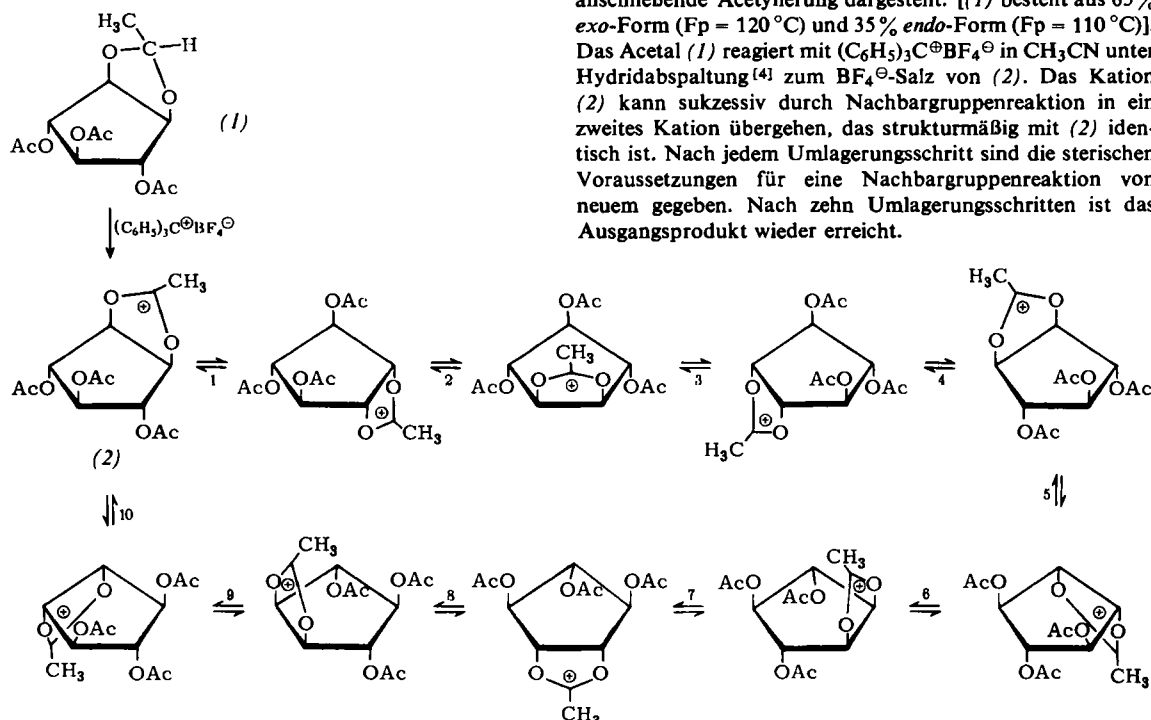


Tabelle 1. NMR-spektroskopisch ermittelte ΔG^\ddagger -Werte für die Umwandlungen von Acyloxonium-Kationen. T_c = Koaleszenztemperatur; Lösungsmittel: CD_3NO_2 .

| | Signal | T_c (°K) | $\Delta\nu$ (Hz) | ΔG^\ddagger (kcal/mol) |
|---------------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------|-----------------------------------|
| (5a) \rightleftharpoons (6a) | CH ₃ | ≈ 378 | 53.5 | 18.7 |
| (5b) \rightleftharpoons (6b) | (CH ₃) ₃ C | 360 | 21.8 | 18.4 |
| (8a) \rightleftharpoons (10a) | CH ₃ | 365 | 54.0 | 18.0 |
| (8b) \rightleftharpoons (10b) | (CH ₃) ₃ C | 348 | 22.3 | 17.8 |
| (11) \rightleftharpoons (12) | CH ₃ | ≈ 368 | 43.0 | 18.4 |

(7a) liefert nur (8a). Dieses zeigt bei erhöhter Temperatur eine schnelle Valenzisomerisierung (8a) \rightleftharpoons (10a) (s. Tabelle 1). Das Tripivalat (7b) liefert dagegen 43 % (8b) und 57 % (9b). Das Ion (8b) zeigt eine schnelle Umwandlung (8b) \rightleftharpoons (10b) (s. Tabelle 1), das Ion (9b) dagegen nicht. Aus dem Gemisch der Hexachloroantimonate von (8b) und (9b) ist das (9b)-Salz durch Kristallisation zu gewinnen, wodurch (1,2,3/0)-Cyclopentantriol zugänglich wird. Auch das Kation (11)



zeigt eine schnelle Valenzisomerie (11) \rightleftharpoons (12) (s. Tabelle 1). (11) ist besser durch Hydridabspaltung aus 3-O-Acetyl-1,2-O-äthyliden-(1,2/3)-cyclohexantriol mit $(C_6H_5)_3C^+ BF_4^-$ als Tetrafluorborat zu gewinnen.

4-Acetoxyethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonat (5a)

7.7 g Glycerintriacetat werden in 7 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst. Bei $-10^\circ C$ werden 4.5 ml $SbCl_5$ gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , unter Rühren eingetropft. Nach 24 Std. bei Raumtemperatur kristallisiert das Acetoxonium-Salz (5a) aus (50% Ausb.), $F_p = 145-148^\circ C$.

Eingegangen am 29. August 1969 [Z 98a]

[*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. H. Behre
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: F. Garrido Espinosa, W. P. Trautwein u. H. Paulsen, Chem. Ber. 101, 191 (1968).

[2] H. Meerwein, V. Hederich u. K. Wunderlich, Arch. Pharmaz. 291, 541 (1958); H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960); H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel u. K. Wunderlich, ibid. 635, 1 (1960).

[3] C. B. Anderson, E. C. Friedrich u. S. Winstein, Tetrahedron Letters 1963, 49.

Cycloumlagerung von 3,4,5-Tri-O-acetyl-(1,2,4/3,5)-cyclopentanpentol-1,2-O-acetoxonium-tetrafluorborat

Von H. Paulsen und H. Behre[*]

An Acyloxonium-Salzen von 1,2,3-Triolen findet eine schnelle Valenzisomerisierung zwischen den beiden möglichen Dioxolanylium-Kationen statt^[1]. Der ΔG^\ddagger -Wert dieser Umwandlung ist bei (1,2/3)-Cyclopentantriol-Derivaten niedriger als bei Glycerin- oder (1,2/3)-Cyclohexantriol-Verbindungen, da offenbar am Cyclopentanring die Nachbargruppenreaktion^[2] sterisch begünstigt ist. Wir fanden, daß beim Cyclopentanpentol-System wie erwartet eine totale Valenzisomerisierung eintritt.

Penta-O-acetyl-(1,2,4/3,5)-cyclopentanpentol reagiert mit $SbCl_5$ nicht einheitlich. Wir haben daher 3,4,5-Tri-O-acetyl-1,2-O-äthyliden-(1,2,4/3,5)-cyclopentanpentol (1) durch Reaktion des freien Pentols^[3] mit Acetaldehydiäthylacetat und anschließende Acetylierung dargestellt. [(1) besteht aus 65% *exo*-Form ($F_p = 120^\circ C$) und 35% *endo*-Form ($F_p = 110^\circ C$)]. Das Acetal (1) reagiert mit $(C_6H_5)_3C^+ BF_4^-$ in CH_3CN unter Hydridabspaltung^[4] zum BF_4^- -Salz von (2). Das Kation (2) kann sukzessiv durch Nachbargruppenreaktion in ein zweites Kation übergehen, das strukturell mit (2) identisch ist. Nach jedem Umlagerungsschritt sind die sterischen Voraussetzungen für eine Nachbargruppenreaktion von neuem gegeben. Nach zehn Umlagerungsschritten ist das Ausgangsprodukt wieder erreicht.

Das NMR-Spektrum des Acetoxonium-Salzes (2) in CD_3CN zeigt bei Raumtemperatur ein Acetoxonium-Methyl-Signal bei niedriger Feldstärke mit $\tau = 7.13$ (3 H) und ein aufgespaltenes Signal für normale Acetyl-Methyl-Gruppen bei $\tau = 7.90$ (6 H) und 7.95 (3 H). Bei $80^\circ C$ sind beide Signale stark verbreitert, was anzeigt, daß jetzt die Umlagerungsschritte schnell im Sinne der NMR-Zeitskala sind. Sorgfältige Integration der veränderten Methyl-Signale ergibt, daß alle Acetyl-Methyl-Gruppen an dem Prozeß beteiligt sind, was als Beweis dafür angesehen werden kann, daß sich die Substanz tatsächlich in der angegebenen Weise umlagert. Die genaue Koaleszenztemperatur kann nicht bestimmt werden, da (2) sich oberhalb von $80^\circ C$ äußerst schnell zersetzt. Durch Extrapolation und Vergleich mit den Erhitzungskurven der Acetoxonium-Salze der 1,2,3-Triole läßt sich der ΔG^\ddagger -Wert auf etwa 18 kcal/mol abschätzen.

Wir haben ferner überprüft, ob Entgleisungen im Umlagerungszyklus in dem Sinne auftreten, daß durch 1,3-Nachbargruppenreaktionen ein C-Atom während der Reaktion übersprungen wird. Hierbei müßten andere Isomere des Cyclopentanpentols gebildet werden. Die gaschromatographische Analyse des hydrolysierten Ansatzes zeigt, daß andere isomere Cyclopentanpentole^[5] zu 3% vorliegen.

Eingegangen am 29. August 1969 [98b]

[*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. H. Behre
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] H. Paulsen u. H. Behre, *Angew. Chem.* 81, 905 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 11 (1969).

[2] S. Winstein u. R. E. Buckles, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2780, 2787 (1942).

[3] H. Z. Sable, Th. Anderson, B. Tolbert u. Th. Posternak, *Helv. chim. Acta* 46, 1157 (1963).

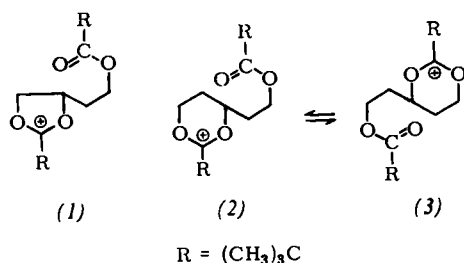
[4] H. Meerwein, V. Hedrich, H. Morschel u. K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* 635, 1 (1960).

[5] Th. Posternak u. G. Wolczunowicz, *Naturwissenschaften* 55, 82 (1968).

Cycloumlagerung von Di-*O*-pivaloyl-pentaerythrit-*O*-pivaloxonium-hexachloroantimonat

Von H. Paulsen, H. Meyborg und H. Behre[*]

1,2-Diolester reagieren mit SbCl_5 schneller zum Fünfring- als 1,3-Diolester zum Sechsring-Acyloxoniumsalz^[1]. Einen direkten Vergleich der Stabilität von Dioxolanylium- und Dioxanylium-Ionen erlaubt die Reaktion von 1,2,4-Butantriol-estern mit SbCl_5 , die zeigt, daß der fünfgliedrige Ring stabiler ist, denn es wird hierbei bevorzugt ein Salz von (1) erhalten

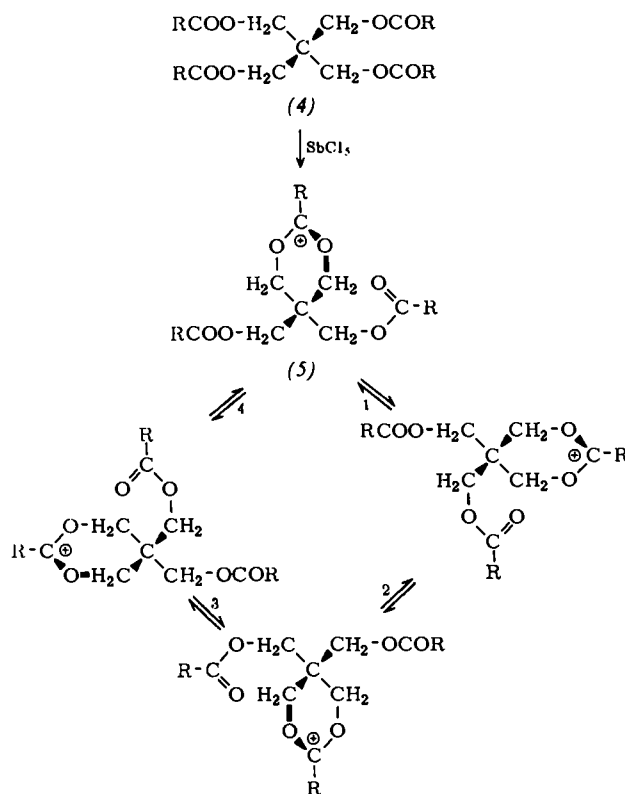


(90%). Eine Valenzisomerie von Sechsring-Acyloxonium-Ionen sollte aber bei Acyloxonium-Salzen von 1,3,5-Triolen auftreten. Da für diese Umwandlung aufgrund der obigen Befunde ein höherer ΔG^\ddagger -Wert als bei 1,2,3-Triolen^[1] zu erwarten war, haben wir die günstiger zu untersuchenden Pivalinsäureester eingesetzt. Der Tripivalinsäureester von 1,3,5-Pentantriol setzt sich beim Erhitzen mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 (20 Std.) in 61-proz. Ausbeute zum Salz von (2) um. Bei Raumtemperatur findet man im NMR-Spektrum von (2) in CD_3CN zwei scharfe tert.-Butyl-Signale, von denen das bei niedriger Feldstärke ($\tau = 8.64$) der Gruppe am Dioxanylium-Ring und das andere ($\tau = 8.81$) der normalen Pivaloylgruppe zukommt. Bei 110°C tritt Koaleszenz beider Signale ein (Lösungsmittel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Offenbar findet jetzt eine schnelle, reversible 1,3-Nachbargruppenreaktion $(2) \rightleftharpoons (3)$ statt. Der ΔG^\ddagger -Wert von 19.3 kcal/mol liegt um 0.9–1.0 kcal/mol höher als der Wert, der bei der Valenzisomerisierung des Glycerin-pivaloxonium-Salzes gefunden wurde^[1].

Auch für das Dioxanylium-Ion läßt sich wie beim Cyclopentanpentol^[2] ein System finden, bei dem eine Cycloumlagerung unter totaler Valenzisomerisierung zu beobachten ist. Pentaerythrit-tetrapivalat (4) setzt sich beim Erhitzen mit 1 mol SbCl_5 in CH_2Cl_2 zum Monopivaloxoniumsalz (5) [2-tert.-Butyl-5,5-bis(pivaloyloxymethyl)-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat] um (35%). Dieses kann, wie im abge-

bildeten Zyklus gezeigt wird, in einer 1,3-Nachbargruppenreaktion zum nächsten Ion reagieren, welches mit dem Ausgangs-Ion strukturgleich ist. In vier derartigen Umlagerungsschritten ist das Ausgangsprodukt wieder erreicht. Die Umlagerung erfolgt spiralförmig um das zentrale tetraedrische C-Atom.

Das NMR-Spektrum des Pivaloxonium-Salzes (5) bei Raumtemperatur in CD_3NO_2 zeigt ein 9-Protonensignal ($\tau = 8.51$) für die tert.-Butyl-Gruppe am Dioxanylium-Ring und ein 18-Protonensignal ($\tau = 8.77$) für die beiden Pivaloylgruppen.



$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$

Ferner findet sich bei niedrigster Feldstärke ($\tau = 4.82$) ein Singulett (4 H) für die Methylenprotonen des Dioxanylium-Ringes und bei $\tau = 5.72$ ein Singulett (4 H) für die restlichen Methylenprotonen. Beim Erhitzen der Lösung auf 110°C bzw. 122°C (Lösungsmittel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) zeigen sowohl die tert.-Butyl-Signale als auch die Methylen-Signale eine Koaleszenz. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß sich (5) tatsächlich in der angegebenen Weise umlagert. Aus der Koaleszenztemperatur für die tert.-Butyl-Gruppen von 110°C ($\Delta\nu = 20.0$ Hz) errechnet sich ein Wert von $\Delta G^\ddagger = 19.3$ kcal/mol für die Umwandlungen.

Eingegangen am 29. August 1969 [Z 98c]

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dipl.-Chem. H. Meyborg und
Dipl.-Chem. H. Behre
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] H. Paulsen u. H. Behre, *Angew. Chem.* 81, 905 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 11 (1969).

[2] H. Paulsen u. H. Behre, *Angew. Chem.* 81, 906 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 11 (1969).