

ZUM VERHALTEN VON MONO- UND DIOLEFINEN GEGENÜBER THALLIUM(III)TRIFLUORACETAT

G. EMMER und E. ZBIRAL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Wien, Österreich

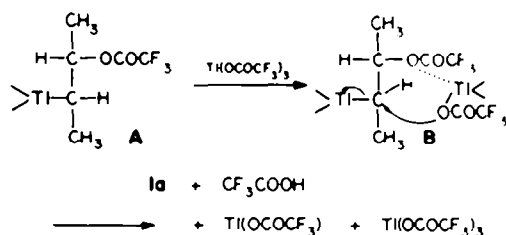
(Received in Germany 25 October 1976; Received in the UK for publication 12 January 1977)

Zusammenfassung— $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ liefert mit *cis*-2-Buten unter fast ausschliesslicher *cis*-Anlagerung zweier Trifluoracetoxysterne das Bis-trifluoracetat **1a** des meso-Butandiols-2,3; aus *trans*-2-Buten resultiert dementsprechend das Bis-trifluoracetat **2a** des racemischen Butandiols-2,3. Aus Cyclohexen bildet sich unter Ringkontraktion das Cyclotrimer **3a** des Cyclopentylaldehyds und aus *cis*-Cycloocten das Trifluoracetat **4a** des Cycloocten-1-ols-3. Das Cyclohexen-1-ol-4, ein Homoallylkohol **5**, unterliegt einer gezielten Fragmentierungsreaktion zum *Z*-Trifluoracetoxyl-hexen-4-al **5a**. Aus den konjugierten Kohlenwasserstoffen Cyclohexadien und Cyclopentadien werden unter ausschliesslicher *cis*-Anlagerung zweier Trifluoracetoxysterne einerseits das Gemisch aus *cis*-1,4-Bis-trifluoracetoxyl-cyclohexen-2(**8a**) und *cis*-1,2-Bis-trifluoracetoxyl-cyclohexen-3(**8b**) und andererseits das *cis*-1,4-Bis-trifluoracetoxyl-cyclopenten-2(**9a**) plus *cis*-1,2-Bis-trifluoracetoxyl-cyclopenten-3(**9b**) gebildet. 1,3-Butadien und 2,3-Dimethylbutadien-1,3 unterliegen einer 1,2-Funktionalisierung zu den Bis-trifluoracetaten **6a** und **7a**.

Abstract—*Cis*-butene-2 yields with $\text{Ti}(\text{III})$ trifluoroacetate by *cis*-addition of two trifluoroacetoxy groups the bis-2,3-trifluoroacetate **1a** of the mesobutane diol, whereas the *trans*-butene-2 affords the bis-2,3-trifluoroacetate of the racemic threo-compound as expected **2a**. Cyclohexene is transformed by $\text{Ti}(\text{III})$ trifluoroacetate to the cyclotrimeric form **3a** of cyclopentylaldehyde. *Cis*-cyclooctene is oxidized to trifluoroacetate **4a** of cyclooctene-1-ol-3. The homoallylic alcohol **5** (cyclohexene-1-ol-4) suffers a remarkable—but not unexpected—fragmentation to *Z*-trifluoroacetoxy-hexene-4-al **5a**. By treating the conjugated dienes cyclohexadiene and cyclopentadiene with this reagent only *cis*-addition of two trifluoroacetoxy groups takes place under formation of the mixture of *cis*-1,4-bis-trifluoroacetoxy-cyclohexene-2(**8a**) and *cis*-1,2-bis-trifluoroacetoxy-cyclohexene-3(**8b**) on the one and *cis*-1,4-bis-trifluoroacetoxy-cyclopentene-2(**9a**) plus *cis*-1,2-bis-trifluoroacetoxy-cyclopentene-3(**9b**) on the other side. 1,3-Butadiene and 2,3-dimethyl-butadiene are transformed under solely 1,2-addition of the trifluoroacetoxy groups to the bis-trifluoroacetoxy compounds **6a** and **7a**.


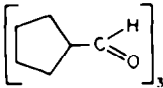

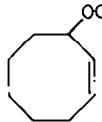
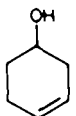
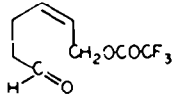

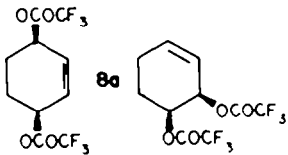

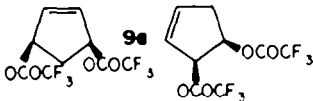
$\text{Ti}(\text{III})$ Verbindungen haben sich bekanntlich in den letzten Jahren durch die sehr eingehenden Untersuchungen von McKillop und Taylor¹ als sehr attraktive Reagentien für manche bemerkenswerte Strukturumwandlung an einer grossen Reihe von organischen Substanzen erwiesen. Eigene Untersuchungen über das Verhalten olefinischer Substrate sowohl gegenüber $\text{Ti}(\text{OAc})_3 \cdot \text{N}_2$ ² als auch nicht zuletzt gegenüber Blei(IV)trifluoracetat³ waren der Anlass zu der vorliegenden Studie über das im Titel angeführte Thema, dem bisher nur einmal in einem anderen Arbeitskreis—und hier nur am Beispiel des 1-Octens—Beachtung geschenkt wurde,⁴ wobei stereochemische Aspekte, die uns ebenso interessierten, dort keine Berücksichtigung finden konnten. Auch sonst scheinen die bisher registrierten Edukt-Produkt-Transformationen¹ mit $\text{Ti}(\text{III})$ Reagentien keinen unmittelbaren Anlass zu stereochemischen Fragestellungen geliefert zu haben. Interessant erschien uns diese Untersuchung auch vor allem im Hinblick auf einen Vergleich mit der Bis-trifluoracetoxylierungsreaktion von einigen Olefinen mit $\text{J}(\text{OCOCF}_3)_3$. Wir wählten daher für unsere Untersuchungen eine Reihe von repräsentativen zweifach verzweigten Olefinen aus, die nicht nur einen Einblick in die Stereochemie des jeweiligen Reaktionsgeschehens aufgrund der Produktanalyse ermöglichen sollten, sondern auch Hinweise auf eventuelle präparative Möglichkeiten des Titelreagens liefern sollten. Auf beide Details der aufgeworfenen Frage waren befriedigende und nicht uninteressante Antworten, wie den weiteren Ausführungen zu entnehmen sein wird, möglich.

Bemerkenswert ist der Befund, dass man aus *cis*-Buten **1** im Verlaufe einer stereospezifischen *cis*-Anlagerung der beiden Trifluoracetoxysterne das Bis-trifluoracetat **1a** des meso-2,3-Butandiols erhält und vice versa aus *trans*-Buten **2** das Bis-trifluoracetat **2a** des racemischen 2,3-Butandiols. Der Verlauf dieser ausgeprägten *cis*-Anlagerung lässt sich wie folgt interpretieren: zunächst kommt es zu einer *trans*-Anlagerung von $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ und CF_3COO^- an die Doppelbindung unter Bildung einer Zwischenstufe A; daran schliesst sich eine koordinative Fixierung eines zweiten $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ an den Trifluoracetoxysubstituenten unter Bildung von B an, womit die stereochemische Voraussetzung für die Ausstossung von $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ und die Entstehung von **1a** gegeben ist.



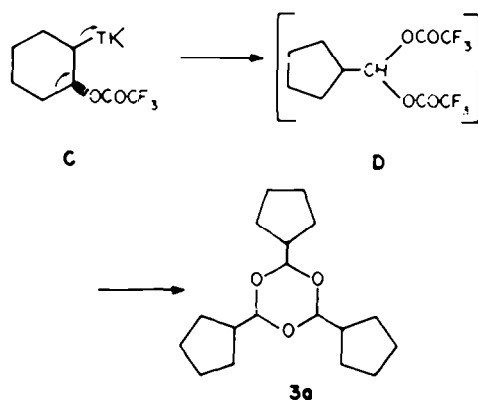
Ganz analog ist die Bildung von **2a** zu erklären. Eine vergleichbare Ti -Zwischenstufe wird auch in lit. cit.⁴ formuliert. Die eindeutige stereochemische Klassifizierung von **1a** und **2a** ergibt sich aufgrund des Vergleichs im GC und des 60 MHz NMR-Spektrums mit authent.

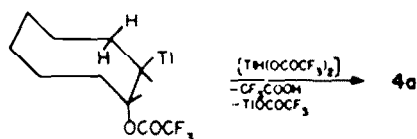
Tabelle I. Gewährt einen Einblick in die untersuchten Beispiele

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>1</p>	→	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OCOCF}_3 \quad \text{OCOCF}_3 \end{array}$ <p>1a</p>	20% >95% meso
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2</p>	→	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCOCF}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OCOCF}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>2a</p>	40% 95% racem.
 <p>3</p>	→	 <p>3a</p>	48%
 <p>4</p>	→	 <p>4a</p>	75%
 <p>5</p>	→	 <p>5a</p>	37%
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ <p>6</p>	→	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{OCOCF}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCF}_3 \end{array}$ <p>6a</p>	18%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p>7</p>	→	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OCOCF}_3 \quad \text{OCOCF}_3 \end{array}$ <p>7a</p>	
 <p>8</p>	→	 <p>8a</p>	63% 8b 8a 8b 47.53
 <p>9</p>	→	 <p>9a</p>	52% 9b 9a 9b 59.41

tischen Proben. Zur Zeit verfügen wir über sehr überzeugende Hinweise, dass man das Reaktionsgeschehen beim Umsatz von $\text{I}(\text{OCOCF}_3)_3$ mit Olefinen ganz analog formulieren kann. Hierüber werden wir an einer anderen Stelle berichten.

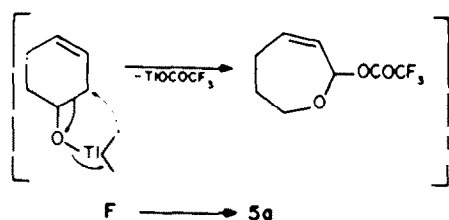
Bei der Bildung von **3a** ist offensichtlich ebenso eine Zwischenstufe C mit einem 3-bindigen TI-Rest vorgelagert, welche dann vermutlich unter Ringkontraktion in D übergeht, und dann im Zuge der Aufarbeitung in das Cyclotrimere⁶ des Cyclopentancarbaldehyd. Mit TTN als Reagens führt die Oxidation des Cyclohexens ebenfalls zum gleichen Aldehyd.⁷ Die eigenartige "Allyloxydation" von **4** zu **4a** ist vermutlich ebenso das Ergebnis einer leicht motivierbaren Stabilisierungsreaktion, welche ihren Ausgang bei der TI-haltigen Zwischenstufe E nehmen könnte.





Gerade der Cyclooctanring ist es ja, der bezüglich seiner Konformationsmöglichkeiten im Vergleich zu seinen grösseren und kleineren Ringnachbarn, speziellen energetischen Auflagen unterworfen ist.⁸ Die Bildung von **4a** ist der nicht unerwartete Ausdruck von im Vergleich zur Bildung von **1a**, **2a** und **3a** deutlich anders gelagerten Aktivierungsparametern. *Tl(III)acetat* greift bekanntlich in der Regel acyclische und alicyclische Olefine unter Bildung von allylischen Acetaten an.¹¹

Interessant erscheint auch die Fragmentierung des homoallylischen Alkohols **5^a** zu **5a**. Sie ist unter Zugrundelegung einer vorgelagerten Aufproppung von *Tl(III)* auf das Substrat unter Bildung einer Zwischenstufe *F* (vgl. Schema) leicht zu interpretieren.



Die im Bild formulierte Polarisierung der Bindungen und der auf diese Weise implizierte intramolekulare Redoxvorgang bedarf keiner weiteren Erläuterung mehr. Ein gewisses Mass an Flexibilität jedoch scheint die notwendige Voraussetzung für den Eintritt der Fragmentierung zu sein. Denn das als Homoallylalkohol aufzufassende Cholesterin wird durch *Tl(III)trifluoracetat* nur verestert, während dasselbe, wie erst kürzlich in unserem Arbeitskreis festgestellt werden konnte, mit *Pb(OCOCF3)4* ganz analog fragmentiert wird.¹

Konjugierte Diene wurden bisher nur wenig auf ihr Verhalten gegenüber *Blei(IV)acetat* bzw. *Tl(III)acetat* untersucht.¹ Für *Pb(OCOCF3)4* erschien erst kürzlich eine Arbeit auf diesem Gebiet,¹ wobei die bemerkenswerte Beobachtung gemacht wurde, dass ausschliesslich *cis*-1,4-Funktionalisierung erfolgt. In einer Weiterentwicklung der Fragmentierung untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit auch das Verhalten konjugierter Diene gegenüber *Tl(III)trifluoracetat*. Der auffallendste Unterschied gegenüber *Pb(OCOCF3)4* besteht, wie die Tabelle lehrt, darin, dass neben der *cis*-1,4-Anlagerung der Trifluoracetoxyreste bisweilen auch, bzw. nur (Beispiele **6** → **6a** und **7** → **7a**) eine 1,2-Anlagerung stattfindet.

Die Auftrennung der aus Cyclohexadien und Cyclopentadien resultierenden Isomerenpaare **8a** und **8b** einerseits und **9a** und **9b** andererseits erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie. Während die einwandfreie Charakterisierung von **8a** und **9a** durch Vergleich mit authentischen Proben¹ erfolgte, wurde **8b** zunächst katalytisch hydriert und mit dem Bistrifluoracetat des *cis*-1,2-Cyclohexandiolis als identisch erkannt und **9b** durch Trifluoracetylierung des Cyclopenten-1,2-*cis*-3,4-diols (**10**) als solches identifiziert. Ob für die, auch bei den konjugierten Dienen waltende *cis*-Funktionalisierung ein ähnliches Reaktionsklichee, wie es weiter oben formuliert wurde, zutreffend ist, muss zur Zeit noch offen gelassen werden. Desgleichen können

auch noch keine Vorstellungen darüber entwickelt werden, was die Gründe für die differente Verhaltensweise von konjugierten Dienen gegenüber *Pb(OCOCF3)4* und *Tl(OCOCF3)3* sind. Abschliessend sei noch vergleichsweise auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass auch—soweit dies bisher festgestellt werden konnte—alle 1,2-Anlagerungen von Trifluoracetoxyresten durch *Pb(OCOCF3)4* bei mono-olefinischen Substraten¹—ausschliesslich *cis*-artig erfolgten. In diesen Fällen könnte also ein ähnlicher Mechanismus zum Tragen kommen, wie er oben für *Tl(OCOCF3)3* vorgeschlagen wurde.

Erst kürzlich wurde eine Oxydation von Cholest-2-en mit *Tl(III)acetat* in Essigsäure bei 60°C zum Cholestan-2β,3β-diol 2,3 diacetat als Ergebnis einer *cis*-Acetoxylierung beschrieben.¹²

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Die Destillationen erfolgten immer im Kugelrohr. Die jeweils angeführten Temperaturangaben entsprechen der Luftbadtemperatur. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 (Lösungsmittel: CH_2Cl_2) aufgenommen, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60-, einem Varian EM 360- und einem Varian XL 100-Spektrometer (innerer Standard: TMS). Die qualitativen und präparativen GC-Analysen wurden mit den Gaschromatographen Varian 1200 und Perkin-Elmer F-21 durchgeführt. (Frärgas: Reinstickstoff) Die Ausbeuten wurden in allen Fällen aus den Gaschromatogrammen bestimmt. Jeweils auftretende Nebenmengen wurden nicht untersucht.

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer Suspension von 3–10 mmol Thallium(III)trifluoracetat in 30–100 ml abs. Methylenchlorid lässt man unter Rühren eine äquimolare Menge des Olefins oder Diens in 30–50 ml abs. Methylenchlorid bei Raumtemp. zutropfen. Mit fortschreitender Reaktion löst sich das Thallium(III)trifluoracetat vollständig auf. Man lässt über Nacht stehen, wobei sich meist ein Niederschlag von Thallium(I)-trifluoracetat bildet. Die Reaktionslösung wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verjagt. Das zurückbleibende Öl wird i. Vak. destilliert und mittels präparativer Gaschromatographie weiter gereinigt.

Meso-2,3-Butandiol-bis(trifluoroacetat) (1a). 5.43 g (10 mmol) Thallium(III)trifluoracetat werden in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert, 1 ml (entspricht ca. 12 mmol) flüssiges *cis*-2-Buten (K_p – 3.72°C/760 Torr) wird mittels Injektionsspritze unter Rühren zugegeben. Die Aufarbeitung gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift ergibt 923 mg Rohprodukt, welches im Kugelrohr destilliert wird (60–70°C/11 Torr). Eine weitere Reinigung erfolgt mittels präparativer GC (XE 60, 50°C–150°C, 2.5°C/min). IR: 1780 cm^{-1} (CF_3COO); NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.43 (d, J = 6 Hz, 6H), δ = 5.30 (strukt. m, W 1:2 = 11 Hz, 2H). Alle angeführten Daten stimmen mit denjenigen einer authentischen Probe überein.

racem.-2,3-Butandiol-bis(trifluoroacetat) (2a). 5.43 g Thallium(III)trifluoracetat in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert, werden analog mit 1 ml flüssigem *trans*-2-Buten (K_p – 0.88°C/760 Torr) versetzt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Lösung ohne vorausgehendes Ausschütten mit Wasser i. Vak. zu konzentrieren und aus dem zähflüssigen Öl die flüchtigen Bestandteile i. Vak. (0.001 Torr) bei Raumtemp. herauszudestillieren und in eine mit Aceton Trockeneis beschickte Kuhl falle zu kondensieren. Man erhält 1.6 g Rohprodukt, das mittels präparativer Gaschromatographie (XE 60, 50°C–150°C, 2.5°C/min) weiter gereinigt wird. IR: 1780 cm^{-1} (CF_3COO); NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (d, J = 6 Hz, 6H), δ = 5.23 (struktur. m, W 1:2 = 16 Hz, 2H). Alle angeführten Daten stimmen mit denjenigen einer authentischen Probe überein.

Der Vergleich der Produkte **1a** bzw. **2a** mit Gemischen wechselnder Zusammensetzung von meso und rac. Form (erhalten durch Trifluoracetylierung der entsprechenden Alkohole) mittels qualitativer GC (XE 60, 50°C–150°C, 4°C/min) ergibt einen Gehalt

an meso-Form (im Falle 1a) bzw. an rac. Form (im Falle 2a) grösser als 95%.

Cyclopentancarbaldehyd (trimere Form) (3a). 984 mg (12 mmol) Cyclohexen in 60 ml CH_2Cl_2 werden mit 6.52 g (12 mmol) Thallium(III)trifluoracetat in 100 ml CH_2Cl_2 laut allgemeiner Arbeitsvorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt (1.2 g) wird im Kugelrohr destilliert (60°C–80°C/0.01 Torr) und mittels präparativer GC gereinigt (XE 60, 80°C–160°C, 4°/Min.). Die Substanz wird allmählich in der Kühlfalle fest, und man erhält nach zweimaligem Umkristallisieren in wenig Petroläther weisse Kristalle (Fp = 126°C). IR: 1720 cm^{-1} (Carbonyl), NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.58 (m, W 1/2 = 7 Hz, 2° H), δ = 4.72 (d, J = 6 Hz, 3H). Ber. C, 73.42; H, 10.27; O, 16.30; Gef. C, 73.45; H, 10.40; O, 16.15.

Cyclooct-1-en-3-ol-trifluoracetat (4a). 660 mg (6 mmol) Cycloocten in 30 ml CH_2Cl_2 werden mit 3.26 g (6 mmol) Thallium(III)trifluoracetat in 60 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Das Rohprodukt (1.3 g) wird im Kugelrohr destilliert (Badtemp.: 60°C/0.01 Torr) und mittels präparativer GC (XE 60, 80°C–180°C, 2°/Min.) gereinigt. IR: 1780 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} (CF_3COO), 1650 cm^{-1} (Doppelbindung); NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 5.75 (m, W 1/2 = 16 Hz, 3H).

6-Trifluoroacetoxy-hexen-4-ol (5a). 686 mg (7 mmol) Cyclohex-1-en-4-ol¹¹ gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 werden mit 3.8 g Thallium(III)trifluoracetat in 70 ml CH_2Cl_2 umgesetzt und ergeben 655 mg Rohprodukt, das durch Kugelrohrdestillation (80°C/0.001 Torr) vorgereinigt wurde. Die GC-Analyse (XE 60, 80°–200°C, 20°/Min.) ergibt als Hauptmenge 5a (81% des Reaktionsgemisches), das mittels präparativer GC (XE 60, 130°C–180°C, 5°/Min.) isoliert wird. IR: 1780 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} (CF_3COO), 2730 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} (Carbonyl), 1630 cm^{-1} (Doppelbindung). NMR (60 MHz): δ = 5.43 (m, W 1/2 = 18 Hz, 4H), δ = 9.76 (s, 1H).

1-Buten-3,4-diol-bis(trifluoracetat) (6a). 5.43 g (10 mmol) Thallium(III)trifluoracetat in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert werden mit 2 ml (ca. 22 mmol) flüssigem Butadien versetzt. Es wird wie üblich aufgearbeitet, wobei 749 mg Rohprodukt isoliert werden. Nach der Vorreinigung durch Destillation im Kugelrohr (60°C/0.01 Torr) ergibt die GC-Analyse als Hauptmenge 6a (65% des Reaktionsgemisches), das mittels präparativer GC (XE 60, 100°C–130°C, 2°/Min.) isoliert wird. IR: 1780 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} (CF_3COO), NMR (60 MHz): δ = 4.58 (m, W 1/2 = 7 Hz, 2H), δ = 5.70 (m, W 1/2 = 12 Hz, 4H).

1-(2,3-Dimethylbuten)3,4-diol-bis(trifluoroacetat) (7a). 246 mg (3 mmol) 2,3-Dimethylbutadien gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 werden mit 1.63 g (3 mmol) Thallium(III)trifluoracetat in 80 ml CH_2Cl_2 umgesetzt, nach der allgemeinen Methode aufgearbeitet und die dabei gewonnenen 450 mg Rohprodukt im Kugelrohr (40–60°C/0.01 Torr) destilliert und die Hauptmenge 7a (82% der Rohmenge) im präparativen GC (XE 60, 90°C–150°C, 5°/Min.) isoliert. NMR (60 MHz): δ = 1.78 (s, 3H), δ = 1.89 (CH, mit long range 2H (1), AB-System δ_A = 4.82, δ_B = 4.48, J_{AB} = 11.5 Hz, 2H), δ = 5.20 (m, W 1/2 = 6 Hz, 2H).

Cyclohex-1-en-cis-3,6-diol-bis(trifluoracetat) (8a) und Cyclohex-1-en-3,4-diol-bis(trifluoracetat) (8b). 960 mg (12 mmol) frisch destilliertes Cyclohexadien-1,3 in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst werden mit 6.48 g (12 mmol) Thallium(III)trifluoracetat umgesetzt und das Rohprodukt (2.3 g) im Kugelrohr (60°C–70°C/0.01 Torr) destilliert. Man erhält ein farbloses Öl, das laut GC-Analyse (XE 60, 110°C isotherm) aus 8a und 8b im Verhältnis 47:53 besteht. 8a und 8b werden mittels präparativer GC (XE 60, 110°C, isotherm) getrennt. 8a stimmt in allen Daten mit einer

authentischen Probe überein. 8b: IR: 1780 cm^{-1} (CF_3COO); NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 5.30 (m, W 1/2 = 18 Hz, 1H), δ = 5.71 (m, W 1/2 = 12 Hz), δ = 6.17 (m, W 1/2 = 16 Hz).

Strukturbeweis von 8b: 239 mg (0.68 mmol) 8b werden an Adams-Katalysator in Trifluoressigsäure (30 ml) hydriert. Die Menge an aufgenommenem Wasserstoff entspricht der berechneten Menge. Die Trifluoressigsäure wird i. Vak. verjagt und das zurückbleibende Öl im Kugelrohr (60–70°C/0.01 Torr) destilliert. Alle analytischen Daten stimmen mit den für cis-1,2-Cyclohexandiol-bis(trifluoracetat) beschriebenen überein.

Cyclopent-1-en-cis-3,5-diol-bis(trifluoracetat) (9a) und Cyclopent-1-en-cis-3,4-diol-bis(trifluoracetat) (9b). 462 mg (7 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst, werden mit 3.8 g (7 mmol) Thallium(III)trifluoracetat in 100 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung ergibt 1.06 g Rohgemisch, welches im Kugelrohr (60°C–70°C/0.01 Torr) destilliert werden. 9a und 9b werden mittels präparativer GC (XE 60, 100°C, isotherm) getrennt, das Verhältnis 9a:9b beträgt 59:41. 9b erscheint vor 9a. 9a: NMR (60 MHz, CDCl_3) δ = 2.04 (triplett, d, J_A = 15.5 Hz, J_B = 3.5 Hz, 1H), δ = 3.08 (triplett, J_A = 15.5 Hz, J_B = 7 Hz, 1H), δ = 5.85 (q, J = 3.5 Hz, 2H), δ = 6.37 (s, 2H). 9b: NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 5.56 (triplett, d, $J_{A,B}$ = $J_{C,D}$ = 5.8 Hz, $J_{A,C}$ = 6.8 Hz, 1H), δ = 5.90 (m, 2H), δ = 6.28 (m, 1H).

Strukturbeweis von 9b: 200 mg Cyclopent-1-en-3,4-diol¹² werden in 10 ml abs. Äther gelöst und mit 1 ml Trifluoressigsäureanhydrid verestert. Man lässt über Nacht stehen und verjagt den Äther und das überschüssige Trifluoressigsäureanhydrid. Das entstandene cis-Bis-trifluoracetat wird im Kugelrohr (60°C–70°C/0.01 Torr) destilliert und erweist sich in den spektroskopischen Daten als identisch mit 9b.

Danksagungen—Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Projektes Nr. 2966. Die 100-XL-NMR-Spektren wurden ebenfalls auf einem von obigem Fonds zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen. Vom gleichen Fonds stammt auch das präparative GC-Gerät Perkin-Elmer F-21 (Projekt Nr. 2696). Ferner sei der CIBA GEIGY AG (Basel) für die Unterstützung unserer Arbeiten gedankt. Der Duisburger Kupferhütte sei bestens für die Überlassung von Ti_2SO_4 gedankt.

LITERATUR

- ¹A. McKillop und E. C. Taylor, *Chem. in Britain* **9**, 4 (1973).
- ²E. Maxa, G. Schulz und E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* 933 (1974).
- ³D. Westphal und E. Zbiral, *Mh. Chem.* **106**, 679 (1975).
- ⁴A. Lethbridge, R. Norman und B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2763 (1973).
- ⁵J. Buddrus, *Angew. Chem.* **85**(4), 175 (1973).
- ⁶Organic Synthesis **44**, 26 (1964).
- ⁷A. McKillop und J. D. Hunt, *Tetrahedron Letters* **60**, 5275 (1970).
- ⁸R. Pauncz und D. Ginsberg, *Tetrahedron* **9**, 40 (1960).
- ⁹S. Imura, A. Tabata und M. Okano, *Chem. Commun.* 1630 (1970).
- ¹⁰K. Alder und H. F. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.* **543**, 1 (1940); J. B. Senderens, *Comptes rendus* **177**, 1185 (1923).
- ¹¹H. Z. Sable, K. A. Powell, H. Katchian, C. B. Niewoehner und S. B. Kadlec, *Tetrahedron* **26**(6), 1509 (1970).
- ¹²E. Glotter und A. Schwartz, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1660 (1976).
- ¹³J. B. Lee und M. J. Price, *Tetrahedron Letters* No. 24, 1155 (1962).