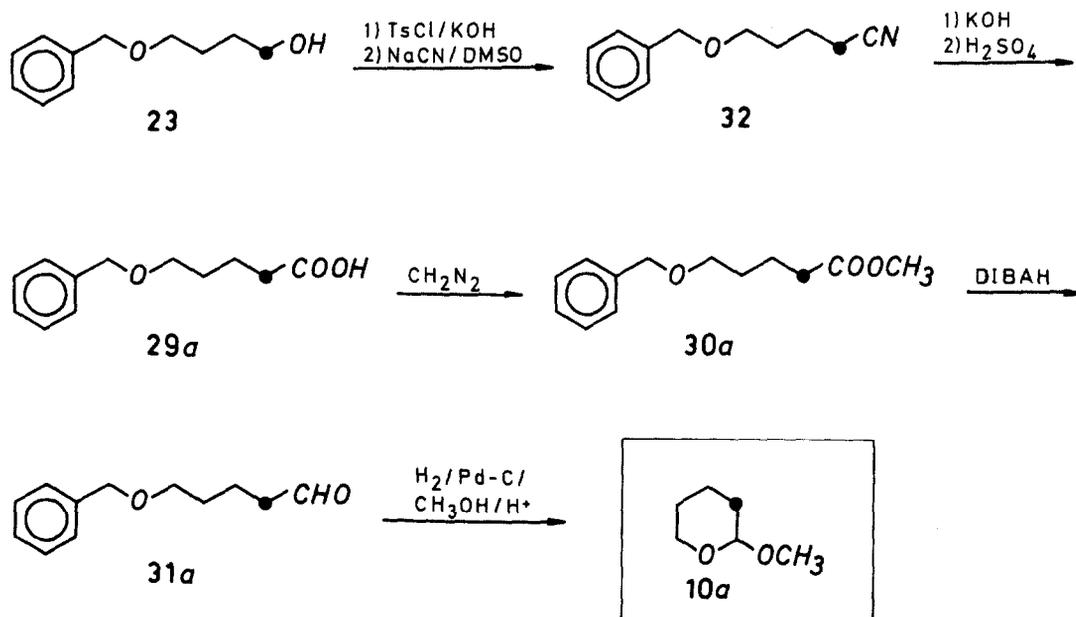
in 375 ml abs. CCl_4 wurden bei 0° 28 g (178 mmol) Brom in 125 ml abs. CCl_4 zugetropft und 30 min. gerührt. Anschliessend wurden 27 g **20**, gelöst in 125 ml abs. CCl_4 bei 0° langsam zugegeben, danach 1 h unter Rückfluss gekocht, das Triphenylphosphinoxid abgenutscht, und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 32.4 g **21** (87% Ausbeute). Kp: $88^\circ/0.6$ Torr. 1H -NMR (90 MHz, CCl_4): s 7.24 (5 H); s 4.45 (2 H); t 3.54 (2 H) $J = 6$ Hz; t 3.48 (2 H) $J = 6$ Hz; m 2.05 (2 H). MS: m/z 230/228, M^+ (0.4%), 92 (81), 91 (100).

4-Benzoyloxy-1- ^{13}C -butansäure (**22**): Aus 11.4 g (50 mmol) **21** und 1.32 g (55 mmol) Magnesium wurde eine etherische Grignardlösung hergestellt und diese mit $^{13}CO_2$ (aus 5 g (25 mmol) $Ba^{13}CO_3/H_2SO_4$) carboxyliert. Man erhielt 4.4 g **22** (90% Ausbeute). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): s(br) 9.5–10.0 (1 H); s 7.25 (5 H); s 4.45 (2 H); t 3.45 (2 H) $J = 6$ Hz; m 2.42 (2 H); m 1.92 (2 H). IR (CCl_4): 1670 cm^{-1} , $^{13}C = O(s)$. MS: m/z 195, M^+ (9%) 107 (67), 92 (20), 91 (100).

4-Benzoyloxy-1- ^{13}C -butanol (**23**): Es wurden 4.1 g (21 mmol) **22** in 45 ml abs. Ether gelöst und unter N_2 -Atmosphäre bei -45° 80 ml DIBAH-Lösung (1 molar in n-Hexan) zugetropft.¹⁷ Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde vorsichtig unter Kühlung mit Eis zersetzt und danach gerade soviel 10%ige Schwefelsäure zugegeben, bis sich der Niederschlag auflöste. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige dreimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen nach üblichen Methoden aufgearbeitet. Zweifache Destillation im Kugelrohr lieferte 3.7 g **23** (97% Ausbeute). Kp. $157^\circ/12$ Torr. 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): s 7.25 (5 H); s 4.45 (2 H); dt 3.5 (2 H) $J = 140$ und 6 Hz; t 3.43 (2 H) $J = 6$ Hz; s 2.1 (1 H); m 1.6 (4 H). MS: m/z 181, M^+ (7.5%), 107 (64), 92 (24), 91 (100).

4-Benzoyloxy-1- ^{13}C -butanal (**24**): Zu einer Lösung aus 8.2 g (103 mmol) abs. Pyridin in 130 ml abs. Methylenchlorid wurden unter starkem Rühren 5.2 g (51.6 mmol) CrO_3 gegeben.¹⁸ Nach 15 min. wurden 1.55 g **23** in 7 ml abs. CH_2Cl_2 zugegeben. Die Oxidation wurde durch DC verfolgt; nach 20 min. war **23** nicht mehr nachweisbar. Vom Niederschlag wurde abdekantiert, dieser mit 200 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen wie üblich aufgearbeitet. Destillation im Kugelrohr lieferte 1.27 g **24** (82% Ausbeute). Kp. $143^\circ/10$ Torr. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): dt 9.78 (1 H) $J = 174$ und 1.5 Hz; m 7.27–7.36 (5 H); s 4.49 (2 H); t 3.51 (2 H) $J = 6.5$; qd (br) 2.54 (2 H) $J = 6.5$ und 1.5 Hz; sext. (br) 1.94 (2 H) $J = 6.5$ Hz. IR (CCl_4): 1690 cm^{-1} , $^{13}C=O$ (s). MS: m/z 179, M^+ (5%) 107 (35), 92 (22), 91 (100).

5-Benzoyloxy-2- ^{13}C -1-penten (**25**): Zu einer Suspension von 2.82 g (7 mmol) Triphenylphosphinmethylidid in 45 ml abs. Tetrahydrofuran wurden unter N_2 -Atmosphäre 3.3 ml 2.2 M



Schema 6. Darstellung von Tetrahydro-2-methoxy-3- ^{13}C -pyran (**10b**).

BuLi-Lösung (n-Hexan) zugetropft und 15 min. gerührt. Anschliessend wurden langsam 1.25 g (7 mmol) **24**, gelöst in 20 ml abs. THF, zugegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zersetzen mit Wasser wird mit Petrolether extrahiert, noch vorhandenes Triphenylphosphinoxid durch Filtern über eine kurze Kieselgelsäule abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Kp. 90–110°/0.1 Torr. Man erhielt 0.92 g **25** (74%) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.34 (5 H); ddd 5.82 (1 H) *J* = 153, 17, 10 und 7 Hz; d (br) 5.01 (1 H) *J* = 17 Hz; d (br) 4.94 (1 H) *J* = 10 Hz; s 4.5 (2 H); t 3.49 (2 H) *J* = 6.5 Hz; p(br) 2.15 (2 H) *J* = 7 Hz; m 1.72 (2 H). MS: *m/z* 177, M⁺ (2%), 176 (3), 107 (14), 105 (11), 92 (18), 91 (100).

5-Benzoyloxy-2-[¹³C]-1,2-pentandiol (**26**): Zu einer Mischung von 0.9 g N-Methylmorpholin-N-oxid, 2.5 ml H₂O, 1 ml Aceton und ca. 100 mg OsO₄ (gelöst in 0.4 ml *t*-Butanol)¹⁹ wurden unter N₂-Atmosphäre 0.92 g (5.2 mmol) **25** gegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wurde mit 0.5 g Natriumhydrogensulfid und 4 ml H₂O versetzt und 10 min. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit Aceton gewaschen, die vereinigten organischen Phasen mit 1 N H₂SO₄ auf pH 7 eingestellt und im Rotationsverdampfer eingedampft. Danach wurde auf pH 2 eingestellt und die mit NaCl gesättigte Lösung mit Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet und eingeeignet. Destillation im Kugelrohr (Kp. 160°/0.5 Torr) lieferte 0.93 g **26** (84% Ausbeute) als klare, farblose und viskose Flüssigkeit. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.27–7.37 (5 H); s 4.51 (2 H); dm 3.69 (1 H) *J* = 145 Hz; dd 3.59 (1 H) *J* = 11 und 3 Hz; td(br) 3.52 (2 H) *J* = 6 und 1.5 Hz; ddd 3.42 (1 H) *J* = 11, 7.5 und 3 Hz; m 1.74 (2 H); m 1.6 (1 H); m 1.5 (1 H). MS (CI, *i*-C₄H₁₀): *m/z* 212, MH⁺ (100%).

2-[¹³C]-2-Tetrahydrofuryl-methanol (**1b**): 0.93 g (4.4 mmol) **26** wurden in 25 ml Ethylacetat gelöst und bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert (0.2 g Pd/C5%).²⁰ Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand, 2-[¹³C]-1,2,5-Pentatriol, wurde mit 1 Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt und im Kugelrohr auf 130°/15 Torr erhitzt; hierbei destillierte der entstehende ¹³C-markierte Tetrahydrofurfurylalkohol **1b** über. Ausbeute 0.33 g **1b** (72%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): dqd 4.0 (1 H) *J* = 144, 6 und 3 Hz; m 3.85 (1 H); m 3.78 (1 H); m 3.78 (1 H); dd(br) 3.65 (1 H) *J* = 12 und 3 Hz; ddd 3.47 (1 H) *J* = 12, 6 und 2 Hz; m 1.87 (3 H); m 1.6 (1 H). MS: *m/z* 103, M⁺ (1%), 72 (100), 71 (21), 43 (59), 41 (38).

4-Benzoyloxy-1-brombutan (**28**): Zu 21.6 g Benzylalkohol und 40 ml abs. Toluol wurden 4.6 g (0.2 mol) Natrium gegeben und 4 h auf 100° erhitzt. Zur Alkoholatlösung wurden dann rasch 47.5 g (0.22 mol) 1,4-Dibrombutan (**27**), gelöst in 35 ml abs. Toluol, zugetropft, 2 h auf 100° erhitzt und vom Niederschlag (NaBr) abfiltriert. Die organische Phase wurde wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 17.8 g **28** (37%) als farblose Flüssigkeit, Kp. 115°/0.4 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): s(br) 7.28 (5 H); s 4.45 (2 H); t 3.45 (2 H) *J* = 6 Hz; t 3.35 (2 H) *J* = 7.5 Hz, m 1.85 (4 H). MS: *m/z* 244/242, M⁺ (1.5%), 92 (72), 91 (100).

5-Benzoyloxy-1-[¹³C]-pentensäure (**29**): Aus 9.2 g (38 mmol) **28** und 1 g (42 mmol) Magnesium wurde eine etherische Grignardlösung bereitet, die in einer geschlossenen Apparatur mit ¹³CO₂ carboxyliert (5 g Ba¹³CO₃) und dann nach üblichen Verfahren aufgearbeitet wurde. Man erhielt 4.66 g **29** (89%) als farblose, hochviskose Flüssigkeit, Kp. 135°/0.4 Torr. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.27–7.37 (5 H); s 4.5 (2 H); t 3.5 (2 H) *J* = 6 Hz; dt 2.38 (2 H) *J* = 7 und 6 Hz; m 1.63–1.79 (4 H). IR (CCl₄): 1670 cm⁻¹, ¹³C=O (s). MS: *m/z* 209, M⁺ (4.3%), 107 (61), 92 (23), 91 (100).

5-Benzoyloxy-1-[¹³C]-pentensäuremethylester (**30**):²¹ Die auf 0° abgekühlte Lösung von 4.6 g (22 mmol) **29** in 5 ml Ether wurde solange mit einer etherischen Diazomethanlösung versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Übliches Aufarbeiten lieferte 4.9 g (100% Ausbeute) des Esters **30**. Kp. 100°/0.2 Torr. ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): s 7.25 (5 H); s 4.45 (2 H); d 3.62 (3 H) *J* = 3 Hz; t 3.42 (2 H) *J* = 6 Hz; m 2.25 (2 H); m 1.65 (4 H). IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹, ¹³C=O (s). MS: *m/z* 223, M⁺ (9%), 107 (34), 92 (10), 91 (100).

5-Benzoyloxy-1-[¹³C]-pentanal (**31**): Zu einer Lösung von 4.8 g (21.5 mmol) **30** in 160 ml abs. Toluol wurden bei -60° 19.6 ml

(23.6 mmol) DIBAH-Lösung zugetropft;²³ der Reaktionsverlauf wurde durch DC kontrolliert. Nach 2 h Rühren bei -60° wurde mit gesättigter Natriumbisulfatlösung zersetzt und die Phasen nach Erwärmen auf Raumtemp. getrennt. Nach üblichem Aufarbeiten erhielt man 2.8 g **31** (67%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): dt 9.77 (1 H) *J* = 172 und 1.5 Hz; m 7.28–7.38 (5 H); s 4.5 (2 H); t 3.49 (2 H) *J* = 6 Hz; tdd 3.45 (2 H) *J* = 7, 6 und 1.5 Hz; m 1.75 (2 H); m 1.68 (2 H). IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹, ¹³C=O (s). MS: *m/z* 193, M⁺ (7.5%), 107 (43), 92 (30), 91 (100).

Tetrahydro-2-methoxy-2-[¹³C]-pyran (**10b**):²⁴ 1.93 g (10 mmol) **31**, gelöst in 30 ml abs. Methanol, wurden in Gegenwart von 0.5 g Amberlyst H-15²¹ und 0.2 g Pd/C (5%) bei Normalbedingungen hydriert.²⁵ Nach beendeter H₂-Aufnahme (ca. 2 h) wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Zur vollständigen Abtrennung des Methanols wurde der gesamte Destillationsrückstand zu 20 ml 0.5 N NaOH gegeben und gründlich mit *n*-Pentan extrahiert. Fraktionierte Destillation lieferte 0.93 g **10b** (80%) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): dt(br) 4.51 (1 H) *J* = 163 und 3.5 Hz; m 3.84 (1 H); m 3.51 (1 H); d 3.4 (3 H) *J* = 4.5 Hz; m 1.8 (1 H); m 1.7 (1 H); 1.59 (2 H); m 1.54 (2 H). MS: *m/z* 117, M⁺ (6%), 116 (28), 115 (4), 86 (94), 85 (14), 62 (72), 59 (55), 56 (92), 41 (100).

5-Benzoyloxy-2-[¹³C]-pentansäurenitril (**32**):²⁶ 3.65 g (20.2 mmol) **23** und 4.24 g (22.2 mmol) Tosylchlorid wurden in 40 ml Ether gelöst und bei 0° innerhalb von 2 h portionsweise mit 2.5 g (44.4 mmol) gepulverter KOH versetzt. Es wurde bei dieser Temp. so lange gerührt, bis **23** nicht mehr durch DC nachweisbar war.²⁷ Nach Filtrieren wurde das Filtrat über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer entfernt. Das gebildete Tosylat wurde ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zur Herstellung des Nitrils **32** eingesetzt. Hierzu wurde es zu einer 90° warmen Lösung von 1.47 g (30 mmol) NaCN in 30 ml abs. Dimethylsulfoxid gegeben (N₂-Atmosphäre) und die Lösung bei dieser Temp. gehalten, bis sich kein Tosylat mehr nachweisen liess (2 h).²⁸ Die Reaktionslösung wurde anschliessend auf NH₄Cl/Eiswasser gegeben und kräftig ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer abdestilliert. Destillation im Kugelrohr ergab 3.74 g **32** (96.5% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit. Kp. 110°/0.15 Torr. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.27–7.37 (5 H); s 4.5 (2 H); t 3.51 (2 H) *J* = 5.5 Hz; dt 2.37 (2 H) *J* = 136 und 7 Hz; m 1.76 (4 H). IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹, CN (s). MS: *m/z* 190, M⁺ (7%), 107 (43), 92 (21), 91 (100).

5-Benzoyloxy-2-[¹³C]-pentensäure (**29a**):²⁹ 3.7 g (19.5 mmol) **32**, 2.24 g (40 mmol) KOH und 8 ml Ethylenglykol wurden 12 h auf 140°C erhitzt, anschliessend wurde mit H₂O verdünnt, mit 20proz. H₂SO₄ angesäuert und ausgeethert. Übliches Aufarbeiten lieferte 3.55 g (**29a** (87% Ausbeute) als viskose Flüssigkeit (Kp. 135°/0.4 Torr). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.27–7.37 (5 H); s 4.5 (2 H); t 3.49 (2 H) *J* = 7 Hz; dt 2.38 (2 H) *J* = 128 und 7 Hz; m 1.62–1.79 (4 H). IR (CCl₄): 1710 cm⁻¹, C=O (s). MS: *m/z* 209, M⁺ (3.6%), 107 (44), 92 (20), 91 (100).

5-Benzoyloxy-2-[¹³C]-pentansäuremethylester (**30a**):³⁰ 3.5 g **29a** wurden analog zur Darstellung von **30** mit CH₂N₂ in 95proz. Ausbeute in den Methylester überführt. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 7.27–7.37 (5 H); s 4.49 (2 H); s 3.65 (3 H); t 3.47 (2 H) *J* = 6.5; dt 2.26 (2 H) *J* = 129 und 7.5 Hz; m 1.65 (2 H); m 1.57 (2 H). IR (CCl₄): 1740 cm⁻¹, C=O (s). MS: 223, M⁺ (5.5%), 107 (24), 92 (15), 91 (100).

5-Benzoyloxy-2-[¹³C]-pentanal (**31a**):²² 3.55 g **30a** wurden analog zur Darstellung von **31** mit DIBAH reduziert. Man erhielt 2.06 g (**31a** (67% Ausbeute). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): dt 9.76 (1 H) *J* = 24 und 2 Hz; m 7.27–7.37 (5 H); s 4.5 (2 H); t 3.48 (2 H) *J* = 6.5 Hz; dtd 2.46 (2 H) *J* = 127, 7 und 2 Hz; m 1.6–1.69 (2 H); m 1.69–1.78 (2 H). IR (CCl₄): 1730 cm⁻¹, C=O (s). MS: *m/z* 193, M⁺ (5%), 107 (39), 92 (26), 91 (100).

Tetrahydro-2-methoxy-3-[¹³C]-pyran (**10a**):²⁴ 2.06 g (10.7 mmol) **31a** wurden, analog zur Darstellung von **31** hydriert und cyclisiert. Man erhielt 0.99 g **10a** (79% Ausbeute). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): m 4.51 (1 H); ddd 3.85 (1 H) *J* = 11.5, 8.5 und 3.5 Hz; m 3.51 (1 H); m 1.7–1.9 und 1.4–1.6 (zusammen 6 H). Ms *m/z* 117, M⁺ (7%), 116 (30), 115 (3), 86 (96), 85 (21), 61 (100), 59 (45), 57 (81), 42 (62).

Danksagung—Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schw 221/6-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG, Berlin.

LITERATUR

- ¹M. T. Bowers (Hrg.), *Gas Phase Ion Chemistry*, 1. Auflage Vol. 1, 2. Academic Press, New York (1979).
- ^{2a}P. Kebarle, W. R. Davidson, J. Sunner und S. Meza-Höjer, *Pure Appl. Chem.* **51**, 63 (1979); ^bE. M. Arnett, *Acc. Chem. Res.* **6**, 404 (1973).
- ^{3a}D. K. Böhme und G. I. Mackay, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 978 (1981); ^bD. K. Böhme, G. I. Mackay und S. D. Tanner, *Ibid.* **101**, 3724 (1979); ^cW. N. Olmstead und J. I. Brauman, *Ibid.* **99**, 4219 (1977).
- ^{4a}R. Wolfschütz, H. Schwarz, W. Blum und W. J. Richter, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 697 (1978); ^bG. L. Glush und R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6720 (1978); ^cD. Cameron und R. G. Cooks, *Ibid.* **101**, 3162 (1979); ^dM. L. Sigsby, R. J. Day und R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 273 (1979); ^eR. Wolfschütz, H. Schwarz, W. Blum und W. J. Richter, *Ibid.* **14**, 462 (1979); ^fC. Wesdemiotis, R. Wolfschütz und H. Schwarz, *Tetrahedron* **36**, 275 (1980); ^gR. Wolfschütz und H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **33**, 285, 291 (1980); ^hW. Franke, H. Schwarz und D. Stahl, *J. Org. Chem.* **45**, 3493 (1980); ⁱR. Wolfschütz, H. Schwarz, W. Blum und W. J. Richter, *Org. Mass Spectrom.* **16**, 37 (1981); ^jA. Maquestiau, R. Flammang, M. Flammang-Barbieux, H. Mispereuve, I. Howe und J. H. Beynon, *Tetrahedron* **36**, 1993 (1980); ^kA. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang und P. Meyrant, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 80 (1980); ^lW. Franke und H. Schwarz, *J. Org. Chem.* **46**, 2806 (1981); ^mY. Apeloig, W. Franke, Z. Rappoport, H. Schwarz und D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2770 (1981); ⁿH. Schwarz, C. Wesdemiotis und R. Wolfschütz, *Tetrahedron* **36**, 929 (1980); ^oR. Wolfschütz, M. Gransee, M. Seedorff und H. Schwarz, *Z. Anal. Chem.* **295**, 143 (1979).
- ⁵H. Thies, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1981.
- ⁶R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **53**, 1489 (1933).
- ^{7a}W. J. Gensler und G. L. McLeod, *J. Org. Chem.* **28**, 3194 (1963); ^bW. J. Gensler, J. E. Stouffer und R. G. McInnis, *Ibid.* **32**, 200 (1967); ^cW. J. Gensler, P. T. Manos und I. Ruks, *Ibid.* **33**, 3408 (1968).
- ⁸D. Gagnaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1813 (1960).
- ⁹Für jüngere Aufsätze hierzu siehe: ^aW. J. Richter und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **90**, 449 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 424 (1978); ^bR. E. Mather und J. F. J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **30**, 1 (1979).
- ¹⁰Zur Theorie und zu methodischen Aspekten der CA-Spektroskopie siehe: ^aK. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Ibid. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976); ^bR. G. Cooks (Herg.) *Collision Spectroscopy*. Plenum Press, New York (1978); ^cF. W. McLafferty in M. L. Gross (Hrg.) *Chemical Applications of High Performance Mass Spectrometry*. American Chemical Society, Washington, D.C. (1978); ^dK. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, 1. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- ^{11a}B. Ciommer, G. Frenking und H. Schwarz, *Chem. Ber.* **114**, 1503 (1981); ^bH. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **35**, 1969 (1979); ^cR. D. Bowen, J. Chandrasekhar, G. Frenking, P. v. R. Schleyer, H. Schwarz, C. Wesdemiotis und D. H. Williams, *Chem. Ber.* **113**, 1084 (1980); ^dG. Frenking, J. Schmidt und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1031 (1980); ^eH. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 491 (1980); ^fH. Schwarz, *Annali Chim.* **29** (1981); ^gJ. D. Dill und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6526 (1979); ^hC. Sannen, G. Raserv, C. Galloy, G. Fanville und J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.* **74**, 2402 (1981); ⁱW. J. Bouma, J. K. MacLeod und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2246 (1980); ^jB. C. Baumann, J. K. MacLeod und L. Radom, *Ibid.* **102**, 7927 (1980); ^kM. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *Ibid.* **99**, 7432 (1977); ^lD. A. Krause, R. J. Day, W. L. Jorgensen und R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **27**, 227 (1978); ^mR. J. Day, D. A. Krause, W. L. Jorgensen und R. G. Cooks, *Ibid.* **30**, 83 (1979); ⁿR. J. Day und R. G. Cooks, *Ibid.* **35**, 293 (1980); ^oR. Houriet, H. Schwarz, W. Zummack, J. Andrade und P. v. R. Schleyer, *Nouv. J. Chim.* **5**, 505 (1981); ^pW. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders, *Chem. Ber.* **114**, 2808 (1981); ^qW. Franke, G. Frenking, H. Schwarz und R. Wolfschütz, *Ibid.* **114**, 2808 (1981); ^rM. Tasaka, M. Ogata und H. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1885 (1981).
- ¹²QCPE, Indiana University, Programm Nr 368, Gauss 76-Version.
- ^{13a}M. J. D. Powell, *Comput. J.* **7**, 303 (1965); ^bD. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 550 (1975); ^cJ. N. Murrell und K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 371 (1968); ^dJ. W. McIver, *Acc. Chem. Res.* **7**, 72 (1974); ^eM. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4889, 4907 (1977).
- ¹⁴S. Nishimura und H. Taguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 353 (1963).
- ¹⁵G. M. Bennett und A. L. Hock, *J. Chem. Soc.* 472 (1927).
- ¹⁶Y. Fujie, *Yakugaku Zasshi* **81**, 693 (1961).
- ^{17a}E. J. Corey und R. A. Ruden, *Tetrahedron Letters* 1495 (1973); ^bE. Winterfeldt, *Synthesis* 617 (1975).
- ¹⁸R. Ratcliffe und R. Rodehorst, *J. Org. Chem.* **35**, 4000 (1970).
- ¹⁹V. Van Rheenen, R. C. Kelly und D. Y. Cha, *Tetrahedron Letters* 1973 (1976).
- ²⁰F. C. Hartman und R. Barker, *J. Org. Chem.* **29**, 873 (1964).
- ²¹A. Bongini, G. Cardillo, M. Orena und S. Sandri, *Synthesis* 618 (1979).
- ²²T. D. Perrine, *J. Org. Chem.* **18**, 1356 (1953).
- ²³C. Szántay, L. Töke und P. Kolonits, *Ibid.* **31**, 1447 (1966).
- ²⁴H. Budzikiewicz und L. Grotjahn, *Tetrahedron* **28**, 1881 (1972).
- ²⁵W. H. Hartung und R. Simonoff, *Org. Reactions* Vol. VII, 263.
- ²⁶G. G. Muñoz und R. Madroñero, *Chem. Ber.* **95**, 2182 (1962).
- ²⁷L. Bandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 1. Auflage, S. 159. Elsevier, Amsterdam (1971).
- ²⁸J. J. Bloomfield und P. V. Fennessey, *Tetrahedron Letters* 2273 (1964).
- ²⁹C. G. Screttas und M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* **43**, 1064 (1978).
- ³⁰M. Sheehan, R. J. Spangler und C. Djerassi, *Ibid.* **36**, 3526 (1971).