

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXV¹⁾**Darstellung von Acyloxonium-Ionen durch Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure auf Diol- und Triolester**

Hans Paulsen* und Holger Meyborg

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 17. März 1975

Durch Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure (TFMS) können sowohl *cis*- als auch *trans*-1,2- und 1,3-Diolester in einer „*cis*-Reaktion“ (front-side participation) und „*trans*-Reaktion“ (back-side participation) in Acyloxonium-Verbindungen übergeführt werden. Bei gemischten Acyl-Acetyl-Estern wird bei der „*trans*-Reaktion“ mit TFMS bevorzugt Essigsäure abgespalten. Die Reaktionen von TFMS mit Triolestern werden diskutiert. Die Reihenfolge der Stabilität von Acyloxonium-Ionen mit verschiedenen Säureresten wird am Gleichgewicht von Glycerinacyloxonium-Ionen untersucht.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXV¹⁾**Synthesis of Acyloxonium Ions by Reaction of Trifluoromethanesulfonic Acid with Diol- and Triolesters**

Acyloxonium compounds are obtained from *cis*- as well as *trans*-1,2- and 1,3-diolesters with trifluoromethanesulfonic acid (TFMS) either *via* a “*cis*-reaction” (front-side participation) or a “*trans* reaction” (back-side participation). In the “*trans* reaction” of mixed acyl acetyl esters with TFMS acetic acid is split off favourably. The reactions of TFMS with triolesters are discussed. The sequence of stability of acyloxonium ions with different acid residues is studied in the equilibrium of glycerin acyloxonium ions.

1,3-Dioxolan-2-ylum- oder 1,3-Dioxan-2-ylum-Verbindungen, abgekürzt als Acyloxonium-Verbindungen bezeichnet, lassen sich aus 1,2- bzw. 1,3-Diolester durch Einwirkung von Antimonpentachlorid^{2,3)}, wasserfreier Fluorwasserstoffsäure^{4,5)} oder Perchlorsäure/Acetanhydrid^{6,7)} gewinnen. Auch bei der Einwirkung von Salzsäure⁸⁾ oder

¹⁾ XXIV. Mitteil.: H. Paulsen, Pure Appl. Chem., im Druck.

²⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 1264 (1971).

³⁾ H. Paulsen, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 26, 127 (1971).

⁴⁾ H. J. Hedgley und H. G. Fletcher jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 3726 (1962); 85, 1615 (1963).

⁵⁾ C. Pedersen, Tetrahedron Lett. 1967, 511.

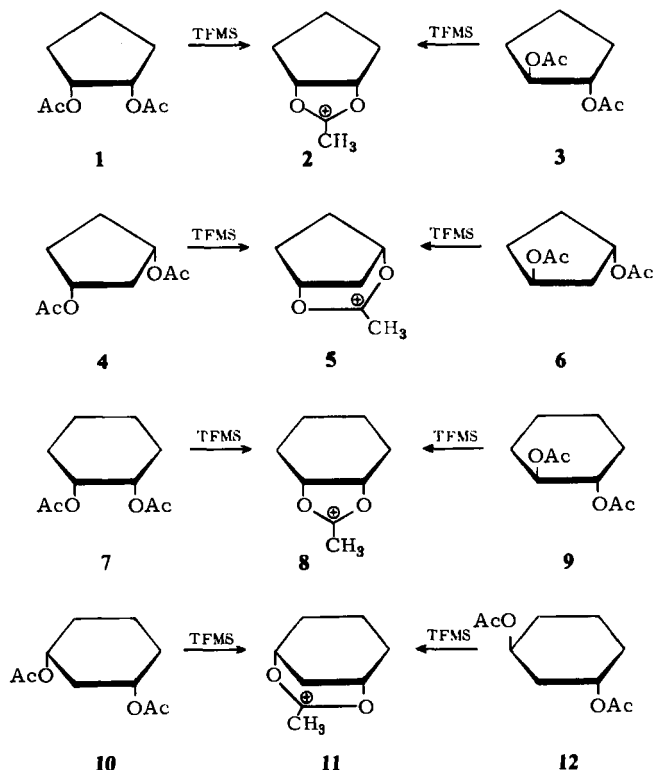
⁶⁾ G. N. Dorofeenko und L. V. Mesherskaya, J. Gen. Chem. USSR 38, 1145 (1968) [C. A. 69, 67271 (1968)].

⁷⁾ J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, F. W. Jones, D. N. Kirk und S. W. Yoong, Tetrahedron Lett. 1965, 1567; J. W. Blunt, M. P. Hartshorn und D. N. Kirk, J. Chem. Soc. 1964, 1073.

⁸⁾ R. Boschan und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4921 (1956).

Schwefelsäure/Acetanhydrid⁹⁾ ist die Bildung entsprechender Ionen nachgewiesen worden. Andere Darstellungswege sind die Alkoxyabspaltung aus Orthoester mit Lewissäuren, die Hydridabspaltung aus Acetalen mit Hydridakzeptoren und die Nachbargruppenreaktionen von β -Halogenalkylestern^{10, 11)}.

Bei der Umsetzung mit Antimonpentachlorid reagieren in der Regel selektiv *trans*-1,2- und *trans*-1,3-Diolester²⁾, während mit Fluorwasserstoffsäure nur *cis*-1,2-Diolester in Acyloxonium-Verbindungen überführbar sind⁵⁾. Mit der Trifluormethansulfonsäure fanden wir ein geeignetes Reagenz, mit dem sowohl *trans*- wie *cis*-Diolester in übersichtlicher Weise in die entsprechenden Acyloxonium-Verbindungen umgewandelt werden können. Dies wird aus den Reaktionsfolgen 1 bis 12 erkennbar. Die Trifluormethansulfonsäure (TFMS) übertrifft somit in ihrer Reaktivität Antimonpentafluorid und Fluorwasserstoffsäure.



Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man den Diolester mit 2 Moläquivalenten TFMS in Nitromethan umsetzt und den Verlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Beim 1,2-Diacetoxyäthan liegt das normale Acetyl-Methyl-Signal bei δ 2.02 ppm. Bei Zugabe von TFMS wird es zu tieferem Feld nach δ 2.31 ppm verschoben, was auf einer etwa 60proz.

⁹⁾ S. J. Angyal, P. A. Gorin und M. E. Pitman, J. Chem. Soc. 1965, 1807.

¹⁰⁾ H. Meerwein, K. Bodenbenner, 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).

¹¹⁾ H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie/Academic Press, Weinheim 1971.

Monoprotonierung der Estergruppierungen^{12, 13)} beruht. Die dann unmittelbar einsetzende Bildung des Acetoxonium-Ions kann am Erscheinen des Acetoxonium-Methyl-Signals δ 2.93 ppm und am Auftreten des Signals der abgespaltenen Essigsäure δ 2.58 ppm beobachtet werden. Durch Integration der Signale läßt sich der jeweilige Anteil an Acetoxonium-Ion bestimmen. Die abgespaltene Essigsäure wird, wie das bei tieferem Feld liegende Signal δ 2.58 ppm zeigt, durch die TFMS protoniert. Es wird somit ferner ein Moläquv. TFMS zur Protonierung dieser Essigsäure benötigt, so daß für die Gesamtreaktion 2 Moläquv. TFMS erforderlich sind, wenn sie zügig vonstatten gehen soll. Dies zeigt sich auch daran, daß in der Endphase der Reaktion das Signal des nicht umgesetzten restlichen 1,2-Diacetoxyäthans auf δ 2.13 ppm zurückgeht, da jetzt die Esterprotonierung mit der Essigsäureprotonierung konkurriert. Die Ergebnisse entsprechender Umsetzungen mit verschiedenen Dioldiacetaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Umsetzung von Dioldiacetaten mit 2 Moläquv. TFMS in CD_3NO_2 . Anteil (in %) an gebildeten Acetoxonium-Ionen nach verschiedenen Reaktionszeiten

Ausgangsverbindung	1 h	10 h	30 h	50 h	Reaktionsprodukt
1,2-Diacetoxyäthan	75	85	—	—	2-Methyl-1,3-dioxolanylium-Ion
1,3-Diacetoxypropan ^{a)}	16	50	61	66	2-Methyl-1,3-dioxanylium-Ion
1	64	81	87	—	2
4	—	34	53	—	5
7	50	74	85	91	8
10	—	9	23	29	11
3	87	—	—	—	2
6	72	91	—	—	5
9	4	25	43	52	8
12	—	—	65	78	11
1,4-Diacetoxybutan	— keine Reaktion —				

^{a)} In $C_6D_5NO_2$.

Es ist hieraus zu erkennen, daß sowohl in einer „*cis*-Reaktion“ (front-side participation) als auch in einer „*trans*-Reaktion“ (back-side participation) mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung von TFMS das gleiche *cis*-Acetoxonium-Ion gebildet wird. Die Unterschiede in den Bildungsgeschwindigkeiten dürften im wesentlichen auf sterische Ursachen zurückzuführen sein. So reagieren bei der *cis*-Reaktion 1 und 7 besonders schnell, da beide OAc-Gruppen sich in einer für die Reaktion günstigen Vicinalstellung befinden. Entsprechend reagiert 4 langsamer. Am schwierigsten reagiert 10, da hier die Konformation mit zwei äquatorialen OAc-Gruppen stark bevorzugt ist, die *cis*-Reaktion aber nur aus der diaxialen Form erfolgen kann.

Überraschend schnell verläuft die „*trans*-Reaktion“ bei 3 und 6, bei denen offenbar die beiden OAc-Gruppen sich in einer für eine Nachbargruppenreaktion besonders günstigen Stellung befinden. Von den *trans*-Dioldiacetaten reagiert hier 9 am schwierigsten, da in 9 bevorzugt die Konformation mit diäquatorialer Anordnung der OAc-Gruppen vorliegt, die Nachbargruppenreaktion jedoch eine diaxiale Stellung erfordert.

¹²⁾ H. Paulsen und H. Meyborg, Tetrahedron Lett. 1972, 3973.

¹³⁾ G. A. Olah und A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3591 (1967); G. A. Olah, D. H. O'Brien und A. M. White, ebenda 89, 5694 (1967).

Die hohe Reaktivität der TFMS dürfte darauf beruhen, daß sie eine der stärksten Protonensäure ist, die nicht oxidierend und wenig dehydratisierend wirkt. Die relative Säurestärke bezogen auf $\text{HNO}_3 \approx 1$ beträgt¹⁴⁾, gemessen in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 427, HClO_4 397, HBr 164, H_2SO_4 30, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 17, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1. Zum Vergleich wurden die Diolster auch mit der wesentlich schwächeren Schwefelsäure umgesetzt. Nur mit 1 und 7 konnte beim Einsatz von 8 Moläquiv. H_2SO_4 in Nitromethan in 5 h eine fast vollständige Überführung in das Ion 2 bzw. 8 beobachtet werden. Eine „*trans*-Reaktion“ gelingt mit 8 Moläquiv. H_2SO_4 beim reaktivsten Diolacetat 3 erst nach 110 h, wobei 85% des Ions 2 gebildet wird.

Nach den bisherigen Ergebnissen ist mit Antimonpentachlorid nur die „*trans*-Reaktion“ durchzuführen²⁾. *cis*-Diolacetate liefern äußerst schwer lösliche Addukte, aus denen der Ausgangsdiolster bei Hydrolyse zurückerhalten wird. Es wurde jetzt gefunden, daß in stark polaren Lösungsmitteln wie Nitromethan die Addukte teilweise löslich sind. Sie gehen beim Erwärmen (4 h) langsam in Lösung, wobei eine *cis*-Reaktion eintritt und entsprechende *cis*-Acetoxonium-Ionen gebildet werden. Auf diesem Wege ließen sich 1 und 7 in die Acetoxonium-Verbindungen 2 und 8 überführen, die auf Zugabe von Äther in guter Ausbeute als kristalline SbCl_6 -Salze isolierbar sind. Es ist somit auch die „*cis*-Reaktion“ mit SbCl_5 zu verwirklichen.

Von Interesse ist die Reaktion von gemischten Diolestern zu Acyloxonium-Verbindungen, da hierbei eine konkurrierende Abspaltung verschiedener Säurereste möglich ist, die zu zwei unterschiedlichen Acyloxonium-Ionen führen kann. Von Lundt und Pedersen¹⁵⁾ wurde die „*cis*-Reaktion“ mit Fluorwasserstoffsäure von gemischten *cis*-Diolestern bereits untersucht. Danach wird zumindest in der *cis*-1,2-Cyclohexandiol-Reihe bei der *cis*-Reaktion bevorzugt der Säurerest abgespalten, der ein stabiles Acylium-Ion bilden kann. So liefert eine Acetyl-*p*-Nitrobenzoyl-Verbindung nur ein *p*-Nitrobenzoxonium-Ion, eine Acetyl-*p*-Methoxybenzoyl-Verbindung nur ein Acetoxonium-Ion¹⁵⁾. Die Befunde sprechen dafür, daß die Acylium-Ion-Abspaltung aus einer intermediären cyclischen Zwischenstufe^{9, 12, 15)} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der kinetisch gelenkten Reaktion ist. Jedoch sind die Ergebnisse nicht ganz einheitlich. In der *cis*-1,2-Cyclopentandiol-Reihe wird stets bevorzugt Essigsäure abgespalten¹⁵⁾.

Zur Überprüfung der „*trans*-Reaktion“ wurden aus dem Monoacetat 13 durch Nachacylierung die gemischten Ester 14a, b und c dargestellt und unter den oben angegebenen Bedingungen mit TFMS umgesetzt. Das Verhältnis der dabei gebildeten Kationen 2 und 15 wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Bei allen drei Verbindungen ist die Umsetzung nach 90 min zu etwa 80–90% eingetreten, und es wird in allen Fällen bevorzugt Essigsäure abgespalten. Aus 14a wird ein Verhältnis von Pivaloxonium-Ion 15a zu Acetoxonium-Ion 2 wie 89 : 11 erhalten. Entsprechend entsteht aus 14b in hohen Anteilen ein *p*-Methoxybenzoxonium-Ion 15b (15b zu 2 wie 83 : 17) und aus 14c ein *p*-Nitrobenzoxonium-Ion 15c (15c zu 2 wie 81 : 19).

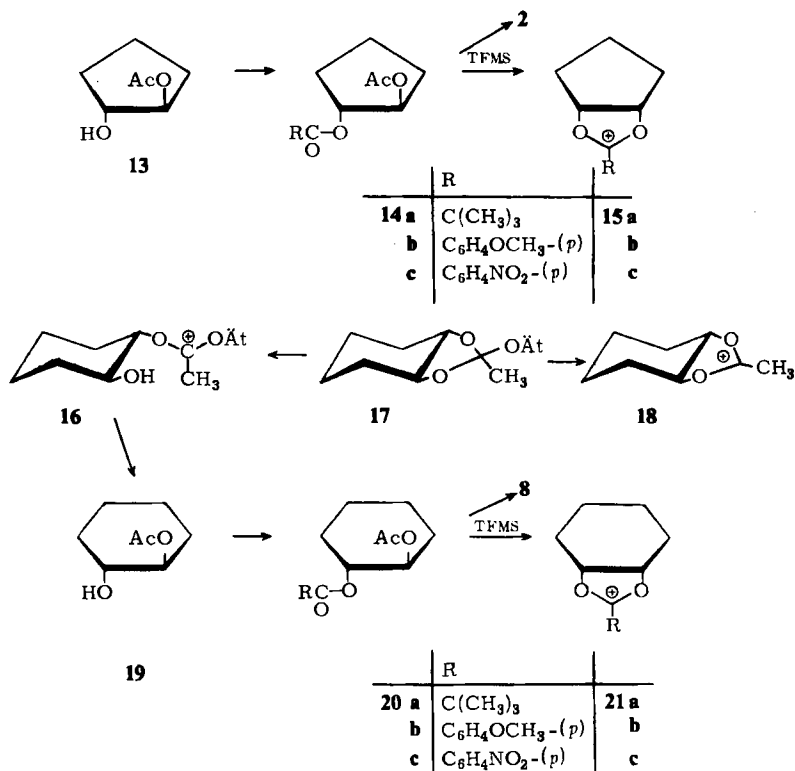
Das Monoacetat 19 des *trans*-1,2-Cyclohexandiols ist am günstigsten durch saure Hydrolyse des *trans*-Orthoesters 17¹⁶⁾ darzustellen. Die aus 19 erhältlichen gemischten Ester 20 reagieren genau wie 9 nur sehr langsam mit TFMS. Die Umsetzungen führen

¹⁴⁾ T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi Bergves. Metall. 19, 62 (1959) [C. A. 54, 12739 (1960)].

¹⁵⁾ I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. 26, 1938 (1972).

¹⁶⁾ S. Winstein und R. E. Buckles, J. Amer. Chem. Soc. 65, 613 (1943).

jedoch zum gleichen Ergebnis wie bei 14. Es wird stets bevorzugt Essigsäure abgespalten. Aus **20a** wird nach 45 Tagen zu 91% ein Gemisch von Pivaloxonium-Ion **21a** und Acetoxonium-Ion **8** im Verhältnis 3:1 erhalten. Nach 45 Tagen ergibt sich aus **20b** ein Gemisch von **21b** und **8** im Verhältnis 3:2. Die Reaktion von **20c** mußte wegen paralleler Zersetzungreaktionen nach 6 Tagen abgebrochen werden. Es sind dann 35% von **20c** umgesetzt. Als Produkt ist nur das *p*-Nitrobenzoxonium-Ion **21c** nachweisbar.

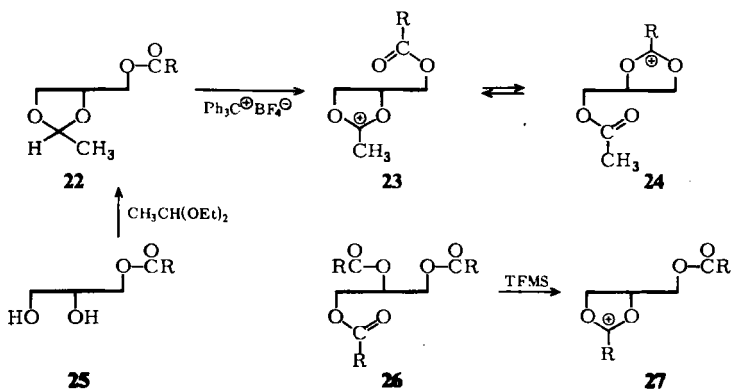


Die Befunde zeigen, daß offenbar die Eigenschaft der protonierten Essigestergruppe als gute Austrittsgruppe bestimmend für die Reaktion ist. Sie kann unter Nachbargruppenunterstützung durch eine unprotonierte vicinale andere Estergruppe als Essigsäure abgespalten werden, die dann durch anwesende TFMS ebenfalls protoniert wird. Acyлаustauschvorgänge von abgespaltenener Essigsäure mit nicht umgesetztem gemischtem Ester könnten die angegebenen Reaktionen komplizieren¹⁵⁾. Diese müßten aber eher zu einem Ansteigen des Anteils an Acetoxonium-Ion **2** bzw. **8** führen. Sie sind daher kaum für die Reaktionen von **14**, eher für die von **20** in Betracht zu ziehen.

Im Zusammenhang mit der Hydrolyse des *trans*-Orthoesters **17** ergibt sich die Frage, ob wie bei der Hydrolyse des entsprechenden *cis*-Orthoesters¹⁶⁾ eine Acetoxonium-Zwischenstufe **18** durchlaufen wird. Beim Angriff des Nucleophils auf ein hinreichend stabiles Ion **18** ist als Reaktionsprodukt der Hydrolyse ein einheitliches Monoacetat **19** zu erwarten. Als Hydrolysenprodukt von **17** wird jedoch ein Gemisch von **19** und dem

freien *trans*-1,2-Cyclohexandiol erhalten, aus dem das Monoacetat **19** zu 40% kristallin isolierbar ist. Dieser Befund spricht gegen das Auftreten von **18** und eher für eine offene Zwischenstufe **16**. Es wurde auch versucht, durch Umsetzung von **17** mit Antimonpentachlorid das *trans*-Acetoxonium-Ion **18** zu erhalten. Hierbei trat rasche Dunkelfärbung und Zersetzung des Ansatzes ein. Eine Bildung des Ions **18** ließ sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Ein Ion **18** sollte auch, falls es überhaupt existent ist, äußerst instabil sein, da hier der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring gewellt vorliegen muß und eine Planareinstellung unmöglich ist. Durch eine Planareinstellung wird aber, wie Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen¹⁷⁾, das mesomere kationische System stabilisiert.

Zur Frage der relativen Stabilität von 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen in Abhängigkeit von der Art des Acylrestes wurden von Pedersen et al.¹⁸⁾ bereits eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. Diese konnten jetzt durch Überprüfung des umlagerungsfähigen Glycerinsystems **23** \rightleftharpoons **24** ergänzt werden. Gemischt substituierte Acyloxonium-Ionen des Glycerins vom Typ **23** ließen sich durch Hydridabspaltung aus der Äthylidenverbindung **22** mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat¹⁰⁾ gewinnen. Das Acetal **22** wird zweckmäßigerweise aus 1,2-*O*-Isopropylidenglycerin gewonnen, das mit verschiedenen Säuren acyliert und zu **25** partiell hydrolysiert wird. Aus **25** ist dann **22** leicht gewinnbar, wobei **22** als 1:1-Isomergemisch anfällt, bei dem eine unterschiedliche Konfiguration am chiralen C-Atom des Acetals vorliegt.



	R
a	CH ₃
b	C(CH ₃) ₃
c	C ₆ H ₄ NO ₂ -(<i>p</i>)
d	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)
e	C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃ -(<i>p</i>)

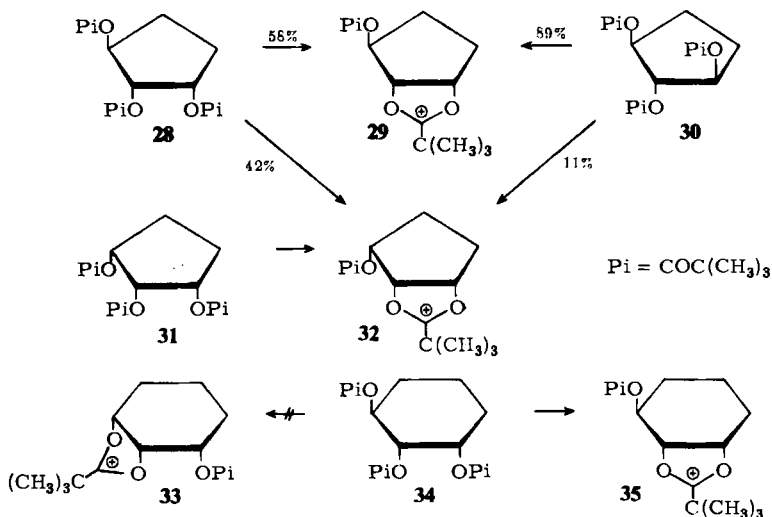
Das sich nach der Hydridabspaltung ausbildende jeweilige Gleichgewicht **23** \rightleftharpoons **24** wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In der Acetyl-*p*-Nitrobenzoyl-Verbindung **23c** \rightleftharpoons **24c** liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf Seiten der Acetoxonium-Verbindung **23c**. Dies ist verständlich, da durch die elektronenabziehende *p*-Nitro-

¹⁷⁾ H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. **106**, 2324 (1973).

¹⁸⁾ S. Jacobsen, I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. **27**, 453 (1973).

phenylgruppe das *p*-Nitrobenzoxonium-Ion **24c** destabilisiert wird, da die positive Ladung des 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringes noch verstärkt wird. Umgekehrt ist in der Acetyl-*p*-Methoxybenzoyl-Verbindung **23d** \rightleftharpoons **24d** mit 1 : 6 das Gleichgewicht weitgehend zur *p*-Methoxybenzoxonium-Verbindung **24d** verschoben, da durch die elektronenabgebende Wirkung der *p*-Methoxy-Gruppe die Stabilität des Ion **24d** erhöht wird. Im Vergleich von Acetyl- und Pivaloyl-Gruppe zeigt sich eine leicht höhere Stabilität des Pivaloxonium-Ions **24b**, denn das Verhältnis **23b** : **24b** beträgt im Gleichgewicht 1 : 2. Diese Ergebnisse stimmen mit den Befunden von Pedersen¹⁸⁾ am 1,5-Anhydro-D-arabitol überein.

Die Umsetzung mit TFMS zu Acyloxonium-Verbindungen gelingt nicht nur mit Diolestern, sondern auch mit Polyolestern. Dies zeigt sich besonders gut an der Reaktion der Glycerinester **26a**, **b**, **d** und **e**, die bei Einwirkung von 3 Moläquiv. TFMS in 5 h quantitativ in die Acyloxonium-Ionen **27a**, **b**, **d** und **e** übergeführt werden können. Im Falle der Acetoxonium-Verbindung **27a** ließ sich durch Abscheidung mit Äther ein einheitliches kristallines Acetoxonium- CF_3SO_3^- -Salz gewinnen. Bei der *p*-*tert*-Butylbenzoxonium-Verbindung **27e** konnte ein angereichertes Salz isoliert werden. Da die Gewinnung von Benzoxonium-Verbindungen nach der SbCl_5 -Methode häufig Schwierigkeiten bereitet¹⁹⁾, dürfte der angegebene neue Weg in diesem Bereich von Nutzen sein.



Da die TFMS-Reaktion mit *cis*- wie mit *trans*-Diol ester-Gruppierungen abläuft, ist bei cyclischen Triolestern eine Konkurrenz beider Reaktionstypen möglich. Das *cis/cis*-Tripivalat **31** liefert mit 3 Moläquiv. TFMS wie zu erwarten in einer „*cis*-Reaktion“ quantitativ das Pivaloxonium-Ion **32**. Das *cis/trans*-Tripivalat **28** kann mit TFMS in einer „*cis*-Reaktion“ oder „*trans*-Reaktion“ reagieren. Das zu 42% gebildete Ion **32** entsteht eindeutig über eine „*trans*-Reaktion“. Das Ion **29** kann durch normale „*cis*-Reaktion“ oder durch „*trans*-Reaktion“ unter Abspaltung der mittelständigen Pivalatgruppe von **28** gebildet werden. Zwischen beiden Wegen kann nicht entschieden werden. Wahrscheinlich

¹⁹⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1281 (1971).

laufen beide nebeneinander ab. Betrachtet man die Befunde an den Modellsubstanzen **1** und **3** und zieht in Rechnung, daß der Anteil an **29** nur wenig höher als der von **32** ist, so deutet dies darauf hin, daß von beiden Möglichkeiten bevorzugt der „*trans*-Weg“ zu **29** beschritten wird.

Das *trans/trans*-Tripivalat **30** kann nur in einer „*trans*-Reaktion“ reagieren, doch sind zwei „*trans*-Wege“ möglich. Es kann eine endständige Pivalatgruppe abgespalten werden unter Bildung des Ions **29**. Wird jedoch die mittelständige Pivalatgruppe abgespalten, so entsteht das Ion **32**. Der erste Weg wird mit 89% gegenüber dem zweiten Weg mit 11% bevorzugt. Dies ist auch dann noch gültig, wenn man berücksichtigt, daß die statistische Wahrscheinlichkeit für den ersten Weg doppelt so groß ist. Die Produktverteilung bei allen Reaktionen wurde jeweils durch Hydrolyse der Ionen und gaschromatographische Analyse der durch Nachacylierung gewonnenen Tripivalate ermittelt.

Bei dem Tripivalat **34** des Cyclohexans bildet sich mit 3 Moläquiv. TFMS in einer „*cis*-Reaktion“ nur das Ion **35**. Dies ist verständlich, da wie die Umsetzung von **9** gezeigt hat, *trans*-1,2-Diolester-Gruppierungen am Cyclohexan sehr langsam reagieren.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen. Den Herren *V. Klüss* und *H. Schröder* sei für die Mitwirkung an den Untersuchungen gedankt.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel G nach *Stahl* verfolgt. Laufmittel: Äther; Anfärbung: Joddampf. NMR: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. Gaschromatographie: Perkin Elmer F 20 mit Integrator Infrotonic CRS 204.

Die als Ausgangssubstanzen verwendeten Polyolester wurden, soweit nicht speziell beschrieben, durch Acylierung der entsprechenden Polyole mit dem jeweiligen Säurechlorid oder -anhydrid in Pyridin dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgte in herkömmlicher Weise. Flüssige Ester wurden durch Vakuumdestillation gereinigt, Festsubstanzen durch wiederholte Kristallisation.

Die als Modellsubstanzen eingesetzten alicyclischen Dioldiacetate wurden gaschromatographisch überprüft. [Säule OV 17 (Phenyl-Silicon-Öl) 50 m, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Strömungsteilung 1:100, Ofentemp. 140 und 160°C] und waren isomerenfrei. Alle Lösungsmittel wurden wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von Acyloxonium-Verbindungen absolut wasserfrei gemacht. Mit diesen Verbindungen wurde unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet.

Untersuchung der Dioldiacetate 1 bis 12

a) *Mit TFMS*: Jeweils 0.2 mmol Dioldiacetat werden in 0.5 ml einer 0.8 M Lösung von TFMS in CD_3NO_2 gelöst. Die fortschreitende Reaktion zu den jeweiligen Acetoxonium-Verbindungen wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Die NMR-Spektren der Verbindungen sind von ihren gut charakterisierten Hexachloroantimonaten her bekannt. Deshalb wird auf eine Isolierung der Acetoxonium-Salze oder ihrer Hydrolysenprodukte verzichtet. Zur quantitativen Auswertung des Reaktionsumsatzes wird bei den alicyclischen Modellsubstanzen das Verhältnis der Methinprotonen des Ausgangsesters und der Acetoxonium-Verbindung herangezogen. Beim Glycoldiacetat dient die Ausmessung des Verhältnisses von Acetyl-Methyl zu Acetoxonium-Methylprotonen und beim 1,3-Propandiol diacetat von Methyl- zu Ringmethylprotonen zur quantitativen Bestimmung der Reaktionspartner. Die letztere Reaktion muß entsprechend in $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ durchgeführt werden.

b) Mit H_2SO_4 : Jeweils 0.2 mmol Dioldiacetat werden in 0.5 ml einer 3.2 M Lösung von H_2SO_4 in CD_3NO_2 gelöst. Das weitere Verfahren entspricht dem unter a) beschriebenen.

Tab. 2. Übersicht der Reaktionen von 1 bis 12

Ausgangsverbindung	Sdp.	Reaktion mit TFMS		Reaktion mit H_2SO_4	
		Zeit [h]	% Acetoxonium-Ion	Zeit [h]	% Acetoxonium-Ion
Glycoldiacetat	88–89°C/20 Torr	17	86	–	–
1,3-Propandiol-diacetat	121°C/24 Torr	180	69	–	–
1	103–104°C/12 Torr	48	89	5	>90
4	104–105°C/14 Torr	150	81	18	>90
7	125–126°C/16 Torr	51	92	5	>90
10	122–123°C/12 Torr	114	49	19	Zers.
3	102–104°C/12 Torr	3	>90	110	85
6	102–103°C/13 Torr	3	88	110	38
9	123–124°C/15 Torr	118	67	110	>5
12	124–126°C/10 Torr	51	78	110	28
1,4-Butandiol-diacetat	124°C/20 Torr	120	keine Reaktion	–	–

1,2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat **2** des *cis*-1,2-Cyclopentandiols: Zu einer auf $-18^\circ C$ gekühlten Lösung von 1.9 g (10 mmol) **1** in 6 ml Nitromethan werden tropfenweise 6.0 g (20 mmol) $SbCl_5$ gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemp. fällt ein farbloser, amorpher Niederschlag aus, der bei $65-70^\circ C$ langsam wieder in Lösung geht. Nach 45 min bei $65^\circ C$ hat sich der Ansatz braun verfärbt. Durch Zugabe von Äther läßt sich ein gelbliches, feinkristallines Produkt ausfällen, das aus warmem Methylenchlorid umkristallisiert wird. Ausb. 74%.

$[C_7H_{11}O_2]SbCl_6$ (461.7) Ber. C 18.21 H 2.40 Cl 46.08 Gef. C 18.33 H 2.49 Cl 45.96

1,2-O-Acetoxonium-hexachloroantimonat **8** des *cis*-1,2-Cyclohexandiols: Zu einer auf $-18^\circ C$ gekühlten Lösung von 2.0 g (10 mmol) **7** in 6 ml Nitromethan werden tropfenweise 6.0 g (20 mmol) $SbCl_5$ gegeben. Unmittelbar nach der Zugabe bildet sich eine breiige, farblose Masse. Nach 45 min bei $65-70^\circ C$ ist der Ansatz homogen. Bei Zusatz von überschüssigem Äther fällt ein farbloses, mikrokristallines Produkt aus, das in Methylenchlorid schwerlöslich ist. Ausb. 89%.

$[C_8H_{13}O_2]SbCl_6$ (475.7) Ber. C 20.20 H 2.76 Cl 44.72 Gef. C 20.06 H 2.85 Cl 44.53

trans-1-Acetoxy-2-pivaloyloxycyclopentan (**14a**): Durch Acylierung von **13** mit Pivaloylchlorid in Pyridin. Ausb. 61%. Sdp. $120-121^\circ C/15$ Torr.

$C_{12}H_{20}O_4$ (228.3) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 62.98 H 8.83

trans-1-Acetoxy-2-(*p*-methoxybenzoyloxy)cyclopentan (**14b**): Durch Acylierung von **13** mit *p*-Methoxybenzoylchlorid in Pyridin. Ausb. 58%. Sdp. $187-189^\circ C/1$ Torr.

$C_{15}H_{18}O_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 65.11 H 6.50

Reaktion von **14a** mit TFMS: 45.7 mg (0.2 mmol) **14a** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 90 min ist die Umsetzung beendet. Die Produktverteilung **15a** zu **2** wird im NMR-Spektrum des Ansatzes aus dem Verhältnis von Pivaloxonium-*tert*-Butyl zu Pivalinsäure-*tert*-Butyl ermittelt: 89% **15a** und 11% **2**.

Reaktion von **14b** mit TFMS: 55.7 mg (0.2 mmol) **14b** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 90 min ist die Umsetzung beendet. Die Produktverteilung **15b** zu **2**

wird im NMR-Spektrum des Ansatzes aus den *p*-Methoxybenzoxonium-Methyl-, *p*-Methoxybenzoesäure-Methyl- und Acetoxonium-Methyl-Signalen bestimmt: 83% **15b** und 17% **2**.

Reaktion von 14c mit TFMS: 58.7 mg (0.2 mmol) **14c** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 90 min ist die Umsetzung beendet. Die Produktverteilung **15c** zu **2** wird im NMR-Spektrum des Ansatzes aus den aromatischen Protonen des *p*-Nitrobenzoxonium-Ions und der *p*-Nitrobenzoesäure bestimmt: 81% **15c** und 19% **2**.

trans-1,2-Cyclohexandiol-monoacetat (19): 37.3 g (0.2 mol) Äthyl-*trans*-1,2-cyclohexandiylo-orthoacetat (**17**) werden in 207 ml 99.7-proz. Äthanol und 7.5 ml H_2O gelöst. Nach Zugabe von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure erwärmt sich das Reaktionsgemisch spontan. Nach 4 h ist **17** dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. Es werden zwei Reaktionsprodukte gefunden: das gewünschte Monoacetat **19** und *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Der Ansatz wird mit CaCO_3 neutralisiert und nach Filtration am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der sirupöse Rückstand wird in 100 ml Äther aufgenommen. Bei 0°C kristallisiert die Hauptmenge des *trans*-1,2-Diols aus. Das Filtrat wird mit gesättigter NaCl -Lösung so lange gewaschen, bis dünn-schichtchromatographisch das Diol nicht mehr nachweisbar ist. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat wird diese auf 40 ml eingeeengt. Bei -20°C kristallisiert die Hauptmenge an **19**. Ausb. 40%. Schmp. 38–40°C. – NMR (CDCl_3): δ Methin 5.0–4.3 ppm (1 H), 3.9–3.2 (1 H), Methyl 2.08 und Methylen 2.3–1.0 (11 H), OH 2.08 (1 H).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.78 H 8.98

Reaktion von 17 mit SbCl_5 : 7.4 g (0.04 mol) **17** werden in 20 ml CCl_4 gelöst und auf -50°C abgekühlt. Dazu wird eine auf -50°C gekühlte Lösung von 12 g (0.04 mol) SbCl_5 in 20 ml CCl_4 gegeben. Unmittelbar nach Vereinigung beider Lösungen fällt ein schleimiger Niederschlag aus. Beim Erwärmen des Ansatzes auf 0°C verfärbt er sich schwarz, und ein Geruch nach HCl tritt auf. In einem weiteren Versuch wird ein Teil des farblosen Niederschlages mit einer Kühlfritte bei -30°C abgesaugt. Bei Erwärmen des Filtrats auf Raumtemp. tritt ebenfalls Zersetzung ein. Ein bei Raumtemp. beständiges Produkt ist nicht isolierbar.

trans-1-Acetoxy-2-pivaloyloxycyclohexan (20a): Durch Acylierung von **19** mit Pivaloylchlorid in Pyridin. Ausb. 56%. Sdp. 56–57°C/0.01 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 64.43 H 9.15 Gef. C 64.71 H 9.18

trans-1-Acetoxy-2-(p-methoxybenzoyloxy)cyclohexan (20b): Durch Acylierung von **19** mit *p*-Methoxybenzoylchlorid in Pyridin. Aus Äthanol Schmp. 48–49°C. Ausb. 66%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (292.3) Ber. C 65.74 H 6.90 Gef. C 65.82 H 6.97

trans-1-Acetoxy-2-(p-nitrobenzoyloxy)cyclohexan (20c): Durch Acylierung von **19** mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin. Aus Äthanol/ H_2O Schmp. 112°C. Ausb. 61%.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (307.3) Ber. C 58.63 H 5.58 N 4.56 Gef. C 58.49 H 5.51 N 4.82

Reaktion von 20a mit TFMS: 48.5 mg (0.2 mmol) **20a** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 45 d wird das NMR-Spektrum der Reaktionslösung durch Integration der Methinprotonen-Signale von **20a** und der Summe der Methinprotonen des Acetoxonium- und Pivaloxonium-Ions ausgewertet. Der Umsetzungsgrad beträgt 91%, das Verhältnis von Methinprotonen zu Acetoxonium-Methyl 85 : 30. Danach sollte das Verhältnis der Methinprotonen 65 : 20 betragen. Das Verhältnis Acetoxonium-Methyl- zu Essigsäure-Methyl-Signal etwa 26 : 90 ist nicht genau bestimmbar, da unter dem Essigsäure-Methyl-Signal Anteile der Ringmethylenprotonen der Acyloxonium-Ionen liegen. Insgesamt folgt, daß Acetoxonium-Ion sich zu Pivaloxonium-Ion etwa im Verhältnis 1 : 3.25 bildet. NMR der Acyloxonium-Ionen: δ Methin 6.25 bis 5.80 ppm (m), Acetoxonium-Methyl 2.92 (s), Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.53 (s).

Reaktion von 20b mit TFMS: 58.5 mg (0.2 mmol) **20b** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 45 d wird die Umsetzung quantitativ durch Integration der Methinprotonen-Signale von **20b** und der Summe der Methinprotonen des Acetoxonium- und *p*-Methoxybenzoxonium-Ions ausgewertet. Der Umsetzungsgrad beträgt 87%. Aus den Signalen der Methoxygruppe der abgespaltenen *p*-Methoxybenzoesäure, die in dem Umfang auftreten muß, wie sich Acetoxonium-Ion bildet, und des *p*-Methoxybenzoxonium-Ions wird das Verhältnis dieser Ionen zu 2 : 3 bestimmt. Nach Zugabe der TFMS zu **20b** ist das ursprüngliche Singulett der Methoxygruppe zu einem Dublett mit einer Frequenzdifferenz von 2.8 Hz aufgespalten. NMR der Acyloxonium-Ionen: δ Methin 5.70–6.20 ppm (m), Acetoxonium-Methyl 2.93 (s), *p*-Methoxybenzoxonium-Methyl 3.37 (s).

Reaktion von 20c mit TFMS: 61.4 mg (0.2 mmol) **20c** werden mit 60 mg (0.4 mmol) TFMS in CD_3NO_2 versetzt. Nach 6 d ist kein Acetoxonium-Methyl-Signal im NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes feststellbar, dagegen aber eine deutliche Abspaltung von Essigsäure. Gleichzeitig entstehen im Bereich der Methinprotonen wie auch im Bereich der aromatischen Protonen zwei neue Signale im Verhältnis 1 : 2, die gegenüber denen von **20c** zu tieferem Feld verschoben sind. Sie sollten einem *p*-Nitrobenzoxonium-Ion zuzuordnen sein. Durch Integration der Methinprotonen-Signale von **20c** und dem *p*-Nitrobenzoxonium-Ion ergibt sich ein Umsetzungsgrad von 35%. NMR des *p*-Nitrobenzoxonium-Ions: δ Methin 6.20 ppm (m), arom. Protonen 9.44 (m).

1-O-(*p*-Methoxybenzoyl)glycerin (25d): 26.4 g (0.2 mol) 1,2-*O*-Isopropylidenglycerin in 100 ml Pyridin werden mit einer Mischung aus 38.3 g (0.22 mol) *p*-Methoxybenzoylchlorid in 60 ml Pyridin versetzt. Nach 18 h wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 72%. Sdp. 147–148°C/0.2 Torr. Die Entketalisierung wird mit saurem Ionenaustauscher (Dowex 50 WX8, 100–200 mesh) in 90proz. Methanol bei Raumtemp. vorgenommen und dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach der Aufarbeitung ergibt sich ein farbloser Sirup, der aus Essigester/Pentan kristallisiert. Gesamtausb. 59%. Schmp. 91–92°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (266.2) Ber. C 58.41 H 6.24 Gef. C 58.05 H 6.22

1-O-Pivaloylglycerin (25b): 26.4 g (0.2 mmol) 1,2-*O*-Isopropylidenglycerin in 100 ml Pyridin werden mit einer Mischung aus 26.4 g (0.22 mol) Pivaloylchlorid in 60 ml Pyridin versetzt. Nach 18 h wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 74%. Sdp. 108–109°C/13 Torr. Entketalisierung wie unter **25d**. Aus Essigester/Pentan Schmp. 44–46°C. Ausb. 60%.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ (176.1) Ber. C 54.54 H 9.15 Gef. C 54.43 H 9.11

1-O-(*p*-Nitrobenzoyl)glycerin (25c): 26.4 g (0.2 mol) 1,2-*O*-Isopropylidenglycerin in 100 ml Pyridin werden mit einer Mischung aus 42 g (0.22 mol) *p*-Nitrobenzoylchlorid und 60 ml Pyridin versetzt. Nach 18 h wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 69%. Schmp. 55°C. Entketalisierung wie unter **25d**. Ausb. (über alles berechnet) 56%. Aus Essigester/Pentan Schmp. 117°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (240.9) Ber. C 49.86 H 4.60 N 5.82 Gef. C 49.46 H 4.65 N 6.03

1,2-*O*-Äthyliden-3-(*p*-methoxybenzoyl)glycerin (22d): 15.8 g (0.07 mol) **25d** werden in 9.1 g (0.077 mol) Acetaldehyddiäthylacetal suspendiert und mit einer katalytischen Menge Benzoylchlorid versetzt. Der Ansatz wird unter Rühren auf 100°C gehalten, so daß das während der Reaktion entstehende Äthanol kontinuierlich abdestillieren kann. Nach 6 h wird mit CaCO_3 neutralisiert und das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Sdp. 132–138°C/0.05 Torr. Ausb. 66%. Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung handelt es sich um ein Gemisch zweier Isomeren im Verhältnis 1 : 1. Für die Protonen der Äthylidengruppe werden zwei Dubletts und zwei Quartetts gefunden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252.2) Ber. C 61.90 H 6.39 Gef. C 61.45 H 6.27

1,2-*O*-Äthyliden-3-pivaloylglycerin (22b): 12.3 g (70 mmol) **25b** werden in 9.1 g (77 mmol) Acetaldehyddiäthylacetal suspendiert und mit katalytischen Mengen Benzoylchlorid versetzt.

Reaktion und Aufarbeitung wie bei **22d**. Ausb. 68%. Sdp. 100–105°C/13 Torr. Wie bei **22d** liegt ein Gemisch zweier Isomeren im Verhältnis 1 : 1 vor.

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. C 59.26 H 8.97 Gef. C 59.39 H 8.94

1,2-O-Äthyliden-3-(p-nitrobenzoyl)glycerin (22c): 16.9 g (70 mmol) **25c** werden mit 9.1 g (77 mmol) Acetaldehyddiäthylacetal und katalytischen Mengen Benzoylchlorid wie unter **22d** umgesetzt. Ausb. 63%. Sdp. 146–154°C/0.05 Torr. Wie bei **22d** liegt ein Gemisch zweier Isomeren im Verhältnis 1 : 1 vor.

$C_{12}H_{13}NO_6$ (266.9) Ber. C 54.00 H 4.90 N 5.25 Gef. C 53.71 H 5.00 N 5.13

Umsetzung von 22d mit Tritylium-tetrafluorborat: 50.4 mg (0.2 mmol) **22d** in 0.5 ml Penta-deuteriobenzonitril werden mit 66 mg (0.2 mmol) Tritylium-tetrafluorborat umgesetzt. Nach 3 h wird aus der ursprünglichen Suspension eine klare, rotbraune Lösung erhalten. Neben den Protonensignalen des entstandenen Triphenylmethans sind zuzuordnen ein Acetoxy-Methyl-Signal 2.00 (s), ein Methoxybenzoyloxy-Methyl-Signal 3.66 (s), ein Acetoxonium-Methyl-Signal 2.93 (s) und ein *p*-Methoxybenzoxonium-Methyl-Signal 3.76 ppm (s). Am eindeutigsten ergibt sich aus dem Verhältnis von Acetoxonium-Methyl-Signal und *p*-Methoxybenzoxonium-Methyl-Signal das Verhältnis der Ionen **23d** : **24d** wie 1 : 6. Das Verhältnis von Acetoxonium-Acetoxy- bzw. *p*-Methoxybenzoxonium-*p*-Methoxybenzoyloxy-Signal ist durch partielle Entacylierung des Umlagerungssystems verfälscht.

Umsetzung von 22b mit Tritylium-tetrafluorborat: 40.4 mg (0.2 mmol) **22b** werden wie **22d** mit Tritylium-tetrafluorborat umgesetzt. Reaktionszeit 3 h. Es ergeben sich Pivaloyloxy-*tert*-Butyl-1.23 (s), Acetoxy-Methyl- 2.03 (s), Pivaloxonium-*tert*-Butyl- 1.50 (s) und Acetoxonium-Methyl-Signal 2.87 ppm (s). Zur Auswertung ist das Verhältnis zwischen Acetoxonium-Methyl- und Pivaloxonium-*tert*-Butyl-Signal geeignet. Danach bilden sich die Ionen **23b** : **24b** im Verhältnis 1 : 2.

Umsetzung von 22c mit Tritylium-tetrafluorborat: 53.5 mg (0.2 mmol) **22c** in 0.5 ml Pentadeuteriobenzonitril werden mit Tritylium-tetrafluorborat umgesetzt. Reaktionszeit 3 h. Es sind zuzuordnen ein Acetoxonium-Methyl-Signal 3.00 ppm (s). Außerdem ist ein Acetoxy-Methyl-Signal von sehr geringer Intensität bei 2.13 (s) sichtbar. Ein Vergleich beider Signale unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auch in diesem System sich Entacylierungsreaktionen bemerkbar machen, läßt den Schluß zu, daß nur das Acetoxonium-Ion **23c** entsteht.

Reaktion von Glycerintriacetat (26a) mit TFMS: 43.6 mg (0.2 mmol) **26a** (Sdp. 146–148°C/13 Torr) werden in CD_3NO_2 mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS versetzt. Nach 5 h ist die Umsetzung zu **27a** beendet. Acetoxy-Methyl-, Essigsäure-Methyl- und Acetoxonium-Methyl-Signal stehen im Verhältnis 1 : 1 : 1.

Reaktion von Glycerintripivalat 26b und TFMS: 68.6 mg (0.2 mmol) **26b** (Sdp. 117–119°C/0.1 Torr) werden in CD_3NO_2 mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS versetzt. Nach 5 h ist die Umsetzung zu **27b** beendet. Pivaloyloxy-*tert*-Butyl-, Pivalinsäure-*tert*-Butyl- und Pivaloxonium-*tert*-Butyl-Signal stehen im Verhältnis 1 : 1 : 1.

Reaktion von Glycerintris(p-tert-butylbenzoat) (26e) und TFMS: 57.3 mg (0.1 mmol) **26e** (Schmp. 92°C) werden mit 45 mg (0.3 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 5 h ist die Reaktion zu **27e** beendet.

Reaktion von Glycerintris(p-methoxybenzoat) (26d) und TFMS: 49.4 mg (0.1 mmol) **26d** (Schmp. 107–108°C) werden in CD_3NO_2 mit 45 mg (0.3 mmol) TFMS innerhalb von 5 h zu **27d** umgesetzt. *p*-Methoxybenzoxonium-Methyl-, *p*-Methoxybenzoesäure- und *p*-Methoxybenzoyloxy-Methyl-Signal stehen im Verhältnis 1 : 1 : 1.

4-Acetoxyethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylilium-trifluormethansulfonat (**27a**): 4.4 g (0.02 mol) **26a** werden in 5 ml Nitromethan gelöst und bei -20°C tropfenweise mit einer Lösung von 9.0 g (0.06 mol) TFMS in 5 ml Nitromethan versetzt. Nach 18 h erfolgt nach Zusetzen von 15–20 ml Äther spontane Kristallisation. Farblose Nadeln, die unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit wenig kaltem Äther gewaschen werden. Ausb. 84%. Farblose, extrem hygroskopische Nadeln.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_7\text{S}$ (308.3) Ber. C 31.17 H 3.59 S 10.40 Gef. C 30.76 H 4.06 S 10.97

4-(*p*-tert-Butylbenzoyloxymethyl)-2-(*p*-tert-butylphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylilium-trifluormethansulfonat (**27e**): 4.6 g (8 mmol) **26e** in 8 ml Nitromethan werden bei Raumtemp. mit 3.6 g (24 mmol) TFMS in 2 ml Nitromethan versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. fällt nach Zusatz von Äther ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Ausb. 60%. Farblose, extrem hygroskopische Kristalle. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen enthält der Niederschlag zu 81% **27e** und ist durch Hydrolysenprodukte verunreinigt. NMR von **27e** (CD_3NO_2): δ Methin 6.43 ppm (m), Ringmethylen 5.67 (o), *p*-tert-Butylbenzoxonium-*tert*-Butyl 1.29 (s), Methylen 4.92 (o), *p*-tert-Butylbenzoyloxy 1.20 (s), arom. Protonen 7.33–8.43. Die Frequenzaufspaltung zwischen dem *p*-tert-Butylbenzoxonium-Signal und dem *p*-tert-Butylbenzoyloxy-Signal beträgt 5.7 Hz.

Tri-*O*-pivaloyl-1,2,3/0-cyclopentantriol (**31**): 905 mg (1.5 mmol) 3-*O*-Pivaloyl-1,2,3/0-cyclopentantriol-1,2-*O*-pivaloxonium-hexachloroantimonat¹⁹⁾ werden in wenig Nitromethan gelöst und in wäßrige Hydrogencarbonatlösung eingetragen. Das Hydrolysenprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchlorid-Phase getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück, das mit Pivaloylchlorid in üblicher Weise nachacyliert wird. Ausb. 60%, Schmp. 86–87°C aus Äthanol.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (370.5) Ber. C 64.84 H 9.25 Gef. C 64.81 H 9.26

Tri-*O*-pivaloyl-1,2/3-cyclopentantriol (**28**): 1.2 g (10 mmol) 1,2/3-Cyclopentantriol werden mit 5.5 g (45 mmol) Pivaloylchlorid in 30 ml Pyridin acyliert. Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 48–49°C. Ausb. 69%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (370.5) Ber. C 64.84 H 9.25 Gef. C 65.06 H 9.26

Gaschromatographische Trennung von **28**, **30** und **31**: GC-Bedingungen: Säule OV 17 (Phenyl-Silicon-Öl), 50 m, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Strömungsteilung 1:100. Relative Retentionszeiten, bezogen auf das *cis*-Isomere gleich 1.00. Temp. 220°C.

Tri- <i>O</i> -pivaloyl-1,2,3/0-cyclopentantriol (31)	1.00
Tri- <i>O</i> -pivaloyl-1,2/3-cyclopentantriol (28)	0.81
Tri- <i>O</i> -pivaloyl-1,3/2-cyclopentantriol (30)	0.73

Reaktion von **31** mit TFMS: 74.0 mg (0.2 mmol) **31** werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 27 h quantitative Reaktion zum Pivaloxonium-Ion **32**. NMR: δ Methin 6.27 ppm (m), 5.27 (m), Methylen 2.90–1.90 (m), Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.53 (s), Pivaloyloxy-*tert*-Butyl 1.23 (s).

Reaktion von **28** mit TFMS: 74.0 mg (0.2 mmol) **28** werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 3 h erfolgt quantitative Reaktion zum Gemisch der Pivaloxonium-Ionen **32** und **29**, die beide ein Paar von Pivaloxonium-Pivaloyloxy-Signalen liefern. NMR von **32**: δ Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.53 ppm (s), Pivaloyloxy-*tert*-Butyl 1.23 (s). NMR von **29**: δ Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.51 ppm (s), Pivaloyloxy-*tert*-Butyl 1.20 (s).

Reaktion von **30**¹⁹⁾ mit TFMS: 74.0 mg (0.2 mmol) **30** werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 3 h quantitative Reaktion zu einem Gemisch der Pivaloxonium-Ionen **32** und **29**. Es überwiegt eindeutig **29**.

GC-Untersuchung der Umsetzung von 28 und 30 mit TFMS: Jeweils 1.0 mmol der Tripivalate werden in 3 ml Nitromethan mit 3 mmol TFMS umgesetzt. Nach 5 h wird der Ansatz in wäßr. Hydrogencarbonatlösung eingetragen und das Hydrolysenprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Hydrolysenprodukt wird mit Pivaloylchlorid nachacyliert. Die GC-Analyse ergab folgende Ergebnisse: Das Produkt der Umsetzung von 28 mit TFMS enthält 42% 32 und 58% 29, das der Umsetzung von 30 mit TFMS 11% 32 und 89% 29.

Tri-O-pivaloyl-1,2/3-cyclohexantriol (34): 1.3 g (10 mmol) 1,2/3-Cyclohexantriol werden mit 5.5 g (45 mmol) Pivaloylchlorid in 30 ml Pyridin acyliert. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 59%. Schmp. 92–93°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (384.5) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.40 H 9.41

Reaktion von 34 mit TFMS: 76.9 mg (0.2 mmol) 34 werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 30 h ist die Reaktion quantitativ beendet, und es bildet sich nur das Pivaloxonium-Ion 35. NMR: δ Methin 6.3–5.8 ppm (m), 5.5–4.7 (m), Methylen 2.8–1.9 (m), Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.57 (s), Pivaloyloxy-*tert*-Butyl 1.25 (s).

Eine Probe von 1.0 mmol 34 wird mit 3.0 mmol TFMS in Nitromethan umgesetzt. Nach 30 h erfolgt Hydrolyse und Nachacylierung zum Tripivalat. Die GC-Analyse zeigt, daß das Produkt einheitliches 34 darstellt, das nach Animpfen kristallisiert. Schmp. 90–93°C.

[109/75]