

Hans Paulsen und Horst Behre

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

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 ± 0.3 kcal/Mol, ΔG^\ddagger 18.55 ± 0.06 kcal/Mol, ΔS^\ddagger 3.2 ± 1.2 e. u. und bei dem des (1.2/3)-Cyclopentantriols **15b** (**5b**) zu E_a 19.4 ± 0.2 kcal/Mol, ΔG^\ddagger 17.94 ± 0.06 kcal/Mol, ΔS^\ddagger 3.0 ± 0.9 e. u. in CD_3NO_2 ermittelt.

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

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 ± 0.3 kcal/mol, ΔG^\ddagger 18.55 ± 0.06 kcal/mol, ΔS^\ddagger 3.2 ± 1.2 e. u., and for the (1.2/3)-cyclopentanetriol pivaloxonium ion **15b** (**5b**) to be E_a 19.4 ± 0.2 kcal/mol, ΔG^\ddagger 17.94 ± 0.06 kcal/mol, ΔS^\ddagger 3.0 ± 0.9 e. u. in CD_3NO_2 .

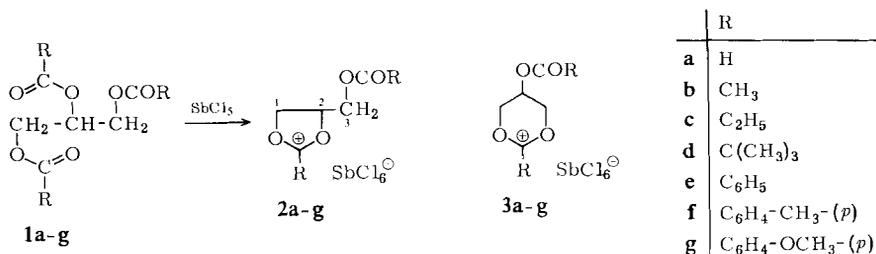
In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ zeigten wir, daß 1.2-Diolester mit $SbCl_5$ leicht zu Acyloxonium-Salzen reagieren, wobei offenbar durch Komplexbildung mit dem $SbCl_5$ und bei zusätzlicher Nachbargruppenunterstützung ein Acylat-Ion gut ablösbar wird. Dieses Verfahren läßt sich, wie wir fanden, auch auf 1.2.3-Triolester anwenden, sofern die sterische Anordnung der Verbindungen eine entsprechende Reaktion erlaubt.

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

²⁾ 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*³⁾ ist das Acetoxonium-Salz **2b** des Glycerins durch Umsetzung von 1.2-Diacetoxy-3-chlor-propan mit SbCl_5 nicht darstellbar¹⁾. Sehr leicht und in guten Ausbeuten erhält man dagegen das Salz **2b** durch Umsetzung von Glycerintriacetat (**1b**) mit 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 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 SbCl_5 -Addukt das Formoxonium-Salz **2a** nur bis maximal 35% anreichern läßt.

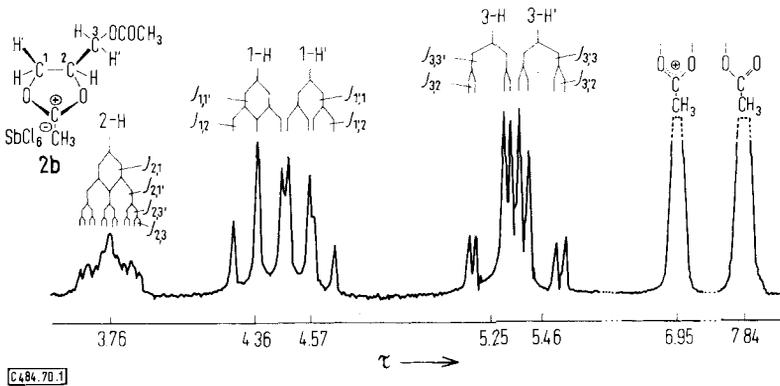
Tab. 1. Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Acyloxonium-Salzen des Glycerins

Ausgangs- verbindung	R	Temp.	Zeit (Std.n.)	Ausb. (%)	Produkt	Lösungsmittel
1b	CH ₃	20°	12	53	2b	CH ₂ Cl ₂
1c	C ₂ H ₅	20°	12	60	2c	CH ₂ Cl ₂
1d	C(CH ₃) ₃	20°	24	63	2d	CH ₂ Cl ₂
1e	C ₆ H ₅	40°	72	44	2e	CH ₂ Cl ₂
1f	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	40°	72		2f	CH ₂ Cl ₂
1g	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	40°	72		2g	CH ₂ Cl ₂

Glycerintriacetat (**1b**) reagiert in wasserfreiem HF unter Zusatz von BF_3 ebenfalls schnell (3 Std.n., 20°) und quantitativ zu einer Lösung des Acetoxonium-Salzes **2b**

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).

mit BF_4^- als Anion. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem des entsprechenden SbCl_6^- -Salzes **2b** überein. Es gelingt jedoch nicht, ein BF_4^- -Salz unzersetzt aus der HF-Lösung zu isolieren.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Acetoxonium-Salzes **2b** in CD_3NO_2 , TMS innerer Standard, 100 MHz

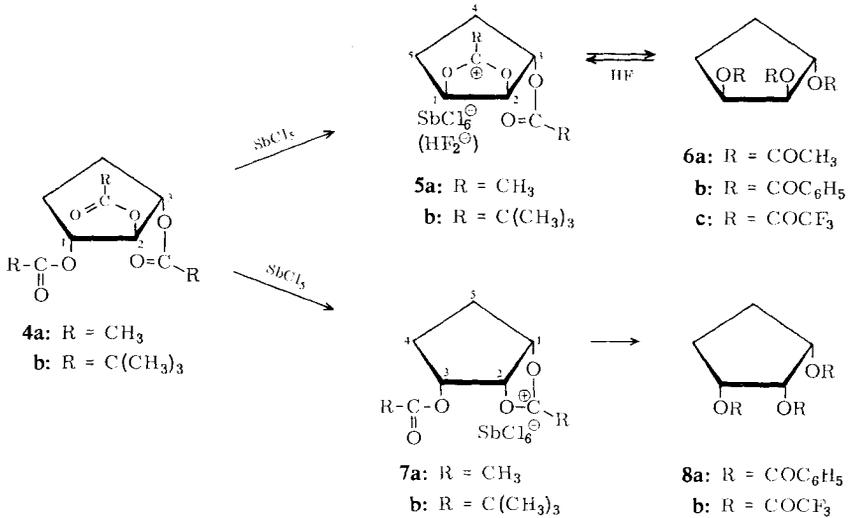
Alle Acyloxonium-Salze **2a–g** weisen ein ähnliches, charakteristisches NMR-Spektrum auf. Als Beispiel zeigt Abbild. 1 einen Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum des 1,2-O-Acetoxonium-SbCl₆-Salzes **2b** des 3-O-Acetyl-glycerins in CD_3NO_2 . Außer dem chemisch unterschiedlichen Protonenpaar am C-1 sind 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 SbCl_5 in CH_2Cl_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 NaOCH_3 und Perbenzoylierung führt zum bekannten Tri-*o*-benzoyl-(1.2/3)-cyclopentantriol (**6b**)^{4,5}.

Das bei der Reaktion von **4a** mit 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.

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

⁵ 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 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 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 CD_3NO_2 läßt sich gut analysieren, da die Ringmethinprotonen 1-H (τ 3.60), 2-H (τ 3.98) und 3-H (τ 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^{6,7}), was der (1.2/3)-Cyclopentantriol-Konfiguration entspricht. Die anderen Kopplungskonstanten besitzen Werte, wie sie für Verbindungen mit zwei *cis*-kondensierten Fünfringen gefunden wurden^{6,7}) (s. exp. Teil).

Einen völlig anderen Reaktionsverlauf zeigt dagegen die Reaktion von Tri-*O*-pivaloyl-(1.3/2)-cyclopentantriol (**4b**) mit 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.

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

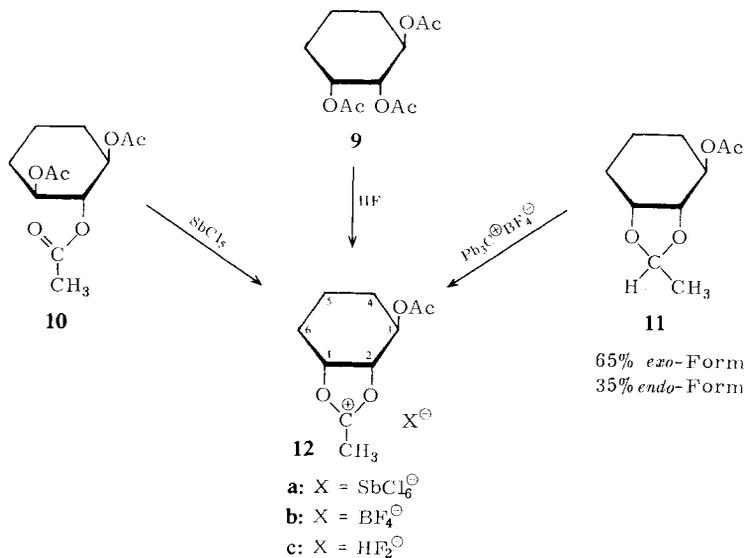
⁷) B. Coxon, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **8**, 125 (1968).

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 CH_2Cl_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 sind⁴⁾, eröffnet die angegebene Reaktionsfolge einen neuen wertvollen Syntheseweg.

Das NMR-Spektrum des Salzes **7b** in CD_3NO_2 ist analysierbar. Die Ringmethinprotonen 1-H (τ 3.70) und 2-H (τ 3.77) liegen nahe zusammen, während 3-H (τ 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^{6,7)}, 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**)⁸⁾ reagiert äußerst schwierig mit SbCl_5 zum Acetoxonium-Salz **12a**. Bei 20° werden nur 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 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.

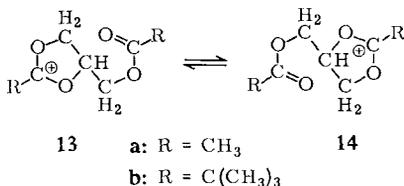
Ein besseres Ausgangsmaterial ist das Acetal **11**. Dies ist aus (1.2/3)-Cyclohexantriol⁸⁾ durch Umsetzung mit Acetaldehyd-diäthylacetal unter Zusatz katalytischer Mengen von Benzoylchlorid⁹⁾ und anschließender Acetylierung der 3-OH-Gruppe zugänglich. Hierbei wird nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von 65% *exo*- und 35% *endo*-Acetal erhalten, mit dem direkt eine Hydridabsplaltungsreaktion durchgeführt werden kann. In CH₃CN oder C₆H₅CN reagiert **11** mit Ph₃C⁺BF₄⁻ (20°, 24 Stdn.) unter Hydridabsplaltung zum BF₄-Salz **12b**.

Die BF₄-Salze sind generell instabiler als die SbCl₆-Salze. Das BF₄-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 CD₃CN dargestellt und durch wiederholtes Umfällen aus CD₃CN/CCl₄ 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**)⁸⁾ 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-Methyl-Protonen 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.



⁸⁾ 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).

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

Zum Nachweis einer derartigen Umlagerung erwies sich die NMR-Spektroskopie als geeignet¹⁰⁾. 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 CD₃NO₂, 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 Näherungsgleichung¹¹⁾(1) ergibt sich, daß hierfür die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger möglichst klein und die chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ der coaleszierenden Signale verringert werden sollte.

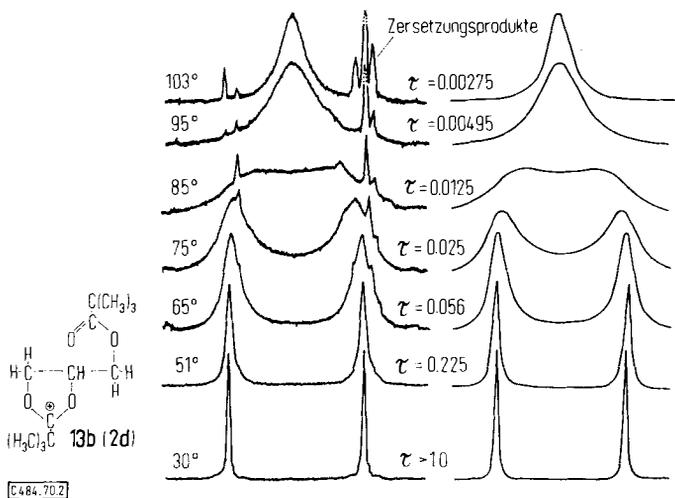
Diese Voraussetzungen sind besonders gut bei dem Pivaloxonium-Salz **13b** (**2d**) des Glycerins gegeben. Die Pivaloyl-Gruppe ist mindestens ebenso nachbargruppenaktiv wie die Acetyl-Gruppe (s. Tab. 1), d. h. der ΔG^\ddagger -Wert wird ähnlich niedrig wie bei **13a** sein. Das Singulett der tert.-Butyl-Gruppe 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 CD₃NO₂ 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 ΔG^\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 CD₃NO₂

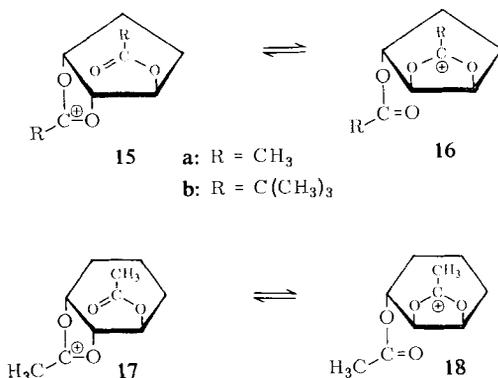
¹⁰⁾ G. Binsch, Topics in Stereochemistry 3, 97 (1968).

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

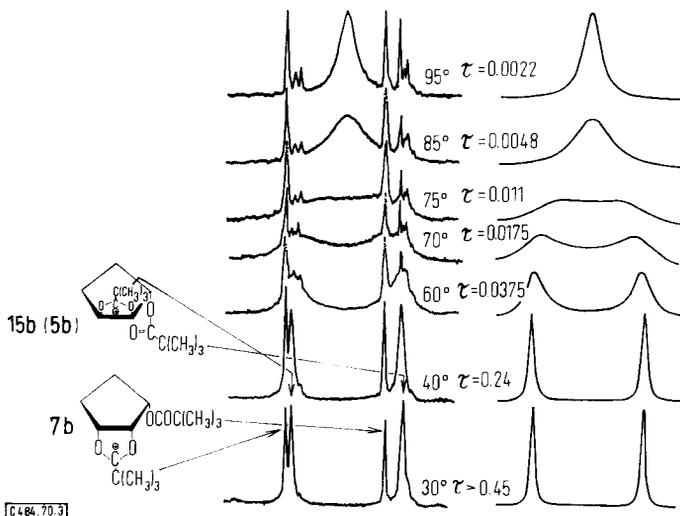


Abbild. 2. Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen NMR-Spektrum von **13b** \rightleftharpoons **14b** (nur tert.-Butylsignale). Links experimentelles, rechts berechnetes Spektrum

bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Methyl-Signale, und die Lösung kann ohne wesentliche Zersetzung über die Coaleszenztemperatur (92°) hinaus bis 107° 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° coaleszieren und bei 95° 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° 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 ΔG^\ddagger errechnet und in Tab. 2 zusammengefaßt. Die ΔG^\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 Slichter¹²⁾ geeignet, die die Linienform $g(\nu)$ eines NMR-Signals für den Fall behan-

¹²⁾ 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 Lamor-Frequenz beteiligt ist. Die Ausgangsgleichungen der GMS-Methode sind mehrfach diskutiert worden¹³⁾.

Als Parameter treten hierbei auf: τ_A bzw. τ_B = mittlere Lebensdauer des Kerns in den Positionen A bzw. B, Δ = Halbwertsbreite der Signale bei Abwesenheit von Austausch ($\tau \rightarrow \infty$), p_A bzw. p_B = Molenbrüche der Komponenten A bzw. B, ν_A bzw. ν_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 ν_{13b} und ν_{14b} bzw. ν_{15b} und ν_{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 Programms¹⁴⁾ durchgeführt. Bei vorgegebenen Parametern Δ , ν_A , ν_B , p_A und p_B wird für beliebig zu wählende τ -Werte die Linienform $g(\nu)$ berechnet und durch einen Datenplotter im Maßstab des experimentellen Spektrums aufgezichnet, so daß ein direkter Vergleich möglich ist. Bei Identität der Spektren ergibt sich aus den theoretischen Spektren die mittlere Lebensdauer τ 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-Gleichung¹⁵⁾ verknüpft. Die sich daraus ergebenden Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

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

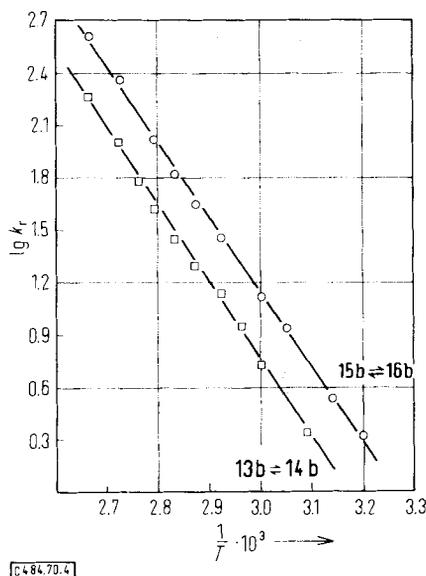
¹⁴⁾ Herrn Dr. H. Günther, Köln, sind wir für die Hilfe bei den Berechnungen und die Zurverfügungstellung des Fortran-Programms „THEO LIFOBAUS“ zu großem Dank verpflichtet.

¹⁵⁾ 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)	ΔG^\ddagger $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ bei T_c	E_a $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$	$\lg A^a$	ΔG^\ddagger $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ bei 25°C		ΔS^\ddagger (e. u.) bei 25°C
13a \rightleftharpoons 14a	CH ₃	≈ 378	53.5	18.7	—	—	—	—	CD ₃ NO ₂
13b \rightleftharpoons 14b	C(CH ₃) ₃	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 ₃ NO ₂
15a \rightleftharpoons 16a	CH ₃	365	54.0	18.0	—	—	—	—	CD ₃ NO ₂
15b \rightleftharpoons 16b	C(CH ₃) ₃	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 ₃ NO ₂
17 \rightleftharpoons 18	CH ₃	≈ 368	43.0	≈ 18.4	—	—	—	—	CD ₃ 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 ΔG^\ddagger -Werte recht gut, innerhalb der Fehlergrenze, übereinstimmen. Die Werte der Aktivierungsentropie ΔS^\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 ΔG^\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 Kalibrierung¹⁶⁾ 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“¹⁴⁾-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 CH₂Cl₂ werden auf 0° gekühlt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 10.5 g (4.5 ccm; 35 mMol) *SbCl₅* in 5 ccm CH₂Cl₂ versetzt. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. erstarrt die Reaktionslösung über Nacht zu einem Kristallbrei. Das Produkt wird rasch filtriert, mit wenig CH₂Cl₂ und anschließend mit CCl₄ gewaschen und über P₄O₁₀ an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 53%, Schmp. 145—148°. Farblose Kristalle, leicht löslich in CH₃NO₂, CH₃CN, C₆H₅NO₂; schwerlöslich in CH₂Cl₂, CCl₄; unter Feuchtigkeitsausschluß über Monate haltbar. Hydrolyse mit H₂O/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, CH₃-Carboxonium 6.95 s, CH₃-Acetyl 7.84 s; *J*_{1,2} 9.5, *J*_{1',2} 8.0—8.5, *J*_{1,1'} 9.5—10.0, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.5, *J*_{3,3'} 13.5—14.0 Hz, in CD₃NO₂. — 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, CH₃-Carboxonium 7.10 s, CH₃-Acetyl 7.86 s; *J*_{1,2} 9.5, *J*_{1',2} 8.5, *J*_{1,1'} 9.0—9.5, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.5—4.0, *J*_{3,3'} 13.5 Hz, in CD₃CN. — 1-H 4.25 t, 1-H' 4.41 t, 2-H 3.60 m, 3-H und 3-H' 5.13 d, CH₃-Carboxonium 6.92 s, CH₃-Acetyl 7.78 s, in C₆H₅CN. — 1-H 3.88 t, 1-H' 4.12 t, 3-H und 3-H' 4.94 d, CH₃-Carboxonium 6.66 s, CH₃-Acetyl 7.72 s, in C₆H₅NO₂.

C₇H₁₁O₄]SbCl₆ (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._{0.05} 101.5—102.5°) in 3 ccm CH₂Cl₂ mit 3.0 g (1.3 ccm; 10 mMol) *SbCl₅* in 3 ccm CH₂Cl₂ 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, C₂H₅-Carboxonium 8.51 t und 6.65 qu, C₂H₅-Propionyl 8.87 t und 7.50 qu; *J*_{1,2} 9.5, *J*_{1',2} 8.0, *J*_{1,1'} 10.0, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.3, *J*_{3,3'} 14.0 Hz, in CD₃NO₂. — 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, C₂H₅-Carboxonium 8.62 t und 6.82 qu, C₂H₅-Propionyl 8.89 t und 7.56 qu, in CD₃CN. — 1-H 4.18 qu, 1-H' 4.43 qu, 2-H 3.55 m, 3-H und 3-H' 5.13 d, C₂H₅-Carboxonium 8.46 t und 6.60 qu, C₂H₅-Propionyl 8.82 t und 7.43 qu, in C₆H₅CN.

C₉H₁₅O₄]SbCl₆ (521.7) Ber. C 20.72 H 2.90 Cl 40.78 Gef. C 20.75 H 3.06 Cl 41.33

¹⁶⁾ 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._{0.01} 105.5–106.5°) in 2 ccm CH₂Cl₂ mit 1.5 g (0.7 ccm; 5 mMol) *SbCl₅* in 3 ccm CH₂Cl₂ 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(CH₃)₃-Carboxonium 8.40 s, C(CH₃)₃-Pivaloyl 8.77 s; *J*_{1,2} 9.5–10.0, *J*_{1',2} 8.0, *J*_{1,1'} 9.5–10.0, *J*_{2,3} 2.0–2.5, *J*_{2,3'} 3.0–3.5, *J*_{3,3'} 14.5–15.0 Hz, in CD₃NO₂. — 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(CH₃)₃-Carboxonium 8.50 s, C(CH₃)₃-Pivaloyl 8.78, in CD₃CN.

C₁₃H₂₃O₄]SbCl₆ (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 CH₂Cl₂ mit 2.4 g (1.0 ccm; 8 mMol) *SbCl₅* in 5 ccm CH₂Cl₂ bei Raumtemp. wird 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit CCl₄ ein gelber Sirup gefällt, der aus CH₃NO₂/Äther umgefällt werden kann. Der Sirup wird mit 10 ccm CH₂Cl₂ 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 C₆H₅ 1.45–2.75 m; *J*_{1,2} 8.3, *J*_{1',2} 8.5, *J*_{1,1'} 10.0, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.6, *J*_{3,3'} 13.5–14.0 Hz, in CD₃NO₂. — 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 C₆H₅NO₂.

C₁₇H₁₅O₄]SbCl₆ (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)*¹⁷⁾ (Schmp. 105–106°) in 7 ccm CH₂Cl₂ mit 7.0 g (3 ccm; 23 mMol) *SbCl₅* in 8 ccm CH₂Cl₂ bei Raumtemp. wird ca. 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen CCl₄ eingetropt. Dabei wird ein gelber Sirup erhalten, der durch Umfällen aus CH₂Cl₂/CCl₄ 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*-CH₃C₆H₄-Carboxonium 7.44 s und 2.07 qu, *p*-CH₃C₆H₄-Toluoyl 7.63 s und 2.48 qu; *J*_{1,2} 8.3, *J*_{1',2} 8.5, *J*_{1,1'} 10.0, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.5, *J*_{3,3'} 14.0 Hz, in CD₃CN.

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 CH₂Cl₂ mit 0.90 g (0.4 ccm; 3 mMol) *SbCl₅* in 3 ccm CH₂Cl₂ bei Raumtemp. wird ca. 72 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen unter Rühren in das dreifache Volumen CCl₄ eingetropt. Dabei scheidet sich ein gelbbrauner Sirup ab, der sich durch Umfällen aus CH₂Cl₂/CCl₄ 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*-CH₃OC₆H₄-Carboxonium 5.90 s und 2.15 qu, *p*-CH₃OC₆H₄-Anisoyl 6.13 s und 2.58 qu; *J*_{1,2} 8.0, *J*_{1',2} 8.0, *J*_{1,1'} 10.0, *J*_{2,3} 2.5, *J*_{2,3'} 3.5, *J*_{3,3'} 14.0 Hz, in CD₃NO₂.

Umsetzung von Glycerintriiformiat (1a) mit SbCl₅: 3.5 g (20 mMol) **1a** (Schmp. 18°) in 6 ccm CH₂Cl₂ werden unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss tropfenweise mit einer Lösung von 6.0 g (2.6 ccm; 20 mMol) *SbCl₅* in 6 ccm CH₂Cl₂ versetzt. Es fällt sofort ein *SbCl₅*-Addukt als weißer Niederschlag aus, der beim 5stdg. Kochen unter Rückfluß teilweise wieder in Lösung geht. Die Reaktionslösung wird vom Niederschlag dekantiert und

¹⁷⁾ A. Fairbourne und G. E. Foster, J. chem. Soc. [London] **127**, 2759 (1925).

unter Rühren in 25 ccm CCl_4 eingetroppt. Dabei fällt ein farbloses Produkt an, das aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden kann. Nach dem NMR-Spektrum besteht das Produkt zu ca. 65% aus einem *Glycerintriforminat-SbCl₅-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 CH_3NO_2 oder CH_3CN zeigt das Produkt langsame Zersetzung unter Gasentwicklung.

NMR (τ -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 CD_3CN .

1.2-O-Acetoxonium-tetrafluoroborat 2b (mit BF_4^\ominus als Anion) des 3-O-Acetyl-glycerins: Glycerintriacetat wird in einem Teflon-NMR-Röhrchen¹⁸⁾ in einem Gemisch von HF mit BF_3 gelöst. Nach 3 Std. (20°) stimmt das NMR-Spektrum der Lösung vollständig mit dem NMR-Spektrum des SbCl_6 -Salzes **2b** überein. Das äußerst zersetzliche 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*^{19,20)} werden mit 25.7 g (24 ccm; 250 mMol) *Acetanhydrid* in 50 ccm absol. *Pyridin* bei 20° acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird eine farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 90%, Sdp._{0.5} 122–123°.

NMR (τ -Werte): Ring-Methin 4.9 m (3H), Ring-Methylen 8.0 m (4H), CH_3CO 7.95 (s), (9H), in 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 CH_2Cl_2 werden auf -10° gekühlt und unter Rühren und Feuchtheitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 2.3 g (1.0 ccm; 7.5 mMol) SbCl_5 in 3 ccm CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. beginnt nach ca. 1.5 Std. Kristallisation eines farblosen Salzes. Ausb. 69%, Schmp. 135–145° (ab 135° Zers.).

NMR (τ -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, CH_3 -Carboxonium 6.98 s, 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 CD_3NO_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, CH_3 -Carboxonium 6.68 s, 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 NaOCH_3 in absol. Methanol vollständig verseift und nach Neutralisation mit 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° 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^{4,5)} überein und zeigt mit *Tri-O-benzoyl-(1.3/2)-cyclopentantriol*⁴⁾ (Schmp. 95.5–96°) eine starke Schmelzpunktsdepression. Misch.-Schmp. 86–88°.

¹⁸⁾ C. Pedersen, Tetrahedron Letters [London] 1967, 511.

¹⁹⁾ Y. Gaoni, Bull. Soc. chim. France 26, 705 (1959).

²⁰⁾ 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-Röhrchen¹⁸⁾ 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 (τ -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^{19,20)} 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 (τ -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° 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 (τ -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 (τ -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. $75.5-76^\circ$.

NMR (τ -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^{4,5)}.

Umsetzung von Tri-O-acetyl-(1.3/2)-cyclohexantriol (10) mit $SbCl_5$: 0.80 g (3 mMol) **10**⁸⁾ (Schmp. $126-128^\circ$) 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. $107-110^\circ$.

$C_{10}H_{15}O_4]SbCl_6$ (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 (τ -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*⁸⁾ werden mit 9.6 g (80 mMol) *Acetaldehyd-diäthylacetal* und 5–10 Tropfen *Benzoylchlorid* unter Rühren ca. 12 Stdn. auf $110-120^\circ$ (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._{0.05} 66–68°.

C₁₀H₁₆O₄ (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 (τ -Werte): H(*exo*) 4.85 qu, H(*endo*) 4.56 qu, CH₃(*exo*) 8.59 d, CH₃(*endo*) 8.68 d, Ringmethin 5.0–5.4 m (1H) und 5.7–6.2 m (2H), Ringmethylen 7.8–8.9 m, CH₃CO 7.94 s, in CDCl₃. — H(*exo*) 4.92 qu, H(*endo*) 4.61 qu, CH₃(*exo*) 8.62 d, CH₃(*endo*) 8.78 d, CH₃CO(*exo*) 8.18 s, CH₃CO(*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 C₆D₆.

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 CD₃CN unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 330 mg (1.0 mMol) *Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat*³⁾ 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 CCl₄ eingetropfelt wird. Dabei scheidet sich **12b** als rotbraunes, halbkristallines Produkt ab, das für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sofort in CD₃CN gelöst wird. Das Produkt kann durch Umfällen aus CD₃CN/CCl₄ gereinigt werden, läßt sich aber nicht unzersetzt vom anhaftenden Lösungsmittel befreien. Ausb. (NMR-spektroskopisch ermittelt) ca. 85%.

NMR (τ -Werte): 1-H und 2-H 4.0–4.4 m, 3-H 4.6–5.0 m, Ringmethylen 7.5–8.6 m, CH₃-Carboxonium 7.20 s, CH₃-Acetyl 7.92 s, in CD₃CN. — 1-H und 2-H 3.7–4.1 m, 3-H 4.3–4.8 m, Ringmethylen 7.5–8.6 m, CH₃-Carboxonium 7.03 s, CH₃-Acetyl 7.96 s, in C₆H₅CN.

1.2-O-Acetoxonium-hydrogendifluorid 12c des *3-O-Acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriols*: *Tri-O-acetyl-(1.2/3)-cyclohexantriol (9)*⁸⁾ wird in einem Teflonröhrchen¹⁹⁾ 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 (τ -Werte): 1-H und 2-H 4.0–4.3 m, 3-H 4.4–4.9 m, Ringmethylen 7.6–8.7 m, CH₃-Carboxonium 7.20 s, CH₃-Acetyl 7.66 s, in HF.

[484/70]