

Hans Paulsen und Horst Behre

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XII^{1,2)}

Darstellung von Acyloxonium-Salzen von 1.2-Diolen und 1.3-Diolen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

■
Eine einfache Darstellung von 1.3-Dioxolan-ylidium-(2)-SbCl₆- und 1.3-Dioxan-ylidium-(2)-SbCl₆-Salzen ist durch Einwirkung von SbCl₅ auf 1.2- bzw. 1.3-Diolester möglich. Von cyclischen 1.2- und 1.3-Dioleestern der Cyclopentan- und Cyclohexanreihe reagieren nur die *trans*-Verbindungen, da die SbCl₅-katalysierte Säure-Anion-Ablösung der Nachbargruppenunterstützung bedarf. *cis*-Verbindungen liefern mit SbCl₅ Addukte. In flüssigem HF reagieren von den cyclischen 1.2-Dioleestern umgekehrt nur die *cis*-Verbindungen zu Acyloxonium-Verbindungen. Tetra-*O*-acetyl-(1.2/3.4)-cyclopentantetraol (**30**) bildet in flüssigem HF ein Dikation **31**.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XII^{1,2)}

Synthesis of Acyloxonium Salts of 1.2-Diols and 1.3-Diols

The reaction of SbCl₅ with 1.2- or 1.3-diol esters serves as a simple method for the preparation of 1.3-dioxolan-2-ylidium-SbCl₆- and 1.3-dioxan-2-ylidium-SbCl₆ salts, respectively. From cyclic 1.2- and 1.3-diol esters of the cyclopentane and cyclohexane series reaction is found for the *trans*-compounds only, since the SbCl₅-catalyzed carboxylate ion abstraction proceeds by way of neighboring group participation. *cis*-Compounds form SbCl₅ adducts. Contrarily, in liquid hydrogen fluoride only the *cis*-compounds of cyclic 1.2-diol esters undergo reaction to form acyloxonium compounds. Tetra-*O*-acetyl-(1.2/3.4)-cyclopentantetraol (**30**) forms the dication **31** in liquid hydrogen fluoride.

■
Meerwein und Mitarbb.³⁾ geben für die Darstellung von Acyloxonium-Salzen mit 1.3-Dioxolan-ylidium-(2)- und 1.3-Dioxan-ylidium-(2)-Ringsystem zwei Methoden an. Sie sind einmal durch Anion-Abspaltung aus cyclischen Orthoestern oder Acetalen zu erhalten. Orthoester reagieren mit SbCl₅ oder BF₃ unter OR[⊖]-Abspaltung, Aldehyd-acetale mit (C₆H₅)₃C[⊕]BF₄[⊖] unter Hydridabspaltung zum Acyloxonium-Salz. Ferner sind die Salze durch Umsetzung von Chlor- oder Bromhydrinestern mit SbCl₅ oder

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Paulsen, C.-P. Herold und F. Garrido Espinosa, Chem. Ber. **103**, 2463 (1970).

²⁾ Übersicht: H. Paulsen, H. Behre und C.-P. Herold, Fortschr. chem. Forsch. **14**, 472 (1970).

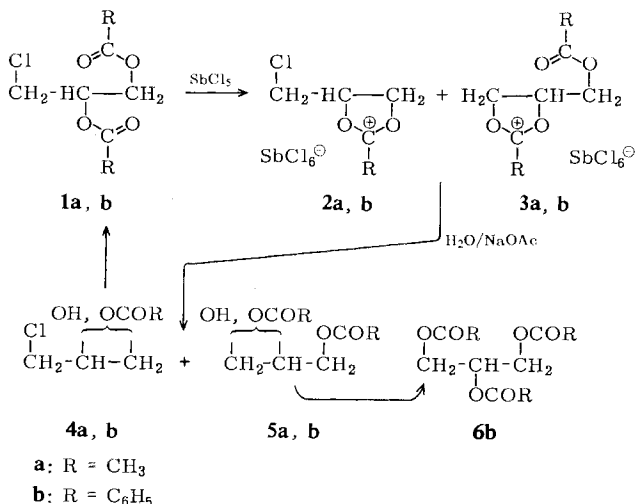
³⁾ H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharmaz. **291**, 541 (1958); H. Meerwein, K. Bodenbender, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960); H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, ebenda **635**, 1 (1960).

AgBF₄ zu gewinnen. Hierbei wird ein Halogen-Anion abgelöst, dessen Abspaltung durch eine Nachbargruppenreaktion der Carbonylgruppe des benachbarten Acyloxyrestes unterstützt wird.

Nach der letztgenannten Methode versuchten wir, aus 1,2-Diacetoxy-3-chlor-propan (**1a**) mit SbCl₅ in Methylenchlorid das Acetoxonium-Salz **3a** des Glycerins darzustellen, wobei ein Chlor-Anion abgespalten werden sollte. Überraschenderweise erhielten wir jedoch als einziges Reaktionsprodukt das kristalline 4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (**2a**). Die Hydrolyse von **2a** mit wäßriger Natriumacetatlösung liefert das Monoacetat **4a**, das frei von **5a** ist. Durch Nachacetylierung von **4a** wird das Ausgangsprodukt **1a** zurückerhalten. Mit der Struktur eines chlorhaltigen Acetoxonium-Ions stimmt ebenfalls das NMR-Spektrum von **2a** überein. Es zeigt ein charakteristisch zu niedriger Feldstärke verschobenes Acetoxonium-Methyl-Signal⁴⁾ bei τ 6.95 und kein weiteres Methyl-Signal einer normalen Acetylgruppe, wie es für **3a** zu erwarten wäre.

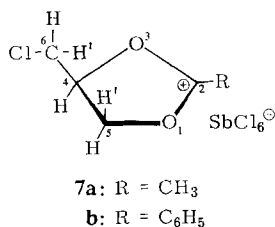
Bei der Reaktion von **1a** mit SbCl₅ wird offensichtlich ein Acetat-Anion abgespalten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist somit die Acetoxy-Gruppe eine bessere Abgangsgruppe als das Chlor. Dies steht im Gegensatz zu der sonst allgemein beobachteten hohen Reaktionsfähigkeit von Halogenverbindungen. Man muß annehmen, daß primär eine Komplexbildung der Acetoxygruppe mit dem SbCl₅ erfolgt. Innerhalb des Komplexes wird die C—O-Esterbindung so stark polarisiert, daß sie bei Nachbargruppenunterstützung durch eine vicinale Acetoxygruppe leichter gelöst werden kann als die Bindung zum Chlor, auch wenn dieses mit SbCl₅ komplex gebunden wird.

Zum Vergleich wurde ferner das Dibenzoat **1b** mit SbCl₅ umgesetzt. Es wird jetzt, wie sich aus dem NMR-Spektrum ergibt, ein Gemisch der Benzoxonium-Salze **2b** und **3b** im Verhältnis 75 : 25 erhalten. Der sehr viel höhere Anteil an chlorhaltigem



⁴⁾ C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 2037.

Ion **2b** zeigt, daß bei der SbCl_5 -induzierten Nachbargruppenreaktion auch das Benzoat-Anion leichter als ein Chlor-Anion abgespalten wird. Die Benzoxy-Gruppe ist jedoch eine erheblich schlechtere Austrittsgruppe als die Acetoxygruppe, denn die Chlorabspaltung konkurriert jetzt merklich. Das Salzgemisch **2b** + **3b** liefert nach der Hydrolyse mit wäßriger Natriumacetatlösung die partiell benzoilylierten Verbindungen **4b** + **5b**, die durch Nachbenzoilylierung in eine Mischung von **1b** + **6b** übergeführt wurden, aus der NMR-spektroskopisch durch Integration der CH_2Cl -Signale das Produktverhältnis ebenfalls zu ermitteln war.



	7a	7b
$J_{4,5}$	8,0 Hz	8,0 Hz
$J_{4,5'}$	9,0	8,4
$J_{5,5'}$	10,0	10,2
$J_{4,6}$	2,8	3,2
$J_{4,6'}$	3,6	3,8
$J_{6,6'}$	14,0	14,0

Die NMR-Spektren der Kationen **2a** und **2b** ließen sich vollständig analysieren. Die Kopplungskonstanten sind neben Formel **7** (\equiv **2**) angegeben. Bemerkenswert ist, daß für $J_{4,5}$ und $J_{4,5'}$ beiderseits große Kopplungskonstanten von 8–9 Hz gefunden werden. Dies deutet darauf hin, daß der Dioxolanium-Ring in **2a** und **2b** bevorzugt in einer weitgehend planaren Konformation **7** vorliegt. Eine Ringverdreherung unter Auslenkung der CH_2Cl -Gruppe sollte nach diesen Befunden nur recht geringfügig sein.

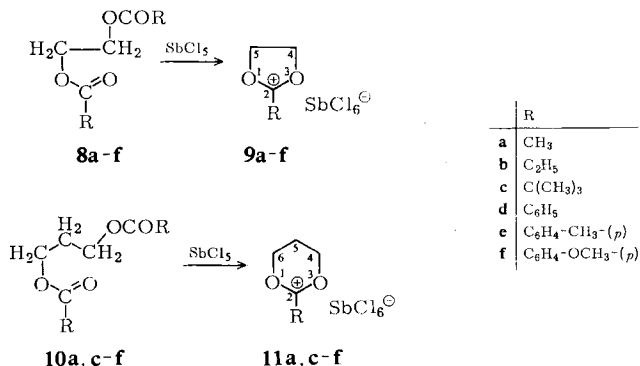
Acyloxonium-Verbindungen von Diolen durch SbCl_5 -Reaktion

Die bei der Reaktion von **1a** zu **2a** gefundene leichte Abspaltbarkeit eines Acetat-Ions durch Einwirkung von SbCl_5 eröffnet eine sehr einfache, allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Acyloxonium-Salze. 1,2-Diolester **8** lassen sich direkt zu 1,3-Dioxolan-ylum-(2)-Verbindungen **9**, und 1,3-Diolester **10** entsprechend zu 1,3-Dioxan-ylum-(2)-Salzen **11** mit SbCl_5 umsetzen. Diese Reaktionen wurden hinsichtlich der Nachbargruppenaktivität verschiedener Acylreste und hinsichtlich ihrer Stereochemie bei verschiedenen Ringsystemen untersucht. Die Ergebnisse und die erforderlichen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Als Anion tritt in den Salzen **9** und **11** stets SbCl_6^- auf, während gemischte Anionen vom Typ $\text{SbCl}_5\text{AcO}^-$ nie beobachtet wurden. Es erfolgt offenbar stets ein schneller Austausch der Acetat-Reste durch Chlor zum symmetrischen SbCl_6^- . Unvermeidlich ist es oft, daß die Salze geringe Mengen an mitgerissenen SbCl_5 -Addukten enthalten, wodurch sich die Schwankungen in den Analysenwerten erklären. Die Vollständigkeit der Reaktion läßt sich durch Fällung mit CCl_4 überprüfen. Dabei wird nicht umgesetzter Diolester als unlösliches SbCl_5 -Addukt mitgefällt, das nach der Hydrolyse den Ausgangsdiolester zurückbildet, der dünn-schichtchromatographisch leicht nachgewiesen werden kann.

Der Strukturbeweis für die Acyloxonium-Salze läßt sich am besten NMR-spektroskopisch führen. Man beobachtet eine charakteristische Signalverschiebung zu niedriger Feldstärke infolge der Einwirkung der positiven Ladung, die für die Protonen der Reste R am C-2 um so größer ist, je näher sie am Ring stehen⁵⁾. (Daten s. exp. Teil.)

⁵⁾ H. Hart und D. A. Tomalia, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3383, 3389; **1967**, 1347.



Tab. 1. Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Acyloxonium-Salze von Diolen

Ausgangs- Verbindung	R	Temp.	Zeit [Stdn.]	Ausb. [%]	Produkt	Lösungsmittel
8a	CH ₃	20°	0.1	54	9a	C ₂ H ₄ Cl ₂
8b	C ₂ H ₅	20°	(0.1)	55	9b	CH ₂ Cl ₂
8c	C(CH ₃) ₃	20°	0.1	60	9c	CH ₂ Cl ₂
8d	C ₆ H ₅	20°	1	65	9d	CH ₂ Cl ₂
8e	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	40°	12	56	9e	CH ₂ Cl ₂
8f	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	40°	48	70	9f	CH ₂ Cl ₂
10a	CH ₃	40°	3	48	11a	CH ₂ Cl ₂
10c	C(CH ₃) ₃	40°	3	40	11c	CH ₂ Cl ₂
10d	C ₆ H ₅	40°	5	51	11d	CH ₂ Cl ₂
10e	C ₆ H ₄ —CH ₃ -(<i>p</i>)	40°	12	67	11e	CH ₂ Cl ₂
10f	C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(<i>p</i>)	40°	48	69	11f	CH ₂ Cl ₂
12a	CH ₃	20°	1	56	13a	C ₂ H ₄ Cl ₂
12b	C(CH ₃) ₃	20°	0.5	69	13b	CH ₂ Cl ₂
17	CH ₃	20°	72	25	18	CH ₂ Cl ₂
20	CH ₃	20°	1	45	21	CH ₂ Cl ₂
23a	CH ₃	40°	12	40	24a	CH ₂ Cl ₂
23b	C(CH ₃) ₃	40°	12	43	24b	CH ₂ Cl ₂
26a	CH ₃	40°	6	59	27a	CH ₂ Cl ₂

Die Ringmethyleneprotonen im Fünfring **9** bilden in allen Fällen ein scharfes Singulett, wobei dies Signal bei dem Benzoxonium-Salz **9d** mit τ 4.25 gegenüber den Verbindungen **9a – c, f** um etwa 0.2 ppm zu niedriger Feldstärke verschoben ist, was auf eine stärkere Delokalisierung der positiven Ladung im Ring bei **9d** schließen läßt⁵⁾. Von den Ringmethyleneprotonen des Sechsrings **11** erscheinen die Signale der äquivalenten Protonen 4-H und 6-H im Bereich τ 4.67–4.85 als Triplet, die von 5-H bei τ 7.18 bis 7.28 als Quintett. Die Kopplungskonstante $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.6$ Hz entspricht einem Mittelwert aus einer $J_{a,a'}$ - und $J_{e,e'}$ -Kopplung beim Cyclohexan-System⁶⁾, so daß man für **11** eine Sesselkonformation mit schneller Sesselinversion annehmen kann.

⁶⁾ R. U. Lemieux und J. D. Stevens, Canad. J. Chem. **43**, 2059 (1965).

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß Acetyl- und Pivaloyl-Verbindungen **8a** und **8c** weitaus am schnellsten reagieren (5 Min. bei 20°). Die Benzoyl-Verbindung **8d** und insbesondere die substituierten Verbindungen **8e**, **8f** sind sehr viel weniger reaktiv. Es ist ferner zu ersehen, daß allgemein Sechsring-Acyloxonium-Salze **11** erheblich schwieriger gebildet werden als Fünfring-Acyloxonium-Salze **9**. So ist hier zur Umsetzung der Acetyl- und Pivaloyl-Verbindungen **10a** und **10c** ein dreistündiges Erhitzen erforderlich. Es wurde auch versucht, Di-*O*-acetyl-butandiol-(1.4) mit SbCl₅ umzusetzen. Das dabei zu erwartende Siebenring-Acetoxonium-Salz bildet sich jedoch nicht; es entsteht lediglich ein SbCl₅-Addukt des Esters.

Der Beweis, daß die Bildung der Acyloxonium-Salze aus Dioleestern eine echte Nachbargruppenreaktion darstellt, ergibt sich aus der Stereospezifität dieser Reaktion bei cyclischen Dioleestern. Es reagieren nur *trans*-1.2- bzw. *trans*-1.3-Diolester mit SbCl₅ zu den entsprechenden *cis*-Acyloxonium-Salzen, während *cis*-Diolester lediglich SbCl₅-Addukte bilden.

Di-*O*-acetyl-*trans*-cyclopentandiol-(1.2) (**12a**)⁷⁾ setzt sich leicht mit SbCl₅ (1 Stde. bei 20° in CH₂Cl₂) zum Acetoxonium-Salz **13a** um, das durch Hydrolyse und Nachacetylierung in das Di-*O*-acetyl-*cis*-cyclopentandiol-(1.2) (**14**)⁷⁾ überführbar ist. Die Umsetzung von **14** mit SbCl₅ führt zu einem schwerlöslichen, amorphen Addukt, das nach der Hydrolyse **14** quantitativ zurückbildet.

Die Dipivaloyl-Verbindung **12b** reagiert ebenfalls leicht zum Salz **13b**, das mit NaBH₄^{8,9)} in die Neopentyliden-Verbindung **16** (86% *exo*-, 14% *endo*-Form) übergeführt werden konnte. Die Reaktion von **16** mit *N*-Brom-succinimid (NBS) nach *Hanessian*¹⁰⁾ liefert die Brom-Verbindung **15**. Das Acetal **16** wird hierbei vermutlich zum instabilen Bromacetal bromiert. Dieses dissoziiert zum Pivaloxonium-Ion **13b**, das wiederum rasch mit den anwesenden Br⁻-Ionen in einer *trans*-Öffnungsreaktion zu **15** weiterreagiert. Die geschilderte Reaktionsfolge stellt einen wertvollen Syntheseweg zur Gewinnung von *trans*-Brom-acyloxy-Verbindungen dar. Mit AgSbF₆^{3,11,12)} kann aus **15** ebenfalls das Pivaloxonium-Salz **13b** (mit SbF₆⁻ als Anion) dargestellt werden.

Di-*O*-acetyl-*trans*-cyclohexandiol-(1.2) (**17**)¹³⁾ ergibt mit SbCl₅ in erheblich längerer Reaktionszeit als **12a** (Tab. 1) das Acetoxonium-Salz **18**. Die *cis*-Verbindung **19**^{13,14)} liefert dagegen nur ein SbCl₅-Addukt. Die sehr viel schnellere Reaktion der Cyclopentandiol-Derivate **12** läßt sich verstehen, da offenbar im Cyclopentansystem die Ausrichtung der Acyloxy-Gruppen für einen rückwärtigen nucleophilen Angriff besonders günstig ist. Im Cyclohexandiol-Derivat **17** liegen dagegen beide Acetoxy-Gruppen bevorzugt in einer diäquatorialen Konformation vor und müssen für die Nachbargruppenreaktion in eine diaxiale Stellung gebracht werden.

⁷⁾ L. N. Owen und P. N. Smith, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4026, 4035.

⁸⁾ J. G. Buchanan und A. R. Edgar, Chem. Commun. **1967**, 29.

⁹⁾ H. Paulsen und C.-P. Herold, Chem. Ber. **103**, 2450 (1970).

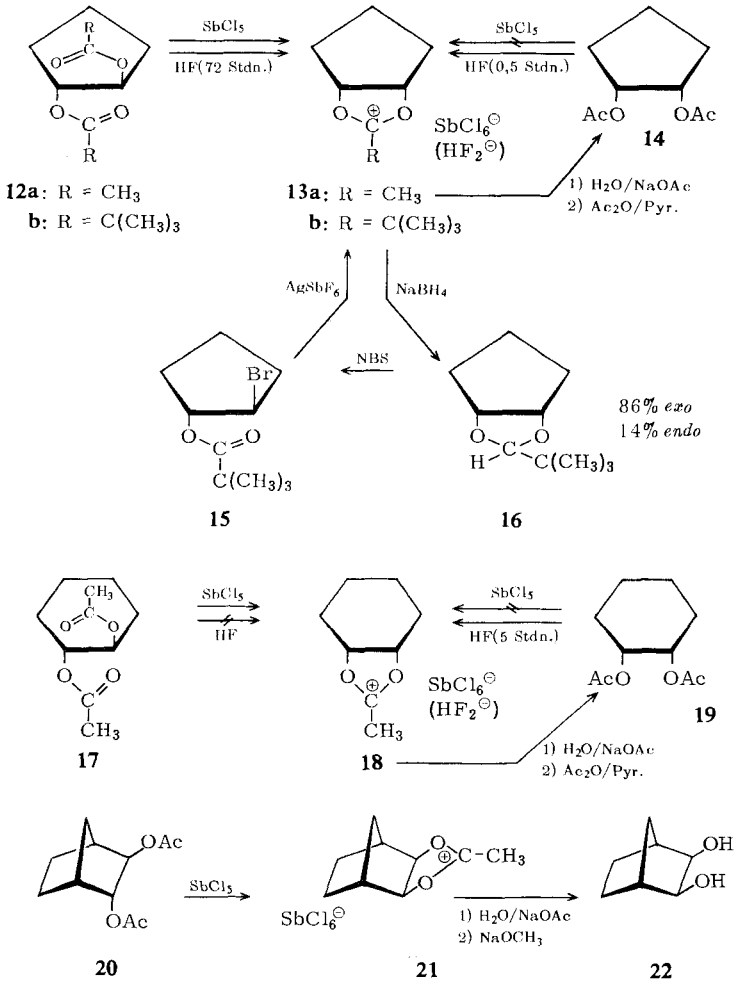
¹⁰⁾ S. Hanessian, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **2**, 86 (1966); S. Hanessian und N. R. Plesas, J. org. Chemistry **34**, 1035, 1045, 1053 (1969).

¹¹⁾ M. Beringer und S. A. Galton, J. org. Chemistry **32**, 2630 (1967).

¹²⁾ J. F. King und A. D. Allbutt, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 49; Canad. J. Chem. **47**, 1445 (1969).

¹³⁾ S. Winstein und R. E. Buckles, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2780, 2787 (1942); S. Winstein, H. V. Hess und R. E. Buckles, ebenda **64**, 2796 (1942).

¹⁴⁾ M. F. Clarke und L. N. Owen, J. chem. Soc. [London] **1944**, 315.



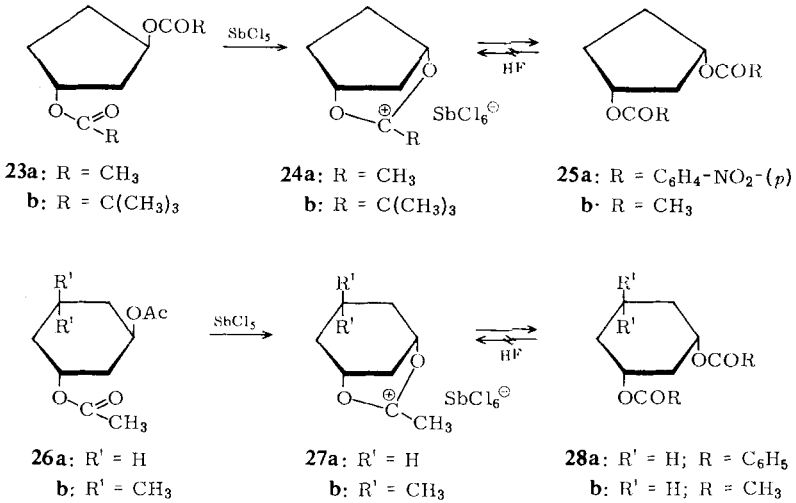
Von den Di-*O*-acetyl-bicyclo[2.2.1]heptandiolen-(2,3) reagiert nur die *trans*-Form **20**¹⁵⁾ zum Acetoxonium-Salz **21**. Die Nachbargruppenreaktion verläuft in dem Sinne, daß stark bevorzugt der *endo*-ständige Acetat-Rest abgespalten wird. Die Hydrolyse des Salzes **21** liefert das *cis-exo*-Diol **22**, das als Bis-trifluoracetyl-Verbindung gaschromatographisch identifiziert wurde¹⁵⁾.

Auch *trans*-Cyclopentandiol-(1,3)-ester **23**^{7, 16)} und *trans*-Cyclohexandiol-(1,3)-ester **26**^{17, 18)} reagieren mit SbCl₅ zu den entsprechenden Acyloxonium-Salzen **24** bzw. **27**. Deren Struktur ergibt sich aus den NMR-Spektren (exp. Teil) und ihren Hydrolysenprodukten. Das Salz **24a** liefert nach vollständiger Hydrolyse ein Diol, das zur Identifizierung in das Bis-*p*-nitro-benzoat **25a**¹⁶⁾ übergeführt wurde. Ebenso ließ sich das Hydrolysenprodukt von **27a** als Dibenzoat **28a**¹⁷⁾ charakterisieren.

¹⁵⁾ G. Rüdiger, Dissertation, Univ. Hamburg 1969.

¹⁶⁾ H. Z. Sable und Th. Posternak, Helv. chim. Acta **45**, 370 (1962).

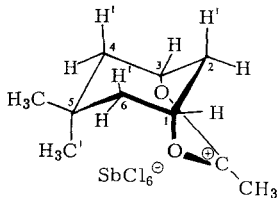
¹⁷⁾ M. F. Clarke und L. N. Owen, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2103.



Bei den Di-*O*-acetyl-*trans*-diolen-(1.3) reagiert die Cyclohexan-Verbindung **26a** jetzt schneller als die Cyclopentan-Verbindung **23a**. Dies ist verständlich, da für das Salz **24a** ein gespanntes Ringsystem angenommen werden muß. Außerdem liegt in **26a** eine äquatorial-axial-Anordnung der Substituenten mit schneller Sesselinversion vor, die im Vergleich zu **17** für eine Nachbargruppenreaktion günstiger sein dürfte.

Versuche, Di-*O*-acetyl-*trans*-cyclohexandiol-(1.4)¹⁹⁻²¹⁾ zum entsprechenden Acetoxonium-Salz mit 2.4-Dioxa-bicyclo[3.2.2]nonan-Struktur umzusetzen, waren nicht erfolgreich und führten zur Bildung von SbCl₅-Addukten. Offenbar sind Siebenring-Acyloxonium-Salze prinzipiell schwierig zugänglich.

In den NMR-Spektren der Salze **13**, **18**, **24** und **27a** lassen sich die Signale der Methylenprotonen infolge der zahlreichen Kopplungen nicht analysieren. Ein vereinfachtes, annähernd nach der 1. Ordnung analysierbares Spektrum liefert jedoch das aus **26b**¹⁸⁾ darstellbare Acetoxonium-Salz **27b**, das am C-5 zwei Methylgruppen besitzt. Es wurden hierfür ausschließlich kleine Kopplungskonstanten (neben Formel **29**) gefunden, wie sie für *J*_{e,a}- und *J*_{e,e}-Kopplungen beim Cyclohexan-System charakteristisch sind⁶⁾. Der Cyclohexan-Ring in **27b** dürfte danach in der Sesselkonformation **29** vorliegen, wobei die Carboxonium-Brücke in 1.3-diaxialer Stellung



29

$J_{1,6} = J_{3,4}$	2,5-3,0(Hz)	1-H, 3-H	4,23(τ)
$J_{1,6'} = J_{3,4'}$	1,5-2,0	2-H, 2-H'	7,45
$J_{4,4'} = J_{6,6'}$	15,0-15,5	4-H, 6-H	7,53
$J_{1,2} + J_{1,2'}$	6,0-7,0	4-H', 6-H'	7,93
$J_{2,3} + J_{2,3'}$	6,0-7,0	5-CH ₃ '	8,82
		5-CH ₃	9,00
		CH ₃	7,20

18) H. Favre und J. C. Richer, *Canad. J. Chem.* **37**, 411 (1959).

19) T. D. Perrine und W. L. White, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1542 (1947).

20) L. N. Owen und P. A. Robins, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 320.

21) C. A. Grob und W. Baumann, *Helv. chim. Acta* **38**, 594 (1955).

gebunden ist. Über die Form des Dioxanylium-Ringes lassen sich keine Aussagen machen, jedoch erscheint auf Grund von Molekülmodell-Betrachtungen die in **29** gezeigte Konformation am wahrscheinlichsten.

Acyloxonium-Verbindungen von Diolen durch HF-Reaktion

Nach Untersuchungen von *Pedersen*²²⁾ reagiert Di-*O*-acetyl-*cis*-cyclohexandiol-(1.2) (**19**) in flüssigem Fluorwasserstoff in 5 Stdn. zur Acetoxonium-Verbindung **18**, während die *trans*-Verbindung **17** über mehrere Tage unverändert bleibt. Der Reaktionsmechanismus und die Frage des Anions sind hierbei noch nicht vollständig geklärt. Vermutlich dürfte als Anion HF_2^\ominus fungieren. Die Reaktion läßt sich sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgen, da sowohl die Umsetzung wie die NMR-Messung im gleichen Teflon-Probenröhrchen²²⁾ durchgeführt werden können und HF als Lösungsmittel dient. Sie eignet sich daher besonders zum Studium der NMR-Spektren von Acyloxonium-Ionen. Da mit der HF-Reaktion offenbar im Gegensatz zur SbCl_5 -Reaktion gerade selektiv *cis*-1.2-Diolester in Acyloxonium-Verbindungen überführbar sind, sollte diese ergänzende Reaktion an weiteren Modells-substanzen auf ihre Anwendungsbreite geprüft werden *).

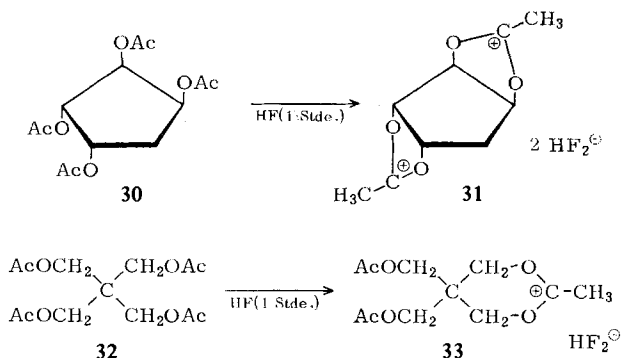
Di-*O*-acetyl-äthandiol-(1.2) (**8a**) und Di-*O*-acetyl-propandiol-(1.3) (**10a**) reagieren, wie sich NMR-spektroskopisch zeigen läßt, mit HF in langsamer Reaktion (48 Stdn. bei 20°) quantitativ zu den Acetoxonium-Verbindungen **9a** und **11a** (HF_2^\ominus als Anion). Im Verlauf der Reaktion wird ein Mol Essigsäure abgespalten, deren Methyl-Signal (τ 7.53) infolge Protonierung zu niedriger Feldstärke verschoben ist²²⁾. Durch Einleiten von BF_3 in die HF-Lösung sind die Salze **9a** und **11a**²²⁾ mit BF_4^\ominus als Anion kristallisiert isolierbar. Bemerkenswert ist der Befund, daß in einem Gemisch von $\text{HF} + \text{BF}_3$ die Reaktion von **8a** zum Ion **9a** schneller abläuft und bereits nach 1 Stde. beendet ist.

Die Stereoselektivität der Reaktion zeigt sich bei der Umsetzung der Cyclopentanol-Verbindungen **12a** und **14**. Di-*O*-acetyl-*cis*-cyclopentandiol-(1.2) (**14**) liefert sehr schnell (0.5 Stdn. bei 20°) das Acetoxonium-Ion **13a** (HF_2^\ominus als Anion), während sich Di-*O*-acetyl-*trans*-cyclopentandiol-(1.2) (**12a**) äußerst langsam erst nach 72 Stdn. in das gleiche Kation umwandelt. Auch die im Vergleich zu **14** verhältnismäßig langsame Reaktion der offenkettigen Verbindungen **8a** und **10a** dürfte dadurch zu erklären sein, daß die zur Reaktion notwendige *cis*-Konformation nur in geringen Anteilen vorhanden ist.

Cyclische Di-*O*-acetyl-*cis*-diole-(1.3) liefern in HF überraschend keine Acetoxonium-Verbindungen, obwohl die entsprechenden *trans*-Verbindungen mit SbCl_5 gut reagieren. In einer HF-Lösung von Di-*O*-acetyl-*cis*-cyclopentandiol-(1.3) (**25b**)^{7,16)} und -cyclohexandiol-(1.3) (**28b**)¹⁷⁾ sind im NMR-Spektrum zu keiner Zeit Acetoxonium-Methyl-Signale nachweisbar. Siebenring-Acetoxonium-Verbindungen sind aus Di-*O*-acetyl-butandiol-(1.4) und Di-*O*-acetyl-*cis*-cyclohexandiol-(1.4)¹⁹⁻²¹⁾ in HF ebenfalls nicht erhältlich.

*) Herrn Prof. Dr. C. Pedersen, Kopenhagen, danken wir sehr für die Hilfe bei diesen Untersuchungen.

22) C. Pedersen, Tetrahedron Letters [London] 1969, 511.



Tetra-*O*-acetyl-(1.2/3.4)-cyclopentantetraol (**30**)²³ reagiert in HF schnell (1 Stde. bei 20°) zur Bis-acetoxonium-Verbindung **31**. Es werden zwei Mol Essigsäure abgespalten. Das Intensitätsverhältnis der Essigsäure- und Acetoxonium-Methyl-Signale beträgt im NMR-Spektrum 1 : 1 und normale Acetyl-Methyl-Signale sind nicht mehr nachweisbar. Außerdem sind die Ringmethin- und Ringmethylenprotonen-Signale in **31** infolge der zwei positiven Ladungen noch stärker zu niedriger Feldstärke verschoben als bei den Mono-Acetoxonium-Salzen. Eine Isolierung des Dikations als BF_4^- -Salz erwies sich wegen der dabei auftretenden Zersetzungsreaktionen als undurchführbar.

Pentaerythrit-tetraacetat (**32**) liefert in HF ein Mono-acetoxonium-Ion **33** (1 Stde. bei 20°). Auch bei langen Reaktionszeiten läßt sich NMR-spektroskopisch die Bildung eines möglichen Bis-acetoxonium-Ions mit einer Spirokonfiguration nicht nachweisen.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel G nach *Stahl* verfolgt. Laufmittel: System A: Benzol/Äthanol (3:1) mit 3,2% Wasser; B: Benzol; C: Benzol/Aceton (9:1); D: Benzol/Aceton (3:1); E: Benzol/Aceton (3:2). Die Chromatogramme wurden angefärbt mit a: Hydroxamsäure-Probe ($\text{NH}_2\text{OH}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), b: konz. Schwefelsäure.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrophotometer, als Film aufgenommen; NMR-Spektren: T60-, A60- und HA 100-NMR-Spektrometer von Varian, Spinentkopplungsexperimente: Varian V-3521 A-Integrator Decoupler mit der frequency-sweep-Methode bei 100 MHz; Gaschromatographie: Perkin Elmer F6.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Polyolester wurden, soweit nicht speziell beschrieben, durch Acylierung der entsprechenden Polyole mit dem jeweiligen Säurechlorid bzw. -anhydrid bei 0 bzw. 20° in absol. Pyridin dargestellt (Reaktionszeit 6–24 Stdn.). Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgte in der üblichen Weise. Flüssige Ester wurden durch Vakuum-Destillation gereinigt, feste Substanzen durch mehrfache Kristallisation. Auf diesem Wege wurden die Ester in Tab. 2 dargestellt.

Alle Lösungsmittel wurden wegen der starken Hydrolysenempfindlichkeit von Acyloxonium-Salzen absolutiert.

²³ A. Hasegawa und H. Z. Sable, *J. org. Chemistry* **31**, 4161 (1966); H. Z. Sable, Th. Anderson, B. Tolbert und Th. Posternak, *Helv. chim. Acta* **46**, 1157 (1963).

Tab. 2. Dargestellte Ausgangs-Ester

Verbindung	Schmp. bzw. Sdp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Cl
1a	1.2-Diacetoxy-3-chlor-propan ²⁴⁾	Sdp. ₁₅ 117–117.5°			
1b	1.2-Dibenzoyloxy-3-chlor-propan	Schmp. 46–48°	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄ (319.3)	Ber. 63.94 Gef. 63.66	4.89 4.90 11.10 11.23
8a	1.2-Diacetoxy-äthan ²⁵⁾	Sdp. 186°			
8b	1.2-Dipropionyloxy-äthan ²⁶⁾	Sdp. ₁₅ 102.5–103°			
8c	1.2-Dipivaloyloxy-äthan	Sdp. _{0.01} 52–53°	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ (230.3)	Ber. 62.58 Gef. 62.44	9.63 9.62
8d	1.2-Dibenzoyloxy-äthan ²⁷⁾	Schmp. 71–72°			
8e	1.2-Di- <i>p</i> -toluoyloxy-äthan	Schmp. 115–116°	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)	Ber. 72.48 Gef. 72.36	6.08 6.06
8f	1.2-Bis-[4-methoxy-benzoyloxy]-äthan ²⁸⁾	Schmp. 117–117.5°			
10a	1.3-Diacetoxy-propan ²⁹⁾	Sdp. ₁₅ 97.5–98°			
0c	1.3-Dipivaloyloxy-propan	Sdp. _{0.09} 66–67°	C ₁₃ H ₂₄ O ₄ (244.3)	Ber. 63.90 Gef. 63.58	9.90 9.92
10d	1.3-Dibenzoyloxy-propan ³⁰⁾	Schmp. 57–58°			
10e	1.3-Di- <i>p</i> -toluoyloxy-propan	Schmp. 73–75°	C ₁₉ H ₂₀ O ₄ (312.4)	Ber. 73.05 Gef. 72.87	6.45 6.48
10f	1.3-Bis-[4-methoxy-benzoyloxy]-propan	Schmp. 100–102°	C ₁₉ H ₂₀ O ₆ (344.4)	Ber. 66.26 Gef. 66.11	5.85 5.84
12a	<i>trans</i> -1.2-Diacetoxy-cyclopentan ³¹⁾	Sdp. ₁₀ 102–103°			
12b	<i>trans</i> -1.2-Dipivaloyloxy-cyclopentan	Schmp. 48–49°	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ (270.4)	Ber. 66.63 Gef. 66.63	9.69 9.63
17	<i>trans</i> -1.2-Diacetoxy-cyclohexan ¹³⁾	Sdp. ₁₅ 123–123.5°			
20	<i>trans</i> -2.3-Diacetoxy-bicyclo[2.2.1]heptan ¹⁵⁾	Sdp. ₁₁ 134–135°			
23b	<i>trans</i> -1.3-Dipivaloyloxy-cyclopentan	Schmp. 49–50°	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ (270.4)	Ber. 66.63 Gef. 66.86	9.89 9.69
26b	<i>trans</i> -1.3-Diacetoxy-5.5-dimethyl-cyclohexan	Sirup	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 Gef. 63.07	8.83 8.81
32	Pentaerythrit-pentaacetat ³²⁾	Schmp. 82–83°			

4-Chlormethyl-2-methyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (**2a**): 7.3 g (6 ccm; 37.5 mMol) 1.2-Diacetoxy-3-chlor-propan (**1a**) in 5 ccm CH₂Cl₂ werden auf –10° gekühlt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 11.3 g (4.8 ccm; 37.5 mMol) SbCl₅ in 10 ccm CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen, dann unter Rühren in das dreifache Volumen CCl₄ eingetropft, wobei **2a** sich in farblosen Kristallen abscheidet. Sollte sich das Produkt ölig abscheiden, so erfolgt nach Anreiben und Stehenlassen im Kühlschrank spontane Kristallisation. Das Salz wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert, mit CCl₄ gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ mehrere Stdn. an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 57%, Schmp. 72–75°.

NMR (τ-Werte): 4-H 3.68 m, 5-H 4.34 qu, 5-H' 4.59 qu, CH₂Cl 5.61 qu und 5.89 qu, CH₃ 6.95 s, in CD₃NO₂.

C₅H₈ClO₂[SbCl₆] Ber. C 12.78 H 1.72 Cl 52.80 Gef. C 13.36 H 2.22 Cl 51.53

²⁴⁾ R. Wegscheider und F. Zmerzlikar, Mh. Chem. **34**, 1069 (1913).

²⁵⁾ E. Demole, Liebigs Ann. Chem. **177**, 49 (1875).

²⁶⁾ W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **45**, 505 (1884).

²⁷⁾ S. Gabriel und Th. Heymann, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2498 (1890).

²⁸⁾ W. A. Jacobs und M. Heidelberger, J. biol. Chemistry **21**, 471 (1915).

²⁹⁾ M. Reboul, Ann. Chim. et Phys. [5] **15**, 491 (1878).

³⁰⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2406 (1905).

³¹⁾ S. Winstein und R. M. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2297 (1953).

³²⁾ B. Tollens und P. Wigand, Liebigs Ann. Chem. **265**, 327 (1891).

4-Chlormethyl-2-phenyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (2b) mit 25% 3b: Nach der Umsetzung von 3.2 g (10 mMol) *1.2-Dibenzoyloxy-3-chlor-propan (1b)* in 5 ccm CH_2Cl_2 mit 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) SbCl_5 in 6 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung 3 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen CCl_4 eingetropf. Dabei scheidet sich ein gelber Sirup ab, der nach Anreiben kristallisiert. Ausb. 77%. Das Produkt besteht nach dem NMR-Spektrum aus 75% **2b** und 25% *1.2-O-Benzoxonium-hexachloroantimonat 3b* des *3-O-Benzoyl-glycerins*.

NMR von **2b** (τ -Werte): 4-H 3.55 m, 5-H 4.19 qu, 5-H' 4.41 qu, CH_2Cl 5.50 qu und 5.80 qu, C_6H_5 1.5–2.2 m, in CD_3NO_2 .

2b: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClO}_2[\text{SbCl}_6]$ (532.2) Ber. C 22.57 H 1.89 Cl 46.64

3b: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4[\text{SbCl}_6]$ (617.8) Ber. C 33.05 H 2.45 Cl 34.43

Gef. C 25.64 H 2.16 Cl 44.69

Mono-O-acetyl-3-chlor-propandiol-(1.2) (4a): 6.0 g **2a** werden in kleinen Portionen unter Rühren in eine Lösung von 25 g NaOAc in 100 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung bleibt ca. 5 Min. klar; dann erfolgt Trübung durch Ausscheidung basischer Antimon-Salze. Nach 30 Min. wird mit CHCl_3 dreimal extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und zu einer farblosen Flüssigkeit eingengt, die chromatographisch (System A, a) einheitlich ist. Ausb. 70%.

IR (Film): 3100–3500 (OH), 1700–1750 und 1200–1270/cm (OAc).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_3$ (152.6) Ber. C 39.36 H 5.94 Cl 23.24 Gef. C 38.46 H 5.78 Cl 22.76

Durch Acetylierung mit *Acetanhydrid/Pyridin* läßt sich **4a** in **1a** überführen.

Hydrolyse und Benzoylierung des Benzoxonium-Salz-Gemisches 2b + 3b zu 1b + 6b: 3.0 g Salz-Gemisch **2b** + **3b** werden unter Rühren in eine Lösung von 15 g NaOAc in 75 ccm Wasser eingetragen. Nach 30 Min. wird mit CHCl_3 extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und zu einem gelben Sirup eingengt, der chromatographisch (System A, a) einen Doppelfleck zeigt und kein **1b** enthält. Ausb. 95%. Der Sirup wird mit *Benzoylchlorid/Pyridin* bei 0° perbenzoyliert und in der üblichen Weise zum farblosen Sirup aufgearbeitet, der chromatographisch (System B, a) aus zwei Flecken besteht, die mit **1b** (Hauptprodukt) und *Tri-O-benzoyl-glycerin (6b)* (Schmp. 74–76°) (Nebenprodukt) übereinstimmen. NMR-Spektroskopisch läßt sich die Produktverteilung zu 75% **1b** und 25% **6b** ermitteln. Nach 14 Tagen erfolgt teilweise Kristallisation von **6b**.

2-Methyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9a): 2.2 g (2 ccm; 15.1 mMol) *1.2-Diacetoxy-äthan (8a)*, in 5 ccm Äthylenchlorid werden auf -10° gekühlt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 4.7 g (2 ccm; 15.5 mMol) SbCl_5 in 5 ccm Äthylenchlorid versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. beginnt nach ca. 5 Min. die Kristallisation des farblosen Salzes. Die Abscheidung läßt sich durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 vervollständigen. Das Produkt wird rasch filtriert, mit CCl_4 gewaschen und über P_4O_{10} an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 54%, Schmp. 123–125°.

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.42 s, CH_3 7.03 s, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (421.6) Ber. C 11.39 H 1.67 Cl 50.46 Gef. C 12.76 H 2.20 Cl 48.57

9a ist nach Schmp. und NMR-Spektrum mit authentischem Material identisch^{3,4)}.

2-Äthyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9b): Die Reaktionslösung aus 1.7 g (10 mMol) *1.2-Dipropionyloxy-äthan (8b)* in 3 ccm CH_2Cl_2 und 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 wird über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, zentrifugiert (um sehr feinkörniges SbCl_5 -Addukt abzutrennen) und unter Rühren in das fünffache Volumen

CCl_4 eingetroppt. Dabei wird ein farbloses, kristallines Salz erhalten, das zur Reinigung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ umgefällt werden kann. Ausb. 55%, Schmp. $106-108^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.42 s, CH_2CH_3 6.71 qu und 8.54 t, in CD_3NO_2 ; 4-H und 5-H 4.58 s, CH_2CH_3 6.88 qu und 8.63 t, in CD_3CN .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{]SbCl}_6$ (435.6) Ber. C 13.79 H 2.08 Cl 48.83 Gef. C 12.27 H 2.11 Cl 47.98

2-tert.-Butyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9c): Die Lösung aus 2.3 g (10 mMol) *1.2-Dipivaloyloxy-äthan (8c)* in 3 ccm CH_2Cl_2 und 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 liefert nach 5 Min. Kristalle. Reinigung durch Digerieren mit siedendem CH_2Cl_2 , in dem **9c** schwerlöslich ist. Ausb. 60%, Schmp. $198-200^\circ$ (Zers.).

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.41 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.45 s, in CD_3NO_2 ; 4-H und 5-H 4.63 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.53 s, in CD_3CN .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{]SbCl}_6$ (463.7) Ber. C 18.13 H 2.83 Cl 45.88 Gef. C 18.11 H 2.85 Cl 47.87

2-Phenyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9d): Bei der Reaktion von 2.2 g (8 mMol) *1.2-Dibenzoyloxy-äthan (8d)* in 6 ccm CH_2Cl_2 mit 2.4 g (1.0 ccm; 8 mMol) SbCl_5 in 5 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur beginnt nach 1 Stde. Kristallisation. Die Umsetzung ist nach ca. 12 Stdn. beendet. Das Produkt läßt sich aus $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{Äther}$ umkristallisieren. Ausb. 65%, Schmp. 199° .

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.25 s, C_6H_5 1.4–2.3 m, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{]SbCl}_6$ (483.7) Ber. C 22.35 H 1.88 Cl 43.98 Gef. C 21.73 H 1.95 Cl 43.74

2-p-Tolyl-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9e): Nach der Umsetzung von 0.90 g (3 mMol) *1.2-Di-p-toluoyloxy-äthan (8e)* in 4 ccm CH_2Cl_2 mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Anreiben erfolgt Kristallisation. Ausb. 56%, Schmp. $158-161^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.35 s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(p) 2.02 qu und 7.40 s, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{]SbCl}_6$ (497.7) Ber. C 24.13 H 2.23 Cl 42.74 Gef. C 23.72 H 2.21 Cl 42.92

2-[4-Methoxy-phenyl]-1.3-dioxolan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (9f): Nach Umsetzung von 1.0 g (3 mMol) *1.2-Bis-[4-methoxy-benzoyloxy]-äthan (8f)* in 4 ccm CH_2Cl_2 mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter Rühren in das fünffache Volumen CCl_4 eingetroppt. Dabei erfolgt Abscheidung eines gelben Sirups, der schnell zu einem gelblichen Produkt kristallisiert. Ausb. 70%, Schmp. $125-128^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 5-H 4.43 s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(p) 2.17 qu und 5.92 s, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{]SbCl}_6$ (513.7) Ber. C 23.38 H 2.16 Cl 41.44 Gef. C 23.24 H 2.15 Cl 44.23

Hydrolyse von **9f** mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Produkt, in dem **8f** nicht nachweisbar ist.

2-Methyl-1.3-dioxan-ylum-(2)-hexachloroantimonat (11a): Nach der Umsetzung von 1.6 g (10 mMol) *1.3-Diacetoxy-propan (10a)* in 3 ccm CH_2Cl_2 mit 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 ein farbloses, kristallines Salz ausgefällt. Ausb. 48%, Schmp. $137-139^\circ$ (Zers.).

NMR (τ -Werte): 4-H und 6-H 4.85 t, 5-H 7.26 qui, CH_3 7.23 s, $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.6$ Hz, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{]SbCl}_6$ (435.6) Ber. C 13.79 H 2.08 Cl 48.83 Gef. C 14.28 H 2.58 Cl 47.33

Hydrolyse von **11a** mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Produkt, in dem **10a** nicht nachweisbar ist.

2-tert.-Butyl-1.3-dioxan-ylium-(2)-hexachloroantimonat (11c): Nach der Umsetzung von 4.0 g (20 mMol) *1.3-Dipivaloyloxy-propan (10c)* in 6 ccm CH_2Cl_2 mit 6.0 g (2.6 ccm; 20 mMol) SbCl_5 in 6 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen in das fünffache Volumen CCl_4 eingetropf. Dabei scheidet sich ein farbloses, kristallines Produkt ab, das aus CH_3NO_2 /Äther umkristallisiert werden kann. Ausb. 40%, Schmp. $155-164^\circ$ (Zers.).

NMR (τ -Werte): 4-H und 6-H 4.77 t, 5-H 7.26 qui, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.56 s, $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.7$ Hz, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (477.7) Ber. C 20.11 H 3.02 Cl 44.53 Gef. C 19.73 H 3.12 Cl 45.43

Hydrolyse von **11c** mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ führt zu einem chromatographisch (System D, b) einheitlichen Produkt, in dem **10c** nicht nachweisbar ist.

2-Phenyl-1.3-dioxan-ylium-(2)-hexachloroantimonat (11d): Nach der Umsetzung von 2.3 g (8 mMol) *1.3-Dibenzoyloxy-propan (10d)* in 5 ccm CH_2Cl_2 mit 2.4 g (1 ccm; 8 mMol) SbCl_5 in 5 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Verlaufe von 24 Stdn. kristallisiert ein farbloses Salz, das aus CH_3NO_2 /Äther umkristallisiert werden kann. Ausb. 51%, Schmp. $183-185^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 6-H 4.67 t, 5-H 7.18 qui, C_6H_5 1.6–2.4 m, $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.6$ Hz, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (497.7) Ber. C 24.13 H 2.23 Cl 42.74 Gef. C 24.10 H 2.33 Cl 44.30

2-p-Tolyl-1.3-dioxan-ylium-(2)-hexachloroantimonat (11e): Nach der Umsetzung von 1.0 g (3 mMol) *1.3-Di-p-toluyloxy-propan (10e)* in 3 ccm CH_2Cl_2 mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach wenigen Stdn. kristallisiert ein farbloses Salz. Ausb. 67%, Schmp. $145-150^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 6-H 4.68 t, 5-H 7.28 qui, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(p) 2.15 qu und 7.46 s, $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.6$ Hz, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (511.7) Ber. C 25.82 H 2.56 Cl 41.57 Gef. C 25.45 H 2.47 Cl 41.31

2-[4-Methoxy-phenyl]-1.3-dioxan-ylium-(2)-hexachloroantimonat (11f): Nach der Umsetzung von 1.1 g (3 mMol) *1.3-Bis-[4-methoxy-benzoyloxy]-propan (10f)* in 3 ccm CH_2Cl_2 mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird unter Rühren in das fünffache Volumen CCl_4 eingetropf. Dabei scheidet sich ein gelber Sirup ab, der schnell kristallisiert. Ausb. 69%, Schmp. $133-138^\circ$.

NMR (τ -Werte): 4-H und 6-H 4.73 t, 5-H 7.23 qui, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(p) 2.27 qu und 5.96 s, $J_{4,5} = J_{5,6} = 5.6$ Hz, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3[\text{SbCl}_6]$ (527.7) Ber. C 25.04 H 2.48 Cl 40.31 Gef. C 24.61 H 2.47 Cl 41.31

Hydrolyse von **11f** mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Produkt, in dem **10f** nicht nachweisbar ist.

1.2-O-Acetonium-hexachloroantimonat 13a des cis-Cyclopentandiols-(1.2): Nach Umsetzung von 1.0 g (5.4 mMol) *trans-1.2-Diacetoxy-cyclopentan (12a)* in 2 ccm Äthylenchlorid mit 1.8 g (0.8 ccm; 6 mMol) SbCl_5 in 2 ccm Äthylenchlorid bei -10° wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach ca. 1 Stde. kristallisiert ein farbloses Salz, dessen Abscheidung durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 vervollständigt wird. Ausb. 56%, Schmp. $173-175^\circ$ (Zers.).

NMR (τ -Werte): CH_3 7.10 s, Ringmethin 3.75 m, Ringmethylene 7.4–8.2 m, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (461.7) Ber. C 18.21 H 2.40 Cl 46.08 Gef. C 18.18 H 2.78 Cl 45.13

1.2-O-Pivaloxonium-hexachloroantimonat 13b des cis-Cyclopentandiols-(1.2): Nach der Umsetzung von 13.5 g (50 mMol) *trans-1.2-Dipivaloxyloxy-cyclopentan (12b)* in 15 ccm CH_2Cl_2 mit 15.0 g (6.4 ccm; 50 mMol) SbCl_5 in 15 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach ca. 30 Min. kristallisiert ein farbloses Salz, das mit CCl_4 vollständig ausgefällt wird. Ausb. 14.5 g (69%), Schmp. $200-210^\circ$ (Zers.).

NMR (τ -Werte): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.42 s, Ringmethin 3.67 m, Ringmethylen 7.4--8.1 m, in CD_3NO_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{SbCl}_6$ (503.8) Ber. C 23.84 H 3.40 Cl 42.23 Gef. C 23.92 H 3.44 Cl 43.68

Hydrolyse und Peracetylierung von 13a zu cis-1.2-Diacetoxy-cyclopentan (14): 5.5 g **13a** werden unter Rühren in eine Lösung von 25 g NaOAc in 100 ccm Wasser eingetragen. Nach 30 Min. wird mit CHCl_3 extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. zu einer viskosen Flüssigkeit eingengt, die chromatographisch (System A, a) einheitlich ist und kein **12a** enthält. Ausb. 51%. — IR (Film): 3200–3500 (OH), 1700–1750 und 1200–1270/cm (OAc). — Die Acetylierung der Substanz mit *Acetanhydrid/Pyridin* ergibt nach der üblichen Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit, die chromatographisch (System C, a) und IR-spektroskopisch mit **14** (Sdp.₁₅ 113–114 $^\circ$) übereinstimmt.

Umsetzung von cis-1.2-Diacetoxy-cyclopentan (14)⁷⁾ mit SbCl₅: 0.50 g (2.7 mMol) **14** in 1.5 ccm CH_2Cl_2 werden bei -10° mit einer Lösung von 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) SbCl_5 in 2 ccm CH_2Cl_2 versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. scheidet sich langsam eine farblose, amorphe Substanz ab, die nach Hydrolyse mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ das Ausgangsprodukt **14** vollständig zurückbildet, wie die Chromatographie (System C, a) zeigt.

1.2-O-Neopentyliden-cis-cyclopentandiol-(1.2) (16): 10.1 g (20 mMol) **13b** in 50 ccm CH_3CN werden bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 2.0 g fein gepulvertem NaBH_4 in vier Portionen versetzt. Die Lösung wird 20 Min. bei 0° gerührt, vorsichtig mit 60 ccm gesättigter, wäßriger NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert, weitere 30 Min. bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Filtrat dreimal mit CHCl_3 extrahiert. Der CHCl_3 -Extrakt wird mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. bei 30° zu einer farblosen, viskosen Flüssigkeit eingengt, die durch Destillation gereinigt wird. Ausb. 2.2 g (65%), Sdp.₃₀ 91–92 $^\circ$. **16** besteht aus 86% *exo*-Form und 14% *endo*-Form (NMR-spektroskopisch ermittelt).

NMR (τ -Werte): 1-H und 2-H 5.50 m, H_{exo} 5.60 s, Ringmethylen 7.85–8.8 m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ _{exo,endo} 9.07 s, in CDCl_3 ; 1-H und 2-H 5.75 m, H_{exo} 5.63 s, Ringmethylen 7.7–8.9 m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ _{exo} 8.98 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ _{endo} 9.13 s, in Benzol-d₆.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 70.57 H 10.66 Gef. C 70.17 H 10.67

trans-1-Brom-2-pivaloxyloxy-cyclopentan (15): 1.7 g (10 mMol) **16** in 20 ccm absol. CCl_4 werden mit 2.0 g (11 mMol) *N-Brom-succinimid* und 2.0 g BaCO_3 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird über Nacht bei 0° stehengelassen, filtriert, mit gesättigter, wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. bei niedriger Temp. zu einer gelben, viskosen Flüssigkeit eingengt. Ausb. 90%.

NMR (τ -Werte): 1-H 5.75 m, 2-H 4.70 m, Ringmethylen 7.4–8.4 m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.80 s, in CDCl_3 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ (249.2) Ber. C 48.21 H 6.88 Br 32.07 Gef. C 47.88 H 6.54 Br 32.75

1.2-O-Pivaloxonium-hexafluoroantimonat 13b (mit SbF₆[⊖] als Anion) des cis-Cyclopentandiols-(1.2): 0.50 g (2 mMol) **15** in 1 ccm CH_3CN werden mit 0.68 g (2 mMol) AgSbF_6 in 1 ccm CH_3CN 12 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln stehengelassen. Das ausgefallene AgBr wird abfiltriert, mit CH_3CN gewaschen und die CH_3CN -Lösung unter Rühren in das 20fache

Volumen Äther eingetroppt. Dabei scheidet sich ein farbloses, kristallines Salz ab, das an der Ölpumpe über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausb. 0.60 g (75%). Schmp. 190–191° (Zers.).

NMR (τ -Werte): $C(CH_3)_3$ 8.57 s, Ringmethin 3.77 m, Ringmethylen 7.3–8.3 m, in CD_3NO_2 ; $C(CH_3)_3$ 8.56 s, Ringmethin 3.83 m, Ringmethylen 7.3–8.3 m, in CD_3CN .

$C_{10}H_{17}O_2]SbF_6$ (405.0) Ber. C 29.66 H 4.23 Gef. C 28.73 H 4.07

1.2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 18 des cis-Cyclohexandiols-(1.2): Nach Umsetzung von 10 g (50 mMol) *trans-1.2-Diacetoxy-cyclohexan (17)* in 15 ccm CH_2Cl_2 mit 16.5 g (7 ccm; 55 mMol) $SbCl_5$ in 15 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 ein farbloses, kristallines Produkt ausgefällt. Ausb. 25%, Schmp.: bei 108° Veränderung im polarisierten Licht; danach langsame Zersetzung ohne zu schmelzen.

NMR (τ -Werte): CH_3 7.05 s, Ringmethin 4.01 m, Ringmethylen 7.6–8.4 m, in CD_3NO_2 ; CH_3 7.20 s, Ringmethin 4.17 m, Ringmethylen 7.7–8.6 m, in CD_3CN .

$C_8H_{13}O_2]SbCl_6$ (475.7) Ber. C 20.20 H 2.76 Cl 44.72 Gef. C 20.39 H 2.93 Cl 44.51

18 stimmt im NMR-Spektrum mit dem 1.2-O-Acetoxonium-tetrafluorborat des *cis-Cyclohexandiols-(1.2)* überein⁴⁾.

Hydrolyse und Peracetylierung von 18 zu 19: 6.0 g **18** werden unter Rühren in eine Lösung von 25 g $NaOAc$ in 100 ccm Wasser eingetragen. Nach 30 Min. wird mit $CHCl_3$ extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. zu einer farblosen, viskosen Flüssigkeit eingeeengt, die chromatographisch (System E, a) einheitlich ist und kein **17** enthält. Ausb. 76%. — IR (Film): 3200–3500 (OH), 1700–1750 und 1200–1270/cm (OAc). — Die Acetylierung der Substanz mit *Acetanhydrid*/*Pyridin* ergibt nach der üblichen Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit, die chromatographisch (System E, a) und IR-spektroskopisch mit *cis-1.2-Diacetoxy-cyclohexan (19)* (Sdp.₁₂ 118°) übereinstimmt.

Umsetzung von cis-1.2-Diacetoxy-cyclohexan (19) mit SbCl₅: 0.60 g (3 mMol) **19** in 2 ccm Äthylenchlorid werden bei 0° mit einer Lösung von 1.4 g (0.6 ccm; 4.5 mMol) $SbCl_5$ in 2 ccm Äthylenchlorid versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. erstarrt die Reaktionslösung zu einer farblosen Masse, die nach der Hydrolyse das Ausgangsprodukt **19**, wie die chromatographische Untersuchung (System E, a) zeigt, zurückbildet.

2.3-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 21 des cis-exo-Bicyclo[2.2.1]heptandiols-(2.3): Nach Umsetzung von 0.60 g (4.7 mMol) *trans-2.3-Diacetoxy-bicyclo[2.2.1]heptan (20)* in 1.5 ccm CH_2Cl_2 mit 1.5 g (0.6 ccm; 5 mMol) $SbCl_5$ in 2 ccm CH_2Cl_2 bei –10° wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach ca. 1 Stde. wird durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 ein farbloses, kristallines Produkt gefällt. Ausb. 45%, Schmp. 175–177° (Zers.).

2.3-cis-exo-Dihydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan (22): Die Hydrolyse von **21** mit 25proz., wäbr. $NaOAc$ -Lösung führt nach der Aufarbeitung zu einem farblosen, chromatographisch (System C, a) einheitlichen Sirup. — IR (Film): 3200–3500 (OH), 1700–1750 und 1200–1270/cm (OAc). — Der Sirup wird in absol. Methanol gelöst und mit katalytischer Menge $NaOCH_3$ in 15 Min. vollständig verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung ergibt sich ein amorpher Rückstand, der sich gaschromatographisch als **22** identifizieren ließ¹⁵⁾ (50 m-Polyphenyläther-Kapillarsäule, Perkin-Elmer F 6 mit Flammenionisationsdetektor). Dazu wurde der amorphe Rückstand in einem Überschuß an *Trifluoacetanhydrid* gelöst und nach 1/2stdg. Stehenlassen direkt eingespritzt.

1.3-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 24a des cis-Cyclopentandiols-(1.3): Nach Umsetzung von 0.60 g (3 mMol) *trans-1.3-Diacetoxy-cyclopentan (23a)*¹⁶⁾ in 2 ccm CH_2Cl_2 mit 0.9 g (0.4 ccm; 3 mMol) $SbCl_5$ in 2 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 12 Stdn. unter

Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen läßt sich mit CCl_4 ein brauner Sirup ausfällen, der, in wenig CH_3NO_2 gelöst, unter Rühren in einen großen Überschuß Äther eingetropft wird. Dabei scheidet sich ein fast farbloses, kristallines Produkt ab. Ausb. 40%, Schmp.: kontinuierliche Zersetzung.

NMR (τ -Werte): CH_3 7.32 s, Ringmethin 4.10 m, Ringmethylen 7.2—7.6 m, in CD_3NO_2 .
 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (461.7) Ber. C 18.21 H 2.40 Cl 46.08 Gef. C 18.03 H 2.79 Cl 45.71

24a wurde mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ hydrolysiert und das Hydrolysenprodukt nach Aufarbeitung mit katalytischer Menge NaOCH_3 in absol. Methanol vollständig verseift. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand mit *p*-Nitro-benzoylchlorid/Pyridin in das *Bis-O*-[*p*-nitro-benzoyl]-*cis*-cyclopentandiol-(1.3) (**25a**) übergeführt, Schmp. $153^\circ 16'$.

1.3-O-Pivaloxonium-hexachloroantimonat 24b des cis-Cyclopentandiols-(1.3): Nach Umsetzung von 1.35 g (5 mMol) *trans-1.3-Dipivaloxyloxy-cyclopentan* (**23b**) in 4 ccm CH_2Cl_2 mit 1.5 g (0.65 ccm; 5 mMol) SbCl_5 in 4 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird ca. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit CCl_4 ein farbloses, kristallines Salz gefällt, das sich aus CH_3NO_2 /Äther umkristallisieren läßt. Ausb. 0.90 g (43%), Schmp. 137 – 142° (Zers.).

NMR (τ -Werte): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.58 s, Ringmethin 4.03 m, Ringmethylen 7.2—7.6 m, in CD_3NO_2 ;
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.65 s, Ringmethin 4.18 m, Ringmethylen 7.2—7.6 m, in CD_3CN .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (503.8) Ber. C 23.84 H 3.40 Cl 42.23 Gef. C 23.79 H 3.03 Cl 42.62

1.3-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 27a des cis-Cyclohexandiols-(1.3): Nach Umsetzung von 0.50 g (2.5 mMol) *trans-1.3-Diacetoxy-cyclohexan* (**26a**)¹⁷⁾ in 2 ccm CH_2Cl_2 mit 0.80 g (0.4 ccm; 2.5 mMol) SbCl_5 in 2 ccm CH_2Cl_2 bei 0° wird ca. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei beginnt die Kristallisation eines farblosen Produktes. Die Abscheidung wird durch tropfenweisen Zusatz von CCl_4 vervollständigt. Ausb. 59%, Schmp.: kontinuierliche Zers.

NMR (τ -Werte): CH_3 7.15 s, Ringmethin 4.30 m, Ringmethylen 7.3—8.2 m, in CD_3NO_2 .
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6[\text{SbCl}_6]$ (475.7) Ber. C 20.20 H 2.76 Cl 44.72 Gef. C 20.22 H 2.90 Cl 45.60

Die Hydrolyse von **27a** mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Produkt. — IR (Film): 3200—3500 (OH), 1700—1750 und 1200—1270/cm (OAc). — Das Produkt wurde mit katalytischer Menge NaOCH_3 in absol. Äthanol vollständig verseift und nach Aufarbeitung mit *Benzoylchlorid*/Pyridin bei 0° in *Di-O-benzoyl-cis-cyclohexandiol-(1.3)* (**28a**) übergeführt, Schmp. $67^\circ 17'$.

1.3-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 27b des 5.5-Dimethyl-cis-cyclohexandiols-(1.3): Nach Umsetzung von 1.1 g (5 mMol) *trans-1.3-Diacetoxy-5.5-dimethyl-cyclohexan* (**26b**) in 5 ccm CH_2Cl_2 mit 1.8 g (0.8 ccm; 6 mMol) SbCl_5 in 5 ccm CH_2Cl_2 bei Raumtemp. wird ca. 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der schwarzbraunen Lösung läßt sich mit CCl_4 ein dunkelbraunes Produkt fällen; aus CH_3NO_2 /Äther kristallisiert ein schwach gefärbtes Salz, Ausb. 20%, Schmp.: kontinuierliche Zersetzung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (503.8) Ber. C 23.84 H 3.40 Cl 42.23 Gef. C 23.78 H 3.49 Cl 43.67

Reaktion von Polyolestern mit flüssigem Fluorwasserstoff: Handelsüblicher *Fluorwasserstoff* (Sdp. 19°) wurde aus der Stahlbombe in eine Polyäthylenflasche übergeführt und destilliert. Die HF-Reaktionen und NMR-Messungen wurden in speziell angefertigten Teflon-Probenröhrchen²²⁾ durchgeführt, die mit einem Schraubverschluß versehen waren und in normale NMR-Röhrchen eingeführt werden konnten. Die Umsetzungen mit HF wurden bei Raumtemp. durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Die NMR-Messungen erfolgten jeweils bei 0° . Als innerer Standard wurde Natrium-2.2-dimethyl-2-sila-pentansulfonat-(5) verwendet.

2-Methyl-1.3-dioxolan-ylium-(2)-hydrogendifluorid (9a, HF₂[⊖] statt SbCl₆[⊖]): Darstellung aus *1.2-Diacetoxy-äthan (8a)* in HF-Lösung in 48 Stdn. — NMR (τ -Werte): CH₃ 7.26 s, 4-H und 5-H 5.33 s, HOAc 7.53 s, in HF.

2-Methyl-1.3-dioxolan-ylium-(2)-tetrafluoroborat (9a, BF₄[⊖] statt SbCl₆[⊖]): 6.6 g (6 ccm; 45.3 mMol) **8a** wurden in 10 ccm wasserfreiem HF 48 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Dann wurde in die auf 0° gekühlte Reaktionslösung eine ausreichende Menge BF₃-Gas eingeleitet. Nach Entfernung des Kältebades und Zusatz von 10 ccm CH₂Cl₂ wurde das überschüssige HF in einem trockenen Luftstrom entfernt, der Rückstand zweimal mit je 10 ccm CH₂Cl₂ versetzt und das Lösungsmittel jeweils mit trockener Luft abgetrieben. Es wurde ein gelber Sirup erhalten, der nach zweimaligem Umfällen aus CH₃NO₂/Äther ein farbloses, kristallisiertes Produkt ergab. Ausb. 40%, Schmp. 162–164°. Die Verbindung ist nach Schmp. und NMR-Spektrum mit authentischem Material identisch^{3,4)}.

2-Methyl-1.3-dioxan-ylium-(2)-hydrogendifluorid (11a, HF₂[⊖] statt SbCl₆[⊖]): Darstellung aus *1.3-Diacetoxy-propan (10a)* in HF-Lösung in 48 Stdn. — NMR (τ -Werte): CH₃ 7.43 s, 4-H und 6-H 5.05 t, 5-H 7.50 qui, HOAc 7.53 s, in HF.

1.2-O-Acetoxonium-hydrogendifluorid 13a (mit HF₂[⊖] als Anion) des cis-Cyclopentandiols-(1.2): Darstellung aus *cis-1.2-Diacetoxy-cyclopentan (14)* in HF-Lösung in 0.5 Stdn. bzw. aus *trans-1.2-Diacetoxy-cyclopentan (12a)* in HF-Lösung in 72 Stdn. — NMR (τ -Werte): CH₃ 7.32 s, Ringmethin 3.92 m, Ringmethylen 7.6–8.2 m, HOAc 5.52 s, in HF.

O-Acetoxonium-hydrogendifluorid 33 des Di-O-acetyl-pentaerythrits: Darstellung aus *Pentaerythrit-tetraacetat (32)* in HF-Lösung in 1 Stde. Das NMR-Spektrum bleibt mehrere Tage unverändert. — NMR (τ -Werte): CH₃ 7.36 s, Ringmethylen 5.05 s, CH₂ 5.65 s, HOAc 7.53 s, OAc 7.78 s, in HF.

1.2-O-3.4-O-Bis-acetoxonium-bis-hydrogendifluorid 31 des (1.2/3.4)-Cyclopentantetraols: Darstellung aus *Tetra-O-acetyl-(1.2/3.4)-cyclopentantetraol (30)*²³⁾ in HF-Lösung in 1 Stde. — NMR (τ -Werte): CH₃ 7.16 s, Ringmethin 3.53 m, Ringmethylen 6.5–6.7 m, HOAc 7.42 s, in HF.

[483/70]