

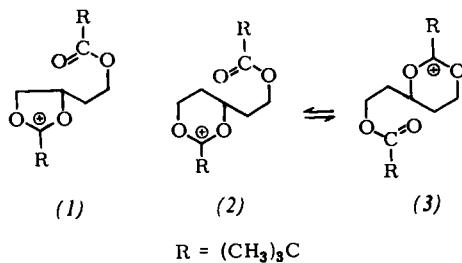
[\*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. H. Behre  
Institut für Organische Chemie der Universität  
2 Hamburg 13, Papendamm 6

- [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<sup>[11]</sup>. 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.

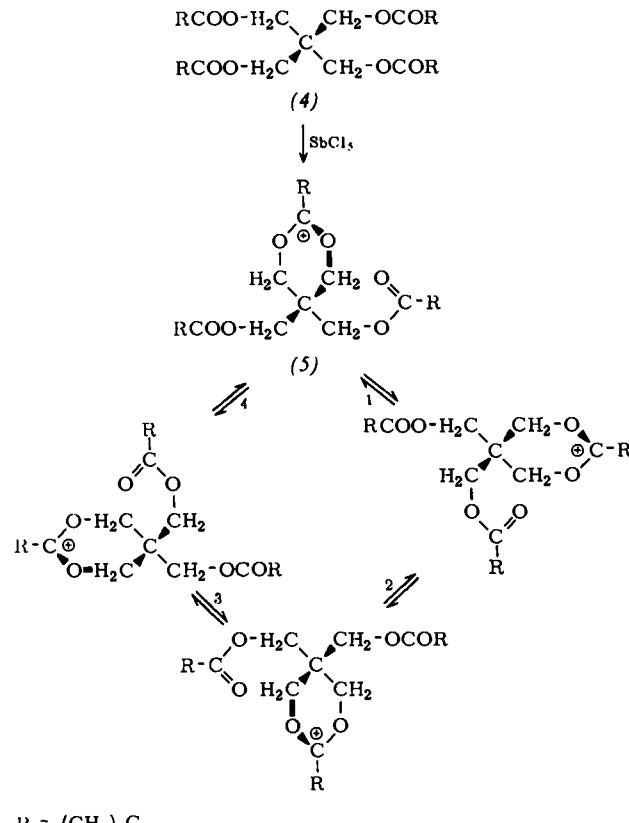


(90%). Eine Valenzisomerie von Sechsring-Acyloxonium-Ionen sollte aber bei Acyloxonium-Salzen von 1,3,5-Triolen auftreten. Da für diese Umwandlung aufgrund der obigen Befunde ein höherer  $\Delta G^\ddagger$ -Wert als bei 1,2,3-Triolen<sup>[11]</sup> zu erwarten war, haben wir die günstiger zu untersuchenden 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  $110^\circ C$  tritt Koaleszenz beider Signale ein (Lösungsmittel  $C_6H_5NO_2$ ). Offenbar findet jetzt eine schnelle, reversible 1,3-Nachbargruppenreaktion (2)  $\rightleftharpoons$  (3) statt. Der  $\Delta G^\ddagger$ -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<sup>[11]</sup>.

Auch für das Dioxanylium-Ion lässt sich wie beim Cyclopentanpentol<sup>[2]</sup> ein System finden, bei dem eine Cyclumlagerung unter totaler Valenzisomerisierung zu beobachten ist. Pentaerythrit-tetrapivalat (4) setzt sich beim Erhitzen mit 1 mol SbCl<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Monopivaloxoniumsalz (5) [2-tert.-Butyl-5,5-bis(pivaloyloxymethyl)-1,3-dioxan-2-ylium-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 strukturgeleich 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  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  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.



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  $110^\circ\text{C}$  bzw.  $122^\circ\text{C}$  (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  $110^\circ\text{C}$  ( $\Delta\nu = 20.0$  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).*