

[*] 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).

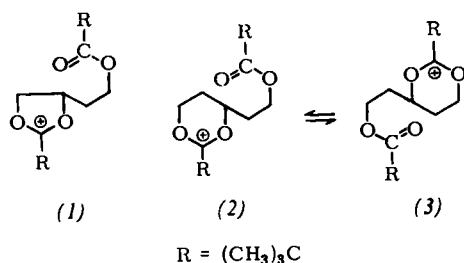
[4] H. Meerwein, V. Hedrich, H. Morschel u. K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* 635, 1 (1960).

[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

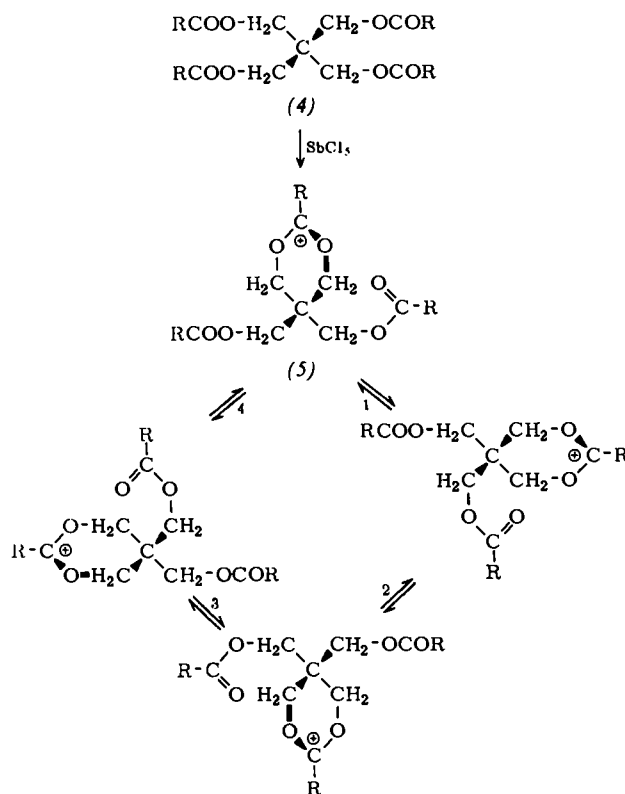


(90%). Eine Valenzisomerie von Sechsring-Acyloxonium-Ionen sollte aber bei Acyloxonium-Salzen von 1,3,5-Triolen auftreten. Da für diese Umwandlung aufgrund der obigen Befunde ein höherer ΔG^\ddagger -Wert als bei 1,2,3-Triolen^[1] zu erwarten war, haben wir die günstiger zu untersuchenden Pivalinsäureester 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).