

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXVI¹⁾**Untersuchungen über Cycloumlagerungen von 1,3-Dioxan-2-ylium-Ionen von Pentaerythrit- und 1,3,5-Cyclohexantriol-Derivaten**

Hans Paulsen*, Holger Meyborg und Horst Behre

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

Eingegangen am 17. März 1975

Beim Pivaloxonium-Ion des 1,3,5-Pentantriols **2** wurde eine Valenzisomerie zwischen den Kationen $2 \rightleftharpoons 3$ nachgewiesen. Das Pivaloxonium-Ion des Pentaerythrits **6a** zeigt eine Cyclo-Acyloxonium-Umlagerung, bei der vier Reaktionsstufen durchlaufen werden. Ein Spiro-Dikation des Pentaerythrits **5** ist darstellbar. Beim Pivaloxonium-Ion des *cis/trans*-1,3,5-Cyclohexantriols **10b** ist durch NMR-Spektroskopie und Isotopenmarkierungstechnik eine Cyclo-Acyloxonium-Umlagerung nicht nachweisbar.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXVI¹⁾**Investigation of Cyclo Rearrangements of 1,3-Dioxane-2-ylium Ions of Pentaerythritol and 1,3,5-Cyclohexanetriol Derivatives**

A valence isomerism between cations $2 \rightleftharpoons 3$ of the pivaloxonium ion of 1,3,5-pentantriol **2** could be ascertained. In the pivaloxonium ion of pentaerythritol **6a** a cyclo-acyloxonium rearrangement *via* four steps occurs. A spiro dication of pentaerythritol **5** could be demonstrated. By n.m.r. spectroscopy as well as labeling techniques no cyclo-acyloxonium rearrangement of the pivaloxonium ion of *cis/trans*-1,3,5-cyclohexanetriol **10b** could be assigned.

Beim Acyloxonium-Salz des Glycerins konnten wir eine Valenzisomerisierung nachweisen²⁾, da hier durch schnelle intramolekulare Nachbargruppenreaktion korrespondierende 1,3-Dioxolan-2-ylium-Ringe gebildet und geöffnet werden. Eine ganz entsprechende Valenzisomerisierung, bei der jedoch eine Bildung und Öffnung von 1,3-Dioxan-2-ylium-Ringen erfolgt, ist ebenfalls möglich, wenn man das 1,3,5-Pentantriol-System einsetzt.

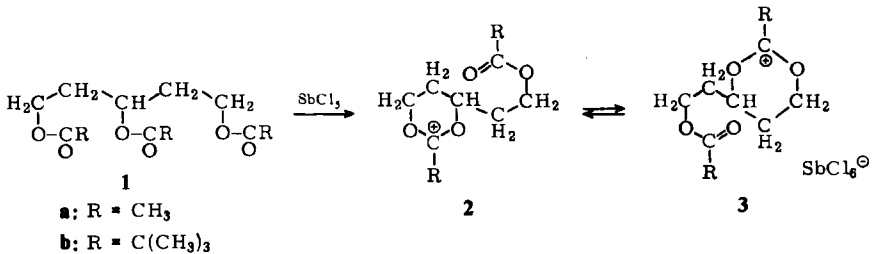
1,3,5-Triacetoxypentan (**1a**) läßt sich mit Antimonpentachlorid in der Hitze (24 h) zum Acetoxonium-SbCl₆-Salz **2a** umsetzen. Die verschärften Reaktionsbedingungen, unter denen bereits teilweise Zersetzung einsetzt, sind erforderlich, da 1,3-Dioxan-2-ylium-Salze in der Regel schwieriger gebildet werden als die entsprechenden Fünfringverbindungen³⁾. Eine Gewinnung von **2a** durch Hydridabsplittingsreaktionen aus 4-(2-Acetoxy-

¹⁾ XXV. Mittel.: H. Paulsen und H. Meyborg, Chem. Ber. 108, 3176 (1975), vorstehend.

²⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 1281 (1971).

³⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 1264 (1971).

äthyl-2-methyl-1,3-dioxan gelingt nicht. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, daß in der Regel Fünfringacetale, nicht aber Sechsringacetale, durch Hydridabspaltungsreaktionen in entsprechende Acyloxonium-Ionen überführbar sind⁴⁾. Das erhaltene $SbCl_6$ -Salz **2a** weist ein zu erwartendes NMR-Spektrum auf, in dem bei Raumtemp. das Acetoxonium-Methyl-Signal (δ 2.78 ppm) und Acetyl-Methyl-Signal (δ 2.21 ppm) scharf getrennt erscheinen. Ein Hochtemperaturspektrum konnte nicht erhalten werden, da die Substanz sich beim Erhitzen zersetzte.



Günstiger erwies sich in dieser Beziehung das Pivaloxonium- $SbCl_6$ -Salz **2b**, das aus dem Tripivalat **1b** mit Antimonpentachlorid kristallin erhältlich war. Im NMR-Spektrum in CD_3CN zeigt die Verbindung bei δ 1.36 ppm das *tert*-Butylsignal der Pivaloxoniumgruppe, bei δ 1.19 das *tert*-Butylsignal der Pivaloylgruppe. Die Frequenzaufspaltung beträgt in CD_3NO_2 14.4, CD_3CN 10.0 und $C_6H_5NO_2$ 20.2 Hz (60 MHz). Erhitzungsversuche werden am günstigsten in Nitrobenzol ausgeführt. Man beobachtet bei 80–90°C eine starke Linienverbreiterung der beiden *tert*-Butylsignale und erhebliche Zersetzung der Substanz. Durch Einsatz einer neuen Probe für jede Temperaturmessung läßt sich die Koaleszenztemperatur trotz Zersetzung mit 110°C gut abschätzen. Damit ist die Valenzisomerie der Ionen $2 \rightleftharpoons 3$ bewiesen.

Aus den Werten T_c 383 K und Δv 20.2 Hz läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für den Prozeß mit ΔG^\ddagger 19.3 kcal/mol errechnen⁵⁾. Dieser Wert liegt um etwa 0.9–1.0 kcal/mol höher als bei der vergleichbaren Valenzisomerisierung des Glycerin-Pivaloxonium-Salzes²⁾. Dies zeigt, daß Umlagerungen an Sechsring-Acyloxonium-Systemen allgemein etwas schwieriger als an entsprechenden Fünfringsystemen ablaufen. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß, wie die Befunde am Acetoxonium-Salz des 1,2,4-Butantriols zeigen⁶⁾, 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringe auch thermodynamisch stabiler als 1,3-Dioxan-2-ylum-Ringe sind.

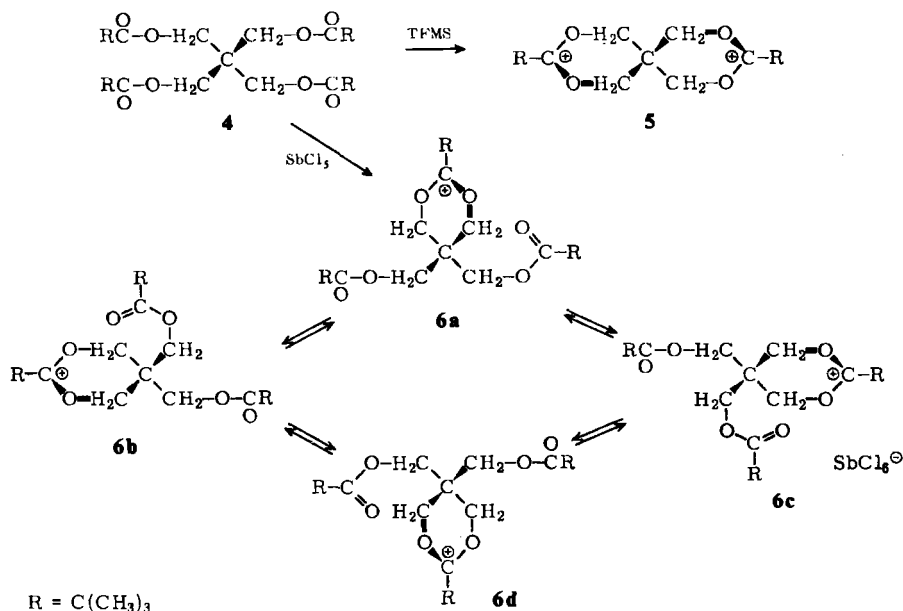
Interessante 1,3-Dioxan-2-ylum-Ionen sollten aus dem Pentaerythrit-tetrapivalat **4** gewinnbar sein. Mit Antimonpentachlorid reagiert **4** in der Hitze (50 h) zu einem gut kristallisierenden Monopivaloxonium-Salz **6a**, das nur noch Spuren eines Adduktes von $SbCl_5$ mit **4** enthält. Ein Bis-pivaloxonium-Salz **5** ist auch bei großem $SbCl_5$ -Überschuß und langer Reaktionszeit nicht zu gewinnen. Das Dikation **5** ist jedoch durch Umsetzung von **4** mit 20 Moläquivalenten Trifluormethansulfonsäure (TFMS) in Nitromethan erhältlich. Nach 3.5 h beobachtet man nur noch zwei Signale (δ 1.52 und 5.23 ppm), die den *tert*-

⁴⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1299 (1971).

⁵⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

⁶⁾ H. Behre, Dissertation, Univ. Hamburg 1970.

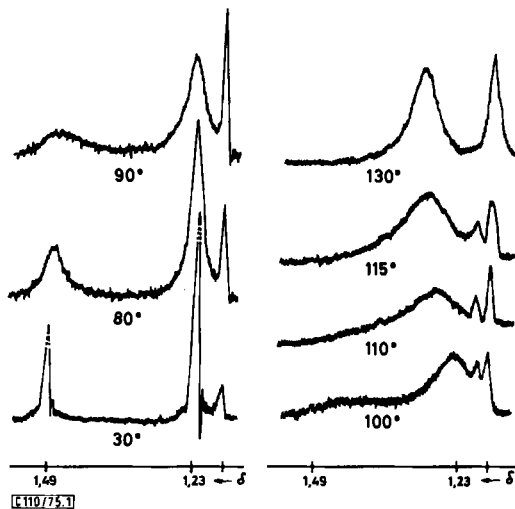
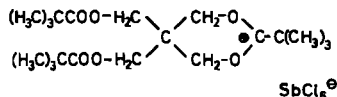
Butylgruppen und den Methylenprotonen in **5** zuzuordnen sind. Daneben sind 2 Moläquiv. abgespaltene Pivalinsäure nachweisbar. Das Dikation **5** ist jedoch relativ instabil und verändert sich bei längerem Stehenlassen der Lösung.



Das Kation **6a** sollte eine Umlagerung eingehen können, die derjenigen von **2** \rightleftharpoons **3** entspricht. Bei Raumtemperatur zeigt das Salz **6a** im NMR-Spektrum (CD₃NO₂) vier Singulets: δ 1.23 ppm (18H) für zwei *tert*-Butylgruppen der Pivaloylreste, δ 1.49 (9H) für die *tert*-Butylgruppe am 1,3-Dioxan-2-ylum-Ring, δ 4.28 (4H) für die Methylengruppen der Seitenketten und δ 5.18 (4H) für die Methylengruppen des 1,3-Dioxan-2-ylum-Ringes. Erhitzungsversuche wurden in Nitrobenzol durchgeführt. Die Frequenzaufspaltung der Signale für die *tert*-Butylgruppen beträgt hierin 20.0 Hz, die der Methylenprotonen 54.5 Hz bei 60 MHz. Beim Erhitzen der Lösung wird im Bereich von 80–100 °C eine starke Linienverbreiterung aller vier Signale beobachtet. Die unvermeidlichen Zersetzungsreaktionen halten sich beim weiteren Erhitzen in Grenzen, und es ist einwandfrei eine Koaleszenz der beiden *tert*-Butylsignale bei \approx 110 °C und ein Herauswachsen eines Mittelwertsignals zu erkennen. Die beiden Methylensignale zeigen eine Koaleszenz bei \approx 122 °C. Die Abb. zeigt im Ausschnitt aus den Spektren die beiden *tert*-Butylsignale bei verschiedenen Temperaturen. Die rechts am Rand der Ausschnitte auftretenden Signale sind Zersetzungsprodukten zuzuordnen, die bei höherer Temperatur zunehmen. Die Veränderungen an den *tert*-Butylsignalen sind reversibel.

Diese Befunde zeigen, daß bei höheren Temperaturen eine schnelle Umlagerung von **6a** zu **6c** erfolgen kann, die aber beide strukturgleich sind. **6c** kann weiter umlagern zu **6d**, dieses zu **6b** und dieses zu **6a**, so daß nach vier Umlagerungsschritten der Ausgangspunkt wieder erreicht ist. Die jeweilige Koaleszenz aller *tert*-Butyl- und Methylensignale beweist, daß eine derartige vollständige Valenzisomerisierung in der Tat vorliegt und man diesen

Gesamtprozeß als eine vierstufige Cycloumlagerung über die Formen **6a–d** ansehen kann. Die diskutierte Reaktion ist, wie aus den Formelbildern **6a–d** erkennbar, deshalb äußerst bemerkenswert, weil die Cycloumlagerung um das tetraedrische zentrale C-Atom des Pentaerythrits in einer spiralförmigen Bewegung herumgeführt wird. Es ist dies das zweite Beispiel einer Cyclo-Acyloxonium-Umlagerung. Ein erster vergleichbarer Fall wurde von uns⁴⁾ an einem Cyclopentanpentol-Derivat aufgefunden.



Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen NMR-Spektrum (60 MHz in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) des Pivaloxoniumsalzes **6** des Pentaerythrits. Links (δ 1.49) *tert*-Butyl-Signal (9H) der Gruppe am 1,3-Dioxan-2-ylum-Ring, rechts (δ 1.23) *tert*-Butyl-Signal (18H) der zwei normalen Pivaloylgruppen. Signal jeweils am rechten Rand stammt von Zersetzungsprodukten

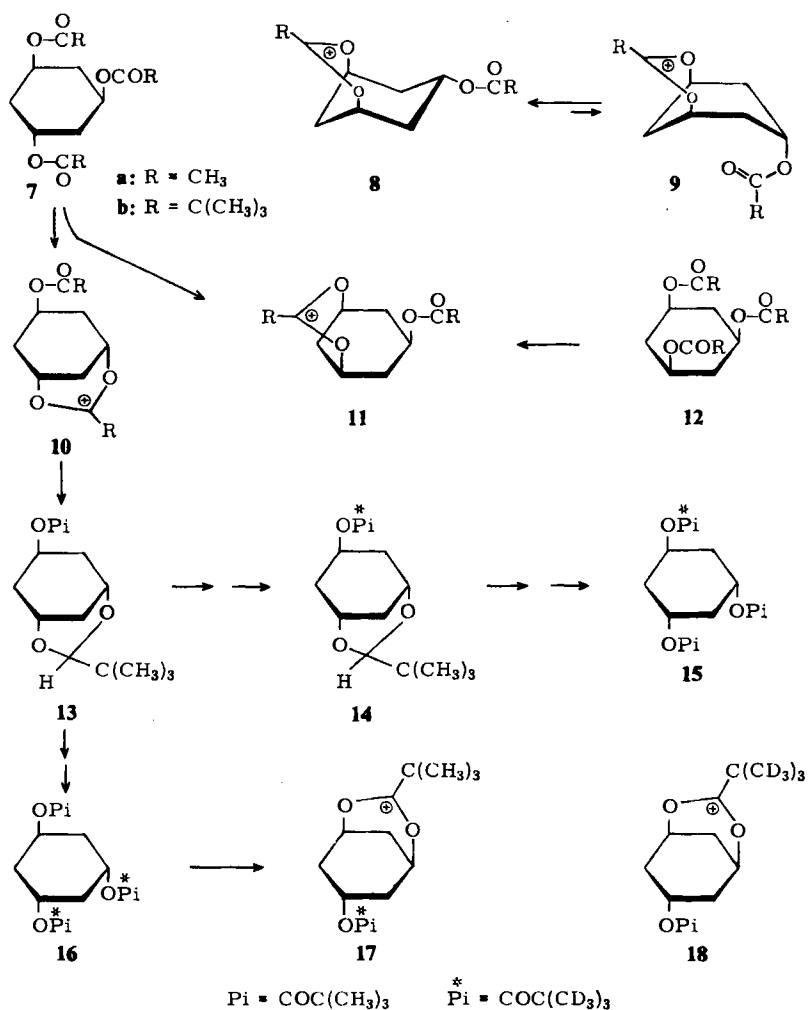
Trotz der Ungenauigkeiten, die durch die beim Erhitzen parallel einsetzenden Zersetzungsreaktionen auftreten, und der Tatsache, daß das Signalverhältnis bei den *tert*-Butylgruppen 1 : 2 und nur bei den Methylenprotonen 1 : 1 beträgt, läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für den Prozeß aus den beiden Koaleszenztemperaturen abschätzen. Es ergeben sich dann für T_{c1} 383 K, $\Delta\nu_1$ 20.0 Hz, Werte von $\Delta G^\ddagger = 19.3$ kcal/mol und T_{c2} 395 K, $\Delta\nu_2$ 54.5 Hz, von $\Delta G^\ddagger = 19.6$ kcal/mol. Werte von 19.2–19.7 kcal/mol liegen aber in der gleichen Größenordnung wie sie für die Umlagerung **2b** \rightleftharpoons **3b** gefunden wurden, so daß beide Reaktionstypen sich nicht prinzipiell unterscheiden.

Ein weiteres Kation, bei dem eine Cyclo-Umlagerung unter Beteiligung von 1,3-Dioxan-2-ylum-Ringen möglich ist, ist das Acyloxonium-Ion **10** des *cis/trans*-1,3,5-Cyclohexantriols⁷⁾. In **10** wäre eine Nachbargruppenreaktion denkbar, bei der der 1,3-Dioxan-2-

⁷⁾ H. Stetter und K. H. Steinacker, Chem. Ber. **85**, 451 (1952).

ylum-Ring von oben geöffnet wird, wobei ein strukturgleiches Ion entsteht, in dem der Acyloxonium-Ring dann oberhalb des Cyclohexanringes liegt. Dieser Wechsel des kationischen Ringes zwischen oben und unten könnte sich beliebig wiederholen. Nach sechs Umlagerungsschritten wäre bei diesem Mechanismus eine Cycloumlagerung vollzogen, die mit der Reaktionsweise des Ions **6** vergleichbar wäre.

Ein Trioester **7** könnte in einer „*trans*“-Reaktion zum *cis/trans*-Ion **10** oder zum *cis/cis*-Ion **11** führen, je nachdem welche Estergruppe abgespalten wird. Das Triolacetat **7a** reagiert mit Antimonpentachlorid zu einem Acetoxoniumsalz, das zu 74% aus dem SbCl_6 -Salz von **10a** und 26% aus dem von **11a** besteht. Das Triolpivalat **7b** reagiert dagegen mit Antimonpentachlorid weitgehend einheitlich und liefert ein kristallines Salz, das zu 90% die Komponente **10b** enthält. Die bevorzugte Bildung von **10** bei der „*trans*-Reaktion“ ist aus sterischen Gründen verständlich. Der Trioester **7** dürfte bevorzugt in einer Konfor-



mation vorliegen, in der zwei Gruppen äquatorial und eine axial angeordnet sind. Eine zu erwartende Nachbargruppenreaktion der axialen Gruppe führt dann zum Ion **10**. In der umgekehrten Konformation mit zwei axialen Gruppen ist bei einer entsprechenden Nachbargruppenreaktion das Ion **11** zu erwarten.

Mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS) reagiert das Triolacetat **7a** und Triolpivalat **7b** nach NMR-spektroskopischen Befunden einheitlich zum Ion **10a** bzw. **b**. Auch hier dürfte nahezu ausschließlich eine „*trans*-Reaktion“ stattfinden. Die gleichfalls mögliche „*cis*-Reaktion“ verläuft, wie Versuche mit den Modellsubstanzen *cis*- und *trans*-1,3-Diacetoxycyclohexan zeigen¹⁾, erheblich langsamer. Das Acetat **7a** ist in 200 h, das Pivalat **7b** in 46 h quantitativ in das Ion **10a** bzw. **b** übergeführt. Das *cis/cis*-Triolacetat **12a** kann mit TFMS nur in einer „*cis*-Reaktion“ reagieren. Erst in 10 Tagen wird aus **12a** bei Einwirkung von 3 Moläquiv. TFMS quantitativ das Ion **11a** erhalten. Das Triolpivalat **12b** reagiert mit TFMS so langsam, daß hierbei Zersetzungsreaktionen zu aromatischen Substanzen eintreten.

Das kristalline $SbCl_6$ -Salz von **10b** wurde zur Überprüfung einer Cyclo-Umlagerung eingesetzt. Das NMR-Spektrum in CD_3NO_2 und in Nitrobenzol erwies sich jedoch als weitgehend temperaturunabhängig. Beim Erhitzen der Lösung bis zum Zersetzungspunkt der Substanz war keine Linienverbreiterung der beiden scharf getrennten *tert*-Butylsignale der Pivaloxonium- und Pivaloylgruppe zu erkennen. Eine schnelle Umlagerung, wie sie bei **6** gefunden wird, tritt somit bei dem Kation **10b** nicht auf. Es erscheint auch verständlich, warum eine entsprechende Umlagerung erschwert ist. Das Kation **10b** sollte stark bevorzugt in der Konformation **8b** vorliegen. Für eine Nachbargruppenreaktion ist aber ein Übergang in die recht ungünstige Bootkonformation **9b** notwendig, da nur aus dieser Konformation heraus eine rückwärtige Öffnung des 1,3-Dioxan-2-ylum-Ringes durch eine „*trans*-Reaktion“ möglich ist.

Da offenbar die Umlagerung von **10** so langsam erfolgt, daß sie mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar ist, wurde versucht, durch selektive Isotopenmarkierung eine Umlagerung von **10** nachzuweisen. Man müßte dann eine entsprechende Verteilung der selektiven Markierung beobachten.

Zur Markierung wurden in das Tripivalat **7b** selektiv Nonadeuteriopivaloylgruppen wie folgt eingeführt: Das Pivaloxonium- $SbCl_6$ -Salz **10b** wurde durch Reduktion mit Natriumborhydrid in das Acetal **13** übergeführt. Alkalische Hydrolyse der Pivaloylgruppe in **13** liefert den Alkohol, der mit Nonadeuteriopivaloylchlorid die markierte Verbindung **14** liefert. Das Säurechlorid ist aus Nonadeuteriopivalinsäure zugänglich, die nach dem Verfahren von Streitwieser⁸⁾ hergestellt wurde. Saure Hydrolyse des Acetals **14** lieferte ein Diol, das normal mit Pivaloylchlorid zu **15** acyliert werden kann. Die zweite selektiv markierte Verbindung ließ sich durch saure Hydrolyse des Acetals **13** und Nachacylierung des Diols mit Nonadeuteriopivaloylchlorid zu **16** gewinnen. Alle Schritte wurden NMR-spektroskopisch verfolgt, um die Einheitlichkeit der isotopenmarkierten Verbindungen zu überprüfen.

Da, wie oben erörtert, **7b** mit $SbCl_5$ und TFMS nur in einer „*trans*-Reaktion“ zum Ion **10b** reagiert, ist bei den Reaktionen der markierten Verbindungen zu erwarten, daß aus **15** das Ion **18** mit der Markierung in der Pivaloxoniumgruppe und aus **16** das Ion **17**

⁸⁾ A. Streitwieser jr. und H. S. Klein, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2759 (1963).

mit der Markierung in der Pivaloylgruppe gebildet wird. Am günstigsten läßt sich die Umsetzung mit TFMS verfolgen. Die monomarkierte Verbindung **15** reagiert mit TFMS in 46 h vollständig. Es wird ein Verhältnis von Pivaloyl- zu Pivaloxonium-Signal von 3 : 2 gefunden (δ 1.20 und 1.49 ppm). Es hat demnach ein Austausch der Markierung stattgefunden. Dieses Verhältnis bleibt aber bis zum Ende der möglichen Beobachtungszeit (100 h) unverändert. Ein aus **15** dargestelltes SbCl_6 -Salz von **18** zeigt ein ähnliches Verhältnis von Pivaloyl- zu Pivaloxonium-Signalen wie 2 : 1. Auch hier ändert sich dies Verhältnis nicht, solange eine Lösung der Substanz weiter beobachtet werden kann.

Die Reaktion von **16** mit TFMS ist ebenfalls nach 46 h beendet. Es wird jetzt umgekehrt ein Verhältnis von Pivaloyl- zu Pivaloxonium-Signal von 1 : 2 gefunden, das gleichfalls in der weiteren Beobachtungszeit (102 h) unverändert verbleibt. Daneben ist ein Signal der protonierten abgespaltenen Pivalinsäure in einer Intensität zu beobachten (δ 1.33 ppm), die der des Pivaloylsignals entspricht. Bei einer „*trans*-Reaktion“ von **16** zu **17** kann aber keine Pivalinsäure sondern nur Nonadeuteriopivalinsäure abgespalten werden. Das Auftreten der Pivalinsäure ist somit mit den bisherigen Vorstellungen nicht erklärbar. Es muß daher vor der Ausbildung des Kations ein Acylgruppenaustausch eingetreten sein. Bei Acetaten ist ein Acylgruppenaustausch bei Gegenwart von TFMS zuweilen beobachtet worden⁹⁾. Ein Acylgruppenaustausch an Acyloxoniumringen tritt dagegen nicht ein¹⁰⁾.

Die Ergebnisse sind somit wie folgt zu interpretieren: Bei der Einwirkung von TFMS auf **15** und **16** tritt bei noch nicht umgesetztem Tripivalat ein Acylgruppenaustausch ein. Dieser ist aber nicht so schnell, daß in kurzer Zeit eine Gleichverteilung der Markierung erfolgt, sondern er ist von ähnlicher Größenordnung wie die Bildung des Pivaloxonium-Ions. Daher wird eine deutliche Anreicherung der Markierung im Sinne der Formeln **17** und **18** im Reaktionsprodukt gefunden. Diese Anreicherung bleibt aber in der zur Verfügung stehenden Gesamtbeobachtungszeit unverändert erhalten. Beim Vorhandensein einer Cyclo-Umlagerung des Ions **10b** sollte sich die Isotopenmarkierung unter diesen Bedingungen vollends ausgleichen. Eine Cyclo-Umlagerung von **10b** in der Größenordnung der Bildungsgeschwindigkeit von **10b** oder der Acylgruppen-Austauschgeschwindigkeit ist somit nicht gegeben.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel G nach Stahl verfolgt. Laufmittel Äther; Anfärbung konz. Schwefelsäure oder Joddampf. NMR: Varian A 60, T 60 und HA 100, innerer Standard stets TMS. Gaschromatogramme: Perkin-Elmer F 20 mit Integrator Infratonic CRS 204.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Polyester wurden, soweit nicht speziell beschrieben, durch Acylierung der entsprechenden Polyole mit dem jeweiligen Säureanhydrid bzw. -chlorid bei 0°C bzw. -20°C in absol. Pyridin dargestellt (Reaktionszeit 6–24 h). Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgte in der üblichen Weise. Flüssige Ester wurden durch Vakuum-Destillation gereinigt, feste durch mehrfache Kristallisation.

Alle Lösungsmittel wurden wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit von Acyloxonium-Salzen absolut wasserfrei gemacht, Darstellung und Handhabung dieser Verbindungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

⁹⁾ P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 937, 951 (1974).

¹⁰⁾ I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. **26**, 1938 (1972).

4-(2-Acetoxyäthyl)-2-methyl-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat (**2a**): 2.5 g (10 mmol) 1,3,5-Triacetoxy-pentan (**1a**) (Sdp. 145–147°C/1.2 Torr) in 3 ml CH₂Cl₂ werden auf –20°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3.5 g (11.7 mmol) SbCl₅ in 3 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wird ein Teil der Lösung entnommen und mit CCl₄ im Überschuß versetzt. Mit dem ausgefällten, braungefärbten Produkt wird die Reaktionslösung angeimpft. Das bei Raumtemp. auskristallisierte Produkt wird mit 10 ml heißem CH₂Cl₂ digeriert. Ausb. 48%. Schmp. 110–113°C (Zers.).

NMR (CD₃NO₂): Ringmethylen und Methin δ 5.7–5.0 ppm (3 H), Ringmethylen 3.0–2.6 (2 H), Methylen 2.42 (2 H), Methylen 4.45 (2 H), Acetoxonium-Methyl 2.78 (3 H), OAc 2.21 (3 H).

[C₉H₁₅O₄]SbCl₆ (521.6) Ber. C 20.71 H 2.90 Cl 40.78 Gef. C 19.71 H 3.68 Cl 42.46

4-(2-Acetoxyäthyl)-2-methyl-1,3-dioxan: 12.0 g (100 mmol) 1,3,5-Pentantriol werden mit 13.0 g (110 mmol) Acetaldehyddiäthylacetal und katalytischen Mengen Benzoylchlorid in einem mit Steigrohr ausgerüsteten Kolben 20 h unter Rühren auf 105°C (Badtemp.) erhitzt. Nach Destillation (Sdp. 72–74°C/0.35 Torr) beträgt die Ausb. an 1,3-Äthylidenverbindung 86%. Sie wird mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert und destilliert. (Sdp. 92–94°C/16 Torr). Ausb. 55%.

NMR (CCl₄): Äthyliden-Methin δ 4.60 ppm (1 H), Äthyliden-Methyl 1.20 (3 H), Ringmethylen, Methylen und Ringmethin 4.3–3.5 (5 H), Ringmethylen und Methylen 2.0–1.2 (4 H), OAc 1.97 (3 H).

C₉H₁₆O₄ (188.3) Ber. C 57.49 H 8.58 Gef. C 57.55 H 8.70

94 mg (0.5 mmol) der Verbindung in 1 ml CD₃CN werden mit 165 mg (0.5 mmol) Tritylium-tetrafluoroborat versetzt. Im NMR-Spektrum des Ansatzes ist nach 24 h bei Raumtemp. und nach 5 h bei 50°C keine Veränderung im Sinne der Bildung der Acetoxonium-Verbindung **2a** erkennbar.

2-tert-Butyl-4-(2-pivaloxyloxyäthyl)-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat (**2b**): 1.9 g (5.1 mmol) 1,3,5-Tripivaloxyloxy-pentan (**1b**) (Sdp. 148.5–149°C/0.3 Torr) in 3 ml CH₂Cl₂ werden bei –20°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.8 g (6.0 mmol) SbCl₅ in 3 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 20 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung durch Einleiten eines trockenen N₂-Stromes auf die Hälfte eingengt. Das über Nacht auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit wenig CH₂Cl₂/CCl₄ (1 : 2) gewaschen. Ausb. 62%. Schmp. 96–100°C (Zers.).

NMR (CD₃CN): Ringmethylen und Methin δ 5.5–4.8 ppm (3 H), Methylen 4.24 (2 H), Ringmethylen und Methylen 2.7–2.3 (4 H), Pivaloxonium-tert-Butyl 1.36 (9 H), OPiv 1.19 (9 H).

[C₁₅H₂₇O₄]SbCl₆ (605.7) Ber. C 29.73 H 4.47 Cl 35.12 Gef. C 29.92 H 4.75 Cl 34.83

Äquilibrierungsreaktion von **2b** in Nitrobenzol: Einer Stammlösung von **2b** in Nitrobenzol wurde bei jeder Temperatureinstellung eine neue Probe entnommen, da sich **2b** als empfindlich erwies. Bei 90°C ist eine starke Verbreiterung der tert-Butyl-Signale zu beobachten, bei ≈ 110°C koaleszieren sie. Bei Abkühlung auf 20°C wird nahezu das Ausgangsspektrum von **2b** zurückerhalten.

2-tert-Butyl-5,5-bis(pivaloxyloxymethyl)-1,3-dioxan-2-ylum-hexachloroantimonat (**6a**): Zu einer Lösung von 11.8 g (25 mmol) Pentaerythrit-tetrapivalat (**4**) (Schmp. 127–128°C) in 20 ml CH₂Cl₂ werden bei 20°C unter Rühren 9.0 g (30 mmol) SbCl₅ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 50 h Erhitzen unter Rückfluß werden zu der heißen Lösung tropfenweise 15 ml CCl₄ gegeben. Über Nacht kristallisiert ein Produkt aus, das neben **6a** 6% Antimonpentachlorid-Addukt von **4** enthält. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CCl₄ kann der Adduktanteil auf 4% verringert werden. Ausb. 22%. Schmp. 152–154°C (Zers.).

NMR (CD₃NO₂): Ringmethylen δ 5.18 ppm (4 H), Methylen 4.28 (4 H), Pivaloxonium-tert-Butyl 1.49 (9 H), OPiv 1.23 (18 H).

[C₂₀H₃₅O₆]SbCl₆ (706.0) Ber. C 33.95 H 4.96 Cl 30.16 Gef. C 33.74 H 5.37 Cl 31.11

Äquilibrierungsreaktion von 6a in Nitrobenzol: Es wurde wie bei **2b** verfahren. Bei 110°C koaleszieren die *tert*-Butyl-Signale, bei $\approx 122^\circ\text{C}$ die Methylen-Signale der Verbindung **6a**.

Umsetzung von 4 mit TFMS zum Spiro-Dikation 5: 47.3 mg (0.1 mmol) **4** werden in einer Mischung von 300 mg (2.0 mmol) TFMS in 0.5 ml CD_3NO_2 gelöst. Nach 210 min sind im NMR-Spektrum des Ansatzes neben dem Signal der abgespaltenen Pivalinsäure zwei weitere Signale sichtbar, die der Verbindung **5** zugeordnet werden.

NMR (CD_3NO_2): Ringmethylen δ 5.23 ppm (8 H), Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.52 (18 H).

946 mg (2.0 mmol) **4** werden in 8 ml CH_3NO_2 gelöst und bei -20°C mit einer Lösung von 6.0 g (40 mmol) TFMS in 4 ml CH_3NO_2 umgesetzt. Nach 4 h wird der Ansatz mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert und das Hydrolysenprodukt mit Methylenchlorid extrahiert. Beim Aufarbeiten bleibt ein farbloses Öl zurück, das spontan kristallisiert und Pentaerythritdipivalat darstellt. Ausb. 87%. Schmp. 73–74°C (aus Essigester/Petroläther 30/50).

NMR (CDCl_3): Methylen δ 4.07 ppm (4 H), Methylen 3.53 (4 H), OH 2.90 (2 H), OPiv 1.19 (18 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (304.4) Ber. C 59.19 H 9.27 Gef. C 59.19 H 9.40

Reaktion von Tri-O-Acetyl-1,3,5-Cyclohexantriol (7a) mit SbCl_5 : 2.6 g (10 mmol) **7a** (Schmp. 60–61°C) werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -20°C tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 3.6 g (12 mmol) SbCl_5 in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der Ansatz, der sich nach kurzer Zeit infolge Abscheidung von SbCl_5 -Addukt trübt, wird 90 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend filtriert. Aus dem Filtrat wird mit CCl_4 ein Gemisch der Salze **10a** und **11a** ausgefällt. Ausb. 74%.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4]\text{SbCl}_6$ (533.7) Ber. C 22.50 H 2.83 Cl 39.86 Gef. C 21.71 H 2.92 Cl 39.67

Ein Teil des Salzgemisches wird durch Eintragen in NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert und das Hydrolysenprodukt in üblicher Weise nachacetyliert. Das Acetylierungsprodukt wird gaschromatographisch untersucht [2 m, XE 60 (Nitril-Silicon-Öl, 2.5% auf Chromosorb G), Strömungsgeschwindigkeit 20 ml/min]. Durch Integration der Peaks wird ein Verhältnis von **11a** zu **10a** wie 25.9% zu 74.1% erhalten.

5-O-Pivaloyl-1,3,5-cyclohexantriol-1,3-O-pivaloxonium-hexachloroantimonat (10b): 19.3 g (50 mmol) **7b** werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und bei -20°C tropfenweise mit einer Lösung von 18.0 g (60 mmol) SbCl_5 in 20 ml Methylenchlorid versetzt. Die gelbliche Reaktionslösung wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der noch heißen Lösung wird bis zur beginnenden Trübung CCl_4 getropft. Beim Abkühlen kristallisiert ein nahezu farbloses Produkt, Ausb. 62%. Schmp. 138–140°C (Zers.).

NMR (CD_3NO_2): Methin δ 5.83 ppm (2 H), Methin 4.90 (1 H), Methylen 3.20–1.80 (6 H), Pivaloxonium-*tert*-Butyl 1.52 (9 H), OPiv 1.20 (9 H).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_4]\text{SbCl}_6$ (617.9) Ber. C 31.10 H 4.40 Cl 34.43 Gef. C 30.95 H 4.45 Cl 34.12

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 7a, 7b, 12a und 12b mit TFMS: 0.2 mmol der Triolester werden in 0.5 ml CD_3NO_2 gelöst und jeweils mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS umgesetzt. Die Umsetzung zu den Acyloxonium-Verbindungen wird durch NMR-spektroskopische Beobachtung der Methin-Signale vom Ausgangsester und Acyloxonium-Verbindung verfolgt. **7a** reagiert innerhalb von 200 h quantitativ zu **10a**. NMR (CD_3NO_2): Ringmethin δ 5.87 ppm (2 H), Methin 5.07 (1 H), Ringmethylen und Methylen 3.2–1.9 (6 H), Acetoxonium-Methyl 2.83 (3 H), OAc 2.10 (3 H).

12a reagiert innerhalb von 240 h quantitativ zu **11a**. NMR (CD_3NO_2): Ringmethin und Methin δ 5.9–5.4 ppm (3 H), Ringmethylen und Methylen 3.1–2.1 (6 H), Acetoxonium-Methyl 2.77 (3 H), OAc 2.10 (3 H).

7b reagiert innerhalb von 46 h quantitativ zu 10b. 12b reagiert praktisch nicht zu 11b. Nach 300 h kann der Umsetzungsgrad lediglich geschätzt werden und beträgt maximal 10%. Hinweise im NMR-Spektrum deuten darauf hin, daß sich 12b zersetzt.

1,3-O-Neopentyliden-5-O-pivaloyl-1,3/5-cyclohexantriol (13): 18.5 g (30 mmol) 10b in 100 ml Acetonitril werden portionsweise bei -20°C mit 460 mg (12 mmol) NaBH_4 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend in gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingetragen. Nach gründlicher Extraktion mit CH_2Cl_2 wird die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt ein spontan kristallisierendes, farbloses Produkt zurück, das entweder aus Äthanol umkristallisiert oder i. Vak. (Badtemp. $130^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) sublimiert werden kann. Ausb. 72%. Schmp. 139°C .

NMR (CDCl_3): Neopentyliden-Methin δ 4.67 ppm, (1 H), Neopentyliden-*tert*-Butyl 0.92 (9 H), Methin 5.58 (1 H), 4.53 (2 H), Methylen 3.0–1.2 (6 H), Pivaloyloxy-*tert*-Butyl 1.18 (9 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (284.4) Ber. C 67.58 H 9.92 Gef. C 67.47 H 9.89

1,3-O-Neopentyliden-5-O-nonadeuteriopivaloyl-1,3/5-cyclohexantriol (14): 4.3 g (15 mmol) 13 werden mit Natriumäthylat entacyliert. Der Alkohol kann entweder aus Äthanol umkristallisiert oder i. Vak. (Badtemp. $90^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) sublimiert werden. Ausb. 79%. Schmp. 114°C .

NMR (CDCl_3): Neopentyliden-Methin δ 4.60 ppm (1 H), Ringmethin 4.8–4.0 (3 H), Ringmethylen und OH 2.9–1.0 (7 H), Neopentyliden-*tert*-Butyl 0.87 (9 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 66.35 H 10.36

1.6 g (8 mmol) des Alkohols werden mit 1.2 g (9 mmol) Nonadeuteriopivaloylchlorid in 8 ml Pyridin versetzt. Das anfallende 14 wird i. Vak. sublimiert (Badtemp. 120 – $125^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr). Ausb. 78%. Schmp. 140 – 141°C . Das NMR-Spektrum von 14 entspricht bis auf das fehlende Pivaloyl-Signal dem von 13.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{D}_9\text{O}_4$ (293.5) Ber. C 65.49 H/D 12.70 Gef. C 65.51 H/D 12.29

5-Nonadeuteriopivaloyl-1,3-di-O-pivaloyl-1,3/5-cyclohexantriol (15): 1.8 g (6 mmol) 14 werden in 90proz. Methanol mit saurem Ionenaustauscher (Dowex 50 WX8, 100–200 mesh) entacetalisiert. Ausb. an Nonadeuteriopivaloyl-1,3/5-cyclohexantriol 85%. Schmp. 132°C (Essigester/Pentan).

NMR (CDCl_3): Ringmethin δ 5.33 ppm (1 H), 4.13 (2 H), Ringmethylen 1.85 (6 H), OH 2.83 (2 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{D}_9\text{O}_4$ (225.3) Ber. C 58.63 H/D 12.96 Gef. C 58.51 H/D 12.49

Der Grad der Isotopenmarkierung kann NMR-spektroskopisch zu 97% bestimmt werden. Das Diol wird mit Pivaloylchlorid/Pyridin zu 15 nachacyliert. Ausb. 71%. Schmp. 85 – 86°C (Methanol/ H_2O).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{D}_9\text{O}_6$ (393.6) Ber. C 64.09 H/D 11.52 Gef. C 64.05 H/D 11.18

Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von Pivaloyl-*tert*-Butyl-Protonen zu den Ringprotonen der Verbindung 15 beträgt wie erwartet etwa 18 : 9.

1,3-Di-O-Nonadeuteriopivaloyl-5-pivaloyl-1,3/5-cyclohexantriol (16): 1.1 g (4 mmol) 14 werden entacetalisiert, wie unter 15 beschrieben. Ausb. 76%. Schmp. 132 – 133°C (Essigester/Pentan).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216.3) Ber. C 61.09 H 9.32 Gef. C 61.02 H 9.35

432 mg (2 mmol) des erhaltenen Diols werden mit 650 mg (5 mmol) Nonadeuteriopivaloylchlorid in 4 ml Pyridin umgesetzt. Ausb. 62%. Schmp. 82 – 83°C (Methanol/ H_2O).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{D}_{18}\text{O}_6$ (402.6) Ber. C 62.65 H/D 13.51 Gef. C 62.23 H/D 12.97

Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von Pivaloyl-*tert*-Butyl-Protonen zu den Ringprotonen der Verbindung 16 beträgt 9 : 9.

Umsetzung von 15 mit TFMS: 78.7 mg (0.2 mmol) 15 werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD_3NO_2 umgesetzt. Nach 46 h ist die Reaktion zur Pivaloxonium-Verbindung beendet. Im NMR-Chemische Berichte Jahrg. 108

Spektrum wird sowohl ein Pivaloyloxy-*tert*-Butyl-Signal als auch ein Pivaloxonium-*tert*-Butyl-Signal beobachtet, und zwar im Verhältnis 3 : 2, das innerhalb weiterer 56 h unverändert bleibt.

Umsetzung von 15 mit SbCl₅: 394 mg (1 mmol) **15** werden in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei –20°C mit 360 mg (1.2 mmol) SbCl₅ in 1 ml CH₂Cl₂ unter Rühren versetzt. Nach 15 h bei 40°C wird mit CCl₄ ein farbloses Produkt ausgefällt. Ausb. 58 %.

[C₁₆H₁₈D₉O₄]SbCl₆ (626.9) Ber. C 30.66 H/D 5.78 Cl 33.93 Gef. C 29.22 H/D 5.68 Cl 34.60

Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von Pivaloxonium-*tert*-Butyl- zu Pivaloyloxy-*tert*-Butyl-Signal beträgt 1 : 2. Innerhalb weiterer 100 h ändert sich das Verhältnis nicht.

Umsetzung von 16 mit TFMS: 80.5 mg (0.2 mmol) **16** werden mit 90 mg (0.6 mmol) TFMS in CD₃NO₂ umgesetzt. Nach 46 h ist die Reaktion zur Pivaloxonium-Verbindung beendet. Das Verhältnis von Pivaloyloxy-*tert*-Butyl- zu Pivaloxonium-*tert*-Butyl-Signal beträgt 1 : 2. Es bleibt innerhalb der nächsten 56 h unverändert erhalten.

[110/75]