

Hans Paulsen und Horst Behre

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XIII<sup>1,2)</sup>

## Darstellung und Valenzisomerie von Acyloxonium-Salzen von 1.2.3-Triolen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

Die Acyloxonium-Salze **2**, **5** und **12** des Glycerins, des (1.2/3)-Cyclopentantriols und des (1.2/3)-Cyclohexantriols wurden synthetisiert. Durch schnelle intramolekulare Nachbargruppenreaktion tritt bei den Acyloxonium-Ionen der Triole eine Valenzisomerie zwischen zwei identischen Kationen auf. Durch NMR-Linienform-Berechnungen wurden für den Prozeß beim Pivaloxonium-Ion **13b** (**2d**) des Glycerins die Aktivierungsparameter  $E_a$   $20.1 \pm 0.3$  kcal/Mol,  $\Delta G^\ddagger$   $18.55 \pm 0.06$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger$   $3.2 \pm 1.2$  e. u. und bei dem des (1.2/3)-Cyclopentantriols **15b** (**5b**) zu  $E_a$   $19.4 \pm 0.2$  kcal/Mol,  $\Delta G^\ddagger$   $17.94 \pm 0.06$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger$   $3.0 \pm 0.9$  e. u. in  $CD_3NO_2$  ermittelt.

### Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XIII<sup>1,2)</sup>

#### Synthesis and Valence Isomerism of Acyloxonium Salts of 1.2.3-Triols

The acyloxonium salts **2**, **5**, and **12** of glycerol, (1.2/3)-cyclopentanetriol, and (1.2/3)-cyclohexanetriol are prepared. By fast intramolecular neighboring group participation the acyloxonium ions of the triols show valence isomerism between two identical cations. By n.m.r. lineshape calculations the activation parameters for this process of the pivaloxonium ion **13b** (**2d**) of glycerol are found to be  $E_a$   $20.1 \pm 0.3$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger$   $18.55 \pm 0.06$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger$   $3.2 \pm 1.2$  e. u., and for the (1.2/3)-cyclopentanetriol pivaloxonium ion **15b** (**5b**) to be  $E_a$   $19.4 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta G^\ddagger$   $17.94 \pm 0.06$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger$   $3.0 \pm 0.9$  e. u. in  $CD_3NO_2$ .

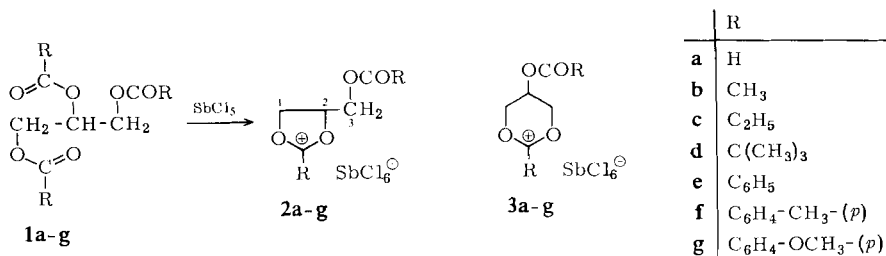
In der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> zeigten wir, daß 1.2-Diolester mit  $SbCl_5$  leicht zu Acyloxonium-Salzen reagieren, wobei offenbar durch Komplexbildung mit dem  $SbCl_5$  und bei zusätzlicher Nachbargruppenunterstützung ein Acylat-Ion gut ablösbar wird. Dieses Verfahren läßt sich, wie wir fanden, auch auf 1.2.3-Triolester anwenden, sofern die sterische Anordnung der Verbindungen eine entsprechende Reaktion erlaubt.

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1264 (1971), vorstehend.

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

### Darstellung von Acyloxonium-Salzen von 1.2.3-Triolen

Nach der Methode von *Meerwein*<sup>3)</sup> ist das Acetoxonium-Salz **2b** des Glycerins durch Umsetzung von 1.2-Diacetoxy-3-chlor-propan mit  $\text{SbCl}_5$  nicht darstellbar<sup>1)</sup>. Sehr leicht und in guten Ausbeuten erhält man dagegen das Salz **2b** durch Umsetzung von Glycerintriacetat (**1b**) mit  $\text{SbCl}_5$  in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Hierbei entsteht nur das Fünfring-Acetoxonium-Salz **2b**, ein Anteil an gleichfalls möglichem Sechsring-Acetoxonium-Salz **3b** ließ sich auch bei Variation des Restes R NMR-spektroskopisch in keinem Fall nachweisen.



Zur Überprüfung der Reaktivität verschiedener Acylgruppen wurden eine Reihe von Glycerinestern **1a–g** mit  $\text{SbCl}_5$  in Methylenchlorid umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Hieraus ist zu ersehen, daß die Acetyl-(**1b**), Propionyl-(**1c**) und Pivaloyl-Verbindungen (**1d**) bereits bei Raumtemperatur reagieren und sich erheblich schneller umsetzen als alle Benzoyl-Verbindungen **1e–g**. Aus den Estern **1f** und **1g** sind die entsprechenden Acyloxonium-Salze **2f** und **2g** nur in unbefriedigenden Ausbeuten als sirupöse Produkte erhältlich, deren NMR-Spektren jedoch zeigen, daß weitgehend einheitliche Acyloxonium-Salze vorliegen. Am schwierigsten reagiert das Glycerintriformiat (**1a**). Auch unter drastischen Reaktionsbedingungen ist nur ein Produkt zu erhalten, in dem sich neben viel  $\text{SbCl}_5$ -Addukt das Formoxonium-Salz **2a** nur bis maximal 35% anreichern läßt.

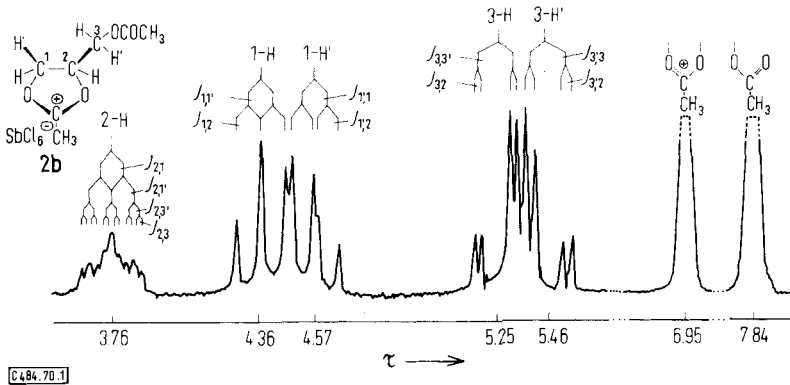
Tab. 1. Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Acyloxonium-Salzen des Glycerins

Ausgangs- verbindung	R	Temp.	Zeit (Std.n.)	Ausb. (%)	Produkt	Lösungsmittel
<b>1b</b>	$\text{CH}_3$	20°	12	53	<b>2b</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1c</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	20°	12	60	<b>2c</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1d</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	20°	24	63	<b>2d</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1e</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	40°	72	44	<b>2e</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1f</b>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(p)$	40°	72		<b>2f</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1g</b>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$	40°	72		<b>2g</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Glycerintriacetat (**1b**) reagiert in wasserfreiem HF unter Zusatz von  $\text{BF}_3$  ebenfalls schnell (3 Std.n., 20°) und quantitativ zu einer Lösung des Acetoxonium-Salzes **2b**

<sup>3)</sup> *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).

mit  $\text{BF}_4^-$  als Anion. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem des entsprechenden  $\text{SbCl}_6^-$ -Salzes **2b** überein. Es gelingt jedoch nicht, ein  $\text{BF}_4^-$ -Salz unzersetzt aus der HF-Lösung zu isolieren.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Acetoxonium-Salzes **2b** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , TMS innerer Standard, 100 MHz

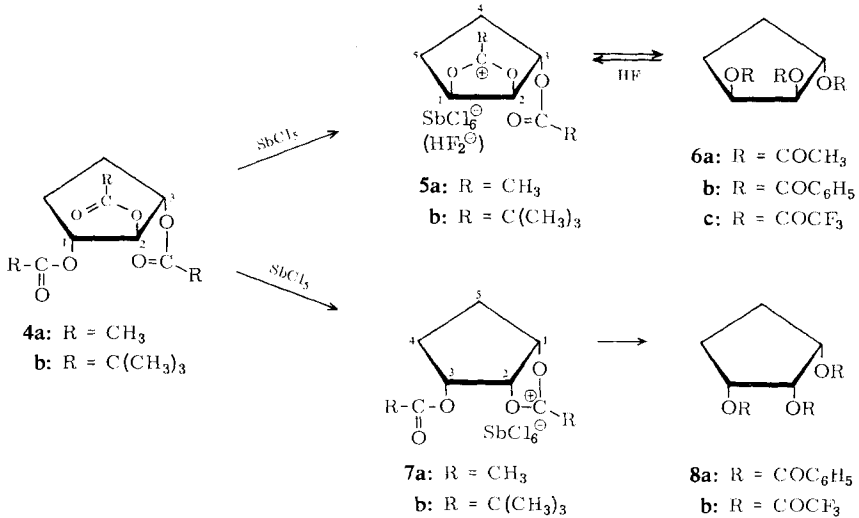
Alle Acyloxonium-Salze **2a–g** weisen ein ähnliches, charakteristisches NMR-Spektrum auf. Als Beispiel zeigt Abbild. 1 einen Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum des 1,2-O-Acetoxonium-SbCl<sub>6</sub>-Salzes **2b** des 3-O-Acetyl-glycerins in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ . Außer dem chemisch unterschiedlichen Protonenpaar am C-1 sind auch die beiden diastereotopen Methylen-Protonen am C-3 anisochron. So ergeben sich mit dem Proton an C-2 zwei charakteristische ABX-Systeme, wobei die beiden Protonen am C-1 infolge der Nähe der positiven Ladung weiter zu niedriger Feldstärke verschoben sind als die am C-3. Mit der Formel **3b** ist das Spektrum unvereinbar. Bemerkenswert ist, daß bei allen Verbindungen **2a–g** für die beiden Kopplungen  $J_{1,2}$  8,0–9,5 Hz und  $J_{1,2'}$  8,5–9,0 Hz große Werte gefunden werden. Dies deutet darauf hin, daß der Dioxolanylium-Ring allgemein bevorzugt eine weitgehend planare Konformation einnimmt. Alle Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzversuche gesichert. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren ist aus den NMR-Daten im experimentellen Teil zu ersehen.

Tri-*o*-acetyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (**4a**) reagiert leicht mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 1,5 Stdn., 20°), wobei als einziges Reaktionsprodukt das Acetoxonium-Salz **5a** des (1.2/3)-Cyclopentantriols isoliert wird. Hydrolyse von **5a** mit wäßriger Natriumacetat-Lösung, vollständige Verseifung mit  $\text{NaOCH}_3$  und Perbenzoylierung führt zum bekannten Tri-*o*-benzoyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (**6b**)<sup>4,5</sup>.

Das bei der Reaktion von **4a** mit  $\text{SbCl}_5$  ebenfalls mögliche Produkt **7a** läßt sich auch nicht in geringer Menge in der Reaktionsmischung nachweisen. Dies bedeutet, daß beim Triacetat **4a** die Acetylgruppen am C-1 oder C-3 stärker komplexiert und erheblich leichter als Acetat-Ion abgespalten werden. Die Acetylgruppe am C-2 bleibt erhalten und wirkt ausschließlich als nachbargruppenaktiver Substituent.

<sup>4</sup>) R. Steyn und H. Z. Sable, *Tetrahedron* [London] **25**, 3579 (1969).

<sup>5</sup>) G. Wolczunowicz, F. G. Cocu und Th. Posternak, *Helv. chim. Acta* **53**, 2276 (1970).



Das Tri-*O*-acetyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (**6a**) besitzt eine *cis*-1.2-Diolester-Gruppierung und reagiert daher beim Auflösen in HF in schneller Reaktion (0.5 Std., 20°) zum gleichen Acetoxonium-Salz **5a** mit  $\text{HF}_2^-$  als Anion. Die NMR-Spektren der auf beiden Wegen dargestellten Produkte entsprechen sich. Es gelingt nicht, aus der HF-Lösung, auch unter Austausch des Anions, ohne Zersetzung ein Salz zu isolieren. Das Triacetat **4a** ohne *cis*-1.2-Diolester-Gruppierung reagiert in HF äußerst langsam (72 Std., 20°) zu **5a** mit  $\text{HF}_2^-$  als Anion. In der Endphase entspricht das NMR-Spektrum dem aus **6a** in HF erhaltenen Produkt.

Das NMR-Spektrum des Salzes **5a** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  läßt sich gut analysieren, da die Ringmethinprotonen 1-H ( $\tau$  3.60), 2-H ( $\tau$  3.98) und 3-H ( $\tau$  4.53) in der angegebenen Reihenfolge zu niedriger Feldstärke verschoben sind und durch Entkopplungsversuche entsprechend zugeordnet werden können. Die Kopplungskonstante  $J_{2,3}$  ist kleiner als 0.5 Hz. Hieraus folgt, daß 2-H und 3-H *trans*-ständig sein müssen<sup>6,7</sup>), was der (1.2/3)-Cyclopentantriol-Konfiguration entspricht. Die anderen Kopplungskonstanten besitzen Werte, wie sie für Verbindungen mit zwei *cis*-kondensierten Fünfringen gefunden wurden<sup>6,7</sup>) (s. exp. Teil).

Einen völlig anderen Reaktionsverlauf zeigt dagegen die Reaktion von Tri-*O*-pivaloyl-(1.3/2)-cyclopentantriol (**4b**) mit  $\text{SbCl}_5$ . Man erhält hierbei ein Salzgemisch, das nach den integrierten NMR-Spektren zu 57% aus der *all-cis*-Verbindung **7b** und zu 43% aus dem Pivaloxonium-Salz **5b** besteht. Hydrolysiert man das Salzgemisch **5b** + **7b**, verseift die restlichen Pivaloylgruppen und überführt das Gemisch der freien Triole mit  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  in die Trifluoracetate, so lassen sich diese gaschromatographisch analysieren. Hierbei wird 61% Tris-trifluoracetat **8b** des (1.2.3/0)-Cyclopentantriols und 39% von **6c** gefunden. Tris-*O*-trifluoracetyl-(1.3/2)-cyclopentantriol war in der Reaktionsmischung nicht nachweisbar.

<sup>6</sup>) H. Z. Sable, W. M. Ritchey und J. E. Nordlander, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **1**, 10 (1965); J. org. Chemistry **31**, 3771 (1966).

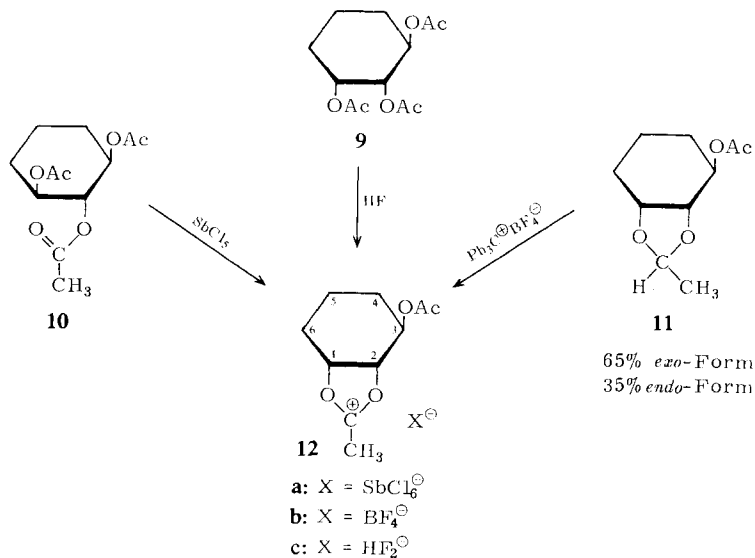
<sup>7</sup>) B. Coxon, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **8**, 125 (1968).

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf läßt sich verstehen, wenn man eine sterische 1,3-Wechselwirkung der beiden Pivaloylgruppen am C-1 und C-3 annimmt, die die Komplexierung an diesen beiden Gruppen behindert. Es kommt jetzt zu einer stärkeren Komplexierung mit der ungehinderten Pivaloylgruppe am C-2, die dann unter Nachbargruppenunterstützung leichter als Anion abgespalten wird, wobei **7b** entsteht.

Das Pivaloxonium-Salz **7b** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerer löslich als **5b** und kann durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten werden. Durch Hydrolyse und Verseifung ist hieraus (1.2.3/0)-Cyclopentantriol erhältlich, das ein kristallines Tribenzoat **8a** liefert. Da in der Cyclopentan-Reihe die Cyclite mit *all-cis*-Konfiguration nach den bekannten Methoden prinzipiell schwierig zugänglich sind<sup>4)</sup>, eröffnet die angegebene Reaktionsfolge einen neuen wertvollen Syntheseweg.

Das NMR-Spektrum des Salzes **7b** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ist analysierbar. Die Ringmethinprotonen 1-H ( $\tau$  3.70) und 2-H ( $\tau$  3.77) liegen nahe zusammen, während 3-H ( $\tau$  4.74) deutlich abgesetzt ist. Für die Vicinalkopplung  $J_{2,3}$  6.0 Hz ergibt sich ein viel größerer Wert. Hieraus folgt, daß 2-H und 3-H *cis*-ständig sind<sup>6,7)</sup>, was mit der *all-cis*-Konfiguration übereinstimmt (s. exp. Teil). Aus der Mutterlauge der Kristallisation von **7b** ließ sich angereichertes **5b** kristallin gewinnen, dessen NMR-Spektrum dem von **5a** entspricht. Zur Charakterisierung wurde **5b** entsprechend wie **5a** in das Tribenzoat **6b** übergeführt.

Tri-*O*-acetyl-(1.3/2)-cyclohexantriol (**10**)<sup>8)</sup> reagiert äußerst schwierig mit  $\text{SbCl}_5$  zum Acetoxonium-Salz **12a**. Bei 20° werden nur  $\text{SbCl}_5$ -Addukte gebildet, die bei der Hydrolyse **10** zurückbilden. Drastischere Reaktionsbedingungen (40°, 70 Stdn.) führen zu braunen sirupösen Produkten, in denen nach dem NMR-Spektrum **12a** zwar angereichert ist, aus denen ein kristallisiertes Salz aber nicht erhalten werden kann. Die Reaktionsträgheit von **10** ist zu verstehen, da in der bevorzugten Konformation alle drei Substituenten äquatorial stehen. Die  $\text{SbCl}_5$ -Reaktion erfordert zur Ablösung



eines Acetat-Ions eine Nachbargruppenunterstützung, wofür eine axiale Anordnung der Substituenten notwendig wäre. Da der Übergang in die inverse Konformation zusätzliche Energie erfordert, ist die Reaktion erheblich verlangsamt.

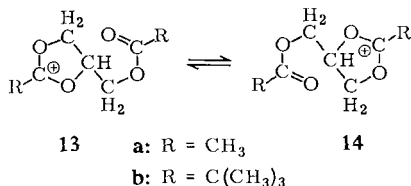
Ein besseres Ausgangsmaterial ist das Acetal **11**. Dies ist aus (1.2/3)-Cyclohexantriol<sup>8)</sup> durch Umsetzung mit Acetaldehyd-diäthylacetal unter Zusatz katalytischer Mengen von Benzoylchlorid<sup>9)</sup> und anschließender Acetylierung der 3-OH-Gruppe zugänglich. Hierbei wird nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von 65% *exo*- und 35% *endo*-Acetal erhalten, mit dem direkt eine Hydridabsplaltungsreaktion durchgeführt werden kann. In CH<sub>3</sub>CN oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN reagiert **11** mit Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (20°, 24 Stdn.) unter Hydridabsplattung zum BF<sub>4</sub>-Salz **12b**.

Die BF<sub>4</sub>-Salze sind generell instabiler als die SbCl<sub>6</sub>-Salze. Das BF<sub>4</sub>-Salz **12b** wurde daher als braunes halbkristallines Produkt erhalten, das sich infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht ohne Zersetzung vom anhaftenden Lösungsmittel befreien läßt. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen, insbesondere die Valenzisomerie, wurde das Acetoxonium-Salz **12b** daher unmittelbar aus den Komponenten in CD<sub>3</sub>CN dargestellt und durch wiederholtes Umfällen aus CD<sub>3</sub>CN/CCl<sub>4</sub> vom nicht umgesetzten Acetal **11** und dem gebildeten Triphenylmethan befreit. Auf diese Weise werden reine Lösungen von **12b** erhalten.

Tri-*O*-acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriol (**9**)<sup>8)</sup> besitzt eine *cis*-1.2-Diolester-Gruppierung und reagiert in HF schnell (20°, 1 Stde.) zu einer HF-Lösung des Acetoxonium-Salzes **12c**. Das Triacetat **10** reagiert in HF auch nach mehreren Tagen nicht zu **12c**. Die NMR-Spektren der nach den drei Methoden dargestellten Acetoxonium-Salze **12a**, **12b** und **12c** entsprechen sich. Es werden Acetoxonium-Methyl- und Acetyl-Methylprotonen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 gefunden. Die Ringmethin- und Ringmethylene-Protonen ergeben, wie bei Struktur **12** zu erwarten, ein kompliziertes, schwierig analysierbares System.

### Valenzisomerie der Acyloxonium-Kationen von 1.2.3-Triolen

Acyloxonium-Ionen des Glycerins vom Typ **13** sind die einfachsten Modellsubstanzen, an denen die Kinetik einer intramolekularen Nachbargruppenreaktion studiert werden kann. Das Ion **13** kann unter nucleophilem Angriff der vicinalen Acylgruppe und *trans*-Öffnung des Dioxolanylium-Ringés in das Ion **14** umlagern. Da beide Ionen strukturgleich sind, kann man von einer degenerierten Valenzisomerie des Acyloxonium-Kations sprechen.



<sup>8)</sup> J. A. McRae, R. Y. Moir, J. W. Haynes und L. G. Ripley, J. org. Chemistry **17**, 1621 (1952); R. A. B. Bannard, A. A. Casselmann, E. J. Langstaff und R. Y. Moir, Canad. J. Chem. **46**, 35 (1968); C. J. Gogek, R. Y. Moir, J. A. McRae und C. B. Purves, ebenda **29**, 938 (1951).

<sup>9)</sup> C. K. J. Kovács, Tetrahedron [London] **23**, 4181 (1967).

Zum Nachweis einer derartigen Umlagerung erwies sich die NMR-Spektroskopie als geeignet<sup>10)</sup>. Das NMR-Spektrum des Acetoxonium-Salzes **13a** zeigt bei Raumtemperatur getrennt ein Acetoxonium-Methyl-Signal bei niedrigerer Feldstärke und ein normales Acetyl-Methyl-Signal. Bei der Reaktion **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a** wird jeweils eine Acetoxonium-Methyl-Gruppe in eine normale Acetylgruppe umgewandelt und umgekehrt. Verläuft die Umlagerung **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a** schnell im Sinne der NMR-Zeitskala, so sollten beide Signale zu einem Mittelwertsignal verschmelzen. Erhitzt man ein Lösung von **13a** (**2b**) in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, bei der bei 30° getrennte Methyl-Signale zu erkennen sind, auf 105°, so wird in der Tat eine Coaleszenz beider Methylsignale beobachtet. Damit ist die Valenzisomerie des Glycerin-Acetoxonium-Kations bewiesen.

Das Acetoxonium-Salz **13a** (**2b**) des Glycerins ist thermisch relativ empfindlich, so daß bei den NMR-Erheizungsversuchen störende Zersetzungsreaktionen auftreten. Man muß deshalb bestrebt sein, die Coaleszenz-Untersuchungen bei möglichst

$$\Delta G^\ddagger = 2.303 \cdot R \cdot T_c \cdot \lg \frac{\sqrt{2}}{\pi} \cdot \frac{k_b}{h} \cdot \frac{T_c}{\Delta\nu} \quad (1)$$

$T_c$  = Coaleszenztemperatur

$\Delta\nu$  = Chemische Verschiebungsdifferenz der Signale

niedriger Temperatur durchzuführen. Aus der Näherungsgleichung<sup>11)</sup>(1) ergibt sich, daß hierfür die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  möglichst klein und die chemische Verschiebungsdifferenz  $\Delta\nu$  der coaleszierenden Signale verringert werden sollte.

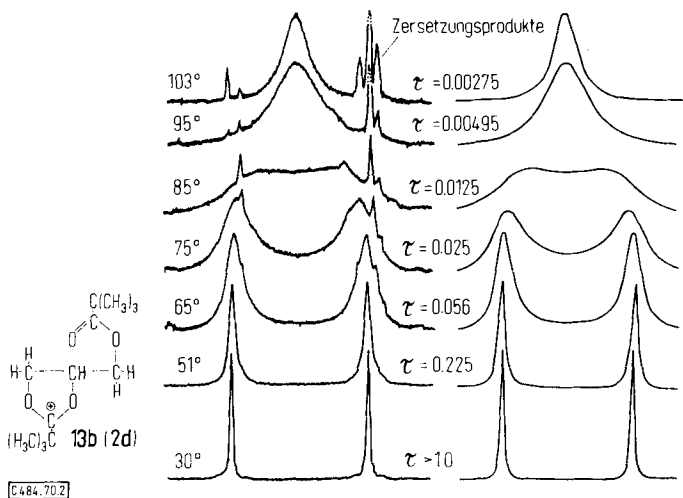
Diese Voraussetzungen sind besonders gut bei dem Pivaloxonium-Salz **13b** (**2d**) des Glycerins gegeben. Die Pivaloyl-Gruppe ist mindestens ebenso nachbargruppenaktiv wie die Acetyl-Gruppe (s. Tab. 1), d. h. der  $\Delta G^\ddagger$ -Wert wird ähnlich niedrig wie bei **13a** sein. Das Singulett der tert.-Butyl-Gruppe am Dioxolanylium-Ring von **13b** ist dagegen relativ zum normalen Pivaloyl-tert.-Butyl-Signal nicht so weit zu niedriger Feldstärke verschoben, da hier die Methylprotonen um eine C—C-Bindung weiter von der positiven Ladung entfernt sind. Die Frequenzaufspaltung  $\Delta\nu$  ist somit erheblich kleiner, und es wird für die Umlagerung **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> eine Coaleszenz bereits bei 87° beobachtet. Auf Abbild. 2 links sind die temperaturabhängigen NMR-Spektren des Pivaloxonium-Salzes **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** des Glycerins wiedergegeben. Man erkennt, daß die Coaleszenztemperatur ohne wesentliche Zersetzung erreicht wird; beim Abkühlen der Lösung erhält man das Ausgangsspektrum zurück.

Bei den Acyloxonium-Salzen **2e—g** des Glycerins läßt sich die Valenzisomerie NMR-spektroskopisch nicht nachweisen, obwohl gerade bei **2f** und **2g** die Frequenzaufspaltungen  $\Delta\nu$  der Methyl- bzw. Methoxy-Methyl-Protonen-Signale von gleicher Größe sind wie die Aufspaltung der tert.-Butyl-Signale in **13b**. Offensichtlich sind die *p*-Toluoyl- und *p*-Methoxy-benzoyl-Reste weniger nachbargruppenaktiv, so daß die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte zu groß werden.

Auch bei den Acyloxonium-Verbindungen **15** des (1.2/3)-Cyclopentantriols sollte eine entsprechende Umlagerung **15**  $\rightleftharpoons$  **16** zu beobachten sein. Das Acetoxonium-Salz **15a** (**5a**) ist relativ stabiler als die entsprechende Glycerinverbindung. In CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

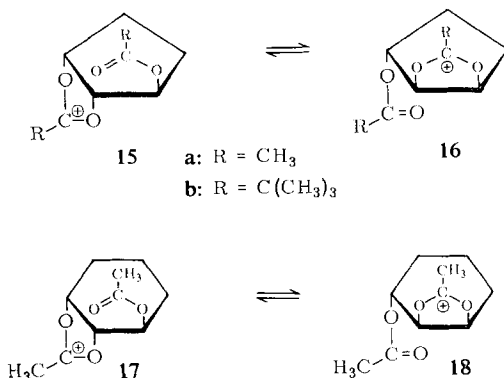
<sup>10)</sup> G. Binsch, Topics in Stereochemistry 3, 97 (1968).

<sup>11)</sup> M. T. Rogers und J. C. Woodbrey, J. physic. Chem. 66, 540 (1962).



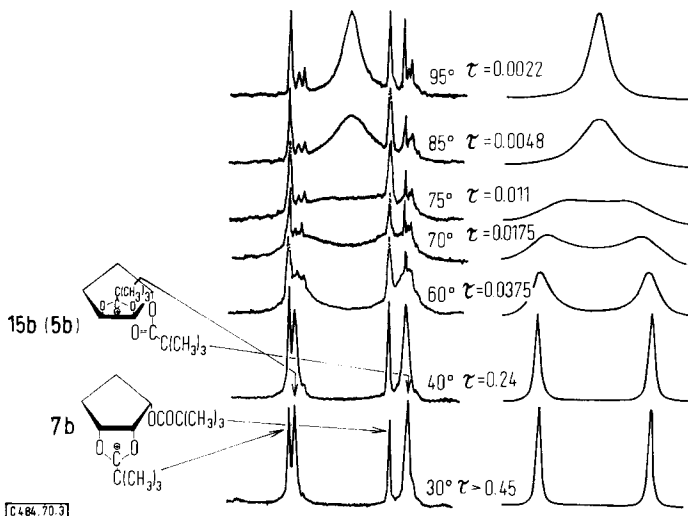
Abbild. 2. Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen NMR-Spektrum von **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** (nur tert.-Butylsignale). Links experimentelles, rechts berechnetes Spektrum

bzw.  $C_6H_5NO_2$  beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Methyl-Signale, und die Lösung kann ohne wesentliche Zersetzung über die Coaleszenztemperatur ( $92^\circ$ ) hinaus bis  $107^\circ$  erhitzt werden. Damit ist die schnelle Umlagerung **15a**  $\rightleftharpoons$  **16a** bewiesen.



Bei der Reaktion von Tri-*O*-pivaloyl-(1.3/2)-cyclopentantriol (**4b**) mit  $SbCl_5$  wurde, wie anfangs gezeigt, ein Salzgemisch von **7b** und **5b** erhalten. Das Pivaloxonium-Salz **7b** mit der *all-cis*-Konfiguration ist nicht umlagerungsfähig und sollte ein temperaturunabhängiges NMR-Spektrum liefern. Das Salz **5b** dagegen sollte im Sinne des Gleichgewichts **15b**  $\rightleftharpoons$  **16b** eine schnelle Umlagerung eingehen. Das unterschiedliche Verhalten beider Salze läßt sich sehr gut zeigen, wenn man das NMR-Spektrum des Salzgemisches **7b** + **5b** in  $CD_3NO_2$  bei verschiedenen Temperaturen aufnimmt (s. Abbild. 3 links). Die beiden tert.-Butyl-Singulets von **7b** bleiben beim Erhitzen der Lösung unverändert, während die beiden entsprechenden tert.-Butyl-Signale von **5b** bei  $75^\circ$  coaleszieren und bei  $95^\circ$  bereits ein ausgeprägtes Mittelwertsignal liefern, das durch die schnelle Umwandlung **15b**  $\rightleftharpoons$  **16b** zustande kommt.





Abbild. 3. Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen NMR-Spektrum  $15b \rightleftharpoons 16b$  mit dem temperaturunabhängigen NMR-Spektrum von  $7b$ . Links experimentelles, rechts berechnetes ( $15b \rightleftharpoons 16b$ ) Spektrum

Das Acetoxonium-Salz  $17$  ( $12b$ ), das in  $18$  umlagern kann, erwies sich als thermisch wenig stabil. In  $CD_3CN$  beobachtet man bis  $80^\circ$  eine sehr starke Linienverbreiterung der beiden Methyl-Singulets, was für die Umlagerung  $17 \rightleftharpoons 18$  spricht. Infolge starker Zersetzung kann die Coaleszenztemperatur der Methyl-Signale nicht beobachtet werden. Durch Extrapolation und Vergleich mit den Erhitzungskurven der anderen Acetoxonium-Ionen läßt sie sich aber soweit abschätzen, daß daraus die freie Aktivierungsenthalpie annähernd ermittelt werden kann.

Für die fünf untersuchten umlagerungsfähigen Systeme wurden nach Gleichung (1) aus Coaleszenztemperatur  $T_c$  und Frequenzaufspaltung  $\Delta\nu$  die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  errechnet und in Tab. 2 zusammengefaßt. Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte liegen etwa um  $18$  kcal/Mol. Die Werte der Cyclopentantriol-Systeme sind um etwa  $0.6$ – $0.7$  kcal/Mol niedriger als die der Glycerin-Systeme. Beim Wert des Cyclohexantriol-Systems ist der Fehler relativ groß.

Um von dem Umlagerungsprozeß die Arrhenius-Parameter und weitere thermodynamische Daten zu gewinnen, wurde für die Systeme  $13b \rightleftharpoons 14b$  und  $15b \rightleftharpoons 16b$  eine Linienform-Berechnung durchgeführt. Die Salze  $13b$  ( $2d$ ) und  $15b$  ( $5b$ ) waren stabil genug, um genügend exakte experimentelle Spektren zu gewinnen, die mit den berechneten zu vergleichen waren.

Für den vorliegenden Fall ist die GMS-Methode nach Gutowsky, McCall und Slichter<sup>12)</sup> geeignet, die die Linienform  $g(\nu)$  eines NMR-Signals für den Fall behan-

<sup>12)</sup> H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. chem. Physics **21**, 279 (1953); H. S. Gutowsky und C. H. Holm, ebenda **25**, 1228 (1956).

delt, daß der Kern an einem chemischen Austauschprozeß zwischen zwei Positionen (A) und (B) verschiedener Larmor-Frequenz beteiligt ist. Die Ausgangsgleichungen der GMS-Methode sind mehrfach diskutiert worden<sup>13)</sup>.

Als Parameter treten hierbei auf:  $\tau_A$  bzw.  $\tau_B$  = mittlere Lebensdauer des Kerns in den Positionen A bzw. B,  $\Delta$  = Halbwertsbreite der Signale bei Abwesenheit von Austausch ( $\tau \rightarrow \infty$ ),  $p_A$  bzw.  $p_B$  = Molenbrüche der Komponenten A bzw. B,  $\nu_A$  bzw.  $\nu_B$  = Resonanzfrequenzen des Kerns in A bzw. B. Bei den Systemen **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** bzw. **15b**  $\rightleftharpoons$  **16b** wird die GMS-Methode zur Berechnung der temperaturabhängigen Veränderungen der tert.-Butyl-Signale angewendet, wobei die Linienverbreiterung durch einen Austausch der tert.-Butyl-Protonen zwischen den Resonanzfrequenzen  $\nu_{13b}$  und  $\nu_{14b}$  bzw.  $\nu_{15b}$  und  $\nu_{16b}$  zustande kommt (chemical exchange between two sites). Es folgt dann, da beide Formen in gleicher Menge vorliegen:

$$p_A = p_B = 1/2$$

$$\tau_A = \tau_B = 2\tau = 1/k_A = 1/k_B$$

Zur Berechnung der Spektren wurden die Rechenoperationen mit Hilfe eines hierfür geschriebenen Programms<sup>14)</sup> durchgeführt. Bei vorgegebenen Parametern  $\Delta$ ,  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $p_A$  und  $p_B$  wird für beliebig zu wählende  $\tau$ -Werte die Linienform  $g(\nu)$  berechnet und durch einen Datenplotter im Maßstab des experimentellen Spektrums aufgezeichnet, so daß ein direkter Vergleich möglich ist. Bei Identität der Spektren ergibt sich aus den theoretischen Spektren die mittlere Lebensdauer  $\tau$  und damit die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bei der experimentell bestimmten Temperatur. Auf Abbild. 2 und Abbild. 3 sind jeweils rechts neben der Auswahl der experimentell bestimmten Spektren die entsprechenden berechneten wiedergegeben.

Bei dem System **15b**  $\rightleftharpoons$  **16b** wurde der nicht umlagerungsfähige Anteil an **7b** in dem berechneten Teil der Spektren (rechts) nicht berücksichtigt und ist daher nicht mitgezeichnet worden.

Die Ergebnisse der Auswertung für die Reaktionen **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** und **15b**  $\rightleftharpoons$  **16b** sind in Abbild. 4 in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltenen Arrhenius-Gleichungen haben die Form:

$$k_{13b} = k_{14b} = 10^{13.9 + 0.2} \exp[(-20100 \pm 300)/RT] \text{sec}^{-1}$$

$$k_{15b} = k_{16b} = 10^{13.9 + 0.1} \exp[(-19400 \pm 200)/RT] \text{sec}^{-1}$$

Nach der absoluten Reaktionstheorie sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten mit den thermodynamischen Größen des Übergangszustandes durch die Eyring-Gleichung<sup>15)</sup> verknüpft. Die sich daraus ergebenden Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

<sup>13)</sup> H. Günther, R. Schubart und E. Vogel, Z. Naturforsch. **22b**, 25 (1967); M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron [London] **23**, 4467 (1969).

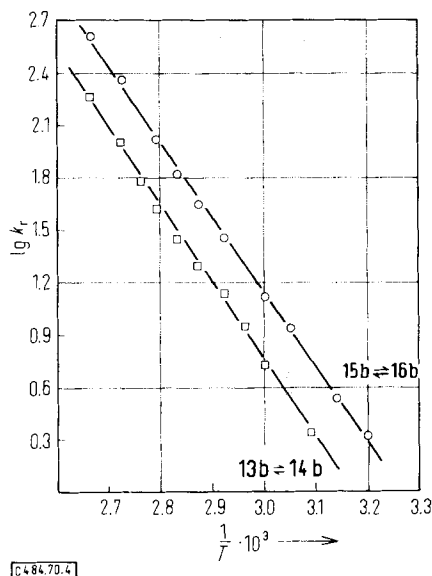
<sup>14)</sup> Herrn Dr. H. Günther, Köln, sind wir für die Hilfe bei den Berechnungen und die Zurverfügungstellung des Fortran-Programms „THEO LIFOBAUS“ zu großem Dank verpflichtet.

<sup>15)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, S. 90, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Tab. 2. Zusammenstellung der thermodynamischen Daten der untersuchten valenzisomeren Acyloxonium-Systeme der 1.2.3-Triole

System	Signal	Werte nach Gleichung (1)			Werte nach der Linienform-Berechnung, GMS-Methode			Lösungs- mittel	
		$T_c$ (°K)	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta G^\ddagger$ $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ bei $T_c$	$E_a$ $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$	$\lg A^a$	$\Delta G^\ddagger$ $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ bei 25°C		$\Delta S^\ddagger$ (e. u.) bei 25°C
<b>13a</b> $\rightleftharpoons$ <b>14a</b>	CH <sub>3</sub>	$\approx 378$	53.5	18.7	—	—	—	—	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
<b>13b</b> $\rightleftharpoons$ <b>14b</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	360	21.8	18.4	20.1 $\pm$ 0.3	13.9 $\pm$ 0.2	18.55 $\pm$ 0.06	3.2 $\pm$ 1.2	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
<b>15a</b> $\rightleftharpoons$ <b>16a</b>	CH <sub>3</sub>	365	54.0	18.0	—	—	—	—	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
<b>15b</b> $\rightleftharpoons$ <b>16b</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	348	22.3	17.8	19.4 $\pm$ 0.2	13.9 $\pm$ 0.1	17.94 $\pm$ 0.06	3.0 $\pm$ 0.9	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
<b>17</b> $\rightleftharpoons$ <b>18</b>	CH <sub>3</sub>	$\approx 368$	43.0	$\approx 18.4$	—	—	—	—	CD <sub>3</sub> CN

a)  $A$  = Frequenzfaktor in der Arrhenius-Gleichung.



Abbild. 4. Arrhenius-Diagramm für die Reaktionen  $13b \rightleftharpoons 14b$  und  $15b \rightleftharpoons 16b$

Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die nach der Näherungsgleichung (1) und der Linienform-Berechnung ermittelten  $\Delta G^\ddagger$ -Werte recht gut, innerhalb der Fehlergrenze, übereinstimmen. Die Werte der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  sind für beide berechneten Prozesse etwa gleich; sie sind relativ klein und positiv, was für eine hohe Wahrscheinlichkeit des Übergangszustandes spricht. Die bereits bei den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten gefundene Energiedifferenz von 0,6–0,7 kcal/Mol zwischen dem Prozeß  $13b \rightleftharpoons 14b$  des monocyclischen Pivaloxonium-Ions des Glycerins und dem des bicyclischen Pivaloxonium-Ions  $15b \rightleftharpoons 16b$  des (1,2/3)-Cyclopentantriols tritt unvermindert beim Vergleich der Arrhenius'schen Aktivierungsenergien  $E_a$  wieder auf. Dies deutet darauf hin, daß der aktivierte Komplex beim zweiten Prozeß in der Tat eine entsprechend niedrigere Energie besitzt, was vermutlich auf eine günstigere sterische Anordnung im bicyclischen System  $15b \rightleftharpoons 16b$  im Übergangszustand zurückzuführen ist.

### Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel G nach Stahl verfolgt. Laufmittel: System A: Benzol/Äthanol (3 : 1) mit 3,2% Wasser, B: n-Butanol/Aceton/Wasser (4 : 5 : 1), C: Benzol, D: Benzol/Aceton (15 : 1), E: Benzol/Aceton (9 : 1). Anfärbung mit a: Hydroxamsäure-Probe ( $\text{NH}_2\text{OH}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), b:  $\text{KMnO}_4/\text{NaJO}_4$ , c: Joddampf, d: konz. Schwefelsäure.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrophotometer, als Film aufgenommen; NMR-Spektren: T 60-, A 60- und HA 100-NMR-Spektrometer von Varian, innerer Standard stets TMS, nur in flüssigem HF Natrium-2,2-dimethyl-2-sila-pentansulfonat-(5); Spinnetkopplungsexperimente: Varian V-3521 A Integrator-Decoupler, frequency-sweep-Methode bei 100 MHz; Gaschromatographie: Perkin-Elmer F20, quantitative Auswertung mit Digitalintegrator CRS 100 von Infotronics.

Die Spektren für die Linienform-Messungen wurden mit einem Varian A 60 NMR-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Die Kalibrierung<sup>16)</sup> erfolgte nach der Seitenbanden-Technik mittels eines Wandel und Goltermann-Frequenzgenerators MG-60 und eines Hewlett-Packard-Zählers 5212 A. Zur Temperaturmessung wurden Äthylenglykol-Proben verwendet. Die Berechnungen erfolgten nach dem „THEO LIFOBAUS“<sup>14)</sup>-Fortran-Programm und wurden am Deutschen Rechenzentrum Darmstadt auf einer IBM-7090-Rechenanlage durchgeführt.

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, feste Substanzen durch wiederholte Kristallisation gereinigt. Ihre Siede- und Schmelzpunkte sind bei der Beschreibung der Acyloxonium-Salze, zu deren Herstellung sie verwendet wurden, angegeben. Alle Lösungsmittel wurden wegen der starken Hydrolysenempfindlichkeit von Acyloxonium-Salzen absolutiert.

*1,2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 2b des 3-O-Acetyl-glycerins:* 7.5 g (6.5 ccm; 34.5 mMol) *Glycerintriacetat (1b)* in 7 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden auf 0° gekühlt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 10.5 g (4.5 ccm; 35 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. erstarrt die Reaktionslösung über Nacht zu einem Kristallbrei. Das Produkt wird rasch filtriert, mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und anschließend mit CCl<sub>4</sub> gewaschen und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 53%, Schmp. 145—148°. Farblose Kristalle, leicht löslich in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>; schwerlöslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>; unter Feuchtigkeitsausschluß über Monate haltbar. Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O/NaOAc führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Produkt, in dem sich **1b** nicht nachweisen läßt.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.36 t, 1-H' 4.57 qu, 2-H 3.76 m, 3-H 5.25 qu, 3-H' 5.46 qu, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 6.95 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.84 s; *J*<sub>1,2</sub> 9.5, *J*<sub>1',2</sub> 8.0—8.5, *J*<sub>1,1'</sub> 9.5—10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.5, *J*<sub>3,3'</sub> 13.5—14.0 Hz, in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. — 1-H 4.58 t, 1-H' 4.79 qu, 2-H 4.00 m, 3-H 5.37 qu, 3-H' 5.58 qu, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 7.10 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.86 s; *J*<sub>1,2</sub> 9.5, *J*<sub>1',2</sub> 8.5, *J*<sub>1,1'</sub> 9.0—9.5, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.5—4.0, *J*<sub>3,3'</sub> 13.5 Hz, in CD<sub>3</sub>CN. — 1-H 4.25 t, 1-H' 4.41 t, 2-H 3.60 m, 3-H und 3-H' 5.13 d, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 6.92 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.78 s, in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN. — 1-H 3.88 t, 1-H' 4.12 t, 3-H und 3-H' 4.94 d, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 6.66 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.72 s, in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>]SbCl<sub>6</sub> (493.7) Ber. C 17.03 H 2.25 Cl 43.09 Gef. C 17.06 H 2.74 Cl 43.11

*1,2-O-Propionoxonium-hexachloroantimonat 2c des 3-O-Propionyl-glycerins:* Nach Umsetzung von 2.6 g (10 mMol) *Glycerintripropionat (1c)* (Sdp.<sub>0.05</sub> 101.5—102.5°) in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -10° wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 Stde. beginnt nach Anreiben oder Animpfen die Kristallisation des farblosen Salzes, die über Nacht vollständig wird. Ausb. 60%, Schmp. 94—96°.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.36 qu, 1-H' 4.55 qu, 2-H 3.75 m, 3-H 5.26 qu, 3-H' 5.44 qu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Carboxonium 8.51 t und 6.65 qu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Propionyl 8.87 t und 7.50 qu; *J*<sub>1,2</sub> 9.5, *J*<sub>1',2</sub> 8.0, *J*<sub>1,1'</sub> 10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.3, *J*<sub>3,3'</sub> 14.0 Hz, in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. — 1-H 4.60 t, 1-H' 4.80 qu, 2-H 4.00 m, 3-H 5.39 qu, 3-H' 5.57 qu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Carboxonium 8.62 t und 6.82 qu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Propionyl 8.89 t und 7.56 qu, in CD<sub>3</sub>CN. — 1-H 4.18 qu, 1-H' 4.43 qu, 2-H 3.55 m, 3-H und 3-H' 5.13 d, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Carboxonium 8.46 t und 6.60 qu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Propionyl 8.82 t und 7.43 qu, in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>]SbCl<sub>6</sub> (521.7) Ber. C 20.72 H 2.90 Cl 40.78 Gef. C 20.75 H 3.06 Cl 41.33

<sup>16)</sup> J. T. Arnold und M. E. Packard, J. chem. Physics **19**, 1608 (1951).

*1.2-O-Pivaloxonium-hexachloroantimonat 2d des 3-O-Pivaloyl-glycerins:* Nach Umsetzung von 1.7 g (5 mMol) *Glycerintripivaloat (1d)* (Sdp.<sub>0.01</sub> 105.5–106.5°) in 2 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1.5 g (0.7 ccm; 5 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –10° wird auf Raumtemp. erwärmt und angeimpft bzw. angerieben. Es beginnt die Kristallisation eines farblosen Salzes, die nach 24 bis 48 Stdn. beendet ist. Ausb. 63%, Schmp. 140–142°.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.32 t, 1-H' 4.55 qu, 2-H 3.68 m, 3-H 5.27 qu, 3-H' 5.42 qu, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Carboxonium 8.40 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Pivaloyl 8.77 s; *J*<sub>1,2</sub> 9.5–10.0, *J*<sub>1',2</sub> 8.0, *J*<sub>1,1'</sub> 9.5–10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.0–2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.0–3.5, *J*<sub>3,3'</sub> 14.5–15.0 Hz, in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. — 1-H 4.55 t, 1-H' 4.78 qu, 2-H 3.93 m, 3-H 5.40 qu, 3-H' 5.55 qu, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Carboxonium 8.50 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Pivaloyl 8.78, in CD<sub>3</sub>CN.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>]SbCl<sub>6</sub> (577.8) Ber. C 27.02 H 4.01 Cl 36.82 Gef. C 27.22 H 4.09 Cl 37.62

*1.2-O-Benzoxonium-hexachloroantimonat 2e des 3-O-Benzoyl-glycerins:* Nach Umsetzung von 3.2 g (8 mMol) *Glycerintribenzoat (1e)* (Schmp. 72–76°) in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2.4 g (1.0 ccm; 8 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. wird 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit CCl<sub>4</sub> ein gelber Sirup gefällt, der aus CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/Äther umgefällt werden kann. Der Sirup wird mit 10 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und durch Anreiben bzw. Impfen zur Kristallisation gebracht. Ausb. 44%, Schmp. 141–145°.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.14 qu, 1-H' 4.35 qu, 2-H 3.50 m, 3-H 4.83 qu, 3-H' 5.13 qu, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 1.45–2.75 m; *J*<sub>1,2</sub> 8.3, *J*<sub>1',2</sub> 8.5, *J*<sub>1,1'</sub> 10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.6, *J*<sub>3,3'</sub> 13.5–14.0 Hz, in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. — 1-H 3.69 qu, 1-H' 3.87 qu, 2-H 2.86 m, 3-H 4.45 qu, 3-H' 4.65 qu, in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>]SbCl<sub>6</sub> (617.8) Ber. C 33.05 H 2.45 Cl 34.43 Gef. C 32.89 H 2.59 Cl 35.31

*1.2-O-p-Toluoxonium-hexachloroantimonat 2f des 3-O-p-Toluoyl-glycerins:* Nach Umsetzung von 4.9 g (11 mMol) *Glycerin-tri-p-toluoat (1f)*<sup>17)</sup> (Schmp. 105–106°) in 7 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 7.0 g (3 ccm; 23 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 8 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. wird ca. 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen CCl<sub>4</sub> eingetropt. Dabei wird ein gelber Sirup erhalten, der durch Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> gereinigt, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Produkt ist nicht analysenrein, wohl aber NMR-spektroskopisch einheitliches **2f**.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.32 qu, 1-H' 4.52 qu, 2-H 3.70 m, 3-H 5.05 qu, 3-H' 5.20 qu, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Carboxonium 7.44 s und 2.07 qu, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Toluoyl 7.63 s und 2.48 qu; *J*<sub>1,2</sub> 8.3, *J*<sub>1',2</sub> 8.5, *J*<sub>1,1'</sub> 10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.5, *J*<sub>3,3'</sub> 14.0 Hz, in CD<sub>3</sub>CN.

*1.2-O-Anisoxonium-hexachloroantimonat 2g des 3-O-Anisoyl-glycerins:* Nach Umsetzung von 1.5 g (3 mMol) *Glycerin-tri-p-anisoat* (Schmp. 103.5°) in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. wird ca. 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen CCl<sub>4</sub> eingetropt. Dabei scheidet sich ein gelbbrauner Sirup ab, der sich durch Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> reinigen ließ, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Produkt war nicht analysenrein, ergab jedoch ein NMR-Spektrum, das einheitlichem **2g** entspricht.

NMR (τ-Werte): 1-H 4.20 qu, 1-H' 4.44 qu, 2-H 3.60 m, 3-H 4.88 qu, 3-H' 5.16 qu, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Carboxonium 5.90 s und 2.15 qu, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Anisoyl 6.13 s und 2.58 qu; *J*<sub>1,2</sub> 8.0, *J*<sub>1',2</sub> 8.0, *J*<sub>1,1'</sub> 10.0, *J*<sub>2,3</sub> 2.5, *J*<sub>2,3'</sub> 3.5, *J*<sub>3,3'</sub> 14.0 Hz, in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

*Umsetzung von Glycerintriiformiat (1a) mit SbCl<sub>5</sub>:* 3.5 g (20 mMol) **1a** (Schmp. 18°) in 6 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 6.0 g (2.6 ccm; 20 mMol) *SbCl<sub>5</sub>* in 6 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Es fällt sofort ein *SbCl<sub>5</sub>*-Addukt als weißer Niederschlag aus, der beim 5stdg. Kochen unter Rückfluß teilweise wieder in Lösung geht. Die Reaktionslösung wird vom Niederschlag dekantiert und

<sup>17)</sup> A. Fairbourn und G. E. Foster, J. chem. Soc. [London] **127**, 2759 (1925).

unter Rühren in 25 ccm  $\text{CCl}_4$  eingetroppt. Dabei fällt ein farbloses Produkt an, das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert werden kann. Nach dem NMR-Spektrum besteht das Produkt zu ca. 65% aus einem *Glycerintriformiat-SbCl<sub>5</sub>-Addukt* unbekannter Zusammensetzung und aus ca. 35% *1.2-O-Formoxonium-hexachloroantimonat 2a des 3-O-Formyl-glycerins*. Eine weitere Anreicherung von **2a** gelang nicht. In  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigt das Produkt langsame Zersetzung unter Gasentwicklung.

NMR ( $\tau$ -Werte) für **2a**: 1-H 4.40 qu, 1-H' 4.60 qu, 2-H 3.78 m, 3-H 5.15 qu, 3-H' 5.40 qu, H-Carboxonium 0.60 s, H-Formyl 1.85 s, in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

*1.2-O-Acetoxonium-tetrafluoroborat 2b (mit  $\text{BF}_4^\ominus$  als Anion) des 3-O-Acetyl-glycerins: Glycerintriacetat* wird in einem Teflon-NMR-Röhrchen<sup>18)</sup> in einem Gemisch von HF mit  $\text{BF}_3$  gelöst. Nach 3 Std. ( $20^\circ$ ) stimmt das NMR-Spektrum der Lösung vollständig mit dem NMR-Spektrum des  $\text{SbCl}_6$ -Salzes **2b** überein. Das äußerst zersetzliche  $\text{BF}_4$ -Salz ist aus der HF-Lösung nicht isolierbar.

*Tri-O-acetyl-(1.3/2)-cyclopentantriol (4a)*: 5.0 g (42 mMol) *(1.3/2)-Cyclopentantriol*<sup>19,20)</sup> werden mit 25.7 g (24 ccm; 250 mMol) *Acetanhydrid* in 50 ccm absol. *Pyridin* bei  $20^\circ$  acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird eine farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 90%, Sdp.<sub>0.5</sub> 122–123°.

NMR ( $\tau$ -Werte): Ring-Methin 4.9 m (3H), Ring-Methylen 8.0 m (4H),  $\text{CH}_3\text{CO}$  7.95 (s), (9H), in  $\text{CDCl}_3$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 53.36 H 6.44

*1.2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 5a des 3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclopentantriols*: 1.83 g (7.5 mMol) **4a** in 2 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden auf  $-10^\circ$  gekühlt und unter Rühren und Feuchtheitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 2.3 g (1.0 ccm; 7.5 mMol)  $\text{SbCl}_5$  in 3 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. beginnt nach ca. 1.5 Std. Kristallisation eines farblosen Salzes. Ausb. 69%, Schmp. 135–145° (ab  $135^\circ$  Zers.).

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 3.60 qui, 2-H 3.98 d, 3-H 4.53 t, 4-H und 4-H' 7.7–7.9 m, 5-H und 5-H' 7.3–7.6 m,  $\text{CH}_3$ -Carboxonium 6.98 s,  $\text{CH}_3$ -Acetyl 7.88 s;  $J_{1,2}$  7.0,  $J_{2,3} \approx 0$ ,  $J_{1,5}$  3.5,  $J_{1,5'}$  3.5,  $J_{3,4}$  3.5,  $J_{3,4'}$  3.0 Hz, in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ . — 1-H 3.20 qui, 2-H 3.57 d, 3-H 4.23 t, 4-H und 4-H' 7.4–7.8 m, 5-H und 5-H' 7.0–7.4 m,  $\text{CH}_3$ -Carboxonium 6.68 s,  $\text{CH}_3$ -Acetyl 7.78 s, in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4[\text{SbCl}_6]$  (519.7) Ber. C 20.80 H 2.52 Cl 40.94 Gef. C 21.00 H 2.72 Cl 41.13

*Tri-O-benzoyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (6b)*: Die Hydrolyse von **5a** mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}$  führt zu einem chromatographisch (System A, a) einheitlichen Sirup, in dem **4a** nicht nachweisbar ist. — IR (Film): 3200–3500 (OH), 1700–1750 und 1200–1270/cm (OAc). — Der Sirup wird mit katalytischer Menge  $\text{NaOCH}_3$  in absol. Methanol vollständig verseift und nach Neutralisation mit  $\text{CO}_2$  zu einem farblosen amorphen Produkt eingeengt, das chromatographisch einheitlich (System B, b) und mit (1.3/2)-Cyclopentantriol nicht identisch ist. 0.50 g (2.8 mMol) des Produkts werden mit 2.4 g (2 ccm; 17 mMol) *Benzoylchlorid* in 6 ccm absol. *Pyridin* bei  $0^\circ$  benzoiliert und zu einem farblosen, kristallinen Produkt aufgearbeitet, das sich aus Äthanol umkristallisieren läßt. Ausb. 63%, Schmp. 96–97°. **6b** stimmt im Schmp. mit authentischem Material<sup>4,5)</sup> überein und zeigt mit *Tri-O-benzoyl-(1.3/2)-cyclopentantriol*<sup>4)</sup> (Schmp. 95.5–96°) eine starke Schmelzpunktsdepression. Misch.-Schmp. 86–88°.

<sup>18)</sup> C. Pedersen, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 511.

<sup>19)</sup> Y. Gaoni, *Bull. Soc. chim. France* **26**, 705 (1959).

<sup>20)</sup> H. Z. Sable, Th. Anderson, B. Tolbert und Th. Posternak, *Helv. chim. Acta* **46**, 1157 (1963).

*Tri-O-acetyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (6a)*: Die Acetylierung des Hydrolysenproduktes von **5a** mit *Acetanhydrid* in absol. *Pyridin* führt nach üblicher Aufarbeitung zu einem farblosen, chromatographisch (System A, a) einheitlichen Sirup, der nicht mit **4a** übereinstimmt. Ausb. 94%.

$C_{11}H_{16}O_6$  (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 53.65 H 6.51

*1.2-O-Acetoxonium-hydrogendifluorid 5a (mit  $HF_2^\ominus$  als Anion) des 3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclopentantriols*: In einem Teflon-NMR-Röhrchen<sup>18)</sup> wird **6a** in flüssigem *HF* gelöst. Nach 0.5 Stdn. (20°) ergibt sich das NMR-Spektrum von **5a** (mit  $HF_2^\ominus$  als Anion). Das gleiche Spektrum wurde aus **4a** unter gleichen Bedingungen in 72 Stdn. erhalten. Die Isolierung eines Acetoxonium-Salzes aus der *HF*-Lösung gelang nicht.

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 3.75 qui, 2-H 4.04 d, 3-H 4.37 t, 4-H und 4-H' 7.4–7.9 m, 5-H und 5-H' 7.4–7.9 m,  $CH_3$ -Carboxonium 7.23 s,  $CH_3$ -Acetyl 7.70 s, in *HF*.

*Tri-O-pivaloyl-(1.3/2)-cyclopentantriol (4b)*: 2.4 g (20 mMol) (*1.3/2*-Cyclopentantriol<sup>19,20)</sup> werden mit 11.0 g (90 mMol) *Pivaloylchlorid* in 60 ccm absol. *Pyridin* bei 0° 24 Stdn. acyliert und zu einem farblosen, kristallinen Produkt aufgearbeitet, das sich aus Methanol umkristallisieren läßt. Ausb. 70%, Schmp. 79–80°.

NMR ( $\tau$ -Werte): Ring-Methin 4.60 t (1 H) und 4.85 m (2H), Ring-Methylen 8.3 m (4H),  $C(CH_3)_3$  8.85 s (27H), in  $C_6D_6$ .

$C_{20}H_{34}O_6$  (370.5) Ber. C 64.84 H 9.25 Gef. C 64.64 H 9.24

*1.2-O-Pivaloxonium-hexachloroantimonat 7b des 3-O-Pivaloyl-(1.2.3/0)-cyclopentantriols*: 1.7 g (4.5 mMol) **4b** in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  werden auf  $-10^\circ$  gekühlt, unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß tropfenweise mit einer Lösung von 1.4 g (0.6 ccm; 4.5 mMol)  $SbCl_5$  in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird durch tropfenweisen Zusatz von  $CCl_4$  unter Rühren ein farbloses, kristallines Salz ausgefällt, das ein Gemisch aus **7b** und **5b** darstellt. Das Salz-Gemisch wird abfiltriert, mit  $CCl_4$  gewaschen und unter Rühren in wenig  $CH_2Cl_2$  eingetragen. Dabei geht **5b** in Lösung, während das schwerlösliche **7b** zurückbleibt. Ausb. an Gemisch **7b** + **5b** 86%, Ausb. an **7b** 35%. Schmp. 144–149° (Zers.).

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 3.70 qui, 2-H 3.77 t, 3-H 4.74 qui, 4-H und 4-H' 7.2–7.8 m, 5-H und 5-H' 7.2–7.8 m,  $C(CH_3)_3$ -Carboxonium 8.40 s,  $C(CH_3)_3$ -Pivaloyl 8.73 s;  $J_{1,2}$  6.0,  $J_{2,3}$  6.0,  $J_{1,5}$  11.0,  $J_{1,5'}$  6.0,  $J_{3,4}$  11.0,  $J_{3,4'}$  6.0 Hz, in  $CD_3NO_2$ .

$C_{15}H_{25}O_4]SbCl_6$  (603.9) Ber. C 29.84 H 4.17 Cl 35.23 Gef. C 27.44 H 3.76 Cl 41.39

Die Analysenwerte zeigen, daß **7b** zusätzlich  $SbCl_5$  als Addukt gebunden enthält.

*1.2-O-Pivaloxonium-hexachloroantimonat 5b des 3-O-Pivaloyl-(1.2/3)-cyclopentantriols*: Aus der  $CH_2Cl_2$ -Mutterlauge des Salzes **7b** ließ sich mit  $CCl_4$  ein farbloses, kristallines Produkt ausfällen, das nach wiederholtem Umfällen aus  $CH_2Cl_2/CCl_4$  zu 85% aus **5b** bestand und neben geringen Mengen an Zersetzungsprodukten noch 15% **7b** enthielt. Eine stärkere Anreicherung an **5b** war nicht möglich.

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H 3.54 qui, 2-H 3.93 d, 3-H 4.50 qu, 4-H und 4-H' 7.7–8.1 m, 5-H und 5-H' 7.2–7.7 m,  $C(CH_3)_3$ -Carboxonium 8.42 s,  $C(CH_3)_3$ -Pivaloyl 8.78 s;  $J_{1,2}$  7.0,  $J_{2,3} \approx 0$ ,  $J_{1,5}$  3.0–3.5,  $J_{1,5'}$  3.0–3.5,  $J_{3,4}$  4.0,  $J_{3,4'}$  2.0 Hz, in  $CD_3NO_2$ .

$C_{15}H_{25}O_4]SbCl_6$  (603.9) Ber. C 29.84 H 4.17 Cl 35.23 Gef. C 28.63 H 3.96 Cl 38.65

*Bestimmung der Produktverteilung der Salze 7b + 5b*: Die Umsetzung wurde, wie bei **7b** beschrieben, durchgeführt. Nach der Reaktion wurde das Salzgemisch **7b** + **5b** möglichst vollständig mit  $CCl_4$  ausgefällt. Aus dem NMR-Spektrum ergab sich eine Produktverteilung von 57% **7b** und 43% **5b**.



Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde das Salzgemisch **7b** + **5b** mit  $H_2O/NaOAc$  hydrolysiert, mit  $NaOCH_3$  in absol. Methanol vollständig verseift und das getrocknete Triolgemisch in einem Überschuß  $(CF_3CO)_2O$  gelöst. Nach  $1/2$  stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde die Lösung in den Gaschromatographen eingespritzt (50-m-Kapillarsäule QF 1). Für die drei Triole ergaben sich folgende relative Retentionszeiten:

*Tris-O-trifluoracetyl-(1.3/2)-cyclopentantriol* 1.00

*Tris-O-trifluoracetyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (6c)* 1.14

*Tris-O-trifluoracetyl-(1.2.3/0)-cyclopentantriol (8b)* 2.23

Aus dem Salzgemisch **7b** + **5b** wurden nur die beiden Substanzen **8b** und **6c** mit den größten Retentionszeiten erhalten. Das Produktverhältnis ergab sich durch Integration der Peaks zu 61% **8b** und 39% **6c**. Diese Daten stimmen mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Daten befriedigend überein.

*Tri-O-benzoyl-(1.2.3/0)-cyclopentantriol (8a)*: 0.70 g (1.2 mMol) **7b** werden mit 5 g  $NaOAc$  in 20 ccm Wasser in der üblichen Weise hydrolysiert und nach Aufarbeitung mit katalytischer Menge  $NaOCH_3$  in absol. Methanol vollständig verseift. Dabei ergibt sich ein farbloses, amorphes Produkt, das mit *Benzoylchlorid* in absol. *Pyridin* bei 0° benzyliert wird. Es wird ein farbloser Sirup erhalten, der chromatographisch (System C, c und D, c) einheitlich und mit **6b** und *Tri-O-benzoyl-(1.3/2)-cyclopentantriol* nicht identisch ist. Der Sirup konnte aus Methanol kristallisiert werden. Schmp. 75.5–76°.

NMR ( $\tau$ -Werte): Ring-Methin 4.44 m (2H) und 4.64 t (1H), Ring-Methylen 8.2 m (4H), Phenyl 1.95 m (6H) und 3.0 m (9H).

$C_{26}H_{22}O_6$  (430.5) Ber. C 72.55 H 5.15 Gef. C 73.06 H 5.28

Analog wird das angereicherte **5b** in das kristalline Tribenzoat **6b** übergeführt und identifiziert<sup>4,5)</sup>.

*Umsetzung von Tri-O-acetyl-(1.3/2)-cyclohexantriol (10) mit  $SbCl_5$* : 0.80 g (3 mMol) **10**<sup>8)</sup> (Schmp. 126–128°) in 2 ccm  $CH_2Cl_2$  werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol)  $SbCl_5$  in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen  $CCl_4$  eingetropft. Dabei scheidet sich zuerst eine geringe Menge einer farblosen, festen Substanz ab, und anschließend wird die Hauptmenge als schwarzbrauner Sirup gefällt. Die farblose Substanz stellt nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch aus *1.2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat 12a* des *3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriols* und einem  $SbCl_5$ -Addukt von **10** dar. Schmp. 107–110°.

$C_{10}H_{15}O_4]SbCl_6$  (533.8) Ber. C 22.50 H 2.83 Cl 39.85 Gef. C 22.05 H 3.11 Cl 40.38

Der schwarzbraune Sirup ließ sich durch Umfällen aus  $CH_3CN/CCl_4$  reinigen, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem NMR-Spektrum ist **12a** in dem Sirup stärker angereichert. Beide Produkte waren für die Aufnahme der temperaturabhängigen NMR-Spektren von **12a** nicht geeignet.

NMR ( $\tau$ -Werte) von **12a**: 1-H und 2-H 3.7–4.2 m, 3-H 4.4–5.0 m, Ring-Methylen 7.3–8.6 m,  $CH_3$ -Carboxonium 6.95 s,  $CH_3$ -Acetyl 7.80 s, in  $CD_3NO_2$ .

*3-O-Acetyl-1.2-O-äthyliden-(1.2/3)-cyclohexantriol (11)*: 5.3 g (40 mMol) *(1.2/3)-Cyclohexantriol*<sup>8)</sup> werden mit 9.6 g (80 mMol) *Acetaldehyd-diäthylacetal* und 5–10 Tropfen *Benzoylchlorid* unter Rühren ca. 12 Stdn. auf 110–120° (Badtemp.) erhitzt. Das Reaktionsgefäß sollte mit einem Steigrohr ausgerüstet sein, damit der bei der Umsetzung gebildete Alkohol abdestillieren kann. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Acetaldehyd-diäthylacetal bei niedriger Temperatur abdestilliert und der Rückstand in 25 ccm absol.

Pyridin tropfenweise unter Rühren mit einer Mischung aus 8.2 g (7.6 ccm; 80 mMol) *Acetanhydrid* und 25 ccm absol. Pyridin versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Dabei ergibt sich eine farblose, viskose Flüssigkeit, die nach zweimaliger Vakuum-Destillation im Chromatogramm (System E, d) einheitlich ist. Ausb. 93%, Sdp.<sub>0.05</sub> 66–68°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.75 H 8.20

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß **11** aus 65% *exo*-Form und 35% *endo*-Form besteht.

NMR ( $\tau$ -Werte): H(*exo*) 4.85 qu, H(*endo*) 4.56 qu, CH<sub>3</sub>(*exo*) 8.59 d, CH<sub>3</sub>(*endo*) 8.68 d, Ringmethin 5.0–5.4 m (1H) und 5.7–6.2 m (2H), Ringmethylen 7.8–8.9 m, CH<sub>3</sub>CO 7.94 s, in CDCl<sub>3</sub>. — H(*exo*) 4.92 qu, H(*endo*) 4.61 qu, CH<sub>3</sub>(*exo*) 8.62 d, CH<sub>3</sub>(*endo*) 8.78 d, CH<sub>3</sub>CO(*exo*) 8.18 s, CH<sub>3</sub>CO(*endo*) 8.21 s, Ringmethin 4.9–5.2 m (1H) und 5.7–6.4 m (2H), Ringmethylen 7.9–8.7 m, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

*1.2-O-Acetoxonium-tetrafluoroborat 12b* des *3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriols*: 200 mg (1.0 mMol) des *exo-endo*-Gemisches **11** werden in 1 ccm CD<sub>3</sub>CN unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 330 mg (1.0 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat*<sup>3)</sup> versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird eine fast klare, dunkelbraune Reaktionslösung erhalten, die nach Zentrifugieren (um ungelöste Bestandteile abzutrennen) unter Rühren in 3 ccm CCl<sub>4</sub> eingetropft wird. Dabei scheidet sich **12b** als rotbraunes, halbkristallines Produkt ab, das für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sofort in CD<sub>3</sub>CN gelöst wird. Das Produkt kann durch Umfällen aus CD<sub>3</sub>CN/CCl<sub>4</sub> gereinigt werden, läßt sich aber nicht unzersetzt vom anhaftenden Lösungsmittel befreien. Ausb. (NMR-spektroskopisch ermittelt) ca. 85%.

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H und 2-H 4.0–4.4 m, 3-H 4.6–5.0 m, Ringmethylen 7.5–8.6 m, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 7.20 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.92 s, in CD<sub>3</sub>CN. — 1-H und 2-H 3.7–4.1 m, 3-H 4.3–4.8 m, Ringmethylen 7.5–8.6 m, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 7.03 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.96 s, in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN.

*1.2-O-Acetoxonium-hydrogendifluorid 12c* des *3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriols*: *Tri-O-acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriol (9)*<sup>8)</sup> wird in einem Teflonröhrchen<sup>19)</sup> in flüssigem HF gelöst. Nach 1 Stde. (20°) zeigt die Lösung das NMR-Spektrum von **12c**. Ein Satz ist aus der HF-Lösung ohne intensive Zersetzung nicht zu isolieren. Beim Lösen von **10** in HF bildet sich auch nach mehreren Tagen kein **12c**.

NMR ( $\tau$ -Werte): 1-H und 2-H 4.0–4.3 m, 3-H 4.4–4.9 m, Ringmethylen 7.6–8.7 m, CH<sub>3</sub>-Carboxonium 7.20 s, CH<sub>3</sub>-Acetyl 7.66 s, in HF.

[484/70]