

- [6] Zusätzlich zur Abspaltung von C_2H_4 ($\Delta m = 28$) wurden weitere unimolekulare Reaktionen beobachtet: 1- $Fe^{⑥}$: $\Delta m = 2$ (7 %), 4 (9), 16 (13), 18 (4), 28 (8), 42 (50), 44 (1), 56 (8); 1- $Ni^{⑤}$: $\Delta m = 2$ (8), 4 (<1), 16 (2), 18 (<1), 28 (7), 42 (69), 54 (<1), 56 (12); 1- $Cr^{④}$: $\Delta m = 2$ (38), 28 (10), 42 (15), 54 (13), 56 (24). Für eine Diskussion siehe O. Dange, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1989.

[7] Frau Dr. Karin Weiss verdanken wir den Hinweis auf einen Alternativmechanismus; hiernach isomerisiert 1 zunächst $Fe^{⑥}$ -vermittelt zu 2,6-Octadien, und anschließend werden via Cope-Umlagerung und Metathese-Reaktionen die ursprünglich inneren C(4)- und C(5)-Methylengruppen abgespalten.

[8] Primäre und sekundäre Isotopen-Effekte unbekannter Größe verhindern eine präzise Beschreibung der Prozesse bei der C_2H_4 -Erzeugung aus 1- $Cr^{④}$. Die im Text angegebenen Werte geben deshalb nur die Größenordnung wieder.

[9] Diverse durch $M(CO)_n$ ($M = Fe, Ni$) katalysierte Isomerisierungen von Olefinen, die allerdings nicht die hier mitgeteilten Ergebnisse erklären können, werden unter anderem beschrieben in J. E. Arnett, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2954; P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *ibid.* 96 (1974) 4229.

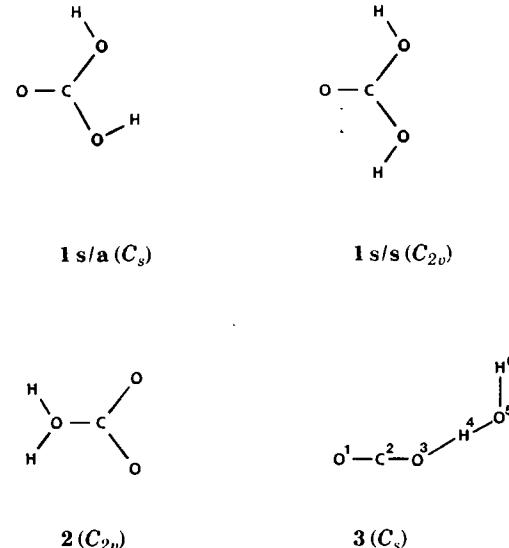
[10] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983; K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1988.

[11] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass. Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.

[12] In CA-Spektren (Stoßgas: Helium, 80 % Transmission) von $Fe(C_3H_5)_2^{②}$ treten folgende Signale auf: $\Delta m = 2$ (14 %), 16 (3), 28 (15), 56 (5), 67 (4) und $Fe^{④}$ (13).

[13] Jüngste Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen weisen darauf hin, daß auch bei der Reaktion von $Fe(CO)_n^{⑥}$ mit C_3H_6Cl oder von $Co(C_3H_6)_2^{⑥}$ mit 1-Propen M(C_3H_5) ② -Komplexe entstehen, die am besten als 9 zu beschreiben sind (H. Mestdagh, C. Rolando, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3476; R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* 8 (1989) 2447). Eigene Versuche, eine Differenzierung zwischen 8 und 9 durch selektiven Substituentenaustausch unter Benutzung von FTICR (Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz) durchzuführen, scheiterten bisher.

legen ferner, daß sowohl **1** als auch sein Radikalkation **1^{•+}** durch signifikante Barrieren (> 40 kcal mol⁻¹)^[1g, h, 5, 6] an spontanen Reaktionen wie Isomerisierung und Dissoziation gehindert werden. In einem Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie(NRMS)-Experiment^[17] konnte ferner gezeigt werden, daß sich **1^{•+}** leicht zu seinem neutralen Analogen **1** reduzieren läßt^[5].



Hier berichten wir über Experimente, bei denen $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Mischungen (90% CO_2 /10% H_2O ; Gesamtdruck in der Ionenquelle des VG-ZAB-2F-Massenspektrometers circa 2×10^{-4} Torr) mit 70-eV-Elektronen beschossen wurden. Wir werden zeigen, daß die unter diesen Bedingungen durch Ion/Molekülreaktionen entstehenden $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{+\bullet}$ -Cluster weder $\mathbf{1}^{+\bullet}$ noch $\mathbf{2}^{+\bullet}$ entsprechen; stattdessen entsteht die Protonen-verbrückte Form $\mathbf{3}^{+\bullet}$ ^[18]. Dies stützt eine schon früher geäußerte Vermutung^[19], daß sich durch NRMS *isomere Ionen* unterscheiden lassen. Die experimentellen Befunde werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (HF/6-31G** + ZPVE)^[10] erhärtet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gesamtenergie, Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE), relative Energie und $\langle S^2 \rangle$ -Werte (6-31G**/6-31G**).

	<i>E</i> _{gesamt} [Hartree]	ZPVE [Hartree]	<i>E</i> _{rel.} [kcal mol ⁻¹]	< <i>S</i> ² >
1 s/a	-263.657029	0.043412	0	
1 s/s	-263.660912	0.043736	-2.3	
2	-263.662995	0.037283	-7.2	
3	-263.660514	0.043898	-1.9	
1 s/a ^①	-263.312272	0.041832	0	0.76
1 s/s ^①	-263.312136	0.041822	0.1	0.76
2 ^① [a]	-263.147185	0.038805	101.8	0.78
3 ^①	-263.292329	0.034851	8.6	0.76

[a] Entspricht einer Übergangsstruktur.

Bei der Elektronenstoßionisation einer Mischung von CO_2 und H_2O entsteht neben anderen Ionen ein Ion m/z 62, dem anhand einer Massenfeinbestimmung die Elementarzusammensetzung CH_2O_3 zukommt. Massenselektion dieses Ions in einem MS/MS-Experiment^[11], gefolgt von Stoßanregung („collisional activation“, CA)^[12], liefert das in Abbildung 1 b wiedergegebene CA-Massenspektrum. Das Ion ist charakterisiert durch drei Hauptzerfallswege, bei denen HOCO^\oplus (m/z 45) und OH^\cdot , CO_2^\oplus (m/z 44) und H_2O sowie

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. K. Terlouw
Department of Chemistry, McMaster University
1280 Main Street West, West Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Graduiertenkolleg Chemie (Berlin) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.

$\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$ (m/z 18) und CO_2 entstehen. Aus thermochemischen Daten^[13] lassen sich die Bildungsenthalpien dieser Prozesse zu 150, 165 bzw. 139 kcal mol⁻¹ abschätzen. Diese Befunde sind mit dem Zerfall eines Radikalkations der Konnektivität 3 zu deuten; durch direkten Bindungsbruch entstehen die Ionen $\text{HOCO}^{\bullet\oplus}$, $\text{CO}_2^{\bullet\oplus}$ und $\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$. Lägen anstelle von $3^{\bullet\oplus}$ die Isomere $1^{\bullet\oplus}$ oder $2^{\bullet\oplus}$ vor, so müßten den Dissoziationen diverse Umlagerungen vorangehen, um beispielsweise die Signale m/z 44 (Verlust von H_2O) und m/z 18 (Verlust von CO_2) aus $1^{\bullet\oplus}$ und m/z 45 (Verlust von OH^{\bullet}) aus $2^{\bullet\oplus}$ erklären zu können. Diese Möglichkeit muß jedoch verneint werden, da das CA-Spektrum des $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$ -Clusters (Abb. 1a) jegliche Sauerstoff- und Wasserstoff-Wanderungen ausschließt, was eindeutig aus den entsprechenden Massenverschiebungen in den Abbildungen 1a und 1b folgt.

Ferner läßt sich durch Vergleich von Abbildung 1b mit dem CA-Spektrum von authentischem $1^{\bullet\oplus}$, das durch Thermolyse von NH_4HCO_3 erhalten worden war^[5], die Bildung von $1^{\bullet\oplus}$ bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$ mit CO_2 ausschließen; vor allem im Verhältnis der Abspaltungen OH^{\bullet} und H_2O werden drastische Unterschiede gefunden. Die hier getroffene Zuordnung wird auch durch MO-Berechnungen erhärtet: $2^{\bullet\oplus}$ entspricht keinem lokalen Minimum auf den $\text{CH}_2\text{O}_3^{\bullet\oplus}$ -Hyperflächen, sondern einer Übergangsstruktur (ein negativer Eigenwert in der Kraftkonstantenmatrix), die um 93.2 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als $3^{\bullet\oplus}$. Dieses Ion wieder-

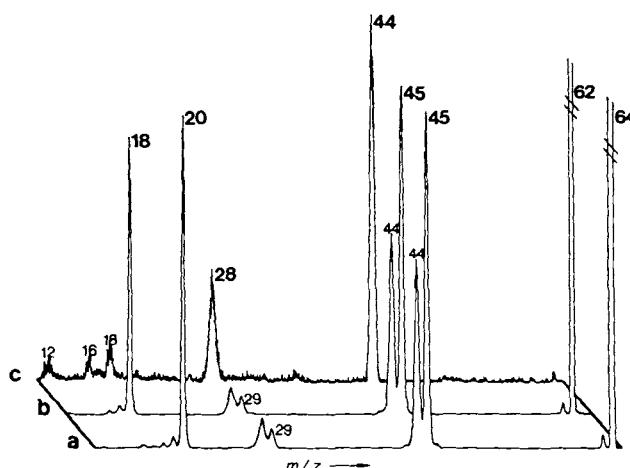


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum (Stoßgas: Helium) von $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$; b) CA-Massenspektrum von $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$, erzeugt unter den gleichen Bedingungen; c) NR-Massenspektrum von $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$ (Neutralisation mit Xenon, Reionisierung mit Sauerstoff).

um ist um 8.6 kcal mol⁻¹ weniger stabil als die beiden praktisch energiegleichen Konformere von $1^{\bullet\oplus}$ ($1\text{s}/\text{a}^{\bullet\oplus}$ ist um 0.1 kcal mol⁻¹ stabiler als $1\text{s}/\text{s}^{\bullet\oplus}$).

Die Resultate belegen, daß unter den Reaktionsbedingungen der Ion/Molekülreaktion von $\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$ mit CO_2 die ansonsten für so viele *neutrale* van-der-Waals-Cluster typische Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung (die im $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -System zu 2 führt) mit der Entstehung eines Protonen-verbrückten Radikalkations $3^{\bullet\oplus}$ nicht konkurrieren kann. Die Tatsache, daß $3^{\bullet\oplus}$ unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht zum thermochemisch stabileren Radikalkation $1^{\bullet\oplus}$ der Kohlensäure isomerisiert, ist leicht zu erklären: die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie kann infolge einer Stoßstabilisierung („collisional cooling“) des Begegnungskomplexes $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$ nicht aufgebracht werden.

Was passiert, wenn $3^{\bullet\oplus}$ einem NRMS-Experiment unterworfen wird? Entsteht vielleicht der bisher unbekannte *neutrale* van-der-Waals-Komplex 3, oder wird $3^{\bullet\oplus}$ schnell isome-

risieren und/oder dissoziieren? Die Aussichten, 3 durch Reduktion von $3^{\bullet\oplus}$ zu erzeugen, sind nicht sehr erfolgversprechend, wenn man die Geometrien von 3 und $3^{\bullet\oplus}$ miteinander vergleicht. Da der Elektronentransfer im NRMS-Experiment vertikaler Natur ist, sollten die Franck-Condon-Faktoren bei drastischen Geometrieunterschieden sehr klein sein. Anders ausgedrückt: Sind die Geometrien von Ion und Neutralmolekül stark verschieden, so entstehen bei der vertikalen Reduktion „heiße“ Neutralmoleküle, deren Lebensdauer zu kurz sein mag, um ein „Recovery“-Signal zu ergeben^[14]. Der Vergleich der berechneten Daten von $3^{\bullet\oplus}$ und 3 (Tabelle 2) läßt tatsächlich kaum Zweifel, daß die Chancen

Tabelle 2. 6-31G**-berechnete Moleküldaten von 3 und $3^{\bullet\oplus}$ [a] und Ladungsverteilung von $3^{\bullet\oplus}$.

Bindungslänge [Å]	3	$3^{\bullet\oplus}$	Ladungsverteilung von $3^{\bullet\oplus}$	
O1-C2	1.141	1.122	O1	-0.31
C2-O3	1.146	1.164	C2	0.98
O3-H4	2.317	1.477	O3	-0.60
H4-O5	0.944	1.028	H4	0.56
O5-H6	0.943	0.975	O5	-0.11
			H6	0.48

Bindungswinkel [°]	3	$3^{\bullet\oplus}$
O1-C2-O3	179.8	179.3
C2-O3-H4	139.5	201.0
O3-H4-O5	171.0	177.5
H4-O5-H6	105.9	113.2

[a] Moleküldaten der übrigen, im Text diskutierten Moleküle: H. Schwarz et al., unveröffentlicht.

einer erfolgreichen Reduktion von $3^{\bullet\oplus}$ minimal sind. Beispielsweise ist die für Proton-verbrückte Radikalionen typische Länge^[15] der O3-H4-Bindung von 1.477 Å (bei $3^{\bullet\oplus}$) in der Neutralform 3 auf 2.317 Å vergrößert. Eine andere signifikante Änderung betrifft die Länge der H4-O5-Bindung (1.028 Å bei $3^{\bullet\oplus}$ gegenüber 0.944 Å bei 3). Tatsächlich enthält das NR-Spektrum (Abb. 1c) von $3^{\bullet\oplus}$ nicht die Spur eines „Recovery“-Signals bei m/z 62. Das Spektrum wird durch ein Signal bei m/z 44 dominiert, das vermutlich bei der Stoßionisation von CO_2 entsteht; CO_2 wird bei der dissoziativen Neutralisierung von $3^{\bullet\oplus}$ erzeugt ($3^{\bullet\oplus} + \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Die sehr viel geringere Intensität des komplementären $\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$ -Signals (m/z 18) hängt vermutlich damit zusammen, daß der Wirkungsquerschnitt der Stoßionisierung von H_2O kleiner als der von CO_2 ist; dies beruht zum Teil auf den unterschiedlichen Translationsenergien der beiden Spezies^[17a]. Die Abwesenheit eines „Recovery“-Signals m/z 62 im NR-Spektrum des $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$ -Clusters ist ein weiterer Beleg dafür, daß das aus $\text{H}_2\text{O}^{\bullet\oplus}$ und CO_2 erzeugte $\text{CH}_2\text{O}_3^{\bullet\oplus}$ -Ion (m/z 62) nicht dem Radikalkation der Kohlensäure $1^{\bullet\oplus}$ entspricht; dies folgt zwingend aus dem Befund, daß $1^{\bullet\oplus}$ (erzeugt durch Elektronenstoßionisation von 1^[5]) im NRMS-Experiment sowohl ein starkes „Recovery“-Signal bei m/z 62 als auch ein intensives Signal bei m/z 45 liefert^[5].

Zusammenfassend wird festgestellt, daß das bei der Ion/Molekülreaktion im $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\bullet\oplus}$ -System entstehende $\text{CH}_2\text{O}_3^{\bullet\oplus}$ -Ion ausschließlich als Proton-verbrücktes Radikalkation $3^{\bullet\oplus}$ vorliegt. Die ionische Form des van-der-Waals-Komplexes 2, der sich aus den Neutralkomponenten H_2O und CO_2 bildet^[3, 4], wird genauso wenig erzeugt wie das Radikalkation $1^{\bullet\oplus}$ der Kohlensäure^[16].

Eingegangen am 11. Dezember 1989 [Z 3679]

CAS-Registry-Nummern:
 CO_2 , 124-38-9; H_2O , 7732-18-5.

- [1] a) D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14; b) M. Eigen, G. G. Hammes, *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 25 (1964) 1; c) E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* 165 (1968) 515; d) I. Zelitch, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 923; e) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 317; f) Y. Pocker, D. W. Bjorkquist, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6537; g) K. M. Merz, Jr., R. Hofmann, M. J. S. Dewar, *ibid.* 111 (1989) 5636; h) J. R. Damewood, Jr., R. A. Kumpf, W. C. F. Mühlbauer, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7640.

[2] C. R. Coon, A. D. King, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857.

[3] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 58.

[4] a) L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbeggard, *Chem. Scr.* 7 (1975) 11; b) K. I. Peterson, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2439.

[5] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 354.

[6] a) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4628; b) J. O. Williams, C. von Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 76 (1981) 109; c) Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107; d) C. McMichel Rohlfsing, L. C. Allan, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4958; e) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599.

[7] Übersichten: a) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; b) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; c) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805; d) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685; e) J. L. Holmes, *Adv. Mass Spectrom.* 11 (1989) 53; f) J. K. Terlouw, *ibid.* 11 (1989) 984; g) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* 8 (1989) 513; h) F. W. McLafferty, *Science* (Washington, DC), im Druck.

[8] Thermochemische Gesichtspunkte legen es nahe, daß es sich bei den Reaktanten im System $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\oplus}$ um $\text{H}_2\text{O}^{\oplus}$ und CO_2 und nicht um H_2O und CO_2^{\oplus} handelt. Dies folgt unmittelbar aus den Ionisierungsenergien von H_2O (12.62 eV) und CO_2 (13.78 eV); K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Press, Tokyo 1981.

[9] Ausführliche Diskussion analytischer Aspekte von NRMS siehe F. W. McLafferty, C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.* 24 (1989) 663.

[10] Für die MO-Berechnungen wurde die CRAY-XMP-Version von *Poples GAUSSIAN-82- und -86-Programmen* verwendet. Stationäre Punkte (Minima und Übergangsstrukturen) wurden durch eine Analyse der Kraftkonstanten-Matrix charakterisiert. Nullpunktsschwingungsentiergien (ZPVE) wurden unkorrigiert bei der Berechnung relativer Energien berücksichtigt. Das Ausmaß der Spin-Verunreinigung bei der Berechnung von Radikalkationen wurde durch Berechnung der $\langle S^2 \rangle$ -Werte abgeschätzt. Für alle hier interessierenden Ionen betragen die Abweichungen weniger als 10% vom Idealwert $\langle S^2 \rangle = 0.75$.

[11] Weiterführende Literatur: a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry. Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

[12] Übersicht: K. Levens, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.

[13] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) Suppl. 1.

[14] Typische Beispiele, bei denen unter NRMS-Bedingungen kein „Recovery“-Signal nachzuweisen ist, obwohl die Neutralmoleküle stabil sind, siehe a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 689; b) T. Drewwello, *Dissertation (D 83)*, Technische Universität Berlin 1989; c) H. Egsgaard, L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewwello, H. Schwarz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 93 (1989) 76; d) M. C. Blanchette, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.* 22 (1987) 701.

[15] Weiterführende Literatur und viele Beispiele siehe N. Heinrich, H. Schwarz in J.-P. Maier (Hrsg.): *Ion and Cluster Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam 1989.

[16] Zur Entstehung strukturell nicht charakterisierter $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^{\oplus}$ -Komplexe bei der Reaktion von $(\text{CO}_2)_n^{\oplus}$ mit H_2O siehe G. Romanowski, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 95 (1989) 223.

Multiple 1,2-O-O-Verschiebung von *tert*-Butyl-diphenylsilylgruppen in Polyolen

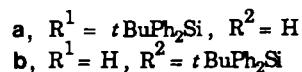
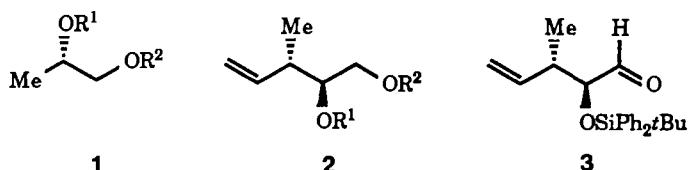
Von *Johann Mulzer** und *Bernd Schöllhorn*

tert-Butyldimethylsilyl(TBDMS)- und *tert*-Butyldiphenylsilyl(TBDPS)-Gruppen gehören zu den Standardschutz-

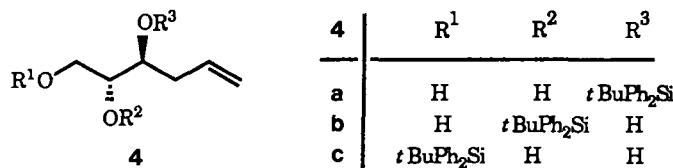
[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. B. Schöllhorn
 Institut für Organische Chemie der Freien Universität
 Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

gruppen für OH-Funktionen^[1]. Die bei Polyolen zu erwartende O-O-Silylwanderung wurde bisher vorwiegend bei der weniger stabilen TBDMS-Einheit beobachtet^[2]. Von der TBDPS-Gruppe sind zwei Beispiele, eine 1,3-^[3] und eine 1,2-Verschiebung^[4], bekannt. Wir berichten nun über *multiple* 1,2-O-O-Wanderungen von TBDPS-Gruppen in den Polyol-derivaten **1**, **2**, **4–6**, **8**, **9** und **13**^[5].

Die Silylwanderung bedarf der Basenkatalyse (Standardbedingungen: Kaliumcarbonat in Methanol, 22 °C). Dabei isomerisieren **1a** und **2a** vollständig zu **1b** bzw. **2b**. Unter neutralen oder sauren Bedingungen ist die TBDPS-Gruppe wanderungsstabil. Die Reduktion des Aldehyds **3** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether führt deshalb einheitlich zu **2a**, die mit Natriumtetrahydroborat in Methanol dagegen ergibt quantitativ **2b**. Während der Reaktion ist **2a** als Zwischenprodukt nachweisbar.

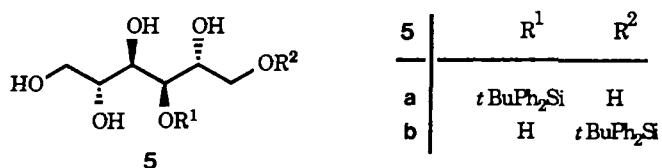


Aus dem Triolderivat **4a** bildet sich unter Standardbedingungen in 20 min ein 87:7:6-Gleichgewichtsgemisch (HPLC-Analyse) von **4c**, **4b** und **4a**, aus dem **4b** abgetrennt und erneut eingesetzt wurde. Nach 15 min erhält man dasselbe Produktverhältnis wie aus **4a**, ein Beweis dafür, daß die



Silylwanderung reversibel in beide Richtungen abläuft. Ursache für die Gleichgewichtslage ist die Präferenz der sperrigen TBDPS-Gruppe für die primäre Position, die gegenüber den sekundären Positionen um ca. $8-9 \text{ kJ mol}^{-1}$ begünstigt ist, wegen der Reversibilität der Wanderungsschritte jedoch erst durch Versuch und Irrtum erreicht wird. Die Gleichgewichtseinstellung dauert deshalb um so länger, je größer die Zahl der beteiligten OH-Funktionen ist.

Das aus D-Mannit abgeleitete Pentol **5a** isomerisiert zu **5b**, das wegen der *C*₂-Symmetrie des ungeschützten Mole-



küls durch zwei- oder dreifache O-O-Wanderung entstanden sein kann. Beide Wege sind möglich, wie die einheitliche